Journal of Research on Archaeometry

DOI: 10.29252/jra.3.1.1

URL: https://jra-tabriziau.ir/

Original Paper

Glass Wires from Chogha Zanbil Preliminary Glass Making Evidence in Iran in the Early 2rd Millennium BC

Seyyed Mohammadamin Emami[1]*, Sajjad Pakgohar[2]

[1]*Department of Conservation, Art University of Isfahan, Isfahan, IRAN*

[2]*Archaeological Museum of Abadan, Cultural Heritage Organization, Abadan, IRAN*

Received: 06/04/2017 **Accepted: 10/06/2017**

Abstract

Glass is one of the oldest materials which have been used in human history. Till nowadays, glass has not lost its attraction. The macroscopically character of this object make it usable for many different applications. Whether its transparency or its opacity, this object is the most fascinating material. Indeed, the history of glass making goes back to the 3th Millennium BC in Near East and Levant, but the early supported documentation with regard to the fabrication of this material goes back to the 2th Millennium BC. The glass wires from Chogha Zanbil are the unique and most considerable objects from Elamite period (2th Millennium BC). Chogha Zanbil glass wires are also known as the first evidence for glass-making in the second millennium BC in Iran and are of particular importance due to their material characteristics, manufacturing technique, their form and style. In this research, two pieces of glass wares belonging to the 2nd millennium BC from Chogha Zanbil, in the Abadan Museum, were subjected to chemical and structural investigations. The main question discussed in this paper is to determine the chemical composition as well as crystalline phase constituents of these materials, technological features and determining the firing temperature of these glass objects. QPXRD method was used to identify the crystalline structure of these materials. The microstructure and texture of the objects were studied and analyzed using ESEM-EDX method. Firing temperature of these wires was investigated by means of simultaneous thermal analysis (STA) method in order to estimate the manufacturing temperature. Mineralogical chemical studies indicate that these objects are in fact high-temperature ceramics, which have a glassy fabric. It occurs when the heating temperature passed the transition state. Glass transition relates to the transition from the solid state to the liquid state (or the reverse one). It is basically a kinetical phenomenon. It denotes to the so-called "structural relaxation." If the structural relaxation has time enough to happen during the statement time, the material behaves as a liquid. If the structural relaxation cannot occur during experience time, then the material behaves as a rigid -or semi rigid- solid. The external and internal layer of glasses seems to be a crystalline part with the effect of both sintering and partial smelting. The manufacturing temperature of these materials has reached about 1000-1100 ºC, and it has led to the glazing effects of glass on their surface.

Keywords: Glass, Chogha Zanbil, Glass Technology, Mineralogy, ESEM-EDX, STA.

* Corresponding author: emami@chemie.uni-siegen.de

پژوهه باستان‌سنجی ۱۳۹۶؛ ۳(۱): ۱-۱۵

پژوهه باستان‌سنجی (علمی-پژوهشی)

DOI: 10.29252/jra.3.1.1

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

مقاله پژوهشی

مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل؛ اولین نشانه‌های شیشه‌گری ایران در هزاره دوم پیش از میلاد

سید محمدامین امامی[1*]، سجاد پاک‌گوهر[2]

۱. دانشیار کانی‌شناسی و کریستالوگرافی، عضو هیئت‌علمی دانشکده مرمت دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

۲. کارشناس ارشد مرمت اشیاء تاریخی و ریاست موزه آبادان، خوزستان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۰

چکیده

شیشه به عنوان یکی از مواد مورد استفاده توسط بشر به‌صورت یک شی شفاف کدر و رنگی از دیرزمان در صنایع و علم مواد متفاوت مورد توجه بوده است. قدیمی‌ترین نشانه‌های استفاده این شیء به هزاره سوم ق.م در منطقه خاور نزدیک و سوریه برمی‌گردد، لیکن اولین نشانه‌های کتبی در رابطه با استفاده و ساخت محصولات شیشه‌ای متعلق به هزاره دوم ق.م در همین مناطق است. مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل به‌عنوان اولین اثرات شیشه‌گری در هزاره دوم ق.م ایران شناخته شده و از اهمیت خاصی از بابت جنس مواد سازنده، روش ساخت، شکل و سبک اختصاصی برخوردار هستند. در این مقاله دو قطعه از مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل مربوط به هزاره دوم ق.م متعلق به موزه آبادان مورد بررسی‌های شیمیایی و ساختاری قرار گرفتند. سؤال اصلی مورد بحث تعیین ترکیب شیمیایی و بلورین این مواد، و فن‌آوری ساخت و تعیین درجه حرارت پخت این مفتول‌های شیشه‌ای است. جهت شناسایی ساختار شیمیایی و بافت بلورین این مواد و فنآوری ساخت آنان از روش QPXRD استفاده شد. ریزساختارشناسی و بافت این قطعات با استفاده از روش ESEM-EDX مورد بحث و تحلیل قرار گرفت و درجه حرارت تولید و به وجود آوردن این مفتول‌ها با استفاده از روش آنالیز حرارتی STA در محیط نیتروژن انجام گرفت. مطالعات شیمیایی بیانگر این مهم هستند که این قطعات درواقع سرامیک‌های درجه حرارت بالا بوده که در اثر پدیده زینترینگ همراه با ذوب ناتمام یا جزئی به وجود آمده‌اند. در این خصوص دمای تغییر حالت در شیشه را به‌عنوان منطقه استراحت در شیشه معرفی می‌کنند که نوع ساختار به وجود آمده در شیشه بستگی به‌سرعت تغییر این مرحله گذار دارد. این پدیده صرفاً یک پدیده سینتیکی است. درجه حرارت ساخت این مواد به حدود ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده و دارای مغز کاملاً شیشه‌ای و لایه‌های خارجی و داخلی جدایش یافته و بلورین هستند.

واژگان کلیدی: شیشه، چغازنبیل، فناوری شیشه‌گری، کانی‌شناسی، ESEM-EDX، STA.

* مسئول مکاتبات: اصفهان، خیابان حکیم نظامی، چهارراه خاقانی، دانشگاه هنر اصفهان، دفتر روابط علمی و بین‌المللی، صندوق پستی ۱۷۴۴.

پست الکترونیکی: emami@chemi.uni-siegen.de

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

تمدن عیلام از قدیمی‌ترین و نخستین تمدن‌های شناخته‌شده جهان در هزاره سوم ق.م (۲۷۰۰ ق.م) است. از مهم‌ترین مناطق مورد کاوش در ارتباط با این تمدن در فلات ایران محوطه‌های هفت‌تپه و چغازنبیل هستند. آثار فرهنگی به‌دست‌آمده از این محوطه شامل: مهره‌های گلی، سفالینه‌ها، قطعات فلزی (مفرغی) و بقایای ذوب، بقایای ساختارهای معماری و عناصر وابسته به آن نظیر چینه، خشت و آجر است و نشان از آگاهی این تمدن در شناخت مواد خام و فن‌آوری استفاده از مواد فرهنگی دارد[1]. آثار کشف شده از زمان اولین کاوش‌های انجام شده در منطقه خوزستان در جنوب غرب فلات ایران از ارزش بسیار زیادی برخوردار بوده است. از زمره آثار به‌دست‌آمده در اولین حفاری‌های مرتبط با کشف بنای چغازنبیل مفتول‌های شیشه‌ای (یا استوانه‌های شیشه‌ای) بود که از زمان کشف بسیار مورد توجه کاوشگران، باستان‌شناسان و سپس متخصصین شاخه‌های دیگر علوم من‌جمله، علوم پایه بوده است[2]. مفتول‌های شیشه‌ای به‌دست‌آمده از چغازنبیل به‌عنوان اولین اثرات ساخت شیشه در هزاره دوم ق.م در ایران معرفی می‌گردند و از این حیث اهمیت بسیار زیادی داشته چراکه مشابه آن در دیگر مناطق ایران دیده نشده است[3]. مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل در نگاه اول به‌صورت یک دسته مفتول‌های سفالین با لعابی براق بر روی سطح خارجی آن مشاهده و مورد توجه قرار می‌گیرند (شکل۱-Fig; 1). این مفتول‌ها دارای سوراخ و فضای خالی آوندی شکلی در داخل و مرکز خود شی بوده که احتمالاً مرتبط با نوع ساخت آن، به وجود آمده است. این مفتول‌های شیشه‌ای اندازه و قطر یکنواختی داشته و بر اساس گزارش‌های نوشته شده توسط رومن گریشمن و دیگران این مفتول‌های شیشه‌ای به‌عنوان جزئی از عناصر تزیینی درها و پنجره‌های معبد چغازنبیل استفاده شده است[2,4].

معرفی این مفتول‌ها به‌عنوان شیشه در هزاره دوم ق.م در منطقه خوزستان می‌تواند دریچه‌ای باشد برای شروع فناوری شیشه‌گری در این هزاره‌ی فلات ایران و در منطقه خوزستان. این مفتول‌ها به نوبه خود هم از لحاظ فرم و شکل و همچنین از لحاظ نوع ساخت و مواد خام مورد استفاده جهت ساخت، می‌توانند نکات مهمی را در رابطه با این صنعت پیچیده در منطقه خوزستان ایراد نمایند[5,6]. همچنین شناسایی نوع مواد خام مورد استفاده در این شیشه‌ها گویای مشابهت‌ها و تفاوت‌های آثار موجود با اشیاء شیشه‌ای تمدن‌های هم‌جوار است[7].

بر اساس خصوصیات سطحی این اشیاء و از دیدگاه ماکروسکپی، چنین به نظر می‌رسد که مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل درواقع قطعات لوله‌ای شکل و سفالینی هستند که در درجه حرارت‌های بالا تهیه و تولید می‌شدند.

شکل ۱: مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل و ترتیب احتمالی قرارگیری آن در درب‌های بنای چغازنبیل
Fig; 1: Glass Wires from Chogha Zanbil and their possible arrangement in gates of Chogha Zanbil

نکته حائزاهمیت در این مفتول‌ها بر اساس مشاهدات ماکروسکپی ایجاد ساختار شیشه‌ای تولید شده در درجه حرارت زیاد در داخل مقطع مفتول و ساختارهای کریستالین خارجی و داخلی آن است. چنین ساختاری می‌تواند بر اساس درجه حرارت ساخت و نوع کوره مورد استفاده باشد که البته چگونگی ایجاد چنین درجه حرارتی ازجمله سؤالاتی است که از لحاظ فنی و نوع کوره مورد استفاده می‌تواند درخور توجه باشد، اگرچه اثری از کارگاه‌های ساخت این شیشه‌ها در دست نیست. از طرفی این فرضیه را می‌توان مطرح نمود که لایه‌های خارجی و داخلی مفتول‌ها تحت تأثیر خوردگی و فرسایش ناشی از قرارگیری طولانی مدت این آثار در محیط دفن به وجود آمده‌اند. هدف اصلی این مقاله دسترسی به تعیین ترکیب شیمیایی و نوع جنس این قطعات و همچنین تحلیل فنّاوری تولید این مفتول‌های شیشه‌ای است. با توجه به اینکه بر اساس مشاهدات ماکروسکپی، قسمت مرکزی مقطع این نمونه‌ها در مقایسه با لایه‌های خارجی و داخلی آنان دارای ساختاری شیشه‌ای‌تری بوده که به‌وسیله مناطق کریستالین احاطه شده است، ترکیب شیمیایی آنان می‌تواند از اهمیت بالایی برای دسته‌بندی و مقایسه با ترکیب شیمیایی شیشه‌های مکشوفه از دیگر نقاط (سوریه و مصر) برخوردار باشد[8]. از آنجاکه فنّاوری ساخت این مفتول‌ها به درجه حرارت پخت آنان بستگی دارد و با توجه به این مهم که قسمت اعظم این اشیاء از جنس سیلیس درست شده و درجه حرارت ذوب آن $1710^{\circ}C$ است، پس مراحل فنآوری ساخت این مواد به درجه حرارت ذوب سیلیس منتهی نشده و کمتر از آن بوده است. چگونگی توزیع گرادیان حرارتی در مقطع این مفتول‌ها از سؤالاتی است که این تحقیق سعی در جواب دادن به آن است.

مطالعه مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل بر اساس داده‌های آزمایشگاهی و باستان‌سنجی برای نخستین بار می‌تواند گویای پیشرفت فنّاورانه دانش استفاده از مواد خام و چگونگی تولید شیشه در تمدن عیلام در اوایل هزاره دوم ق.م باشد. همچنین اندازه نسبتاً یکسان این مفتول‌ها ازجمله موارد مورد تفکر است که بیانگر تکنولوژی تولید انبوه چنین اجسامی در هزاره دوم ق.م است. این مقاله قصد دارد تا با تعیین ترکیب شیمیایی و تکنولوژی ساخت مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل قدمی در جهت توضیح دستاوردهای فنّاورانه این ماده خاص یعنی شیشه را در یک تمدن مهم در جنوب غرب ایران باستان بررسی کند.

۲. پیشینه تحقیق

شیشه یکی از قدیمی‌ترین محصولات و صنایع‌دستی ساخت بشر است. تاریخ پیدایش شیشه به هزاره‌های قبل از میلاد به زمانی که بشر از ترکیبات شیشه در ساخت لعاب استفاده می‌کرده است؛ بازمی‌گردد[9]. اهمیت این ماده از ابتدای پیدایش و استفاده آن در زندگی روزمره تا زمان حال روزبه‌روز افزایش پیدا کرده و این اهمیت به‌قدری در زندگی صنعتی نقش دارد که در حال حاضر بدون این ماده زندگی انسان قرن ۲۱ با مشکل زیادی همراه خواهد بود.

این مهم که شیشه کی و در کجا برای اولین بار به وجود آمد مورد بحث و گفتگوی زیادی قرار گرفته است. بر اساس کشفیات زبان‌شناسی و باستان‌شناسی که به‌طور خاص به این مهم پرداخته شده است، محققین اکثراً قسمت‌های گوناگونی از شمال و شمال غرب سوریه را خواستگاه تولید شیشه می‌دانند و این ماده را به‌عنوان محصولی جانبی از تولید لعاب معرفی نموده‌اند[10]. در ادامه این مطالعات، محققین بسیاری بر این عقیده هستند که ساخت و استفاده از شیشه به مردمان هوری و میتانی در شمال سوریه و هم‌زمان شمال بین‌النهرین نسبت داده می‌شود[9]. در همین راستا اولین نشانه‌های مکتوب در ارتباط با پیدایش شیشه و استفاده آن به‌عنوان ظرف نیز به هزاره دوم ق.م در سوریه برمی‌گردد[9,11]. مطالعات باستان‌شناسی بر پایه متون قدیمی و بر اساس برخی کلمات کلیدی تائید شده در الواح به خط میخی از نوزی (عراق)، اوگاریت، قطنا (سوریه)، صور (لبنان)، اشکلون (اسرائیل)، فرضیه فوق را مبنی بر اینکه شیشه در قسمت‌های شمالی سوریه برای اولین بار در هزاره دوم ق.م ساخته شده و از آنجا به مصر و همچنین به بین‌النهرین انتقال یافته است؛ دوباره تائید می‌کنند [12].

داستان پیدایش این ماده همانند خصوصیات آن، خاص و همراه با تغییرات بسیار زیادی است. ظهور و

مسیر توزیع اجسام شیشه‌ای از بابل، آشور، قسمت‌های شمالی سوریه، به سمت حاشیه شرقی دریای مدیترانه و مصر است که از اواسط هزاره دوم ق.م تاکنون دیده شده است. شواهد باستان‌شناسی نشان از وجود مسیری جهت انتقال این اختراع (شیشه) در مرزهای سیاسی و فرهنگی مناطق عنوان شده است[13].

در سال‌های ۲۳ تا ۷۹ ب.م تاریخدان و فیلسوف رومی Gaius Pilinius Secundus Maior در کتاب معروف خود بنام Historia Naturalis پیدایش شیشه را به اقوام شمالی سوریه و همچنین اقوام فنیقی ساکن در این محدوده نسبت می‌دهد[14,15]. بر اساس نوشته‌های Plini ، فنیقی‌ها در اطراف کوهی بنام کارمل (Carmel) سرچشمه رودی را پیدا کردند بنام Belos. مسیر عبوری این رود به‌واسطه بستر خاص آن‌که متشکل از ماسه‌سنگ‌های بسیار شفاف و درشت‌دانه بوده، معروف بوده است. حجم ماسه‌سنگ‌ها به‌قدری است که جریان آب در این رودخانه بسیار کند بوده و بستری باتلاقی را دارا بوده است و پس از طی مسیر ۸ کیلومتری در شمال فلسطین اشغالی به دریا سرازیر می‌شده است و به دلیل جزر و مد دریا و شستشوی ممتد بستر رودخانه این ماسه‌ها بر روی یکدیگر انباشته شده و بستری محکم ایجاد نمودند، این بستر همانند شیشه شفاف شده فنیقی‌ها و از همین خصلت برای ساخت شیشه استفاده نموده‌اند[15]. Pilinius همچنین در کتاب خود بر اساس یک افسانه فنیقی چنین عنوان می‌کند که «یک کشتی فنیقی حامل بار کربنات سدیم و جوش‌شیرین در سواحل شرقی مدیترانه (امروزه بندر حیفا) دچار سانحه شده و غرق می‌شود. ملوانان بار کربنات سدیم را به ساحل حمل کرده و از آن برای ساخت کوره جهت پخت‌وپز استفاده نمودند چراکه در ساحل قطعات سنگی بزرگ یافت نمی‌شد. پس از مدت‌زمان متمادی استفاده از این کوره متوجه شدند که کوره با ماسه ساحل واکنش داده و جویباری شفاف همچون آب، لیکن سفت و شکننده از زیر آن به سمت دریا جریان یافته است»[15]. با توجه به اینکه حداقل درجه حرارت لازم برای ایجاد خاصیت روان شدگی مواد مورد استفاده برای ساخت شیشه ۹۸۰°C تا ۱۱۰۰°C بوده و ایجاد چنین درجه حرارتی با کوره معمولی ممکن نیست، این قسمت از توصیفات Pilinius به روایات تبدیل گردید.

شیشه پس از پیدایش در سوریه به سمت مصر و نواحی شرقی بین‌النهرین (شوش) انتقال پیدا کرد. در این راستا تحقیقات بسیار ممتدی در ارتباط با شیشه‌های مصری و رومی و تشابهات شیمیایی آن صورت گرفته است[8]. بر این اساس ازلحاظ شیمیایی شیشه‌ها در قالب دو گروه سیلیکا – سودا – کالک و سیلیکا – پتاس – کالک طبقه‌بندی شدند. بیشترین تفاوت‌های فنی در ارتباط با صنعت شیشه به نوع مواد خام مورد استفاده، درجه حرارت کوره‌های شیشه‌گری و درجه خمیری شدن و یا به عبارتی ویسکوزیته شیشه مربوط می‌گردد[9,16–18]. مطالعات شیشه‌های مصری و فناوری استفاده از ماده خام در شرق دلتای نیل گویای این مهم بوده است که شیشه‌گری، قالب‌گیری و تهیه شمش‌های شیشه‌ای در این ناحیه در درجه حرارت بین ۹۰۰ تا ۹۵۰°C انجام گرفته است[18]. مطالعات فراوانی بر روی آثار شیشه‌ای مصری و همچنین استفاده از ترکیبات رنگدانه در به وجود آوردن شیشه‌های رنگی انجام گرفته است و هدف این مطالعات در پیدایش و تعیین منشأ مواد خام به‌کار برده شده در این اشیاء و چگونگی ایجاد رنگ در آنان بوده است[19]. در این میان برخی از محققین بر این عقیده بودند که روش ساخت شیشه در بین‌النهرین با مصر از دستورالعمل بسیار متفاوتی پیروی می‌کرده است[16]. این تفاوت نه‌تنها در انتخاب مواد خام تأثیر داشته بلکه نحوه فراوری آن نیز مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. بر اساس این مشاهدات و تحقیقات شیشه‌های ساخته شده در بین‌النهرین بیشتر از ترکیب خاکسترهای گیاهی و مواد آلکالی بر پایه پتاسیم درست شده‌اند که متفاوت با منشأ شیشه‌های الکالی بر پایه سدیم بوده است[20]. از دیگر مواردی که سبب تقسیم‌بندی شیشه‌های مکشوفه از دوران برنز بین مناطق مصر و بین‌النهرین و شیشه‌های در همین دوران در مناطق تحت نفوذ هلنیستی‌ها و رومی‌ها هست، وجود درصد بالای MgO و K_2O در ترکیب شیشه‌های بین‌النهرین است. ترکیب پتاسیم بر اساس استفاده از خاکسترهای ناشی از سوخت گیاهان تولید شده است. شیشه‌های رومی و هلنیستی دارای مقدار کم MgO

و K_2O هستند، و ترکیب شیمیایی این شیشه‌ها بر پایه کانی ناترون (Na_2O) است[21,22].

ماده اصلی تشکیل‌دهنده شیشه SiO_2 سیلیس و اکسیدهای قلیایی و کالک است. سیلیس یا SiO_2 به‌عنوان شبکه ساز در ترکیب این جسم بوده و در بهترین حالت به‌صورت طبیعی از شن و ماسه‌های خالص یا با کمترین ناخالصی استحصال می‌گردد[23]. درجه حرارت ذوب سیلیس به‌صورت کانی کوارتز $1710^{\circ}C$ تا $1730^{\circ}C$ بوده که رسیدن به چنین درجه حرارتی در دوران پیش‌ازتاریخ امکان‌پذیر نبوده است. برای رفع چنین مشکلی از ترکیبات اکسیدهای قلیایی مانند K_2O و Na_2O و CaO به‌عنوان کمک‌ذوب در ساخت شیشه استفاده شده است. این ترکیبات با توجه به مقدار و اندازه ترکیبات خود در خمیر شیشه، درجه حرارت ذوب و سپس ویسکوزیته شیشه را تعیین نموده‌اند[20,24,25]. همان‌طور که در بالا اشاره شد، مقدار مواد افزودنی سبب گشته تا شیشه در دوران باستان به دو دسته شیشه‌های سدیم – کالک (Natrium-Calc-Glass) که بیشتر در مصر و دلتای نیل مشاهده می‌شود و شیشه‌های دارای ترکیب پتاسیم – کالک (Potash-Calc-Glass) که در مناطق نینوا در شمال عراق و بین‌النهرین و شوش مشاهده می‌شود، طبقه‌بندی گردند[20]. رنگ شیشه‌های باستانی از شاخصه‌های ویژه آن‌ها است. رنگ سبز و آبی مات شیشه‌های تاریخی نیز می‌تواند دلیلی بر فرایند فرسایش همگام با شرایط طبیعی به‌واسطه وجود آهن موجود در مواد خام اولیه در شیشه باشد. رنگ شیشه‌ها بر خلاف سرامیک‌ها که آگاهانه وابسته به شرایط پخت، در محیط‌های پخت اکسیدی (افزایش فشار اکسیژن) و پخت احیاء (کاهش فشار اکسیژن) تغییر می‌نماید، با افزودن فلزات یا اکسیدهای فلزی در حالت مذاب دستخوش تغییر می‌گردد[26]. در چنین شرایطی مقدار مواد افزودنی، درجه حرارت پخت و نحوه استفاده از کوره در آن دوران نقش زیادی در نوع رنگ ایجاد شده، ایفا می‌کرده است. آشنایی با بسیاری از رنگدانه‌های بر پایه فلزات یا اکسیدهای فلزی در این زمان تنها در بین‌النهرین و مصر وجود داشته است[16,27]. در این میان عناصر و ترکیبات متعددی در تعیین رنگ شیشه نقش موثری ایفا نمودند، که مهم‌ترین آنان به همراه رنگ ایجادشده عبارت‌اند از؛ طیف رنگی آبی متمایل به سبز، سبز تا فیروزه‌ای (Cu^{2+})، آبی (Co^{2+})، سبز–آبی (, Fe^{3+} Mn^{2+})، سبز–زرد (Fe^{2+} در شرایط احیا)، قرمز (Cu_2O)، بنفش (Mn^{3+})، زرد ($Pb_2Sb_2O_7$)، سفید یا شیری ($Ca_2Sb_2O_7$)[28,29].

درنهایت باید عنوان شود که شیشه به‌عنوان یک ماده و محصول فناورانه بیشتر از اینکه به‌طور اتفاقی کشف شود، به‌صورت یک محصول فنی مشاهده شده است. مواد و بقایای شیشه‌ای شده، در ابتدا به‌صورت محصولات فرعی فرایندهای متالورژیکی و ذوب فلز مشاهده شدند[30]. بر این اساس پیدایش ترکیبات شیشه‌ای را می‌توان با قدمتی برابر با دوران استحصال فلز عنوان نمود، و متعاقباً نه اقوام فنیقی در ساخت آن دست داشتند و نه استقرارهای اجتماعی در شمال سوریه و شرق مدیترانه، بلکه ریشه ابتدایی شناخت شیشه و محصولات شیشه‌ای می‌تواند به شرق نزدیک و منطقه بین‌النهرین به‌عنوان خواستگاه تمدن ذوب فلزات برگردد.

بر این اساس تمدن عیلام نیز با سابقه بسیار زیاد استفاده از فلزات و فنّاوری ذوب آنان از مناطق کلیدی در جنوب غرب ایران است که همچنین هم‌زمان با دوران شکوفایی تکنیکی این تمدن شاهد کشف مفتول‌های شیشه‌ای از منطقه چغازنبیل هستیم که بخصوص با ابعاد هندسی یکنواخت در ساخت و تولید چنین مصنوعاتی همراه بوده است[31]. تمدن عیلام و مناطق هفت‌تپه و چغازنبیل هم به‌واسطه فناوری سرامیک و هم به دلیل فنّاوری فلزگری از اهمیت بالایی برخوردار بوده و این توانایی‌های فنی تا مرزهای غربی این تمدن یعنی تا مناطق انشان و ملیان در استان فارس گسترش یافته است[32,33]. چنین اطلاعات کاملی از نحوه استفاده از مواد خام و بخصوص استفاده از آتش (پیروتکنولوژی) می‌تواند دلیلی باشد بر این مهم که جهت ساخت محصولات شیشه‌ای، صنعتگران به روش‌های کنترل درجه حرارت به‌طور مناسبی دست یافته بودند.

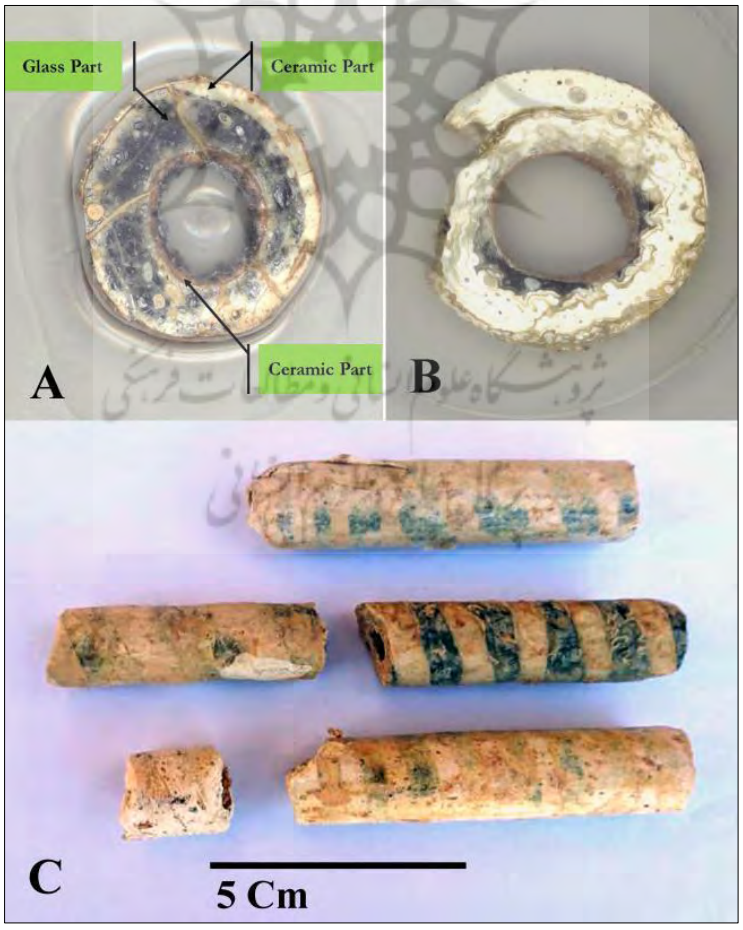
۳. مواد و روش‌ها

در این تحقیق تعداد ۲ نمونه از قطعات شیشه‌ای مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل موجود در موزه آبادان از

بعد شیمیایی و کانی‌شناسی مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفتند. مواد مطالعاتی قطعات بسیار کوچکی بودند که نمونه‌برداری و آنالیز از این قطعات شرایط بسیار مشکلی را از حیث کوچکی قطعات در برداشت. هدف از این آزمایش‌ها شناسایی ترکیب شیمیایی این مفتول‌های شیشه‌ای و فناوری احتمالی ساخت این قطعات برای اولین بار است. نمونه‌های مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل بسیار نادر بوده و نمی‌توان نمونه‌های متعددی را به‌راحتی از آن نمونه‌برداری نمود و برای آزمایش‌های تخریبی استفاده کرد. ازاین‌رو از قطعات مطالعاتی موجود که بسیار ریز بودند و یک ستون کامل را تشکیل نداده بودند، جهت آزمایش‌های شیمیایی و کانی‌شناسی استفاده گردید.

مطالعات ماکروسکپی نشان‌دهنده دو بخش کریستالین (سرامیکی) و شیشه‌ای در این اجسام است (شکل۲Fig; 2A- A). این ساختار در قسمت‌های متفاوت از نمونه‌های گوناگون تفاوت دارند. برخی نمونه‌های یافت شده در مقطع دارای بافت جریانی و شیشه‌ای بوده که به‌صورت ساختارهای ماکروسکپی و صدفی شکل دیده می‌شوند (شکل۲Fig; 2B- B). این قطعات در حالت کامل طولی برابر با ۳۵ cm داشته و قطر آنان ۱ تا ۱/۲ cm است. قطر فضای آوندی داخلی نیز یکنواخت بوده و ۰/۳ تا ۰/۴ cm است (شکل۲Fig; 2C- C).

جهت شناسایی فازهای کریستالین احتمالی موجود در بافت‌های خارجی و داخلی نمونه از روش QPXRD استفاده گردید. این نمونه‌ها با استفاده از دیفراکتومتر ساخت شرکت PANalaytical موجود در دانشگاه زیگن شهر آلمان مورد آنالیز قرار گرفتند. شرایط برقی دستگاه در زمان آزمایش عبارت است از: شدت جریان 40 mA و ولتاژ 40kV. طول موج اشعهٔ ایکس تولیدشده بر اساس Kα-Cu بوده و فاصله هر بار آنالیز در هر ۰/۰۱۷ درجه



شکل ۲: تصاویر ماکروسکپی از مفتول‌های شیشه‌ای منطقه چغازنبیل به همراه تصویر اسکن عرضی سطح نمونه‌ها
Fig; 2: Macroscopic pictures of the Glasses (down) with the surface scan of the thin sections of wires (up)

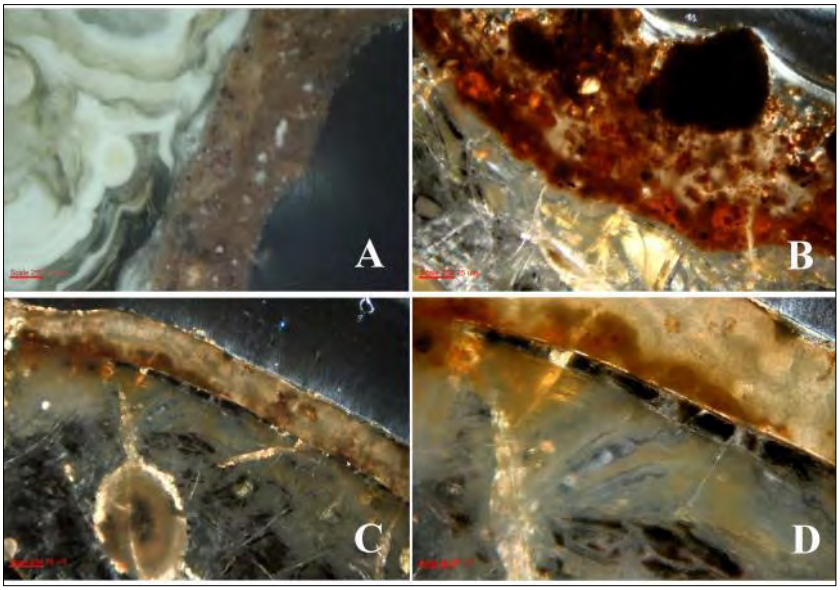
انجام گرفته است. نتایج آنالیز سپس به‌صورت کمی و کیفی با استفاده از روش محاسباتی ریتفلد (Rietveld) مورد تحلیل قرار گرفته است. ترکیب مینرالوژیک فازهای موجود در بافت این شیشه‌ها در بخش‌های متفاوت با استفاده از مقاطع نازک با ضخامت‌های ۲۵ µm و ۱mm مورد مطالعه قرار گرفت. مقاطع با ضخامت ۲۵ µm جهت شناسایی فازهای کریستالین و یا کانی‌های موجود در بخش‌های خارجی شیشه‌ها مورد استفاده قرار گرفت، و مقاطع با ضخامت ۱mm برای تحلیل و مشاهده ساختارهای شیشه‌ای مورد استفاده قرار گرفتند. مطالعه بر روی ترکیب شیمیایی و تحلیل ریزساختارها موجود در بافت شیشه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل ESEM; ESEMQuanta FEG 250 FEI with Apollo XL30 EDX انجام گرفت. مطالعات حرارتی جهت تخمین درجه حرارت‌های لازم برای انجام تغییرات فازی و ساختاری در داخل شیشه‌ها توسط دستگاه STA مدل Jupiter 449C از شرکت NETZSCH انجام گرفت. نتایج آنالیزهای حرارتی سپس با استفاده از نرم‌افزار Proteus Analysis Version 4.8 مورد محاسبه و تحلیل قرار گرفتند.

۴. نتایج و یافته‌های مطالعات

۴-۱. مشاهدات پتروگرافی مفتول‌های شیشه‌ای

پترولوژی مقاطع شیشه‌ای با توجه به مطالعات کلاسیک کانی‌شناسی نوری به دلیل طبیعی نبودن و صنعتی بودن این اشیاء عملاً ممکن نیست لیکن قسمت‌های بلورین (کریستالین) اطراف شیشه‌ها قابل مطالعه است. در بافت مرکزی شیشه ساختارها کاملاً آمورف بوده و به عبارتی در پترولوژی به چنین ساختاری که شکل هندسی کاملاً مشخصی نداشته باشد، ساختار سنومورف (Xenomorph) می‌گویند. تصویر مقاطع نازک شیشه‌های چغازنبیل از خصوصیات جالب‌توجهی برخوردار است. این پدیده در بسیاری از مناطق سطحی مفتول‌های شیشه‌ای به‌صورت پدیده قوس و قزحی شدن (Iridescence) مشاهده می‌شود. نکته قابل‌توجه در تمامی مقاطع وجود ساختارهای لایه‌ای در این شیشه‌ها است. این مفتول‌های شیشه‌ای بر روی سطح خارجی دارای یک لایه کرمی رنگ و با بافت بسیار ریز و متراکم از ذرات متفاوت بوده که بر اساس بیرفرنژانس یا ضریب شکست نور این منطقه بیشتر ترکیبات این محدوده حاوی مواد آهکی است (شکل۳ Fig; 3A- A)[34,35]. در قسمت داخلی مفتول‌ها و سطوح تماس با فضای آوندی شکل مرکزی بیشتر ترکیبات به رنگ قرمز مشاهده می‌گردند و گویای انجام فرایند اکسیداسیون فلزات در این محدوده هستند (شکل۳ Fig; 3B- B). فازهای شناخته شده در این ناحیه در برخی مناطق اکسید مس I (Cu^{+1}) هستند که با توجه به رنگ قرمز و بازتابش داخلی آن مشخص می‌شوند[36].

ذرات و گویچه‌های کوارتزی نیز با بیرفرنژانس کم دیده می‌شوند. همچنین ترکیبات کربناته و آهکی در بین فضاهای شیشه‌ای شده نیز مشاهده می‌شوند (شکل۳ Fig; 3C- C). این محدوده کریستالین به‌صورت یک لایه بسیار نازک کشیده شده بر روی بخش داخلی و کاملاً شیشه‌ای شده قرار دارد. ترکیبات اکسید مس در همه جای مرز پیرامونی نوار داخلی پراکنده نبوده بلکه در برخی مناطق از تراکم بیشتری برخوردارند. محدوده شیشه‌ای شده در داخل مفتول‌ها که برخی فازهای کریستالین به‌واسطه ذوب ناتمام هنوز در داخل آن دیده می‌شوند، می‌تواند دلیلی وجود یک گرادیان حرارتی در منطقه درونی مفتول‌ها باشد. این مهم به دلیل در تماس بودن فضای داخلی با لوله‌های فلزی از جنس مس (و احتمالاً گرم) بوده است. بین بخش‌های شیشه‌ای و مرزهای خارجی لایه‌ای سیاه‌رنگ این دو قسمت را از هم جدا می‌کند (شکل۳ Fig; 3C&D- C,D). مرز جدایش این دو محدوده تقریباً صاف است و به نظر نمی‌رسد این ناحیه به‌عنوان یک لایه اکسیداسیون از ترکیبات مغز شیشه و با توجه به پدیده لیچینگ در شیشه تشکیل شده شده باشد[37]. این نوار سیاه‌رنگ ازلحاظ اپتیکی دارای خاصیت آنیزوتروپی بوده و تغییر رنگی از خود نشان نمی‌دهد. البته در حوزه تاریکی و بر اساس بازتابش داخلی نیز از خود خصوصیات فلزی آشکار نمی‌کند. چنین به نظر می‌رسد که در مناطق سطحی لایه‌های درونی اکسیداسیون و ذوب منطقه‌ای رخ داده است درحالی‌که در قسمت‌های بیرونی نوعی فرایند جدایش و ذوب ناتمام یا جزئی و درنهایت رسوب‌گذاری برخی مواد بر روی سطح خارجی در مدت‌زمان قرارگیری در محیط دفن رخ داده است[38].



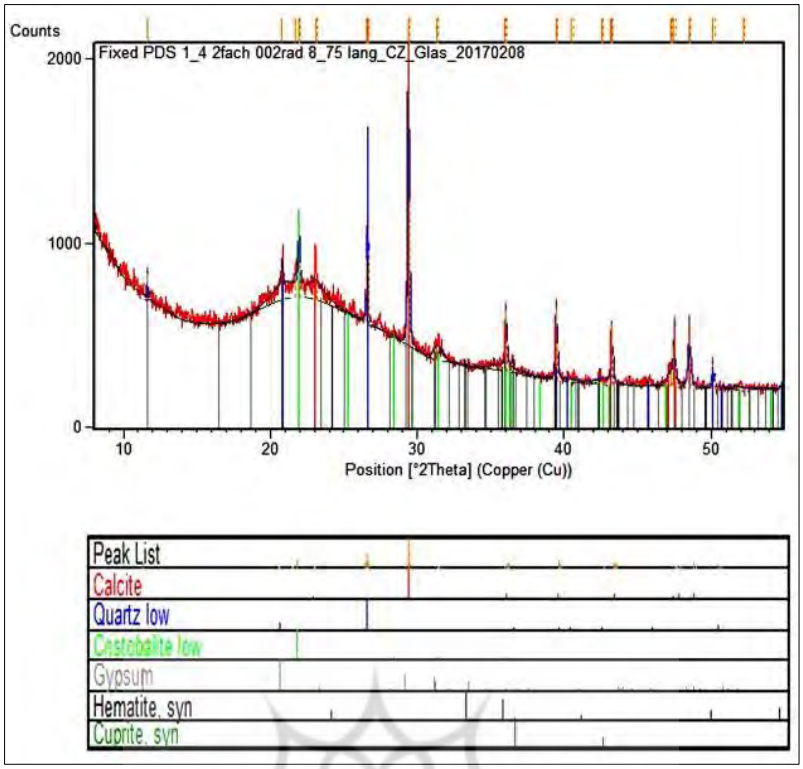
شکل ۳: A؛ بافت شیشه‌ای در مرکز نمونه به همراه لایه آهکی در روی سطح خارجی نمونه. B؛ ساختار اکسیدی قسمت داخلی به همراه ذرات ریز اکسید مس یا کوپریت به رنگ سیاه. C؛ چندلایه بودن بافت مفتول‌ها به همراه پراکندگی و تمرکز ترکیبات آهکی در بافت زمینه شی. D؛ چندلایه‌ای بودن بافت شیشه به همراه مرز پررنگ جداکننده سطوح خارجی با ماتریکس شیشه‌ای شی

Fig; 3: A: Glassy structure in the core of the objects including calcareous rim on the surface of the objects. B: Inner part of the samples consisted mainly from oxidised particle and Cuprite in dark color. C: Multi-layer structure of the wires, and accumulation of calcareous inclusions in the core. D: Multi-layer structure of wires and clearly visible face-interface structure in these objects

۴-۲. تحلیل بافت کریستالین نمونه‌ها با مطالعه پراش اشعه ایکس

مطالعات فاز شناسی بر روی شیشه‌های چغازنبیل ازلحاظ وجود فازهای کریستالین در این اشیاء از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. مفتول شیشه‌ای چغازنبیل مورد آزمایش علاوه بر ساختار کاملاً شیشه‌ای که از خود نشان می‌دهد، وجود ساختارهای کریستالین را هم در خود به اثبات می‌رساند (شکل ۴ ;Fig 4-). دیفراکتوگرام حاصل‌شده از یکی از قطعات شیشه‌ای مورد مطالعه نشان‌دهنده این است که این نمودار در فاصله ۲۹º > 2 > ۱۴º از یک طیف پراش خاص با انحنای بسیار پهن و بزرگی تشکیل شده که نشان‌دهنده وجود فاز آمورف یا شیشه‌ای به‌عنوان زمینه و ماتریکس است. در این میان فازهای اصلی شناخته‌شده در این ساختارها کلسیت ($CaCO_3$)، کوارتز (SiO_2)، کریستوبالیت (SiO_2)، ژیپس ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) و هماتیت (Fe_2O_3) است. این فازها به‌عنوان فازهای اصلی و نتیجه کلی آنالیز شیشه‌ها معرفی می‌شوند و با نتایج پتروگرافی نیز مطابقت دارند.

وجود کوارتز به‌واسطه شیشه‌ای شده و شبکه ساز بودن این فاز کاملاً محرز است (پیک شاخص در محدوده 2 = 26.6º). کریستوبالیت در این اشیاء به‌عنوان فاز درجه حرارت بالا در این مواد مطرح می‌گردد. با توجه به‌سرعت کند تبدیل کوارتز در درجه حرارت بالا به کوارتز آلفا، از لحاظ سینتیک واکنش در این دسته مواد کریستوبالیت به کوارتز آلفا تبدیل گشته ولی از بعد کریستالوگرافی دارای ساختار کریستوبالیتی با پیک شاخص محدوده 2 =21.9º است[39,40]. این قابلیت تبدیل شدن دوطرفه وابسته به سینتیک واکنش بوده و این مورد که این فازها همواره در حالت تعادلی سینتیکی نبوده و در بسیاری موارد در مطالعه آثار با کاربری خاص در درجه حرارت‌های بالا نظیر بوته‌های ذوب نیز فاز درجه حرارت بالا نظیر این فاز در حالت متعارف آزمایشگاهی نیز مشاهده شده است[41]. از طرفی وجود ناخالصی‌های موجود در مواد خام و سیلیس مورد استفاده در حین فرایند ساخت نیز می‌توانسته سبب باقی ماندن تریدیمیت و کریستوبالیت در درجه حرارت‌های پایین



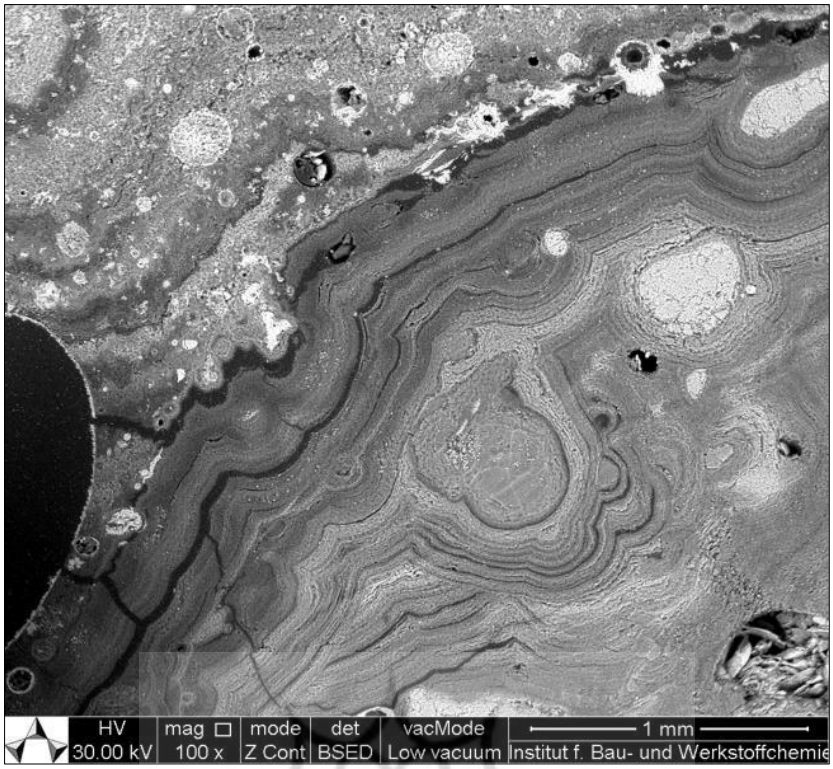
شکل ۴: دیفراکتوگرام از یکی از نمونه مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل به همراه فازهای کریستالین شناسایی شده در آن
Fig; 4: X-Ray diffractograms of an analysed wire (up) with calculated and refined crystalline phases within their fabric (down)

گردد که این روند تبدیل با سرعت بسیار کند صورت می‌گیرد[40,42].

با توجه به این مهم که در ساخت این مواد از کمک‌ذوب‌های آهکی استفاده شده است، وجود کربنات‌ها به‌صورت کلسیت در این خصوص مورد توجه است. کلسیت و ترکیبات کربناته در داخل بافت شیشه‌ای نیز با پیک مشخصه خود در $2\theta = 29.4^{\circ}$ مشاهده می‌شوند و همچنین تشکیل آنان در منافذ ریز از داخل به خارج مرتبط است نیز دیده می‌شوند. هماتیت از ترکیبات ثانویه‌ای است که در شرایط دفن بر اثر اکسیداسیون ترکیبات غنی از آهن به وجود آمده است و به دلیل ریز بودن ساختار از پیک‌هایی با شدت کم برخوردار است[43]. کوپریت نیز در این دیفراکتوگرام فوق با پیک مشخصه خود در محدوده $2\theta = 36.5^{\circ}$ مشاهده می‌شود. وجود کوپریت هم در تصاویر میکروسکپی و هم در دیفراکتوگرام نمونه‌ها، به نوعی وجود استفاده از مفتول‌های مسی برای ساخت این مفتول‌های شیشه‌ای را محرز می‌سازد.

۴-۳. بررسی میکروسکوپ الکترونی جهت تحلیل ریزساختارها و کریستال شیمی مفتول‌ها

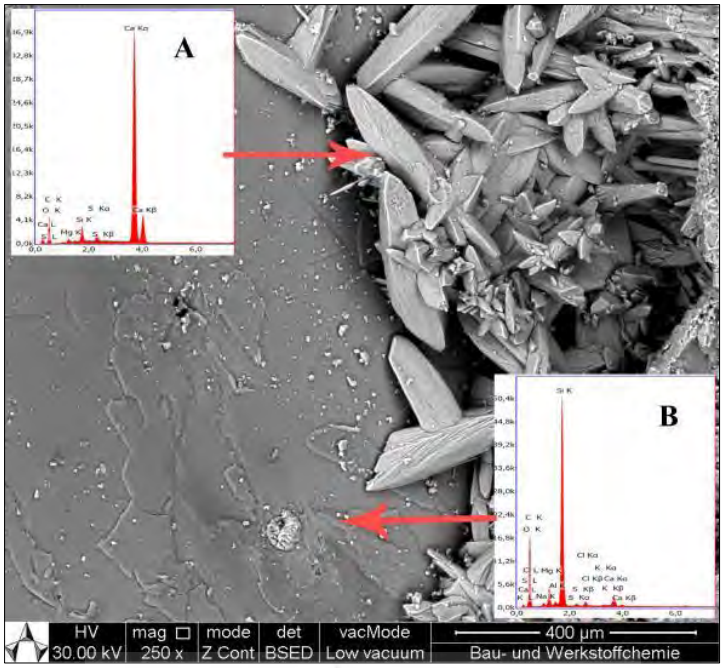
مطالعه شیمیایی مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل با توجه به محدوده میکرونی مورد مشاهده توسط میکروسکوپ الکترونی، شاید نتواند گواهی بر شیمی کل اجسام باشد، لیکن با اتکا بر دو جنبه آسیب‌شناسی و فن‌شناسی آثار این روش از ارزشمندی خاص خود برخوردار است. همان‌طوری که در بخش‌های قبلی عنوان گردید تفاوت ساختاری مفتول‌های شیشه‌ای در بخش میانی و آمورف شیشه‌ها نسبت به لایه‌های رویی آنان کاملاً مشخص است (شکل ۵-Fig; 5). بر این اساس لایه‌های رویین از ترکیبات متفاوت و بر اساس تنالیته رنگ خاکستری تشکیل شده است. منطقه بلوری رویین بیشتر ترکیبات کربناته، آهک و مقداری کلر و یا از نمک‌های نشات گرفته از محیط پیرامون هستند و در قسمت داخلی، شیشه‌ای شدن یا به عبارتی بافت لایه‌لایه با ویسکوزیته بالا مشاهده می‌گردد[22]. آنچه در ارتباط با تکنولوژی تولید در این ناحیه می‌توان عنوان کرد وابستگی کامل به



شکل ۵: تصویر میکروسکپ الکترونی از مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل و تفاوت ساختاری بین لایه‌های خارجی و داخلی آن
Fig; 5: Different structural characterization within the fabric of the wires through SEM

میزان آهک و ترکیبات کربناته در اشیاء مشاهده شده در تصویر ۵ است (شکل ۵ Fig; 5) (فازهای روشن و مدور یا گرد شده). با توجه به وجود این ترکیبات در بافت داخلی مواد کریستالین باقی مانده و همچنین وجود این فاز در مغز شیشه‌ای این مفتول‌ها، چنین ادعا می‌شود که ماده خام مفتول‌ها به‌صورت ناتمام ذوب شده است (Partial Melting).

ذوب و جدایش ناتمام در شیشه‌ها پدیده نوینی نیست لیکن در شیشه‌های تاریخی گویای چگونگی کنترل مدت زمان ذوب و درجه حرارت ذوب و همچنین نوع فناوری کوره است. با توجه به عدم وجود کوره‌ای که صراحتاً معرف صنعت ذوب شیشه باشد ادعایی نیز در این زمینه نمی‌توان داشت. بر اساس مطالعات انجام‌شده، ذوب ناتمام در انتهای دوران برنز (Late Bronze Age) در مصر و بین‌النهرین همراه با برجای گذاشتن بقایای ذوب نشده به‌عنوان لایه‌های رویین شیشه است[22]. همچنین کنترل درجه حرارت بستگی کامل به میزان ترکیبات CaO در داخل بافت شیشه داشته که در این نمونه‌ها تشکیل این کریستال‌ها به‌عنوان محصولات پخت ناتمام (و یا کریستالیزاسیون مجدد در زمان دفن) در شکل ۶ دیده می‌شوند (شکل ۶ Fig; 6) (جدول ۱ Table 1). در این ارتباط با توجه به ترکیب شیشه‌ها که بر پایه سدیم است، ازلحاظ ترمودینامیکی شیشه‌ها در سیستم $SiO_2 - Na_2O - CaO$ (شکل ۷ Fig; 7): بیشتر به سمت Na_2O سوق یافته، لیکن دقیقاً در محدوده یوتکتیک نیست بلکه حضور ترکیبات را به‌صورت کوتکتیک در کنار یکدیگر به اثبات می‌رساند. علت قرارگیری ترکیب شیمیایی خارج از محدوده یوتکتیک در این مواد می‌تواند با توجه به تشکیل لایه‌های خارجی و باقی‌مانده حاصل از ذوب ناتمام باشد[22]. نکته حائز اهمیت در ارتباط با ترکیب شیمیایی این شیشه‌ها وجود Cl و Mg در بافت شیشه‌ای شده است. ارتباط بین مقدار آهک و CaO با مقدار Cl یک ارتباط برعکس است و هرجایی مقدار کلسیم افزایش یابد مقدار کلر کاهش می‌یابد. کلر به‌عنوان یک عنصر در تعیین درجه حرارت نمی‌تواند نقش مؤثری داشته باشد، لیکن بر اساس شواهد موجود، وجود آن در بافت شیشه حتی به



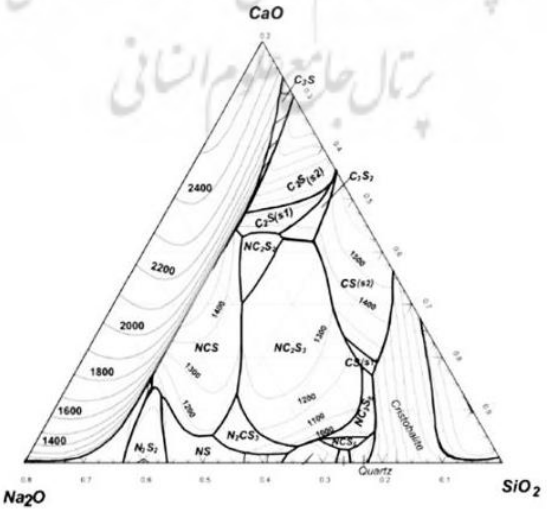
تصویر ۶: نتایج ترکیب شیمیایی ریزساختاری دو محدوده، یکی کریستالین (A) و دیگری شیشه‌ای (B) به همراه نتایج داده‌های EDX از هر منطقه

Fig; 6: Chemical composition of two points in glasses; first crystalline part (A) and second glassy part (B), including the EDX results from core toward surface

جدول ۱: نتایج آنالیز عنصری مغز شیشه و ترکیبات بلورین روی سطح شیشه بر اساس نتایج EDX بر اساس درصد وزنی و نرمال‌سازی‌شده با حذف عناصر اکسیژن و کربن

Table 1: Chemical composition of the core of wires and crystalline parts on the surface based on EDX results, normalized after erasing O and C from the results

	Na wt.%	Mg wt.%	Al wt.%	Si wt.%	S wt.%	Ca wt.%	Cl wt.%	K wt.%
A	4.16	4.67	–	11.31	2.30	77.55	–	–
B	4.81	11.31	1.88	72.76	1.21	5.45	1.82	./77



شکل ۷: سیستم $SiO_2 – Na_2O – CaO$ جهت توضیح فازهای در حال تعادل در درجه حرارت‌های گوناگون متشکل از سودا، کالک، سیلیس[22]

Fig; 7: System $SiO_2 – Na_2O – CaO$ for interpreting the thermodynamically phase stability of glasses consist of soda, calc, silica

مقدار کم گویای انجام پدیده ذوب ناتمام (Partial Smelting) در شیشه‌های تاریخی بوده است[20,21,44]. مقدار بالای Mg و مقدار ناچیز K موجود در بافت این مفتول‌های شیشه‌ای، فرضیه جدیدی در ارتباط با تفاوت شیشه‌های مصری و بین‌النهرین در دوران متأخر برنز با شیشه‌های چغازنبیل را مطرح می‌نماید.

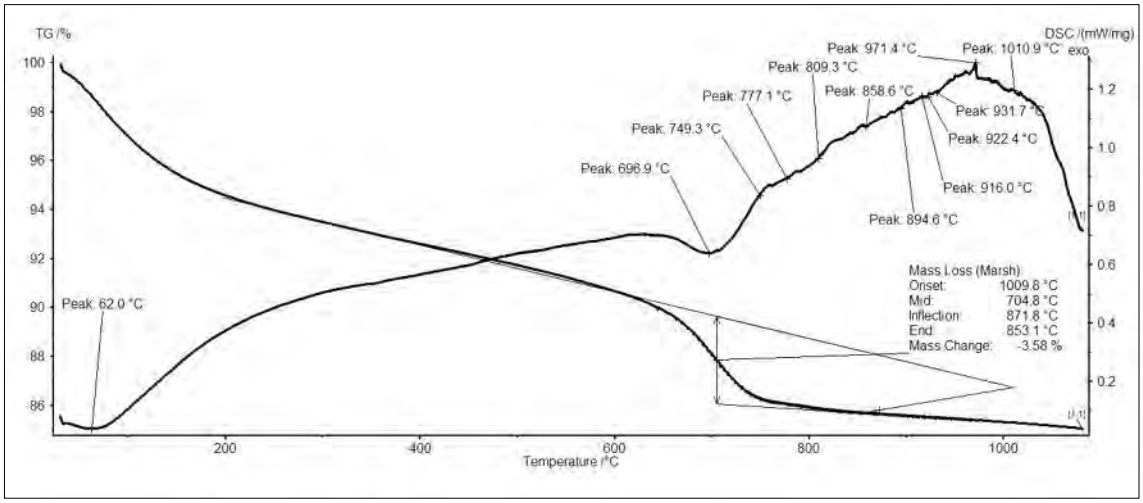
۴-۴. مطالعات حرارتی

مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل توسط آزمایش‌های حرارتی Simultane Thermo-Analysis (STA) در چند متغیر قابل اندازه‌گیری توسط Differential Scanning Calorimetry (DSC) و Thermo Gravimetry (TG) جهت تعیین درجه حرارت پخت آنان مورد مطالعه قرار گرفتند. نتیجه این مطالعات در شکل ۸ نشان داده شده است (شکل ۸ ;Fig 8). بر اساس نمودار TG مشاهده شده در شکل ۸ چنین معین می‌گردد که این شیشه‌ها در فاصله دمایی ۶۵۰ تا ۸۵۰°C دارای یک افت وزنی ۳/۵۸٪ هستند. این درجه حرارت که سبب تولید اولین پیک اندوترم در نمودار می‌گردد به دمای انتقال شیشه‌ای (Glass Transition, Tg) منسوب می‌شود[45]. در این دما شیشه دچار تغییر حالت می‌گردد و از حالت یک جامد شکننده به سمت ماده‌ای با ویسکوزیته بالا تغییر حالت می‌دهد. این دما را می‌توان به‌عنوان اولین دمایی که در آن قابلیت کاربردی به شیشه داده می‌شود، معرفی نمود. از طرف دیگر تخریب کربنات‌ها را نیز عموماً در سرامیک‌ها در محدوده دمایی ۷۰۰ تا ۸۵۰°C نسبت می‌دهند[46].

وجود مقدار کم آهک در تصاویر میکروسکپی نمونه‌های شیشه‌ای نیز گویای این مهم است که تبدیل آهک نیز در این دما انجام پذیرفته است. در این خصوص تخریب کلسیت در این دما را می‌توان به محیط اکسیدی نسبت داد که در ان شیشه پخته شده است[47]. پیک‌های متمادی و ریز بعد از این درجه حرارت مربوط به تغییر و تبدیل فازهای کریستالین و گوناگون در شیشه به یکدیگر هستند. از مهم‌ترین اتفاقات حرارتی در شیشه‌ها در درجه حرارت بالا تشکیل تریدیمیت و کریستوبالیت است. وجود کریستوبالیت در شیشه‌ها توسط آزمایش پراش اشعه ایکس نیز شناسایی گردیده است. تشکیل این فاز در حین سرد شدن بسیار کند صورت می‌گیرد و با توجه به مقدار ناخالصی‌های موجود در ماده خام می‌توان حتی بدون تشکیل شدن تریدیمیت، وجود کریستوبالیت در شیشه‌ها را اثبات نمود. آخرین افت دمایی در نمودار DSC یا دومین پیک اندوترم در نمودار نشان‌دهنده درجه حرارت روان شدگی و یا از دست دادن ویسکوزیته در شیشه است (Tm). بر این اساس ماکزیمم درجه حرارت گرمازایی که می‌توان آن را به بیشترین درجه حرارتی که اشیا در آن قرار گرفته بودند نسبت داد، درجه حرارتی حدود ۱۰۱۱ تا ۱۱۰۰°C است. افزایش شیب نمودار DSC نسبت به محور حرارت نشان از افزایش انرژی سینتیکی موجود در شی و بالطبع افزایش انرژی سینتیکی در مولکول‌های تشکیل‌دهنده شی دارد (منظور از شی در اینجا شیشه به‌عنوان یک ماده هتروژن است). به همین دلیل این افزایش نشان از تغییر حالت شیشه در طول آزمایش از یک مایع فوق ویسکوز (سفت) به سمت یک مایع ویسکوز، و درنهایت رسیدن به درجه روان شدگی مخلوط دارد.

۵. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

مفتول‌های شیشه‌ای چغازنبیل نخستین شیشه‌های ساخته‌شده‌ی دوران برنز منطقه خوزستان در فلات ایران هستند. این مواد فرهنگی در ظاهر شباهت بسیاری به سرامیک‌های درجه حرارت بالا داشته که دارای جلای بسیار خوبی بر روی سطوح خود بوده؛ به علاوه دارای فرم خاصی بوده و دارای یک شیار یا فضای آوندی شکل خالی در مرکز خود هستند. به گفته محققین از داخل این مفتول‌ها لوله‌های مسین رد می‌شده که سبب پایداری اشیاء در محل نگهداری آنان بوده است. وجود کوپریت در جداره داخلی این مواد گویای این مهم است. مطالعات میکروسکپی و کانی‌شناسی این مفتول‌ها نشان داد که آن‌ها از جنس شیشه‌های با مواد خام گروه سدیم–کالک–سیلیکا بوده که به ترکیبات گزارش‌شده از بین‌النهرین و مصر نزدیک‌تر است. نوع فنّاوری در این مفتول‌ها را می‌توان به ذوب جزئی و ناتمام ماده خام مرتبط دانست که به‌صورت جدایش یک لایه از مواد باقی‌مانده، بر روی سطح آن به وجود می‌آید (Residual Cap). تشکیل بافت شیشه‌ای نیز همان‌طور که اشاره شده در قسمت‌های



شکل ۸: نمودار حرارتی DSC و TG از نمونه مفتول‌های شیشه‌ای مورد مطالعه از چغازنبیل جهت مطالعه رفتار حرارتی نمونه‌ها

Fig; 8: DSC and TG graph of a glass wire for estimating different thermal behaviour

با درصد بالای سدیم به وجود آمده است. صنعت ساخت شیشه با توجه به درصد CaO و Cl قابل توضیح است. آهک نقش تنظیم‌کننده درجه حرارت و کمک‌ذوب را ایفا نموده درحالی‌که کلر تنها در ارتباط با پخت ناتمام یا جزئی شیشه‌ها نقش داشته است. درجه حرارت پخت این مفتول‌های شیشه‌ای به ۱۰۱۱°C می‌رسد. با توجه به تکنولوژی فلزگری بسیار بالایی که در این منطقه شناسایی شده است، این درجه حرارت و احتمالاً کوره‌های مربوط به ذوب فلز برای ساخت این مواد نیز احتمالاً مورد استفاده قرار گرفته است.

سپاسگزاری

نویسندگان بر خود واجب می‌دانند که از تمامی افرادی که در جهت به انجام رسیدن این تحقیق ما را یاری نمودند کمال تشکر را داشته باشند. بدین‌وسیله در ابتدا از سرکار خانم مهناز عبدالله خان‌گرجی، خانم نفیسه حسینیان و آقای نوید صالح‌وند که در ارتباط با نمونه‌های مطالعاتی ما را یاری نمودند کمال تشکر را دارم. همچنین قدردانی می‌نماییم از اداره میراث فرهنگی خوزستان و آبادان به دلیل همکاری جهت در اختیار گذاردن نمونه‌های مطالعاتی، امکان نمونه‌برداری و عکس‌برداری از نمونه‌ها. همچنین تشکر می‌کنیم از تمامی همکاران گروه مینرالوژی مواد و مصالح دانشگاه زیگن جهت در اختیار قرار دادن کلیه امکانات آزمایشگاهی آن مرکز. درنهایت نویسندگان بر خود واجب می‌دانند از دو داور محترم این مقاله که به‌واسطه نقطه نظرات سازنده، ارزشمند و ریزبینی عالی جهت بهتر شدن این مقاله ما را یاری نمودند، نهایت سپاسگزاری را داشته باشند.

References

[1] Mofidi-Nasrabadi B. Archaeological and historical evidence from Haft Tappeh; contributions on history and culture of Elam and its neighbouring regions. Elamica 2016;6:1-48.

[2] Ghirshman R. The Ziggurat of Choga-Zanbil. Archaeology 1955;8:260–3.

[3] Heinrich E. Tchoga Zanbil (Dur-Untash). Volume II. Temenos, Temples, Palais, Tombes.(Mémoires de la Délégation Archéologique en Iran, Tome XL, Mission de Susiane) 1973.

[4] de Mecquenem R. Vestiges de constructions élamites. RT 1911;33:38–55.

[5] Moorey PRS. Ancient mesopotamian materials and industries: the archaeological evidence. Clarendon 1994.

[6] Moorey PRS. The archaeological evidence for metallurgy and related technologies in Mesopotamia, c. 5500–2100 BC. Iraq 1982;44:13–38.

[7] Reade W, Freestone IC, Simpson SJ. Innovation or continuity? Early first millennium BCE glass in the near East: the

cobalt blue glasses from Assyrian Nimrud. Ann. 16 th Congr. Int. Assoc. Hist. Glas. Arrowsmith, JW, ed. Bristol, 2005, p. 23–7.
[8] Rehren T. Rationales in old world base glass compositions. J Archaeological Science 2000;27:1225–34. doi:https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0620.
[9] Rasmussen SC. Origins of Glass: Myth and known history. How Glass Changed the World, Springer; 2012, p. 11–9. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-642-28183-9_2.
[10] Lauwers V, Degryse P, Waelkens M. Evidence for anatolian glassworking in antiquity: The case of Sagalassos (southwestern Turkey). J Glass Studies 2007:39–46.
[11] Rasmussen SC. Advances in 13th century glass manufacturing and their effect on chemical progress. Bull Hist Chem 2008;33:28–34.
[12] Oppenheim AL. Towards a history of glass in the ancient Near East. J The American Oriental Society 1973:259–66. doi:https://doi.org/10.2307/599459.
[13] Oppenheim AL, Brill RH, Barag D, Saldern A Von. Glass and glassmaking in ancient Mesopotamia 1970.
[14] Gudger EW. Pliny's Historia Naturalis. The most popular natural history ever published. Isis 1924;6:269–81. doi:https://doi.org/10.1086/358236.
[15] Plinius Secundus C. Historia naturalis. Paris: Curacteribus Nicolai de Pratis ac impendio Francisci Regnault ac Johannis Frelon. 1845;1511.
[16] Rehren T. Ramesside Glass Colouring Crucibles. Archaeometry 1997; 39:355–68. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1997.tb00812.x.
[17] Rehren T. A review of factors affecting the composition of early Egyptian glasses and faience: alkali and alkali earth oxides. J Archaeol Sci 2008;35:1345–54. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.09.005.
[18] Rehren T, Pusch EB. New kingdom glass-melting crucibles from Qantir-Piramesses. J Egypt Archaeol 1997;83:127–41. doi:https://doi.org/10.2307/3822461.
[19] Rehren T. Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt. Archaeometry 2001;43:483–9. doi:https://doi.org/10.1111/1475-4754.00031.
[20] Shortland AJ, Tite MS. Raw materials of glass from Amarna and implications for the origins of Egyptian glass. Archaeometry 2000;42:141–51. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2000.tb00872.x.
[21] Shortland AJ, Tite MS, Ewart I. Ancient exploitation and use of cobalt alums from the Western Oases of Egypt. Archaeometry 2006;48:153–68. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00248.x.
[22] Shugar A, Rehren T. Formation and composition of glass as a function of firing temperature. Glass Technology C 2002;43:145–50.
[23] Vogel W. Phase separation in glass. J Non Cryst Solids 1977;25:170–214. doi:https://doi.org/10.1016/0022-3093(77)90093-X.
[24] Dussubieux L, Gratuze B, Blet-Lemarquand M. Mineral soda alumina glass: occurence and meaning. J Archaeological Science 2010;37:1646–55. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2010.01.025.
[25] Turner WES. Ancient glasses and glassmaking processes. III. The chronology of the glassmaking constituents. J the Society of Glass Technology 1956;40:39–52.
[26] Wedepohl KH. Glass in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffs [Glass in Antiquity and the Middle Ages. History of a Materials] 2003.
[27] Rehren T, Pusch EB. Late bronze age glass production at Qantir-Piramesses, Egypt. Science. 2005 Jun 17;308(5729):1756-8. doi:https://doi.org/10.1126/science.1110466.
[28] Quartieri S, Triscari M, Sabatino G, Boscherini F, Sani A. Fe and Mn K-edge XANES study of ancient Roman glasses. European Journal of Mineralogy 2002;14:749–56. doi:https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0749.
[29] Wedepohl KH, Simon K, Kronz A. Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages. Archaeometry 2011;53:81–102. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2010.00536.x.
[30] Herb C, Willburger N. Glas von den Anfangen bis ins Fruhe Mittelalter. Darmstadt: Theiss; 2016.
[31] Amzallag N. From metallurgy to bronze age civilizations: the synthetic theory. American Journal of Archaeology 2009:497–519. doi:https://doi.org/10.3764/aja.113.4.497.
[32] Emami M. QXRD, XRF and optical microscopy applied to characterization and provenance of ancient ceramics from Haft Teppeh (1500–1150 BC), southwest Iran. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering vol. 37, IOP Publishing; 2012, p. 12012.
[33] Emami M, Trettin R. Mineralogical and chemical investigations on the ceramic technology in Čoġā Zanbil,(Iran, 1250 BC). Periodico di Mineralogia Vol. 81, 3 dicembre 2012:359.
[34] Riederer J. Echt oder falsch? Echt und falsch, Springer; 1994, p. 260–93. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-642-78925-0_6.
[35] Riederer J. Thin section microscopy applied to

the study of archaeological ceramics. Hyperfine Interact 2004; 154:143–58. doi:https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032029.24557.b1.

[36] Schmutzler B, Eggert G, Kuhn-Wawrzinek CF. Copper (II) hydroxide on artefacts: Corrosion, conservation, colourants. Studies in Conservation 2017; 62:61–7. doi:https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1215591.

[37] Heimann RB. Weathering of ancient and medieval glasses- potential proxy for nuclear fuel waste glasses. A perennial challenge revisited. International Journal of Applied Glass Science n.d. doi:https://doi.org/10.1111/ijag.12277.

[38] Emami M, Nekouei S, Ahmadi H, Pritzel C, Trettin R. Iridescence in Ancient Glass: A Morphological and Chemical Investigation. International Journal of Applied Glass Science 2016;7:59–68. doi:https://doi.org/10.1111/ijag.12182.

[39] Dove MT. Theory of displacive phase transitions in minerals. American Mineralogist 1997;82:213–44. doi:https://doi.org/10.2138/am-1997-3-401.

[40] Freestone IC, Gorin-Rosen Y, Hughes MJ. Primary glass from Israel and the production of glass in late antiquity and the early Islamic period. Travaux de la Maison de l'Orient méditerranéen 2000;33:65–83.

[41] Martinon-Torres M, Rehren T, Freestone IC. Mullite and the mystery of Hessian wares. Nature 2006; 444:437–8. doi:https://doi.org/10.1038/444437a.

[42] Schibille N, Sterrett-Krause A, Freestone IC. Glass groups, glass supply and recycling in late Roman Carthage. Archaeological and Anthropological Sciences 2017;9:1223–41. doi:https://doi.org/10.1007/s12520-016-0316-1.

[43] Noghani S, Emami M. Mineralogical Phase Transition on Sandwich-like Structure of Clinky Pottery from Parthian Period, Iran. Periodico di Mineralogia 2014; 83.

[44] Smirniou M, Rehren T, Gratuze B. Lisht as a New Kingdom Glass Making Site with Its Own Chemical Signature. Archaeometry 2017. doi:https://doi.org/10.1111/arcm.12324.

[45] Stillinger FH, Debenedetti PG. Glass transition thermodynamics and kinetics. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2013;4:263–85. doi:https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-030212-184329.

[46] Cultrone G, Rodriguez-Navarro C, Sebastian E, Cazalla O, De La Torre MJ. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. European Journal of Mineralogy 2001;13:621–34. doi:https://doi.org/10.1127/0935-1221/2001/0013-0621.

[47] Thompson SP, Parker JE, Tang CC. Thermal breakdown of calcium carbonate and constraints on its use as a biomarker. Icarus 2014;229:1–10. doi:https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.10.025.

پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی
پرتال جامع علوم انسانی