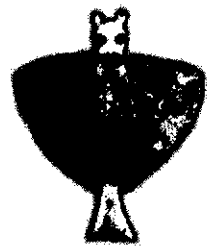

مس‌های آرسنیک‌دار: مسگری یا مفرغ کاری

دکتر علیرضا هژبری نوبری*

خداکرم مظاهری**

چکیده:

بشر از هنگامی که قطعات خالص فلزاتی مانند مس و طلا را شناخت، مانند کار با سایر مواد و منابع طبیعی، در اثر تجربیاتی که در کار با فلز کسب نمود، در این زمینه نیز به پیشرفتهای مهمی دست یافت که نتیجه آن ساخت اشیاء بسیار با ارزش فرهنگی در ادوار گذشته از فلزات مختلف جهت نیل به اهداف خاص می‌باشد. یک سری از این اشیاء فلزی دارای ترکیب بالایی از مس و آرسنیک می‌باشند و اکثراً در محدوده زمانی خاصی در گذشته تهیه شده‌اند. با وجود مطالعاتی که تاکنون در زمینه شناخت این سری اشیاء دارای ترکیب بالای مس و آرسنیک صورت گرفته است، متاسفانه جایگاه واقعی این قبیل اشیاء در روند تحولات صنعت فلزگری دوران باستان مبهم است. در این نوشتار بر آنیم که با استفاده از منابع مختلف زمین‌شناسی، فلزشناسی و یافته‌ها و مطالعات در ارتباط با فلزگری کهن، موضوع مس‌های آرسنیک‌دار را مورد تجزیه و تحلیل قرار دهیم.

واژه‌های کلیدی: فلزگری کهن، مس‌های آرسنیک‌دار، مفرغ‌های طبیعی، مفرغ‌های مصنوعی، عصر مفرغ.

---

* استادیار دانشکده ادبیات دانشگاه تربیت مدرس.

** عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد ایلام.

مقدمه:

شاید بتوان گفت که ظهور مس‌های آرسنیک‌دار یکی از ابهامات مهم فلزگری کهن است که توجهات بسیار کمی را به خود معطوف ساخته است. تا نیم قرن پیش که ترکیب (آلیاژ) مس ـ آرسنیک شناخته نشده بود، واژه «مفرغ» را برای دوره‌ای از باستان به کار می‌برند که شاخصه‌ی اصلی آن ظهور استفاده از ترکیبات متنوع مس قلع بود. با پیشرفتهای زیادی که در چند دهه اخیر در زمینه‌های مختلف فلزگری کهن انجام گرفت، مشخص شد که ترکیب مس ـ آرسنیک یکی از فلزات مهم مورد استفاده در دوره باستان بوده است که به ویژه شکل عمده فلزگری منطقه جنوب غربی آسیا خیلی از نواحی دیگر جهان را از اواخر هزاره چهارم پ.م تا اوایل هزاره دوم پ.م به خود اختصاص داده است با وجود این امروزه همه دانشمندانی که در زمینه فلزگری کهن کار می‌کنند، از به کار بردن واژه «مفرغ» (که برای نامیدن ترکیبات عمدی مس مانند مس قلع و مس ـ روی بکار می‌رود) برای ترکیب مس ـ آرسنیک اجتناب می‌کنند. موری استفاده از واژه و ترکیب «مس ـ آرسنیک» را به جای اصطلاح «مفرغ مس ـ آرسنیک» پیشنهاد کرده است، دلیل این وجه تسمیه را چنین بیان می‌کند:

«از آنجایی که براساس مدارک در دسترس این امکان وجود ندارد تا مشخص کنیم که آیا یک مس ـ آرسنیک دار یک ترکیب طبیعی (حاصل احیاء و ذوب سنگهای معدنی مس حاوی مقادیر متنوع آرسنیک) است یا یک ترکیب مصنوعی (حاصل ترکیب عمدی مس و آرسنیک به هر روش ممکن). از این رو باید از به کار بردن اصطلاح «مفرغ آرسنیکی» (که امروزه برای مس‌های دارای آرسنیک به کار می‌رود) در مورد مس‌های آرسنیک‌دار ساخته شده در دوره باستان اجتناب نمود. به عبارت دیگر این مسئله بخاطر این است که نشان دهنده ابهامات موجود در این زمینه باشد ایشان در ادامه می‌گویند «بخاطر اینکه حداقل سنگ‌های معدنی مورد استفاده برای ساخت این اشیاء (که دارای کیفیت‌های بهتری نسبت به مس‌های تقریباً خالص بودند) به طور آگاهانه انتخاب می‌شده است از این رو استعمال واژه «ترکیب» با آلیاژ برای نامیدن مس‌های آرسنیک دار جایز است (Moorey,1985: 5) این در حالی است که مشخص نیست منظور موری از بکار بردن «انتخاب آگاهانه» در مورد سنگهای معدنی چیست. این انتخاب آگاهانه هم می‌تواند در مورد شناخت و انتخاب سنگ‌های معدنی مس از سایر سنگهای طبیعی باشد و هم می‌تواند در مورد شناخت و انتخاب سنگ‌های معدنی مس حاوی مقادیر متنوع از آرسنیک از سایر سنگ‌های معدنی تقریباً خالص مس باشد، که در مورد اخیر بعید به نظر می‌رسد که در دوره موردنظر به این شناخت رسیده باشد و بیشتر به نظر می‌رسد که این انتخاب به سبب آن بوده که در آن زمان منابع معدنی مس‌های آرسنیک‌دار، در دسترس‌ترین مواد بوده‌اند. در ادامه جهت روشن‌تر شدن بحث ابتدا به طور مختصر به معرفی منابع معدنی مس می‌پردازیم.

مس و منابع اولیه آن:

برای بررسی و مطالعه چگونگی ظهور مس‌های آرسنیک‌دار در دوره باستان در گام نخست بایستی اوضاع و شرایطی را که روند فلزگری مس‌های آرسنیک‌دار با فرآیند احیاء، (تصفیه سنگ‌های معدنی از ناخالصی‌های غیر فلزی) و ذوب سنگ‌های معدنی مس، رابطه تنگاتنگی داشته است و زمینه اصلی ظهور مس‌های آرسنیک‌دار در فرآیند فلزگری مس نهفته است تا جایی که نمی‌توان نقش روند رو به رشد فلزگری مس در دوره باستان را در ظهور مس‌های آرسنیک‌دار نادیده گرفت.

از نقطه نظر فلزشناسی کانی‌ها و مواد اولیه فلزات را به پنج نوع یا حالت متمایز تقسیم نموده‌اند که عبارتند از: ۱_خالص طبیعی ۲_اکسیدی ۳_سولفوری ۴_کربنات ۵_سیلیکات.

کلیه کانی‌هایی که در گداز و استخراج فلزات به صورت مواد اولیه بکار می‌روند، شامل یک یا چند حالت از حالات نام برده می‌گردند. از این میان مواد اولیه مس را به سه دسته بزرگ تقسیم نموده‌اند که عبارتند از: ۱_مس آزاد طبیعی ۲_سنگ‌های معدنی اکسیدی مس ۳_سنگ‌های معدنی سولفوری مس (حایری، یگانه ۱۳۴۴: ۲ و ۱۹۹) مراحل مختلف روند پیشرفت فلزگری مس را در نمودار(۱) نشان داده‌ایم.

اساس این نمودار بر پایه یافته‌های باستان‌شناسی و داده‌های زمین‌شناسی می‌باشد. به عنوان مثال مراحل مختلف چکش‌کاری سرد (قطعات مس خالص را بدون استفاده از حرارت با چکش به اشکال خاص در آورند) و چکش‌کاری گرم مس خالص طبیعی و ریخته‌گری مس در کشورمان برای اولین بار به ترتیب در تپه علی‌کش (با قدمت ۶۷۵۰_۶۰۰ پ.م) سیلکII (با قدمت ۴۵۰۰_۴۰۰۰ پ.م) و سیلکIII4 (باقدمت اواخر هزاره پنجم و اوایل هزاره چهارم پ.م) شکل گرفته است (Moorey,1969:132) همچنین براساس داده‌های زمین‌شناسی بخاطر اینکه اکسیدهای معدنی مس در قشر زمین بیشتر نزدیک به سطح پیدا می‌شوند، به همین خاطر مشخص می‌شود که در دوره باستان در مراحل اولیه، ابتدا سنگ‌های معدنی اکسیدی و کربنات مورد استفاده و بهره‌برداری قرار گرفته است. معمولاً در یک ناحیه مس خیز که مس به صورت رگه‌های متنوع و یا توده در آمده است اغلب اتفاق می‌افتد که چندین نوع سنگ معدنی (مثلاً سنگ‌های اکسیدی و سولفوری) با هم وجود داشته باشند و بعلاوه عناصر فلزی دیگری از قبیل سرب، روی و آهن گاهگاهی طلا و نقره نیز موجودند. در قسمتی از رگه که نزدیک به سطح زمین است مواد اکسیده و کربنات وجود خواهند داشت و از این لحاظ بود که معدن کاران اولیه، در مراحل ابتدایی از این قسمتهای نزدیک به سطح زمین استفاده می‌کردند (حایری، ۱۳۲۷:۴۳۱) البته در اینجا باید اشاره شود که با وجود اینکه همه دانشمندان معتقدند مرحله ذوب و ریخته‌گری (قالب‌گیری) مس خالص طبیعی مقدم بر مرحله احیاء و ذوب سنگ‌های معدنی اکسیده و کربنات مس بوده است ولی اثبات این موضوع از طریق مطالعات آزمایشگاهی خیلی مشکل می‌باشد (مجید زاده، ۱۳۶۴: ۲۱۳)

نمونه‌های مس طبیعی و سنگ‌های اکسیدی مس از برخی جنبه‌ها دارای ویژگیهای مشابه‌ای هستند، از جمله اینکه هر دو تا دارای میزان خلوص مس بالایی هستند، (البته میزان خلوص مس خالص طبیعی بیشتر است) هر دو تا در لایه-های سطحی قشر زمین قرار دارند، همچنین هم مس خالص طبیعی و هم سنگهای اکسیدی مس زود گدازند و سریع‌تر از سنگ‌های معدنی سولفوری مس ریخته‌گری می‌شوند با وجود این مرحله استفاده از سنگهای معدنی اکسیدی مس با پیشرفت‌های بهتری ظهور نمود.

سنگهای معدنی اکسیدی مس، علاوه بر اینکه راحت‌ترین سنگ‌های معدنی مس برای کار کردن و نیز در بیشتر نواحی در دسترس‌ترین مواد معدنی مس هستند، ظهور استفاده از آنها موجب افزایش ذخایر مس و گسترش تولیدات مسی و در مراحل بعدی موجب توجه نمودن معدن‌کاران دوره باستان به سایر سنگهای معدنی شد. تولید قابل قبول و در اندازه‌های انبوه اشیاء مسی، تنها متکی به احیا و ذوب سنگهای معدنی مس بود که بسیار فراوانتر از میزان نمونه‌های مس خالص طبیعی می‌باشند.

احیاء سنگهای معدنی اکسیدی مس بسیار راحت است و نیاز به فراهم نمودن شرایط ایجاد فرایند «کربونیزاسیون» و تهیه سوخت «مونواکسید کربن دار» نیست اکسیدهای مس برای احیاء به یک اتمسفر با تنها کمی تلخیص نیاز دارند و بدون شک در دوره باستان استفاده از چوب برای تهیه سوخت، به طور ناخودآگاه در فرایند احیاء، این مشکل را بر طرف می‌نموده است (Horn,1982:8) یا همانطوریکه در ادامه بیشتر توضیح خواهیم داد، در طبیعت سنگهای اکسیدی و سولفوری مس در کنار هم قرار دارند و اصولاً سنگهای معدنی اکسیدی از سنگهای معدنی سولفوری نشأت می‌گیرند لذا در روند فرایند احیاء، کافی است که به همراه سنگهای معدنی اکسیدی مقدار هرچند کمی سنگهای سولفوره مس نیز وجود داشته باشد در این صورت به راحتی عمل احیاء صورت می‌گیرد. اصولاً اگر روی این نکته پافشاری کنیم که در دوره باستان برای احیاء سنگ‌های معدنی اکسیدی مس می‌بایستی که حتماً در حین فرایند احیاء شرایط ایجاد فرایند کربونیزاسیون فراهم شده باشد و بپذیریم که در جریان مرحله ظهور عمل-آوری مس از سنگهای معدنی اکسیدی آن همواره این شرایط فراهم می‌شده است می‌بایستی ظهور آهن از طریق تولید توده‌های آهن اسفنجی به واسطه احیاء سنگ‌های معدنی اکسیدی آهن که اساساً متکی به فرایند کربونیزاسیون نیز است، خیلی زودتر از نیمه دوم هزاره دوم پ.م به وقوع می‌پیوست زیرا کانسارهای معدنی آهن در بسیاری از نواحی در کنار ذخایر مس بوده، از طرف دیگر ذخایر معدنی آهن بسیار بیشتر از ذخایر مس می‌باشند.

دسته دیگر مواد معدنی مس، مواد سولفوره مس می‌باشد امروزه به خاطر اینکه مواد اکسیدی و کربنات مس کم و بیش تمام شده است، مهمترین مواد اولیه مس که قسمت اعظم، بلکه ۹۵ درصد محصول مس سالیانه دنیا را می‌دهد مواد سولفوره می‌باشد. استخراج مس از مواد سولفوره

خالی از اشکال نیست، زیرا عناصر دیگری به همراه دارد که باید با وسایلی آنها را جدا کرد تا اینکه در عملیات گداز و ذوب اخلالی نکند. (حایری، ۱۳۴۴: ۲۰۱)

امروزه برای اینکه گوگرد زیاد و ناخالصیهای دیگر مواد سولفوره از قبیل ارسنیک، آنتی‌موان و حتی بیسموت به اندازه کافی کم شود و سولفوره-های فلزی به اکسید تبدیل شوند تا زودتر با سیلیس و اکسید آهن در ترکیب درآمده و تولید سرباره بنمایند، سنگ‌های معدنی مس را ابتدا تحت عملیات تسویه (برشته کردن) قرار می‌دهند. (حایری،۱۳۲۷: ۴۴۱) برشته کردن عبارت است حرارت دادن سنگ فلز در یک درجه حرارت نسبتاً پایین (۷۵۰_۷۰۰ درجه سانتیگراد) در اتمسفری که برای ایجاد سولفوره به اکسید مناسب باشد. در اثر این حرارت بخشی از سولفوره آرسنیک و آنتیموان بصورت گاز در می-آید و متصاعد می‌شود اما بخش دیگری از آرسنیک و سنگ سرمه تبدیل به اکسید می‌گردد و با اکسیدهای فلزی ترکیب می‌گردد. در طول این فرایند، درجه حرارت نباید بیش از حد متعارف باشد، زیرا در آن صورت عناصر گوناگون موجود در سنگ معدنی با هم ترکیب نمی‌شوند و عمل اکسید شدن انجام نمی‌گیرد. بعد از برشته کردن اگر سنگ سولفید فاقد آهن باشد می‌توان آن را مانند سنگ اکسید مس، ذوب نمود و فلز مس را از ناخالص‌های فلزی دیگر مجزا ساخت. اگر سنگ سولفید مس چون کالکوپیریت یا بورنایت شامل آهن باشد پروسه ذوب پیچیده‌تر و مشکل-تر خواهد بود (مجیدزاده، ۱۳۶۴: ۲۱۰)

مدت زمان طولانی می‌باشد که اینطور فرض شده است که بهره‌برداریهای اولیه در دوران باستان از سنگهای معدنی سولفیدی مس، بصورت مجزا از سنگهای معدنی اکسیدی و بصورت تغییر تکنولوژیکی مهمی که مستلزم یک عملیات چند مرحله‌ای پیچیده‌گیها و مشکلات، خیلی دیرتر انجام گرفته است، این در حالی است که انجام این فرایند و علم و آگاهی به آن مستلزم سه اصل است:

۱_ مجزا بودن سنگ های معدنی اکسیدی و سولفوری مس از هم

۲_ داشتن دانش کافی در مورد تشخیص مواد اکسیده از مواد سولفوره

۳_ داشتن آگاهی کافی برای تبدیل سنگ‌های معدنی سولفوره به مواد اکسیده

در طبیعت در بیشتر مواقع سنگ‌های معدنی اکسیدی و سولفوری مس در کنار هم و با هم قرار دارند و اساساً سنگ‌های معدنی اکسیدی از سنگ‌های معدنی سولفوری سر چشمه می‌گیرند. مطالعات آزمایشگاهی اخیراً نشان داده است که می‌توان سنگهای معدنی سولفوری مس را (از قبیل سنگ‌های معدنی سولفوری کالکوپیریت) با سنگ‌های معدنی اکسیدی مس در یک مرحله احیاء مستقل برای تولید مس مورد استفاده قرار داد.

روزتوکر[1] اخیراً ثابت کرده است که می‌توان سنگ‌های اکسیدی مس را به همراه سنگ‌های سولفوری آن (کالکوپیریت) در یک عملیات تک مرحله‌ای احیاء نمود. در احیاء و ذوب همزمان اکسیدها و سولفیدهای مس، نیاز به هیچگونه

دقتی نیست تا نسبت‌های مورد نیاز در ترکیب نمودن سنگ‌های معدنی اکسیدی و سولفیدی مس کاملاً رعایت شود. بنابراین می‌توان گفت که در مراحل اولیه، سنگ‌های معدنی اکسیدی و سولفیدی مس به همراه هم (بدون اینکه معدن‌کاران از اختلافات ترکیبات شیمیایی آنها آگاهی داشته باشند) مورد استفاده قرار گرفته است و هیچ ضرورتی ندارد که فرض نماییم که فلزگران از روی آگاهی، سنگ‌های معدنی را در خارج کوره با هم ترکیب نموده‌اند. (Moorey, 1994: 343)

برای تولید مس همه آنچه را که نیاز است یک ترکیبی از سنگ‌های معدنی اکسیدی و سولفیدی (که معمولاً در کنار هم یافت می‌شوند) از یک طرف دیگر حرارت می‌باشد. سوخت مورد استفاده ممکن است که فقط یک منبع حرارت باشد و نیازی نیست تا وارد فعل و انفعالات شیمیایی شود. در اینجا کنترل شعله آتش و میزان کربن ضروری نیست و از طریق ترکیبی از سنگ‌های سولفیدی و اکسیدی مس با استفاده از حرارت می‌توان فلز مس را تهیه نمود. (Read, 1934: 384)

منابع اولیه آرسنیک:

آرسنیک یکی از عناصر کمیاب در پوسته جامد زمین است که از لحاظ فراوانی در رده بیستم عناصر پوسته زمین جای گرفته است (قربانی،۱۳۷۴: ۶۲) آرسنیک در حالت‌های مختلفی وجود دارد. این عنصر هم بصورت یک سنگ معدنی مستقل، هم بندرت بصورت فلز خالص و نیز بصورت ترکیب طبیعی برخی سنگ-های معدنی مس در ایران و آناطولی وجود دارد (Potts, 1994: 151). امروزه منابع اصلی آرسنیک به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: ۱- سنگهای معدنی آرسنیک ۲_ محصولات درجه دوم فلزات دیگر که در مواد اولیه آنها، این فلز به شکل ناخالصی موجود بوده و در حین استخراج آنها باید گرفته شود. سنگ‌های معدنی آرسنیک عبارتند از:

الف- آرسنیک آزاد طبیعی که همیشه به همراه عناصری از قبیل سرب و آنتی موان و نقره می‌باشد.

ب_ آرسنوپیریت ج_ سولفورهای آرسنیک موسوم به ریالگار و اورپیمنت. (حایری، ۱۳۲۷: ۶۲۲) بطور کلی آرسنیک به مقدار کم با اکثر فلزات بنیادی و برخی از فلزات کمیاب و گران قیمت همراه است و ردیاب خوبی برای کشف این گونه کانسارها می‌باشد. آرسنیک مورد مصرف در صنعت معمولاً بطور محصول جانبی از سنگ معدن فلزات دیگر از طریق ذوب کردن آنها به دست می‌آید. بیشترین مقدار آرسنیک بعنوان محصول جانبی از ذوب و گداز کانی‌های مس نظیر آنارژیت و متانتیت و کانی‌های کبالت‌دار نظیر اسمالتیت و کانی‌های نیکل‌دار از قبیل تیکولیت به دست می‌آید. آرسنیک در ذخایر سولفوری بصورت عنصر طبیعی یا به صورت آرسنیدها، سولفیدها و سولفات‌ها و فرآورده های اکسیدی مربوط به آن یافت می‌شود. در این میان آرسنوپیریت فراوان‌ترین و عمومی‌ترین آنهاست. بطور کلی آرسنیک در انواع گوناگونی از ذخایر

فلزدار وجود دارد و منابع آلی آرسنیک به ترتیب عبارتند از:

ذخایر سرب_ روی و مس آنارژیت‌دار، ذخایر مس پیریتی آرسنیکی_ نقره طبیعی، ذخایر آرسنو_ نیکل_ کبالت و ذخایر طلای آرسنیکی (قربانی، ۱۳۷۴: ۶۶_۶۲)

مس‌های خاکستری یا سولفورهای مس، آرسنیک و آنتیموان، قسمت مهمی از مواد معدنی سولفوری مس را تشکیل می‌دهند از این میان دو نوع از این سنگ‌های معدنی که ترکیب شیمیای آنها عبارت است از سولفور مس و آرسنیک که گاهی همراه آنها آنتیموان نیز مشاهده می‌شود، آنارژیت[۲] تنانتیت[۳] می‌باشد. (رید،۱۳۶۲: ۷۲_۷۱) برای پژوهشگرانی که در مورد فلزگری کهن در منطقه خاورمیانه کار می‌کنند، این موضوع تا اندازه زیادی روشن شده است که سنگ‌های معدنی از قبیل آنارژیت و تنانتیت که حاوی مقادیر کمتری از مس هستند، به مانند سایر مواد معدنی فلزی، نقش مهمی را در تاریخ فلزگری ایفا نموده‌اند، زیرا احتمالاً بخاطر استفاده از این قبیل مواد معدنی است که عناصر از قبیل آرسنیک وارد اشیاء مسی شده است. (Moorey,1985: 5)

مشخصات آرسنیک:

آرسنیک مانند فسفر، در چند حالت مختلف و متمایز می‌تواند وجود داشته باشد. در حالت پایدار و ثابت، فلزی به رنگ خاکستری پولادی و بسیار شکننده است. این فلز در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و فشار معمولی هوا فوراً تبخیر شده فرار می‌کند ولی در تحت فشار زیاد در ۸۳۰ درجه سانتیگراد گداخته می‌شود. علامت شیمیایی آرسنیکAs است. در هوای خشک تغییر نمی‌کند ولی هوای مرطوب رنگ و جلای فلزی آن را از بین می‌برد و سطح فلزی آن را به تدریج از یک قشر نازک اکسید می‌پوشاند. در هوا و در مجاورت اکسیژن با شعله‌ی آبی مایل به سفید رنگی می‌سوزد و دود غلیظ سفیدی که از اکسید آرسنیک ترکیب یافته و بوی سیر را می‌دهد، از خود منتشر می‌سازد. (حایری، ۱۳۲۷: ۶۲۱)

این عنصر امروزه در متالورژی مزاحم محسوب می‌گردد و متناسب با مقدار آرسنیک برای سنگهای صادراتی جرائمی قایل می‌شوند، زیرا آرسنیک و ترکیبات آن سمی بود و یک عنصر مضر و پر دردسر در ذوب کردن و تصفیه می‌باشد. به همین خاطر است که مصارف غیر فلزی آرسنیک بسیار بیشتر است بطور کلی ۵۵ درصد از آرسنیک مصرفی جهان برای محافظت از چوب، ۳۵ درصد از آن در کشاورزی و به صورت سموم مختلف دفع آفات و امراض نباتات و ۵ درصد در صنایع شیشه‌سازی بکار می‌رود تنها ۳ درصد از آرسنیک فلزی در ترکیبات فلزی آرسنیک‌دار به کار می‌رود و ۲ درصد مابقی استفاده‌های دیگری دارد. (قربانی،۱۳۷۴: ۶۳-۶۲)

گاز آرسنیک سمی، خطرناک و مهلک است و می‌توان مجسم نمود که در طول سالیان متمادی تعداد زیادی از فلزگران در اثر استشمام این گاز سمی، جان خود را از دست داده‌اند. (مجیدزاده، ۱۳۶۴: ۲۰۳) کیمیاگران قدیمی زرنیخ یا آرسنیک را یکی از ارواح (مثل گوگرد، سیماب و نوشادر)

می‌دانستند، زیرا به مجرد حرارت دادن متساعد می‌شده است. (زاوش، ۱۳۷۵: ۲۴۳_۲۴۵)

خواص ترکیبی آرسنیک:

آرسنیک بعنوان یک عنصر ترکیبی در مس، همانند سایر عناصر ترکیبی از قبیل قلع و روی یک خواص و فواید جدید به اشیاء مسی می‌بخشید که عبارتند از:

۱_ کمک به فرایند احیاء و پایین آوردن نقطه ذوب مس

۲_ کمک به عملیات ریخته‌گری

۳_ افزایش سختی و مقاومت مکانیکی شیء فلزی

۴_ ظریف نمودن شیء فلزی و کمک به تزیین ظاهری آن

ترکیب آرسنیک با مس باعث می‌گردد که گازهای متعدد مولد حباب هوا از بین برود و در نتیجه محصول ظریف‌تر و بهتر تولید گردد. مقدار بسیار اندکی از قلع یا آرسنیک (حتی به مقدار یک درصد) بعنوان عامل باز دارنده از اکسید شدن مس به هنگام ذوب و ریخته‌گری آن جلوگیری بعمل می‌آورد. (مجید زاده، ۱۳۶۴: ۲۰۸ و۲۰۲). حدود ۵ درصد آرسنیک ۲۵ درجه سانتیگراد نقطه ذوب مس را پایین می‌آورد. (Maddin,1977:41) به علت آنکه آرسنیک بصورت یک عامل احیاء کننده نیز عمل می‌کند، در ترکیب با مس، موجب سهولت عملیات ریخته‌گری می‌گردد. آنالیزهای متعددی نشان می‌دهد که بیشتر مجسمه‌های فلزی دوره سومر و بعد از آن، کاملاً با موفقیت از مس و مس آرسنیک‌دار تهیه شده بود. مارشال[4] نشان داده است که مس‌های آرسنیک‌دار از لحاظ چکش‌خواری یا سخت شدن در حالت چکش-کاری گرم، نامرغوب‌تر از مفرغهای قلعی نبوده و به سهولت برای روش‌های بر سندان کوبیدن، گرم کردن و خنک کردن، در دوره باستان استفاده می-شده‌اند.

خواص مکانیکی مس‌های آرسنیک‌دار خیلی شبیه به خواص مکانیکی مفرغ‌های قلعی معمولی مورد استفاده در دوره باستان بود، هر چند که مس‌های آرسنیک‌دار، واقعاً همانند مفرغ‌های قلعی نبودند. (Moorey,1985: 16) خواص مکانیکی مس‌های آرسنیک‌دار جهت برآوردن نیازهای استحکام‌بخشی جهت ابزارها و سلاح‌های که بطور عمومی مورد استفاده قرار می‌گرفتند مناسب بود. نورس هاور نشان داده است که مقادیر کم آرسنیک (در حدود ۲ درصد) پیشرفت خیلی کمی را نسبت به مس خالص به اشیاء ساخته شده از مس‌های آرسنیک‌دار می‌بخشد و تنها در حدود ۸_۴ درصد ترکیب آرسنیک در مس است که می‌تواند یک توازن خوبی را بین استحکام و سختی اشیاء ساخته شده از این ترکیب (همانند مفرغ‌های دارای قلع متوسط) بوجود آورد. (Moorey, 1994:250) آرسنیک خالص خاصیت چکش‌خواری مس را در سرما می‌افزاید. (رضوی‌زاده، ۱۳۶۸: ۱۷) ترکیبات بالای ۸ درصد آرسنیک چه بصورت گرم و چه بصورت سرد، به راحتی کار شده‌اند و تقریباً دارای کیفیت استحکام و سختی اشیاء مفرغی هستند که از ترکیب مس و قلع ساخته شده‌اند. (Moorey,1969: 133)

یک شیء مس دارای آرسنیک بالا، رنگ نقره‌ای زیبایی به خود می‌گیرد که کمتر از جلا می‌افتد. در فرایند ریخته‌گری، حتی یک مس داری آرسنیک نسبتاً پایین، تمرکز سطحی ذرات سطحی ذرات فلز آرسنیک موجود در آلیاژ را نمایش می‌دهد. در مورد مس‌های آرسنیک‌دار که دارای حدود ۲۰_۱۵ درصد آرسنیک هستند، در فرایند ذوب و ریخته‌گری مقدار آرسنیک موجود میل به ظاهر شدن در سطح فلز و در نهایت تبخیر شدن دارد. یعنی در واقع آرسنیک به شکل‌گیری یک پوسته سطحی نقره‌ای شکل در روی اشیاء ساخته شده از مسهای آرسنیک‌دار فشار می‌آورد. این روش در ساخت آئینه‌ها در مصر و در ساخت مجسمه‌ها در آناتولی در هزاره سوم پ.م مورد استفاده قرار گرفت (Moorey,1985:16)

شالو[۵] ترکیب سطحی خنجرهای بدست آمده از فلسطین را (متعلق به عصر مفرغ قدیم تا میانه ۲۳۰۰_۲۰۰۰ پ.م) با ترکیب درونی آنها مقایسه کرده است، تا نشان دهند که آرسنیک قابل ملاحظه‌ای سطح اشیاء ساخته شده از مسهای آرسنیک‌دار را آرایش کرده است مقدار آرسنیک در سطح این اشیاء به ۲۸ درصد و در درون آنها به ۶_۴/۵ درصد می‌رسید. این موضوع نشان می‌دهد حدود هزاره سوم پ.م فلزگران حداقل به طور آگاهانه، این خاصیت تمرکز سطحی ذرات فلز آرسنیک موجود در ترکیبات مس_ آرسنیک را می‌شناخته و مورد استفاده قرار داده‌اند تا یک سطح نقره‌ای بدست می‌آورند. احتمالاً این موضوع در حدود ۴۰۰۰ پ.م به خدمت گرفته شده است. (Moorey, 1994: 250) احتمالاً همین اثر نقره‌ای آرسنیک بر روی مسهای آرسنیک‌دار، یکی از راههای مهم شناخت آرسنیک برای انسان بوده است (Wartime,1973: 881) اثر تمرکز ذرات فلز آرسنیک موجود در ترکیب مس‌های آرسنیک‌دار، بدینصورت در سطح شیء فلزی شکل می‌گیرد که به هنگام ذوب مس در درجه حرارت بالای ۱۰۰۰درجه سانتیگراد بالطبع ذرات آرسنیک موجود در ترکیب که دارای نقطه ذوب پایین‌تری (۸۳۰ درجه سانتیگراد) هستند نیز ذوب می‌شوند. در هنگام ریخته‌گری در قالب و در فرایند خنک شدن ترکیب، با پایین آمدن و کم شدن حرارت ترکیب قالب‌گیری شده، هر وقت درجه حرات به حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد پایین بیاید آرسنیک فوراً تبخیر شده و بصورت گازهای سمی خطرناک فرار می‌کند. البته سرعت این فرایند و خنک شدن شی قالب‌گیری شده بسیار سریع است، تاجائیکه ذرات آرسنیکی که در درون شیء فلزی قرار دارند تا بخواهند در این لحظه در آن درجه حرارت از درون شیء بیرون بروند، در سطح شیء که درجه حرارت آن از این میزان بسیار کمتر شده است، منجمد می‌شوند و یک ظاهر نقره‌ای شکل به شیء فلزی می‌بخشند. این فرایند به هیچ وجه در کنترل فلزگران باستان نبوده است و اساساً از چگونگی آن و حتی از وجود آرسنیک در این ترکیب که موجب این آرایش سطحی می‌شده است، آگاهی نداشته‌اند. چه بسا در این هنگام گازهای سمی و مهلک آرسنیک مشکلات فراوانی را برای فلزگران بوجود می‌آورده است با وجود این به سبب اثر تزیینی که در این فرایند به دست می‌آمده است، از این مواد

معدنی برای ساخت اشیایی مانند آئینه‌ها که در قالب‌های باز ساخته می‌شده‌اند و گازهای آرسنیک راحت‌تر به پوسته سطحی آنها نفوذ می‌کرده است، استفاده کرده‌اند.

روش‌های ساخت ترکیبات مس_آرسنیک

برای ترکیبات فلزی (آلیاژهای فلزی) تعارف زیادی شده است، جمله آلیاژها جامدات فلزی با ترکیبات پیچیده هستند که در نتیجه انجماد مخلوط مذاب دو یا چند فلز و شبه فلزات بدست می‌آیند. آلیاژها ممکن است دوتایی، سه تایی و غیره باشند (پلوخین، ۱۳۶۹: ۷۹ _ ۷۸) یا به گفته آقای اخوان نیاکی، اجسامی را آلیاژ می‌نامند که از ترکیب دو یا چند نوع از عناصر شیمیایی حاصل شده و دارای مشخصات اساسی حالت فلزی باشد. مانند دارا بودن قابلیت هدایت الکتریکی مناسب (اخوان نیاکی،۱۳۴۸: ۴۰) و یا در یک تعریف ساده‌تر، یک آلیاژ نتیجه ترکیب نمودن بصورت عمدی یا سهوی دو فلز یا بیشتر از طریق حرارت دادن است که به روش‌های مختلفی انجام می‌گیرد. (Moorey, 1985: 11) علیرغم اینکه هنوز هیچگونه مدرک مطمئنی در مورد تهیه آلیاژها یا ترکیبات مس_ آرسنیک به دست نیامده است، با وجود این روشهای مختلفی را که می‌توانسته در تهیه این ترکیبات به کار رفته باشد، می‌توان در پنج روش مورد بررسی قرار داد:

۱- از طریق ذوب همزمان ترکیب فلز آرسنیک و فلز مس که قبلاً عمل آوری شده‌اند.

۲- احیاء (تصفیه سنگهای معدنی از ناخالصی‌های غیر فلزی) ذوب همزمان اکسیدهای مس و سنگهای معدنی آرسنیک

۳- افزودن کانیهای معدنی حاوی آرسنیک به مس مذاب

۴- احیاء همزمان و همراه هم ترکیب مس مذاب و سنگهای معدنی سولفورهای مس آرسنیکی

۵- احیاء و ذوب همزمان سنگهای معدنی سولفوری مس آرسنیک‌دار (از قبیل انارژیت و متانتیت) و سنگهای اکسیدی مس بصورت ناخودآگاه و بدون اینکه از ترکیب مواد معدنی مورد استفاده، آگاهی داشته باشند. یعنی از طریق احیاء و ذوب سنگهای معدنی مس حاوی آرسنیک، بدون اینکه هیچ گونه شناختی نسبت به آرسنیک داشته باشند.

قبل از شروع به بررسی این روشها لازم و به یادآوری است که در دوره مورد نظر ما، بحث مواد معدنی اکسیدی یا سولفوری یا مواد معدنی مس آرسنیک‌دار، ناشناخته است و فلزگران این دوره از این مفاهیم و چگونگی ترکیبات آنها آگاهی و شناخت نداشتند. هدف ما شرایطی است که طبیعت بطور ناخواسته برای آنها فراهم نموده بود، هنگامی که صحبت از مواد معدنی اکسیدی می‌شود، یعنی منابع معدنی که در لایه‌های سطحی قشر زمین و به آسانی در دسترس فلزگران دوره باستان بود و یا هنگامی که صحبت از ترکیب مواد معدنی سولفور و اکسیدی می‌شود، یعنی ترکیب طبیعی مواد معدنی سولفوری و اکسیدی مس که در بیشتر نواحی در کنار هم قرار دارند. به قول

توماس رید، فلزگران دوره باستانی هیچ روش یا وسیله‌ای نداشته‌اند تا مشخص کنند که چه عناصر فلزی در داخل تولیداتشان (که از سنگ‌های معدنی ترکیبی شکل گرفته بود) وجود دارد، برای آنها هیچ تصور روشنی از طبیعت یک عنصر وجود نداشت. فلزگران دوره باستان بطور ناآگاهانه و در فقدان دانش صحیحی از ترکیب مواد معدنی خامشان و نقشی را که به وسیله عوامل متنوع در عکس‌العملهای مختلف بازی می‌شد، کار می‌کردند (Read, 1934: 385) اینطور که معلوم می‌شود در عهد باستان تا قرن ۱۶ میلادی که پاراسلز[۶] سوئیسی، آرسنیک را بعنوان یک فلز شناخت، پیشینیان بدون اینکه آن را بشناسند، از کانی‌های آن استفاده می‌کردند و حتی در زبان‌های یونانی و لاتین نامی برای این فلز نگذاشته بودند. در ایران نام زرنیخ را به سولفورهای آرسنیک داده‌اند.

رازی دانشمند ایرانی، فلز آرسنیک را بوسیله فعل و انفعالات شیمیایی بدست آورده و به آن نام جوهر زرنیخ داده بود ولی آن را جزو فلزات به حساب نیاورده است (زاوش، ۱۳۷۵: ۳۴۶_۳۴۵) در بین‌النهرین به هنگامی که ترکیبات مس_ آرسنیک، فلز اصلی و عمده مورد استفاده فلزگران بود، متون بدست آمده از اور متعلق به دوره I سلسله‌های اولیه (۳۰۰۰_۲۷۵۰ پ.م) برای اولین بار بین مفرغهای قلعی (ساخته شده از ترکیب عمدی مس و قلع) و اشیاء مسی، تمایز قایل شده‌اند و قلع فلزی (AN-NA) برای اولین بار از طریق متون بدست آمده از فارا[۷] از دوره II وIII سلسله‌های اولیه (۲۷۵۰-۲۳۵۰ پ.م) معرفی می‌شود. (Potts,1994: 153) متون بین-النهرین که از تلو[۸] به دست آمده و متعلق به دوره III سلسله‌های اولیه می‌باشد برای نخستین بار مدارکی در مورد تناسبات مس و قلع در تهیه آلیاژها بدست می‌دهد. این مدارک از طریق مطالعات آزمایشگاهی تایید شده‌اند، از طرف دیگر قطعاتی از قلع چه بصورت شمش و چه بصورت اشیاء تزئین نیز بدست آمده است (Moorey,1994: 252,301) این در حالی است که هیچ مدرس آنالیزی وجود ندارد که نشان دهد آرسنیک به عنوان یک فلز در دوره باستان در بین-النهرین مورد استفاده قرار گرفته است.

در دوره سومری و آکادی هیچ لغت قابل اعتمادی وجود ندارد که به معرفی آرسنیک پرداخته باشد. تا جایی که مدارک در دسترس نشان می‌دهند، به نظر نمی‌رسد که بعنوان یک عنصر فلزی مستقلی تولید شده باشد و همچنین به نظر نمی‌رسد که در این دوره بصورت یک فلز خالص شناخته شده باشد، لیکن در دوره‌های متأخرتر سولفیدهای رنگارنگ آرسنیک بعنوان مواد رنگی در دوره آشور جدید مورد استفاده قرار گرفته است. (Moorey, 1985: 4). در همه دوره-ها و در همه محوطه‌ها مشکل است تا تشخیص بدهیم که آیا آرسنیک در یک مرحله اولیه از طریق اضافه کردن یک کانسار غنی حاوی آرسنیک به مس، به ترکیب مسهای آرسنیک‌دار وارد شده است، یا اینکه آیا آرسنیک آن جمع-آوری شده است. (Moorey,1994:251) اصولاً طبیعت آرسنیک به صورتی است که نمی‌توان آنرا به آسانی بصورت فلز درآورد، زیرا حرارت مورد

نیز قبل از اینکه به نقطه ذوب آرسنیک برسد، موجب تبخیر آن می‌شود و برای ذوب آن باید شرایط خاصی را فراهم نمود که چگونگی کشف این شرایط تا قرن۱۶ میلادی بدست نیامده است، بی‌سبب نیست که کیمیاگران قدیمی، زرنیخ را یکی از ارواح می‌دانستند. بنابراین تهیه آرسنیک از سنگهای معدنی آن به صورت فلزی جهت ترکیب با مس، در دوره مورد نظر ما (اواخر هزاره چهارم تا اوایل هزاره دوم پ.م) اصلاً امکان نداشته است. روشهای دوم و سوم نیز هر کدام مستلزم شناخت کیفیت، طبیعت و تأثیرات مواد معدنی آرسنیک است و بالطبع آن حداقل در دوره‌های متأخرتر قبل از میلاد می‌بایستی مدارکی در مورد تولید فلزی آرسنیک تحت شرایط شناخت مواد معدنی آن، بدست می‌آمد. این در حالی است همانطوری که پیشتر نیز اشاره شد، تاکنون هیچ گونه مدرکی در این زمینه بدست نیامده است، به علاوه پراکندگی و گستردگی استفاده از ترکیبات مس_ آرسنیک در این دوره به حدی زیاد است که از دره سند، ایران، بین‌النهرین، قفقاز، آناطولی، فلسطین تا سیکلادها و کرت را در بر می‌گیرد و با این وجود نمی‌توان پذیرفت که کانسارهای آرسنیک در چنین سطح گسترده‌ای مورد استفاده واقع شده است و لیکن هیچ گونه مدرکی تاکنون بدست نیامده است. روش چهارم نیز مستلزم تشخیص مواد معدنی سولفوری مس از مواد معدنی اکسیدی آن است، به علاوه در این روش می‌بایستی فقط مواد معدنی از سولفورهای مس را جمع‌آوری نمود که حاوی آرسنیک باشد، که این موضوع خود محتاج سطح آگاهی و شناخت بسیار بالاتری است که در این دوره این شناخت هنوز بدست نیامده است. برای شناخت بهتر روش تهیه ترکیبات مس_ آرسنیک مورد مطالعه، بایستی دامنه بحث را بازتر نمود. به طور کلی سیر تحول رسدن به تولید عمدی یک ترکیب مطلوب از فلزات را در دوره باستان می‌توان در سه مرحله مورد مطالعه قرار داد.

۱- مرحله نخست سنگهای معدنی که بطور طبیعی ترکیبی از دو یا چند فلز بودند، استفاده می‌شد.

۲- مرحله بعدی سنگهای معدنی مختلفی (مربوط به فلزات مختلف مانند مس، طلا، قلع و...) که بطور جداگانه در طبیعت وجود داست، به طور عمدی با هم ترکیب و سپس احیاء و ذوب می‌شدند.

۳- مرحله نهایی و پیشرفته با پیشرفت زمان بهترین نتایج را از طریق تولید فلزات مجزا (مانند شمش فلزاتی از قبیل مس، روی، نقره و....) و سپس ترکیب آنها از طریق ذوب مجدد آنها، بدست می‌آوردند (Read, 1934: 385) البته در مورد ترکیبات عمدی و مصنوعی مس در مرحله دوم این فرایند می‌توانستند عنصر ترکیبی مورد نظر را بصورت ماده معدنی به مس مذاب اضافه نمایند (مثلاً سنگ معدنی را به مس مذاب اضافه می‌کردند) می‌توانیم این فرایند را در مورد ترکیبات مس_ قلع در یک منطقه خاص و در یک دوره زمانی معین به راحتی مورد مطالعه قرار دهیم.

زمین‌شناسان روسی بررسی‌های دقیقی در مورد منابع قلع افغانستان انجام داده‌اند. در ناحیه

معدنی مس‌گران که در جنوب غربی هرات واقع است قلع در حدود ۵۰۰ متری شمال معادن مس دیده می‌شود. بر اساس مدارک مکشوفه در این منطقه در ادوار گذشته در معادن مس کار شده است همچنین در نزدیک دره سرخ[۹] شن‌های حاوی قلع وجود دارد که از طریق خاک شویی به راحتی کار شده و بهره‌برداری می‌شوند. در این منطقه نیز قلع در مجاورت با معادن مس بصورت آثار سبز رنگی در سراسر منطقه نمایان است. از طرف دیگر برخی از سنگ‌های معدنی مس این نواحی که مورد آزمایش قرار گرفته‌اند، حاوی مقادیر قلع تاحدود ۶ درصد هستند. (Cleuaziiu,1982:15_16)

براساس مطالعات انجام گرفته می‌توان گفت مفرغ‌های قلعی اولیه از طریق عملیات احیاء و ذوب سنگ‌های معدنی مس قلع‌دار (یا سنگ‌های معدنی طبیعتاً ترکیبی مس_ قلع) ساخته شده است به علت اینکه هم کانسارهای مس حاوی قلع در منطقه خاورمیانه وجود دارد، و هم در برخی نواحی همانطوریکه اشاره شد، در کنار ذخایر معدنی مس مواد معدنی قلع نیز وجود دارد.

در مرحله بعدی سنگ‌های معدنی قلع را بطور عمدی با کانی‌های معدنی مس ترکیب می‌کردند و سپس به احیاء و ذوب آنها می‌پرداختند و در بیشتر موارد نتیجه کار با این نوع ترکیب، تهیه یک فلز خوب بود (Read, 1934: 385) البته در مراحل اولیه هدف از تهیه این ترکیبات یا اضافه نمودن مواد معدنی قلع به مس، بیشتر بخاطر سهل نمودن مراحل ریخته‌گری و احیاء و ذوب بود. ترکیب عمدی مواد معدنی مس و قلع قبل از احیاء و ذوب، محصولاتی با درصدهای متغیر قلع بدست می‌دهد، بعلاوه احیاء توام مواد معدنی مس و قلع بدین طریق در مقیاس وسیع، به احتمال زیاد در دوره باستان وجود نداشته است، بخاطر اینکه در این نوع عملیات می‌بایستی سنگ‌های معدنی قلع به محل منابع معدنی مس حمل و نقل شود. (Maddin, 1977: 38_41) هم کارلس و هم ورتایم، اضافه نمودن سنگ معدنی اکسید قلع (کاسیتریت) را به مس مذاب شایع‌ترین روش تولید مفرغ در دوره‌های اولیه می‌دانند. اما در این روش تنها ممکن است مفرغ‌های با غلظت پایین را تولید نموده باشند و احتمالاً بصورت یک روش عمومی درنیامده است و این روش بیشتر در نواحی نزدیک به منبع کاسیتریت استفاده شده است (Moorey,1994:252) بعلاوه اضافه نمودن اکسید قلع به مس مذاب (به استثناء حدود یک درصد) موجب تولید محول مفرغی خوبی نمی‌شود (Maddin,1977: 38_41) در نهایت در دوره‌های متأخرتر در حدود ربع دوم هزاره سوم پ.م متون کهن بین‌النهرین به بیان واردات قلع در شکل شمش و ارائه فرمول‌های تهیه ترکیبات مس_ قلع از فلزات مس و قلع می‌پردازند. البته در این سیر پیشرفت، بایستی طبیعت فلز قلع را در نظر داشت. این فلز علاوه بر اینکه نقطه ذوب پایینی دارد (۲۳۲ درجه سانتیگراد)، احیاء و ذوب اکسیدهای آن با زغال چوب به سهولت امکان‌پذیر است و هیچگونه مشکلی را برای فلزگران بوجود نمی‌آورد. (Maddin, 1977: 39) با وجود اینکه منابع معدنی آرسنیک در جنوب غربی آسیا،

بسیار بیشتر از مواد معدنی قلع می‌باشد، تاکنون هیچگونه مدرکی دال بر تولید فلز آرسنیک یا شناخت آن بعنوان یک عنصر فلزی که قابلیت ترکیب شده با مس را دارد و یا تهیه مواد معدنی آن بخاطر محتوای آرسنیک آن بدست نیامده است: بنابراین مشخص می‌شود که فلزگران عصر مفرغ به مرحله نهایی و مطلوب در تهیه ترکیبات مس_ آرسنیک نرسیده بودند، بعلاوه بنابر شواهد موجود بنظر نمی‌رسد که مواد معدنی آرسنیک را برای ترکیب نمودن با مس در هر شکلی جمع-آوری نموده باشند، بعلت اینکه تاکنون مدرکی دال بر این موضوع بدست نیامده است از سوی دیگر هیچگونه مدرکی که دال بر وجود هرگونه آگاهی نسبت به مواد معدنی آرسنیک بعنوان یک عنصر فلزی باشد، کشف نشده است. افزون بر این بنظر می‌رسد که حجم زیاد منابع معدنی مس-های آرسنیک‌دار در طبیعت منطقه جنوب غربی آسیا، نیز به صورت یک فاکتور مانع هرگونه پیشرفتی در این زمینه شده است بنابراین در بررسی روش‌های تهیه ترکیبات مس‌های آرسنیک‌دار بر اساس مدارک در دسترس، احتمالی‌ترین روش مورد استفاده فلزگران عصر مفرغ، روش پنجم می‌باشد. یعنی در واقع مس-های آرسنیک‌دار از طریق مورد استفاده قراردادن مواد معدنی طبیعتاً ترکیبی مس_ آرسنیک، تهیه شده است.

استفاده از کانیهای مس‌های آرسنیک‌دار طبیعی، نتیجه منطقی گسترش و پیشرفت در زمینه استفاده از کانی‌های معدنی مس است. به گفته تئودور ورتایم، فرایند احیاء و ذوب سنگهای معدنی در دوره‌های گذشته در بیشتر موارد به خاطر اینکه سنگهای معدنی فلزات مختلفی مانند مس، قلع، آرسنیک، آهن و.... در مجاورت هم بودند و یا اینکه برخی از سنگهای معدنی دارای عناصر فلزی مختلفی بودند، بصورت یک عمل در احیاء سنگهای معدنی دارای چند فلز در مجاور هم شروع شد که در این شرایط یکی بصورت مواد کمک ذوب، فرایند ذوب فلز دیگری را سهل می‌نمود، یعنی در واقع در بیشتر مواقع فرایند احیاء و ذوب مواد معدنی بصورت یک عمل در احیاء و ذوب سنگهای معدنی دارای یک عنصر فلزی منفرد نبود، به این علت که مواد معدنی موجود در طبیعت اکثراً حاوی چند نوع فلز هستند و فلزگران دوره باستان قادر به تشخیص یک ماده معدنی مشخص حاوی یک نوع عنصر فلزی نبودند و تنها آنچه را که در دسترس بود مورد استفاده قرار می‌دادند. برای فلزگران قدیمی که قبلاً نسبت به فلزات خالص موجود در طبیعت، آگاهی یافته بودند.

واژه‌های فلز و ناخالصی در اوایل مفهومی نداشتند، به همین علت است که احیاء و ذوب مس در منطقه جنوب غربی آسیا با ظهور گسترده ناخالص‌هایی از قبیل آرسنیک، آنتیموان، نیکل و بیسموت در تولیدات مس، آشکار شده است. البته همین ناخالصی‌ها بصورت ناخواسته موجب ثمربخش شدن مراحل مختلف استخراج، احیاء و ذوب و ریخته‌گری اشیاء مسی می‌شد. آرسنیک برخلاف قلع بورت یک ترکیب شیمیایی با مس وجود دارد و بطور طبیعی در سنگهای سولفیدی مس ظاهر می‌شود. بنظر می‌رسد که آرسنیک

ثابت‌ترین ناخالصی همراه مس، قبل از استفاده از قلع بصورت عمدی بعنوان یک عنصر ترکیبی با مس، بوده است. مقدار آرسنیک در مس‌های آرسنیک‌دار از کمتر از یک درصد تا حدود ۴_۳ درصد و گاهگاهی حتی حدود ۱۲_۱۰ درصد می‌رسد. (Wartime, 1973: 880-882) دلیل اینکه آرسنیک بصورت ثابت‌ترین ناخالصی بهمراه مس، قبل از ظهور مفرغ (ترکیب مصنوعی مس و قلع) در همه جا ظاهر شده است، بخاطر این است که اولاً اکثر سنگهای معدنی مس دارای ناخالصی‌هایی از قبیل آرسنیک، قلع، روی نیکل و آنتیموان هستند، یعنی مس در دوره‌های اولیه با خواص متفاوت ناخواسته‌ای تولید می‌شده است (رضوی‌زاده، ۱۳۶۸: ۱) ثانیاً همانطوری که پیشتر نیز اشاره شد برخی از مواد معدنی سولفوری مس مانند انارژیت، حاوی مقادیر مهمی از آرسنیک هستند به طوری که مثلاً مقدار آرسنیک سنگهای معدنی انارژیت به ۱۹٪ می‌رسد (قربانی،۱۳۷۴: ۶۴) علاوه بر این در نواحی زیادی، منابع طبیعی آرسنیک در میان ذخایر مس یا در مجاور آنها شکل می‌گیرند، بعنوان مثال آرسنیک بیشتر به صورت آرسنوپیریت[10] در میان ذخایر مس وجود دارد (Wartime,1973: 882) با توسعه و افزایش عمق‌های معدن‌کاری سنگهای معدنی مس فلزگران دریافتند که این سنگهای معدنی مشخص (بیشتر سولفیدی و حاوی مقادیری آرسنیک) باعث تولید فلزاتی می‌شد که در فرایند ریخته‌گری خلل و فرج کمتری برجای می‌گذارد و دارای کیفیت سختی بهتری بود (Moorey, 1982: 87) در واقع انتخاب این ترکیب تنها بخاطر ارائه کیفیت بهتر نبوده است بلکه بیشتر بدلیل این است که اکثریت غریب به اتفاق معادن مس خاورمیانه با آرسنیک همراه است. (مجید زاده،۱۳۶۴:، ۲۰۲) مدارکی که در این زمینه در سراسر خاورمیانه در حال افزایش است نشان می‌دهد که حجم آرسنیک داخل ترکیبات مس‌های آرسنیک‌دار به احتمال زیاد بدین علت است که آرسنیک همراه سنگ‌های معدنی مس وجود داشته است به طوری که در شرایط احیاء و ذوب این سنگ‌های معدنی مس، موجودی آرسنیک داخل آنها ترکیبات طبیعی از مس و آرسنیک از خود برجای می‌گذاشت که ارزش آن در دوره باستان از طریق مشاهدات و تجارب در ریخته‌گری مس مشخص شد آنالیزهای شیمیایی نشان می‌دهد که مس‌های دارای آرسنیک بالا، ممکن است بدون هیچ توجهی به خواص آرسنیک، تهیه شده باشد، یعنی هیچ گونه کنترلی یا انتخابی در مورد آرسنیک نبود تا از این طریق خواص مورد نظرشان را با انتخاب تناسبات مناسب مس و آرسنیک بدست آورند بطور کلی علاوه بر حجم زیاد مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار منطقه خاورمیانه که نشان دهنده وجود زمینه لازم برای استفاده از مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار منطقه خاورمیانه که نشان دهنده وجود زمینه لازم برای استفاده از مواد معدنی به صورت طبیعی ترکیب مس_آرسنیک است، آنالیزهای متعدد اشیاء ساخته شده از ترکیبات مس آرسنیک نشان می‌دهد که از لحاظ میزان تناسب درصدهای آرسنیکی موجودی در این اشیاء به طور وسیعی

متغیر هستند. (Moorey, 1985:, 4,16) این قبیل نتایج علاوه بر اینکه نشان می‌دهد که موجودی آرسنیک داخل این اشیاء کنترل نمی‌شده است نشان دهنده استفاده از منابع معدنی مس‌های حاوی مقادیر بسیار متغیر و متنوع آرسنیک نیز است.

تاکنون هیچ ارتباط روشنی بین سبک اشیاء ساخته شده از ترکیب مس_ آرسنیک و میزان مواد ترکیبی مس_ آرسنیک به دست نیامده است، بر عکس در مورد مفرغ قلعی در مرحله تکامل مفرغ‌کاری مشاهده می‌شود که برای اشیاء عمومی و تزئینی از مقادیر قلع کمتری و برای افزارهای برنده و سلاحه از مقادیر قلع بیشتری برای ترکیب با مس استفاده شده است (Moorey, 1994: 251) در مورد ترکیبات مس آرسنیک هیچگونه سیر تکاملی از لحاظ میزان موجودی آرسنیک در این ترکیبات از اولین مراحل استفاده از مس‌های آرسنیک‌دار تا مراحل متأخر استفاده از آنها دیده نمی‌شود که نشان دهد در این جریان تحولی، فلزگران بالاخره مقادیر متناسب و استانداردی را برای ساخت اشیاء مشخص بکار برده‌اند. (Moorey, 1982:97) بر اساس مطالعات انجام گرفته مشخص شده که مفرغ کاران در نهایت از مقادیر حدود ۱۵_۱۰ درصدقلع جهت ساخت اشیاء فلزی مختلف برای ترکیب با مس استفاده نمودند. مطالعات زمین‌شناسی و داده‌های باستان‌شناسی نشان می‌دهد که ناحیه معدنی انارک یکی از نواحی مهم خاورمیانه است که نشان دهنده مراحل مختلف استفاده از مس طبیعی، مواد معدنی اکسیدی مس و مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار است. منطقه معدنی قدیمی انارک در ۲۰۰ کیلومتری شرقی، شمال شرقی اصفهان و حاشیه جنوبی دشت کویر قرار گرفته است. این منطقه دارای مواد معدنی فلزات متنوعی است مهم ترین مواد معدنی آن مس، سرب و طلا است که به وسیله معدن چیان قدیمی نیز استخراج می‌شده است (عرفانی،۱۳۵۳: ۲۳۹) در انارک و پیرامون آن مقادیر زیادی از کانی‌های مس، سرب روی و نیکل یافت می‌شود و تپه‌های سرباره فراوان است. در معدن تل مسی در انارک هنوز مس خالص طبیعی موجود است. در انارک به همراه سولفور مس، اکسید و کربنات مس نیز یافت می‌شود. در این محل در مجاورت معادن مس، رگه‌های سرب و نیکل نیز دیده می‌شود از طرف دیگر در نمونه-های مختلف آثار فلزی خاورمیانه مربوط به هزاره‌های چهارم و سوم پ.م وجود این دو فلز به مقدار اندک و بصورت ناخالصی به اثبات رسیده است (فرحان، ۱۳۵۰: ۶) آنالیزهای متعدد نشان می‌دهد که سنگهای معدنی ناحیه تل مسی_ انارک، با مقادیر مهمی از آرسنیک ترکیب شده‌اند سنگ‌های معدنی مس‌های بطور طبیعی آرسنیک-دار این ناحیه به طور گسترده‌ای در سرزمین ایران، در محوطه‌های تپه یحیی VA، دوره بانش ملیان، تپه گیان و احتمالاً تپه حصار و تپه سیلک استفاده شده است. با احتمال کمتر، این منابع همچنین در سرزمین پست جنوب غربی ایران در شوش I (اواخر دوره عبید و اوایل دوره اروک) و در سکونتگاه‌های دوره I سلسله‌های اولیه بین-النهرین استفاده شده است (Potts,1994:147) این آرسنیک موجود در مواد معدنی مس

ناحیه انارک باعث می‌شد تا مس‌های ریخته‌گری شده این ناحیه بصورت محصولات عالی درآیند زیرا آرسنیک همراه محلول فلزی بدست آمده از مواد معدنی مس، وجود داشت (Wertime, 1973: 881) مشاهده می‌شود که در یک ناحیه مانند انارک هم زمینه مناسب و هم شرایط لازم برای ظهور مراحل مختلف استفاده از مس خالص، سپس مواد اکسیدی مس و مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار وجود دارد.

یافته‌های باستان‌شناسی:

بر اساس مدارک در دسترس آغاز ساخت اشیاء فلزی حاوی ترکیبات مس_ آرسنیک، به اواسط هزاره چهارم پ.م می‌رسد و در سراسر هزاره سوم پ.م استفاده از این نوع ترکیبات گسترش فوق العاده‌ای می‌یابد و این روال تا اوایل هزاره دوم پ.م ادامه می‌یابد یعنی با وجود اینکه در مناطقی مانند جنوب غربی ایران و جنوب بین‌النهرین از نیمه اول هزاره سوم پ.م مدارک مطمئن و فراوانی دال بر استفاده از قلع و مفرغ‌های قلعی مشاهده می‌شود، با این حال ظهور مشخص فلزگری مفرغ‌های قلعی بصورت یک شکل منظم فلزکاری دشت شوشان، از دوره شوش VB (اواخر دوره اسین_ لارسا ۲۰۰۰_۱۶۰۰ پ.م) آشکار می‌شود (Potts,1994:153_155) و تا اوایل هزاره دوم پ.م. مس‌های آرسنیک‌دار شکل عمده فلزگری ایران و بین‌النهرین را تشکیل می‌دهند.

یافته‌های موجود نشان می‌دهند که در محوطه‌های باستانی بسیاری می‌توانیم سیر به مرحله‌ای تحولات فلزگری مس و ترکیبات آن را مورد مطالعه قرار دهیم بدین ترتیب که در این محل‌ها، اشیاء ساخته شده از ترکیبات مس_ آرسنیک، تقریباً در یک دوره زمانی بعد از استفاده از اشیاء ساخته شده از مس خالص طبیعی و سنگ‌های معدنی اکسیدی با درصد بالای مس، ظهور می‌کند و به همین منوال مفرغ‌های قلعی در یک مرحله زمانی بعد از استفاده از مس‌های آرسنیک‌دار، ظاهر می‌شوند متأسفانه در کشورمان مطالعات زیادی در مورد تحولات صنعت فلزگری مس در دوره باستان انجام نگرفته است بر روی مس‌های آرسنیک‌دار شوش مطالعات بیشتر انجام گرفته است.

کمترین درصدهای آرسنیک در دوره شوش (۴۰۰۰ پ.م) با میزان متوسط کمتری از یک درصد شروع می‌شود در دوره‌های II-IIIA شوش (اواخر دوره اروک تا دوره I سلسله‌های اولیه ۳۵۰۰_۲۷۵۰ پ.م) اشیاء فلزی با مقادیر بالاتر آرسنیک با حد متوسط ۳/۱۳ درصد ظاهر می‌شود. مس‌های آرسنیک‌دار هم دوره شوش، در سومر و آکد نیز هرچند که کمتر مستند شده‌اند یک شکل مشابه‌ای از مس‌های آرسنیک‌دار (بالای یک درصد آرسنیک) را با تنها آثاری از قلع نشان می‌دهند. در دوره‌های IVAI تا IVB (همزمان دوره III سلسله‌های اولیه و دوره آکاد ۲۶۰۰_۲۱۰۰ پ.م) مس‌های آرسنیک‌دار آنالیز شده دارای مقادیر آرسنیک در حدود ۳_۱ درصد می‌باشد و در دوره شوش (از دوره اور III تا دوره اسین_ لارسا ۲۱۰۰_۱۶۰۰ پ.م) مقادیر آرسنیک تا حد متوسط حدود یک درصد کاهش یافت

(Potts,1994:152) برتـود[11] و همکـارانش کـه برای موزه لوور آنالیزهایی بر روی اشیاء مکشـوفه از شـوش انجـام داده‌انـد، معتقدنـد کـه ترکیبـات عمدی مس_ آرسنیک در دوره شـوش C (اواخـر هزاره چهارم پ.م) ظاهر شده‌اند. بنا به نظـر آنـان اوایل دوره شوشB (اواخـر دوره اروک تـا دوره جمدت نصر ۳۵۰۰_۳۰۰۰ پ.م) بعنوان یک دوره انتقالی تعبیر شده اسـت و تهیـه ترکیبـات مـس_ آرسنیک در حـدود ۲۰۰۰ پ.م کـاهش مـی‌یابـد. (Moorey, 1985: 17)

تی موتی پـوتس در تشـریح مقـادیر آرسـنیک موجود در میان آنالیزهای اشیاء مکشـوفه از دوره‌های مختلف شوش به ترتیب ذیل آورده‌اند که:

در دوره شوش I موجودی آرسنیک آنالیزهایی که برروی مس‌های آرسـنیک‌دار ایـن دوره انجـام گرفته، قابل استناد به استفاده از سنگ‌های معـدنی ناحیه انـارک هسـتند، یعنـی بـه صـورت ترکیـب عمدی ساخته نشده‌اند.

آنالیزهـای انجـام گرفتـه بـر روی مـس‌هـای آرسـنیک‌دار دوره‌هـای شـوش II_IIIA نشـان دهنده‌ی دوره‌ای از تجربه است که مرحلـه انتقـال به تولید ترکیبات عمدی مس_ آرسـنیک را نشـان می‌دهد.

در دوره‌های IVAI_IVB شـوش تکنولـوژی ترکیب نمودن مس و آرسنیک بخوبی ایجاد شـده و با موفقیت کنترل می‌شده است.

در دوره شوش V با افـزایش زمینـه موجبـات استفاده از مفرغ‌های قلعی، مقادیر آرسنیک نمونـه‌های آنالیز شده کاهش یافت.

با وجود این نظریات، دلایلی وجـود دارد کـه نشان می‌دهد تهیه ترکیبات عمدی (ترکیب نمودن به طور عمدی و از روی آگاهی مواد معدنی مـس و آرسنیک به هر روش ممکن) مس و آرسنیک در شوش نه تنها کنترل نمی‌شـده اسـت، بلکـه هـیچ گونه آگاهی نسبت عنصر فلزی آرسنیک نداشـتند، زیرا اولاً مقدار آرسنیک اشیاء آنالیز شده خیلی بالا نیست (با حـد متوسـط حـداکثر ۳ درصـد)، ثانیـاً تناسب و درصدهای آرسنیک نمونه‌ها بسیار متنوع است، از طرف دیگر حجم میزان متوسـط نمونـه‌های آنالیز شده دوره‌هـای II_IIIA شـوش (۳/۱۳ درصد) بیشتر از میزان متوسـط نمونـه‌هـای آنـالیز شده دوره‌ی IV شـوش اسـت و اصـولاً از لحـاظ مقدار آرسـنیک هیچگونـه سیر تکـاملی مشـاهده نمـی‌شـود یعنـی مشخـص نیسـت کـه فلزگـران این دوره در نهایت یک میزان و معیـار مطلـوبی از آرسنیک را استفاده نموده‌اند و بالاخره ایـن کـه همانگونه که تیموتی پوتس خودشان نیز در ادامـه اشـاره نمـوده‌انـد (Potts,1994:152) هیچگونـه ارتباط و هماهنگی روشـنی میـان سبک اشـیاء و حجم آرسنیک داخل آنها، در شوش وجود نـدارد، زیرا آنطوریکه انتظار می‌رود اگـر آرسـنیک را بـه مواد معدنی مس برای افزایش کیفیت سختی آنهـا اضافه نموده باشند، مـی‌بایسـتی ایـن ارتبـاط بـین سبک اشیاء و مقدار آرسنیکی که برای تهیـه انـواع مختلف اشیاء بکار رفتـه، وجـود داشـته باشـد، و همان طوری که این ارتباط در میان مفرغـی قلعـی ظاهر شده است کمترین درصدهای آرسنیک اشیاء آنـالیز شـده شـوش، در دو دوره I و V شـوش مشاهده می‌شود. منو[12] و مالفوی[13] معتقدند که این

موضوع در ارتباط با تغییرات در منابع مورد استفاده مس از انارک (مورد استفاده در دوره I) به عمان (مورد استفاده در دوره‌های V,IVA2) است، موری احتمال می‌دهد که این موضوع در ارتباط با تغییرات در تکنولوژی فلزگری باشد تا تغییرات در منبع فلز (Moorey, 1994: 251) بنظر می‌رسد که در حدود ربع دوم هزار سوم پ.م یک تغییری در الگوی بهره‌برداری از منابع مس در دشت شوشان و سومر به وقوع پیوسته است.

براساس مطالعات تجزیه عنصری مشخص شده است که اشیاء بدست آمده از دوره‌های V_IVA2 شوش (که قدیمی‌ترین این اشیاء به دوره IIIB سلسله‌های اولیه حدود ۲۵۰۰_۲۳۵۰ پ.م تاریخ‌گذاری شده است) از سنگ‌های معدنی ایران بدست نیامده‌اند، بلکه منبع آنها مواد معدنی موجود در عمان است که با مقادیر بالای آهن و نیکل مشخص شده‌اند، همین الگو در میان اشیاء هم دوره آنالیز شده بدست آمده از سومر نیز تصدیق شده است که از سومر حداقل دوره II سلسله‌های اولیه (۲۷۵۰_۲۶۰۰ پ.م) تا حدود اوایل دوره III سلسله‌های اولیه (۲۶۰۰_۲۳۵۰ پ.م) استفاده از منابع معدنی عمان در جنوب خلیج فارس رایج بوده است. (Potts,1994:148) افزون بر نتایج حاصل از این مطالعات تجزیه عنصری که نشان دهنده تغییرات در منابع معدنی مورد استفاده در جهت ساخت مس‌های آرسنیک‌دار است، مدارک دیگری نیز در این زمینه وجود دارد که نشان می‌دهد از اوایل هزاره سوم پ.م در شوش و بین‌النهرین فعالیت‌های زیادی برای بدست آوردن منابع معدنی مس و قلع انجام گرفته است مثلاً متون کهن بین‌النهرین از اوایل هزاره سوم پ.م به بعد اشارات فراوانی به واردات منابع معدنی مانند مس و قلع از نواحی مختلفی مانند ملوخ، مکن، دیلمون، آراتا و شرق بین‌النهرین می‌کند، از سوی دیگر مطالعه سیر تکاملی تولید مفرغ‌های قلعی در این نواحی دال بر استفاده از منابع جدید و کاهش استفاده از منابع معدنی مس‌های آرسنیک‌دار است.

گوی تپه در غرب دریاچه ارومیه یکی از محوطه‌های باستانی مهمی می‌باشد که علاوه بر ارائه سیر تحولی مراحل مختلف فلزگری مس و ترکیبات آن، خوشبختانه ارتباطات فرهنگی خوبی با داده‌های بدست آمده از نواحی قفقاز و جمهوری آذربائیجان دارد. طبقه M گوی تپه توسط حفار آن (T.burton brown) به هزاره چهارم پ.م (۳۲۰۰ پ.م.) تاریخ‌گذاری شده است دکتر وس[۱۴] اشیاء فلزی گوی تپه را مطالعه نموده است. (خانوف، ۱۳۵۱: ۳۴) در طبقه M اشیاء ساخته شده از مس خالص طبیعی رایج بود، بعد از یک دوره در طبقه K آرسنیک در یک اندازه کاملاً بالایی ظهور می‌کند در طبقه D گوی تپه با تاریخ اوایل هزاره دوم پ.م. مفرغ‌های قلعی بسیار خوبی بدست آمده است که در حدود بیشتر از ۱۰ درصد قلع دارند. طبقه K گوی تپه همزمان با طبقه II گول تپه[۱۵] در جمهوری آذربایجان است که با استفاده از آزمایش کربن ۱۴ در حدود ۹۰+۲۹۲۰ پ.م تاریخ‌گذاری شده است. آنالیزهای سیستماتیک اشیاء فلزی طبقات مسکونی روی هم قرار گرفته شده گول تپه (I_Iv) به طور مشخصی

مراحل مشخص گذر از مس در طبقه به سوی مس‌های آرسنیک‌دار در طبقات II_III و سپس در نهایت به سمت مفرغ‌های قلعی را در طبقات III_Iv نشان می‌دهد در گول تپه قالبها و بقایای کارهای صنعتی، عمل‌آوری محلی تولیدات فلزی را نشان می‌دهد. قدمت طبقات چهارگانه این تپه از اواخر هزاره چهارم تا اوایل هزاره سوم پ.م. است (Moorey,1969: 134)در طبقه II گول تپه مس‌های آرسنیک‌دار با میزان ۶ درصد آرسنیک بدست آمده است. میزان آرسنیک بر روی قالبهای ریخته‌گری مکشوفه از این محل به ۱۰ درصد می‌رسد. (خانوف، ۱۳۵۱: ۳۶_۳۵)مطالعات آنالیزی و متالوگرافیکی مفصلی بر روی اشیاء فلزی مکشوفه از طبقات IVC_A تپه یحیی انجام گرفته است. این طبقات استقراری مربوط به اواخر هزاره چهارم و سراسر هزاره سوم پ.م می‌باشند تیله کوت[16] بر روی مس‌های آرسنیک‌دار این محوطه مطالعه نموده است. اشیایی که از این دوره تپه یحیی بدست آمده، اکثراً مس‌های آرسنیک‌دار هستند در این مکان از اواسط تا اواخر هزاره سوم پ.م مفرغ‌های قلعی نادری بدست آمده است که دارای میزان قلع پایینی هستند. از طبقه IVC (۳۲۰۰_۲۹۰۰ پ.م) ۲۰ شی فلزی بدست آمده است. از طبقه IVB (۲۸۰۰_۲۴۰۰ پ.م) ۶۵ شی فلزی کشف شده است بیشترین درصد ترکیبات مس‌های آرسنیک‌دار از این طبقه بدست آمده است. از طبقه IVA (۲۴۰۰_۱۸۰۰ پ.م)۴۵ شی فلزی بدست آمده روند روبه رشد استفاده از ترکیبات مس‌های آرسنیک‌دار در این دوره کاهش می‌یابند. هسکل[17] و کارلوفسکی[18] معتقدند که ناحیه تل مسی انارک منبع اصلی فلزات استفاده شده در این دوره تپه یحیی بوده است. صنعت فلزگری شهداد نیز از مس و مس‌های آرسنیک‌دار شکل گرفته است. قدیمی‌ترین قبور مشکوفه از شهداد که احتمالاً متعلق به اواخر هزاره چهارم پ.م. یا بلافاصله بعد از این تاریخ هستند، اشیاء فلزی نسبتاً کهن را در بر می‌گیرند که عمدتاً از مس بعلاوه چند ظرف سربی هستند. یک سری دیگر از قبور که اشیاء داخلشان شباهتهای نزدیکی با فرهنگ مادی یحیی IVA و دوره کفتری در فارس دارند، در برگیرنده دوره زمانی حدود ۲۲۰۰ پ.م به طرف هزاره دوم پ.م هستند اشیاء آنالیز شده این دوره گواه وجود صنعت مس‌های آرسنیک‌دار با مقادیر آرسنیک در حدود ۵_۴ درصد می‌باشد. در تپه حصار دامغان نیز صنعت مس‌های آرسنیک‌دار بهمراه گسترش در تنوع اشکال و تکنیکهای فلزگری، بعد از پایان حصار II ظهور می‌کند (Moorey, 1982: 85_91)

در سال ۱۳۷۸ در جریان مطالعاتی که در مورد فلزگری کهن تپه سگزآباد در دشت قزوین انجام گرفت، تعداد هفت نمونه فلزی که در جریان کاوش‌های باستان‌شناسی از لایه‌های استقراری V و VI (متعلق به اواخر عصر مفرغ و اوایل هزاره دوم پ.م) این محوطه بدست آمده است در آزمایشگاه واندوگرافی سازمان انرژی اتمی ایران به روش پیکسی مورد تجزیه عنصری قرار گرفت. نتایج تجزیه عنصری این نمونه‌ها نشان می‌دهد که از سنگ‌های اکسیدی مس ساخته شده‌اند و سنگ‌های معدنی مس نسبتاً خالص برای تهیه این اشیاء مورد استفاده قرار گرفته است که حاوی

مقادیر کمی از آرسنیک، قلع و بعضاً تیتانیوم هستند. دو نمونه از این اشیاء که متعلق به لایه V معماری بود هیچگونه اثری از آرسنیک نداشتند ولی در میان پنج نمونه مابقی که متعلقب به لایه VI معماری بودند سه نمونه از آنها حاوی مقادیر کمی از آرسنیک (حدود۱ درصد) بود که این موضوع احتمالاً در ارتباط با تغییرات در منابع مورد استفاده هستند و جهت نتیجه‌گیری بهتر می‌بایستی نمونه‌های بیشتری مورد مطالعه قرار گیرد. (مظاهری، ۱۳۷۸: ۱۳۱و۱۱۰)

پایان عمر مس‌های آرسنیک‌دار:

بر اساس مطالعاتی که در این زمینه انجام گرفته است، با وجود اینکه مراحل مختلف احیاء و ذوب و ریخته‌گری مس‌های آرسنیک‌دار خیلی راحت‌تر از مس‌های تقریباً خالص انجام می‌گرفته و مس‌های آرسنیک‌دار خواص بهتری نسبت به مس‌های تقریباً خالص داشتند تا جایی که در بیشتر موارد می‌توان از لحاظ تکنیکی و مکانیکی، مزیت‌های مس‌های آرسنیک‌دار را با مفرغ‌های قلعی مقایسه کرد، با این حال در نهایت از اوایل هزاره دوم پ.م به بعد مشاهده می‌شود که استفاده از ترکیب مس‌های آرسنیک‌دار در نعت فلزگری بطور تعجب‌آوری کاهش می‌یابد، بطوریکه از این دوره بعنوان یک مرحله تحولی در صنعت فلزگری نام برده می‌شود. از این دوره به بعد با کاهش استفاده از مس‌های آرسنیک‌دار، روند افزایش استفاده از مفرغ‌های قلعی آغاز می‌گردد، و مفرغ‌های قلعی جانشین اصلی مس‌های آرسنیک‌دار می‌شود. البته از اوایل هزاره دوم پ.م به بعد در صنعت فلزگری کهن با دو موضوع مواجه هستیم، اول اینکه در خیلی از محوطه‌های مهم و بزرگ این دوره مانند شوش و گوی‌تپه و منطقه بین‌النهرین، از اوایل هزاره دوم پ.م به بعد استفاده از مفرغ‌های قلعی اهمیت زیادی می‌یابد و صنعت فلزگری مفرغ‌کاری به تدریج جانشین صنعت فلزگری مس‌های آرسنیک‌دار می‌شود. دوماً در محوطه‌های دیگری از این دوره که شرایط استفاده از مفرغ‌های قلعی و منابع قلع هنوز به وجود نیامده است، استفاده از مس‌های آرسنیک‌دار تا ظهور عصر آهن (حدود ۱۵۰۰ ق.م) ادامه یافت مانند تپه سگزآباد همانطوریکه پیشتر اشاره شد (هر چند که نمونه‌های آنالیز شده متعلق به اوایل هزاره دوم پ.م این تپه محدود بود) نمونه‌های آنالیزشده این تپه نشان دهنده استفاده از منابع معدنی اکسیدی مس که بعضاً حاوی مقادیری آرسنیک بود، می‌باشد.

در زمینه مرحله تحولی استفاده از مفرغ‌های قلعی به جای مس‌های آرسنیک‌دار، ذکر دو نکته ضروری است، یکی اینکه الگوی پیشرفت در این زمینه از یک ناحیه نسبت به ناحیه دیگر، چه از لحاظ کیفی و چه از لحاظ کمی متفاوت می‌باشد، ثانیاً مدارک معتبری در این رابطه وجود دارد که نشان می‌دهد این تحول بطور عمدی و با آگاهی و همچنین به صورت تدریجی صورت گرفته است. در آناطولی در حدود ۳۰۰۰_۱۷۰۰ پ.م هم مس‌های آرسنیک‌دار و هم مفرغ‌های قلعی در اشکال مختلفی استفاده شده‌اند. مدارک در دسترس نشان می‌دهد که سنتهای کارگاهی در ارتباط با آنها، با وجود اینکه از هم جدا بوده‌اند

ولی همزمان بوده‌اند. در اور در دوره III سلسله‌های اولیه قلع و آرسنیک در میان اشیاء فلزی مختلف در مقادیر مهمی یافت شده است، لیکن مقادیر بالای آرسنیک در داخل مفرغ‌های قلعی یافت نشده است.

آنالیزهای اشیاء فلزی اواخر هزاره چهارم و هزاره سوم پ.م که از بین‌النهرین و خوزستان بدست آمده، نشان دهنده رواج مس‌های آرسنیک‌دار در این نواحی با مقادیر بیشتر از ۱ درصد آرسنیک و تنها آثار کمی از قلع است، از طرف دیگر در میان مفرغ‌های قلعی که ساخت آنها از اواسط هزاره سوم پ.م شروع می‌شود، موجودی مقدار مقادیر آرسنیکی آنها بسیار ناچیز است (Moorey, 1985: 17) در قبرستان سلطنتی اور، کیش و خفاجه (حدود ۲۶۰۰ پ.م) مس‌های دارای آرسنیک بالا و مفرغ‌های دارای قلع بالا مشخص و متمایز شده‌اند. (Wartime,1973: 881) در مورد این هم زمانی مس‌های آرسنیک‌دار و مفرغ‌های قلعی نظریات مختلفی ابراز شده است، تیموتی پوتس معتقد است فقدان قلع در مس‌های دارای آرسنیک بالا در دوره III سلسله‌های اولیه اور نشان می‌دهد که حداقل دو افزودنی (جهت ترکیب با مس) بطور مستقل می‌توانسته کنترل شود. (Potts,1994: 151) بنا به نظر موری این فرایند نشان دهنده کنترل ساخت ترکیباتی با مس است و این احتمال وجود دارد که آرسنیک بطور عمدی به داخل مس افزوده شده باشد (Moorey, 1985:17) این در حالی است به نظر ورتایم، اینکه به نظر می‌رسد عموماً نسبت آرسنیک در مفرغ‌های قلعی کم است، نشان می‌دهد که آرسنیک نوعی ناخالصی در داخل سنگ‌های معدنی بوده است و فلزگران کار پی جویی در معادن را برای به دست آوردن قلع جهت تهیه ترکیب مصنوعی و عمدی با مس، در نظر داشته‌اند (Wartime,1973:881) در این زمینه می‌بایستی تغییر و تحولاتی را که در زمینه ایجاد تنوع در به دست آوردن منابع معدنی مختلف کانسارهای فلزی و نواحی معدنی متعدد از اوایل هزاره سوم پ.م. به بعد شروع شد در نظر داشته باشیم، بویژه اینکه استفاده از نواحی معدنی مختلف منجر به شناخت (یا دست یابی) سنگ‌های معدنی مس‌های قلع‌دار (کانی‌های معدنی مس حاوی مقادیر کمی قلع تا حداکثر ۵ درصد) و به تدریج در دوره‌های بعدی شناخت فلز قلع و افزایش تدریجی تقاضا برای استفاده از آن شد. در نهایت مشاهده می‌شود که از اوایل هزاره دوم پ.م به بعد فلزگری مفرغ‌های قلعی با یک شکل منظمی ظهور می‌کند. در اینجا برای روشن‌تر نمودن این موضوع در ذیل به تشریح روند ظهور قلع در شوش می‌پردازیم: در شوش IVA1 (همزمان دوره IIIA سلسله‌های اولیه ۲۶۰۰_۲۵۰۰ پ.م) متوسط مقادیر قلع موجود در میان آثار فلزی این دوره زیرا درصد می‌باشد. این موضوع نشان می‌دهد که در این دوره از سنگ‌های معدنی تقریباً خالص مس استفاده شده که دارای مقادیر ناچیزی از قلع نیز بوده‌اند.

از دوره شوش IVA2 (همزمان دوره IIIb سلسله‌های اولیه ۲۵۰۰_۲۳۵۰ پ.م) مقادیر مهم قلع ظاهر می‌شود، اشیاء فلزی این دوره اکثراً زیر ۵ درصد قلع دارند. حدود ۳ درصد نمونه‌های

آنالیز شده دوره شوش IVB (همزمان دوره آکاد ۲۳۵۰_۲۱۰۰ پ.م) بالای ۵ درصد قلع دارند. در دوره شوش VA (همزمان دوره اور III ۲۱۰۰_۲۰۰۰ پ.م) ۱۰ درصد نمونه‌های آنالیز شده بیش از ۵ درصد قلع دارند و بلاخره اینکه در دوره شوش VA (همزمان دوره اسین_لارسا ۲۰۰۰_۱۶۰۰ پ.م) مواجه با ظهور مشخص فلزگری مفرغ‌های قلعی بصورت یک شکل منظم در دشت شوشان هستیم. در حدود ۴۸ درصد از اشیاء آنالیز شده این دوره حدود بیش از ۵ درصد قلع دارند. (Potts, 1994: 155) مشاهده می‌شود که اولاً ظهور مقادیر اندک زیرا درصد قلع که نتیجه استفاده از سنگ‌های معدنی مس است که به طور طبیعی حاوی مقادیر اندکی قلع هستند، همانگ و تقریباً همزمان با ایجاد تغییرات در منابع مورد استفاده مس‌های آرسنیک‌دار از انارک به عمان است که بر اساس مطالعات انجام گرفته از دوره IVA2 شروع می‌شود، یعنی تقریباً از اواخر نیمه هزاره سوم پ.م. استفاده منابع معدنی مختلف در صنعت فلزگری مورد توجه قرار می‌گیرد. ثانیاً استفاده از منابع مختلف که حاصل آن آشنایی با سنگ‌های معدنی مس حاوی مقادیر اندک قلع در مراحل اولیه بود، در نهایت زمینه‌های شناخت فلز قلع و چگونگی تولید آن از منابع معدنی اولیه آن را فراهم نمود و سیر رویه رشد افزایش تقاضا برای مقادیر بیشتر آن را در یک مرکز مهم مشاهده نمودیم، تا اینکه در نهایت در اوایل هزاره دوم پ.م. ساخت مفرغ‌های قلعی بصورت یک شکل منظمی در آمد و جانشین مس‌های آرسنیکی شد.

در مورد علل از اهمیت افتادن مس‌های آرسنیک‌دار و دلایلی که موجب برتری یافتن مفرغ‌های قلعی شد، نظریات مختلف و گاهاً ضد و نقیضی ارائه شده است، دکتر مجیدزاده دلایل تنزل یافتن استفاده از مس‌های آرسنیک‌دار را سمی، خطرناک و مهلک بودن گاز آرسنیک، نامشخص بودن میزان مقادیر آرسنیک موجود در این ترکیبات و میل فلزگران برای دستیابی به فلزات بهتر می‌داند. (مجیدزاده، ۱۳۶۴: ۲۰۳) به نظر کارلس[19] ایراد اصلی بر روی فلز آرسنیک از لحاظ فلزگری آن نیست، بلکه بخاطر زهرآگین بودن بیشتر نمک‌های آرسنیک است که ساخت مس‌های آرسنیک‌دار را به صورت مراحل مخاطره‌آمیزی برای فلزگران درآورده است (Moorey,1969: 134) موری دلیل برتری یافتن مفرغ‌های قلعی را به سبب دو عامل می‌داند، یکی از لحاظ تکنولوژیکی بوده است مثلاً میزان سختی که موجب برندگی و تیزی لبه‌های تبرهای ساخته شده از ترکیبات مس می‌شد در مس‌های آرسنیک‌دار به طور محسوسی پایین‌تر از مفرغ‌های قلعی است، دیگری فواید ظاهری و تزئینی قلع در مفرغ‌های قلعی است، یعنی ممکن است که در مراحل اولیه رنگ طلایی برخی از ترکیبات مس_قلع موجب افزایش ارزش حالت آنها شده باشد (Moorey, 1994:253) جهت بررسی بهتر این فرآیند بایستی این موضوع را از دوجنبه مورد مطالعه و تحلیل قرار دهیم:

الف_ طبیعت آرسنیک در منابع معدنی مورد استفاده: با وجود اینکه همانطوری که پیش‌تر نیز اشاره شد وجود آرسنیک در میان مواد اولیه مورد

استفاده در ساخت مس‌های آرسنیک‌دار، مراحل مختلف احیاء و ذوب و ریخته‌گری تولیدات فلزی را آسان‌تر می‌نمود با این حال طبیعت آرسنیک بصورتی است که در کنار این خواص خوبی که داشت، به تدریج مشکلاتی را برای فلزگران به وجود می‌آورد یکی از این مسائل تبخیر شدن و بصورت گاز در آمدن آرسنیک است. این موضوع علاوه بر اینکه بطور ناخواسته و ناخوداگاه موجب از دست رفتن مقادیری آرسنیک بصورت گاز می‌شود همین گازها بخاطر سمی و مهلک بودن، موجب به مخاطره افتادن مراحل فلزگری و سلامت فلزگران می‌شد. از طرف دیگر جهت بدست آوردن فلز آرسنیک فرآیند پیچیده و مشکلی نیاز است تا بتوان با کنترل دقیق فرآیند احیاء و ذوب و ریخته‌گری آرسنیک آن را به شکل فلز بدست آورد، حتی دانشمندان دوره اسلامی مانند رازی، موفق بدست آوردن حالت فلزی آرسنیک نشده بودند، زیرا به مجرد حرارت دادن، متصاعد می‌شده است.

به احتمال زیاد همین عوامل موجب ناشناخته ماندن فلز آرسنیک برای مدت زمان طولانی شده است، و گرنه منابع معدنی اولیه این فلز در منطقه خاورمیانه حتی خیلی بیشتر از منابع اولیه فلزاتی مانند قلع است بصورت طبیعی ترکیبی بودن آرسنیک با منابع معدنی مس، نیز از یک طرف باعث ناشناخته ماندن این عنصر در ادوار گذشته می‌شد و از سوی دیگر تناسبات آرسنیک موجود در منابع اولیه اشیاء فلزی نامشخص بود و فلزگران هیچ گونه اطلاعی نسبت به میزان موجودی آرسنیک در میان مصنوعات فلزی خود نداشتند، به همین علت است که هیچگونه ارتباط و توازنی مابین سبک اشیاء و میزان آرسنیک موجود در آنها وجود ندارد، در اینجا فلزگران بطور ناخودآگاه اشیاء فلزی از سبک‌های مختلف (مثلاً اشیاء تزیینی و دفاعی) با خواص مکانیکی مشابه می‌ساختند.

ب ـ ایجاد تنوع در منابع معدنی مورد استفاده: به نظر می‌رسد که ایجاد تغییر و تنوع در منابع معدنی دوران باستان بیشتر به دلایل تکنولوژی بوده است و نه دلایل سیاسی (آنطور که قبلاً فرض می‌شد). بطور مثال تغییر در منابع معدنی آرسنیک‌دار از انارک به عمان که در سومر از ربع دوم هزاره سوم پ.م. شروع شده بود در شوش نیز اندک زمانی بعد از این تاریخ و از حدود اواسط هزاره سوم پ.م. این تغییرات مشاهده می‌شود بنابراین به احتمال زیاد دلایل تکنولوژیکی صنعت فلزگری موجب ایجاد این تغییرات در منابع معدنی مورد استفاده بوده است. یکی از این دلایل شرایط تکنولوژیکی مورد مطلوب فلزگران باستان بود که از طریق استفاده از منابع معدنی مس‌های آرسنیک‌دار تا حدودی به آن دست یافته بودند بطوری که محصولات مس‌های آرسنیک‌دار از خیلی جنبه‌ها دارای کیفیت بهتری نسبت به مس‌های تقریباً خالص بودند که از سنگ‌ها اکسیدی و یا ذرات خالص مس ساخته می‌شدند. این شرایط جدید یعنی میل به ساخت اشیاء فلزی با کیفیت بهتر از یک طرف و گازهای سمی حاصل احیاء و ذوب مواد معدنی مس آرسنیک‌دار از طرف دیگر، فلزگران را وا می‌داشت تا بدنبال آزمایش نمودن مواد معدنی دیگری باشند تا شاید

هم محصولات بهتری را بدست آورند و هم فرآیند کم خطرتری را در کار با سنگ‌های معدنی مس، سپری نمایند. نهایتاً ایجاد تنوع در منابع معدنی مورد استفاده، باعث آشنایی فلزگران با مواد معدنی حاوی قلع شد. در این رابطه نیز فلزگران در مراحل اولیه با معادن مس که بطور طبیعی حاوی مقادیری قلع بودند، آشنایی یافتند، این سری مواد معدنی هم دارای تمام خواص و مرغوبیت‌های مس‌های آرسنیک‌دار بودند و هم برخلاف فرآیند ذوب و احیاء و ریخته‌گری مس-های آرسنیک‌دار، در کار با سنگ‌های معدنی مس-های قلع‌دار هیچگونه خطری، سلامتی فلزگران را به مخاطره نمی‌انداخت. تقریباً تمام مفرغ‌های قلعی اولیه‌ای را که زیر ۵ درصد قلع دارند می-توانیم جزء اشیایی بنامیم که از سنگ‌های معدنی مس حاوی مقادیر محدودی قلع ساخته شده‌اند، زیرا بر اساس مطالعاتی که در این زمینه انجام گرفته است، سنگهای معدنی مس منطقه خاورمیانه در حدود ۶_۱ درصد قلع دارند (Cleuziou, 1982: 15) در مراحل بعدی فلزگران با مواد معدنی قلع چه بصورت فلزی و چه صورت سنگ‌های معدنی، آشنایی یافتند. از این دوره به بعد با بدست آوردن مقادیری قلع چه به صورت مواد معدنی و چه به حالت فلزی (برای اولین بار در تاریخ صنعت فلزگری) آنها را با مواد معدنی مس به روش‌های مختلف ترکیب نموده و اولین مفرغ‌های مصنوعی از این دوره به بعد تهیه شده است.

اشیاء فلزی را که حاصل احیاء و ذوب و ریخته‌گری سنگهای معدنی مس حاوی مقادیر محدود قلع می‌باشد، مفرغهای طبیعی می‌نامند، زیرا مقادیر محدود قلع داخل ترکیب آنها به طور طبیعی در داخل سنگهای معدنی مس وجود داشته است. از این مرحله به بعد فلزگران بر روند تولید ترکیبات عمدی و افزودن مقادیر دلخواه قلع به هر شکل ممکن به داخل مواد معدنی مس کنترل می-یابند. و به تدریج بر اساس تجاربی که در کار با قلع و مس بدست می‌آید مابین سبک اشیاء و میزان موجودی قلع در ترکیب آنها ارتباط و توازن برقرار می‌شود و ....

نتیجه‌گیری:

دراین نوشتار مشخص شد که علت اصلی ظهور مسهای آرسنیک‌دار در دوره باستان، فلزگران از مواد معدنی کانی‌های مختلف مس که حاوی مقادیر متنوعی آرسنیک نیز بوده‌اند، می-باشد و به خاطر عواملی از قبیل نیاز به تولید انبوه اشیاء فلزی، یا بهتر بودن محصولاتی که از این مواد معدنی تولید می‌شد که دارای خواص بهتری نسبت به مس‌های تقریباً خالص بودند و یا اینکه در دسترس‌ترین مواد معدنی بودند، استفاده از این مواد معدنی در سراسر منطقه خاورمیانه گسترش یافت، بدون اینکه فلزگران هیچ گونه دانش یا آگاهی نسبت عنصر یا ناخالصی آرسنیک‌دار از طریق احیاء و ذوب و ریخته‌گری مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار تولید می‌شد. از طرف دیگر استفاده از مواد معدنی مس‌های آرسنیک‌دار به تدریج و با مرور زمان با بوجود آوردن شرایطی موجب شد تا فلزگران برای بدست آوردن مواد معدنی جدیدتری تلاش

نمایند. نتیجه این قبیل جستجوها ظهور مفرغ‌های قلعی در تاریخ صنعت فلزگری باستان می‌باشد. در نتیجه از آنجایی که اشیاء فلزی مس‌های آرسنیک‌دار از مواد معدنی مس که به طور طبیعی حاوی مقادیر متنوعی آرسنیک نیز بودند، ساخته شده بودند.

می‌توان گفت که فلزگران هیچ گونه کنترلی در ترکیب عمدی مس و آرسنیک نداشته‌اند، لذا جهت نامیدن این آثار فرهنگی به سبب وجود مقادیر محسوس آرسنیک در داخل ترکیب آنها می‌توانیم از هرکدام از این اصطلاحات «مسهای آرسنیک‌دار» «مفرغهای طبیعی» و « آلیاژها یا ترکیبات طبیعی مس_ آرسنیک» استفاده نماییم، لیکن به خاطر اینکه امروزه بیشتر اصطلاح «مفرغ» را برای ترکیبات عمدی مس مانند مس_ قلع و مس_ روی به کار می‌برند، جهت سهولت بهتر است اصطلاح ساده‌تر «مس‌های آرسنیک‌دار» را به کار بریم.

در مورد ترکیبات مس_ قلع نیز در مورد اشیاء فلزی دارای این ترکیبات که مقدار موجودی قلع آنها بالای ۵ درصد است، می‌توانیم از اصطلاح «مفرغ» یا «مفرغ‌های مصنوعی» استفاده نماییم و برای اشیاء فلزی حاوی ترکیب مس_ قلع که میزان موجودی قلع آنها زیر ۵ درصد است بهتر است از یکی از تعابیر «مفرغ‌های طبیعی» یا «مس-های قلع‌دار» استفاده شود.

یادداشتها:

1 - Rostoker.
2 - Enarjite
3 - Tennantite
4 - Marechal
5 - shalev
6 - paracelse
7 - FARA
8 - Telloh
9 - sar.kar
10- Arsenopyrite
11- Berthoud
12- Menu
13- Malfoy
14- voce
15- Kjul_tepe
16- Tylecote
17- Heskel
18- Iamberg karlovsky
19- Charles

کتابنامه

- اخوان نیاکی، علینقی؛ ۱۳۴۸، فن شناخت فلزات، دانشگاه تهران.
- پلوخین، پترائیوانوئیچ؛ ۱۳۶۹، فرایندهای فلزکاری، مترجم خسرو نادران طحان، تهران، مرکز نشر دانشگاهی.
- حایری، یگانه؛ ۱۳۲۷، اصول گداز و استخراج فلزات، ج ۳، فلزات صنعتی، دانشگاه تهران.
- حایری، یگانه؛ ۱۳۴۴، مبانی فلزشناسی، دانشگاه تهران.
- خانوف، سلیم؛ ۱۳۵۱، «نقش پژوهشهای آزمایشگاهی در امر شناخت چگونگی فلزات کهن و تاریخ صنعت فلزکاری در دورانهای پیشین» مجله مارلیک ۱، مجله دانشکده ادبیات و علوم انسانی، دانشگاه تهران، صص ۳۹_۲۵.
- رضوی زاده، حکمت و رامز وقار؛ ۱۳۶۸، متالورژی مس، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران.
- رید، ه؛ ۱۳۶۲، شناخت و پیدایش کانسارها، ترجمه فرشید تقوی، تهران، انتشارات نامگان.

- زاوش، محمد؛ ۱۳۷۵، کانی شناسی در ایران قدیم جلد ۱و۲، تهران، پژوهشگاه علوم انسانی و مطالعات فرهنگی.

- عرفانی، حسین؛ ۱۳۵۳، زمین‌شناسی اقتصادی کانسارها، دانشگاه تهران.

- فرحان، فرخ؛ ۱۳۵۰، «صنایع فلزی در ایران باستان»، دوره دوم، شماره ۲۰، نشریه دانشکده فنی، دانشگاه تهران، صص ۹تا۱.

- قربانی، منصور؛ ۱۳۷۴، زمین‌شناسی ایران، آنتیموان، آرسنیک، جیوه، تهران، سازمان زمین‌شناسی کشور.

- مجیدزاده،یوسف؛۱۳۶۴، «فلز و فلزگری در ایران باستان »،نامه فرهنگ ایران، تهران، بنیاد نیشابور صص ۲۳۳_۲۰۱.

- مظاهری، خداکرم؛ ۱۳۷۸، فلزکاری کهن در تپه سگز آباد در دشت قزوین، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده ادبیات دانشگاه تهران.

- Cleuziou, serge and Berthoud, Thierry; 1982, Early Tin in the near East, Expedition, Vol.25 No.1, p.14-19.

Horne, Lee; 1982, fuel for the metal worker Expedi tion, vol, 25, No.1, p. 6_13.

- Maddin, Robert and stech Tamara and james, D. muhly; 1977, Expedition Vol. 19 No. 2, p 37-47 ،Tin in the ancient near East.

- Moorey, P.R.S; 1967, Prehistoric copper and bronze metallurgy in western Iran (with special reference to Luristan) IRAN, Vol. VII, P. 131-153.

- Moorey, P.R.S; 1982, Archaeology and Preachaemenid metal working in Iran, IRAN. Vol. XX. P. 81 – 13.

- Moorey, P.R.S; 1985, Materials and Manufacture in Ancient Mesopotamia BAR. International series 237, oxford.

- Moorey, P.R.S; 1994, Ancient Mesopotamia Materials and in dustries Clarendon press.oxford.

- Potts, timothy, f; 1994, Mesopotamia and the east, printedin Gaeat Britain at cambridg uni versity press.

- Read, T. Thomas; 1934, Metallurgical fall acies in Archaeological literature, American journal of Archaeology, vol. 38, No. 3, p. 49-69.

- Wertime, A, Theodore; Science, the Beginnings of metallurgy: A new look, 1973.Vol. 182, No. 4115, p.875-885

نمودار شماره ۱