



Original Paper



Elemental Composition of Glass Beads Excavated From Saleh Davoud Tombs in Susa by Micro-PIXE: Evidences of Trade of Glass Artifacts during the Parthian Period

Davoud Agha-Aligol^{1*}, Moslem Jafarizadeh², Mehdi Rahbar³, Mahmoud Moradi⁴

¹ Nuclear Science and Technology Research Institute, Physics and Accelerators Research School, Van de Graaff Laboratory, Tehran, IRAN

² Ph.D. of Archaeology, Tarbiat Modares University, Tehran, IRAN

³ Former member of ICHTO Archaeological Research Center, Tehran, IRAN

⁴ Nuclear Science and Technology Research Institute, Physics and Accelerators Research School, Van de Graaff Laboratory, Tehran, IRAN

Received: 19/04/2019

Accepted: 19/06/2019

Abstract

Glass beads are unique objects to investigate the trade and exchange of these artifacts between different regions and cultures in the past. The site of Saleh Davoud and its ancient tombs in Susa were excavated in two seasons in 2000 and 2004, under the supervising of Mehdi Rahbar. From these excavations, a significant number of colored glass beads and a number of pieces of glass vessels have been unearthed. In regard to the other objects such as coins, potteries, etc., the period of these glass artifacts dated back to the Parthian-Elymae period. The majority of glass vessels found in Saleh Davoud are simple in shape (undecorated) with green hue in contrast to the glass beads which were considered in much diversity of color. Meanwhile, the different color lines and the gilded layer were used to decorate on the external surface of beads. In this study, totally 13 samples of glass objects from Saleh Davoud, including five samples from glass vessels and eight samples from colored beads have been selected to analyze by micro-ion beam techniques. The aims of the analysis of these objects by micro-PIXE were to focus on the elemental composition of the main body (bulk glass composition) of the artifacts as well as the decorations which were applied in order to identify the raw materials and get information about the mineral pigments. The thickness and purity of the gold in the gilded layer that was used in a few glass beads were also measured by micro-RBS. The most important questions and hypotheses in this research are: 1- Whether glass beads and glass vessels are locally produced or are imported from other areas; 2- Determination of the pigments and the elements that are responsible for different surface decoration of beads; and 3- Measurement of thickness and the purity of the gold layer using Rutherford Back Scattering (RBS) technique to obtain information about the gilding process. The micro-Ion Beam analysis was performed with microprobe system manufactured by Oxford Instruments using the 3 MV Van de Graaff accelerators at the Nuclear Science & Technology Research Institute in Atomic Energy Organization of Iran. The samples were analyzed in a vacuum chamber using a beam of 2.5MeV protons focused to a diameter less than 10 μm . The beam current was in the range of 30 to 50 pA. Characteristic X-rays were detected using a Si(Li) detector with an active area of 60 mm² positioned

* Corresponding author: daghaaligol@aeoi.org.ir

at an angle of 135° relative to the incident beam direction and with an energy resolution of 150 eV for Fe-K_α. Elemental analysis and measurement of the constituents of these samples show that all analyzed glasses from the Saleh Davoud are Soda-lime-silica glass type. However, the weight percentages of magnesium oxide (MgO) and potassium oxide (K₂O) in the analyzed samples suggest that the glass beads are manufactured by the mineral soda (natron) flux, and glass vessels were used the plant ashes as a flux. The amount of MgO and K₂O are the main reason for this identification. These two oxides in the glass beads are less than 1.5wt. %, while in the glass vessels are more than 2.5wt. %. Therefore, the glass beads were most likely imported from other areas such as Egypt or the eastern Mediterranean Sea through the trade and exchange of glass products to the Saleh Davoud. Moreover, based on the elemental maps from the micro-PIXE analysis, the elements which are responsible for, red, green, yellow and white colors might be identified as Fe, Cu and Pb.

Keywords: Glass bead, Elemental Analysis, micro-PIXE, Trade and Exchange, Parthian Era



CrossMark

کاربرد روش میکروپیکسی جهت آنالیز عنصری مهره‌های شیشه‌ای مکشوفه از آرامگاه‌های صالح‌داود خوزستان: شواهدی از تجارت مصنوعات شیشه‌ای در دوره اشکانی داود آقا علی گل^{۱*}، مسلم جعفری زاده^۲، مهدی رهبر^۳، محمود مرادی^۴

۱. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی فیزیک و شتابگرها، گروه فیزیک، تهران، ایران

۲. دانش‌آموخته دکتری باستان‌شناسی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

۳. عضو سابق هیئت‌علمی پژوهشکده باستان‌شناسی، تهران، ایران

۴. پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی فیزیک و شتابگرها، گروه فیزیک، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۳/۲۹

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۳۰

چکیده

مهره‌های شیشه‌ای اشیاء بسیار مناسبی برای بررسی تجارت و مبادله مصنوعات شیشه، بین مناطق و فرهنگ‌های مختلف در دوران گذشته است. محوطه و آرامگاه‌های باستانی صالح‌داود در شوش، در دو فصل در سال‌های ۱۳۷۸ و ۱۳۸۲ به سرپرستی مهدی رهبر مورد کاوش قرار گرفته است. از این کاوش‌ها تعداد قابل توجهی مهره‌های شیشه‌ای و تعدادی نیز ظروف شیشه‌ای یافت شده است که بر اساس شواهد به‌دست‌آمده مانند سکه و سفال دوره تاریخی مصنوعات شیشه‌ای این محوطه به دوره اشکانی-الیمایی برمی‌گردد. در این پژوهش ۱۳ نمونه از اشیاء شیشه‌ای به‌دست‌آمده در صالح‌داود شامل ۵ ظرف و ۸ مهره رنگی با استفاده از آنالیز با باریکه یونی میکرونی و با استفاده از روش‌های micro-RBS و micro-PIXE با هدف اندازه‌گیری عناصر تشکیل‌دهنده بدنه اصلی و تزئینات به‌کاررفته در سطح شیشه‌ها و همچنین اندازه‌گیری ضخامت و خلوص لایه طلاکوب استفاده‌شده در سطح نمونه‌ها آنالیز شده است. مهم‌ترین سؤالات مطرح‌شده در این پژوهش شامل: ۱- آیا مهره‌ها و ظروف شیشه‌ای، تولید محلی هستند یا از مناطق دیگری به این ناحیه وارد شده‌اند. ۲- تعیین نوع ماده رنگزای استفاده‌شده در تهیه رنگ‌های مختلف، به دلیل استفاده از رنگ‌های متنوع در تزئینات سطح و بدنه اصلی مهره‌ها. ۳- اندازه‌گیری ضخامت و بررسی لایه طلا با استفاده از روش پس‌پراکندگی رادرفورد جهت شناخت تکنیک ساخت و فن شناسی این آثار به‌کاررفته است. آنالیز عنصری این نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های آنالیز شده از این محوطه از نوع سیلیکا-سودا-آهک ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) هستند. نتایج کمی آنالیزها نشان می‌دهد میانگین درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم که دو عنصر شاخص و مهم در تعیین نوع سودای استفاده‌شده در نمونه‌ها هستند، در مهره‌های رنگی به ترتیب ۱/۱۲٪ و ۰/۹۲٪ و در ظروف آنالیز شده به ترتیب ۵/۲۰٪ و ۳/۵۲٪ است. بنابراین، با توجه به درصد وزنی این دو اکسید که برای مهره‌های رنگی کمتر از ۱/۵٪ و برای ظروف بیشتر از ۲/۵٪ است، می‌توان نتیجه گرفت که سودای استفاده‌شده در مهره‌های شیشه‌ای از ماده معدنی ناترون و سودای استفاده‌شده در ظروف از خاکستر گیاهان به‌دست‌آمده است. بنابراین این نتایج نشان می‌دهند که مهره‌های شیشه‌ای احتمالاً از مناطق دیگری مثل مصر و یا نواحی شرقی دریای مدیترانه از طریق تجارت محصولات شیشه‌ای و یا مواد اولیه مورد استفاده در ساخت شیشه به صالح‌داود آورده شده‌اند. همچنین نتایج آنالیز micro-PIXE نشان داد که در بدنه اصلی این مهره‌ها از اکسید مس (Cu_2O) و اکسید آهن (Fe_2O_3) با درصد وزنی متفاوت به‌عنوان عامل رنگزا در ایجاد رنگ سبز استفاده‌شده است. علاوه بر این، نتایج نشان داد که از اکسید سرب (PbO) برای ایجاد رنگ زرد و سفید و همچنین از اکسید مس (Cu_2O) برای ایجاد رنگ قرمز در تزئینات سطحی مهره‌ها استفاده‌شده است.

واژگان کلیدی: مهره‌های شیشه‌ای رنگی، آنالیز عنصری، میکروپیکسی، تجارت، دوره اشکانی

* مسئول مکاتبات: تهران، انتهای کارگر شمالی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده‌ی فیزیک و شتابگرها، آزمایشگاه واندوگراف

پست الکترونیکی: daghaaligol@aeoi.org.ir

© 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

با مطالعه مصنوعات و اشیاء شیشه‌ای که از برخی محوطه‌های باستانی یافت می‌شوند، می‌توان اطلاعاتی مانند نوع مواد، ترکیبات عنصری و تکنیک‌های مورد استفاده جهت ساخت این مصنوعات را با استفاده از روش‌ها و تکنیک‌های مختلف دستگاهی شناسایی کرد. مشخص شدن ترکیبات عنصری شیشه‌های باستانی و تاریخی اطلاعات مهم و ارزشمندی در زمینه مطالعه خاستگاه و محل ساخت اولیه مصنوعات شیشه‌ای [1,2]، بررسی تکنولوژی ساخت و مواد اولیه مورد استفاده در فرایند ساخت [3,4] و همچنین مبادله و تجارت مصنوعات شیشه‌ای [5-7] فراهم می‌کند که بدست آوردن این اطلاعات می‌تواند نقش مهمی در زمینه بررسی و مطالعه ارتباطات فرهنگی، اجتماعی و اقتصادی بین جوامع باستان داشته باشد.

در مطالعات انجام شده بر روی آثار شیشه‌ای با روش آنالیز دستگاهی مشخص شده است که بیشتر ماده تشکیل دهنده تمام شیشه‌های تاریخی سیلیس است که با یک ماده گدازآور ترکیب شده است [8]. علاوه بر این، بر اساس مطالعات انجام شده، مشخص شده است که اگرچه پارامترهای زیادی مانند نوع گیاه و یا کانی استفاده شده به عنوان منابع تأمین کننده سودا و سیلیس می‌توانند ترکیبات شیشه‌های تاریخی را از لحاظ عنصری و کانی‌شناسی تغییر دهند، اما بر اساس اینکه چه نوع ماده گدازآوری در ساخت شیشه‌های تاریخی استفاده شده است، می‌توان شیشه‌های تاریخی و باستانی را به چهار گروه عمده طبقه‌بندی نمود که به هر یک از این نوع شیشه‌ها می‌توان تقریباً یک دوره زمانی مشخص و همچنین یک مرز جغرافیایی خاصی نیز نسبت داد. این طبقه‌بندی عبارت است از: ۱- شیشه‌هایی که درصد وزنی منیزیم در آن‌ها بالا است (معمولاً بیشتر از ۲/۵ درصد وزنی) که با عنوان شیشه‌های ساخته شده از خاکستر گیاهان (Plant Ash Glasses) شناخته می‌شوند [9,10]. ساخت این نوع شیشه‌ها در بازه زمانی ۲۵۰۰ ق.م تا ۸۰۰ ق.م در خاورمیانه و میان‌رودان در کشورهایی مانند مصر، سوریه، ایران و عراق و همچنین

در غالب کشورهای اروپایی مانند ایتالیا، یونان و انگلیس رایج بوده است [9]. همچنین استفاده از خاکستر گیاهان در بازه زمانی ۸۰۰ م تا ۱۷۰۰ م یک بار دیگر به شدت رواج داشته است و در این دوره اکثر شیشه‌های دوره اسلامی از کشورهای آسیای مرکزی تا پرتغال را شامل می‌شود. ۲- شیشه‌هایی که درصد وزنی منیزیم در آن‌ها پایین است (کمتر از ۱/۵ درصد وزنی) که به آن‌ها، شیشه‌های ناترونی (Natron Glasses) نیز گفته می‌شود. ساخت این نوع شیشه‌ها در بازه زمانی ۸۰۰ ق.م تا ۸۰۰ م در مناطق وسیعی از کشورهای اروپای غربی تا کشورهای شرق دریای مدیترانه مانند مصر، فلسطین، سوریه و ایتالیا متداول بوده است. ۳- شیشه‌هایی که درصد وزنی سرب در آن‌ها بالا است که به آن‌ها شیشه‌های سربی گفته می‌شود. استفاده از سرب در مصنوعات شیشه‌ای و همچنین صنعت سفال‌گری مانند لعاب در بازه زمانی ۱۰۰۰ تا ۱۴۰۰ م. در سرتاسر اروپا، میان‌رودان و خاورمیانه گزارش شده است. در بررسی‌ها، نوع ویژه‌ای از شیشه‌های سربی یافت شده که همراه با عنصر باریم است و به آن شیشه‌های سیلیکا-سرب-باریم می‌گویند که خاستگاه اصلی این شیشه‌ها چین است و غالباً در بازه زمانی ۷۰۰ ق.م تا ۲۰۰ م تولید شده‌اند [11]. ۴- شیشه‌هایی که درصد وزنی اکسید پتاسیم در آن‌ها بالا است و به شیشه‌های پتاسی معروفاند. در تهیه گدازآور آن‌ها به‌جای استفاده از خاکستر گیاهان رشد یافته در بیابان یا شوره‌زار از خاکستر درختان جنگلی استفاده شده است. ساخت این نوع از شیشه‌ها در بازه زمانی ۸۰۰ تا ۱۷۰۰ م که منابع تولید سودا از ماده معدنی ناترون در مصر دچار چالش شده، در اروپا رایج بوده است. پس کاملاً مشخص است که تنها بر اساس اندازه‌گیری ترکیبات عنصری نمونه‌های شیشه‌ای اکتشاف شده در یک مکان می‌توان تا حدود زیادی از دوره تاریخی و همچنین مکان ساخت یا خاستگاه مصنوعات شیشه‌ای اطلاعات ارزشمندی را به دست آورد. اما در بازه زمانی که استفاده از ماده معدنی ناترون در خاورمیانه و کشورهایمانند مصر، سوریه و فلسطین بسیار متداول بوده، یک استثنای بسیار

مهم وجود دارد و آن مناطق شرق رود فرات، شامل کشورهای عراق و ایران است که تحت حکومت اشکانیان و ساسانیان بوده‌اند. بررسی‌های آزمایشگاهی اثبات نموده که در این منطقه به‌صورت بومی از ماده معدنی ناترون در صنعت شیشه‌سازی استفاده نشده است، بلکه در شیشه‌های این امپراتوری‌ها استفاده از خاکستر گیاهان به‌عنوان گدازآور مانند شیشه‌های نوع اول ادامه یافته است [12,13].

تعداد قابل توجهی مهره‌های شیشه‌ای در محوطه باستانی صالح داود یافت شده که می‌تواند نشان‌دهنده استفاده گسترده ساکنین این منطقه از آثار شیشه‌ای باشد. از طرفی در بین آثار شیشه‌ای، زیورآلاتی مانند مهره‌های رنگی، همواره اشیاء بسیار مناسبی برای بررسی تجارت و مبادله مصنوعات شیشه‌ای به‌صورت آماده، بین مناطق و فرهنگ‌های مختلف بوده است. بر این اساس یکی از اهداف اصلی این پژوهش پاسخ به این سؤال است که آیا مهره‌های یافت شده در محوطه صالح داود تولید بومی منطقه هستند یا از طریق تجارت و بازرگانی از مناطق دیگری از جهان وارد شده‌اند. بنابراین در آنالیز عنصری این مهره‌ها بررسی و اندازه‌گیری دقیق دو عنصر منیزیم و پتاسیم بسیار بااهمیت است؛ زیرا مشخص می‌شود که مواد گدازآور استفاده‌شده در مهره‌ها از ماده معدنی بی‌کربنات سدیم (ناترون) و یا اینکه از خاکستر به‌دست‌آمده از گیاهان، تهیه شده است [14]. این موضوع می‌تواند نقش تعیین‌کننده‌ای در بررسی خاستگاه و تعیین محل ساخت مهره‌ها در بررسی فرایند تجارت اشیاء شیشه‌ای داشته باشد. بر این اساس می‌توان فرایند تجارت شیشه یا مواد اولیه مورد استفاده در ساخت آن را بین دو قدرت بزرگ آن دوره یعنی اشکانیان و رومیان بررسی کرد. همچنین با توجه به‌ظاهر برخی از نمونه‌ها که دارای لایه طلایی ضخیمی بودند، بررسی و تأیید استفاده از لایه طلا در تزئینات با استفاده از روش میکروپیکسی یکی دیگر از اهداف این پژوهش بود. علاوه بر این، به دلیل تنوع رنگی در بدنه اصلی مهره‌ها و همچنین استفاده از نوارهای رنگی متنوع در تزئینات سطح آن‌ها، تعیین عناصر فلزی رنگزا در رنگ‌های مختلف با استفاده از

اندازه‌گیری ترکیبات عنصری این مهره‌ها با روش میکروپیکسی، یکی دیگر از جنبه‌های موردنظر در این پژوهش بوده است.

۲. پیشینه تحقیق

بررسی و مرور تحقیقات پیشین انجام‌شده بر روی اشیاء شیشه‌ای کشف‌شده از مناطق مختلف ایران و خارج از ایران (مانند عراق) که تحت حاکمیت اشکانیان بوده‌اند، نشان می‌دهد که در سال‌های گذشته، به‌صورت بسیار محدود، تنها بر روی تعداد اندکی از اشیاء شیشه‌ای که دوره تاریخی آن‌ها به دوره اشکانیان برمی‌گردد، تحقیقات و بررسی‌هایی با استفاده از آنالیز شیمیایی و عنصری در داخل و خارج از کشور انجام‌شده است. در یکی از این پژوهش‌ها که در سال ۲۰۰۸ به چاپ رسیده، آنالیز عنصری تعداد بسیار محدودی از نمونه‌های دوره اشکانی به‌دست‌آمده در سلوکیه عراق گزارش شده است [13]. نویسندگان آن پژوهش نشان دادند که در نمونه‌های آنالیز شده از شهر سلوکیه عراق (که تقریباً تمام آن‌ها تکه‌های باقیمانده از ظروف دوره اشکانیان هستند)، از ۹ نمونه آنالیز شده، ۸ نمونه از نوع شیشه‌های ناترونی و یک نمونه هم از نوع شیشه حاصل از خاکستر گیاهان است. آن‌ها اشاره نموده‌اند که شیشه‌های ناترونی کشف‌شده در شهر سلوکیه تولید بومی منطقه نبوده و به‌احتمال زیاد از کشورهای حوزه دریای مدیترانه به این منطقه وارد شده‌اند. همچنین در پژوهش دیگری که اخیراً نتایج آن به چاپ رسیده است، ۲۰ نمونه از ظروف شیشه‌ای دوره اشکانی که در محوطه کاخ شائور شوش در دشت خوزستان به‌دست‌آمده، با استفاده از روش میکروپیکسی آنالیز شده است [15]. نتایج این آزمایش نشان می‌دهد که نمونه‌های آنالیز شده از محوطه شائور برخلاف نمونه‌های یافت شده در سلوکیه عراق همگی از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک است که سودای آن‌ها از خاکستر گیاهان است و می‌تواند تولید بومی منطقه باشد [15].

علاوه بر مطالعاتی که در بالا به آن‌ها اشاره شد، تحقیقات اندکی نیز بر روی مهره‌های شیشه‌ای که دوره تاریخی آن‌ها تقریباً نزدیک به دوره اشکانیان است، در

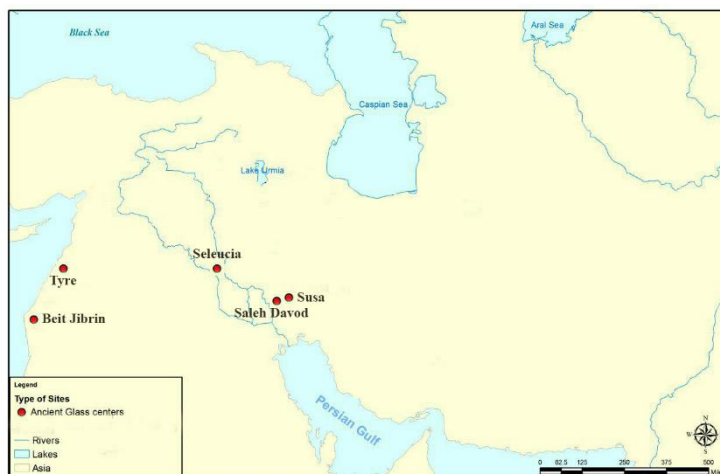
فلات ایران است.

۳. موقعیت جغرافیایی و پیشینه کاوش‌های تپه صالح داود

تپه صالح داود، در موقعیت جغرافیایی $32^{\circ}21'08.31''$ N و $48^{\circ}08'19.33''$ E و در نزدیکی روستایی به همین نام قرار دارد. این روستا در فاصله حدود ۴۰ کیلومتری غرب شوش، در فاصله‌ی حدود ۵۰۰ متری شمال شرقی ایوان کرخه و در حدود ۱۰۰ متری غرب رودخانه کرخه، در استان خوزستان قرار دارد. محل این محوطه باستانی در نقشه و شکل ۱- الف نشان داده شده است. در اطراف این تپه تاریخی شش تپه باستانی وجود دارد. تپه‌ای که آرامگاه الیمایی در آن کاوش شد، در جنوب غربی روستا واقع شده است و آن تپه‌ای با ارتفاع کم و وسیع است که حدود ۴ متر از سطح زمین‌های دشت مرتفع‌تر است و در حال حاضر به گورستان عمومی تبدیل شده است [18].

محوطه و تپه‌های صالح داود در دو فصل در سال‌های ۱۳۷۸ و ۱۳۸۲ به سرپرستی مهدی رهبر از پژوهشکده باستان‌شناسی ایران مورد کاوش و بررسی قرار گرفته است [19]. این محوطه باستانی، دارای چهار لایه باستانی است که حاوی اطلاعاتی مفیدی در زمینه باورهای مذهبی، شیوه‌های خاک‌سپاری و حتی میزان رشد اقتصادی اقوام الیمایی است. در فصل اول کاوش‌های این محوطه، آرامگاهی زیرزمینی با ابعاد

داخل و خارج از کشور انجام شده است. به عنوان مثال باقرپور کاشانی تعدادی از مهره‌های رنگی از مجموعه زیورآلات به دست آمده از غار وشنوه در کاشان که متعلق به دوره ساسانی است را مورد بررسی قرار داده است. نتایج این آنالیزها نشان می‌دهد که مهره‌ها از جنس شیشه هستند و از خاکستر گیاهان به عنوان ماده گدازآور استفاده شده است. همچنین در این پژوهش، برخی از رنگدانه‌های استفاده شده برای ایجاد این مهره‌های رنگی نیز شناسایی شده است [16]. یکی دیگر از پژوهش‌هایی که اخیراً بر روی تعدادی از مهره‌های رنگی به کاررفته در زیورآلات پیش از تاریخ موزه ملی ایران با قدمت هزاره سوم تا اول ق.م انجام شده است، نشان می‌دهد در نمونه‌های آنالیز شده به جزء یک سری از مهره‌ها که از سنگ لاجورد ساخته شده‌اند، سایر مهره‌ها از جنس شیشه سیلیکا-سودا-آهک هستند که در ساخت آن‌ها از خاکستر گیاهان به عنوان ماده گدازآور استفاده شده است. همچنین نتایج آنالیز عنصری تعدادی از این مهره‌ها نشان می‌دهد که در آن‌ها عنصر آنتیموان به صورت عمدی برای مات کردن آن‌ها اضافه شده است [17]. این مقاله با توجه به آنچه در بالا ذکر شد در پی شناسایی ماده ناترون در ساخت شیشه‌های تاریخی در ناحیه ایران است که در این راستا به شناسایی و آنالیز نمونه‌های به دست آمده از صالح داود پرداخته شده است که احتمالاً جزء اولین شیشه‌های ناترونی به دست آمده از



شکل ۱- الف: موقعیت جغرافیایی محوطه صالح داود در ایران و میان‌رودان
 Fig. 1a: Map showing the location of the Saleh Davoud site in Iran and Mesopotamia



شکل ۱-ب: نمای ورودی آرامگاه صالح داود [20]
Fig. 1b: Entrance view from the Tomb of Saleh Davoud

بوده است که بر فراز آرامگاه‌های ایلامی چغازنبیل و یا هفت‌تپه برای اجرای آیین‌های مربوط به تدفین وجود داشته است [18]. مصالح آرامگاه کشف‌شده در صالح‌داود از آجر و ملاط گچ است و ظاهراً دیواره داخلی آن نیز دارای لایه نازکی از گچ است. در شکل ۱-ب و ۱-ج نمای ورودی و همچنین نمایی از داخل آرامگاه صالح داود نشان داده شده است. از بخش‌های مختلف این

۲/۳۰ در ۴/۲۰ متر یافت شد. این آرامگاه که به صورت سردابه‌ای زیرزمینی است، مهم‌ترین اثر لایه چهارم صالح داود است. بر فراز این آرامگاه ساخت‌وسازهایی وجود داشته است که هم‌اکنون از این آثار فقط آثار دیوار خشتی و کف سازی جلو راه‌پله‌ها با قطعات آجری پاره باقی مانده است. به نظر کاوشگر این محوطه، این ساخت‌وساز بر فراز آرامگاه‌های الیمایی مانند سالن‌هایی



شکل ۱-ج: نمایی از داخل آرامگاه کشف شده در صالح داود [18]
Fig. 1c: A view from inside of the tomb discovered in Saleh Davoud

آرامگاه اشیاء مختلفی به‌دست‌آمده که برخی از آن‌ها عبارت است از: یک عدد پیه‌سوز و تعدادی ظرف کوچک سفالی، قطعات مختلف اعضاء بدن انسان، ۴ سکه الیمایی، مهره‌های شیشه‌ای رنگی به‌صورت گردنبند، عطر دان از جنس خمیره شیشه، پارچ آب از جنس سفال، یک عدد پیه‌سوز سفالی، یک کاسه با خمیره نخودی رنگ، تعدادی سکه مسی و تعدادی مهره آویز از جنس خمیر شیشه، نگین انگشتر عقیق و صمغ گیاهی یا قیر طبیعی و شیء آهنی زاویه‌دار با کاربرد نامشخص. همچنین چند قطعه شیء شبیه پوست مچاله شده که احتمالاً چرم بوده نیز از این آرامگاه به‌دست‌آمده است [18].

۴. مواد و روش‌ها

۴-۱. معرفی مصنوعات شیشه‌ای تپه صالح داود

از کاوش‌های باستان‌شناسی هر دو فصل این محوطه باستانی، هم در داخل آرامگاه و هم در ترانشه‌های محوطه‌های اطراف آن، آثار و اشیای شیشه‌ای فراوانی از دوره‌های اشکانی - الیمایی به‌دست‌آمده است. اگرچه

ظروف شیشه‌ای سالم از این کاوش‌ها کشف نشده اما قطعات اندکی از ظروف شیشه‌ای یافت شده که می‌توان آن‌ها را احتمالاً به ظروف یا بطری‌های ویژه مواد دارویی و آرایشی، پیاله، پایه و زیورآلات طبقه‌بندی نمود. اما وجود مهره‌های شیشه‌ای بی‌شماری که مخصوصاً از داخل آرامگاه سردابه‌ای این محوطه کشف‌شده، نشان‌دهنده استفاده گسترده ساکنین این منطقه از آثار شیشه‌ای است. شاید زیباترین و منحصر به فردترین یافته‌های کاوش‌های آرامگاه صالح داود، مهره‌های شیشه‌ای است که اکنون زینت‌بخش ویتترین‌های موزه شوش و آبادان هستند. این مهره‌ها در رنگ‌های مختلف سبز، زرد، قرمز، لاجوردی و سیاه و همچنین مهره‌های دو رنگ و چندرنگ ساخته‌شده‌اند. فرم بیشتر آن‌ها دایره‌ای است که سوراخی جهت آویز دارد. در شکل ۲، گردن آویز شیشه‌ای دوره اشکانی که با مهره‌های شیشه‌ای یافت شده از محوطه باستانی صالح داود شوش بازآفرینی شده‌اند، نشان داده‌شده است. با توجه به برخی محدودیت‌ها مانند محدودیت در تعداد مهره‌های قابل‌دسترس و همچنین محدودیت در نمونه‌برداری از آن‌ها و همچنین اندک بودن نمونه‌های ظروف



شکل ۲: مهره‌های تزئینی گردنبند یافت شده از محوطه باستانی صالح داود، شامل مهره‌های شیشه‌ای رنگین و مهره‌های عقیق قرمز رنگ [20]
 Fig. 2: Necklace decorative beads found in the ancient area of Saleh Davoud, includes of the colored glass beads and red agate beads



شکل ۳-الف: تعدادی از مهره‌های شیشه‌ای دوره اشکانی محوطه باستانی صالح داود که با کدهای B1 تا B8 مشخص شده‌اند و در این پژوهش با استفاده از روش میکرو پیکسی آنالیز شده‌اند. [20]
Fig. 3a: A number of glass beads of Saleh Davoud that marked by B1 to B8 in picture, analyzed in this study by micro-PIXE technique

آنالیز شده است که با کدهای V1 تا V5 نامگذاری شده‌اند.

مهره‌های شیشه‌ای چندرنگ (B1-B3) از این جهت که امکان بررسی رنگدانه‌های مختلف مورد استفاده در ایجاد رنگ‌های مختلف سفید، قرمز، سبز و زرد را امکان‌پذیر می‌سازد، بسیار مهم بودند و خوشبختانه

کشف‌شده در صالح داود، در این پژوهش امکان نمونه‌برداری از ۸ نمونه مهره شیشه‌ای و ۵ ظرف شیشه‌ای از صالح داود فراهم شد. شکل ۳-الف مهره‌های شیشه‌ای آنالیز شده از این محوطه را نشان می‌دهد که با کدهای B1 تا B8 مشخص شده‌اند. شکل ۳-ب نیز مربوط به قطعات شکسته ظروف شیشه‌ای



شکل ۳-ب: قطعات شکسته ظروف شیشه‌ای دوره اشکانی محوطه باستانی صالح داود که با کدهای V1 تا V5 مشخص شده و در این پژوهش با استفاده از روش میکرو پیکسی آنالیز شده‌اند. [20]

Fig. 3b: photo and drawing of analyzed glass vessels of Saleh Davoud that labeled by V1 to V5

امکان نمونه‌برداری از چند نمونه از این مهره‌ها در این پژوهش فراهم شد. همچنین برخی از مهره‌های کشف‌شده، ظاهری طلایی‌رنگ داشتند. برای بررسی اینکه آیا این نمونه‌ها با لایه طلا تزئین شده‌اند یا خیر، امکان مطالعه یکی از این نمونه‌ها نیز فراهم شد (B4). بدنه اصلی مهره‌های آنالیز شده دارای تنوع رنگی متفاوتی بودند. شش نمونه از این مهره‌ها طیف رنگی سبز داشتند که سه مورد از آن‌ها شفاف (B1-B3) و سه مورد از آن‌ها نیز کدر (B6-B8) هستند. یک نمونه از این مهره‌ها شفاف و سفیدرنگ (B4) و مهره دیگر نیز کدر و آبی تیره بود (B5). شکل ظاهری تمام مهره‌های آنالیز شده دایره‌ای با قطری حدود ۵ میلی‌متر بودند. همچنین بدنه اصلی تمام ظروف آنالیز شده دارای طیف رنگی سبز که برخی از آن‌ها همان‌طور که در شکل ۳-ب مشخص است با یک لایه صدفی‌رنگ (که ناشی از تدفین طولانی‌مدت در خاک است)، پوشانیده شده است.

۴-۲. روش آنالیز با باریکه یونی میکرونی

با استفاده از باریکه یونی میکرونی که در آن باریکه یونی قطری کمتر از چند میکرومتر مربع دارد، می‌توان توانایی‌ها و قابلیت‌های آنالیز با باریکه یونی متداول را که در آن باریکه یونی ابعادی در حدود چند میلی‌متر دارد را به میزان زیادی افزایش داد؛ زیرا با استفاده از باریکه میکرونی و تجهیزات جانبی مورد استفاده می‌توان سطح نمونه مورد بررسی را جاروب (اسکن) کرد و تصاویر دوبعدی از نقشه توزیع عناصر موجود در نمونه با استفاده از روش‌های مختلف آنالیز با باریکه یونی با قدرت تفکیک‌پذیری در مقیاس میکرون تهیه کرد [21]. هر یک از روش‌های مبتنی بر آنالیز با باریکه یونی میکرونی می‌تواند به برخی از سؤالاتی که در این پژوهش مطرح شده است پاسخ دهد. تعیین عناصر تشکیل‌دهنده نمونه‌های مورد آنالیز و همچنین اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر تشکیل‌دهنده آن‌ها با استفاده از روش میکروپیکسی (micro-PIXE= micro-Proton Induced X-ray Emission) انجام می‌شود [22]. در این پژوهش آزمایش میکروپیکسی با باریکه میکرونی پروتون با انرژی ۲-۲/۵ MeV و شدت جریان در حدود ۱۰۰ pA-۱۵۰ سال پنجم، شماره اول، بهار و تابستان ۱۳۹۸

۵۰ که توسط شتاب‌دهنده واندوگراف ۳ MV در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای تولید می‌شود، انجام شد. همچنین قطر باریکه‌ی پروتون در این آزمایش حدود ۱۰ میکرون بوده است. برای انجام میکروپیکسی نیز از آشکارساز Si(Li) با قدرت تفکیک ۱۵۰ eV که در زاویه‌ی ۱۳۵ درجه نسبت به پرتوهای پروتون فرودی قرار گرفته، استفاده شده است. اصول فیزیکی و نحوه انجام این روش آنالیز به‌طور مفصل، در مقاله‌ای در مجله پژوهش باستان‌سنجی، بررسی و ارائه شده است [15].

همچنین با استفاده از روش «طیف‌سنجی پس‌پراکندگی رادرفورد» (micro-RBS= micro-Rutherford Backscattering Spectroscopy) [23] می‌توان اطلاعات مفیدی از نحوه توزیع و تغییر عناصر در عمق نمونه مورد بررسی به دست می‌آید. همان‌طور که اشاره شد برخی از مهره‌های شیشه‌ای دارای رنگ طلایی بودند. آنالیز با روش میکروپیکسی تأیید کرد که در این مهره‌ها از لایه طلا برای تزئین آن‌ها استفاده شده است. به‌منظور بررسی بیشتر این نمونه‌ها و به دست آوردن اطلاعاتی در مورد لایه طلای به‌کاررفته در تزئینات آن‌ها (که یکی دیگر از اهداف این پژوهش است) از طیف‌سنجی با روش پس‌پراکندگی رادرفورد استفاده شده است. طیف‌سنجی با روش micro-RBS بر پایه آشکارسازی ذرات بارداری که بعد از برخورد کشاران با اتم‌های موجود در نمونه مورد آنالیز پراکنده می‌شوند، استوار است [23]. در این روش آنالیز، باریکه‌ای از پروتون‌های فرودی با انرژی مشخص به نمونه مورد بررسی برخورد کرده و در عمق نمونه حرکت می‌کنند و این پروتون‌های فرودی در اثر برخورد با اتم‌های نمونه هدف، انرژی خود را به‌تدریج در طول مسیرشان از دست داده و در زاویه‌های گوناگون پراکنده می‌شوند. پروتون‌های پراکنده‌شده در جهت عقب توسط آشکارساز حساس به ذره که به آن «آشکارساز سد سطحی» گفته می‌شود، در زاویه‌ای مشخص (معمولاً ۱۶۵ درجه نسبت به امتداد باریکه فرودی) آشکار می‌شوند. از طیف micro-RBS به‌دست‌آمده می‌توان اطلاعات مفیدی در مورد جنبه‌های مختلف نمونه‌های تاریخی از جمله اندازه ضخامت و خلوص لایه‌های طلا

جدول ۱: مقادیر عناصر اندازه‌گیری شده در نمونه‌های استاندارد A و B و مقایسه آن با مقادیر گزارش شده به صورت اکسید و بر حسب درصد وزنی
Table 1: The elemental composition of Corning Standard Glasses A and B and their comparison with the reported values in weight percent (wt. %) as oxides form

Standard samples	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	Cu ₂ O	ZnO	SrO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	BaO	PbO	
Corning A	Measured	14.21	2.69	1.12	67.52	0.16	0.12	0.13	2.69	4.71	0.77	1.02	1.12	0.19	0.03	1.19	0.07	0.12	0.51	1.20	0.49	0.09
	Quoted	14.30	2.66	1.00	66.56	0.13	0.10	0.10	2.87	5.03	0.79	1.00	1.09	0.17	0.02	1.17	0.04	0.10	0.19	1.75	0.56	0.12
	St.dev.	0.19	0.12	0.10	0.16	0.08	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.12	0.21	0.05	0.02
	Relative Error	1.2	1.1	12.0	1.4	23.0	20.0	30.0	6.2	6.3	2.5	2.0	2.7	12.0	50.0	1.7	50.0	20.0	-	31.4	12.5	25
Corning B	Measured	18.11	1.15	3.98	62.10	0.97	0.55	0.22	0.96	7.86	0.10	0.23	0.33	0.04	0.09	2.56	0.21	0.01	n.d	n.d	n.d	0.53
	Quoted	17.00	1.03	4.36	61.55	0.82	0.50	0.20	1.00	8.56	0.09	0.25	0.34	0.05	0.10	2.66	0.16	0.02	0.02	0.46	0.05	0.61
	St.dev.	0.21	0.13	0.11	0.16	0.07	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01	-	-	-	0.04
	Relative Error	7.2	14.6	8.7	0.9	12.1	10.0	10.0	4.0	8.1	11.1	8.0	2.9	20.0	10.0	5.6	30.0	50.0	-	-	-	13.11

جدول ۱ ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول به‌وضوح دیده می‌شود، با روش میکروپیکسی قادر هستیم ترکیبات عناصر اصلی مانند اکسید سیلیسیم، اکسید سدیم، اکسید کلسیم و همچنین ترکیبات کم‌مقدار مانند اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم موجود در نمونه‌های شیشه که نقش مهمی در تعیین مواد اولیه و طبقه‌بندی آن‌ها دارند را با دقت بسیار خوبی اندازه‌گیری کنیم.

۵. بحث و بررسی نتایج

با توجه به آنچه در بخش مواد و روش‌ها به آن اشاره شد، مهره‌های موردبررسی در این پژوهش هم از سطح خارجی نمونه‌ها برای بررسی رنگدانه‌ها و تزئینات سطحی و هم با استفاده از نمونه‌برداری از عمق، برای اندازه‌گیری ترکیبات عنصری دقیق بدنه اصلی آن‌ها مورد آنالیز و بررسی قرار گرفته‌اند. اما در مورد ظروف، با توجه به اینکه تزئین خاصی در روی سطح آن‌ها استفاده نشده بود، آنالیزها تنها از عمق نمونه‌ها انجام شده است. در حالت اول برای اندازه‌گیری دقیق ترکیبات عنصری بدنه اصلی مهره‌ها و ظروف مورد مطالعه، نمونه‌هایی بسیار کوچکی در ابعاد چند میلی‌متر از عمق اشیاء موردبررسی برداشته شده و نمونه‌های تهیه شده از سطح مقطع آنالیز شده‌اند. هدف اصلی این آنالیزها اندازه‌گیری ترکیبات اصلی و کم‌مقدار نمونه‌های مورد مطالعه است که با استفاده از این اندازه‌گیری می‌توان نوع مواد اولیه استفاده شده در ساخت آن‌ها را مشخص و تکنیک ساخت آن‌ها را تعیین نمود. حالت دوم که فقط مهره‌ها را شامل می‌شود، به‌منظور به دست آوردن اطلاعاتی در مورد نوع رنگدانه‌های استفاده شده

به دست آورد. در این پژوهش آزمایش micro-RBS با باریکه میکرونی پروتون با انرژی ۲ MeV و شدت جریان در حدود ۱۰۰ pA انجام شده و ذرات برگشتی در زاویه ۱۷۰ درجه نسبت به امتداد باریکه فرودی آشکار شده‌اند. همچنین برای اندازه‌گیری مقدار خطا و عدم دقت در اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه‌های موردبررسی در این پژوهش، برای اولین بار در ایران ۴ نمونه استاندارد شیشه از موزه کورنینگ نیویورک تهیه شده و هم‌زمان و تحت شرایط یکسان با نمونه‌ها، مورد آنالیز قرار گرفتند. این ۴ نمونه استاندارد دارای کدهای A، B، C و D هستند [24]. نمونه‌های استاندارد A و B هر دو ترکیبی عنصری مشابه با شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک دارند که برای دو نوع سودای متفاوت حاصل از خاکستر گیاهان و ناترون تهیه شده‌اند. نمونه استاندارد A ترکیبی مشابه شیشه سیلیکایی حاصل از خاکستر گیاهان و نمونه استاندارد B ترکیبی مشابه با شیشه‌های سیلیکایی با گدازآور حاصل از ماده معدنی ناترون دارند. اما نمونه استاندارد C از نظر ترکیب عنصری مانند شیشه‌های سیلیکا-سرب-باریم بوده و نمونه استاندارد D ترکیب عنصری مشابه شیشه‌های سیلیکا-پتاس-آهک دارند. با توجه به نوع شیشه‌هایی که در این پژوهش بررسی و آنالیز شده‌اند، نتایج اندازه‌گیری شده ترکیبات عنصری نمونه‌های استاندارد A و B در جدول ۱ ارائه شده و همچنین برای مقایسه، مقادیر ترکیبات عنصری گزارش شده این نمونه‌های استاندارد توسط آزمایشگاه‌های مرجع در این جدول آورده شده است. علاوه بر این مقادیر خطا نسبی و انحراف معیار (standard deviation) هر عنصر برای عناصر اندازه‌گیری شده در این نمونه‌های استاندارد در

در رنگ‌های مختلف و همچنین بررسی لایه طلا، نمونه‌ها از سطح خارجی نیز آنالیز شده‌اند (شکل ۳-الف). علاوه بر این به منظور بررسی خارج شدن سدیم در سطح نمونه‌ها و بررسی محصولات خوردگی ایجادشده در حین تدفین طولانی مدت در زمین و یا صدفی شدن سطح نمونه‌ها، با آنالیز سطح خارجی آن‌ها می‌توان اطلاعات مفیدی در این مورد نیز به دست آورد.

۵-۱. بررسی نتایج آنالیز بدنه اصلی

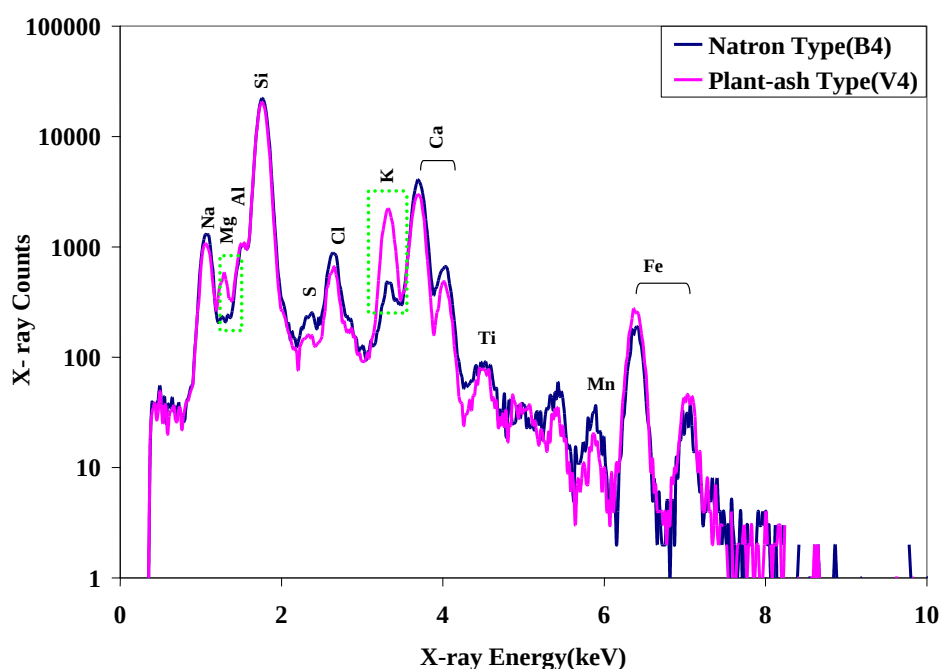
برای طبقه‌بندی شیشه‌های تاریخی از نظر ترکیب عنصری و مواد اولیه مورد استفاده در ساخت، اندازه‌گیری دقیق عناصر تشکیل دهنده بدنه مورد نیاز است. برای این منظور آنالیز بخشی از یک نمونه که نشان دهنده ترکیب اصلی باشد و ترکیبات آن در تماس با محیط بیرونی دچار تغییر و دگرگونی نشده باشد، ضروری است. بنابراین در این حالت نمونه برداری‌های بسیار کوچکی در ابعاد چند میلی‌متر از عمق نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۵-۱-۱. بررسی نوع گدازآور و منابع سیلیس

از نظر کیفی، طیف‌های به دست آمده از آنالیز بدنه اصلی نمونه‌های صالح داود با استفاده از روش میکروپیکسی نشان می‌دهد که تمام مهره‌ها و ظروف مورد بررسی از این محوطه باستانی از شیشه‌های نوع سیلیکا (SiO_2) - سودا (Na_2O) - آهک (CaO) هستند. اما نکته قابل توجه و بسیار مهم در مورد نمونه‌های این محوطه، تفاوت در نوع ماده اولیه‌ای است که به عنوان گدازآور و تأمین کننده سودا در مهره‌ها و ظروف، مورد استفاده قرار گرفته است. برای مثال، در شکل ۴ طیف‌های میکروپیکسی به دست آمده از مهره B4 با ظرف V4 با یکدیگر مقایسه شده است. در این طیف‌ها کلیه عناصر قابل اندازه‌گیری در این دو نمونه مشخص شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ارتفاع قله سیلیسیم (که عمده‌ترین ماده تشکیل دهنده این دو نمونه است)، در هر دو نمونه یکسان است. اما اصلی‌ترین و واضح‌ترین تفاوت این دو طیف (همان‌طور که با مستطیل سبزرنگ متمایز

شده‌اند)، اختلاف فاحش در ارتفاع قله‌های مربوط به عناصر منیزیم و پتاسیم است. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داده که منشأ اصلی این دو عنصر در ترکیبات شیشه، ناخالصی‌های موجود در ماده گدازآوری است که به عنوان منبع تأمین کننده سودا در حین ساخت شیشه، وارد خمیره شیشه شده است. در صورتی که گدازآور استفاده شده از ماده معدنی ناترون باشد، به دلیل خلوص بالای این ماده معدنی درصد منیزیم و پتاسیم در آن بسیار کم بوده و اگر خاکستر حاصل از گیاهان به عنوان منبع تأمین سودا باشد به دلیل ناخالصی‌های فراوان موجود در خاکستر و از جمله منیزیم و پتاسیم، درصد فراوانی این دو عنصر در شیشه بسیار بالا می‌رود [25]. این در حالی است که در مقدار بقیه عناصر اصلی شیشه مانند سدیم، سیلیسیم و کلسیم در صورتی که منبع سودا متفاوت هم باشند، تفاوتی چشمگیری ایجاد نمی‌شود (شکل ۴). بنابراین از نظر کیفی تفاوت این دو گدازآور کاملاً از روی طیف میکروپیکسی به دست آمده از هر نمونه در حین آنالیز مشخص می‌شود.

اما برای بررسی کمی تفاوت بین این دو منبع تأمین کننده سودا در شیشه‌های نوع سیلیکا - سودا - آهک، درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها بر اساس طیف‌های به دست آمده در آزمایش میکروپیکسی، با استفاده از نرم افزار GUPIXWIN استخراج شد [26]. آنالیز کمی نمونه‌ها برای تمامی عناصر تشکیل دهنده شیشه‌ها (به جزء عنصر کلر) به صورت اکسید و بر حسب درصد وزنی در جدول ۲ ارائه شده است. جدول ۲ نشان می‌دهد که در مهره‌ها و ظروف شیشه‌ای مورد بررسی در این پژوهش، عناصر سدیم، منیزیم، آلومینیم، سیلیسیم، فسفر، گوگرد، کلر، پتاسیم، کلسیم، تیتانیوم، منگنز و آهن در تمام نمونه‌های آنالیز شده وجود دارد. اما مقدار و درصد وزنی برخی از این عناصر از جمله منیزیم و پتاسیم در نمونه‌های مهره و نمونه‌های ظروف کاملاً با یکدیگر متفاوت است. با نگاهی به جدول ۲ مشاهده می‌شود که ترکیبات عمده تشکیل دهنده این شیشه‌ها، اکسید سیلیسیم، اکسید سدیم و اکسید کلسیم است. بنابراین با توجه به درصد وزنی این سه اکسید می‌توان نتیجه‌گیری



شکل ۴: مقایسه و تفاوت طیف میکروپیکسی به‌دست‌آمده از دو نوع شیشه سیلیکا-سودا-آهک که منبع تأمین سودای متفاوتی دارند: طیف آبی‌رنگ طیف به‌دست‌آمده از مهره B4 است که نشان‌دهنده شیشه با سودای حاصل از ماده معدنی ناترون و طیف صورتی‌رنگ طیف به‌دست‌آمده از ظرف V4 ظرف که نشان‌دهنده شیشه با سودای حاصل از خاکستر گیاهان است.

Fig. 4: Comparison of micro-PIXE spectra obtained from two types of silica-soda-lime glasses with two different sources of soda: the blue color spectrum obtained from a glass bead (B4) which has used the mineral soda (natron) and the pink color spectrum obtained from a glass vessel (V4) which has used the plant ash soda.

تاکنون نیز بدون هیچ‌گونه چالشی موردپذیرش قرار گرفته، برای تقسیم‌بندی شیشه‌ها، در صورتی که مقدار درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم موجود در نمونه‌های شیشه کمتر از ۱/۵٪ باشد؛ آن شیشه‌ها از نوع شیشه‌های ناترونی محسوب می‌شود و اگر مقدار این دو اکسید در نمونه‌های شیشه بیشتر از ۲/۵٪ باشد؛ این شیشه‌ها از نوع شیشه‌هایی خواهد بود که منبع تأمین اکسید سدیم آن خاکستر حاصل از گیاهان رشد یافته در خاک‌های شور بوده است.

بنابراین با استناد به این طبقه‌بندی و با توجه به جدول ۲ کاملاً مشخص است که مهره‌های یافت شده در صالح داود از نوع شیشه‌های ناترونی و ظروف یافت شده در این محوطه از نوع شیشه‌هایی است که سودای استفاده‌شده در آن از خاکستر گیاهان تهیه‌شده است. اما برای درک بهتر و کامل‌تر جدول ۲ و بررسی تغییرات موجود در نمونه‌های مختلف آنالیز شده و همچنین به

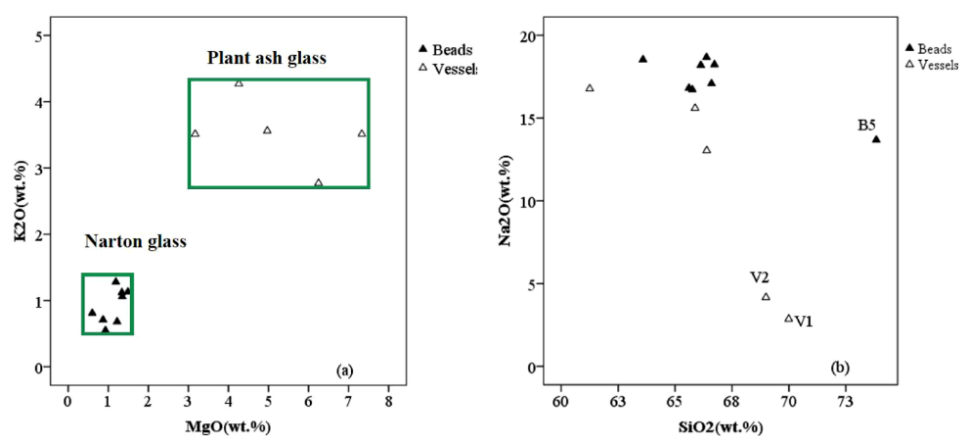
کرد که تمامی این شیشه‌ها از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک می‌باشند. اما همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود درصد وزنی اکسید پتاسیم و اکسید منیزیم در مهره‌های شیشه‌ای و ظروف آنالیز شده اختلاف فاحشی با یکدیگر دارند. میانگین درصد وزنی اکسید پتاسیم در مهره‌های رنگی ۰/۹۲٪ است، در حالی که که مقدار وزنی این عنصر بین ۰/۵۵ تا ۱/۰۶٪ در نمونه‌ها متغیر است. این در حالی است که میانگین این عنصر برای ظروف آنالیز شده ۳/۵۲٪ و مقدار وزنی آن بین ۲/۷۷ تا ۴/۲۷٪ در نمونه‌ها تغییر می‌کند. همچنین میانگین درصد وزنی اکسید منیزیم در این مهره‌ها ۱/۱۲٪ است که از ۰/۶۰ تا ۱/۴۹٪ متغیر است. از طرفی میانگین این عنصر برای ظروف آنالیز شده ۵/۲۰٪ است که از ۳/۱۷ تا ۷/۳۳٪ تغییر می‌کند. بنابراین بر اساس آنچه در مطالعات و بررسی شیشه‌های تاریخی توسط پژوهشگران متداول است و اولین بار در سال ۱۹۶۱ توسط Sayre و Smith پیشنهاد شده [14] و

جدول ۲: مقادیر عناصر موجود در نمونه‌های آنالیز شده به صورت اکسید و بر حسب درصد وزنی (مهره‌ها=B, ظروف=V, nd=not detected)
Table 2: The results of elemental composition in analyzed samples in weight percent (wt. %) as oxides form (nd=not detected, V=Vessels, B=Beads)

sample	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	Cu ₂ O	PbO
V1	2.86	6.25	2.94	69.99	0.31	0.30	0.33	2.77	13.33	0.05	0.06	0.79	nd	nd	nd
V2	4.17	7.33	3.03	68.99	0.98	0.23	0.53	3.51	10.42	0.08	0.03	0.70	nd	nd	nd
V3	13.04	4.26	2.83	66.39	0.57	0.42	0.93	4.27	6.36	nd	nd	0.81	nd	nd	nd
V4	15.60	3.17	2.82	65.88	0.61	0.21	0.88	3.51	5.87	0.17	0.04	1.23	nd	nd	nd
V5	16.77	4.97	4.19	61.25	0.83	0.20	0.86	3.56	6.17	0.18	0.04	0.95	nd	nd	nd
B1	18.67	1.35	2.50	66.88	0.55	0.30	0.90	1.06	6.36	0.08	0.23	0.76	nd	0.08	0.26
B2	18.19	1.49	2.67	66.63	0.24	0.30	0.88	1.13	6.98	0.09	0.28	0.88	nd	0.04	0.16
B3	17.08	1.34	2.33	66.90	0.42	0.45	0.97	1.12	6.79	0.12	0.78	.89	nd	0.09	0.19
B4	18.23	0.93	2.12	66.73	0.69	0.39	1.25	0.55	7.28	0.15	0.09	0.91	nd	nd	0.33
B5	13.68	0.60	3.03	73.84	0.84	0.24	0.89	0.81	3.79	0.21	1.12	0.76	0.12	0.05	nd
B6	18.53	0.87	3.16	63.59	0.66	0.43	1.25	0.71	6.40	0.22	0.16	1.39	nd	2.50	nd
B7	16.81	1.22	2.30	66.11	0.30	0.35	1.18	0.68	6.69	0.13	0.11	1.54	nd	2.05	nd
B8	16.72	1.19	2.58	65.76	0.96	0.37	1.33	1.28	6.41	0.18	0.14	1.14	nd	1.79	nd

مهره‌های آنالیز شده از محوطه صالح داود (به جزء مهره B5) از یک منبع تأمین کننده سیلیس و سودا استفاده شده است. همچنین این تغییرات کم در درصد وزنی این دو عنصر می‌تواند نشان دهنده فرمولاسیون واحد در این نمونه‌ها باشد. اما با نگاهی به جدول ۲ و شکل ۵b دیده می‌شود که نمونه B5 از نظر ترکیبات عنصری تفاوت فاحشی با بقیه مهره‌ها دارد. این مهره هم اگرچه از نوع شیشه‌های ناترونی است اما درصد وزنی اکسید سدیم، اکسید سیلیسیم، اکسید کلسیم و همچنین اکسید منگنز موجود در آن با بقیه مهره‌های آنالیز شده کاملاً متفاوت است و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در فرآیند ساخت این مهره، مواد اولیه‌ای که به عنوان تأمین کننده سیلیس، سودا و اکسید کلسیم استفاده شده است با بقیه نمونه‌ها تفاوت دارد [27]. اما در مورد ظروف آنالیز شده از این محوطه تغییرات میزان سیلیس و سودا در نمونه‌ها بسیار زیاد است و همان‌طور که در شکل ۵b مشاهده می‌شود مقدار سیلیس بین ۶۰ تا ۶۹٪ و میزان سودا بین ۳ تا ۱۶/۵٪ متغیر است. اما در مورد اینکه در دو نمونه V1 و V2 مقدار سودا بسیار کم است، باید گفت در صورتی که این شیشه‌ها از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک باشند، این درصد وزنی سودا، می‌تواند کاملاً غیرعادی باشد. یکی از علل کاهش سودا در نمونه‌های شیشه‌ای، خالی شدن اکسید سدیم به دلیل تدفین طولانی مدت در خاک است که در این حالت به دلیل خارج شدن سدیم در

دست آوردن اطلاعاتی در مورد تنوع و گوناگونی مواد اولیه مورد استفاده در ساخت این شیشه‌ها، از نمودارهای دوبعدی پراکندگی نمونه‌های مورد بررسی بر اساس درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده آن‌ها استفاده گردید. برای بررسی و مشاهده بهتر تفاوت در نوع گدازآورها در نمونه‌های صالح داود، از نمودار پراکندگی نمونه‌ها بر حسب درصد وزنی اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم استفاده شد. در شکل ۵a تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم بر حسب اکسید پتاسیم نشان داده شده است. با توجه به این شکل، به وضوح مشاهده می‌شود که نمونه‌های بررسی شده در این پژوهش به دو گروه کاملاً جدا از هم قابل تفکیک هستند. همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد، یک گروه، مهره‌های آنالیز شده را شامل می‌شود که از نوع شیشه‌های ناترونی هستند و گروه دیگر ظروف آنالیز شده را در برمی‌گیرد که در ساخت آن‌ها از ماده اولیه به دست آمده از خاکستر گیاهان به عنوان گدازآور استفاده شده است. اما برای بررسی تنوع و تعدد منابع تأمین کننده سیلیس و سودا در نحوه فرمولاسیون و ترکیب مواد اولیه در این نمونه‌ها، یکی از بهترین فاکتورها استفاده از نمودار دوبعدی تغییرات مقدار اکسید سیلیسیم بر حسب اکسید سدیم است. همان‌گونه که در شکل ۵b دیده می‌شود تغییرات میزان سیلیس و سودا در تمام مهره‌ها به جز مهره B5 بسیار کم و به ترتیب بین ۶۴ تا ۶۷٪ و ۱۶/۵ تا ۱۸/۵٪ متغیر است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در فرایند ساخت



شکل ۵: a- تغییرات درصد وزنی اکسید منیزیم برحسب اکسید پتاسیم، b- تغییرات مقدار اکسید سیلیسیم برحسب اکسید سدیم در نمونه‌های آنالیز شده از محوطه صالح داود

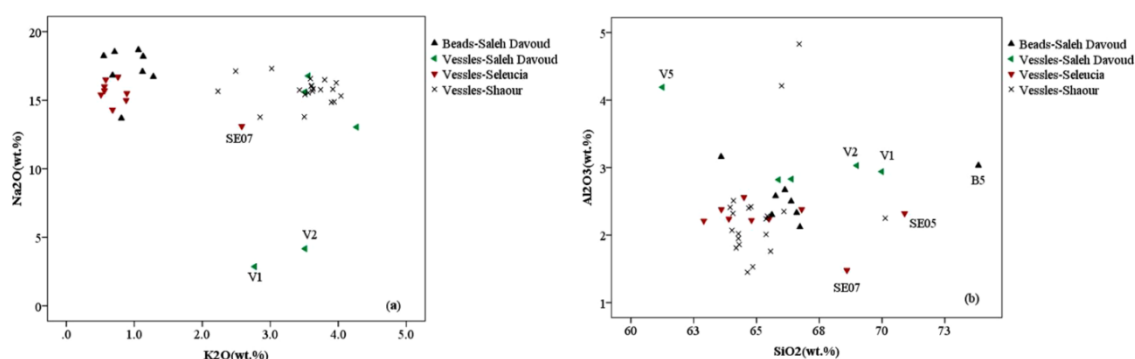
Fig. 5: Scatter plot of wt% of (a): MgO versus K₂O, (b): SiO₂ versus Na₂O in analyzed sample from Saleh Davoud

۵-۱-۲. بررسی محل تولید و تجارت شیشه در صالح داود

به‌منظور بررسی بیشتر در مورد مواد اولیه استفاده‌شده در ساخت شیشه‌های محوطه صالح داود برای به دست آوردن اطلاعاتی در ارتباط با خاستگاه یا محل تولید آن‌ها و بررسی وجود احتمال تجارت و مبادلات مصنوعات شیشه‌ای در دوره اشکانیان، مقایسه ترکیبات عنصری شیشه‌های اشکانی آنالیز شده از این محوطه با محوطه‌های دیگر (که تاکنون گزارش شده است)، می‌تواند مفید و کارآمد باشد. اما همان‌طور که قبلاً نیز اشاره شد نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که تاکنون نمونه‌های بسیار کمی از شیشه‌های دوره اشکانی از ایران و دیگر نقاط جهان موردپژوهش و آنالیز عنصری قرارگرفته‌اند. در یکی از این پژوهش‌ها که در سال ۲۰۰۸ به چاپ رسیده است، آنالیز عنصری تعداد محدودی از نمونه‌های دوران اشکانی به‌دست‌آمده در سلوکیه عراق گزارش شده است.

این پژوهش نشان می‌دهد که شیشه‌های آنالیز شده از سلوکیه که تقریباً تمام آن‌ها تکه‌های باقیمانده از ظروف دوره اشکانی هستند، از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک هستند و از ۹ قطعه، شیشه آنالیز شده از این محوطه، ۸ نمونه از نوع شیشه‌های ناترونی هستند و یک نمونه هم از نوع شیشه حاصل از خاکستر گیاهان است. همچنین در پژوهش دیگری که اخیراً نتایج آن

سطح شیشه، افزایش قابل‌توجهی در مقدار سیلیس و آلومینا در سطح نمونه اتفاق می‌افتد [28]. اما در مورد دو نمونه V1 و V2 آنالیز از سطح مقطع و عمق نمونه‌ها انجام‌شده که خارج شدن سدیم در سطح نمی‌تواند علت کاهش سودا باشد، مگر اینکه این خالی شدن سدیم به دلیل تشدید فرآیند خوردگی به عمق نمونه‌ها نفوذ کرده باشد. از طرفی در حین خارج شدن اکسید سدیم در نمونه درصد وزنی سیلیس و آلومینا به مقدار قابل‌توجهی افزایش خواهد یافت، درحالی‌که در این دو نمونه مقدار درصد وزنی این دو اکسید افزایش چشمگیری نداشته و تقریباً مشابه بقیه نمونه‌های آنالیز شده است. از طرف دیگر در جدول ۲ مشاهده می‌شود که درصد وزنی اکسید کلسیم و اکسید منیزیم موجود در دو نمونه V1 و V2 در مقایسه با سه ظرف دیگر تقریباً دو برابر است. اما با توجه به اینکه منشأ این دو عنصر در شیشه‌ها معمولاً از خاکستری است که به‌عنوان گدازآور استفاده‌شده، بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که ممکن است در ساخت این دو نمونه از گیاهان متفاوتی برای تهیه خاکستر استفاده‌شده باشد که میزان سودای آن‌ها به‌مراتب کمتر از خاکستر گیاهان سه نمونه دیگر باشد. البته لازم به ذکر است در آنالیزهایی که اخیراً بر روی نمونه شیشه‌های مفتولی شکل چغازنبیل جهت بررسی ترکیبات عنصری آن‌ها انجام‌شده، ترکیب عنصری مشابه به این دو نمونه نیز گزارش شده است [29].



شکل ۶: a- تغییرات درصد وزنی اکسید پتاسیم برحسب اکسید سدیم، b- تغییرات مقدار اکسید سیلیسیم برحسب اکسید آلومینیم در نمونه‌های آنالیز شده از محوطه صالح داود و مقایسه آن‌ها با نمونه‌های شاور در شوش [15] و سلوکیه در عراق [13]
 Fig. 6: Scatter plot of wt% of (a): K₂O versus Na₂O, (b): SiO₂ versus Al₂O₃ in analyzed sample from Saleh Davoud and their comparison with Shaour glasses in Susa [15] and Seleucia in Iraq [13]

مقایسه این دو اکسید در شکل ۶a انجام شده است. همان گونه که در شکل ۶a دیده می‌شود نوع گدازآور مهره‌های صالح داود و سلوکیه عراق یکسان هستند و در هر دوی آن‌ها از ماده معدنی ناترون استفاده شده است اما درصد وزنی سودا در مهره‌های صالح داود به جزء مهره B5 حدود ۳ درصد بیشتر از نمونه‌های سلوکیه است. همچنین در برخی از مهره‌های صالح داود اندکی درصد وزنی اکسید پتاسیم بیشتر است. اما ظروف آنالیز شده از صالح داود (اگرچه تعدادشان از نظر آماری قابل توجه نیست) کاملاً از نظر میزان سودا و پتاس با نمونه‌های شاور منطبق هستند. البته باید اشاره شود که دو نمونه V1 و V2 از نظر ترکیب عنصری با ظروف دیگر صالح داود متفاوت هستند. همچنین یک نمونه آنالیز شده از سلوکیه که گدازآور آن از خاکستر گیاهان به دست آمده است از نظر میزان پتاس و سودا از نمونه‌های صالح داود و اکثر نمونه‌های شاور متفاوت است و نشان می‌دهد که این سودا می‌تواند از منبع جداگانه‌ای تهیه شده باشد. همچنین برای مقایسه کیفیت منابع سیلیس استفاده شده در فرایند ساخت شیشه‌های صالح داود، سلوکیه و شاور یکی از بهترین فاکتورها استفاده از نمودار دوبعدی تغییرات مقدار سیلیس برحسب مقدار آلومینا است. در شکل ۶b تغییرات درصد وزنی اکسید سیلیسیم (SiO₂) برحسب اکسید آلومینیم (Al₂O₃) در نمونه‌های موردبررسی به صورت دوبعدی رسم شده است. همان گونه که در شکل ۶b دیده می‌شود، تقریباً در تمام

منتشر شده است تعداد ۲۰ نمونه از تکه‌های باقیمانده از ظروف شیشه‌های دوران اشکانی که در ایران و از محوطه کاخ شاور (شوش) در دشت خوزستان به دست آمده، موردبررسی قرار گرفته است [15]. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که نمونه‌های آنالیز شده از محوطه شاور همگی از نوع شیشه‌های سیلیکا-سودا-آهک هستند که سودای آن از خاکستر گیاهان به دست آمده است. بنابراین در شکل ۶ داده‌های این پژوهش و مجموعه شیشه‌های اشکانی مطالعه شده از محوطه کاخ شاور در شوش و نمونه‌های دوره اشکانی به دست آمده در سلوکیه عراق بر اساس برخی از ترکیبات اصلی مقایسه شده‌اند. در شکل ۶a تغییرات و میزان پراکندگی نمونه‌ها بر اساس درصد وزنی اکسید پتاسیم برحسب اکسید سدیم ترسیم شده است. این دو عنصر می‌تواند برای مقایسه نوع مواد گدازآور استفاده شده و همچنین بررسی منابعی که به عنوان تأمین کننده این مواد گدازآور در این شیشه‌ها استفاده شده است، مفید باشد. با توجه به اینکه در ظروف آنالیز شده از صالح داود در دو نمونه V1 و V2 درصد وزنی اکسید سدیم که می‌تواند به عنوان گدازآور استفاده شده است غیرعادی است، برای بررسی اینکه آیا به جای اکسید سدیم از اکسید پتاسیم به عنوان گدازآور استفاده شده یا خیر، و از طرفی، چون درصد وزنی اکسید پتاسیم موجود در سوداهای به دست آمده از گیاهان مختلف نیز می‌تواند با یکدیگر متفاوت باشد، برای بررسی این دو موضوع،

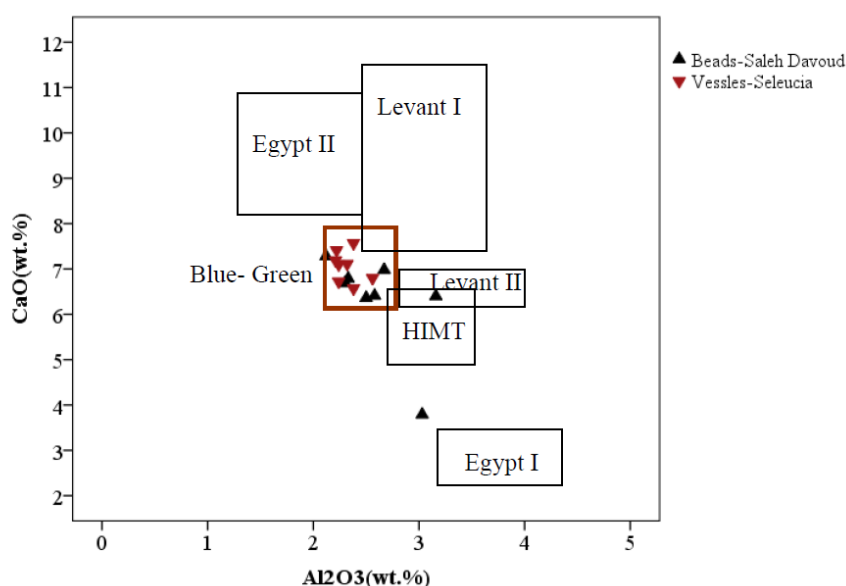
۱۵۶ | سال پنجم، شماره اول، بهار و تابستان ۱۳۹۸

مهره‌های صالح داود تغییرات میزان سیلیس و آلومینا بسیار کم است به طوری که تغییرات سیلیس بین ۶۶ تا ۶۸٪ و تغییرات آلومینا بین ۲ تا ۲/۵٪ است. اما در نمونه‌های سلوکیه اگرچه تغییرات میزان آلومینا کم است اما میزان سیلیس بین ۶۳ تا ۷۳٪ متغیر است. همچنین ظروف شیشه‌ای صالح داود بر اساس این دو عنصر نیز تقریباً منطبق با نمونه‌های شاتور هستند. بنابراین بر اساس شکل‌های ۶a و ۶b شاید بتوان نتیجه‌گیری کرد که خاستگاه یا محل تولید مهره‌های صالح داود و ظروف سلوکیه عراق یکسان هستند. اگرچه بر اساس نمودارهای شکل ۶ تفاوت‌هایی بین مهره‌های صالح داود و سلوکیه وجود دارد که بیشتر این تفاوت‌ها ممکن است از فرمولاسیون متفاوت و استفاده از نسبت وزنی متفاوت مواد اولیه در حین ساخت ناشی شود تا ماده اولیه مختلف مورد استفاده در ساخت [30,31].

اما قبل از اینکه به بررسی خاستگاه و محل تولید اشیاء و مصنوعات شیشه‌ای صالح داود پرداخته شود، لازم است به نکته بسیار مهمی اشاره شود. در زمینه مطالعات شیشه‌های تاریخی که موضوع آن بررسی محل تولید اشیاء بود، در ابتدا فرض بر این بود که محل شکل‌دهی اشیاء شیشه‌ای به شکل‌های مختلف مانند انواع ظروف یا اشیاء تزئینی مانند مهره یا الگو با محلی که مواد اولیه شیشه مانند سیلیس و سودا در آنجا باهم مخلوط و ذوب می‌شده، یکسان بوده است. اما بر اساس یافته‌های اخیر باستان‌شناسی و همچنین اندازه‌گیری ترکیبات عنصری شیشه‌ها مشخص شده است که این دو محل، یعنی محل تولید مواد اولیه شیشه و محل شکل‌دهی شیشه، می‌تواند کاملاً از یکدیگر متمایز باشد [1,9]. بر اساس این یافته‌ها به محل فرآوری، ترکیب و ذوب مواد اولیه مورد استفاده در شیشه که معمولاً این تولیدات در مقیاس چندین تن در آنجا انجام می‌شده است «کارگاه‌های اولیه» (primary workshops) و به محلی که در آن شیشه شکل‌دهی و اشیاء مورد نظر تولید شده، «کارگاه ثانویه» (secondary workshops) گفته می‌شود. یافته‌های باستان‌شناسی و باستان‌سنجی اثبات کرده است که مبادلات و تجارت شیشه غالباً و در حجم گسترده، بیشتر به صورت مواد

آماده شیشه بین این کارگاه‌ها انجام شده و این دو محل می‌توانند حتی کیلومترها از یکدیگر دور باشند [32]. همچنین این مبادلات در برخی موارد هم به صورت اشیاء آماده مانند مهره‌های شیشه‌ای، الگو و یا ظروف شیشه‌ای بین مناطق و فرهنگ‌های مختلف انجام شده است [33-35]. از طرف دیگر، با بررسی فرمولاسیون و مواد اولیه مورد استفاده در صنعت شیشه‌گری در دوره‌های مختلف تاریخی در جهان مشاهده شده است که در ایران هیچ‌گاه استفاده از ماده معدنی ناترون به عنوان گدازآور در صنعت شیشه‌گری کاربردی نداشته است [10]. بر این اساس، در صورتی که مشخص شود در ساخت مصنوعات شیشه‌ای یافت شده در محوطه‌های تاریخی و باستانی ایران (به عنوان مثال مهره‌های رنگی صالح داود) از ماده معدنی ناترون استفاده شده است، وجود این ماده معدنی به وضوح می‌تواند گواه بر غیربومی بودن این اشیاء و شاهدی برای تجارت شیشه و مصنوعات شیشه‌ای بین ایران و سایر نواحی (غالباً کشورهای حوزه مدیترانه) باشد که استفاده از این گدازآور در صنعت شیشه‌گری آن‌ها رایج بوده است. اما برای اینکه بتوانیم اطلاعات بیشتری در مورد محل تولید مهره‌های رنگی صالح داود به دست آوریم، مطابق آنچه مرسوم است ترکیبات عنصری این مهره‌های ناترونی با گروه‌های شناخته‌شده‌ای از شیشه‌های ناترونی که تاکنون گزارش شده‌اند مقایسه شده است [30].

بر اساس تحقیقات و مطالعات فراوانی که بر روی شیشه‌های ناترونی انجام شده، مشخص شده است که این نوع شیشه‌ها بر اساس محل منابع تأمین سیلیس و ناترون مورد استفاده در ساخت به تعداد محدودی زیرگروه طبقه‌بندی شده‌اند که برخی از مهم‌ترین آن‌ها عبارت است از: مصر ۱ (Egypt I)، مصر ۲ (Egypt II)، لوانت ۱ (Levant I)، لوانت ۲ (Levant II)، High Iron- HMT، (Blue- Manganese-Titanum و شیشه‌های سبز - آبی - Green) که هر کدام از این گروه‌ها متناسب با محل جغرافیایی، محل تولید و عناصر کم‌مقدار موجود در ترکیبات آن‌ها نامگذاری شده و تولید آن‌ها در دوره تاریخی مشخصی رایج بوده است. همان‌طور که در



شکل ۷: درصد وزنی اکسید کلسیم برحسب اکسید آلومینیم برای گروه‌های شناخته‌شده شیشه‌های ناترونی در نواحی مدیترانه در هزاره اول میلادی بر اساس مراجع [30,36,37]. همچنین درصد وزنی اکسید کلسیم برحسب اکسید آلومینیم مهره‌های آنالیز شده از صالح داود و ظروف سلوکیه عراق برای مقایسه در این شکل ارائه شده است.

Fig. 7: Scatter plot of wt% CaO and Al₂O₃ for groups of natron glass common in the Mediterranean region in the first millennium AD [28,33,34], compared to the glass beads data from Saleh Davoud in this study and glass vessels data from Seleucia in Iraq.

محل تولید آن سواحل مصر بوده است. بنابراین می‌توان به این نتیجه رسید که مهره‌های صالح داود در مکان‌های مختلفی در حاشیه دریای مدیترانه ساخته شده‌اند و احتمالاً از طریق تجارت و بازرگانی به کشورهای مانند ایران و عراق وارد شده‌اند. لازم به ذکر است که دوره تاریخی شیشه‌های آنالیز شده از سلوکیه عراق که جزء نمونه‌های غیربومی شناخته شده است، نیز به دوره اشکانی می‌رسد. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است آن‌ها از نوع شیشه‌های سبز-آبی می‌باشند که با دوره تاریخی‌شان نیز کاملاً مطابقت دارد [13].

اما با توجه به اینکه ظروف شیشه‌ای صالح داود از نوع شیشه‌های ساخته شده از خاکستر گیاهان می‌باشند و از طرف دیگر برعکس شیشه‌های ناترونی که دارای گروه‌های شناخته شده بسیار محدودی هستند، پارامترهای بسیار زیادی می‌تواند در ترکیبات عنصری این گونه از شیشه‌ها مؤثر باشند. بنابراین بررسی محل تولید ظروف شیشه‌ای صالح داود تعداد نمونه‌های بیشتری نیاز دارد. اما نکته‌ای که باید در مورد نمونه‌های

شکل ۷ کاملاً مشخص است با مقایسه ترکیبات عنصری مهره‌های صالح داود و نتایج گزارش شده می‌توان به این نتیجه رسید که غالب مهره‌های صالح داود در گروه شناخته شده شیشه‌های سبز-آبی قرار می‌گیرند که با رنگ بدنه این مهره‌ها مطابقت دارد. همچنین بررسی مراجع مختلف که این نوع شیشه‌ها را شناسایی کرده‌اند، رواج این نوع از شیشه‌ها را در بازه زمانی قرن ۳ ق.م تا حدود قرن ۶ م ذکر کرده‌اند که با دوره تاریخی مهره‌های صالح داود نیز هم‌خوانی دارد. همچنین این پژوهشگران، محل ساخت این نوع شیشه را سواحل فلسطین عنوان کرده‌اند [30]. اما در بین مهره‌های آنالیز شده از صالح داود (جدول ۲) ترکیبات عنصری یکی از مهره‌ها (B5) که دارای رنگ آبی لاجوردی است با بقیه مهره‌ها بخصوص در میزان اکسید کلسیم و اکسید سیلیسیم بسیار متفاوت است و از طرفی اکسید کلسیم پایین، مشخصه نوعی از شیشه‌های ناترونی است که با عنوان شیشه‌های مصر ۱ شناخته می‌شوند [38]. در شکل ۷ نیز کاملاً مشخص است این نمونه بسیار نزدیک به گروه مصر ۱ قرار می‌گیرد که

ظروف آنالیز شده از صالح داود به آن توجه شود، درصد وزنی بالای (بیشتر از ۳/۵٪) اکسید منیزیم و اکسید پتاسیم آن‌ها است که این درصدها مختص شیشه‌های تولیدشده در ایران و عراق است [10]. بنابراین بر این اساس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که شیشه‌های تولیدشده با استفاده از خاکستر گیاهان که در صالح داود و دیگر نقاط دشت خوزستان مانند شاتور یافت شده‌اند، احتمالاً می‌تواند تولید بومی منطقه باشد.

سطح خارجی این مهره‌ها نیز آنالیز شدند. برای این منظور در هر مهره، قسمت‌های مختلفی از نمونه با توجه به نوع رنگ‌های به‌کاررفته در آن ناحیه با روش میکروپیکسی آنالیز شده و با استفاده از نقشه توزیع عناصر به‌دست‌آمده از روش میکروپیکسی، عناصری که باعث ایجاد رنگ‌های مختلف در این نمونه‌ها شده، شناسایی شده‌اند.

۵-۲-۱. تعیین رنگدانه‌های به‌کاررفته در

تزئینات

به‌عنوان نمونه در شکل ۷ نتایج به‌دست‌آمده از توزیع عنصری برخی از عناصر موجود در یکی از مهره‌های آنالیز شده (B1) برای ناحیه‌ای که به ترتیب دارای نوارهای رنگی قرمز-زرد-سبز و زرد است و در نقشه‌های توزیع عنصری و تصویر اپتیکی نیز این نوارهای رنگی با اعداد ۱ تا ۴ مشخص شده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود تفاوت توزیع عنصری بین رنگدانه‌های مختلف در این نمونه کاملاً واضح است. نتایج به‌دست‌آمده از ناحیه آنالیز شده نشان می‌دهد که عامل ایجاد رنگ قرمز (ناحیه ۱) عنصر مس، رنگ زرد (ناحیه ۲ و ۴) عنصر سرب و رنگ سبز (ناحیه ۳) نیز عنصر مس است، زیرا با مقایسه تصویر اپتیکی ناحیه آنالیز شده و نقشه توزیع عناصر مختلف نشان داده شده در شکل ۸ مشخص است که در نواحی که از نوارهای زرد و قرمز و سبز برای تزئین استفاده شده، فراوانی X-های مشخصه گسیل شده از عناصر سرب و مس قابل توجه است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که عامل رنگدانه‌های قرمز و سبز اکسید مس است [39-41]. البته باید توجه داشت استفاده از اکسید مس به‌صورت مالاکیت برای ایجاد رنگدانه سبز در طول سالیان طولانی از دوران مصر باستان تا قرون اخیر در مصر و رم و جهان اسلام بسیار متداول بوده است. همچنین ایجاد رنگدانه قرمز با استفاده از مس معمولاً یا به‌صورت مس فلزی تهیه شده و یا به‌صورت اکسید مس که به‌صورت کوپریت بوده است [42,43]. این رنگدانه قدمت بسیار طولانی در صنعت شیشه‌گری دارد و از طرفی تهیه این رنگدانه نیازمند داشتن مهارت زیاد

۵-۱-۳. تعیین مواد رنگزا در بدنه

نتایج ارائه‌شده در جدول ۲ نشان می‌دهد که اکسید مس در تمام مهره‌ها به جزء مهره B4 که بدنه اصلی آن سفیدرنگ است وجود دارد. با توجه به اینکه مهره‌هایی که این اکسید در آن‌ها وجود دارد سبزرنگ هستند، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در این مهره‌ها از اکسید مس با درصد وزنی متفاوت به‌عنوان عامل رنگزا استفاده شده است. همچنین در این نمونه‌ها درصد وزنی اکسید آهن نیز تقریباً بالا است. بنابراین این اکسید نیز می‌تواند در ایجاد رنگ سبز مؤثر باشد. همچنین در مهره B5 که بدنه آن آبی تیره است اکسید کبالت وجود دارد که نشان می‌دهد از این اکسید برای ایجاد آبی تیره استفاده شده است. اما در مورد مواد رنگزا استفاده‌شده در بدنه ظروف آنالیز شده از صالح داود می‌توان مشاهده کرد که تنها اکسید فلزی موجود در این نمونه‌ها اکسید آهن است که درصد وزنی آن قابل توجه است. بنابراین با توجه به رنگ سبز این نمونه‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اکسید آهن عامل رنگی این ظروف باشند.

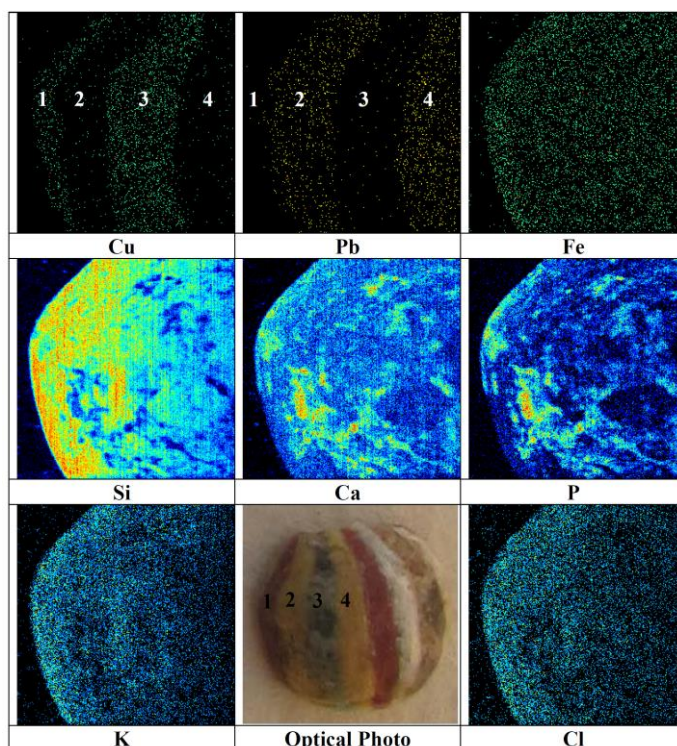
۵-۲. بررسی تزئینات سطحی مهره‌ها

همان‌طور که در شکل ۳-الف مشخص است در مهره‌های موردبررسی از صالح داود در برخی از مهره‌ها تزئیناتی مانند لایه زراندود و یا نوارهای رنگی با تنوع رنگی مختلف بر سطوح خارجی مهره‌ها به‌کاررفته است. جهت شناسایی این رنگدانه‌ها و به دست آوردن اطلاعات بیشتر در مورد عناصری که عامل ایجاد رنگ‌های مختلف شده و همچنین بررسی لایه طلایی‌رنگ و اندازه‌گیری ضخامت لایه طلاکاری شده،

خوردگی وجود دارد، عنصر سیلیس به‌عنوان عنصر اصلی تشکیل‌دهنده شیشه دچار تغییرات زیادی در سطح شده است. علاوه بر این در شکل ۸ به‌وضوح دیده می‌شود که توزیع عنصری عناصر آهن، کربن و پتاسیم تقریباً در این نمونه همگن هستند.

در جدول ۳ مقدار کمی عناصر موجود در رنگدانه‌های مختلف آنالیز شده در چند مهره که دارای تزیینات سطحی هستند به‌صورت اکسید و برحسب درصد وزنی ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود عامل رنگ‌های قرمز و سبز در هر دو مهره B1 و B3 اکسید مس است که در هر دو رنگدانه مقدار وزنی این اکسید حدود ۲٪ است. همچنین درصد فراوانی اکسید سرب در رنگدانه‌های زرد و سفید در مهره B1 به ترتیب حدود ۱۱٪ و ۴/۵٪ است. این در حالی است که مقدار این اکسید در مهره B3 برای هر دو رنگدانه حدود ۹٪ است. همچنین همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود در ناحیه زراندود درصد وزنی طلا حدود ۱۵٪ است.

در کنترل دما در حین ساخت است، زیرا تهیه این رنگ نیازمند شرایط اکسیداسیون و احیاء ویژه‌ای است که در هنگام حرارت دادن مواد اولیه شکل می‌گیرد [44]. همچنین نوار زرد در این ناحیه به‌طور عمده از عنصر سرب تشکیل شده است و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در تهیه این رنگدانه عنصر سرب نقش اساسی دارد. علاوه بر این، در تهیه رنگدانه سفیدی که در این مهره مشاهده می‌شود نیز از اکسید سرب استفاده شده است. بنابراین رنگدانه‌های سفید و زرد نیز با استفاده از اکسیداسیون‌های متفاوت عنصر سرب ایجاد شده‌اند [45]. رنگدانه سفید که به سرب سفید (Lead white) نیز معروف است و ترکیبات اصلی آن شامل کربنات سرب و هیدروکربنات سرب است قدمتی بسیار طولانی دارد و از دوران مصر باستان تا قرن بیستم نیز استفاده شده است [46,47]. همچنین نقشه توزیع عناصر فسفر و کلسیم در شکل ۸ به‌طور واضح نشان می‌دهد که محصولات خوردگی از نوع فسفات کلسیم در این ناحیه وجود دارد و همچنین مشاهده می‌شود در نواحی که این



شکل ۸: نقشه توزیع عنصری برخی از عناصر موجود در یک نمونه از مهره‌های تزیین شده با نوارهای رنگی مختلف به همراه تصویر اپتیکی آن
 Fig. 8: Optical photo and elemental distribution maps of few elements in a glass bead decorated with different colored stripes

جدول ۳: عناصر موجود در رنگدانه‌های آنالیز شده در مهره‌های B1، B3 و B4 که دارای تزئینات سطحی هستند به صورت اکسید و بر حسب درصد وزنی (nd=not detected)

Table.3: elemental composition of different pigments in few decorated glass beads (B1, B3 and B4) in weight percent (wt. %) as oxides form (nd= not detected)

Elements	B4	B1				B3			
	ناحیه زراندود	رنگدانه قرمز	رنگدانه سفید	رنگدانه زرد	رنگدانه سبز	رنگدانه سبز	رنگدانه قرمز	رنگدانه سفید	رنگدانه زرد
Na ₂ O	0.53	0.73	nd	0.46	0.83	0.96	2.40	2.06	nd
MgO	0.88	1.8	1.26	1.25	1.50	1.53	1.77	1.62	0.57
Al ₂ O ₃	2.94	3.21	2.82	2.60	3.07	2.96	3.94	4.09	3.22
SiO ₂	27.73	56.93	56.38	50.10	57.07	59.39	70.89	63.74	68.89
P ₂ O ₅	20.10	15.76	17.26	13.94	15.64	14.23	4.18	4.30	4.57
SO ₃	1.54	1.90	1.53	1.31	1.89	1.18	0.58	0.63	1.36
Cl	0.42	0.64	0.62	0.643	0.66	0.91	0.79	0.71	0.91
K ₂ O	0.81	1.13	.82	0.76	1.19	0.84	1.61	1.72	0.62
CaO	24.49	13.50	12.62	14.47	13.46	13.00	8.52	8.60	7.67
TiO ₂	0.15	0.12	nd	nd	0.12	0.13	0.19	0.13	0.12
MnO	0.07	0.15	nd	nd	0.15	0.21	0.27	0.27	nd
Fe ₂ O ₃	1.48	0.95	0.73	1.36	0.95	1.06	1.93	1.90	1.36
Cu ₂ O	0.13	1.73	0.10	0.18	1.70	1.77	1.74	0.61	0.09
Ag ₂ O	0.48	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Au ₂ O ₃	15.83	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PbO	0.71	0.62	4.37	10.87	0.55	0.76	0.34	8.78	8.93

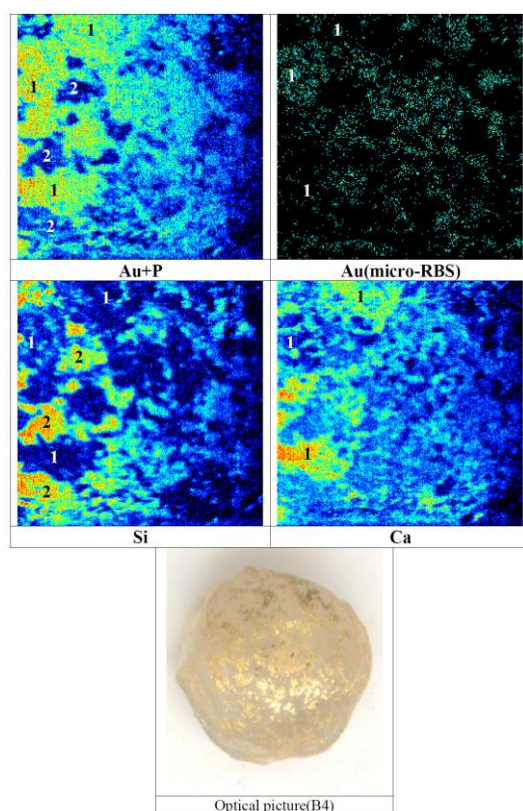
موجود در مهره B4 با استفاده از روش micro-PIXE و همچنین نقشه توزیع طلا با استفاده از روش micro-RBS نشان داده شده است. با مقایسه این دو تکنیک مشخص می‌شود که عنصر طلا کاملاً در نواحی مشخصی از سطح نمونه وجود دارد و در آن توزیع شده است زیرا در نقشه توزیع مربوط به عنصر طلا که از روش micro-RBS به دست آمده است (عدد ۱ در نقشه توزیع طلا)، تعداد ذرات پس پراکنده از این عنصر در نواحی مشخصی قابل توجه است. از طرفی در جاهایی که عنصر طلا وجود دارد، میزان سیلیسیم آشکار شده به شدت کاهش یافته است. این مطلب نشان می‌دهد که لایه طلاکاری شده خارجی‌ترین لایه است. همچنین در شکل ۹ مشخص است که لایه طلا همراه با خوردگی فسفات کلسیم نیز همراه است که این ارتباط و همبستگی با اعداد نوشته شده بر روی نقشه‌های توزیع در میکروپیکسی نشان داده شده است.

بنابراین استفاده از لایه طلا بر روی این شیشه‌ها نشان از ارزش بالای مهره‌های شیشه‌ای در دوران اشکانی می‌دهد. حال برای اینکه اطلاعاتی در مورد لایه طلا در مهره B4 به دست آوریم، در شکل ۱۰ طیف micro-RBS به دست آمده از آنالیز این نمونه نشان داده

یکی از نکات بااهمیتی که در جدول ۳ دیده می‌شود این است که در تمام این مهره‌ها محصولات خوردگی فسفاتی به صورت فسفات کلسیم مشاهده می‌شود که این خوردگی، علت کاهش چشمگیر مقدار اکسید سیلیسیم در مهره زراندود شده (شکل ۹) است. نکته مهم دیگر در این جدول کاهش چشمگیر مقدار اکسید سدیم در سطح نمونه‌ها است، که تا حدود ۱٪ کاهش یافته است. در حالی که که مقدار این اکسید در عمق نمونه‌ها حدود ۱۷٪ است که این امر همان خارج شدن عناصر قلیایی در نمونه‌های شیشه‌ای در اثر تدفین طولانی مدت در خاک است [48].

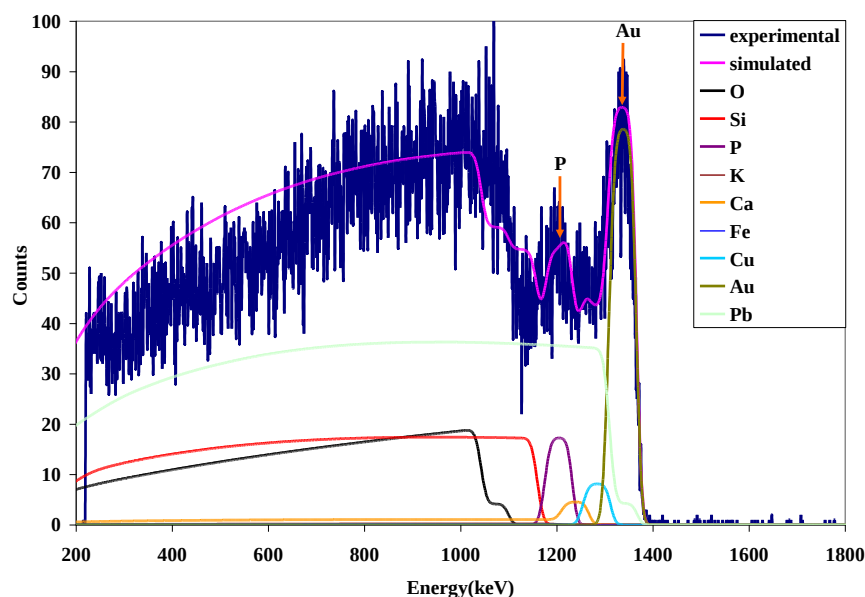
۵-۲-۲. بررسی لایه طلای به کار رفته در تزئینات

در ادامه این پژوهش، برای بررسی لایه زراندود شده از هر دو روش micro-PIXE و micro-RBS به طور همزمان استفاده شده است. با استفاده از طیف میکروپیکسی و به دست آوردن نقشه توزیع عنصری عناصر مختلف موجود در نمونه، محل گسیل عنصر طلا در روی نمونه کاملاً مشخص می‌شود. در شکل ۹ نقشه توزیع عنصری عناصر طلا، فسفر، کلسیم و سیلیسیم



شکل ۹: نقشه توزیع عنصری عناصر طلا، فسفر، کلسیم و سیلیسیم موجود در نمونه B4 با استفاده از روش micro-PIXE و مقایسه آن‌ها با نقشه توزیع عنصری به‌دست‌آمده از روش micro-RBS از لایه طلا به همراه تصویر اپتیکی نمونه آنالیز شده

Fig. 9: Optical photo and elemental distribution maps of gold (Au), phosphorus (P), calcium (Ca) and silicon (Si) in glass bead B4 by the micro-PIXE technique and elemental distribution map of gold layer obtained by the micro-RBS technique



شکل ۱۰: طیف تجربی micro-RBS به‌دست‌آمده از مهره B4 که در آن از لایه طلا برای تزئین سطح آن استفاده شده است. همچنین در این شکل طیف شبیه‌سازی شده کلی و پروفایل تغییرات هر عنصر در عمق نمونه آنالیز شده نشان داده شده است.

Fig. 10: Experimental micro-RBS spectrum obtained from glass bead B4 that a gilded layer was used as decoration. Also, the simulated spectrum and the depth profile of each elements are shown in the analyzed sample.

تغییر شدیدی شده است.

۶. نتیجه‌گیری

در این مقاله تلاش شده است برای اولین بار در ایران با استفاده از اندازه‌گیری دقیق ترکیبات عنصری شیشه‌های تاریخی به‌دست‌آمده در محوطه باستانی صالح‌داود مسائل مربوط به تجارت و نقل و انتقالات مصنوعات شیشه‌ای تاریخی بررسی شود. با توجه به ترکیبات عنصری به‌دست‌آمده از نمونه‌های آنالیز شده از صالح داود، به‌وضوح مشاهده می‌شود که نمونه‌های بررسی‌شده در این پژوهش به دو گروه جدا از هم قابل تفکیک هستند: یک گروه مهره‌های آنالیز شده را شامل می‌شود که از نوع شیشه‌های نائرونی هستند و گروه دیگر ظروف آنالیز شده را در بر می‌گیرد که در ساخت آن‌ها از ماده اولیه به‌دست‌آمده از خاکستر گیاهان به‌عنوان گدازآور استفاده شده است. از طرف دیگر، با بررسی فرمولاسیون و مواد اولیه مورد استفاده در صنعت شیشه‌گری در دوره‌های مختلف تاریخی در جهان مشاهده می‌شود که در ایران هیچ‌گاه استفاده از ماده معدنی نائرون به‌عنوان گدازآور در صنعت شیشه‌گری کاربردی نداشته است. بر این اساس، با توجه به اینکه مشخص شد که در ساخت مصنوعات شیشه‌ای یافت شده در محوطه‌های تاریخی و باستانی صالح‌داود از ماده معدنی نائرون استفاده شده است، بنابراین استفاده از این ماده معدنی به‌وضوح می‌تواند گواه بر غیربومی بودن این اشیاء و شاهدی برای تجارت شیشه و مصنوعات شیشه‌ای بین ایران و مناطق دیگری از جهان (غالباً کشورهای حوزه مدیترانه) باشد که استفاده از این گدازآور در صنعت شیشه‌گری آن‌ها رایج بوده است. اما با مقایسه نتایج آنالیز عنصری مهره‌های رنگی صالح داود با گروه‌های شناخته‌شده شیشه‌های نائرونی در نواحی مدیترانه در هزاره اول میلادی مشخص شد که غالب مهره‌های صالح داود در گروه شناخته‌شده شیشه‌های سبز- آبی قرار می‌گیرند که با رنگ بدنه این مهره‌ها مطابقت دارد. همچنین بررسی مراجع مختلف که این نوع شیشه‌ها را شناسایی کرده‌اند، رواج این شیشه‌ها را در بازه زمانی قرن ۳ ق.م تا حدود قرن ۶ م ذکر کرده‌اند

شده است. در این تصویر محور افقی متناسب با انرژی اتم‌های پس پراکنده‌شده به عقب و محور عمودی تعداد این اتم‌ها است. آزمایش micro-RBS در این پژوهش با استفاده از باریکه ۲ MeV پروتون انجام شده است. همچنین آشکارسازی ذرات پس پراکنده‌شده با استفاده از آشکارساز سد سطحی که در زاویه ۱۷۰ درجه نسبت به باریکه قرار گرفته، انجام شده است. در آزمایش‌های micro-RBS در صورتی که یک لایه نازک (به‌عنوان مثال لایه طلا) بر روی یک زیرلایه (به‌عنوان مثال شیشه) قرار گرفته باشد، این لایه نازک به‌صورت یک قله ظاهر خواهد شد که پهنای این قله نشان‌دهنده ضخامت لایه نازک خواهد بود. در طیف نشان داده‌شده در شکل ۱۰ یک قله بسیار واضح در بازه انرژی 1300keV تا 1400keV در طیف تجربی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده لایه طلا است و با علامت پیکان در شکل نشان داده شده است. همچنین در بازه انرژی 1100keV تا 1300keV دو قله با ارتفاع کم دیده می‌شود که مربوط به عناصر فسفر و کلسیم است و همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده مربوط به لایه خوردگی ایجاد شده بر روی سطح است. اما برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد ضخامت لایه طلا، در آنالیز به روش RBS رویه کلی برای تعیین ضخامت لایه این است که با استفاده از کدهایی مانند SIMNRA [49] و در نظر گرفتن مشخصات باریکه و هندسه آزمایش و همچنین ساختار و ترکیب نمونه موردبررسی یک طیف شبیه‌سازی شده بر طیف تجربی فیت (برازش) می‌کنیم. با استفاده از این طیف برازش شده، می‌توان ضخامت و ساختار لایه‌های مختلف را مشخص کرد. بنابراین در شکل ۱۰ طیف شبیه‌سازی شده کلی و پروفایل تغییرات هر عنصر در عمق نمونه با رنگ‌های مختلف رسم شده است. همان‌طور که در این تصویر مشخص است عناصر اصلی تشکیل‌دهنده نمونه که لایه طلا بر روی آن قرار گرفته، سیلیسیم (Si)، اکسیژن (O)، کلسیم (Ca) و فسفر (P) است. نتایج شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار SIMNRA نشان می‌دهد که ضخامت لایه طلا در این نمونه حدود ۱ میکرومتر است و نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که خلوص لایه طلا با خوردگی فسفات کلسیم دچار

ضخامت حدود یک میکرومتر برای تزئین این شیشه‌ها استفاده شده است که می‌تواند نشان از ارزش والای مهره‌های شیشه‌ای در دوران اشکانی باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند که از تمامی کارکنان مجموعه پایگاه میراث جهانی قلعه شوش بلاخص از آقای مهدی امیدفر و کارکنان اداره میراث فرهنگی، صنایع دستی و گردشگری شهرستان شوش مخصوصاً آقایان حمید سرخه و فرهاد تقدسی تقدیر و تشکر نمایند. همچنین از مدیریت محترم بخش واندوگراف پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، جناب آقای دکتر محمد لامعی رشتی و همکاران گرامی‌شان نیز بی‌نهایت سپاسگزاریم.

که با دوره تاریخی مهره‌های صالح داود نیز هم‌خوانی دارد. همچنین بر اساس نظر پژوهشگرانی که این نوع شیشه‌ها را شناسایی کرده‌اند محل ساخت این نوع شیشه احتمالاً سواحل فلسطین باشد. علاوه بر بررسی خاستگاه این مهره‌ها، در نمونه‌های موردبررسی از صالح داود مشخص شد که در برخی از مهره‌ها تزئیناتی مانند لایه زراندود و یا نوارهای رنگی با تنوع رنگی مختلف بر سطوح خارجی مهره‌ها به کاررفته که جهت شناسایی ترکیبات عنصری این رنگدانه‌ها و عامل ایجاد این رنگ‌ها نمونه‌های مهره از سطح خارجی نیز آنالیز شدند. نتایج آنالیزها نشان داد که عامل ایجاد رنگ‌های قرمز و سبز، اکسید مس و عامل رنگ‌های سفید و زرد، اکسید سرب است. درنهایت با استفاده از پس‌پراکندگی رادرفورد مشخص شد که در برخی از این مهره‌ها از لایه طلا با

References

- [1] Degryse P, Braekmans D. Elemental and isotopic analysis of ancient ceramics and glass 2014.
- [2] Blomme A, Degryse P, Dotsika E, Ignatiadou D, Longinelli A, Silvestri A. Provenance of polychrome and colourless 8th–4th century BC glass from Pieria, Greece: a chemical and isotopic approach. *J Archaeol Sci* 2017;78:134–46.
- [3] Abd-Allah R. Chemical characterisation and manufacturing technology of late Roman to early Byzantine glass from Beit Ras/Capitolias, Northern Jordan. *J Archaeol Sci* 2010;37:1866–74.
- [4] Lin Y, Liu T, Toumazou MK, Counts DB, Kakoulli I. Chemical analyses and production technology of archaeological glass from Athienou-Malloura, Cyprus. *J Archaeol Sci Reports* 2019;23:700–13.
- [5] Freestone IC, Degryse P, Lankton J, Gratuze B, Schneider J. HIMT, glass composition and commodity branding in the primary glass industry. *Things That Travel Mediterr Glas First Millenn Ce* (Eds Rosenow D, Ed 2018:159–90.
- [6] Walton MS, Shortland A, Kirk S, Degryse P. Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece. *J Archaeol Sci* 2009;36:1496–503.
- [7] Koleini F, Prinsloo LC, Biemond WM, Colomban P, Ngo A-T, Boeyens JCA, et al. Towards refining the classification of glass trade beads imported into Southern Africa from the 8th to the 16th century AD. *J Cult Herit* 2016;19:435–44.
- [8] Freestone IC. Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. *Geol Soc London, Spec Publ* 2006;257:201–16.
- [9] Rehren T, Freestone IC. Ancient glass: from kaleidoscope to crystal ball. *J Archaeol Sci* 2015;56:233–41.
- [10] Henderson J. Ancient glass: an interdisciplinary exploration. Cambridge University Press; 2013.
- [11] Cui J, Wu X, Huang B. Chemical and lead isotope analysis of some lead-barium glass wares from the Warring States Period, unearthed from Chu tombs in Changde City, Hunan Province, China. *J Archaeol Sci* 2011;38:1671–9.
- [12] Mirti P, Pace M, Malandrino M, Ponzi MN. Sasanian glass from Veh Ardašir: new evidences by ICP-MS analysis. *J Archaeol Sci* 2009;36:1061–9.
- [13] Mirti P, Pace M, Negro Ponzi M, Aceto M. ICP-MS Analysis of Glass Fragments

- of Parthian And Sasanian Epoch from Seleucia and Veh Ardaš?R (Central Iraq)*. *Archaeometry* 2008;50:429–50. doi:https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00344.x.
- [14] Sayre E V, Smith RW. Compositional categories of ancient glass. *Science* (80-) 1961;133:1824–6. doi:https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1824.
- [15] Agha-Aligol D, Jafarzadeh M, Moradi M. Micro-PIXE: A Powerful Technique in Measurement and Determination of Raw Materials of Glass Artifacts of Parthian Period From Shaur(Susa). *J Res Archaeom* 2018;4:47–65.
- [آقا علی گل داود، جعفری زاده مسلم، مرادی محمود. میکروپیکسی: روشی توانمند در بررسی و تعیین مواد اولیه مصنوعات شیشه‌ای دوره اشکانی کاخ شاور (شوش)، پژوهش باستان‌سنجی، ۱۳۹۷، ۴(۱)، ۴۷–۶۵]
- [16] Bagherpour Kashani N. Studies of ancient depositional practices and related jewellery finds, based on the discoveries at Veshnavah 2015.
- [17] Bahadori R, Agha-Aligol D. Labratorial Studies on the Blue and Green Beads Used in the Prehistoric Ornaments of National Museum of Iran. *Pazhoheshha-Ye Bastan Shenasi Iran* 2018;8:45–62.
- [بهادری رؤیا، آقا علی گل داود. مطالعات آزمایشگاهی تعدادی از مهره‌های آبی و سبز به کاررفته در زیورات پیش‌ازتاریخ موزه ملی ایران، پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، ۱۳۹۷، ۸: ۴۵–۶۲]
- [18] Rahbar M. Report of first season Archaeological Excavation in Saleh Davoud(Khuzistan). Tehran: 2000.
- [رهبر مهدی. فصل اول کاوش‌های باستان‌شناسی صالح داود، معاونت پژوهشی پژوهشکده باستان‌شناسی، سازمان میراث فرهنگی، ۱۳۷۸]
- [19] Rahbar M. Report of second season Archaeological Excavation in Saleh Davoud(Khuzistan). 2004.
- [رهبر مهدی. فصل دوم کاوش‌های باستان‌شناسی صالح داود، معاونت پژوهشی پژوهشکده باستان‌شناسی، سازمان میراث فرهنگی، ۱۳۸۲]
- [20] Jafarizadeh M. Study and Interpretation of Parthian Art and Glass Industry(Case Study: Archaeological Data of Khuzestan Plain). Tarbiat Modares University, 2018.
- [جعفری‌زاده مسلم. مطالعه و تحلیل هنر و صنعت شیشه‌گری دوره اشکانی (مطالعه موردی: داده‌های باستان‌شناختی محوطه‌های باستانی دشت خوزستان)، پایان‌نامه دکتری، باستان‌شناسی دوره تاریخی، ۱۳۹۷]
- [21] Adams F, Barbante C. Particle-Based Imaging Techniques. *Compr. Anal. Chem.*, vol. 69, Elsevier; 2015, p. 315–37.
- [22] Johansson SAE, Campbell JL. PIXE: A novel technique for elemental analysis 1988.
- [23] Verma HR. Rutherford Backscattering Spectroscopy. At Nucl Anal Methods XRF, Mössbauer, XPS, NAA B63Ion-Beam Spectrosc Tech 2007:91–141.
- [24] Vicenzi EP, Eggins S, Logan A, Wysoczanski R. Microbeam characterization of corning archeological reference glasses: new additions to the smithsonian microbeam standard collection. *J Res Natl Inst Stand Technol* 2002;107:719.
- [25] Jackson CM, Paynter S, Nenna M-D, Degryse P. Glassmaking using natron from el-Barnugi (Egypt); Pliny and the Roman glass industry. *Archaeol Anthropol Sci* 2018;10:1179–91.
- [26] Campbell JL, Boyd NI, Grassi N, Bonnick P, Maxwell JA. The Guelph PIXE software package IV. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2010;268:3356–63.
- [27] Fiorentino S, Chinni T, Cirelli E, Arletti R, Conte S, Vandini M. Considering the effects of the Byzantine–Islamic transition: Umayyad glass tesserae and vessels from the qasr of Khirbet al-Mafjar (Jericho, Palestine). *Archaeol Anthropol Sci* 2018;10:223–45.
- [28] Liu S, Li Q, Gan F, Zhang P. Characterization of some ancient glass vessels fragments found in Xinjiang, China, using a portable energy dispersive XRF spectrometer. *X- Ray Spectrom* 2011;40:364–75.
- [29] Emami SMA, Pakgohar S. Glass Wires from Chogha Zanbil: Preliminary Glass Making Evidence in Iran in the Early 2rd Millennium BC 2017.
- [30] Paynter S. Analyses of colourless Roman glass from Binchester, County Durham. *J Archaeol Sci* 2006;33:1037–57.

- doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2005.10.024.
- [31] Topić N, Radović IB, Fazinić S, Šmit Ž, Sijarić M, Gudelj L, et al. Compositional analysis of Late Medieval glass from the western Balkan and eastern Adriatic hinterland. *Archaeol Anthropol Sci* 2019;11:2347–65.
- [32] Whitehouse D. 'Things that travelled': the surprising case of raw glass. *Early Mediev Eur* 2003;12:301–5.
- [33] Then-Obluska J, Dussubieux L. Glass bead trade in the Early Roman and Mamluk Quseir ports—A view from the Oriental Institute Museum assemblage. *Archaeol Res Asia* 2016;6:81–103.
- [34] Boulogne S, Henderson J. Indian Glass in the Middle east? Medieval and Ottoman Glass Bangles from central Jordan. *J Glass Stud* 2009;53–75.
- [35] Carter A, Dussubieux L, Polkinghorne M, Pottier C. Glass artifacts at Angkor: evidence for exchange. *Archaeol Anthropol Sci* 2019;11:1013–27.
- [36] Freestone IC, Ponting M, Hughes MJ. The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus. *Archaeometry* 2002;44:257–72. doi:10.1111/1475-4754.t01-1-00058.
- [37] Mirti P, Casoli A, Appolonia L. Scientific Analysis of Roman Glass from Augusta Praetoria. *Archaeometry* 1993;35:225–40. doi:10.1111/j.1475-4754.1993.tb01037.x.
- [38] Phelps M, Freestone IC, Gorin-Rosen Y, Gratuze B. Natron glass production and supply in the late antique and early medieval Near East: The effect of the Byzantine-Islamic transition. *J Archaeol Sci* 2016;75:57–71.
- [39] Welter N, Schüssler U, Kiefer W. Characterisation of inorganic pigments in ancient glass beads by means of Raman microspectroscopy, microprobe analysis and X-ray diffractometry. *J Raman Spectrosc An Int J Orig Work All Asp Raman Spectrosc Incl High Order Process Also Brillouin Rayleigh Scatt* 2007;38:113–21.
- [40] Clark RJH. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *Comptes Rendus Chim* 2002;5:7–20.
- [41] Eastaugh N. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historic* 2008.
- [42] Schibille N, Neri E, Ebanista C, Ammar MR, Bisconti F. Something old, something new: the late antique mosaics from the catacomb of San Gennaro (Naples). *J Archaeol Sci Reports* 2018;20:411–22.
- [43] Drünert F, Blanz M, Pollok K, Pan Z, Wondraczek L, Möncke D. Copper-based opaque red glasses—Understanding the colouring mechanism of copper nanoparticles in archaeological glass samples. *Opt Mater (Amst)* 2018;76:375–81.
- [44] Dussubieux L, Karklins K. Glass bead production in Europe during the 17th century: Elemental analysis of glass material found in London and Amsterdam. *J Archaeol Sci Reports* 2016;5:574–89.
- [45] Garcia-Heras M, Rincón JM, Jimeno A, Villegas MA. Pre-Roman coloured glass beads from the Iberian Peninsula: a chemico-physical characterisation study. *J Archaeol Sci* 2005;32:727–38. doi:https://doi.org/10.1016/j.jas.2004.12.007.
- [46] Gonzalez V, Wallez G, Calligaro T, Cotte M, De Nolf W, Eveno M, et al. Synchrotron-based high angle resolution and high lateral resolution X-ray diffraction: revealing lead white pigment qualities in old masters paintings. *Anal Chem* 2017;89:13203–11.
- [47] Gonzalez V, Calligaro T, Pichon L, Wallez G, Mottin B. Leonardo da Vinci's drapery studies: characterization of lead white pigments by μ -XRD and 2D scanning XRF. *Appl Phys A* 2015;121:849–56.
- [48] Weber G, Strivay D, Martinot L, Garnir H-P. Use of PIXE-PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements. *Nucl Instruments Methods Phys Res Sect B Beam Interact with Mater Atoms* 2002;189:350–7.
- [49] Mayer M. SIMNRA User's Guide (IPP 9/113 1997). Google Sch M Mayer, Http://Www Rzg Mpg 1997.