Journal of Research on Archaeometry 2024; 10 (1); 51-68

Journal of Reserarch on Archaeometry

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.424

Original Paper Open Access

Archaeo-metallurgical Analysis of Iron Slag belonging to the Archaeological Site of Sirvan - Elam province, SW Iran

Somayeh Noghani*[1], Akbar Sharifinia[2], Maryam Shokrzadeh[3], Mohammad Javad Khanzadi[4]

1. Assistant Professor, Faculty of Conservation, Iran University of Art, Tehran, Iran
2. The Head of Sirvan National Heritage Site, Elam , Iran
3. School of Mining Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran
4. Sirvan National Heritage Site, Elam, Iran

Received: 2024/05/09 Accepted: 2024/06/28

Abstract

During the archeological investigations and speculations for the geo-archaeological studies of Sirvan historical site in Elam province, pieces were obtained that indicate the remains of pyrometallurgical activities in this site. Five samples of these fragments were selected to perform archaeometric studies and determine their chemical and mineralogical characteristics. The main objectives of this study are identifying the type of extracted metal, investigating melting process and estimating the furnace temperature and the efficiency of this process on investigated samples at the time. The analysis of sample's structures was done through XRD, XRF and metallographic microscope were the main objectives of this research. The results of this research show that according to the identification of the main phases of Wüstite, magnetite and hematite, these pieces are iron smelting slags. The presence of Wüstite and calcite in all samples indicates that the furnace temperature range was at least 570°C to about 900°C. Also, due to the high amounts of iron oxide remaining in the slag, the type of furnace is from the category of bloomery furnaces with low efficiency, and calcite is used as a flux. The presence of different amounts of Wüstite, magnetite and hematite phases in these samples indicates that these slags are formed in different parts and atmospheric conditions of the furnace in the reduction-oxidation condition. Considering a few research carried out in the field of ancient metalworking in the western regions of Iran and especially the historical sites of Elam province, this research is the beginning of conducting comparative studies in the field of iron smelting and mining technology in the west of central Zagros regions.

Keywords:

Archaeo-metallurgy, Iron slag, Archaeological site of Sirvan SW Iran, XRD, XRF

* Corresponding Author: somayeh.noghani@yahoo.com

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

پژوهه باستان‌سنجی ۱۴۰۳؛ ۱۰(۱): ۶۸-۵۱

پژوهه باستان‌سنجی

DOI: http://dx.doi.org/10.61186/jra.10.1.424

دانشگاه هنر اسلامی تبریز ۱۳۷۸

مقاله پژوهشی

تحلیل فلزباستان‌شناختی سرباره‌های آهن محوطه باستانی سیروان، استان ایلام، جنوب غربی ایران

سمیه نوغانی[۱] ، اکبر شریفی‌نیا[۲]، مریم شکرزاده[۳]، محمدجواد خانزادی[۴]

۱. استادیار، گروه مرمت اشیاء فرهنگی- تاریخی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر ایران، تهران، ایران

۲. دکترای باستان‌شناسی، مدیر پایگاه میراث ملی محوطه تاریخی سیروان، ایلام، ایران

۳. کارشناسی ارشد مهندسی معدن، کارشناس آزمایشگاه مینرالوگرافی، دانشکده مهندسی معدن، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۴. کارشناسی ارشد باستان‌شناسی، پایگاه میراث ملی سیروان، ایلام، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۰۸

چکیده

طی بررسی‌های باستان شناسی و انجام گمانه‌زنی به منظور مطالعات زمین‌باستان شناسی محوطه تاریخی سیروان در استان ایلام، قطعاتی به دست آمد که حاکی از بقایای فعالیت‌های عملیات حرارتی (Pyrometallurgy) در این سایت بوده است. پنج نمونه از این قطعات جهت انجام مطالعات آرکئومتریک و تعیین مشخصات شیمیایی و کانی شناسی آنها انتخاب شدند. هدف اصلی این پژوهش، شناسایی نوع فلز استحصال شده، تخمین دمای کوره، بررسی فرایند ذوب و میزان بهره‌وری این فرایند در نمونه‌های مطالعه شده است. ساختارشناسی نمونه‌ها با استفاده از روش‌های آنالیز XRD، XRF و میکروسکوپ نوری (متالوگرافی)، انجام شد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد با توجه به شناسایی فازهای اصلی وو ستیت، مگنتیت و هماتیت، این قطعات، سرباره‌های ذوب آهن هستند. حضور وو ستیت و کلسیت در تمامی نمونه‌ها، حاکی از آن است که محدوده دمای کوره حداقل بین ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد تا حدود ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. همچنین با توجه به مقادیر بالای اکسید آهن باقی‌مانده در سرباره، نوع فرایند از دسته کوره آهن خالص با بهره‌وری پایین بوده و از سنگ آهک به عنوان گدازآور استفاده شده است. حضور مقادیر متفاوتی از فازهای ووستیت، مگنتیت و هماتیت در این نمونه‌ها، حاکی از آن است که این سرباره‌ها در نقاط مختلفی از کوره تشکیل شده و همچنین شرایط اتمسفر کوره در محیط احیا به خوبی کنترل نشده است. با توجه به پژوهش‌های اندک انجام شده در حوزه فلزکاری باستان در مناطق غربی ایران و به ویژه سایت‌های تاریخی استان ایلام، این پژوهش سرآغازی بر انجام مطالعات تطبیقی در حوزه تکنولوژی ذوب و استحصال آهن در مناطق غربی زاگرس مرکزی است.

واژگان کلیدی: فلزباستان‌شناسی، سرباره آهن، محوطه باستانی سیروان در جنوب غربی ایران، XRD، XRF.

*مسئول مکاتبات: somayeh.noghani@yahoo.com

©2024 by the Authours.This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)
https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0

۱. مقدمه

احتمالاً منشأ متالورژی آهن به هزاره دوم قبل از میلاد و مناطق آناتولی و ماوراء قفقاز بازمی‌گردد (Pigott, 2004). بدین ترتیب عصر آهن آغاز شده است؛ یعنی دورانی که آهن در ساخت ابزارها و سلاح‌ها جایگزین برنز شد (Sporel, 2004). در دوران باستان، سه سنت تولید آهن شناسایی شده است. اروپای شرقی، قفقاز (شرق باستانی) و هالشتات (کارپتیان – دانوب)[1]. شناسایی و مقایسه ویژگی‌های ژئوشیمیایی و تکنولوژیکی این سنت‌های استحصال و تولید آهن با استفاده از روش‌های آنالیز دستگاهی و میکروسکوپی در تعیین و تشخیص منابع سنگ آهن و همچنین تکنولوژی‌های ذوب و تولید، حائز اهمیت است (Kulkova et al., 2022).

عصر آهن در ایران برمبنای مطالعاتی در غرب، شمال غرب و جنوب ایران و با توجه به تأثیرات امپراتوری‌های آشوری و اورارتویی، ماد و هخامنشی، مورد بحث و بررسی قرارگرفته است (Magee, 2005). در رابطه با شروع عصر آهن در ایران قطعیتی وجود ندارد (Saedmucheshi, 2021). البته برخی پژوهش‌ها نیز نشان می‌دهند که ساکنان تل‌ابلیس در استان کرمان، آهن را در هزاره چهارم قبل از میلاد شناسایی کرده‌اند (Abbasnejad Seresty, 2008). به ویژه آغاز عصر آهن در غرب ایران با اختلاف نظرهایی در بین پژوهشگران مواجه است و شاید زمان استفاده کاربردی از آهن (به خصوص در ساخت سلاح) در محدوده زاگرس مرکزی نسبت به مناطق شمال مرکزی (در حدود اوایل هزاره اول قبل از میلاد) تا حدودی دیرتر بوده است (احتمالاً هم‌زمان با عصر آهن III) (Saedmucheshi, 2021). بر اساس نظر برخی پژوهشگران، توسعه و گسترش استفاده از آهن در شمال غربی ایران، کردستان و لرستان در قرون ۱۰ و ۹ قبل از میلاد، تأیید شده که نشان‌دهنده وجود منابع سنگ معدن آهن در ایران است؛ به ویژه وجود معادن باستانی در کمربند متالوژنیک سنندج–سیرجان در شرق زاگرس (Stepanov et al., 2020) مانند معادن آهن گل گهر، چغارت، چادرملو، چاهگز بافق و غیره.

تولید آهن، حتی در مقیاس کوچک، به هماهنگی‌های اجتماعی، فن‌آورانه و اقتصادی پیچیده‌ای نیازمند است (Charlton & Humphris, 2019). ساخت آثاری از جنس آهن، سیستمی است که از مرحله معدن‌کاری و استخراج سنگ معدن تا فرایند ذوب و سپس ریخته‌گری، چکش‌کاری و غیره را شامل می‌شود. ذوب، فرایند جداسازی آهن از سنگ معدن آن، از طریق واکنش‌های احیا است. برای فرایند ذوب دو روش مستقیم و غیرمستقیم وجود دارد (Jung et al., 2022). هرکدام از این دو فرایند استحصال، کوره‌های مرتبط با خود را دارند. روش مستقیم، کوره آهن خالص (bloomery furnace) و روش غیرمستقیم کوره بلند یا کوره دمشی (blast furnaces). کوره‌های آهن خالص (با نام کوره کاتالان نیز شناخته می‌شوند) که احتمالاً بین ۱ تا ۲ متر ارتفاع داشته‌اند، از حدود قرن هشتم قبل از میلاد تا حدود قرن ۱۶ میلادی و در برخی مناطق پس از آن دوره نیز کاربرد داشته‌اند. از حدود قرن ۱۵ میلادی کوره‌های بلند رواج پیدا کردند. در کوره‌های آهن خالص استخراج آهن به روش مستقیم، در حالت جامد (solid state) و از طریق احیا تا دمایی که حداکثر به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسید، انجام می‌شد (Kostova et al., 2023; Blakelock et al., 2009). در این روش احتمالاً بین ۱۰ تا ۲۰ درصد آهن استحصال می‌شد و بنابراین سرباره‌ای حاوی مقادیر بالای آهن به جای می‌ماند؛ اما مزیت این روش این بود که استحصال در دمایی پایین‌تر از دمای ذوب آهن (حدود ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) اتفاق می‌افتاد که رسیدن به این دما به دلیل نوع کوره و سوخت، در کوره‌های باستانی، ممکن نبود. معمولاً مواد کمک‌ذوب مانند سنگ آهک، شن و ماسه (کوارتز) و ماسه سنگ، جهت کاهش دمای ذوب و افزایش سرعت استحصال، به بارِ کوره (charge) اضافه می‌شدند. با استفاده از کمک‌ذوب‌ها، احیای آهن احتمالاً در دمای حدود ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شد. معمولاً زغال چوب به عنوان سوخت در کوره‌ها استفاده می‌شد؛ که علاوه بر اینکه منبع تأمین حرارت بود، با آزاد کردن CO و CO_2 به عنوان عامل احیاکننده نیز عمل می‌کرد (Kostova et al., 2023). داخل کوره، گاز CO حاصل از تجزیه زغال با اکسید آهن واکنش داده، در نتیجه آهن احیا شده و ذرات آهن فلزی جامد و گاز CO_2 از این واکنش حاصل می‌شد. علاوه بر این، برای رسیدن به

حرارت مورد نیاز، از طریق ایجاد حفره‌ها و یا قرار دادن لوله‌های سرامیکی که به آنها دهانه دَم آهنگری یا لوله دَمِش (Tuyères) گفته می‌شد، چندین مرحله دمش هوا به درون کوره اتفاق می‌افتاد (Portillo-Blanco et al., 2020).

محصولات جانبی ذوب و آهنگری، سرباره‌ها و پوسته‌های پُتک‌کاری هستند (Jung et al., 2022). سرباره، اصلی‌ترین محصول جانبی فرایند متالورژیکی ذوب و استحصال است (Piatak et al., 2015). سرباره‌ها شواهد محکم باستان‌شناختی هستند که فعالیت‌های ذوب و استحصال در یک منطقه را نشان می‌دهند (Caterina et al., 2008). از آنجا که سرباره‌ها فراوان‌ترین و ماندگارترین محصولات ذوب سنتی آهن هستند؛ بنابراین یکی از اجزاء اصلی تحقیقات فلزگری باستانی (آرکئومتالورژی) به شمار می‌روند (Rehren et al., 2007). یافتن این آثار نشان‌دهنده وجود تکنولوژی ذوب در منطقه است؛ زیرا سرباره‌ها معمولاً از سایت‌هایی که در آنها فعالیت متالورژیکی انجام شده، حذف نمی‌شوند و همان‌جا باقی می‌مانند (Maldonado & Rehren, 2009). سرباره‌ها بیشترین و در دسترس‌ترین مواد باستانی برای بررسی تکنولوژی تولید آهن هستند؛ زمانی که کوره‌ها یا سایر نشانه‌های باستان‌شناختی معدن‌کاری و ذوب موجود نیست، مطالعه ویژگی‌های بافت و مینرالوژی سرباره‌ها می‌تواند اطلاعات ارزشمندی در رابطه با تکنیک ذوب آهن خالص و شرایط کوره فراهم آورد. در واقع علاوه بر محصول اصلی کوره ذوب که در واقع آهن استحصال شده است، ترکیباتی که در بارِ کوره به عنوان مواد اولیه حضور داشته‌اند، مانند سیلیکا، آلومینا و اکسیدهای آهنی که وارد واکنش نشده‌اند، به صورت یک فاز مایع جریان پیدا کرده و از آهنِ استحصال شده جدا می‌شوند. این فاز به عنوان سرباره ذوب آهن شناخته می‌شود. فاز آهن خالص چگالی بیشتری نسبت به سرباره دارد و درست زیر محل قرارگیری لوله‌های دمش به دیواره کوره می‌چسبد (Portillo-Blanco et al., 2020). بسته به مواد خام، ساختار کوره و پارامترهای عملیاتی، طیف متنوعی از سرباره‌ها و با ویژگی‌های مختلف مانند سرباره کف کوره، سرباره غنی از سرامیک، سرباره شیشه‌ای و غیره ممکن است در این فرایند شکل بگیرند (Blakelock et al., 2009). سرباره‌های حاصل از فرایند استحصال آهن معمولاً در مراحل مختلف این فرایند به دست می‌آیند و در نتیجه ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی متنوعی دارند. همچنین سرعت سرد شدن سرباره در درجه کریستالیزاسیون (تبلور) فازهایی که طی فرایند شکل گرفته، تأثیرگذار است (Merico et al., 2023). ترکیب سرباره ذوب به عملکرد کوره (طراحی کوره و مکانیزم هوادهی)، مواد اولیه استفاده شده (سنگ معدن، نوع سوخت، پوشش کوره) و نحوه و میزان استفاده از کمک‌ذوب‌ها بستگی دارد (Portillo-Blanco et al., 2020). دما نقش تأثیرگذاری در فرایند ذوب فلز دارد و زمانی که سرباره‌های تاریخی بررسی می‌شوند، این پارامتر می‌تواند اطلاعاتی درباره تکامل تکنولوژی ذوب در طول زمان و اینکه چگونه انسان‌ها به استحصال فلز رسیدند، فراهم آورد (Kądziołka et al., 2020). از حدود ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد آهن فلزی بر اساس واکنش $FeO + CO = Fe + CO_2 + energy$ شروع به شکل‌گیری می‌کند. زمانی که دما به حدود ۱۱۷۵ درجه سانتی‌گراد می‌رسد، همه کانی‌های آهن به آهن فلزی احیا نمی‌شوند؛ بنابراین در قطعات سنگ معدنِ باقی مانده از فرایند ذوب و استحصال، فاز ووستیت (FeO) در کنار دانه‌های غیرفلزی (برای مثال سیلیکات‌ها) قرار می‌گیرد. در این دما با توجه به سیستم یوتکتیک SiO_2-FeO فرایند نفوذ در سطح تماس بین ووستیت و کوارتز رخ می‌دهد. اینجا نقطه شروع شکل‌گیری سرباره است. مرسوم‌ترین فازهایی که در ریزساختار سرباره تشکیل می‌شوند عبارت‌اند از ووستیت، مگنتیت (Fe_3O_4) و فایالیت (Fe_2SiO_4) (Tholander & Blomgren, 1985). در بخش‌های مختلف کوره شرایط برای تبدیل مگنتیت به ووستیت فراهم می‌شود؛ اما احیا به اندازه‌ای نیست که ووستیت به آهن فلزی تبدیل شود. سرباره و ووستیت مایع، در نواحی پایینی کوره با دو مکانیزم، واکنش با مونوکسیدکربن و واکنش با زغال چوب جامد به آهن تبدیل می‌شوند (David et al., 1989).

سرباره‌ها از لحاظ شیمیایی در شرایط هوازدگی تقریباً پایدار هستند و تحت تأثیر شرایط و ترکیبات خاک قرار نمی‌گیرند و می‌توانند اطلاعات ارزشمندی از فرایند متالورژیکی و شرایط تولید به همراه داشته باشند. برای استحصال بهینه فلز، شرایط اتمسفر احیا در کوره باید به خوبی کنترل شده باشد. ترکیب ریزساختار سرباره‌ها که شامل فازهای مختلفی است، جزئیاتی از پارامترهای گرمایی- شیمیایی کوره و تولید فلز و حداکثر دمای کوره را نشان می‌دهد. مطالعات شیمیایی و ریزساختاری

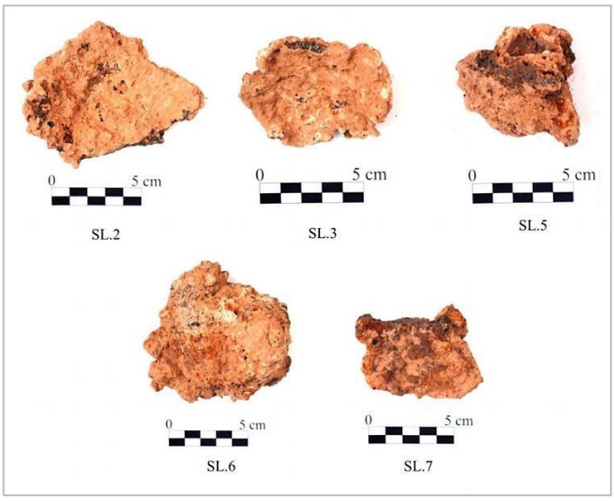
سرباره‌ها همچنین می‌تواند به شناسایی نوع مواد افزودنی بیانجامد. برای مثال اگر در سرباره مقدار ووستیت (FeO) کم باشد، از طرفی بلورهای فایالیت (Fe_2SiO_4) به خوبی شکل گرفته و مقدار جزئی ذرات آهن فلزی در سرباره مشاهده شود. این ویژگی‌ها حاکی از آن است که فرایند ذوب و استحصال به خوبی انجام شده و بر روی سنگ معدن پیش از فرایند ذوب عمل تَشویه (Roasting) اجرا شده و فرایند ذوب در محیط اتمسفر احیا که به خوبی کنترل شده، انجام شده و در نهایت، فلز از باندهای سیلیسی جدا شده است. علاوه بر شرایطی که پیش از این توضیح داده شد، حضور فاز کِرشستاینیت ($CaFeSiO_4$) نیز نشان‌دهنده آن است که دمای کوره به بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد رسیده است. در واقع فازهایی که محصول فرایند پخت و حرارت‌دهی هستند، هم شیمی ترکیبات مواد اولیه و هم دما و شرایط کوره را نشان می‌دهند (De Caro et al., 2013).

در سال‌های اخیر فلز- باستان‌شناسان (Archaeometallurgist) رویکردهای بسیاری را برای استخراج اطلاعات فن‌آوری ذکر شده از سرباره‌های عملیات حرارتی (Pyrometallurgy) باستانی اتخاذ کرده‌اند. به عنوان مثال، دمای ذوب معمولاً با نمایش ترکیب شیمیایی توده سرباره بر روی نمودارهای فازی مبتنی بر شیمی و کانی‌شناسی، برآورد می‌شود. ژئوترمومترها (Geothermometers) و نرم‌افزارهای مدل‌سازی ترمودینامیکی، مانند Rhyolite–MELTS ابزارهای مفیدی برای بازسازی دمای تبلور سرباره با وضوح بالا هستند. همچنین نسبت بین یون‌های Fe^{+2} و Fe^{3+} برای بررسی فوگاسیته اکسیژن و شرایط احیا می‌تواند از طریق طیف‌سنجی موسبائر و یا طیف‌سنجی جذب پرتو ایکس نزدیک لبه جذب (XANES)[۲]. بررسی شود. در نمونه‌هایی که سرباره دارای ترکیبات کریستالی حاوی آهن مانند فایالیت و مگنتیت (Fe_3O_4) است، از طریق محاسبه مقادیر این فازها، امکان تخمین تقریبی نسبت یون‌های Fe^{+2} و Fe^{3+} وجود دارد (Merico et al., 2023).

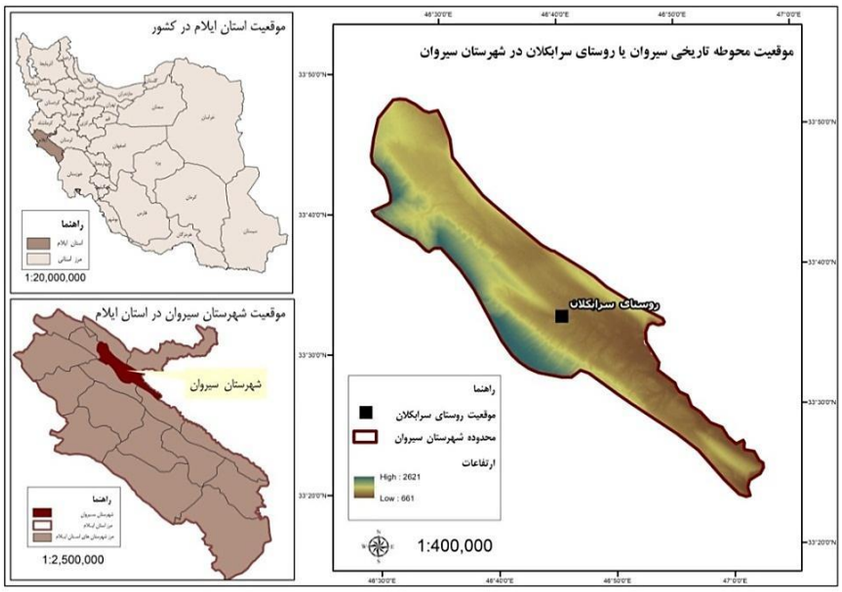
در ایران پژوهش‌هایی در رابطه با معادن باستانی استخراج آهن، آثار آهنی، سرباره‌ها و ساختار کانی‌شناسانه آنها و همچنین کوره‌ها انجام شده که در ادامه به تعدادی از آنها اشاره می‌شود؛ مطالعه معدن‌کاری کهن آهن در مثلث سیرجان، نیریز و شهربابک (Abbasnejad Seresty, 2008)، نشانه‌های معدن‌کاری در محوطه‌های دارابگرد و بیشاپور از دوره ساسانی (Seyedein et al., 2014)، بوته‌های آهنی در چاهک (Emami & Karamad, 2012)، یافته‌هایی از سرباره‌های آهن در شهرستان بم (Khojasteh Behzadi et al., 2023)، آثار آهنی لرستان (Moorey, 1991; Pigott, 2004)، بررسی تولید آلیاژ آهن – آرسنیک در تپه حصار دامغان (Thornton et al., 2009)، معادن باستانی احتمالی Chakherbaz Holes در کردستان (Amini et al., 2023)، فلزکاری و استخراج آهن در سایت‌های مهاباد و سردشت (Salimi et al., 2018)، نمونه‌هایی از این مطالعات هستند؛ اما به طور کلی تکنولوژی ذوب و استحصال آهن در غرب ایران کمتر بررسی شده است. هدف از انجام این پژوهش، تعیین مشخصات ریزساختار و ترکیب شیمیایی نمونه‌های سرباره متعلق به سایت تاریخی سیروان در استان ایلام به‌منظور شناسایی نوع فلز استحصال شده، شناخت فرایند ذوب و تخمین دمای کوره در این محوطه است. این پژوهش نخستین مطالعه روشمند بر روی نمونه‌های حاصل از فعالیت‌های متالورژیکی باستانی به دست آمده از این سایت تاریخی است. انجام مطالعات آرکئومتریک بر روی این دسته از آثار بسیار حائز اهمیت است؛ زیرا اطلاعات بسیار محدودی در رابطه با فن‌آوری تولید آهن در مناطق غربی ایران، زاگرس مرکزی و به ویژه سایت‌های باستانی استان ایلام وجود دارد. این نکته را باید در نظر داشت که پژوهش‌های اندکی پیرامون معادن باستانی آهن در غرب ایران صورت گرفته است. به طور مشخص معدن سنگ آهن در محدوده کنونی استان ایلام گزارش نشده است؛ بنابراین وجود نشانه‌هایی از پیرومتالورژی در این منطقه احتمالاً حاکی از داد و ستد با مناطق اطراف است. این مطالعه سرآغازی جهت انجام مطالعات تطبیقی در حوزه تکنولوژی ذوب و استحصال آهن در مناطق غربی زاگرس مرکزی است.

۲. روش‌شناسی و داده‌ها

پنج نمونه بررسی شده در این پژوهش از محوطه تاریخی سیروان استان ایلام و بر اساس نتایج گمانه‌زنی به منظور مطالعات زمین‌باستان‌شناسی این سایت (Khanzadi, 2019)، به دست آمده‌اند (شکل ۱). برای نخستین بار راولینسون، خرابه‌های روستای سرابکلان از شهرستان سیروان استان ایلام را مربوط به دوره ساسانی دانست. نظر او شالوده تحقیقات بعدی در این زمینه شد. موقعیت امروزی روستای سرابکلان (طول جغرافیایی ۴۶ درجه و ۴۳ دقیقه طول شرقی و ۳۳ درجه و ۳۴ دقیقه عرض شمالی) در شهرستان سیروان استان ایلام به عنوان شهر باستانی سیروان در نظر گرفته می‌شود (شکل ۲). بخش عمده‌ای از شواهد معماری باستانی در زیر خانه‌های مسکونی اهالی روستا قرار گرفته است. شواهد معماری موجود در این محوطه اصول شهرسازی دوره ساسانی را نشان می‌دهد. در منابع تاریخی، شهر باستانی سیروان به دوران ساسانی و قرون اولیه اسلامی نسبت داده شده است (Karamzadeh & Yousefvand, 2021).



شکل ۱: نمونه‌های بررسی شده در این پژوهش



شکل ۲: موقعیت جغرافیایی روستای سرابکلان در شهرستان سیروان استان ایلام

همان‌طور که پیش از این نیز اشاره شد، سرباره‌های آهن اطلاعات ارزشمندی درباره ویژگی‌های سایت، فرایند تولید و استحصال آهن و حتی قدمت نمونه‌ها دارند؛ اما خواندن این اطلاعات تنها از طریق مشاهدات بصری و روش‌های آنالیز غیرتخریبی امکان‌پذیر نیست (Ho & Jung, 2023).

مطالعه ریزساختار و مقطع صیقلی نمونه‌ها پس از مانت کردن در رزین اپوکسی و پولیش نمونه‌ها، با استفاده از میکروسکوپ متالوگرافی[۳] (Leitz Polarized Light Microscopy مدل SM-LUX - POL مجهز به دوربین دیجیتال و نرم‌افزار TCapture) در آزمایشگاه میکروسکوپی کانه‌ها در دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران انجام شد. آنالیز شیمیایی کلی (bulk) نمونه‌های منتخب با استفاده از طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF) (X-ray Fluorescence، ARL PERFOMIR'X، بر اساس استاندارد مرجع ASTM E 1621-21) و بررسی ترکیب کانی‌شناسانه نمونه‌ها با روش پراش اشعه ایکس (XRD) (X-ray Diffraction، Rigaku- Ultima IV، با استاندارد مرجع BS EN 13925-1: 2008) در مرکز پژوهش متالورژی رازی انجام شد.

مطالعه ریزساختار، شیمی و مینرالوژی سرباره‌ها برای درک بهتری از فعالیت‌های متالورژیکی انجام شده در تمدن‌های باستانی راهگشاست و اطلاعات ارزشمندی درباره ویژگی‌های تکنیکی به کار برده شده توسط متالورژیست‌ها و صنعت‌گران باستان فراهم می‌آورد (De Caro et al., 2013). تجزیه و تحلیل فیزیکوشیمیایی سرباره‌ها نقش مهمی در بازسازی فرایند ذوب ایفا کرده و از این طریق کمبود منابع مکتوب تاریخی را جبران می‌کند. به طور خاص توصیف شیمیایی و کانی‌شناسی سرباره‌ها، ابزار قدرتمندی برای تخمین پارامترهای کلیدی فناوری ساخت آهن مانند دما، منشأ و نوع سنگ معدن استفاده شده، فوگاسیته اکسیژن در اتمسفر احیا، ویسکوزیته سرباره و سرعت سرد شدن است. این پارامترها ارتباط نزدیکی با کارایی فرایند احیا دارند و می‌توانند بینشی در مورد تکامل فناوری باستان ارائه دهند (Merico et al., 2023; Emami, 2004).

۱-۲. نتایج آنالیز XRF

نتایج آنالیز XRF و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها در (جدول ۱) ارائه شده است. ترکیب اصلی شناسایی شده در این نمونه‌ها با میانگین ۷۶/۳۸ درصد و انحراف معیار ۶/۹۵، اکسید آهن است (مجموع اکسیدهای آهن موجود در نمونه‌ها به صورت Fe_2O_3 گزارش شده است). دامنه تغییرات اکسید سیلیسیم (SiO_2) بین ۲/۸۵ تا ۹/۰ درصد در حال تغییر بوده است و میانگین ۶/۴۴ درصد و انحراف معیار ۲/۹۸ را نشان می‌دهد. از لحاظ درصد اکسیدهای سیلیسیم و آلومینیوم (Al_2O_3)، سه نمونه SL.2, SL.3, SL.5 تفاوت قابل توجهی با دو نمونه SL.6 و SL.7 نشان می‌دهند. البته نباید از نظر دور داشت که احتمالاً مقدار جزئی از اکسید سیلیسیم شناسایی شده در این نمونه‌ها به رسوبات سطحی که به مرور زمان، بر روی آنها تجمع یافته، مربوط می‌شود.

جدول ۱: نتایج آنالیز XRF نمونه‌های مطالعه شده در این پژوهش (واحد: درصد وزنی)

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	K_2O	SO_3	P_2O_5	TiO_2	MnO	L.O.I
SL.2	7.87	1.7	1.2	0.14	75.98	8.9	0.17	0.58	0.11	0.09	0.0	2.3
SL.3	8.9	1.7	1.4	0.1	67.6	11.8	0.13	1.3	0.49	0.1	0.04	6.44
SL.5	9.0	2.3	1.5	0.07	73.7	6.5	0.25	0.5	0.15	0.08	0.06	5.83
SL.6	2.85	0.73	0.72	0.07	77.9	8.5	0.09	3.4	0.25	0.0	0.0	5.49
SL.7	3.6	0.82	0.66	0.07	86.7	3.55	0.08	0.47	0.2	0.04	0.02	3.67

اکسید کلسیم (CaO) با ۷/۸۵ درصد بیشترین مقدار را نسبت به سایر عناصر قلیایی در ترکیب دارد. کلسیت ($CaCO_3$) و کوارتز (SiO_2) می‌توانند از منشأهای متفاوتی در ترکیب سرباره حضور داشته باشند؛ همراه با سنگ معدن اولیه و یا ماده افزودنی به عنوان کمک‌ذوب (Hourri et al., 2017). همان‌طور که در منابع اشاره شده است، سنگ آهک یکی از کمک‌ذوب‌های حائز اهمیت در صنعت ذوب به شمار می‌رود؛ بنابراین علاوه بر احتمال حضور کلسیم در ترکیب سنگ

معدن، این اکسید می‌تواند به عنوان ماده گدازآور به ترکیب اضافه شده باشد. اگرچه مقدار جزئی از آن نیز می‌تواند ناشی از رسوبات سطحی باشد که به مرور زمان و به دلیل مجاورت با خاک کربناته بر روی بدنه‌ها تجمع کرده‌اند. باید خاطر نشان ساخت که سازند ایلام کربناته است (Shushtarian et al., 2011) و تأثیر خاک کربناته محیط دفن بر سطح نمونه‌های به دست آمده از این محوطه را نباید از نظر دور داشت.

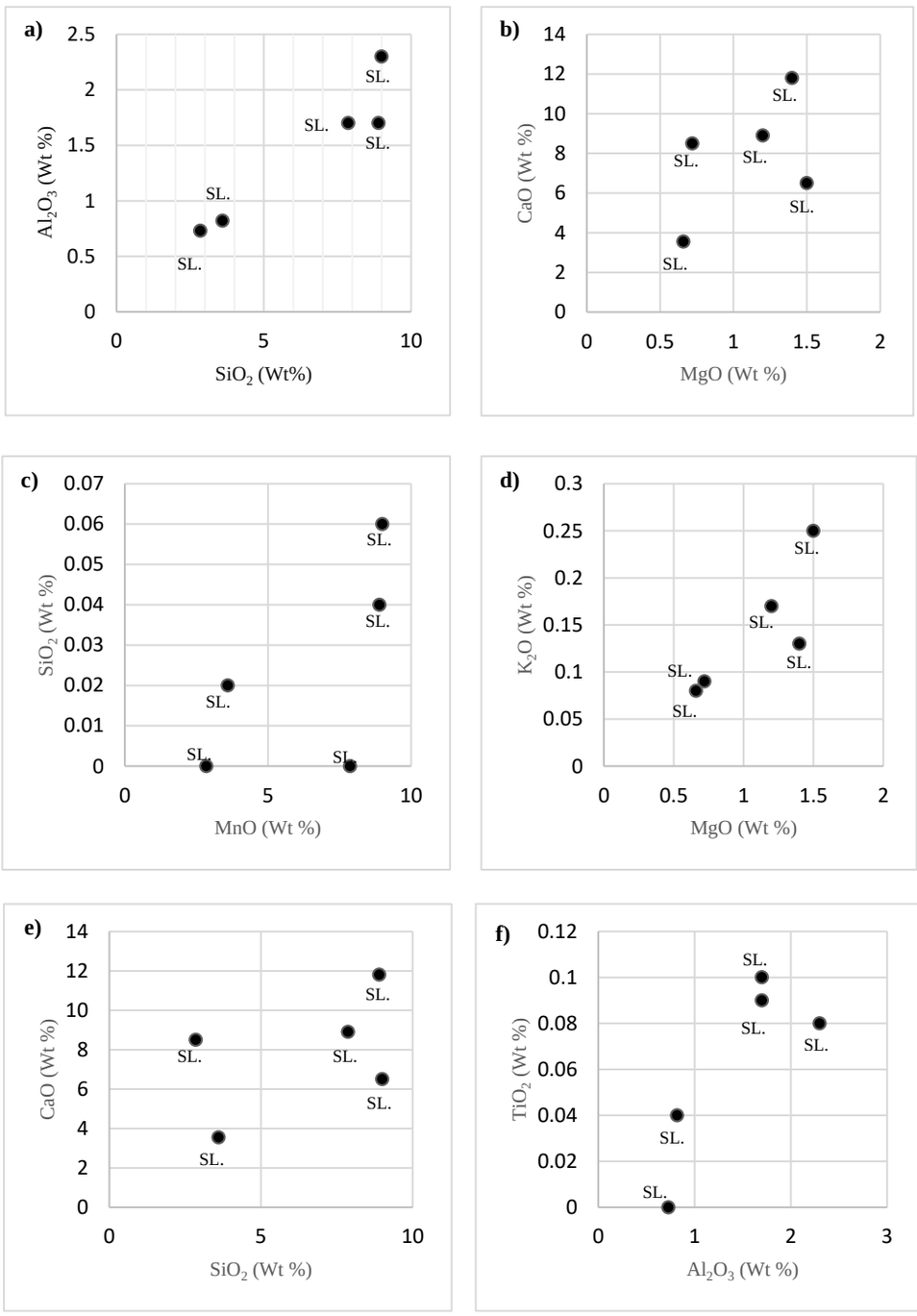
علاوه بر اکسیدهای سیلیسیم و کلسیم، آلومینیوم و منیزیم (MgO) نیز می‌توانند همراه با سنگ معدن در ترکیب سرباره حضور داشته باشند (Tholander & Blomgren, 1985). در (شکل ۳) نسبت اکسیدهای SiO_2-Al_2O_3, MgO-CaO, MnO-SiO_2, MgO-K_2O, SiO_2-CaO, Al_2O_3-TiO_2 ارائه شده است.

همبستگی مثبت بین اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم، منیزیم و پتاسیم ناشی از حضور در ترکیب سنگ معدن بوده و احتمالاً از خاکستر سوخت کوره به این مواد اضافه نشده است (سرباره در محلی قرار داشته که تماس مستقیم با سوخت برقرار نکرده است). اکسید تیتانیوم نیز همراه با سنگ معدن در ترکیب حضور دارد. با توجه به اینکه بین اکسیدهای کلسیم و منیزیم همبستگی مشاهده نمی‌شود (شکل ۳-b)، اگر از سنگ کربناته به عنوان گدازآور استفاده شده باشد، از نوع کلسیتی ($CaCO_3$) بوده و نه دولومیتی ($CaMg(CO_3)_2$). نباید از نظر دور داشت که درصد اکسیدهایی مانند کلسیم، منیزیم و پتاسیم ممکن است تحت تأثیر خاکستر سوخت تغییر کرده و همچنین آلودگی‌های سطحی سرباره‌ها ناشی از محیط دفن بر روی مقادیر عناصر تأثیرگذار باشد.

درصد SO_3 نیز می‌تواند به رسوبات ژیپس بر روی سطح نمونه‌ها مربوط باشد (با توجه به وجود سنگ گچ در منطقه و همچنین حضور سولفات کلسیم در خاک آن). میانگین درصد فسفر در این نمونه‌ها ۰/۲۴ درصد است. مطالعات بر روی سرباره‌های باستانی در سراسر جهان نشان داده که نسبت فسفر در محدوده بین ۰/۰۵ تا ۰/۵ درصد با سطوحی تا ۱/۰ درصد وزنی است (Das et al., 2016). مقدار P_2O_5 پایین، نشان‌دهنده استفاده از سنگ معدنی است که مقادیر فسفر آن ناچیز بوده است (Török et al., 2012).

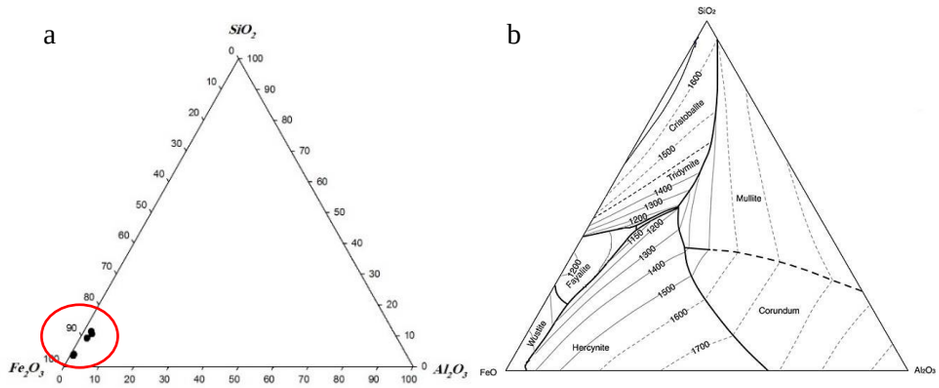
یکی از راه‌های مقایسه دستورالعمل‌های آهنگری و استحصال آهن، مقایسه شیمی نمونه‌ها از طریق نمودار سه‌تایی FeO-SiO_2-Al_2O_3 است. این نمودار تعادلی، مدل ترموشیمیایی (Thermochemical) مؤثری برای بیشتر سرباره‌های فِروسیلیکاتی (Ferrosilicate) است. دیاگرام‌های فازی مبتنی بر ترکیب شیمیایی می‌توانند برای نمایش پایداری فازها در محدوده‌ای از ترکیب شیمیایی و دما به کار روند؛ بنابراین بررسی ترکیب شیمیایی سرباره می‌تواند در تخمین دمای پخت استفاده شود. اگرچه قطعیتی در بازسازی شرایط فیزیکوشیمیایی فرایند ذوب از این طریق وجود ندارد. این دیاگرام‌ها معمولاً از سه یا چهار ترکیب اصلی تشکیل می‌شوند، به طوری که این اکسیدها بین ۵۰ تا ۹۰ درصد ترکیب کلی را دربر می‌گیرند. با این حال عناصر جزئی نیز می‌توانند بر دمای ذوب و همچنین کریستالیزاسیون فازها تأثیر بگذارند. سیستم SiO_2–Al_2O_3–CaO–FeO به طور گسترده‌ای در بررسی سرباره‌های ذوب آهن استفاده شده است (Veldhuijzen & Rehren, 2006; Rehren et al., 2007; Seok et al., 2007; Blakelock et al., 2009; Stepanov et al., 2019; Kądziołka et al., 2020; Morel & Serneels, 2021). ترکیب بیشتر سرباره‌های ذوب در اطراف ناحیه فایالیتیک نمودار فازی FeO-SiO_2-Al_2O_3 و به موازات محور FeO-SiO_2 کشیده می‌شود. سناریوی معمول برای تشکیل سرباره در یک کوره آهن خالص این است که یک بارِ غنی از آهن[۴] (سنگ معدن) تحت شرایط احیا حرارت داده می‌شود. به طوری که بخشی از اکسید آهن به فلز آهن تبدیل شده و بخشی دیگر به عنوان اکسید آهن در سیستم باقی می‌ماند (Rehren et al., 2007). با این حال، تفاوت‌هایی در ترکیب نهایی وجود دارد که ناشی از تصمیمات انسانی در مورد طراحی کوره، مواد اولیه و غیره است. لازم به ذکر است که ترکیب شیمیایی سرباره تنها تحت تأثیر ترکیب شیمیایی سنگ معدن نیست؛ بلکه عوامل دیگری مانند نوع سوخت و ترکیب شیمیایی آن، مواد کمک‌ذوب و همچنین بدنه سرامیکی کوره و لوله‌های دَمش، در این ترکیب شیمیایی دخیل خواهند بود (Blakelock et al., 2009).

موقعیت قرارگیری نمونه‌های مطالعه شده در نمودارهای سه‌تایی SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 ارائه شده است (شکل ۴–a). لازم به ذکر است از آنجا که کل اکسید آهن شناسایی شده در نتایج XRF نمونه‌ها به صورت Fe_2O_3 گزارش شده و در این آنالیز امکان تفکیک یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} نیست؛ بنابراین در نمودار نیز Fe_2O_3 به عنوان نماینده درصد اکسیدهای آهن و نه مشخصاً فاز هماتیت استفاده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، این نمونه‌ها از دسته پُر آهن بوده و در مقایسه با نمودار مرجع (شکل ۴–b) (Iles, 2017) در محدوده ووستیت و دمای کمتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفته‌اند.



شکل ۳: نمودارهای نقطه‌ای جهت نمایش ارتباط بین ترکیبات اصلی شناسایی شده در نمونه‌ها

نکته‌ای که در اینجا می‌توان استنباط کرد آن است که با توجه به درصد اکسید آهن باقی‌مانده در نمونه‌ها، استحصال کمی اتفاق افتاده و همچنین دمای ذوب نیز قطعاً کمتر از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده است.



شکل ۴: (a) نمودار سه‌تایی SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 و موقعیت نمونه‌ها در این نمودار؛ (b) نمودار مرجع جهت مقایسه موقعیت نمونه‌های مطالعه شده نسبت به شرایط تشکیل فازهای مختلف با توجه به دما و درصد اکسیدهای سیلیسیم، آلومینیوم و آهن (Iles, 2017)

۲-۲. نتایج آنالیز XRD

معمولاً فازهای شناسایی شده در سرباره‌های کوره‌های آهن خالص شامل فازهای رایج اکسید آهن اعم از ووستیت (FeO) و مگنتیت (Fe_3O_4) هستند که گاهی مقادیر جانبی سری کولسونیت (Coulsonite) ($Fe_2V^{3+}{}_2O_4$)– هرسینت (Hercynite) ($Fe_2Al_2O_4$) نیز در آن یافت می‌شود. فازهای سیلیکاته رایج عبارت‌اند از فایالیت (Fe_2SiO_4)، فورستریت (Forsterite) (Mg_2SiO_4)، کِرشستاینیت (Kirschsteinite) ($CaFe_2SiO_4$)، مونتی‌سلیت (Monticellite) ($MgCaSiO_4$)، هدنبرژیت (Hedenbergite) ($CaFeSi_2O_6$) و رونیت (Rhonite) ($Ca_2(Mg,Fe^{2+},Fe^{3+},Ti)_6(Si,Al)_6O_{20}$). فایالیت، مرسوم‌ترین فاز مینرالی سرباره‌های کوره آهن خالص است (Török et al., 2012).

بر اساس نتایج آنالیز شیمیایی و موقعیت نمونه‌ها در نمودار SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 (شکل ۴–a) انتظار می‌رود در این نمونه‌ها ووستیت شناسایی شود. در نتایج XRD، این فاز در تمامی نمونه‌ها مشاهده شده است (شکل ۵). ووستیت خالص به دلیل اینکه از لحاظ ترمودینامیکی پایدار نیست، در طبیعت یافت نمی‌شود و در واقع فاز واسطی است که حین فرایند احیای سنگ معدن آهن تولید می‌شود. همچنین ووستیت در دمای کمتر از ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد پایدار نیست (Zhang, 2023).

علاوه بر ووستیت، در تمامی نمونه‌ها کوارتز (SiO_2) نیز حضور دارد. کوارتز موجود در نمونه‌ها می‌تواند همراه با سنگ معدن وارد ترکیب سرباره شده باشد و با توجه به اینکه دمای ذوب آن ۷۵ ± ۱۶۵۰ درجه سانتی‌گراد است و دمای کوره حتی به ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نرسیده، این کانی در ترکیب باقی مانده است. اگرچه کوارتز می‌تواند به عنوان کمک‌ذوب نیز به بار کوره اضافه شده باشد؛ اما اینجا با توجه به نتایج XRF، مقادیر آن کم و به صورت آگاهانه به ترکیب اضافه نشده است.

همچنین به دلیل شناسایی کلسیت ($CaCO_3$) در تمامی نمونه‌ها و توجه به دمای پایداری این فاز بین حدود ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان این فرض را در نظر گرفت که دمای کوره به ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نیز نرسیده است (Eekelers et al., 2016). اگرچه یک نکته را نباید از نظر دور داشت که در محیط احیا، فرایند تجزیه کلسیت ممکن است دچار تغییراتی شود. برای مثال سرعت تجزیه کاهش پیدا کند و یا با تشدید فشار CO_2 و CO در اتمسفر کوره، فرایند تجزیه متوقف

شود؛ اما در عین حال، شکل‌گیری فازهای دیگر اکسید آهن مانند مگنتیت و هماتیت در این نمونه‌ها، حاکی از آن است که در کوره شرایط احیا- اکسیداسیون فراهم بوده که در ادامه به آن اشاره خواهد شد.

سایر فازهای شناسایی شده در این نمونه‌ها عبارت‌اند از مگنتیت، اکسی- هیدروکسیدهای آهن ناشی از فرایند تجزیه ووستیت و مگنتیت شامل گوتیت (Goethite) (FeOOH) و لِپیدوکروسیت (Lepidocrocite) (FeOOH)، کلسیم سیلیکات (احتمالاً لارنیت، Larnite) و فاز هماتیت در دو نمونه SL.6 و SL.7. مجموع فازهای شناسایی شده در (جدول ۲) ارائه شده است.

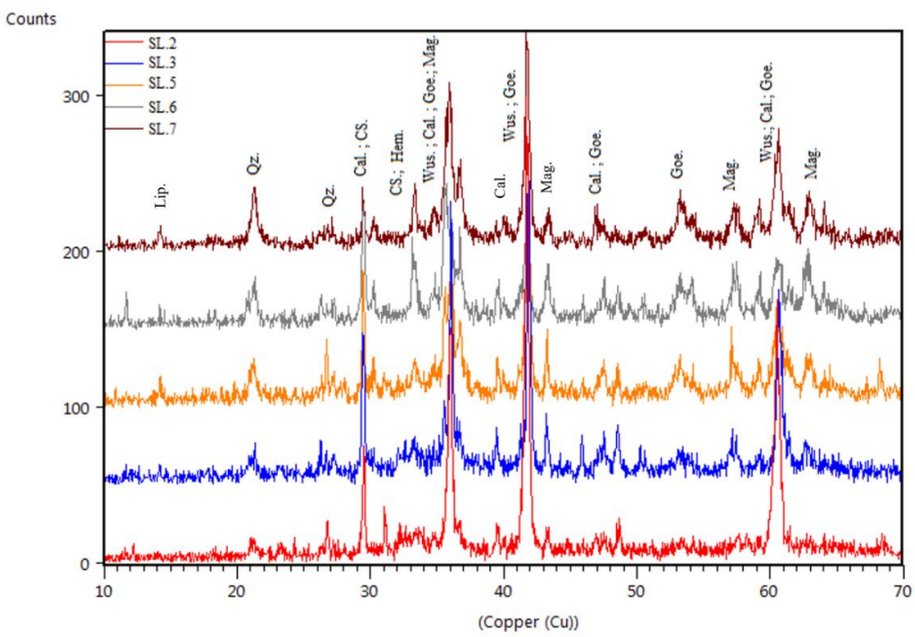
در رابطه با مگنتیت باید به این نکته اشاره داشت که اگر این فاز از بقایای سنگ معدن اولیه در ترکیب باشد، انتظار می‌رود که به شکل بلورهای یوهدرال (خود شکل یا ایدیومورف) در متالوگرافی مقاطع دیده شود؛ در غیر این صورت این فاز می‌تواند از اکسیداسیون آهن در دمایی بالاتر از ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل شود (Eekelers et al., 2016).

فاز کلسیم سیلیکات شناسایی شده در این نمونه‌ها (احتمالاً لارنیت، Ca_2SiO_4) می‌تواند طی فرایند ذوب و از همجواری سیلیس موجود در سنگ معدن و همچنین ترکیب کربناته اضافه شده به عنوان کمک ذوب، ایجاد شود.

در مجموع با توجه به شناسایی ووستیت و همچنین مگنتیت و هماتیت، این قطعات مشخصاً سرباره‌های ذوب آهن هستند.

جدول ۲: نتایج آنالیز کیفی XRD نمونه‌های مطالعه شده. ووستیت (Wus)، کوارتز (Qz)، کلسیت (Cal)، مگنتیت (Mag)، هماتیت (Hem)، گوتیت (Goe)، لپیدوکروسیت (Lip)، کلسیم سیلیکات (CS)

	Wus	Qz	Cal	Mag	Hem	Goe	Lip	CS
SL.2	☑	☑	☑	-	-	-	☑	☑
SL.3	☑	☑	☑	☑	-	☑	☑	☑
SL.5	☑	☑	☑	☑	-	☑	☑	☑
SL.6	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	-
SL.7	☑	☑	☑	☑	☑	☑	☑	-



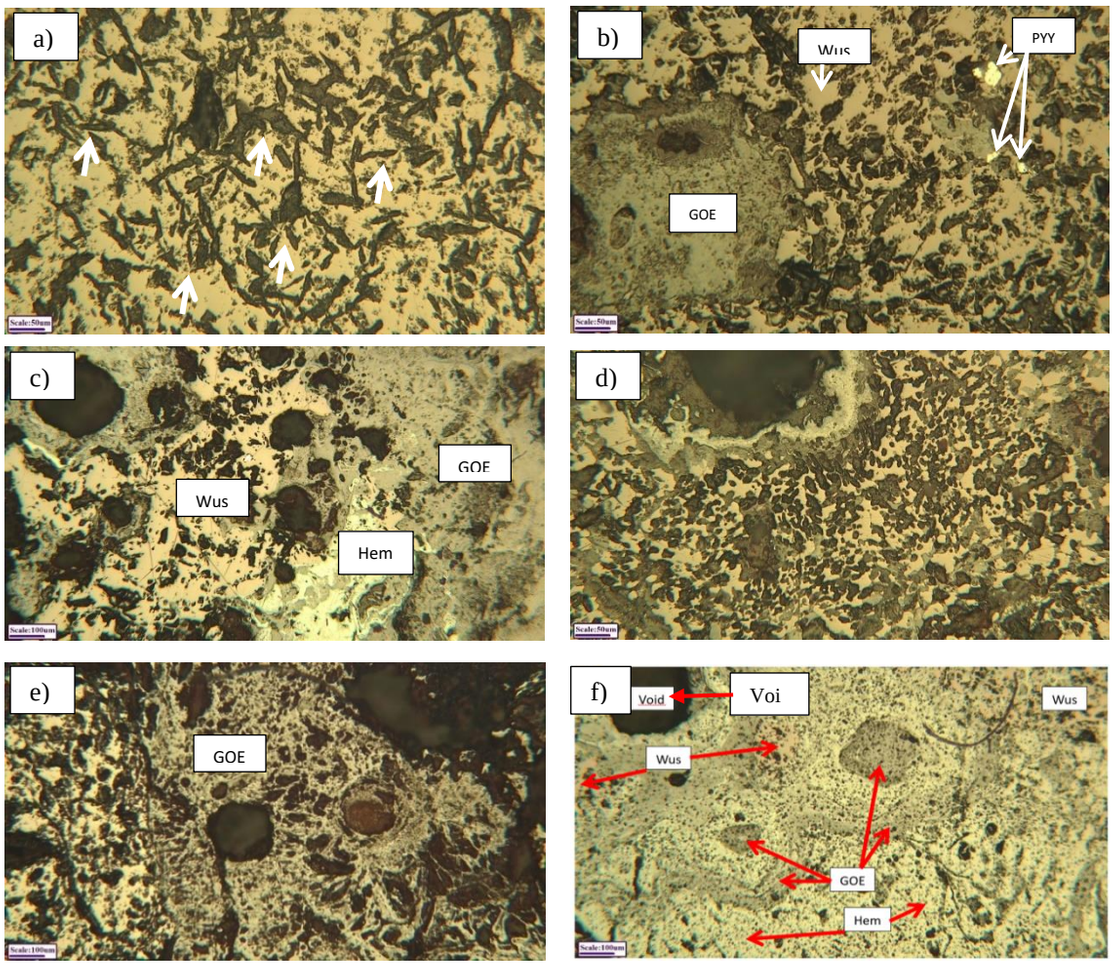
شکل ۵: نمودار مقایسه‌ای XRD نمونه‌های مطالعه شده. کوارتز (Qz)، کلسیت (Cal)، مگنتیت (Mag)، هماتیت (Hem)، گوتیت (Goe)، لپیدوکروسیت (Lip)، کلسیم سیلیکات (CS)

۳-۲. مطالعه مقاطع صیقلی

بررسی مقطع صیقلی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ پلاریزان نوری- انعکاسی (میکروسکوپ متالوگرافی)، مطالعه و نمایش ویژگی‌های اصلی مینرالوژیکی و بافت نمونه‌ها را فراهم می‌کند. حضور فازهای فلزی و غیرفلزی و درصد آنها، شکل و اندازه دانه‌ها، وجود فاز شیشه‌ای (آمورف) و غیره از جمله مواردی است که در مطالعات میکروسکوپی سرباره‌ها حائز اهمیت است.

به طور مشخص در تمامی این نمونه‌ها فاز ووستیت مشاهده می‌شود (شکل ۶)؛ اما درصد و پراکندگی آن در هر یک از نمونه‌ها متفاوت است. باید به این نکته توجه داشت که هرچه ووستیت کمتری در سرباره مشاهده شود، به این معنی است که فرایند استحصال مؤثر بوده و آهن بیشتری فرآوری شده و بالعکس، وجود ووستیت بیشتر حاکی از شرایط ذوب نامساعد جهت استحصال بیشتر آهن است.

علاوه بر ووستیت، فاز ثانویه‌ای که در تمامی نمونه‌ها حضور دارد، گوتیت است. این فاز که محصول هوازدگی و فرسایش ووستیت به شمار می‌رود، با حجمی متفاوت در مقاطع صیقلی دیده می‌شود (گوتیت به طور معمول از فرایند هوازدگی کانی‌های آهن‌دار مانند مگنتیت و ووستیت حاصل می‌شود). همچنین فاز پیریت (FeS) در مقادیر بسیار جزئی در تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود.



شکل ۶: تصاویر مقاطع صیقلی نمونه‌ها و حضور اکسیدهای آهن در تصاویر میکروسکوپ متالوگرافی (حالت نور انعکاسی). ووستیت (Wus)، هماتیت (Hem)، گوتیت (Goe)، پیریت (Pyy)

در نمونه SL.2 با توجه به حضور ووستیت (شکل ۶-b) و عدم شناسایی هماتیت و مگنتیت، غلبه شرایط احیای شدید در فرایند وجود داشته و احتمالاً این بخش در مجاورت یا نزدیکی مواد سوختنی در کوره بوده است. در این نمونه، فازهای غیرفلزی با آرایش تصادفی نیز که شکل‌دار هستند دیده می‌شود (شکل ۶-a) و احتمالاً با توجه به نتایج XRD در دسته کلسیم سیلیکات‌ها جای دارند. نمونه SL.3 خاصیت مغناطیسی دارد که حاکی از حضور مگنتیت است. اگرچه همجواری ووستیت و مگنتیت در این نمونه دیده می‌شود؛ اما مقدار ووستیت غلبه دارد. در این نمونه نیز هماتیت وجود ندارد؛ اما نسبت به نمونه قبلی مجاورت بیشتری با اکسیژن وجود داشته و احیای شدید حاکم نبوده است. علاوه بر این می‌توان سرد شدن سریع فازهای غیرفلزی (احتمالاً کلسیم سیلیکات‌ها) را مشاهده کرد که در تصویر به صورت قطره‌ای دیده می‌شوند (شکل ۶-d).

در نمونه SL.5 (شکل ۶-c) علاوه بر فازهای ووستیت، مگنتیت و گوتیت، در تصویر میکروسکوپی هماتیت نیز دیده می‌شود که احتمالاً به دلیل مقادیر کم آن در XRD قابل شناسایی نبوده است. در این نمونه رشد ترکیبات غیرفلزی (احتمالاً کلسیم سیلیکات‌ها) بیشتر دیده می‌شود. از سویی دیگر غلبه هیدروکسیدهای آهن نظیر گوتیت نیز بیشتر است. حضور هماتیت در تصویر مقطع صیقلی نمونه SL.6 نیز مشاهده می‌شود (شکل ۶-f) و نشان‌دهنده تجربه شرایط احیایی کمتر و دورتر بودن سرباره نسبت به منبع حرارت است. در این نمونه نسبت مگنتیت بیش از ووستیت است. در نمونه SL.7 نیز (شکل ۶-e) با توجه به تصاویر مقطع صیقلی، درصد مگنتیت بیش از ووستیت است. مقدار هماتیت کم است و پیریت نیز به ندرت دیده می‌شود. فازهای غیرفلزی نیز در ریزساختار مشاهده می‌شوند.

با توجه به نسبت بیشتر مگنتیت به ووستیت در دو نمونه SL.5 و SL.6 و همچنین حضور هماتیت، این دو نمونه شرایط احیایی کمتری را در فرایند حرارت‌دهی تجربه کرده‌اند و به نظر می‌رسد از انتهای کوره (شرایط دمای بالاتر و احیای شدیدتر) فاصله داشته و یا به دیواره‌های کوره و لوله‌های دمش هوا نزدیک‌تر بوده‌اند. با توجه به تشکیل هماتیت، دسترسی به اکسیژن در این نمونه‌ها بیشتر دیده می‌شود.

۳. بحث و تحلیل داده‌ها

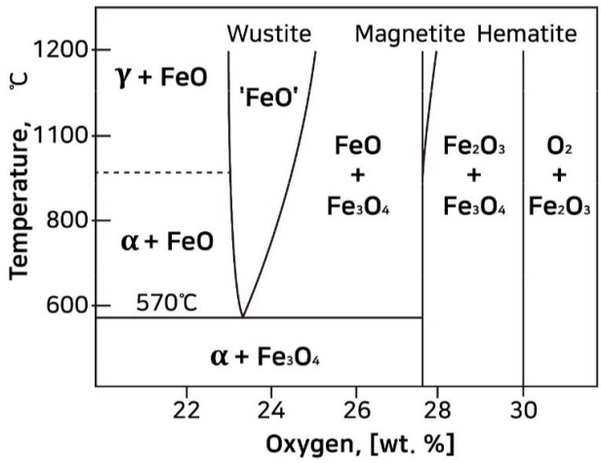
بر اساس نتایج آنالیز XRF، درصد بالای FeO (بین ۶۷/۶ تا ۸۶/۷ درصد وزنی) و مقادیر کم SiO_2 (بین ۲/۸۵ تا ۹ درصد وزنی)، می‌تواند حاکی از ترکیبی غنی از ووستیت باشد. موقعیت نمونه‌ها در نمودار فازی SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3 این نکته را تأیید می‌کند. همچنین غلظت CaO (بین ۳/۵۵ تا ۱۱/۸ درصد وزنی) استفاده از افزودنی‌های حاوی کلسیم را تقویت می‌کند.

ویژگی‌های مینرالوژیک این نمونه‌ها بر اساس نتایج آنالیز XRD و همچنین مشاهدات مقاطع صیقلی با استفاده از میکروسکوپ متالوگرافی، حاکی از آن است که نمونه‌ها مرتبط با فعالیت کوره آهن خالص (bloomery furnace) هستند. حضور کانی‌های ووستیت، مگنتیت، هماتیت و گوتیت نشان‌دهنده تولید و استحصال آهن است. همچنین شناسایی کانی-هایی مانند کوارتز، کلسیم سیلیکات، کلسیت و اکسی- هیدروکسیدهای آهن نشان می‌دهد که سرباره‌ها مربوط به کوره‌ای با دمای پایین بوده‌اند (Hourri et al., 2017). در بین اکسیدهایی که در فرایند ذوب حضور دارند، مهم‌ترین آنها FeO است. چراکه در اثر واکنش با سایر اجزاء ترکیباتی مانند Fe_xO_y/SiO_2 تشکیل می‌شوند که نقش مهمی در کیفیت و استحکام قطعات در محصولات آهنی و همچنین ساختارهای سرباره و تعیین ویژگی‌های آن دارند. یکی از شاخص‌ترین آنها فایالیت است ($2FeO + SiO_2 = 2FeO{\cdot}SiO_2$) (Verdeş et al., 2012)؛ اما در نمونه‌های مورد مطالعه فاز فایالیت شناسایی نشده است؛ بنابراین دمای کوره به محدوده ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نرسیده است.

در مجموع حضور ووستیت، عدم شناسایی فایالیت و همچنین شناسایی کلسیت که دمای پایداری آن معمولاً بین ۷۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد است (البته اندازه دانه‌ها و شرایط احیا نیز می‌تواند در افزایش دمای تجزیه کربنات‌ها مؤثر باشد)

نشان می‌دهد که احتمالاً دمای کوره بین ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد (شروع دمای پایداری ووستیت) تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (دمای پایداری کلسیت) بود است. این نکته را باید در نظر داشت که نسبت به تجهیزات مدرن متالورژی، توزیع دما و حتی اکسیژن در تمام قسمت‌های کوره‌های باستانی یکنواخت نبوده (Tholander & Blomgren, 1985) و در نتیجه سرباره-هایی که در نقاط مختلف کوره تشکیل شده‌اند، مقادیر متفاوتی از فازهای محصول فرایند ذوب را در خود دارند.

با توجه به ترکیبات تشکیل شده در نمونه‌ها و مطالعه مقاطع صیقلی آنها، به نظر می‌رسد به دلیل تفاوت فاصله آنها از منبع حرارت و مواد سوختنی، شرایط دما و احیای متفاوتی وجود داشته و بنابراین نوع و درصد فازهای تشکیل شده، متفاوت بوده است. هر چه به منبع حرارت و سوخت نزدیک‌تر بوده‌اند، شرایط احیای شدیدتر حاکم بوده و میزان ووستیت بیشتر شده است و در عوض با فاصله گرفتن از منبع مواد سوختنی و شرایط احیا و با حضور اکسیژن، به تدریج فازهای مگنتیت و هماتیت نیز تشکیل شده‌اند. در (شکل ۷) محدوده‌های پایداری ووستیت، مگنتیت و هماتیت با توجه به تغییرات دما و درصد اکسیژن مشاهده می‌شود.

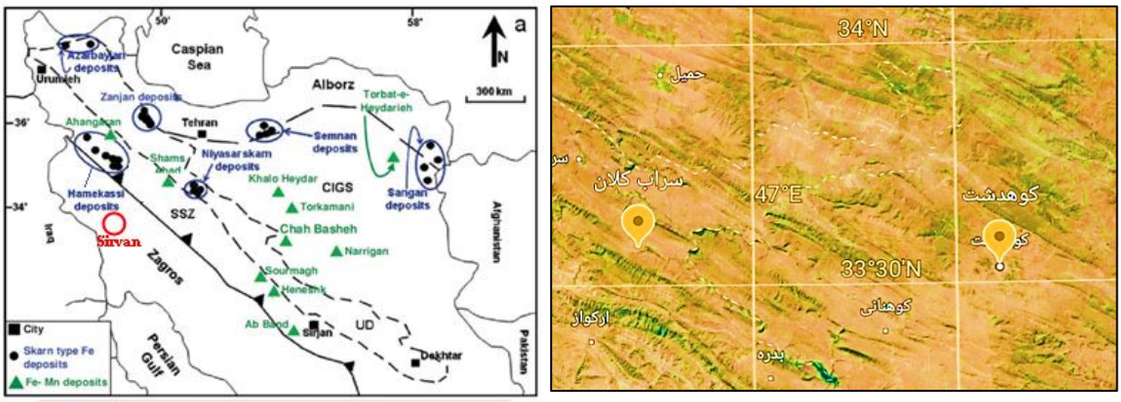


شکل ۷: نمودار پایداری اکسیدهای آهن با توجه به دما و درصد اکسیژن (Jung et al., 2022)

علاوه بر مطالعه ساختار و ترکیب شیمیایی این نمونه‌ها، توجه به منشأ و خاستگاه آنها نیز مهم است. از آنجا که سرباره‌ها معمولاً به عنوان فرآورده‌های جانبی کوره در سایت تولید رها می‌شوند، توجه به منابع تهیه سنگ معدن، فرایند انتقال آنها به سایت و همچنین ساختار کوره نیز حائز اهمیت است. در محوطه تاریخی سیروان تا کنون گزارشی از مطالعه سرباره‌ها و یا حتی اشیاء فلزی منتشر نشده است. از سویی دیگر با توجه به ساخت خانه‌های روستا بر روی لایه‌های تاریخی، کماکان امکان فعالیت‌های گسترده باستان‌شناسی در این محوطه با محدودیت‌هایی مواجه است؛ بنابراین پرداختن به منشأ سنگ معدن استفاده شده، نیازمند مطالعات گسترده است؛ اما به طور کلی می‌توان به این نکته اشاره کرد که طبق گزارش سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات کشور، فازهای متالوژنی (مکانی- زمانی) آهن در ایران در مناطق مرکزی، شرقی و جنوبی قرار دارند (Ardebili, 2019) (شکل ۸-a). در مناطق غربی کانسارهایی در کردستان، کرمانشاه و عمدتاً همدان، شناسایی شده و به طور مشخص در محدود استان ایلام کنونی، معدن آهن شاخصی معرفی نشده است؛ بنابراین احتمال می‌رود سنگ معدن از مناطق همجوار به این سایت منتقل شده باشد. البته رسیدن به نتایج قابل قبول، نیازمند انجام مطالعات فراوان هم بر روی ترکیب شیمیایی نمونه‌ها و هم حفاری‌های روش‌مند در سایر سایت‌های تاریخی این محدوده است تا حلقه‌های بیشتری از زنجیره ارتباطی بین محوطه‌ها شناسایی شود. برای مثال یکی از سایت‌های محتمل، محدوده استان لرستان است. طی بررسی‌هایی که بین سال‌های ۲۰۱۴ تا ۲۰۱۹ در منطقه زاگرس مرکزی و به طور مشخص شهرستان کوهدشت استان لرستان انجام شده (شکل ۸-b)، سایت‌هایی با فعالیت‌های مرتبط با فلزکاری آهن شناسایی شده است که به عصر

آهن I (۱۵۰۰ قبل از میلاد) تا اواخر دوره ساسانی و دوران اسلامی بازمی‌گردند (Elikay Dehno et al., 2022)؛ بنابراین انجام مطالعات تطبیقی بر روی شیمی این نمونه‌ها، به ویژه مقایسه عناصر کمیاب و نادر و آنالیزهای ایزوتوپی می‌تواند در پژوهش‌های آتی مورد توجه قرار گیرد.

a) b)



شکل ۸: (a) نقشه پراکندگی معادن آهن در ایران (Nabatian et al., 2015)؛ (b) موقعیت روستای سرابکلان و شهرستان کوهدشت که چندین سایت مرتبط با استحصال آهن از عصر آهن I تا دوران اسلامی در آن شناسایی شده است (Google Earth, 2024)

٤. نتیجه‌گیری

در این پژوهش با هدف مطالعه نوع فلز استحصال شده، تخمین شرایط کوره و میزان بهره‌وری آن، پنج نمونه سرباره به دست آمده از سایت تاریخی سیروان، با روش‌های آنالیز دستگاهی XRD، XRF و همچنین میکروسکوپ متالوگرافی بررسی شدند.

نتایج این مطالعات نشان می‌دهد که به دلیل حضور فازهای ووستیت، مگنتیت و هماتیت، این نمونه‌ها سرباره‌های استحصال آهن هستند و با توجه به ریزساختار نمونه‌ها در مطالعه مقاطع صیقلی و عدم مشاهده فعالیت‌های مکانیکی بر روی آنها و همچنین نتایج XRF که به طور میانگین ۷۶/۳۸ درصد آهن در سرباره باقی مانده است، نوع کوره از دسته کوره‌های آهن خالص (bloomery furnace) بوده است و میزان بهره‌وری آن بین ۱۰ تا ۲۰ درصد تخمین زده می‌شود.

از سنگ آهک (کلسیت) به عنوان ماده افزودنی و گدازآور استفاده شده و دمای کوره حداقل بین ۵۷۰ درجه سانتی‌گراد (دمای شروع پایداری ووستیت) تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (حداکثر دمای پایداری کلسیت) بوده است؛ اگرچه در شرایط احیا سرعت تجزیه و دمای پایداری کلسیت می‌تواند تغییراتی داشته باشد (بیش از دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد).

از سویی دیگر، کنترل کاملی بر اتمسفر کوره دیده نمی‌شود و با توجه به شرایط احیا- اکسیداسیون در کوره و موقعیت سرباره (پایین کوره و نزدیک به منبع سوخت و یا در لایه‌های بالاتر)، امکان تشکیل فازهای مختلف اکسید آهن اعم از ووستیت (در شرایط احیای شدیدتر)، مگنتیت و هماتیت (حضور اکسیژن بیشتر) فراهم شده است.

بنابراین در مجموع با توجه به میزان بهره‌وری و دمای تخمین زده شده برای کوره و شرایط اتمسفر آن، نوعی تکنولوژی ابتدایی ذوب آهن انتظار می‌رود. نوع سنگ معدن، طراحی کوره، نسبت سوخت به سنگ معدن، نوع و مقدار مواد گدازآور، دمای کوره، میزان استحصال و غیره، نشان‌دهنده تصمیم‌گیری و نقش انتخاب‌های انسان در تکنولوژی تولید است که به طور مستقیم بر کاهش هزینه‌های تولید و افزایش بهره‌وری تأثیرگذار خواهد بود.

نتایج پژوهش حاضر می‌تواند چشم‌انداز جدیدی در رابطه با ساختار اجتماعی، فرهنگی و اقتصادی منطقه فراهم کند؛ بررسی امکان مبادلات تجاری سنگ معدن و یا اشیاء فلزی با سایر سایت‌های تاریخی مجاور و اینکه آیا این منطقه نقش قابل توجهی در تکنولوژی آهن داشته یا خیر، می‌تواند در پژوهش‌های آتی بررسی شود. انجام کاوش‌های هدفمند در این ناحیه

و مطالعه تطبیقی عناصر کمیاب در نمونه‌ها با سنگ آهن معادن نزدیک به این سایت، همچنین انجام آنالیزهای سال‌یابی بر روی نمونه‌ها، می‌تواند جهت منشأیابی و تخمین قدمت این تکنولوژی در منطقه، راهگشا باشد.

سپاسگزاری

بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود از جناب آقای شریفی مدیرکل محترم و جناب آقای ناصری‌فر معاونت محترم میراث فرهنگی استان ایلام و معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ایلام، برای حمایت مالی از پروژه جهت انجام آنالیزها، همچنین از جناب آقای دکتر میرصالح میرمحمدی سرپرست محترم آزمایشگاه مینرالوگرافی دانشکده مهندسی معدن دانشگاه تهران را اعلام می‌دارند.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: مطالعه مفاهیم و طراحی مقاله، جمع‌آوری داده‌ها، تجزیه و تحلیل و تفسیر نتایج و تهیه نسخه اصلی مقاله؛ نویسنده دوم: پیشنهاد طرح، پیگیری امور اداری و مالی؛ نویسنده سوم: انجام مطالعات میکروسکوپی و مینرالوگرافی؛ نویسنده چهارم: سرپرست کاوش و تهیه نمونه‌ها.

پی‌نوشت‌ها

1. . Hallstattian (Carpathian-Danube)
2. . X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy
3. . Metallographic microscope
4. Iron-rich charge

فهرست منابع

Ardebili, O. (2019). Report on the status of iron in Iran and the world, Geological and Mineral Exploration Organization of Iran. [In Persian]

Abbasnejad Seresty, R. (2008). Iron Archaeometallurgy in the Triangle of the Sirdjān, Neiriz and Shahr- e- Bābak, The International Journal of Humanities, 16(1), 1-14. [In Persian]

Amini, S., Fotuhi Dilanchi, E. & Derafshi, K. (2023). Investigations at "Chakherbaz Holes", Western Iran, Kurdistan: A Possible Ancient Mining/Smelting Site. Sustainable Earth Review, 3(3), 77-90. https://doi.org/10.48308/ser.2024.234381.1033.

Blakelock, E., Martinon-Torres, M., Veldhuijzen, H. A., & Young, T. (2009). Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. Journal of Archaeological Science, 36(8), 1745-1757. DOI:10.1016/j.jas.2009.03.032.

Caterina, I., Maurizio, T., & Giuseppe, S. (2008). Archaeometallurgy in Messina: iron slag from a dig at block P, laboratory analyses and interpretation. Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 8(1), 49-60.

Charlton, M., & Humphris, J. (2019). Exploring ironmaking practices at Meroe, Sudan—a comparative analysis of archaeological and experimental data. Archaeological and Anthropological Sciences, 11, 895-912. DOI:10.1007/s12520-017-0578-2.

Das, A., Kundu, A., & Rawat, P. V. S. (2016). Mineral compositional studies of slag from Galla village, Uttarakhand, India. Current Science, 1162-1165.

David, N., Heimann, R., Killick, D., & Wayman, M. (1989). Between bloomery and blast furnace: Mafa iron-smelting technology in North Cameroon. African Archaeological Review, 7(1), 183-208. https://doi.org/10.1007/BF01116843.

De Caro, T., Riccucci, C., Parisi, E.I., Renzulli, A., Del Moro, S., Santi, P., & Faraldi, F. (2013). Archaeo-metallurgical studies of tuyeres and smelting slags found at Tharros (north-western Sardinia, Italy). Applied Physics A, 113, 933-943.

Eekelers, K., Degryse, P., & Muchez, P. (2016). Petrographic investigation of smithing slag of the Hellenistic to Byzantine city of Sagalassos (SW-Turkey). American Mineralogist, 101(5), 1072-1083. https://doi.org/10.2138/am-2016-5390.

Elikay Dehno, S., Akbari, T., Garavand, M., Rostami Charati, F., & Rahimi, F. (2022). Metallurgical Studies on Samples from Central Zagros, Northern Kuhdasht. Journal of Archaeology and Archaeometry, 1(2), 81-91. 10.30495/JAA.2022.694797.

Emami, M., & Karamad, Z. (2012). Chemical-mineralogical studies on iron crucibles from Chahak, Iran. In Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry, 86-90.

Emami, M. (2004). The importance of mineralogical studies on ancient smelting slags in the paragenesis of metallic minerals. Iran Mining Engineering Conference, Tarbiat Modares University, Tehran, 1-15. [In Persian]

Hourri, F., Dekayir, A., & Makdoun, M. (2017). Mineralogy and chemical compositions of ancient slags from Volubilis archaeological site and Awam ancient mine (Morocco). STAR: Science and Technology of Archaeological Research, 3(2), 238-244. DOI:10.1080/20548923.2018.1433269.

Iles, L. E. (2017). African iron production and iron-working technologies: Methods.

Jung, D., Kwon, H., & Cho, N. (2022). Smithing Processes Based on Hammer Scale Excavated from the Third-to Fourth-Century Ancient Iron-Making Sites of the Korean Peninsula. Materials, 15(12), 4188. DOI:10.3390/ma15124188.

Kądziołka, K., Pietranik, A., Kierczak, J., Potysz, A., & Stolarczyk, T. (2020). Towards better reconstruction of smelting temperatures: Methodological review and the case of historical K-rich Cu-slags from the Old Copper Basin, Poland. Journal of Archaeological Science, 118, 105142. https://doi.org/10.1016/j.jas.2020.105142.

Karamzadeh, F., & Yousefvand, Y. (2021). Re-identification of the Sassanid-Islamic city of Sirvan based on historical texts and archaeological evidence. Research paper on the history of Islamic civilization, 54(1), 259-283. 10.22059/JHIC.2021.310620.654183. [In Persian]

Khanzadi, M. J. (2019). Speculation for the purpose of geo-archaeological studies of Sirvan historical site, National Heritage Site of Sirvan historical site, (unpublished). [In Persian]

Khojasteh Behzadi, N., Mafi, F., & Emami, S. M. (2023). The Study of Mining and Metallurgy in the Central Part of Bam County Based on Archaeological Surveys and Historical Sources. Journal of Archaeological Studies, 15(2), 57-73. https://doi.org/10.22059/jarcs.2023.358920.143203.

Kostova, B., Paneva, D., Cherkezova-Zheleva, Z., Mihaylova, K., & Dumanov, B. (2023). Ancient Metallurgical Iron Slags—Chemical, Powder X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopic Study. Crystals, 13(6), 888. https://doi.org/10.3390/cryst13060888.

Kulkova, M. A., Kashuba, M. T., Kulkov, A. M., Ryabkova, T. V., Vetrova, M. N., Zanoci, A., & Bubnova, O. V. (2022). Iron sources and technologies during the Early Iron Age in the Northern Pontic region. In Geoarchaeology and Archaeological Mineralogy: Proceedings of 7th Geoarchaeological Conference, Miass, Russia, 19–23 October 2020, 11-28. Springer International Publishing.

Magee, P. (2005). The chronology and environmental background of Iron Age settlement in Southeastern Iran and the question of the origin of the Qanat irrigation system. Iranica Antiqua, 40, pp.217-231. DOI:10.2143/IA.40.0.583210.

Maldonado, B., & Rehren, T. (2009). Early copper smelting at Itziparátzico, Mexico. Journal of Archaeological Science, 36(9), 1998-2006. https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.05.019.

Merico, P., Faccoli, M., La Corte, D., & Cornacchia, G. (2023). Archaeometallurgical Characterization of Two Lombard Early Medieval Bloomery Slags from Ponte di Val Gabbia I Site (Northern Italy). Metals, 13(5), 984. https://doi.org/10.3390/met13050984.

Moorey, P. R. S. (1991). The decorated ironwork of the Early Iron Age attributed to Luristan in western Iran. Iran, 29(1), 1-12. https://www.jstor.org/stable/4299844.

Morel, M., & Serneels, V. (2021). Interpreting the Chemical Variability of Iron Smelting Slag: A Case Study from Northeastern Madagascar. Minerals, 11(8), p.900. https://doi.org/10.3390/min11080900.

Nabatian, G., Rastad, E., Neubauer, F., Honarmand, M., & Ghaderi, M. (2015). Iron and Fe–Mn mineralisation in Iran: implications for Tethyan metallogeny. Australian Journal of Earth Sciences, 62(2), 211-241. https://doi.org/10.3390/min11080900.

Oh, G.S., & Jung, W. S. (2023). A study on the history of advances in ancient iron making based on correlation of oxides in slag. Korean Journal of Metals and Materials, 61(4), 291 – 300.

Piatak, N. M., Parsons, M. B., & Seal II, R. R. (2015). Characteristics and environmental aspects of slag: A review. Applied Geochemistry, 57, 236-266. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.

Pigott, V. C. (2004). Hasanlu and the Emergence of Iron in Early 1st Millennium BC Western Iran. Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology.

Portillo-Blanco, H., Zuluaga, M. C., Ortega, L. A., Alonso-Olazabal, A., Cepeda-Ocampo, J. J., & Martínez Salcedo, A. (2020). Mineralogical characterization of slags from the Oiola site (Biscay, Spain) to assess the development in bloomery iron smelting technology from the Roman period to the Middle Ages. Minerals, 10(4), 321. https://doi.org/10.3390/min10040321.

Rehren, T., Charlton, M., Chirikure, S., Humphris, J., Ige, A., & Veldhuijzen, H. A. (2007). Decisions set in slag: the human factor in African iron smelting. Metals and mines: studies in archaeometallurgy, 211, 218.

Saedmucheshi, A. (2021). A Review on the Early Iron Age in Central Zagros. Journal of Archaeological Studies, 13(1), 65-90. https://doi.org/10.22059/jarcs.2020.300093.142861. [In Persian]

Salimi, S., AmirKhiz, Ch., & Beheshti, A. (2018). An investigation of Metal Working Sites in Mahabad and Satdasht, West Azarbayjan, westrn Iran (2018-2019).

Seok, S. H., Jung, S. M., Lee, Y. S., & Min, D. J. (2007). Viscosity of highly basic slags. Isij International, 47(8), 1090-1096. https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.1090.

Seyedein, S., Kouhpar, M. M., Neyestani, J., & Omran, N. R. (2014). Archaeometallurgy in Sasanian cities: Darabgird and Bishapour, Fars province, Iran. Antiquity, 88, 339.

Shushtarian, F., Adabi, M. H., Sadeghi, A., Hosseini Barzi, M. & Lotfpour, M. (2011). Primary mineralogy of the Ilam formation based on geochemical data in sample section, Pion anticline and underground section of Danan-a. Journal of Stratigraphy and Sedimentology Research, 27(3), 39-68. 20.1001.1.20087888.1390.27.3.3.3. [In Persian]

Sporel, J. S. (2004). A brief history of iron and steel production. http://metal2016.tanger.cz/en/

Stepanov, I. S., Weeks, L., Franke, K. A., Overlaet, B., Alard, O., Cable, C. M., Al Aali, Y. Y., Boraik, M., Zein, H., & Grave, P. (2020). The provenance of early Iron Age ferrous remains from southeastern Arabia. Journal of Archaeological Science, 120, 105192. 10.1016/j.jas.2020.105192.

Stepanov, I., Borodianskiy, K., & Eliyahu-Behar, A. (2019). Assessing the quality of iron ores for bloomery smelting: laboratory experiments. Minerals, 10(1), 33. https://doi.org/10.3390/min10010033.

Tholander, E., & Blomgren, S. (1985). On the classification of ancient slags by microstructure examination. Iskos, 5, 415-425.

Thornton, C. P., Rehren, T., & Pigott, V. C. (2009). The production of speiss (iron arsenide) during the Early Bronze Age in Iran. Journal of Archaeological Science, 36(2), 308-316. https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.09.017.

Török, B., Kovács, Á., Barkóczy, P., & Kristály, F. (2012). Complex archaeometrical examination of iron tools and slag from a Celtic settlement in the Carpathian Basin. In Proceedings of the 39th International Symposium for Archaeometry, Leuven, 125-134.

Veldhuijzen, H. A., & Rehren, T. (2006). Iron Smelting Slag Formation at Tell Hammeh (Al-Zarqa), Jordan. Institucion 'Fernando el Catolico '(CSIC) Excma. Diputacion de Zaragoza.

Verdeş, B., Chira, I., Virgolici, M., & Moise, V. (2012). Thermal stability of fayalite system formation at the interface between steel and mould. UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science 74(2).

Zhang, Z. (2023). The Characteristics and Reduction of Wustite. In Iron Ores and Iron Oxides-New Perspectives. IntechOpen. DOI: 10.5772/intechopen.1001051.

اردبیلی، امید. (۱۳۹۸). گزارش وضعیت آهن در ایران و جهان، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور.
امامی، سیدمحمدامین. (۱۳۸۳). اهمیت مطالعات مینرالوژیک بر روی سرباره های ذوب قدیمی در پاراژنز کانی های فلزی، کنفرانس مهندسی معدن ایران، دانشگاه تربیت مدرس، تهران ۱-۱۵.
خانزادی، محمدجواد. (۱۳۹۸). گمانه زنی به منظور مطالعات زمین‌باستان‌شناسی محوطه تاریخی سیروان. پایگاه پژوهشی شهر تاریخی سیروان. منتشر نشده.
ساعدموچشی، امیر. (۱۴۰۰). پرسش‌ها و خلأهای مطالعاتی عصر آهن اولیه در زاگرس مرکزی: تحلیلی بر فعالیت‌های صورت گرفته. مطالعات باستان شناسی، ۱۳ (۱)، ۶۵ – ۹۰.
شوشتریان، فرنازالسادات؛ آدابی، محمدحسین؛ صادقی، عباس، حسینی برزی، محبوبه و لطف‌پور، مسعود. (۱۳۹۰). کانی شناسی اولیه سازند ایلام براساس داده‌های ژئوشیمیایی در برش نمونه تاقدیس پیون و مقطع تحت‌الارضی دانان. پژوهش‌های چینه‌نگاری و رسوب‌شناسی (مجله پژوهشی علوم پایه دانشگاه اصفهان)، ۲۷(۳، پیاپی ۴۴)، ۳۹-۶۸.
عباس‌نژادسرستی، رحمت. (۱۳۸۷). معدن کاری کهن آهن در مثلث سیرجان، نیریز و شهربابک، مجله بین‌المللی علوم انسانی، ۱۶(۱)، ۱-۱۴.
کرم‌زاده، فرشاد و یوسف‌وند، یونس. (۱۴۰۰). بازشناسی شهر ساسانی ـــ اسلامی سیروان بر پایهٔ متون تاریخی و شواهد باستان‌شناسی. پژوهشنامه تاریخ تمدن اسلامی، ۵۴(۱)، ۲۵۹ – ۲۸۳.