



مروری بر فلزگری کهن مس (آرکتومتالورژی مس) در منطقه هلیل رود

(براساس داده‌های حاصل از پتروگرافی و ژئوشیمی سرباره‌های ذوب فلز باستانی)

سید محمد امین امامی*

(صص: ۹۹-۱۱۱)
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۰۹
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۲۶

چکیده

از روش‌های بررسی اولیه جهت برآورد پتانسیل‌های معدن‌کاری و متالورژی باستان در یک ناحیه، مطالعه بر روی بقایای تفاله‌های برجامانده از فعالیت‌های متالورژیکی باستانی است. بیش از ۹۵٪ از معادن فلزی کشور براساس شواهد برجامانده از فعالیت‌های معدن‌کاری پیشین، کشف و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اساس این مطالعات بر پایه شواهد باقی‌مانده از استخراج فلزات، ذوب و استحصال انجام می‌گیرد. تونل‌های استخراجی جهت دستیابی به ماده معدنی و سرباره‌های ذوب، گواه بسیار دقیق این واقعیت است که علم معدن‌کاری از دیرباز با درایت خاصی انجام می‌پذیرفته است. کانی‌های مسی و کربنات‌های مس با رخ‌نمون‌های رگه‌ای، مالاکیتی و آزوریتی بر روی سطح زمین از ابتدا توجه انسان را به خود جلب کرده و با شناسایی و استحصال این ماده، بشر وارد عصر مفرغ شده است. از آنجایی که سرباره‌های ذوب، مواد طبیعی نبوده، بلکه نتیجه و محصول یک فرایند صنعتی در جهت به‌آوری مواد خام در زمان خود بوده‌اند: مطالعه بر روی آنان از پیچیدگی خاصی برخوردار است. منطقه هلیل رود نیز به دلیل قرارگرفتن در یکی از مهم‌ترین مناطق معدنی و کانی‌سازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مطالعه سرباره‌های ذوب تلفیقی است از تحلیل نتایج مطالعات پتروگرافی، متالوگرافی و روش‌های آنالیز دستگاهی نظیر XRF، XRD، Pol-Microscopy. با مطالعه بر روی سرباره‌های منطقه هلیل رود در استان کرمان فلز مورد استخراج با خصوصیات خاص عناصر کمیاب موجود در ذخیره و با توجه به پترولوژی فازهای سیلیکاته، اکسیدی و سولفیدی مورد مطالعه قرار گرفت و همچنین فناوری‌های به‌کاررفته جهت استحصال مواد خام مورد بررسی قرار گرفتند.

کلیدواژگان: آرکتومتالورژی، متالورژی، پترولوژی، سرباره ذوب، مس، کرمان.

مقدمه

مطالعات خصوصیات شیمیایی و پترولوژیکی سرباره‌های معادن فلزی مشهور جهان، نظیر: سرچشمه (Cu) و گل‌گوهر (Fe) در ایران، ریوتینتو (Cu) و مونت‌رومرو (Ag) در اسپانیا، تیمنا در اردن (Cu)، کارتاگو در تونس (Cu/Ag)، مین‌شی و چنگ‌چو (Cu/Sn) در تایلند و کروتولاهوئن (Cu/Turquoise) در شیلی، باعث درک این مهم گردیده است که علم معدن‌شناسی و متالورژی استخراجی در قالب آرکئومتالورژی و باستان‌شناسی جهت کمک به فهم تاریخ فناوری کاربرد فراوانی دارد (Keesmann 1995: 105; Hezarkhani & Keesmann, 1998: 630; et al., 1998). سرباره‌های ذوب فلز به‌عنوان تفاله‌های فرایند استحصال فلزات در بافت خود براساس شرایط ترمودینامیکی (درجه حرارت و پتروشیمی آن) نشانه‌های بسیاری از برخی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب را برجای می‌گذارند که خود می‌تواند جهت شناسایی برخی آنومالی‌های کانی‌سازی و یا عنصری به‌عنوان اثر انگشت ژئوشیمیایی از یک رگه کانی‌سازی مشخص و یا شرایط استحصال مشخص باشد (Keesmann et al., 1998: 640).

فلات ایران و به‌خصوص مناطق حاشیه کویری این سرزمین، از دیرباز مورد توجه متخصصان علوم معدنی و متالورژی و معدن‌کاری باستانی بوده است. تپه‌های باستانی در تمامی این فلات از شمال تا جنوب، نشانگر استقرارهای بسیار مهم صنعتی در برهه‌های متفاوت تاریخی بوده‌اند (Al-ipur & Houshmandzadeh, 1997: 213). تکنیک‌های سفال‌گری و ذوب فلز این دیار از اولین روش‌های تکنیکی بودند که سیر تکامل تمدن بشر را تحت تأثیر قرار داده و باعث پیشرفت دانش بشری و تاریخ فناوری شده‌اند. آثار و نشانه‌های صنعت معدن‌کاری و فلزگری در بسیاری از مناطق ایران، مانند منطقه کانسار مس ظرود و معدن مس چاه موسی (استان سمنان)، مناطق چهل‌کوره در سیستان و طبس، حاشیه جنوبی کویر مرکزی ایران در استان کرمان و زاهدان امروزی و مناطق مرکزی و غربی زاگرس یعنی یزد و لرستان به‌واسطه صنعت عظیم و زیبای مفرغ‌کاری، از مناطق بسیار مهم و شاخص ایران در رابطه با فلزکاری کهن محسوب می‌گردند (Emami, 2006: 415; 186: 2014). وجود تپه‌های باستانی مهم مربوط به فعالیت‌های فلزکاری، نظیر: تل ابلیس، تپه یحیی و شهداد از یک سو و مناطق معدن‌کاری مهمی چون: معدن شیخ‌عالی، میدوک، چهارگنبد و حتی سرچشمه از سوی دیگر، باعث اهمیت این ناحیه از بُعد صنعت‌گری و به‌خصوص معدن‌کاری شده است (Hauptmann, 1985: 111).

مطالعات و بررسی‌های میدانی در رابطه با فلزکاری کهن در سرشاخه‌های هلیل‌رود براساس پیمایش‌های باستان‌شناسانه در این ناحیه آغاز شد و شواهد به‌دست آمده از اثرات ذوب فلز در نواحی مختلف منطقه رابر-جیرفت مورد بررسی قرار گرفت. براساس شواهد مکشوف از نمونه‌برداری‌های میدانی، آن‌چه در رابطه با نوع فرایند انجام شده در محور رابر-جیرفت می‌تواند شایان توجه قرار گیرد؛ در نگاه اول، انجام فرایند ذوب و استحصال در این منطقه به‌روش پیرومتالورژی است. نواحی مورد مطالعه در واقع محورهای ارتباطی رابر-بافت-جیرفت بوده که متشکل از تعداد قابل‌تأملی از محوطه‌هایی است که شواهدی از ذوب فلز در آن‌ها رؤیت شد. محل‌های دارای شواهد ذوب فلز و یا به‌عبارتی کوره‌های ذوب، ۷۶ محوطه را شامل می‌شد که در بخش‌های متنوعی از نقطه‌نظر ژئومورفولوژی و ژئوپلیتیکی قرار دارند و علاوه بر دشت‌ها، در امتداد یال کوه‌ها و مناطق مرتفع نیز مشاهده می‌شوند (Emami, 2006: 420).

از لحاظ مطالعات زمین‌شناسی تاریخی، منطقه کرمان را می‌توان در بخش‌های زیادی به دوران پالئوزوئیک فوقانی نسبت داد (Alipour & Houshmandzadeh, 1997: 215). ساختار منطقه، در واقع یک نوع ریفت داخل قاره‌ای بوده که بنا به عقیده اشتامپلی به‌علت این‌که پیش از مرحله ریفتی یک نوع بالازدگی در منطقه مشاهده می‌شود و با توجه به لایه‌بندی رسوبات در ایران مرکزی،

می‌توان اعلام کرد که در این زمان، ایران مرکزی دارای ساختاری برآمده بوده و ساختار شمالی-جنوبی سلسله‌کوه‌های طبس-کرمان و لوت در این زمان ایجاد شده است، ساختار فوق می‌تواند همانند یک ریفت کامل عمل کرده و هم‌زمان با البرز مستحکم شده باشد (Hauptmann, 2012: 5). در فرورفتگی‌های حوضه کرمان و آنارک، باتلاق‌های تورب (نوعی ذغال سنگ) تشکیل شده است و در شرق دشت کرمان، منطقه اصلی گسترش تورب بوده که در آن، لایه‌های ذغال با ضخامت ثابت تا فاصله ۵۰ کیلومتری کشیده شده‌اند. از مشخصات بسیار بارز و مهم در منطقه کرمان از لحاظ زمین‌شناسی، تشکیلات آهک بادامو در این منطقه است که بین دو لایه شیلی-ماسه سنگی قرار دارد. ضخامت این لایه در قسمت‌های مختلف متفاوت بوده و از ۱۰۰ متر تا کمتر از ۱ متر متغیر است. این ساختار از نقطه نظر لیتولوژی ساختار ثابتی از خود به نمایش گذاشته است. این لایه آهکی از این نظر حائز اهمیت است که در سرباره‌های منطقه، اثرات زیادی از وجود آهک به‌عنوان کمک ذوب جهت عملیات استحصال دیده می‌شود. تحقیقات و مطالعات چینه‌شناسی در منطقه بیانگر این مهم است که پیش‌روی دریا در این ناحیه، یک نواخت نبوده و ما شاهد سه ناحیه با مراحل مختلف پیش‌روی دریا هستیم. این نواحی با توجه به مرکزیت کرمان، به نواحی شرقی، غربی و مرکزی تقسیم‌بندی می‌شوند. در ناحیه شرقی، مهم‌ترین ساختارهای مشهود، ساختارهای آهک توده‌ای با تناوب آهک مارنی است (Alipour & Houshmandzadeh, 1997: 300). در پی چنین مطالعات چینه‌شناسی در ناحیه غربی و جنوب غربی کرمان، رسوبات کم‌عمق و قرمز رنگ شامل رسوبات آهک‌آلیتی و سیلتستون دیده می‌شود (Alipour & Houshmandzadeh, 1997: 152). این تشکیلات، سنگ‌مادر یا بستر حمل و جاگذاری بسیاری از محلول‌های فلزی کانسار ساز رنگی به‌صورت هیدروترمال همچون: مس، سرب، روی و نقره هستند. منطقه کرمان از دیرباز به‌واسطه ذخایر عظیم مس بسیار حائز اهمیت بوده و حتی در منطقه معدنی سرچشمه نیز آثار معدن‌کاری باستانی باعث اکتشاف اولیه این منطقه شده است. بیشتر ذخایر این ناحیه از نوع ذخایر مس پورفیری بوده و از لحاظ متالوژنی فلزی مشابه با کانسار مس سرچشمه هستند. هنگامی که به بررسی آثار ذوب در یک ناحیه پرداخته می‌شود، در اولین گام این پرسش مطرح می‌شود که: ماده معدنی مورد استفاده چه نوع منشاء تولیدی داشته است؟ و هم‌بستگی کانی‌های فلزی چگونه است؟ و در گام بعدی نیز این پرسش ایجاد می‌شود که: فناوری استحصال به چه صورت بوده است؟ در اکثر نقاط مورد مطالعه، کانی‌سازی مس بر سطح زمین به‌صورت رگه‌هایی با ضخامت متغیر، و متشکل از مالاکیت و آزوریت مشاهده شده (Keesmann, 1993: 100) و ماده اصلی مورد استخراج، مس سولفیدی بوده و اثرات وجود سولفید در بافت سرباره‌های این منطقه این موضوع را به اثبات می‌رساند. ناحیه معدن‌کاری هلیل‌رود از جمله جالب‌ترین نواحی معدنی مس شناخته شده با قدمت در منطقه است. ذخیره این معادن از نوع ذخایر پورفیری و دگرسانی بوده و بافت اصلی منطقه را کالکوسیت تشکیل می‌دهد. از دیگر کانی‌های قابل مشاهده و هم‌جوار مس در این ناحیه می‌توان به کانی‌سازی کالکوپیریت نیز اشاره نمود. رگه‌های معدنی در این ناحیه با پاراژنهای مشخصی بر سطح زمین رخ‌نمون دارند (Keesmann & Moreno Onorato, 1999: 320):

۱. مالاکیت، کالکوسیت، کوولیت و کلسیت؛

۲. مالاکیت، کالکوسیت و باریتین.

سرباره‌های مکشوف از این نواحی، از نقطه نظر میکروسکوپی دارای اشکال و رنگ‌های متفاوتی بوده‌اند که علت این تغییرات در ساختار ظاهری بدون مطالعات میکروسکوپی امکان‌پذیر نیست. سرباره‌های مکشوف در این محور مطالعاتی با توجه به: شکل، اندازه، رنگ و نوع آلتراسیون (تغییرات کانی‌شناسی) از تنوع بسیار زیادی برخوردارند. وجود فازهای غنی از مس، نظیر اکسیدهایی چون: کوپریت (Cu₂O) یا تنوریت (CuO) و هیدروکسیدهایی نظیر مالاکیت و آزوریت

و غیره، دلیلی بر وجود مس در این سرباره‌ها هستند (Keesmann & Moreno Onorato, 1999: 322). از جمله پرسش‌های مهم در این بحث، وجود سرباره‌های مس با درصد مس بالا در اطراف محدوده معدنی غنی از مس است که این پرسش را ایجاد می‌کند که: اگر مس به‌عنوان تفاله دور ریخته شده، پس ماده مورد استخراج، چه فلزی بوده است؟

مشخصات سرباره‌های مورد مطالعه

۲۱ ناحیه در محور رابر-جیرفت در استان کرمان مورد بررسی قرار گرفت. این نواحی هم از لحاظ شواهد ذوب و استحصال فلز و هم به‌واسطه وجود شواهد استخراج فلز مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۱). تمامی محوطه‌های بررسی شده با نام در جدول شماره ۱ ارائه گردیده است.

سرباره‌ها، تفاله‌های سیلیکاته ناشی از فرایند ذوب هستند. سرباره‌ها یا به‌صورت یک سیلیکات مذاب و یا به‌صورت مخلوطی از چند سیلیکات دیده می‌شوند، که در هر دو حالت بافت شیشه‌ای دارند (Keesmann, & Hezarkhani, 1995: 123) و در شرایط خاص، شامل برخی ترکیبات چون: اکسیدها، فسفات‌ها، برات‌ها، سولفیدها، کاربیدها و فلزات خالص طبیعی هستند. با توجه به این نکته، ترکیب شیمیایی سرباره‌ها به‌صورت یک ماده پیچیده از ترکیبات مختلفی که در شرایط خاص ترمودینامیکی تشکیل شده، مطرح می‌گردد (Loschiavo, 1989: 215). در بسیاری موارد، قطعات دیواره‌های ذوب کوره و یا ماسه‌سنگ‌های حرارت خورده هم از داخل ترانشه حفاری یافت شده، که جزو سرباره‌ها رده‌بندی شده‌اند و عملاً داخل این رده‌بندی سرباره‌ها قرار نمی‌گیرند. قطعات سنگی یا ماسه‌ای کف کوره نیز جزو سرباره‌ها محسوب نمی‌شوند، با وجود این‌که این قطعات به‌همراه قطعات دیواره کوره اطلاعات زیادی راجع به فرایند پخت، و در برخی موارد میزان



شکل ۱. نواحی مورد بررسی و مطالعه در منطقه کانی‌سازی رابر-جیرفت در استان کرمان (نگارنده).

جدول ۱. محوطه‌های مورد بررسی و مطالعه و تعداد نمونه‌های سرباره به همراه دیگر نمونه‌های وابسته به فرایند استخراج و استحصال (نگارنده).

تعداد نمونه غیر سرباره	تعداد نمونه سرباره	اسامی نواحی مورد مطالعه
----	۳	NK تپه نهرکمال
۱. سنگ معدن	۲	Ga گازرویه I
۱. سفال	۱	PK پشته کلونی II
۱. سنگ معدن	۱	GG کلوگازر II
۱. سنگ معدن	۳	Go گورنو
۱. سنگ معدن	۲	P.Kh پشته خرگوشی تل سرمشک
۱. سفال	۱	DR.v روستای دره رود
۱. سنگ معدن	۳	DR.t تپه دره رود
۱. سنگ معدن و ۱. سفال	۲	Kh.Se خاک سفید سفلی
۲. سفال	---	SS.Ba سنگ سفید، روستای باغ ابراهیم
۲. سنگ معدن	---	G.Mi معدن گنجان
۳. دیواره کوره	۱	Bi بید کشان، روستای کهنوج سادات
----	۴	Sa.Se سنگ سفید
۱. سنگ معدن	۳	Pa پاتاق
۱. سنگ معدن	۶	TT تل طاق
۱. سفال و ۱. دیواره کوره	۸	Ab آبسر سیدمرتضی
۱. دیواره کوره	۷	Es اسکر
۱. دیواره کوره و ۱. سنگ معدن	۵	Gh.M قنات مروان
۱. سفال و ۱. سنگ معدن	۴	Si سی مرده
۳. سنگ معدن	۶	Ka کندر رشکاباد
----	۳	Ja جواران IV

درجه حرارت در طی عملیات ذوب به همراه دارند. به طور کلی سرباره‌های مطالعاتی جمع‌آوری شده از محوطه‌ها با توجه به: رنگ، بافت، رنگ پودر، تخلخل، ساختار، خوردگی و وزن حجمی خود مشخصات ظاهری خاصی را نشان می‌دهند که براساس همین خصوصیات، به روش ماکروسکوپی طبقه‌بندی می‌گردند (Emami, 2014: 200)، (شکل ۲). مشخصات مهم ظاهری سرباره‌ها عبارتند از:

رنگ: با توجه به درصد بالای ترکیبات سیلیکاته آهن در سرباره، رنگ آنان از سیاه تا خاکستری تیره تمایل دارد و سطح قطعات، براق و شیشه‌ای است. برخی از سرباره‌های ذوب مس به رنگ سیاه تا قهوه‌ای روشن، در بافت خود شیارهای قرمزی را آشکار می‌سازند که ناشی از وجود اُکسیدهای مس داخل ترکیبات آن است (Ribbe, 1976: 57).

بافت: بسیاری از سرباره‌ها بافت جریانی بر سطح خود داشته و این بافت در برخی موارد مشابه بافت سنگ‌های آذرین بیرونی چون ریولیت هستند و در برخی موارد با توجه به درجه حرارت‌های بالا، بافت سرباره به صورت شیشه‌ای و براق ظاهر شده (مانند ابسیدین) و این بافت جریانی، نشان‌دهنده غلظت زیاد محلول مذاب است (Hauptmann, 1985: 40).

تخلخل: تخلخل در اکثر سرباره‌ها به وفور مشاهده می‌شود. این تخلخل یا ناشی از وجود حفره‌های گازی است که در اثر عملیات ذوب به وجود آمده و به علت فزّار بودن، از سیستم خارج شده‌اند، و یا در برخی موارد وجود کانی‌های فرعی باعث به وجود آمدن تخلخل در بافت سرباره شده است. در برخی مواقع از روی مقدار تخلخل و موقعیت زمین‌شناسی منطقه می‌توان به وجود نوع گازهای موجود در منطقه و یا کانسار نظیر آرسنیک یا سولفور زیاد پی‌برد.

آلتراسیون یا تغییرات ترکیب شیمیایی: بیشتر فرایندهای ظاهری بر روی سطح سرباره ناشی از وجود اکسیداسیون سطحی سرباره است. این مورد به خصوص در بحث سرباره‌های ذوب آهن صدق می‌نماید. در مورد سرباره‌های مس لفظ صحیح‌تر، آلتراسیون است؛ چراکه با توجه به شرایط محیط، و ترکیباتی که نقش الکترولیت را در محیط کانی‌ساز ایفا می‌کنند، پاراژنهای مختلفی پدیدار می‌شود. برای مثال، در محیط کانی‌سازی مس در صورت فقدان سولفور در محلول کانی‌ساز و اشباع آن از کُلر (در حد موجود در آب دریا) و کربنات در حال تعادل با محیط (زون اکسیداسیون)، یون‌های CO_3^{--} ، HCO_3^- ، H_2CO_3 در سیستم، در حال تعادل باقی می‌مانند که نتیجه آن حوضه تعادلی کوپریت (Cu_2O) و مالاکیت ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$) و پاراتا کامیت ($[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$) در سیستم است (Ribbe, 1976: 73). در چنین حالتی ما در ساختار میکروسکوپی نمونه فوق اثری از پاراژن دو کانی مهم مس‌دار یعنی آزوریت ($[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2]$) و گئورگیت ($[\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$) نداریم؛ چراکه این دو کانی در محلول‌های اشباع‌شده از کربنات پایدار نیستند. از دیگر پارامترهای کاربردی در طبقه‌بندی سرباره‌ها می‌توان از رنگ پودر و وزن حجمی سرباره نیز نام برد (حدود ۳ الی ۵ g/cm^3). این فاکتور بیشتر در سرعت انجماد و مراحل سرباره‌سازی دخیل است.

تحلیل و بحث

مطالعات کمی و شیمیایی سرباره‌های مورد مطالعه

ترکیبات اصلی شیمیایی سرباره‌ها، چه آهنی و چه از فلزاتی غیر آهن نظیر سرباره‌های ذوب مس و سرب، شامل CaO ، FeO و SiO_2 هستند، و ترکیبات متغیر نیز در سرباره‌ها شامل MgO ، MnO ، Al_2O_3 ، P_2O_5 ، و آلکالی اکسیدها می‌باشند. مطالعات ترکیب شیمیایی سرباره‌ها براساس آزمایشات شیمی تجزیه و با استفاده از نمودارهای مثلثی در ترمودینامیک انجام می‌پذیرد. این نمودارهای سه‌وجهی بیشتر شامل اکسیدهای اصلی نظیر FeO ، SiO_2 و Al_2O_3 بوده که در این حالت، بررسی کامل یک دیاگرام سه‌وجهی، کاری پیچیده است؛ چراکه برای هر ترکیب بایستی سه متغیر درجه حرارت، فشار و ترکیب شیمیایی را در نظر گرفت. با توجه به رفتار ترکیبات شیمیایی در ساختار سرباره‌ها، ترکیبات زیر را که شامل سه‌گروه اصلی: $(\text{FeO} + \text{MnO}) - (\text{CaO} + \text{MgO})$ ، $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ هستند در سه وجه مثلث جایگزین می‌سازیم (Ribbe, 1982: 240). مطالعه بر روی سرباره‌های ذوب آهن دوران فنیقی‌ها و رومی‌ها و آنالیز نمونه‌ها در سیستم FeO ، SiO_2 و $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ، فازهای درجه حرارت بالا را در حوزه تعادلی و پریکتیک در فاز شیشه‌ای سرباره‌های



شکل ۲. تصاویر سرباره‌های مورد آزمایش از منطقه رابر-جیرفت. در تصاویر ردیف بالا مشخصه سرباره‌های با بافت قرمز رنگ و یا سبز رنگ ناشی از وجود ذرات کلوئیدی کوپریت و یا اکسیدهای آهن مشاهده می‌شود. تصاویر ردیف وسط مربوط به مشخصه سرباره‌های با بافت جریانی است که به دلیل غلظت‌های متفاوت در بافت سرباره به وجود می‌آیند. در ردیف پایین نیز تصاویر سرباره‌هایی با بافت متخلخل، چه به صورت عمقی و یا به صورت سطحی ناشی از خارج شدن مواد گازی و فرار از بافت سرباره دیده می‌شود (نگارنده).

فناوری آهن به اثبات می‌رساند. با توجه به شباهت‌های زیاد بین این ترکیبات در ذوب آهن و ذوب مس یا سرب، می‌توان نمودار فوق را برای فناوری ذوب مس و سرب نیز استفاده نمود؛ البته منوط به این‌که درصد CaO بالا نباشد (Stosgalle, 1998: 240). به‌طور کلی ترکیب شیمیایی اسپینل‌ها و پیروکسن‌های نمونه‌های آنالیز شده در نمودارهای اشکال ۳ (راست و چپ) نشان داده شده است.

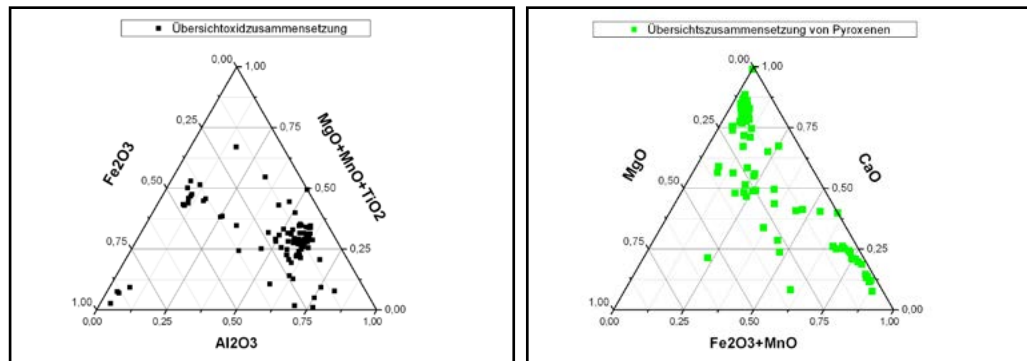
ترکیبات اکسیدی با ترکیب اسپینل از نوع اسپینل‌های با درصد زیاد Al_2O_3 بوده و با توجه به نسبت $MgO+MnO+TiO_2$ می‌توان آن‌ها را جزو دسته هرسینیت‌ها طبقه‌بندی نمود. مقدار آهن در این فاز اندک بوده و در بافت سرباره مگنتیت مشاهده نشده و احتمالاً صرف ساختن هماتیت و لیمونیت می‌گردد. نبودن مگنتیت از علائمی است که نشان‌دهنده اکسیداسیون ضعیف در ناحیه است. وجود ترکیبات مگنتیتی در بافت سرباره‌ها در کل منطقه هلیل رود بسیار متفاوت است (Stosgalle, 1998: 241).

فازهای سیلیکاته بیشتر شامل پیروکسن‌هایی با ترکیب کلی ولاستونیت یا ولاستونیت دارای مقداری منیزیم هستند. تفاوت این پیروکسن‌ها با توجه به طیف رنگی ساطع و قابل مشاهده، مشخص می‌شود (Keesmann, 1993: 115). پیروکسن‌ها همچنین می‌توانند توالی پاراژنز کلی کانی‌های

دیوپسید-آووژیت-فروسیلیت باشند. علت چنین تغییراتی در کانی‌سازی فوق نسبت متغیر کلسیم و منیزیم در بافت سرباره است. کلسیم یا به عبارتی آهک، ماده‌ای است که می‌تواند از محیط اطراف به عنوان کمک ذوب انتخاب شود. ولاستونیت ($Ca_2Si_2O_6$) دیوپسید ($CaMg(Si_2O_6)$) و فروسیلیت ($Ca(Fe, Mg)(Si_2O_6)$) از فازهای مهم در بافت سرباره‌ها با ترکیب پیروکسن هستند (Loschiavo, 1989: 121). وجود سرباره فروسیلیتی در مجموعه نمونه‌های مورد مطالعه نیز از روی تصاویر میکروسکوپی قابل تشخیص است. وجود فازهای پیروکسن‌دار گویای این مورد است که بافت سرباره بیشتر حالت بافت شیشه‌ای به خود گرفته و نسبت سیلیکات به اکسید آهن در آن‌ها در حدود ۱٪ فرض می‌شود. از معدن گنجان نمونه‌هایی از سنگ معدنی جهت مقایسه با سرباره‌ها برداشت شد. وجود فازهای هرسینیت با آهن زیاد، می‌تواند دلیلی بر شباهت سنگ‌های معدنی این ناحیه با برخی از سرباره‌های مورد آزمایش باشد. ترکیبات سیلیکاته خود را به دو گروه تقسیم می‌کنند؛ گروهی که شامل ولاستونیت با کلسیم بسیار بالا بوده و دیگری پیروکسن‌های با ترکیب دیوپسیدی که حاکی از مقدار متغیر ترکیبات آهک‌دار در بوته یا کوره ذوب می‌باشد. از معدن سنگ پاتاق، یک نمونه سنگ معدنی مورد آزمایش قرار گرفت. آن چه مسلم است، این است که تغییرات آهن در این نمونه بسیار کم بوده و بیشتر به سمت اسپینل سوق پیدا می‌کند. آلومینیم از عناصر اصلی در بافت این سری سنگ‌ها بوده و نداشتن فازهای غنی از آهن احتمالاً به واسطه اکسید شدن آن است. بافت سیلیکاته در نمونه‌های این ناحیه شامل فازهای الیوین و پیروکسن بوده و بسته به مقدار فشار اکسیژن می‌تواند فازهای گوناگونی را مانند فازهای ولاستونیتی و هدنبرژیتهی به وجود آورد. با توجه به پراکندگی ترکیبات شیمیایی در بافت سنگ‌های معدنی موجود در منطقه، چه از لحاظ شیمیایی و چه میکروسکوپی، می‌توان این دو ذخیره را کاملاً مشابه یکدیگر مشاهده کرد. ذخایر منطقه بیشتر از نوع کانی‌سازی هیدروترمال بوده و به همین سبب پارازنهای اکسیدی مشخصی را به همراه دارند. وجود کربنات در بافت سنگ معدن کاملاً مشخص است؛ چراکه بیشتر رخ‌نمون‌های معدنی متشکل از کانی مالاکیت و آزوریت بر سطح زمین هستند و این دو کانی ترکیبات کربناته و آب‌دار سنگ معدنی مس هستند، ذخیره مادر منطقه از نوع کالکوپیریت ($CuFeS_2$) است که در آخرین مراحل اکسیداسیون در سطح زمین، آهن موجود خود را به صورت اکسید و یا هیدروکسید برجای می‌گذارد (Ribbe, 1982: 92).

مطالعات میکروسکوپی و فازی بر روی سرباره‌های ذوب

مطالعات میکروسکوپی در سرباره‌های محور بافت-رابر با هدف مطابقت دادن آنالیزهای شیمیایی با فازهای میکروسکوپی به وجود آمده در بافت سرباره انجام گردید. برای مطالعه بر روی این موارد، هر منطقه را در نوع خود مورد مطالعه و بحث قرار می‌دهیم (Keesmann et al., 1998: 635). با توجه به نمودارهای ذکر شده در بخش قبل می‌توان حضور هیدروکسیدهای آهن را به صورت یک ساختار لایه‌ای در تصویر مشاهده کرد که با رنگ سبز مشخص می‌شوند و هیدروکسیدهای آهن‌دار مشخص‌کننده اکسیداسیون بسیار سریع، در بافت نمونه هستند. فازهای سفیدرنگ یا رنگ روشن در تصویر، اسپینل‌ها هستند که همگی از نوع هرسینیتی می‌باشند (تصویر ۴). بافت شیشه‌ای در این مقطع می‌تواند شامل فازهای ولاستونیت با درصد کلسیم بالا باشد. در ناحیه پشته کلونی از مشخصه بارز سرباره‌ها استفاده گردید و آن مشخصه، وجود فازهای غنی از ولاستونیت در این سرباره است. پیروکسن‌ها در این تصویر با رنگ تقریباً کرم و ساختار شاخه‌درختی دیده می‌شوند. در کناره‌های خارجی این فازها، تراکم رنگ نارنجی و قرمز مشاهده می‌شود که ناشی از وجود آهن بسیار بالا در این نمونه‌هاست. آن چه مسلم است، این است که اگر امکان رسم کردن پروفیل تراکم عنصری این فازها وجود داشت، بایستی تراکم کلسیم را در مرکز و تراکم آهن را در ساختار

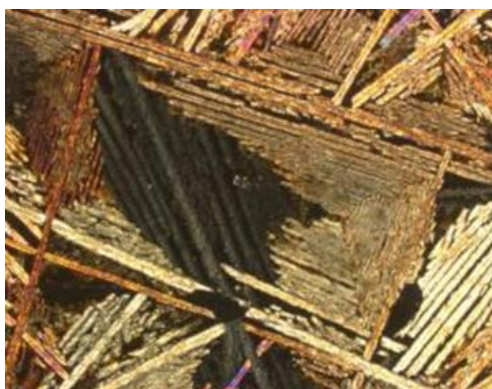


شکل ۳. نمودار سمت راست، نمودار پراکندگی و ترکیب شیمیایی پیروکسن ها در سیستم MgO – CaO – Fe2O3+MnO و نمودار سمت چپ، نمودار اسپینل ها در سیستم Fe2O3 – Al2O3 – MgO+MnO+TiO2 را نشان داده است (نگارنده).

ولاستونیت در کناره های این فاز مشاهده می کردیم. چنین تصویری گویای این است که کلسیم به صورت انتخابی از محیط بیرون به درون سیستم راه یافته و حتی به عنوان کمک ذوب برای بالا بردن درجه حرارت مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به چنین پاراژنزی در ساختار بلورهای این منطقه می توان به کندی عمل ذوب نیز پی برد (Schimada & Merkel, 1991: 130). وجود فازهای پیروکسن نشان دهنده فرایند فلزگری با درجه حرارت بالاست و ساختار فازهای تشکیل شده در نمونه ها بیشتر از مقدار SiO2 لازم برای شیشه سازی است. شیشه ای شدن در این نمونه ها بسیار مورد توجه است؛ چراکه نسبت SiO2 : FeO برابر ۱:۱ می باشد و فایالیت به صورت سوزنی شکل آشکار می شود (تصویر ۵).

گورنو از جمله نواحی ای است که با توجه به فازهای به وجود آمده در بافت سرباره ها، تنوع بسیار زیادی در رابطه با تغییرات آهک در فناوری به کار رفته دارد. فازهای سیلیکاته در بافت سرباره های این ناحیه بیشتر از نوع پیروکسن بوده و پیروکسن ها در این بافت با ساختارهای پهن و شبیه به برگ درخت مشاهده می شوند (تصویر ۶). رنگ پیروکسن ها از زرد تا نارنجی و سبز متغیر است. این چنین تغییرات رنگی پیروکسن ها ناشی از تفاوت در ترکیب شیمیایی کریستالی این فاز است. تغییرات ترکیب شیمیایی در چنین فازهایی می تواند تغییراتی در رابطه با درصد وزنی عناصر در یک فاز را به اثبات برساند (Hauptmann, 1985: 50). با توجه به جداولی که پیش تر ارائه شد در رابطه با تغییرات شیمیایی ترکیبات این منطقه می توان به وضوح مشاهده نمود که تغییرات در مقدار CaO و FeO باعث چنین تغییرات ساختاری شده است. ولاستونیت یا پیروکسن های کلسیم دار دارای رنگ نارنجی و زرد بوده، در حالی که هرچه ترکیب به سمت آهن پیش روی داشته باشد به رنگ قرمز و سپس سبز متمایل می شود، این ترکیبات از نوع دیوپسیدی یا هیدرژیتی بوده و رگه های آبی و قرمز رنگ در بافت شیشه ای سرباره، نشانگر درصد بالای مس در هنگام ذوب بوده است (تصویر ۷).

نمونه های روستای دره رود بیشتر از مگنتیت و بافت سیلیکاته دیوپسیدی تشکیل یافته اند. بافت مگنتیت در نمونه فوق بافت سیاه رنگی است که در تمامی قسمت های نمونه ملاحظه می شود. در فضای مابین بلورهای مگنتیت می توان فازهای سیلیکاته و دیوپسیدی را مشاهده نمود. نمونه های این ناحیه دارای بافت منسجمی از مگنتیت بوده که از مشخصه منابع این ناحیه هستند. چنین بافت متراکمی از مگنتیت نشان دهنده عدم کنترل درجه حرارت در این محوطه است. همچنین در بافت سرباره ها، قطرات فلزی مس به صورت طبیعی دیده می شوند که این فرایند تحت شرایط اکسیداسیون صورت گرفته است.



تصویر ۵. فایالیت به صورت مقطع برش خورده عمودی در بافت شیشه‌ای، بزرگ‌نمایی $\times 10$. (نگارنده).

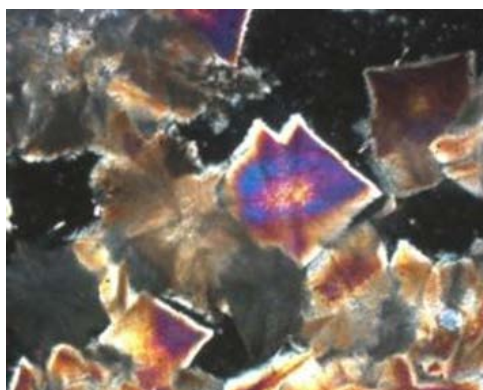


تصویر ۴. هرسینیت در بافت سوسپنسیون مس اکسیدی مقطع شماره NK533-1، بزرگ‌نمایی $\times 5$. (نگارنده).

با توجه به بافت میکروسکوپی، سرباره‌های منطقه سنگ سفید به نظر می‌رسند که مشخصه سرباره‌هایی است که در شرایط سوپر اکسیداسیون به وجود آمده باشند (Hauptmann, 1985: 48). بافت اصلی ساختار میکروسکوپی این نمونه‌ها، متشکل است از فایالیت‌های با درصد متغیر CaO و MgO . به همین دلیل تغییر رنگ در ساختار این بلورها وجود دارد (تصویر ۸). در این ساختارها بر روی بلورهای فایالیت می‌توان دندریت‌های مگنتیت را مشاهده نمود که در سرتاسر نمونه پراکنده شده‌اند. این پراکندگی نشانه اکسیداسیون سریع یا شرایط ذوب در داخل بوته‌های یک‌کفه‌ای است. از آنجایی که کنترل درجه حرارت امکان‌پذیر نبوده، دو مرحله‌ای شدن اکسیداسیون انجام پذیرفته و در نتیجه مگنتیت بلافاصله بر روی فایالیت به وجود آمده است (تصویر ۹). همچنین فایالیت‌های به وجود آمده در بافت سرباره دارای درصد آهن بالا بوده و زمینه را برای تغذیه مگنتیت فراهم ساخته‌اند. نتیجه این اکسیداسیون با فشار اکسیژن بالا، تشکیل کوپریت Cu_2O به صورت هاله‌ای قرمز در اطراف مس طبیعی است (Schimada & Merkel, 1991: 125)، (تصویر ۱۰). درجه حرارت تشکیل این سرباره‌ها حدود 700°C سانتی‌گراد بوده و ترکیبات پیروکسنی در محلول، مذاب بوده که ساختارهای شاخه‌درختی و رنگ سرباره‌ها، بیشتر اثبات‌کننده پاراژنز کانی‌سازی بین دیوپسید و هیدرژنیت است. نمودارهای ارائه شده در فصل قبل نشان‌دهنده این



تصویر ۷. مس در حوضه تاریکی به صورت سوسپانسیون، در کناره‌های مس هاله‌های کوپریت را می‌توان به وضوح ملاحظه کرد، بزرگ‌نمایی $\times 10$. (نگارنده).



تصویر ۶. بافت زمینه شیشه‌ای و سیلیکاته با کریستالیزاسیون‌های پیروکسن و ولاستونیت و زمینه اکسید مس به صورت مخلوط کلوتیدی، بزرگ‌نمایی $\times 5$. (نگارنده).

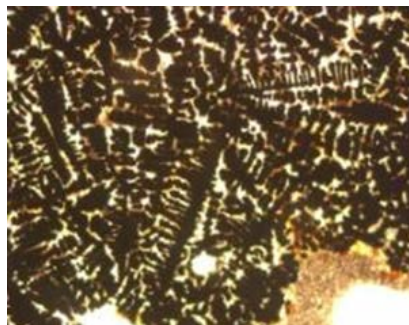
مهم است که در این ناحیه بیشترین درصد عناصر Fe_2O_3 هستند. به دلیل تراکم فازهای سیلیکاته نظیر پیروکسن والیوین، سرباره‌های این منطقه، بافت شیشه‌ای خود را از دست داده و این بافت به ندرت دیده می‌شود. درجه حرارت ذوب متغیر بوده و بین ۷۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در نوسان بوده است (Schimada & Merkel, 1991: 133).

تنها از ناحیه تل طاق نمونه‌های سنگ‌های معدنی مورد بررسی قرار گرفتند. سنگ‌های معدنی این ناحیه بیشتر از نوع گرانودیوریت است و در نمونه آزمایش شده، کربنات‌ها و کلریدهای مس قابل مشاهده هستند. در کنار ترکیبات مسی که با رنگ آبی در تصویر ۱۱ مشخص است، می‌توان به ترکیبات آهن دار نیز در نمونه پی برد. سنگ مادر منطقه از نوع کالکوسیتی بوده که در اثر فرایندهای آلتراسیون کالکوپیریت ثانویه نیز در بافت آن قابل مشاهده است (Keesmann, 1993: 117).

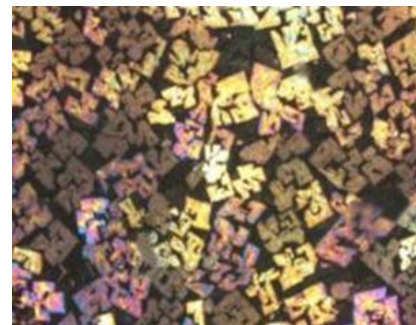
نتیجه‌گیری

بایستی نمونه‌های جمع‌آوری شده محور رابر-جیرفت، و به دنبال آن آنالیزهای انجام شده را به یک باره مورد بررسی و آزمایش قرار داد. تعداد نمونه‌ها به نسبت تعداد محوطه‌های مورد مطالعه اندک بوده و نتایج بر پایه اطلاعات آماری عنوان می‌شود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر پایه مطالعات شیمیایی دستگاهی، شباهت‌های بسیاری بین تعدادی از محوطه‌های باستانی مشاهده می‌شود. این شباهت‌ها بر پایه عناصر به کار رفته در بافت سرباره و پراکندگی آنان به اثبات می‌رسد. آن چه به طور کلی می‌توان در این رابطه اعلام نمود، این است که در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش، بافت اکسیدی یکی از مواد اصلی به وجود آمده در سرباره‌هاست؛ همچنین گرادیان تغییرات عناصر اکسیدی و عناصری که در شرایط خاص باعث ایجاد کانی‌های اکسیدی با پارائنز گروه هرسینیت-مگنتیت می‌باشد. آن چه مسلم است، این است که ایجاد اکسیدهای مختلف به واسطه وجود درجه حرارت‌های متفاوت در کوره است. نوع کوره در مناطق مختلف مشخص نشده، ولی با توجه به خصوصیات مینرالوژیک می‌توان عنوان نمود که کوره‌ها دارای ساختار تکنیکی مشابهی بوده و فازهای سیلیکاته به وجود آمده با توجه به شرایط پایداری آنان از لحاظ ترمودینامیکی نشانگر درجه حرارت‌های پایداری بین ۷۰۰ تا ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. هر دو ساختار، چه الیوین‌ها و چه پیروکسن‌ها، تغییرات زیادی را در مقدار درصد وزنی آهن در بافت سرباره نشان می‌دهند. کاملاً واضح است که CaO به عنوان کمک ذوب در فرایند استحصال و ذوب استفاده شده است. درجه حرارت ذوب مس خالص ۱۳۵۰ درجه است و درجه حرارت ذوب مس در ناحیه، همان طور که گفته شد ۷۰۰ تا ۹۵۰ درجه می‌باشد که در این منطقه و با حفظ شرایط خاص، امری است که دخالت دست بشر یا فلزکار را به اثبات



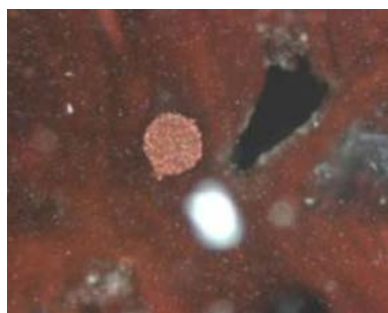
تصویر ۹. بافت دندریت‌های شاخه درختی مگنتیت در زمینه فایالیتی، بزرگ‌نمایی $\times 5$. (نگارنده).



تصویر ۸. بافت پُر از فایالیت به صورت مقاطع برش خورده عمودی، بزرگ‌نمایی $\times 10$. (نگارنده).



تصویر ۱۱. سنگ معدن مس با بلورهای مالاکیت و آزوریت. بافت قرمز رنگ در سمت چپ تمرکز آهن را اثبات می‌نماید، بزرگ‌نمایی ۱۰×. (نگارنده).



تصویر ۱۰. مس فلزی در بافت کلوئیدی پُراز مس به صورت ذرات سوسپانسیون مس و اکسید مس، بزرگ‌نمایی ۱۰×. (نگارنده).

می‌رساند. فازهای فلزی در بافت سرباره‌ها به ندرت مشاهده می‌شود. تنها در دو ناحیه نمونه‌هایی یافت شده‌اند که در بافت شیشه‌ای آنان مس به صورت قطرات خالص آشکار گردیده است. در این نمونه‌ها در اطراف بافت فلزی، سولفیدهای مسی حاصل از احیاء ناقص فلز مس دیده می‌شود.

کتاب‌نامه

- Alipour, K. Hushmandzadeh, A. (1997). *History of Geology and Mining in Iran*. Ministry of Mine and metals, Geological Survey of Iran. Tehran.
- Eckert, H. E. (1974). *Eisen Gewinnung bei den Senfo in Westafrika. Aus Eisen Archäologie, Eisenerzbergbau und Verhüttung vor 2000 Jahren in der VR Polen*. Deutsches Bergbau Museum, Bochum.
- Emami, M. (2006). *Phase Transitions Induced by Solid Solution in the Pyroxene-Rich Ancient Copper Slags from Toroud, Iran*. 36th international symposium on archaeometry (ISA 2006), Quebec, Canada.
- Emami, M. (2014). "TOROUD", The Late Motion for As-Sb Bearing Cu Production from 2nd Millennium B.C. in Iran: An Archaeometallurgical Approach, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 14, No 2, pp.185-204.
- Hauptmann, A. (1985). *5000 Jahre Kupfer in Oman*. die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit. Der Anschnitt, Beiheft 4. Bochum.
- Hezarkhani, Z. & Keesmann, I. (1995). *Archäometallurgische Untersuchungen zur Buntmetallurgie in Zentraliran (Poscht-e-Badam – Sagand)*. Forschungsbericht des Deutschen Bergbau Museum, Bochum. S. 101.
- Keesmann, I., Kronz, A. & Meyer, K.E. (1998). "Archäometallurgische Untersuchungen auf der Iberische Halbinsel-Ergebnisse eine Geländebegehung in Umland des hispo-römischen Munizipiums Munigua (Castillo de Muelva, Prov. Sevilla)". *Hamburg* S. 629-644.
- Keesmann, I. (1993). *Montanarchäologie in Europa*". *Bericht zum Internationalen Kolloquium "Frühe Erzgewinnung und Verhüttung in Europa"*. Veröff. Römisch - Germanische Zentral Museum, Mainz.

- Keesmann, I., & Moreno Onorato, A. (1999). "Naturwissenschaftliche Untersuchungen zur früher Technologie von Kupfer und Kupfer-Arsen-Bronze". *Der Anschnitt, Beiheft 9*, S. 317-333.
- Loschiavo, F. (1989). "Early Metallurgy in Sardinien". *Der Anschnitt, Beiheft 7*. S. 211-227.
- Ribbe, P. H. (1976). *Oxide Mineralogy. Mineralogical Society of America*. Washington D.C.
- Ribbe, P. H. (1982). *Sulfide Mineralogy*. Fourth printing, Washington D.C.
- Stosgalle, S., Maliotis, G., & Gale, N. (1998). "Preliminary survey of the Cypriot slag heaps and their contribution to the reconstruction of copper production on Cyprus". *Der Anschnitt, Beiheft 8*. S. 235-262.
- Shimada, I. & Merkel, J.F. (1991). "Copper-Alloy Metallurgy in Ancient Peru". *Journal of Scientific-American*, vol 3, pp. 121-134.