



## Archaeometallurgical and Corrosion Study of Two Copper-Based Artifacts from the Herandi Garden Museum, Kerman, Iran (Third Millennium BCE)

Vahid Pourzarghan<sup>1</sup>, Maryam Alizadeh<sup>2</sup>, Mehdi Razani<sup>3</sup>

1. PhD in Conservation, Cultural Historical Properties, MCTH, Fars (Zarghan), Iran.

*Email:* vahidpourzarghan@gmail.com

2. Graduate, Faculty of Art and Architecture, University of Zabol, Zabol, Iran. *Email:* malizade1912@gmail.com

3. Associate Professor, Department of Conservation & Archaeometry, Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, Iran (Corresponding Author).

*Email:* m.razani@tabriziau.ac.ir

Article Info	Abstract
<b>Pp:</b> 63-84	<p>Kerman Province, the largest province in the country, is located in the southeast of the Central Iranian Plateau. This province encompasses numerous archaeological sites such as Jiroft, Yahya, Tepe Abrish, among others. To date, a significant number of metal artifacts have been recovered from these sites, most of which are housed in museums. This paper investigates two copper-based objects from the Herandi Museum in Kerman: Object 1 (registration number 11593), a vessel-form artifact, and Object 2 (registration number 11594), an artifact in the form of a mirror or a functional tool. The primary research questions addressed are: What are the manufacturing techniques, alloy composition, identification, and stability of the corrosion products on these bronze objects from the Herandi Museum, and what role do these factors play in the preservation of these two artifacts? To this end, analytical techniques including X-ray radiography, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX), and X-ray Diffraction (XRD) were employed. Based on the X-ray and SEM-EDX analyses, it was determined that these artifacts are composed of a copper-arsenic (Cu-As) alloy. Given the high percentage of arsenic, they are classified as arsenical bronzes, which exhibit good workability and toughness. Furthermore, SEM analysis indicates that these two objects were manufactured using cold-working and annealing techniques. Radiographic images reveal a sound metallic core in both artifacts. XRD analysis, conducted to identify the principal corrosion products (damage) on these objects, identified chloride, carbonate, and oxide corrosion products. pH measurements of the corrosion products, correlated with the Pourbaix diagram, indicate that the most significant corrosion products at pH levels of 4.5 and 5 are malachite, atacamite, and brochantite. These corrosion products were confirmed to be present on the artifacts through X-ray diffraction analysis.</p>
<b>Article Type:</b> Research Article	
<b>Article History:</b>	
<b>Received:</b> 11 July 2025	
<b>Revised:</b> 08 October 2025	
<b>Accepted:</b> 08 November 2025	
<b>Published online:</b> 22 December 2025	
<b>Keywords:</b> Archaeometallurgy, Arsenical Bronze, Copper Alloys, Corrosion Products, SEM-EDX, Kerman, Iran.	

**Cite this The Author(s):** Porzarghan, V., Alizadeh, M. & Razani, M., (2025). "Archaeometallurgical and Corrosion Study of Two Copper-Based Artifacts from the Herandi Garden Museum, Kerman, Iran (Third Millennium BCE)". *Journal of Archaeological Studies*, 18(1): 63-84. <https://doi.org/10.22059/jarcs.2026.397210.143356>



## 1. Introduction

Arsenical copper alloys represent one of the copper-based alloys of particular importance in the Early Bronze Age. Throughout the 4th millennium BCE and into the Late Bronze Age, arsenical copper alloys were produced and utilized across the Near East, with tin bronze completely replacing arsenical alloys around 1500 BCE (Lechtman H. et al., 1996).

Recent decades of metallurgical research on the Iranian Plateau demonstrate that copper-arsenic was not merely a 'provisional' or 'inferior' material, but rather a successful and widely used alloy with desirable mechanical properties and a distinct place in the economy and technology of the Chalcolithic and Bronze Age periods (Heskel, 1982; Thornton, 2009). Archaeological evidence points to a complex technological sequence in southeastern Iran. This sequence began with the sophisticated use of native copper at sites such as Tepe Yahya in the 5th millennium BCE (Thornton et al., 2002), gradually evolved towards the exploitation of natural copper-arsenic minerals like domeykite ( $Cu_3As$ ) and algodonite ( $Cu_{5-6}As$ ), as well as the smelting of copper from oxide ores in the 4th millennium BCE (with early crucible smelting evidence observed at Tal-e Iblis), and culminated in the widespread production of alloyed artifacts in the 3rd millennium BCE (Karlovsy & Potts, 2001). A potential, rare source of arsenic for the region is the Anarak-Talmessi polymetallic ore deposit in central Iran, which contains significant surface deposits of these arsenides (Smith, 1965; Heskel & Karlovsy, 1980). However, as Thornton (2009) emphasizes, direct archaeological or archaeometric evidence for prehistoric exploitation of these mines is still lacking, and this hypothesis requires confirmation through future field studies. The production and use of arsenical copper was not confined to a single region; evidence has been reported from numerous key sites in southeastern Iran, including Shahr-i Sokhta (Hauptmann et al., 2003), Shahdad (Vatandoust, 1999), Jiroft (Majidzadeh, 2003), and Espidej-Bazman (Sabouhi Sani, 2017; Meier et al., 2011; Pourzarghan et al., 2023). The status of this alloy type in the creation of Early Bronze Age artifacts reflects the functioning and behavior of a civilization capable of harnessing this specific metallurgical knowledge for the purposes of daily life. Its widespread distribution indicates a network for the exchange of technical knowledge and possibly raw materials across a vast area of the Iranian Plateau. Nevertheless, a detailed examination of the technological trajectory and distribution patterns of these alloys, particularly in relation to broader cultural interactions during the 3rd millennium BCE (such as Proto-Elamite influence and contacts with Central Asia), still requires integrated research (Thornton, 2009). In any case, the first raw material used for copper smelting was undoubtedly obtained from oxide ore deposits (Rapp Jr., 1998). As mentioned, arsenical alloys constitute a significant part of the highly important cultural artifacts of the Early Bronze Age and hold a special place within cultural heritage and archaeology. Most of these artifacts have been recovered from sites such as Tepe Sagzabad (Boscher, 2016; Mortazavi et al., 2011), Arisman (Thornton, 2010), Tepe Yahya (Thornton et al., 2002; Thornton and Karlovsy, 2004, 267; Piggot, 2004:30-34), Tepe Hissar & Tepe Malyan (Thornton et al., 2009), and Tepe Miamantabad (Kashani et al., 2013) (Thornton and Lamberg-Karlovsy, 2004, 267). Iran is, in fact, one of the most ideal regions for the production of arsenical copper, involving the smelting of complex arsenic-sulfide ores (Thornton et al., 2009), as discussed in the aforementioned sites, and holds particular importance in archaeometallurgical investigations. Given that the artifacts under study lack a specific provenance and are housed in the collection of the Herandi Museum in Kerman (Daei Parizi, 2016; Naghavi, 2010), they could potentially be among the artifacts recovered from archaeological sites in Kerman province. Information on manufacturing technology encompasses the materials and methods for evaluating their metallurgy in ancient times (Thornton, 2009). Most metal artifacts, having been buried for extended periods, have undergone corrosion (Scott, 2002; Chase, 1999). The artifacts under study exhibit corrosion with green and red surface layers, along with deposits of dust. In any case, these objects are examined as historical documents and from an aesthetic perspective. In this context, the collection of metal artifacts in the Herandi Museum of Kerman, which largely lacks precise provenance,

holds particular importance as a research dataset. Preliminary stylistic and typological analysis reveals similarities between this collection and finds from major sites in southeastern Iran, such as Shahr-i Sokhta, Shahdad, and Jiroft. Therefore, a scientific study of a portion of this collection can contribute to a better understanding and identification of the technical capabilities, alloying preferences—aiming at stability in corrosion products as per the conducted analyses—and exchange networks in the region during the Late Bronze Age. The primary objective of this research is to identify the manufacturing technology of two metal artifacts with unknown provenance in the Herandi Museum of Kerman, focusing on the analysis of their metallurgical microstructure (metallography).

## 2. Introduction to the artifacts under study

This research focuses on two bronze artifacts from the Harandi Museum in Kerman, Iran. Artifact No. 1, with registration number 11593, is a plate with outward-folded edges, as shown in images (1a-c). This vessel is simple and devoid of decorations, with its surface covered by environmental and mineral deposits. It has also undergone significant corrosion. On the rim of this artifact, an inventory number is inscribed. Artifact No. 2, depicted in images (2a-b) with registration number 11594, consists of a handle and a base (support). Based on the examination and research conducted on these artifacts, it can be concluded that the two objects studied in this project are confiscated items and belong to the Harandi Garden Museum in Kerman. The artifacts likely date back to 2600–2400 BCE and serve as historical evidence from this region.

## 3. Materials and Methods

Analytical studies were conducted using optical microscopy. Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) was employed to identify the elemental composition and alloy structure of the artifacts. The SEM-EDX analysis was performed using a VEGAII TESCAN instrument manufactured in the Czech Republic. The EDS analysis was carried out using a Rontec Quantax/QX2 system from Germany at the Razi Metallurgical Research Center in Tehran, Iran. X-ray Diffraction (XRD) was utilized to determine the crystalline phases and identify the crystal structure of the samples. For this purpose, an X-ray diffractometer model PW1800 by PHILIPS (supplied by Bime Gostar Taban Co.) was used. Sample preparation involved creating a homogeneous powder from the study samples with a grain size of less than 45 microns, followed by drying at 60°C for 24 hours to remove moisture. The experimental parameters included a Bragg angle ( $2\theta$ ) range of 5° to 70°, a step size of 0.05°, and a time per step of 1 second. The X-ray source used was a copper tube (Cu-K $\alpha$ ) with a wavelength of 1.5406 Å. The obtained data were processed using the HighScore Plus software (version 2016) and matched with the ICDD database. Additionally, pH measurements of the corrosion products were conducted using a Metrohm 744 pH meter (manufactured in the USA) by ASTM D4972-1 standards at the Faculty of Conservation and Restoration in Isfahan.

## 4. Discussion

The radiography of Artifact No. 1 (Registration No. 11593) reveals a healthy metallic core, as indicated by the gray tonalities in the images. Similarly, the central portion of Artifact No. 2 (Registration No. 11594) also exhibits a well-preserved metallic core. According to Figure 1, environmental contaminants such as gypsum and calcite indicate the presence of a carbonate and sulfate-rich environment. Additionally, the presence of albite and muscovite suggests the existence of alkali feldspars in this environment. To identify and assess the stability of the corrosion products on these artifacts, the samples were subjected to pH testing. The pH of the corrosion products was measured to be between 4.5 and 5, indicating acidic conditions. These findings were further analyzed using Pourbaix diagrams, as illustrated in Figure 2. Based on the EDX analysis, it was determined that the artifacts in question contain a high percentage of arsenic.

Artifact No. 1 contains 1.1% arsenic, while Artifact No. 2 contains 2.7% arsenic, classifying them as arsenical bronzes (see: Fig.1).

Additionally, in Artifact No. 2, approximately 3% chlorine was detected at Point 2. The presence of sulfur at Points B and C in Image 7 indicates the formation of corrosion products such as brochantite and anilite. At Point D in Image 7, zinc was detected at 2.7%. Furthermore, 1.46% iron was identified as an impurity. Traces of zinc were observed in both artifacts. The presence of zinc in these artifacts suggests that smithsonite (zinc carbonate) may have been roasted to oxidize it, then heated in a crucible with metallic copper and charcoal to produce various copper alloys (Pollard & Heron, 1996). In Image 8 of Artifact No. 2, the compacted layers in its structure, arranged in parallel and oblique patterns, indicate that the manufacturing technique involved cold-working. Subsequently, annealing was employed to shape and form the vessel (Scott, 1991, p. 8).

## **5. Conclusion**

The results of this laboratory study on two arsenical bronze artifacts from the Herandi Museum in Kerman provide new insights into the preservation status, material composition, and manufacturing technology of metallurgy in southeastern Iran during the late 3rd millennium BCE. Radiographic findings indicate that both objects possess a sound metallic core, with only Object 2 lacking a core at its edges. The copper-arsenic alloy composition, containing zinc—likely obtained through the co-smelting of arsenic- and zinc-rich oxide/carbonate ores (possibly from ores such as Smithsonite ( $ZnCO_3$ ) and Sphalerite ( $ZnS$ ))—aligns with findings from key sites such as Tepe Yahya and Shahdad. This reflects a technological mastery in the selection and preparation of complex raw materials, reinforcing the region's potential role as a center for producing multi-component alloys. Metallographic examinations confirm a conventional manufacturing sequence involving cold working followed by annealing. This procedural pattern, employed to balance hardness and malleability, demonstrates the establishment and dissemination of an advanced “technological style” in the region. From a conservation perspective, the identification of active bronze disease, caused by the presence of chlorides and an acidic surface environment, serves as a serious warning regarding the vulnerability of these objects to fluctuations in ambient humidity. This finding clearly underscores the necessity of implementing preventive conservation interventions and maintaining precise control over display and storage conditions. Overall, this study demonstrates that even artifacts lacking a specific provenance can, through targeted laboratory methods, reveal valuable information about their technological lineage and material status. The present data serve as a foundation for linking this museum collection to the broader geography of metal production and consumption in Bronze Age Iran, while also highlighting the need to expand such studies to include more samples and employ advanced tracing techniques (such as lead isotope analysis) to more precisely map the networks of raw material and technology exchange in the future.

## **Acknowledgments**

I would like to express my deepest gratitude to all the professors, researchers, and individuals who contributed to the completion of this article through their valuable insights and scientific support.

## **Authors Contribution**

The data in this research belongs to first and second authors, while the analysis, editing, and writing were the responsibility of second and third authors.

## **Conflict of Interest**

The authors have emphasized that there is no conflict of interest in this study and research. The financial and spiritual support for this research belongs to the authors.

## مطالعه باستان‌متالورژی و خوردگی در دو شیء پایه مسی از باغ‌موزه هرندی کرمان، ایران (هزاره سوم پیش از میلاد)

وحید پور زرقان<sup>۱</sup>، مریم علیزاده<sup>۲</sup>، مهدی رازانی<sup>۳</sup>

۱. دکتری مرمت اشیاء فرهنگی و تاریخی، اداره میراث فرهنگی، گردشگری و صنایع دستی، فارس (زرقان)، ایران.

رایانامه: [vahidpourzarghan@gmail.com](mailto:vahidpourzarghan@gmail.com)

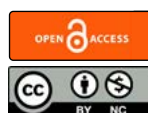
۲. دانش آموخته کارشناسی رشته مرمت آثار تاریخی، دانشکده هنر و معماری، دانشگاه زابل، زابل، ایران. رایانامه: [malizade1912@gmail.com](mailto:malizade1912@gmail.com)

۳. دانشیار گروه مرمت و باستان‌سنجی، دانشکده حفاظت آثار فرهنگی، دانشگاه هنر اسلامی تبریز، تبریز، ایران (نویسنده مسئول).

رایانامه: [m.razani@tabriziau.ac.ir](mailto:m.razani@tabriziau.ac.ir)

چکیده	تاریخچه مقاله
استان کرمان، پهناورترین استان کشور در جنوب شرقی فلات مرکزی ایران است. این استان دارای محوطه‌های باستانی زیادی مانند: جیرفت، یحیی، تل ابلیس و غیره است. تا به حال آثار فلزی بسیاری از این محوطه‌ها به دست آمده است که اکثراً در موزه‌ها نگه‌داری می‌شوند. در این پژوهش به بررسی دو شیء مسی متعلق به موزه هرندی کرمان، شیء ۱ با شماره ثبتی ۱۱۵۹۳ به فرم ظرف و شیء ۲ با شماره ثبت ۱۱۵۹۴ به فرم آینه یا ابزاری کاربردی، مورد پژوهش قرار گرفته است. پرسشی که در این پژوهش مطرح می‌شود این است که روش ساخت، ترکیب آلیاژی، شناسایی و پایداری محصولات خوردگی اشیاء مفرغی موزه هرندی چیست و این عوامل چه نقشی در پایداری این دو شیء مفرغی دارند؟ به این منظور از تجهیزات آنالیزی، رادیوگرافی با استفاده از اشعه ایکس، SEM-EDX و XRD استفاده شد. باتوجه به آنالیزهای دستگاهی اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مشخص شد که این آثار دارای آلیاژ با ترکیب (Cu-As) هستند که باتوجه به درصد بالای عنصر آرسنیک در این آثار جز مفرغ‌های آرسنیک محسوب می‌شوند که از کاربردی و چگرمگی خوبی برخوردار هستند؛ هم‌چنین آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که این دو شیء به روش کارسرد (Cold-working) و تاب‌کاری (Annealing) ساخته شده‌اند. تصاویر رادیوگرافی نشان‌دهنده مغز سالم فلزی در این دو شیء است. در آنالیز دستگاهی XRD که به منظور شناسایی خوردگی‌ها (آسیب) اصلی بر روی این آثار استفاده شد، نشان‌دهنده محصولات خوردگی کلریدی، کربناتی و اکسیدی، شناسایی شده است. باتوجه به pH سنجی محصولات خوردگی و مطابقت آن با دیاگرام پوربه، مهم‌ترین محصولات خوردگی در pH=۴٫۵، مربوط به مالاکیت، آتاکامیت و بروچانتیت است که باتوجه به آنالیز دستگاهی پراش اشعه ایکس، این محصولات خوردگی بر روی آثار موجود، تأیید شده است.	<b>صص: ۶۳-۸۴</b> <b>نوع مقاله: پژوهشی</b> <b>تاریخ دریافت:</b> ۱۴۰۴/۰۴/۲۰ <b>تاریخ بازنگری:</b> ۱۴۰۴/۰۷/۱۶ <b>تاریخ پذیرش:</b> ۱۴۰۴/۰۸/۱۷ <b>تاریخ انتشار:</b> ۱۴۰۴/۱۰/۰۱ <b>کلیدواژگان:</b> موزه هرندی کرمان، فن ساخت، Cu-As، Corro-sion، SEM-EDX.

ارجاع به مقاله: پورزرقان، وحید؛ علیزاده، مریم؛ و رازانی، مهدی؛ (۱۴۰۴). «مطالعه باستان‌متالورژی و خوردگی در دو شیء پایه مسی از باغ‌موزه هرندی کرمان، ایران (هزاره سوم پیش از میلاد)». مطالعات باستان‌شناسی، ۳۸(۱): ۶۳-۸۴. <https://doi.org/10.22059/jarcs.2026.397210.143356>



© حق انتشار این مستند، متعلق به نویسندگان آن است. © ۱۴۰۴. ناشر این مقاله، دانشگاه تهران است. این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است. Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

## ۱. مقدمه

یکی از آلیاژهای مس، که در اوایل عصر مفرغ از اهمیت خاصی برخوردار بوده است، آلیاژهای مس آرسنیک است. در طی هزاره چهارم پیش از میلاد در اواخر دوره مفرغ، آلیاژهای مس آرسنیک تولید و در سراسر خاور نزدیک استفاده شده است و در ۱۵۰۰ پ.م. مفرغ قلعی به صورت کامل جایگزین آلیاژ آرسنیک می‌شود (Lechtman et al., 1996). پژوهش‌های متالورژیکی چند دهه اخیر در فلات ایران نشان می‌دهد که مس آرسنیک نه تنها یک ماده «موقت» یا «نامرغوب» نبوده، بلکه آلیاژی موفق و پرکاربرد با خواص مکانیکی مطلوب و جایگاهی ویژه در اقتصاد و فناوری دوران مس و سنگ و عصر مفرغ بوده است (Heskel, 1982; Thornton, 2009). شواهد باستان‌شناسی حاکی از توالی فن‌آوری پیچیده‌ای در جنوب شرق ایران است که از کارکرد پیشرفته مس خالص (Native Copper) در محوطه‌هایی مانند تپه یحیی در هزاره پنجم پیش از میلاد آغاز شده (Thornton et al., 2002) و به تدریج به سمت بهره‌برداری از کانی‌های طبیعی مس-آرسنیک مانند دومیکیت ( $Cu_3As$ ) و آلگودونیت ( $Cu_5-6As$ ) و استحصال مس از سنگ معدن‌های اکسیدی در هزاره چهارم پیش از میلاد (همان‌طور که در تل ابلیس شواهد اولیه ذوب در بوتله مشاهده می‌شود)، تکامل یافته و در نهایت در هزاره سوم به تولید گسترده مصنوعات آلیاژی انجامیده است (Karlovsky & Potts, 2001).

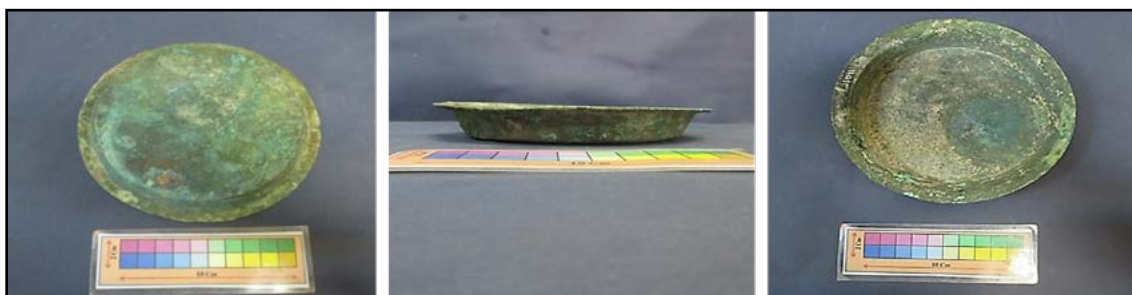
منبع احتمالی کم‌نظیر آرسنیک در این منطقه، کانسار چندفلزی انارک-طلسمی در مرکز ایران ذکر شده که حاوی ذخایر سطحی قابل توجهی از این آرسنیدهاست (Smith, 1965; Heskel & Karlovsky, 1980). با این حال، همان‌طور که تورنتون (۲۰۰۹) تأکید می‌کند، هنوز شواهد باستان‌شناختی یا آرکئومتریک مستقیمی برای بهره‌برداری پیشاتاریخی از این معادن وجود ندارد و این فرضیه نیازمند تأیید مطالعات میدانی آینده است. تولید و استفاده از مس آرسنیک محدود به یک منطقه نبوده و شواهد آن از محوطه‌های کلیدی متعددی در جنوب شرق ایران، از جمله: شهرسوخته (Hauptmann et al., 2003)، شهداد (Vatandoust, 1999)، جیرفت (Majidzadeh, 2003) و اسپیدژ بزمان (Sabouhi Sani, 2017; Meier et al., 2011; Pourzarghan et al., 2023) گزارش شده است. با توجه به جایگاه این نوع آلیاژ در خلق آثار اوایل عصر مفرغ، شاهد عملکرد و رفتار تمدنی هستیم که توانسته است با دانش خاص خود این صنعت فلزگری را در اختیار اهداف زندگی روزمره خود قرار دهد. این گسترش نشان‌دهنده یک شبکه تبادل دانش فنی و احتمالاً ماده خام در پهنه وسیعی از فلات ایران است. با این حال، بررسی دقیق سیر تحول فن‌آوری و الگوهای توزیع این آلیاژها، به ویژه در رابطه با تعاملات فرهنگی گسترده‌تر در هزاره سوم پیش از میلاد (مانند: تأثیر فرهنگ آغازیلامی و تماس‌های با آسیای مرکزی)، هنوز نیازمند پژوهش‌های یکپارچه است (Thornton, 2009). به هر حال نخستین ماده خام استفاده شده برای ذوب مس، بدون شک از طریق رسوبات مس اکسیدی تهیه شده است (Rappjr, 1998). همان‌طور که اشاره شد آلیاژهای آرسنیک بخشی از آثار فرهنگی بسیار مهم اوایل عصر مفرغ را تشکیل می‌دهند و در حوزه میراث فرهنگی و باستان‌شناسی، از جایگاه خاصی برخوردارند و بیشتر این آثار از تپه سگزآباد (Boscher, 2016; Mortazavi et al., 2011)، محوطه اریسمان (Thornton, 2010) تپه یحیی (Thornton et al., 2002; Thornton & Karlovsky, 2004: 267 Piggot, 2004: 30-34)، در تپه میمنت‌آباد (Kashani et al., 2013) تپه حصار و تل ملیان (Thornton et al., 2009) به دست آمده است. به هر حال، یکی از مهم‌ترین ناحیه‌های ایده‌آل برای تولید مس آرسنیک، کشور ایران است که شامل ذوب سنگ‌های معدنی پیچیده سولفور آرسنید است (Thornton et al., 2009) که در محوطه‌های ذکر شده بالا مورد بحث قرار گرفته است و در بررسی‌های باستان‌شناختی و فلزگری کهن از اهمیت و جایگاه خاصی برخوردار می‌باشد. با توجه به این‌که آثار مورد پژوهش که محل دفن مشخصی ندارند و در مجموعه موزه هرنندی کرمان نگه‌داری می‌شوند (Daei Parizi, 2016; Naghavi, 2010) می‌تواند از آثار به دست آمده از محوطه‌های باستانی کرمان باشد. اطلاعات فناوری ساخت دربرگیرنده ماده و روش‌های ارزیابی متالورژی آن‌ها در زمانه‌ای کهن است (Thornton, 2009). بیشتر آثار فلزی با توجه به این‌که مدت زیادی تحت شرایط محیط دفن

هستند، دچار خوردگی شده‌اند (Scott, 2002; Chase, 1999). آثار مورد پژوهش دارای خوردگی‌هایی با پوشش سبز و قرمز رنگ و پوشش‌هایی از گرد و غبار هستند. به هر حال، این اشیاء به عنوان یک سند تاریخی و از نگاه زیبایی‌شناختی مورد بررسی قرار گرفته‌اند در این میان، مجموعه آثار فلزی موزه هرندی کرمان که عمدتاً فاقد محل کشف دقیق هستند، به عنوان داده‌ای پژوهشی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. سبک‌شناسی و گونه‌شناسی اولیه، شباهت‌های این مجموعه را با یافته‌های محوطه‌های مهم جنوب شرق ایران، مانند: شهرسوخته، شهاداد و جیرفت نشان می‌دهد؛ بنابراین، مطالعه علمی بخشی از این مجموعه می‌تواند به شناسایی و درک بهتر قابلیت‌های فنی، ترجیحات آلیاژی این اشیاء با هدف پایداری در محصولات خوردگی مطابق با آنالیزهای انجام شده، و شبکه‌های مبادله منطقه در اواخر عصر مفرغ کمک کند. هدف اصلی این پژوهش، شناسایی فن ساخت دو شی فلزی بدون محل کشف مشخص در موزه هرندی کرمان، با تمرکز بر تحلیل ریزساختار متالورژیکی (متالوگرافی) است.

## ۲. مواد و روش‌ها

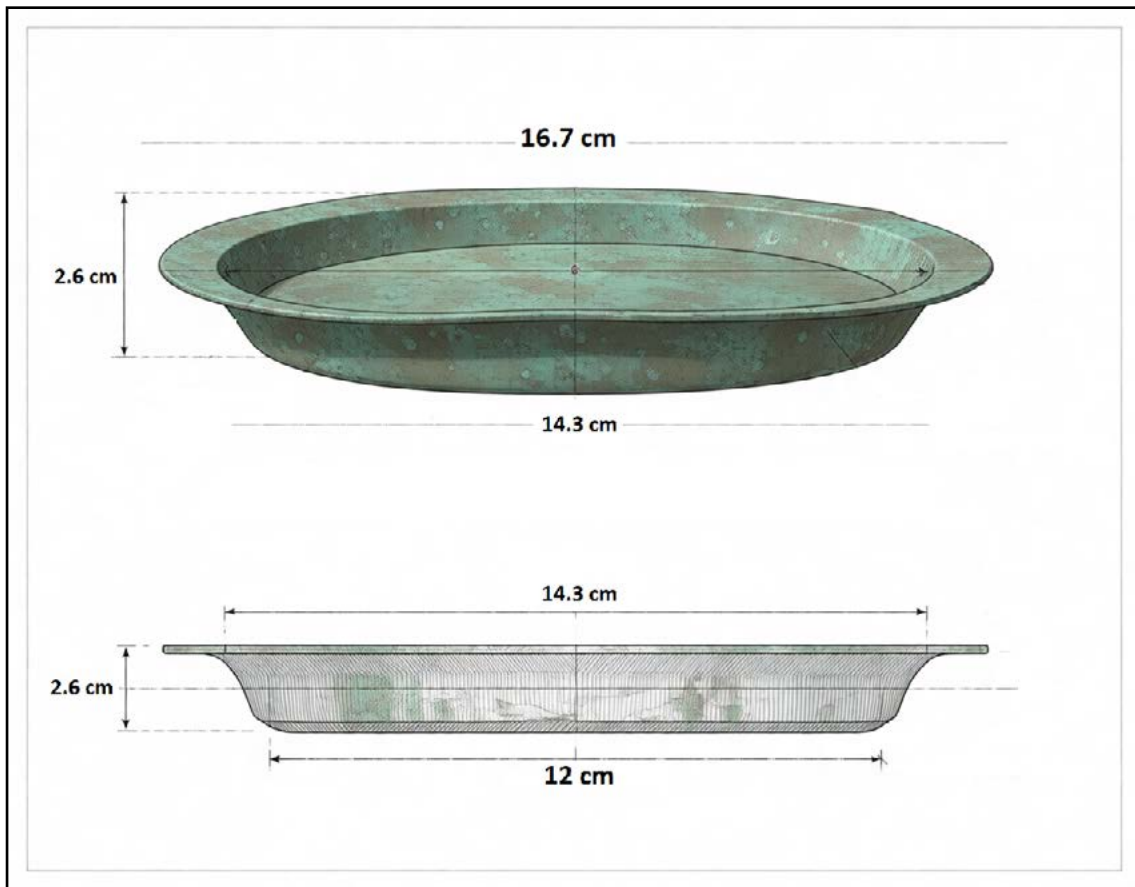
### ۲-۱. معرفی آثار مورد پژوهش

در این تحقیق دو شی مفرغی متعلق به موزه هرندی کرمان، ایران مورد پژوهش قرار گرفت. شی شماره یک دارای شماره ثبت ۱۱۵۹۳، به فرم بشقاب دارای لبه‌های برگشته به بیرون است؛ که در اشکال (۱a-c) مشاهده می‌شود. این ظرف ساده و بدون تزئینات است و سطح آن با رسوبات محیطی و معدنی پوشانده شده و هم‌چنین دچار خوردگی شدیدی شده است. بر روی لبه این شی، اثر نوشتن شماره اموالی قابل نمایش است. شی شماره دو در شکل (۲a-b) با شماره ثبت ۱۱۵۹۴ متشکل از یک دسته و صفحه (تکیه‌گاه) است. دسته این شی دارای تزئیناتی بوده که به علت خوردگی بیش از حد، تزئیناتش غیرقابل نمایش است. سطح آن با رسوبات معدنی پوشانده شده و هم‌چنین قسمتی از لبه‌های صفحه این شی دچار خوردگی و کمبود شده است. ظروف مورد مطالعه در این پژوهش به صورت روشمند مورد بررسی قرار گرفته‌اند. براساس اسناد ثبتی موزه، قدمت این ظروف متعلق به ۲۴۰۰-۲۷۰۰ پ.م. است. این آثار شامل یک عدد کاردک یا آیینه (?) به شماره ثبت ۱۱۵۹۴ و یک عدد ظرف لبه‌دار با شماره ثبت ۱۱۵۹۳ مربوط به موزه هرندی استان کرمان، در جنوب شرق ایران است.



شکل ۱: a-1: نمای روبه‌رو از ظرف شماره یک. b-1: نمای پایین از ظرف شماره یک. c-1: نمای بالایی از ظرف شماره یک (نگارندگان، ۱۴۰۳).  
Fig. 1: a-1: Front view of Vessel Number One. b-1: Bottom view of Vessel Number One. c-1: Top view of Vessel Number One (Authors, 2023).

باتوجه به این‌که آثار مورد پژوهش، محل کشف آن‌ها نامشخص است، در این خصوص مطابق با بررسی‌های انجام شده می‌توان از مطالعات تاریخی و تطبیقی فرم شی مکشوفه مورد پژوهش با دو نمونه کاردک/ آیینه مفرغی از شهرسوخته (کاوش، ۱۴۰۳) مطرح کرد که بدین شرح است؛ شی مکشوفه دارای یک دسته و صفحه بوده، درحالی‌که هر دو نمونه کاردک/ آیینه مفرغی با تیغه‌ای با سر ذوزنقه‌ای شکل با لبه تیز شده به طوری که مرکز تیغه ضخیم و در اطراف و لبه‌ها از ضخامت آن کاسته شده و نازک می‌شود؛ و احتمال



شکل ۲: نمایش حجمی شماتیکی از ظرف شماره ۱، از نمای بالا، و جانبی (نگارندگان، ۱۴۰۳).

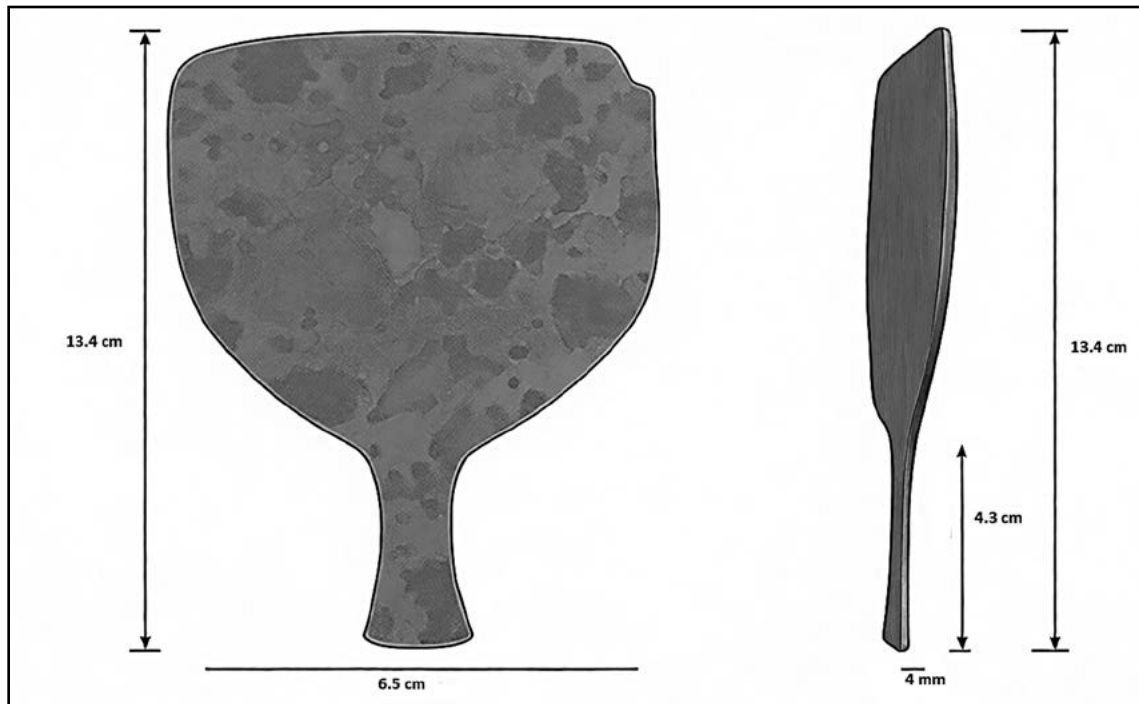
Fig. 2: Volumetric representation of Vessel Number 1, showing the top, bottom, and side views (Authors, 2023).



شکل ۳: a-2: نمای بالایی از شیء شماره دو. b-2: نمای پایینی از شیء شماره ۲ (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Fig. 3: a-2: Top view of Artifact Number Two. b-2: Bottom view of Artifact Number Two (Authors, 2023).

می‌رود در انتهای دسته، یکی از آن‌ها سوراخی تعبیه شده و جهت عبور دسته بوده است. آثار مفرغی تطابق داده شده متعلق به شهرسوخته است که هر دو آثار در سال ۱۳۹۴ ه.ش. در گمانه MJT و دارای شماره‌های کاوش ۸۶۲۷/۱۴ و ۸۶۲۷/۱۵ یافت شدند. با توجه به مطالعات میدانی انجام شده و مصاحبه با «سید منصور سیدسجادی»، مشخص شد که اشیاء تطابق داده شده، با شیء مکشوفه مورد پژوهش، هم‌دوره بوده و متعلق به هزاره سوم پیش از میلاد هستند.



شکل ۴: نمایش شماتیکی حجمی از کاردک/آیینه؟ شماره ۲ (نگارندگان، ۱۴۰۳).  
 Fig. 4: Volumetric representation of Spatula/ Mirror? Number 2 (Authors, 2023).

جدول ۱: مشخصات شی شماره‌های ۱ و ۲ متعلق به موزه هرندی (نگارندگان، ۱۴۰۳).  
 Table 1: Specifications of Objects No. 1 and 2 Belonging to the Harandi Museum (Authors, 2023).

شی شماره ۲ (ابزار)	مشخصات اثر	شی شماره ۱ (بشقاب)	مشخصات اثر
۱۱۵۹۴	شماره اموالی	۱۱۵۹۳	شماره اموالی
۱۳/۴ سانتی‌متر	بزرگ‌ترین ارتفاع	۲/۶ سانتی‌متر	بزرگ‌ترین ارتفاع
۴/۳ سانتی‌متر	ارتفاع دسته	۱/۹ سانتی‌متر	کوچک‌ترین ارتفاع
۴ میلی‌متر	بزرگ‌ترین ضخامت	۱/۱ سانتی‌متر	بزرگ‌ترین ضخامت
۲ سانتی‌متر	کوچک‌ترین ضخامت	۰/۷ سانتی‌متر	کوچک‌ترین ضخامت
۱/۴ سانتی‌متر	قطر دسته	۱۶/۷ سانتی‌متر	بیشترین قطر
۲۴۰۰ تا ۲۶۰۰ پ.م.	قدمت	۲۴۰۰ تا ۲۶۰۰ پ.م.	قدمت
میراث فرهنگی کرمان	مالکیت	میراث فرهنگی کرمان	مالکیت
قطعی	نوع مالکیت	قطعی	نوع مالکیت
مخزن باغ موزه هرندی	محل نگهداری	مخزن باغ موزه هرندی	محل نگهداری
نامشخص	محل دفن	نامشخص	محل دفن

شی مورد مطالعه از نظر شکلی به شی مفرغی شهداد نزدیک است، البته با این تفاوت که بشقاب فلزی مکشوفه از محوطه شهداد در دو طرف لبه دچار شکستگی و خوردگی شدیدی شده است. این بشقاب نسبت به دیگر بشقاب‌های مفرغی مکشوفه از شهداد، ساده است. این بشقاب در سال ۱۹۷۴ م. در موقعیت A در گور شماره ۱۶۸ با داشتن جهت شرقی-غربی کشف گردیده و دارای شماره اموالی ۱۸۷۵ م. است و یا بشقاب ساده با لبه ضخیم با نقوش برجسته در کف ظرف که از کاوش‌های شهداد به دست آمده، قابل تطبیق است (Hakemi, 1984: 285). قدمت این آثار احتمالاً مطابق اشیای به دست آمده از نواحی همجواری مانند جیرفت (مجیدزاده، ۱۳۸۲) در این حوزه فرهنگی به ۲۶۰۰ تا ۲۴۰۰ پ.م. برمی‌گردد و به عنوان یک شاهد تاریخی از این

منطقه محسوب می‌گردند. نمونه مشابه شیء کاردک‌گونه / آیینه در موزه جیرفت موجود است که احتمالاً از اشیای گورستان محطوط‌آباد است.

## ۲-۲. روند آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور بررسی تجزیه دستگامی، از هر شیء نمونه کوچک به صورت مقطع عرضی تهیه شد و سپس نمونه در اپوکسی رزین مانت شدند. جهت آماده‌سازی، نمونه‌ها با استفاده از سنباده‌هایی با درجه ۸۰۰ تا ۴۰۰۰ سنباده و صیقلی شدند. در نهایت برای صیقل‌کاری نهایی از خمیر الماس ( $\mu\text{m}1$ ) استفاده شد. جهت شناسایی ترکیب شیمیایی آثار مورد پژوهش از نمونه‌های مانت شده و با روش دستگاهی SEM-EDX آنالیز انجام شد.

## ۲-۳. تصویربرداری رادیوگرافی پرتو ایکس (X-ray Radiography)

به منظور بررسی ساختار درونی، عیوب پنهان و جزئیات فناوری و آسیب‌شناسی آثار فلزی باستانی مورد مطالعه از یک سامانه رادیوگرافی صنعتی فیلیس [مدل Dura Diagnost] استفاده گردید. این آنالیز با تمرکز بر مناطق حساس، مانند: لبه‌ها، اتصالات و بخش‌های با تغییرات ضخامت انجام پذیرفت. با توجه به جنس آلیاژ و محدوده ضخامت‌های مختلف نمونه‌ها (تقریبی ۲ تا ۱۵ میلی‌متر)، پارامترهای تابش پس از آزمون‌های اولیه بهینه‌سازی شدند. ولتاژ لوله (kV) در محدوده ۱۵۰ تا ۱۶۰ کیلوولت، جریان (mA) در بازه ۵ تا ۱۰ میلی‌آمپر و زمان تابش (Exposure Time) بین ۸ تا ۱۲ ثانیه تنظیم گردید. فاصله چشمه تا نمونه ۸۰ سانتی‌متر و از فیلم رادیوگرافی صنعتی همراه با صفحه تقویت‌کننده سرب مناسب استفاده شد.

## ۲-۴. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX)

در این پژوهش، مطالعات تحلیلی با استفاده از میکروسکوپ نوری انجام شد. به منظور شناسایی دقیق ترکیب عناصر و ساختار آلیاژ، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (SEM-EDX) استفاده گردید. دستگاه SEM-EDX مورد استفاده از نوع VEGAII TESCAN ساخت کشور چک بود. آنالیز EDS نیز با استفاده از دستگاه Rontec, Quantax/QX2 ساخت آلمان در مرکز متالورژی رازی تهران، ایران، انجام پذیرفت. این روش‌ها امکان بررسی دقیق ترکیب شیمیایی و ساختار نمونه‌ها را فراهم کردند.

## ۲-۵. پراش اشعه ایکس (XRD)

پراش اشعه ایکس با هدف تعیین فازهای بلورین و شناسایی ساختار بلوری نمونه‌ها انجام گرفت. برای این منظور، از دستگاه دیفراکتومتر اشعه ایکس مدل PW1800 ساخت شرکت PHILIPS (شرکت بیم‌گستر تابان) استفاده شد. جهت بررسی شناسایی محصولات خوردگی توسط آنالیز دستگاهی XRD نمونه‌ها به صورت پودر درآورده شده پارامترهای آزمایشی شامل محدوده زاویه براگ ( $\theta$ ) از  $5^\circ$  تا  $70^\circ$  بود. منبع اشعه ایکس مورد استفاده، لوله مسی ( $\text{Cu-K}\alpha$ ) با طول موج  $1.5406 \text{ \AA}$  بود. داده‌های به دست آمده با نرم‌افزار Expert High Score Plus (نسخه ۲۰۱۶) پردازش و با پایگاه داده (ICDD) تطبیق داده شدند.

## ۲-۶. اندازه‌گیری pH محصولات خوردگی

برای ارزیابی دقیق pH محصولات خوردگی، از دستگاه pH متر مدل Metrohm 744 ساخت کشور آمریکا بهره‌گیری شد. این ابزار با دقت اندازه‌گیری، امکان تحلیل دقیق خواص شیمیایی محیط را فراهم می‌کند. فرآیند اندازه‌گیری با رعایت کامل استاندارد بین‌المللی ASTM D4972-1، در ارزیابی pH مواد خوردگی شناخته می‌شود، اجرا گردید.

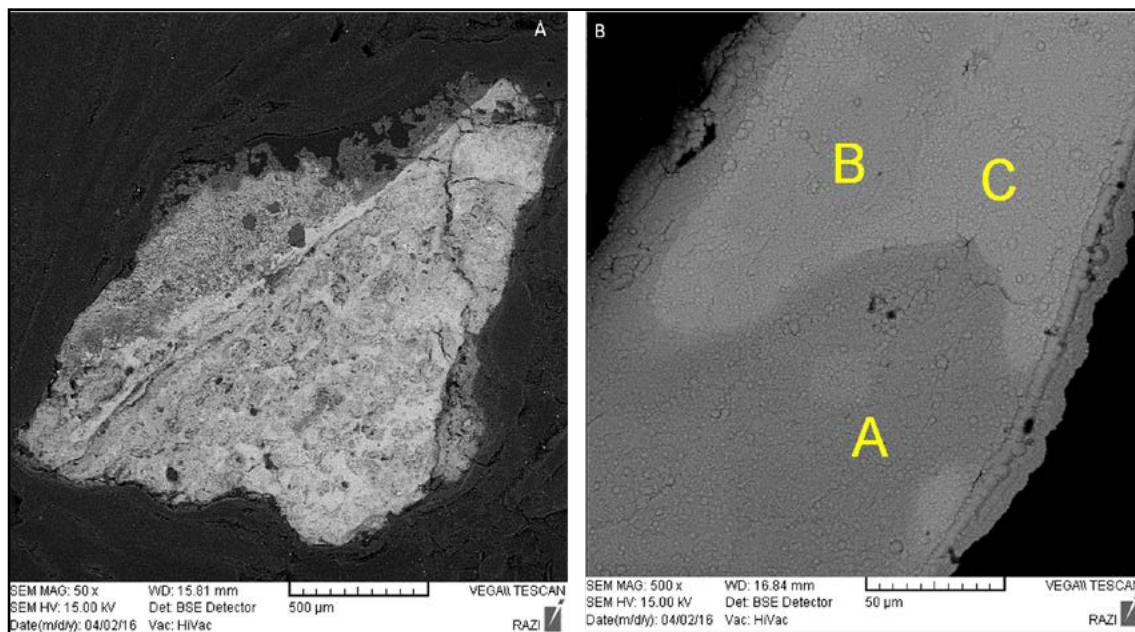
### ۳. نتایج و بحث در یافته‌ها

باتوجه به این‌که فلزات تحت شرایط محیط دفن برای مدت طولانی به شدت دچار خوردگی می‌شوند (Robbiola et al., 1998). برای بررسی و پی‌بردن به مغز فلزی، از این اشیاء جهت بررسی مغز فلزی نمونه برداری شد. در شکل ۵، رادیوگرافی اثر شماره ۱ به دلیل طیف رنگی خاکستری نشان‌دهنده مغز فلزی سالم است. قسمت میانی شیء شماره ۲ نیز دارای مغز فلزی سالم است. ولی در قسمت لبه‌های این ابزار تا حدی فاقد مغز فلزی است و شکستگی و سائیدگی در بخش‌هایی از این اثر باتوجه به تغییر ضخامت آن قابل توجه است.



شکل ۵: تصاویر پرتونگاری اشعه ایکس با بزرگ‌نمایی ۱۰ برابر (نگارندگان، ۱۴۰۳).  
Fig. 5: X-ray Radiography Images with 10X magnification of the artifacts (Authors, 2023).

در ادامه مطالعات برای نتایج آنالیز میکروسکوپی الکترونی روبشی برای مشخص نمودن ترکیب نمونه‌ها ارائه می‌گردد؛ باتوجه به آنالیزهای انجام‌شده توسط EDX مشخص گردید اشیاء موردنظر، درصد بالای آرسنیک دارند، به نحوی که شیء شماره یک با ۳/۳٪ آرسنیک و شیء شماره دو با ۲/۷٪ آرسنیک جزو مفرغ‌های آرسنیک محسوب می‌شوند (شکل ۶ و جدول ۳). در آثار آرسنیک بسته به سطح آرسنیک در محصول، این آلیاژها را می‌توان مس آرسنیک یا مفرغ آرسنیک در نظر گرفت. «لتکمن» برای نام‌گذاری مس آرسنیک‌دار تقسیم‌بندی براساس مقدار آرسنیک انجام داده‌اند. برای مس آرسنیک‌دار ( $As \approx 0.1\%$ ) آرسنیک پایین را آلیاژ مس آرسنیک‌دار ( $As \approx 0.1\% - 0.5\%$ ) و مفرغ آرسنیک را با محتوای آرسنیک ( $As \approx 7\%$ ) نام‌گذاری کرد (Lectman, 1996: 481). آزمایش‌های بسیاری بر روی مقاومت و کشش آلیاژهای مس آرسنیک نسبت به مفرغ‌های قلعی (Lectman, 1996; Budd & Ottaway, 1991; Northover, 1988) انجام شده است، مهم‌ترین ویژگی این آلیاژها شکل‌پذیر بودن آن نسبت به مفرغ قلعی (Hanson & Marryat, 1927) چقرمگی و مقاومت سایشی که باعث استفاده از این آلیاژ شده است.

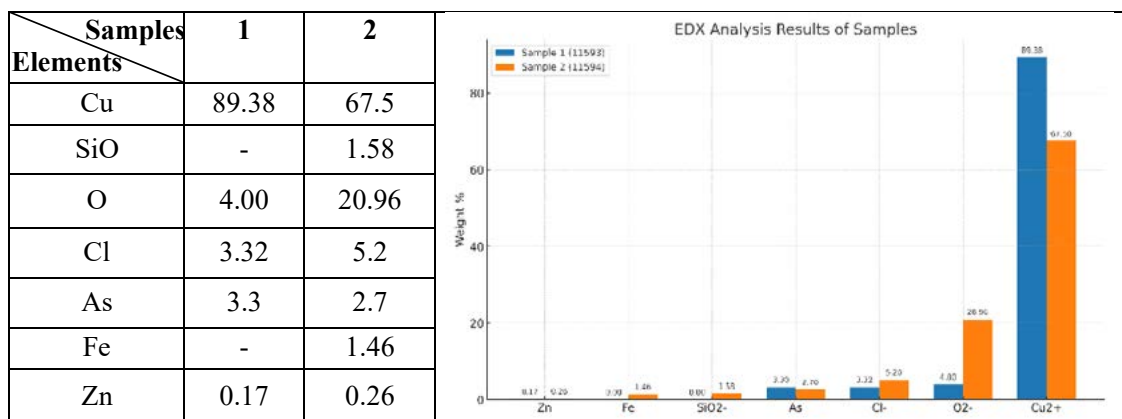


شکل ۶: A) آنالیز SEM-EDX شی شماره ۲ (B) شی شماره ۱ (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Fig. 6: A) SEM-EDX Analysis of Artifact Number 2. B) SEM-EDX Analysis of Artifact Number 1 (Authors, 2023).

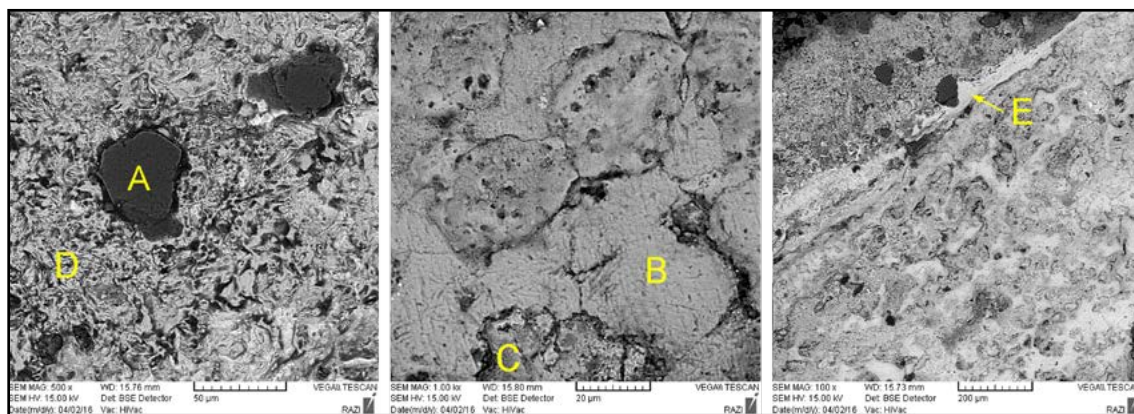
جدول ۳: جدول و نمودار نتایج آنالیز EDX از نمونه‌های شی شماره ۱ و ۲ (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Table 3: EDX Analysis Result of Samples from Artifact Number 1 and 2 (Authors, 2023).



هم‌چنین، آنالیز نقطه‌ای براساس تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۷، نشان‌دهنده فازهای مختلفی که با طیف‌های رنگی خاکستری رنگ مشخص شده است؛ نتایج این داده‌ها در جدول ۴، نشان می‌دهد که شی شماره یک، دارای خوردگی است. وجود یون کلر به نسبت تقریباً ۲۹ و ۲۱٪ در نقاط B و C می‌تواند دلیلی بر وجود خوردگی آناکامیت باشد که باعث ایجاد بیماری مفرغ در این آثار شده است؛ هم‌چنین در شی شماره ۲ در نقطه ۲ نیز تقریباً ۳٪ کلر وجود دارد. وجود گوگرد در نقاط B و C شکل ۷، نشان از محصولات خوردگی، مانند بروچانتیت و آنلیت است. در نقطه D از شکل ۷، عنصر روی، ۲/۷٪ است. علاوه بر این، مقدار ۱،۴۶٪ آهن به صورت ناخالصی شناسایی شده است. مقدار جزئی عنصر روی (Zn) در هر دو شی دیده شده است. با توجه به وجود این عنصر در هر دو شی به نظر می‌رسد که در روند سخت‌گردانی<sup>۱</sup> از اسمیتسونیت<sup>۲</sup> را برشته کرده تا اکسید شود؛ سپس با مس فلزی و زغال سنگ در بوتله گرم شده، که برای

تولید آلیاژهای گوناگون مس استفاده می‌شود (Pollard & Herson, 1996). به نظر می‌رسد این ناخالصی‌ها از ذوب کردن چندین کانسنگ یا مخلوط شدن نوع دیگر از کان سنگ در ذوب باشند (Thornton, 2010). به عبارتی دیگر، از هزاره پنجم پیش‌ازمیلاد در فلات ایران شاهد گذار از استفاده مس طبیعی خالص به ذوب کانسنگ‌های مس با ناخالصی‌های آن‌ها هستیم. در شکل ۸ از شی شماره دو، لایه‌های فشرده شده در ساختار آن به صورت موازی و اریب نشان می‌دهد که روش ساخت این آثار به روش سردکاری<sup>۲</sup> و به دنبال آن برای شکل پذیر کردن این ظرف از تاب‌کاری<sup>۴</sup> استفاده شده است (Scott, 1991: 8). نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان می‌دهد که آلیاژهای دو شی مورد نظر (Cu-As) است که مقدار آرسنیک در شی شماره یک، ۳/۳٪ و در شی شماره ۲، ۲/۲٪ است. معروف‌ترین این ناخالصی‌ها بدون شک آرسنیک هستند؛ که مهم‌ترین این مناطق، در تولید این آلیاژ، مناطق انارک<sup>۵</sup>، تلمسی<sup>۶</sup> و مسکنی<sup>۷</sup> هستند که دارای رسوب‌های مس آرسنیک‌دار طبیعی و آرسنیدهای مس هستند که شامل: ترکیبات، دومیکیت<sup>۸</sup> و آلگودونیت<sup>۹</sup> می‌باشند. زمانی که با مس نیتئو<sup>۱۰</sup> در بوته ذوب می‌شوند در یک دیگر حل خواهند شد و ایجاد مس آرسنیک‌دار می‌کند (Pigott, 1997: 78). در تپه یحیی (Krolovsky & Potts, 2001: 115; Karlovsky & Thronton, 2004; Stollner et al., 2004: 5821) و هم‌چنین شهاد (Hakemi, 1997: 636; Tosi, 1970: 46-47; Tallon, 1978) برای شناسایی ماده خام آلیاژ تحقیقاتی انجام شده است.

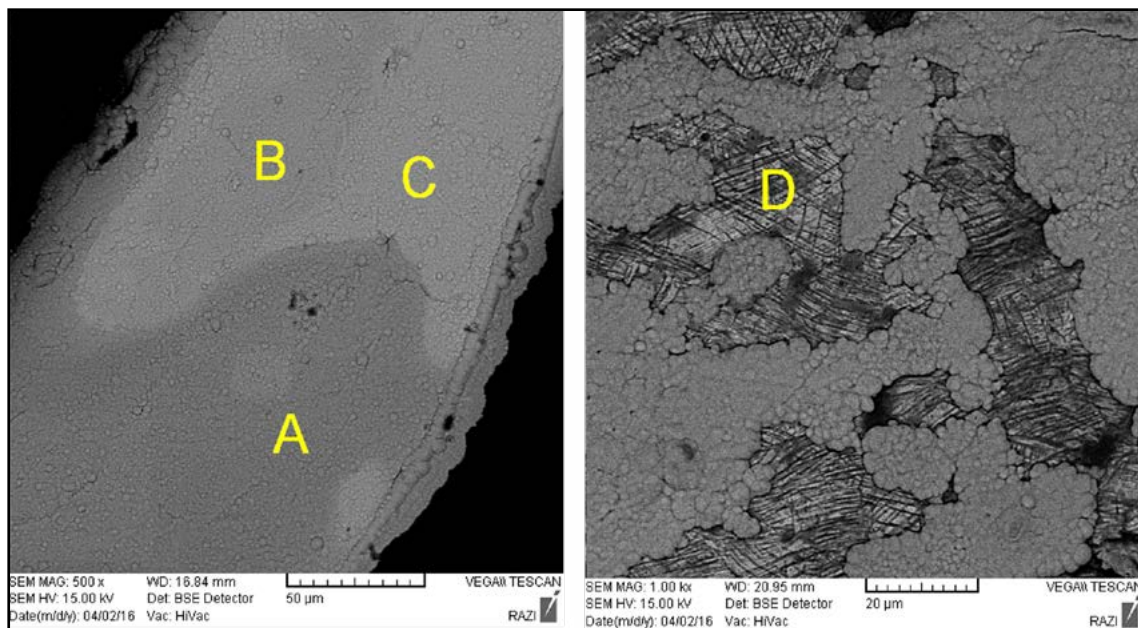


شکل ۷: آنالیز SEM-EDX از شی شماره دو و آنالیز EDX در نقاط A, B, C, D و E (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Fig. 7: SEM-EDX Analysis of Artifact Number Two, along with EDX Analysis at Points A, B, C, D, and E (Authors, 2023).

شناسایی و بررسی‌های «هسکل»، از آرسنیک در تمام دست‌ساخته‌ها بدون تناقض بیش از حد پایین، حدود ۲-۱٪ به منظور حد ماندگاری در آن زمان بوده است (Heskel, 1982: 284-285) که می‌تواند آرسنیک واقعی آن بیشتر از این حد باشد.

نتایج دیگری که توسط «مایر»، بر روی تعدادی از اشیای مس آرسنیک‌دار که از تپه شهاد و یحیی (۲۵۰۰-۲۵۰ پ.م.) به دست آمده، نشان می‌دهد که مقدار Sn حداقل ۰/۰۹٪ و حداکثر ۰/۹۶٪، آرسنیک حداقل ۰/۲۲٪ و حداکثر ۶/۵٪، آهن حداقل ۰/۱٪ و حداکثر ۴/۷٪، روی حداقل ۰/۲٪ و حداکثر ۰/۷٪، مس حداقل ۸۵٪ و حداکثر ۹۸٪، سرب حداقل ۰/۵۲٪ و حداکثر ۱/۶٪، نیکل حداقل ۰/۰۱٪ و حداکثر ۲/۳۱٪ مهم‌ترین عناصری هستند که شناسایی شده‌اند (Meier, 2011). هم‌چنین وجود مقدار زیاد سولفور در محصولات خوردگی احتمالاً نشان‌دهنده مکانیسم خاصی از خوردگی است. می‌توان انتظار داشت که این اشیاء در زمان رها شدن احتمالاً، تحت شرایط هوایی باتوجه به سازوکارهای کنترل شده توسط اکسیژن، رسوب اکسید مس  $Cu_2O$ ، و نمک‌های مس، و در طول استقرار تدریجی شرایط بدون اکسیژن، سبب فعالیت میکروبی تولیدکننده سولفیدهای بی‌هوازی در یک دوره گذار شده است، که می‌تواند باعث تبدیل تدریجی گونه‌های اکسیژن‌دار



شکل ۸: آنالیز SEM-EDX از شیء شماره یک و آنالیز EDX در نقاط A, B, C, D (نگارندگان، ۱۴۰۳).

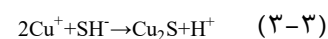
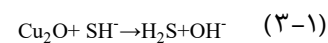
Fig. 8: SEM-EDX Analysis of Artifact Number One, along with EDX Analysis at Points A, B, C, and D (Authors, 2023).

جدول ۴: نتایج آنالیز نقطه‌ای EDX از اشیاء شماره ۱ و ۲ به دست آمده از موزه هرندی کرمان (نگارندگان، ۱۴۰۳).

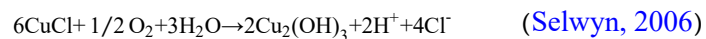
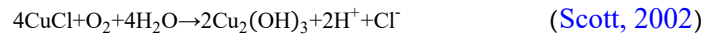
Table 4: Results of Point EDX Analysis of Artifacts Number 1 and 2 Obtained from the Harandi Museum in Kerman (Authors, 2023).

Sample	Cu	O	Cl	As	SiO	S	Fe	Zn
1-A-A	–	51.60	–	–	43.08	–	–	–
1-A-B	61.62	–	28.85	–	–	3.47	–	–
1-A-C	52.70	11.36	20.53	–	–	2.75	–	–
1-A-D	41.03	20.81	–	14.21	0.91	–	1.17	2.14
1-A-E	62.88	–	–	–	–	20.17	–	–
2-A-A	74.78	–	–	–	–	9.19	–	–
2-A-B	79.10	4.40	–	–	–	8.38	–	–
2-A-C	80.27	3.85	–	–	–	8.46	–	–
2-A-D	71.50	3.22	2.68	3.12	–	–	–	–

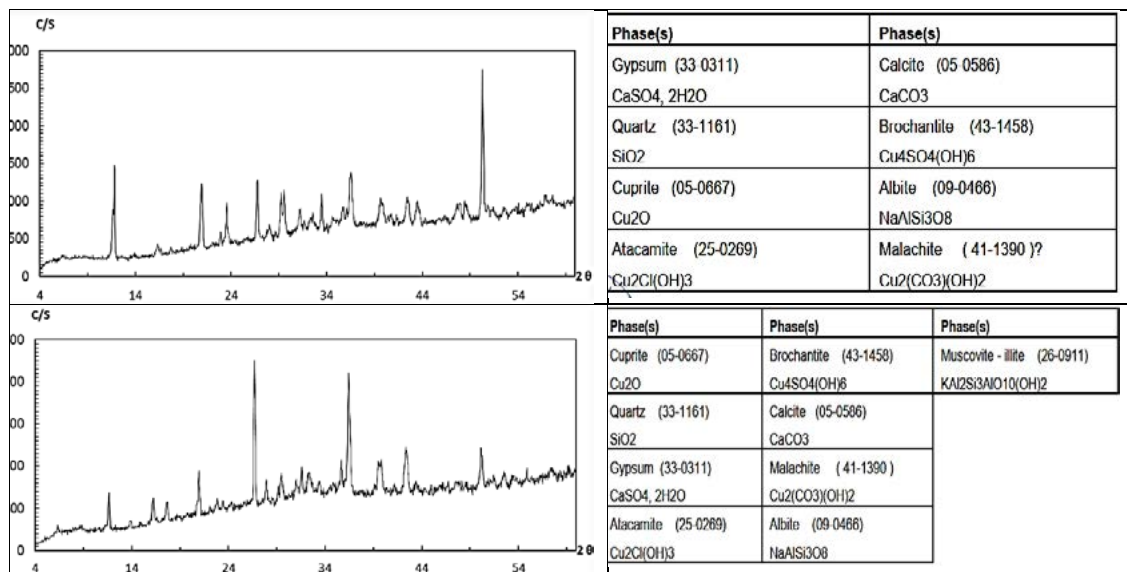
مس به سولفیدهای مس با ترکیب  $Cu_xS$ ، در سطح این اشیاء شده باشد. در نتیجه احتمال ایجاد کالکوسیت به عنوان سولفید مس اولیه که دارای دو واکنش اصلی زیر می‌باشد، در نظر گرفته شود؛ اول این‌که، واکنش شیمیایی ناشی از تبدیل اکسیدهای مس (واکنش ۳-۱)؛ و نوع دوم، واکنشی الکتروشیمیایی، به دلیل اکسایش آلیاژ و انحلال انتخابی، مس فلزی را به سولفید مس (واکنش‌های ۳-۲ و ۳-۳) تبدیل می‌کند (Hatert et al., 2005).



در ادامه برای شناسایی وضعیت پایداری اشیاء و آسیب‌های که به‌صورت خوردگی در محیط دفن ایجاد شده‌اند (Robbiola et al., 1998)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) بر اشیاء انجام گرفت. نتایج آنالیز از محصولات خوردگی در (جدول ۵)، وجود فاز کوپریت<sup>۱۱</sup> را نشان می‌دهد که به‌صورت اکسید مس<sup>۱۲</sup>، دارای رنگ قرمز تیره و رنگ قرمز-نارنجی است. این ترکیب نخستین محصول اکسیدی خوردگی در آثار مفرغی است و نقش پاتین را در آثار مفرغی دارد (Scott, 2002: 81). خوردگی ملاکیت<sup>۱۳</sup> سبز رنگ، نیز بر روی دو شی مفرغی شناسایی شده است. محصول خوردگی کلریدی، یعنی آتاکامیت<sup>۱۴</sup> نیز در محصول خوردگی این اشیاء نشان‌دهنده بیماری مفرغ است (جدول ۵) که در هر دو شی مورد پژوهش این بیماری مشاهده شده است. مهم‌ترین کلریدهای مس در شکل‌گیری بیماری مفرغ نانتوکیت<sup>۱۵</sup> و تری‌هیدروکسی کلریدهای مس، یعنی آتاکامیت<sup>۱۶</sup> و پاراتا کامیت<sup>۱۷</sup>، کلینو آتاکامیت<sup>۱۸</sup> و بوتالا کیت<sup>۱۹</sup> هستند (Scott, 2002: 122-125). نانتوکیت به‌رنگ سبز تیره و سیاه، بر روی آلیاژ شکل می‌گیرد که در مجاورت سطح فلزی باقی می‌ماند و باعث تخریب پیش‌رونده در هر آلیاژ مس باستانی می‌شود که نهایتاً ایجاد بیماری مفرغ می‌کند مطابق با واکنش زیر:



واکنش‌های بالا مربوط به هیدرولیز نانتوکیت به تری‌هیدروکسی کلریدهای مس و بروز بیماری مفرغ در این اشیاء است. باتوجه به شکل ۹، آلودگی‌های محیطی مانند: ژئپس و کلسیت، نشان‌دهنده محیطی کربناتی و سولفاتی و هم‌چنین آلیت<sup>۲۰</sup> و مسکویت<sup>۲۱</sup> نشان‌دهنده آکالی فلدسپات‌ها<sup>۲۲</sup> در این محیط هستند.



شکل ۹: آنالیز XRD از شی شماره ۱ و ۲ (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Diag. 2: XRD Analysis of Artifact Number 1 and 2 (Authors, 2023).

جدول ۵: آنالیز XRD شی ۱ و ۲ از شناسایی فازهای خوردگی و محیط دفن آثار (نگارندگان، ۱۴۰۳).

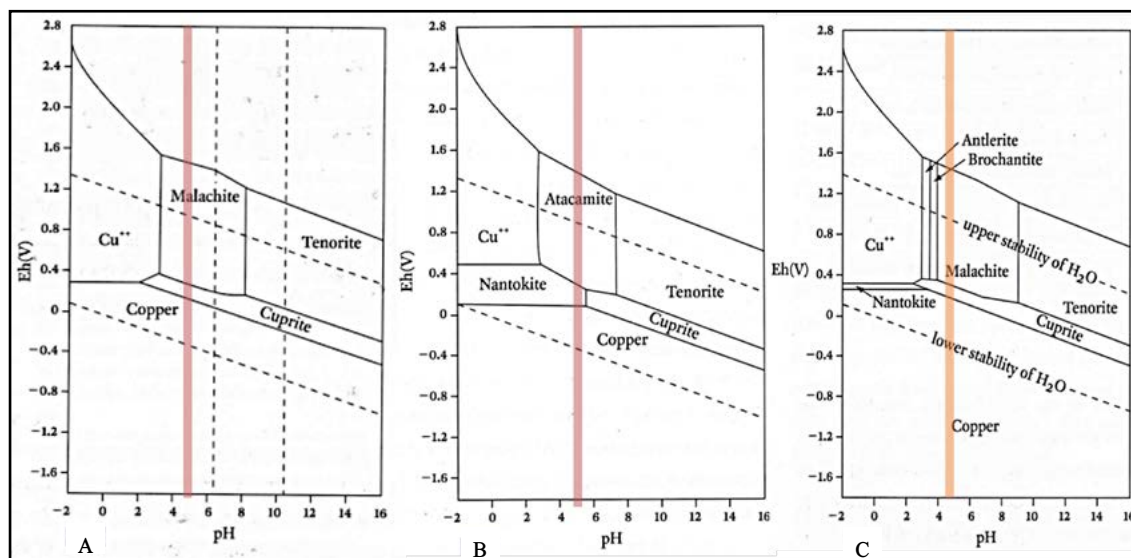
Table 2: XRD Analysis of Artifacts 1 and 2: Identification of Corrosion Phases and Burial Environment of the Artifacts (Authors, 2023).

Sample	Cup	Mal	Ata	Brch	Qtz	Gyp	Mus	Ca	Ab
1	+	+	+	+	+	+	-	+	+
2	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Cup: Cuprite, Cu <sub>2</sub> O	Qtz: Quartz, sy SiO <sub>2</sub>
Mal: Malachite, Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	Gyp: Gypsum CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Ata: Atacamite, Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	Mus: Muscovite K Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub>
Brch: Brochantite, Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	Ab: Albite, NaAl <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Ca: Calcite, CaCO <sub>3</sub>	

جهت شناسایی و پایداری محصولات خوردگی این آثار، نمونه‌ها تحت آزمون pH سنجی قرار گرفتند. این محصولات بین ۴/۵ تا ۵ قرائت شد. این داده‌ها نشان‌دهنده شرایط اسیدی است که باتوجه به دیاگرام‌های پوربه در شکل ۱۰، مورد بررسی قرار گرفت. باتوجه به محیط کلریدی در سیستم Cu-Cl-H<sub>2</sub>O در غلظت ۳۵۵۰۰ ppm از کلرید در pH ۴/۵ تا ۵ مورد بررسی قرار گرفت (Scott, 2002: 131) که مطابق با نوار قرمز در pH موردنظر، دارای محصولات خوردگی کلریدی از جمله آتاکامیت و نانتوکیت هستند (شکل ۱۰: B). هم‌چنین برای پایداری شرایط محصولات خوردگی کربناتی در دیاگرام پوربه در سیستم Cu-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O و در غلظت ۴۴ ppm از CO<sub>2</sub>، در همان pH مورد بررسی قرار گرفت که باتوجه به نوار قرمز رنگ موردنظر در pH مشخص شده، محصولات کربناتی شامل کوپریت و مالاکیت می‌باشند (شکل ۱۰: C). باتوجه به سولفات‌ها در محصولات خوردگی، در سیستم Cu-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O، در غلظت CO<sub>2</sub>، ۲۲۹ ppm و SO<sub>3</sub> ۴۶ ppm (Scott, 2002: 135) در pH موردنظر، نشان می‌دهد که محصولات خوردگی پایدار در این سیستم مالاکیت<sup>۲۳</sup> و کوپریت<sup>۲۴</sup> می‌باشند؛ اما باتوجه به آنالیزهای XRD که بروچانتیت<sup>۲۵</sup> و آنترلیت<sup>۲۶</sup> را نشان می‌دهد، این محصولات مطابق با دیاگرام پوربه<sup>۲۷</sup> در این سیستم در pH ۳ تا ۴ ایجاد می‌شوند و این احتمال وجود دارد، این محصولات در محیط دفن تشکیل شده باشند (شکل ۱۰: A).



شکل ۱۰: A) دیاگرام پوربه برای سامانه Cu-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O، نمایانگر محلول‌هایی حاوی ۲۲۹ ppm دی‌اکسید کربن (CO<sub>2</sub>) و ۴۶ ppm تری‌اکسید گوگرد (SO<sub>3</sub>)؛ B) دیاگرام‌های پوربه برای سامانه Cu-Cl-H<sub>2</sub>O در غلظت کلراید، ۳۵۵۰۰ ppm؛ C) دیاگرام‌های پوربه برای سامانه Cu-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O در غلظت دی‌اکسید کربن به ترتیب، ۴۴ ppm (Scott, 2002) باتوجه به پایداری اشیاء مورد پژوهش در pH ۴/۵ تا ۵ (نگارندگان، ۱۴۰۳).

Diag. 3: A) Pourbaix diagram for the Cu-CO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O system, illustrating solutions containing 229 ppm carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and 46 ppm sulfur trioxide (SO<sub>3</sub>). B) Pourbaix diagrams for the Cu-Cl-H<sub>2</sub>O system at a chloride concentration of 35,500 ppm. C) Pourbaix diagrams for the Cu-CO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system at a carbon dioxide concentration of 44 ppm (Scott, 2002). Considering the stability of the studied artifacts at pH = 4.5 to 5 (Authors, 2023).

پژوهشگران مشخص کرده‌اند که رسوبات کانی مس مسکنی و تلمسی ناحیه مربوط به انارک که دربر دارنده مواد معدنی مس غنی، مانند دومیکیت آلودونیت که در دوره‌های پیش از تاریخ با استفاده از روش ذوب توام<sup>۲۸</sup> ذوب هم‌زمان استخراج شده است (Pigott, 2004: 30; Heskell & Karlovsky, 1980: 258). علاوه بر آن دشت لوت با رسوبات غنی از مس در فعالیت‌های متالورژی کهن، می‌توان استناد کرد (Abbasnejad- Sereshti, 2003: 68-72) یا از مکانی مانند شیخ‌علی<sup>۲۹</sup> اطراف تپه یحیی رسوبات غنی از مس را استخراج کرده‌اند (Rastad et al., 2002). این مناطق نام‌برده شده باتوجه به بررسی‌ها و آنالیزهای صورت‌گرفته،

می‌توانند خواستگاه اشیاء مورد مطالعه باشند و باتوجه به شرایط فوق می‌تواند روش ساخت این دو شی موردی با ذوب توام همراه باشد.

#### ۴. نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش آزمایشگاهی بر روی دو شی مفرغی آرسنیک از موزه هرنندی کرمان، فهم جدیدی از وضعیت حفاظتی، جنس ماده و فن‌آوری ساخت در فلزکاری اواخر هزاره سوم پیش‌ازمیلاد جنوب شرق ایران ارائه می‌دهد. باتوجه به نتایج رادیوگرافی، هر دو شی دارای مغز فلزی سالم هستند و تنها شی شماره دو در لبه‌های آن فاقد مغز فلزی هستند. ترکیب آلیاژ مس-آرسنیک با محتوای روی، که احتمالاً از طریق فرآیند ذوب هم‌زمان سنگ معدن‌های اکسیدی/کربناتی غنی از آرسنیک و روی (احتمالاً از کانسنگ‌های Smithsonit ( $ZnCO_3$ ) و Sphalerite ( $ZnS$ )) به دست آمده، هم‌سو با یافته‌های محوطه‌های کلیدی مانند تپه یحیی و شهرداد است. این امر حاکی از تسلط فناوریانه در انتخاب و آماده‌سازی مواد خام پیچیده است، و احتمال نقش منطقه به‌عنوان کانون تولید آلیاژهای چندجزئی را تقویت می‌کند. بررسی‌های متالوگرافی توالی ساختاری متعارف شامل کارسرد و سپس تاب‌کاری ساخته را تأیید می‌کند. این الگوی فرآیندی، که برای متعادل‌سازی سختی و چکش‌خواری به‌کار می‌رفته، نشان‌دهنده تثبیت و انتشار یک «سبک فناوریانه» پیشرفته در منطقه است. از جنبه حفاظتی، شناسایی بیماری مفرغ فعال ناشی از حضور کلریدها و محیط اسیدی سطح، هشدار جدی درباره آسیب‌پذیری این اشیاء در برابر نوسانات رطوبت محیطی است. این یافته لزوم اعمال مداخلات حفاظتی پیش‌گیرانه و کنترل دقیق شرایط نمایش/ذخیره‌سازی را به‌وضوح نشان می‌دهد؛ به‌طورکلی، این مطالعه نشان می‌دهد که حتی اشیاء بدون محل کشف مشخص نیز می‌توانند با به‌کارگیری روش‌های آزمایشگاهی هدفمند، اطلاعات ارزشمندی درباره تبار فناوریانه و وضعیت ماده‌شناختی خود فاش کنند. داده‌های حاضر مقدمه‌ای در راستای پیوند این مجموعه موزه‌ای به جغرافیای تولید و مصرف فلز در عصر مفرغ ایران است، و لزوم گسترش چنین مطالعاتی به نمونه‌های بیشتر و استفاده از تکنیک‌های ردیابی پیشرفته (مانند: آنالیز ایزوتوپ سرب) را برای ترسیم دقیق‌تر شبکه‌های تبادل ماده خام و فناوری در آینده پررنگ می‌سازد.

#### سپاسگزاری

بدین‌وسیله مراتب قدردانی و سپاس خود را از کلیه همکاران باغ موزه هرنندی کرمان، پژوهشگران و افرادی که با ارائه نظرات ارزشمند و حمایت‌های علمی خود در نگارش و تکمیل این مقاله یاری‌رسان بوده‌اند، ابراز می‌داریم.

#### سهم مشارکت نویسندگان

داده‌ها در این پژوهش متعلق به نویسنده اول و دوم است که تحلیل و ویراستای و نگارش آن به عهده نویسنده دوم و سوم بوده است.

#### تضاد منافع

نویسندگان تأکید کرده‌اند که هیچ تضاد منافی در این بررسی و پژوهش وجود ندارد.

#### پی‌نوشت

1. Cementation
2. Smithsonit ( $ZnCO_3$ )
3. Cold-Working
4. Annealing

5. Anarak
6. Talmessi
7. Meskani
8. Domyekite (Cu<sub>3</sub>As)
9. Algodonite (Cu<sub>5-2-8</sub> As).
10. Native
11. Cuprite (Cu<sub>2</sub>O)
12. Cuprous
13. Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>
14. Cu<sub>2</sub>Cl(OH)<sub>3</sub>
15. CuCl
- 16, 17, 18 & 19. Cu<sub>2</sub>Cl (OH)<sub>3</sub>
20. NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>
21. KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>
22. NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>
23. Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>
24. Cu<sub>2</sub>O
25. Cu<sub>4</sub>[(OH)<sub>6</sub> - SO<sub>4</sub>]
26. Cu<sub>3</sub>[(OH)<sub>4</sub> - SO<sub>4</sub>]
27. Pourbaix diagram
28. Co-smelting
29. Sheikh Ali

### کتابنامه

- بخشنده فرد، حمیدرضا؛ صبحی ثانی، فرح‌انگیز؛ و امامی، سید محمدامین، (۱۳۹۹). «مطالعه مکانیزم لایه‌های خوردگی در آثار مفرغی مکشوف از گورستان اسپیدژ بزمان». نشریه علوم و مهندسی خوردگی، ۱۰ (۳۶): ۳۳-۵۰. <https://journal.ica.ir/article-1-41-fa.html>
- پورزرقان، وحید؛ امامی، سید محمد امین؛ و بخشنده فرد، حمیدرضا، (۱۴۰۲). «مروری بر استحصال ویژگی‌های آلیاژهای مس-آرسنیک در دنیای باستان». پژوهش باستان‌سنجی، ۹ (۱): ۱۹۶-۱۶۷. <http://dx.doi.org/10.52547/jra.9.1.332>
- پورزرقان، وحید؛ بخشنده فرد، حمیدرضا؛ و حیدری، محمد، (۱۳۹۹). «بررسی‌های میکروسکوپی و ریزساختارشناسی مس آرسنیک از منطقه اسپیدژ بزمان». پژوهش باستان‌سنجی، ۶ (۲): ۷۵-۸۹. <http://dx.doi.org/10.52547/jra.6.2.75>
- داعی پاریزی، ندا، (۱۳۹۵). «پژوهشی درباره پیشینه تاریخی، خصوصیات و منظر باغ هرندی شهر کرمان». پژوهش‌های منظر شهر، ۳ (۵): ۱۵-۲۵. <https://civilica.com/doc/530073>
- کاوش، حسینعلی، (۱۴۰۳). «فلزگری کهن جنوب شرق ایران در عصر مفرغ: شواهدی از تپه گراتزیانی سیستان». پژوهش‌های باستان‌شناسی ایران، ۱۴ (۶۵): ۴۳-۸۹. <https://doi.org/10.22084/nb.2024.28318.2628>
- صبحی ثانی، فرح‌انگیز، (۱۳۹۸). «فن شناخت و مطالعه فرآیند خوردگی و ارائه راهکار حفاظت و مرمت اشیای فلزی عصر مفرغ مربوط به گورستان اسپیدژ در حوزه فرهنگی جنوب شرق ایران». پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه هنر اصفهان. <https://library.aui.ac.ir/DI/Search/Default.aspx?Login=1>
- مجیدزاده، یوسف، (۱۳۸۲). جیرفت کهن‌ترین تمدن شرق. تهران: سازمان چاپ و انتشارات وزارت فرهنگ و ارشاد اسلامی.
- عباس‌نژادسرسستی، رحمت، (۱۳۷۳). «جنبه‌هایی از هنر و صنعت فلزکاری از آغاز تا پایان هزاره سوم پیش از میلاد در محوطه‌های باستانی جنوب شرقی ایران». پایان‌نامه کارشناسی ارشد، تهران (منتشر نشده). <https://elmnet.ir/doc/10374431-60234>
- نقوی، اکبر، (۱۳۸۹). کرمان در یک نگاه. تهران: مرکز کرمان‌شناسی.

## References

- Abbasnejad-Sereshti, R., (1994). "Aspects of the art and craft of metal working from the beginning to the end of the third millennium B.C. in the archaeological sites of Southeast Iran". Master's Thesis. Tehran. (Unpublished), (In Persian). <https://elmnet.ir/doc/10374431-60234>
- Aple, C., (2000). *Conservation skills: Judgment, method, and decision making*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780203086261>
- Bakhshandefard, H. R., Sabohisai, F. & Emami. S.M.-A., (2020). "A Study of the Corrosion Mechanism in Some Bronze Artifacts found in the Bazman Spidej Cemetery, Southeast Iran". *Journal of Corrosion Sciences and Engineering*, 10(36): 33-50. (In Persian). <https://journal.ica.ir/article-1-41-fa.html>
- Bernard, M. C. & Joiret, S., (2009). "Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage". *Electrochimica Acta*, 54 (22): 5199–5205. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00096-1)
- Boscher, L. C., (2016). "Reconstructing the arsenical copper production process in Early Bronze Age Southwest Asia". PH.D. dissertation, University College London, (Unpublished). <https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/1529309/>
- Budd, P. & Ottaway, B. S., (1991). "The properties of arsenical copper alloys: Implications for developing Eneolithic metallurgy". In: P. Budd, B. Chapman, C. Jackson, R. Janaway, & B. Ottaway (Eds.), *Archaeological sciences 1989: Proceedings of a conference on the application of scientific techniques to archaeology* (pp. 132–142). Oxbow Monograph 9.
- Chase, W. T., (1991). "Chinese bronzes: Casting, finishing, patination, and corrosion". In: D. A. Scott, J. Podany, & B. B. Consideine (Eds.), *Ancient & historic metals: Conservation and scientific research* (pp. 83–117). J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute. [https://aata.getty.edu/permalink/f/1kjiv/GETTY\\_AATA9934093385501551](https://aata.getty.edu/permalink/f/1kjiv/GETTY_AATA9934093385501551)
- Chweizer, F., (1994). "Chemistry and the conservation of archaeological metals". *The Science of the Total Environment*, 143 (1): 127–129. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90539-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90539-8)
- Daei Parizi, N., (2016). "A study on the historical background, characteristics, and landscape of the Harandi Garden in Kerman". *Journal of Urban-Landscape Research*, 3 (5): Retrieved from: [www.julr.ir](http://www.julr.ir). (In Persian). <https://civilica.com/doc/530073>
- Emami, M., Dardeniz, G., Vallcorba, O., Pourzarghan, V. & Tayyari, J., (2022). "Towards a deeper understanding of the third millennium BC Iranian metallurgy: Use of synchrotron light for characterizing arsenic-bearing minerals in metal objects from Espidej". *Surface and Interface Analysis*, 1–15. John Wiley & Sons, Ltd. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.7076>
- Hakemi, A., (1984). *Archaeological excavations of Shahdad (1968-1975)*. Tehran: Cultural Heritage, Handicrafts, and Tourism Organization, Archaeological Research Center. <https://www.journals.uchicago.edu/doi/abs/10.2307/506108?journalCode=aja>
- Hakemi, A., (1997). "Shahdad: Archaeological excavations of a Bronze Age center in Iran (Reports and Memoirs 27)". Rome. <https://www.journals.uchicago.edu/doi/abs/10.2307/506108?journalCode=aja>

- Hanson, D. & Marryat, C., (1927). "The effect of arsenic on copper". *The Journal of the Institute of Metals*, 37 (1): 121–143.
- Hatert, F., (2005). "Transformation sequences of copper sulfides at Vielsalm Stavelot Massif Belgium, Can". *Mineral*, 42: 623–635, <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.623>
- Hauptmann, A., Rehren, Th. & Schmitt-Strecker, S., (2003). "Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr-i Sokhta (Iran), reconsidered". In: Th. Stöllner, G. Körlin, G. Steffens & J. Cierny (eds.), *Man and Mining – Mensch und Bergbau. Studies in Honour of Gerd Weisgerber. Der Anschnitt*, Beih. 16, Bochum, 197-213
- Heskell, D., (1982). "The development of pyrotechnology in Iran during the fourth and third millennia B.C." PH.D. dissertation, Harvard University, UMI Dissertation Services, (Unpublished).
- Heskell, D. & Lamberg-Karlovsky, C. C., (1980). "An alternative sequence for the development of metallurgy: Tepe Yahya, Iran". In: T. Wertime & J. Muhly (Eds.), *The coming of the age of iron* (pp. 229–266). New Haven: Yale University Press.
- Hosler, D., (1994). *The sounds and colors of power*. London: The MIT Press.
- Hosler, D., Lechtman, H. & Holm, O., (1990). "Axe-Monies And Their Relatives". *Studies in Pre-Columbian Art and Archaeology*, 30: 1–103. <http://www.jstor.org/stable/41263471>.
- Karlovsky, C. C. & Potts, D. T., (2001). *The early periods of excavations at Tepe Yahya, Iran, 1967–1975*. Cambridge: Harvard University Press.
- Karlovsky, C. C. & Thornton, C. P., (2004). "A new look at the prehistoric metallurgy of southeastern Iran". *Iran*, 42: 47–59. <https://doi.org/10.2307/4300662>
- Kashani, P., Sodaei, B., Yousefi Zoshk, R. & Hamivand, M., (2013). "Arsenical copper production in the Late-Chalcolithic Period, Central Plateau, Iran: Case study: Copper-based artefacts in Meymanatabad". *Interdisciplinaria Archaeologica: Natural Sciences in Archaeology*, 4 (2): 207–210. <https://doi.org/10.24916/iansa.2013.2.6>
- Kavosh, H., (2025). "The Study of Archaeometallurgy in Southeastern Iran During the Bronze Age: Evidence from Tappeh Graziani, Siestan". *Archaeological Research of Iran*, 14(43): 65-89. (In Persian). <https://doi.org/10.22084/nb.2024.28318.2628>
- Lechtman, H., Erlij, A. & Barry, E. J., (1982). "New Perspectives on Moche Metallurgy: Techniques of Gilding Copper at Loma Negra, Northern Peru". *American Antiquity*, 47(1): 3-30. <https://doi.org/10.2307/280051>
- Lechtman, H., (1996). "Arsenic bronze: Dirty copper or chosen alloy? A view from the Americas". *Journal of Field Archaeology*, 23(4): 477–514. <https://doi.org/10.1179/009346996791973774>
- Majidzadeh, Y., (2003). *Jiroft: The Earliest Oriental Civilization*. Ministry of Culture and Islamic Guidance. (In Persian)
- Meier, D. M., (2011). "Preliminary archaeometallurgical investigation of bronze metal finds from Shahdad and Tepe Yahya". *Iranian Journal of Archaeological Studies*, 1 (2): 25–32. [https://journals.usb.ac.ir/article\\_465\\_fcce1f93824a3f112aec58fa62aee029.pdf](https://journals.usb.ac.ir/article_465_fcce1f93824a3f112aec58fa62aee029.pdf)
- Mortazavi, M., Salehi Kakhki, A., Golozar, M. A. & Tala, H., (2011). "Preliminary metallurgical

- investigation of copper-based artifacts at Tepe Sagzabad in Qazvin Plain, Iran (1500-800 BC)". *Iranian Journal of Archaeological Studies*, 1 (2): 1–10. <https://doi.org/10.22111/ijas.2011.468>
- Naghavi, A., (2010). *Kerman at a Glance*. Kermanology Center. (In Persian)
  - Northover, P., (1989). "Properties and use of arsenic-copper alloys". In A. Hauptmann, E. Pernicka, & G. A. Wagner (Eds.), *Archäometallurgie der Alten Welt* (Der Anschnitt: Beiheft 7, pp. 111–118). Bochum: Deutsches Bergbau-Museum.
  - Pigott, V. C., (2004). "Zur Bedeutung Irans für die Erforschung der prähistorischer Kupfermetallurgie". In T. Stöllner, R. Slotta, & A. Vatandoost (Eds.), *Persiens antike Pracht* (pp. 28–43). Bochum: Deutsches Bergbau-Museum.
  - Pollard, A. M. & Heron, C., (1996). *Archaeological chemistry*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781847550156>
  - Pourzarghan, V., Emami, A. & Bakhshandefard, H., (2023). "A Review of the Extraction and Characteristics of Copper-Arsenic Alloys in The Ancient World". *JRA.*, 9 (1): 167-196. (In Persian). <http://dx.doi.org/10.52547/jra.9.1.332>
  - Pourzarghan, V., Bakhshandefard, H. & Heydari, M., (2019). "Microscopic and microstructural investigations of arsenical copper from Spidej Bazman region". *Archaeological Research*, 6(2): 75–89. (In Persian) <http://dx.doi.org/10.52547/jra.6.2.75>
  - Pourzarghan, V., SarhadiDadian, H. & Hosseini, S., (2017). "Identifying the Technology of a Bronze Dagger Discovered in Espidezh Region of Bazman in Siستان and Baluchestan, Iran". *Journal of Anthropology and Archaeology*, 5 (1): 47-55. <https://doi.org/10.15640/JAA.V5N1A5>
  - Rappjr, G., (1989). "Determining the origins of sulfide smelting". in: A. Hauptmann, Pernicka, E, Wagner, G.A. (Eds.), *Old World Archaeometallurgy, Proceedings of the International Symposium "Old World Archaeometallurgy" Heidelberg*, Dt. Bergbau-Museum, Bochum, 1987: 107–110.
  - Raštad, E., Monazami-Miralipoor, A. & Momenzadeh, M., (2002). "Sheikh Ali copper deposit, a Cyprus type VMS deposit in Southeast Iran". *Journal of Science, Islamic Republic of Iran*, 13 (1): 51–63. [https://jscienc.es.ut.ac.ir/article\\_31754.html](https://jscienc.es.ut.ac.ir/article_31754.html)
  - Robbiola, L., Blengino, J.-M. & Fiaud, C., (1998). "Morphology and mechanism of formation of natural patina on archaeological Cu-Sn alloys". *Corrosion Science*, 40 (12): 2083–2111. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00096-1)
  - Sabouhi Sani, F., (2019). "Corrosion recognition and study techniques provide a solution for the Bronze Age espidezh cemetery metal objects in the South East Cultural Museum of Iran". M.A. Thesis. Art University of Isfahan (Unpublished), (In Persian). <https://library.aui.ac.ir/DI/Search/Default.aspx?Login=1>
  - Scott, D. A., (1991). *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. The Getty Conservation Institute. [https://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/pdf\\_publications/pdf/metallography.pdf](https://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/metallography.pdf)
  - Scott, D. A., (2002). *Copper and bronze in art: Corrosion, colorant, conservation*. The Getty Conservation Institute. <https://www.getty.edu/publications/virtuallibrary/temp/9780892366385.pdf>

- Selwyn, L. S., (2006). "Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments". *ASM Handbook Volume 13C, Corrosion: Environments and Industries*, pp: 306-322. In: Application of Science in Examination of Works of Art, Proceedings of Seminar in 1970 (ed. W.J. Young) Museum of Fine Arts. Boston, pp. 96-102. [https://www.asminternational.org/hts-archive/results/-/journal\\_content/56/05145G/PUBLICATION/?srsltid=AfmBOooij64ZP3LMpX\\_yvqplB3YbM6BjXcXLL47V2Vz6omqXnnHEiNkD](https://www.asminternational.org/hts-archive/results/-/journal_content/56/05145G/PUBLICATION/?srsltid=AfmBOooij64ZP3LMpX_yvqplB3YbM6BjXcXLL47V2Vz6omqXnnHEiNkD)
- Smith, C. S., (1965). "Metallographic study of early artifacts made from native copper". *Actes du XIe Congres International d'Histories des Sciences*, 6: 237-243.
- Stöllner, T., (2004). "Prehistoric and ancient ore-mining in Iran". In: T. Stöllner, R. Slotta, & A. Vatandoušt (Eds.), *Persiens antike Pracht* (pp. 44–63). Deutsches Bergbau-Museum. <https://journals.openedition.org/abstractairanica/5465>
- Tallon, F., (1987). *Metallurgie susienne I: De la fondation de Suse au XVIIIe avant*. Ministère de la culture et de la communication. <https://archiv.ub.uni-heidelberg.de/propylaeumdok/6068/>
- Thornton, C. P., (2001). "Tepe Yahya Revisited: A reassessment of the metallurgical sequence of the Iranian Plateau from the Chalcolithic to the Iron Age through chemical and metallographic analyses of a "trinket" technology". AB Thesis, Harvard University.
- Thornton, C. P., Lamberg-Karlovsky, C. C., Liezers, M. & Young, S. M. M., (2002). "On pins and needles: Tracing the evolution of copper-base alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS analysis of common-place items". *Journal of Archaeological Science*, 29 (12): 1451–1460. <https://doi.org/10.1006/jasc.2002.0809>
- Thornton, C. P. & Lamberg-Karlovsky, C. C., (2004). *Tappah Yahya and the prehistoric metallurgy of south-eastern Iran*. *Persia's Ancient Splendour, Mining, Handicraft and Archaeology*. <https://doi.org/10.2307/4300662>
- Thornton, C. P., (2009). "The emergence of complex metallurgy on the Iranian Plateau: Escaping the Levantine paradigm". *Journal of World Prehistory*, 22 (3): 301–327. <https://doi.org/10.1007/s10963-009-9019-1>
- 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>
- Thornton, C., (2010). "The rise of arsenical copper in southeastern Iran". *Iranica Antiqua*, 45: 31–51. <https://doi.org/10.2143/IA.45.0.2047118>
- Tosi, M., (1970). "A tomb from Damin and the problem of the Bampur sequence in the third millennium B.C.". *East and West*, 20 (1/2): 5–20. <https://www.jstor.org/stable/29755495>
- Vatandoušt, A., (1999). "A view on prehistoric Iranian metalworking: elemental analysis and metallographic examinations". In: A. Hauptmann, E. Pernicka, Th. Rehren & -. Yalcin (eds.), *The Beginnings of Metallurgy. Der Anschnitt, Beih. 9*, Bochum: 121-140.