


Review Paper

# Study and Comparison of Analytical Techniques in Numismatics Research



Samira Rezai malek<sup>1</sup> , Mostafa Dehpahlavan<sup>\*2</sup> , Mohammadamin Emami<sup>3</sup> 

1. Master's Degree, Department of Archaeology, Faculty of Literature and Humanities, University of Tehran, Tehran, Iran
  2. Associate Professor, Department of Archaeology, Faculty of Literature and Humanities, University of Tehran, Tehran, Iran
  3. Professor, Department of Conservation of Historic- Cultural Objects, Faculty of Conservation and Restoration, Isfahan University of Art, Isfahan, Iran
- \* Correspondence: [Mdehpahlavan@ut.ac.ir](mailto:Mdehpahlavan@ut.ac.ir)

## Abstract

The chemical composition analysis of coins provides information about their fineness, which helps examine changes in coinage over centuries and uncover related political, economic, and social facts. Additionally, such studies offer valuable insights into counterfeiting and authenticity, manufacturing techniques, the origin of the metal ore, and the minting location, revealing connections between different regions and trade routes among industrial centers. Today, the use of precise instruments and instrumental analytical methods has facilitated access to this information. However, selecting an appropriate analytical method is crucial for obtaining accurate and reliable data, given the diversity of instruments and their limitations. This study reviews common analytical methods for ancient coins, including XRF, PIXE, SEM-EDX, NAA, LA-ICP-MS, and MC-ICP-MS, and evaluates their advantages and limitations. Among these methods, X-ray-based techniques such as XRF and PIXE are the most widely used in numismatic research due to their speed, low cost, and non-destructive nature. However, it should be noted that these methods can only provide information on economic and political conditions and manufacturing techniques when the coin's surface is free of corrosion or enriched layers. In contrast, mass spectrometry techniques such as LA-ICP-MS and MC-ICP-MS are more suitable for determining the metal's provenance and analyzing isotopic composition. Nevertheless, their high cost and limited accessibility have restricted their widespread application. The findings of this study indicate that selecting the ideal method depends on the study's objectives, the coin's surface condition, and the available laboratory facilities. Moreover, combining multiple complementary techniques can yield more precise and reliable data for the analysis of historical coins.

Received: 2025/03/18  
Revised: 2025/05/31  
Accepted: 2025/06/10  
Published: 2025/12/30

**Copyright:** ©2025 by the Authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>



**Keywords:** Ancient coins, Instrumental Analysis, Archaeometry, Destructive and Non-destructive Methods, X-ray

## Introduction

Coins as one of the most important archaeological finds provide valuable information about economic conditions, metallurgical techniques, metal provenance, and trade routes. Analyzing the chemical composition of coins, in addition to helping identify their fineness, plays a crucial role in detecting counterfeit coins and studying manufacturing technologies. Coin counterfeiting has been prevalent since ancient times, and historical sources are filled with examples showing how cities and rulers forged official coins

to increase their financial resources. Examining the composition of their alloys can help identify counterfeit coins and common counterfeiting methods in each period. Moreover, studying corrosion layers on ancient coins allows researchers to investigate degradation mechanisms, the extent of environmental impact, and methods for coin conservation and restoration. Furthermore, analyzing the isotopic ratios of lead, silver, or copper in coins (depending on the type of coin), metal ore, and slag from ancient

smelting sites, alongside rare element patterns, can help determine the metal provenance. Therefore, selecting an appropriate method for coin analysis is of great importance, and depending on the research objective, the degree of destructiveness, and the availability of laboratory equipment, different choices are made.

## Discussion

Analytical methods used in numismatics are generally classified into two categories: destructive and non-destructive, each with its advantages and limitations. Non-destructive methods include X-ray fluorescence (XRF), proton-induced X-ray emission (PIXE), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), neutron activation analysis (NAA), neutron imaging, and synchrotron radiation. These techniques enable precise examination of elemental composition, crystalline structure, corrosion layers, and the physical and chemical properties of coins. Semi-destructive and destructive methods include electron probe microanalysis (EPMA), laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). Although these methods provide more detailed information, they require limited sampling from the surface or core of the coin.

X-ray fluorescence (XRF) is a fast, non-destructive, and widely used method for identifying the elemental composition and fineness of coins. This technique operates based on the excitation of atoms by primary X-rays and the measurement of secondary fluorescence radiation. XRF is divided into two distinct techniques based on the detection of secondary radiation: (1) energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and (2) wavelength-dispersive X-ray fluorescence (WDXRF). In recent years, portable XRF (pXRF) has also become one of the most common analytical methods in archaeological and cultural heritage studies. This method is particularly useful for analyzing metallic artifacts such as historical coins, where sampling is impossible or highly restricted. Additionally, micro XRF ( $\mu$ XRF) allows for the examination of specific areas of ancient coins, corrosion layers, and surface alloys. Although XRF provides elemental data without damaging the sample, its primary limitation is its low penetration depth, meaning it can only analyze the coin's surface. If corrosion or enriched layers are present, the obtained data may not be accurate, making XRF insufficient for determining the overall alloy composition of coins and requiring complementary techniques.

Proton-induced X-ray emission (PIXE) is another non-destructive technique that uses proton beams for elemental identification.

Unlike XRF, this method has higher sensitivity to light elements and provides more precise information about the chemical composition of the coin's surface and trace elements. If the coin's surface is not corroded, PIXE can be useful for distinguishing different mints. However, like XRF, it cannot determine the core composition of the coin due to its limited penetration depth.

X-ray diffraction (XRD), which analyzes the atomic arrangement of materials by exposing them to monochromatic X-rays, is specifically used to identify crystalline phases in corrosion layers on coins. This technique provides valuable information about corrosion products and can help detect counterfeit coins with artificial patinas.

Scanning electron microscopy (SEM) is a surface analysis technique widely used in the study of metallic and mineral materials. Instead of light, it utilizes electron beams for imaging and analyzing the structure and chemical composition of samples. Depending on the type of signal produced, SEM operates in two modes: 1) secondary electron imaging (SE) and 2) backscattered electron imaging (BSE). SEM combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) enables the study of surface structure, chemical composition, and microstructural features of coins. This method is useful for examining coin microstructures, corrosion extent, and manufacturing technologies. However, SEM-EDX only reveals surface composition, and if a coin is heavily corroded, the obtained data may not reflect the original alloy composition.

Neutron activation analysis (NAA) is one of the most precise methods for determining the overall elemental composition of coins. This technique is based on irradiating the sample with neutrons, producing radioactive isotopes, and analyzing their radiation to identify elements. Typically, NAA does not require sample destruction and can detect major, minor, and trace elements. However, one of the challenges of NAA is the production of radioactive isotopes during the experiment, which may impose restrictions on returning analyzed samples to museums. Additionally, this method provides bulk analysis, meaning it does not account for surface or layered differences, so corrosion or enriched layers may impact result accuracy.

Neutron imaging is an emerging technique for studying the internal structure of coins without causing damage. This method allows for the identification of structural differences, impurities, and the assessment of alloy homogeneity.

Synchrotron radiation is another advanced method in numismatics that accelerates electrons to near-light speeds in a circular path, generating high-intensity, broad-spectrum X-rays for atomic-scale

material analysis. This technique offers high precision in studying chemical composition, crystalline structure, and multi-dimensional analysis of coins. However, due to its high cost and limited accessibility, its application in numismatic studies is less common. In contrast, semi-destructive and destructive methods provide more detailed information about alloy composition and metal provenance. Electron probe microanalysis (EPMA), a specialized SEM equipped with multiple wavelength-dispersive spectrometers (WDS), allows for precise elemental analysis of coins. This method offers high accuracy in determining both surface and core compositions but requires sample extraction, which may pose limitations in some cases.

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), based on laser ablation of the sample and analysis of its elements using inductively coupled plasma mass spectrometry, is one of the most precise techniques for analyzing the chemical composition of coins. It enables researchers to detect compositional variations between the surface and core of a coin, determining fineness, authenticity, and metal provenance.

Multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) is the best method for studying isotopic ratios and tracing the source of metal ores used in coins. By comparing lead, silver, and copper isotopic ratios in coins with data from known mines, this method helps track trade routes and cultural interactions of past societies.

## Conclusion

Selecting the appropriate analytical method for coin studies depends on research objectives. For preliminary studies, non-destructive methods such as X-ray fluorescence and proton-induced X-ray emission are suitable, whereas for more detailed analyses, semi-destructive and destructive techniques like laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry and multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry provide more valuable insights. Additionally, for examining the internal structure of coins, neutron imaging and synchrotron radiation are effective options. Combining multiple complementary methods, such as X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction and NAA, can significantly enhance accuracy and provide comprehensive insights into ancient coins.

**Author Contributions:** All authors contributed to the preparation and writing of the manuscript.

**Funding:** This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

**Data Availability Statement:** The raw data supporting the conclusions of this article will be made available by the authors upon reasonable request.

**Conflicts of Interest:** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.



## بررسی و مقایسه روش‌های آنالیز دستگاهی در پژوهش‌های سکه‌شناسی

سمیرا رضایی‌ملک<sup>۱</sup>، مصطفی ده‌پهلوان<sup>۲\*</sup>، محمدامین امامی<sup>۳</sup>

۱. کارشناس ارشد، گروه باستان‌شناسی، دانشکده ادبیات و علوم انسانی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲. دانشیار، گروه باستان‌شناسی، دانشکده ادبیات و علوم انسانی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۳. استاد، گروه مرمت اشیاء تاریخی- فرهنگی، دانشکده حفاظت و مرمت، دانشگاه هنر اصفهان، اصفهان، ایران

\* مسئول مکاتبات: [Mdehpahlavan@ut.ac.ir](mailto:Mdehpahlavan@ut.ac.ir)

### چکیده

بررسی ترکیب شیمیایی سکه‌ها اطلاعاتی دربارهٔ عیار آن‌ها ارائه می‌دهد که از طریق آن می‌توان تغییرات ضرب سکه در طول قرون را بررسی و حقایق سیاسی، اقتصادی و اجتماعی مرتبط با آن‌ها را آشکار کرد. علاوه بر این، چنین پژوهش‌هایی اطلاعات ارزشمندی در ارتباط با جعل و اصالت، تکنیک ساخت، منشأ سنگ معدن فلز سکه و محل ضرب ارائه می‌دهند که نشان‌دهندهٔ ارتباط میان مناطق مختلف و مسیرهای تجاری در بین مراکز صنعتی می‌باشند. امروزه، استفاده از ابزارهای دقیق و بهره‌گیری از روش‌های آنالیز دستگاهی، دستیابی به این اطلاعات را تسهیل کرده است. با این حال، انتخاب روش آنالیز مناسب برای دستیابی به داده‌های دقیق و قابل اعتماد، با توجه به تنوع دستگاه‌ها و محدودیت‌های آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. این پژوهش، روش‌های رایج آنالیز سکه‌های باستانی از جمله XRF، PIXE، SEM-EDX، NAA، MC-ICP-MS و LA-ICP-MS را بررسی و مزایا و محدودیت‌های هر یک از آن‌ها را ارزیابی می‌کند. در میان روش‌های اشاره‌شده، روش‌های مبتنی بر اشعه‌ی ایکس مانند XRF و PIXE به دلیل سرعت، هزینه‌ی پایین و غیرمخرب بودن، بیش‌ترین کاربرد را در پژوهش‌های سکه‌شناسی دارند، اما باید در نظر داشت که این روش‌ها تنها زمانی می‌توانند اطلاعاتی در ارتباط با وضعیت اقتصادی و سیاسی و شیوهٔ ساخت فراهم سازند که سطح سکه فاقد هر گونه خوردگی و یا لایهٔ غنی‌شده باشد. در مقابل، روش‌های طیف‌سنجی جرمی مانند LA-ICP-MS و به‌ویژه MC-ICP-MS برای تعیین منشأ فلز سکه و تحلیل ترکیب ایزوتوپی مناسب‌تر هستند، اما به دلیل هزینه‌ی بالا و دسترسی محدود کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرند. این پژوهش یک مطالعهٔ تطبیقی و مقایسه‌ای است که نشان می‌دهد انتخاب روش ایدئال، به هدف مطالعه، وضعیت ظاهری سکه و امکانات آزمایشگاهی موجود بستگی دارد و ترکیب چند روش مکمل می‌تواند به داده‌های دقیق‌تر و قابل اعتمادتری در تحلیل خصوصیات و نوع سکه‌های تاریخی منجر گردد.

**واژگان کلیدی:** سکه‌های باستانی، آنالیز دستگاهی، باستان‌سنجی، روش‌های مخرب و غیرمخرب، اشعهٔ ایکس

### ۱. مقدمه

(Mohammed, 2019). در واقع سکه‌های هر دوره نشان‌دهندهٔ عادات، آداب، خط، زبان، هنر، مذهب، تمدن، انحطاط وضع اجتماعی، ثروت، ورشکستگی، تحولات اقتصادی و سیاسی و ارتباطات تجاری آن دوره‌اند (ملکزاده، ۱۳۹۴). بنابراین، در بررسی سکه‌های باستانی تصاویر، متن و ترکیب شیمیایی هر کدام

سکه‌ها یکی از مهم‌ترین آثار فرهنگی در پژوهش‌های میراث فرهنگی و از قدیمی‌ترین تولیدات انبوه تمدن بشری هستند که وجودشان خود دلیلی بر پیشرفت تمدن‌های گذشته است و به همین سبب از ارزش‌های فرهنگی و هنری بالایی برخوردارند (Khalid et al, 2011; Salem &



Check for updates

Copyright: ©2025 by the Authors. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution Noncommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0 license)

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



به‌عنوان ماده مورد پژوهش نیاز دارند، در نتیجه آسیب بسیار کمی به سکه وارد می‌شود که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نمی‌باشد (Charalambous, 2015). با این حال، در برخی پژوهش‌ها استفاده از روش‌های مخرب برای تعیین دقیق ترکیب فلزات و ایزوتوپ‌های آن‌ها اجتناب‌ناپذیر است. در ادامه، برخی از رایج‌ترین روش‌های آنالیز مورد استفاده در سکه‌شناسی از نظر اصول عملکرد، کاربردها، مزایا و محدودیت‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

## ۱-۲. فلورسانس اشعه ایکس (X-ray fluorescence)

XRF یک روش آنالیز غیرمخرب و چندعنصری برای سکه‌های باستانی است که قادر به شناسایی طیف گسترده‌ای از عناصر، از سدیم (Na) تا اورانیوم (U) می‌باشد (Mozgai et al, 2021) این روش بر اساس برانگیختگی اتم‌ها با پرتو ایکس اولیه و اندازه‌گیری تابش فلورسانس ثانویه کار می‌کند. از نظر نحوه شناسایی تابش ثانویه XRF به دو تکنیک مجزا تقسیم می‌شود؛ (۱) فلورسانس اشعه ایکس پراکنش انرژی (Energy Dispersive X-ray Fluorescence) و (۲) فلورسانس اشعه ایکس پراکنش طول موج (Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence).

EDXRF عمدتاً برای آنالیز لایه سطحی و شناسایی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب به کار می‌رود. این روش معمولاً نیاز به آماده‌سازی نمونه ندارد، اما برخی پژوهشگران معتقدند برای دستیابی به داده‌های کمی دقیق‌تر، آماده‌سازی نمونه و حذف لایه پاتین و خوردگی سطحی لازم است. از مزایای اصلی EDXRF نسبت به دیگر روش‌های غیرمخرب مانند PIXE و EPMA می‌توان به سادگی، هزینه کم‌تر و سرعت بالاتر آن اشاره کرد (Navas et al, 2016). در مقابل WDXRF حساسیت بالاتری نسبت به EDXRF دارد و می‌تواند با تفکیک طول موجی بهتر، عناصر را با دقت بالاتری شناسایی کند، اما فرآیند آنالیز در آن آهسته‌تر است. در واقع EDXRF قابلیت اندازه‌گیری هم‌زمان تمامی عناصر موجود در نمونه را دارد و می‌تواند طیف حاصل از عناصر را در کمتر از ۱۰۰s ثبت کند، در حالی که WDXRF معمولاً فرآیند کندتری دارد و دستگاه مورد نظر آن گران‌تر است (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵). در نتیجه این محدودیت‌ها، WDXRF در پژوهش‌های سکه‌شناسی کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد (Charalambous, 2015).

در سال‌های اخیر، XRF پرتابل (pXRF) به یکی از رایج‌ترین روش‌های آنالیز در مطالعات باستان‌شناسی و میراث فرهنگی تبدیل شده است. این روش به‌ویژه برای آنالیز اشیای فلزی مانند سکه‌های تاریخی که امکان نمونه‌برداری از آن‌ها وجود ندارد و یا به‌طور کلی غیر ممکن است، کاربرد دارد (Mozgai et al, 2021). همچنین  $\mu$ XRF که از پرتوهایی با ابعاد چندده میکرومتر استفاده می‌کند، امکان بررسی نواحی خاصی از سکه‌های باستانی، لایه‌های خوردگی و آلیاژهای سطحی را فراهم می‌سازد (Chiti et al, 2021). در سکه‌شناسی EDXRF اطلاعاتی درباره عیار و اصالت، فناوری‌های

به‌طور جداگانه و در کنار هم، مهم و قابل‌ارزیابی هستند و بررسی کامل ابعاد آن‌ها نیازمند رویکردهای میان‌رشته‌ای می‌باشد (Kemmers & Myberg, 2011). از بُعد ساختارشناسی و مواد، یکی از جنبه‌های مهم در مطالعه سکه‌ها، نوع و جنس فلزات و ترکیب شیمیایی آن‌هاست. بررسی این ترکیب اطلاعات مفیدی درباره عیار، روش‌های ضرب سکه در طول قرون و ارتباط آن با تحولات اقتصادی و سیاسی ارائه می‌دهد (Marussi et al, 2022). علاوه بر این، عیار سکه‌ها (خلوص آن) نقش مهمی در تعیین اصالت یا جعل آن‌ها دارد. جعل سکه از ابتدای پیدایش آن آغاز شده و منابع تاریخی مملو از مثال‌هایی هستند که نشان می‌دهند شهرها و حاکمان برای افزایش منابع مالی خود، سکه‌های رسمی را جعل می‌کردند (Alinezhad, 2021). این نوع جعل‌ها، جعل‌های باستانی هستند و خود ارزش مطالعاتی دارند. نوع دیگر جعل، جعل‌های جدید هستند که با تکنولوژی‌های پیشرفته و استفاده از آلیاژهای فاقد عناصر کمیاب (مانند طلا و نقره) انجام می‌شوند (Guerra, 1995). افزون بر این، ترکیب شیمیایی سکه‌ها می‌تواند اطلاعاتی درباره تکنیک‌های متالورژی، منشأ فلز و محل ضرب سکه‌ها ارائه دهد. چنین داده‌هایی می‌توانند مسیرهای تجاری و ارتباطات بین مراکز صنعتی را روشن سازند (Meyers, 1969). همچنین، ضخامت و مرفولوژی لایه‌های خوردگی سکه‌ها به ترکیب شیمیایی، ریزساختار آلیاژ و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محیطی که سکه در آن دفن بوده نیز بستگی دارد (Calliari et al, 2015). بررسی محصولات خوردگی اطلاعات مهمی درباره مکانیسم‌های تخریبی که رخ داده یا هنوز در حال وقوع هستند، گسترش آن‌ها و روش‌های حفاظت، بازسازی و تثبیت سطح فلزات ارائه می‌دهد. این پژوهش‌ها همچنین می‌توانند در تشخیص سکه‌های جعلی با محصولات خوردگی (پاتین) ساختگی نیز مؤثر باشند (Cruz et al, 2017). به‌طور کلی، با بررسی ترکیب شیمیایی سکه‌های باستانی می‌توان به پرسش‌های کلیدی درباره عیار، جعل و اصالت، تحولات سیاسی، اقتصادی (رونق و رکود)، اجتماعی، تکنولوژی ساخت و منشأ سنگ معدن فلز سکه که مهم‌ترین اهداف آنالیز سکه‌ها هستند پاسخ داد (Guerra, 1995). امروزه استفاده از روش‌های نوین آنالیز دستگاهی در سکه‌شناسی، امکان بررسی دقیق‌تر نظام‌های اقتصادی کهن، منشأ معادن، نوع و میزان گردش سکه در بازارهای محلی و فرمانطقه‌ای، تکنولوژی تولید، قدمت و اصالت سکه‌ها را فراهم ساخته است (Charalambous, 2015). بر این اساس، هدف این پژوهش، بررسی روش‌های مرسوم آنالیز در سکه‌شناسی، مقایسه مزایا و محدودیت‌های آن‌ها و شناسایی روش‌های بهینه برای مطالعات مختلف سکه‌شناسی می‌باشد.

## ۲. روش‌های آنالیز دستگاهی در سکه‌شناسی

روش‌های آنالیز در باستان‌سنجی را می‌توان به دو دسته کلی تقسیم کرد: مخرب و غیرمخرب. امروزه، بسیاری از تکنیک‌هایی که برای آنالیز سکه‌های باستانی استفاده می‌شوند یا کاملاً غیرمخرب هستند یا به میزان اندکی از سکه

متالورژیکی ارائه می‌دهد. همچنین، این روش می‌تواند برای بررسی خوردگی سطحی سکه‌ها و ارزیابی تأثیر تکنیک‌های لیزری در تمیز کردن سکه‌ها قبل و بعد از پاک‌سازی مورد استفاده قرار گیرد (Navas et al, 2016). با وجود مزایای متعدد، XRF محدودیت‌هایی نیز دارد. در این روش عمق نفوذ پرتو ایکس به کم‌تر از ۱ میلی‌متر محدود می‌باشد، به همین دلیل XRF را اساساً روشی برای آنالیز سطح می‌پندارند (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵). از این رو، نتایج آنالیز کمی مخصوصاً با وجود سطح پوشیده از محصولات خوردگی (پاتین) که در سکه‌های باستانی بسیار معمول می‌باشد، چندان قابل اعتماد نیستند و حتماً باید از هسته سکه (مغز تازه آن) نمونه‌برداری شود. در مورد آنالیز سکه‌های برنزی و مسی که معمولاً دارای یک لایه ضخیم خوردگی هستند، لازم است بخش‌هایی از سطح سکه تمیز شود. در غیر این صورت اشعه ایکس در انرژی‌های مشخصی نمی‌تواند در لایه خوردگی نفوذ کرده و به عمق سکه برسد و بنابراین نتایج آنالیز تنها توصیف ترکیب شیمیایی لایه خوردگی سطحی می‌باشد. اما در صورتی که لایه خوردگی نازک باشد و تغییرات شیمیایی عمده‌ای در سطح رخ نداده باشد، می‌توان از XRF به‌طور مستقیم و بدون نیاز به پولیش یا آماده‌سازی سطح استفاده کرد. از دیگر محدودیت‌های این روش می‌توان به نیمه کمی بودن آن اشاره کرد. این روش برای دستیابی به داده‌های کمی دقیق، نیاز به کالیبراسیون با مواد مرجع استاندارد و تهیه نمودارهای کالیبراسیون دارد که ترکیب آن‌ها مشابه سکه‌های مورد مطالعه باشند (Charalambous, 2015).

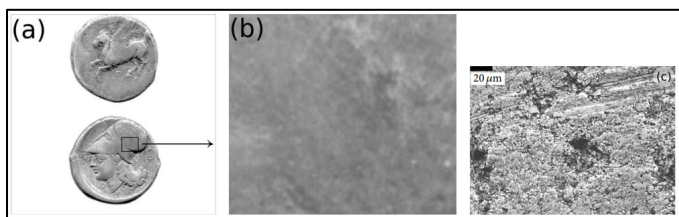
## ۲-۲. تابش اشعه ایکس القاء شده توسط پروتون (Proton Induced X-ray Emission)

پیکسی (PIXE) یک روش آنالیز پرتوی یونی (Ion beam analysis (IBA)) است که امکان شناسایی غیرتخریبی عناصر موجود در یک نمونه را به‌طور همزمان فراهم می‌کند. این روش علاوه بر دقت بالا، سریع و نسبتاً حساس بوده و با زمان اندازه‌گیری کوتاه، برای تحلیل‌های کمی و کیفی مورد استفاده قرار می‌گیرد و می‌تواند عناصر جدول تناوبی از سدیم تا اورانیوم را شناسایی کند. همچنین روش‌های آماده‌سازی نمونه در این روش معمولاً ساده هستند (Tripathy et al, 2009; Aghaian, 2020). این روش در حوزه‌های مختلفی مانند علم مواد، باستان‌شناسی، علوم محیط زیست، زمین‌شناسی و غیره کاربرد دارد. در زمینه آنالیز سکه‌های باستانی، کاربردهای پیکسی را می‌توان به سه دسته کلی تقسیم کرد: (۱) آنالیز ترکیب آلیاژها، (۲) مطالعات تکنولوژیکی و (۳) بررسی منشأ (در این‌جا منظور، بررسی شباهت‌ها و تفاوت‌های احتمالی مرتبط با ضربخانه‌ها است، نه منشأ سنگ معدن فلزی). از منظر سکه‌شناسی، پیکسی اطلاعات ارزشمندی درباره تکنولوژی ساخت، شرایط اقتصادی و جنبه‌های سیاسی ارائه می‌دهد. علاوه بر این، از آنجایی که در این روش از پرتوهای یونی استفاده می‌گردد، هیچ آسیبی به نمونه وارد نمی‌شود و در نتیجه، گزینه‌ای

مناسب برای آنالیز غیرتخریبی سکه‌های باستانی محسوب می‌شود (Aghaian, 2020). فرآیند نمونه‌سازی مواد پژوهشی نیز در این متد پیچیده نیست و بسیاری از نمونه‌ها را می‌توان در شرایط متعارف و بدون نیاز به شرایط خاصی مورد آزمایش قرار داد. همچنین، برای دستیابی به نتایج کمی، نیازی به استفاده از استانداردهای مرجع ندارد (زیرا غلظت عناصر از طریق محاسبات طیفی و با استفاده از نرم‌افزارهای تحلیل داده مانند GUPIX یا GeoPIXE تعیین می‌گردد). با این حال، استفاده از استانداردهای مرجع توصیه می‌شود. در مقایسه با EDXRF، روش پیکسی محدودیت‌های کم‌تری در شناسایی عناصر دارد و از پرتوهایی با ابعاد میکرومتر استفاده می‌کند که امکان آنالیز اجزای بسیار ریز را فراهم می‌سازد، اما نتایج ممکن است تحت تأثیر محصولات خوردگی قرار گیرد، به‌ویژه در سکه‌های مسی و برنزی که می‌تواند دقت نتایج را کاهش دهد (Charalambous, 2015). یکی دیگر از محدودیت‌های این روش، عمق نفوذ کم دستگاه‌های XRF و PIXE است. در مواقعی که لایه غنی‌شده بیش از ۱۰۰ میکرومتر ضخامت داشته باشد، این محدودیت به‌وضوح مشاهده می‌شود (Mihalić et al, 2021) (غنی‌شدن سطح زمانی رخ می‌دهد که در اثر خوردگی، عناصر با سرعت‌های متفاوتی از سطح فلز خارج شوند. برای مثال در سکه‌های نقره به دلیل اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی نسبتاً بالای نقره و مس و خروج سریع‌تر مس نسبت به نقره باعث افزایش غلظت نقره در سطح می‌گردد یا افزایش میزان قلع در سکه‌های برنزی و کاهش مقدار روی در سکه‌های برنجی، اما معمولاً بیش‌تر برای سکه‌های آلیاژ نقره بیان می‌شود). (Ponting, 2012). همچنین، پیکسی نسبت به عناصر سبک‌تر حساسیت بیشتری دارد، در حالی که برانگیختن مؤثر عناصر سنگین‌تر از آهن به پرتوهای پرنانرژی‌تری نیاز دارد که در بسیاری از موارد امکان‌پذیر نیست. بنابراین، در سیستم‌هایی که تنها از یک آشکارساز استفاده می‌کنند، توان عملیاتی برای عناصر سنگین‌تر کاهش می‌یابد. اکثر دستگاه‌های پیکسی از آشکارسازهای استاندارد منفرد (مانند آشکارسازهای SDD یا Si(Li)) استفاده می‌کنند. در چنین مواردی، می‌توان حساسیت به عناصر سنگین‌تر را با افزودن یک منبع اشعه ایکس اضافی به سیستم افزایش داد (Mihalić et al, 2021).

## ۲-۳. پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction)

پراش اشعه ایکس یکی از روش‌های آنالیز فازی است که برای بررسی و تفسیر ساختار کریستالی مواد معدنی از قبیل سرامیک، سنگ، سنگ معدن فلزی، گچ، رنگ‌دانه و سرباره‌های فلزی به کار می‌رود. این روش از برخورد اشعه ایکس تک‌رنگ با ساختار بلوری برای تحلیل آرایش اتمی مواد استفاده می‌شود و معمولاً در کنار روش‌های دیگری مانند میکروسکوپ نوری عبوری و بازتابی (پتروگرافی)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ابزارهای آنالیز دستگاهی مانند XRF، ICP-MS و NAA به کار می‌رود. در بیش‌تر موارد، نمونه به صورت پودری مورد آنالیز قرار می‌گیرد، اما بسته به نوع نگهدارنده



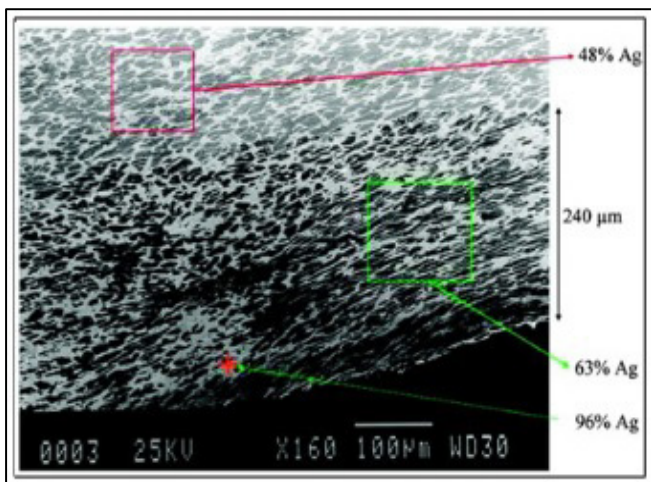
شکل ۱. (a) تصویر سکه، (b) تصویر ماکرو از بخش مشخص شده و (c) تصویر SEM از سطح خورده شده

(Buccolieri et al, 2014)

Figure 1. Coin Image (a), macrophotography of the highlighted area (b), and scanning electron microscopy image of the surface (c)

(Buccolieri et al, 2014)

این روش گاهی در مورد تغییرات سطحی و بالاتر از همه در مورد غنی‌شدن سطحی نقره (surface enrichment) دقت کافی ندارد و نتایج دقیقی ارائه نمی‌دهد (Buccolieri et al, 2014). این امر به دلیل همپوشانی برخی عناصر هنگام اندازه‌گیری، مانند کلسیم و قلع یا آرسنیک و سولفور رخ می‌دهد، اما در مواردی که امکان نمونه‌برداری از سکه‌ها وجود دارد، مقاطع برش‌خورده می‌توانند اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی همگنی یا ناهمگنی ترکیب شیمیایی هسته سکه ارائه دهند (Charalambous, 2015). مانند شکل ۲ که تصویر الکترون بازگشتی (BSE) از بخش بریده شده یک سکه رومی را نشان می‌دهد. تفاوت ساختار مشاهده شده ناشی از تفاوت در ترکیب شیمیایی است که با استفاده از روش EDS اندازه‌گیری شده است. سطح سکه در پایین‌ترین بخش تصویر قرار دارد. آلیاژ اصلی در میانه سکه حاوی ۴۸٪ نقره است. در جایی که مقدار مس کاهش یافته، میزان نقره به حدود ۶۳٪ می‌رسد، در حالی که در لایه بیرونی سکه که تحت تأثیر حکاکی و ضربه قرار گرفته، بیش از ۹۵٪ نقره مشاهده می‌شود (Ponting, 2004)



شکل ۲. تصویر الکترون بازگشتی بخش بریده شده از یک سکه رومی (Ponting, 2004)

Figure 2. BSE of part of a section cut through a Roman coin (Ponting, 2004)

نمونه (sample stage)، می‌توان اشیای کوچکی مانند سکه‌ها را، در صورت دارابودن شرایط سطحی مناسب به صورت غیرتخریبی در دستگاه پراش‌سنج قرار داد (Quinn & Benzonelli, 2018). این روش در شرایطی که تغییراتی مانند خوردگی روی سطح نمونه ایجاد شده باشد، بسیار سودمند است (Bower et al, 2017). زیرا قادر است فازهای کریستالی محصولات خوردگی را شناسایی کرده و در تعیین ترکیب شیمیایی آنها نقش مهمی ایفا کند. به عبارت دیگر، از کاربردهای XRD در مطالعه سکه‌ها می‌توان به بررسی لایه خوردگی و شناسایی فازهای کریستالی تشکیل شده در پاتین سکه‌های باستانی اشاره کرد (Fawcett et al, 2017).

## ۲-۴. میکروسکوپ الکترونی روبشی همراه با طیف‌سنجی اشعه ایکس پراکنش انرژی (SEM-EDX)

میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy) یک روش آنالیز سطحی در مطالعات مواد معدنی و فلزی می‌باشد که از پرتوهای الکترونی به جای نور برای تصویربرداری و بررسی ساختار و ترکیب شیمیایی نمونه استفاده می‌کند (Kannan, 2018)، این روش، بر اساس نوع سیگنال تولیدی، به دو شیوه تقسیم می‌شود:

- ۱- الکترون‌های ثانویه (Secondary Electrons- SE)، برای مطالعه توپوگرافی و ویژگی‌های سطحی نمونه
- ۲- الکترون‌های بازگشتی (Backscattered Electrons- BSE)، برای شناسایی ترکیب شیمیایی در سطح نمونه (باقرزاده کتیری، ۱۳۹۵).

با توجه به این ویژگی‌ها، SEM-EDX را می‌توان یکی از مهم‌ترین تکنیک‌های آنالیز اشیای فلزی و روشی مؤثر در آنالیز مواد آلی و معدنی در مقیاس نانومتر تا میکرومتر در نظر گرفت (Abdullah & Mohammad, 2019; Salem & Mohammed, 2019) که نه تنها اطلاعات دقیقی درباره مرفولوژی سطحی و ریزساختاری سکه‌های باستانی ارائه می‌دهد، بلکه از طریق طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDX)، امکان شناسایی ترکیب شیمیایی مناطق انتخاب‌شده در نمونه را نیز فراهم می‌کند (Abdullah & Mohammad, 2019). در بسیاری از موارد، مدفون‌بودن در زمین معمولاً منجر به خوردگی لایه‌های سطحی اشیای معدنی می‌شود که اغلب می‌تواند به تمام شیء نفوذ کند و در مورد سکه‌های باستانی میزان خوردگی تا حدی تابع واکنش شیمیایی فلزاتی است که سکه از آن‌ها ساخته شده است. بنابراین، بعید است که ترکیب سطح سکه‌ها نمایانگر ترکیب اصلی آن‌ها باشد. با SEM می‌توان بخش‌هایی را که تحت تأثیر مدفون‌بودن قرار گرفته‌اند، به صورت بصری شناسایی و ناحیه‌ای را برای آنالیز شیمیایی انتخاب کرد که تا حد ممکن نمایانگر ترکیب اصلی باشد (شکل ۱) (Ponting, 2004).

## ۲-۵. آنالیز میکروپروب الکترونی (Electron Probe Micro Analysis)

EPMA یک روش آنالیز نیمه‌مخرب است که به‌طور گسترده برای تعیین ترکیب موضعی نمونه‌های جامد در مقیاس میکرومتر و نانومتر به کار می‌رود (Liovet, 2012). این روش شباهت زیادی به میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) دارد، با این تفاوت که از پرتوهای الکترونی با انرژی بالاتر استفاده می‌کند و در بسیاری از موارد، امکان تغییر محل اندازه‌گیری به صورت خودکار را دارد و می‌تواند به‌سرعت نقاط مختلف را آنالیز کند. در واقع EPMA یک SEM تخصصی مجهز به طیف‌سنج‌های پراکندگی طول موج متعدد (WDS) است که می‌تواند تصاویری با بزرگنمایی تا ۱۰۰۰۰۰ برابر از نمونه آنالیز شده ارائه دهد و امکان کمی‌سازی ترکیب شیمیایی مواد جامد و تصویرسازی توزیع عناصر یا مرفولوژی سطح نمونه‌ها را فراهم می‌کند. EPMA قادر است تقریباً تمامی عناصر جدول تناوبی از برلیوم (Be) تا اورانیوم (U) را با وضوح فضایی در حد میکرومتر یا کمتر آنالیز کند و حد تشخیص آن (کم‌ترین غلظت قابل اندازه‌گیری هر عنصر) تا چند ppm است. برخی از دستگاه‌های EPMA قابلیت اتصال به میکروسکوپ نوری را نیز دارند، که به آن امکان می‌دهد پس از مشاهده نمونه، نواحی موردنظر را با دقت بیش‌تری بررسی کند (Zhao et al, 2014). این روش مبتنی بر برخورد یک پرتوی الکترونی با قطر بسیار کوچک به سطح نمونه و تولید پرتوهای ایکس ثانویه است. EPMA یک روش نیمه‌کمی محسوب می‌شود، به این معنا که ترکیب شیمیایی نمونه از طریق مقایسه شدت پرتوهای ایکس عناصر موجود در نمونه با شدت‌های ترکیب شناخته‌شده ماده مرجع تعیین می‌گردد. حد تشخیص این روش وابسته به نوع عناصر و ماتریس نمونه بوده و معمولاً در بازه ۱۰۰ ppm تا ۰.۲٪ متغیر است (Charalambous, 2015).

## ۲-۶. آنالیز فعال‌سازی نوترونی (Neutron Activation Analysis)

آنالیز فعال‌سازی نوترونی روشی حساس برای آنالیز چند عنصری کمی و کیفی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب نمونه‌ها می‌باشد. این روش برای بسیاری از عناصر حساسیت بسیار بالاتری نسبت به سایر روش‌های آنالیزی در حد بخش در میلیارد (ppb) یا بیش‌تر ارائه می‌دهد. به دلیل دقت و قابلیت اطمینان بالا، این روش اغلب به‌عنوان «روش داوری» شناخته می‌شود و زمانی که یک روش جدید در حال توسعه است یا نتایج دیگر روش‌ها مطلوب نباشند، به‌عنوان انتخاب اولیه در نظر گرفته می‌شود (Glascock, 2003). اساس این روش بر پایه تبدیل عناصر موجود در نمونه به ایزوتوپ‌های رادیواکتیو از طریق تابش نوترون‌ها در راکتور هسته‌ای است. این ایزوتوپ‌های رادیواکتیو با توجه به نیمه‌عمرشان شروع به واپاشی می‌کنند، که به صورت تابش پرتوهای گاما با انرژی‌های مشخص صورت می‌گیرد. پرتوهای گامای منتشر شده نشان‌دهنده ایزوتوپ‌های

تشکیل شده و در نتیجه عناصر موجود در نمونه هستند (طاهری و اسلامی کلانتری، ۱۳۹۳). آنالیز فعال‌سازی نوترونی با توجه به زمان اندازه‌گیری به دو دسته تقسیم می‌شود: ۱- آنالیز فعال‌سازی نوترونی پرتوی گامای آبی (PGNAA)، که اندازه‌گیری در طول تابش صورت می‌گیرد و ۲- آنالیز فعال‌سازی نوترونی پرتوی گامای تأخیری (DGNA)، که اندازه‌گیری پس از واپاشی رادیواکتیو انجام می‌شود (Glascock, 2003). به‌طور کلی، آنالیز فعال‌سازی نوترونی یک روش غیرتخریبی است. با این وجود، در برخی شرایط محدودیت‌های ابعادی یا ملاحظات پرتوایی پس از آزمایش ممکن است نیاز به نمونه‌گیری را ایجاد کند. البته مقدار مورد نیاز معمولاً بسیار اندک است و در برخی موارد، چند ده میلی‌گرم از نمونه برای بررسی کافی خواهد بود. این روش ترکیب کلی نمونه را بدون در نظر گرفتن تفاوت‌های سطحی یا لایه‌ای بررسی می‌کند (آنالیز بالک) و می‌تواند برای تعیین عناصر اصلی، جزئی و کمیاب در سکه‌های باستانی به کار رود (Charalambous, 2015). از ویژگی‌های این روش می‌توان به: ۱- سهولت در آماده‌سازی نمونه ۲- دقت بالا ۳- اندازه‌گیری همزمان چند عنصر ۴- قابلیت تکرارپذیری بالا ۵- قابلیت مقایسه بین آزمایشگاهی عالی و ۶- مطالعه منشأ اشاره کرد (Glascock, 2003). با این حال، برخی معایب نیز برای این روش وجود دارد. یکی از معایب آن، مدیریت پسماند رادیواکتیو است که به‌طور اجتناب‌ناپذیر در طول آنالیز فعال‌سازی تولید می‌شود (Segebad & Berger, 2008). همچنین، اگرچه ظاهر فیزیکی شیء تغییری نمی‌کند و از این لحاظ غیرتخریبی است، اما در مقادیر عناصر ناچیز تغییراتی ایجاد می‌شود و خود شیء بسته به نیمه‌عمر ایزوتوپ‌های ایجاد شده، برای چندین سال رادیواکتیو باقی خواهد ماند. این امر ممکن است باعث محدودیت‌هایی در سرعت بازگرداندن نمونه‌های تابش‌دیده به موزه‌ها شود، که محل اصلی نگهداری این آثار هستند. علاوه بر این، همه عناصر را نمی‌توان با روش NAA معمولی (تأخیری) آنالیز کرد، زیرا برخی عناصر پس از تابش‌دهی نوترونی، هسته‌های رادیواکتیو مناسبی تولید نمی‌کنند یا طیف حاصل با مزاحمت‌های طیفی شدیدی روبه‌رو می‌شود، یعنی ایزوتوپ‌های رادیواکتیوی تولید می‌کنند که پرتوهای گامای آنها با پرتوهای عناصر دیگر همپوشانی دارد. این مسئله باعث دشواری یا عدم امکان اندازه‌گیری دقیق برخی عناصر، مانند سرب و سیلیس می‌شود و می‌تواند از آنالیز کلی برخی فلزات جلوگیری کند (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵). همچنین، این روش برای هر عنصر مورد آنالیز از کل نمونه یک میانگین ارائه می‌دهد که برای سکه‌هایی که با لایه‌ی ضخیم از خوردگی پوشیده شده‌اند یا سطحشان غنی شده است، ممکن است مقدار نقره را کمی بیش از حد نشان دهد (Sarah et al, 2007).

## ۲-۷. تصویربرداری نوترونی (Neutron Imaging Analysis)

تصویربرداری نوترونی یک تکنیک غیرمخرب است که می‌تواند به درک فرآیندهای ساخت، بازسازی و تحلیل اشیای باستانی در حوزه میراث فرهنگی

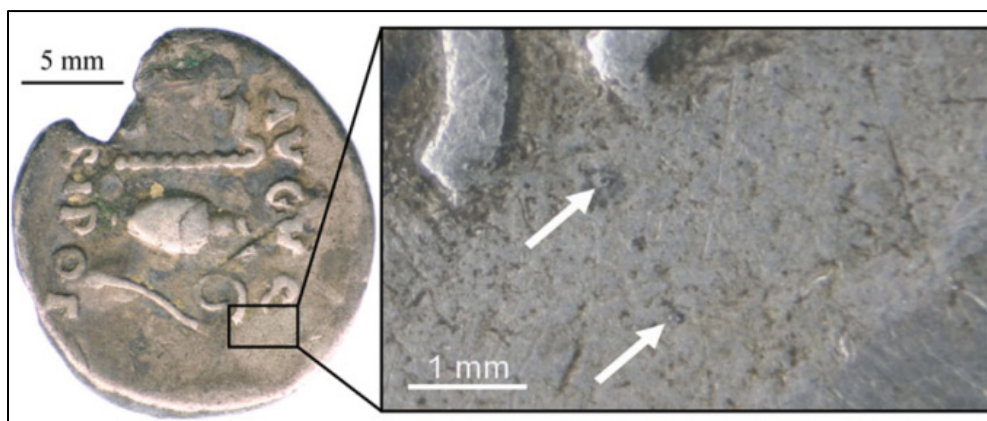
(2016)، و به دنبال آن می‌توان نمودار تغییرات و «اثر انگشت شیمیایی عناصر» را به دست آورد (Abduriyim & Kitawaki, 2006). این تکنیک قدرتمند برای آنالیز نمونه‌های جامد مزایای ذاتی بسیاری دارد که آن را به یک روش برجسته در شیمی تجزیه تبدیل کرده است، از جمله؛ ۱- عدم نیاز به آماده‌سازی نمونه ۲- غیرمخرب بودن، (به دلیل نمونه‌برداری میکرولیتری اثرات آن با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نیستند) (شکل ۳) ۳- بررسی میزان همگنی نمونه، امکان آنالیز بخش‌های مختلف یک شیء برای ارزیابی یکنواختی ترکیب آن ۴- سرعت بالای آنالیز ۵- امکان دستیابی به پروفایل عمقی غلظت، به دلیل نفوذ تدریجی لیزر در نمونه، این روش امکان ثبت تغییرات ترکیب شیمیایی از سطح تا عمق را فراهم می‌کند. این ویژگی برای بررسی اشیایی که ترکیبشان در عمق‌های مختلف متفاوت است، اهمیت ویژه‌ای دارد. ۶- حساسیت بالا، امکان شناسایی عناصر با غلظت‌های بسیار کم (Sarah et al, 2007) و تصویربرداری یا نقشه‌برداری عنصری (Fricker & Gunther, 2016).

آنالیز سکه‌های نقره‌ای باستان به روش LA-ICP-MS نتایج جالب توجهی ارائه داده است، زیرا مشخص گردیده نفوذ تدریجی لیزر درون نمونه می‌تواند همراه با ثبت فواصل زمانی سیگنال، امکان استخراج پروفایل‌های غلظت را فراهم کند که تغییرات ترکیب آلیاژ را در طول عمق نمونه نشان می‌دهند (پروفایل‌های غلظت نشان‌دهنده تغییرات تدریجی غلظت عناصر در عمق نمونه هستند، به طوری که می‌توان میزان تغییر ترکیب شیمیایی از سطح تا لایه‌های درونی را مشاهده کرد). در روش بهینه شده، استفاده از لیزری با نفوذ تدریجی متصل به یک دستگاه اندازه‌گیری فواصل زمانی سیگنال، امکان بررسی دقیق تغییرات ترکیب آلیاژ را وابسته به زمان فرسایش فراهم می‌کند. این ویژگی باعث می‌شود تنها بخش‌هایی از منحنی غلظت که تحت تأثیر تغییرات سطحی قرار نگرفته‌اند، برای تفسیر تاریخی مورد استفاده قرار گیرند. به دلیل ارائه‌ی نتایج دقیق و قابل اعتماد، این رویکرد در حال حاضر یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای آنالیز سکه‌های نقره باستانی در نظر گرفته می‌شود (Sara & Gratuze, 2016).

کمک کند. تکنیک‌های تصویربرداری نوترونی (NIT)، یعنی رادیوگرافی نوترونی (2-D) و توموگرافی (3-D)، ابزار قدرتمندی برای بررسی آثار باستانی محسوب می‌شوند، زیرا امکان مشاهده ساختار داخلی این اشیاء را بدون به خطر انداختن یکپارچگی آن‌ها فراهم می‌کنند. در این روش، جسم در معرض یک پرتوی نوترونی موازی قرار می‌گیرد. نوترون‌ها پس از انجام برهمکنش با ماده و عبور از آن تضعیف شده و به آشکارساز می‌رسند. میزان نوترون‌های عبوری، اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار داخلی جسم ارائه می‌دهد. با تبدیل این داده‌ها به تصویر، می‌توان ناپیوستگی‌ها و جزئیات ساختاری ماده را شناسایی کرد (Stanojev Pereira et al, 2013). تصویربرداری نوترونی از نظر عملکرد کلی مشابه تکنیک‌های مبتنی بر پرتو ایکس است، اما به دلیل تفاوت در نحوه برهمکنش نوترون با ماده، کنتراست تصویری ایجاد می‌کند که در بسیاری از موارد مکمل تصویربرداری پرتو ایکس است. نوترون‌های حرارتی در مقایسه با پرتوهای ایکس، عمق نفوذ بسیار بیشتری در اکثر فلزات دارند، بنابراین، این روش برای بررسی‌های غیرتخریبی ترکیب بالک فلزات به کار می‌رود. همان‌طور که اشاره شد، تصویربرداری نوترونی شامل رادیوگرافی نوترونی (تصویربرداری دو بُعدی) و توموگرافی نوترونی (تصویربرداری سه بُعدی) است. در توموگرافی نوترونی، نمونه به صورت مرحله‌ای حول یک محور ثابت (معمولاً عمودی) چرخانده می‌شود و در هر زاویه، تصویری از آن توسط یک آشکارساز حساس به موقعیت ثبت می‌شود و می‌تواند برای شناسایی ترک‌ها، ناهمگنی‌های ساختاری در اجزای فلزی مؤثر باشد و در آشکارسازی فضای داخلی نمونه‌های زمین‌شناسی و باستان‌شناسی مورد استفاده قرار گیرد (Kardjilov et al, 2011).

## ۸-۲. طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی سایش لیزری (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

LA-ICP-MS یک روش آنالیز قدرتمند است که امکان بررسی طیف گسترده‌ای از نمونه‌های جامد و مایع را برای تحلیل کمی عناصر اصلی، فرعی و کمیاب و همچنین تعیین نسبت ایزوتوپ‌شان فراهم می‌کند (Fricker & Gunther, 2016).



شکل ۳. تصویر دو نقطه‌ی فرسایش لیزر در سطح سکه‌ی نقره (Sarah & Gratuze, 2016)

Figure 3. Two laser ablation spots at the surface of a silver coin (Sarah & Gratuze, 2016)

## ۹-۲. طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی مولتی کالکتور (Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

دستگاه MC-ICP-MS از یک منبع یونی ICP، انتخابگر مغناطیسی و چندین کالکتور شعاع یونی (آشکارساز) تشکیل شده است. این روش مزیت‌های منبع یونی پلاسمای را با مزیت‌های فیلتر جرمی با تفکیک‌پذیری جرمی ترکیب می‌کند. استفاده از چندین آشکارساز که به‌طور همزمان جرم‌های مختلف را اندازه‌گیری می‌کنند با حذف مشکلات ناپایداری در منبع یونی پلاسمای دستیابی به دقت و حساسیت بالاتر در تعیین نسبت‌های ایزوتوپی را ممکن می‌سازد (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵). این ویژگی‌ها، MC-ICP-MS را به ابزاری کاربردی در باستان‌شناسی تبدیل کرده است. استفاده از این روش به‌ویژه برای آنالیز ایزوتوپی سکه‌های باستانی می‌تواند به شناسایی منشأ فلز سکه کمک کند. برای مثال، آنالیز ایزوتوپی‌های سرب در سکه‌های رومی با استفاده از LA-MC-ICP-MS نشان داده است که می‌توان بین دینارهای رومی ضرابخانه‌های مختلف تمایز قائل شد. این روش، علاوه بر شناسایی منشأ سکه‌ها، می‌تواند ترکیب ایزوتوپی فلزات را با معادن مختلف مقایسه کرده و منبع فلز مورد استفاده در تولید سکه‌ها را ردیابی کند. در این راستا، مقایسه نسبت‌های ایزوتوپی سرب، نقره و مس در سکه‌ها با داده‌های ایزوتوپی معادن شناخته شده می‌تواند اطلاعات ارزشمندی از مسیرهای تجاری و منابع استخراج فلز فراهم سازد (Ponting et al. 2003). در نتیجه، ترکیب این تکنیک با لایه‌برداری لیزری (LA-MC-ICP-MS) به آنالیزهای سریع و دقیق نمونه‌های جامد منجر می‌شود و آن را به یکی از برترین تکنیک‌ها در علوم زمین‌شناسی و مطالعات آثار فلزی تاریخی تبدیل می‌کند (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵).

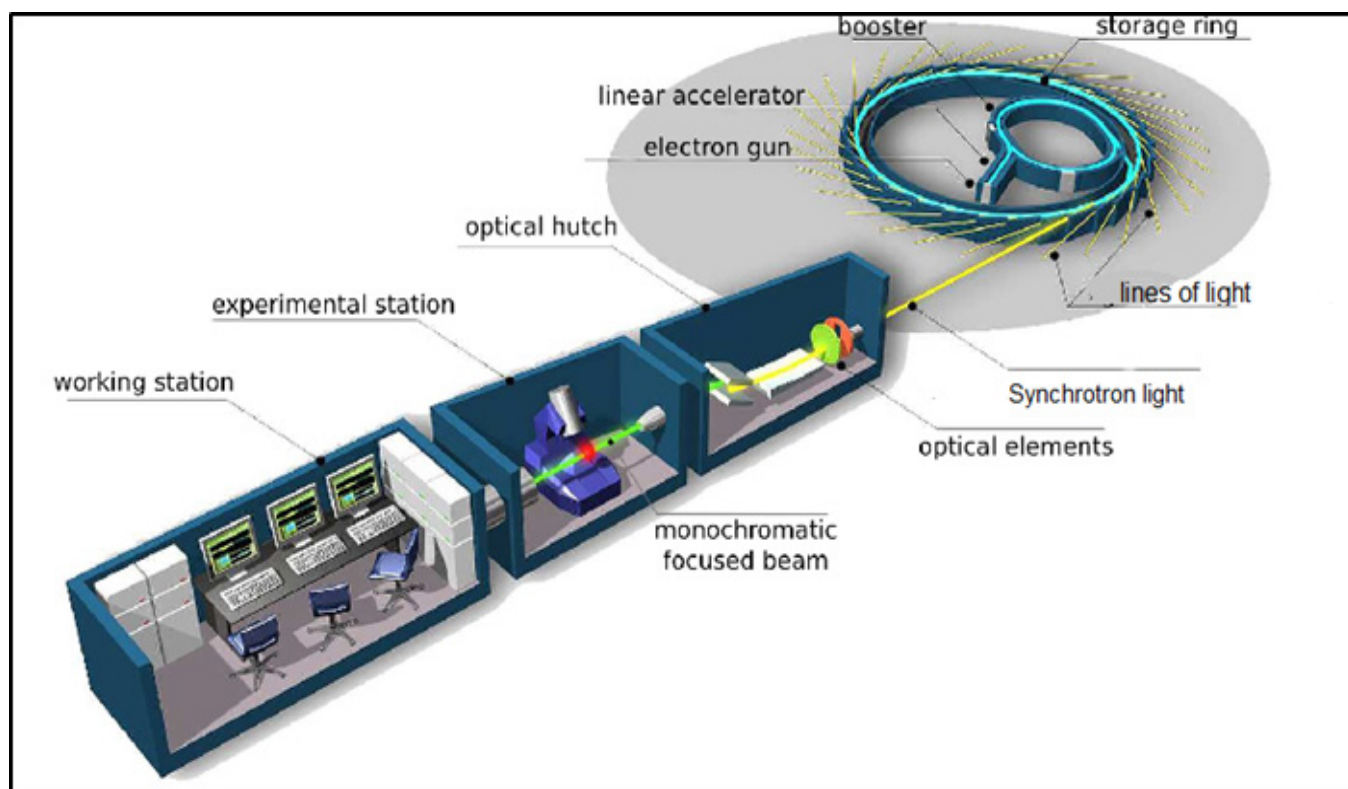
## ۱۰-۲. طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy)

طیف‌سنجی رامان روشی غیرمخرب برای شناسایی مواد بر مبنای تشخیص ارتعاشات مولکول‌هاست. این روش اطلاعات ارزشمندی درباره ساختار شیمیایی، اشکال فیزیکی، الگوهای طیفی منحصربه‌فرد (اثر انگشت شیمیایی) ارائه می‌دهد و همچنین برای تعیین کمی یا نیمه‌کمی ترکیبات موجود در یک نمونه به کار می‌رود. این روش در باستان‌شناسی در مطالعه رنگ‌ها، سنگ‌ها، محصولات خوردگی فلزات و مواد آلی مانند رزین‌ها و عاج‌ها استفاده می‌شود (Smith & Dent, 2004). با توجه به این‌که خوردگی آلیاژهای فلزی به ترکیب

آلیاژ و شرایط محیطی که فلز (سکه) در آن قرار داشته بستگی دارد (Ketarakis et al, 2016) بررسی لایه‌های خوردگی در سکه‌های باستانی می‌تواند در تشخیص سکه‌های جعلی که دارای پاتین ساختگی هستند، مفید باشد (Salem & Mohammed, 2019). بنابراین، طیف‌سنجی رامان روشی مناسب برای بررسی محصولات خوردگی تشکیل‌شده روی سطح سکه‌های باستانی قبل و بعد از اقدامات حفاظتی و همچنین در طول دوره نگهداری و نمایش آن‌ها محسوب می‌شود (De caro et al, 2021).

## ۱۱-۲. تابش سینکروترون (Synchrotron Radiation)

تابش سینکروترون شکل جدیدی از تابش یا بخش مهمی از طیف الکترومغناطیس نیست، بلکه نوعی شتاب‌دهنده ذرات به شکل حلقوی می‌باشد که در آن یک ذره باردار (معمولاً یک ذره زیر اتمی مانند یک الکترون یا یک فوتون و یا یک ذره یون سنگین مانند یک یون طلا) تحت تأثیر میدان الکتریکی متناوب در حالی که توسط میدان مغناطیسی به یک مدار دایره‌ای شکل ثابت محدود شده، تا انرژی‌های بسیار بالا شتاب می‌گیرد (Britannica, 2018). نکته قابل‌تأمل در تابش سینکروترونی تولید پالس‌های قوی از پرتو ایکس با طول موج و شدتی است که اجازه می‌دهد مطالعات دقیق از اشیاء در اندازه‌های مختلف از سلول‌های انسانی، ویروس‌ها و اتم‌ها گرفته تا نمونه‌های بزرگ‌تر باستان‌شناسی انجام گیرد؛ به‌طوری‌که با دیگر روش‌ها، با این دقت قابل انجام نیست (عبداللهی و همکاران، ۱۳۹۹). از این‌رو، تابش سینکروترون امروزه به‌طور فزاینده‌ای به یک ابزار مهم در زمینه میراث فرهنگی، علوم باستان‌شناسی و دیرینه‌شناسی تبدیل شده است. در واقع این روش به دلیل ماهیت غیرتخریبی و توانایی نفوذ بالا، امکان بازسازی سه‌بعدی ساختارهای درونی نمونه‌ها را با استفاده از توموگرافی کامپیوتری فراهم می‌کند. از این طریق می‌توان طیف وسیعی از اشیاء از جمله قطعات میکروسکوپی، رنگدانه‌ها و سفال‌ها تا نقاشی‌ها و فسیل‌ها را مورد بررسی قرار داد (Paterson & Howard, 2019). در مراکز سینکروترون، هر خط نوری با توجه به انرژی لازم و تعریف‌شده برای کاربرد خاصی طراحی می‌شود (Emami et al, 2020) مانند: طیف‌سنجی جذب اشعه ایکس، طیف‌سنجی پراش اشعه ایکس، فلورسانس اشعه ایکس، توموگرافی کامپیوتری اشعه ایکس و طیف‌سنجی مادون قرمز و ... (Paterson & Howard, 2019).



شکل ۴. ساختار یک خط نوری (Synchrotron SOLEIL, 2016)

Figure 4. Structure of a beamline (Synchrotron SOLEIL, 2016)

بالا و خطوط پرتو با وضوح بالا، به‌طور گسترده در باستان‌سنجی برای توصیف و تعیین ساختار شیمیایی یا فازهای موجود هم در لایه‌های سطحی و هم هسته یک شیء مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طور کلی، کاربرد عمده الگوهای پراش SR- $\mu$ XRD و آنالیز بافت در فلزگری باستان، بررسی روش‌های ساخت، منشأ اشیای باستانی و همچنین تشخیص اکسید زیر سطح می‌باشد که می‌تواند برای تعیین فرآیند خوردگی و روش‌های ساخت مورد استفاده قرار گیرد (Emami et al., 2022).

با وجود مزایای متعدد، استفاده از تابش سینکروترون با چالش‌هایی نیز همراه است. مهم‌ترین محدودیت آن، هزینه بالای ساخت و نگهداری شتاب‌دهنده‌های سینکروترونی است که موجب گران‌بودن هزینه انجام آزمایش‌ها در این مراکز می‌شود (باقرزاد کثیری، ۱۳۹۵).

### ۳. مقایسه روش‌ها

جدول ۱، خلاصه‌ای از روش‌های مورد استفاده در پژوهش‌های سکه‌شناسی و مقایسه آنها را ارائه می‌دهد.

برخی از مهم‌ترین روش‌های آنالیز مبتنی بر سینکروترون که در باستان‌سنجی کاربرد گسترده‌ای دارند، عبارتند از:

۱- میکروآنالیز عنصری تا سطح زیر ppm با استفاده از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس ( $\mu$ -XRF)، این روش امکان تعیین غلظت عناصر در نمونه‌های بسیار کوچک را فراهم می‌کند.

۲- تعیین حالت شیمیایی موضعی اجزاء (کمیاب) انتخاب‌شده با استفاده از XAS و  $\mu$ -XAS (طیف‌سنجی جذب اشعه ایکس)، این تکنیک اطلاعاتی درباره ترکیب شیمیایی و پیوندهای اتمی در نمونه ارائه می‌دهد.

۳- شناسایی فازهای کریستالی با پراش اشعه ایکس (XRD)، این روش برای تعیین ماهیت مواد معدنی و ترکیبات بلوری نمونه‌ها به کار می‌رود و معمولاً از فوتون‌های پرتو ایکس با انرژی حدوداً ۰.۵-۳۰ کیلو الکترون ولت استفاده می‌کند.

۴- تصویربرداری از کل اشیاء با استفاده از سینکروترون با انرژی بالا، امکان توموگرافی یا رادیوگرافی با کیفیت بالا را فراهم می‌کند و ساختار داخلی این اشیاء را آشکار می‌سازد (Quartieri, 2014).

یکی از روش‌های کلیدی در این زمینه، آنالیز میکروپراش اشعه ایکس مبتنی بر سینکروترون (SR- $\mu$ XRD) است که به دلیل حساسیت آن، انرژی

جدول ۱. جدول مقایسه روش‌های آنالیز دستگاهی در پژوهش‌های سکه‌شناسی

Table 1. Comparison of Instrumental Analytical Methods in Numismatics Research

روش آنالیز	غیرمخرب / مخرب	دقت	حساسیت	عناصر قابل تشخیص	نیاز به آماده‌سازی نمونه	محدودیت‌ها	هزینه	کاربرد اصلی
XRF	غیرمخرب	متوسط	خوب (برای عناصر سنگین)	عناصر اصلی و فرعی	دارد (تمیز کردن سطح سکه)	تأثیر خوردگی بر نتایج، دقت پایین برای عناصر سبک، عمق نفوذ محدود	کم	بررسی عیار، تکنولوژی ساخت، اصالت
$\mu$ XRF	غیرمخرب	متوسط	بالا (برای عناصر سنگین)	عناصر اصلی و فرعی و کمیاب (عناصر سنگین)	دارد (اما معمولاً کم)	حساسیت کمتر به عناصر سبک	متوسط	مطالعه لایه‌های خوردگی، نقشه‌برداری عنصری
PIXE	غیرمخرب	بالا	بالا (برای عناصر سبک)	عناصر اصلی، فرعی و کمیاب	دارد (تمیز کردن سطح سکه)	تأثیر خوردگی بر نتایج، عمق نفوذ کم	متوسط	بررسی ترکیب عنصری، تمایز ضرابخانه‌ها
SEM-EDX	غیرمخرب / مخرب (در صورت نیاز به برش مقطعی)	بالا	بالا	عناصر اصلی و ساختار سطحی	دارد (در صورت نیاز به برش مقطعی)	تأثیر خوردگی بر دقت آنالیز، عدم توانایی تعیین ترکیب بالک	بالا	بررسی ریزساختارها، مطالعه خوردگی، تحلیل شیوه ساخت
XRD	غیرمخرب	بالا	متوسط	ترکیبات کریستالی	دارد (در برخی موارد نیاز به تهیه نمونه پودری)	شناسایی تنها فازهای بلوری سطحی در صورت وجود خوردگی، به دلیل عمق نفوذ کم پرتو ایکس	متوسط	تحلیل ساختار کریستالی، مطالعه خوردگی سطحی
EPMA	نیم‌مخرب	بسیار بالا	بالا	عناصر اصلی و کمیاب	دارد	عدم توانایی در آنالیز ترکیب کلی سکه	بالا	تحلیل دقیق ترکیب شیمیایی سطح، نقشه‌برداری عنصری
NAA	غیرمخرب	بسیار بالا	بسیار بالا	عناصر اصلی، فرعی و کمیاب	ندارد	تولید ایزوتوپ‌های رادیواکتیو، زمان‌بر بودن فرآیند	بسیار بالا	تعیین منشأ سنگ معدن، بررسی ترکیب کلی آلیاژ
LA-ICP-MS	ریزمخرب	بسیار بالا	بسیار بالا	عناصر اصلی، فرعی و کمیاب	ندارد	دسترسی محدود	بسیار بالا	تحلیل تغییرات ترکیبی در عمق سکه، تعیین عیار و اصالت، تعیین منشأ فلز
MC-ICP-MS	ریزمخرب	بسیار بالا	بسیار بالا	عناصر اصلی، فرعی و کمیاب	دارد	دسترسی محدود	بسیار بالا	بررسی ایزوتوپ عناصر، تعیین منشأ
تابش سینکروترون	غیرمخرب	بسیار بالا	بسیار بالا	عناصر اصلی، فرعی و کمیاب	دارد / ندارد (با توجه به روش انتخابی)	دسترسی بسیار محدود	بسیار بالا	بررسی پیشرفته ترکیب شیمیایی، تحلیل ساختار داخلی، مطالعه منشأ

#### ۴. بحث

یا فلزگر اضافه نشده‌اند، بلکه بخشی از سنگ معدن فلزی و یا ناخالصی‌های موجود در فلزات آلیاژی هستند. تعیین غلظت این عناصر می‌تواند به تمایز سکه‌هایی که دارای منشأ فلزی متفاوتی هستند، کمک کند و در برخی موارد،

سکه‌های باستانی در کنار عناصر اصلی آلیاژ، حاوی عناصر جزئی و کمیاب با غلظت‌های بسیار کم هستند. این عناصر معمولاً به‌طور عمدی توسط ضراب

امکان ارتباط فلز سکه با منبع استخراج آن را فراهم می‌کند. به عبارت دیگر، با آنالیز شیمیایی سکه‌ها و بررسی ترکیب آن‌ها، به‌ویژه الگوی عناصر کمیاب، می‌توان سکه‌ها را طبقه‌بندی کرد و با این طبقه‌بندی سکه‌های مربوط به دوره‌ها و ضرابخانه‌های مختلف را شناسایی نمود. علاوه بر این، مطالعه نسبت ایزوتوپ سرب، نقره و یا مس سکه (بسته به نوع سکه)، سنگ معدن فلزی و سرباره محوطه‌های ذوب باستانی در کنار الگوی عناصر کمیاب، می‌تواند به تعیین منشأ فلز سکه کمک کند. بنابراین، مهم‌ترین پارامترهای موردتوجه در روش آنالیز برای شناسایی ترکیب شیمیایی سکه‌های باستانی این است که، نه تنها میزان خلوص یا عیار سکه را تعیین کند، بلکه تعیین غلظت دیگر اجزای عنصر آلیاژی را نیز ممکن سازد. به عبارت دیگر باید دقت و حساسیت بالایی داشته باشد و تا حد امکان غیرمخرب باشد، اما انتخاب روش آنالیز مناسب با توجه به تنوع روش‌ها یکی از مهم‌ترین چالش‌های پژوهش‌های سکه‌شناسی است، زیرا روش‌های مختلف دارای مزایا و محدودیت‌های متفاوتی هستند و انتخاب روش مناسب به هدف پژوهش، دقت موردنیاز، میزان تخریبی بودن روش و همچنین دسترسی به تجهیزات آنالیز بستگی دارد. همان‌طور که پیش از این گفته شد، اهداف اصلی آنالیز عنصری سکه‌های باستانی شامل موارد زیر است:

۱- بررسی وضعیت اقتصادی، سیاسی و اجتماعی یک دوره ۲- شناسایی فناوری‌های متالورژیکی مورد استفاده در تولید سکه‌ها ۳- بررسی تکنیک‌های جعل سکه و شناسایی سکه‌های تقلبی ۴- تعیین سکه‌های مربوط به یک ضرابخانه خاص براساس ترکیب شیمیایی آن‌ها ۵- تعیین منشأ فلز به‌کاررفته در ساخت سکه‌ها و مطالعه تعاملات تجاری و مبادلات فرهنگی از طریق بررسی منشأ فلزات.

با در نظر گرفتن این اهداف و مزایا و محدودیت‌های هر یک از روش‌های آنالیز، انتخاب بهترین روش برای پاسخ به این اهداف را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

روش‌هایی مانند XRF، PIXE و EPMA عمدتاً روش‌های آنالیز سطحی هستند که تنها یک لایه سطحی با عمق محدود (از چند میکرومتر تا چند میکرومتر) را آنالیز می‌کنند (Buccolieri et al, 2014) (البته تابش سینکروترون (SR) که شار فوتونی بالا و قابلیت تنظیم انرژی را ارائه می‌کند، امکان انجام آنالیز XRF در انرژی‌های مختلف را فراهم می‌سازد، که می‌تواند برای افزایش حساسیت به عناصر خاص و شناسایی حضور یک عنصر معین در صورت همپوشانی خطوط انتشار مفید باشد (Carlomagno et al, 2022).

در این میان دو روش XRF و PIXE به دلیل سهولت استفاده و غیرتخریبی بودن‌شان، به‌عنوان روش ترجیحی در میان سکه‌شناسان و پژوهشگران (به‌خصوص پژوهشگران داخلی) مورد توجه می‌باشند، اما به دلیل عمق نفوذ کم دستگاه‌های XRF و PIXE در مواقعی که سطح سکه دچار خوردگی شده باشد یا لایه غنی‌شده وجود داشته باشد، مانعی برای درک ترکیب

واقعی سکه ایجاد می‌کنند و هر دو روش محدودیت واضحی را نشان می‌دهند و این سؤال به وجود می‌آید که بخش موردآنالیز چقدر می‌تواند نماینده کل سکه و آلیاژ اصلی آن باشد؟ در مورد سکه‌های نقره به دلیل اختلاف پتانسیل بالای نقره و مس لازم است لایه سطحی را تا عمقی ساییده و پاک کرد تا بتوان بخش بدون تغییر فلز سکه را آنالیز کرد. اگر اصالت سکه‌ها تأیید شده باشد و به‌اندازه کافی پاکسازی شده و لایه خوردگی از روی سطح آن‌ها زدوده شده باشد، مطالعه ترکیب شیمیایی سکه‌ها به روش XRF و پیکسی اطلاعات ارزشمندی درباره اقتصاد زمان ضرب سکه‌ها فراهم می‌کند و با توجه به این که قابلیت آنالیز عناصر کمیاب را دارد، می‌تواند برای تمایز بین گروه‌های مشابه از سکه‌ها مناسب باشد (Abdelouahed et al. 2009; Ponting, 2012).

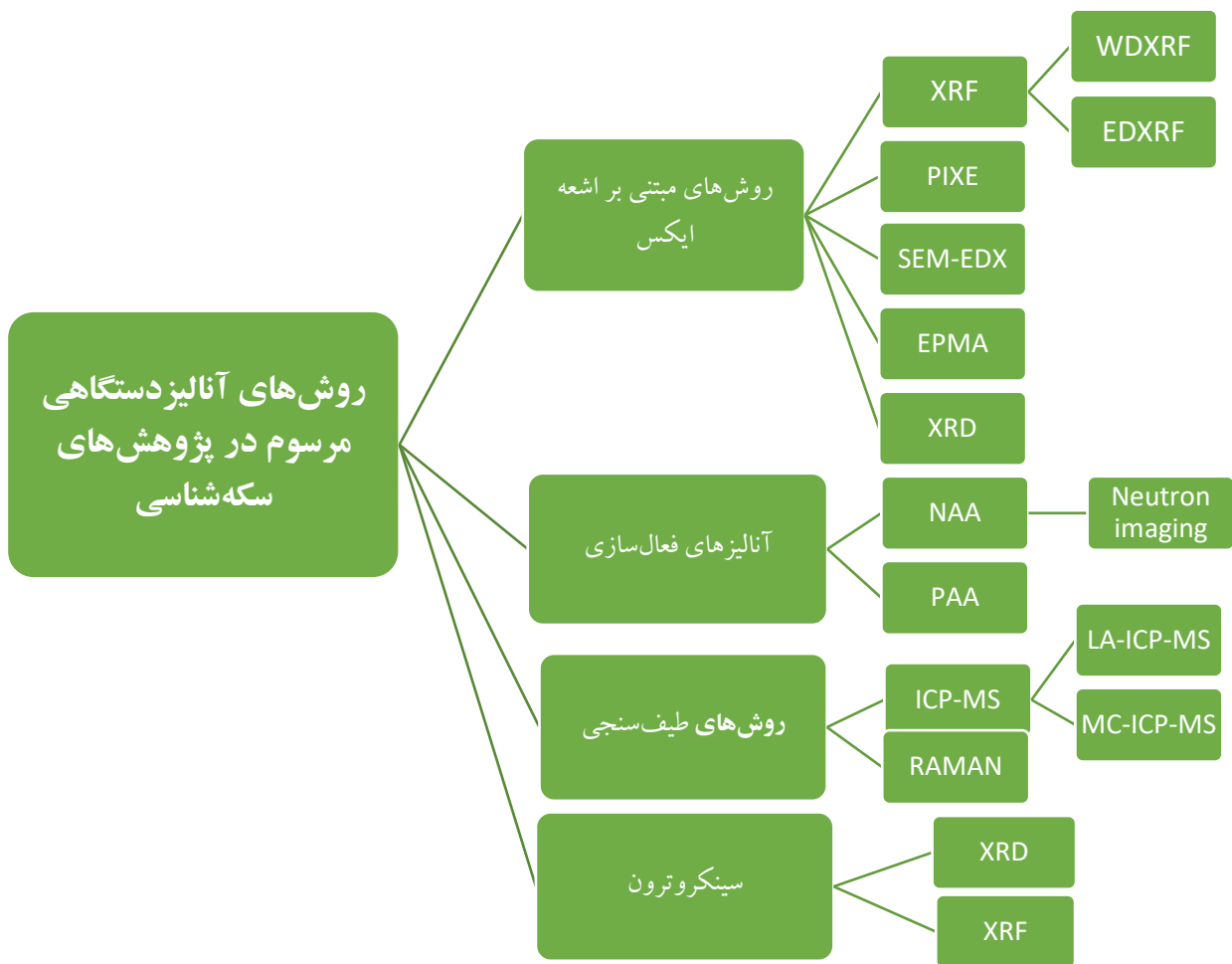
ذکر این نکته نیز حائز اهمیت است که با توجه به حساسیت بالای تکنیک XRF برای عناصر سنگین و نیمه‌کمی بودن آن و حساسیت پیکسی برای عناصر سبک و امکان کمی‌سازی عناصر کمیاب، دو روش طیف‌سنجی میکروپیکسی و میکروفلورسانس اشعه ایکس روش‌های مکمل برای مطالعات سکه‌شناسی هستند، به‌ویژه زمانی که روش‌های تهاجمی مانند برش و نمونه‌برداری از سکه‌ها امکان‌پذیر نباشد (Lekki et al, 2017).

دو روش میکروآنالیز پروب الکترون (EPMA) و میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) گرچه اجزای مشترک زیادی دارند، اما SEM برای تصویرسازی به‌خصوص زمانی که تصاویر با وضوح بالایی مورد نیاز است، کاربرد دارد. در حالی که EPMA در درجه اول برای آنالیز کمی طراحی شده است. به عبارت دیگر، تکنیک میکروآنالیز پروب الکترون روشی برای کمی‌سازی ترکیب شیمیایی مواد جامد و تصویرسازی توزیع عناصر یا مورفولوژی سطح در ابعاد میکرومتر یا نانومتر است (Fricker & Günther, 2016) اما SEM-EDX تکنیکی مناسب و قدرتمند برای آنالیز سریع ترکیب عناصر در ابعاد زیرمیکرومتر سطح مورد بررسی می‌باشد که امکان آنالیز کمی و کیفی ترکیب سطح نمونه و همچنین ایجاد نقشه اشعه ایکس توزیع عنصری در بخش آنالیزشده را فراهم می‌سازد (Mezzasalma et al, 2009). بنابراین، می‌توان این دو روش را نیز در مطالعات سکه‌شناسی مکمل هم دانست؛ EPMA به دلیل دقت بالاتر قادر به ارائه تحلیل‌های عنصری کمی است، در حالی که SEM بیش‌تر برای تصویربرداری دقیق، شناسایی ریزساختارها و بررسی تکنیک‌های متالورژیکی و فرآیندهای ساخت سکه مانند ضرب یا ریخته‌گری به کار می‌رود (Charalambous, 2015; Zhao et al, 2014).

در مقابل روش‌های آنالیز سطحی، روش آنالیز فعال سازی نوترونی قرار دارد که مناسب‌ترین روش برای دستیابی به ترکیب بالک نمونه می‌باشد (Beck et al, 2004). اما این روش نسبت به دیگر روش‌ها گران‌تر و به دلیل ایجاد ایزوتوپ‌های رادیواکتیو، زمان‌برتر است (Glascok, 2010) و عناصری مانند سرب و بیسموت یا بسیار ضعیف فعال می‌شوند یا تابش ساطع نمی‌کنند، از این

روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی سایش لیزری (LA-ICP-MS) روشی ریزمخرب است که بر روی سطح سکه حفره‌های کوچکی ایجاد می‌کند که با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نیستند. این روش امروزه تکنیکی برگزیده برای آنالیز عناصر کمیاب نمونه‌های جامد می‌باشد و به دلیل نتایج دقیق و قابل اعتمادی که به همراه داشته، مناسب‌ترین رویکرد برای آنالیز سکه‌های نقره باستانی در نظر گرفته شده است (Sara & Gratuze, 2016). این روش می‌تواند به تعیین اصالت، محل ضربخانه و به دنبال آن درک مسیرهای تجاری و تبادلات فرهنگی کمک کند. روش دیگر، طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی مولتی‌کالکتور (MC-ICP-MS) می‌باشد که بهترین روش برای تعیین ایزوتوپ عناصر و در پی آن بهترین روش برای تعیین منشأ سنگ معدن فلز می‌باشد (باقرزاده کثیری، ۱۳۹۵).

رو، توسط NAA تعیین نمی‌شوند (Schubiger et al, 1977). همچنین این روش برای هر عنصر مورد آنالیز از کل شی یک میانگین فراهم می‌کند و برای سکه‌هایی که با یک لایه‌ای ضخیم از خوردگی پوشیده شده‌اند، ممکن است مقدار نقره را کمی بیش از حد نشان دهد (Sarah et al, 2007)، چنین اندازه‌گیری‌ای ممکن است تعیین دقیق ترکیب کل یک سکه معاصر باشد، اما تعیین دقیق آلیاژ اصلی که سکه از آن ساخته شده است، نیست (Ponting, 2012). با این حال، در صورتی که سکه دچار خوردگی یا تغییرات سطحی نباشد، روش فعال‌سازی نوترونی می‌تواند اطلاعات دقیقی در ارتباط با ترکیب شیمیایی عناصر موجود در نمونه‌ها ارائه دهد و همچنین در تعیین منشأ سنگ معدن فلز استفاده شده در ساخت سکه کمک کند. تصویربرداری نوترونی نیز می‌تواند بدون این که به سطح یا ساختار سکه آسیبی برساند، تصاویر دقیقی از ساختار داخلی آن‌ها ایجاد کند و در درک شیوه ساخت، اصالت، جعلی بودن یا نبودن سکه به ما کمک کند (Kardjilov et al, 2011).



نمودار ۱. روش‌های آنالیز دستگاهی مرسوم در پژوهش‌های سکه‌شناسی

Chart 1. Common Instrumental Analytical Methods in Numismatic Research

## ۵. نتیجه گیری

بررسی ترکیب شیمیایی سکه‌ها به‌عنوان یکی از مهم‌ترین یافته‌های باستان‌شناسی می‌تواند اطلاعاتی دربارهٔ عیار، جعل یا اصالت سکه، وضعیت اقتصادی و سیاسی، تکنیک‌های متالورژی، محل ضرب و منشأ سنگ معدن فلز سکه که نشان‌دهنده‌ی ارتباط مناطق مختلف و مسیرهای تجاری است در اختیار باستان‌شناسان و پژوهشگران قرار دهد. همچنین با توجه به اینکه ضخامت و مورفولوژی لایه‌های خوردگی به ترکیب شیمیایی و ریزساختار آلیاژ، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محیطی که سکه در آن دفن بوده بستگی دارد، بررسی محصولات خوردگی اطلاعات مهمی درباره‌ی مکانیسم‌های تخریبی که رخ داده یا هنوز در حال وقوع هستند، گسترش آنها و روش‌های حفاظت و بازسازی که می‌تواند در تثبیت سطح فلز موثر باشد، به دست می‌دهد. این پژوهش همچنین برای اهداف شناسایی اشیای جعلی با پاتین مصنوعی نیز اهمیت دارد. انتخاب روش آنالیز مناسب برای بررسی هر یک از این موارد با توجه به مزایا و محدودیت‌های هر کدام، از اهمیت زیادی برخوردار است. در واقع انتخاب روش مناسب، به هدف پژوهش، دقت موردنیاز، میزان تخریبی بودن روش و دسترسی به تجهیزات آزمایشگاهی بستگی دارد.

روش‌های XRF، PIXE و SEM-EDX روش‌های آنالیز سطحی و غیرتخریبی هستند و تنها زمانی که سطح سکه عاری از هرگونه خوردگی و یا لایهٔ غنی‌شده باشد، می‌تواند اطلاعاتی دربارهٔ اقتصاد زمان ضرب سکه‌ها، تعیین ضرابخانه و تکنیک‌های متالورژی و فرآیند ساخت سکه مانند ضرب یا ریخته‌گری فراهم کنند. روش فعال‌سازی نوترونی، در صورتی که سطح سکه دچار خوردگی و یا لایهٔ غنی‌شده نباشد، می‌تواند به‌طور دقیق برای تعیین ترکیب شیمیایی عناصر، بررسی ایزوتوپ عناصر در نمونه‌ها و تعیین منشأ سنگ معدن فلز سکه به‌کار رود. دیگر روش مبتنی بر فعال‌سازی نوترونی، تصویربرداری نوترونی است که می‌تواند بدون آسیب‌رساندن به نمونه، تصویر دقیقی از ساختار درونی و همگن بودن یا نبودن آن فراهم سازد. این تصاویر برای درک شیوهٔ ساخت و جعل و اصالت سکه مؤثر هستند. با بررسی لایه‌های خوردگی در سکه‌های باستانی با دو روش XRD و رامان می‌توان سکه‌های جعلی را که

دارای پاتین ساختگی می‌باشند، شناسایی کرد. یکی از دقیق‌ترین روش‌هایی که امروزه برای بررسی ترکیب شیمیایی سکه‌های باستانی به‌خصوص سکه‌های نقره استفاده می‌شود، روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شده القایی سایش لیزری یا LA-ICP-MS می‌باشد که می‌تواند از سطح تا عمق سکه‌ها را با دقت بالایی آنالیز کند. در نتیجه، اگر ترکیب شیمیایی سطح سکه با هستهٔ آن متفاوت باشد، به‌راحتی قابل‌شناسایی است و از این روش می‌توان برای تعیین دقیق عناصر، تعیین اصالت و شیوهٔ ساخت سکه استفاده کرد. روش طیف‌سنجی جرمی پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی مولتی‌کالکتور (MC-ICP-MS) بهترین روش برای تعیین منشأ سنگ معدن فلز می‌باشد. باید در نظر داشت، دو روش LA-ICP-MS و MC-ICP-MS اگرچه دقت بالایی در تعیین عناصر کیمیا و نسبت‌های ایزوتوپی دارند، اما دسترسی به آن‌ها محدودتر است و انجام این نوع آنالیزها معمولاً نیازمند همکاری‌های بین‌المللی یا ارسال نمونه به آزمایشگاه‌های خارج از کشور است. در مجموع، با توجه به امکانات موجود، ترکیب چند روش مکمل مانند XRF، SEM-EDX، XRD، NAA و تصویربرداری نوترونی می‌تواند اطلاعات جامعی دربارهٔ سکه‌های باستانی ارائه دهند. همچنین، گسترش دسترسی به روش‌های پیشرفته‌تر می‌تواند امکان انجام تحلیل‌های دقیق‌تر را فراهم کند و به درک بهتر از منشأ و فناوری ساخت سکه‌ها کمک کند.

**مشارکت نویسندگان:** این مقاله بر پایهٔ پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد نویسندهٔ اول با عنوان *اهمیت اصالت سکه و روش آنالیز بهینه در پژوهش‌های سکه‌شناسی*، تدوین شده است. آقای دکتر م. د. به‌عنوان استاد راهنما و آقای دکتر م. ا. به‌عنوان استاد مشاور، در هدایت علمی پژوهش و ارائهٔ مشورت‌های تخصصی نقش داشته‌اند.

**تامین مالی:** این پژوهش بدون هیچ‌گونه حمایت مالی از سوی نهاد یا سازمانی انجام شده است.

**تضاد منافع:** نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی در ارتباط با این مقاله وجود ندارد.

**دسترسی به داده‌ها و مواد:** داده‌های این پژوهش برگرفته از مطالعات پیشین و منابع کتابخانه‌ای هستند و تمامی آن‌ها در فهرست منابع ذکر شده‌اند.

## References

- Abdelouahed, H. B., Gharbi, F., Roumié, M., Baccouche, S., Romdhane, K. B., Nsouli, B., & Trabelsi, A. (2009). PIXE analysis of medieval silver coins. *Materials Characterization*, 61(1), 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.10.008>.
- Abdollahi M, Asgharizadeh S, Razani M. (2020). A Review of the Applications of Synchrotron Radiation in Archaeological Sciences. *JRA*. 6(1), 155-174. doi:10.29252/jra.6.1.155. <http://jra-tabriziau.ir/article-1-211-fa.html>. [In Persian]

- Abdullah, Avin & Mohammed, Azad. (2019). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. Conference: *Proceedings of International Conference on HYDRAULICS, PNEUMATICS, SEALING ELEMENTS, TOOLS, PRECISION MECHANICS, SPECIFIC ELECTRONIC EQUIPMENT & MECHATRONICS*. Romania.
- Abduriyim, A., & Kitawaki, H. (2006). Applications of Laser Ablation—Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to Gemology. *Gems & Gemology*, 42(2), 98–118.

- <https://doi.org/10.5741/gems.42.2.98>.
- Alinezhad, Z. (2021). A Plated Seleucid-type Coin in National Museum of Iran. *Journal of Iran National Museum*, 2(1), 169-176. doi: 10.22034/jinm.2021.253020.
- Beck, L., Bosonnet, S., Réveillon, S., Eliot, D., & Pilon, F. (2004). Silver surface enrichment of silver-copper alloys: a limitation for the analysis of ancient silver coins by surface techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.06.044>.
- Bower, Nathan W, Hendin, David B, Burt, Stephen E. (2017). An XRD, XRF and Metallographic Study of Ancient Minting Methods. *American Chemical Society Division of Analytical Chemistry, Pittcon, Chicago*. Academia.
- Britannica, T. Editors of Encyclopaedia (2018, February 7). *synchrotron*. *Encyclopedia Britannica*. From: <https://www.britannica.com/technology/synchrotron>.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Filippo, E., Manno, D., Sarcinelli, G., Siciliano, A., Vitale, R., & Serra, A. (2014). Nondestructive Analysis of Silver Coins Minted in Taras (South Italy) between the V and the III Centuries BC. *Journal of Archaeology*, 2014, 1-12. <https://doi.org/10.1155/2014/171243>
- Calliari, I., Breda, M., & Canovaro, C. (2015). Metallurgy and Ancient Coins: A Multidisciplinary research. *Applied Mechanics and Materials*, 792, 645-649. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.792.645>.
- Carlomagno, I., Zeller, P., Amati, M., Aquilanti, G., Prenesti, E., Marussi, G., Crosera, M., & Adami, G. (2022). Combining synchrotron radiation techniques for the analysis of gold coins from the Roman Empire. *Scientific Reports*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-19682-8>
- Charalambous, Andreas. (2015). Analytical methods for the determination of the chemical composition of ancient coins. in the website: *Kyprios Character. History, Archaeology & Numismatics of Ancient Cyprus*. [kyprioscharacter.cie.gr/en/t/AQ](http://kyprioscharacter.cie.gr/en/t/AQ).
- Chiti, M., Esposito, A., Gorghinian, A., Ferretti, M., & Catalli, F. (2021). Micro X-ray fluorescence analysis of Roman Imperial coins from Nero. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 37, 102940. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.102940>.
- Cruz, J., Corregidor, V., & Alves, L. (2017). Simultaneous use and self-consistent analyses of  $\mu$ -PIXE and  $\mu$ -EBS for the characterization of corrosion layers grown on ancient coins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 406, 324-328. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.010>.
- David, Agaian. (2020). *Application of pixe for the elemental analysis of coins*. (Master's thesis. University of Helsinki). Finland.
- De Caro, T., Angelini, E., & Sebar, L. E. (2021). Application of  $\mu$ -Raman spectroscopy to the study of the corrosion products of archaeological coins. *ACTA IMEKO*, 10(1), 234. [https://doi.org/10.21014/acta\\_imeko.v10i1.893](https://doi.org/10.21014/acta_imeko.v10i1.893).
- Emami, M., Dardeniz, G., Vallcorba, O., Pourzargan, 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*, 54(6), 642-656. <https://doi.org/10.1002/sia.7076>.
- Emami, M., Rozatian, A. S. H., Vallcorba, O., Anghelone, M., Dehkordi, M. H., Pritzel, C., & Trettin, R. (2020). Synchrotron micro-XRD study, the way toward a deeper characterizing the early prehistoric Iranian glass cylinders from Late Bronze Age (1280 BC). *The European Physical Journal Plus*, 135(6). <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-020-00486-6>.
- Fawcett, T. G., Blanton, J. R., Blanton, T. N., Arias, L., & Suscavage, T. (2018). Non-destructive evaluation of Roman coin patinas from the 3rd and 4th century. *Powder Diffraction*, 33(2), 88-97. <https://doi.org/10.1017/s0885715618000180>.
- Fricker, M. B., & Günther, D. (2016). Instrumentation, Fundamentals, and application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In *Natural science in archaeology* (pp. 1-19). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49894-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49894-1_1).
- Glascock, M. D. (2010). Comparison and contrast between XRF and NAA: used for characterization of obsidian sources in Central Mexico. In *Springer eBooks* (pp. 161-192). [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6886-9_8).
- Glascock, Michael D. (2003). An Overview of Neutron Activation Analysis. *Archaeometry Laboratory at the University of Missouri*. Available

- ble on ResearchGate: [https://www.researchgate.net/publication/228643668\\_An\\_overview\\_of\\_neutron\\_activation\\_analysis](https://www.researchgate.net/publication/228643668_An_overview_of_neutron_activation_analysis)
- Guerra, M. (1995). Elemental analysis of coins and glasses. *Applied Radiation and Isotopes*, 46(6-7), 583-588. [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00095-x](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00095-x).
- Kannan, M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and Application. *A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology* (81-92). Publisher: Daya Publishing House® A Division of Astral International Pvt. Ltd. New Delhi.
- Kardjilov, N., Manke, I., Hilger, A., Strobl, M., & Banhart, J. (2011b). Neutron imaging in materials science. *Materials Today*, 14(6), 248-256. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(11\)70139-0](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(11)70139-0).
- Kemmers, F., & Myrberg, N. (2011). Rethinking numismatics. The archaeology of coins. *Archaeological Dialogues*, 18(1), 87-108. <https://doi.org/10.1017/s1380203811000146>.
- Keturakis, C. J., Notis, B., Blenheim, A., Miller, A. C., Pafchek, R., Notis, M. R., & Wachs, I. E. (2016). Analysis of corrosion layers in ancient Roman silver coins with high resolution surface spectroscopic techniques. *Applied Surface Science*, 376, 241-251. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.009>.
- Khalid, Asma & Anwar, Sabieh & Siddiqi, Saadat Anwar. (2011). Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for studying coinage from the Indo-Pak subcontinent, 1-12.
- Lekki, J., Matosz, M., Paluszkiewicz, C., Pięta, E., Pieprzycza, T., Szklarz, Z., & Del Hoyo Meléndez, J. M. (2017). Comparison of PIXE and XRF in the analysis of silver denarii of the early Piast. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 314(3), 2309-2316. <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5556-8>.
- Liovet, Xavier. (2012). Electron probe microanalysis: principles and applications. *Handbook of instrumental techniques from CCI TUB. Barcelona*. 1-10. Spain. URL: <https://hdl.handle.net/2445/32146>
- Malekzadeh Bayani, M. (2015). The history of coinage: From the earliest times to the Sasanian period (Vols. 1-2). University of Tehran Press. [In Persian]
- Marussi, G., Crosera, M., Prenesti, E., Cristofori, D., Callegher, B., & Adami, G. (2022). A Multi-Analytical approach on Silver-Copper coins of the Roman Empire to elucidate the economy of the 3rd century A.D. *Molecules*, 27(20), 6903. <https://doi.org/10.3390/molecules27206903>.
- Meyers, P. (1969). Non-destructive Activation Analysis of Ancient Coins using Charged Particles and Fast Neutrons. *Archaeometry*, 11(1), 67-83. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1969.tb00630.x>.
- Mezzasalma, A. & Mondio, G. & Serafino, T. & Fulvio, G. & Romeo, M. & Salici, Angelo. (2009). Ancient Coins and their Modern Fakes: An Attempt of Physico-Chemical Unmasking. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 9, 15-28. Available on: <https://www.maajournal.com/index.php/maa/article/view/303/246>.
- Mihalić, I. B., Fazinić, S., Barac, M., Karydas, A. G., Migliori, A., Doračić, D., Desnica, V., Mudronja, D., & Krstić, D. (2021). Multivariate analysis of PIXE + XRF and PIXE spectral images. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(3), 654-667. <https://doi.org/10.1039/d0ja00529k>.
- Mozgai, V., Bajnóczy, B., May, Z., & Mráv, Z. (2021). Non-destructive handheld XRF study of archaeological composite silver objects—the case study of the late Roman Seuso Treasure. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13(5). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01321-4>.
- Navas, M. J., Asuero, A. G., & Jiménez, A. M. (2016). A review of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) as an analytical tool in numismatic studies. *Applied Spectroscopy*, 70(1), 207-221. <https://doi.org/10.1177/0003702815616594>.
- Paterson, D., & Howard, D. (2019). Synchrotron radiation in art and Archaeology. *Synchrotron Radiation News*, 32(6), 2. <https://doi.org/10.1080/08940886.2019.1680206>.
- Pollard, A. M., Batt, C. M., Stern, B., & Young, S. M. M. (2007). *Analytical chemistry in archaeology* (M. Bagherzadeh- Kasiri, Trans.). Cambridge University Press. (2016). [In Persian]
- Ponting, M., Evans, J. A., & Pashley, V. (2003). Fingerprinting of roman mints using laser-ablation mc-icp-ms lead isotope analysis\*. *Archaeometry*, 45(4), 591-597. <https://doi.org/10.1046/j.1475-4754.2003.00130.x>.
- Ponting, M. (2004). The scanning electron microscope and the archaeologist. *Physics Education*, 39(2), 166-170. <https://doi.org/10.1088/0031-9120/39/2/004>.
- Ponting, M. J. (2012). The Substance of Coinage: The role of Scientific

- Analysis in Ancient Numismatics. In *Oxford University Press eBooks*.  
<https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780195305746.013.0002>
- Quartieri, S. (2014). Synchrotron radiation in Art, Archaeology and cultural heritage. In *Springer eBooks* (pp. 677–695).  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-55315-8\\_26](https://doi.org/10.1007/978-3-642-55315-8_26).
- Quinn, P. S., & Benzonelli, A. (2018). XRD and Materials Analysis. *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*, 1–5.  
<https://doi.org/10.1002/9781119188230.saseas0619>.
- Salem, Y., & Mohamed, E. H. (2019). The role of archeometallurgical characterization of ancient coins in forgery detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms*, 461, 247–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2019.10.017>.
- Sarah, G., & Gratuze, B. (2016). LA-ICP-MS analysis of Ancient silver coins using concentration profiles. In *Natural science in archaeology* (pp. 73–87). [https://doi.org/10.1007/978-3-662-49894-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49894-1_5).
- Sarah, Guillaume & Gratuze, Bernard & Bompaire, Marc & Barrandon, Jean-Noel. (2007). A new approach for the investigation of ancient silver coins: depth profile analysis by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA- ICP-MS). *2<sup>ND</sup> International conference- Archaeometallurgy in Europe*. Italy. Available on ResearchGate: [https://www.researchgate.net/publication/50820982\\_A\\_new\\_approach\\_for\\_the\\_investigation\\_of\\_ancient\\_silver\\_coins\\_depth\\_profile\\_analysis\\_by\\_laser\\_ablation\\_inductively\\_coupled\\_plasma\\_mass\\_spectrometry\\_LA-ICP-MS](https://www.researchgate.net/publication/50820982_A_new_approach_for_the_investigation_of_ancient_silver_coins_depth_profile_analysis_by_laser_ablation_inductively_coupled_plasma_mass_spectrometry_LA-ICP-MS).
- Schubiger, P. A., Müller, O., & Gentner, W. (1977). Neutron activation analysis on ancient Greek silver coins and related materials. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 39(1-2), 99-112. <https://doi.org/10.1007/bf02517216>.
- Segebade, C., & Berger, A. (2008). Photon activation analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.  
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6211.pub2>.
- Smith, Ewen; Dent, Geoffrey. (2004). *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach* (Smith/Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach) Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering. *Publisher: John Wiley and Sons*, 113–133. doi:10.1002/0470011831.ch5.
- Stanojev Pereira, Marco & Marques, J.G. & Santos, J.P. & Burbidge, Christopher & Prudêncio, M. & Dias, M. (2013). Neutron imaging techniques applied to studies in the archaeological and cultural heritage fields. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 13. Accepted- In Press. Available on ResearchGate:[https://www.researchgate.net/publication/258846423\\_Neutron\\_imaging\\_techniques\\_applied\\_to\\_studies\\_in\\_the\\_archaeological\\_and\\_cultural\\_heritage\\_fields](https://www.researchgate.net/publication/258846423_Neutron_imaging_techniques_applied_to_studies_in_the_archaeological_and_cultural_heritage_fields).
- Synchrotron SOLEIL. (2016). About us. Retrieved November 2022, from <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/about-us#Quest-ce-que-soleil>.
- Taheri, N., & Eslami Kalantari, M. (2014). Neutron activation analysis. *Electronic Conference on New Research in Science and Technology*, Kerman, Iran, 1-5. [In Persian]
- Tripathy, B., Rautray, T. R., Rautray, A., & Vijayan, V. (2009). Elemental analysis of silver coins by PIXE technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(3), 454–458. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.12.031>.
- Zhao, D., Zhang, Y., & Essene, E. J. (2014). Electron probe microanalysis and microscopy: Principles and applications in characterization of mineral inclusions in chromite from diamond deposit. *Ore Geology Reviews*, 65, 733–748.  
<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.09.020>.

Rezaimalek, S., Dehpahlavan, M., & Emami, M.H. (2025). Study and Comparison of Analytical Techniques in Numismatics Research, *Journal of research on Archaeometry*, 11(2), 11211, DOI: 10.61882/jra.2025.11.211