

کاربرد دستگاه XRF پرتابل در مطالعات باستان‌سنجی مواد فرهنگی تاریخی

معین اسلامی*

دانشجوی دکتری دانشکده علوم باستان‌شناسی دانشگاه گوته فرانکفورت، آلمان

چکیده

مطالعه مواد فرهنگی تاریخی حاصل از کاوش‌های باستان‌شناسی یکی از مهم‌ترین اهداف مطالعات باستان‌سنجی در مسیر دستیابی به پاسخ بسیاری از سؤالات باستان‌شناسی است. در این راستا مطالعات عنصری مواد و آثار تاریخی عامل مهمی در تحقق این مهم است. به‌طور سنتی همواره روش‌های آنالیزی متنوعی برای نیل به این هدف مورد استفاده قرار گرفته است. از آن جمله می‌توان به انواع روش‌های فلورسینس اشعه ایکس (XRF)، طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) و یا روش فعال‌سازی نوترونی (INAA) اشاره کرد. یکی از روش‌هایی که در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته و به‌طور مداوم در حال گسترش و بهبود است، استفاده از دستگاه پرتابل فلورسینس اشعه ایکس است. غیر تخریبی بودن این روش در کنار دقت مناسب و همچنین امکان کاربرد میدانی آن باعث شده است تا این روش به‌طور روزافزون، محبوبیت بیشتری کسب نماید. به‌خصوص از این روش به‌طور روزافزون در طبقه‌بندی و منشأیابی آثار سفالی و سنگی استفاده شده است. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد این دستگاه، به نظر می‌رسد استفاده از آن گسترش بیشتری خواهد یافت. از این رو این نوشتار تلاش دارد تا تصویر دقیقی از توانایی‌ها و محدودیت‌های این روش در اختیار محققان و دانشجویان قرار داده تا بتوانند با آگاهی بیشتری از این تکنیک در پاسخ به سؤالات خود از آن استفاده نمایند. در اینجا ابتدا توضیح کاملی از ماهیت دستگاه و اصول و مفاهیم اصلی فلورسینس اشعه ایکس ارائه شده سپس انواع کاربردها و تجربیات به‌دست‌آمده توسط این دستگاه مرور شده و در نهایت کیفیت داده‌ها و نحوه تجزیه و تحلیل اطلاعات و روش‌های استفاده از این اطلاعات آورده شده است.

کلمات کلیدی: فلورسینس اشعه ایکس، دستگاه پرتابل، میراث فرهنگی، منشأیابی، طبقه‌بندی

۱- مقدمه

از حدود دهه ۶۰ و ۷۰ میلادی با اهمیت یافتن بحث مطالعه علمی مواد باستان‌شناسی، روش‌های آنالیزی متنوع و متعددی برای بررسی ترکیب شیمیایی آثار مورد استفاده قرار گرفته است. به‌خصوص آنالیزهای عنصری همواره از نقش قابل توجهی در زمینه شناخت، مطالعه و طبقه‌بندی آثار فرهنگی و تاریخی در مطالعات باستان‌شناسی، باستان‌سنجی، زمین‌باستان‌شناسی و حفاظت و مرمت آثار تاریخی برخوردار بوده‌اند. از زمان اولین کاربرد فلورسینس اشعه ایکس در دهه ۶۰ میلادی تاکنون همواره این روش از پرکاربردترین و معمول‌ترین روش‌های آنالیز کمی و کیفی مواد معدنی به کار رفته در ساختار آثار تاریخی بوده است (Speakman *et al.*, 2011: 3483).

در سال‌های اخیر با روی کار آمدن دستگاه‌های قابل حمل فلورسینس اشعه ایکس، این روش آنالیزی به‌خوبی جای خود را در پژوهش‌های باستان‌شناسی و میراث فرهنگی باز کرده است. به‌خصوص در یک دهه اخیر با بهبود کیفیت و دقت در سخت‌افزار و نرم‌افزار در این دستگاه‌ها، استفاده روزافزون از این تکنیک در پژوهش‌های میراث فرهنگی در دنیا مشاهده می‌شود. غیر تخریبی بودن مهم‌ترین و شاخص‌ترین ویژگی این روش است. همچنین به دلیل قابل حمل بودن امکان انجام سریع آزمایشات میدانی به‌خوبی فراهم است. این خصیصه به‌خصوص بسیار مورد پسند و نیاز موزه‌های با آثار دارای محدودیت نمونه‌برداری است. علاوه بر این به دلیل عدم نیاز به آماده‌سازی‌های اولیه، استفاده از این روش به‌مراتب باصرفه‌تر از دیگر روش‌های آنالیزی است. به‌خصوص هنگامی که تعداد بسیار زیادی نمونه با بودجه اندک باید مورد آزمایش قرار بگیرند. کاربرد این روش به نسبت ساده بوده و نتایج با سرعت بیشتری در اختیار گروه تحقیق قرار می‌گیرند. این سرعت عمل در ارائه نتایج باعث تصمیم‌گیری سریع و مناسب در انتخاب روش‌مند دیگر نمونه‌ها شده و به‌نوعی باعث تأثیرپذیری بهتر سؤال تحقیق با استراتژی نمونه‌برداری بر یکدیگر می‌شود (Potts & West, 2008: 11). چنان‌که به‌درستی از آن با عنوان «تأثیرپذیری آزمایش و

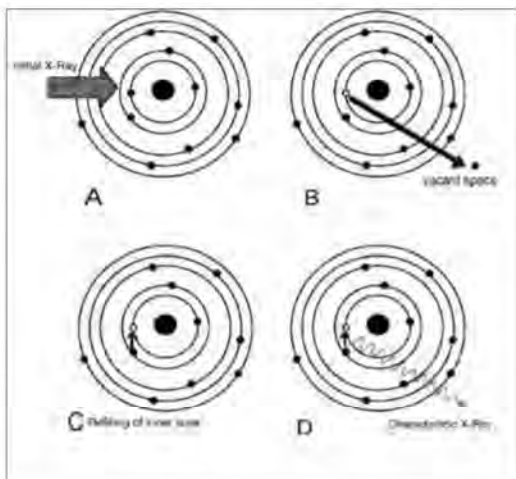
نمونه‌برداری» یاد کرده است. این دستگاه بسته به نوع و مدل قادر است طیف وسیعی از عناصر عمده، جزئی و کمیاب را شناسایی کرده و نتایج کمی و کیفی قابل قبولی به شرط آگاهی کاربر از محدودیت‌های دستگاه به دست دهد.

در مجموع به دلیل ویژگی‌های ذکرشده در ۵ سال اخیر طیف متنوعی از انواع مواد و متریال با اهداف گوناگون حفاظتی، باستان‌شناسی و تاریخ هنری مورد آزمایش و تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند. به‌خصوص در مطالعات موزه‌ای که امکان جدا کردن نمونه و انتقال آن به آزمایشگاه به دلایل حفاظتی و داخلی موزه^۲ مقدور نیست و یا در مورد تابلوهای نقاشی که اساساً امکانی برای نمونه‌برداری ندارند، این تکنیک جایگاه ویژه‌ای یافته است. در این نوشتار ابتدا به ماهیت فلورسینس اشعه ایکس پرداخته شده سپس با توضیح دستگاه و کاربرد آن در باستان‌سنجی به مزایا و معایب آن پرداخته شده و در نهایت به‌طور تخصصی کاربرد آن در مطالعات سفال بحث می‌شود. لازم به یادآوری است که این روش نیز مانند سایر روش‌های آزمایشگاهی دارای محدودیت‌هایی است که حصول نتایج قابل اعتماد از این روش با استفاده آگاهانه از آن مقدور می‌شود.

۲- فلورسینس اشعه ایکس (XRF)

گرچه اشعه ایکس و ویژگی‌های آن در ابتدای قرن ۲۰ توسط دانشمند آلمانی «ویلهلم رونتگن»^۳ کشف شده بود اما استفاده تجاری از آن در دستگاه‌های آنالیز عنصری تا حدود دهه ۵۰ میلادی میسر نشده بود. با این وجود پیشینه طیف‌سنجی اشعه ایکس به حدود سال ۱۹۰۹ میلادی برمی‌گردد. در آن زمان چارلز جی بارکلا^۴ متوجه وجود رابطه بین پرتو ایکس ثانویه ساطع شده از نمونه و وزن اتمی آن عنصر گردید (Shackley, 2010: 7). در ادامه هنری جی موزلی در سال ۱۹۱۳ طیف‌سنجی اشعه ایکس را بر پایه فرکانس (انرژی) و عدد اتمی و نه وزن اتمی تفسیر و توضیح داد. به‌طور کلی اساس کار در فلورسینس اشعه ایکس از اختلاف انرژی ترازهای الکترونی ناشی می‌گردد.

الکترون‌ها که به‌صورت ابر الکترونی در لایه‌های



شکل ۱: طرح شماتیک پروسه فلورسینس اشعه ایکس را نشان می‌دهد (vandenabe & Edwards, 2012:64)

این مسئله به این دلیل است که انرژی پرتو شاخص در این عناصر به قدری کم است که عملاً فرصت رسیدن به آشکارساز را پیدا نمی‌کنند. در واقع هوای موجود در اطراف نمونه مورد بررسی به خصوص در آنالیزهای غیر تخریبی موجب می‌شود تا آرگون که بخش مهمی از هوای محیط را تشکیل می‌دهد و مرز جذب کمتری از بسیاری از عناصر سبک مانند کلسیم، پتاسیم و سدیم دارد، مانع رسیدن طیف بسیاری از عناصر سبک موجود در نمونه‌ها به آشکارساز دستگاه می‌شود و در نتیجه امکان ثبت طیف وجود ندارد. از این رو معمولاً در انواع مدل‌ها، تجهیزات کمکی خلأ ساز و یا محیط هلیوم وجود داشته که با قرارگیری بین نمونه و آشکارساز امکان ثبت دقیق‌تر و بهتر عناصر سبک را فراهم می‌آورد (Shackley, 2011: 30).

جدول ۱ انرژی شاخص برای تعدادی از عناصر با عدد اتمی مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است، با افزایش عدد اتمی، انرژی شاخص تراز لایه‌های K و L افزایش می‌یابد. تراز انرژی در لایه K بسیار بالاتر از لایه L است و برای شناسایی عناصر تا حدود عدد اتمی ۳۰ مورد محاسبه قرار می‌گیرد. این بدان علت است که عملاً انرژی‌های کمتر از ۲ الکترون ولت فرصت رسیدن به آشکارساز را نیافته و در نتیجه طیفی از آن‌ها ثبت نمی‌گردد. به همین دلیل عناصری مانند سدیم و منیزیم نیز که انرژی Ka پایینی دارند به سختی و تنها

متوالی به دور هسته قرار گرفته‌اند، دارای انرژی‌های متفاوتی می‌باشند. در واقع انرژی هر لایه الکترونی نسبت عکس با فاصله آن از هسته دارد. به طوریکه داخلی‌ترین لایه، K اتصال شدیدی با هسته داشته و انرژی بالاتری نسبت به لایه‌های خارجی‌تر (L, M, N, O, P) دارد زمانی که پرتو ایکس با انرژی بالا به ماده مورد بررسی تابیده می‌شود، در صورتی که پرتو ایکس انرژی بالاتری نسبت به پرتو ثانویه ایجاد شونده در عنصر مورد نظر داشته باشد، الکترون‌ها برانگیخته شده و با خروج الکترون از لایه داخلی فضای خالی به وجود می‌آید.

در مرحله بعد اتم ناپایدار شده و فضای خالی به سرعت توسط الکترون‌های لایه‌های بالاتر پر می‌شود. این انتقال الکترون از لایه‌ای با تراز انرژی پایین‌تر به لایه‌ای با تراز انرژی بالاتر منجر به آزادسازی پرتو ثانویه‌ای می‌شود که میزان آن برای هر عنصر مقداری مشخص است. از آنجاکه این پرتو برای هر عنصر همواره می‌شود (Stuart, 2007: 234).

همان‌طور که در طرح شماتیک ۱ دیده می‌شود، الکترون جدا شده از لایه K توسط الکترون‌های لایه‌های دیگر پر می‌شود. الکترون‌های منتقل شده از یک لایه تراز بالاتر با علامت آلفا (a) و دو لایه بالاتر با علامت بتا (β) مشخص می‌شوند. بر این اساس الکترون جایگزین شده لایه K از لایه L با پرتوهای 1Ka و 2Ka و الکترون جایگزین شده از لایه M با پرتوهای 1βK و 2βK مشخص می‌شود (Vandenabe & Edwards, 2012: 64).

همین قاعده در مورد الکترون‌های خارج شده از لایه L نیز برقرار است. در روش XRF عناصر بر مبنای تشخیص ترازهای انرژی همین دو لایه انجام می‌گیرد. اگرچه از نظر تئوری تمام عناصر به جز دو عنصر ابتدایی جدول تناوبی (H, He) قابل شناسایی با این روش هستند، اما در عین حال شناسایی عناصر سبک با این روش بسیار مشکل است. در واقع شناسایی عناصر با عدد اتمی کمتر از ۱۴ (Si) با این روش راحت نبوده تنها در شرایط خاص و در صورت وجود غلظت مناسب از این عناصر قابل اندازه‌گیری هستند (Schreiner et al, 2004: 4).

جدول ۱: جدول انرژی لایه‌های K و L در تعدادی از عناصر مختلف (Murphy et al., 2010: 130)

Reference: Characteristic X-ray Energies in keV						
Element	Symbol	Atomic number	K-alpha line	K-beta line	L-alpha line	L-beta line
Hydrogen	H	1	0	0	0	0
Carbon	C	6	0.282	0	0	0
Neon	Ne	10	0.851	0.86	0	0
Sodium	Na	11	1.04	1.07	0	0
Magnesium	Mg	12	1.25	1.30	0	0
Silicon	Si	14	1.74	1.83	0	0
Calcium	Ca	20	3.69	4.01	0.34	0
Copper	Cu	29	8.04	8.9	0.93	0.95
Zinc	Zn	30	8.63	9.57	1.01	1.03
Molybdenum	Mo	42	17.48	19.63	2.29	2.4
Tin	Sb	50	25.27	28.5	3.44	3.66
Gadolinium	Gd	64	42.6	49.3	6.06	6.71
Tungsten	W	74	59.31	67.23	8.39	9.67
Bismuth	Bi	83	77.1	87.34	10.84	13.02
Uranium	U	92	98.43	111.29	13.61	17.22

کاربرد و کسب نتایج سریع از این دستگاه، استفاده از آن هر روز گسترش بیشتری یافته و مؤسسات تحقیقاتی بیشتری درصد تهیه این دستگاه هستند. که مدل‌ها مختلفی از این دستگاه وارد بازار شده‌اند. در این میان محصولات دو شرکت بزرگ تولیدکننده دستگاه‌های آنالیز و اندازه‌گیری Niton و Bruker بیش از سایرین مورد توجه قرار گرفته‌اند. هر دو شرکت دستگاه‌های خود را بر اساس نیازهای باستان‌شناسی و هنر منطبق کرده و به‌طور مشخص بعضی از مدل‌ها را صرفاً برای کار در این حیطه معرفی کرده‌اند.

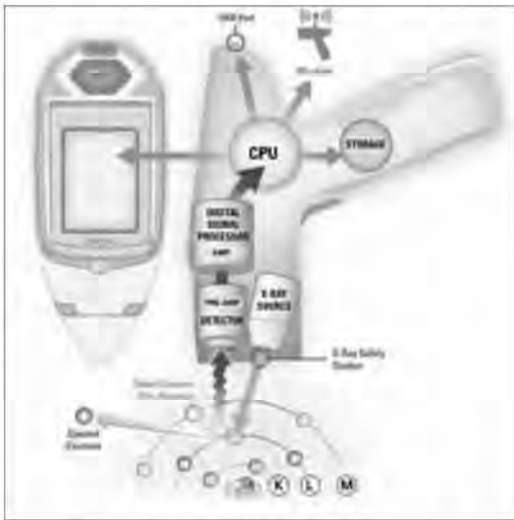
در شرایط خلأ امکان ثبت می‌یابند. درعین حال برای شناسایی عناصر سنگین با استفاده از برانگیختن الکترون‌های لایه K نیاز به پرتو ایکس قدرتمندی است که تولید آن عملاً از خارج از توان دستگاه‌های معمول فلورسینس اشعه ایکس است. به همین دلیل برای شناسایی عناصر سنگین از لایه L استفاده می‌شود. (Murphy et al., 2010: 13)

۳- اجزای دستگاه XRF پرتابل

به دلیل ماهیت غیر تخریبی دستگاه و همچنین راحتی



تصویر ۲: دو مدل از رایج‌ترین دستگاه‌های XRF پرتابل مورد استفاده در باستان‌شناسی را نشان می‌دهد. نمونه سمت چپ محصول شرکت نایتون و سمت راست محصول شرکت بروکر است.



شکل ۳: نمای شماتیک از اجزای درونی دستگاه‌های پرتابل نشان‌دهنده سه بخش اصلی منبع تولید اشعه ایکس، آشکارساز و واحد پردازش و نمایش اطلاعات
(<http://acceleratingscience.com/mining/technology-focus-x-ray-fluorescence-xrf-in-mining/>)

نتایج حاصله از این دستگاه‌ها ارتباط مستقیمی با اجزای درونی آن‌ها دارد. شکل ۳ نمای شماتیکی از اجزای درونی دستگاه XRF پرتابل به‌طور کلی را نشان می‌دهد.

۳-۱- تیوب اشعه ایکس

اصولاً در دستگاه‌های ثابت منبع تولید اشعه ایکس فروپاشی رادیوایزوتوپ‌های عناصر رادیواکتیو است. به دلیل محدودیت‌های موجود در دستگاه‌های پرتابل از روش دیگری برای این موضوع استفاده شده است. در تیوب مینیاتوری پرتو ایکس با انرژی بسیار بالا تولید می‌شود.

زمانی که مسیر یک الکترون یا پرتو پرشتاب به دلایلی سد شود، توقف ناگهانی این ذره منجر به ایجاد پرتو مداومی می‌شود که از آن با عنوان تابش ترمزی^۷ یاد می‌شود. تیوب XRF در این دستگاه از محفظه‌ی خلأ سرامیکی تشکیل شده که الکترون‌ها در آن با سرعت زیاد از قطب منفی کاتد به سمت - آند با بار مثبت پرتاب شده و در اثر برخورد ناگهانی با سطح متوقف شده و جریان پیوسته‌ای از چند الکترون ولت تا چند کیلو الکترون ولت پدید می‌آورد. در اغلب تیوب‌های مدرن از جمله هر دو مدل دستگاه یاد شده آند از جنس فلزی مانند تنگستن

از جمله می‌توان به مدل III-SD Tracer از شرکت بروکر (شکل سمت راست) و همچنین مدل GOLDD+ 900t 3XL از شرکت نایتون (شکل سمت چپ) اشاره نمود. هر یک از این دو دستگاه مزایا و محدودیت‌های خاص خود را دارند. یکی از تفاوت‌های مهم در این دو دستگاه در مورد نحوه کاربرد فیلترهاست. فیلترها یکی از اجزای مهم این دستگاه هستند که امکان جذب و یا حذف طیف خاصی از عناصر را که اهمیت بیشتر یا کمتری دارند به دست می‌دهند. دستگاه بروکر معمولاً با مجموعه‌ای از فیلترها به فروش می‌رسد، انتخاب و نصب فیلترها در آن به‌صورت دستی انجام می‌گیرد.

در نتیجه گاهی نیاز به تعویض تا ۵ فیلتر است. این مسئله اگرچه می‌تواند کنترل بیشتر برای دسترسی به نتیجه دلخواه را در پی داشته باشد اما از طرفی در نمونه‌های مجهول، پروسه آزمایش وقت بیشتری می‌طلبد. گذشته از این که معمولاً باید اطلاعات کلی از آنچه آزمایش می‌شود وجود داشته تا بتوان سری فیلترهای مناسب را انتخاب کرد. این پروسه در دستگاه نایتون کاملاً خودکار بود و سه گروه فیلتر برای عناصر با عدد پایین، میانه و سنگین از قبل روی دستگاه سوار شده‌اند. در این دستگاه کاربر تنها می‌تواند دامنه زمان کاربرد هر فیلتر را تعیین نماید. دلیل البته این است که در این مدل آشکارسازهای بسیار حساس SDD باعث افزایش ۱۰ برابری دقت شمارش سیگنال‌های ورودی به دستگاه است که عملاً نیاز به فیلتر را بسیار کم‌رنگ می‌کند. مطابق آنچه در کاتالوگ هر دو دستگاه آورده شده است هر دو دستگاه قادرند طیفی از عناصر از عدد اتمی ۱۲ تا ۹۲ را شناسایی کنند.^۶

تجربه کار با هر دو دستگاه را نشان می‌دهد نمی‌توان با قطعیت یکی را بر دیگری برتری دهد. در عین حال نکته کلیدی در مورد هر دو دستگاه این است که در صورت انجام کالیبراسیون صحیح و اصولی و استفاده از نرم‌افزار مناسب با هر دو دستگاه می‌توان نتایج دقیق و مناسبی گرفت. در مجموع می‌توان گفت مدل بروکر تقریباً به‌صورت دستی تنظیم شده در حالی که در نوع نایتون بسیاری از تنظیمات حالت اتومات دارند. در واقع باید خاطر نشان کرد که کیفیت و قدرت نمایش

به‌طور سنتی در این دستگاه‌ها از آشکارسازهای نوع بین دیود (SiPIN) استفاده شده است که معمولاً به دلیل جذب بخشی از پیک سیلیسیوم، از دقت کافی در سنجش عناصر سبک برخوردار نبودند. اخیراً اما با معرفی نسل جدید آشکارسازهای سیلیکون دیریفکت (SDD) با حساسیت و دقت بالا بسیاری از مشکلات آشکارسازهای نسل قبل برطرف شده است. یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های این آشکارسازها کاهش حداقل میزان قابل اندازه‌گیری (LOD) عناصر و همچنین افزایش تعداد عناصر تا حدود ۳۲ عنصر به‌طور هم‌زمان است (Goren et al, 2011; Longoni et al, 1998: 408)؛ (685).

۴- آماده‌سازی نمونه‌ها

مهم‌ترین ویژگی این تکنیک در استفاده راحت و مستقیم روی سطح بدون نیاز به آماده‌سازی‌های خاص است. در عین حال مواردی وجود دارد که توجه به آن‌ها کیفیت و دقت کار را به نحو قابل توجهی افزایش می‌دهد. برای مثال توجه به این نکته ضروری است از نمونه‌های آماده نشده ناهمگن نمی‌توان انتظار نتایج کمی دقیق داشت (Speakman & Hunt, 2015: 637). استفاده از پودر سفال و یا سنگ به‌خصوص در مطالعات کمی بهترین راه به دست آوردن نمونه همگن است (Shackley, 2010). از آنجاکه اصولاً این تکنیک یک روش آنالیز سطحی محسوب می‌شود توجه به شرایط سطح مورد بررسی امری اساسی در اصالت نتایج به‌دست‌آمده است. مثلاً سطوح اکسیدشده فلزی یا سطح سفال‌های دارای اسلیپ به‌خصوص وقتی هدف بدنه سفال است محل‌های مناسبی برای نمونه‌برداری نیستند. بر این اساس یکی از روش‌ها در آنالیز بدنه قطعات سفال استفاده از مغز سفال تازه شکسته شده است. در مواردی نیز که آثار همگن نیستند، تهیه پلان آنالیز امری ضروری می‌باشد. بهترین نتیجه برای نمونه‌های بزرگ‌تر از ۱۰ میلی‌متر و ضخامت بیش از ۲-۳ میلی‌متر حاصل می‌شود.

۵- پردازش و تحلیل اطلاعات

در این مرحله سیگنال‌های شمارش‌شده توسط آشکارساز

انتخاب شده که قابلیت تحمل حرارت بالایی دارد. سطح هدف نیز معمولاً از جنس نقره یا رودیوم ساخته شده‌اند (Shackley, 2011: 27).

تیوب‌های تولید اشعه ایکس رایج در دستگاه‌های پرتابل قادرند پرتویی با ولتاژ تا حدود ۴۰ کیلوولت با طیف انرژی تا حدود حداکثر ۴۰۰۰۰ الکترون‌ولت تولید کنند که در بعضی دستگاه‌ها مانند نایتون این میزان به حدود ۶۰۰۰۰ الکترون‌ولت می‌رسد (Zacharias & Liritzis, 2011: 110).

قابل ذکر است که طیف اشعه ایکس با ولتاژ ۵۰ کیلوولت انرژی‌ای برابر حداکثر ۵۰ کیلوولت دارد اما اغلب انرژی پرتوها کمتر از این میزان است. به‌طور کلی خروجی مفید انرژی حاصل نصف حداکثر ولتاژ است که در این مورد در واقع ۲۵ کیلوولت می‌شود. این طیف انرژی قادر است در صورت کالیبراسیون مناسب بازه‌ای از عناصر از منیزیم ($Z=12$) تا اورانیوم ($Z=92$) را شناسایی کند (Shackley, 2010:17).

۳-۲- آشکارساز

بعد از تابش اشعه ایکس اولیه به سطح و پدیدار شدن پرتو ثانویه در جریان انتقال الکترون‌ها از تراز، پرتو شاخص تولید شده توسط آشکارساز جذب شده و با خوانش میزان انرژی رسیده، نتایج در کامپیوتر دستگاه تحلیل و تفسیر می‌گردد. نتایج سپس بر روی نمایشگر دستگاه به نمایش درآمده و در حافظه دستگاه ذخیره می‌شود. این قسمت یکی از مهم‌ترین بخش‌های تکنیکی دستگاه بوده که به‌طور مداوم بهبود یافته و دقت و کیفیت بهتری را مقدر می‌سازد. به‌طور کلی روش XRF بر مبنای تکنولوژی آشکارسازها به دو دسته کلی آشکارساز پراش انرژی (Despersive Energy) که به‌طور خلاصه (XRF-ED) نامیده می‌شود و همچنین پراش طول موج (wavelength) که به‌طور خلاصه «XRF-WD» خوانده می‌شود، تقسیم می‌شود. دستگاه‌های XRF پرتابل تماماً از نوع EDXRF که اساس کار در آن‌ها همان‌گونه که توضیح داده شد بر مبنای جذب انرژی پرتو ثانویه و نه طول موج آن است (Glinsman, 2005: 6).



تصویر ۴: سمت راست دستگاه پرتابل در اتصال به محفظه محافظ برای نمونه‌های کوچک را نشان می‌دهد. سمت چپ نمونه‌های آماده پودر شده و در فریم و فویل پلی اتیلنی قرار داده شده است.

آنجا که برانگیخته کردن تراز K در سرب نیازمند پرتویی با حدود ۷۸ کیلو ولت انرژی است و این میزان خارج از توان دستگاه‌های پرتابل است، در نتیجه از انرژی شاخص لایه تراز L برای شناسایی استفاده شده است. اصولاً با افزایش عدد اتمی عمدتاً لایه L مبنای شناسایی قرار می‌گیرد (Murphy et al., 2010).

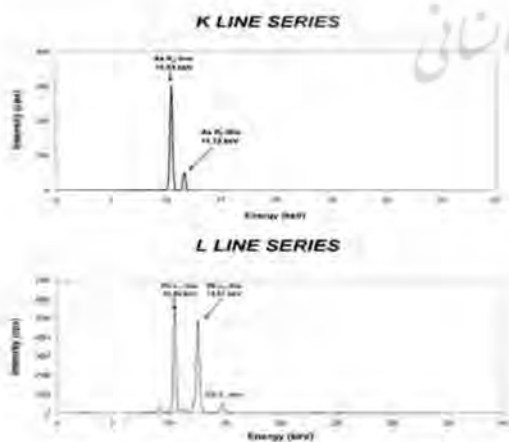
باید توجه داشت که پیک‌های XRF معمولاً چنین سالم و تفکیک شده نبوده و غالباً به صورت مجموعه‌ای از پیک‌های درهم‌تنیده دیده می‌شوند. یکی از مسائل قابل توجه موضوع همپوشانی پیک‌هاست وقتی که مثلاً پیک K-Beta از عنصری با پیک K-Alfa از یک عنصر دیگر با چند عدد اتمی بالاتر در منطقه انرژی مشابهی قرار می‌گیرند، هر دو پیک در یک منطقه روی هم

به پردازنده دستگاه منتقل شده و با توجه به نرم‌افزارهای مربوطه سیگنال‌های ولتاژ به صورت گرافیکی یک پیک روی صفحه نمایش داده می‌شود. در اینجا اطلاعات مختصری در مورد نتایج (XRF) ارائه شود. یک پیک معمول (XRF) دارای دو محور انرژی «X» و شدت «Y» است. همان‌طور که در نمودار مشخص است سیگنال‌های دریافتی ولتاژ در تقابل با شدت یا به عبارت دیگر تعداد دفعات شمارش سیگنال مشخص در واحد زمان، پیک به دست می‌دهد که مشخص کننده نوع و میزان آن عنصر است.

شکل ۵ نمایانگر پیک معمول در XRF است. ارتفاع پیک نمایانگر شمارش میزان سیگنال ورودی به دستگاه از عنصر مورد نظر در واحد زمان و یا به عبارتی میزان غلظت عنصر است. پیک بلندتر به معنی غلظت بیشتر از عنصر مورد نظر است. محل قرارگیری پیک روی محور افقی نیز گویای پیک شاخص عنصر مربوطه است. مقایسه دو پیک شاخص در ترازهای K و L بیانگر موارد مهمی است که کمک شایانی به فهم و تحلیل پیک‌های XRF می‌نماید. در نمودار اول برای عنصر مورد نظر انرژی لایه تراز L بسیار ضعیف بوده و بنابراین تنها لایه K برانگیخته شده است.

همچنین فاصله پیک‌های آلفا و بتا نسبت به هم در تراز K کمتر از این اختلاف در تراز لایه L است.

علاوه بر این شدت پیک آلفا و بتا در لایه K تقریباً ۱ به ۵ است، در حالی که این موضوع برای لایه L تقریباً برابر ۱ به ۱ و هم‌ارتفاع است. در نمودار دوم اما از



شکل ۵: تفاوت دو پیک معمول در ترازهای L و K در آزمایش فلورسینس اشعه ایکس. نسبت شدت پیک‌های آلفا به بتا در تراز K چندین برابر این میزان در تراز L است

همپوشانی کرده و نتایج صحیحی ارائه نمی‌دهد. این همپوشانی به خصوص در مورد آلیاژها یا رنگدانه‌های اکسید فلزی حیاتی است و ضروری است در مواردی که مجموعه‌ای از فلزات با عدد اتمی پایین تا متوسط (۲۰ تا ۳۰) در ترکیب قرار دارند جزئیات پیک به‌دقت بررسی شوند (Speakman & Hunt, 2015).

در مقاله مفصلی به موارد متعددی از تداخل پیک‌های ERF و همچنین احتمال همپوشانی در عناصر با عددهای اتمی متوسط اشاره می‌کند. در غلظت‌های کمتر از ۷۵ ppm احتمال دارد پیک بتا در نیکل با پیک آلفا در مس همپوشانی کند در این صورت یک پیک برای هر دو عنصر نمایش داده می‌شود. عامل دیگری که می‌تواند در کیفیت پیک حاصل اختلال ایجاد کند، اصطلاحاً پیک ازدست‌رفته نامیده می‌شود. این اختلال عمدتاً ناشی از جذب بخشی از پیک توسط آشکارساز سیلیکونی دستگاه و یا از قلم افتادن آن در جریان شمارش تعداد سیگنال‌های ورودی به آشکارساز است. بنابراین پیک ورودی به دستگاه از عنصر مورد نظر حدود ۱/۷۴ کیلو ولت (انرژی Alfa-K برای سیلیسیم) کمتر ثبت می‌شود (Conrey et al., 2014: 4). در بیشتر مواقع لازم است تا نتایج مجدد توسط اپراتور بررسی شده و موارد احتمالی اصلاح شود. تنها در این صورت نتایج قابل‌اتکا و اعتماد است. درواقع شروع و انجام این تکنیک به راحتی صورت می‌پذیرد اما تحلیل و تفسیر نتایج موردی است که نیاز به فهم و دانش کافی از محدودیت‌ها و روش‌های اصلاح این محدودیت‌هاست (Ardid et al. 2014).

۶- تجربیات انجام‌یافته در حیطه میراث فرهنگی

۶-۱ - مطالعات کیفی

استفاده از روش XRF پرتابل در سال‌های اخیر به دلیل مزایای منحصر به فرد آن گسترش فوق‌العاده‌ای داشته است. هم‌زمان با توسعه و افزایش دقت و حساسیت دستگاه‌ها طیف گسترده‌ای از مواد به‌طور روزافزون و با اهداف متفاوت از جمله باستان‌شناسی، باستان‌سنجی، زمین‌باستان‌شناسی، تاریخ هنر و حفاظت و مرمت مورد

آزمایش قرار گرفته‌اند.

غیر تخریبی بودن این روش باعث شده است تا این روش مقبولیت زیادی در مطالعات اشیاء موزه‌ای داشته باشد. به خصوص در مورد شناسایی کیفی رنگدانه‌های تاریخی از این تکنیک استفاده‌های زیادی شده است (Koenig et al, 2014; Ferrero et al, 2002).

(Newman & Loendorf 2005).

اگرچه در مواردی مانند شناسایی رنگدانه‌های حاوی عناصر سبک مانند لاجورد مشکلاتی ایجاد می‌شود (Moioli & Seccaroni, 2000). اما درعین حال این تکنیک به خوبی قدرت خود را در شناسایی کیفی رنگدانه‌ها نشان داده است (Hochleitner et al., 2003; Quattrini et al., 2014). شناسایی رنگدانه‌های استفاده‌شده در تزیینات سفال یکی دیگر موارد استفاده از این تکنیک است. از آنجاکه عموماً نمونه برداری از این تزیینات بدون آسیب رساندن به جلوه بصری اثر مقدور نیست این تکنیک تنها روش غیر تخریبی آنالیزی است (Papadopoulou et al., 2007). در مورد دیگر از این روش برای شناسایی تأثیر آفت‌زداها بروی بافته‌های تاریخی استفاده شده است (Krug & Hahn, 2014). در تحقیقی دیگر سطح سلامت مجموعه‌های مردم‌شناسی با کنترل میزان نفوذ آلاینده‌ها بررسی شده است (Hugar 2012). علاوه بر این امکان جابه‌جایی راحت آن باعث شده است تا در مطالعه آسیب و فن بناهای تاریخی نیز نقش قابل توجهی داشته باشد. همچنین که (Cesareo et al., 2004) از آن برای شناسایی محصولات فرسایش و نمک‌های سطحی سنگ استفاده کرده است. این روش همچنین کاربردهای زیادی در زمین‌باستان‌شناسی پیدا کرده و رسوبات و لایه‌های خاکی از نظر نوع و میزان عناصر کمیاب و همچنین نمک‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند (Zhu et al., 2011; Weindrof et al., 2012; Sharma et al., 2014).

۶-۲ - بررسی کمی

علیرغم کاربردهای فراوان کیفی، این تکنیک عمدتاً برای اهداف و کاربردهای کمی طبقه‌بندی و منشأیابی

(Frahm *et al.*, 2014; Nazaroff *et al.* 2010)
(Frahm & Doonan 2013).

اصولاً منشأیابی در اسیدین راحت‌تر انجام پذیر است. اول اینکه ماهیت آذرین آن مجموعه عناصر شاخص مشترک بیشتری بین نمونه‌های مختلف در سراسر جهان فراهم می‌آورد و دوم اینکه کالیبراسیون دستگاه برای نمونه‌های اسیدینی پیچیدگی‌های کمتری دارد. این بدان معناست که به‌طور مثال با نمودار ۲ تایی عناصر Rb-Zr و Fe-Zr انواع مختلفی از اسیدین‌های ایران، آمریکای شمالی و یا اروپا از یکدیگر قابل تفکیک خواهند بود. همچنین فعالیت‌های بعد از دفن نیز تأثیر چندانی بر روی سنگ‌های اسیدین نخواهد گذاشت. درحالی‌که در مورد سفال پیچیدگی‌های ماهیتی ساختار و اتفاقات زمین‌شناسی بروز کرده نیاز به تحلیل مجموعه‌ای از اطلاعات عنصری، مینرالوژیکی و زمین‌شناسی دارد. به جز اسیدین سایر ترکیبات سیلیکونی از جمله سفال، بقایای معماری خاکی و دست‌سازهای سفالی رسی نیز با استفاده از این روش بررسی و مطالعه شده‌اند (Morgenstein & Emery, 2007; Forouzan *et al.*, 2012). همچنین (Morgenstein & Redmount, 2005) نمودار سه تایی Sr, Fe, Rb را برای تفکیک سفال‌های آل هیبه در مصر پیشنهاد کرده و بر اساس آن منابع اصلی تولید را به گروه عمده منابع بومی در محل و غیربومی تفکیک کرده است. در مطالعه دیگر (Goren *et al.*, 2011) با توجه به ترکیب عنصری کتیبه‌های گلی به‌دست‌آمده از حتوسا در مصر سری عناصر متفاوت دیگری را برای طبقه‌بندی کلی از انواع خاک مورد استفاده به دست استفاده کرده است. درعین حال نکته اساسی در مطالعات منشأیابی وجود مرجع کاملی از الگوی توزیع عناصر شاخص در محوطه‌ها و قسمت‌های مختلف کشور است. این مسئله امری است که سال‌هاست در کشورهای مختلف پیگیری و مدام تکمیل و تکوین شده است. حال آنکه نیاز آن به‌شدت در ایران نه‌تنها برای مطالعات اسیدین که در مورد سفال احساس می‌شود. با بررسی مؤسسات پیش‌تاز در سطح جهان به نظر می‌رسد می‌بایست کار گروه‌های تخصصی به‌طور سیستماتیک و

مواد استفاده شده است. اساس کار در این نوع مطالعات اصل پذیرفته شده ایست که بر اساس آن الگوی غلظت بعضی عناصر خاص در ترکیبات سفال، فلز و یا سنگ در مجموعه‌ای از آثار، میزان حدود مشخصی است که می‌تواند دلالت بر منشأ مواد خام داشته باشد (Mommssen & Sjbergö, 2007: 361). بر اساس همین الگوهای مشابه در عناصر خاص می‌توان مجموعه یافته‌های باستان‌شناسی را به گروه‌های مشابه تقسیم نمود (Baxter *et al.*, 2007: 142) اگرچه چنین تقسیم‌بندی‌هایی بر اساس خواص مینرالوژیکی و فیزیکی آثار نیز انجام شده‌اند اما طبقه‌بندی بر اساس خواص ژئوشیمیایی پتانسیل‌های قوی‌تری نشان داده است. برای مثال، وقتی میزان Ti در نمونه سفال‌های یک محوطه به‌طور سیستماتیک بیشتر یا کمتر از سایر موارد در همان محوطه است، می‌توان از این ویژگی در تفکیک آثار بهره جست.

در ایران چنین مطالعاتی با استفاده از روش XRF تاکنون با همکاری تجهیزات مؤسسات خارج از کشور و عمدتاً برای طبقه‌بندی سنگ‌های اسیدین استفاده شده است. از جمله جدیدترین مقالات می‌توان به منشأیابی ۵۳ نمونه از اسیدین‌های منطقه کول تپه در جلفا اشاره نمود (Khademi Nadoshan *et al.*, 2013).

در مورد دیگر (Niknami *et al.*, 2010) نمونه اسیدین‌هایی از اطراف دریاچه ارومیه را مورد آنالیز قرار داده و مشابهت‌هایی را با نمونه‌های اطراف دریاچه وان ترکیه گزارش کرده است (Glascock & Darabi, 2007). نیز تعداد ۲۰ نمونه از نمونه اسیدین‌های غرب ایران در محوطه چپاسبز را مورد مطالعه عنصری قرار داده و شباهت زیاد آن‌ها با یک منبع از ترکیه را گزارش کرده است. البته باید خاطر نشان کرد که متأسفانه از آنجا که اطلاعات مناسبی از عناصر کمیاب نمونه سنگ‌های اسیدین ایران تهیه نشده است در نتیجه کار مقایسه نمونه‌های مکشوف عمدتاً با معادن مناطق همسایه مقایسه شده‌اند. علیرغم این نقص در ایران که کمبود آن به شدت در بحث منشأیابی سفال و اسیدین در ایران احساس می‌شود، این تکنیک به‌خوبی جای خود را در مطالعات منشأیابی سایر کشورها باز کرده است

تخصصی به مطالعه و گردآوری اطلاعات ژئوشیمیایی محوطه‌های باستانی بپردازند. برای نمونه، گروه مطالعات شیمی سفال در دانشگاه فرانکفورت سال‌هاست که با همکاری دیگر مؤسسات مرتبط مانند سازمان زمین‌شناسی آلمان به مطالعه بافت خاک و سفال منطقه راین که غنی از یافته‌های عصر رومی است می‌پردازد. همسنگ این کارگروه گروه‌های تخصصی دیگر نیز در سایر مناطق آلمان در حال تکوین نقشه ژئوشیمی باستانی موردنیاز در مطالعات منشأیابی باستانی هستند. حال آنکه چنین موردی در ایران نه در ابتدای راه که اصولاً وجود خارجی ندارد. در این شرایط جای خالی گروه‌های تخصصی باستان‌سنجی در پیکره میراث فرهنگی به شدت احساس می‌شوند. آنچه تاکنون در ایران انجام گرفته حاصل تلاش‌های جسته گریخته و عمدتاً علاقه شخصی پژوهشگران و باستان‌شناسان بوده است.

۷- اقدامات آماری تحلیلی و نمایش اطلاعات

اصولاً نتایج آنالیز عنصری کمی از جمله در XRF به صورت مجموعه‌ای از اعداد ارائه می‌شود. در مورد عناصر عمده مانند سیلیسیم، آلومینیوم، تیتانیوم، آهن، منیزیم، کلسیم، پتاسیم، منگنز و سدیم نتایج بعد از قرارگیری در معادله به صورت درصد اکسید بیان می‌شوند، اما در مورد عناصر جزئی و کمیاب نتایج به صورت قسمت در میلیون (ppm) گزارش می‌شوند. به طور کلی نتایج در مطالعات کمی، مانند جدول شماره ۲ شامل تعداد زیادی از عناصر با اعداد و ارقام متنوع برای هر کد نمونه است که تحلیل و نتیجه‌گیری آن را بدون استفاده از روش‌های آماری بسیار پیچیده و بعضاً غیرممکن می‌کند. این وضعیت برای عناصر جزئی که موضوع مطالعات طبقه‌بندی است به مراتب پیچیده‌تر است (جدول ۳). از آنجاکه معمولاً یکسری مباحث مشخص و خاص از علم آمار در تحلیل‌های باستان‌سنجی مورد استفاده قرار می‌گیرند، (Drennan, 2010) و (Baxter, 2033) توضیحات مفصلي در این باره ارائه داده‌اند.

اصولاً برای تحلیل و تفسیر نتایج کمی به دست آمده از آنالیزهای کمی مواد فرهنگی و تاریخی و استفاده از

این نتایج در طبقه‌بندی و منشأیابی از روش‌های دو متغیری^{۱۱} و یا چند متغیری^{۱۲} استفاده می‌شود. در روش دو متغیری اصولاً غلظت عناصر مورد نظر بر روی محورهای X و Y قرار می‌گیرند. بر این اساس الگوی پراکندگی نمونه‌ها با توجه به ترکیب عناصر انتخاب شده به دست می‌آید. استفاده از این نمودارها در مطالعات کمی آماری امری کاملاً رایج است (Holakooei et al., 2013; Helfert, 2013). نمودار پایین ترکیب عنصری نمونه سفال‌های به دست آمده از یک محوطه باستانی در زنجان را نشان می‌دهد. همچنان که مشخص است میزان نسبت Cr-Ni در نمونه‌های 8N, 9N, BOB متفاوت از سایر موارد دیده می‌شود. اگرچه تمام نمونه‌ها از یک لایه باستانی و در یک محل به دست آمده‌اند، اما بررسی دقیق‌تر نمونه سفال‌های متفاوت تأیید می‌کند که اصولاً این نمونه‌ها مربوط به سنت و دوره‌ای متفاوت از سایر موارد رایج در محوطه هستند. باید خاطر نشان کرد که هرچه تعداد نمونه‌ها بیشتر باشد ضریب اطمینان نیز افزایش یافته و نمونه‌ها با دقت بیشتری از هم تفکیک می‌شوند. بر این اساس تراکم ابر نقطه‌ای در نمودارهای دوتایی نشان‌دهنده تفکیک نمونه‌ها بر مبنای کیفیت ماده خام مورد استفاده می‌تواند باشد (Baxter et al., 2003). در مواردی که الگو و نحوه اولویت غلظت عناصر مشخص نیست بهترین حالت استفاده از نمودار ماتریس نقطه ایست. در این نمودار مجموعه‌ای از نمودارهای ۲ تایی در یک بافت کلی مورد ارزیابی قرار گرفته و ضریب همبستگی بین هر دسته از ۲ عنصر، گویای عناصر شاخص و تفکیک‌کننده خواهد بود. می‌توان مجموعه عناصر شاخص و تأثیرگذار را با توجه به این نمودار بهتر تشخیص داده و در آزمون‌های آماری بعدی از آن‌ها استفاده نمود (شکل ۷) در این نمودار مقایسه عناصر کمیاب اثرگذار در مورد سفال‌های منطقه زنجان به خوبی ۲ مورد از نمونه‌ها را منفک از سایر موارد نشان می‌دهد. این ۲ نمونه اگرچه در لایه مربوط به سفال دالما به دست آمده است اما ساختار عنصری متفاوتی را نشان می‌دهند.

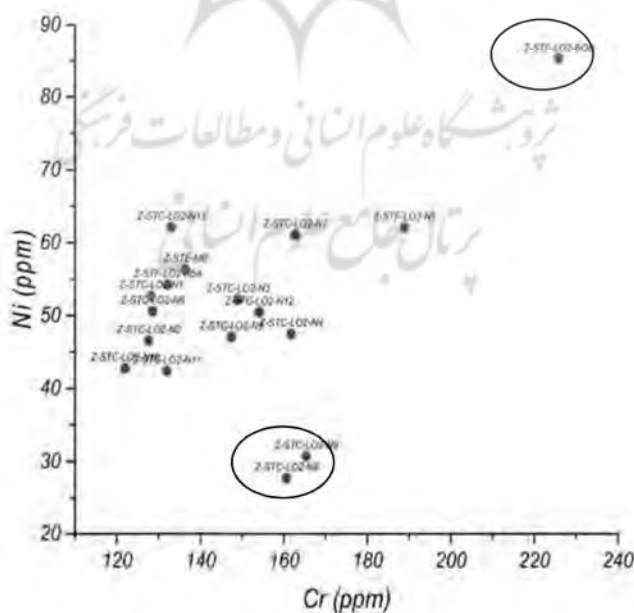
مهم‌ترین کاربرد این نوع نمودار در به دست آوردن دید کلی از نمونه‌ها در ارتباط با نحوه اثر عناصر مختلف

جدول ۲. جدول عناصر عمده برای تعدادی از نمونه سفال‌های محوطه باستانی در زنجان

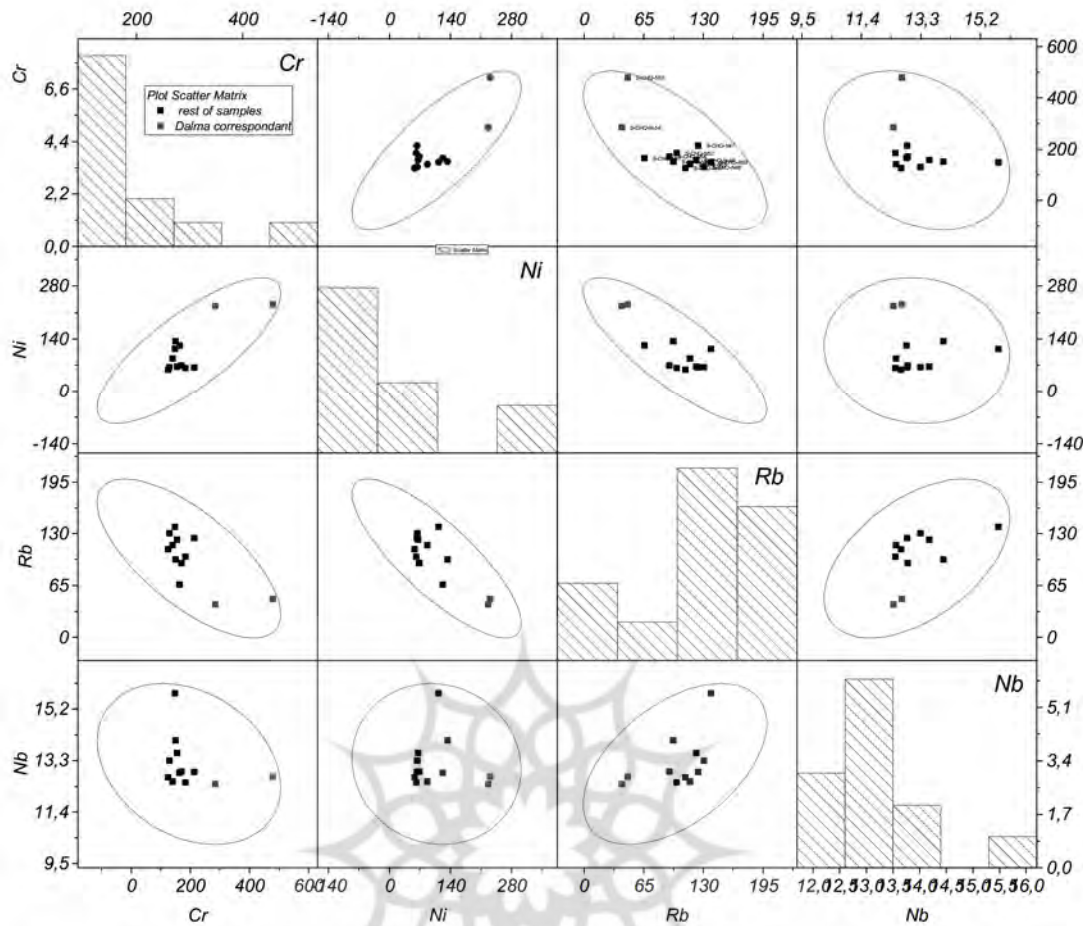
Sample -Nr	Abbreviation	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅
Z-STF-LO2-N54	N54	41.21	0.55	8.98	5.29	0.13	2.13	12.83	2.99	0.25
Z-STC-LO2-N3	N3	54.07	0.58	10.57	5.41	0.07	2.12	3.72	2.78	0.12
Z-STC-LO2-N13	N13	45.16	0.59	11.00	6.49	0.15	2.69	12.58	2.98	0.31
Z-STC-LO2-N10	N10	36.88	0.53	6.87	5.51	0.12	0.58	9.97	3.44	0.05
Z-STC-LO2-N6	N6	51.93	0.63	10.06	5.94	0.08	1.96	2.53	3.30	0.39
Z-STC-LO2-N5	N5	41.07	0.57	8.34	5.58	0.13	1.71	12.79	3.06	0.18
Z-STC-LO2-N7	N7	51.60	0.69	12.59	5.53	0.13	2.35	14.55	3.44	0.20
Z-STF-LO3-N1	LO3-N1	53.53	0.70	14.43	6.50	0.12	5.44	12.44	3.62	0.20
Z-STC-LO2-N1	LO2-N1	48.76	0.63	10.72	6.67	0.11	1.75	8.67	3.30	0.30
Z-STC-LO2-N11	N11	51.01	0.57	12.71	6.93	0.12	3.25	11.93	3.51	0.15
Z-STC-LO2-N12	N12	49.15	0.45	11.49	7.46	0.12	2.30	9.17	3.26	0.13
Z-STC-LO2-N8	N8	55.50	0.68	15.09	7.39	0.13	3.86	10.63	3.26	0.15
Z-STC-LO2-N9	N9	52.16	0.67	13.89	6.44	0.09	3.34	10.36	5.08	0.29
Z-STC-LO2-N4	N4	49.11	0.63	8.81	5.14	0.05	1.42	3.92	2.92	0.18
Z-STC-LO2-N2	N2	41.11	0.57	8.41	6.34	0.09	1.82	11.28	3.86	0.49
Z-STC-LO2-N11	N11	51.01	0.57	12.71	6.93	0.12	3.25	11.93	3.51	0.15
Z-STC-LO2-N12	N12	49.15	0.45	11.49	7.46	0.12	2.30	9.17	3.26	0.13

جدول ۳. جدول عناصر کمیاب برای همان نمونه سفال‌های محوطه باستانی در زنجان. نتایج بصورت ppm ارائه شده‌اند.

Proben-Nr.	S	Cl	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ba	La	Ce	W	Au	Hg	Pb	Th	U
STANDARD B	372	2026	119	145	119	98	35	80	8	1	120	193	34	297	15	1	501	154	-42	13	4	4	39	19	8
Z-STF-LO2-N54	886	0	161	132	43	54	45	107	47	1	74	987	24	147	14	0	436	273	203	-1	10	7	31	14	9
Z-STC-LO2-N3	323	0	135	149	64	52	30	85	19	2	85	515	25	229	17	-1	362	206	46	4	4	3	36	16	8
Z-STC-LO2-N13	1087	228	216	133	21	62	41	119	89	2	92	806	28	171	16	1	393	188	26	3	4	11	25	14	6
Z-STC-LO2-N10	185	0	103	122	26	43	35	107	19	1	76	542	22	146	14	3	547	168	-6	-7	6	2	32	12	7
Z-STC-LO2-N6	366	0	184	129	21	51	38	98	70	0	82	623	25	233	17	0	381	180	-43	2	6	8	37	16	8
Z-STC-LO2-N5	985	0	174	147	54	47	43	111	62	1	77	805	25	149	16	1	429	277	111	4	5	7	33	13	8
Z-STC-LO2-N7	####	224	141	163	92	61	38	108	18	1	83	537	25	160	16	0	389	249	116	20	7	5	41	12	6
Z-STF-LO3-N1	606	148	155	189	47	62	45	101	18	2	90	676	25	172	16	0	566	181	2	15	6	5	53	15	7
Z-STC-LO2-N1	408	0	184	128	28	53	40	100	92	2	94	1108	27	201	17	0	270	147	-68	-7	5	6	30	14	8
Z-STC-LO2-N11	0	0	110	136	3	56	42	117	16	1	76	627	25	162	15	0	520	140	-63	-5	5	7	41	15	5
Z-STF-LO2-BOB	115	0	171	226	70	85	48	115	8	2	100	379	29	161	16	1	477	156	-26	11	5	6	29	8	7
Z-STC-LO2-N8	56	91	155	152	48	24	67	129	10	1	85	339	29	163	13	2	184	42	-281	7	3	2	12	11	8
Z-STC-LO2-N9	7620	210	132	165	-22	31	43	137	11	2	123	642	23	150	12	2	125	0	-339	7	-1	3	38	9	5
Z-STC-LO2-N4	75	0	188	162	49	47	36	90	44	2	65	463	21	187	16	0	619	247	151	1	6	9	28	13	8
Z-STC-LO2-N2	1901	0	202	128	-2	47	38	116	139	2	79	1459	27	191	16	-1	540	156	-62	1	4	17	39	16	11
Z-STC-LO2-N11	196	237	123	132	38	42	38	107	15	1	114	600	27	159	15	1	251	117	-86	3	5	4	20	12	8
Z-STC-LO2-N12	292	0	101	154	13	50	40	114	26	1	101	663	25	172	16	2	423	166	-6	9	5	2	39	14	5



شکل ۶: نمودار ۲متغیری از نیکل و کرم برای نمونه‌های زنجان. نمونه‌های 8N، 9N و BOB متعلق به دوره‌های متأخرتر نسبت به سایر موارد هستند.



شکل ۷: نمودار ماتریس نقطه‌ای از مجموعه نمودارهای ۲ تایی عناصر کمیاب به خوبی میزان همبستگی نمونه‌ها با ترکیبات عنصری را نشان می‌دهد.

علم آمار دارد. در این نوشتار سعی شده است صرفاً معرفی و شناخت بیشتری از این تکنیک و تجربیات انجام گرفته در دنیا پدید آید.

۸- نتیجه‌گیری

دستگاه XRF پرتابل به دلیل غیر تخریبی بودن و امکان انجام سریع و دقیق آنالیزهای شیمیایی در محل مورد بسیاری یافته است. این آنالیز سطحی امکان ارائه اطلاعات کمی و کیفی از ساختار ماده مورد بررسی به دست می‌دهد.

در چند سال اخیر و با معرفی نسل جدید آشکارسازهای SDD حساسیت و دقت این دستگاه‌ها به‌طور چشمگیری افزایش پیدا کرده و به ابزاری غیرقابل اجتناب در مؤسسات باستان‌شناسی و به‌خصوص موزه‌ها تبدیل شده است. از آنجاکه چند دستگاه از این

است. بر این اساس می‌توان دقیق‌تر مؤلفه‌های لازم در تست‌های آماری را مشخص نمود. دو مورد از تحلیل آماری طبقه‌بندی (CA) و همچنین تست مؤلفه‌های اصلی (PCA) از پرکاربردترین تست‌های آماری چند متغیری در حیطه مطالعات باستان‌سنجی هستند که تقریباً در تمام مقالات طبقه‌بندی و منشأیابی از این دو مورد استفاده شده است (Papageorjous & Liritzis, 2007: 790). اساس کار در تست طبقه‌بندی مشخص کردن شباهت‌ها و تفاوت‌ها بر اساس مؤلفه‌های از پیش تعیین شده است (Baxter et al., 2007: 142). در روش طبقه‌بندی، ارتباط نمونه‌ها با یکدیگر در قالب نمودار درختی ترسیم می‌گردد (Tan, et al., 2006). موضوع تحلیل و تفسیر نتایج آنالیزهای عنصری موضوع مفصل و مهمی است که نیاز به پیش‌زمینه‌های اساسی در آمار دارد. موفقیت در تحلیل چنین مواردی ارتباط مستقیم با

پی‌نوشت‌ها

1. Interactive of Sampling and Analysis
۲. به‌عنوان نمونه در موزه ملک تهران طبق وقف نامه خروج اشیاء از موزه منع شده است
3. Wilhelm K. Röntgen
4. Charles G. Barkla
5. characteristics pick
ع. ر. ک به: www.Bruker.com
www.thermoscientific.com
7. Bremsstrahlung
8. Limit of Detection
9. Escape Peak
10. Part per Million
11. Bivariate
12. Multivariate
13. Clustering Analysis
14. Principle Component Analysis

بزار در ایران نیز موجود است در مقاله حاضر تلاش شده است تا به معرفی مزایا و معایب این دستگاه پرداخته شود. در سال‌های گذشته استفاده از این تکنیک کاربردهای گسترده‌ای در باستان‌شناسی، زمین‌باستان‌شناسی، حفاظت و مرمت و به‌خصوص باستان‌سنجی یافته است و برای آنالیز و مطالعه طیف گسترده‌ای از عناصر از سیلیسیم تا اورانیوم به‌کار رفته است. امید است تا با تسهیل شرایط، زمینه ورود چنین تجهیزاتی به کشور فراهم شده و بتوان از مزایای آن به‌خوبی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

نویسنده بر خود لازم می‌داند تا از سرکار خانم دکتر رحیمی به جهت در اختیار قرار دادن نمونه سفال‌های زنجان تشکر به عمل آورد.

منابع

- Ardid, M., Ferrero, J. L., Juanes, D., Lluch, J. L., & Roldán, C. (2004). Comparison of Total-Reflection X-Ray Fluorescence, Static and Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers for Art and Archeometry Studies. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(10-11), 1581-1586.
- Baxter, M. (2003). *Statistics in archaeology*. Oxford University Press.
- Baxter, M. (2004.). Multivariate analysis of archaeological data - lecture notes M.J. Baxter originally 2004;
- Baxter, M. J., Beardah, C., Papageorgiou, I., Cau, M. A., Day, P. M., & Kilikoglou, V. (2007). On statistical approaches to the study of ceramic artifacts using geochemical and Petrographic Data*. *Archaeometry*, 50(1), 142-157.
- Cesareo, R., Castellano, A., Buccolieri, G., Quarta, S., Marabelli, M., Santopadre, P., Brunetti, A. (2004). Portable equipment for energy dispersive x-ray fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the chapel of the Scrovegni. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 213, 703-706.
- Conrey, R. M., Goodman-Elgar, M., Bettencourt, N., Seyfarth, A., Van Hoose, A., & Wolff, J. A. (2014). Calibration of a portable x-ray fluorescence spectrometer in the analysis of archaeological samples using influence coefficients. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 14(3), 291-301.
- Darabi, H., & Glascock, M. D. (2013). The source of obsidian artefacts found at east Chia Sabz, western Iran. *Journal of Archaeological Science*, 40(10), 3804-3809.
- Drennan, R. D. (2010). *Statistics for archaeologists*. Springer.
- Edwards, H. G. M., & Vandenabeele, P. (2012). *Analytical archaeometry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Emery, V. L., & Morgenstein, M. (2007). Portable EDXRF analysis of a mud brick necropolis enclosure: Evidence of work organization, el hibeh, middle egypt. *Journal of Archaeological Science*, 34(1), 111-122..
- Ferrero, J. L., Roldán, C., Juanes, D., Rollano, E., & Morera, C. (2002). Analysis of pigments from Spanish works of art using a portable EDXRF spectrometer. *XRS X-Ray Spectrometry*, 31 (6), 441-447..
- Forouzan, F., Glover, J. B., Williams, F., & Deocampo, D. (2012). Portable XRF analysis of zoomorphic figurines, "tokens," and sling bullets from Chogha Gavaneh, Iran. *Journal of Archaeological Science*, 39(12), 3534-3541.
- Frahm, E., Schmidt, B. A., Gasparyan, B., Yer-

- itsyan, B., Karapetian, S., Meliksetian, K., & Adler, D. S. (2014). Ten seconds in the field: Rapid Armenian obsidian sourcing with portable XRF to inform excavations and surveys. *Journal of Archaeological Science*, 41, 333-348.
- Frahm, E., & Doonan, R. C. (2013). The technological versus methodological revolution of portable XRF in archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 40(2), 1425-1434.
- Glinsman, L. D. (2005). The practical application of air-path x-ray fluorescence spectrometry in the analysis of museum objects. *Studies in Conservation*, 50(Supplement-1), 3-17.
- Goren, Y., Mommsen, H., & Klinger, J. (2011). Non-destructive provenance study of cuneiform tablets using portable x-ray fluorescence (pxrf). *Journal of Archaeological Science*, 38(3), 684-696.
- Helfert, M. (2013). Geochemische untersuchungen an spätlatènezeitlicher und frühromischer keramik vom martberg. In C. Nickel, A. Haffner, & C. Bendall (Eds.), *Martberg: Heiligtum und oppidum der treverer III, teil I. III, teil I*. Koblenz: Generaldirektion Kulturelles Erbe Rheinland-Pfalz, Direktion Landesarchäologie, Koblenz.
- Hochleitner, B., Desnica, V., Mantler, M., & Schreiner, M. (2003). Historical pigments: A collection analyzed with x-ray diffraction analysis and x-ray fluorescence analysis in order to create a database. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(4), 641-649.
- Holakooei, P., Petrucci, F. C., Tassinari, R., & Vaccaro, C. (2013). Application of WDXRF in the provenance studies of persian haft rang tiles: A statistical approach XRS X-Ray Spectrometry, 42(2), 105-115.
- Hunt, A. M., & Speakman, R. J. (2015). Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science*, 53, 626-638.
- Khademi Nadooshan, F., Abedi, A., Glascock, M. D., Eskandari, N., & Khazaei, M. (2013). Provenance of prehistoric obsidian artefacts from kul tepe, northwestern iran using x-ray fluorescence (XRF) analysis. *Journal of Archaeological Science*, 40(4), 1956-1965.
- Kilikoglou, V., Maniatis, Y., & Grimanis, A. P. (1988). The effect of purification and firing of clays on trace element provenance studies. *Archaeometry*, 30 (1), 37-46.
- Koenig, C. W., Castañeda, A. M., Boyd, C. E., Rowe, M. W., & Steelman, K. L. (2014). Portable x-ray fluorescence spectroscopy of pictographs: A case study from the lower pecos canyonlands, texas. *Archaeometry*, 56, 168-186.
- Krug, S., & Hahn, O. (2014). Portable x-ray fluorescence analysis of pesticides in the textile collection at the German historical museum, berlin. *Studies in conservation*, 59(6), 355-366.
- Liritzis, I., & Zacharias, N. (2011). Portable XRF of archaeological artifacts: Current research, potentials and limitations. In M. S. Shackley (Ed.), *X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) in geoarchaeology* (pp. 109-142). Springer.
- Longoni, A., Fiorini, C., Leutenegger, P., Sciuti, S., Fronterotta, G., Strüder, L., & Lechner, P. (1998). A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 409(1), 407-409.
- Mantler, M., & Schreiner, M. (2000). X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*, 29(1), 3-17.
- Moioli, P., & Seccaroni, C. (2000). Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, 29(1), 48-52.
- Mommsen, H., & Sjöberg, B. L. (2007). The importance of the best relative fit factor when evaluating elemental concentration data of pottery demonstrated with mycenaean sherds from sinda, cyprus. *Archaeometry*, 49(2), 359-371.
- Morgenstein, M., & Redmount, C. A. (2005). Using portable energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) analysis for on-site study of ceramic sherds at el hibeh, egypt. *Journal of Archaeological Science*, 32(11), 1613-1623.
- Murphy, R. V., Maharaj, H., Lachapelle, J., & Yuen, P. K. (2010). Operator of portable x-ray fluorescence analyzers: Certification information and examination preparation booklet. *Natural Resources Canada, Version*, 3, 23.
- Nazaroff, A. J., Prufer, K. M., & Drake, B. L. (2010). Assessing the applicability of portable x-ray fluorescence spectrometry for obsidian provenance research in the maya lowlands. *Journal of Archaeological Science*, 37(4), 885-895.
- Newman, B., & Loendorf, L. (2005). Portable x-ray fluorescence analysis of rock art pigments. *Plains Anthropologist*, 50 (195), 277-283.
- Niknami, K. A., Amirkhiz, A. C., & Glascock, M. D. (2010). Provenance studies of chalcolithic

- obsidian artefacts from near lake urmia, north-western iran using wdxrf analysis. *Archaeometry*, 52(1), 19-30.
- Papadopoulou, D., Sakalis, A., Merousis, N., & Tsirliganis, N. C. (2007). Study of decorated archeological ceramics by micro x-ray fluorescence spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 580 (1), 743-746.
- Potts, P. J., & West, M. (2008). *Portable X-ray fluorescence spectrometry capabilities for in situ analysis*. Cambridge,
- Quattrini, M. V., Ioele, M., Sodo, A., Priori, G. F., & Radeaglia, D. (2014). A seventeenth century Japanese painting: Scientific identification of materials and techniques. *Stud. Conserv.*, 59(5), 328-340.
- Schreiner, M., Frühmann, B., Jembrih-Simbürger, D., & Linke, R. (2004). X-rays in art and archaeology: An overview. *Advances in X-ray Analysis*, 47(01), 3-17.
- Shackley, M. S. (2010). Is there Reliability and Validity in Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry (PXRF)? *Voices in American Archaeology*, 10(5).
- Shackley, M. S. (2011). An introduction to x-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology* (pp. 7-44). Springer.
- Sharma, A., Weindorf, D. C., Man, T., Aldabaa, A. A. A., & Chakraborty, S. (2014). Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (ph). *Geoderma*, 232-234, 141-147.
- shugar, A. N., & Sirois, J. (2012). Handheld XRF use in the identification of heavy metal pesticides in ethnographic collections. In J. L. Mass & A. N. Shugar (Eds.), *Handheld XRF for art and archaeology*.
- Speakman, R. J., Little, N. C., Creel, D., Miller, M. R., & Iñáñez, J. G. (2011). Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? : A comparison with INAA using members pottery from the American southwest. *Journal of Archaeological Science*, 38(12), 3483-3496
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical techniques in materials conservation*. John Wiley & Sons.
- Tan, P. N., Steinbach, K., & Kumar, V. (2006). *Data mining cluster analysis: Basic concepts and algorithms*. Boston: Pearson Addison Wesley. Retrieved from Google Scholar.
- Weindorf, D. C., Zhu, Y., McDaniel, P., Valerio, M., Lynn, L., Michaelson, G., . . . Ping, C. L. (2012). Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and albic horizons. *Geoderma*, 189-190, 268-277.
- Zhu, Y., Weindorf, D. C., & Zhang, W. (2011). Characterizing soils using a portable x-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma*, 167-168, 167-177.



پروہشگاہ علوم انسانی و مطالعات فرہنگی
پرتال جامع علوم انسانی

The Application of Portable XRF in Archaeometry and cultural -historical Materials

M. ESLAMI*

*Johann Wolfgang Goethe-Universität, Institut für Archäologische Wissenschaften
Near Eastern Archaeology Department, GERMANY*

Abstract

Study of cultural and historical materials excavated from the archaeological excavation is one of the most important goals of Archaeometry, in order to answer a lot of questions in archeology. In this regard, elemental analysis is important factors in the realization of this aim. Numerous analytical methods have been used for this purpose traditionally. Among them, X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) methods, inductively coupled plasma spectroscopy (ICP-MS) or neutron activation analysis (INAA) can be noted. In recent years, the use of portable X-ray fluorescence instrument is one of the ways that has been received a lot of attention and is expanding and improving continuously. The good accuracy as well as fieldwork possibility of this non-destructive method has led it to increasingly attains more popularity. In particular, this method has been used more and more in classification and provenance study of pottery and stone artifacts. Although very few institutions in Iran, including Tehran Art University, have access to this tool but due to the unique features of this device, it seems that its use will be expanded in next years. This paper attempts to give a general idea about this technique to the researchers and students, and review its advantages, limitations and application in cultural heritage purposes. There is almost no any other portable analytical tool, which is become so familiar and user-friendly like portable XRF. As this technique is actually a surface analysis and penetration x-ray is limited to some millimeter, the target surface must be free of likely contaminations. However it would help researchers in different fields studies like museum studies, Archaeometry, archaeology, geoarchaeology or conservation of artifact. In theory, all elements except H & He could be identified with this technique. However, identification of light elements with low atomic numbers is very hard. With using a new generation of silicon drift detectors, it is possible that elements from Mg (Z=12) to U (Z=92) be detected. Besides qualitative studies, this instrument has been used widely for quantitative analysis. Classification and provenance studies are the main application of this tool in archaeology. With appropriate calibration and statistical methods reliable results would be acquired. Some examples of ancient potteries from Zanjan are given in this issue. Clustering test (CA) and principle component analysis (PCA) are the two most used statistical methods in interpretation of quantitative results of XRF.

Keywords: XRF, Portable System, Cultural Heritage, Provenance study, Categorize

* - Corresponding author :moein.eslami@stud.uni-frankfurt.de