

Термолюминесцентный и рентгенофазовый методы в датировании керамики из археологических раскопок памятника Орикти (Алматинская область)

А.М. Бахадур^{1*}, Н.Л. Алукер²,
Г.Т. Бексеитов¹, Е.Б. Оспанов¹,
Б.М. Уралбеков¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

В настоящей работе возраст археологических керамических изделий определяется термолюминесцентным (ТЛ) методом после рентгенофазового анализа (РФА) образцов керамики, подтверждающего, что основной составной фазой изделий является кварц. Это позволило использовать методику пробоподготовки без выделения мономинеральной фазы кварца из керамического образца. Для определения мощности годовой поглощенной радиационной дозы в месте раскопки были применены почвозэквивалентные термолюминесцентные детекторы на основе оксида кремния. Среднее значение мощности дозы составило $0,62 \pm 0,02$ сГр/год. Расчет возрастов керамики проводился после проверки линейности накопления светосумм для образцов в дозовом диапазоне до 2000 сГр. На основании комплекса проведенных исследований получены датировки керамических изделий, не противоречащие археологическим представлениям о возрасте этих изделий. Предлагается использовать методику определения возраста керамических образцов термолюминесцентным методом после определения их фазово-минерального состава методом РФА. В случае если преобладающей минеральной составной фазой является кварц (доля кварца составляла более 60% от общего состава керамики), анализ можно проводить без выделения фракции кварца, в случае наличия соизмеримых с кварцем фракции глинистых минералов предлагается проводить выделение кварца.

Ключевые слова: керамика; археология; термолюминесценция; датирование керамики; термолюминесцентное датирование.

Өрікті археологиялық ескерткішінің (Алматы облысы) керамикасының жасын термолюминесцентті және рентгендік фазалық талдау әдістері арқылы анықтау

А.М. Бахадур^{1*}, Н.Л. Алукер²,
Г.Т. Бексеитов¹, Е.Б. Оспанов¹,
Б.М. Уралбеков¹

¹Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

²Кемерово мемлекеттік университеті, Кемерово, Ресей

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

Бұл жұмыста керамикалық үлгілердің фазалық құрамы рентгендік фазалық талдау әдісімен талданғаннан кейін үлгілердің негізгі құрамдас фазасы кварц екені расталып, археологиялық керамика бұйымдарының жасы термолюминесценттік әдіспен анықталады. Бұл, кварц фазасын керамикалық үлгіден бөліп алмастан, үлгіні дайындау техникасын қолдану мүмкіндігін негіздейді. Қазба орнында сіңірілетін дозаның жылдық мөлшерін анықтау үшін кремний оксиді негізіндегі балама термолюминесцентті детекторлар қолданылды. Доза қуаттылығының орташа мәні $0,62 \pm 0,02$ сГр/жыл болды. Керамика жасын есептеу 2000 сГр дейінгі дозалар диапазонында үлгілер үшін жарық сомаларының жинақталуының сызықтығын тексергеннен кейін жүргізілді. Жүргізілген зерттеулер кешенінің негізінде осы бұйымдардың жасы туралы археологиялық түсініктерге қайшы келмейтін керамикалық бұйымдардың даталануы алынды. Керамикалық үлгілердің жасын термолюминесцентті әдіспен анықтаудың әдістемесін олардың фазалық-минералды құрамын РФА әдісімен анықтағаннан кейін қолдану ұсынылады. Егер басым минералдық құрамдас фаза кварц болып табылса (кварцтың үлесі керамиканың жалпы құрамының 60% - дан астамын құраса), талдауды кварц фракциясын бөлусіз жүргізуге болады, кварцпен мөлшерлес саз минералдарының фракциялары болған жағдайда кварцты бөлуді жүргізу ұсынылады.

Түйін сөздер: керамика; археология; термолюминесценция; керамикамен жасын анықтау; термолюминесценция арқылы жасын анықтау.

Thermoluminescent and X-ray diffraction methods in dating of ceramics from archaeological excavations of the Orikti monument (Almaty region)

A.M. Bakhadur^{1*}, N.L. Aluker²,
G.T. Bekseitov¹, Y.B. Ospanov¹,
B.M. Uralbekov¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Kemerovo State University, Kemerovo, Russia

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

In this work, the ages of archaeological ceramics were determined by the thermoluminescent method after X-ray diffraction analysis (XRD) of ceramic samples, which confirms that quartz is the main component phase of the products. This allowed to use the sample preparation technique without isolating the quartz phase from the ceramic sample. Silicon oxide based soil-equivalent thermoluminescent detectors were used to determine the annual absorbed dose rate at the sampling site. The average dose rate at sampling site was 0.62 ± 0.02 cGy/year. Calculation of the ceramics ages was carried out after checking the linearity of lightsums accumulation for samples in the dose range up to 2000 cGy. Based on the performed studies, the ages of the ceramic products were determined that do not contradict to archaeologists dating of these products. It is proposed to use the procedure for determining ceramic samples by the thermoluminescent method after their phase composition identification by XRD. In the case of the predominant mineral composition of quartz phase (the proportion of quartz is more than 60% of the total composition of ceramics), the measurements can be carried out without the quartz isolating; while presence of clay mineral fractions commensurate with quartz levels can lead to the separation of the quartz.

Keywords: pottery; archeology; thermoluminescence; pottery dating; thermoluminescent dating.



Термолюминесцентный и рентгенофазовый методы в датировании керамики из археологических раскопок памятника Орикти (Алматинская область)

А.М. Бахадур^{1*} , Н.Л. Алукер², Г.Т. Бексеитов¹ , Е.Б. Оспанов¹ , Б.М. Уралбеков¹ 

¹Казакский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия

*E-mail: askar.bakhadur@gmail.com

1. Введение

Большинство керамических образцов, под действием фонового ионизирующего излучения (далее по тексту ИИ) окружающей среды, могут поглощать энергию ИИ и аккумулировать ее за счет дефектов кристаллической решетки в виде образовавшихся пар электронов/дырок. Данный эффект характерен для таких минералов, как кварц и полевые шпаты, являющихся составными компонентами керамики. Небольшое нагревание приводит к высвобождению захваченных в дефектах кристаллической решетки электронов и рекомбинации дырок со свечением в разных диапазонах света с интенсивностью, пропорциональной поглощенной дозе [1]. Так как изготовление, а также использование керамики подразумевает ее обжиг при высоких температурах и тем самым высвобождение всей накопленной энергии, то можно сказать, что после последнего нагревания происходит обнуление накопленной энергии и процесс накопления энергии возобновляется с момента времени после обжига. В начале 1960-х гг. [2] на основе данного эффекта был предложен метод определения возраста и назван термолюминесцентным датированием. Впоследствии было опубликовано множество работ по его модификации и применению к датированию керамики [3-5] наряду с геологическими материалами.

В работах приводятся различные способы пробоподготовки образца и констатируется, что это один из важных этапов термолюминесцентного (ТЛ) анализа [6-10]. Целью пробоподготовки является выделение мономинеральной фазы кварца из керамики для улучшения

воспроизводимости и достоверности термолюминесцентного сигнала и исключения влияния верхнего слоя, находившегося под влиянием альфа-частиц. В случае применения кварца можно практически исключить собственное радиоактивное излучение и не рассчитывать его вклад в сигнал ТЛ, так как чаще всего минералы кварца не содержат значительного количества радиоактивных, долгоживущих изотопов.

Принципиальная проблема ТЛ-методов — определение мощности годовой поглощенной дозы, которая чаще всего рассчитывается косвенным путем из вклада радиоактивного излучения изотопов калия-40, радия-226, урана, тория и других изотопов, входящих в состав грунта в местах пробоотбора. В зависимости от способа расчета среднего содержания радиоактивных изотопов в почве значения мощности годовой дозы могут варьироваться.

Таким образом, можно сказать, что методики ТЛ-датирования состоят из пробоподготовки образца, измерения накопленной светосуммы и определения мощности годовой дозы в месте отбора проб раскопки. Рассчитав все параметры, можно оценить возраст археологического объекта. Существует несколько способов измерения накопленной светосуммы, самым эффективным можно считать регистрацию фотонного излучения при помощи фотоэлектронных умножителей и детекторов.

В данной работе авторами предлагается использовать методику определения возраста керамических образцов термолюминесцентным методом после определения их фазово-минерального состава методом рентгенофазового анализа (РФА). Предлагается использовать термолюми-

несцентный метод для датирования археологической керамики после анализа ее на содержание кварца методом РФА. В случае если преобладающей минеральной составной фазой является кварц (в нашем случае доля кварца составляла более 60% от общего состава керамики), анализ можно проводить без выделения фракции кварца по методикам [11,12], в случае наличия соизмеримых с кварцем фракции глинистых минералов предлагается проводить выделение кварца, описанное в работах [6-8].

2. Эксперимент

В качестве образцов использовалась предоставленная археологической экспедицией лаборатории «Геоархеология» КазНУ им. аль-Фараби керамика из раскопок кургана Орикти (Алматинская область). Образцы были извлечены из разных участков (ямы 2, 3 и 4) на глубине 1,7 метров от уровня высоты кургана, при это высота шапки кургана составила 1,2 м. При извлечении керамических образцов из почвы была максимально соблюдена техника пробоотбора. После извлечения из раскопа керамика была немедленно упакована в непрозрачные пластиковые пакеты с целью защиты от воздействия ультрафиолетовых и инфракрасных излучений.

Для ТЛ-датирования были выбраны несколько керамических изделий. В целях подтверждения наличия фазы кварца в составе керамики был проведен РФА-анализ образцов.

Термолюминесцентное датирование проводили по следующей методике:

1. Пробоподготовка образцов

Пробоподготовка образцов была проведена без выделения фазы кварца. Верхний слой керамики был удален (0,5-1 мм) для исключения влияния излучении альфа-частиц на кривую термовысвечивания. Образец далее был измельчен в агатовой ступке для достижения однородности и усредненности состава. Подобная процедура гомогенизации образцов применялась в работах [2,3]. Каждый образец был разделен на четыре части: 1-я без облучения; 2-я, 3-я, 4-я части были облучены дозами в 700, 1500 и 2000 сГр соответственно.

2. Измерение ТЛ-светосуммы необлученных образцов после пробоподготовки

В настоящей работе был использован линейный режим нагрева со скоростью 2-4°C/с до 450-500°C.

3. Измерение ТЛ-светосуммы образцов после лабораторного облучения выбранными дозами

Такой подход был выбран для выявления порога насыщения у керамики. Далее были проведены серии анализов каждой части всех образцов для получения усредненных данных.

4. Определение годовой поглощенной дозы в месте извлечения керамики из памятника

В каждую раскопанную яму на глубине находок образцов керамики были заложены дозиметры с

детекторами на основе натрий-силикатной стеклокерамики ТЛД-К [13], упакованные в пластиковые пакеты для защиты от грунтовых и дождевых вод. Используемые детекторы были предварительно обнулены прогреванием при 800°C в течение 15 мин. Для достоверности все ямы были обратно закопаны, чтобы достичь точно таких же естественных условий, что были до извлечения керамики. По истечении одного месяца детекторы были извлечены и проанализированы на ДТУ-01М (ООО «НПП «ЛТ», Россия). Для нахождения градуировочного коэффициента для определения дозы облучения детекторов, дополнительные обнуленные детекторы ТЛД-К были облучены рентгеновским излучением в 700, 1500 и 2000 сГр и после проанализированы на ДТУ-01М.

5. Определение возраста керамических образцов на основе полученных данных

Для измерения ТЛ-сигнала использовали систему ДТУ-01М. Суммарная погрешность результатов не превышала 20% и включала относительные погрешности, связанные с погрешностями отбора проб, пробоподготовки, измерения ТЛ-светосуммы образца и расчета площади светосуммы. Фазово-минеральный состав образцов керамики был определен порошковым дифрактометром MiniFlex 600 Rigaku (Hopewell Designs Inc., США) с медным катодом. Лабораторное облучение керамических образцов проводилось на рентгеновской установке Hopewell G-10/X80-225 (Hopewell Designs Inc., США).

3. Результаты и обсуждение

С целью определения основной минералогической фазы был проведен рентгенофазовый анализ двух произвольно взятых образцов керамики. Рентгенограммы приведены на рисунке 1. Анализ данных показал, что основная минеральная фаза двух образцов керамики — кварц, рассчитанная его доля в общем объеме образцов варьировалась в пределах 60-80%. При этом наличие других минеральных фаз не определено в количествах, превышающих предел обнаружения этим методом. Таким образом, была подтверждена возможность использования термолюминесцентной методики определения возраста керамических изделий без извлечения кварца из образцов, предложенная в [11]. Надежность методики увеличивается при измерении мощности годовой дозы на месте раскопки. В данном случае проводилось прямое измерение годовой дозы при помощи термолюминесцентных детекторов на основе SiO₂ (ТЛД-К) [13]. Основной причиной их использования является схожесть принципа действия детекторов с накопительной способностью керамических образцов за счет образования пар электрон – дырка, локализующихся в кристаллических дефектах.

Так как у керамических образцов, как и у других материалов, существует момент насыщения, вблизи которого накопление энергии светосуммы происходит по нелинейному закону, образцы следует облучать дозами

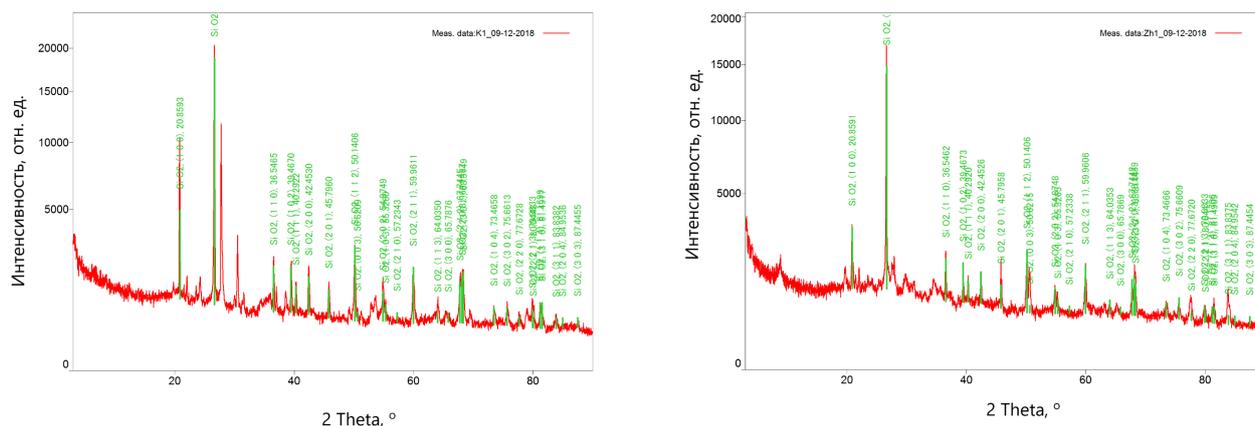


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа двух произвольно взятых образцов керамики

ниже порога данного насыщения. На рисунке 2 изображены графики, указывающие на линейность накопления дозы образцами керамики, так как при достижении насыщенности кривая вышла бы на плато и избыток излучения уже не поглощался бы. Следовательно, данные керамические образцы можно облучать дозами в диапазоне до 2000 сГр и по каждой выбранной дозе облучения (700, 1500 и 2000 сГр) возможно рассчитать возраст образцов. На основе данных ТЛ-сигналов облученных и необлученных образцов были построены кривые термовысвечивания (рисунок 3). По графикам

видно увеличение интенсивности ТЛ-сигнала по мере роста дозы облучения. При проведении анализа образца 2, облученного дозой в 700 сГр, не удалось получить качественных ТЛ-сигналов вследствие технических неполадок прибора.

На основании данных ТЛ-сигналов детекторов, помещенных в почву на месте раскопки и искусственно облученных разными дозами, были проведены расчеты мощности годовой дозы (таблица 1). Все расчеты были проведены интегральным методом, т.е. с использованием термолюминесцентной светосуммы.

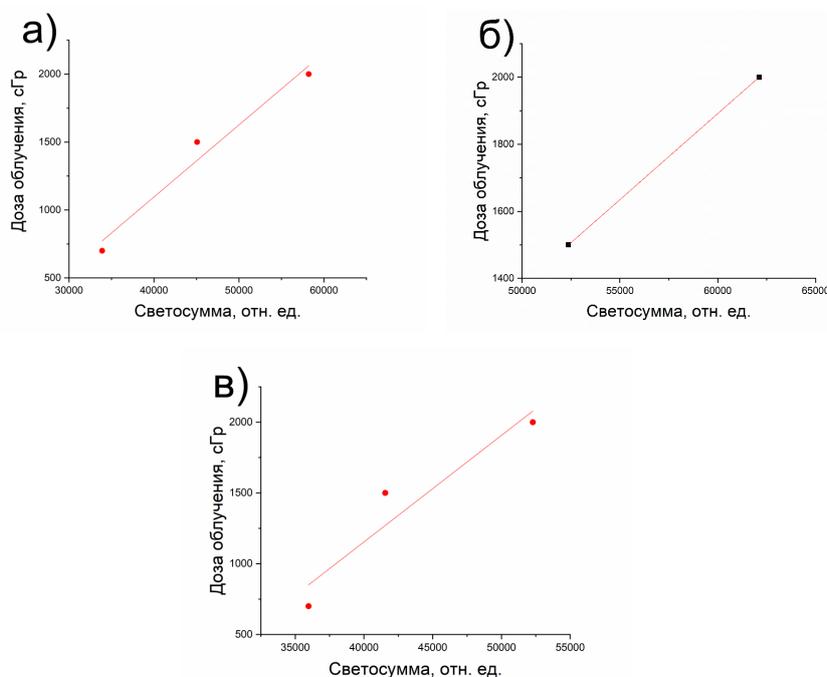


Рисунок 2 – Зависимость интенсивности сигнала от поглощенной дозы облучения (а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3)

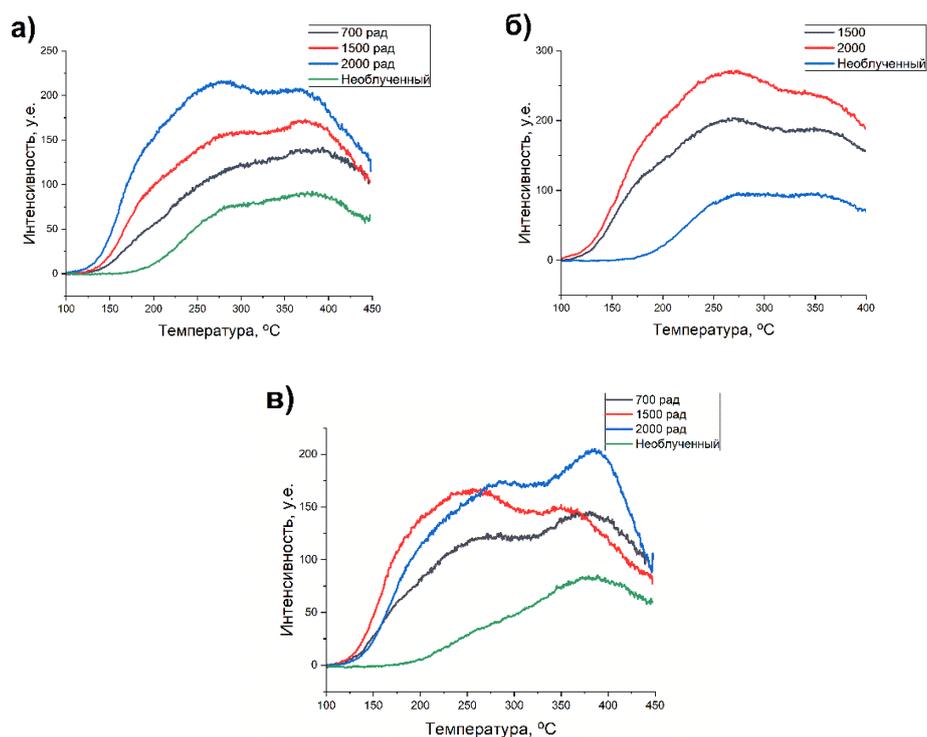


Рисунок 3 – Кривые термовысвечивания необлученных и облученных образцов керамики (а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3)

Таблица 1 – Данные для расчета мощности годовой дозы

Параметры	Облученные детекторы			Детекторы с места раскопок
	700 рад	1500 рад	2000 рад	
Доза облучения, сГр	700	1500	2000	-
Среднее значение светосуммы, $S_{ср.}$, у. е.	$1,31 \cdot 10^8$	$3,08 \cdot 10^8$	$3,50 \cdot 10^8$	$9,72 \cdot 10^3$
Поправочный коэффициент, К	$1,87 \cdot 10^5$	$2,05 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^5$	-
Среднее значение коэффициента, $K_{ср}$	$1,89 \cdot 10^5$			-
Мощность дозы в месяц, сГр/месяц	0,051			-
Мощность дозы в год, Р, сГр/год	0,62			-

Градуировочный коэффициент (К) для детекторов и мощность годовой дозы (Р) были рассчитаны по следующим формулам:

$$K = \frac{S_{ср.}}{D_{обл.}}, \quad (1)$$

где $S_{ср.}$ – среднее значение светосуммы детекторов при каждой дозе облучения, $D_{обл.}$ – доза облучения;

$$P = \frac{S_d}{K}, \quad (2)$$

где S_d – среднее значение светосуммы детекторов с места раскопки, в данном случае за один месяц.

Возрасты керамических образцов (таблица 2) рассчитывались по формуле

$$A = \frac{D}{P}, \quad (3)$$

где D – общая поглощенная доза радиации образцом за весь период; P – средняя мощность годовой дозы по региону.

Величина годовой дозы по региону, где проводились раскопки, варьируется от 0,4 до 0,6 сГр/год.

Значение D рассчитывается следующим образом:

$$D = \frac{S_{необл.} \times D_{обл.}}{S_{обл.} - S_{необл.}}, \quad (4)$$

Таблица 2 – Возраст отобранных керамических образцов

Доза, сГр	Возраст, лет		
	Образец 1	Образец 2	Образец 3
700	2589	–	966
1500	2693	2124	1613
2000	2237	2107	1509

где $S_{обл.}$ и $S_{необл.}$ – средние значения светосуммы термовысвечивания облученного и необлученного образцов; $D_{обл.}$ – величина дозы искусственного облучения.

Полученные значения возрастов керамических археологических образцов (таблица 2) хорошо согласуются с представлениями археологов – авторов данного исследования (авторы: Бексеитов Г.Т., Оспанов Е.Б.).

4. Заключение

Таким образом, успешно апробирована термолюминесцентная методика определения возраста

керамических образцов изделий, найденных в археологических раскопках Казахстана с применением предварительных данных рентгенофазового анализа. Следует отметить, что использование методики предполагает ряд требований и ограничений, среди которых [11]:

– необходимость соблюдения всех требований к аппаратуре и пробоотбору;

– необходимость наличия серии образцов с близкими физико-химическими характеристиками, кроме того, наличия хотя бы одного образца с хронологической привязкой.

Благодарности

Работа была профинансирована программой BR05233709 «История и культура Великой степи» по теме «Изучение возможности применения методов естественных наук в археологических исследованиях».

Литература

- 1 Fleming S.J. Thermoluminescence techniques in archaeology. – New York: Oxford University Press, 1979.
- 2 Aitken M.J., Tite M.S., Reid J. Thermoluminescent dating of ancient ceramics // *Nature*. – 1964. – Vol.202, Is.4936. – P.1032-1033.
- 3 Fleming S.J. Thermoluminescent dating: refinement of the quartz inclusion method // *Archaeometry*. – 1970. – Vol.12, Is.2. – P.133-143.
- 4 Zimmerman D.W. Thermoluminescent dating using fine grains from pottery // *Archaeometry*. – 1971. – Vol.13, Is.1. – P.29-52.
- 5 Mejdahl V. Thermoluminescence dating based on feldspars // *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* (1982). – 1985. – Vol.10, Is.1-2. – P.133-136.
- 6 Nishimur S., Horinouchi T. Thermoluminescence ages of some quartz in fault gouges // *Journal of Physics of the Earth*. – 1989. – Vol.37, Is.5. – P.313-323.
- 7 Bacci C., Bernardini P., Furetta C., Rispoli B., Sanipoli C., et al. Thermoluminescence dating of archaeological ancient roman potteries // *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*. – 1991. – Vol.2, Is.2. – P.117-129.
- 8 Sekkina M., Fiki M.E., Nossair S.A., Khali N. Thermoluminescence archaeological dating of pottery in the Egyptian pyramids zone // *Ceramics-Silikaty*. – 2003. – Vol.47, Is.3. – P.94-99.
- 9 Takamiya H., Nishimura S. Thermoluminescence ages of some volcanoclastic materials // *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. – 1986. – Vol.11, Is.4-5. – P.251-257.
- 10 Wintle A.G. Luminescence dating: laboratory procedures and protocols // *Radiation measurements*. – 1997. – Vol.27, Is.5-6. – P.769-817.
- 11 Komarova Y.M., Aluker N.L., Bobrov V.V., Sorokina N.V. Thermoluminescent dating of archaeological pottery // *Inorganic Materials*. – 2011. – Vol.47, Is.5. – P.544-548.
- 12 Aluker N.L., Bobrov V.V., Suzdaltseva Ya.M. Parameters of traps essential for thermoluminescent dating of archaeological ceramics // *Inorganic Materials*. – 2015. – Vol.51, Is.2. – P.182-186.
- 13 Aluker N.L., Suzdaltseva J.M., Herrmann M., Dulepova A.C. High-efficiency thermoluminescent detectors for measuring the absorbed ionizing radiation dose in the environment // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2016. – Vol.59, Is.5. – P.733-739.

References

- 1 Fleming SJ (1979) Thermoluminescence Techniques in Archaeology. Oxford University Press, New York, USA. ISBN 978-0198599296

- 2 Aitken MJ, Tite MS, Reid J (1964) *Nature* 202(4936):1032-1033. <https://doi.org/10.1038/2021032b0>
- 3 Fleming SJ (1970) *Archaeometry* 12(2):133-143. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1970.tb00016.x>
- 4 Zimmerman DW (1971) *Archaeometry* 13(1):29-52. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1971.tb00028.x>
- 5 Mejdahl V (1982) *Nucl Tracks Rad Meas* 10(1-2):133-136. [https://doi.org/10.1016/0735-245X\(85\)90019-5](https://doi.org/10.1016/0735-245X(85)90019-5)
- 6 Nishimur S, Horinouchi T (1989) *J Phys Earth* 37(5):313-323. <https://doi.org/10.4294/jpe1952.37.313>
- 7 Bacci C, Bernardini P, Furetta C, Rispoli B, Sanipoli C, et al (1991) *Rend Lincei-Sci Fis* 2(2):117-129. <https://doi.org/10.1007/BF03001416>
- 8 Sekkina M, Fiki ME, Nossair SA, Khali N (2003) *Ceram-Silikaty* 47(3):94-99.
- 9 Takamiya H, Nishimura S (1986) *Nucl Tracks Rad Meas* 11(4-5):251-257. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(86\)90042-7](https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90042-7)
- 10 Wintle AG (1997) *Radiat Meas* 27(5-6):769-817. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00220-5)
- 11 Komarova YM, Aluker NL, Bobrov VV, Sorokina NV (2011) *Inorg Mater+* 47(5):544-548. <https://doi.org/10.1134/S0020168511050128>
- 12 Aluker NL, Bobrov VV, Suzdaltseva YM (2015) *Inorg Mater+* 51(2):182-186. <https://doi.org/10.1134/S0020168515020016>
- 13 Aluker NL, Suzdaltseva JM, Herrmann M, Dulepova AC (2016) *Instrum Exp Tech+* 59(5):733-739. <https://doi.org/10.1134/S002044121605002X>