

УДК 543.429.3+539.162

О.М. Поп¹, П.С. Пеняк², М.В. Стець¹

¹Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, 88017, м. Ужгород
e-mail: oksana_pop@i.ua

²Інститут українознавства ім. І. Крип'якевича НАН України
вул. Університетська, 21, 88017, м. Ужгород

МЕТОД СТАНДАРТНИХ МНОЖИН ТА МЕТОД ІЗОХРОН ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ПОДІЙ У ЗРАЗКАХ КЕРАМІКИ

Розглядаються результати двох методів визначення подій (датування) зразків кераміки. При цьому використанні абсолютні та відносні активності гамма-активних нуклідів рядів ²³²Th та ²³⁸U, отриманих в результаті теоретичних розрахунків та ядерної гамма-спектрометрії.

Ключові слова: кераміка, подія, гамма-активні нукліди, ядерна гамма-спектрометрія, стандартні множини.

1. Вступ

Поява глиняного посуду – кераміки (назва походить від грецького слова «керамос», що означає глина) стала одним із найважливіших технічних і загальнокультурних надбань людського суспільства. Аналіз керамічних виробів різних історичних періодів Верхнього Потисся показав, що найбільш багатою епохою за кількістю видів посуду, його форм, орнаменталістики була доба неоліту. За сучасними даними вона тривала на Закарпатті приблизно від 5100 до 3700 / 3600 років до н.е. і представлена кількома археологічними культурами: Кріш–Старчево, мальованої кераміки, раннього етапу полгарської культури.

З культурою Кріш (назву отримала від річки Кріш – лівої притоки Тиси) пов'язується поява найбільш ранніх керамічних виробів регіону, датування якої науковий співробітник ужгородської групи відділу археології Інституту українознавства НАН України М. Потушняк запропонував у межах 5300 – 4600 років до н.е. [1]. На досліджених ним поселеннях зафіксовано понад 20 тисяч фрагментів кераміки, у тому числі і десятки цілих (реставрованих) посудин. Вони походять від трьох груп – кухонної, столової (використовувалися для зберігання продуктів і приготування їжі) і святкової (ритуального призначення).

Інший вид посуду – миски, серед

яких М. Потушняк виділив декілька варіантів: глибокі конічні з майже рівними, стягнутими до дна стінками; біконічні з вертикальними або трохи загнутими до середини у верхній частині стінками; котлоподібні з дуговидно або овально профільованими стінками [1]. Викликає захоплення крішська “святкова” кераміка, яка виготовлена з добре відмученої глини з домішками дрібного піску, поверхня покрита ангобом червоного, рожевого і світлокоричневого кольору. Стінки товщиною 1–2 мм [2].

На зміну культурі Кріш на Закарпатті прийшла культура мальованої кераміки, яка охоплювала період між 4500–4000 роками до н.е. Свою назву отримала від посуду, орнаментованого розмалюванням (чорною і червоною фарбами), яке покривало всю поверхню посудин. З'являється візерунок з хвилястих і прямих ліній, спіралей, що супроводжується широкими смугами. Столова кераміка репрезентована кулястими і яйцеподібними горщиками, мисками, глечиками з опуклим тулубом [3]. Крім столового посуду, носії культури виготовляли кухонний посуд – горщики, миски, сковорідки.

Отже, технологія виготовлення керамічних виробів має практично 10000-річну історію. Це дозволяє вважати кераміку виключно археологічним об'єктом. Тому дуже багато є робіт, які присвячені датуванню даних зразків, використовуючи різ-

ні методи датування [4-6].

Для датування керамічних виробів часто застосовують радіонукліди (РАН), які фіксують час існування зразка та наступні події метаморфізму. Розпад материнського ізотопу, накопичення продуктів розпаду, перехід системи в стан радіоактивної рівноваги – всі ці процеси залежать від часу. Використовуючи радіонукліди можна визначити вік зразків в межах від декількох років до мільйонна років і більше.

Метою нашої роботи є визначення подій у зразках кераміки методом стандартних множин та методом ізохрон.

2. Експериментальна частина

2.1. Виміри

На сьогодні одним із методів, який використовується для аналізу вмісту радіонуклідів в зразках керамічних виробів, є низькофонова гамма-спектрометрія з напівпровідниковим детектором.

Виміри природної гамма-активності зразків здійснювались на гамма-спектрометричному пристрої СЕГ-40К-Ge у відділі фотоядерних процесів ІЕФ НАН України. Кожен із зразків вимірювався багаторазово на протязі тривалості одного виміру $TCx = 0,5$ год; 1 год; 2 год. Після цього комбінаторно отримувались фізичні суми апаратурних гамма-спектрів для тривалостей виміру $TC1+TC2$, $TC1+TC3$, ..., $TC1+TC2+TC3$, ... (прямий бутстреп-метод). Заодно проводилося вимірювання радіаційного фону.

Для пошуку слабких фотопиків низьких енергій різних гамма-активних нуклідів були використані Фур'є-, Вейвлет – фільтрації та конкатенація (об'єднання).

2.2. Розрахунки

Після програмної обробки апаратурних гамма-спектрів аналізатором SBS-40 та пошуку фотопиків отримуються потрібні експериментальні значення інтенсивностей I ліній гамма-активних нуклідів.

Робочим виразом для розрахунків активності A в об'ємних зразках з використанням ліній гамма-активного нукліду є вираз:

$$A = \frac{I}{n \cdot TB} \quad (1),$$

де: $I = \Delta S / TCж$ – інтенсивність лінії гамма-активних нуклідів; n – квантовий вихід цієї лінії; ΔS – площа фотопіка лінії; $TCж$ – живий час виміру; TB – метрологічний коефіцієнт для ліній різних енергій та маси K зразка [7].

3. Аналіз даних

3.1. Зразки

Для дослідження були вибрані два типи кераміки:

1. кераміка першого типу. Дані зразки кераміки розглядаються як еталон – пряма задача [8].

2. кераміка другого типу – обернена задача [8].

Зразки кераміки першого типу виготовлені з промислової глини Ужгородського цегольняного заводу. Вони однакової маси K_0 , діаметром 10 см та двох товщин d – 3 мм та 10 мм. Випікання зразків здійснювалось в двох режимах: режим О – у газовій духовій печі (не герметичний об'єм; температура T^o : 300°C; тривалість випікання = 1, 3, 5 годин); режим С – у муфельній печі (закритий об'єм; тривалість випікання = 1, 3, 5 годин; температури T^o : 600, 800, 1000°C). Це дозволило задати точки значень температурних доз $D = T^o(Kгод) - 573; 1719; 2865; 4365; 5365; 6375$. В кожній із цих точок дози випікались одночасно 3 зразки, котрі одночасно і вимірялись.

Виміри отриманої нами кераміки здійснювались для гомогенізованих зразків.

Після випікання кожен із зразків щільно герметизувався, що дозволило елімінувати неконтрольовані втрати Радону.

Зразки кераміки першого типу виготовленні у листопаді 2009 року, виміри зразків гамма-спектрометрією проведені у липні 2011 року.

Зразками кераміки другого типу є археологічна кераміка (з Інституту українознавства ім. І. Крип'якевича НАН України м. Ужгород), яка представлена посудом епохи неоліту (16-17 ст.).

3.2. Методи визначення подій зразків кераміки

3.2.1. Метод стандартних множин

Стандартні множини (СМ) – це генетично-пов'язана послідовність радіоактивних нуклідів, що входять відповідно в ряди ^{232}Th , ^{235}U та ^{238}U .

Модельним нуклідним спектром називається розрахована для певного моменту часу $T=T_m$ впорядкована множина значень активностей для множини радіонуклідів.

Часова залежність СМ – це сукупність часових залежностей всіх радіонуклідів для цієї стандартної множини.

Особливістю радіоактивних нуклідів рядів ^{232}Th (і відповідно ^{235}U , ^{238}U) є те, що множина радіонуклідів є впорядкованою множиною, бо має емерджентну властивість – всі радіонукліди одного ряду генетично-пов'язані взаємним ядерним перетворенням (утворенням/розпадом). Генетичний зв'язок робить множину радіонуклідів системою. Ми використовуємо емерджентність множини радіонуклідів у системі рівнянь Батемана – Рубінсона [9] та її розв'язках. Це дозволило отримати модельні нуклідні спектри активностей та часові еволюції стандартних множин (часові залежності стандартної множини) [11].

У відповідності з аксіомами метрології, всяку властивість (величину) можна виміряти, маючи в розпорядженні певний стандарт (міру). Ми розглядаємо можливість використання модельних нуклідних спектрів A в якості таких стандартів та їх використання в процедурі вимірів.

Модельні нуклідні спектри та часові залежності стандартної множини отримані в результаті теоретичних розрахунків. Основні аспекти та рівняння наведені у роботах [10, 11].

В ядерній гамма-спектрометрії визначають значення гамма-активностей A , впорядкована множина яких розглядається як експериментальний нуклідний спектр ЕНС A , отриманих одночасно. Тому порівняльний аналіз модельних нуклідних спектрів і експериментальних нуклідних спектрів є основним інструментом для вирішення багатьох задач ідентифікації з

використанням інструментальних методів ядерної гамма-спектрометрії.

На практиці необхідно розглядати множини, складніші, ніж стандартні множини. Причиною утворення таких множин є:

- втрати певної кількості ядер одного чи декількох радіонуклідів із стандартної множини;
- надходження до стандартної множини певної кількості радіонуклідів;
- комбінації втрат та надходжень.

Зрозуміло, що зміни певної кількості ядер одного чи декількох радіонуклідів у стандартній множині змінюють рівень її рівноважності. Цей акт ми будемо йменувати **подією**. Зміну кількості радіонуклідів одного типу будемо розглядати як елементарну подію.

Таким чином, ми маємо справу з стандартними множинами, в яких відбулась принаймні одна елементарна подія. Назвемо такі множини нестандартними множинами. Видно, що події у стандартних множинах створюють нестандартні множини. Послідовність подій створює послідовність нестандартних множин.

У нашому випадку експериментальна множина – це сукупність двох впорядкованих множин активностей гамма-активних нуклідів рядів ^{232}Th та ^{238}U , зареєстрованих ядерною гамма-спектрометрією у зразку.

У зразковій першого типу знаходиться стандартна множина ^{232}Th (див. рис. 1, 2). На рис. 1 наведені експериментальні нуклідні спектри (чорні прямокутники) та модельні нуклідні спектри (T_{\min} – світлі прямокутники зліва та T_{\max} світлі прямокутники справа) стандартної множини ^{232}Th . Як видно з рисунку, отримані значення модельного нуклідного спектра A знаходяться у відповідності з експериментальним нуклідним спектром A . Ця відповідність і є виміром експериментального нуклідного спектра. На рис. 2 наведена часова залежність активностей радіонуклідів стандартної множини ^{232}Th , у якій приведено положення експериментального нуклідного спектра A (вертикальний зріз у світлому прямокутнику на рис. 2) Ширина даного прямокутника задається значенням часового проміжку ΔT ($\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$).

Цей проміжок вказує на невизначеність положення експериментального нуклідного спектра *A*. Часовий проміжок, відповідно, рівний 0,3 – 2,4 роки. В отриманому часовому проміжку і знаходиться дата, яка відповідає події випікання зразка.

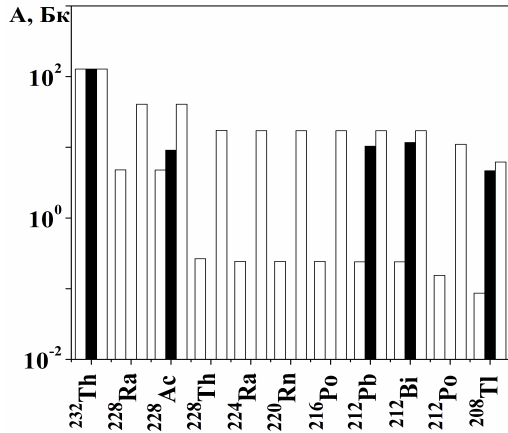


Рис. 1. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка першого типу (виділено чорним) та МНС *A* стандартної множини ^{232}Th (світлі прямокутники).

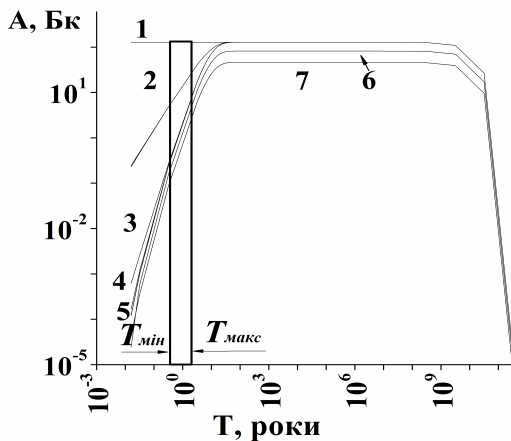


Рис. 2. Часова залежність активностей радіонуклідів стандартної множини ^{232}Th (1 – ^{232}Th ; 2 – ^{228}Ra , ^{228}Ac ; 3 – ^{228}Th ; 4 – ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po ; 5 – ^{212}Pb , ^{212}Bi ; 6 – ^{212}Po ; 7 – ^{208}Tl) зразка першого типу та часовий проміжок ΔT (виділено прямокутником), роки = 0,3 – 2,4.

Для зразка другого типу ряд ^{232}Th не наведений, оскільки даний ряд у порівнянні з рядом ^{238}U короткоживучий.

На рис. 3 наведені експериментальний нуклідний спектр (чорні прямокутники) та модельний нуклідний спектр (світлі прямокутники) стандартної множини ^{238}U для зразка другого типу. Як видно з рисунку, активність дочірніх радіонуклідів є дещо вищою, у порівнянні з материнськи-

ми радіонуклідами, що свідчить про те, що в зразку відбулось надходження радіонуклідів – відбулась подія. Отже, у даному випадку, ми маємо справу з нестандартною множиною – сумою стандартної множини ^{238}U та стандартної множини ^{226}Ra . Тому дану нестандартну множини ми розкладаємо на дві стандартні множини – віднімаємо (декомпозиція) від нестандартної множини стандартну множини ^{238}U . Отримана стандартна множина ^{226}Ra наведена на рис. 4, де значення модельного нуклідного спектра *A* знаходяться у відповідності з експериментальним нуклідним спектром *A*. На рис. 5 наведена часова залежність питомих активностей радіонуклідів стандартної множини ^{226}Ra , часовий проміжок ΔT якого рівний 2500 – 3200 років.

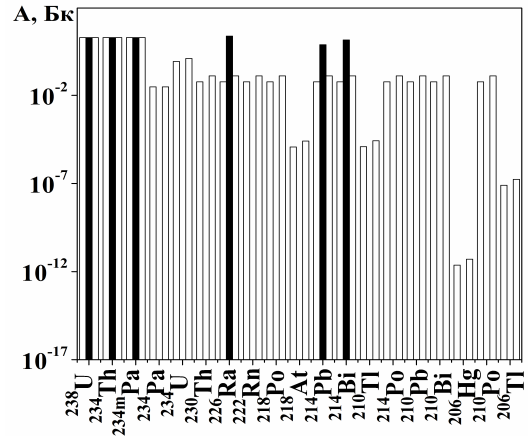


Рис. 3. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка другого типу (виділено чорним) та МНС *A* стандартної множини ^{238}U (світлі прямокутники).

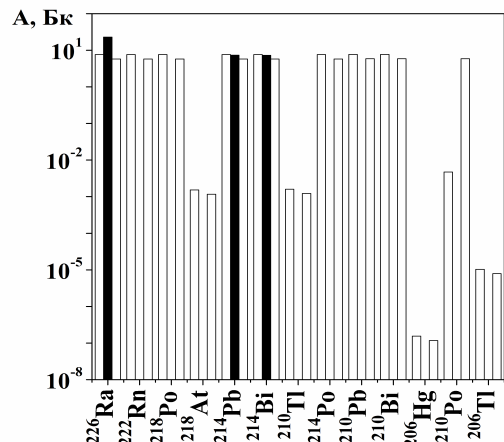


Рис. 4. Експериментальний нуклідний спектр *A* активностей зразка другого типу (виділено чорним) після декомпозиції (віднімання) та МНС *A* стандартної множини ^{226}Ra (світлі прямокутники).

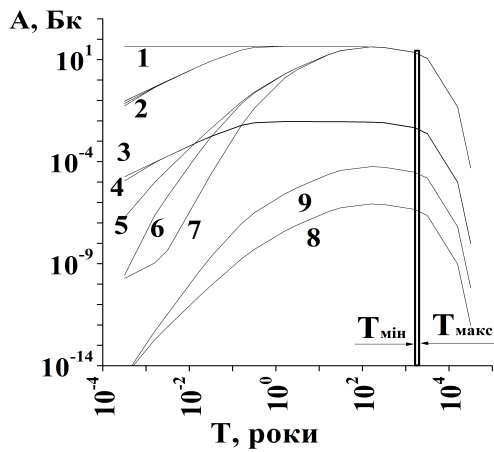


Рис. 5. Часова залежність активностей РАН стандартної множини ^{226}Ra (1 – ^{226}Ra ; 2 – ^{222}Rn , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po , ^{218}Po ; 3 – ^{218}At ; 4 – ^{210}Tl ; 5 – ^{210}Pb ; 6 – ^{210}Bi ; 7 – ^{210}Po ; 8 – ^{206}Hg ; 9 – ^{206}Tl) зразка другого типу та часовий проміжок ΔT (виділено прямокутником), роки = 2500 – 3200.

3.2.2. Метод ізохрони

Порушення радіоактивної рівноваги використовують для визначення часу існування зразка. Стан радіоактивної рівноваги може бути порушений в ході хімічних (вивітрювання, осадження, магматична диференціація), фізичних (адсорбція) і біологічних процесів, при яких материнські або дочірні ізотопи можуть надходити (додаватися) або виходити (виділятися) з системи. Після закінчення порушення, наприклад, після седиментації і нового закриття системи, радіоактивна рівновага поступово знову відновлюється. Швидкість, з якою встановлюється нова рівновага, залежить від періоду напіврозпаду нуклідів. Так, потрібно принаймні п'ять періодів напіврозпаду дочірнього ізотопу, перш ніж дочірній ізотоп прийде в рівновагу з материнським. Ця залежність процесу від часу дозволяє датувати момент порушення [4, 5].

Метод ізохрон – математичний метод обробки експериментальних даних, який застосовують для встановлення істинного віку групи матеріалів. На основі аналітичних даних, по вмісту радіоактивних елементів і продуктів їх розпаду, отриманих при дослідженні n зразків одного віку, складається система з n лінійних рівнянь із двома невідомими. Вирішення їх одним із методів математичної статистики (напр., методом найменших квадратів) дає можливість отримати рівняння ізохрони.

Метод ізохрон може бути застосований при наступних умовах, які і є недоліками даного методу визначення подій [12]:

1. всі досліджувані зразки матеріалів повинні бути одного віку;

2. відношення радіоактивних материнських елементів до їх дочірніх у різних зразках повинні бути різними;

3. припускається, що зразки представляють собою закриті системи щодо материнських і дочірніх елементів, або зазнали одноразову і одночасну зміну.

На рис. 6 наведена ізохрона в координатах $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ – $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ [12]. Всі зразки одного типу і одного віку добре лягають на одну пряму лінію. Дана пряма лінія є ізохроною, так як описується рівнянням: $y = ax + b$, де $a = e^{\lambda t} - 1$ (якщо вік t розглядуваних зразків один і той же, тоді a – постійна величина), λ – стала розпаду, b – початкове відношення гамма-активних нуклідів у зразках. Нахил ізохрони визначається величиною a , тобто віком t .

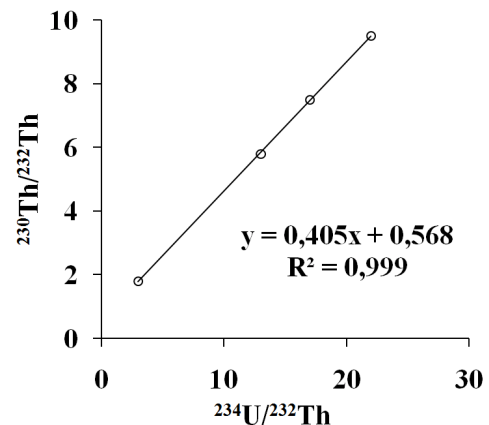


Рис. 6. Ізохрона в координатах $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ – $^{234}\text{U}/^{232}\text{Th}$ [4, 12].

При аналізі зразків кераміки ми йшли шляхом їх систематизації та певної послідовності кроків (факторизації): від статистичної обробки (оцінка загальних тенденцій) до деталізації: пошуку функціональних залежностей – залежностей питомих активностей A для різних пар гамма-активних нуклідів. На цьому етапі було встановлено, що дані залежності мають вид подібний до лінійної з коефіцієнтом детермінації $R^2 > 0,5$. Ці лінійні тренди схожі на ізохрони [12].

Метод ізохрон використовують для визначення віку у млн. років для зразків, які зазнали значного впливу (значних змін) (напр., вулканічні породи). Однак, ми використовували значно менші температурні дози та часовий діапазон. Тому пари для побудови ізохрон ми брали відповідно до нашого часового діапазону.

Вік подій по ізохронам розраховувався для активностей дочірнього (D) та материнського (M) ядер наступним чином [12]:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(a\left(\frac{D}{M}\right)_A + 1\right)$$

На рис. 7-9 наведені такі ізохрони:

- ізохрона в координатах $^{226}\text{Ra} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$ – відповідно до якої вік зразків 10 років (рис. 7);
- ізохрона в координатах $^{214}\text{Pb} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$ з віком зразків у 2 роки (рис. 8);
- ізохрона в координатах $^{214}\text{Bi} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$ з віком зразків 3,5-4 роки (рис. 9).

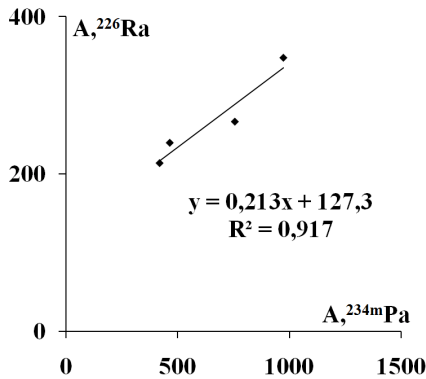


Рис. 7. Ізохрона в координатах $^{226}\text{Ra} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$.

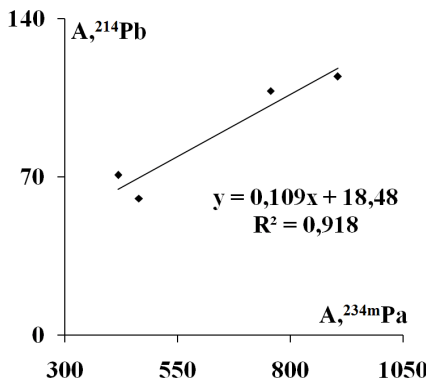


Рис. 8. Ізохрона в координатах $^{214}\text{Pb} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$.

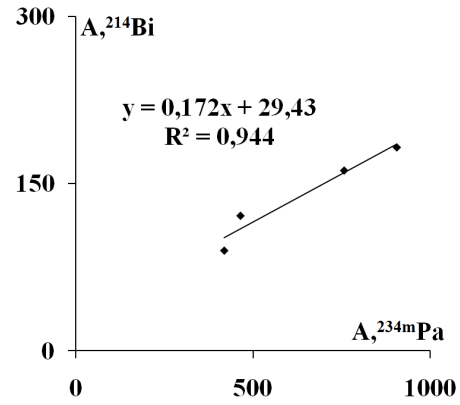


Рис. 9. Ізохрона в координатах $^{214}\text{Bi} - ^{234\text{m}}\text{Pa}$.

Висновки

Розглядаються два методи визначення подій (датування): метод ізохрон та, розроблений нами, метод стандартних множин.

Використаний метод ізохрон має досить обмежене використання – тільки для зразків одного типу та одного віку, але з різним відношенням гамма-активних нуклідів. Отриманий вік узгоджується з датою (подією) випікання.

Метод стандартних множин – метод з новим об'єктом визначення – стандартна множина: генетично-пов'язана сукупність радіонуклідів одного ряду. Вона знаходить своє кількісне вираження у нестандартних множинах A – впорядкованій множині значень активностей A радіонуклідів. Метод стандартних множин знаходиться у стадії розробки і визначає тривалості існування стандартних множин, не претендуючи на подальшу археологічну інтерпретацію. Однак видно, що отримані часові проміжки стандартних множин, для зразків першого типу 0,3 – 2,4 роки та для зразків другого типу 2500 – 3200 років, співрозмірні з датами випікання зразків обох типів.

Метод стандартних множин, на відміну від методу ізохрон, може використовуватись для будь-яких зразків. Також даний метод може визначати декілька подій, які іноді буває важко інтерпретувати. Основною перевагою даного методу є відсутність визначення початкового відношення гамма-активних нуклідів, що є основним недоліком дуже багатьох методів датування.

Частина матеріалу представлена на Міжнародній науковій конференції молодих вчених і аспірантів “ІЕФ’2013”.

Автори завдячують В.М. Мазуру за підтримку у дослідженні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Потушняк М. Пам’ятки раннього неоліту у верхів’ї р. Тиси // Науковий збірник Закарпатського краєзнавчого музею. – 2005. – Вип. VII. – С. 172–207.
2. Пеняк П. Давнє гончарство Закарпаття. – Ужгород, 2007. – 103 с.
3. Балагури Э.А., Куруз К. Каменный век // Древняя история Верхнего Потисья. – Л., 1991. – С. 23–50.
4. Вагнер Г.А. Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. – М.: – ТЕХНОСФЕРА, 2006. – 543 с.
5. Фор Г. Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.
6. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Из-во Моск. гос. ун-та, 2000. – 336 с.
7. Поп О.М., Стець М.В. Експериментальне визначення метрологічних коефіцієнтів ядерної гамма-спектрометрії об’ємних зразків // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2010. – Вип. 28. – С. 93–98.
8. Поп О.М., Стець М.В. Статистичні характеристики термічного впливу на вміст нуклідів рядів торію 232, урану 238 та К40 в процесах отримання кераміки // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. – 2010. – Вип. 24. – С. 197–203.
9. Маслов И.А., Лукницкий В.А., Справочник по нейтронному активационному анализу. – Л.: Наука, 1971. – 320 с.
10. Поп О.М., Стець М.В. Моделі еволюції множин радіоактивних нуклідів рядів торію 232, урану 235, урану 238 та їх застосування // Доповіді Національної академії наук України. – 2013. – №4. – С. 65–71.
11. Матьовка О.М., Стець М.В., Маслюк В.Т. Модельні нуклідні спектри рядів Th232, U235 та U238 // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2010. – № 27. – С. 39–44.
12. Мейер В.А., Ваганов П.А. Основы ядерной геофизики. – Л.: Изд-во Ленингр. гос. ун-та, 1978. – 360 с.

Стаття надійшла до редакції 30.08.2013

О.М. Поп¹, Р.С. Penyak², М.В. Stec¹

¹Institute of Electron Physics, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, 88017, Uzhhorod

e-mail: oksana_pop@i.ua

²Institute of Ukrainian Studies I. Krypyakevych, Ukr.Nat.Acad.Sci., University Str., 21, 88017, Uzhhorod

STANDARD SETS METHOD AND ISOCHRON METHOD FOR DETERMINATION OF EVENTS IN CERAMICS SAMPLES.

This paper considers the results of the two methods of determining events (dating) ceramic samples. Here we have used the absolute and relative activities of gamma-active nuclides series of ²³²Th and ²³⁸U, resulting from theoretical calculations and nuclear gamma-spectrometry.

Key words: ceramics, events, gamma-active nuclides, nuclear gamma-spectrometry, standard set.

О.М. Поп¹, П.С. Пеняк², М.В. Стец¹

¹Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская, 21, 88017, г. Ужгород
e-mail: oksana_por@i.ua

²Институт украиноведения им. И. Крипякевича НАН Украины
ул. Университетская, 21, 88017, г. Ужгород

МЕТОД СТАНДАРТНЫХ МНОЖЕСТВ И МЕТОД ИЗОХРОН ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОБЫТИЙ В ОБРАЗЦАХ КЕРАМИКИ

Рассматриваются результаты двух методов определения событий (датировка) образцов керамики. При этом использованы абсолютные и относительные активности гамма-активных нуклидов рядов ^{232}Th и ^{238}U , полученных в результате теоретических расчетов и ядерной гамма-спектрометрии.

Ключевые слова: керамика, событие, гамма-активные нуклиды, ядерная гамма-спектрометрия, стандартные множества.