**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОБ КАРБОНАТОВ с АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ АРТЕФАКТОВ ДЛЯ ЭПР ДАТИРОВАНИЯ**

**Authors:**

*Т.А. Середавина, И.В. Мерц, И.В. Данько, Е.Р. Нуртазин, Ж.Т. Мукан*

Актуальность развития методик археологического датирования несомненна с позиций восстановления исторического прошлого, но датирование археологических находок типа минералов и керамик усложняется вследствие принадлежности к обширному классу алюмосиликатов, включающих множество примесей и структурные дефекты.
В исследованиях ископаемых керамик с содержанием кварца и кремнезема одним из эффективных методов признана спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [1]. Поверхностные наслоения на артефактах представляют особый интерес для датирования, так как в природных условиях образуются известковые и глиняные налеты, включающие органические примеси, для характеристики таких проб полезен, прежде всего, метод ЭПР. На анализ представлены образцы: карбонаты с каменных орудий, стоянка Шолпан-2, Павлодарская обл., Центральный Казахстан, поздний неолит и карбонаты с керамики. Карабастау, Южный Казахстан, эпоха бронзы.
Пробы с поверхности археологических артефактов, представлявшие слоистую массу бежево-серого цвета, исследованы рентгеноструктурным методом.
Результат рентгенофазового анализа, %
Спектр Na2O MgO Al2O3 SiO2 P2O5 SO3 K2O CaO TiO2 FeO Итог
Спектр 1 0,44 2,60 6,67 18,45 0,66 0,74 1,26 65,31 0,33 3,53 100,00
Спектр 2 0,59 2,39 6,76 21,15 0,27 0,86 1,36 63,03 0,41 3,19 100,00
Спектр 3 0,55 2,82 9,09 27,63 0,80 0,63 1,87 51,64 0,47 4,50 100,00
Среднее 0,53 2,60 7,51 22,41 0,58 0,75 1,50 59,99 0,40 3,74 100,00
Стан.откл. 0,08 0,22 1,37 4,72 0,27 0,11 0,32 7,33 0,07 0,68
По данным фазового анализа, основной компонент, кроме солей кальция, карбонатов – кремнеземы, но отношение Si/Al (22,41/7,51) ниже, чем отношение кларков элементов.
Анализ поверхностных слоев проводился методом электронной микроскопии на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре QUANTAX75 (Bruker), анализатор Hitachi. На рисунке 1 показаны: участок гранулы (1а) и цветное изображение, полученное сканированием электронами энергией 15 kV (1б). Рефлексы в средней и правой части снимка (1б) относятся модификации SiO2*nH2O кремнезема, в левой – оксиду кальция, с присутствием органической компоненты.
а) б)
Рисунок 1. Участок гранулы (а). Цветовое изображение – картирование по элементам (б).
Спектры ЭПР.
Анализ проб карбонатов проводился на ЭПР спектрометре ESP300E (Bruker) при комнатной температуре, в спектрометре используется фазочувствительное детектирование, что особенно важно для реализации чувствительности (5*10E9сп./10--4T) при получении исходных спектров, в которых форма сложного сигнала позволяла предполагать наличие сигналов двух-трех видов парамагнитных центров (ПМЦ).
Ступенчатый подбор условий регистрации основывался на том, что в течение воздействия природных факторов на поверхности артефактов произошло формирование почвенных минеральных (глиняных или песчаных) и/или известковых отложений. Действительно, ЭПР спектры исходных проб отражали наличие в составе образца двух видов дефектов электронной структуры – парамагнитных центров (ПМЦ), связанных с нарушениями кристаллической структуры в образованных минералах. В спектрах отражается также, что артефакты могли долго находиться в условиях природной водной среды. По этой причине выбран диапазон развертки в интервале g- фактора 2,00, спектры регистрировали с эталоном Mn(+2)/MgO. В выбранных условиях разделены сигнал с g- фактором ≈ 2,0080, довольно интенсивный, и сигнал, по-видимому, Е1/ -центров, g ~2,004.
В природных условиях такие ПМЦ образуются за счет влияния реликтового облучения и радиационного фона местности. В качестве дополнительного метода исследования использовано облучение на ускорителе ИЯФ ИЛУ-10 тормозным излучением, позволившее не только качественно, но и количественно оценить возраст объектов, а также идентифицировать ПМЦ. Максимальная энергия тормозного излучения близка к энергии электронов E 5МэВ. В облучаемой мишени вторичные электроны могут стабилизироваться в ловушках, вблизи кулоновского поля катионов в решетке, в данном случае в положительной дырке – вакансии кислорода. Обе пробы облучали равными дозами, сигналы (рис. 2а) приведены к единым условиям и нормированы. Из дозовых зависимостей (рис. 2б) аппроксимацией получены оценочные датировки.
а) б)
Рисунок 2 – Вид сигналов (а) и дозовой зависимости накопления ПМ центров (б).
Выводы.
Исследованы археологические пробы с поверхности артефактов для получения физических характеристик и датирования методом ЭПР. Выбраны оптимальные условия для регистрации, разделения и идентификации сигналов ЭПР от ПМ центров. Применение дополнительного облучения позволило оценить возраст находок с некоторой погрешностью. Работа в данном направлении перспективна, с учетом опыта подобных исследований и наличия высокочувствительной аппаратуры и программ.
Литература
1. M., 1978. Electron spin resonance as a method of dating. Archaeometry, 20, 147–158. Geochronology 30 DOI:10.1016/ Authors: Shin Toyoda.