

## سالیابی نمونه سفالی به دست آمده از کاوش های باستان شناسی

### در مرکز ایران به روش ترمولومینسانس

حمیده قیام<sup>۱</sup>، مصطفی زاهدی فر<sup>۱\*</sup> و احسان صادقی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

\*اصفهان، کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، کد پستی: ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

پست الکترونیکی: zhdf@kashanu.ac.ir

#### چکیده

در این تحقیق، سالیابی نمونه سفال به دست آمده از شهرستان آران و بیدگل، واقع در استان اصفهان به روش ترمولومینسانس انجام شد. منحنی درخشش گرمایی نمونه های طبیعی و نمونه های طبیعی پرتو دهی شده با پرتو های گاما توسط چشمه  $^{60}\text{Co}$ ، با یکدیگر مقایسه و ناحیه افقی از تقسیم داده های این دو منحنی بر هم تعیین شد. دز معادل با استفاده از اختلاف منحنی پاسخ گرمایی نسبت به دز گاما برای نمونه های طبیعی و تابکاری شده  $10/17 \text{ Gy}$  به دست آمد. با توجه به میزان دز محیطی و مقدار به دست آمده برای دز معادل سالیابی نمونه مورد نظر انجام گرفت و مشخص شد که نمونه مورد نظر متعلق به دوره پیش از اسلام است.

کلیدواژگان: سالیابی، ترمولومینسانس، کوآرتز، سفال.

#### ۱. مقدمه

سن کانی های موجود در خاک نیست، بلکه زمان آخرین باری است که شیء تا بیش از ۵۰۰ درجه سانتی گراد حرارت دیده است [۱]. اولین پیشنهاد در زمینه استفاده از ترمولومینسانس برای عمرسنجی نمونه های زمین شناسی و باستان شناسی توسط دانیلز و همکارانش در سال (۱۹۵۳) ارائه شد که پس از آن به سرعت کارهای وسیعی در این زمینه انجام شد [۲]. اولین بار امکان سالیابی نمونه های سفالی با استفاده از روش ترمولومینسانس توسط گروگلر و کندی ارائه شد [۳ و ۴]. در دهه ۱۹۶۰ گروه پژوهشگران دانشگاه آکسفورد به سرپرستی آتکین با انجام دادن صدها مورد سالیابی و تعیین قدمت سفال، آجر، کاشی و ارائه روش های مختلف نمونه سازی، توانستند سالیابی ترمولومینسانس را به عنوان روشی دقیق و مطمئن، با درصد خطای پایین (بین ۵

پدیده ترمولومینسانس، نور ساطع شده از مواد بر اثر حرارت دادن آنها تا دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی گراد است. تکنیک ترمولومینسانس در سالیابی، بر این اصل استوار است که پرتو های عناصر رادیواکتیو موجود در خاک و اشعه کیهانی، در مواد بلورین سفالینه ها تراکم پیدا می کند. هنگامی که این گونه مواد گرم شوند، انرژی آزاد و به صورت نور پراکنده می شوند. سفال، آجر، کاشی، رسوبات، سنگ های آتشفشانی و به طور کلی، هر نوع خاک پخته شده در درون کوره که بیش از ۴۰۰ درجه سانتی گراد حرارت دیده باشد، برای سالیابی با روش ترمولومینسانس مناسب اند. البته باید توجه داشت که قدمت تعیین شده با این روش برای اشیاء پخته شده در درون کوره،

در صورت لزوم نیز وجود دارد. کوچکترین قطعه سفالی که می‌تواند سالیابی شود، باید قطری حدود ۶ میلی‌متر و ابعادی حدود ۳×۳ cm داشته باشد. برای بالا بردن دقت سالیابی بهتر است تا حد امکان از سفال‌هایی که در سطح زمین‌اند استفاده نشود، زیرا اینکه سفال‌ها به چه مدت در معرض تغییرات جوی، باران و تابش نور خورشید بوده‌اند، مشخص نیست. تابش نور خورشید می‌تواند تا حدود زیادی انرژی ذخیره شده در بلورهای موجود در سفال‌ها را آزاد کند؛ بنابراین بهتر است سفال‌ها یا موادی که برای سالیابی ترمولومینسانس انتخاب می‌شوند، در لایه‌هایی با حداقل ۳۰ سانتی‌متر عمق از سطح زمین قرار داشته باشند [۷]. همچنین بهتر است مقداری از خاک اطراف نمونه جهت اطلاع از میزان همگنی محیط جمع‌آوری شود. در این تحقیق، با استفاده از روش ترمولومینسانس، نمونه به دست آمده در منطقه ویگل واقع در اطراف شهر کاشان سالیابی شد.

## ۲. مراحل آزمایش

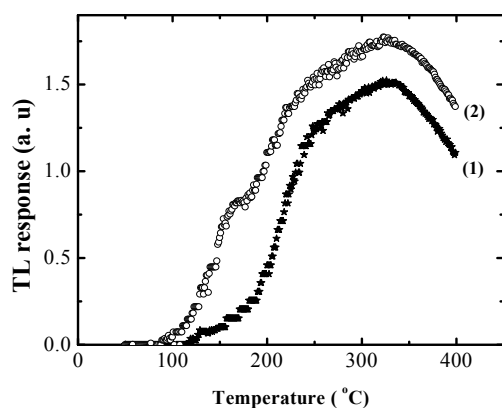
برای انجام تحقیق نمونه سفال از منطقه ویگل تهیه شد. کلیه مراحل آماده‌سازی و اندازه‌گیری نمونه باید در زیر نور قرمز انجام شود. چون نور معمولی می‌تواند انرژی ذخیره شده درون بلورها را آزاد کند و در نتیجه، قدمت نمونه کمتر از میزان واقعی آن به دست آید [۸]. در مرحله آماده‌سازی، برای زدودن آلودگی ناشی از دز بتا، حدود ۳ میلی‌متر از سطح سفال را کنار گذاشته، پودر از لایه‌های داخلی نمونه با استفاده از مته مخصوص جمع‌آوری شد. بعد از آن، برای زدودن ترکیب‌های کربنات حدود ۳ میلی‌لیتر HCl ۱۰٪ به پودر اضافه شد. پس از ۳ روز، ۲۵ میلی‌لیتر HCl ۱۰٪ نیز به مخلوط قبلی اضافه شد و پس از ۱ ساعت چند بار با آب یونیزه شده شستشو داده شد و در این مرحله، حدود ۲۵ میلی‌لیتر  $H_2O_2$  ۱۰٪ به نمونه شسته شده افزوده و نمونه در محیط تاریک به مدت ۲ روز نگهداری شد. در مرحله بعد، مخلوط را چند بار با آب یونیزه شده و اتانول شسته و محلول نهایی یک شب در کوره در دمای  $50^{\circ}C$  قرار داده شد. در ادامه، ۶ mL استون به نمونه خشک شده اضافه شد

تا ۱۰ درصد) و با استفاده از مقدار ناچیزی از نمونه (در حد میلی‌گرم) برای سالیابی مطلق اشیای سفالی ارائه دهند [۵]. در باستان‌شناسی، از این روش برای تعیین اصالت ظروف سفالی مانند آجر و کاشی استفاده می‌شود. با توجه به اینکه ساخت سفال تقریباً در تمام دنیا از چندین هزار سال قبل از میلاد مسیح متداول بوده است و در اکثر محل‌های باستانی (به‌ویژه در ایران) اشیای سفالی قسمت اعظم یافته‌ها را تشکیل می‌دهد، می‌توان به اهمیت سالیابی ترمولومینسانس برای باستان‌شناسی پی برد [۶]. در واقع، سالیابی ترمولومینسانس جزئی جدایی‌ناپذیر از روش‌های پژوهشی در باستان‌شناسی و زمین‌شناسی است. از مزیت‌های این روش محدوده سالیابی آن است. با استفاده از روش معمول کربن ۱۴ می‌توان تا حدود ۴۰ الی ۵۰ هزار سال را سالیابی کرد، در حالی که در روش سالیابی ترمولومینسانس این محدوده تا بالای یک میلیون سال هم قابل اندازه‌گیری است. از دیگر مزیت‌های این روش، استفاده از خود سفال است که به تعیین دقیق زمان پخت آن می‌انجامد. در سالیابی به روش کربن ۱۴ از خود سفال استفاده نمی‌شود، بلکه از چوب، ذغال و یا تکه‌های باقیمانده غذا در ظرف استفاده می‌شود، این در حالی است که قطع درخت ممکن است مدت‌ها قبل از ساخت سفال رخ داده باشد و یا اینکه ساخت شیء و استفاده از چوب در بنا ممکن است حتی سال‌ها پس از قطع درخت باشد. از جمله خصوصیات دیگر این روش، مدت زمان نسبتاً کوتاه لازم برای آزمایش سالیابی است که معمولاً حدود یک ماه طول می‌کشد [۱]. در این روش، عوامل مختلف مانند رطوبت یا غیرهمگن بودن محیطی که نمونه در آن قرار گرفته، روی نتایج سالیابی تأثیرگذار است که عدم آگاهی یا اطلاعات ناقص درباره این عوامل می‌تواند نتایج نادرستی به همراه داشته باشد. اگرچه برای سالیابی ترمولومینسانس میزان نمونه بسیار کمی (در حد میلی‌گرم) مورد نیاز است، این نمونه بایستی از لایه‌های داخلی جداره سفال برداشته شود. هرچه قطعات سفال انتخاب شده بزرگ‌تر باشد، خطای آزمایش کمتر است و امکان تکرار آزمایش

اثر رطوبت با استفاده از روابط زیر به صورت ضرایبی برای دزهای بتا و گاما محاسبه گردد [۱۱].

### ۳. نتایج

اولین گام در تعیین قدمت، مشخص کردن پایداری گرمایی نمونه است، زیرا تنها در صورت وجود پیک‌های ترمولومینسانس پایدار در نمونه، روش ترمولومینسانس جهت سالیابی قابل استفاده خواهد بود. برای این منظور، باید پاسخ ترمولومینسانس نمونه‌های طبیعی (نمودار ۱) و همچنین پاسخ ترمولومینسانس این نمونه‌ها که با چشمه گاما پرتو دهی شده‌اند (نمودار ۲)، قرائت شوند. شکل ۱ منحنی درخشش ترمولومینسانس نمونه‌های طبیعی و نمونه‌های طبیعی پرتو دهی شده با ۳۰ Gy پرتو گاما را نشان می‌دهد.



شکل (۱): نمودار درخشش ترمولومینسانس که با آهنگ  $2^{\circ}\text{C/S}$  قرائت شده. منحنی ۱ مربوط به نمونه طبیعی و منحنی ۲ مربوط به نمونه طبیعی + پرتو گاما است.

$$C_{\beta} = \frac{1}{1 + 1.25W\%} \quad (2)$$

$$C_{\gamma} = \frac{1}{1 + 1.14W\%} \quad (3)$$

همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، پس از پرتو دهی نمونه طبیعی، در دمای حدود  $150^{\circ}\text{C}$  یک قله نمایان می‌شود که ناپایدار بوده و با گذشت زمان در نمودار ۲ محو شده است؛ اما

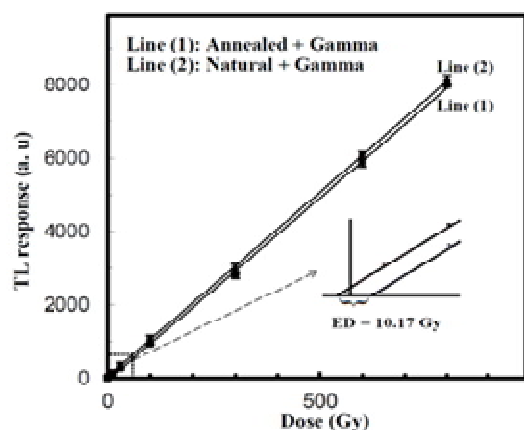
و رسوب حاصل از این مرحله کنار گذاشته شد و محلول باقیمانده برای ۲۰ دقیقه به حال خود رها گردید. پس از آن، رسوب حاصل با مقداری استون مخلوط شد و محلول در ۲۵ قالب استیل با ابعاد  $4 \times 4 \text{ mm}$  ریخته و قالب‌ها به مدت یک روز در کوره در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. نمونه نهایی به صورت رسوب در کف قالب‌ها باقی می‌ماند. به مجموع رسوب و قالب الیکوت گفته می‌شود [۹]. جرم نمونه‌ها به منظور پرتو دهی با استفاده از یک ترازو با دقت  $\pm 0.0001 \text{ g}$  ثابت نگه داشته شد. برای گرمادهی پودر به دست آمده از یک کوره الکتریکی (با دقت  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ) استفاده شد. پرتو دهی همه نمونه‌ها با استفاده از چشمه  $^{60}\text{Co}$  انجام شد. قرائت نمونه‌های پرتو دهی شده با یک دستگاه TLD مدل Harshaw TLD reader 4500 از دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $400^{\circ}\text{C}$  با آهنگ دمایی  $2^{\circ}\text{C/S}$  انجام گرفت. طیف‌سنجی گاما با استفاده از دستگاه طیف‌نگاری پرتو گاما، ساخت شرکت اورتک انجام شد.

برای تعیین قدمت نمونه از رابطه زیر استفاده می‌شود [۱۰]:

$$Age = \frac{ED}{k\dot{D}_{\alpha} + C_{\beta}\dot{D}_{\beta} + C_{\gamma}\dot{D}_{\gamma} + \dot{D}_c} \quad (1)$$

که در آن  $ED$  دز معادل،  $D_{\alpha}$  مقدار انرژی مؤثر پرتوهای آلفا،  $D_{\beta}$  مقدار انرژی مؤثر پرتو بتا،  $D_{\gamma}$  مقدار انرژی مؤثر پرتوهای گاما و  $D_c$  مقدار انرژی پرتوهای کیهانی منتقل شده به جسم و ضرایب  $k$  و  $C_{\beta}$  و  $C_{\gamma}$  بازدهی نسبی و ضرایب تصحیح رطوبت هستند. برای تعیین غلظت عناصر پرتوزا در محیط اطراف نمونه می‌توان از روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلف استفاده کرد. همچنین برای اندازه‌گیری میزان پرتوزایی مواد رادیواکتیو موجود در نمونه سفال که منجر به ساطع شدن پرتو آلفا و بتا می‌شوند، از روش‌های مختلفی مانند نورسنجی شعله‌ای، طیف‌سنجی گاما، فعال کردن نوترونی، شمارش آلفا و... می‌توان استفاده کرد.

برای محاسبه دز سالانه کل، با توجه به اهمیت وجود رطوبت در سفال، باید درصد وزنی رطوبت اندازه‌گیری شود و



شکل (۳): منحنی پاسخ ترمولومینسانس بر حسب افزایش مقدار دز از ۰ تا ۸۰۰ Gy. خط ۱ مربوط به الیکوت‌های تابکاری شده و خط ۲ متعلق به الیکوت‌های بدون تابکاری است.

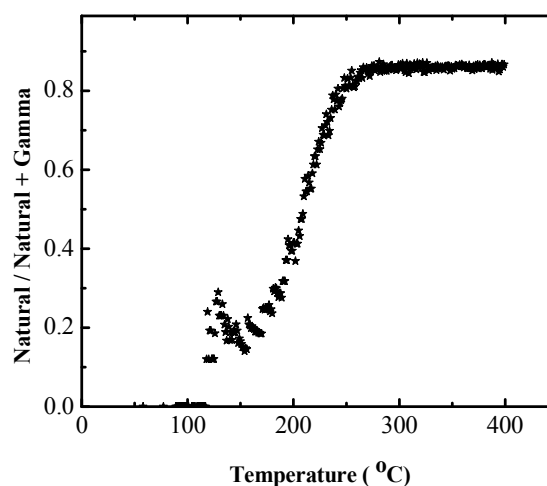
با توجه به شکل (۳) دز معادل ۱۰/۱۷ Gy تخمین زده شد. یک روش بسیار دقیق برای تعیین غلظت عناصر پرتوزا در محیط اطراف نمونه، استفاده از دزیمترهای محیطی ترمولومینسانس (TLD) است. با نصب این دزیمترها در محل برای یک مدت مشخص، می‌توان مقدار پرتوهای یونیزه کننده و کیهانی موجود در محیط را به دقت اندازه‌گیری کرد. با توجه به حساسیت بسیار بالای قرص‌های GR-200، از این دزیمتر برای دزیمتری محیطی استفاده شد. بدین منظور چند قرص GR-200 پس از تابکاری (۲۴۰°C به مدت ۱۰ دقیقه) در محدوده کشف سفال‌ها در ویگل قرار داده شد و پس از چند روز قرائت گردید. میزان دز محیطی به دست آمده برای آن منطقه،  $498/831 \times 10^{-5}$  Gy/Year تعیین شد.

برای اندازه‌گیری میزان پرتوزایی مواد رادیواکتیو موجود در نمونه سفال که منجر به ساطع شدن پرتو آلفا و بتا می‌شوند، با همکاری بخش حفاظت در برابر پرتوها از روش طیف‌سنجی گاما استفاده شد. نتایج این طیف‌نگاری در جدول (۱) ذکر شده است.

جدول (۱): نتایج طیف‌سنجی گامای نمونه به دست آمده

| ماده رادیواکتیو | U <sub>۲۳۵</sub> | U <sub>۲۳۸</sub> | Ra <sub>۲۲۶</sub> | Th <sub>۲۳۲</sub> | K <sub>۴۰</sub> |
|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| اکیویته (Bq/Kg) | ۱/۷۰۰۴           | ۳۹/۰۵۰           | ۱۸/۸۷۷            | ۱۸/۲۸۱            | ۲۳/۴۵۸          |

قله‌ای که در دمای حدود ۳۰۰°C قرار دارد، پس از گذشت سال‌ها همچنان پایدار است و فقط از شدت آن کاسته شده است. با رسم منحنی نسبت نمودار ۱ به نمودار ۲ در شکل (۱) محدوده دمایی که این نسبت به صورت خط افقی باشد، به عنوان محدوده پایدار دمایی در نظر گرفته می‌شود و اندازه‌گیری شدت نور ترمولومینسانس در این محدوده انجام می‌گیرد. شکل (۲) منحنی این نسبت را نشان می‌دهد.



شکل (۲): منحنی نسبت پاسخ ترمولومینسانس نمونه طبیعی به پاسخ ترمولومینسانس نمونه طبیعی که با ۳۰ Gy دز گاما پرتو دهی شده است.

با توجه شکل (۲) مشاهده می‌کنیم که نسبت مورد نظر برای نمونه‌های قرائت شده از دمای ۲۴۰ تا ۴۰۰°C به صورت افقی است که این نشان می‌دهد ناحیه پایدار دمایی در این بازه دمایی قرار دارد. به منظور تعیین سن سفال از رابطه (۱) باید مقدار دز معادل به صورت دقیق تعیین شود. برای تعیین دز معادل، چند عدد از الیکوت‌های آماده شده (الیکوت بدون تابکاری) و به همان تعداد الیکوت تابکاری شده در دمای ۶۰۰°C به مدت یک ساعت را با پرتوی گاما از ۰ تا ۸۰۰ Gy پرتو دهی می‌کنیم و منحنی درخشش ترمولومینسانس آن‌ها را در یک نمودار ثبت می‌نماییم. نتیجه به دست آمده در شکل (۳) مشاهده می‌شود.

با قرار دادن این درصدها در رابطه‌های (۲) و (۳) ضرایب مربوط به رطوبت مطابق جدول (۴) به دست آمدند.

جدول (۴): ضرایب رطوبت برای نمونه به دست آمده

| ضریب              | $C_\beta$ | $C_\gamma$ |
|-------------------|-----------|------------|
| میزان ضرایب رطوبت | ۰/۹۷۴     | ۰/۹۷۷      |

#### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

سالیابی به روش ترمولومینسانس بر روی نمونه استخراج شده از منطقه ویگل در استان اصفهان انجام شد. در بررسی انجام شده، ناحیه پایدار دمایی برای این نمونه از ۲۴۰ تا ۴۰۰°C به دست آمد و در کلیه اندازه‌گیری‌ها از این بازه دمایی استفاده شد. با توجه به مقادیر دز معادل (۱۰/۱۷ Gy) و دز محیطی به دست آمده (۴۹۸/۸۳۱ × ۱۰<sup>-۵</sup> Gy/Year) برای این منطقه، قدمت تخمین زده شده برای این نمونه ۸۵ ± ۱۶۳۴ سال است.

#### تشکر و قدردانی

از جناب آقای دکتر جاوری که ما را در استخراج سفال و اندازه‌گیری مقدار دز محیطی در منطقه ویگل، یاری رساندند کمال تشکر را داریم. همچنین لازم است تا از بخش حفاظت در برابر پرتوها به دلیل همکاری جهت تعیین عناصر موجود در سفال، تشکر و قدردانی کنیم.

با توجه به طولانی بودن نیمه عمر این مواد، با داشتن اکتیویته و انرژی هر واپاشی میزان دز آلفا و بتای نمونه‌های سفال از طریق رابطه زیر به دست می‌آیند:

$$\dot{D}_{\alpha,\beta} = Activity(Bq / Kg) \times E_{\alpha,\beta}(J) \quad (4)$$

این رابطه بیانگر دز آلفا و بتای نمونه به ازای یک ثانیه است. بدین ترتیب، دز سالانه آلفا و بتای نمونه تخمین زده شد. نتایج محاسبات در جدول (۲) بیان شده است.

جدول (۲): میزان پرتوهای مواد رادیواکتیو موجود در نمونه به دست آمده

| ماده رادیواکتیو     | $U_{238}$ | $U_{235}$ | $U_{234}$ | $Th_{232}$ | $K_{40}$ |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|------------|----------|
| دز ۱۰ <sup>-۳</sup> | ۳/۷۷      | ۸۲/۷۵     | ۴۵/۷۱     | ۳۷/۶۶      | ۱۲۰/۲۲   |
| (Gy/Year)GyYear     | ×         |           |           |            |          |

برای اندازه‌گیری ضرایب رطوبت، با توجه به اینکه نمونه‌ها پس از اکتشاف در شرایط مناسب نگهداری شده بودند، ابتدا نمونه مرطوب وزن شد و سپس نمونه به مدت دوازده ساعت در کوره‌ای با دمای صد درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود و مجدداً وزن شد. نسبت اختلاف وزن نمونه در حالت مرطوب و خشک به وزن نمونه خشک، درصد وزنی رطوبت در نمونه است. نتایج اندازه‌گیری‌ها و محاسبات در جدول (۳) بیان شده است.

جدول (۳): نتایج اندازه‌گیری رطوبت نمونه به دست آمده

| وزن نمونه خشک (g) | مربوب (g) | وزن نمونه اختلاف | درصد وزنی رطوبت % |
|-------------------|-----------|------------------|-------------------|
| ۵۳/۸۹۰۱           | ۵۵/۰۰۰۳   | ۱/۱۱۰۲           | ۲/۱               |

#### مراجع

- [۱] بحرالعلومی شاپورآبادی فرانک، روش‌های سالیابی در باستان‌شناسی، انتشارات سمت، ۱۳۸۸.
- [2] Daniels F., Boyd C. A., Saunders D. F., "Thermoluminescence as a Research Tool", *science*, vol. 117, No. 3040, 1953, pp. 343-349.
- [3] Grogler N., Houtermans F. G. and staufer H., "Ueber die datierung von Keramik und Ziegel durch Thermolumineszenz", *Helvetica PhysicaActa*, vol. 33, 1960, pp. 595-599.
- [4] Kennedy G. C., and Knopff L., "Dating by thermoluminescence", *Archaeology*, vol. 13, 1960, pp. 147-148.
- [5] Aitken M. J., *Thermoluminescence dating*, Academic Press, London, 1985.
- [6] Fattahi M. and Walker R., "Dating volcanic and related sediments by luminescence methods: a

- [9] Bakraji E.H., "Study of Syrian archaeological pottery by the combined application of thermoluminescence (TL) dating, X-ray fluorescence analysis and statistical multivariate analysis" *Nuc. Instr.Meth. B*, vol. 269, 2011, pp. 2052-2056.
- [10] McKeever S.W.S., Thermoluminescence of solids, *University Press*, Cambridge, 1997.
- [11] Veronese I., Goksu H.Y., Schwenk P., Herzig F., "Thermoluminescence dating of a mikveh in Ichenhausen, Germany" *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 99, 2008, pp. 621-630.
- review", *Quaternary Geochronology*, vol. 2, 2007, pp. 284-289.
- [7] Sono D. A. and McKeever S.W.S., "Phototransferred Thermoluminescence for Use in UVB Dosimetry", *Radiat. Prot. Dosim*, vol. 100, 2002, pp. 309.
- [8] Khasswneh S., al-Muheisen Z., Abd-Allah R., "Thermoluminescence dating of pottery objects from Tell Al-Husn, northern Jordan", *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, vol. 11, No. 1, 2011, pp. 41-49.