

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПОВОЛЖСКАЯ АРХЕОЛОГИЯ



№ 3 (49)
2024

Главный редактор

академик АН РТ, доктор исторических наук **А.Г. Ситдииков**

Заместители главного редактора:

член-корреспондент АН РТ, доктор исторических наук **Ф.Ш. Хузин**

доктор исторических наук **Ю.А. Зеленева**

Ответственный секретарь – кандидат ветеринарных наук **Г.Ш. Асылгараева**

Редакционный совет:

Б.А. Байтанаев – академик НАН РК, доктор исторических наук (Алматы, Казахстан) (председатель), **Х.А. Амиханов** – академик РАН, доктор исторических наук, профессор (Москва, Россия), **С.Г. Бочаров** – кандидат исторических наук (Севастополь, Россия), **П. Георгиев** – доктор наук, доцент (Шумен, Болгария), **Е.П. Казаков** – доктор исторических наук (Казань, Россия), **Н.Н. Крадин** – член-корреспондент РАН, доктор исторических наук, профессор (Владивосток, Россия), **А. Тюрк** – Ph.D. (Будапешт, Венгрия), **А.А. Тишкин** – доктор исторических наук профессор (Барнаул, Россия), **В.С. Синика** – доктор исторических наук (Тирасполь, Молдова), **Б.В. Базаров** – академик РАН, доктор исторических наук, профессор (Улан-Удэ, Россия), **Д.С. Коробов** – доктор исторических наук, профессор РАН (Москва, Россия), **О.В. Кузьмина** – кандидат исторических наук (Самара, Россия), **П. Дегри** – профессор (Лёвен, Бельгия), **Вэй Джан** – Ph.D, профессор (Пекин, Китай), **А.С. Сагдуллаев** – академик АН РУз, доктор исторических наук, профессор (Ташкент, Узбекистан), **Р.Х. Сулейманов** – доктор исторических наук, профессор (Ташкент, Узбекистан), **М.М. Саидов** – доктор исторических наук, профессор (Самарканд, Узбекистан), **Ш.Б. Шайдуллаев** – доктор исторических наук, профессор (Термез, Узбекистан)

Редакционная коллегия:

А.А. Выборнов – доктор исторических наук, профессор (Самара, Россия)
М.Ш. Галимова – кандидат исторических наук (Казань, Россия)
Р.Д. Голдина – доктор исторических наук, профессор (Ижевск, Россия)
С.В. Кузьминых – кандидат исторических наук (Москва, Россия)
А.Е. Леонтьев – доктор исторических наук (Москва, Россия)
Т.Б. Никитина – доктор исторических наук (Йошкар-Ола, Россия)
А.А. Чижевский – кандидат исторических наук (Казань, Россия)

Ответственный за выпуск:

М.Ш. Галимова – кандидат исторических наук

Адрес редакции:

420012 Республика Татарстан, г. Казань, ул. Бутлерова, 30

Телефон: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

Индекс ПП753,

электронный Каталог печатных изданий "ПОЧТА РОССИИ"

Выходит 4 раза в год

© ГНБУ «Академия наук Республики Татарстан», 2024

© ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», 2024

© Журнал «Поволжская археология», 2024

Издательство «Фэн»



Казань, Республика Татарстан

Editor-in-Chief:

Academician of the Tatarstan Academy of Sciences,
Doctor of Historical Sciences **A. G. Sitdikov**

Deputy Chief Editors:

Corresponding Member of the Tatarstan Academy of Sciences, Doctor of Historical Sciences **F. Sh. Khuzin**
Doctor of Historical Sciences **Yu. A. Zelenev**
Executive Secretary – Candidate of Veterinary Sciences **G. Sh. Asylgaraeva**

Executive Editors:

B. A. Baitanayev – of the Nacional Academy of the RK, Doctor of Historical Sciences (Almaty, Republic of Kazakhstan) (chairman), **Kh. A. Amirkhanov** – Academician of RAS, Doctor of Historical Sciences, Professor (Moscow, Russian Federation), **S. G. Bocharov** – Candidate of Historical Sciences (Sevastopol, Russian Federation), **P. Georgiev** – Doctor of Historical Sciences (Shumen, Bulgaria), **E. P. Kazakov** – Doctor of Historical Sciences (Kazan, Russian Federation), **N. N. Kradin** – Doctor of Historical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (Vladivostok, Russian Federation), **A. Türk** – Ph.D. (Budapest, Hungary), **A. A. Tishkin** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Barnaul, Russian Federation), **V. S. Sinika** – Doctor of Historical Sciences (Tiraspol, Moldova), **B. V. Bazarov** – Academician of RAS, Doctor of Historical Sciences, Professor (Ulan-Ude, Russian Federation), **D. S. Korobov** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Moscow, Russian Federation), **O. V. Kuzmina** – Candidate of Historical Sciences (Samara, Russian Federation), **P. De-gryse** – Professor (Leuven, Belgium), **Wei Jian** – Ph.D, Professor (Beijing, China), **A. S. Sagdullaev** – Academician of the Nacional Academy of the Republic of Uzbekistan, Doctor of Historical Sciences, Professor (Tashkent, Republic of Uzbekistan), **R. Kh. Suleymanov** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Tashkent, Republic of Uzbekistan), **M. M. Saidov** – Doctor of Historical Sciences, Professor (Samarkand, Republic of Uzbekistan), **Sh. B. Shaidullaev** – Doctor of Historical Sciences, Republic of Professor (Termez, Uzbekistan)

Editorial Board:

A. A. Vybornov – Doctor of Historical Sciences, Professor (Samara State Academy of Social Sciences and Humanities, Samara, Russian Federation)
M. Sh. Galimova – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)
R. D. Goldina – Doctor of Historical Sciences, Professor (Udmurt State University, Izhevsk, Russian Federation)
S. V. Kuzminykh – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
A. E. Leont'ev – Doctor of Historical Sciences (Institute of Archaeology of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation)
T. B. Nikitina – Doctor of Historical Sciences (Mari Research Institute of Language, Literature and History named after V. M. Vasilyev, Yoshkar-Ola, Russian Federation)
A. A. Chizhevsky – Candidate of Historical Sciences (Institute of Archaeology named after A. Kh. Khalikov, Kazan, Russian Federation)

Responsible for Issue

M. Sh. Galimova – Candidate of Historical Sciences

Editorial Office Address:

Butlerov St., 30, Kazan, 420012, Republic of Tatarstan, Russian Federation

Telephone: (843) 236-55-42

E-mail: arch.pov@mail.ru

<http://archaeologie.pro>

© Tatarstan Academy of Sciences (TAS), 2024

© Mari State University, 2024

© “Povolzhskaya Arkheologiya” Journal, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Эпоха камня и раннего металла Северной Евразии

Голованова Л.В., Дороничев В.Б., Дороничева Е.В. (Санкт-Петербург, Россия), Ревина Е.И. (Ростов-на-Дону, Россия), Поплевко Г.Н. (Санкт-Петербург, Россия)

Функциональная вариабельность орудий
на эппалеолитических стоянках Приэльбрусья 8

Галимова М.Ш., Оруджов Э.И. (Казань, Россия)

Стоянка-мастерская Сюкеевский взвоз в правобережье Волги:
работы 2021–2022 гг. и предшествующие исследования 26

Зах В.А. (Тюмень, Россия)

О структуре ранненеолитических обществ лесного Тоболо-Ишимья:
по морфологии и орнаментации посуды 41

*Дога Н.С., Выборнов А.А. (Самара, Россия), Кулькова М.А. (Санкт-Петербург, Россия), Васильева И.Н., Рослякова Н.В. (Самара, Россия),
Гречкина Т.Ю. (Астрахань, Россия)*

Стоянка Таскудук в северном Прикаспии
(предварительные итоги исследования) 59

*Аськеев И.В. (Казань, Россия), Жульников А.М. (Петрозаводск, Россия),
Аськеев А.О., Аськеев О.В. (Казань, Россия), Тарасов А.Ю. (Петрозаводск,
Россия)*

Морская охота на ластоногих (Pinnipedia)
на побережье Белого моря в энеолите 73

*Карманов В.Н. (Сыктывкар, Россия), Лычагина Е.Л. (Пермь, Россия),
Зарецкая Н.Е. (Москва, Россия)*

Энеолит и эпоха бронзы лесной зоны Восточной Европы:
дисгармония археологической периодизации 94

*Усманова Э.Р. (Караганда, Казахстан), Мерц И.В. (Барнаул, Россия),
Мерц В.К. (Павлодар, Казахстан), Ержанова А.Е. (Алматы, Казахстан),
Фомин В.Н. (Караганда, Казахстан)*

Новые находки металлических орудий позднего бронзового века
из Верхнего Притоболья 114

Ранний железный век и эпоха Великого переселения народов

Черных Е.М. (Ижевск, Россия)

Буйское городище на Вятке в полевой биографии Л.И. Ашихминой
(памяти археолога).....128

Чижевский А.А. (Казань, Россия), Новиков А.В. (Кострома, Россия)

Зооморфная фигурка из Одоевского городища 138

Онгарулы А. (Алматы, Казахстан), Тажекеев А.А. (Астана, Казахстан), Султанжанов Ж.К. (Кызылорда, Казахстан), Дарменов Р.Т. (Астана, Казахстан), Жанузак Р.Ж., Шагирбаев М.С. (Алматы, Казахстан)	
Предварительные итоги исследования некрополя Курайлы-Асар	152
<i>Temür Akın (Samsun, Turkey)</i>	
Hellenistic Period Watchtowers and Hillside Settlements Identified in “Vezirköprü” Surveys	169
Ярыгин С.А., Сакенов С.К., Ильдеряков Н.Н. (Астана, Казахстан)	
Тамги и петроглифы в горах Кайракколь и Каракунгей (по материалам исследований 2022–2023 годов)	186
Савельев Н.С. (Уфа, Россия), Куфтерин В.В. (Москва, Россия), Сулейманов Р.Р. (Уфа, Россия), <u>Сатаев Р.М.</u>	
Усадьба эпохи Великого переселения народов на поселении Акбердино-3 в лесостепи Южного Приуралья	202

Ядерно-физические методы в археологии

Васидов А., Сайдуллаев Б.Дж. (Ташкент, Узбекистан)	
Новая методика для оценки возраста древних костей с помощью трекового детектора Sr-39	222
Середавина Т.А. (Алматы, Казахстан), Мерц И.В. (Барнаул, Россия), Данько И.В., Нуртазин Е.Р. (Алматы, Казахстан)	
Исследование физических характеристик проб карбонатов с археологических артефактов для датирования методом электронного парамагнитного резонанса	230
Список сокращений	247
Правила для авторов	250

CONTENT

The Age of Stone and Early Metal in Northern Eurasia

<i>Golovanova L.V., Doronichev V.B., Doronicheva E.V. (Saint Petersburg, Russian Federation), Revina E.I. (Rostov-on-Don, Russian Federation), Poplevko G.N. (Saint Petersburg, Russian Federation)</i>	
Functional Variability of Tools at Epipaleolithic Sites of the Elbrus Region	8
<i>Galimova M.Sh., Orudzhov E.I. (Kazan, Russian Federation)</i>	
The Syukevsky Vzvoz Flint-Working Site on the Right Bank of the Volga: Works of 2021–2022 and Previous Studies	26
<i>Zakh V.A. (Tyumen, Russian Federation)</i>	
On the Structure of Early Neolithic Societies of the Forest Tobol-Ishim Area: morphology and ornamentation of the pottery	41
<i>Doga N.S., Vybornov A.A. (Samara, Russian Federation), Kulkova M.A. (Saint Petersburg, Russian Federation), Vasilieva I.N., Roslyakova N.V. (Samara, Russian Federation), Grechkina T.Y. (Astrakhan, Russian Federation)</i>	
The Taskuduk Camp Site in the Northern Caspian Sea (preliminary results of the study)	59
<i>Askeyev I.V. (Kazan, Russian Federation), Zhul'nikov A.M. (Petrozavodsk, Russian Federation), Askeyev A.O., Askeyev O.V. (Kazan, Russian Federation), Tarasov A.Yu. (Petrozavodsk, Russian Federation)</i>	
Marine Hunting of Pinnipeds (Pinnipedia) on the Coats of the White Sea in the Eneolithic	73
<i>Karmanov V.N. (Syktyvkar, Russian Federation), Lychagina E.L. (Perm, Russian Federation), Zaretskaya N.E. (Moscow, Russian Federation)</i>	
Eneolithic and Bronze Age of the Forest Zone of Eastern Europe: disharmony of archaeological periodization	94
<i>Usmanova E.R. (Karaganda, Kazakhstan), Merts I.V. (Barnaul, Russian Federation), Merts V.K. (Pavlodar, Kazakhstan), Erzhanova A.E. (Almaty, Kazakhstan), Fomin V.N. (Karaganda, Kazakhstan)</i>	
New Finds of Metal Tools of the Late Bronze Age in the Upper Tobol Region	114

The Early Iron Age and the Great Migration Period of Peoples

<i>Chernykh E.M. (Izhevsk, Russian Federation)</i>	
Buyskoye Hillfort on Vyatka River in the Research Biography of L.I. Ashikhmina (in memoriam of the archaeologist)	128
<i>Chizhevsky A.A. (Kazan, Russian Federation), Novikov A.V. (Kostroma, Russian Federation)</i>	
Zoomorphic Figurine from the Odoevsky Hillfort	138

<i>Ongaruli A. (Almaty, Kazakhstan), Tazhekeev A.A. (Astana, Kazakhstan), Sultanzhanov Zh.K. (Kyzylorda, Kazakhstan), Darmanov R.T. (Astana, Kazakhstan), Zhanuzak R.J., Shagirbayev M.S. (Almaty, Kazakhstan)</i>	
Preliminary Results of the Study of Kuraily-Asar Necropolis	152
<i>Temür Akın (Samsun, Turkey)</i>	
Hellenistic Period Watchtowers and Hillside Settlements Identified in “Vezirköprü” Surveys	169
<i>Yarygin S.A., Sakenov S.K., Ilderyakov N.N. (Astana, Kazakhstan)</i>	
Tamgas and Petroglyphs in the Kayrakkol and Karakungey Mountains (based on research materials 2022–2023).....	186
<i>Savelev N.S. (Ufa, Russian Federation), Kufterin V.V. (Moscow, Russian Federation), Suleymanov R.R. (Ufa, Russian Federation), Sataev R.M.</i>	
Akberdino-3 – the Great Migration Period Manor in the Forest-Steppe Zone of Southern Pre-Urals	202

Nuclear Physics Methods in Archaeology

<i>Vasidov A., Saidullaev B.J. (Tashkent, Uzbekistan)</i>	
A New Technique for Age Assessment of Ancient Bones by Using Cr-39 Track Detector.....	222
<i>Seredavina T.A. (Almaty, Kazakhstan), Merts I.V. (Barnaul, Russian Federation), Danko I.V., Nurtazin E.R. (Almaty, Kazakhstan)</i>	
Study of the Physical Characteristics of Carbonate Samples from Archaeological Artifacts for EPR Dating.....	230
List of abbreviations	247
Rules for authors	250

УДК 539.1: 539.2:902.6

<https://doi.org/10.24852/pa2024.3.49.230.246>

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОБ КАРБОНАТОВ С АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ АРТЕФАКТОВ ДЛЯ ДАТИРОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

© 2024 г. Т.А. Середавина, И.В. Мерц, И.В. Данько, Е.Р. Нуртазин

Исследование физических характеристик минеральных артефактов предпринято с целью развития датирования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в новом направлении, путём анализа спектров проб карбонатов с поверхности археологических предметов. Исследованы артефакты – пробы наслоений с керамики и каменных орудий с содержанием кварца и алюмосиликатов. Для получения физических характеристик и датирования сформирован комплекс методов и аппаратуры, который позволил выявить особенности минерального состава и структуры поверхности. Выбраны оптимальные условия для регистрации, разделения и идентификации сигналов ЭПР от парамагнитных центров. Применение воздействия тормозного излучения ускорителя ИЛУ-10 ИЯФ РК и последующее ЭПР исследование позволили оценить возраст артефактов.

Ключевые слова: археологические артефакты, пробы карбонатов, керамики, каменные орудия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), характеристики сигналов ЭПР, ускоритель электронов, тормозное излучение, калибровка дозы, ЭПР-датирование.

Введение

В изучении природных археологических объектов с содержанием кварца и кремнезема спектроскопия ЭПР использовалась начиная с 1980-х (Grün and Stringer, 1989; Ikeya, 1993) как один из наиболее эффективных методов для радиационной минералогии (Марфунин, 1985; Комов, 1982) и для датирования (Toyoda and Rink, 1996).

Для датирования ископаемой керамики применяют методы спектроскопии с целью идентификации артефактов. Керамические артефакты представляют собой объекты из класса алюмосиликатов, включающие кварц, примеси и множество структурных дефектов (Griscom, 2013). Изучение минералого-петрографической характеристики исходного глинистого сырья выявляет текстурные и композиционные характеристики апластических включений и основной глинистой массы, для изучения керамических археологических срезов применяли также оптические методы, поляризационный микроскоп

(Giuseppe Montana, Ceramic raw materials, 2020). Композиционный анализ как метод идентификации археологической керамики по составу глины местонахождения подвергался критике на том основании, что материалы сырья отбираются производителями керамики не по составу, а скорее по очевидным свойствам, например по цвету, физические свойства, конечно, связаны с химическим составом керамики (Arnold, Neff, 1971, p. 71), но, кроме того, что состав сырья неизвестен, на свойства керамики влияют добавки при изготовлении. Тем не менее обнаружена иерархическая композитная вариабельность в этнографической керамике и исходных глинах северной долины Гватемалы (Arnold, Neff, 1971, p. 86).

Объективную информацию в археологических исследованиях представляют ядерно-физические методы, в первую очередь нейтронно-активационный анализ, который гарантирует точное определение минералов и элементов в составе артефактов (I. Silachyov, Y. Akymbek, 2022), с неко-

торыми допущениями давая возможность оценки датировок. По мнению авторов и других источников (Silachyov, Akymbek, 2022), элементный состав керамических паст должен быть изучен настолько широко, насколько возможно, так как соотношения элементов и изотопов дают ценную дополнительную информацию.

Для объектов, имеющих сложный комплексный состав, в археологических реконструкциях применяется рентгеноструктурный анализ, который позволяет выделить кристаллические фазы, которые можно идентифицировать (Минералы и методы, 1989).

Среди методов естественных наук в археологических реконструкциях (Сб. науч. тр. РАН СО, 1995) особенно эффективными среди физических методов оказались люминесценция (Toyoda, 1978) и магнитный резонанс, который стали применять для датирования и дозиметрии вскоре после открытия (Grün and Stringer, 1989). Физическая природа парамагнитных центров в кварце из пород рассматривалась в (Ikeya, 1993; Toyoda and Rink, 1996 и др.), в т. ч. для датирования.

Археологические исследования в Республике Казахстан опираются на мировые тенденции, связанные с изучением состава как исследуемой керамики, так и исходных материалов для датирования артефактов и с использованием физических методов. Было проведено исследование археологических памятников Центрального Казахстана на основе глубокого изучения андроновской гончарной технологии с целью выяснения традиций, динамики этнокультурных процессов андроновской общности, что полезно для возможной реконструкции исторической судьбы (Ломан, 1993; Мерц, 2006).

Метод ЭПР был впервые применен для предварительного датирования ряда археологических проб (Piv-

ovarov и др., 2001) из регионов РК, важным результатом исследования был опыт работы с разнообразными видами проб, помимо минеральных объектов, связанных с жилищами и средой обитания, включая останки и зубы доисторических животных. Для датирования образцов грунта впервые в Казахстане был использован ЭПР и достигнуто удовлетворительное согласие с предварительной оценкой возраста специалистами-археологами. В работе были испытаны подходы, разработанные для ЭПР-дозиметрии по эмали зубов (Seredavina, Ivannikov, 2007; Pivovarov, 2000), то есть поиск парамагнитных центров, индуцированных природным облучением, или радиогенных дефектов, и применение воздействия фактора радиации.

Согласно опубликованным данным (Варфоломеев, 2017), известно, что поселения древнего человека в Павлодарской области в Северном Казахстане относятся к разным эпохам каменного века, начиная с полутора миллионов лет до н. э., когда неолитические орудия изготавливались уже преимущественно из яшмы. Исследования памятников намного более позднего периода, эпохи бронзы, проводились на территориях Северного и Южного Казахстана, в урочище Тамгалы (Pivovarov и др., 2001) и др., где были найдены образцы керамической посуды, наскальные рисунки и прочие артефакты. В археологических исследованиях РК значительное место занимает изучение памятников Бегазы-Дандыбаевской культуры (Варфоломеев, 2017). Археологическая экспедиция Карагандинского университета, продолжавшаяся с 1985 г. по 2010 г., выявила среди находок фрагменты керамики и кости, части орудий из металла, изделия из кости и рога и каменные диски, как правило из песчаника (Ломан, 1993). Единственная более надёжная датировка для памятника из региона была

получена радиоуглеродным методом (Варфоломеев, 2017) в Швейцарии (Цюрих), калиброванная дата по ^{14}C составляла 3180 ± 35 лет.

В настоящее время в ряде случаев археологи также изучают происхождение артефактов с составом глины как источника изготовленной керамики. Если же объект исследования – наслоения на керамике и каменных орудиях, как в нашем случае, это может представлять сложности из-за комплексного состава проб карбонатов (Середавина, 2023), так как они могут включать, предположительно, разные варианты более поздних примесей, кроме подложки, – глины, почвы, песок и др. Используя подход на основе состава глины, невозможно точно разделить происхождение и возраст артефактов, поскольку изделия обычно состоят из одних и тех же преобладающих минералов (Arnold, 1971, p. 71, 86).

В числе этих минералов одним из основных компонентов являются соединения кремния, главным образом оксидные, характеристика которых дана в работе «Оксиды кремния. Действие излучений на ионные структуры» (1999). Кремний по содержанию в земной коре (27,7%) находится на втором месте после кислорода, оксиды кремния широко распространены, минеральные соединения многочисленны, отличаются стойкостью, однако могут трансформироваться в процессе почвообразования (Трофимов, Соколова, 2007).

В природных условиях, в местах сохранения объекты археологических памятников подвергаются естественному облучению от природных источников, и это может служить фундаментом для ЭПР-датирования, одного из самых сложных и точных методов. По данным (Икея, 1993), суммарные дозовые нагрузки от природного радиационного фона в среднем близки к значению 0,86 Гр за тысячелетие, они включают реликтовое космическое

излучение и радиационный фон местности, второй фактор может сильно варьировать, следовательно, при любых оценках его желательно учитывать. При использовании метода ЭПР объект подвергается искусственному облучению в определенных условиях, для надежности оценок полученной дозы следует изучить радиационную чувствительность.

Метод ЭПР – универсальный физический метод, позволяющий оценивать возраст археологических предметов, принадлежащих настолько разным геологическим периодам, насколько позволяет наличие дозиметрических компонент с достоверно определяемой зависимостью сигнала ЭПР с ростом дозы радиационного воздействия на образец.

Новизна исследования заключается в развитии методологии ЭПР-датирования, в выборе малоизученного объекта – наслоений минерального происхождения на керамических артефактах и каменных орудиях древних людей, в использовании ускорителя электронов для моделирующих облучений и проведении ступенчатого подбора условий регистрации при отсутствии сведений о составе и структуре проб.

Актуальность развития методик датирования несомненна с позиций восстановления исторического прошлого территорий Казахстана как региона миграции древних народов, материальные следы пребывания которых остались в виде артефактов.

Материалы, методология, аппаратура

На анализ методом ЭПР представлены два вида археологических проб:

1 – Карабастау, карбонаты с керамического горшка, регион Южный Казахстан, район ст. Бадам, эпоха бронзы; 3 тыс. – обр. 2 по ЭПР.

2 – Шолпан 2, стоянка, карбонаты с каменных орудий, Павлодарская обл.,

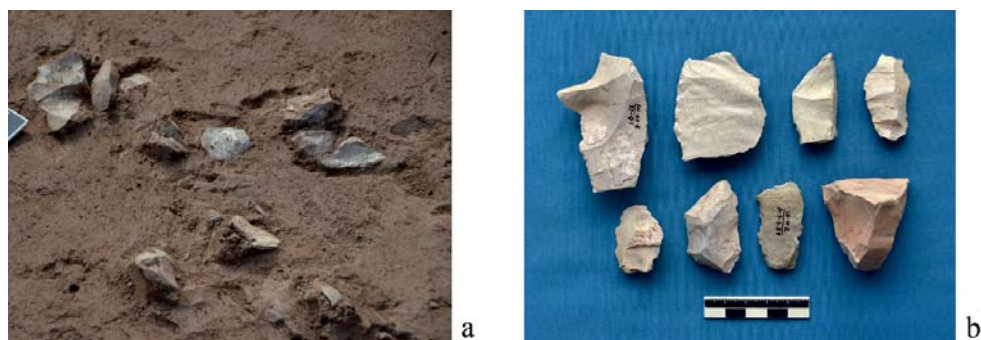


Рис. 1. Раскопки в местах сохранения археологических памятников и артефакты: а – орудия, средний неолит, Шолпан 2; б – сколы керамики, кремневых орудий.

Fig. 1. Excavations in an areas of the archaeological monuments storage: a – tools, Middle Neolithic, site Sholpan-2, b – chips of ceramic and of flint tools.

район станции Шидерты (Сары-Арка), поздний неолит; 6 тыс. – обр. 1 по ЭПР.

Пробы карбонатов с поверхности археологических артефактов представляли слоистую массу бежево-серого цвета; средней плотности, содержали частично окристаллизованные образования, размерами от 2–3 мм до ~5 мм.

Малое количество предоставленных проб и рыхлая структура обусловили видимую невозможность использования стандартных механических способов очистки, промывки, также не было возможности обработки их химическими реагентами.

Рентгеновские методы исследования позволяют диагностировать ми-

нералы из фракций почв, получать сведения о количественном содержании и об изменениях в структуре в процессе выветривания (Трофимов, Соколова, 2007). Предполагалось, что мы получим с помощью рентгеноструктурного исследования хотя бы приблизительную картину структурных особенностей и состава наших проб.

Исследование и анализ проб с поверхности археологических артефактов проведены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с $Cu_{K\alpha}$ излучением и β -фильтром. Условия съемки дифрактограмм: $U=35$ кВ; $I=20$ мА; съемка $\theta-2\theta$; детектор 2 град/мин. Определялись количественные соотношения кристаллических фаз.

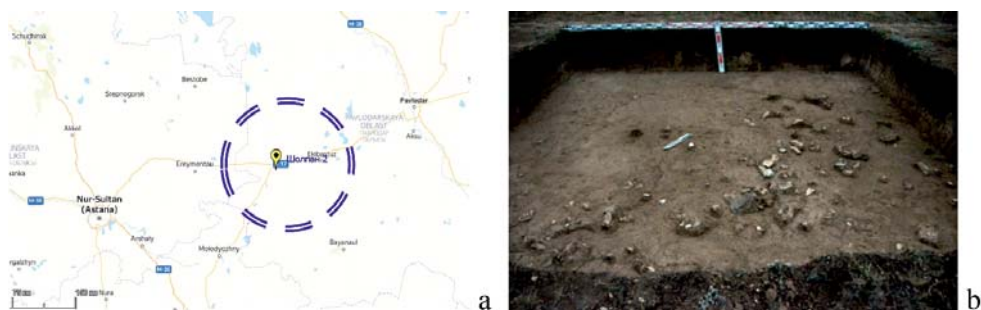


Рис. 2. Нахождение стоянки и образцы артефактов и каменных орудий. а – карта нахождения раскопок «Шолпан 2»; б – рабочая площадка раскопа.

Fig. 2. Location of a site and specimens of the stone tools: a – map of the location of the Sholpan-2 excavations; b – work place of the excavation site.

Интерпретация результатов проводилась с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) Release 2022 и дифрактограмм чистых от примесей стандартных минералов.

Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей чистых индивидуальных минералов (Минералы и методы, 1989). Дифракционный анализ структуры имеет и свои принципиальные ограничения, в частности трудности локализации положения легких атомов, получения информации о силовом поле кристалла и оценки характера взаимодействия отдельных фрагментов структуры.

Изучение поверхностных слоев методом электронной микроскопии проводили на энергодисперсионном рентгеновском спектрометре QUANTAX75 фирмы Bruker с анализатором Hitachi, для проведения анализа образцы помещали на подложку из фольги, цветное изображение использовалось для картирования по элементам.

Исследование парамагнитных центров археологических проб проводили на ЭПР спектрометре ESP300E фирмы «Bruker» (Германия) в X-диапазоне чувствительностью $\sim 7 \cdot 10^9$ спинов/10-4Тл, при медленном прохождении. Спектры ЭПР записывали при $T_{\text{комн}}$ и при специально подобранных условиях регистрации, в присутствии эталона сравнения $\text{Mn}(+2)/\text{MgO}$, дающего в спектре сверхтонкую структуру (СТС) из шести узких линий.

В спектрометре ESP300E используется фазочувствительное детектирование для реализации чувствительности, что особенно важно при получении исходных спектров, в которых форма сложного спектра позво-

ляла предполагать наличие сигналов разных видов парамагнитных центров (ПМЦ).

В природных условиях такие ПМЦ образуются за счет влияния реликтового облучения и радиационного фона местности, поэтому проведено исследование влияния ионизирующего излучения на форму и величину наблюдаемых сигналов ЭПР. В качестве метода моделирования радиационного воздействия использовано облучение на импульсном ускорителе ИЯФ ИЛУ-10 тормозным излучением.

Методика облучения на ИЛУ-10 с использованием фантомов

Для дозиметрического сопровождения облучательных экспериментов использовали детекторы из аланина в форме таблеток, разработанные в ИЯФ в рамках Проекта МНТЦ К 236 и примененные в Проекте МОН (Seredavina, 2012). Для конверсии энергии ускоренных электронов в тормозное излучение используется танталовый конвертер (Auslender, Bukin, 2004). Конструкция выпускного устройства ускорителя ИЛУ-10 с установленным танталовым конвертером показана на рисунке 3а, под ней помещают устройство для облучаемых объектов – калибровочный фантом, показанный на рис. 3б, калибровочная зависимость величины поглощенной дозы тормозного излучения от среднего тока пучка ускоренных электронов (Seredavina, Мукан, 2022) показана на рисунке 3с. Таким образом, образцы подвергаются действию тормозного излучения, которое отличается от гамма-излучения изотопных источников по природе и по энергии, так как при торможении электронов угловое распределение тормозных фотонов излучения имеет максимум, совпадающий с направлением движения электронов, энергетический спектр фотонов тормозного излучения непрерывен, а $E_{\text{макс}}$ будет близка к энергии ускоренных электронов, в данном случае – к

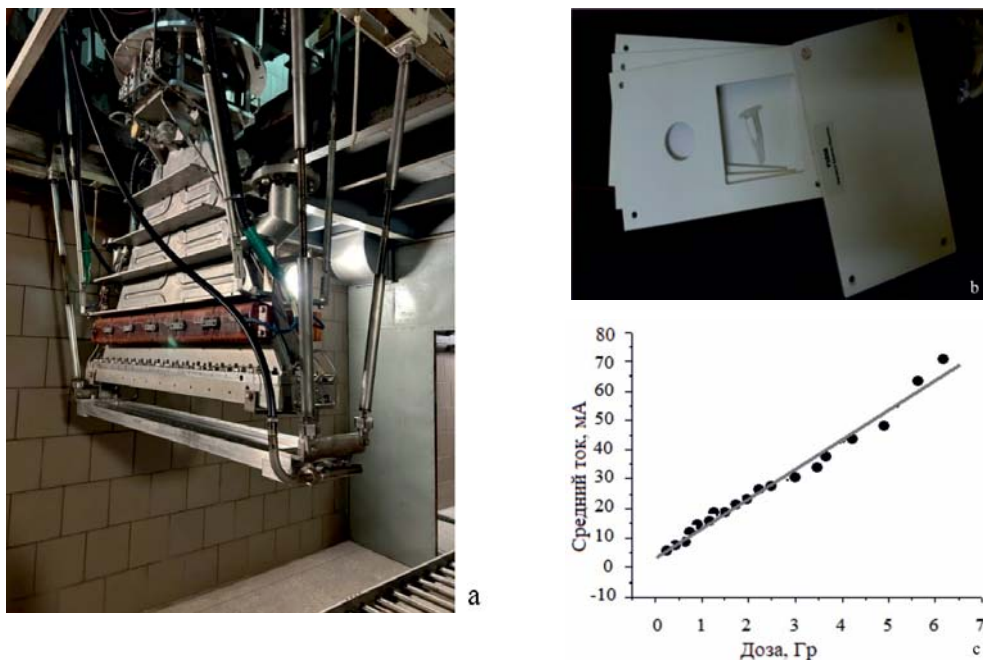


Рис. 3. Облучение тормозным излучением ИЛУ-10 от электронного пучка. а – выпускное устройство ускорителя ИЛУ-10 с установленным танталовым конвертером; б – калибровочный фантом GEX P1010; с – калибровочная зависимость доза/средний ток (Середавина/Мукан, 2022).

Fig. 3. Exposure in the Bremsstrahlung radiation of the ILU-10 electron beam. а – release device of the electron ILU-10 accelerator with established tantalum converter; б – calibrating phantom GEX P1010; с – calibrating dependence Dose/ (Middle) Average current.

5 МэВ (National Academies of Sciences, Washington, DC, 2021).

Стандартный калибровочный фантом для гамма-излучения GEX P1010 служит для размещения облучаемых образцов, пленочных дозиметров и аланиновых дозиметрических таблеток (ДТ) для контроля облучения и последующей транспортировки их в фиксированном геометрическом по-

ложении согласно стандарту ISO/ASTM 51261.

Для калибровки полученной дозы на дозиметрах из аланина была заранее получена дозовая зависимость при гамма-облучении (Cs-137, мощность дозы была привязана к вторичному эталону МАГАТЭ в 2004 г.), в 2021 г. установка технически освидетельствована в ИЯФ, градуировочная зависимость показана на рисунке 4 (Середавина, Мукан, 2022).

Основные параметры танталового конвертера ускорителя электронов ИЛУ-10 приведены в таблице 1 (Bryazgin, 2017).

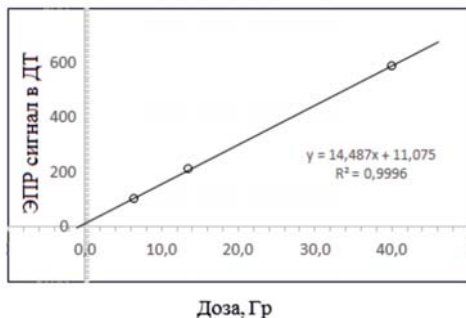


Рис. 4. Градуировочная зависимость сигнала ЭПР в ДТ от дозы облучения Cs-137.

Fig. 4. Calibration dependence of EPR signal in dosimetric alanine tablet on the dose of Cs-137 exposure.

Таблица 1

Параметры танталового конвертера ускорителя электронов ИЛУ-10

Е, MeV	Толщина Та, mm	Эффективность конверсии 60 deg	Эффективность конверсии 360 deg
5	0,7	8.3%	12%

Таблица 2

Результат рентгенофазового анализа пробы карбонатов, %

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

Таблица 3

Содержание ключевых элементов в земной коре, по известным данным

Атомный номер	Элемент	По А. П. Виноградову (1962)*	По К. Г. Ведеполу (1967)*
14	Si	295000	305400
13	Al	80500	78300

* (в г/т)

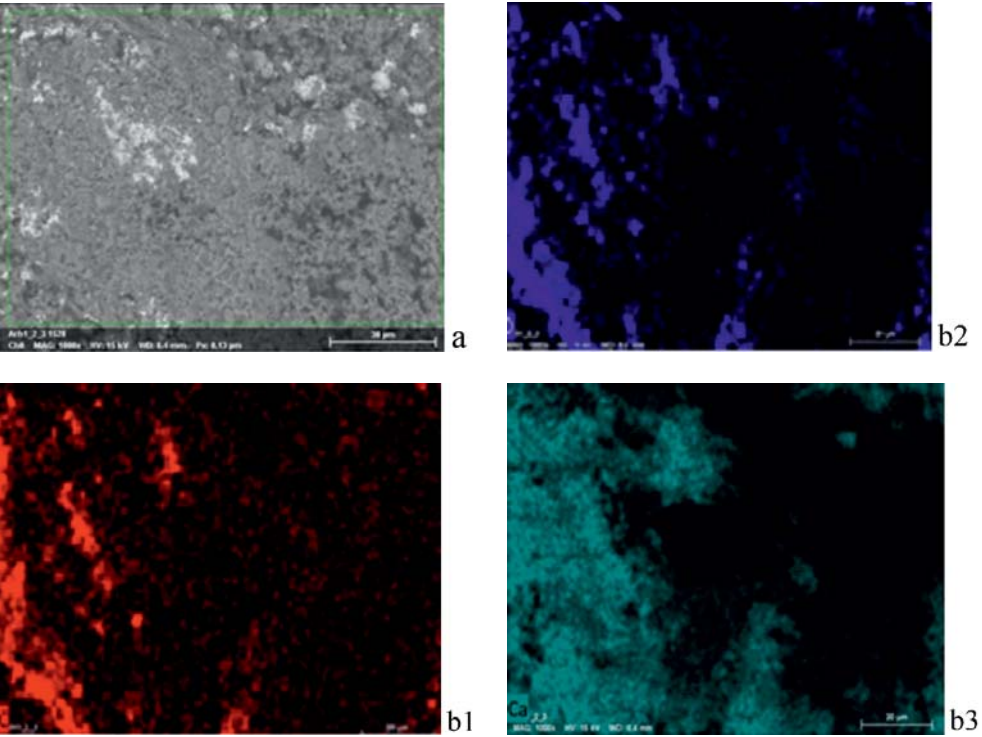


Рис. 5. а – участок гранулы; б – цветное изображение, картирование по элементам: b1 – углерод, b2 – кислород, b3 – кальций.

Fig. 5. а – part of a granule; б – colored image – mapping on the elements (elemental mapping): Here b1 – carbon, b2 – oxygen, b3 – calcium.

Результаты комплексного исследования археологических проб карбонатов

Данные рентгенофазового анализа на полуколичественной основе приведены в таблице 2.

По данным фазового анализа, основной компонент, кроме карбонатов и солей кальция, кремнезема, но отношение Si/Al (22,41/7,51) ниже, чем отношение кларков* элементов. Средние содержания элементов в земной коре, в понимании её как верхнего слоя планеты (см. <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/061/730.htm>, Википедия), вычислены А.П. Виноградовым (1962), К. Г. Ведеполем (1967) и другими учёными.

По данным для изучаемых нами образцов, отношение равно 2,984, тогда как по кларкам 3,665 (по А.П. Виноградову) или 3,900 (по К.Г. Ведеполу), что видно из таблицы 3.

Анализ поверхностных слоев

Анализ поверхностных слоев проб карбонатных отложений на артефактах из керамики и каменных орудий на рентгеновском спектрометре QUANTAX75 (Bruker) показал, что в образце присутствуют минералы в

виде оксидов кальция и кремния. На рисунке 1 показаны: участок гранулы (1а) и цветное изображение, полученное при сканировании электронами энергией 15 kV (1б). Рефлексы в средней и правой части снимка (1б) относятся модификациям кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в левой – минералу оксида кальция с присутствием органической компоненты.

ЭПР-спектроскопический анализ проб археологических карбонатов

Образованные в природных условиях на поверхности артефактов двух эпох из двух локаций археологических изысканий на территории Республики Казахстан наслоения из карбонатов представляли особый интерес для датирования, так как могли включать известковые, глиняные и органические примеси и каждый из компонентов в отдельности может содержать информацию об археологическом возрасте. Применение метода ЭПР позволило абстрагироваться от состава исходных материалов в плане постановки задачи: мы получали и изучали спектральные проявления, обусловленные влиянием внешних

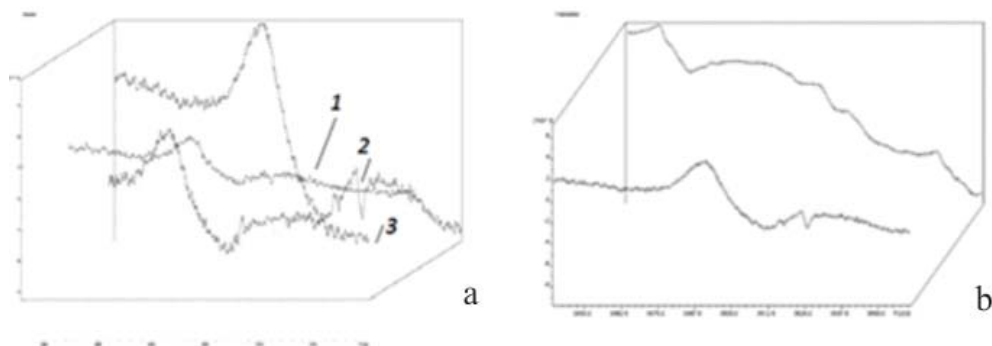


Рис. 6. Спектры ЭПР проб в узком и широком интервалах развёртки магнитного поля при варьируемых условиях: а – спектр образца № 1 в разных условиях (1, 3) и образца № 2 в широком интервале (2); б – спектр в области компонент СТС примесного марганца и в области g-фактора ~2,00.

Fig. 6. EPR spectra of probes in narrow and wide intervals of a magnetic field interval at the varying conditions: а – spectrum of the sample no. 1 at different conditions (1, 3) and of the sample no. 2 in a wide field interval (2); б – spectrum in area of the SFS components of the Mn(2+) impurity and in the g-factor of ~2.00 area.

Таблица 4

Варианты подбора регистрационных параметров на спектрометре ESP300E

Имя файла	Центр. поле, G	Разв. поля G	Мощ. СВЧ, mW	Амп. Мод G	К-т усил. RG	Вр. конв., ms	Пост. врем. ms	Число скан, n sw
1	2	3	4	5	6	7	8	9
a1_1d1	3508.25	60	3.994e-001	0.755	8000	20.480	20.480	12
a1_1e1	3508.25	40	3.173e-001	0.755	8000	40.960	20.480	16
a1_1r2e	3504.00	32	6.331e-002	0.268	50000	10.240	20.480	36
a1_2b2	3508.25	40	3.173e-001	0.755	8000	40.960	20.480	14
a1_2ie1	3504.00	32	6.331e-002	0.268	50000	10.240	20.480	36
a1_a2iew	3504.00	400	1.003e+001	3.786	2000	10.240	20.480	2

Таблица 5.

Параметры сигналов, записанных при идентичных условиях*

№№	Сигнал 1		Сигнал 2		Сигнал 3	
Обр. 1 – карбонат, общая масса 288мг. В ампл. 48,5мг	ΔHpp мТл	g- factor	ΔHpp мТл	g- factor	ΔHpp мТл	g- factor
Файл a1_1d1	0,587	2,0080	0,086	2,005-2,01	0,670	2,00038
Обр. 2 – карбонат, масса 160мг. В ампл. 48,8 мг						
Файл a1_2d1	0,583	2,0080	0,177	2,0050	0,404	2,00038

* по данным первых спектров ЭПР

факторов, в первую очередь радиационных (Середавина, Мерц И.В., 2023), на образование дефектов электронной структуры – активных парамагнитных центров (ПМЦ) в пробах.

Изучение археологических проб проводили на ЭПР спектрометре ESP300E «Bruker» (Германия) в X-диапазоне при выбранных условиях регистрации. Для существенного повышения чувствительности спектрометра применено многократное сканирование, использованы программные возможности математической обработки спектров, сглаживание шумов, вычитание фонового сигнала, коррекция базовой линии.

Условия регистрации: мощность СВЧ-излучения, амплитуда модуляции 0,47 мТл, развертка магнитного поля 24 мТл, время конверсии 5,24 мс и др. В спектрах изучаемых проб наблюдался суммарный эффект разных ПМЦ, и возникла задача разделения вкладов.

Выбор условий основывался на факте, что в образце, вследствие длительного нахождения в природных

условиях, могло быть образовано большое количество дефектов электронного типа. По этой причине выбран диапазон развертки магнитного поля в интервале g-фактора ~2,00, близкого к значению для свободного электрона $g = 2,0023$, между 3-й и 4-й линиями СТС образца сравнения $Mn(+2)/MgO$. В этом диапазоне на фоне интенсивного сигнала неясного происхождения на рис. 1а и на рис. 1б в более широкой развертке магнитного поля до 240 Гс отмечены слабые сигналы в разных позициях и наличие искаженной сверхтонкой структуры.

Как видно, ЭПР спектры исходных проб отражали наложение в спектре образца сигналов от ПМЦ – скорее всего, электронных дефектов, связанных с нарушениями кристаллической структуры в образованных соединениях и минералах.

Для разделения вклада отдельных компонент в полученный суммарный спектр ЭПР влияние условий регистрации на спектры изучено путем последовательного подбора регистрационных параметров (табл. 4).

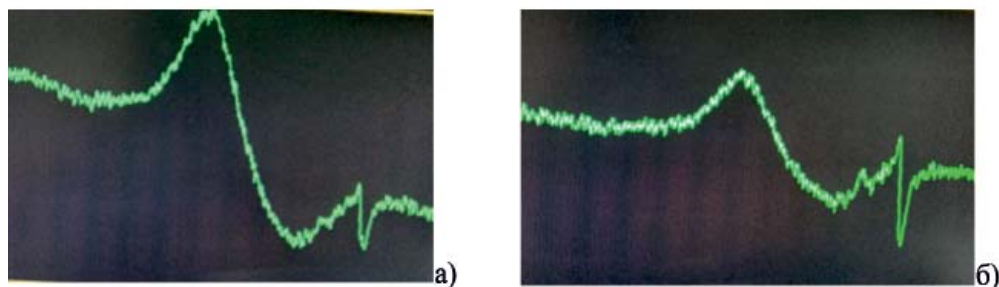


Рис. 7. Фото регистрируемых спектров: а – спектр до облучения; б – E1'- сигнал после облучения.

Fig. 7. а – spectrum before irradiation; б – E1'-signal after irradiation.

Полученные спектры проанализированы, определены проявления сигналов от парамагнитных центров, наблюдалась разница в величинах и соотношении сигналов ПМЦ в образцах, в спектрах отражается также, что артефакты могли долго находиться в условиях природной водной среды.

Можно выделить сигналы активных ПМ центров, один с g -фактором $\approx 2,0080$, более интенсивный, и два других сигнала от электронных центров, g от $\sim 2,005$ до $\sim 2,004$, параметры информативных сигналов ЭПР даны в таблице 5.

Подобные ПМЦ относятся к категории свободных радикалов (СР), так как обладают свободной валентностью, но СР могут стабилизироваться решёткой (Оксиды кремния. Действие излучений) в кристаллах, а захватившие заряд группы атомов в области локализации дефектов, также вакансии. Например, вакансия кислорода, захватившая электрон, – это электронно-дырочные центры (ЭДЦ), наличие некомпенсированного заряда/неспаренного электрона даёт вклад в фотопроводимость и в парамагне-

тизм, проведена идентификация ПЦ по их свойствам.

ЭПР-спектры облученных проб, разделение и идентификация сигналов

После изучения исходных спектров ЭПР проведено облучение образцов карбонатных наслоений тормозным излучением ускорителя ИЛУ-10 с конвертером. Повышение дозовой нагрузки задавалось путем изменения тока пучка электронов, образцы проб облучены равными дозами 3 Гр и 6 Гр. ЭПР спектры облучённых образцов регистрировали с варьированием параметров регистрации, сигналы приведены к единым условиям и нормированы. По изменениям характеристик сигналов с изменением дозы и мощности СВЧ идентифицированы сигналы ПМЦ в исходных и облученных пробах. Фото регистрируемых спектров и изменение после облучения показаны на рисунке 7.

Рисунок 7а иллюстрирует форму и величину исходных сигналов в спектре образца Шолпан, слева интенсивный сигнал (1), форма которого несимметричный синглет, он мог быть

Таблица 6

ЭПР-характеристики регистрируемых сигналов и радикала CO_2^-

Регистрируемый Спектр	Ширина сиг. ΔH_{pp} общ.	g_1 центр.(+)пик	g_2 центр.(-)пик	g_3	g нативного сигнала
CO_2^- [17]	6,4 гс	2,00346	2,00069	1,996	2,00789
Сигнал 1	6,2 гс	2,0079	2,0070	2,0038	Не разделяется

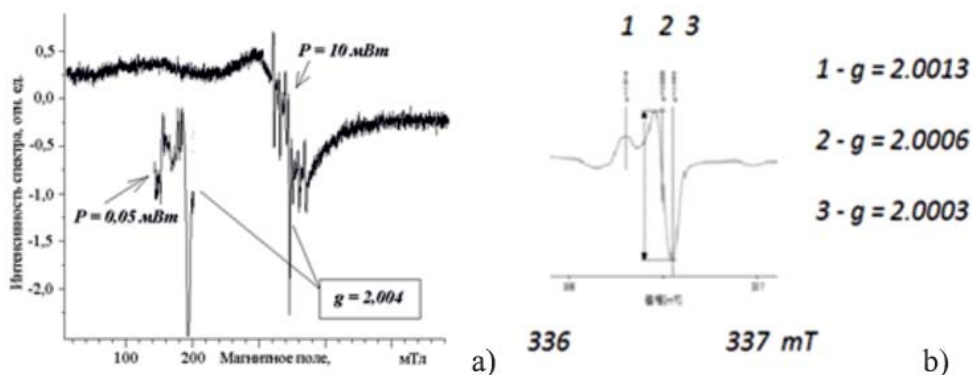


Рис. 8. а – спектр полевого шпата и сигнал E_1' -центра, б – образец радиационного сигнала E_1' -центра с возможными значениями g -фактора, по данным (Shin Toyoda, 2013).
Fig. 8. а – spectrum of a field flint and E_1' -signal, б – a sample of the radiation signal of the E_1' center with possible values of the g -factor, according to the data (Shin Toyoda, 2013).

идентифицирован как радикал CO_2^- , характерный для структур гидроксид-анатита (Seredavina, Ivannikov, 2007), но у него нет признаков анизотропии, либо есть неразрешенные компоненты. В минералах типа карбонатов возможно образование свободных радикалов типа CO_3^- , имеющих свободную валентность, но эти СР могут стабилизироваться решеткой кристалла (Эткинс и Саймон, 1970), что важно для интерпретации данных люминесценции. Если на дефекте захвачена дырка, не на одном кислороде, а с распределением дефицита электрона на три атома кислорода, которые в данном случае эквивалентны, форма сигнала характерна для аксиальной симметрии. Так, на основе сравнения сделан вывод, что сигнал (1) относится к радикалам карбоната, при облучении проб сигнал карбонатов изменялся немонотонно по интенсивности. Параметры сигнала СР CO_2^- отражены в таблице 6.

В исходном спектре правее на фоне сигнала (1) просматривается слабый сигнал (2), еще правее сигнал (3) тоже неясной формы сходен с сигналом E_1' -центра.

При облучении проб сигнал (2) почти теряется. В спектрах облученных карбонатов наблюдаются два хо-

рошо выраженных и при выбранных условиях не налагающихся сигнала ЭПР, которые имеют определенную структуру, отражающую некоторый вклад анизотропии, но нет проявлений спин-ядерного СТ взаимодействия. На рисунке 7 в спектре (б) справа сигнал $g \sim 2,004$, отнесённый E_1' -центрам по форме и характеристикам.

Критерии определения природы сигнала – форма линии, отражающая наличие анизотропии, присущей центрам, в которых локальная симметрия ниже кубической, в сигнале присутствуют компоненты параллельной и перпендикулярной ориентации магнитного момента электрона, захваченного в кислородной вакансии. Величина g -фактора отвечает свойствам E_1' -центров, о природе центра говорит зависимость от мощности СВЧ, для E_1' -центров характерно насыщение при низкой микроволновой мощности, сигнал 1 подавлен за счет низкой мощности СВЧ.

Интерпретация сигналов основывалась на опыте исследования почвенных проб из мест испытания ядерных зарядов на территории РК, где были обнаружены специфические ПМЦ радиогенного происхождения, в частности в регионе бывшего Семипалатинского испытательного полиго-

Таблица 7

Параметры сигнала, отнесённого E_1' -центрам в спектрах карбонатов

E_1' -centers signal (Sh.Toyoda,2011)	g_1	g_2	g_3	Width of Sig. ΔH_{pp}
INP RK	2.00346	2.0006	1.996	0.38 G
Jani et al., 1983	2.00179	2.00053	2.00030	0.38 G

на (СИП) (Pivovarov et al., 2000). Для сравнения приведен спектр полевого шпата из региона СИП, в котором видны характерные особенности: широкий спектр и узкий сигнал, отнесённый E_1' -центрам, известным из работ японских ученых и обнаруженным впервые нами (Seredavina, Pivovarov, 2002) в почвах СИП. Наличие более широкой линии, регистрируемой при других параметрах и при более высокой мощности СВЧ, свидетельствует о присутствии в массе образца соединений оксидов железа, дающих ФМР поглощение.

На рисунке 8а) слева спектр полевого шпата, в котором также был обнаружен сигнал от E_1' -центра (Seredavina, Pivovarov, 2002). На рисунке 8б) образец радиационного сигнала E_1' -центра с возможными значениями g-фактора, по данным (Shin Toyoda, 2013). Там же приводятся три значения g-фактора для E_1' центра, имеющего орторомбическую симметрию, по данным из работы (Ikeya, 1993). Параметры сигнала, от-

несённого E_1' -центрам, в спектрах облученных карбонатов, и сравнение с данными (Toyoda, 2013) приведены в таблице 7.

Из приведённых данных видно, что сигнал E_1' -центров в спектре карбонатов имеет тот же g-фактор центра сигнала, но ширина сигнала больше, что связано с влиянием диполь-дипольных взаимодействий в структуре наложения, неупорядоченной по сравнению с кварцем, по этой же причине отличаются величины g-факторов g_1 и g_3 , т. к. один (g_1) сдвинут в сторону увеличения, а g_3 в сторону снижения, то есть компоненты сигнала сдвинуты от центра сигнала, одна в слабое, другая в более сильное поле. Было обнаружено, что при нагреве при 300 °С сигнал E_1' -центров растет, что можно объяснить активацией незаряженных кислородных вакансий при захвате электрона (Щербина, Брик, 1998) и образованием ПМЦ. Корреляция между числом кислородных вакансий в кварце и возрастом вмещающих гранитов была использована для дати-

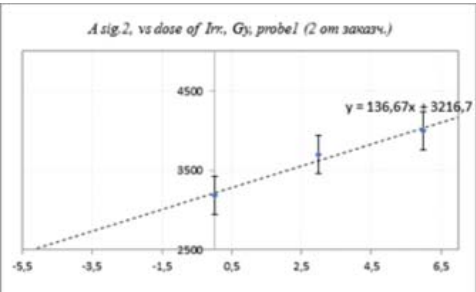


Рис. 9. Рост сигнала при накоплении парамагнитных центров с дозой облучения.
Fig. 9. Signal growth upon accumulation of paramagnetic centers with dose of irradiation.

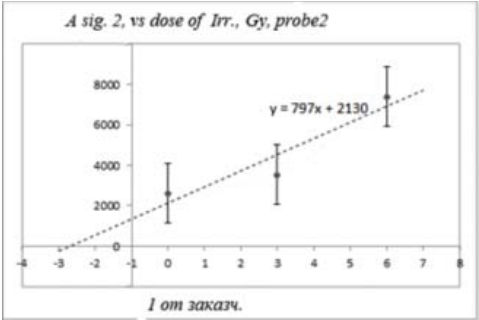


Рис. 10. Изменение сигнала ЭПР с увеличением дозы облучения в пробе Карабастау.
Fig. 10. Signal EPR changing with increasing of a dose of irradiation in the Karabastau probe.

рования по сигналу E_1' -центров (Shin Toyoda, 1978).

Поскольку сигнал E_1' -центров идентифицирован надёжно, было возможно датировать на его основе. Измеренные сигналы от интересующих образцов до и после облучения при выбранных условиях были представлены в виде дозовой зависимости.

Исходя из допущения о линейности дозовой зависимости интенсивности одного и другого ЭПР сигналов в выбранной области, путем аппроксимации определяли скорость накопления с дозой. По этим данным оценивали и исходную дозу, и возраст артефакта согласно калибровке. На рисунке внизу для образца Шолпан-2, для которого предполагался возраст старше шести тысяч лет, представлена зависимость от дозы, полученная при измерениях сигналов ЭПР исходных и облученных образцов.

На рисунке показано накопление парамагнитных центров с дозой облучения, которое в данном случае близко к линейному росту, благодаря чему был определен возраст артефакта, близкий к 5,5 тыс. лет.

Для образца карбонатов Караба-стау более близкой эпохи бронзы, около трех тысяч лет, полученная зависимость интенсивности сигнала от дозы в данном образце не позволяла более точно оценить возраст вследствие ее отхода от линейности.

Рост сигнала в процессе облучения немонотонный, с последующим ростом, что связано с трансформацией парамагнитных центров. Подобные трансформации сигналов от E_1' -центров с ростом дозы обнаруживали и ранее в некоторых видах почв при гамма-облучении, почвах при исследовании районов, где проводились испытания, в том числе в регионе СИП.

При поглощенных дозах в начальном интервале доз гамма-облучение может приводить к снижению концентрации E_1' -центров, затем начинается

рост за счет накопления кислородных вакансий. В данном случае можно предполагать, что образец на самом деле имеет достаточно большой возраст, но для выбора корректной оценки нужно изменить методику радиационного воздействия.

В условиях облучения на ускорителе ИЛУ-10 с конвертером происходят сложные процессы образования и трансформации электронных дефектов, зависящие от спектра энергий тормозного излучения. В облучаемой мишени вторичные электроны могут стабилизироваться в ловушках, вблизи кулоновского поля катионов в решетке, в данном случае в положительной дырке – вакансии кислорода. Для создания достаточного объема вакансий можно использовать облучение на источнике с высокой энергией гамма-квантов.

Таким образом, проведенные эксперименты по облучению позволили не только идентифицировать ПМЦ, но и оценить возраст объектов количественно, но на данный момент приблизительно, с определенной погрешностью, а также подтвердили возможность разработки датирования на основе метода электронного парамагнитного резонанса.

Влияние радиационного статуса местности нахождения сказывается в суммарном воздействии радионуклидов. Начальное значение концентрации центров зависит от окружения, оно близко к нулевому для формируемого наноразмерного слоя, в котором могут образоваться нанокластеры карбонатных и алюмосиликатных соединений. Накопление ПМЦ идет по реакции первого порядка до двух-трехатомного слоя, после чего необходимо учитывать взаимодействие дефектов типа вакансий и внедренных атомов.

Вклад в поглощенную энергию (дозу облучения), полученную поверхностным слоем толщиной 1,3–1,4 мкм

с образованием свободных радикалов от излучения природных радионуклидов, может быть аппроксимирован выражением, учитывающим накопление радикальных центров, влияющее на интенсивность сигнала ЭПР, при облучении и распад радионуклидов, факторы миграции и рекомбинации (Середавина, 2009).

Для качественного описания характера накопления парамагнитных центров в случае действия одного радионуклида и выбранного в составе пробы минерала может быть использовано приближенное уравнение (1) с нормированием на фоновое облучение:

$$\frac{d}{dx} y(x) = 1 + e^{(-ax)} - by(x) - cy(x)^2 \quad (1), \text{ где}$$

b и c – коэффициенты, учитывающие механизм радиолиза и превращения СР.

Кинетика накопления СР учитывает снижение накопления парамагнитных центров за счет гибели (b) под действием квантов излучения и (c) взаимодействий пер-

вичных радикалов с образованием вторичных.

Из выражения (1) следует, что кинетика накопления СР может характеризоваться кривой с максимумом и иметь стадию снижения скорости накопления концентрации ПМЦ.

Выводы. В работе показаны возможности для дальнейшего исследования рассмотренных в работе и других видов археологических проб. Сформирован комплекс методов, который позволил изучить особенности минерального состава и структуры, для нового объекта – наслоений карбонатного состава на артефактах.

Методом электронного парамагнитного резонанса выявлены и разделены парамагнитные дефекты по ЭПР-сигналам; изучены их характеристики и влияние облучения.

Эксперименты по облучению позволили идентифицировать ПМЦ и оценить возраст объектов. Сделан общий вывод о возможности использования данного комплекса методов для разработки датирования на основе метода ЭПР.

Благодарности:

Авторы благодарят Левина В.Л. за выполнение рентгенодифрактометрического анализа археологических образцов, Мукан Ж. за участие в получении ряда спектров ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ауслендер В.Л., Букин А.Д., Воронин Л.А., Кокин Е.Н., Коробейников М.В., Крайнов Г.С., Лукин А.Н., Радченко В.М., Сидоров А.В., Ткаченко В.О. Преобразователи тормозного излучения для мощных промышленных ускорителей электронов // Радиационная физика и химия. 2004. Т. 71, вып. 1–2, сентябрь – октябрь. С. 297–299. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.04.007>
2. Будылин Б.В., Воробьев А.А. Действие излучений на ионные структуры. М.: Госатомиздат, 1962. 167 с.
3. Варфоломеев В., Ломан В., Евдокимов В. Кент – город бронзового века в центре казахских степей // Материалы исследования по культурному наследию. Т. 11. Астана: Казахский НИИ Культуры, 2017. 338 с.
4. Комов И.П. Радиационная минералогия. М.: Энергоиздат, 1982. 174 с.
5. Ломан В.Г. Гончарная технология населения Центрального Казахстана второй половины II-го тысячелетия до н. э. Автореф. дисс. ... канд. ист. наук. М., 1993. 30 с.
6. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М.: Недра. 1975. 327 с.
7. Мерц В.К. Археологические исследования в Бескарагае // Алтай в системе металлургических провинций бронзового века / Отв. ред. С.П. Грушин. Барнаул: Изд-во АГУ, 2006. С. 73–82.

8. Минералы и методы их исследования / Отв. ред. Н.А. Порошина. Новосибирск: НГПИ, 1989. 120 с.
9. Мукан Ж.Т., Середавина Т.А., Даныко И.В. и др. Изучение возможности дозиметрии методом электронного парамагнитного резонанса на аланине для ИЛУ-10 ИЯФ РК // Вестник НЯЦ. 2022. Вып. 1. С. 36–42. doi.org/10.52676
10. Середавина Т.А. Радиационные эффекты в почвах Семипалатинского региона и модельных материалах. Автореф. дисс. ... канд.ф.-м.н. Алматы, 2009. 18 с.
11. Середавина Т.А., Мерц И.В., Даныко И.В., и др. Исследование физических характеристик проб карбонатов с археологических артефактов для датирования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) // The 3rd International Workshop "Application of nuclear physics methods for the study of cultural heritage objects". Ташкент, 2023. Р. 54.
12. Трофимов С.Я., Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешина И.И. Минеральные компоненты почв. Тула: Гриф и К., 2007. 104 с.
13. Щербина О.И., Брик А.Б. Дозовые зависимости E_1' -центра в образцах кварца, содержащих незаряженные вакансии кислорода // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 4. С. 651–652.
14. Эткинс П.У., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов / Пер. Э.Д. Германа, под ред. М.Е. Дяткиной. М.: Мир, 1970. 310 с.
15. Arnold D.E., Neff H., Bishop R.L. Ceramic raw materials: how to recognize them and locate the supply basins—mineralogy, petrography // Compositional analysis and “sources” of pottery: An ethnoarchaeological approach. / American anthropologist. Archaeological and Anthropological Sciences. 1971. P. 70–90.
16. Bryazgin A. ILU Industrial Electron Accelerators. International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST-2017). Vienna, Austria. 24–28 April 2017, Bryazgin, 2017. P. 18. Таб. 1
17. Giuseppe Montana. Ceramic raw materials: how to recognize them and locate the supply basins—mineralogy, petrography. // Archaeological and Anthropological Sciences. 2020. 12, Article number: 175.
18. Griscom David L. A Minireview of the Natures of Radiation-Induced Point Defects in Pure and Doped Silica Glasses and Their Visible/Near-IR Absorption Bands, with Emphasis on Self-Trapped Holes and How They Can Be Controlled // Physics Research International. Vol. 2013, Article ID 379041, 14 P. <https://doi.org/10.1155/2013/379041>
19. Grün R., Stringer C.B. ESR dating for the early Earth // Nature. 1989. Vol. 338 (6216). P. 543–544.
20. Ikeya M. Applications of ESR: Dating, Dosimetry and Microscopy. Singapore. World. Sci., 1993. 499 p.
21. Ivannikov A., Pivovarov S., Seredavina T. et al. The 3rd International Intercomparison on EPR Tooth Dosimetry. Part I. General Analysis // Radiation Measurements. 2007. Vol. 42. № 6–7. P. 1005–1014.
22. Radioactive Sources: Applications and Alternative Technologies. 2021. Washington, DC: <https://doi.org/10.17226/26121>
23. Pivovarov S, Rukhin A., Seredavina T. et al. Retrospective EPR-Dosimetry at Semipalatinsk Nuclear Test Site Region. // EPR in the 21 CENTURY. Basics and Applications to material, life and Earth Sciences. Elsevier. 2002. P. 634–639.
24. Pivovarov S., Aubekero B., Seredavina T. et al. The First Results of EPR – Dating of archaeological objects from a "Semirechye region" // Abstracts of the Intern. Asia-Pacific Symposium (APES01). Kobe, Japan. 29 Oct.-2 Nov.2001. P. 57.
25. Pivovarov S., Rukhin A., Seredavina T. ESR of Environmental Objects from Semipalatinsk Nuclear Test Site // Applied Radiation and Isotopes. 2000. Vol. 52/5. P. 1255–1258.
26. Seredavina T., Stakhov O., et al. EPR Investigation of Irradiated Imported Foodstuffs and Parameters of EPR signals. // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2012. Vol. 14 (4). P. 343–349.
27. Toyoda Sh. Electron spin resonance as a method of dating // Archaeometry. 1978. Vol. 20. P. 147–158.
28. Silachyov I., Akymbek Y. Element content of the samples of medieval ceramics from Southern Kazakhstan: searching the way of preliminary differentiation. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2023. Vol. 332. P. 3799–3811. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09073-2>

29. *Toyoda Sh.* Characteristics of ESR signals and TLCLs of quartz included in various source rocks and sediments in Japan // *Geochronology*. 2013. Vol. 40(4). P. 334–340.

30. *Toyoda S., Rink J.W., Schwarczand H.P., Ikeya M.* Formation of E1' precursors in quartz; Applications to Dosimetry and Dating. // *Appl. Radiat. Isot.* 1996. V. 47, № 11–12. P. 1393–1398. P. 1393–1398.

Информация об авторах:

Середавина Татьяна Андреевна, кандидат физико-математических наук. Физико-Технический Институт КазНУТУ им. К.И. Сатпаева (г. Алматы, Республика Казахстан); sta0845@list.ru; t.seredavina@sci.kz ORCID: 0000-0001-9689-160X.

Мерц Илья Викторович, кандидат исторических наук, докторант кафедры археологии, этнографии и музеологии. Алтайский государственный университет (г. Барнаул, Россия), научный сотрудник. Объединённый археологический научно-исследовательский центр им. А.Х. Маргулана Торайгыров университета (г. Павлодар, Казахстан); barnaulk@mail.ru; ORCID: 0000-0001-9066-9629.

Данько Игорь Витальевич, докторант. Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева (г. Алматы, Республика Казахстан); заместитель начальника Научно-технического отдела ускорительных технологий. Институт ядерной физики (г. Алматы, Республика Казахстан); dankoigorvit@gmail.com

Нуртазин Ернат Рашидович, магистр, начальник службы радиационной безопасности электрофизических установок, лаборатории и индивидуального дозиметрического контроля. Институт ядерной физики МЭ РК (г. Алматы, Республика Казахстан); nurtazin@inp.kz

STUDY OF THE PHYSICAL CHARACTERISTICS OF CARBONATE SAMPLES FROM ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS FOR EPR DATING

T.A. Seredavina, I.V. Mertz, I.V. Danko, E.R. Nurtazin

Investigation of the physical characteristics of mineral artifacts was undertaken with purpose of development of dating by the electron paramagnetic resonance (EPR) method in a new direction, by means of analysis of spectra of the carbonate probes from the surface of archaeological artifacts. The artifacts – samples of layers from the surface of ceramics and stone tools, containing impurities of quartz and aluminosilicates, have been tested. For obtaining the physical characteristics and dating the complex of the methods and equipment has been used which allowed us to reveal specialties of mineral content and structure of the surface. There were chosen optimal conditions for registration, distinguishing and identification of the EPR signals from the paramagnetic centers. Applying of radiation of the ILU-10 accelerator with converter and consequent EPR-studying allowed to estimate the age of artifacts.

Keywords: archaeological artifacts, the carbonate probes, ceramics, stone tools, electron paramagnetic resonance (EPR), characteristics of EPR signals, electron accelerator, irradiation, dose calibration, EPR-dating.

REFERENCES

1. Auslender, V. L., Bukin, A. D., Voronin, L. A., Kokin, E. N., Korobeynikov, M. V., Kraynov, G. S., Lukin, A. N., Radchenko, V. M., Sidorov, A. V., Tkachenko, V. O. 2004. In *Radiatsionnaya fizika i khimiya (Radiation Physics and Chemistry)*. Vol. 71. Issue 1–2, 297–299 (in Russian).
2. Budylin, B. V., Vorob'ev, A. A. 1962. *Deystvie izlucheniya na ionnye struktury (The effects of radiation on ionic structures)*. Moscow: "Gosatomizdat" Publ. (in Russian).
3. Varfolomeev, V., Loman, V., Evdokimov, V. 2017. *Kent – gorod bronzovogo veka v tsentre kazakhskikh stepey (Kent – the bronze age city in the center of kazakh steppes)*. Series: Materialy issledovaniya po kul'turnomu naslediyu (Cultural heritage: materials and researches). Vol. 11. Astana: Kazakh research institute of culture (in Kazakh, Russian, English).
4. Komov, I. P. 1982. In *Radiatsionnaya mineralogiya (Radiation mineralogy)*. Moscow: "Energoizdat" Publ. (in Russian).
5. Loman, V. G. 1993. *Goncharnaya tekhnologiya naseleniya Tsentral'nogo Kazakhstana vtoroy poloviny II-go tysyacheletiya do n. e. (Pottery technology of the population of Central Kazakhstan in the second half of the II millennium BC.)* PhD. Thesis. Moscow (in Russian).
6. Marfunin, A. S. 1975. *Spektroskopiya, lyuminesentsiya i radiatsionnye tsentry v mineralakh (Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals)*. Moscow: "Nedra" Publ. (in Russian).

7. Merts, V. K. 2006. In Grushin, S. P. (ed.). *Altay v sisteme metallurgicheskikh provintsiy bronzovogo veka (Altai in the system of metallurgical provinces of the Bronze Age)*. Barnaul: Altay State University Publ., 73–82 (in Russian).
8. In Poroshina, N. A. (ed.). 1989. *Mineraly i metody ikh issledovaniya (Minerals and methods of their research)*. Novosibirsk: Novosibirsk State Pedagogical Institute (in Russian).
9. Mukan, Zh. T., Seredavina, T. A., Dan'ko, I. V. et al. 2022. In *Vestnik NyaTs (NNC RK Bulletin)* 1, 36–42. doi.org/10.52676
10. Seredavina, T. A. 2009. *Radiatsionnye efekty v pochvakh Semipalatinskogo regiona i model'nykh materialakh (Radiation effects in soils of the Semipalatinsk region and model materials)*. PhD. Thesis. Almaty (in Russian).
11. Seredavina, T. A., Merts, I. V., Dan'ko, I. V. et al. 2023. In *The 3rd International Workshop "Application of nuclear physics methods for the study of cultural heritage objects"*. Tashkent, 54 (in Russian).
12. Trofimov, S. Ya., Sokolova, T. A., Dronova, T. Ya., Tolpeshta, I. I. 2007. *Mineral'nye komponenty pochv (Mineral components of soils)*. Tula: "Grif i K" Publ. (in Russian).
13. Shcherbina, O. I., Brik, A. B. 1998. In *Fizika tverdogo tela (Physics of the Solid State)*. Vol. 40. No. 4, 651–652 (in Russian).
14. Etkins, P. U., Saymons, M. 1970. *Spektry EPR i stroenie neorganicheskikh radikalov (The structure of inorganic radicals)*. Moscow: "Mir" Publ. (in Russian).
15. Arnold, D. E., Neff, H., Bishop, R. L. 1971. In *American anthropologist. Archaeological and Anthropological Sciences*. 70–90.
16. Bryazgin, A. 2017. In *"ILU Industrial Electron Accelerators. International Conference on Applications of Radiation Science and Technology (ICARST-2017)"* Publ. Vienna, Austria. 18.
17. Giuseppe, Montana. 2020. In *Archaeological and Anthropological Sciences*. 12, Article number: 175.
18. Griscom, D. L. 2013. In *Physics Research International*. Vol. 2013, Article ID 379041, 1–14.
19. Grün, R., Stringer, C. B. 1989. In *Nature*. Vol. 338 (6216), 543–544.
20. Ikeya, M. 1993. *Applications of ESR: Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore. World. Sci.
21. Ivannikov, A., Pivovarov, S., Seredavina, T. et al. 2007. In *Radiation Measurements*. Vol. 42. No. 6–7, 1005–1014.
22. 2021. *Radioactive Sources: Applications and Alternative Technologies*. Washington, DC: <https://doi.org/10.17226/26121>
23. Pivovarov, S., Rukhin, A., Seredavina, T. et al. 2002. In *EPR in the 21 CENTURY. Basics and Applications to material, life and Earth Sciences*. Elsevier, 634–639.
24. Pivovarov, S., Aubekero, B., Seredavina, T. et al. 2001. The First Results of EPR – Dating of archaeological objects from a "Semirechye region"// Abstracts of the Intern. Asia-Pacific Symposium (APES01). Kobe, Japan, 57.
25. Pivovarov, S., Rukhin, A., Seredavina, T. 2000. In *Applied Radiation and Isotopes*. Vol. 52/5, 1255–1258.
26. Seredavina, T., Stakhov, O. et al. 2012. In *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 14 (4), 343–349.
27. Toyoda, Sh. 1978. In *Archaeometry*. Vol. 20, 147–158.
28. Silachyov, I., Akymbek, Y. 2023. In *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 332. P. 3799–3811. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09073-2>
29. Toyoda, Sh. 2013. In *Geochronology*. Vol. 40(4), 334–340.
30. Toyoda, S., Rink, J. W., Schwarczand, H. P., Ikeya, M. 1996. In *Appl. Radiat. Isot.* Vol. 47, No. 11–12, 1393–1398.

Информация об авторах:

Seredavina Tatyana A. Candidate of Phys.-Math. Sciences, Institute of Physics and Technology, Kazakh national research technical university named after K. I. Satpayev. Ibragimov st., 11, Almaty, 050013, Kazakhstan; sta0845@list.ru; t.seredavina@sci.kz. ORCID: 0000-0001-9689-160X.

Merts Ilya V. Candidate of Historical Sciences. Altai State University, Lenin Ave. 61, Barnaul, 656049, Russia; Ph.D. of Historical Sciences. Joint Research Center for Archeological Studies named after A.Kh. Margulan, Toraighyrov university, Lomov street 64, Pavlodar, 140008, Republic of Kazakhstan; barnaulkz@mail.ru, ORCID: 0000-0001-9066-9629.

Danko Igor' V. Kazakh national research technical university named after K. I. Satpayev. Satpayev str., 22a, Almaty, 050013, Republic of Kazakhstan; Institute of Nuclear Physics. Ibragimov St. 1, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan; dankoigorvit@gmail.com i.danko@inp.kz

Nurtazin Yernat R. Institute of Nuclear Physics. Ibragimov St. 1, Almaty, 050032, Republic of Kazakhstan; nurtazin@inp.kz

Статья принята в номер 01.09.2024 г.