



การกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์  
จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา  
Dating of Pottery and Freshwater Shells in Thoud-Ta Thoud-Yai  
Archaeological Site at Cave Songkhla Province using  
Luminescence Technique

ปิยวรรณ หละต่า  
Piyawan Latam

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Science in Applied Physics  
Prince of Songkla University

2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์  
จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา  
Dating of Pottery and Freshwater Shells in Thoud-Ta Thoud-Yai  
Archaeological Site at Cave Songkhla Province using  
Luminescence Technique

ปิยวรรณ หละต่า  
Piyawan Latam

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Science in Applied Physics  
Prince of Songkla University

2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์      การกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค  
 ลูมิเนสเซนซ์จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา  
 ผู้เขียน              นางสาวปิยวรรณ หละดำ  
 สาขาวิชา            ฟิสิกส์ประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ์)      (รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชิตตระการ)

.....กรรมการ  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ์)

.....กรรมการ  
 (ดร.สุนารี บดีพงศ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
 เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

.....  
 (ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เถกิง วงศ์ศิริโชติ)  
 รักษาการแทนคณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มี  
ส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ .....

(นางสาวปิยวรรณ หละต๋า)

นักศึกษา



(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน  
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....

(นางสาวปิยวรรณ หละต๋า)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา
ผู้เขียน	นางสาวปิยวรรณ หละดำ
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา	2565

### บทคัดย่อ

แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา สันนิษฐานเบื้องต้นว่าเป็นแหล่งโบราณคดีในยุคก่อนประวัติศาสตร์ทางภาคใต้ของประเทศไทย เนื่องจากค้นพบหลักฐานทางโบราณคดีมากมายได้แก่ ซากเปลือกหอย ลูกปัด โครงกระดูกมนุษย์ กระดูกสัตว์ และเศษภาชนะเครื่องปั้นดินเผา งานวิจัยนี้สนใจวิเคราะห์ค่าอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ในตัวอย่างเศษเครื่องปั้นดินเผาและซากเปลือกหอยน้ำจืด ซึ่งตัวอย่างทั้งสองอยู่ในระดับชั้นดินเดียวกันคือ 50-60 cm เมื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่สกัดแล้วมีโครงสร้างเป็นผลึกควอตซ์ และตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีโครงสร้างเป็นอะราโกไนต์และแคลไซต์ กระบวนการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ แบ่งเป็นสองส่วนคือ ปริมาณรังสีสะสม และปริมาณรังสีต่อปี ในส่วนแรกพบว่าผลการศึกษตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค TL อุณหภูมิที่ 180°C เหมาะสมที่สุดในการกำหนดอายุ โดยค่าปริมาณรังสีสะสมเฉลี่ยของตัวอย่างมีค่าเท่ากับ  $12.49 \pm 0.12$  Gy และปริมาณรังสีสะสมเฉลี่ยของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค OSL มีค่าเท่ากับ  $12.56 \pm 0.10$  Gy ในขณะที่ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค TL พบว่าอุณหภูมิที่ 350°C เหมาะสมที่สุดในการกำหนดอายุ ค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีค่าเท่ากับ  $30.49 \pm 0.05$  Gy ในส่วนที่สองคือ ปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด ซึ่งวิเคราะห์จากปริมาณความเข้มข้นของธาตุยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ของตัวอย่างและสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง รวมถึงรังสีคอสมิก โดยวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยระบบวัดรังสีแกมมาด้วยหัววัดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe) และการวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน (NAA) พบว่าปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผามีค่าเท่ากับ  $1.139 \pm 0.11$  mGy/year และของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีค่าเท่ากับ  $3.360 \pm 0.20$  mGy/year ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ปริมาณทั้งสองข้างต้นสามารถนำมากำหนดค่าอายุของตัวอย่างได้ดังนี้ เครื่องปั้นดินเผาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TL และ OSL มีค่าอายุเท่ากับ  $10,930 \pm 1,090$  และ  $11,031 \pm 1,165$  years ตามลำดับ และค่าอายุของเปลือกหอยน้ำจืดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TL มีค่าเท่ากับ  $9,067 \pm 531$  years พบว่าค่าอายุของเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดมีอายุที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นไปตามข้อสันนิษฐานที่ว่าตัวอย่างที่อยู่ในชั้นดินระดับเดียวกันควรมีอายุที่ใกล้เคียงกัน และค่าอายุที่ใกล้เคียงกันนี้ก็สามารถยืนยันอายุของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยายได้อีกว่าเป็นแหล่งโบราณคดีในยุคก่อนประวัติศาสตร์จริง ผลการศึกษาเหล่านี้สามารถเชื่อมโยงกับประวัติศาสตร์ภาคใต้ของประเทศไทยซึ่งเป็นเป้าหมายหลักของการศึกษาวิจัย

<b>Thesis Title</b>	Dating of Pottery and Freshwater Shells in Thoud-Ta Thoud-Yai Archaeological Site at Cave Songkhla Province using Luminescence Technique
<b>Author</b>	Miss Piyawan Latam
<b>Major Program</b>	Applied Physics
<b>Academic Year</b>	2022

### Abstract

Presumably, Thoud-Ta Thoud-Yai Archaeological Site, Songkhla Province, is a prehistoric archaeological site in southern Thailand. Due to the discovery of numerous archaeological artifacts, including fossil shells, beads, human skeletons, animal bones, and pottery fragments. The objective of this study is to analyze the age of pottery fragments and freshwater fossil shells using luminescence. Both samples were at the same soil depth of 50–60 cm. Using X-ray diffraction (X-ray) to investigate the crystal structure, it was found that the extracted pottery samples had a quartz structure. Freshwater fossil shells are composed of aragonite and calcite. The dating procedure using the luminescence technique is Divided into two parts: accumulated dose and annual dose. In the first section, it was found that the most suitable temperature for age pottery was 180°C, which was determined by the TL technique applied to samples of pottery. The average accumulated dose of the samples was  $12.49 \pm 0.12$  Gy, while that of the OSL pottery samples was  $12.56 \pm 0.01$  Gy. The accumulated dose of freshwater fossil shell samples using the TL technique was best aged at 350 °C. The freshwater shell sample dose was  $30.49 \pm 0.05$  Gy. In the second section, the annual dose of the pottery, samples calculated, and fossil shells from freshwater environments. The concentrations of uranium (U-238), thorium (Th-232), and potassium (K-40) in the sample and its surrounding environment determine this, covering cosmic rays. Using gamma-ray measurement equipment using a high-purity germanium (HPGe) detector and neutron activation analysis, radioactivity was measured. The annual dose for pottery samples was determined to be  $1.139 \pm 0.113$  mGy/year, while that for freshwater shell samples was  $3.360 \pm 0.200$  mGy/year. The following can be used to determine the age of the samples, based on the results of the two analyses mentioned previously: the ages of pottery determined by TL and OSL were  $10,930 \pm 1,090$  years and  $11,031 \pm 1,165$  years, respectively, while the ages of freshwater shells determined by TL were  $9,067 \pm 527$  years. The ages of pottery and freshwater fossil shells were discovered to be very similar. This is predicated on

the assumption that specimens found at the same depth in the soil should have ages that are comparable. Additionally, similar age values corroborate the age of the Thoud-Ta Thoud-Yai archaeological site can also say that it is a real archaeological site in the prehistoric era. The results of these studies can also be connected to the history of southern Thailand, which was the focus of this investigation.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาและความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ท่านได้ให้คำปรึกษา คำแนะนำในการปฏิบัติงาน คอยชี้แนะ และให้ข้อคิดต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยปรับปรุง แก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานด้วยความเอาใจใส่จนวิทยานิพนธ์ครั้งนี้เสร็จสมบูรณ์

ผู้เขียนขอขอบคุณคณะกรรมการพิจารณาโครงร่างและสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ตลอดจนอาจารย์ผู้สอน ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พวงทิพย์ แก้วทับทิม ดร.สุนารี บดีพงศ์ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ในสาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย และการแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ตลอดจนให้ความรู้ความเข้าใจในการทำวิจัยอย่างดีตลอดมา ผู้เขียนขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กิตติศักดิ์ชัย แนมจันทร์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้ความกรุณาช่วยตรวจสอบโครงสร้างผลึกของตัวอย่างในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณนักโบราณคดี และนายช่างปฏิบัติงานจากสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา ทุกท่านที่ช่วยสำรวจ และเก็บตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

ขอขอบคุณคณะกรรมการทุกท่านที่ให้คำแนะนำในการทำวิจัยนี้ให้มีความสมบูรณ์มากขึ้น สุดท้ายผู้จัดทำขอขอบคุณสมาชิกในครอบครัวทุกท่านที่คอยอบรมสั่งสอน สนับสนุน และให้คำแนะนำในเรื่องต่าง ๆ รวมถึงเพื่อน ๆ สาขาวิชาฟิสิกส์ที่คอยแนะนำและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ให้สำเร็จไปด้วยดี

หากเกิดข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำขออภัยไว้ ณ ที่นี้ และทางผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่าข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยฉบับนี้จะเป็นประโยชน์ให้แก่ผู้ที่ต้องการศึกษาต่อไป

ปิยวรรณ หละดำ

## สารบัญ

หัวข้อ	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
Abstract	(6)
กิตติกรรมประกาศ	(8)
สารบัญ	(9)
รายการตาราง	(11)
รายการภาพประกอบ	(12)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	5
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	5
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎี และเอกสารที่เกี่ยวข้อง	7
2.1 หลักฐานทางโบราณคดีจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา	7
2.2 เครื่องปั้นดินเผา	8
2.3 โครงสร้างผลึกของเครื่องปั้นดินเผา	11
2.4 เปลือกหอยน้ำจืด	12
2.5 โครงสร้างผลึกของเปลือกหอยน้ำจืด	13
2.6 วิธีการกำหนดอายุทางโบราณคดี (Dating method)	15
2.7 การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating)	18
2.8 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose, $D_{ac}$ ) ด้วยเทคนิค TL	22
2.9 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose, $D_{ac}$ ) ด้วยเทคนิค OSL	23
2.10 การเปรียบเทียบปริมาณและหน่วย	24
2.11 กัมมันตภาพรังสีในธรรมชาติ	24
2.12 พิสัย และสมบัติของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา	27
2.13 การหาปริมาณรังสีต่อปี U-238, Th-232 และ K-40 จากธรรมชาติ	29
2.14 ปัจจัยที่ทำให้เกิดการลดทอนรังสี	31
2.15 ปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด	33
2.16 การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน	34
2.17 แกมมาสเปกโทรสโกปี (Gamma Spectrometry)	38
2.18 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	45
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	47
3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ	47
3.2 ขั้นตอนสำหรับการเก็บตัวอย่าง	48

## สารบัญ

หัวข้อ	หน้า
3.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ )	52
3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ )	53
3.5 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี	53
3.7 ขั้นตอนการทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี	54
3.8 การคำนวณอายุและการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง	55
บทที่ 4 ผลและการอภิปรายผล	59
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค XRD	59
4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค XRD	60
4.3 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ TL ของเครื่องปั้นดินเผาเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	61
4.4 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ OSL ของเครื่องปั้นดินเผาเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	66
4.5 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ TL เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	69
4.6 ผลการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสียูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด	71
4.7 ผลการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสียูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียมของตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง	72
4.8 ผลการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง	73
4.9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี (Annual dose, $D_{an}$ )	74
4.10 ผลการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating)	74
บทที่ 5 สรุปผลวิจัย และข้อเสนอแนะ	75
5.1 สรุปผลวิจัย	75
5.2 ข้อเสนอแนะ	76
บรรณานุกรม	77
ภาคผนวก	82
ภาคผนวก ก รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึก	83
ภาคผนวก ข สารรังสีมาตรฐาน	103
ภาคผนวก ค รูปเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	110
ภาคผนวก ง การเผยแพร่งานวิจัย	112
ประวัติผู้เขียน	127

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ความสามารถในการประยุกต์วิธีการกำหนดอายุกับตัวอย่างทางธรณีวิทยาและโบราณคดีชนิดต่าง ๆ	17
2.2 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมยูเรเนียม	25
2.3 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมทอเรียม	26
2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีกับปริมาณรังสีต่อปี เนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา สำหรับสมดุลงัมมันตรังสีของอนุกรมการสลายตัว U-238, Th-232 และ K-40 . ในธรรมชาติ	30
2.5 สมบัติทางนิวเคลียร์และข้อมูลเกี่ยวกับการอาบนิวตรอนของไอโซโทป U-238 Th-232 และ K-40	38
3.1 ระดับชั้นดินสมมติของการขุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา	50
4.1 แสดงค่าการอ่านพื้นที่ได้กราฟของสัญญาณ TL ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ	63
4.2 แสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค TL	65
4.3 แสดงค่า Lx/Tx ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ	67
4.4 แสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค OSL	69
4.5 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด	73
4.6 ปริมาณรังสีภายใน ( $D_{in}$ ) ปริมาณรังสีภายนอก ( $D_{ex}$ ) และปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ )	74
4.7 ค่าอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา	74



## รายการภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
2.1 หลักฐานทางโบราณคดีที่ถูกค้นพบ (a) เครื่องปั้นดินเผา (b) เปลือกหอยน้ำจืด (c) ชิ้นส่วนโครงกระดูกมนุษย์ (d) ชิ้นส่วนเครื่องมือโลหะ (e) กองกระดูกสัตว์ (f) ลูกปัด (g) โครงกระดูก	8
2.2 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทดินจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตาทวดยาย	9
2.3 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อแกร่งจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาน้ำใส (เขากล้าครก)	9
2.4 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อกระเบื้องจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาเขาหัวรูปช้าง	10
2.5 โครงสร้างของผลึกควอตซ์	11
2.6 ลักษณะทั่วไปของหอยฝาเดียว	12
2.7 โครงสร้างผลึกแบบบอราโกไนต์	13
2.8 โครงสร้างผลึกของแคลไซต์	14
2.9 ช่วงอายุโดยประมาณในแต่ละวิธีการกำหนดอายุที่สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ	16
2.10 ค่าความผิดพลาดโดยประมาณในแต่ละเทคนิคการกำหนดอายุ	16
2.11 แผนภาพแบบจำลองทฤษฎีแถบพลังงาน	19
2.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ TL กับโดสรังสีแกมมาที่ได้จากวิธี Additive Dose (a) เมื่อแนวโน้มความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น (b) เมื่อแนวโน้มความสัมพันธ์เป็นแบบอ้อมตัว	20
2.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ OSL กับ เวลา	21
2.14 ตัวอย่างสัญญาณ TL	22
2.15 ตัวอย่างกราฟการสลายตัวของ OSL ที่ได้จากตัวอย่างผลึกแร่แอโอเลียนจากตะกอนดิน	23
2.16 แผนภาพอนุกรมการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสีโพแทสเซียม	26

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.17 (a) พิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานในหน่วย MeV ของรังสีตามธรรมชาติ และ(b) ภาพประกอบแผนผังสำหรับพิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาของการแผ่รังสีทั้งภายใน (ลูกศรทึบ) และภายนอก (ลูกศรประ) ของกระดูกที่ฝังอยู่ในตะกอนดิน	28
2.18 การลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงของอนุภาคกัมมันตภาพรังสี เนื่องมาจากความชื้นในตัวอย่าง (a) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาค เมื่อไม่ผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (b) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาคเมื่อผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ	31
2.19 ปฏิกริยานิวตรอน - แกมมา ( $n, \gamma$ ) จากการวิเคราะห์โดยการอาบรังสีนิวตรอน	34
2.20 โอกาสของการเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ผลผลิตคู่อิเล็กตรอนและปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน	40
2.21 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (a) ลักษณะของปรากฏการณ์และ (b) พิกที่ได้จากการดูดกลืน	41
2.22 ปรากฏการณ์ผลผลิตคู่อิเล็กตรอน (a) ลักษณะของปรากฏการณ์และ (b) พิกที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน	41
2.23 แสดงปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (a) ทิศทางการเคลื่อนที่ของรังสีแกมมา (b) การกระจายพลังงานของคอมป์ตันอิเล็กตรอน	42
2.24 สเปกตรัมรังสีแกมมาของ Cs-137 (a) สเปกตรัมที่เกิดตามทฤษฎี (b) สเปกตรัมที่เกิดตามจริงในห้องปฏิบัติการ	43
2.25 หัววัดสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง	44
2.26 ระบบการวัดสเปกตรัมของรังสีแกมมาและอุปกรณ์ที่สำคัญ	45
2.27 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)	46
3.1 แผนที่แสดงตำแหน่งแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา	48
3.2 สภาพแวดล้อมทั่วไปของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา (a) บริเวณภายนอกของแหล่งโบราณคดี (b) บริเวณหลุมขุดค้น	48

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.3 แผนผังหลุมชุดค้น โดยที่ TP1 คือ หลุมชุดค้นที่ 1 และ TP2 คือ หลุมชุดค้นที่ 2	49
3.4 รายละเอียดหลุมชุดค้น (a) หลุมชุดค้น TP1 คือหลุมที่ขุดเจอตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และหอยน้ำจืด (b) หลุมชุดค้น TP2 คือหลุมที่ขุดเจอโครงกระดูกมนุษย์	49
3.5 ลักษณะตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัย (a) ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และ (b) ตัวอย่างหอยน้ำจืด	51
3.6 แสดงขั้นตอนการสกัดตัวอย่างภายใต้แสงสีแดง (a) เตรียมอุปกรณ์สำหรับการสกัดตัวอย่างที่ทำการบด และล้างเรียบร้อยแล้ว (b) นำผงตัวอย่างใส่ในหลอดบรรจุตัวอย่างตามด้วยของเหลวความถี่จำเพาะ (Tetrabromoethane, TBE, Di propylene glycol) (c) นำไปเซนติพิวส์ที่ความถี่ 2,000 Hz ทิ้งไว้ 12 hr (d) ตัวอย่างที่ผ่านการเซนติพิวส์จะเกิดการแยกชั้นของผลึก นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตน ทิ้งไว้ให้แห้ง จะได้ตัวอย่างที่พร้อมในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	52
3.7 (a) เตรียมการบดตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด (b) ตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดที่ทำการบดแล้ว (c) ทำการร่อนตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดตามขนาดที่ต้องการ	53
3.8 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการอาบนิวตรอน (a) การเรียงวางตัวอย่างที่บรรจุในภาชนะของตัวอย่าง (Sample, Sam) และสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard, Std) ที่ทำด้วยพอลิเอทิลีน (b) การบรรจุตัวอย่างก่อนนำเข้าเครื่องอาบนิวตรอนในหลอดอาบนิวตรอน และ (c) เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย-1 (TRR-1/M1) สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ	54
3.9 แผนผังขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา	57
3.10 แผนผังขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างหอยน้ำจืด	58
4.1 โครงสร้างผลึกในตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา (Quartz, Q; Illite, I)	59
4.2 โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด (Aragonite, A; Calcite, C)	60
4.3 กราฟแสดงตำแหน่งอนุกรมที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	61
4.4 กราฟแสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา P12-P14	62
4.5 กราฟแสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา P12-P14	64
4.6 กราฟแสดงสัญญาณการตอบสนอง OSL decay curve	66

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน $Lx/Tx$ กับ ปริมาณรังสีต่าง ๆ	68
4.8 (a) แสดงการทดสอบพลาโต (Plateau) (b) แสดงการตอบสนองความเข้มของสัญญาณเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ (TL) ของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดกับปริมาณรังสีต่าง ๆ	69
4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง TL Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด	70
4.10 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) (a) สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา (b) สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด	71
4.11 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) (a) ยูเรเนียม และทอเรียม (b) โพแทสเซียม	72

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

โบราณคดีเป็นการศึกษาเรื่องราวและพฤติกรรมของมนุษย์ในอดีต โดยศึกษาจากหลักฐานต่าง ๆ ที่ค้นพบตามโบราณสถาน เพื่อลำดับเหตุการณ์สำคัญที่เคยเกิดขึ้นมาแล้วในอดีต เช่น การค้นพบสุสานฟาโรห์ในประเทศอียิปต์ การค้นพบซากฟอสซิลของสัตว์ที่สูญพันธุ์ไปแล้ว การค้นพบอุปกรณ์ล่าสัตว์โบราณภายในถ้ำ หรือแม้กระทั่งการค้นพบสิ่งของเครื่องใช้โบราณภายในถ้ำที่บ่งบอกว่าเคยมีมนุษย์อาศัยอยู่ในถ้ำนั้นจริง และการศึกษาทางด้านโบราณคดียังเป็นสิ่งเดียวที่สามารถเชื่อมโยงเรื่องราวของมนุษย์ในอดีตกับปัจจุบันเข้าด้วยกัน การเชื่อมโยงเรื่องราวของยุคสมัยเข้าด้วยกันจะต้องทราบค่าอายุของวัตถุชิ้น ๆ ก่อน โดยการกำหนดอายุทางโบราณคดีแบ่งออกเป็น 2 วิธีด้วยกัน ได้แก่ การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative Dating) ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบระหว่างหลักฐานอย่างน้อยสองชิ้นขึ้นไปโดยจะทราบเพียงว่าชิ้นไหนมีอายุมากกว่ากันโดยเทียบเคียงจากหลักฐานที่ทราบอายุ ส่วนอีกวิธีหนึ่ง คือ การกำหนดอายุเชิงสัมบูรณ์ (Absolute Dating) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เพื่อบอกอายุของหลักฐานได้ค่าอายุเป็นตัวเลขที่แน่นอนโดยใช้วิธีทางวิทยาศาสตร์ (Gaur, 2020) การที่จะเลือกใช้เทคนิคในการกำหนดอายุต้องคำนึงถึงชนิดของตัวอย่างด้วย เช่น เทคนิคคาร์บอน-14 (Radiocarbon) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับตัวอย่างที่เป็นอินทรีย์วัตถุ ตัวอย่างที่เหมาะสม ได้แก่ ถ่านหิน ไม้ กระดูก เปลือกหอย เทคนิคโพแทสเซียม-อาร์กอน (Potassium-Argon) เทคนิคนี้เหมาะสมกับตัวอย่างที่มีปริมาณโพแทสเซียมค่อนข้างสูง ได้แก่ หินหรือตะกอนของเถ้าภูเขาไฟ เทคนิคการนับรอยฟิชชัน (Fission Track) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับตัวอย่างผลึก หรือแร่บางชนิด ได้แก่ ออบซิเดียน (Obsidian) และไมกา (Mica) เทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) เหมาะกับตัวอย่างที่เป็นอะตอมของสารประกอบของแข็ง ได้แก่ เครื่องปั้นดินเผา หิน เปลือกหอย และเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR) เหมาะกับตัวอย่างของแร่ที่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ได้แก่ ปะการัง หอย เปลือกไข่ เป็นต้น (สมาคมฟิสิกส์ไทย, 2562) โดยปัจจัยที่สำคัญในการเลือกใช้เทคนิคที่เหมาะสมมี 3 ประการด้วยกัน คือ ช่วงอายุที่เหมาะสม ค่าความผิดพลาดของเทคนิค และชนิดของตัวอย่างที่นำมาศึกษา (Joseff *et al.*, 2020)

ในปี พ.ศ. 2553 ได้มีการขุดค้นแหล่งโบราณคดีในจังหวัดทางภาคใต้ของประเทศไทย ได้แก่ จังหวัดสงขลา และสตูล โดยสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม จากรายงานผลการดำเนินงานในโครงการวิจัยการตั้งถิ่นฐานและการดำรงชีวิตของชุมชนสมัยก่อนประวัติศาสตร์และแรกเริ่มประวัติศาสตร์ ในเขตจังหวัดสงขลา และสตูล ระยะที่ 2 พบว่าบริเวณแหล่งโบราณคดีมีการตั้งถิ่นฐานของชุมชนโบราณสมัยก่อนประวัติศาสตร์ และชุมชนสมัยแรกเริ่มประวัติศาสตร์ โดยใช้วิธีการกำหนดอายุเชิงเปรียบเทียบ (Relative Dating) จากโบราณวัตถุต่าง ๆ ที่ค้นพบตามแหล่งโบราณคดีที่ทำการตรวจสอบ แต่เพื่อให้ได้ค่าอายุที่เป็นตัวเลขที่ชัดเจน แม่นยำ และน่าเชื่อถือ จะต้องมีการกำหนดอายุเชิงสัมบูรณ์ (Absolute Dating) ซึ่งจะได้ค่าอายุที่เป็นตัวเลขที่

ชัดเจนโดยใช้วิธีการทางวิทยาศาสตร์ในการตรวจสอบ (Marwick, *et al.*, 2017; Solheim, 1970) หลักฐานทางโบราณคดีที่ค้นพบตามแหล่งโบราณคดี ได้แก่ ชากหอย ลูกปัด โครงกระดูกมนุษย์ กระดูกสัตว์ และเศษภาชนะเครื่องปั้นดินเผา เป็นต้น (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553) งานวิจัยนี้จึงสนใจในการศึกษาการกำหนดอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด

เครื่องปั้นดินเผาเป็นหลักฐานทางโบราณคดีประเภทหนึ่งที่ถูกค้นพบมาตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์เรื่อยมาจนถึงสมัยประวัติศาสตร์เป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นถึงประวัติวิวัฒนาการของมนุษย์เช่นเดียวกับสิ่งประดิษฐ์อื่น ๆ เช่น เครื่องมือหิน ลูกปัด ภาพเขียนสี เป็นต้น แต่เครื่องปั้นดินเผานั้นมีบทบาทสำคัญในสังคมมนุษย์มาตั้งแต่สมัยโบราณจนถึงปัจจุบันนอกจากจะเป็นเครื่องใช้ในครัวเรือนแล้วยังเป็นสินค้า เครื่องแสดงสถานะ เป็นงานศิลปะ และเป็นสัญลักษณ์ทางวัฒนธรรมของกลุ่มชนด้วย (สว่าง, 2547) ลักษณะของเครื่องปั้นดินเผาหลายประการที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษาทางโบราณคดี คือมีความแข็งแรงทนทานคงอยู่ได้นาน และมักพบในแหล่งโบราณคดีเสมอ มีลักษณะการผลิตเป็นขั้นตอนค่อนข้างตายตัว ทั้งยังมีรูปแบบรูปทรงลวดลายเทคนิคการผลิตที่แตกต่างกันในแต่ละวัฒนธรรม และแต่ละยุคสมัย เครื่องปั้นดินเผาจึงเป็นหลักฐานทางโบราณคดีประเภทหนึ่งที่ถูกนำมาใช้ศึกษาเกี่ยวกับประวัติความเป็นมา การเปรียบเทียบค่าอายุสมัย และเรื่องราวทุกด้านของมนุษย์ในอดีต และอีกหลักฐานที่ถูกค้นพบได้บ่อยตามแหล่งโบราณคดีนั้นก็คือเปลือกหอย

เปลือกหอยถือว่าเป็นหลักฐานทางโบราณคดีอีกประเภทหนึ่งที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อการศึกษาระบบนิเวศ สภาพแวดล้อม และชนิดของหอยที่แตกต่างกันออกไปตามสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมกับการดำรงชีวิต ส่วนของเปลือกแข็งภายนอกเป็นโครงสร้างของสารหินปูนปกคลุมตัวหอย ซึ่งสอดคล้องกับบริเวณพื้นที่แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา ที่มีลักษณะเป็นพื้นที่เขาหินปูน (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) เป็นหนึ่งในเทคนิคที่ใช้ในการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์ (Absolute Dating) ที่เหมาะกับตัวอย่างที่มีโครงสร้างเป็นผลึก (Oliveira *et al.*, 2020) ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาเมื่อได้รับการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่ามีโครงสร้างเป็นผลึกควอตซ์ และเปลือกหอยน้ำจืดมีโครงสร้างผลึกอาราโกไนต์ และแคลไซต์ เทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) จึงเป็นเทคนิคที่เหมาะสมที่สุดในการกำหนดอายุของตัวอย่างในงานวิจัยนี้ สำหรับวิธีการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) ประกอบไปด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ ส่วนแรกจะทำการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี โดยการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 ของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด สิ่งแวดล้อมรอบๆ ตัวอย่าง และรวมไปถึงการวิเคราะห์รังสีคอสมิกด้วย ส่วนที่สอง ทำการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) หลังจากนั้นจะนำไปสู่การคำนวณเพื่อวิเคราะห์อายุของตัวอย่าง (Aitken, 1976; Hassaina *et al.*, 2002; Shimada *et al.*, 2002) ค่าที่ได้จะเป็นค่าตัวเลขที่ชัดเจนสามารถนำไปเชื่อมโยงเรื่องราวทางประวัติศาสตร์ และทราบค่าอายุที่แท้จริงของตัวอย่างที่ศึกษาได้

ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดที่ใช้เป็นตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา ถูกขุดค้นและรวบรวมโดยสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม ลักษณะทางกายภาพของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

ตั้งอยู่ในสภาพพื้นที่เขา และเขาหินปูนเป็นแนวต่อจากเขาถ้ำตลอด ลักษณะเป็นเพิงผาเปิดโล่งเห็นสภาพโดยรอบ มีลำห้วยตามธรรมชาติตัดผ่านด้านหน้าเพิงผา จากการสำรวจ พบหลักฐานทางโบราณคดีมากมาย เช่น เศษภาชนะดินเผาประเภทเนื้อดิน ชิ้นส่วนกระดูกสัตว์ ลูกปัด ขวานหิน เครื่องมือล่าสัตว์โบราณ เปลือกหอย เป็นต้น และนักโบราณคดีได้สันนิษฐานอีกว่าแหล่งโบราณคดีแห่งนี้เป็นแหล่งโบราณคดีสมัยก่อนประวัติศาสตร์โดยใช้การกำหนดอายุเชิงเปรียบเทียบ (Relative Dating)

## 1.2 การตรวจเอกสาร

การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายและได้รับความนิยมมาอย่างยาวนานตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน แบ่งออกเป็น สอง ประเภทด้วยกันคือ เทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยความร้อน (Thermoluminescence, TL) และเทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยแสง (Optically Stimulated Luminescence, OSL) เริ่มแรกในปี ค.ศ 1953 Daniels *et al.* (1953) ซึ่งเป็นผู้เขียนคนแรกที่เสนอแนะการใช้เทคนิค TL ใน ยุคที่ใช้ทางด้านโบราณคดีในการกำหนดอายุ โดยงานวิจัยของพวกเขาระบุไว้ว่าหินและแร่ธาตุธรรมชาติหลายชนิดสามารถเรืองแสงได้โดยไม่ต้องใช้รังสีเอกซ์ในห้องปฏิบัติการ หินปูนส่วนใหญ่ที่บิดเป็นผงขนาดเล็กแล้วหย่อนลงบนกระดาษร้อนสีแดงจาง ๆ ในห้องมืดจะปล่อยแสงสีขาวหรือสีส้มสว่างเป็นเวลาหลายวินาทีหลังจากที่ถูกทำให้ร้อนและเย็นลงแล้วหากได้รับความร้อนเป็นครั้งที่สองจะไม่ปล่อยแสงใด ๆ ออกมาอีก หลังจากนั้นได้มีการถกเถียงกันบางคนอ้างว่าแสงมาจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ จึงได้รับการพิสูจน์หลายครั้งปรากฏว่าสาเหตุของการเรืองแสงจากความร้อนคือการที่หินและแร่ธาตุต่าง ๆ มีข้อบกพร่องของผลึกหรือสิ่งเจือปน ที่เกิดจากผลกระทบของยูเรเนียม ทอเรียม และธาตุกัมมันตรังสีอื่น ๆ ในหิน พวกเขาจึงมีการเสนอแนะให้ใช้เทคนิคเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ในการกำหนดอายุในลำดับถัดไป หลังจากการพิสูจน์หลักการการกำหนดอายุด้วยเทคนิค TL แล้วได้มีการใช้เทคนิคนี้กันอย่างแพร่หลายในหลายประเทศทั่วโลก แต่ข้อจำกัดของเทคนิค TL คือจะต้องใช้ตัวอย่างที่มีปริมาณมากในการสกัดตัวอย่าง และเป็นเทคนิคที่ทำลายตัวอย่าง ต่อมาได้มีการพัฒนาโดยการใช้แสงแทนความร้อนเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยแสง (Optically Stimulated Luminescence, OSL) เทคนิค OSL เป็นเทคนิคที่มีกระบวนการคล้ายคลึงกับเทคนิค TL แต่เปลี่ยนจากการให้ความร้อนเป็นการใช้แสงแทน จากการทดลองของ Wintle and Murray. (1997) แสดงให้เห็นว่าก่อนที่จะมีการสะสมตัวของตะกอนที่ถูกพัดพามาตามน้ำเม็ดตะกอนจะได้รับแสงแดดอย่างเต็มที่ซึ่งเพียงพอที่จะลบล้างสัญญาณที่มีความไวต่อแสงจนถึงระดับหนึ่งที่แสงไม่สามารถลบสัญญาณออกได้ ยกตัวอย่างประเทศที่มีแหล่งโบราณคดี หรือสถานที่ทางโบราณคดีที่สำคัญที่ใช้เทคนิคลูมิเนสเซนซ์ในการกำหนดอายุ ดังนี้

ในปี 1996 Abdel-Wahub *et al.* (1996) ทำการศึกษาเครื่องปั้นดินเผาโบราณจากทางตะวันตกเฉียงใต้ของภูมิภาค Nazlet El Semman เมืองกีซ่า ประเทศอียิปต์ จำนวน 3 ตัวอย่าง โดยทำการฉายรังสีที่ 10 20 30 และ 40 Gy เพื่อดูการเปลี่ยนแปลงของกราฟ TL จากการวิเคราะห์ได้ค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างอยู่ที่ 13.716 14.504 และ 13.976 Gy ปริมาณรังสีต่อปีอยู่ที่  $3.27 \pm 0.07$  mGy/year ค่าอายุอยู่ระหว่าง 4218 – 4992 years ซึ่งอายุของเครื่องปั้นดินเผาโบราณที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TL สอดคล้องกับอายุที่นักโบราณคดีประมาณการเอาไว้ อีกทั้งยังสามารถทำ

ความเข้าใจสัณฐานวิทยาของผู้คนในสมัยอดีตที่อาศัยอยู่ในบริเวณนี้ได้อีกด้วย ต่อมาในปี 1999 Hagihara *et al.* (1999) อายากทราบความเป็นมาของการผลิตเหล็กในประเทศญี่ปุ่นเป็นครั้งแรกจึงทำการศึกษาและเชื่อมโยงทฤษฎีในเรื่องนี้โดยการใช้เทคนิค TL ในการกำหนดอายุของเตาเผาโบราณที่คาดว่าเป็นเตาเผาแห่งแรกที่ใช้ในการหลอมเหล็ก จากการวิเคราะห์อายุของเตาเผาด้วยเทคนิค TL พบว่าเตาเผานี้มีอายุประมาณ  $935 \pm 62$  years หลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์เทียบเคียงอายุของการผลิตเหล็กต่อไป

ในปี 2006 Cosma *et al.* (2006) ได้มีการริเริ่มการใช้เทคนิค TL ในการตรวจสอบอายุของวัตถุโบราณชิ้นครั้งแรกในประเทศโรมาเนีย โดยทำการตรวจสอบอายุของเซรามิกจากแหล่งโบราณคดี 2 แห่ง คือ Alba-lulia และ Zau de Campie จากการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปีมีค่าเท่ากับ  $2.7 - 3.7$  mGy/year และวิเคราะห์ค่าอายุของตัวอย่างอยู่ระหว่าง 5321 – 5850 year จากการทราบค่าอายุของตัวอย่างเศษเครื่องปั้นดินเผาที่เก็บรวบรวมจากทั้ง 2 แห่ง พบว่ามีต้นกำเนิดมาจากวัฒนธรรมเดียวกัน คือวัฒนธรรม Petresti ในปี ค.ศ 2013 James *et al.* (2013) ได้ทำการศึกษาเซรามิกโบราณในประเทศจอร์แดนโดยการใช้เทคนิค TL โดยทำการหาอายุของตัวอย่างตามสถานที่ต่าง ๆ เช่น โพรงหินใต้สุสาน โพรงดินบริเวณสุสาน เป็นต้น พบว่าจากการวิเคราะห์กราฟสัญญาณ TL อุณหภูมิที่เหมาะสมในการกำหนดอายุด้วยเทคนิค TL ของตัวอย่างอยู่ที่  $350^{\circ}\text{C}$  อายุที่ได้อยู่ที่ 7980 years หลังจากนั้นในปี ค.ศ. 2014 Nilo *et al.* (2014) ได้ทำการกำหนดอายุตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาจากเซาเปาโล ประเทศบราซิล โดยใช้เทคนิค TL เช่นเดียวกัน โดยการทดลองของพวกเขาอันดับแรกจะทำการทดสอบพลาโต (Plateau) เพื่อหาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำหนดอายุจะอยู่ที่  $300 - 370^{\circ}\text{C}$  หลังจากนั้นนำตัวอย่างไปฉายรังสี และวิเคราะห์อายุตามลำดับ จากการวิเคราะห์ค่าอายุพบว่าเครื่องปั้นดินเผามีอายุประมาณ 895 – 1142 years

ในปี ค.ศ.2020 Joseff *et al.* (2020) ได้กล่าวถึงการหาอายุของเครื่องปั้นดินเผาจากแหล่งโบราณคดียูมิน่า ในประเทศเปรู โดยใช้เทคนิค TL ซึ่งจากการศึกษาพบว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาเมื่อสกัดออกมามีโครงสร้างเป็นผลึกควอตซ์ เมื่อทำการทดสอบพลาโต (Plateau) พบว่าอุณหภูมิที่  $250^{\circ}\text{C}$  เหมาะสมต่อการกำหนดอายุ ดังนั้นอายุของเครื่องปั้นดินเผาที่ได้อยู่ระหว่าง 1200 ถึง 1240 years ในปีเดียวกันนั้น Cosma *et al.* (2020) ได้กล่าวถึงการหาอายุของเซรามิกโบราณจากโรมาเนียด้วยเทคนิค TL จากการทดลองได้นำตัวอย่างจากไซต์โรมัน 2 พบว่าโครงสร้างของเซรามิกเป็นผลึกควอตซ์ ใช้อุณหภูมิที่  $250^{\circ}\text{C}$  และได้อายุประมาณ 1849 ปี และในภาคใต้ของประเทศไทยได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการกำหนดอายุของวัตถุโบราณด้วยเช่นกัน ในปี พ.ศ. 2557 ได้มีการกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดและดินเผาไฟ บริเวณแหล่งโบราณคดีถ้ำเขาห่าน จังหวัดสตูล ด้วยเทคนิค TL พบว่าอายุที่ได้มีค่าอายุประมาณ  $3,383 \pm 733$  years และ  $4,455 \pm 447$  years ตามลำดับ จากผลการศึกษาสามารถสรุปได้ว่าดินเผาไฟมีการทับถมกันก่อนซากหอยน้ำจืด (ไชนับ, 2557) และในปี 2021 Vichaidid *et al.* (2021) ทำการกำหนดอายุกำแพงเมืองเก่าสงขลาด้วยเทคนิค TL จากงานวิจัยทำให้ทราบค่าอายุ และลำดับเหตุการณ์การสร้าง ซ่อมแซมกำแพงเมืองเก่าสงขลาได้

ถึงแม้ว่าเทคนิค TL จะเหมาะสมกับตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา แต่เทคนิค OSL ก็มีความเหมาะสมที่จะใช้ในการกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผาเช่นเดียวกัน ข้อดีของเทคนิค OSL ที่เหนือกว่าเทคนิค TL คือ เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง และเทคนิค OSL ก็เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยม



นิยมในการกำหนดอายุไม้แพ้เทคนิค TL เลย เช่น ในปี 2013 Nilo, *et al.* (2013) ได้ทำการกำหนดอายุของชิ้นส่วนเครื่องปั้นดินเผาจากแหล่งโบราณคดี Hatahara ในหุบเขาอเมซอนโดยเทคนิค TL OSL และเทคนิค EPR ขั้นตอนแรกพวกเขาจะใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวอย่างพบว่ามีโครงสร้างเป็นผลึกควอตซ์ซึ่งการกำหนดอายุที่พวกเขาคำนวณได้คำนวณได้สอดคล้องกับการกำหนดอายุทางโบราณคดีของแหล่งโบราณคดี Hatahara ที่ใช้วิธีการวิเคราะห์ชั้นดิน ได้ค่าอายุประมาณ 571-718 year ในส่วนของการกำหนดอายุของเปลือกหอยด้วยเทคนิค TL นั้น ทางภาคใต้ของประเทศไทยได้มีการวิจัยเกี่ยวกับเรื่องนี้เช่นกัน โดยในปี พ.ศ. 2557 ไซนับ, (2557) ได้ศึกษาเกี่ยวกับการกำหนดอายุของหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ระจังหวัดสตูล เมื่อวิเคราะห์ค่าอายุทำให้ทราบว่าอายุของเปลือกหอยมีค่าประมาณ 3,100 ถึง 3,500 ปี จากงานวิจัยข้างต้นแสดงให้เห็นว่าการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์มีการพัฒนาและใช้กันอย่างแพร่หลายมานานหลายสิบปี จึงทำให้อายุที่ได้จากการใช้เทคนิคนี้มีความน่าเชื่อถือสามารถใช้ลำดับเหตุการณ์ทางประวัติศาสตร์ที่สำคัญได้

### 1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.3.1 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

1.3.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณลูมิเนสเซนซ์กับปริมาณรังสีที่ระดับต่าง ๆ นำไปสู่การหาปริมาณรังสีสะสม

1.3.3 เพื่อศึกษาปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีของ U-238 Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างเพื่อนำไปสู่การหาปริมาณรังสีต่อปี

1.3.4 เพื่อคำนวณหาอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง สํารวจและเก็บตัวอย่างโดยสำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม

1.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณ TL และ OSL ของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด

1.4.3 การวิเคราะห์ค่าอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

## 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทราบค่าอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์

1.5.2 สามารถเทียบเคียงอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดกับอายุของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

1.5.3 สามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยให้แก่ผู้ที่สนใจงานทางด้านโบราณคดี

## บทที่ 2

### ทฤษฎี และเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งในส่วนของทฤษฎีจะประกอบไปด้วย แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา เครื่องปั้นดินเผา โครงสร้างผลึกของเครื่องปั้นดินเผา โครงสร้างผลึกของเปลือกหอยน้ำจืด การกำหนดอายุทางโบราณคดี การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม การวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี การวิเคราะห์โดยการอบนิวตรอน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พื้นที่การศึกษา และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 หลักฐานทางโบราณคดีจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย ตั้งอยู่ในสภาพพื้นที่เขา และหินปูน พื้นที่บางส่วนถูกรบกวนไปบ้างแล้วจากการที่มนุษย์เข้าไปหาของป่าและขุดซื้อค้างคาว จากการสำรวจและเก็บตัวอย่างหลักฐาน สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา ได้ทำการขุดค้นแหล่งโบราณคดีโดยกำหนดหลุมขุดค้นจำนวน 2 หลุมขุดค้นอยู่ห่างกันประมาณ 1.5 m ได้แก่ หลุมขุดค้น TP1 และ TP2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการขุดค้นคือ เกรียง จอบ เสียม โดยการเลือกใช้อุปกรณ์นั้นขึ้นอยู่กับสภาพชั้นการทับถมทางโบราณคดี หลักฐานทางโบราณคดีที่พบ และสภาพดินแต่ละระดับชั้นการขุดค้น จากการขุดค้นทั้ง 2 หลุมขุดค้นพบหลักฐานทางโบราณคดีที่สำคัญ ได้แก่ ชิ้นส่วนเครื่องปั้นดินเผา ชิ้นส่วนโครงกระดูกมนุษย์ ชิ้นส่วนเครื่องมือโลหะที่ทำจากเหล็ก เปลือกหอย ลูกปัด เป็นต้น แสดงดังภาพที่ 2.1 โดยที่นักโบราณคดีได้สันนิษฐานอายุเบื้องต้นว่าแหล่งโบราณคดีแห่งนี้เป็นแหล่งโบราณคดีสมัยก่อนประวัติศาสตร์ งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาตัวอย่างหลักฐานทางโบราณคดี 2 ตัวอย่างด้วยกัน คือ ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด เพราะตามที่นักโบราณคดีได้ระบุไว้ว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาเป็นตัวอย่างที่ค้นพบได้น้อย และตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผามีความสำคัญในการบอกเล่าเรื่องราวเกี่ยวกับยุคสมัยได้อย่างชัดเจนจากการสังเกตวิวัฒนาการของลวดลาย และวัสดุที่ใช้ในการทำเครื่องปั้นดินเผามีลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละยุคสมัย และอีกตัวอย่างคือ ตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด เป็นตัวอย่างที่พบในระดับชั้นดินเดียวกันกับเครื่องปั้นดินเผา เมื่อทำการกำหนดอายุทั้งสองตัวอย่างแล้วค่าอายุที่ได้จะมีความชัดเจน และแม่นยำอย่างมาก (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 2.1 หลักฐานทางโบราณคดีที่ถูกค้นพบ (a) เครื่องปั้นดินเผา (b) เปลือกหอยน้ำจืด (c) ชิ้นส่วนโครงกระดูกมนุษย์ (d) ชิ้นส่วนเครื่องมือโลหะ (e) กองกระดูกสัตว์ (f) ลูกปัด (g) โครงกระดูก

(ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

## 2.2 เครื่องปั้นดินเผา

เครื่องปั้นดินเผาเป็นหลักฐานทางโบราณคดีที่ถูกค้นพบมาตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์เรื่อยมาจนถึงสมัยประวัติศาสตร์ เป็นหลักฐานที่สามารถแสดงถึงวิวัฒนาการของมนุษย์ตั้งแต่สมัยโบราณจนถึงปัจจุบัน เครื่องปั้นดินเผานอกจากจะเป็นเครื่องใช้ภายในครัวแล้ว ยังเป็นหลักฐานที่แสดงสถานะทางสังคม และสัญลักษณ์ทางวัฒนธรรมของกลุ่มชน เนื่องจากมีวิธีการผลิต รูปแบบ รูปทรง และลวดลายที่ค่อนข้างเป็นเอกลักษณ์ของแต่ละวัฒนธรรม มีความแข็งแรง ทนทาน ดังนั้นเครื่องปั้นดินเผาจึงเป็นหลักฐานทางโบราณคดีที่มักจะถูกนำมาศึกษาเกี่ยวกับประวัติความเป็นมา การเปรียบเทียบค่าอายุ และเรื่องราวของมนุษย์ในอดีต (สว่าง, 2547) ประเภทของเครื่องปั้นดินเผาที่พบจากการสำรวจแหล่งโบราณคดีในจังหวัดสงขลา และสตูล เมื่อ พ.ศ. 2553 ของกรมศิลปากรที่ 13 สงขลา แบ่งได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ ดังนี้

### 2.2.1 เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อดิน (Earthen ware)

เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อดิน (Earthen ware) เป็นเครื่องปั้นดินเผาที่เผาด้วยอุณหภูมิราว 1,000 – 1,200 °C มีส่วนผสมของดิน ควอตซ์และดินเหนียว มีลักษณะเนื้อหยาบละเอียด

แน่น มีความพรุน ดูดซึมน้ำได้ เนื้อดินยังไม่หลอมติดกันสนิท เครื่องปั้นดินเผาประเภทนี้พบหลักฐานยาวนานตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์ จนถึงสมัยประวัติศาสตร์ แต่สิ่งที่ต่างกันอย่างเห็นได้ชัดในแต่ละสมัยคือ รูปทรง ลวดลาย และเทคนิคการตกแต่ง เป็นต้น (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 2.2 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทดินจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

### 2.2.2 เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อแกร่ง (Stone ware)

เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อแกร่ง (Stone ware) เป็นเครื่องปั้นดินเผาที่เผาด้วยอุณหภูมิ 1,200 – 1,300°C มีส่วนผสมของหินในเนื้อดิน 50% มีลักษณะเนื้อแข็งแกร่งเนื่องจากเนื้อดินละลายติดกัน น้ำไม่สามารถซึมผ่านได้ เครื่องปั้นดินเผาประเภทนี้มีกระบวนการผลิตที่ซับซ้อนกว่าประเภทเนื้อดิน ปรากฏร่องรอยหลักฐานชัดเจนในช่วงปลายสมัยก่อนประวัติศาสตร์ จนถึงสมัยประวัติศาสตร์ (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 2.3 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อแกร่งจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาน้ำใส (เขากล้าครก) (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

### 2.2.3 เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อกระเบื้อง (Porcelain)

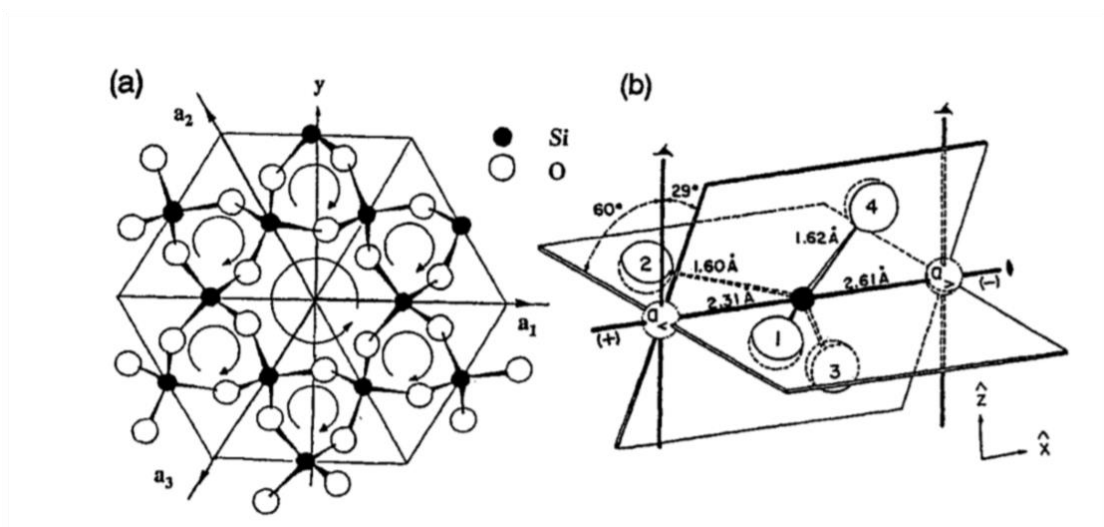
เครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อกระเบื้อง (Porcelain) เป็นเครื่องปั้นดินเผาที่ผสมด้วยดินเหนียวสีขาว ลักษณะเนื้อดินมีคุณภาพดีมีส่วนผสมของธาตุเหล็กน้อย ไม่ดูดซึมน้ำ โปร่งแสง อุณหภูมิที่ใช้จะมากกว่าประเภทเนื้อแกร่ง แหล่งผลิตมักมาจากประเทศจีน เครื่องปั้นดินเผาประเภทนี้มีการค้นพบน้อยมักพบปะปนอยู่กับเครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อดิน และเนื้อแกร่งในแหล่งโบราณคดีสมัยก่อนประวัติศาสตร์ และสมัยประวัติศาสตร์ จึงเป็นหลักฐานที่แสดงให้เห็นถึงการเข้ามาใช้พื้นที่ของมนุษย์ตั้งแต่สมัยก่อนประวัติศาสตร์เรื่อยมาจนถึงสมัยประวัติศาสตร์ (สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 2.4 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาประเภทเนื้อกระเบื้องจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาเขาหัวรูปช้าง (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

### 2.3 โครงสร้างผลึกของเครื่องปั้นดินเผา

ควอตซ์เป็นแร่ที่ก่อตัวเป็นหินพบมากที่สุดรองจากเฟลด์สปาร์มีอยู่ในหินทราย หินตะกอน หินอัคนี หินแปร และดินเหนียว แร่กลุ่มควอตซ์เป็นแร่กลุ่มซิลิเกตที่ประกอบด้วยซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) เป็นองค์ประกอบเพียงอย่างเดียว ซึ่งเป็นแร่ที่มีการจัดตัวของโครงสร้างผลึกที่ประจุมดุลโดยการจับต่อพีระมิดฐานสามเหลี่ยม (Tetrahedron,  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ) ด้วยกันเอง โดยออกซิเจนทุกพีระมิดใช้ร่วมกับพีระมิดตัวอื่นด้วย แร่ควอตซ์มักเกิดเป็นผลึกหกเหลี่ยม มักมีสีขาวใส นอกจากนั้นแร่ควอตซ์ยังเป็นแร่ที่พบมากที่สุดของเปลือกทวีป (Preusser, 2009)



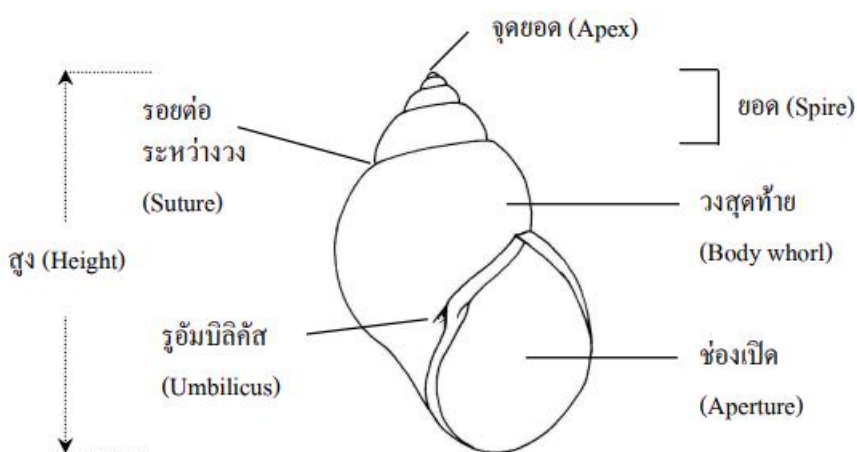
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของผลึกควอตซ์

(ที่มา: Ikeya, 1993)

## 2.4 เปลือกหอยน้ำจืด

หอยน้ำจืดประกอบไปด้วยหอยฝาเดียว และหอยสองฝา เปลือกแข็งเป็นโครงสร้างของสารหินปูนปกคลุมส่วนร่างกายที่อ่อนนุ่มทำหน้าที่หลักคือ ปกป้องร่างกายภายใน หอยฝาเดียวปกติจะเวียนขวาตามเข็มนาฬิกา แต่ก็ยังพบว่ามีหอยที่มีเปลือกเวียนซ้ายทวนเข็มนาฬิกาอยู่ด้วย การเวียนของเปลือกหอยมีผลหลายอย่างต่อการดำรงชีพของหอยและปฏิสัมพันธ์กับสัตว์อื่น ๆ หอยสองฝาไม่มีเปลือกสองชั้นเชื่อมติดกันอยู่ด้วยโครงสร้างของเอ็นที่ยึดหยุ่นได้เป็นลักษณะที่สำคัญที่ใช้ในการจำแนก หอยน้ำจืดของไทยมีความหลากหลายของสปีชีส์สูงมาก หอยฝาเดียวมีจำนวนมากถึงเกือบ 300 ชนิด แต่ปัจจุบันพบว่าหอยจำนวนหนึ่งอยู่ในสถานะถูกคุกคามจนถึงสูญพันธุ์ในระดับท้องถิ่นแล้ว สาเหตุหลักมาจากถิ่นที่อยู่อาศัยถูกทำลาย ได้แก่ แหล่งน้ำธรรมชาติและการนำเข้ามาของสปีชีส์ต่างถิ่น ไม่ว่าจะ เป็นหอยหรือสัตว์อื่น ๆ มีผลกระทบโดยตรง และอาจนำไปสู่การสูญพันธุ์ของหอยน้ำจืด

สำหรับเปลือกหอยน้ำจืดที่นำมาทำการวิจัยในครั้งนี้ เป็นเปลือกหอยฝาเดียว มีลักษณะเป็นทรงกรวย และติดต่อกันเป็นชั้นเดียวกัน ปลายสุดของเปลือกเป็นยอดแหลมปิดตัน และจัดเป็นส่วนยอดของเปลือก (Apex) เป็นจุดที่หอยเริ่มสร้างเปลือกเป็นวงแรกเกิดขึ้นตั้งแต่หอยยังอยู่ในระยะวัยอ่อนจึงเรียกว่า วงแรก (Larval whorl) เมื่อเปรียบเทียบกับปากกรวย นอกจากนี้ที่ปลายสุดของวงสุดท้ายจะมีช่องหรือรูเปิดเพื่อเป็นทางให้ตัวหอยคืบคลานออกนอกเปลือกเรียกว่า ช่องเปิดเปลือกหรือปากเปลือก (aperture) รอบ ๆ ปากเปลือกมีขอบ เรียกว่า ขอบปากเปลือก (peristome) และที่ส่วนปลายแกนกลางใกล้ ๆ กับปากเปลือกจะมีรูหรือแอ่ง (umbilicus) หอยส่วนมากมีแผ่นปิดหรือฝาปิดช่องเปลือก (Operculum) โดยปกติวงของเปลือกหอยจะเวียนไปในทางเดียวกับการหมุนของเข็มนาฬิกาที่เรียกว่า เวียนขวา (Dextral) แต่มีหอยบางชนิดที่มีเปลือกเวียนไปทิศทางตรงข้าม เรียกว่า เวียนซ้าย (Sinistral) (สุชาติ และคณะ, 2538)

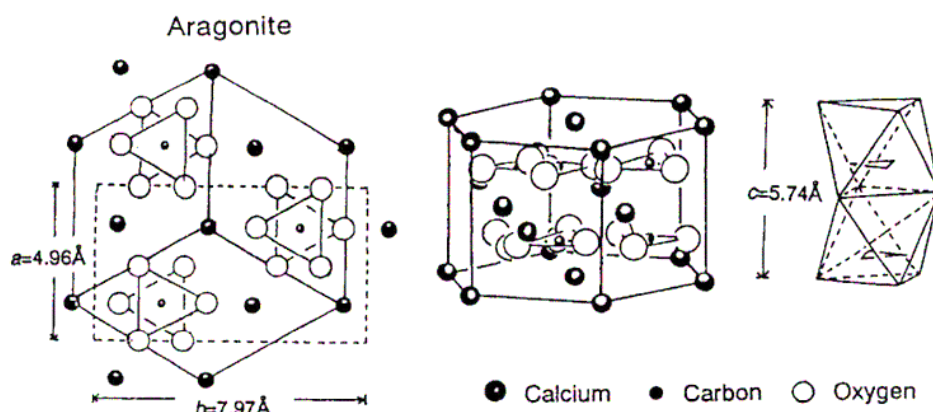


ภาพที่ 2.6 ลักษณะทั่วไปของหอยฝาเดียว  
(ที่มา: สุชาติ และคณะ, 2550)

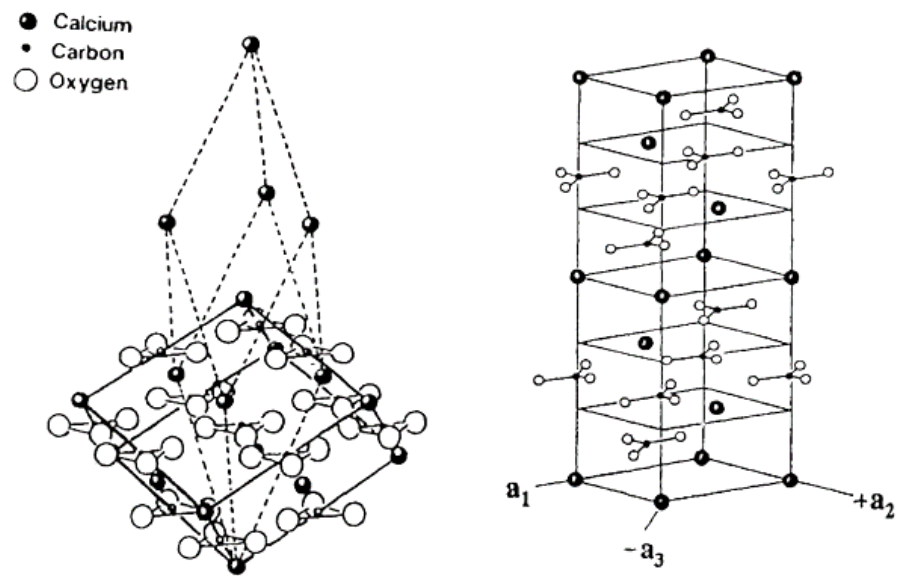


## 2.5 โครงสร้างผลึกของเปลือกหอยน้ำจืด

ซากของสิ่งมีชีวิตเช่นซากพืชปลาหอยไดโนเสาร์บางชนิดสูญพันธุ์ไปแล้วบางชนิดยังมีวิวัฒนาการต่อจนถึงปัจจุบัน ในการกำหนดอายุของซากสิ่งมีชีวิตนั้นกระบวนการเริ่มต้นจากการเกิดเป็นซากสิ่งมีชีวิตและมีการสะสมตัวของอิเล็กตรอนจนกระทั่งซากสิ่งมีชีวิตเหล่านั้นถูกฝังในบริเวณนั้นเป็นเวลานานดังนั้นเมื่อมาถึงปัจจุบันปริมาณอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในซากสิ่งมีชีวิตจากสะท้อนถึงปริมาณอิเล็กตรอนที่สะสมนับตั้งแต่เริ่มเป็นซากสิ่งมีชีวิต จนถึงปัจจุบันในซากค้อยมีส่วนประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) ที่ประกอบขึ้นมาจากโครงสร้างผลึกออรากอนไนต์ (Aragonite) และแคลไซต์ (Calcite) แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) เป็นแร่โดยทั่วไปตามธรรมชาติที่เกิดขึ้นในสภาพแวดล้อมที่มีน้ำและมีสิ่งเจือปนต่าง ๆ และพบได้อย่างกว้างขวางบนพื้นผิวโลก รวมทั้งเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอย (Mollusk shells) ปะการัง (Coral) หินปูน (limestone) ตะกอนถ้ำ (Speleothem) (Kai and Miki, 1992) โดยเฉพาะในเปลือกหอย ทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเลพบว่าหอยทั้งสองชนิดมีแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ร้อยละ 95-99 เป็นองค์ประกอบหลัก (Seletchi and Dului, 2007) และแคลเซียมคาร์บอเนตมีการจัดเรียงตัวในธรรมชาติอยู่ 2 แบบ คือ ออรากอนไนต์ (Aragonite) และแคลไซต์ (Calcite) โดยแคลเซียมคาร์บอเนตจะตกผลึกได้โครงสร้างโดยธรรมชาติก่อนได้รับความร้อนอยู่ในรูปออรากอนไนต์ ซึ่งมีโครงสร้างที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบ (Udomkan *et al.*, 2008) จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเปลือกหอยพบว่าเปลือกหอยที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลือกหอยในธรรมชาติจะมีโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นหลัก ซึ่งมีผลึกเป็นแบบออรากอนไนต์ (สุภกร และคณะ, 2558) และเมื่อให้ความร้อนสูงกว่า  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ยังพบโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนต โดยเปลี่ยนรูปผลึกเป็นแบบแคลไซต์ และเมื่อได้รับความร้อนสูงจนถึง  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะได้เป็นโครงสร้างผลึกแบบแคลเซียมออกไซด์ (สุภกร และคณะ, 2556) และในการเกิดผลึกธรรมชาติจะมีไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  หรือไอออนของโลหะอื่น ๆ เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของ  $\text{Ca}^{2+}$  บางตำแหน่ง ซึ่งจะมีการพบทั้งในเปลือกของหอยน้ำจืดและหอยทะเล (Udomkan *et al.*, 2008)



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างผลึกแบบออรากอนไนต์  
(ที่มา: Ikeya, 1993)



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างผลึกของแคลไซต์  
(ที่มา: Ikeya, 1993)

## 2.6 วิธีการกำหนดอายุทางโบราณคดี (Dating method)

การศึกษาทางด้านโบราณคดีเป็นสิ่งเดียวที่สามารถเชื่อมโยงเรื่องราวของมนุษย์ในอดีตกับปัจจุบันเข้าด้วยกัน การเชื่อมโยงเรื่องราวของยุคสมัยเข้าด้วยกันจะต้องทราบค่าอายุของวัตถุนั้น ๆ ก่อน เพื่อลำดับเหตุการณ์สำคัญที่เคยเกิดขึ้นมาแล้ว การกำหนดอายุแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ

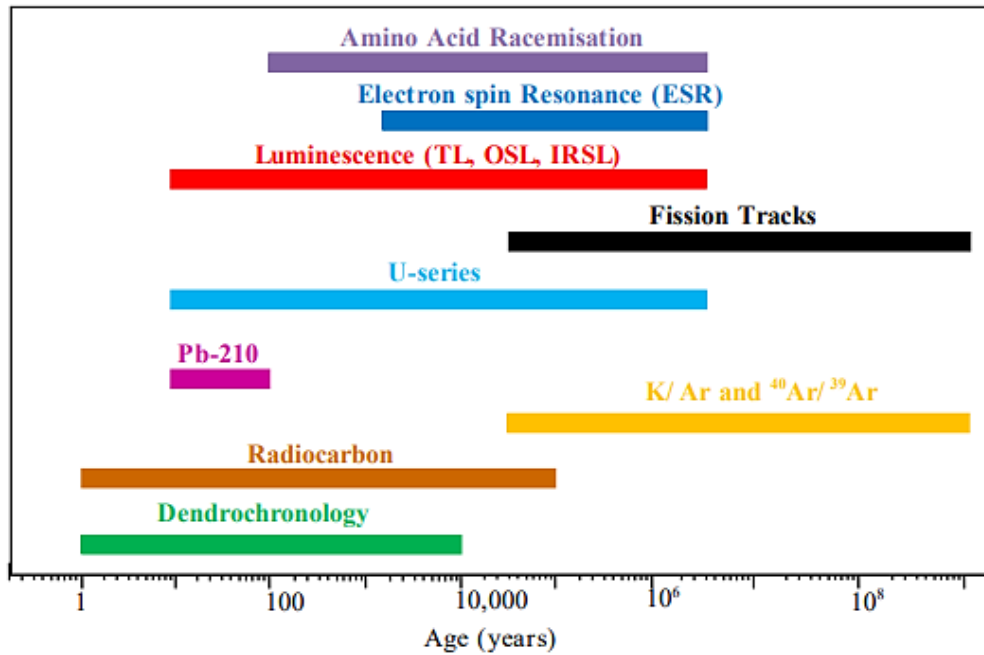
### 2.6.1 การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative Dating)

การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative Dating) เป็นการกำหนดอายุเชิงเปรียบเทียบที่ไม่ทราบอายุที่เป็นจำนวนปีได้อย่างชัดเจน เป็นการเปรียบเทียบระหว่างหลักฐานอย่างน้อยสองชิ้นขึ้นไปโดยจะทราบเพียงว่าชิ้นไหนมีอายุมากกว่ากันโดยเทียบเคียงจากหลักฐานที่ทราบอายุ (Gaur, 2020) ดังเช่นหลักฐานทางโบราณคดีที่เห็นวิวัฒนาการของการมนุษย์ได้อย่างชัดเจน และสามารถนำมาเปรียบเทียบอายุคร่าว ๆ เพียงเห็นแค่รูปร่างภายนอกได้ คือเครื่องปั้นดินเผาหรือภาชนะดินเผา เพราะเครื่องปั้นดินเผาจะมีลวดลายที่ชัดเจนตามยุคสมัย โดยยุคเริ่มแรกจะขึ้นรูปเพียงแค่ใช้ดินผสมกันและขึ้นรูปเพียงเท่านั้น ต่อมามีการเติมลวดลายให้มีความสวยงาม มีการใช้วัสดุที่มีความคงทนในการทำ เป็นต้น

### 2.6.2 การกำหนดแบบอายุสัมบูรณ์ (Absolute Dating)

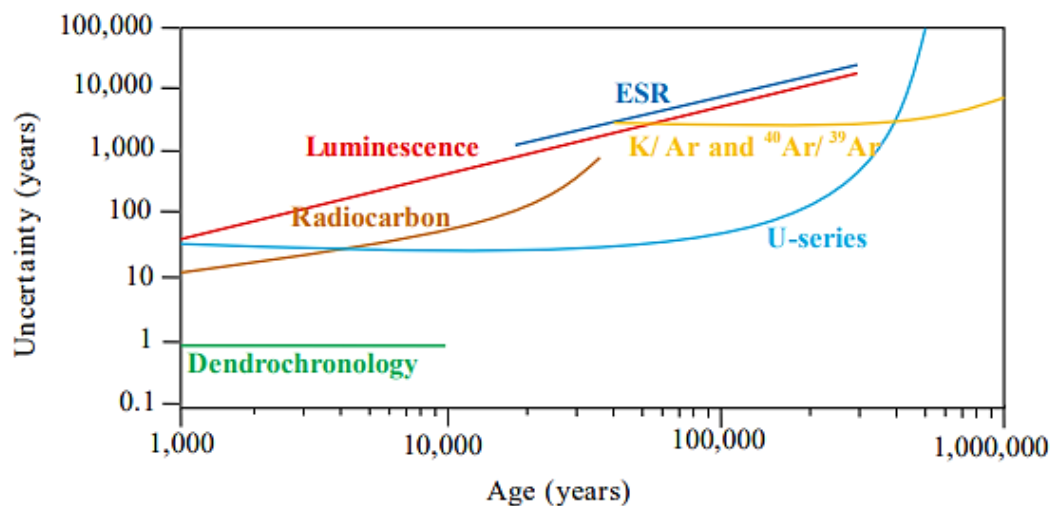
การกำหนดอายุเชิงสัมบูรณ์ (Absolute Dating) ซึ่งเป็นการวิเคราะห์เพื่อบอกอายุของหลักฐานได้ค่าอายุเป็นตัวเลขที่แน่นอนโดยใช้วิธีทางวิทยาศาสตร์ การที่จะเลือกใช้เทคนิคในการกำหนดอายุต้องคำนึงถึงชนิดของตัวอย่างด้วย เช่น เทคนิคคาร์บอน-14 (Radiocarbon) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับตัวอย่างที่เป็นอินทรีย์วัตถุ ตัวอย่างที่เหมาะสม ได้แก่ ถ่านหิน ไม้ กระดูก เปลือกหอย เทคนิคโพแทสเซียม-อาร์กอน (Potassium-Argon) เทคนิคนี้เหมาะสมกับตัวอย่างที่มีปริมาณโพแทสเซียมค่อนข้างสูง ได้แก่ หินหรือตะกอนของถ้ำภูเขาไฟ เทคนิคการนับรอยฟิชชัน (Fission Track) เป็นเทคนิคที่เหมาะสมกับตัวอย่างผลึก หรือแร่บางชนิด ได้แก่ ออบซิเดียน (Obsidian) และไมกา (Mica) เทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence) เหมาะกับตัวอย่างที่เป็นอะตอมของสารประกอบของแข็ง ได้แก่ เครื่องปั้นดินเผา หิน เปลือกหอย และเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR) เหมาะกับตัวอย่างของแร่ที่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ได้แก่ ปะการัง หอย เปลือกไข่ เป็นต้น (สมาคมฟิสิกส์ไทย, 2562)

สำหรับการเลือกใช้เทคนิคในการกำหนดอายุที่ได้กล่าวมาข้างต้น ตัวอย่างที่จะสามารถนำมาศึกษา มีปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ คือ ช่วงอายุที่เหมาะสม เนื่องจากการกำหนดอายุในแต่ละเทคนิค ตัวอย่างนั้น มีศักยภาพในการกำหนดอายุในช่วงอายุที่แตกต่างกัน สืบเนื่องจากข้อจำกัดแต่ละเทคนิค ดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 ช่วงอายุโดยประมาณในแต่ละวิธีการกำหนดอายุที่สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ (ที่มา: Colman *et al.*, 1987)

อีกประการหนึ่ง คือค่าความผิดพลาดในแต่ละเทคนิคนั้นมีค่าความผิดพลาดที่แตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับผู้วิจัยย่อมรับค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้มากน้อยเพียงใด ดังภาพที่ 2.10



ภาพที่ 2.10 ค่าความผิดพลาดโดยประมาณในแต่ละเทคนิคการกำหนดอายุ (ที่มา: Colman *et al.*, 1987)

และสุดท้ายเป็นข้อที่สำคัญที่สุด คือตัวอย่างที่นำมาศึกษาเนื่องจากตัวอย่างทางโบราณคดี และทางธรณีวิทยามีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันซึ่งแต่ละชนิดมีความเหมาะสมกับเทคนิคการกำหนดอายุที่แตกต่างกันออกไป ดังตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** ความสามารถในการประยุกต์วิธีการกำหนดอายุกับตัวอย่างทางธรณีวิทยาและโบราณคดีชนิดต่าง ๆ

Dating Method	Materials									
	Wood/Plant	Bones	Tooth Enamel	Shells	Corals	Sediments	Obsidian Glass	Volcanic Materials	Burn Flint	Pottery
Amino Acid Racemization		*	*	**						
Electron Spin Resonance			**	**	***			**	**	
Luminescence				**		***		*	***	***
Fission Track							***	***		
U-series		**	**	*	***	*		***		
K/Ar, Ar-40/Ar-39								***		
Radiocarbon	***	***	*	***		**				**
Dendrochronology	***									

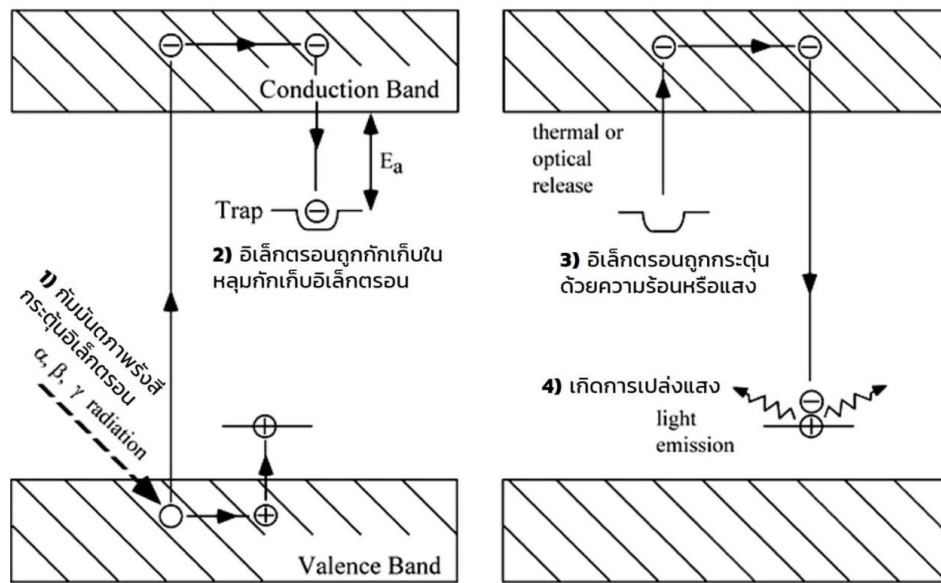
(ที่มา: Ikeya, 1993)

หมายเหตุ: \* หมายถึง วัสดุนั้นไม่เหมาะสมกับการกำหนดอายุนั้น ๆ  
 \*\* หมายถึง ผลการกำหนดอายุบางครั้งน่าพอใจและบางครั้งไม่น่าพอใจ  
 \*\*\* หมายถึง วัสดุนั้นสามารถกำหนดอายุกับวิธีการกำหนดอายุนั้น ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพมีความน่าเชื่อถือสูง

## 2.7 การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating)

การกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายและได้รับความนิยมมาอย่างยาวนานตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน แบ่งออกเป็น สองประเภทด้วยกันคือ เทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยความร้อน (Thermoluminescence, TL) และเทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยแสง (Optically Stimulated Luminescence, OSL) เริ่มแรกในปี ค.ศ 1953 Daniels *et al.* (1953) ซึ่งเป็นผู้เขียนคนแรกที่เสนอแนะการใช้เทคนิค TL ในการประยุกต์ใช้ทางด้านโบราณคดีในการกำหนดอายุ โดยงานวิจัยของพวกเขาระบุไว้ว่าหินและแร่ธาตุธรรมชาติหลายชนิดสามารถเรืองแสงได้โดยไม่ต้องใช้รังสีเอกซ์ในห้องปฏิบัติการ แต่ข้อจำกัดของเทคนิค TL คือจะต้องใช้ตัวอย่างที่มีปริมาณมากในการสกัดตัวอย่าง และเป็นเทคนิคที่ทำลายตัวอย่าง ต่อมาได้มีการพัฒนาโดยใช้แสงแทนความร้อนเรียกเทคนิคนี้ว่า เทคนิคการเปล่งแสงจากวิธีกระตุ้นด้วยแสง (Optically Stimulated Luminescence, OSL) เทคนิค OSL เป็นเทคนิคที่มีกระบวนการคล้ายคลึงกับเทคนิค TL แต่เปลี่ยนจากการให้ความร้อนเป็นการใช้แสงแทน จากการทดลองของ Wintle and Murry. (1997) แสดงให้เห็นว่าก่อนที่จะมีการสะสมตัวของตะกอนที่ถูกพัดพามาตามน้ำ เม็ดตะกอนจะได้รับแสงแดดอย่างเต็มที่ซึ่งเพียงพอที่จะลบล้างสัญญาณที่มีความไวต่อแสงจนถึงระดับหนึ่งที่แสงไม่สามารถลบสัญญาณออกได้

หลักการพื้นฐานของการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating) จะใช้หลักการที่ว่า การกำหนดอายุของ ๆ หนึ่งใด ๆ ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ถูกเก็บไว้ (Joseff *et al.*, 2020) โดยสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองทฤษฎีแถบพลังงาน ในแบบจำลองมีระดับพลังงานที่เกี่ยวข้อง 3 ระดับ คือ มีแถบวาเลนซ์ (Valence band) แถบต้องห้าม (Forbidden gap) และแถบการนำ (conduction band) ซึ่งในแถบต้องห้าม (Forbidden gap) นั้นจะไม่มีระดับพลังงานใด ๆ อยู่ในนั้น แต่วัตถุที่มีโครงสร้างผลึกเมื่อได้รับพลังงานจากรังสีต่าง ๆ จากสิ่งแวดล้อมจะมีข้อบกพร่องของผลึก (Defect) ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนภายในผลึกระหว่างแถบวาเลนซ์ และแถบการนำ (Creagh *et al.*, 2000)



ภาพที่ 2.11 แผนภาพแบบจำลองทฤษฎีแถบพลังงาน (ที่มา: Creagh *et al.*, 2000)

เมื่อวัสดุที่ได้รับรังสีจากสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดความบกพร่องของผลึก อิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในแถบวาเลนซ์มีพลังงานเพียงพออยู่ในสถานะถูกกระตุ้นถ่ายโอนจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบการนำ ทำให้เกิดหลุม (Hole, H) ในแถบวาเลนซ์ แต่อิเล็กตรอนมีพลังงานไม่เพียงพอที่จะอยู่ในแถบการนำได้ ทำให้อิเล็กตรอนส่วนหนึ่งกลับสู่สถานะพื้นทันที และอีกส่วนหนึ่งถูกแถบกับดักอิเล็กตรอน (Electron trap, E) จับเอาไว้ อิเล็กตรอนที่ติดอยู่ในแถบกับดักจะยังคงอยู่ที่นั่นจนกว่าจะได้รับพลังงานเพียงพอที่จะถูกปล่อยออกมา เทคนิคลูมิเนสเซนซ์ จะให้พลังงานแก่วัสดุ ทำให้อิเล็กตรอนที่ติดอยู่ในแถบกับดักมีพลังงานเพียงพอเกิดการกระตุ้นและกลับสู่สถานะพื้น และคายพลังงานออกมา (L) ในรูปของแสงที่ตามองเห็นออกมา (Creagh *et al.*, 2000; Aitken, 1985) การกำหนดอายุทางธรณีวิทยาหรือทางโบราณคดีด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating) มี 2 ส่วนที่สำคัญที่ใช้ในการวิเคราะห์ คือ ค่าจำนวนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในหลุมกับดักอิเล็กตรอน หรือปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose,  $D_{ac}$ ) ในส่วนนี้ผู้วิจัยจะใช้เทคนิค TL และ เทคนิค OSL ในการวิเคราะห์ ซึ่งจะใช้เทคนิคการปรับเทียบรังสี 2 วิธีด้วยกันคือ Additive dose และ Regenerative dose อีกส่วนหนึ่งคือค่าอัตราการแผ่รังสีต่อปีของธาตุกัมมันตรังสีในสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง หรือปริมาณรังสีต่อปี (Annual dose,  $D_{an}$ ) ผู้อายุ (Hubert *et al.*, 2001.; Vichaidid *et al.*, 2008) วิจัยเลือกใช้เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีการอาบนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA) ในการวิเคราะห์ จากนั้นนำค่าที่ได้แทนในสมการที่ 2.1

$$TL \text{ Ages (years)} = \frac{\text{Accumulated Dose (Gy)}}{\text{Annual Dose (Gy/ year)}} = \frac{D_{ac}}{D_{an}} \quad (2.1)$$

2.7.1 วิธีการ Additive dose

Additive dose คือการโดสรังสีเพิ่มเข้าไปในตัวอย่างจะแบ่งตัวอย่างออกเป็นส่วน ๆ โดยแต่ละส่วนจะใช้มวลเท่ากัน จากนั้นโดสรังสีแกมมาปริมาณต่าง ๆ เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ความเข้มแสงที่ปลดปล่อยออกมามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและเป็นปฏิภาคกับปริมาณรังสีที่ได้รับ (Q) แสดงภาพที่ 2.12a

กำหนดให้  $AD = Dt$  และเมื่อ  $Q = D't'$  จะได้

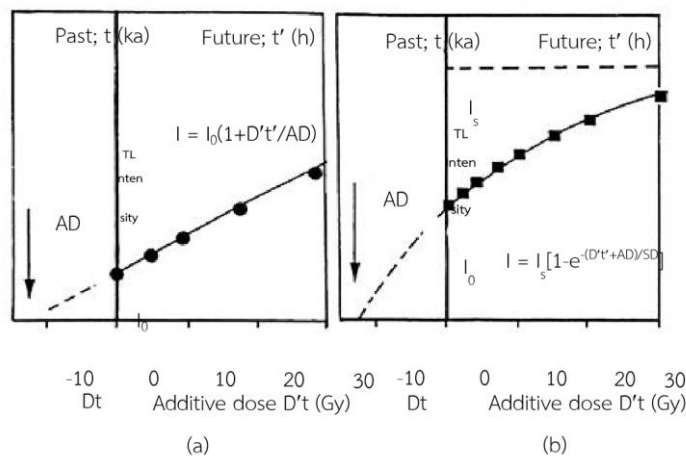
$$I = I_0 \left( 1 + \frac{Q}{D_{ac}} \right) \tag{2.2}$$

เมื่อ  $I_0$  และ  $I$  คือ ความเข้มสัญญาณ TL ก่อนและหลังการโดสรังสี  
 $Q$  คือ ปริมาณรังสีที่ได้รับจากการโดส  
 $D_{ac}$  คือ ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated Dose)

กรณีความเข้มสัญญาณ TL กับอุณหภูมิมีแนวโน้มเป็นแบบอิมิตัว (ภาพที่ 2.12b) จะได้

$$I = I_s \left( 1 - e^{-\frac{(D't' + D_{ac})}{SD}} \right) \tag{2.3}$$

เมื่อ  $I_s$  คือ ความเข้มขั้นสัญญาณ TL ที่อิมิตัว  
 $SD$  คือ ปริมาณการอบรังสีช่วงที่อิมิตัว ซึ่งมีค่าเท่ากับการอบรังสี  $D'$  และชั่วชีวิต (lifetime) ที่เกิดการอิมิตัว  $\tau_s'$

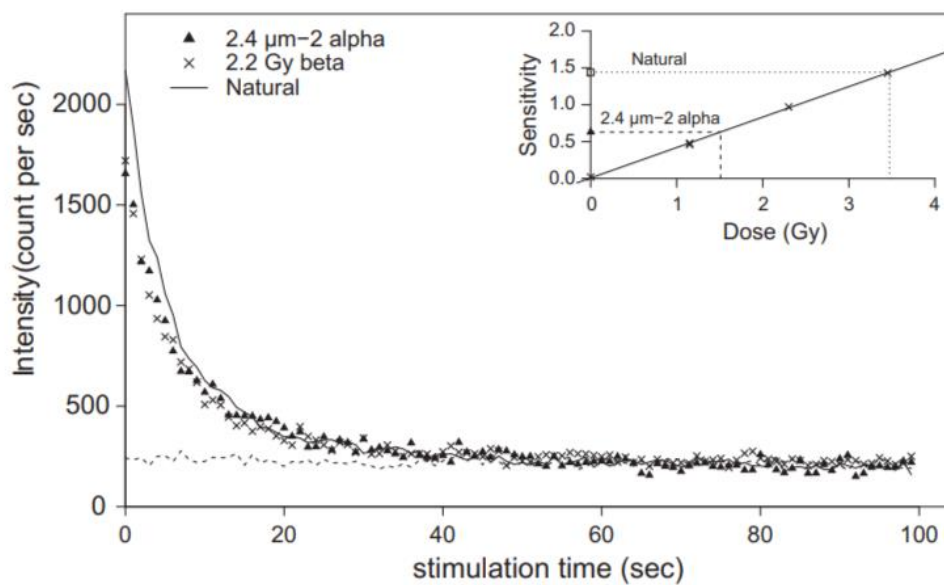


ภาพที่ 2.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ TL กับโดสรังสีแกมมาที่ได้จากวิธี Additive Dose (a) เมื่อแนวโน้มความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น (b) เมื่อแนวโน้มความสัมพันธ์เป็นแบบอิมิตัว (ที่มา: Ikeya, 1993)



### 2.7.2 วิธีกร Regenerative dose

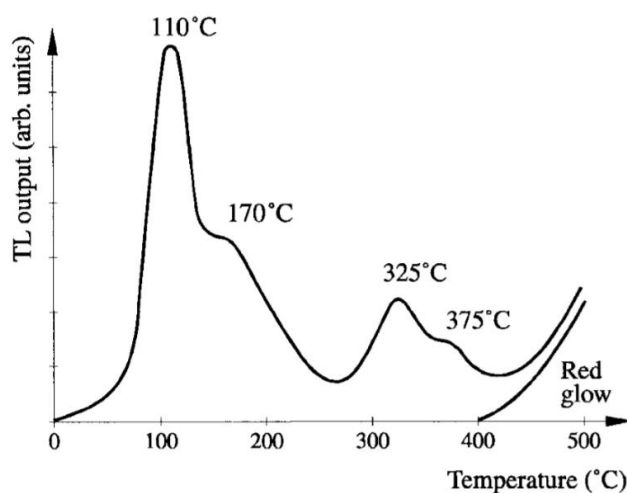
เทคนิคการฟื้นฟูใหม่ (Regenerative dose) เป็นเทคนิคที่ใช้ตัวอย่างแร่ควอตซ์ธรรมชาติที่สกัดได้ไปวัด และจากนั้นทำการลบล้างสัญญาณจากตัวอย่างธรรมชาติจนมีค่าเป็น 0 จากนั้นนำตัวอย่างไปอบรังสีที่ทราบค่าในหน่วย (Gy) นำมาวัดจำนวนอิเล็กตรอนที่มีอยู่ในตัวอย่าง และสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสะสมที่มีอยู่ในตัวอย่างและจำนวนอิเล็กตรอนที่วัดได้จากเครื่อง โดยเส้นกราฟจะเริ่มต้นจากค่า 0 และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามสัดส่วนที่อบรังสีให้กับตัวอย่าง จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างตัวอย่างธรรมชาติ (N) กับตัวอย่างที่ผ่านการลบล้างสัญญาณที่ได้ เพื่อการประเมินปริมาณรังสี และหาค่าอายุต่อไป (Takashima and Honda, 1989)



ภาพที่ 2.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัญญาณ OSL กับ เวลา  
(ที่มา: Antoine, 2012)

## 2.8 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose, $D_{ac}$ ) ด้วยเทคนิค TL

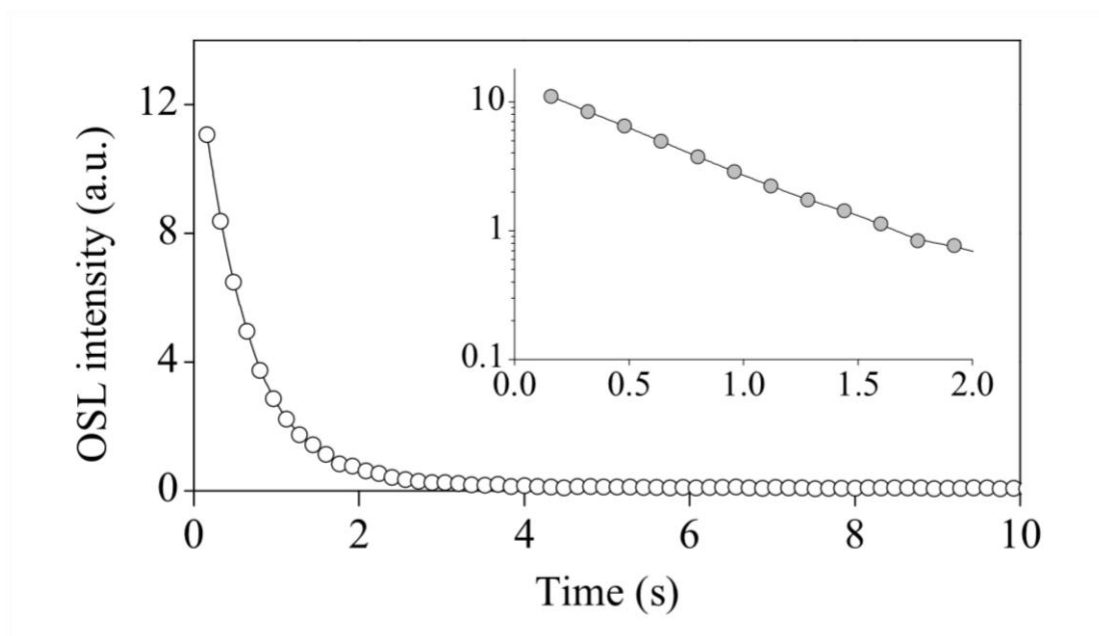
ปริมาณของการดักจับอิเล็กตรอนแปรผันตรงตามสัดส่วนของการโดสรังสี โดยปกติจะมีกับดักหลายกับดักในวัสดุ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอิเล็กตรอนจะค่อย ๆ หลุดจากกับดักที่ลึกมากขึ้นเรื่อย ๆ และค่าสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากกับดัก (ยอดพีค TL) สามารถสังเกตได้บนเส้นโค้งของแสงที่ปล่อยออกมาเทียบกับอุณหภูมิ ดังนั้นรูปร่างของเส้นโค้งเรืองแสงจึงสะท้อนถึงจำนวนข้อบกพร่องของโครงสร้างผลึก และอะตอมของสิ่งเจือปนประเภทต่าง ๆ ของวัสดุ และเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุ (Aitken, 1985) ตัวอย่างของสัญญาณ TL แสดงดังภาพที่ 2.12 อิเล็กตรอนในกับดักตื้นสามารถถูกปลดปล่อยออกมาได้โดยพลังงานความร้อนอุณหภูมิต่ำ แต่อิเล็กตรอนในกับดักลึกจะได้รับพลังงานที่สูงเพียงพอในกระบวนการให้พลังงานความร้อนแบบสุ่ม อิเล็กตรอนในหลุมกับดักจะค่อย ๆ หลุดอย่างช้า ๆ อาจทำให้เกิดการจางของสัญญาณได้ จากงานวิจัยของ Olivera *et al.* (2020) รายงานว่าโครงสร้างผลึกที่เป็นแบบควอตซ์มีการตอบสนองของสัญญาณ TL ประกอบไปด้วย 4 พีคหลัก คือที่อุณหภูมิตั้งแต่ 110-375°C



ภาพที่ 2.14 ตัวอย่างสัญญาณ TL  
(ที่มา: Creagh *et al.*, 2000)

## 2.9 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose, $D_{ac}$ ) ด้วยเทคนิค OSL

เทคนิค OSL เป็นเทคนิคที่มีแนวคิดพื้นฐานเช่นเดียวกับเทคนิค TL แตกต่างกันที่พลังงานที่ใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนจะใช้แสงแทนความร้อน ตัวอย่างจะถูกกระตุ้นด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเฉพาะ ขณะที่การวัดการเปล่งแสงจะวัดที่ความยาวคลื่นที่ต่างออกไป ในการใช้งาน OSL ส่วนใหญ่การวัดจะดำเนินการในโหมด CWOSL โดยที่ตัวอย่างจะถูกกระตุ้นด้วยความเข้มของแสงคงที่และมีการเฝ้าติดตามการปล่อยแสงในระหว่างการกระตุ้น ในโหมดนี้ตัวกรองจำเป็นต้องแยกแยะระหว่างแสงที่ใช้กระตุ้นกับแสงที่ปล่อยออกมา และเพื่อป้องกันไม่ให้แสงกระตุ้นที่กระจัดกระจายเข้าถึงเครื่องตรวจจับสัญญาณการเรืองแสง โดยปกติแล้ว OSL จะถูกตรวจสอบทันทีที่เปิดแหล่งกำเนิดแสง จนกระทั่งสัญญาณถึงระดับคงที่ ส่งผลให้เกิดเส้นโค้งการสลายตัวของ OSL (Thomsen, 2004) แสดงดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 ตัวอย่างกราฟการสลายตัวของ OSL ที่ได้จากตัวอย่างผลึกแร่แอสโอเลียนจากตะกอนดิน

(ที่มา: Thomsen, 2004)

## 2.10 การเปรียบเทียบปริมาณและหน่วย

เมื่อรังสีในธรรมชาติเกิดปฏิกิริยากับผลึกของตัวอย่างจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้กับผลึกตัวอย่างโดยที่ปริมาณของพลังงานต่อมวลที่ผลึกตัวอย่างดูดกลืนไว้ เรียกว่า การดูดกลืนรังสี (Absorb Dose) มีหน่วยเป็น เกรย์ (Gray, Gy) ปริมาณรังสี 1 Gy เทียบเท่ากับพลังงานรังสี 1 J ที่ตัวอย่างหนัก 1 kg ดูดกลืนเอาไว้ โดยปริมาณรังสีที่ได้รับ 1 Gy เทียบเท่ากับ 100 rad

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 100 \text{ rad}$$

ส่วนพลังงานของรังสี จะใช้หน่วยวัดเป็น อิเล็กตรอนโวลต์ (Electronvolts, eV) พลังงาน 1 eV มีค่าน้อยมาก โดยทั่วไปจะใช้เป็นจำนวนเท่าของอิเล็กตรอนโวลต์ ได้แก่ กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ (Kiloelectronvolts, keV) เมกะอิเล็กตรอนโวลต์ (Megaelectronvolts, MeV) สำหรับหน่วยของการกำหนดอายุในระดับสากล ค่าอายุที่ได้จะมีหน่วย ปี (years, y หรือ annum, a) กรณีตัวอย่างที่กำหนดอายุถูกทับถมมาเป็นเวลานานอายุจะมีค่ามากออกมาในหน่วย กิโลแอนนี (Kiloannee, ka) เมกะแอนนี (Megaannee, Ma) และจิกะแอนนี (Gigaannee, Ga)

## 2.11 กัมมันตภาพรังสีในธรรมชาติ

รังสีในธรรมชาติ จะถูกปลดปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดหลายแหล่งด้วยกัน เช่น รังสีที่มาจากนอกโลกมีแหล่งกำเนิดจากดวงอาทิตย์ เรียกว่า รังสีคอสมิก ส่วนรังสีจากโลก ได้แก่ การแผ่รังสีตามธรรมชาติจากไอโซโทปของธาตุกัมมันตรังสีต่าง ๆ ซึ่งมาจากแหล่งกำเนิดที่เป็นส่วนประกอบของโลก ได้แก่ ดิน หิน น้ำ และแก๊ส เช่น ทอเรียม (Th-232) ยูเรเนียม (U-238) และโพแทสเซียม (K-40) ไอโซโทปกัมมันตรังสีที่กล่าวมาข้างต้น จะมีปริมาณแตกต่างกันออกไป ตามแหล่งกำเนิดของธาตุดังกล่าวจะสลายตัวตามหลักครึ่งชีวิต (Half-life) และในระหว่างการสลายตัวจะแผ่รังสีออกมาในรูปแบบของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา ไอโซโทปยูเรเนียม และทอเรียมเป็นไอโซโทปรังสีที่มีการสลายตัวต่อเนื่องเป็นห่วงโซ่เรียกว่าอนุกรม และจะไปสิ้นสุดที่ ไอโซโทปที่เสถียรดังตารางที่ 2.2-2.3 และสำหรับ K-40 มีอยู่ในธรรมชาติ 0.012% มีค่าครึ่งชีวิต  $1.277 \times 10^9$  year สลายให้อนุภาคบีตาที่มีค่าครึ่งชีวิต  $1.4 \times 10^9$  year กลายเป็น Ca-40 ให้พลังงาน 1.311 MeV และเกิดปฏิกิริยาการจับอิเล็กตรอน (Electron capture) กลายเป็น Ar-40 ที่มีครึ่งชีวิต  $1.19 \times 10^{10}$  year และปลดปล่อยรังสีแกมมาพลังงาน 1.460 MeV ซึ่งมีอัตราการสลายตัวดังภาพที่ 2.16 ดังนั้นรังสีที่มีที่แผ่ให้กับผลึกตัวอย่างสามารถแปลงเป็นปริมาณรังสีต่อปี (Annual Dose) ได้ โดยการวิเคราะห์จากปริมาณ U-238, Th-232 และ K-40 ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่จะนำไปใช้ประโยชน์กับการกำหนดอายุทางด้านโบราณคดี

ตารางที่ 2.2 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมยูเรเนียม

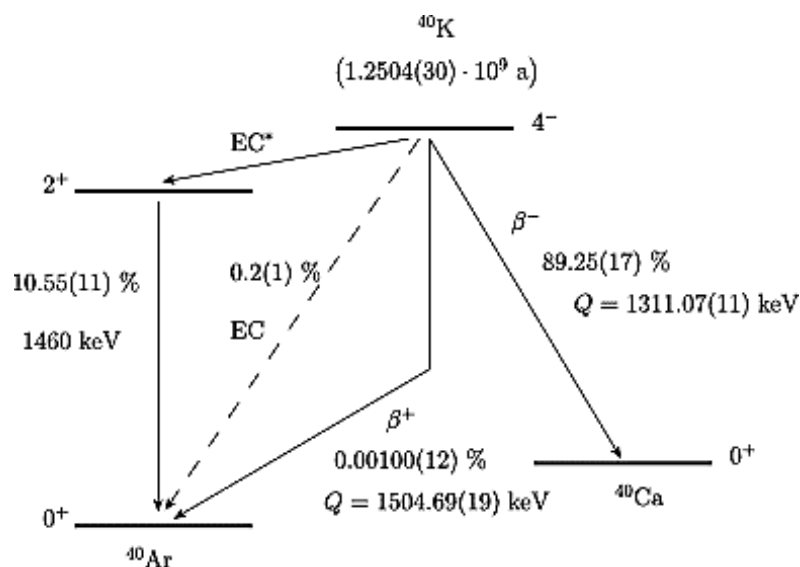
เลขอะตอม (Z)	นิวไคลด์	การสลายตัว	ครึ่งชีวิต ( $T_{1/2}$ )	พลังงาน (MeV)		
				$E_{\alpha}$	$E_{\beta}$	$E_{\gamma}$
92	U-238	$\alpha$	$4.468 \times 10^9$ a	4.198 4.149	0.00815	0.00136
90	Th-234	$\beta$	24.1 d		0.0506 0.0249	0.00935
91	Pa-234	$\beta$	1.17 m		0.8253	0.018
92	U-234	$\alpha$	$2.45 \times 10^5$ a	4.773 4.721	0.011	0.00172
90	Th-232	$\alpha$	$7.70 \times 10^4$ a	4.688 4.621	0.0127	0.00154
88	Ra-226	$\alpha$	1602 a	4.785 4.602	0.0034	0.00674
86	Rn-222	$\alpha$	3.8235 d	5.490		
84	Po-218	$\alpha, \beta$	3.05 m	6.003	0.0705	
82	Pb-214	$\beta$	26.8 m		0.2072 0.2274	0.2486
83	Bi-214	$\alpha, \beta$	19.9 m		0.6482	0.6093
84	Po-214	$\alpha$	$1.64 \times 10^{-4}$ s	7.685		0.00008
82	Pb-210	$\beta$	22.3 a		0.0042 0.0161	0.013
83	Bi-210	$\alpha, \beta$	5.01 d		0.3889	
84	Po-210	$\alpha$	138.4 d	5.297		
82	Pb-206	stable				
$E_{\text{total of } \alpha, \beta, \gamma}$				42.81	2.27	1.753

(ที่มา: Ikeya, 1993)

ตารางที่ 2.3 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมทอเรียม

เลขอะตอม (Z)	นิวไคลด์	การสลายตัว	ครึ่งชีวิต ( $T_{1/2}$ )	พลังงาน (MeV)		
				$E_\alpha$	$E_\beta$	$E_\gamma$
90	Th-232	$\alpha$	$1.14 \times 10^{10}$ a	4.010 3.952	0.0104	0.00130
88	Ra-228	$\beta$	5.75 a		0.0104	
89	Ac-228	$\beta$	6.31 hr		0.4516	0.92870
90	Th-228	$\alpha$	1.913 a	5.396	0.0184	0.00322
88	Ra-224	$\alpha$	3.66 d	5.674	0.0021	0.00989
86	Rn-220	$\alpha$	55.6 s	6.282		0.54970
84	Po-216	$\alpha$	0.15 s	6.779		0.9060
82	Pb-212	$\alpha$	10.64 hr		0.1702	0.14810
83	Bi-212	$\alpha, \beta$	60.6 m	2.172	0.4667	0.18460
84	Po-212	$\alpha$	$0.307 \times 10^6$ s	5.663		
81	Tl-218	$\beta$	3.07 m		0.2147	1.20589
82	Pb-208	stable				
$E_{\text{total of } \alpha, \beta, \gamma}$				35.932	1.3462	2.4860

(ที่มา: Ikeya, 1993)



ภาพที่ 2.16 แผนภาพอนุกรมการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสีโพแทสเซียม

(ที่มา: Pradler *et al.*, 2013)

## 2.12 พิสัย และสมบัติของอนุภาคแอลฟา ปีตา และรังสีแกมมา

เมื่อมีการสลายตัวของกัมมันตรังสีในธรรมชาติส่งผลให้มีการปลดปล่อยรังสีแอลฟา ปีตา และแกมมาเข้าไปในผลึกตัวอย่างที่มีการสูญเสียพลังงานในกระบวนการเกิดอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนในผลึกของตัวอย่างทำให้เกิดความบกพร่องของผลึกเรียกว่า แลบกัก อิเล็กตรอนจะสะสมตัวในกับดักอิเล็กตรอน การวัดพลังงานของรังสีแอลฟา ปีตา และแกมมาที่วิ่งผ่านผลึกตัวอย่างจะวัดพิสัยที่รังสีสามารถวิ่งผ่านไปผลึกตัวอย่าง สำหรับพิสัยของรังสีแอลฟา ปีตา และแกมมาในตัวอย่างที่มีความหนาแน่นเท่ากับ  $2.6 \text{ kg/m}^3$  (Ikeya, 1993) แสดงดังภาพที่ 2.17

### 2.12.1 อนุภาคหรือรังสีแอลฟา

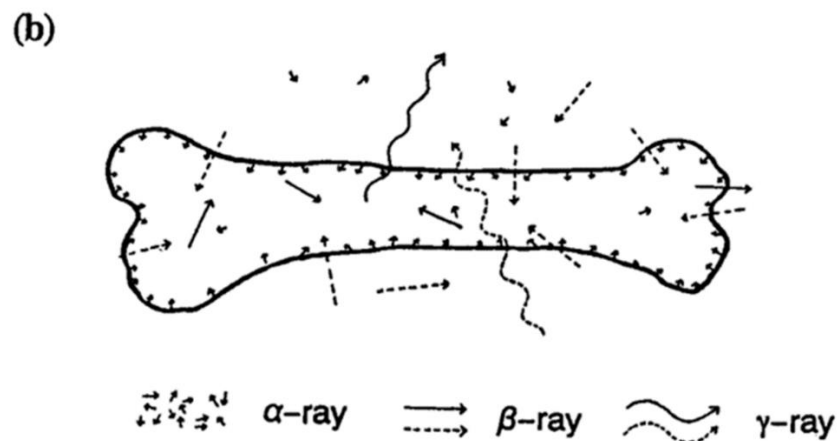
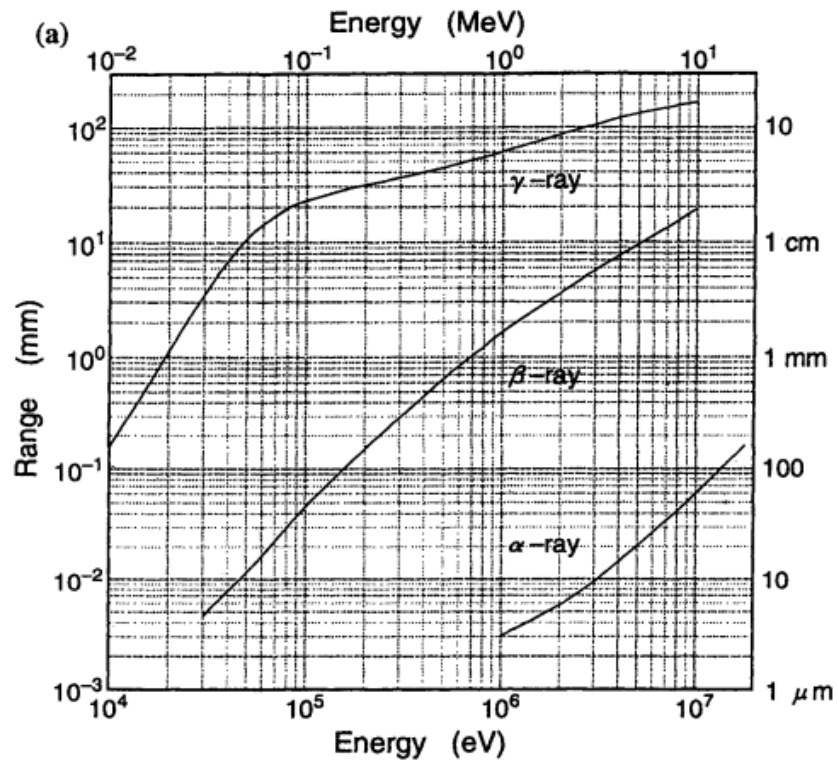
รังสีแอลฟามีสมบัติเป็นอนุภาค บางครั้งจึงเรียกว่า อนุภาคแอลฟา ซึ่งมีความเร็วต่ำและมวลมาก มีอำนาจทะลุทะลวงต่ำ ไม่สามารถทะลุทะลวงผ่านผิวหนังหรือกระดาษได้ พิสัยของรังสีแอลฟาจะแปรผันตามพลังงาน และวัสดุตัวกลางที่รังสีเคลื่อนที่ผ่าน สำหรับรังสีแอลฟาที่มีพลังงาน 4-5 MeV มีพิสัยประมาณ 15-20  $\mu\text{m}$  เมื่อรังสีแอลฟาผ่านเข้าไปในผลึกตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาเนื่องจาก การไอออไนซ์ทำให้เกิดความบกพร่องบางส่วนขึ้นในผลึก ผ่านการถ่ายโอนพลังงานทั้งจากการชนแบบยืดหยุ่น และการชนแบบไม่ยืดหยุ่น แต่ส่วนใหญ่จะเกิดการถ่ายโอนพลังงานจากการชนแบบไม่ยืดหยุ่น เมื่อผ่านวัสดุที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 2-10 nm ส่งผลให้เกิดความเสียหายแก่วัสดุได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงปลายของพิสัยจะมีอัตราการสูญเสียพลังงานโดยเฉลี่ยต่อหน่วยระยะทางที่รังสีเคลื่อนที่ ( $dE/dx$ ) หรือพลังงานหยุดยั้งสูง ดังนั้น สำหรับตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่รังสีแอลฟาจะไม่สามารถทะลุผ่านได้ จะมีผลต่อผิวภายนอกของตัวอย่างเท่านั้น

### 2.12.2 อนุภาคหรือรังสีปีตา

รังสีปีตามีคุณสมบัติเหมือนกับอิเล็กตรอน ถ้าเป็นประจุบวกจะเรียกว่าโพสิตรอน มีความเร็วเท่ากับแสง มีอำนาจทะลุทะลวงปานกลางสามารถทะลุทะลวงผ่านผิวหนังและเป็นอันตรายต่อดวงตา สำหรับรังสีปีตาพลังงานประมาณ 0.5-1.0 MeV มีพิสัยประมาณ 0.7-1.5 mm และอำนาจทะลุทะลวงสูงสุด 2-40 mm เมื่อเคลื่อนที่ผ่านไปวัสดุตัวกลางที่ฝังตัวอยู่ในดินจะเกิดการลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงประมาณ 2 mm พิสัยของรังสีเบตาจะแปรผันตามพลังงานและวัสดุตัวกลางที่รังสีเคลื่อนที่ผ่านเช่นเดียวกับรังสีแอลฟาแต่อำนาจทะลุทะลวงของรังสีปีตาสูงกว่าแอลฟา มีความเร็วใกล้เคียงแสง

### 2.12.3 รังสีแกมมา

รังสีแกมมาเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ไม่ใช่อนุภาคอนุภาค ไม่มีมวล และไม่มีประจุ แต่มีพลังงานมากที่สุด มีอำนาจทะลุทะลวงสูงกว่ารังสีแอลฟาและปีตา รังสีแกมมาพลังงาน 1.2 MeV มีพิสัยประมาณ 6-9 cm และอำนาจทะลุทะลวงสูงสุด 20-30 cm ในพื้นดินรังสีแกมมามีพิสัยประมาณ 40 cm ระยะนี้เป็นผลให้รังสีแกมมาส่วนใหญ่มาจากสิ่งแวดล้อมมากกว่ามาจากตัวอย่างที่ฝังอยู่ในดิน



ภาพที่ 2.17 (a) พิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานในหน่วย MeV ของรังสีตามธรรมชาติ และ (b) ภาพประกอบแผนผังสำหรับพิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาของการแผ่รังสีทั้งภายใน (ลูกศรทึบ) และภายนอก (ลูกศรประ) ของกระดูกที่ฝังอยู่ในตะกอนดิน

(ที่มา: Ikeya, 1993)



### 2.13 การหาปริมาณรังสีต่อปี U-238, Th-232 และ K-40 จากธรรมชาติ

การคำนวณหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีที่มีอยู่ในตัวอย่างด้วยวิธีการอาบนิวตรอน ผลลัพธ์ที่ได้ของ U-238, Th-232 มีหน่วยความเข้มข้นเป็น mg/kg หรือ ppm และ K-40 หน่วยความเข้มข้นเป็น % สามารถทำการเปลี่ยนแปลงค่าที่ได้ให้อยู่ในหน่วยของค่าปริมาณรังสีต่อปีที่ต้องการ คือ mGy/year (Ikeya, 1993) ดังรายละเอียดต่อไปนี้

ปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างคำนวณได้จากพลังงานรังสีที่ได้จากการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี ( $E_i$ ) ในหน่วย MeV อัตราการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี ( $\lambda_i$ ) ในหน่วย  $a^{-1}$  และจำนวนอะตอมของธาตุกัมมันตรังสี ( $N_i$ ) ในหน่วย  $kg^{-1}$  ดังนี้

$$\begin{aligned}
 D &= \sum \lambda_i N_i E_i \left[ \frac{\text{MeV}}{\text{kg} \cdot \text{year}} \right] \\
 &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-19} \left[ \frac{\text{J}}{\text{eV}} \times 10^6 \frac{\text{eV}}{\text{kg} \cdot \text{year}} \right] \\
 &= 1.60218 \times 10^{-19} (\sum \lambda_i N_i E_i) \left[ \frac{\text{Gy}}{\text{year}} \right] \\
 D &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-10} \left[ \text{mGy} / \text{year} \right] \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

โดยที่  $\lambda_i N_i$  คือ อัตราการสลายตัวต่อปีสามารถคำนวณได้จากค่าครึ่งชีวิต  $T_{1/2}$  ดังนี้

$$\lambda_i N_i = (\ln 2 / T_{1/2}) N_i = (0.69315 / T_{1/2}) N_i \quad (2.5)$$

เมื่อ  $T_{1/2}$  คือ ค่าครึ่งชีวิตของธาตุที่สลายตัวลำดับที่  $i$  และค่า  $T_{1/2}$  ที่ได้จากธาตุผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะแสดงดังตารางที่ 2.1 และ 2.2

ดังนั้น สำหรับธาตุกัมมันตรังสีที่อยู่ในสถานะสมดุลกัมมันตรังสีของ U-238 เขียนได้เป็น

$$\lambda_i N_i = \lambda_{i+1} N_{i+1} = \lambda_{238} N_{238} \quad (2.6)$$

เมื่อ  $\lambda_{238}$  คือ อัตราการสลายตัว และ  $N_{238}$  คือ จำนวนอะตอมของธาตุ U-238 ในผลึกตัวอย่าง ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปีของธาตุ U-238 จะเป็นไปตามสมการ (2.7) เมื่อกำหนดตัวอย่างมีธาตุ U-238 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg)

$$D = 0.062879 \times \sum E_i \text{ (mGy/year)} \quad (2.7)$$

และเช่นเดียวกันกับการพิจารณาสำหรับตัวอย่างที่มีธาตุ Th-232 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg) และ K-40 ใน 1 % จะได้ดังสมการ (2.8) และ (2.9)

$$D = 0.020514 \times \sum E_i \text{ (mGy/year)} \quad (2.8)$$

$$D = 1.3394935 \times \sum E_i \text{ (mGy/year)} \quad (2.9)$$

ในการสลายตัวตามธรรมชาติของอนุกรม U-238 และ Th-232 จะปลดปล่อยรังสีแอลฟา บีตา และแกมมาที่พลังงานต่าง ๆ ตามตารางที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ ซึ่งจากการสลายตัวของอนุกรมดังกล่าวสามารถนำไปคำนวณค่าปริมาณรังสีของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา จากพลังงานการสลายตัวของแต่ละอนุภาคในอัตราส่วนต่อ 1 ppm หรือ 1 % ของธาตุกัมมันตรังสี ได้ผลดังตารางที่ 2.4

**ตารางที่ 2.4** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีกับปริมาณรังสีต่อปีเนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา สำหรับสมดุลกัมมันตรังสีของอนุกรมการสลายตัว U-238, Th-232 และ K-40 ในธรรมชาติ

การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี	ปริมาณรังสีต่อปี (mGy/year)		
	$D_\alpha$	$D_\beta$	$D_\gamma$
U-238 (1 ppm)	2.6916	0.14273	0.1102
Th-232 (1 ppm)	0.7371	0.02762	0.05092
K-40 (1%)	-	0.67805	0.20287

(ที่มา: Ikeya, 1993)

ค่าจากตารางที่ 2.4 จะนำไปคำนวณหาค่าปริมาณรังสีของแอลฟา บีตา และแกมมา ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.10), (2.11) และ (2.12)

$$D_\alpha = C_U D_{U-\alpha} + C_{Th} D_{Th-\alpha} \quad (2.10)$$

$$D_\beta = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} + C_{K,Rb} D_{K,Rb-\beta} \quad (2.11)$$

$$D_\gamma = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_K D_{K-\gamma} \quad (2.12)$$

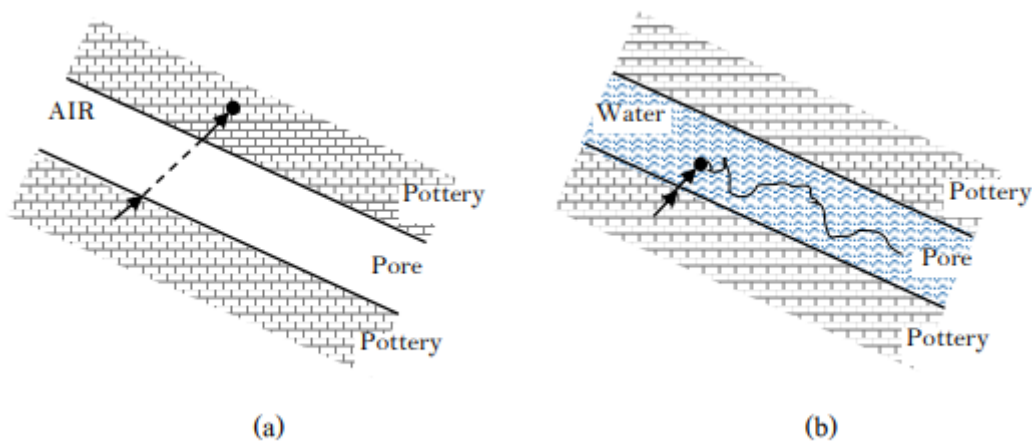
เมื่อ  $C_U, C_{Th}$  และ  $C_K$  คือ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ U-238, Th-232 และ K-40  
 $D_\alpha, D_\beta$  และ  $D_\gamma$  คือ ปริมาณรังสีต่อปีที่เกิดจากรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา

## 2.14 ปัจจัยที่ทำให้เกิดการลดทอนรังสี

สำหรับค่าปริมาณรังสีต่อปีเนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา เป็นค่าทางอุดมคติ หรือเป็นค่าที่ได้ 100 % โดยที่ไม่ได้รับผลกระทบใด ซึ่งไม่เป็นสาเหตุให้เกิดการลดทอนของสัญญาณแต่อย่างใด แต่ในทางปฏิบัติปัจจัยของการลดทอนรังสีต่อปริมาณรังสีต่อปีมีอยู่หลายปัจจัยด้วยกัน เช่น การลดทอนของสัญญาณเนื่องจากขนาดของผงตะกอนดิน และการลดทอนเนื่องจากปริมาณน้ำหรือความชื้นที่มีอยู่ในดินตามธรรมชาติ เป็นต้น

เนื่องจากสสารหรืออนุภาค ที่เป็นตัวกระตุ้นอิเล็กตรอน เช่น อนุภาคแอลฟา อนุภาคบีตา และรังสีแกมมา ในแต่ละอนุภาคหรือสสารนั้น มีความสามารถในการทะลุทะลวงได้ในระยะ 3 cm ในขณะที่อนุภาคแอลฟามีความสามารถในการทะลุทะลวงเพียง 0.3 mm เท่านั้น ดังนั้น ในงานวิจัยนี้หากพิจารณาโดยเก็บตัวอย่างสิ่งแวดล้อมในระยะรัศมี 30 cm โดยมีตัวอย่างซากหอยน้ำจืดเป็นศูนย์กลาง จะทำให้รังสีแกมมามีประสิทธิภาพต่อการทะลุทะลวงได้ 100% ส่วนอนุภาคบีตาและแอลฟาถูกลดทอนไปตามขนาดของผงเม็ดตะกอนดินที่อยู่ภายใต้สิ่งแวดล้อมนั้น

นอกจากอัตราการลดทอนความสามารถในการกระตุ้นอันเนื่องมาจากสาเหตุของขนาดตะกอนดินแล้วยังมีปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างคือ ปริมาณของน้ำหรือปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในตัวอย่างตามธรรมชาติ (Water content, %W) หมายความว่า ปริมาณน้ำ หรือความชื้น คิดเป็นร้อยละที่อยู่ในช่องว่างของดิน ซึ่งประสิทธิภาพการลดทอนของตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำจะมีค่าแตกต่างกันในแต่ละอนุภาค โดยที่แอลฟา 50%, เบต้า 25% และแกมมา 14% (ศุภกิจ, 2549) ดังภาพที่ 2.18



ภาพที่ 2.18 การลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงของอนุภาค กัมมันตภาพรังสี เนื่องจากความชื้นในตัวอย่าง (a) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาค เมื่อไม่ผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (b) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาคเมื่อผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

(ที่มา: Aitken, 1985)

สามารถหาปริมาณของน้ำ (%W) ในตัวอย่างหาได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$W = \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (2.14)$$

โดยที่ W คือ ปริมาณน้ำในตัวอย่าง (Water Contents (%), %W)  
 $W_w$  คือ มวลตัวอย่างเปียก ในหน่วย kg  
 $W_d$  คือ มวลตัวอย่างแห้ง ในหน่วย kg

สำหรับการหาปริมาณรังสีที่เกิดจากการลดทอนด้วยปริมาณน้ำ หรือความของตัวอย่าง สามารถคำนวณได้จากสมการจากหนังสือของ Ikeya (1993) ดังสมการ (2.15), (2.16) และ (2.17)

$$D'_\alpha = D_\alpha / [1 + 1.49W / (100 - W)] \quad (2.15)$$

$$D'_\beta = D_\beta / [1 + 1.25W / (100 - W)] \quad (2.16)$$

$$D'_\gamma = D_\gamma / [1 + 1.14W / (100 - W)] \quad (2.17)$$

ในการคำนวณปริมาณรังสีต่อปีสิ่งที่ต้องคำนึงถึงคือ อัตราการลดทอนความสามารถการกระตุนของขนาดตะกอน ความชื้นหรือปริมาณของน้ำในตัวอย่างตามธรรมชาติ รวมถึงการพิจารณาประสิทธิภาพของความบกพร่องในผลึกตัวอย่างที่เกิดจาก อนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา นั่นคือ ค่าคงที่ k ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับผลึกตัวอย่าง ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$D_{an} = k_\alpha D'_\alpha + k_\beta D'_\beta + k_\gamma D'_\gamma \quad (2.18)$$

โดยส่วนใหญ่จะทำการละเว้นค่า k สำหรับอนุภาคบีตาและรังสีแกมมาเพราะมีค่าเท่ากับ 1 ( $k_\beta = k_\gamma = 1$ ) ดังนั้น สมการ (2.18) จะกลายเป็นดังสมการ (2.19)

$$D_{an} = k_\alpha D'_\alpha + D'_\beta + D'_\gamma \quad (2.19)$$

โดยค่า k สำหรับอนุภาคแอลฟา หาได้จากอัตราส่วนระหว่างปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแกมมา ( $D_{ac\gamma}$ ) กับ ปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแอลฟา ( $D_{ac\alpha}$ ) ดังสมการ (2.20)

$$k = \frac{D_{ac\gamma}}{D_{ac\alpha}} \quad (2.20)$$

## 2.15 ปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด

เนื่องจากว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด เมื่ออยู่ใต้ดินตามธรรมชาติจะได้รับปริมาณรังสีจากธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในดิน และรังสีธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในตัวอย่าง ซึ่งถือว่าการกำหนดอายุสำหรับตัวอย่างจะพิจารณาจากรายละเอียดดังนี้

### 2.15.1 ปริมาณรังสีภายใน (Internal Dose, $D_{in}$ )

ได้มาจากปรากฏการณ์การแผ่รังสีในธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในตัวอย่างในรัศมี 3 cm ของอนุภาคบีตา และในรัศมี 0.3 mm ของอนุภาคแอลฟา ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.21)

$$D_{in} = D'_{\alpha} + D'_{\beta} \quad (2.21)$$

### 2.15.2 ปริมาณรังสีภายนอก (External Dose, $D_{ex}$ )

ได้มาจากปรากฏการณ์การแผ่รังสีในธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในดินในรัศมี 30 cm ของรังสีแกมมา และในรัศมี 3 cm ของอนุภาคบีตา ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.22)

$$D_{ex} = D'_{\beta} + D'_{\gamma} + D_{cos} \quad (2.22)$$

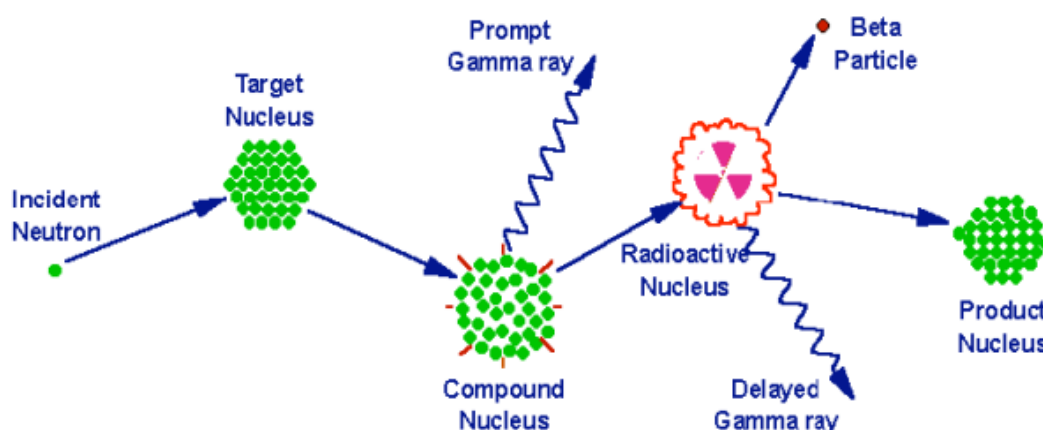
ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) สำหรับการหาอายุ เป็นไปตามสมการ (2.23)

$$D_{an} = D_{in} + D_{ex} = kD_{in,\alpha} + D_{in,\beta} + D_{ex,\beta} + D_{ex,\gamma} + D_{cos} \quad (2.23)$$

## 2.16 การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน

การวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีการอาบนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA) ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1936 โดยนักวิทยาศาสตร์สองท่านคือ เฮฟวีซี (Hevesy) และ เลวี (Levi) พบว่าตัวอย่างที่มีธาตุตรวจสอบได้ยากบางชนิดจะมีกัมมันตภาพรังสีสูงหลังจากสัมผัสกับแหล่งกำเนิดนิวตรอน จากการสังเกตนี้ พวกเขาตระหนักได้อย่างรวดเร็วถึงศักยภาพของการใช้ปฏิกิริยานิวเคลียร์กับตัวอย่างตามด้วยการวัดกัมมันตภาพรังสีที่เหนี่ยวนำเพื่อช่วยให้การระบุองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ (Glascock, 2014)

ในการอาบนิวตรอน ปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสของธาตุกับนิวตรอนที่มีพลังงานต่ำ หรือเทอร์มัลนิวตรอน (thermal neutron) เรียกว่า ปฏิกิริยาการจับนิวตรอน (Neutron Capture Gamma ray) ซึ่งนิวเคลียสจะดูดกลืนนิวตรอน แล้วปลดปล่อยรังสีแกมมาออกมา ใช้สัญลักษณ์ของปฏิกิริยาเป็น  $(n, \gamma)$  แสดงไว้ในภาพที่ 2.19 กล่าวคือ เมื่อนิวตรอนทำปฏิกิริยากับนิวเคลียสเป้า (Target nucleus) ผ่านการชนกันแบบไม่ยืดหยุ่น นิวเคลียสเชิงประกอบ (Compound nucleus) ในสถานะกระตุ้น พลังงานกระตุ้นของนิวเคลียสของสารประกอบเกิดจากพลังงานยึดเหนี่ยวของนิวตรอนกับนิวเคลียส นิวเคลียสเชิงประกอบจะคลายความตึงเครียดในทันทีในรูปแบบที่เสถียรกว่าโดยการปล่อยรังสีแกมมาที่ลักษณะเฉพาะอย่างน้อยหนึ่งตัว ในหลายกรณี การกำหนดค่าใหม่นี้ทำให้เกิดนิวเคลียสกัมมันตภาพรังสีซึ่งยังกระตุ้นหรือสลายตัว ด้วยการปล่อยรังสีแกมมาที่มีลักษณะเฉพาะหนึ่งตัวหรือมากกว่า แต่ในอัตราที่ช้ากว่ามากตามครึ่งชีวิตเฉพาะของนิวเคลียสกัมมันตภาพรังสี



ภาพที่ 2.19 ปฏิกิริยานิวตรอน - แกมมา  $(n, \gamma)$  จากการวิเคราะห์โดยการอาบรังสีนิวตรอน  
(ที่มา: Glascock, 2014)

### 2.16.1 การเกิดและการสลายตัวของสารกัมมันตรังสี

เนื่องจากอัตราการทำให้เกิดไอโซโทปกัมมันตรังสีขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุ รวมทั้งสัดส่วนของปริมาณของธาตุนั้นที่มีอยู่ในธรรมชาติ ความสามารถในการจับนิวตรอน และความเข้มของนิวตรอนที่ใช้ (นพวรรณ, 2542) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$P = N\sigma\phi \quad (2.24)$$

ในที่นี้	P	คือ	อัตราการเกิดไอโซโทปกัมมันตรังสี
	N	คือ	จำนวนอะตอมของธาตุที่ทำปฏิกิริยากับนิวตรอน แล้วเกิดเป็นไอโซโทปกัมมันตรังสี
	$\sigma$	คือ	ค่าความสามารถในการจับนิวตรอนของธาตุ (Neutron cross section) มีหน่วยเป็น barn
	$\phi$	คือ	ความเข้มของฟลักซ์นิวตรอน (Neutron flux) หน่วยเป็น $n/cm^2/s^{-1}$

ส่วนอัตราการเปลี่ยนแปลงจำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสี ที่เกิดขึ้นจากการอาบนิวตรอน สามารถเขียนในรูปสมการได้เป็น

อัตราการเปลี่ยนแปลง = อัตราการเกิด - อัตราการสลายตัว

$$\frac{d}{dt}N(t) = P - \lambda N(t) \quad (2.25)$$

เมื่อ	$\frac{d}{dt}N(t)$	คือ	อัตราการเปลี่ยนแปลงของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่เวลาใด ๆ
	$\lambda$	คือ	ค่าคงที่การสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี
	$N(t)$	คือ	จำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสี ณ เวลาใด ๆ
	$\lambda N(t)$	คือ	อัตราการสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี ณ เวลาใด ๆ

เมื่อนำสมการ (2.25) ทำการอินทิเกรต จะได้เป็นสมการ (2.26) ดังนี้

$$N(t) = \frac{P}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.26)$$

เมื่อ t เป็นระยะเวลาที่ใช้ในการอาบรังสีนิวตรอน

$$\lambda N = P(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.27)$$

เมื่อความแรงของรังสีที่เวลาใด ๆ คือ  $A(t) = \lambda N(t)$  ดังนั้นจะได้ว่า

$$A(t) = P(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.28)$$

เมื่อแทนค่า P จากสมการ (2.24) ลงในสมการ (2.26) และสมการ (2.28) จะได้ดังสมการ (2.29)

$$N(t) = \frac{N\sigma\phi}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.29)$$

$$A(t) = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.30)$$

เนื่องจาก

$$N = \frac{WN_A f}{M} \quad (2.31)$$

เมื่อ	W	คือ	มวลของตัวอย่าง (g)
	$N_A$	คือ	เลขอาโวกาโด มีค่าเท่ากับ $6.02 \times 10^{23}$ atom/mol
	F	คือ	สัดส่วนร้อยละของไอโซโทปเสถียรของธาตุในธรรมชาติ (%abundance)
	M	คือ	มวลอะตอมของธาตุ

ดังนั้น จากสมการ (2.30) สามารถเขียนใหม่ได้ว่า

$$A(t) = \frac{WN_A f\sigma\phi}{M}(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.32)$$

$$A(t) = \frac{WN_A f\sigma\phi}{M}(1 - e^{-\frac{0.69315}{T_{1/2}}t})$$

$$W = \frac{MA(t)}{N_A f\sigma\phi (1 - e^{-\frac{0.69315}{T_{1/2}}t})} \quad (2.33)$$

$$W = \frac{MA(t)}{(6.02 \times 10^{23}) f\sigma\phi (1 - e^{-\frac{0.69315}{T_{1/2}}t})}$$



### 2.16.2 เทคนิคการวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน

การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอนสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การวิเคราะห์แบบทำลายสารตัวอย่าง กับ การวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง มีรายละเอียดดังนี้

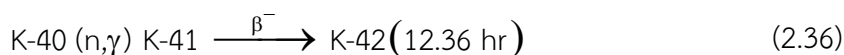
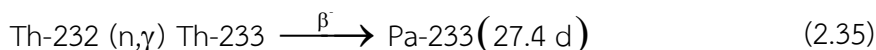
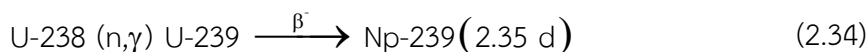
#### 2.16.2.1 การวิเคราะห์แบบทำลายตัวอย่าง

การวิเคราะห์นิวตรอนโดยผ่านวิธีการแยกทางเคมี (Radiochemical Neutron Activation Analysis, RNAA) เป็นการวิเคราะห์ที่นำสารตัวอย่างและสารมาตรฐานมาผ่านกระบวนการทางเคมี เช่น การกลั่น การสกัด การตกตะกอน การทำละลาย และการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น เพื่อแยกชนิดของธาตุที่ต้องการออกมาก่อน หลังจากนั้นทำการอาบรังสีนิวตรอนแล้วจึงวัดความแรงของรังสีของสารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐาน

#### 2.16.2.2 การวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง

การวิเคราะห์นิวตรอนโดยใช้เครื่องมือนับรังสี (Instrumental Neutron Activation, INAA) เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้หลักการเปรียบเทียบตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard reference materials) เข้าอาบรังสีพร้อมกันแล้ววัดความแรงรังสีแกมมาของไอโซโทปรังสีของธาตุที่ต้องการทราบปริมาณเปรียบเทียบกับสารอ้างอิงมาตรฐานโดยตรง โดยการวัดจำเป็นต้องใช้เครื่องมือนับวัดรังสีที่สามารถแสดงสเปกตรัมรังสีแกมมาตามขนาดพลังงานต่าง ๆ ได้ ดังนั้น เมื่อวัดค่าความเข้มของรังสีที่เกิดขึ้นก็จะสามารถคำนวณปริมาณธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ แต่ในทางปฏิบัติจริงการวิเคราะห์ปริมาณธาตุในสารตัวอย่างนิยมใช้วิธีดังข้อ 2.16.2.2 ใช้หลักการเปรียบเทียบตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐาน

งานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีตามข้อ 2.16.2.2 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุยูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียม ทำได้โดยการนำตัวอย่างไปอาบด้วยรังสีนิวตรอนแบบชุดครึ่งชีวิตยาวจากต้นกำเนิดนิวตรอนด้วยเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ ทำให้เกิดอันตรกิริยากับตัวอย่าง เมื่ออะตอมของไอโซโทปเสถียรได้รับนิวตรอนจะกลายเป็นไอโซโทปที่เป็นธาตุกัมมันตรังสี ซึ่งปล่อยรังสีแกมมาออกมา ไอโซโทปรังสีที่เกิดจากการอาบนิวตรอนเพื่อวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียม เกิดอันตรกิริยาดังสมการ (2.34) (2.35) และ (2.36) และตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติทางนิวเคลียร์และข้อมูลเกี่ยวกับการอาบนิวตรอนของไอโซโทป U-238 Th-232 และ K-40



ตารางที่ 2.5 สมบัติทางนิวเคลียร์และข้อมูลเกี่ยวกับการอาบนิวตรอนของไอโซโทป U-238 Th-232 และ K-40

ธาตุ	นิวไคลด์กัมมันตรังสี	ครึ่งชีวิต	พลังงานรังสีแกมมาที่ปลดปล่อย (keV)	ปริมาณที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ
U-238	Np-239	2.55 d	277.60	14.1
Th-232	Pa-233	27.4 d	312.01	33.7
K-40	K-40	12.36 h	1524.58	17.9

(ที่มา : El-Ghawi *et al.*, 2005; Solimam, 2006; Vichaidid *et al.*, 2008)

เมื่อนำสารตัวอย่างและสารอ้างอิงมาตรฐานอาบรังสีนิวตรอนพร้อมกัน จากนั้นทำการวัดความแรงของรังสีด้วยระบบวัดรังสีแกมมา (HPGe) ทำการเปรียบเทียบกับสารอ้างอิงมาตรฐานของที่ทราบมวลแน่นอน (อุษณี, 2010) สำหรับการเปรียบเทียบปริมาณของธาตุโดยวิธีการอาบนิวตรอนสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.37)

$$\frac{N_{\text{sample}}}{N_{\text{std}}} = \frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{std}}} \quad (2.37)$$

เมื่อ	$N_{\text{sample}}$	คือ	ความเข้มข้นของธาตุหรือน้ำหนักของธาตุในสารตัวอย่าง
	$N_{\text{std}}$	คือ	ความเข้มข้นของธาตุหรือน้ำหนักของธาตุในสารอ้างอิงมาตรฐาน
	$A_{\text{sample}}$	คือ	ปริมาณรังสีหรือพื้นที่ใต้พีคของสารตัวอย่าง
	$A_{\text{std}}$	คือ	ปริมาณรังสีหรือพื้นที่ใต้พีคของสารอ้างอิงมาตรฐาน

หรืออาจเขียนได้เป็น

$$N_{\text{sample}} = N_{\text{std}} \times \frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{std}}} \quad (2.38)$$

## 2.17 แกมมาสเปกโทรสโกปี (Gamma Spectrometry)

จากการนำตัวอย่างและสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างซากทำการวิเคราะห์ธาตุด้วยวิธีการอาบนิวตรอน ก็จะนำตัวอย่างทั้งสอง และสารอ้างอิงมาตรฐานทำการวัดด้วยเทคนิคแกมมาสเปกโทรสโกปี เพื่อนำวิเคราะห์ค่าความแรงของรังสีที่มีอยู่ในตัวอย่าง และเมื่อนำไปแทนในสมการ (2.38) ดังที่กล่าวมา จะได้ค่าปริมาณความเข้มข้นของไอโซโทปกัมมันตรังสีของ ได้แก่ U-238 Th-232 และ K-40 ในตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปีในลำดับถัดไประบบการวัดที่เรียกว่า แกมมาสเปกโทรเมทรี เป็นอุปกรณ์การนับวัดรังสีเฉพาะ ปริมาณรังสีแกมมาที่มากกระทบหัววัด ซึ่งต้องทราบพลังงานของรังสีแกมมาและลักษณะการถ่ายเท พลังงานให้กับหัววัดจากสเปกตรัมพลังงาน ก่อนที่จะเข้าใจการทำงานของหัววัดรังสี จำเป็นต้องเข้าใจลักษณะเฉพาะของรังสีที่ต้องการวัดและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีกับตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

### 2.17.1 การสลายตัวให้รังสีแกมมา

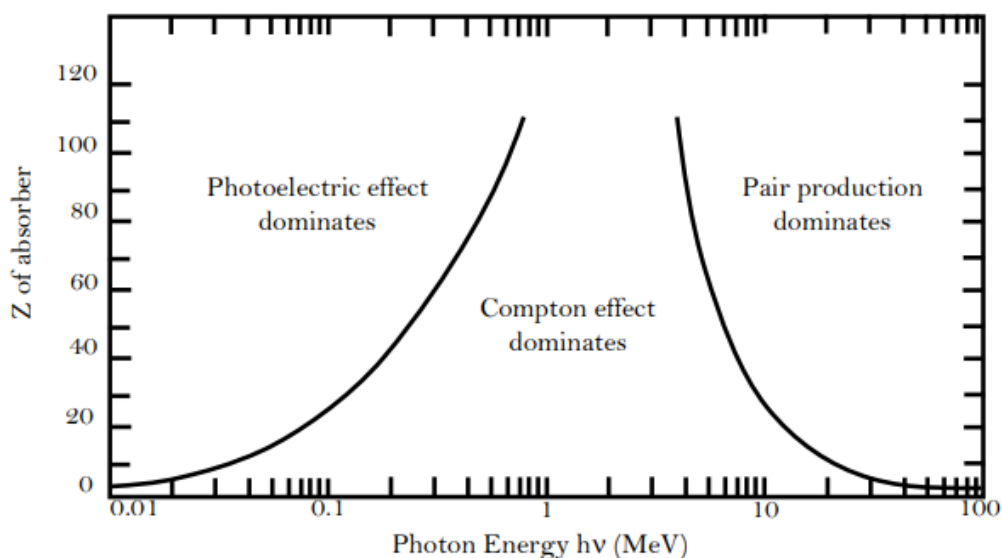
รังสีแกมมาเกิดจากการสลายตัวของนิวเคลียส หลังจากการสลายตัวให้อนุภาคแอลฟาหรือสลายตัวให้อนุภาคบีตา โดยนิวเคลียสยังอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) เมื่อกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) จะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ เรียกว่า รังสีแกมมา และอาจเกิดกระบวนการอื่นตามมาอีก เช่น การเปลี่ยนผันภายใน (Internal conversion) และการผลิตคู่อิเล็กตรอน (Internal pair creation) โดยการสลายตัวให้รังสีแกมมาของ นิวเคลียสเกิดจากการย้ายสถานะจากสถานะพลังงานสูง ( $E_i$ ) มาสู่สถานะต่ำกว่า ( $E_f$ ) พลังงานรังสีแกมมาจึงมาจากผลต่างของพลังงานระหว่าง 2 สถานะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจะมีค่าเป็นไปตามสมการ (2.39)

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_f \quad (2.39)$$

เมื่อ  $\nu$  คือ ความถี่ของรังสีแกมมา (Hz)  
 $h$  คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant) เท่ากับ  $6.62 \times 10^{-34}$  J/s

### 2.17.2 การวัดรังสีแกมมา

รังสีแกมมาเป็นรังสีที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางนิวเคลียร์ภายในนิวเคลียส มีคุณสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) แผลออกมาในรูปโฟตอนหรือควอนตัม พลังงานเคลื่อนที่ในอากาศมีค่าเท่ากับความเร็วแสง คือ  $2.998 \times 10^8$  m/s ไม่มีประจุไฟฟ้า ไม่มีมวล การวัดรังสีแกมมาจึงต้องอาศัยผลของอันตรกิริยาของรังสีแกมมากับผลึกตัวอย่าง เมื่อรังสีแกมมาวิ่งเข้าชนกับผลึกตัวอย่างอาจเกิดการชนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนหลังชนจะเกิดการสูญเสียพลังงาน อันตรกิริยาจะเกิดขึ้นได้นั้นประกอบไปด้วยปัจจัย 2 อย่าง คือ พลังงานของรังสีแกมมาและเลขอะตอมของผลึกตัวอย่าง อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีแกมมากับผลึกตัวอย่างมีหลายปรากฏการณ์ด้วยกัน แต่ที่ทำให้เกิดการการสูญเสียพลังงานมีเพียง 3 ปรากฏการณ์เท่านั้นที่มีบทบาทสำคัญในการวัดรังสีคือ ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (Pair production) ปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering effect) เนื่องจากพลังงานของรังสีแกมมาที่เกิดจากการสลายตัวของนิวเคลียสอยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0.01 - 100 MeV ดังนั้นปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกจะเกิดได้ดีกับรังสีแกมมาพลังงานต่ำในช่วง 0.01-0.5 MeV ส่วนปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนจะเกิดกับรังสีแกมมาพลังงาน 1.02 MeV ขึ้นไป และปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตันจะเกิดกับรังสีแกมมาพลังงาน 0.1-10 เมกะ MeV แสดงความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.20

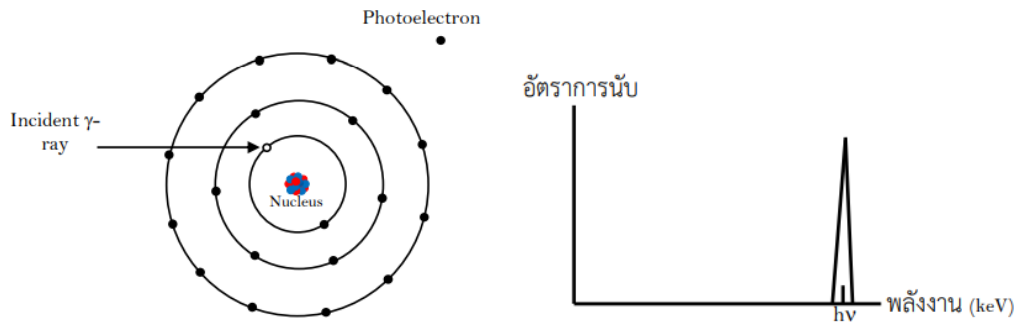


ภาพที่ 2.20 โอกาสของการเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนและปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน  
(ที่มา: Helmuth, 1998)

2.17.2.1 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ปรากฏการณ์นี้โอกาสเกิดได้ดีเมื่อรังสีแกมมามีพลังงานต่ำในช่วงประมาณ 0.01–0.5 MeV ทำอันตรกิริยากับสสารที่มีเลขเชิงอะตอมสูง ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมากระทบสสารแล้วถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับอิเล็กตรอน หากพลังงานที่ถ่ายเทสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy,  $E_b$ ) ของอิเล็กตรอนวงนั้น อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมได้เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาว่า “โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron)” ดังภาพที่ 2.21(a) โดยมีพลังงานจลน์เท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของรังสีแกมมา ( $h\nu$ ) กับ พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนดังสมการ (2.40)

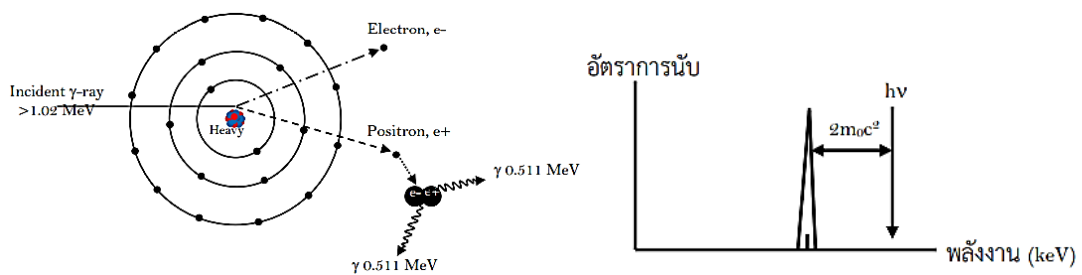
$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.40)$$

ถ้าไม่มีการสูญเสียของอิเล็กตรอนผลรวมของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจะมีค่าเกือบเท่ากับพลังงานของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ ซึ่งแสดงกราฟความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.21(b) พิกที่ได้เป็นพิกเดียวแทนพลังงานทั้งหมดของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ



ภาพที่ 2.21 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (a) ลักษณะของปรากฏการณ์และ (b) พิกที่ได้จากการดูดกลืน (ที่มา: Helmuth, 1998)

2.17.2.2 ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (Pair production) อันตรกิริยานี้เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมาพลังงานสูงผ่านเข้าไปในนิวเคลียส รังสีแกมมาที่ตกกระทบจะถูกดูดกลืน พลังงานทั้งหมดเปลี่ยนเป็นอนุภาคอิเล็กตรอนและโพสิตรอน เนื่องจากมวลของอิเล็กตรอนและโพสิตรอนเทียบเท่ากับ พลังงาน 1.02 MeV ดังนั้น โฟตอนต้องมีพลังงานอย่างน้อย 1.02 MeV หากพลังงานมากกว่า 1.02 MeV พลังงานส่วนเกินนี้จะเปลี่ยนเป็นพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและโพสิตรอน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาได้อีก เช่น ทำให้อะตอมใกล้เคียงแตกตัวเป็นคู่อิออนหรืออยู่ในสถานะกระตุ้น ส่วนโพสิตรอนจะรวมกับอิเล็กตรอนตัวอื่น แล้วเปลี่ยนเป็น 2 โฟตอนที่มีพลังงาน 0.511 MeV (พลังงานที่เทียบเท่ามวลของอิเล็กตรอนหนึ่งอนุภาค) เรียกว่า การเกิดแอนนิฮิเลชัน (Annihilation) เวลาในการรวมตัวนี้สั้นมาก อาจกล่าวได้ว่า การเกิดแอนนิฮิเลชันนี้จะเกิดพร้อม ๆ กับปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน ดังภาพที่ 2.22(a) ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนมีโอกาสเกิดได้มากขึ้น เมื่อโฟตอนมีพลังงานสูงขึ้นและมีโอกาสเกิดมากขึ้น เมื่อทำอันตรกิริยากับสสารที่มีเลขเชิงอะตอมสูงซึ่งภาพที่ 2.22(b) แสดงพิกที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน



ภาพที่ 2.22 ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (a) ลักษณะของปรากฏการณ์ และ (b) พิกที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (ที่มา: Helmuth, 1998)

### 2.17.2.3 ปรากฏการณ์กระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering effect)

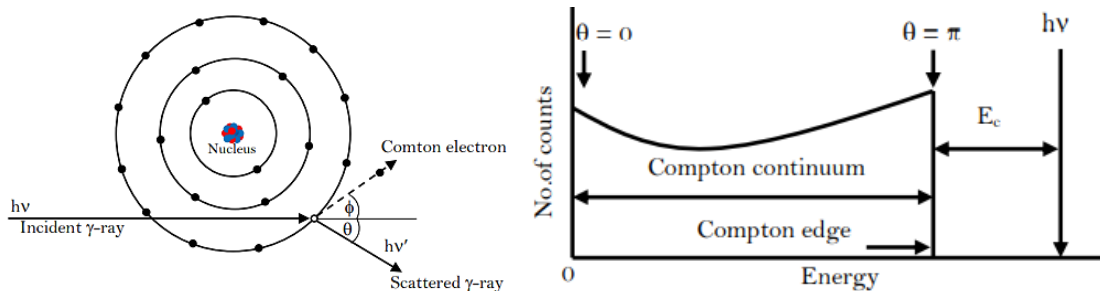
ปรากฏการณ์นี้รังสีแกมมาพลังงานปานกลางเข้าชนกับอิเล็กตรอนในอะตอม รังสีแกมมาที่พุ่งชนจะถ่ายเทพลังงานบางส่วนให้กับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจรในทิศทางทำมุม  $\phi$  กับทิศทางการเคลื่อนที่เดิมของรังสีแกมมา เรียกอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปนี้ว่า คอมป์ตันอิเล็กตรอน (Compton electron) และรังสีแกมมาที่สูญเสียพลังงานไปบางส่วนก็จะกระเจิงทำมุม  $\theta$  กับ ทิศทางเดิม โดยพลังงานของอิเล็กตรอน ( $E_e$ ) ที่หลุดออกไปมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงาน เริ่มต้นของรังสีแกมมา ( $h\nu$ ) กับพลังงานของรังสีแกมมา ( $h\nu'$ ) ที่กระเจิงออกไป ดังสมการ (2.41)

$$E_e = h\nu - h\nu' \quad (2.41)$$

จึงถือว่าการเกิดอันตรกิริยานี้เป็นการชนแบบยืดหยุ่น พลังงานของรังสีแกมมาที่กระเจิงออกมาเป็นไปตามสมการ (2.42)

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos \theta)} \quad (2.42)$$

เมื่อ  $m_0c^2$  คือ ค่าพลังงานมวลนิ่งของอิเล็กตรอนเท่ากับ 0.511 MeV  
 $\theta$  คือ มุมกระเจิงของรังสีแกมมา



ภาพที่ 2.23 แสดงปรากฏการณ์คอมป์ตัน (a) ทิศทางของรังสีแกมมา (b) การกระจายพลังงานของอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์คอมป์ตัน

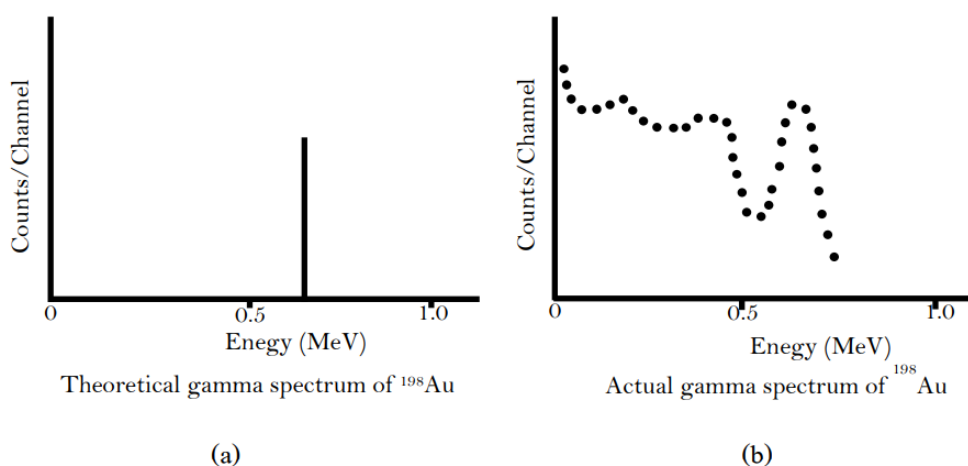
(ที่มา: Helmuth, 1998)

พลังงานของอิเล็กตรอนที่ได้จะมีค่าอย่างต่อเนื่องในกรณีที่มีมุมของการกระเจิงทุกมุม ปรากฏในหัววัด ตั้งแต่ 0 ถึงพลังงานสูงสุด  $\pi$  ดังภาพที่ 2.23 เมื่อ  $E_c$  คือ ช่องว่างของพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนที่กระเจิงกับพลังงานของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ เมื่อโฟตอนมีพลังงานสูงประมาณ 0.5–3.5 MeV อันตรกิริยานี้เกิดขึ้นได้ดี แต่ถ้าพลังงานของโฟตอนที่กระเจิงออกมีพลังงานมากพอที่จะเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ส่วนปรากฏการณ์คอมป์ตัน อิเล็กตรอนจะมีพลังงานเท่ากับ

พลังงานของรังสีแกมมาที่กระทบ ลบด้วยพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน และพลังงานของรังสีแกมมาที่กระเจิงหากอิเล็กตรอนในปรากฏการณ์คอมป์ตันมีพลังงานจลน์ที่มากพอก็อาจทำอันตรกิริยาอื่น ๆ ต่อไปได้อีก

### 2.17.3 สเปกตรัมของรังสีแกมมา

การเกิดสเปกตรัมรังสีแกมมาเกี่ยวข้องกับอันตรกิริยาของรังสีแกมมากับหัววัด คือปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน และปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน เมื่อมีพลังงานสูงขึ้นไปก็จะมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนและปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตันเพิ่มขึ้น แต่รังสีแกมมาพลังงานต่ำมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกได้มาก ในปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกรังสีแกมมาจะถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับสสารทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม หากหัววัดสามารถดูดกลืนพลังงานรังสีแกมมาและอิเล็กตรอนไว้ได้ทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเพียงครั้งเดียวหรือหลายครั้งก็ตามจะได้สัญญาณออกมาเทียบเท่ากับพลังงานของรังสีแกมมา ตัวอย่าง เช่น วัดรังสีแกมมาของ Cs-137 ให้รังสีแกมมาพลังงาน 0.662 MeV มีเงื่อนไข 3 ข้อ คือ หัววัดดูดกลืนรังสีแกมมาได้ทั้งหมดไม่มีรังสีนอกเหนือจากตัวอย่างเข้าสู่หัววัด ไม่มีสัญญาณรบกวนใด ๆ เกิดขึ้นจากหลอดทวีคูณแสง สเปกตรัมรังสีแกมมาจะปรากฏเส้น 3 เส้น ที่แสดงถึงพลังงานรังสีแกมมา 3 ค่า ดังภาพที่ 2.24 (a) สเปกตรัมที่แสดงพลังงานของรังสีแกมมาเรียกว่า โฟโตพีค (Photo peak) จำนวนของโฟโตพีคขึ้นกับพลังงานรังสีแกมมา ดังนั้น Cs-137 ให้ 1 โฟโตพีค แต่ในความเป็นจริงไม่สามารถวัดสเปกตรัมรังสีแกมมาได้ตามเงื่อนไข 3 ข้อที่กล่าวมาได้เนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในหัววัดค่อนข้างซับซ้อนขึ้นกับพลังงานของรังสี ขนาดหัววัด และชนิดของหัววัด สเปกตรัมที่ได้จึงปรากฏผลของอันตรกิริยาอื่น ๆ มากมาย ดังภาพที่ 2.24(b)



ภาพที่ 2.24 สเปกตรัมรังสีแกมมาของ Cs-137 (a) สเปกตรัมที่เกิดตามทฤษฎี (b) สเปกตรัมที่เกิดตามจริงในห้องปฏิบัติการ

(ที่มา: นवलวี, 2553)

#### 2.17.4 ระบบวัดรังสีแกมมาแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง

ระบบวัดรังสีแกมมาในงานวิจัยนี้ใช้ระบบวัดรังสีแกมมาแบบสารกึ่งตัวนำ ชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง (High-Purity Germanium, HPGe) ที่มีโครงสร้างชนิดโคแอกเซียล (Coaxial) หัววัดแบบนี้มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกและมีช่องโหว่ตรงกลาง หัววัดชนิดโคแอกเซียลเหมาะสำหรับใช้วัดรังสีในบริเวณที่มีแหล่งกำเนิดรังสีจากสภาวะแวดล้อมในปริมาณมาก ทำขึ้นจากผลึกเจอร์มาเนียมรูปทรงกระบอกที่ผิวด้านนอกจะแพรวด้วยลิเทียม ส่วนด้านในปลอกไอออนของโบรอนเรียกหัววัดรังสีชนิดพี (P-type) หรือเป็นผลึกเจอร์มาเนียมรูปทรงกระบอก ซึ่งแพรวด้วยลิเทียมไว้ที่ผิวด้านใน ส่วนด้านนอกปลอกไอออนของโบรอนเรียก หัววัดชนิดเอ็น (N-type) ที่มีคุณภาพสูงมาก โครงสร้างอะตอมสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูงต้องการอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากหัววัดเจอร์มาเนียมมีช่องว่าง (Energy gap) แคบประมาณ 0.7 eV นั่นคือการทำงานของหัววัดเจอร์มาเนียมทุกชนิดไม่สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง เพราะอุณหภูมิห้องมีค่าสูงพอที่จะเหนี่ยวนำให้ช่องว่างพลังงานเกิดกระแสรั่วไหล (Leakage current) ดังนั้น การดำเนินการวัดรังสีด้วยหัววัดเจอร์มาเนียมต้องทำให้อุณหภูมิของหัววัดต่ำลง เพื่อลดกระแสรั่วไหลดังกล่าว ซึ่งเป็นสัญญาณรบกวนที่ส่งผลให้ความสามารถในการแยกพลังงาน (Energy resolution) มีค่าน้อยลง เพื่อที่จะรักษาสภาพหัววัดจึงต้องแช่ไว้ในสภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  โดยใช้ Dewar ซึ่งเป็นฉนวน แสดงดังภาพที่ 2.25

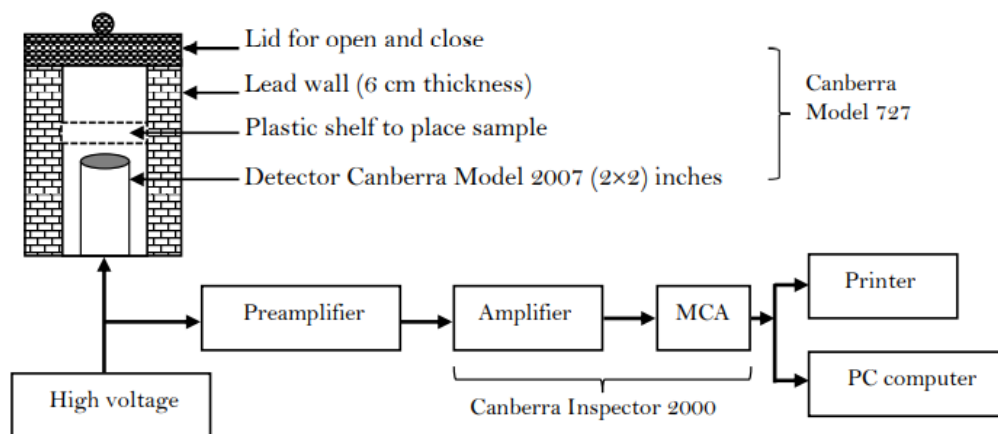


ภาพที่ 2.25 หัววัดสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง

หัววัดจะบรรจุในอุปกรณ์หล่อเย็น ซึ่งเป็นสุญญากาศเพื่อป้องกันอุณหภูมิ จากอากาศที่แวดล้อมถ่ายเทเข้าไป หัววัดจะติดตั้งด้านบนของ Dewar ซึ่งบรรจุไนโตรเจนเหลว หลักการทำงานโดยย่อของหัววัดแบบเจอร์มาเนียม คือ เมื่อรังสีแกมมาเข้าไปในผลึก หัววัดจะส่งผลให้เกิดไอออนที่มีประจุบวกและประจุลบ ได้แก่ อิเล็กตรอนและโฮลที่มีจำนวนเท่า ๆ กัน และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าสองขั้วมาต่อเข้ากับผลึกคนละด้าน จะทำให้มีกระแสไฟฟ้าผ่าน ทำให้ผลึกนั้นมีสนามไฟฟ้าเกิดขึ้น ไอออนหรืออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้านั้นก็จะถูกดูดไปยังขั้วไฟฟ้า ไอออนที่เกิดขึ้นจะเป็น ปฏิกิริยากับพลังงานที่สูญเสียไปในผลึก และเมื่อต่อหัววัดแบบเจอร์มาเนียมนี้กับระบบขยายสัญญาณและ MCA ดังรูปที่ 2.26 ก็จะสามารถตรวจวัดและวิเคราะห์ปริมาณกัมมันตรังสี ได้ข้อมูลที่ตรวจวัดออกมา



จะอยู่ในรูปกราฟที่เขียนขึ้นระหว่างจำนวนช่องของ MCA และจำนวนช่องนับที่นับได้จากหัววัดในแต่ละช่องของ MCA เรียกว่า สเปกตรัมพลังงานของรังสีแกมมา



ภาพที่ 2.26 ระบบการวัดสเปกตรัมของรังสีแกมมาและอุปกรณ์ที่สำคัญ  
(ที่มา: พวงทิพย์, 2545)

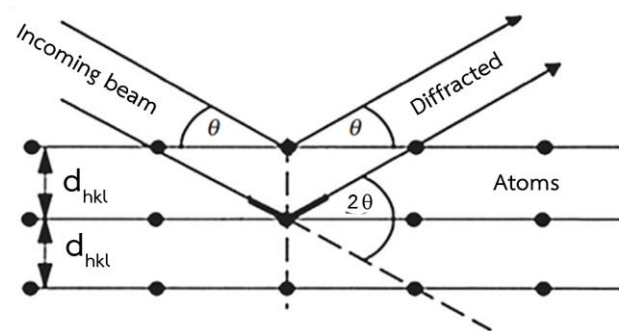
## 2.18 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสสารและวัสดุที่เป็นผง ของแข็ง หรือของเหลวที่เป็นผลึก ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) โดยอาศัยหลักการทางฟิสิกส์เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และความรู้ทางด้านระบบโครงสร้างผลึก ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคนี้สามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก ค่าความเป็นผลึก แนวโน้มการจัดเรียงตัวของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึกของสารตัวอย่างได้ สามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคแต่ละหน่วยเซลล์ (Unit cell) โดยรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ออกมา นั้นไม่เท่ากัน เนื่องจากผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่ไม่เท่ากัน นอกจากนี้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและความหนาของฟิล์มบางได้ การนำเทคนิค XRD มาใช้ในการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกในตัวอย่าง จะใช้เป็นผงผลึกละเอียดแทนการใช้ผลึกเดี่ยว เนื่องจากการตรวจสอบด้วยผลึกเดี่ยวเป็นงานที่ยากจึงใช้ผงผลึกที่บดละเอียด ซึ่งมีข้อดีที่สามารถตรวจสอบการจัดเรียงตัวในทุกลักษณะที่เป็นไปได้ โดยมีหลักการ คือ เมื่อฉายรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic x-ray) ตกกระทบกับผิวของผงผลึกที่มุมตกกระทบที่เหมาะสม รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการเลี้ยวเบน รังสีบางส่วนจะกระจัดกระจายและผ่านทะลุไปยังผิวชั้นที่สองของผงผลึกที่ต่ำลงไป โดยจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อีกครั้ง และรังสีเอกซ์บางส่วนจะทะลุผ่านลงไปยังผิวชั้นที่สาม ซึ่งจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เช่นนี้ต่อไปเรื่อย ๆ ดังภาพที่ 2.27 ซึ่งเป็นไปตามหลักการของเซอร์ ดับบลิว เอช แบรกกส์ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ ที่อาศัยหลักการทางฟิสิกส์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เมื่อตกกระทบเข้ากับรังสีเอกซ์

ด้วยมุมตกกระทบที่แตกต่างกัน โดยระยะห่างและความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป (สุภิญญา, 2557) เป็นไปสมการ (2.43)

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.43)$$

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม
	$\theta$	คือ	มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์ที่ทำกับผิวหน้าผลึก
	n	คือ	เลขจำนวนเต็ม
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์



ภาพที่ 2.27 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)  
(ที่มา: Goffer, 2007)

## บทที่ 3 วิธีการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวิธีการวิจัยประกอบด้วย วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยของ ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา รวมทั้งขั้นตอนการเก็บตัวอย่าง ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง ขั้นตอนการทดลองสำหรับการวิเคราะห์ ปริมาณรังสีสะสม และการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี และการคำนวณอายุของตัวอย่าง มีรายละเอียด ได้ดังนี้

### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

#### 3.1.1 วัสดุ

- 3.1.1.1 ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา (Pottery)
- 3.1.1.2 ตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด (Freshwater shells)
- 3.1.1.3 สิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง (Surrounding)
- 3.1.1.4 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid, HCl)
- 3.1.1.5 อะซิโตน (Acetone)
- 3.1.1.6 กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric acid, HF)
- 3.1.1.7 กรดแอซิติค (Acetic acid)
- 3.1.1.8 น้ำกลั่น (Distilled water)
- 3.1.1.9 สารรังสีมาตรฐาน (Standard reactive source)
- 3.1.1.10 ของเหลวความถ่วงจำเพาะสูง  
(Tetrabromoethane, TBE, Dipropylene glycol)

#### 3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

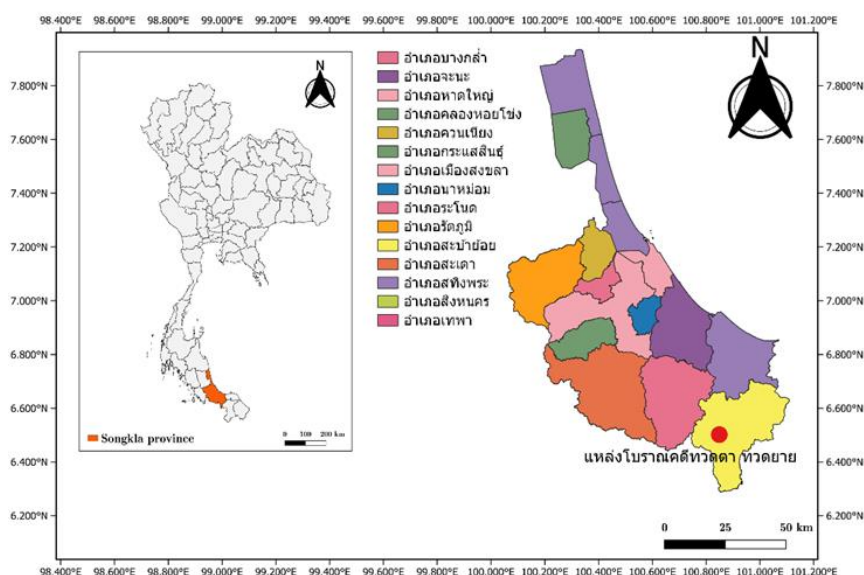
- 3.1.2.1 เครื่อง TL/OSL reader รุ่น Lexsygresearch  
(Lexsygresearch TL/OSL reader)
- 3.1.2.2 เครื่องซังอิเล็กทรอนิกส์
- 3.1.2.3 ระบบหัววัดรังสีแกมมา (HPGe) รุ่น Gamma cell 220 excel
- 3.1.2.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ รุ่น Rigaku Automate II
- 3.1.2.5 หลอดบรรจุตัวอย่าง
- 3.1.2.6 โคมไฟแสงสีแดง
- 3.1.2.7 เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleanser)
- 3.1.2.8 ครกบดสาร (Mortar)
- 3.1.2.9 หลอดหยด (Dropper)
- 3.1.2.10 ปีกเกอร์ (Breaker)
- 3.1.2.11 ตะแกรงร่อน ขนาด 90 และ 150  $\mu\text{m}$  (Sieve 90 and 150  $\mu\text{m}$ )
- 3.1.2.12 กระดาษกรอง (Filter Paper)

3.1.2.13 เครื่องเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ รุ่น Harshow-3500

(Thermoluminescence Reader Model 3500)

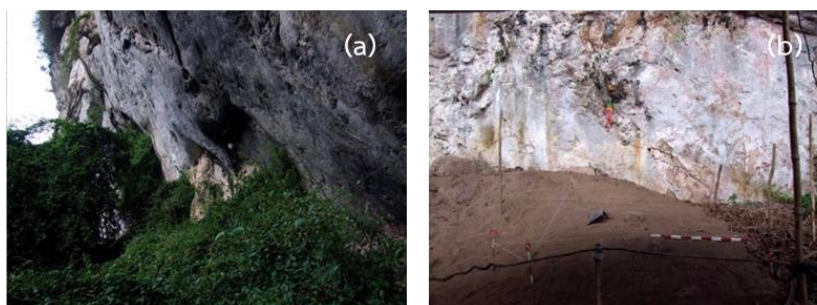
3.1.2.14 เครื่องฉายรังสีแกมมาชนิด Co-60 รุ่น Gamma cell 220 excel

### 3.2 ขั้นตอนสำหรับการเก็บตัวอย่าง



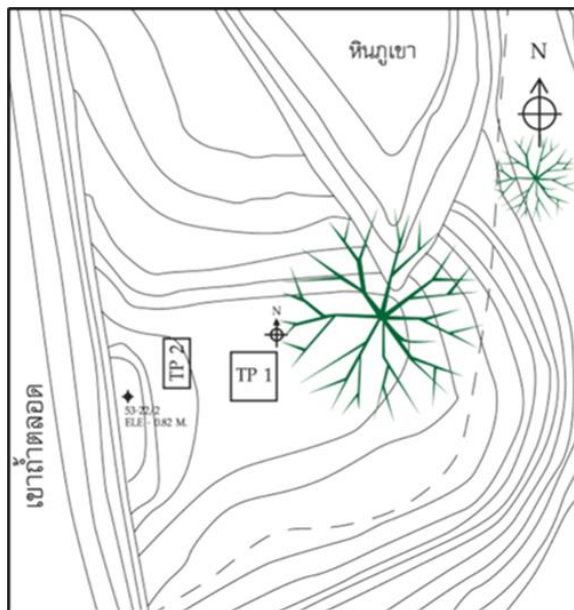
ภาพที่ 3.1 แผนที่แสดงตำแหน่งแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย ตั้งอยู่หมู่ที่ 7 บ้านเกาะยาง ตำบลเขาแดง อำเภอสะบ้าย้อย จังหวัดสงขลา แผนที่แสดงตำแหน่งของแหล่งโบราณคดีดังภาพที่ 3.1 มีสภาพแวดล้อมโดยทั่วไปเป็นพื้นที่เขา และภูเขาหินปูนเป็นแนวรอยต่อจากถ้ำตลอด เพิงผามีขนาดกว้าง 20 m ยาว 60 m ลักษณะเป็นเพิงผาเปิดโล่งเห็นสภาพโดยรอบ มีลำห้วยตามธรรมชาติตัดผ่านด้านหน้าเพิงผา ซึ่งปัจจุบันมีพืชปกคลุมหนาแน่น พื้นที่บางส่วนได้ถูกรุกรานโดยชาวบ้านบ้างแล้ว สภาพแวดล้อมปัจจุบันบริเวณเพิงผาทวดตา ทวดยาย แสดงดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 สภาพแวดล้อมทั่วไปของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา (a) บริเวณภายนอกของแหล่งโบราณคดี (b) บริเวณหลุมขุดค้น  
(ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

สำหรับการเก็บตัวอย่างได้รับความอนุเคราะห์จากสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม เมื่อปี พ.ศ. 2553 ได้ทำการขุดค้น และสำรวจหลักฐานทางโบราณคดี จากนั้นได้ทำการวางแผนผังการขุดค้นโดยกำหนดหลุมขุดค้นจำนวน 2 หลุม แสดงแผนผังหลุมขุดค้นดังภาพที่ 3.3 และรายละเอียดการขุดค้นดังภาพที่ 3.4 โดยขุดค้นตามระดับชั้นดินสมมติ (Arbitrary layer) ประกอบไปด้วยชั้นดินสมมติระดับผิวดิน (Surface layer) ระดับความลึก 0-50 cm และระดับชั้นดินสมมติใต้ผิวดินจำนวน 29 ระดับชั้นดิน สำหรับการขุดค้นได้ดำเนินการที่ระดับชั้นโดยทำการกำหนดชั้นดินแต่ละระดับชั้นมีระดับความลึกห่างกันชั้นละ 10 cm แสดงดังตารางที่ 3.1



ภาพที่ 3.3 แผนผังหลุมขุดค้น โดยที่ TP1 คือ หลุมขุดค้นที่ 1 และ TP2 คือหลุมขุดค้นที่ 2 (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 3.4 รายละเอียดหลุมขุดค้น (a) หลุมขุดค้น TP1 คือหลุมที่ขุดเจอตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และหอยน้ำจืด (b) หลุมขุดค้น TP2 คือหลุมที่ขุดเจอโครงกระดูกมนุษย์ (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

ตารางที่ 3.1 ระดับชั้นดินสมมติของการขุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

ระดับชั้นดินสมมติ (Arbitrary Layer)	ระดับความลึก (cm)	หลักฐานที่ค้นพบ
ระดับชั้นผิวดิน	0 - 50	เศษภาชนะดินเผา ลูกปัด ชิ้นส่วนโลหะ และเปลือก หอย
ระดับชั้นดินที่ 1*	50 - 60	เศษเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 2	60 - 70	เปลือกหอย
ระดับชั้นดินที่ 3	70 - 80	เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 4	80 - 90	
ระดับชั้นดินที่ 5	90 - 100	
ระดับชั้นดินที่ 6	100 - 110	เปลือกหอย
ระดับชั้นดินที่ 7	110 - 120	เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 8	120 - 130	
ระดับชั้นดินที่ 9	130 - 140	
ระดับชั้นดินที่ 10	140 - 150	เปลือกหอย
ระดับชั้นดินที่ 11	150 - 160	
ระดับชั้นดินที่ 12	160 - 170	
ระดับชั้นดินที่ 13	170 - 180	
ระดับชั้นดินที่ 14	180 - 190	
ระดับชั้นดินที่ 15	190 - 200	
ระดับชั้นดินที่ 16	200 - 210	
ระดับชั้นดินที่ 17	210 - 220	
ระดับชั้นดินที่ 18	220 - 230	
ระดับชั้นดินที่ 19	230 - 240	
ระดับชั้นดินที่ 20	240 - 250	
ระดับชั้นดินที่ 21	250 - 260	เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 22	260 - 270	
ระดับชั้นดินที่ 23	270 - 280	เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 24	280 - 290	เปลือกหอย
ระดับชั้นดินที่ 27	310 - 320	เปลือกหอย และลูกปัด
ระดับชั้นดินที่ 28	320 - 330	เปลือกหอย
ระดับชั้นดินที่ 29	330 - 340	

(ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)

หมายเหตุ \* คือ ระดับชั้นดินที่ต้องการศึกษา

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่ใช้เป็นหลักฐานทางโบราณคดีเป็นหลักฐานที่มีการค้นพบได้ค่อนข้างยาก แต่ที่แหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยายพบในระดับชั้นผิวดิน ที่ระดับความลึก 0- 50 cm และระดับชั้นดินที่ 1 ที่ระดับความลึก 50-60 cm เท่านั้น งานวิจัยนี้สนใจตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาในระดับชั้นดินที่ 1 ซึ่งพบเศษเครื่องปั้นดินเผาจำนวน 6 ชิ้น แสดงดังภาพที่ 3.5a เป็นเศษเครื่องปั้นดินเผาเนื้อดิน มีเนื้อหยาบ พบทั้งส่วนปาก ส่วนลำตัวของภาชนะ สีผิวภาชนะภายนอกมีสีดำ สีส้ม และสีนวล ผิวนอกส่วนใหญ่เป็นผิวเรียบ มีการรมควัน และเศษภาชนะดินเผามีลายเชือกทาบ สาเหตุที่สนใจตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่ระดับชั้นดินที่ 1 เพราะตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาในระดับชั้นผิวดินได้รับผลกระทบจากการถูกรุกรานโดยฝีมือมนุษย์ และผลกระทบจากแสงแดดหากนำตัวอย่างในระดับชั้นนี้มากำหนดอายุอาจทำให้ค่าอายุที่ได้คลาดเคลื่อนไปจากอายุที่แท้จริงของตัวอย่างได้ และเพื่อยืนยันอายุที่แท้จริงของตัวอย่างในระดับชั้นดินที่ 1 ผู้วิจัยจึงเลือกตัวอย่างหย่อนน้ำจืดที่ขุดค้นเจอในระดับชั้นดินเดียวกัน แสดงดังภาพที่ 3.5b มาวิเคราะห์อายุ ซึ่งตัวอย่างที่ขุดค้นในระดับชั้นดินเดียวกันนั้น เมื่อวิเคราะห์อายุออกมาแล้วควรมีค่าอายุที่ใกล้เคียงกัน

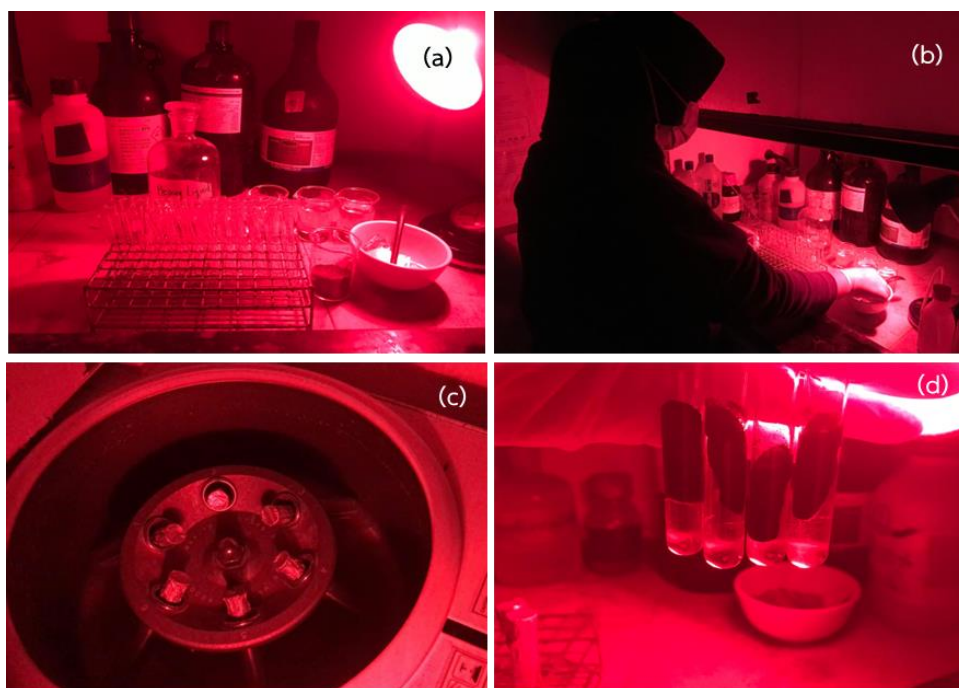


ภาพที่ 3.5 ลักษณะตัวอย่างที่ใช้ในการวิจัย (a) ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และ (b) ตัวอย่างหย่อนน้ำจืด (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร, 2553)



### 3.3 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ )

ขจัดชั้นผิวชั้นนอกของตัวอย่างทั้งหมดออกประมาณ 3 mm เพื่อขจัดผลกระทบจากแสงแดด (Vichaidid *et al.*, 2021) และทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก ที่ความถี่สูงกว่า 20,000 Hz ล้างด้วยน้ำกลั่น และทำให้แห้งที่ 40°C นำตัวอย่างมาบด และร่อนด้วยตะแกรงร่อนให้ได้ 2 ขนาด คือ ขนาดน้อยกว่า 90  $\mu\text{m}$  และ 90–150  $\mu\text{m}$  นำตัวอย่างขนาดน้อยกว่า 90  $\mu\text{m}$  วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) จากนั้นนำตัวอย่างขนาด 90–150  $\mu\text{m}$  สกัดด้วย HF 48% เป็นเวลา 12 hr เพื่อลดผลกระทบของรังสีแอลฟาจากธรรมชาติ (Cano *et al.*, 2009) นำไปล้างทำความสะอาด แล้วแช่ด้วย HCl 10% เพื่อขจัดฟลูออไรด์ที่เกิดจากธรรมชาติ จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่น และอะซิโตนตามลำดับ ทิ้งไว้ให้แห้ง นำตัวอย่างที่แห้งสนิทแล้วแยกผลึกที่ไม่ต้องการ ด้วยของเหลวความถ่วงจำเพาะ (Tetrabromoethane, TBE, Di propylene glycol) แล้วนำไปเซนติพิวส์ที่ความถี่ 2,000 Hz ทิ้งไว้ 12 hr จากนั้นแยกผลึกควอตซ์ออกมาแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น และอะซิโตนตามลำดับ ทิ้งไว้ให้แห้ง จะได้ผลึกควอตซ์ที่พร้อมในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ แสดงขั้นตอนการสกัดตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาดังภาพที่ 3.6

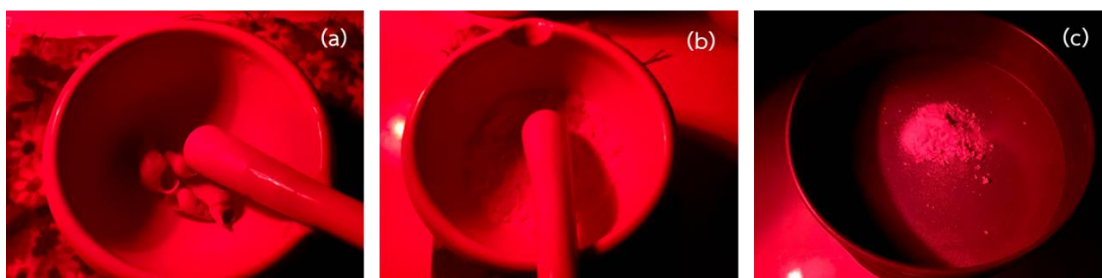


ภาพที่ 3.6 แสดงขั้นตอนการสกัดตัวอย่างภายใต้แสงสีแดง (a) เตรียมอุปกรณ์สำหรับการสกัดตัวอย่างที่ทำการบด และล้างเรียบร้อยแล้ว (b) นำผงตัวอย่างใส่ในหลอดบรรจุตัวอย่างตามด้วยของเหลวความถ่วงจำเพาะ (Tetrabromoethane, TBE, Di propylene glycol) (c) นำไปเซนติพิวส์ที่ความถี่ 2,000 Hz ทิ้งไว้ 12 hr (d) ตัวอย่างที่ผ่านการเซนติพิวส์จะเกิดการแยกชั้นของผลึก นำมาล้างด้วยน้ำกลั่นและอะซิโตน ทิ้งไว้ให้แห้ง จะได้ตัวอย่างที่พร้อมในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม



### 3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ )

นำตัวอย่างหอยน้ำจืดมาทำความสะอาด โดยล้างด้วยอ่างอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath) จากนั้นนำตัวอย่างแช่ในกรด HCl ที่มีความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 hr เพื่อลดผลกระทบที่เกิดขึ้นจากอนุภาคแอลฟาบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง (Cano *et al.*, 2019) ล้างด้วยน้ำ 3-4 ครั้ง ล้างจนน้ำใสแล้วตามด้วยน้ำกลั่น รอจนกระทั่งตัวอย่างแห้ง แบ่งตัวอย่างหอยน้ำจืดออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งสำหรับการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) โดยนำตัวอย่างมาบดและร่อนให้ได้ขนาด 90-150  $\mu\text{m}$  จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้แช่ด้วยกรด  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ที่มีความเข้มข้น 0.5% เป็นเวลา 2-3 min เพื่อกำจัดสัญญาณความบกพร่องที่เกิดขึ้นจากแรงดันในการบด (Griscom and Beltran-Lopez, 2002) แล้วล้างต่อด้วยน้ำกลั่น และอบตัวอย่างให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C แล้วบรรจุผงตัวอย่างเก็บรักษาไว้ในกล่องฟิล์ม เพื่อป้องกันแสง แล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม และส่วนที่สองทำการบดและร่อนตัวอย่างให้ได้ขนาดน้อยกว่า 90  $\mu\text{m}$  เพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) และตัวอย่างขนาด 90-150  $\mu\text{m}$  นำไปวิเคราะห์สัญญาณด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์

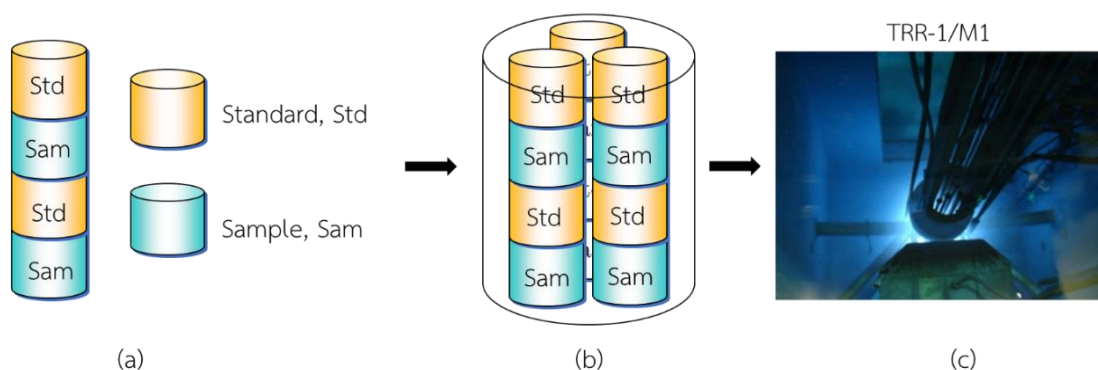


ภาพที่ 3.7 (a) เตรียมการบดตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด (b) ตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดที่ทำการบดแล้ว (c) ทำการร่อนตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดตามขนาดที่ต้องการ

### 3.5 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปีจะทำภายใต้แสงปกติ โดยใช้ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และหอยน้ำจืดในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีภายในต่อปี (Internal dose,  $D_{in}$ ) และสิ่งแวดล้อมรอบ ๆ ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และหอยน้ำจืดซึ่งเป็นสิ่งแวดล้อมเดียวกัน ทำการเก็บตัวอย่างสิ่งแวดล้อมบริเวณรอบ ๆ ระยะ 30 cm ซึ่งใช้วิเคราะห์ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (External dose,  $D_{ex}$ ) จากนั้นนำตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา หอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบ ๆ ตัวอย่างมากรังซ์มวลเพื่อเป็นข้อมูลมวลตัวอย่างเปียก ( $W_w$ ) จากนั้นนำทั้งตัวอย่างทั้งหมดอบให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 8 hr มาทำการรังซ์มวลเพื่อเป็นข้อมูลมวลตัวอย่างแห้ง ( $W_d$ ) ทำการคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์น้ำ (%W) ของแต่ละตัวอย่าง แทนลงในสมการ (2.14) จากนั้นนำตัวอย่างที่แห้งทำการบดและร่อนให้ได้ขนาด 0-90  $\mu\text{m}$  โดยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างต้องบรรจุในภาชนะที่สะอาดเพื่อหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนใด ๆ (El-Ghawi *et al.*, 2005) จากนั้นชั่งมวลสารอ้างอิงมาตรฐาน NIST SRM 1633b (NIST) กับ Granodiorite, Silver Plume, Colorado และตัวอย่างประมาณ 150 และ 250 mg ตามลำดับ ใส่ลงในหลอดบรรจุตัวอย่างทำด้วยพอลิเอทิลีน (Polyethylene vial) ที่มีรูปทรง

เราคาดคิดที่เหมือนกัน ปิดฝาหลอดให้สนิทด้วยความร้อน กำหนดรหัสและเขียนหมายเลขกำกับ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA) โดยใช้วิธีแกมมาสเปกโทรสโกปี (Gamma Spectroscopy) นำไปสู่การวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) ภาพที่ 3.9 แสดงการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน (NAA)



**ภาพที่ 3.8** การเตรียมตัวอย่างสำหรับการอาบนิวตรอน (a) การเรียงวางตัวอย่างที่บรรจุในภาชนะของตัวอย่าง (Sample, Sam) และสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard, Std) ที่ทำด้วยพอลิเอทิลีน (b) การบรรจุตัวอย่างก่อนนำเข้าเครื่องอาบนิวตรอนในหลอดอาบนิวตรอน และ (c) เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย-1 (TRR-1/M1) สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (ที่มา: Ratanatongchai, 2016)

### 3.7 ขั้นตอนการทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี

นำตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา หอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบ ๆ ตัวอย่าง และสารอ้างอิงมาตรฐานที่ผ่านการชั่งน้ำหนักเรียงสลับกันบรรจุในกระบอกพลาสติกหรือหลอดอาบนิวตรอน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน (NAA) ด้วยระบบหัววัดรังสีแกมมาแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์เมเนียมบริสุทธิ์สูง (High-Purity Germanium, HPGe) จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นธาตุ U-238 Th-232 ในหน่วย ppm และ K-40 ในหน่วย % จากความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวให้ไอโซโทปกัมมันตรังสี Np-239, Pa-233 และ K-42 ตามลำดับ ดังตารางที่ 2.5 โดยใช้หลักการเปรียบเทียบจำนวนนับวัดรังสีแกมมาของตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐาน ซึ่งทราบปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่แน่นอนดังสมการ (2.38) จากนั้นทำการคำนวณค่าปริมาณรังสีคอสมิกต่อปี (Cosmic dose rate,  $D_{cos}$ ) ซึ่งดำเนินการด้วยโปรแกรม DRAC (Durcan *et al.*, 2015) ข้อมูลที่มีความสำคัญในการคำนวณคือ ค่าพิกัดทางภูมิศาสตร์ ได้แก่ ละติจูด Latitude ลองจิจูด Longitude และอัลติจูด Altitude (Latitude: 6.51, Longitude: 100.82, Altitude: 72.00) จากนั้นหาค่าปริมาณรังสีภายในต่อปี (Internal dose,  $D_{in}$ ) ตามสมการ (2.21) และปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (External dose,  $D_{ex}$ ) ตามสมการ (2.22) แล้วรวมเทอมค่าปริมาณรังสีภายในต่อปีและปริมาณรังสีภายนอกต่อปี จะได้ผลการคำนวณค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) ด้วยสมการ (2.23)

### 3.8 การคำนวณอายุและการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง

#### 3.6.1 การคำนวณอายุตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด

การคำนวณอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ สามารถทำได้ด้วยการนำทั้งค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) และค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) ที่ได้มาจากการวัดปริมาณความเข้มข้นของไอโซโทปกัมมันตรังสีของ U-238 (ppm), Th-232 (ppm) และ K-40 (%) ด้วยเทคนิค NAA โดยใช้วิธี Gamma spectroscopy แทนลงไปในการ (2.38) รวมทั้งทำการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง โดยทำการทำการพิจารณาค่าความไม่แน่นอนชนิด A B C และ Expanded โดยทำการพิจารณาออกเป็น 3 ส่วน คือ การหาค่าความไม่แน่นอนจากการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) และการคำนวณอายุ ซึ่งแสดงรายละเอียดตามหัวข้อดังต่อไปนี้

#### 3.6.2 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลองจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังต่อไปนี้

**3.6.2.1 การหาค่าความไม่แน่นอนชนิด A** จะทำการพิจารณาจากค่าความเคลื่อนของการทดลองทั้งจากการวัดปริมาณรังสีสะสมจากกราฟการตอบสนองต่อปริมาณรังสี และการวัดค่าปริมาณรังสีต่อปี ดังสมการ (3.1)

$$U_A = \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

**3.6.2.2 การหาค่าความไม่แน่นอนชนิด B** ความไม่แน่นอนชนิดนี้จะพิจารณาจากความไม่แน่นอนที่มาจากเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองสำหรับการหาค่าปริมาณรังสีสะสมและปริมาณรังสีต่อปีจะใช้สมการ (3.3) และ (3.4) ตามลำดับ ดังนี้

$$U_B = U_{(Co-60 \text{ Gamma cell})} + U_{(TL/OSL \text{ Reader})} \quad (3.3)$$

$$U_B = U_{(HPGe)} \quad (3.4)$$

**3.6.2.3 การหาค่าความไม่แน่นอนรวมชนิด C** จะทำการพิจารณาจากการรวมเทอมของความไม่แน่นอนชนิด A และ B ดังนี้

$$U_C = \sqrt{U_A^2 + U_B^2} \quad (3.5)$$

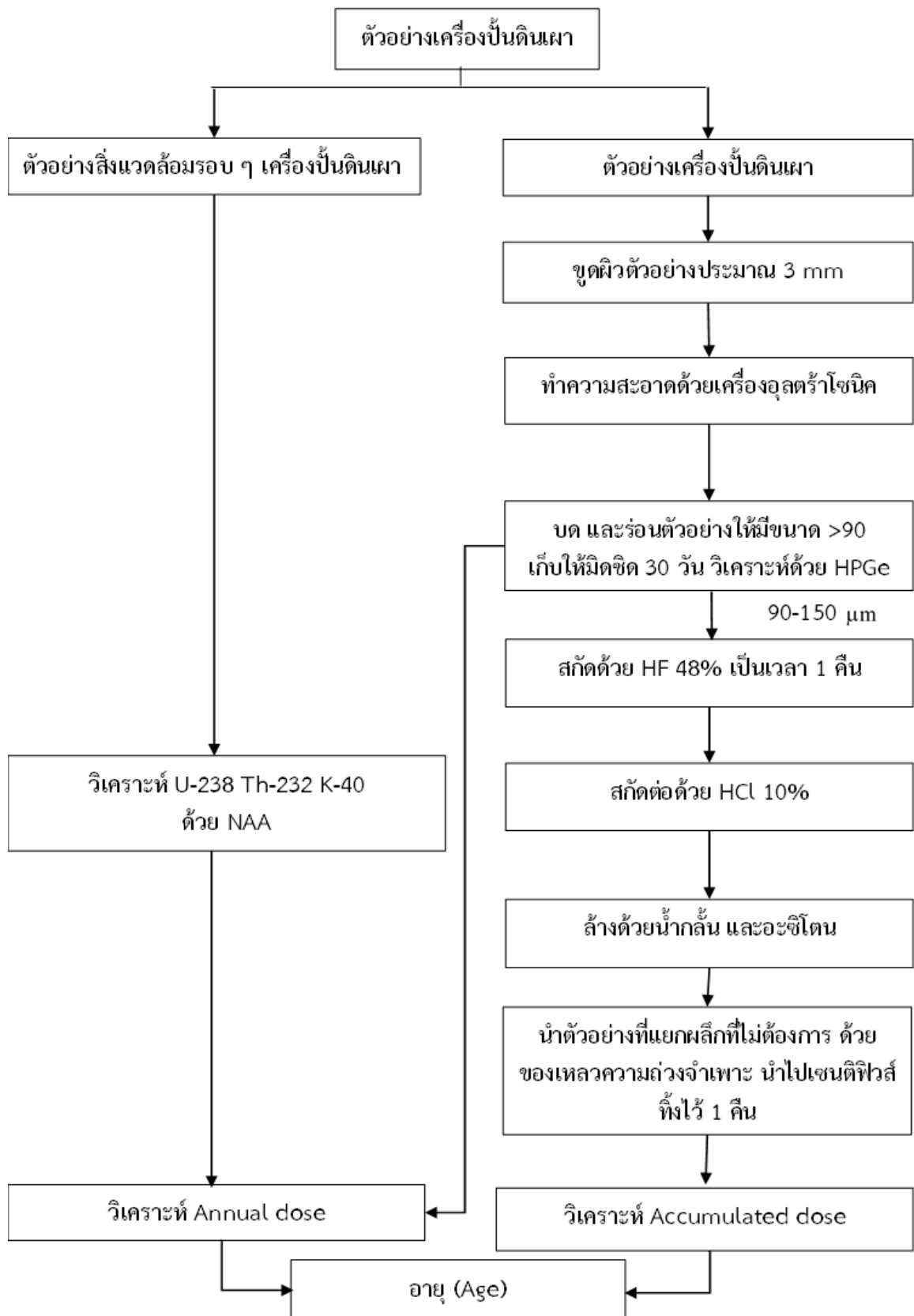
**3.6.2.4 การหาค่าความไม่แน่นอนขยาย (ที่ค่ายอมรับไม่เกินร้อยละ 95)** สำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายของการวัดค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) และปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) จะทำการประมาณโดยใช้สมการ (3.6) และ (3.7) ตามลำดับ ดังนี้

$$U_{D_{ac}} = k (U_C) \quad (3.6)$$

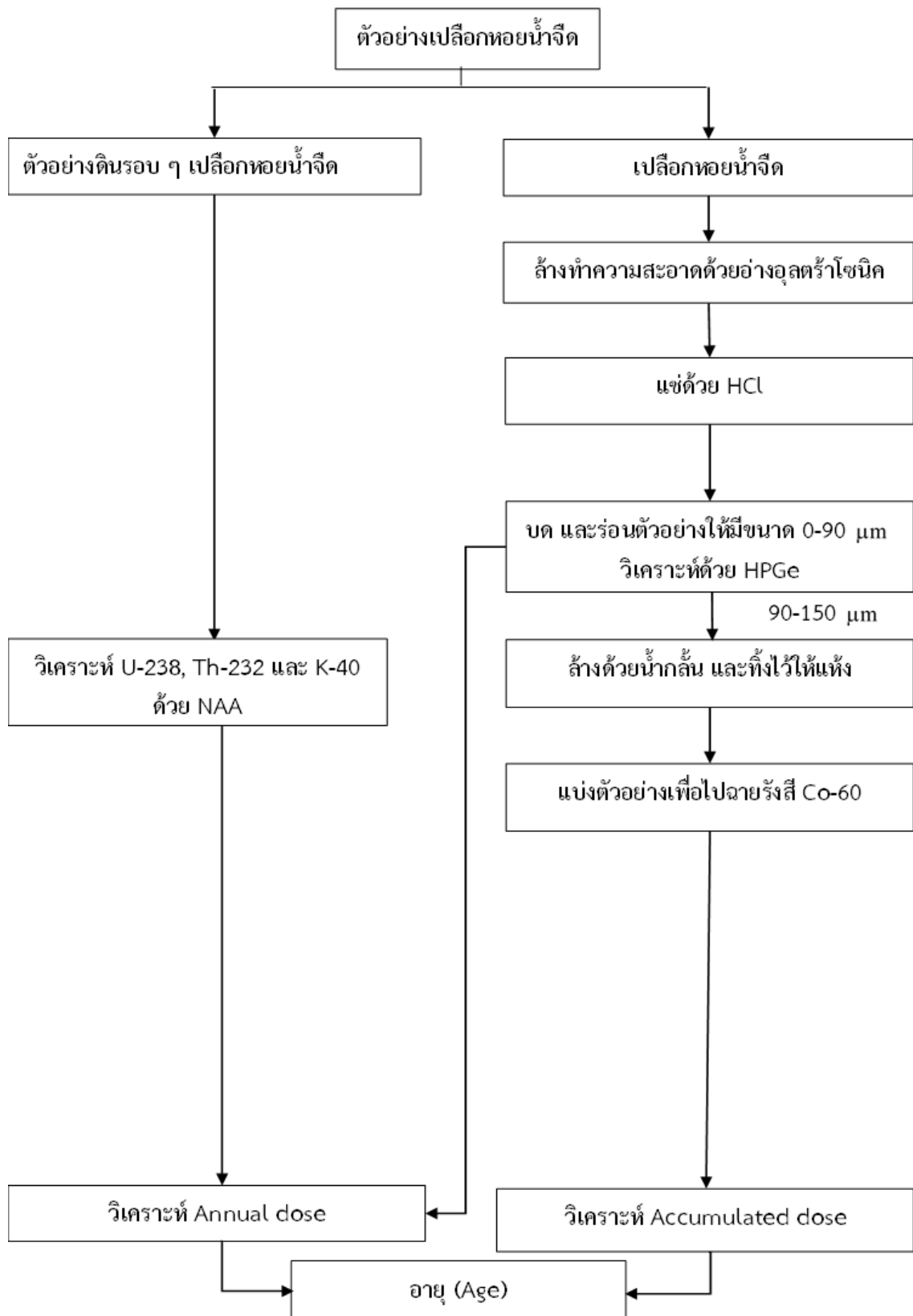
$$U_{D_{an}} = k (U_C) \quad (3.7)$$

**3.6.2.4 การหาค่าความคลาดเคลื่อนของการคำนวณค่าอายุ** เมื่อได้ค่าการวัดปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) และค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) รวมทั้งค่าความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นจากการทดลองและเครื่องมือจากข้อ 3.6.2.2 จึงนำมาทำการหาค่าความคลาดเคลื่อนของอายุ ซึ่งหาได้จากสมการ Error Propagation แบบการหาร ซึ่งจะเป็ตามสมการ (3.8) คือ

$$\text{Error } T_{\text{luminescence}} = T_{\text{luminescence}} \sqrt{\left(\frac{U_{D_{ac}}}{D_{ac}}\right)^2 + \left(\frac{U_{D_{an}}}{D_{an}}\right)^2} \quad (3.8)$$



ภาพที่ 3.9 แผนผังขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา



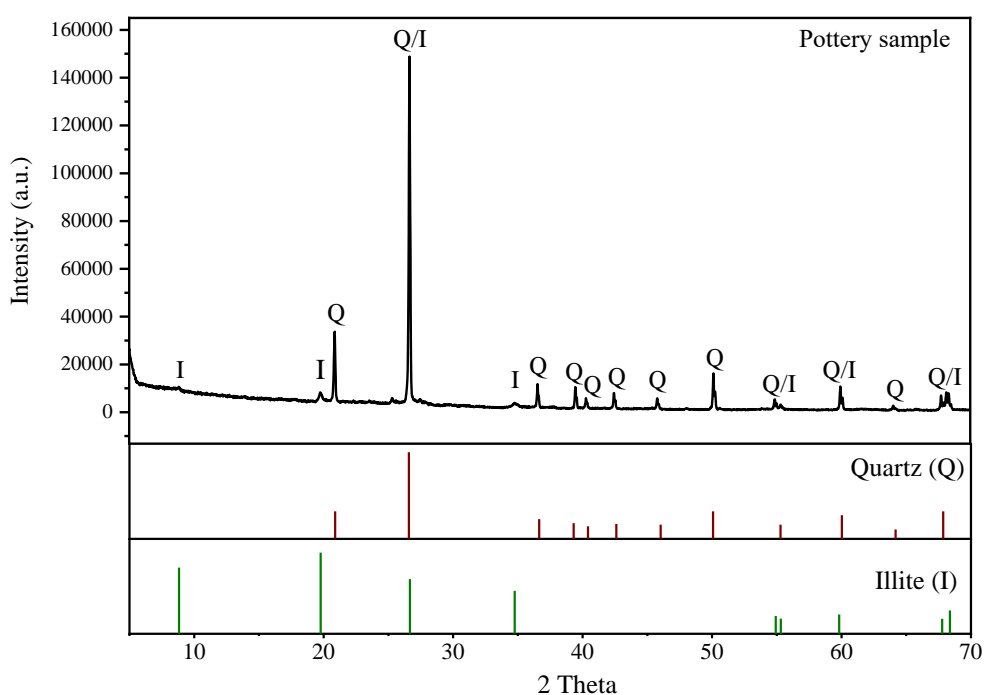
ภาพที่ 3.10 แผนผังขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด

## บทที่ 4

### ผลและการอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลและการอภิปรายผลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) การวัดตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ ในแต่ละปริมาณรังสีต่าง ๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม และการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีที่มีอยู่ในตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมที่อยู่โดยรอบตัวอย่าง เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปี ซึ่งนำไปสู่การคำนวณค่าอายุของตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

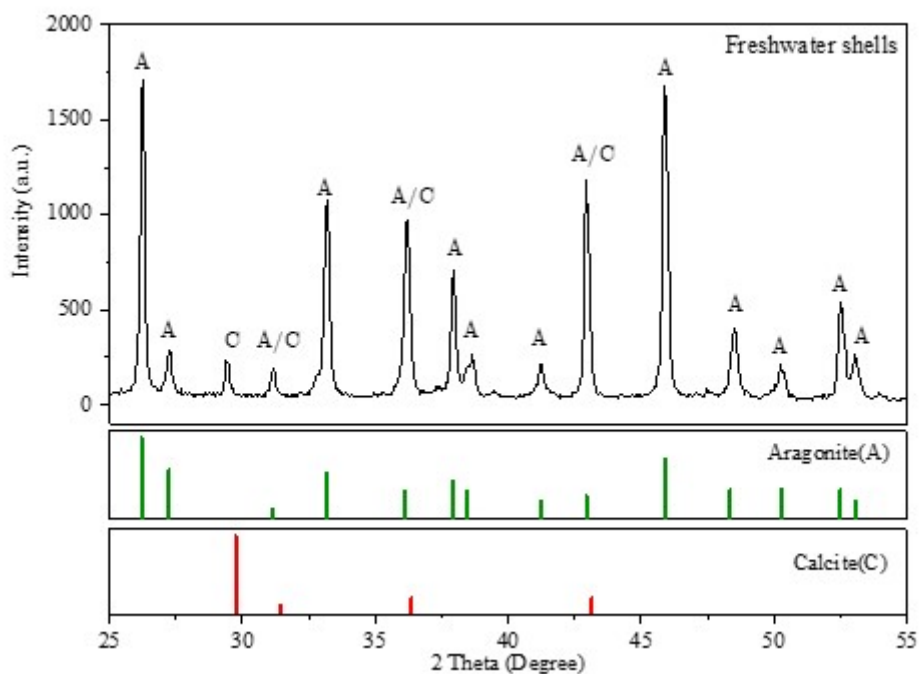
#### 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค XRD



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างผลึกในตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา (Quartz, Q; Illite, I)

จากภาพที่ 4.1 เป็นการศึกษาคูโครงสร้างผลึกของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวอย่างเป็นโครงสร้างผลึกควอตซ์ (Quartz) และโครงสร้างผลึกอิลไลต์ (Illite) โดยที่ทั้งสองโครงสร้างเป็นโครงสร้างที่สำคัญของแร่ดินเหนียว จึงทำให้สรุปได้ว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่นำมาวิจัยถูกสร้างขึ้นจากดินเหนียว ผลลัพธ์ที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Biljana *et al.* (2011) ที่ทำการตรวจสอบโครงสร้างของเครื่องปั้นดินเผา เช่นเดียวกัน พบตำแหน่งของสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกควอตซ์ และอิลไลต์ ซึ่งเป็นส่วนประกอบของแร่ดินเหนียว

#### 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค XRD

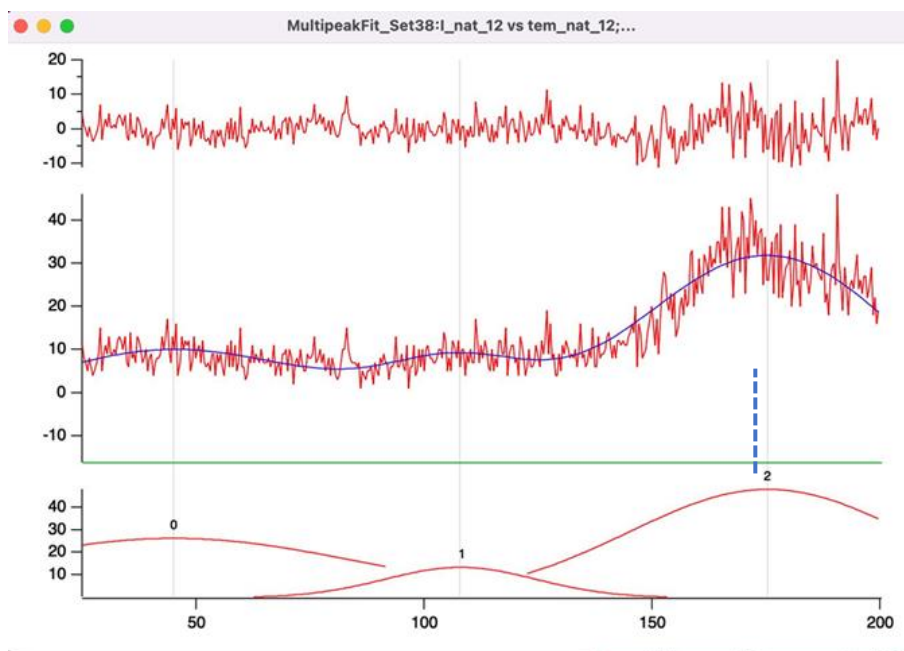


ภาพที่ 4.2 โครงสร้างผลึกของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด (Aragonite, A; Calcite, C)

จากภาพที่ 4.2 พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดเป็นทั้งผลึกอราโกไนต์และแคลไซต์ โดยที่โครงสร้างผลึกของอราโกไนต์เป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และโครงสร้างผลึกของแคลไซต์เป็นแบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) สัดส่วนของอราโกไนต์และแคลไซต์ในโครงสร้างอาจแตกต่างกันไปในเปลือกเดียวกันจะขึ้นอยู่กับตัวของหอย และถิ่นที่อยู่อาศัย (Cano *et al.*, 2013)

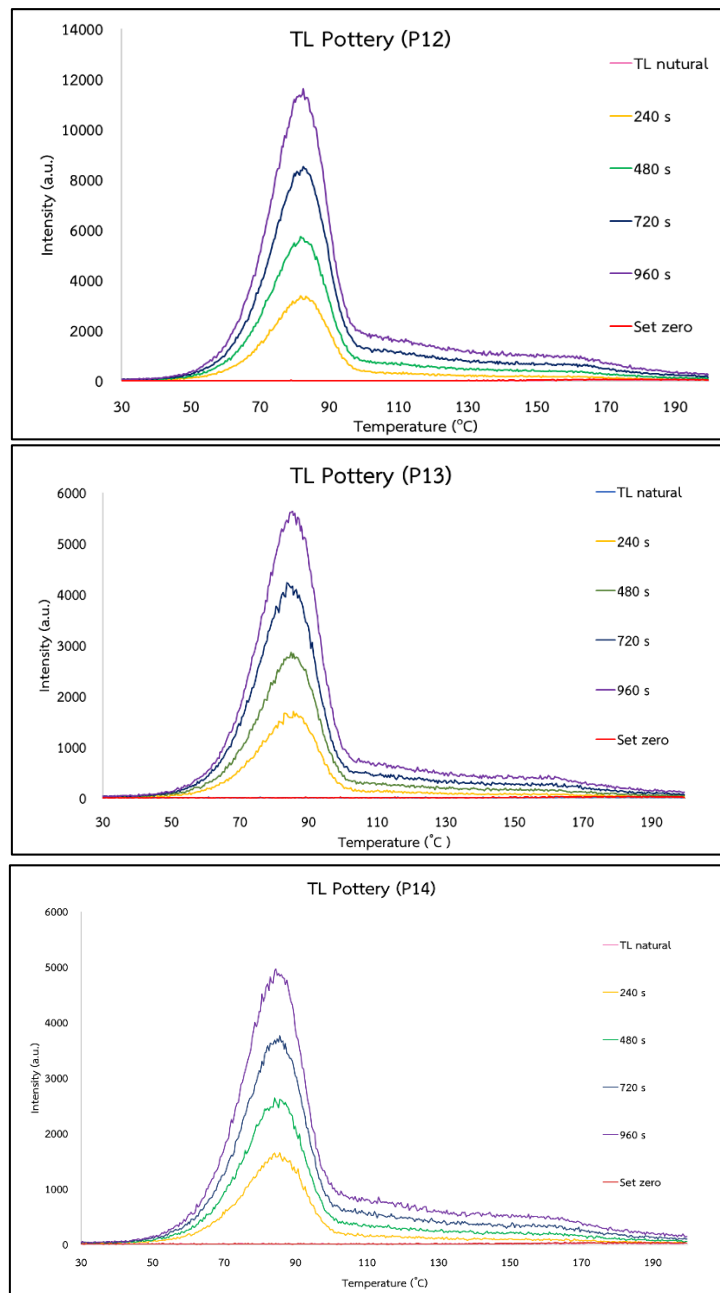


#### 4.3 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ TL ของเครื่องปั้นดินเผาเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม



ภาพที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ TL กับ อุณหภูมิ

จากภาพที่ 4.3 เป็นการวิเคราะห์สัญญาณ TL เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยวิธี Regenerative dose โดยการนำสัญญาณ TL ที่ยังไม่ผ่านการโดสรังสีมาขยายสัญญาณเพื่อดูพีคของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการนำไปวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ซึ่งงานวิจัยนี้มีการตอบสนองของสัญญาณ TL ที่เหมาะสม 3 พีคด้วยกัน และพีคที่เหมาะสมในการนำมาวิเคราะห์ค่าอายุในครั้งนี้คือ พีคที่ 2 ที่อุณหภูมิ  $180^{\circ}\text{C}$  ซึ่งตรงกับงานวิจัยของ Olivera *et al.* (2020) รายงานว่าโครงสร้างผลึกที่เป็นแบบควอตซ์มีการตอบสนองของสัญญาณ TL ที่อุณหภูมิ  $110 - 375^{\circ}\text{C}$  เมื่อได้ตำแหน่งอุณหภูมิที่เหมาะสมแล้ว จึงทำการอ่านค่าสัญญาณ TL ของตัวอย่างที่โดสรังสีในระดับต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ  $180^{\circ}\text{C}$  ดังภาพที่ 4.4



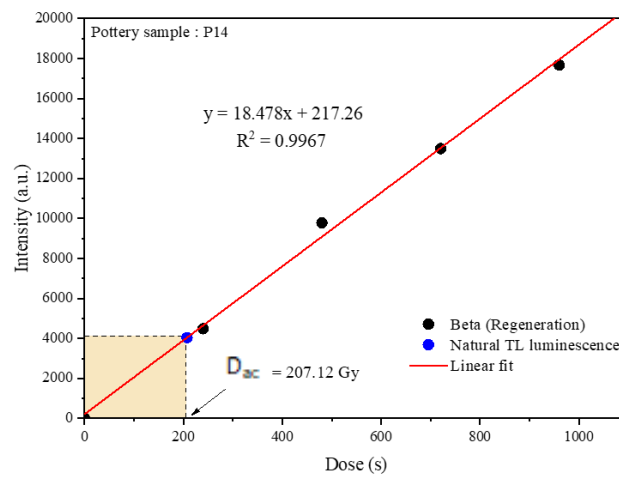
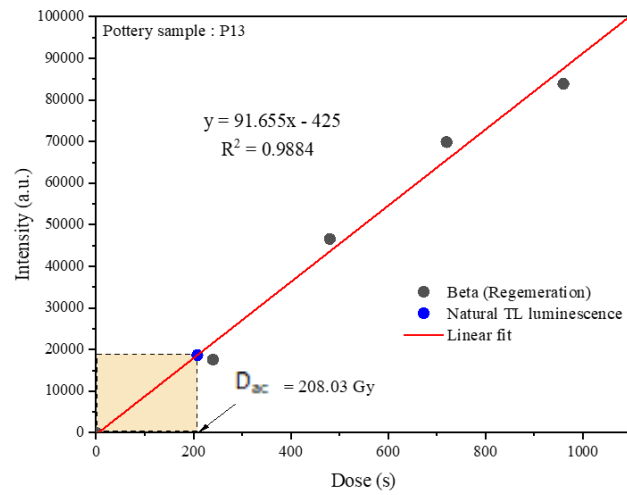
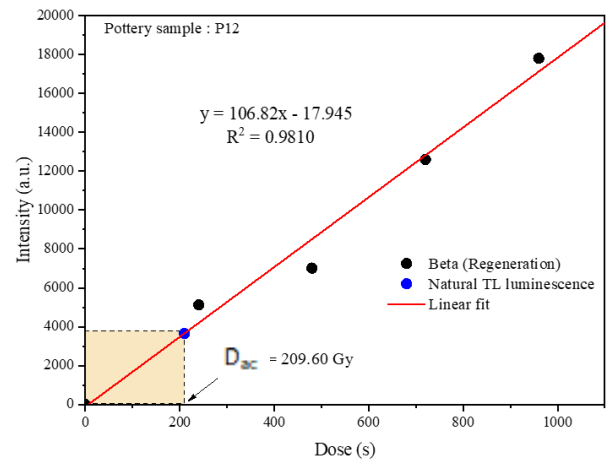
ภาพที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ TL กับ อุณหภูมิ

จากภาพที่ 4.4 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ TL และอุณหภูมิ เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสมโดยการอ่านค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Area peak) ของความเข้มของสัญญาณ TL ที่ตำแหน่งอุณหภูมิ 180°C โดยที่ค่าของพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้ แสดงดังตารางที่ 4.1

**ตารางที่ 4.1** แสดงค่าการอ่านพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณ TL ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ

Dose (Gy)	Intensity (a.u.)		
	P12	P13	P14
TL natural	3654.10	18642.00	4044.40
240	5123.80	17587.00	4487.20
480	7014.30	46561.00	9783.90
720	12599.00	69840.00	13490.00
960	17796.00	83860.00	17672.00
Set zero	0.00	0.00	0.00

จากตารางที่ 4.1 นำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่อ่านได้ เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ TL ที่อ่านค่าพื้นที่ใต้กราฟแล้ว กับปริมาณรังสีที่ระดับต่าง ๆ เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) ด้วยวิธี Regenerative dose แสดงดังภาพที่ 4.5



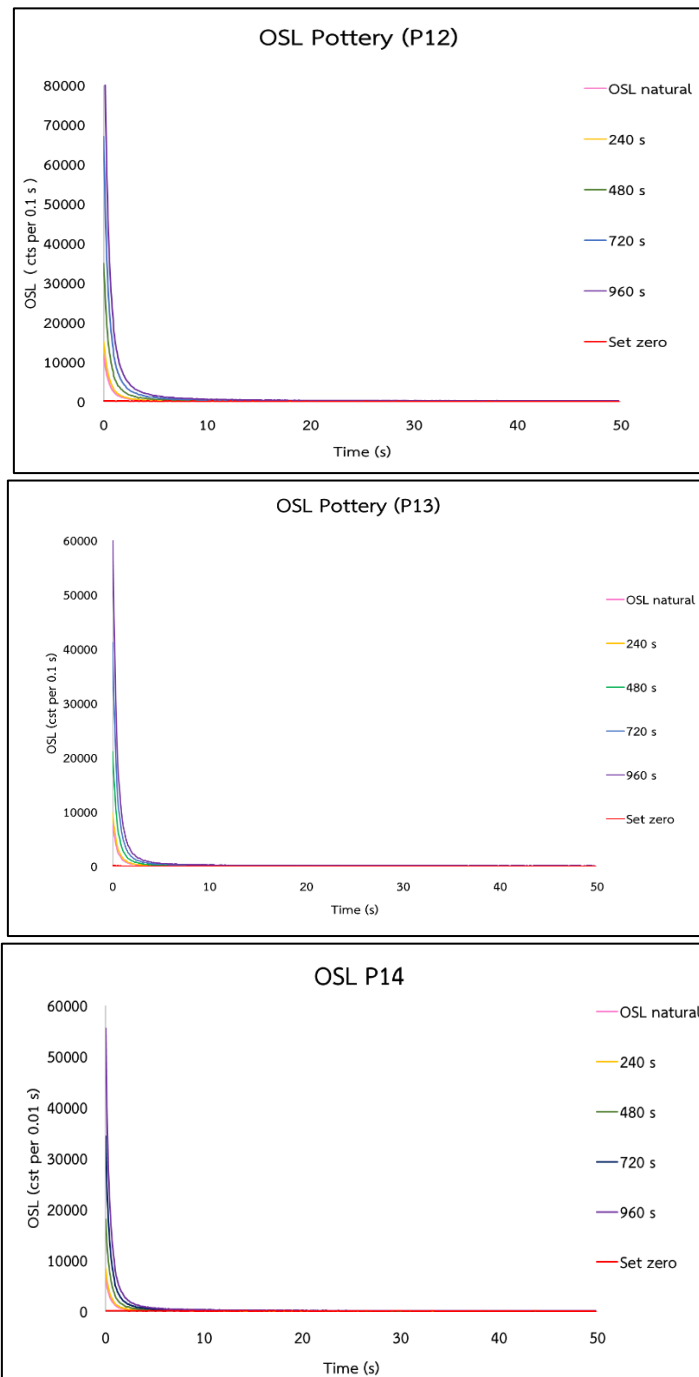
ภาพที่ 4.5 แสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา P12-P14

จากภาพที่ 4.5 ทำการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม โดยนำค่า TL natural แทนในสมการเส้นตรง  $Y = ax + b$  โดยที่ Y คือค่า TL natural และค่า x คือค่าปริมาณรังสีสะสม เพื่อให้ง่ายในการวิเคราะห์ค่าอายุ จึงทำการแปลงหน่วยของค่าปริมาณรังสีสะสมในหน่วย (s) แปลงเป็นหน่วย (Gy) โดยที่  $1 \text{ s} = 0.06 \text{ Gy}$  แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค TL

ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา	ปริมาณรังสีสะสม (mGy)
P12	$12.57 \pm 0.01$
P13	$12.48 \pm 0.21$
P14	$12.43 \pm 0.15$
Average	$12.49 \pm 0.12$

#### 4.4 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ OSL ของเครื่องปั้นดินเผาเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม



ภาพที่ 4.6 แสดงสัญญาณการตอบสนอง OSL decay curve

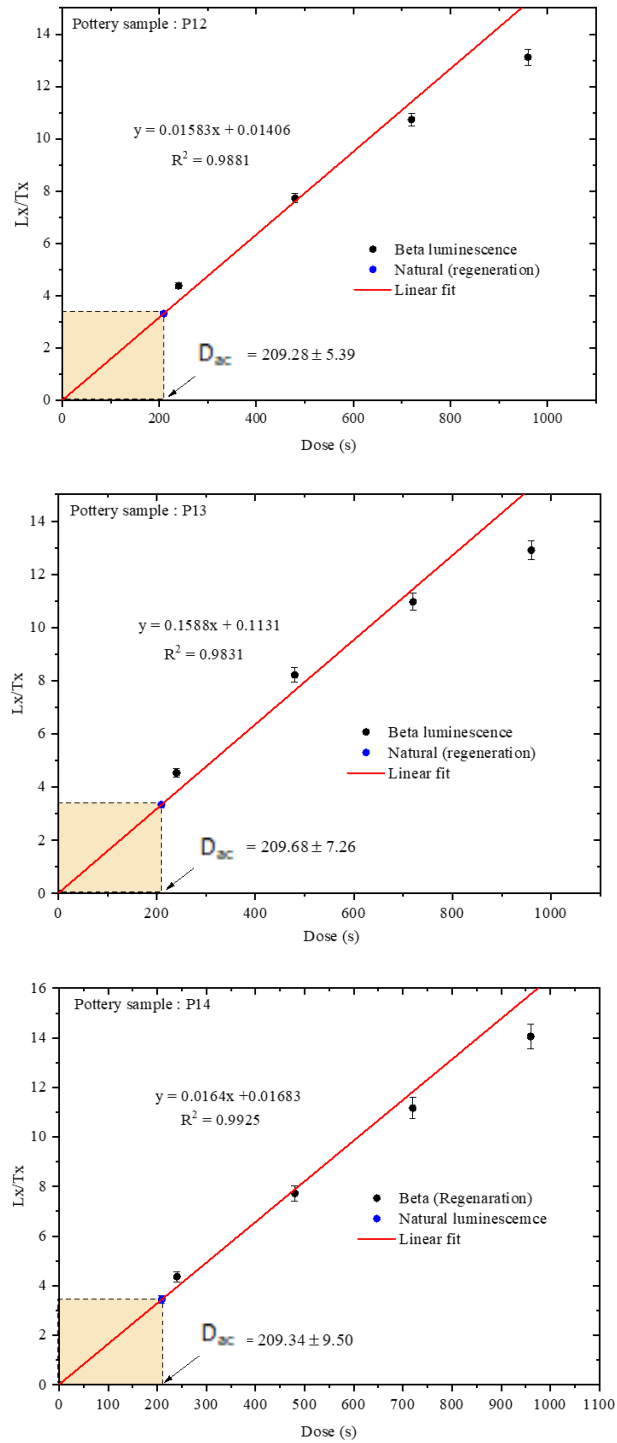
จากภาพที่ 4.6 เป็นการวิเคราะห์สัญญาณ OSL เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยวิธี Regenerative dose โดยที่จะนำกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงกับเวลาการเปล่งแสง ซึ่งเป็นกราฟที่ได้จากการตอบสนองของสัญญาณ OSL ของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเครื่อง TL/OSL reader เรียกกราฟความสัมพันธ์นี้ว่า OSL decay-curve ซึ่งความเข้มแสงที่วัดได้จะแปรผันตรงกับจำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในตัวอย่าง กล่าวคือ เมื่อตัวอย่างได้รับรังสีเป็นเวลานาน อิเล็กตรอนอิสระในตัวอย่างก็จะเพิ่มมากขึ้น ทำให้เวลาของการตอบสนองความเข้มของสัญญาณ OSL ที่วัดได้จะใช้เวลาในสลายเพิ่มมากขึ้นตามจำนวนอิเล็กตรอน

เนื่องจากกราฟ OSL decay-curve มีจุดซ้อนทับกันของเวลาในการตอบสนองของความเข้มแสง จึงนำข้อมูลที่ได้จากกราฟมาวิเคราะห์การซ้อนทับกันของสัญญาณในอัตราส่วน  $L_x/T_x$  โดยที่  $L_x$  คือ สัญญาณการฟื้นฟูใหม่ (Regenerative dose) หรือสัญญาณการตอบสนองความเข้มแสงของตัวอย่างในธรรมชาติ และ  $T_x$  คือ สัญญาณการตอบสนองความเข้มแสงของตัวอย่างที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ (Test dose) แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า  $L_x/T_x$  ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ

Dose (s)	$(L_x/T_x)$		
	P12	P13	P14
TL natural	3.327 ± 0.08	3.341 ± 0.11	3.450 ± 0.15
240	4.388 ± 0.11	4.536 ± 0.16	4.367 ± 0.20
480	7.736 ± 0.18	8.216 ± 0.27	7.728 ± 0.31
720	10.738 ± 0.25	10.962 ± 0.32	11.168 ± 0.41
960	13.119 ± 0.30	12.906 ± 0.35	14.054 ± 0.48
Set zero	0.014 ± 0.01	0.011 ± 0.01	0.017 ± 0.00

จากตารางที่ 4.2 นำค่าที่ได้เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วน  $L_x/T_x$  กับ เวลาการเปล่งแสง เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) ด้วยวิธี Regenerative dose แสดงดังภาพที่ 4.7



ภาพที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน  $L_x/T_x$  กับ ปริมาณรังสีต่าง ๆ

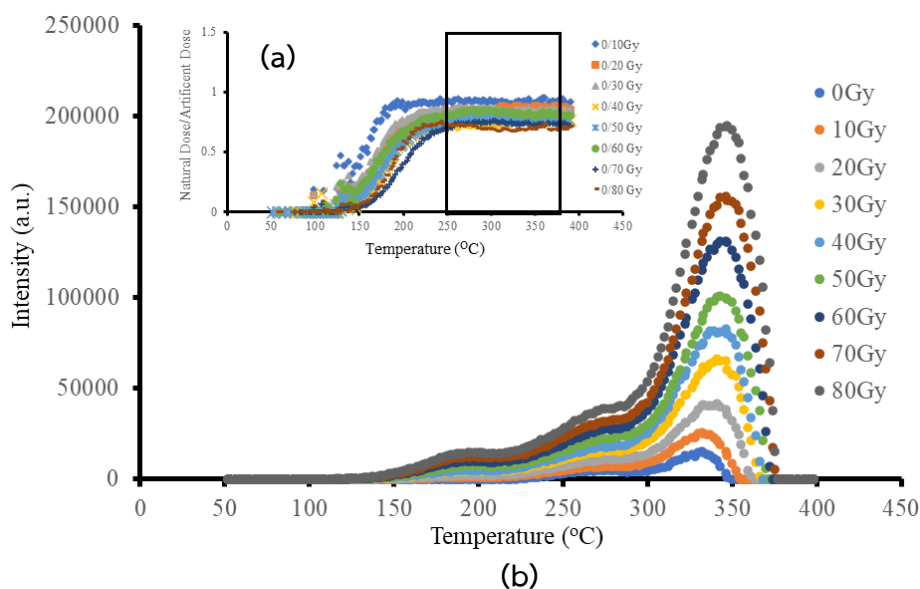


จากภาพที่ 4.7 การวิเคราะห์สัญญาณ OSL เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ด้วยวิธี Regenerative dose ทำการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม โดยนำค่า OSL natural แทนในสมการเส้นตรง  $Y = ax + b$  โดยที่ Y คือค่า OSL natural และค่า x คือค่าปริมาณรังสีสะสม เพื่อให้ง่ายในการวิเคราะห์ค่าอายุ จึงทำการแปลงหน่วยของค่าปริมาณรังสีสะสมในหน่วย (s) แปลงเป็นหน่วย (Gy) โดยที่  $1 \text{ s} = 0.06 \text{ Gy}$  แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค OSL

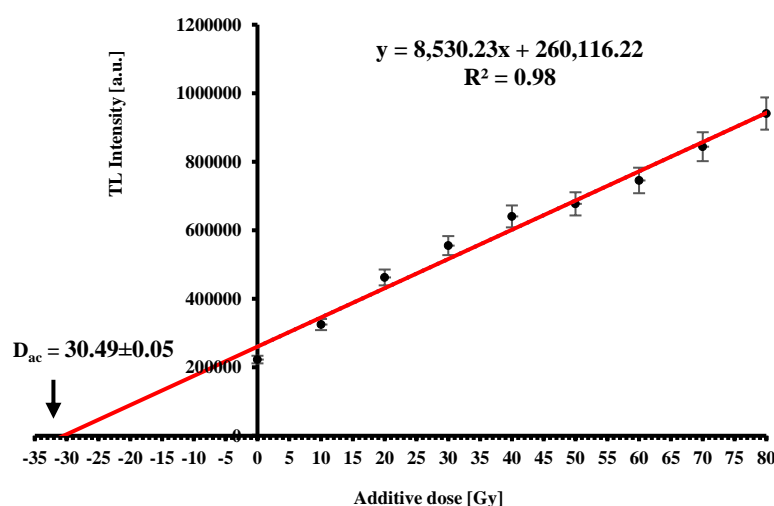
ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา	ปริมาณรังสีสะสม (mGy)
P12	$12.55 \pm 0.32$
P13	$12.57 \pm 0.44$
P14	$12.56 \pm 0.57$
Average	$12.56 \pm 0.10$

#### 4.5 ผลการวิเคราะห์สัญญาณ TL ของเปลือกหอยน้ำจืดเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม



ภาพที่ 4.8 (a) แสดงการทดสอบพลาโต (Plateau) (b) แสดงการตอบสนองความเข้มของสัญญาณ TL ของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดกับปริมาณรังสีต่าง ๆ

จากภาพที่ 4.8 เป็นการวิเคราะห์สัญญาณ TL เพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยวิธี Additive dose โดยภาพที่ 4.8(a) แสดงกราฟการทดสอบพลาโต (Plateau) แสดงความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างอัตราส่วนของตัวอย่างที่ไม่ได้ฉายรังสีต่อตัวอย่างที่ได้รับการฉายรังสีปริมาณต่าง ๆ ผลการทดสอบพบว่าอุณหภูมิคงที่อยู่ระหว่าง  $250^{\circ}\text{C}$  ถึง  $375^{\circ}\text{C}$  จากงานวิจัยของ Tatum *et al.* (1993) รายงานว่าโครงสร้างผลึกออร์ธาโกไนต์-แคลไซต์ มีการตอบสนองของสัญญาณ TL ที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 160 และ  $350^{\circ}\text{C}$  ซึ่งงานวิจัยนี้เลือกการตอบสนองของสัญญาณ TL ที่เหมาะสมในการนำมากำหนดอายุที่อุณหภูมิ  $350^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น และจากภาพที่ 4.7(b) เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ TL และอุณหภูมิ เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสมโดยการอ่านค่าพื้นที่ใต้กราฟ (Area peak) ของความเข้มของสัญญาณ TL ที่ตำแหน่งอุณหภูมิที่  $350^{\circ}\text{C}$  จากนั้นนำไปเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง TL Intensity กับ ปริมาณรังสีที่ 10 ถึง 80 Gy เพื่อหาค่าจุดตัดแกน x นั่นคือค่าปริมาณรังสีสะสม แสดงดังภาพที่ 4.9

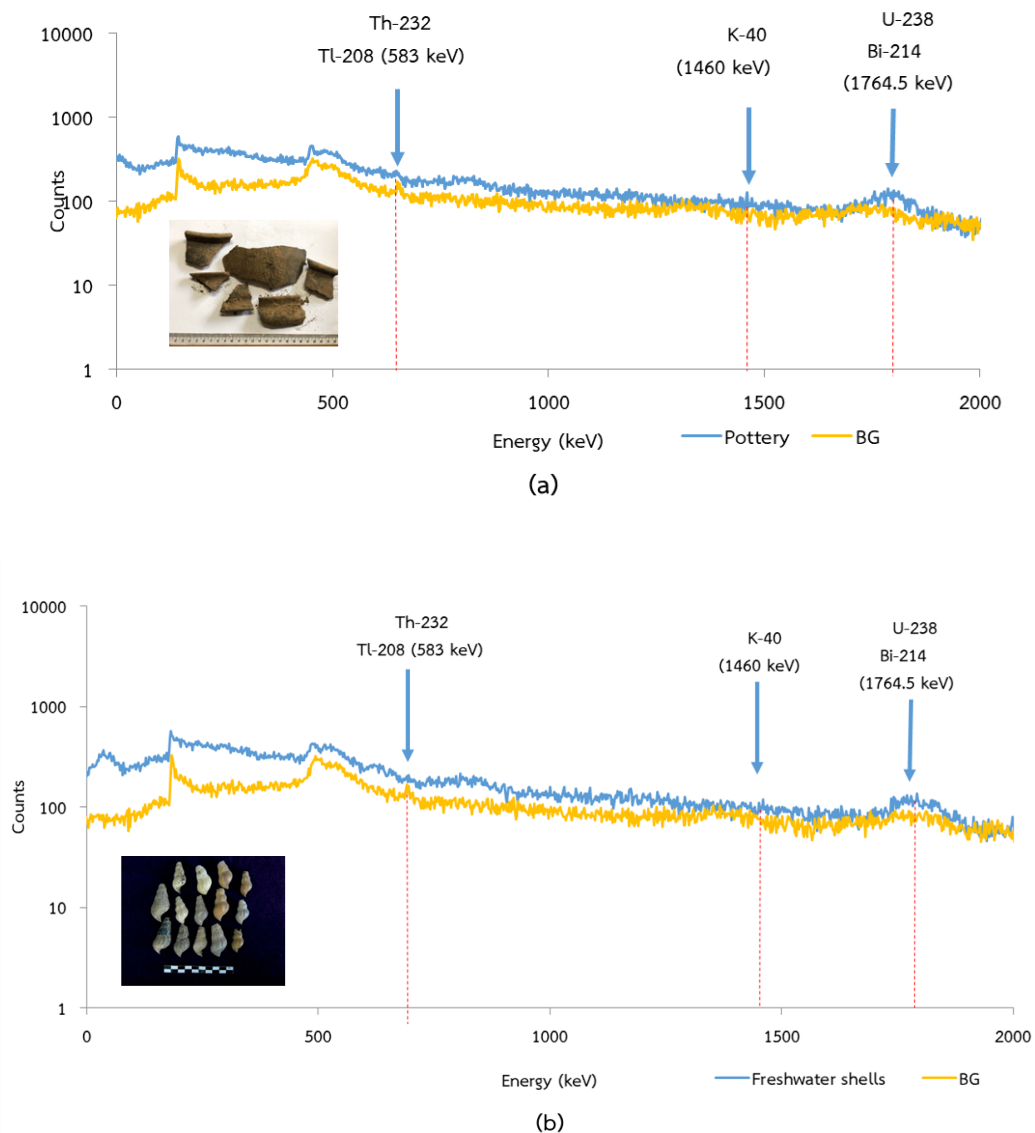


ภาพที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง TL Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด

จากภาพที่ 4.9 พบว่าเมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมือมีนัยจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม โดยที่ค่าปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $30.49 \pm 0.05$  Gy

#### 4.6 ผลการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสียูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด

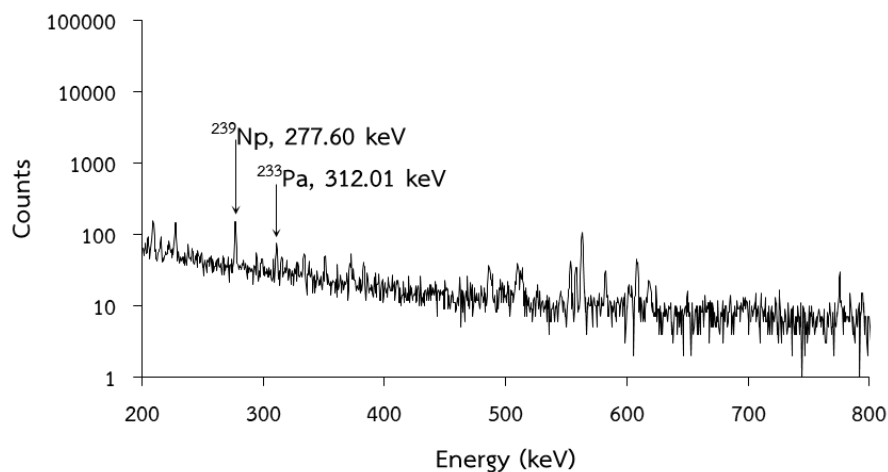
จากการนำตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดที่บดละเอียดขนาด 0-90  $\mu\text{m}$  ทำการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) หัววัด HPGe ผลการวัดรังสีแกมมาของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดแสดงดังภาพที่ 4.10



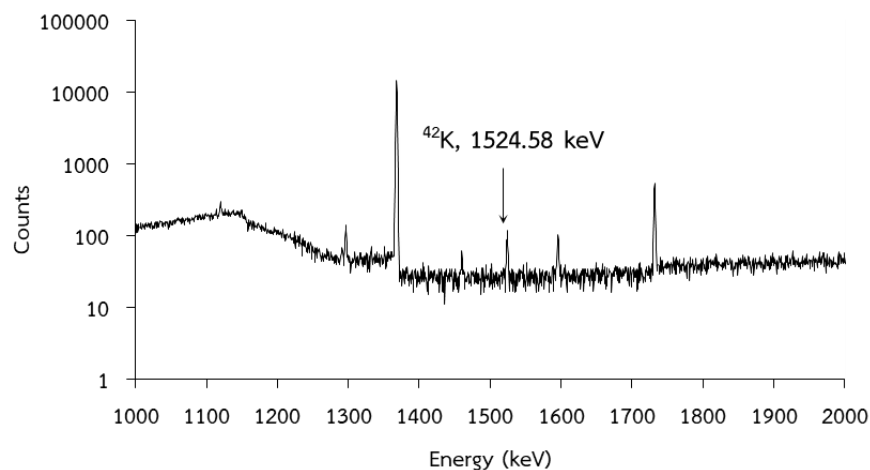
ภาพที่ 4.10 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) (a) สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา (b) สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืด

#### 4.7 ผลการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสียูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียมของตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง

จากการนำตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดที่บดละเอียดสม่ำเสมอขนาด 0-90  $\mu\text{m}$  ทำการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) โดยการอาบนิวตรอน และวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) ผลการวัดรังสีแกมมาแสดงดังภาพที่ 4.11



(a)



(b)

ภาพที่ 4.11 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างสิ่งแวดล้อมเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) (a) ยูเรเนียม และทอเรียม (b) โพแทสเซียม

จากภาพที่ 4.11 เป็นสเปกตรัมรังสีแกมมาที่วัดได้จากตัวอย่างดินรอบตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด ซึ่งตัวอย่างดังกล่าวได้ผ่านการอบนิวตรอนด้วยเทคนิค NAA ดังนั้นค่าความแรงของรังสีแกมมาที่วัดได้จากธาตุ U-238 Th-232 และ K-40 ตามลำดับ จะแสดงผลค่าความแรงของรังสีแกมมาในอนุกรมเดียวกันที่สลายตัวเป็นธาตุ Np-239, Pa-233 และ K-42 ตามลำดับ ที่พลังงาน 277.60, 312.01 และ 1524.58 keV ซึ่งผลการอ่านค่าความแรงของรังสีที่อ่านได้จะนำไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่างในลำดับต่อไป

#### 4.8 ผลการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง

จากการนำสเปกตรัมของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างมาวิเคราะห์ความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี โดยที่ตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดวิเคราะห์ความแรงของรังสีจากธาตุ U-238 Th-232 และ K-40 ตามลำดับ จะแสดงผลค่าความแรงของรังสีแกมมาในอนุกรมเดียวกันนั้นคือ Bi-214, Tl-208 และ K-40 ที่พลังงาน 1764.5, 510 และ 1460 keV ตามลำดับ และตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างวิเคราะห์ความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี Np-239, Pa-233 และ K-42 ที่พลังงาน 277.60, 312.01 และ 1524.58 keV ตามลำดับ เพื่อวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของยูเรเนียม U-238 ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) โดยใช้หลักการเปรียบเทียบรังสีแกมมาของตัวอย่างกับสารมาตรฐาน โดยนำค่า count per second ของยูเรเนียม U-238 ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ที่ได้จากการหาพื้นที่ใต้กราฟ (Peak area) และหารด้วยมวลของตัวอย่าง จากนั้นนำไปเทียบกับสารอ้างอิงมาตรฐานที่ทราบค่าความเข้มข้นแน่นอน ปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา เปลือกหอยน้ำจืด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 ในตัวอย่าง

ตัวอย่าง	ปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสี		
	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)
เครื่องปั้นดินเผา	$5.61 \pm 0.87$	$15.60 \pm 1.20$	-
เปลือกหอยน้ำจืด	$1.18 \pm 0.53$	$2.35 \pm 0.23$	$0.31 \pm 0.04$
สิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง	$1.70 \pm 0.66$	$3.27 \pm 0.46$	$0.22 \pm 0.01$

#### 4.9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี (Annual dose, $D_{an}$ )

เมื่อทราบค่าความเข้มข้นของยูเรเนียม U-238 ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) แล้วจากนั้นนำค่าที่ได้วิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) โดยที่ค่าความเข้มข้นของยูเรเนียม U-238 ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด คือ ค่าปริมาณรังสีภายใน ( $D_{in}$ ) และค่าความเข้มข้นของยูเรเนียม U-238 ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ของสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง คือค่าปริมาณรังสีภายนอก ( $D_{ex}$ ) แสดงดังตารางที่ 4.6 และค่ารังสีคอสมิก ( $D_{cos}$ ) มีค่าเท่ากับ  $0.177 \pm 0.009$  mGy/year

ตารางที่ 4.6 ปริมาณรังสีภายใน ( $D_{in}$ ) ปริมาณรังสีภายนอก ( $D_{ex}$ ) และปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ )

ตัวอย่าง	$D_{in}$ (mGy/year)	$D_{ex}$ (mGy/year)	$D_{an}$ (mGy/year)
เครื่องปั้นดินเผา	$0.180 \pm 0.03$	$0.959 \pm 0.11$	$1.139 \pm 0.11$
เปลือกหอยน้ำจืด	$2.401 \pm 0.09$	$0.959 \pm 0.11$	$3.360 \pm 0.20$

#### 4.10 ผลการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ (Luminescence dating)

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ และปริมาณรังสีต่อปีจากธาตุ U-238 Th-232 และ K-40 ของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาและเปลือกหอยน้ำจืด เมื่อทราบค่าทั้งสองแล้วแทนในสมการ (2.1) สามารถสรุปค่าอายุดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา

ตัวอย่าง	เทคนิค	$D_{ac}$ (Gy)	$D_{an}$ (mGy/a)	Ages (year)
เครื่องปั้นดินเผา	TL	$12.45 \pm 0.12$	$1.139 \pm 0.11$	$10930 \pm 1090$
	OSL	$12.56 \pm 1.10$	$1.139 \pm 0.11$	$11031 \pm 1165$
เปลือกหอยน้ำจืด	TL	$30.49 \pm 0.05$	$3.360 \pm 0.20$	$9067 \pm 531$

จากตารางที่ 4.7 ค่าอายุที่ได้ไม่ว่าจะเป็นตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา หรือเปลือกหอยน้ำจืดมีอายุที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นไปตามข้อสันนิษฐานที่ว่าตัวอย่างที่อยู่ในชั้นดินระดับเดียวกันควรมีอายุที่ใกล้เคียงกัน และค่าอายุที่ใกล้เคียงกันนี้ก็สามารถยืนยันอายุของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยายได้อีกว่าเป็นแหล่งโบราณคดีในยุคก่อนประวัติศาสตร์จริง

## บทที่ 5

### สรุปผลวิจัย และข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ทำการกำหนดอายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา โดยทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จากนั้นทำการศึกษาการกำหนดอายุของเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ตามลำดับ สามารถสรุปได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลวิจัย

เริ่มแรกแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยาย จังหวัดสงขลา ได้มีการขุดค้นโดยสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กระทรวงวัฒนธรรม เมื่อปี พ.ศ. 2553 จากข้อสันนิษฐานและทำการกำหนดอายุของนักโบราณคดีด้วยวิธีการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative dating) พบว่าแหล่งโบราณคดีแห่งนี้เป็นแหล่งโบราณคดีในยุคก่อนประวัติศาสตร์ งานวิจัยนี้ทำการกำหนดอายุด้วยเทคนิคลูมิเนสเซนซ์ ซึ่งเป็นวิธีการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์ (Absolute dating) ทราบค่าอายุที่แน่นอน แม่นยำ ตัวอย่างที่ใช้ คือเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด ซึ่งอยู่ในหลุมขุดค้นเดียวกัน นั่นคือหลุมขุดค้นที่ 1 ความลึก 50-60 cm จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของตัวอย่าง พบว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผามีโครงสร้างผลึกของตัวอย่างเป็นโครงสร้างผลึกควอตซ์ (Quartz) และโครงสร้างผลึกอิลไลต์ (Illite) โดยที่ทั้งสองโครงสร้างเป็นโครงสร้างที่สำคัญของแร่ดินเหนียว จึงทำให้สรุปได้ว่าตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่นำมาวิจัยถูกสร้างขึ้นจากดินเหนียว และตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีทั้งโครงสร้างผลึกออรโทโรไนต์ และแคลไซต์ โดยที่โครงสร้างผลึกของออรโทโรไนต์เป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และโครงสร้างผลึกของแคลไซต์เป็นแบบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) จากนั้นเข้าสู่กระบวนการกำหนดอายุโดยแบ่งเป็นสองส่วน ส่วนแรกคือปริมาณรังสีสะสม ผลการศึกษาตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค TL พบว่าอุณหภูมิที่  $180^{\circ}\text{C}$  เหมาะสมที่สุดในการกำหนดอายุ โดยค่าปริมาณรังสีสะสมเฉลี่ยของตัวอย่างมีค่าเท่ากับ  $12.49 \pm 0.12$  Gy และปริมาณรังสีสะสมเฉลี่ยของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาด้วยเทคนิค OSL มีค่าเท่ากับ  $12.56 \pm 0.10$  Gy ต่อมาทำการศึกษาปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค TL พบว่าอุณหภูมิที่  $350^{\circ}\text{C}$  เหมาะสมที่สุดในการกำหนดอายุ ค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีค่าเท่ากับ  $30.49 \pm 0.05$  Gy จากนั้นเมื่อทำการหาค่าปริมาณรังสีสะสมเรียบร้อยแล้ว ต่อไปจะเข้าสู่ส่วนที่สองนั่นคือ ปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา และเปลือกหอยน้ำจืด โดยทำการการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของธาตุยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ของตัวอย่างและสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่าง โดยการวัดปริมาณกัมมันตภาพรังสีด้วยวิธีการวัดรังสีแกมมา (Gamma Spectroscopy) หัววัด HPGe และการอาบนิวตรอน พบว่าปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผามีค่าเท่ากับ  $1.139 \pm 0.11$  mGy/year และปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเปลือกหอยน้ำจืดมีค่าเท่ากับ  $3.360 \pm 0.20$  mGy/year จากนั้นทำการกำหนดอายุโดยที่อายุของตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผาที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TL และ OSL มีค่าเท่ากับ  $10,930 \pm 1,090$  และ  $11,031 \pm 1,165$  year ตามลำดับ และค่าอายุของเปลือกหอยน้ำจืดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค TL มีค่า

เท่ากับ  $9,067 \pm 531$  year ค่าอายุที่ได้ไม่ว่าจะเป็นตัวอย่างเครื่องปั้นดินเผา หรือเปลือกหอยน้ำจืดมีอายุที่ใกล้เคียงกันมาก ซึ่งเป็นไปตามข้อสันนิษฐานที่ว่าตัวอย่างที่อยู่ในชั้นดินระดับเดียวกันควรมีอายุที่ใกล้เคียงกัน และค่าอายุที่ใกล้เคียงกันนี้ก็สามารถยืนยันอายุของแหล่งโบราณคดีเพิงผาทวดตา ทวดยายได้อีกว่าเป็นแหล่งโบราณคดีในยุคก่อนประวัติศาสตร์จริง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สำหรับการเตรียมตัวอย่างไม่ควรให้ตัวอย่างโดนแสงแดด ควรเตรียมภายใต้แสงสีแดง เพื่อให้ค่าที่แม่นยำ

5.2.2 ในการทดสอบตัวอย่างที่ผ่านการฉายรังสีควรทำการทดสอบจากมากไปน้อย และทำการทดสอบอย่างต่อเนื่อง

5.2.3 ควรใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการคำนวณอายุและค่าความคลาดเคลื่อน เพื่อความสะดวกและรวดเร็ว



## บรรณานุกรม

- ไชนับ ดอเลาะ. 2557. การหาอายุของซากหอยน้ำจืดและดินเผาไฟบริเวณแหล่งโบราณคดีถ้ำเขาพาน จังหวัดสตูลด้วยเทคนิคเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขา ฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขต ปัตตานี.
- นพวรรณ ศรีรัตนประสิทธิ์. 2542. การศึกษาการกระจายของธาตุองค์ประกอบในเส้นผม. สาขาวิชา วิทยาศาสตร์กายภาพ มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม
- นวลฉวี รุ่งธนเกียรติ. 2553. นิวเคลียร์เทคโนโลยี: พื้นฐานและการประยุกต์ใช้ด้านดินและพืช, พิมพ์ ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, หน้า 126.
- พวงทิพย์ แก้วทับทิม. 2545. การศึกษาอัตราการตกตะกอนของอ่าวปัตตานีโดยใช้ เทคนิคการวัด ซีซีเอ็ม-137. ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- สมาคมฟิสิกส์ไทย. 2562. การกำหนดอายุหลักฐานทางโบราณคดี. สืบค้นจาก (ออนไลน์) : <http://www.thaiphysoc.org/article/351/>. [20 มกราคม 2565].
- สว่าง เลิศฤทธิ์. 2547. มรดกจากอดีต, สำนักพิมพ์บูรพาสาส์น (1991), กรุงเทพมหานคร, หน้า 16-18.
- สุภกร บุญยืน มณฑา มาลัยทอง อภิสิตธิ์ โพธิ์แก้ว เบญญา เชิดหิรัญกร และ อิศรพงษ์ เชื้อสันเทียะ. 2558. การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2, 115-122.
- สุภกร บุญยืน พัชรพร เทียมปาน และ สมลักษณ์ เรื่องสุทธิณฤภาพ. 2556. การสังเคราะห์ตัวเร่งวิวิธพันธ์ จากเปลือกหอยเหลือทิ้งเพื่อใช้เตรียมไปโอติเซล. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 21, 526-532.
- สุชาติ อุปลัมภ์ มาลียา เครือตาชู เยาวลักษณ์ จิตรามวงศ์ และ ศิริวรรณ จันทเทมีย์. 2538. สังขวิทยา, โรงพิมพ์ศักดิ์โสภากการพิมพ์, กรุงเทพมหานคร.
- สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม. 2553. รายงานผลการดำเนินงานใน โครงการวิจัยการตั้งถิ่นฐานและการดำรงชีวิตของชุมชนสมัยก่อนประวัติศาสตร์และแรกเริ่ม ประวัติศาสตร์ใน เขตจังหวัดสงขลา และสตูล ระยะเวลาที่ 2. พิมพ์ครั้งที่ 1, สงขลา: จหท. ทรีโอ ครีเอชั่น. หน้า 22-24
- ศุภกิจ อรรถบุตร. 2549. การกำหนดอายุเคลือบฟันของสัตว์และเปลือกหอยโบราณบางชนิดโดยวิธี อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขานิวเคลียร์ เทคโนโลยี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

- อุษณี เกิดพินธ์. 2535. การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่าง ๆ ในดินชุดทางดงและสันทรายโดย เทคนิค นิวตรอนแอคติเวชันและเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- Abdel-wahub, M.S., El-fiki, S.A., El-fiki, M.A., Gomaa, M. Abdel-kariem, S. and El-faramawy, N. 1996. Annual dose measurements and TL-dating of Ancient Egyptian pottery. *Radiat. Phys. Chem.* 47(5), 697-700.
- Aitken, M.J., 1976. Thermoluminescence age evaluation and assessment of error limits: revised system. *Archaeometry.* 18 (2), 233–238.
- Aitken, M.J. 1985. *Thermoluminescence Dating.* Academic Press, New York.
- Aitken, M.J. 1985. *Thermoluminescence dating.* Academic Press, London, pp. 351
- Antoine, Z.J.C., George, S.J., Porto, E. and Thomas, H.N., 2012. Direct OSL dating of Iron Age pottery from South Africa e Preliminary dosimetry investigations. *Quaternary Geochronology.* 8, 1-9.
- Biljana, M., Ali, I., Aleksandra, R., Orhideja, G., Vinka, T., Merve, Y., Alpagut, K. and Philippe, C. 2011. Characterization of pottery from Republic of Macedonia. III. A study of comparative mineralogical detection efficiency using micro-Raman mapping and X-ray diffraction. *Raman spectroscopy.* doi: 10.1002/jrs.3077
- Cano, N.F., Arizacab, E.C., Yaurib, J.M., Arenasb, J.S.A. and Watanabea, S. 2009. Dating archeological ceramics from the Valley of Vitor, Arequipa by the TL method. *Radiation Effects & Defects in Solids.* 164(9), 572–577.
- Cano, N. F., Turbiani-Filho, T. I., Gennari, F. R., Munita, S. C., and Souza, C. M. 2013 TL dating of sediments from ilha do mel, brazil. *Quaternary International.* 306, 137-145.
- Cano, N.F., Ayala-Arenas, J.S., Javier-callata, H.S. and Watanabe, S. 2019. OSL and EPR dating of shells and sediments from Congonhas II sambaqui, Santa Catarina, Brazil. *Radiation Physics and Chemistry.* doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.044.
- Colman, S.M., Pierce, K.L. and Birkeland, P.W. 1987. Suggested terminology for quaternary dating methods. *Quaternary Research.* 28, 314-319.
- Cosma, C., Benea, V., Timar, A., Barbos, D. and Paunoiu, C. (2006). Preliminary dating results for ancient ceramics from Romania by means of thermoluminescence. *Radiation Measurements.* 41, 7-8.
- Creagh, D.C. and Bradley, D.A. 2000. *Radiation in Art and Archaeometry.* 117-263.
- Daniels, F., Boyd, A. and Saunders, F. 1953. Thermoluminescence as a Research Tool. *Science.* 117, 343-349.

- Durcan, J.A., King, G.E., Duller, G.A.T. 2015. DRAC: dose rate and age calculator for trapped charge dating. *Quaternary Geochronology*. 28, 54-61.
- El-Ghawi, U.M., Bejey, M.M., Al-Fakhri, S.M., Al-Sadeq, A.A. and Doubali, K.K. 2005. Analysis of libyan arable soils by means of thermal and epithermal NAA. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 30, 147-153.
- Gaur, R. 2020. Unit-4 Dating Methods. Indira Gandhi National Open University, New Delhi.
- Girscom, D.L. and Beltran-Lopez, V. 2002. ESR Spectra Limestones Cretaceous-Tertiary Bond. Traces of a Catastrophe. *Adv. ESR Appl.* 18, 57-64.
- Glascok, M.D. 2014. Overview of Neutron Activation Analysis. Available online: [http://arhaeometry.missouri.edu/naa\\_overview.html](http://arhaeometry.missouri.edu/naa_overview.html). [September 23, 2022]
- Goffer, Z. 2007. *Archaeological Chemistry (Second Edition)*. Wiley-Interscience. New Jersey.
- Hagihara, N., Miono, S., Chengzhi, Z., Nakayama, Y., Hanamoto, K. and Manabe, S. 1999. The combined application of PIXE analysis and thermoluminescence (TL) dating for elucidating the origin of iron manufacturing in Japan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 150, 635-639.
- Hassaina, S M., De Cortea, F., Vandenberghea., Van den hauteb, P. 2002. A comparison of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of loess sediment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*. 490, 598-613.
- Helmuth, S. 1998. *Introduction to Radiation Detectors and Electronics*. Physics Division Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley.
- Hubert, L. O. 2001. Calibration standard for use in gamma spectrometry and luminescence dating. *Methods and Applications of Absolute Chronology* 20: 31-38.
- Ikeya, M. 1993. *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore: World Scientific.
- Joseff, R Mejia-Bernal., Jorge, S Ayala-Arenas., Nilo, S Cano., Javier, F Rios-Olihuela. 2020. Dating and determination of firing temperature of ancient potteries from Yumina archaeological site, Arequipa, Peru. *Applied Radiation and Isotopes*. 155.
- James, A Fraser., David, M Price. (2013). A thermoluminescence (TL) analysis of ceramics from cairns in Jordan: Using TL to integrate off-site features into regional chronologies. *Applied Clay Science* 82.

- Marwick, B., Van Vlack, H. G., Conrad, C., Shoocongdej, R., Thongcharoenchaikit, C., and Kwak, S. (2017). Adaptations to sea level change and transitions to agriculture at Khao Toh Chong rockshelter, Peninsular Thailand. *Journal of Archaeological Science*, 77, 94–108. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.010>
- Nilo, F., Casimiro, S., Shigueo, W., Renata, F., Jose F.D. and Sonia, H. 2013. OSL and EPR dating of pottery from the archaeological sites in Amazon Valley, Brazil. *Quaternary International*. 1-5.
- Nilo, F., Rogério, B, Casimiro, S, Shigueo, W., Eduardo, G. and Eduardo, K. 2014. Dating and determination of firing temperature of ancient potteries from Sao Paulo II archeological site, Brazil by TL and EPR techniques. *Cultural Heritage*. 16(3).
- Oliveira, L.M., Gomes, M.B., Cortez. B., D'Oca, M.C., Tranchina, L., Tomarchio, E., Parlato, A., Chubaci, J.F.D., Gennari, R., Rocca, R.R., d'Errico, F., Sousa, S., Watanabe, S. and Marrale, M. 2020. Electron Spin Resonance and Thermoluminescence Dating of Shells and Sediments from Sambaqui Santa Marta II, Brazil. *Annals of Marine Science*. 4(1), 001-007.
- Pradler, J., Singh, B. and Yavin, I. 2013. On an unverified nuclear decay and its role in the DAMA experiment. *Physics Letters B*. 720, 399-404.
- Preusser, F., Makaiko, L.C., Götte, T., Martini, M., Ramseyer, K., Emmanuel, J.S., George, J.S. and Ann G.W. 2009. Quartz as a natural luminescence dosimeter. *EarthScience Reviews*. 97, 184–214.
- Seletchi, E.D. and Dului, O.G. 2007. Comparative Study of ESR Spectra of Carbonates. *Romanian Journal of Physics*. 52 (5-7), 657-666.
- Solheim G. W. 1970. Northern Thailand, Southeast Asia and World Prehistory. *Asian Perspectives*. 13.
- Shimada, A., S. Toyoda, H. Takagi, and K. Arita. 2002. ESR dating of pseudotachylite. American Geophysical Union, Fall Meeting.
- Takashima, I. and Honda, S. 1989. Comparison between K-Ar and TL dating results of pyroclastic flow deposits in the Aizutajima area, Northeast Japan. *Journal of the Geological Society of Japan*. 95(11), 807-816.
- Tatumi, S. H., Nagatomo, T., Matsuoka, M., and Watannabe, S. 1993. Thermoluminescence and ESR in an Aragonite Speleothem. *Journal of Applied Physics*, 26, 1482-1486.
- Thomsen, K. J. 2004. Optically stimulated luminescence techniques in retrospective dosimetry using single grains of quartz extracted from unheated materials. Risø National Laboratory. Risø-PhD No. 1.

- Udomkan, N., Limsuwan, P. and Chaimanee, Y. 2006. Aragonite to Calcite Transformation Study by XRD AND ESR Studied of Mn<sup>2+</sup> in Freshwater Snail Shells: *P. Canaliculata* Lamarck. *International Journal of Modern Physics*. 20 (9), 1097–1106.
- Vichaidid, T., Soodprasert, T., Sastri, N. 2008. Determination of U, Th and K in Sediments and Fossil Collected from Mae Moh Mine Using Gamma-Ray Spectrometry and Neutron Activation Analysis (NAA). *Kasetsart J.* 42, 333-339.
- Vichaidid, T. and Danworaphong, S. 2021. Dating the historical old city walls of Songkhla Thailand using thermoluminescence technique. *Heliyon*. 7.
- Wintle, A.G. and Murray, A.S. 1997. The relationship between quartz thermoluminescence, photo-transferred thermoluminescence, and optically stimulated luminescence. *Radiation Measurements*. 27(4), 611-642

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึก

- ก.1 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกออร์โธโกไนต์-แคลไซต์
- ก.2 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกควอตซ์

## ก.1 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกออร์โธโรไนต์-แคลไซต์

### ก.1.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึกออร์โธโรไนต์

Date: 25/6/2014 Time: 13:30:55

File: CO2

User:

#### Name and formula

Reference code: 00-041-1475  
 Mineral name: Aragonite  
 PDF index name: Calcium Carbonate  
 Empirical formula:  $\text{CCaO}_3$   
 Chemical formula:  $\text{CaCO}_3$

#### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic  
 Space group: Pmcn  
 Space group number: 62  
 a (?): 4.9623  
 b (?): 7.9680  
 c (?): 5.7439  
 Alpha (?): 90.0000  
 Beta (?): 90.0000  
 Gamma (?): 90.0000  
 Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.93  
 Measured density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.95  
 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 227.11  
 Z: 4.00  
 RIR: 1.00

#### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Cement and Hydration Product  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Pharmaceutical  
 Superconducting Material  
 Quality: Star (S)

#### Comments

Color: Colorless  
 General comments: Optical data on specimen from Bilin, Bohemia, Czechoslovakia.  
 Sample source: Specimen from Sefrou, Morocco.  
 Analysis: Microprobe analyses (wt.%): major Ca, and trace Sr( $\ll 1$ ).  
 Optical data:  $A=1.5300$ ,  $B=1.6810$ ,  $Q=1.6854$ , Sign=-,  $2V=18(\text{calc.})$   
 Additional pattern: To replace 5-453 and validated by calculated pattern 24-25.  
 See ICSD 15194 (PDF 71-2392); ICSD 34308 (PDF 76-606).



Date: 25/6/2014 Time: 13:30:55

File: CO2

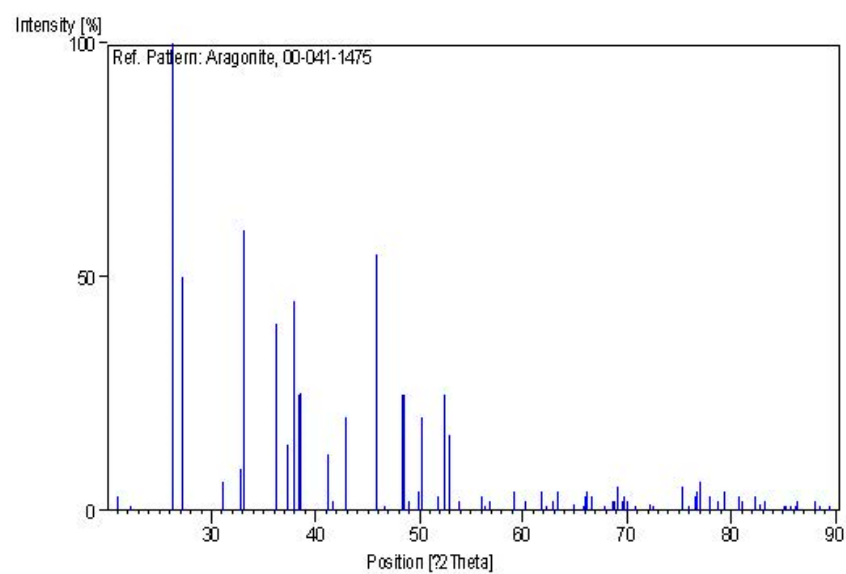
User

Structure: Jarosch, D., Heger, G., *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **35**, 127, (1986)Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, **II**, 182, (1951)**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	4.21200	21.075	3.0
2	0	2	0	3.98400	22.297	1.0
3	1	1	1	3.39700	26.213	100.0
4	0	2	1	3.27400	27.216	50.0
5	0	0	2	2.87200	31.116	6.0
6	1	2	1	2.73300	32.741	9.0
7	0	1	2	2.70200	33.128	60.0
8	2	0	0	2.48100	36.176	40.0
9	0	3	1	2.41100	37.265	14.0
10	1	1	2	2.37300	37.884	45.0
11	1	3	0	2.34200	38.405	25.0
12	0	2	2	2.33000	38.610	25.0
13	2	1	1	2.19000	41.187	12.0
14	1	3	1	2.16800	41.624	2.0
15	1	2	2	2.10800	42.867	20.0
16	2	2	1	1.97740	45.853	55.0
17	0	3	2	1.95000	46.535	1.0
18	0	4	1	1.88210	48.319	25.0
19	2	0	2	1.87750	48.445	25.0
20	0	1	3	1.86160	48.886	2.0
21	2	1	2	1.82750	49.859	4.0
22	1	3	2	1.81490	50.229	20.0
23	1	4	1	1.75980	51.917	3.0
24	1	1	3	1.74300	52.455	25.0
25	2	3	1	1.72900	52.913	12.0
26	0	2	3	1.72570	53.022	16.0
27	2	2	2	1.69840	53.943	2.0
28	0	4	2	1.63690	56.145	3.0
29	1	2	3	1.63000	56.403	1.0
30	3	1	0	1.61980	56.791	2.0
31	3	1	1	1.55880	59.229	4.0
32	0	5	1	1.53570	60.211	2.0
33	2	4	1	1.49930	61.831	4.0
34	2	1	3	1.48910	62.302	1.0
35	3	2	1	1.47640	62.898	2.0
36	1	5	1	1.46720	63.338	4.0
37	0	0	4	1.43600	64.881	1.0
38	2	2	3	1.41670	65.876	1.0
39	0	1	4	1.41320	66.060	3.0
40	3	1	2	1.41070	66.192	4.0
41	3	3	0	1.40400	66.548	3.0
42	0	4	3	1.38040	67.839	1.0
43	2	4	2	1.36630	68.636	2.0
44	3	3	1	1.36390	68.774	2.0
45	1	1	4	1.35920	69.045	5.0
46	0	2	4	1.35070	69.542	2.0
47	3	2	2	1.34870	69.660	3.0
48	1	5	2	1.34160	70.082	2.0
49	1	4	3	1.32900	70.846	1.0

Date: 25/6/2014	Time: 13:30:55	File: CO2	User			
54	2	0	4	1.24270	76.612	3.0
55	4	0	0	1.24060	76.765	4.0
56	3	1	3	1.23650	77.066	6.0
57	0	5	3	1.22450	77.964	3.0
58	2	5	2	1.21490	78.698	2.0
59	2	4	3	1.20590	79.401	4.0
60	1	5	3	1.18900	80.760	3.0
61	2	2	4	1.18640	80.974	2.0
62	1	6	2	1.17110	82.258	3.0
63	0	4	4	1.16420	82.853	1.0
64	4	2	1	1.16000	83.219	2.0
65	4	0	2	1.13890	85.119	1.0
66	0	1	5	1.13700	85.295	1.0
67	3	3	3	1.13230	85.734	1.0
68	4	1	2	1.12740	86.197	1.0
69	2	3	4	1.12560	86.368	2.0
70	1	7	0	1.10890	87.999	2.0
71	0	2	5	1.10350	88.542	1.0
72	4	2	2	1.09500	89.412	1.0

### Stick Pattern



Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User

**Name and formula**

Reference code: 00-005-0586

Mineral name: Calcite, syn  
 PDF index name: Calcium Carbonate

Empirical formula:  $\text{CCaO}_3$   
 Chemical formula:  $\text{CaCO}_3$

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R-3c  
 Space group number: 167

a (?): 4.9890  
 b (?): 4.9890  
 c (?): 17.0620  
 Alpha (?): 90.0000  
 Beta (?): 90.0000  
 Gamma (?): 120.0000

Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.71  
 Measured density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.71  
 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 367.78  
 Z: 6.00

RIR: 2.00

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Cement and Hydration Product  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Pharmaceutical  
 Superconducting Material

Quality: Ster (S)

**Comments**

Color: Colorless

General comments: Other form: aragonite.  
 Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid*(1992).  
 Agrees well with experimental and calculated patterns.  
 Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.

Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User:

ICSD 73446 (PDF 81-2027); ICSD 79673 (PDF 83-577); ICSD 79674 (PDF 83-578).  
 Temperature: Pattern taken at 26 C.

### References

Primary reference: Swanson, Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 II*, 51, (1953)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II*, 142

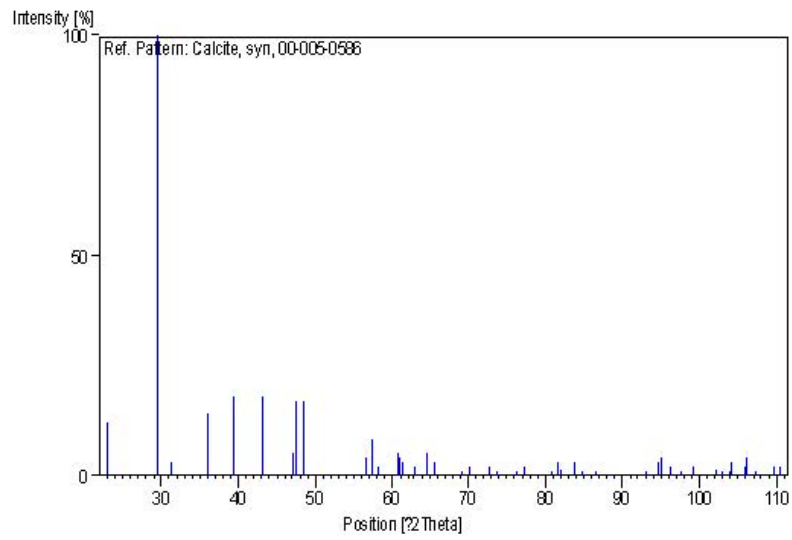
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.86000	23.022	12.0
2	1	0	4	3.03500	29.406	100.0
3	0	0	6	2.84500	31.418	3.0
4	1	1	0	2.49500	35.966	14.0
5	1	1	3	2.28500	39.402	18.0
6	2	0	2	2.09500	43.146	18.0
7	0	2	4	1.92700	47.124	5.0
8	0	1	8	1.91300	47.490	17.0
9	1	1	6	1.87500	48.514	17.0
10	2	1	1	1.62600	56.555	4.0
11	1	2	2	1.60400	57.402	8.0
12	1	0	10	1.58700	58.075	2.0
13	2	1	4	1.52500	60.678	5.0
14	2	0	8	1.51800	60.987	4.0
15	1	1	9	1.51000	61.345	3.0
16	1	2	5	1.47300	63.060	2.0
17	3	0	0	1.44000	64.678	5.0
18	0	0	12	1.42200	65.599	3.0
19	2	1	7	1.35600	69.231	1.0
20	0	2	10	1.33900	70.238	2.0
21	1	2	8	1.29700	72.870	2.0
22	3	0	6	1.28400	73.729	1.0
23	2	2	0	1.24700	76.300	1.0
24	1	1	12	1.23500	77.177	2.0
25	3	1	2	1.18690	80.933	1.0
26	2	1	10	1.17950	81.547	3.0
27	0	1	14	1.17280	82.113	1.0
28	1	3	4	1.15380	83.767	3.0
29	2	2	6	1.14250	84.788	1.0
30	1	2	11	1.12440	86.483	1.0
31	2	0	14	1.06130	93.072	1.0
32	4	0	4	1.04730	94.701	3.0
33	3	1	8	1.04470	95.011	4.0
34	1	0	16	1.03520	96.165	2.0
35	2	1	13	1.02340	97.647	1.0
36	3	0	12	1.01180	99.161	2.0
37	3	2	1	0.98950	102.242	1.0
38	2	3	2	0.98460	102.952	1.0
39	1	3	10	0.97820	103.899	1.0
40	1	2	14	0.97670	104.124	3.0
41	3	2	4	0.96550	105.846	2.0
42	0	4	8	0.96360	106.145	4.0
43	0	2	16	0.95620	107.334	1.0
44	4	1	0	0.94290	109.561	2.0

Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User



## ก.1.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึกแคลไซต์

Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User

### Name and formula

Reference code: 00-005-0586  
 Mineral name: Calcite, syn  
 PDF index name: Calcium Carbonate  
 Empirical formula:  $\text{CCaO}_3$   
 Chemical formula:  $\text{CaCO}_3$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
 Space group: R-3c  
 Space group number: 167  
 a (?): 4.9890  
 b (?): 4.9890  
 c (?): 17.0620  
 Alpha (?): 90.0000  
 Beta (?): 90.0000  
 Gamma (?): 120.0000  
 Calculated density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.71  
 Measured density ( $\text{g/cm}^3$ ): 2.71  
 Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 367.78  
 Z: 6.00  
 RIR: 2.00

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Cement and Hydration Product  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Pharmaceutical  
 Superconducting Material  
 Quality: Ster (S)

### Comments

Color: Colorless  
 General comments: Other form: aragonite.  
 Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid*(1992).  
 Agrees well with experimental and calculated patterns.  
 Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.

Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User:

ICSD 73446 (PDF 81-2027); ICSD 79673 (PDF 83-577); ICSD 79674 (PDF 83-578).  
 Temperature: Pattern taken at 26 C.

### References

Primary reference: Swanson, Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539 II*, 51, (1953)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II*, 142

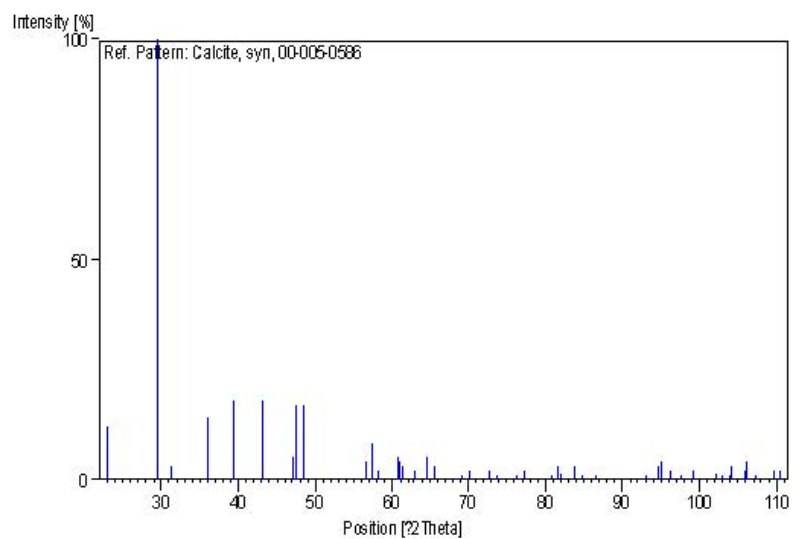
### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.86000	23.022	12.0
2	1	0	4	3.03500	29.406	100.0
3	0	0	6	2.84500	31.418	3.0
4	1	1	0	2.49500	35.966	14.0
5	1	1	3	2.28500	39.402	18.0
6	2	0	2	2.09500	43.146	18.0
7	0	2	4	1.92700	47.124	5.0
8	0	1	8	1.91300	47.490	17.0
9	1	1	6	1.87500	48.514	17.0
10	2	1	1	1.62600	56.555	4.0
11	1	2	2	1.60400	57.402	8.0
12	1	0	10	1.58700	58.075	2.0
13	2	1	4	1.52500	60.678	5.0
14	2	0	8	1.51800	60.987	4.0
15	1	1	9	1.51000	61.345	3.0
16	1	2	5	1.47300	63.060	2.0
17	3	0	0	1.44000	64.678	5.0
18	0	0	12	1.42200	65.599	3.0
19	2	1	7	1.35600	69.231	1.0
20	0	2	10	1.33900	70.238	2.0
21	1	2	8	1.29700	72.870	2.0
22	3	0	6	1.28400	73.729	1.0
23	2	2	0	1.24700	76.300	1.0
24	1	1	12	1.23500	77.177	2.0
25	3	1	2	1.18690	80.933	1.0
26	2	1	10	1.17950	81.547	3.0
27	0	1	14	1.17280	82.113	1.0
28	1	3	4	1.15380	83.767	3.0
29	2	2	6	1.14250	84.788	1.0
30	1	2	11	1.12440	86.483	1.0
31	2	0	14	1.06130	93.072	1.0
32	4	0	4	1.04730	94.701	3.0
33	3	1	8	1.04470	95.011	4.0
34	1	0	16	1.03520	96.165	2.0
35	2	1	13	1.02340	97.647	1.0
36	3	0	12	1.01180	99.161	2.0
37	3	2	1	0.98950	102.242	1.0
38	2	3	2	0.98460	102.952	1.0
39	1	3	10	0.97820	103.899	1.0
40	1	2	14	0.97670	104.124	3.0
41	3	2	4	0.96550	105.846	2.0
42	0	4	8	0.96360	106.145	4.0
43	0	2	16	0.95620	107.334	1.0
44	4	1	0	0.94290	109.561	2.0

Date: 25/6/2014 Time: 13:28:51

File: CO2

User





## ก.2 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกควอตซ์

*American Mineralogist, Volume 65, pages 920-930, 1980*

### Structure and elastic properties of quartz at pressure

LOUISE LEVIEN<sup>1</sup>, CHARLES T. PREWITT AND DONALD J. WEIDNER

*Department of Earth and Space Sciences  
State University of New York  
Stony Brook, New York 11794*

#### Abstract

Unit cells and crystal structures were determined on a single crystal of quartz at seven pressures from 1 atm to 61.4 kbar. Unit-cell parameters are  $a = 4.916(1)$  and  $c = 5.4054(4)$  Å at 1 atm, and  $a = 4.7022(3)$  and  $c = 5.2561(2)$  Å at 61.4 kbar. Structural changes observed over this pressure range include a decrease in the Si-O-Si angle from  $143.73(7)^\circ$  to  $134.2(1)^\circ$ , a decrease in the average Si-O bond distance from  $1.6092(7)$  to  $1.605(1)$  Å, and an increase in distortion of the silicate tetrahedron. Several O-O distances show very large changes (11%) that can be related to the unit-cell-edge compression. As pressure is increased, the geometry of the SiO<sub>2</sub> (quartz) structure approaches that of the low-pressure GeO<sub>2</sub> (quartz) structure.

The structural changes that take place with increased temperature are not the inverses of those that occur with increased pressure; changes in the Si-O-Si angle and the tetrahedral tilt angle control thermal expansion, whereas smaller changes in the Si-O-Si angle and tetrahedral distortion control isothermal compression.

By constraining the zero-pressure bulk modulus to be equal to that calculated from acoustic data [ $K_T = 0.371(2)$  Mbar], the pressure derivative of the bulk modulus at zero pressure [ $K_T' = 6.2(1)$ ] has been calculated by fitting the  $P$ - $V$  data to a Birch-Murnaghan equation of state. The anomalously low value of Poisson's ratio in quartz can be explained by the low ratio of the off-diagonal shear moduli to the pure-shear moduli. This small ratio reflects the easily expanding or contracting spirals of tetrahedra that behave like coiled springs.

#### Introduction

The literature on the crystal structure and compressibility of quartz leaves many questions about its changes with pressure. As high-pressure structural refinements have not been as precise as those performed under ambient conditions, these studies report large changes (e.g., the Si-O-Si interbond angle); however, subtle ones have not been previously resolvable. Recent experimental developments in our laboratory offer the potential of providing improved resolution in high-pressure structural data.

The crystal structure of quartz at room temperature and pressure has been refined many times (Young and Post, 1962; Smith and Alexander, 1963; Zachariasen and Plettinger, 1965; Le Page and Donnay, 1976; Jorgensen, 1978; d'Amour *et al.*, 1979),

with the Young and Post and the Smith and Alexander papers reporting the first quality refinements of positional parameters and thermal ellipsoids. Zachariasen and Plettinger improved upon these studies by applying a secondary-extinction correction to their refinement. The Le Page and Donnay refinement again improved the R value; however, no corrections for crystal X-ray absorption or extinction were made. Both Jorgensen and d'Amour *et al.* collected intensity data for room-pressure structural refinements with crystals already loaded in high-pressure cells; these refinements are of lower precision than the others.

Static-compressibility studies on quartz were first carried out by Adams and Williamson (1923) and Bridgman (1925; 1928), and then greatly improved by Bridgman (1948a,b; 1949) and others (McWhan, 1967; Vaidya *et al.*, 1973; Olinger and Halleck, 1976; Jorgensen, 1978; d'Amour *et al.*, 1979). McWhan measured the compression of quartz in a modified Bridgman-anvil apparatus with Guinier geometry

<sup>1</sup> Present address: Division of Geological and Planetary Sciences, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125.

X-ray cameras, using NaCl as both a pressure-transmitting medium and a calibration standard. The experiments were carried out to 150 kbar and no evidence of a phase transition was seen, despite the fact that the sample had been subjected to pressures higher than required to transform quartz to coesite and stishovite at high temperature. The Vaidya *et al.* compressibility data were collected in a piston-cylinder apparatus with indium, a low shear-strength metal, as the pressure-transmitting medium. Displacement of a piston was measured to determine the volume change; therefore, the data at low pressures, where voids are being closed, are not as accurate as the higher-pressure data. The Olinger and Halleck study was performed in a modified Bridgman-anvil apparatus, using a 4:1 methanol:ethanol mixture as the hydrostatic pressure-transmitting fluid. Jorgensen collected hydrostatic high-pressure neutron-diffraction data on a powdered sample, determining changes in both unit cell and crystal structure. The d'Amour *et al.* work, the only previous compressional study of quartz using single-crystal X-ray techniques, also gave unit-cell parameters and structural data.

#### Experimental techniques

A clear crystal of natural quartz was broken, and a platy fragment ( $70 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ) used for this study, with *c* approximately normal to the plane of the plate. Although precession and Weissenberg X-ray photographs showed the crystal to be of high quality, intensity data were collected on the crystal before it was loaded into the diamond cell. The refinement of these data were used both for comparison purposes and to check for Dauphiné twinning, which cannot be distinguished easily with film techniques because it is only recognizable as increased or decreased intensity of a certain class of reflections (Young and Post, 1962). We refined the structure both with the entire set of structure factors and with the structure factors not affected by Dauphiné twinning (*hhl* and *hk0*). Having found essentially identical refinements for these two sets of data, we decided not to make a correction for Dauphiné twinning of the sample. Room-pressure and 31-kbar data were collected with  $\text{AgK}\alpha$  radiation, which has two potential advantages over  $\text{MoK}\alpha$  radiation for diamond-cell work: its shorter wavelength makes more of the reciprocal lattice accessible, and its linear-absorption coefficients are smaller than those for  $\text{MoK}\alpha$ . However, the lower intensity of the incident  $\text{AgK}\alpha$  radiation and the poorer counting efficiency of

the scintillation detector more than offset the above advantages and make  $\text{AgK}\alpha$  less desirable. The refinement of the 31-kbar structure, collected with  $\text{AgK}\alpha$  radiation, resulted in *R* values three times those of the  $\text{MoK}\alpha$  data sets and has therefore been omitted from this report.

The quartz crystal was mounted in a Merrill-Bassett design single-crystal diamond-anvil cell (Merrill and Bassett, 1974). The diamonds (1/8 carat each) had 0.65 mm faces (culet), and the gasketing material [250  $\mu\text{m}$  thick Inconel X750 (spring)] had a 300  $\mu\text{m}$  hole. The crystal was attached to one diamond face with the alcohol-insoluble fraction of petroleum jelly, and a 4:1 methanol:ethanol mixture was used as the pressure-transmitting medium (Finger and King, 1978; Piermarini *et al.*, 1973). A small ruby crystal (10  $\mu\text{m}$ ; 0.5 wt.% Cr) (Piermarini *et al.*, 1975) in the cell was used for pressure calibration, which was performed both before and after X-ray data were collected. The pressure-calibration system, based on the shift of the fluorescence spectrum of ruby, is similar to that described by Barnett *et al.* (1973) but modified by King (1979). The diamond cell was then mounted on a specially designed goniometer head (Hazen and Finger, 1977; Finger and King, 1978), which was in turn mounted on a four-circle X-ray diffractometer. Both before and after intensity data were collected at each pressure, unit-cell parameters were determined, using King and Finger's (1979) method of avoiding systematic errors resulting from an uncentered crystal.

With the exception of the room-pressure determination, an entire sphere of integrated intensities in reciprocal space ( $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$ ) was collected with crystal-monochromatized  $\text{MoK}\alpha$  radiation; a hemisphere of intensities ( $2^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ) ( $\text{AgK}\alpha$ ) was collected on the crystal at room pressure. Intensities were measured using a quasi-constant-precision counting scheme with reflections less than  $2\sigma$ , considered unobserved;  $\sigma_r$ 's were calculated by adding to the constant-precision value an additional factor that reflects the fluctuation of the incident beam (Baldwin and Prewitt, in preparation). Structure factors were corrected for X-ray absorption of the diamond cell (Finger and King, 1978) and crystal X-ray absorption. Several reflections with exceptionally high or asymmetrical background counts were rejected from each of the high-pressure data sets because of overlap with diamond reflections. None of the reflections with  $2\theta$  values near or on the  $2\theta$  values of beryllium metal were collected. Symmetrically equivalent reflections were averaged, yielding between 198 and

Table 1. Intensity information for quartz at six pressures

	Total # data	# after av.*	# $>2\sigma_1$ **	wR	R	Ext. $\times 10^{-4}$ ***	$\delta^\dagger$
1 atm	663	210	194	0.019	0.016	0.11(1)	-16.37
20.7(5) <sup>††</sup> kbar	390	198	170	0.029	0.029	0.32(4)	-19.54
37.6(5) kbar	438	215	190	0.031	0.032	0.34(4)	-21.58
48.6(5) kbar	440	217	196	0.032	0.034	0.37(4)	-22.46
55.8(5) kbar	432	214	200	0.028	0.026	0.34(3)	-23.05
61.4(5) kbar	426	215	191	0.031	0.034	0.23(3)	-23.47

\*Number of data after symmetrically equivalent reflections were averaged.

\*\*Number of data accepted in the refinement. All were greater than  $2\sigma_1$ .

\*\*\*Refined secondary extinction parameters.

<sup>†</sup>The tetrahedral tilt parameter from Grimm and Dorner (1975).

<sup>††</sup>Parenthesized figures represent esd's of least units cited.

218 independent reflections at each pressure. Anisotropic refinements of the structure were executed using the least-squares program RFIN4 with a  $1/\sigma^2$  weighting scheme (Finger and Prince, 1975). In the high-pressure data sets, all observed reflections were accepted; two reflections were rejected from the room-pressure refinement. The final weighted R values range from 0.019 to 0.032 (Table 1). Observed and calculated structure factors are listed in Table 2<sup>2</sup>; positional parameters and temperature factors are reported in Table 3; interatomic distances and angles are given in Table 4; and unit-cell parameters are listed in Table 5.

#### Room-pressure structural study

The refined positional parameters, bond distances and angles of our room-pressure study (Tables 3 and 4) are in better agreement with the Zachariassen and Plettinger (1965) refinement than with the more recent refinement of Le Page and Donnay (1976). Le Page and Donnay suggest that the large discrepancy between their  $x$  and  $y$  oxygen parameters and those of Zachariassen and Plettinger may be due to the limited  $\sin\theta/\lambda$  range of the latter study. Data for our room-pressure refinement were collected to a maximum  $\sin\theta/\lambda$  of  $0.68\text{\AA}^{-1}$  and fall closer to the  $0.64\text{\AA}^{-1}$  Zachariassen and Plettinger value than to that of Le Page and Donnay ( $0.99\text{\AA}^{-1}$ ). Le Page and Donnay based their decision not to make a secondary extinction correction on a calculation derived from Zachariassen (1963). To determine the effect of extinction on a reflection, its transmission factor is re-

quired. Transmission factors are commonly determined during the crystal X-ray absorption correction, but no such correction was made by Le Page and Donnay because of the crystal's odd shape. Therefore, their calculation to determine the necessity of an extinction term must have been made assuming equal transmission factors for all reflections. This incorrect assumption may have biased their calculation, and therefore improperly suggested that no extinction term was necessary. In addition, this model tests only type I extinction, and Zachariassen (1967) showed that the quartz crystal he studied in 1965 suffers from type II extinction as well. The refinement of a secondary-extinction parameter for our data brought even the largest  $F_{obs}$  ( $10\bar{1}$ ) (which was rejected in the two prior studies) into excellent agreement with its  $F_{calc}$  (Tables 1 and 2), and decreased the R values of all six of our refinements at the 0.005 significance level (Hamilton, 1974). The temperature factors in our 1 atm refinement are larger than in the other 1 atm refinements or our high-pressure refinements (performed with  $\text{MoK}\alpha$  radiation and over a larger  $\sin\theta/\lambda$  range). The thermal ellipsoid for Si is nearly spherical, as shown by the approximately equal RMS amplitudes [0.085(1), 0.085(1), 0.095(1)] and the very large ( $\sim 105^\circ$ ) errors on the angles that describe the thermal ellipsoid's orientation relative to the crystallographic axes.

Grimm and Dorner (1975) suggest that the  $\alpha$ - $\beta$  transition in quartz can be described as a simultaneous tilting of the tetrahedra around the twofold axes perpendicular to  $c$ . They derive the following equation to quantify the tilt angle,  $\delta$ , in the quartz structure,

$$\tan \theta = \frac{2\sqrt{3}}{9} \frac{c}{a} \frac{6z - 1}{x}$$

<sup>2</sup>To receive a copy of Table 2, order Document AM-80-140 from the Business Office, Mineralogical Society of America, 2000 Florida Avenue, N.W., Washington, D.C. 20009. Please remit \$1.00 in advance for the microfiche.

Table 3. Positional and thermal parameters of quartz at pressure

	1 atm	20.7*	37.6	48.6	55.8	61.4
x(Si)	0.4697(1)**	0.4630(2)	0.4581(2)	0.4551(2)	0.4537(2)	0.4526(2)
x(O)	0.4135(3)	0.4111(6)	0.4079(6)	0.4061(6)	0.4047(5)	0.4034(6)
y(O)	0.2669(2)	0.2795(4)	0.2867(5)	0.2912(5)	0.2926(4)	0.2952(5)
z(O)	0.1191(2)	0.1095(2)	0.1039(3)	0.1012(3)	0.0998(2)	0.0987(3)
B(Si)	0.62(2)	0.44(2)	0.47(2)	0.51(2)	0.49(2)	0.49(2)
B(O)	1.05(2)	0.86(3)	0.88(3)	0.84(3)	0.80(2)	0.79(3)
$\beta_{11}$ (Si) <sup>†</sup>	0.93(2)	0.70(4)	0.79(4)	0.87(4)	0.82(3)	0.84(4)
$\beta_{22}$ (Si)	0.78(2)	0.57(5)	0.68(5)	0.70(5)	0.74(4)	0.69(5)
$\beta_{33}$ (Si)	0.49(2)	0.35(2)	0.35(2)	0.39(2)	0.36(2)	0.39(2)
$\beta_{12}$ (Si)	-0.001(7)	0.02(1)	-0.05(1)	-0.03(1)	-0.02(1)	-0.02(1)
$\beta_{11}$ (O)	1.90(6)	1.48(9)	1.55(10)	1.50(10)	1.53(8)	1.48(10)
$\beta_{22}$ (O)	1.44(5)	1.08(8)	1.23(9)	1.28(10)	1.17(7)	1.21(9)
$\beta_{33}$ (O)	0.83(3)	0.76(3)	0.69(3)	0.65(3)	0.62(3)	0.64(3)
$\beta_{12}$ (O)	1.06(5)	0.75(8)	0.75(10)	0.78(10)	0.79(8)	0.80(10)
$\beta_{13}$ (O)	-0.25(3)	-0.34(6)	-0.40(6)	-0.42(6)	-0.32(4)	-0.27(6)
$\beta_{23}$ (O)	-0.35(3)	-0.29(4)	-0.32(4)	-0.31(4)	-0.30(3)	-0.26(4)

\*Pressures reported in kbar unless otherwise stated.

\*\*Parenthesized figures represent *esd*'s of least units cited.†All anisotropic temperature factors,  $\beta$ 's, are given  $\times 10^4$ . $\beta_{12}$  and  $\beta_{23}$  for Si are constrained to be 1/2  $\beta_{22}$  and 2  $\beta_{13}$ , respectively.

Table 4. Selected interatomic distances and angles of quartz at pressure

	1 atm	20.7*	37.6	48.6	55.8	61.4
<i>Intra-tetrahedral distances</i>						
Si-O ( $\text{\AA}$ )**	1.605(1)	1.604(2)	1.601(3)	1.601(2)	1.600(2)	1.603(2)
Si-O ( $\text{\AA}$ )	1.614(1)	1.610(2)	1.610(2)	1.609(2)	1.611(1)	1.607(2)
<Si-O> ( $\text{\AA}$ )	1.6092(7)	1.607(1)	1.605(1)	1.605(1)	1.605(1)	1.605(1)
<i>Inter-tetrahedral distances</i>						
Si-Si ( $\text{\AA}$ )	3.0585(8)	3.0193(3)	2.9899(3)	2.9743(3)	2.9666(3)	2.9575(2)
<i>Intra-tetrahedral distances</i>						
O-O ( $\text{\AA}$ )	2.645(1)	2.645(3)	2.650(4)	2.655(3)	2.659(3)	2.664(3)
O-O ( $\text{\AA}$ )	2.631(2)	2.634(3)	2.631(3)	2.625(3)	2.625(3)	2.619(3)
O-O ( $\text{\AA}$ )	2.617(7)	2.603(1)	2.592(2)	2.586(2)	2.584(1)	2.580(2)
O-O ( $\text{\AA}$ )	2.612(2)	2.618(3)	2.614(4)	2.618(4)	2.614(3)	2.619(4)
<i>Inter-tetrahedral distances</i>						
O-O ( $\text{\AA}$ )	3.331(2)	3.151(3)	3.038(3)	2.962(3)	2.953(3)	2.925(3)
O-O ( $\text{\AA}$ )	3.411(1)	3.260(2)	3.165(3)	3.114(3)	3.092(2)	3.064(2)
<i>Inter-tetrahedral angle</i>						
Si-O-Si (deg)	143.73(7)	139.9(2)	137.2(2)	135.8(2)	135.1(1)	134.2(1)
<i>Intra-tetrahedral angles</i>						
O-Si-O' (deg)	110.52(6)	110.7(1)	111.3(1)	111.6(1)	111.8(1)	112.2(1)
O-Si-O'' (deg)	108.81(2)	108.15(4)	107.67(5)	107.31(5)	107.22(4)	106.97(5)
O-Si-O (deg)	108.93(9)	109.4(2)	109.5(2)	109.7(2)	109.6(1)	109.5(2)
O-Si-O (deg)	109.24(8)	109.7(1)	109.5(2)	109.4(2)	109.2(1)	109.1(2)
Quad. Elong.	1.00019	1.00035	1.00067	1.00094	1.00112	1.00139
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> Vol. ( $\text{\AA}^3$ )	2.138	2.129	2.122	2.119	2.120	2.118

\*All pressures are reported in kbar unless otherwise noted.

\*\*Parenthesized figures represent *esd*'s of least units cited.

†This angle is one of two symmetrically equivalent angles within the tetrahedron.

Table 5. Unit-cell parameters of quartz at pressure

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$v$ (Å <sup>3</sup> )
1 atm	4.916 (1)*	5.4054(4)	113.13(3)
20.7(5) kbar	4.8362(5)	5.3439(4)	108.24(2)
31. (1) kbar	4.785 (3)	5.307 (2)	105.26(8)
37.6(5) kbar	4.7736(7)	5.3010(4)	104.61(2)
48.6(5) kbar	4.739 (1)	5.2785(5)	102.66(3)
55.8(5) kbar	4.7222(5)	5.2673(6)	101.72(3)
61.4(5) kbar	4.7022(3)	5.2561(2)	100.65(3)

\* Parenthesized figures represent *std's of least units cited*.

where  $c$  and  $a$  are unit-cell parameters and  $x$  and  $z$  are oxygen coordinates. The values for this angle are essentially equivalent for all three room-pressure data sets (Table 1).

#### High-pressure structural studies

The changes in the crystal structure observed in our experiments are consistent with the two previous studies (Jorgensen, 1978; d'Amour *et al.*, 1979), but, in addition, our increased precision has allowed us to observe changes not seen in the other two experiments (Table 4). Because we have determined individual Si-O bond distances at pressure to a precision of  $\pm 0.002$  Å, we observe a small change in the average Si-O bond length from 1.6092(7) Å at one atm to 1.605(1) Å at 61.4 kbar (Fig. 1). Both unique Si-O bonds compress at about the same rate (Table 4). We would not have expected Jorgensen's refinements to show this change, as his data are collected only to 28 kbar and his Si-O bond-distance errors are approximately 0.005 Å; these errors may partially reflect the effects of Dauphiné twinning on his samples. The d'Amour *et al.* data were collected to high enough pressures (68 kbar) to determine the Si-O bond compression; however, their errors on the Si-O distances were  $\pm 0.02$  Å. The diamond cell used by d'Amour *et al.* contained a sphere of Be (4 cm in diameter) with holes drilled in it so that the crystal could be viewed while under pressure. The spherical shape was used so that a correction for X-ray absorption of the cell would not be necessary; however, the holes in the Be caused large enough deviations from a spherical shape that an absorption correction should have been made (Schulz and d'Amour, personal communication). This problem, combined with the fact that their data were only collected out to  $50^\circ 2\theta$ , were responsible for the larger errors. In addition, their crystal/gasket-hole size ratio is small when compared to those normally used in our experiments. When a

crystal is too close to the gasket-hole edge, either the incident or diffracted beam can be shielded, causing systematic decreases in the intensities of some reflections.

The compressions of the five shortest non-tetrahedral Si-O distances do not suggest structural movement toward a six-coordinated Si site. The change in the Si...Si distance (Table 4) is nearly linear over the pressure range studied, 3.0585(1) Å at one atm and 2.9575(2) Å at 61.4 kbar. Several pairs of O-O distances decrease more than 0.34 Å, or about eleven percent (Fig. 2). At 61.4 kbar these distances, 3.064(2) Å and 2.925(3) Å, are rapidly approaching 2.7 Å, the average O-O distance in many silicates at ambient conditions. The common occurrence of this value suggests that there may be a large increase in repulsive energy when oxygens are forced closer than 2.7 Å.

The O-O distances within the silicate tetrahedron diverge from the value for a regular tetrahedron as pressure is increased (Table 4). The difference between the longest and shortest distances is 0.033 Å at one atm and 0.084 Å at 61.4 kbar. This increased tetrahedral distortion is also reflected in the O-Si-O internal tetrahedral angles, which are plotted in Figure 3 along with a dashed line at  $109.47^\circ$ , the internal angle of a regular tetrahedron. The difference between the largest and smallest of the four symmetrically distinct angles is  $1.7^\circ$  at one atm and becomes  $5.2^\circ$  at 61.4 kbar. This increased distortion is consistent with the tetrahedral distortion observed in Jorgensen's (1978) study, but was not observed in the d'Amour *et al.* (1979) work. If distortion of the tetrahedron is measured by quadratic elongation (Robinson *et al.*, 1971) (Table 4), the percent increase gets

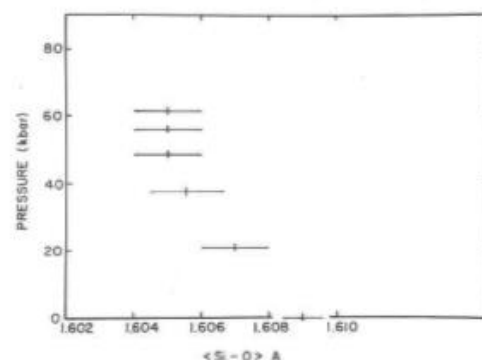


Fig. 1. The change caused by pressure on the average Si-O bond length of quartz.



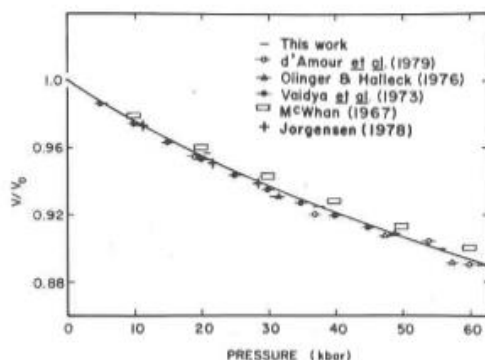


Fig. 6. Unit-cell volume normalized to the ambient unit-cell volume for six compressibility studies of quartz.

gensen, 1978; d'Amour *et al.*, 1979), plotted in Figure 6, show good agreement with the Birch-Murnaghan curve calculated from the ultrasonically determined values of the bulk modulus,  $K_0$ , and the pressure derivative of the bulk modulus,  $K'_0$  (McSkimin *et al.*, 1965). Isothermal ( $K_T$  and  $K'_T$ ) values have been calculated by fitting the  $P$ - $V$  data to a Birch-Murnaghan equation of state for each data set, with all pressures converted to Decker (1971) equation of state values to facilitate comparison (Table 6). Values of  $K_T$  and  $K'_T$  calculated for the McWhan and Vaidya *et al.* studies may differ from the others because both used solid pressure-transmitting media, NaCl and indium metal, respectively. However, calculations of  $K_T$  and  $K'_T$  and graphs of  $V/V_0$  vs.  $P$  do not give a sufficiently accurate picture of the internal consistency of the data.

In Figure 7 the  $c/a$  cell-parameter ratio is plotted vs.  $P$ , with all symbols approximately the same size, so errors in data are not represented. For the  $c/a$  ra-

Table 6. Elasticity data for quartz

Investigator	Technique	$K_T$ (Mbar)*	$K'_T$
Levien <i>et al.</i>	Single-crystal	0.38 (3)**	6. (2)
d'Amour <i>et al.</i>	Single-crystal	0.365 (9)	5.9 (4)
Jorgensen	Neutron-powder	0.364 (5)	6.3 (4)
Olinger and Halleck	Bridgman-anvil	0.38 (1)	5.4 (4)
Vaidya <i>et al.</i>	Piston-cylinder	0.347 (1)	7.7 (1)
McWhan	Bridgman-anvil	0.445 (2)	3.6 (1)
McSkimin <i>et al.</i>	Ultrasonic	0.371 (2)	6.3 (3)

\*All values for  $K_T$  and  $K'_T$  determined from pressure-volume data were calculated from a least-squares fit of the  $p$ - $v$  data to a Birch-Murnaghan equation of state.

$$p = \frac{3}{2} K_T (v^{-2/3} - v_0^{-2/3}) [1 - \frac{3}{4} (4 - K'_T) (v^{-2/3} - 1)],$$

$$v = V/V_0.$$

\*\*Parenthesized figures represent end's of least units cited.

tio to increase with pressure, the  $c$  direction must be elastically stiffer than  $a$ . Using the single-crystal elastic moduli and the pressure derivatives of these moduli from McSkimin *et al.* (1965), the  $c/a$  ratio can be calculated for high pressures. To make these calculations, lattice parameters are expressed as polynomial expansions, which give notoriously bad lattice-parameter extrapolations to higher pressures. For quartz, such a calculation predicts that with increased pressure the  $c/a$  ratio reaches a maximum and then decreases at less than 100 kbar. Therefore, on Figure 7 we have used Thurston's (1967) extrapolation formula, which is essentially linear over this pressure range, although it does show a small amount of similar curvature to our data and those of d'Amour *et al.* (1979). The Thurston (solid line) curve diverges from the data at pressures as low as 60 kbar. This discrepancy reflects the need for either second derivatives with respect to pressure of single-crystal elastic moduli, or better extrapolation formulae. The dashed-dotted curve on Figure 7 has been drawn through the data from this study (crosses) and those of Jorgensen (1978) (closed circles), and the dashed curve has been drawn through the d'Amour *et al.* data (open circles) and shows a parallel but systematically offset trend. The excellent agreement at low pressures of our data and the curve predicted by the elastic moduli gives us additional confidence that our experiments were hydrostatic, and that parameters such as bond distances and an-

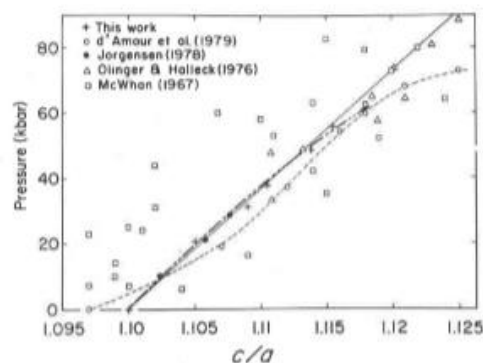


Fig. 7. The  $c/a$  unit-cell parameter ratio as a function of pressure for five compressibility studies of quartz. The solid line has been determined from Thurston's (1967) extrapolation formula for the McSkimin *et al.* (1965) elastic moduli. The dashed curve is drawn through the d'Amour *et al.* (1979) data, and the dashed-dotted curve is drawn through the data from this study and that of Jorgensen (1978).



gles are consistent with the ultrasonic data. The systematic differences between the high-pressure d'Amour *et al.* unit-cell parameter ratios and ours may have been caused by their crystal being poorly centered (d'Amour, personal communication). The Olinger and Halleck (1976) data (triangles), although showing the proper trend, do not fall along a curve, and the non-hydrostatic McWhan (1967) data (squares) again give the correct general trend, but show a great deal of scatter. Compensating errors in these last two studies gave reasonable values for unit-cell volumes, but only approximate unit-cell edges.

### Discussion

#### Comparison of $\text{SiO}_2$ and $\text{GeO}_2$

As pressure is increased, the geometry of the Si-quartz structure becomes more like the room-pressure Ge-quartz structure. The Si-O-Si angle goes from  $143.73^\circ$  at one atm to  $134.2^\circ$  at 61 kbar, approaching the room-pressure Ge-O-Si angle of  $130^\circ$  (Smith and Isaacs, 1964). The tetrahedral tilt angle,  $\delta$ , changes from  $-16.37^\circ$  to  $-23.47^\circ$ , as compared to the room-pressure Ge-quartz  $\delta$  of  $-26.55^\circ$ . Finally, the O-Si-O angles within the tetrahedron become more like those of the Ge structure under ambient conditions. By 61 kbar the difference between the largest and smallest O-Si-O angles has increased from  $1.7^\circ$  to  $5.2^\circ$ , approaching the  $6.8^\circ$  difference in the one-atm Ge analogue. Therefore, rather than two different structural elements (Si-O-Si angle bending and tetrahedral distortion) controlling the compression of the two crystals, as suggested by Jorgensen (1978), we actually see a continuum. For the quartz structure, substituting Ge for Si appears to have the same effect on the geometry of the structure as increasing the pressure has. Because we see Si-O bond shortening, we would predict some compression of the Ge-O bonds; this was not observed in the Jorgensen study.

#### Systematic changes in stereochemistry of quartz

Hill and Gibbs (1979) describe an apparent structural interdependence between the Si-O-Si angles and both  $d(\text{Si-O})$  and  $d(\text{Si}\cdots\text{Si})$  in silica polymorphs as well as in silicates. The first relationship,  $-\sec(\text{Si-O-Si}) \propto d(\text{Si-O})$ , suggests that as the Si-O-Si angle decreases the Si-O distance will increase. If true at high pressures, it would predict that Si-O distances might actually increase. In Figure 8 we have plotted the regression line for the room-pressure data (Hill and Gibbs) and the six points (crosses) determined in

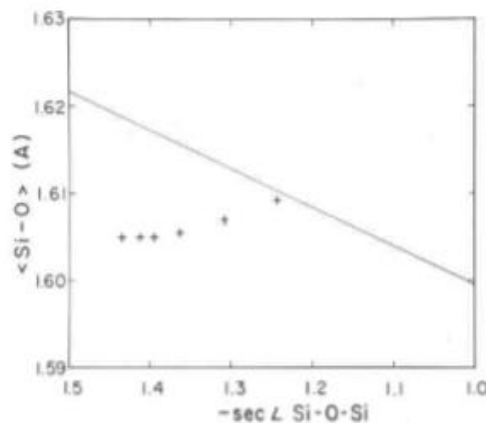


Fig. 8. Si-O bond length as a function of  $-\sec(\text{Si-O-Si})$  for the silica minerals. The line represents the trend shown in Hill and Gibbs (1979) for the polymorphs measured under ambient conditions; the crosses represent the data for quartz from this study at six pressures, including room pressure. This relationship does not persist at high pressure.

this study; this correlation does not persist with increased pressure because a coupled decrease in the Si-O-Si angle and the Si-O distance is observed.

The second relationship in Hill and Gibbs,  $\log \sin[(\text{Si-O-Si})/2] \propto \log d(\text{Si}\cdots\text{Si})$ , suggests that longer Si $\cdots$ Si separations are associated with wider Si-O-Si angles. In Figure 9 the Hill and Gibbs regression line for this relationship is drawn with our high-pressure data (crosses). This relationship seems to hold better than the first when applied to data other than those obtained under ambient conditions. More structural data are needed on the silica polymorphs to test the validity of this relationship and the importance of non-bonded Si $\cdots$ Si interactions on structural changes under general  $P$ - $T$  conditions.

The structural changes that take place during thermal expansion and isothermal compression are not simple inverses. Although the quartz structure is often thought of as compressing and expanding solely through changes in the Si-O-Si angle, as if it behaved like a simple spring, this is not the case. Figures 10 and 11 compare structural changes at elevated temperatures and pressures by plotting unit-cell volume, at  $P$  or  $T$  divided by the ambient unit-cell volume, against the Si-O-Si angle and the tetrahedral tilt angle,  $\delta$ , respectively. For these calculations unit-cell data at elevated temperatures were taken from Ackermann and Sorrell (1974), and high-temperature structural data were taken from Young (1962). In Figure 10 there is a break in the slope of the lines



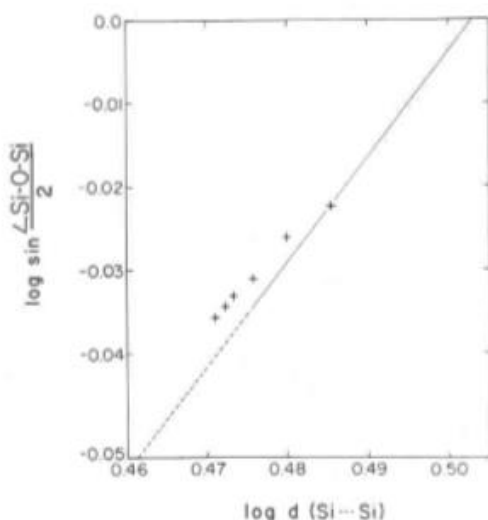


Fig. 9. Plot of  $\log d(\text{Si} \cdots \text{Si})$  vs.  $\log \sin[\text{Si-O-Si}]/2$  for the silica polymorphs. The line represents the trend shown in Hill and Gibbs (1979) for the silica minerals measured under ambient conditions. The crosses represent the data for quartz from this study, measured at six pressures including room pressure. This relationship may hold for general  $P$ - $T$  conditions.

connecting the high-temperature and high-pressure points, suggesting that in these two regimes at least partially different structural changes must be responsible for the change of volume. In Figure 11 a hyperbolic curve shows that  $\delta$  increases rapidly as the  $\alpha$ - $\beta$  transition is approached, but decreases in magnitude more slowly as unit-cell volume is decreased. Although the high-temperature work is not definitive, we conclude that the silicate tetrahedron does not show inverse effects. As temperature is increased, there may be a small increase in distortion (Young); when pressure is increased, tetrahedral distortion increases considerably. It thus appears that the volume increase with temperature is accomplished through changes in the Si-O-Si angle and  $\delta$ , whereas compression seems to be accomplished by the Si-O-Si angle and increasingly by tetrahedral distortion.

#### Systematic changes in elasticity of quartz

Several methods have recently been used to investigate the bulk and single-crystal elastic properties of quartz from structural considerations. *Ab initio* calculations, made by modeling quartz from smaller molecules, have determined a bulk modulus for quartz close to the experimental values (O'Keeffe *et al.*,

1980). We have investigated how atomic rearrangements reflect single-crystal elastic properties. The structural reason for the changing  $c/a$  cell-parameter ratio (Fig. 7) can be seen in Figure 2, on which we have drawn approximate crystallographic axes. One of the rapidly changing O-O distances is nearly parallel to  $a$ ; the other is approximately  $45^\circ$  between  $a$  and  $c$ . Hence there is more compression of these distances in the  $a$  direction than in the  $c$  direction, explaining the stiffer elastic nature of  $c$ .

The errors on the bulk modulus,  $K_T$ , and the pressure derivative of the bulk modulus,  $K_T'$ , listed in Table 6, are based on the assumption that the scatter of the data from the curve being fit accurately represents the errors on the pressure and volume of each point; this is often not the case (Bass *et al.*, 1979). When the errors associated with each point of our quartz data are included in the analysis,  $K_T$  and  $K_T'$  are very poorly constrained. Therefore, Bass *et al.* have fixed the value of  $K_T$  equivalent to the Reuss bound, calculated from the acoustically determined single-crystal elastic moduli (McSkimin *et al.*, 1965) and corrected for the difference between isothermal and adiabatic experiments. Using a weighted fit of our data, holding  $K_T = 0.371(2)$  Mbar, they calculate  $K_T' = 6.2(1)$ , in excellent agreement with McSkimin *et al.*'s acoustic value of 6.3(3).

Using any two bulk elastic moduli, the elastic character of an isotropic material (an ideal polycrystal) can be described. A common pair of such moduli are Young's modulus,  $E$ , and Poisson's ratio,

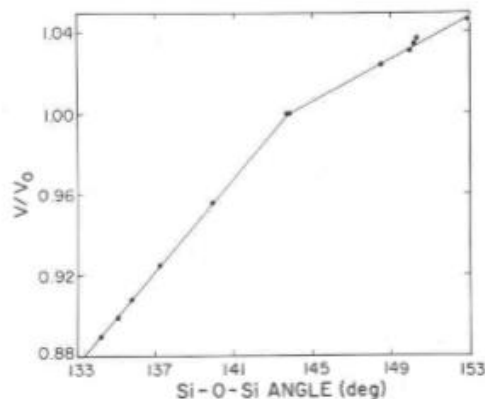


Fig. 10. The Si-O-Si angle of quartz as a function of unit-cell volume at temperature or pressure normalized to room-pressure-temperature volume. The break in slope at the room-pressure-temperature point suggests that different structural changes cause the volume change for increased temperature or pressure.

$\sigma$ , which describe the lengthening and necking of a rod under tensile stress. Poisson's ratio can be written in terms of  $K$ , the bulk modulus, and  $\mu$ , the shear modulus:  $\sigma = (3K - 2\mu)/2(3K + \mu)$ . The Voigt bound of  $K$  can be expressed as  $1/9[a + 2b]$  where, for the case of quartz,  $a = 2c_{11} + c_{33}$  and  $b = 2c_{13} + c_{12}$  ( $c_{ij}$ 's are single-crystal elastic moduli);  $\mu$  can be written as  $1/15[a - b + 3c]$  where  $a$  and  $b$  are as above, and  $c = 2c_{44} + c_{66}$ . Therefore  $\sigma = [a + 4b - 2c]/[4a + 6b + 2c]$ . The value of  $\sigma$  for quartz is 0.056, yet for most minerals  $\sigma \approx 0.25$ . To understand why  $\sigma$  commonly equals 0.25, we assumed  $\sigma = 0.25$  and solved this equation. The result is that  $b$  equals  $c$ . Therefore, for most minerals the sum of the pure-shear elastic moduli ( $c$ ) is approximately equal to the sum of the off-diagonal shear moduli ( $b$ ). In quartz the ratio of  $b/c$  is 0.2 instead of 1.0 (McSkimin *et al.*, 1965).

Single-crystal elastic moduli each describe the structural deformation that takes place when a given stress is applied to a crystal. The pure-shear elastic moduli ( $c_{44}$  and  $c_{66}$ ) indicate the amount of shear stress required to produce a unit shear strain in the  $a$ - $c$  plane ( $c_{44}$ ) and the  $a_1$ - $a_2$  plane ( $c_{66}$ ). One of the off-diagonal elastic moduli,  $c_{13}$ , describes the stress induced in the  $c$  direction due to a strain parallel to  $a$ ; the other,  $c_{12}$ , describes the similar coupling between  $a_1$  and the direction perpendicular to  $a_1$  and  $c$ . When a coil spring is shortened parallel to its axis, very little stress is induced in a direction perpendicular to the axis. Exactly such a change can be easily accom-

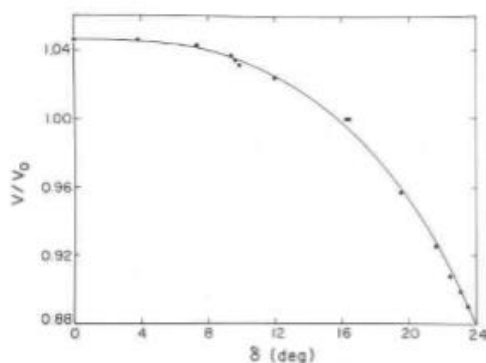


Fig. 11. The tetrahedral tilt parameter for quartz,  $\delta$ , as a function of unit-cell volume at temperature or pressure normalized to the room-temperature-pressure volume. The hyperbolic shape of this curve suggests that tetrahedral tilting is important to the change in unit-cell volume as the  $\alpha$ - $\beta$  transition is approached but has less effect as unit-cell volume decreases.

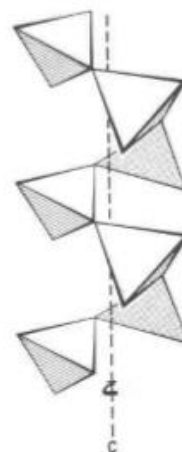


Fig. 12. Spirals of silicate tetrahedra parallel to  $c$ . These easily expanding and contracting spirals behave like coiled springs and are, therefore, responsible for the low value of Poisson's ratio in quartz.

modated by the quartz structure which is comprised of tetrahedra repeated along threefold screw axes parallel to  $c$  (Fig. 12). When a length change occurs parallel to  $c$ , the small value of  $c_{13}$  suggests that there is a small concomitant change in  $a$ . In addition, if a length change occurs parallel to  $a_1$ , a small change in the direction perpendicular to  $a_1$  and  $c$  results. This behavior dominates the elastic behavior of a polycrystal. We therefore believe the small value for Poisson's ratio is caused by the easily expanding and contracting spirals of tetrahedra which behave like coiled springs. Thus for this relatively simple structure the shear moduli can be rationalized from structural considerations. Although this work provides only a beginning, we hope that additional detailed studies of crystal structures at high pressures, and the relationships of structural changes to the single-crystal elastic properties of the same materials, will eventually lead to general empirical relationships that may help us to predict elastic properties of minerals as they exist within the Earth.

#### Acknowledgments

We thank J. D. Bass for developing the program to calculate the elastic parameters, and J. D. Bass and R. C. Liebermann for helpful discussions about the elasticity sections of this paper. This research was supported by NSF grant EAR77-13042. The first author also gratefully acknowledges a pre-doctoral fellowship awarded to her by the American Association of University Women Educational Foundation.

**ภาคผนวก ข สารรังสีมาตรฐาน**

- ข.1 ไบร่บรองสารมาตรฐาน Secondary Standards Neutron Activation Analysis (NAA)
- ข.2 สารมาตรฐาน NIST (NIST SRM 1633b)
- ข.3 สารมาตรฐาน Granodiorite, Silver Plume, Colorado (GSP-2)

## ข.1 สารมาตรฐาน NIST (NIST SRM 1633b)

Fresenius J Anal Chem (1995) 352:193–196

Fresenius' Journal of  
Analytical  
Chemistry  
© Springer-Verlag 1995

### Certification of a new NIST fly ash standard reference material

Robert R. Greenberg<sup>1</sup>, Jean S. Kane<sup>2</sup>, Thomas E. Gills<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Inorganic Analytical Research Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA

<sup>2</sup>Standard Reference Materials Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899, USA

Received: 26 October 1994 / Accepted: 8 November 1994

**Abstract.** In June 1993 the National Institute of Standards and Technology (NIST) released the third version of "Constituent Elements in Coal Fly Ash" Standard Reference Material (SRM 1633b). This material is intended for quality assurance purposes in evaluating the analytical methods used for the determination of constituent elements in coal fly ash or in materials with similar matrices. It has been certified for 23 major, minor and trace elements using ten different analytical techniques. For an element to be certified in a NIST SRM, its concentration is usually determined by at least two independent analytical techniques. The concentrations of additional 24 elements are provided for "information only" purposes in the new fly ash. Current plans are to certify the concentrations of a number of rare earths upon completion of additional analytical work now in progress. Homogeneity testing was accomplished using instrumental neutron activation analysis and X-ray fluorescence. This presentation summarizes the preparation of this new material and the analytical results used for certification.

ash SRM. New certification efforts are required both at NIST and in industry to meet this particular need.

The rare earth elements, which have the potential to serve as a means of identifying point sources of particulate emissions, have not been certified in any NIST environmental or geological SRM. Certifying these elements in the new fly ash should also prove to be extremely valuable to environmental chemists, as well as to geologists. Rare earth elements can serve as excellent tracers for the identification of point sources of pollution in broad regions [5]. The rare earth elements are introduced to coals as detrital material from the weathering of rocks in the vicinity of the coal beds [6]. Since the coal from different coal beds will reflect the mineral patterns of source rocks unique to each bed, this detrital material is an effective tracer to indicate the source of particulate fallout even where meteorological transport has dispersed the material far from its point of origin. While not typically viewed as a geological material, coal fly ash has a chemistry rather similar to that of rocks. Therefore,

#### Introduction

Increased concern about the release of metals into the environment has twice led to the renewal of Standard Reference Material (SRM) 1633, Coal Fly Ash. Environmental pollution from coal-burning can occur through direct stack emissions, as well as from the leaching of toxic metals from ash which is disposed of in land-fills [1–4]. Well characterized, certified reference materials (CRMs) are required for quality assurance purposes when analyzing such materials. There is also a need for both coal and coal fly ash CRMs (which are certified for the same elements) to determine mass balances of some key elements during coal combustion. Two elements for which the need to achieve this mass balance is particularly important are mercury and fluorine. Neither element is currently certified in the coal SRMs, and only Hg is certified in the fly

**Table 1.** Observed precision for 100 mg samples of Fly Ash, SRM 1633b, by INAA

Element	Mean concentration	1s <sup>a</sup>	RSD (%)
Al (%)	14.85	0.19	1.3
V (μg/g)	294.7	4.2	1.4
Mn (μg/g)	132.0	1.5	1.1
Na (μg/g)	2011	16	0.8
As (μg/g)	135.0	1.0	0.7
La (μg/g)	93.7	0.5	0.5
Sc (μg/g)	41.22	0.26	0.6
Cr (μg/g)	196.0	1.5	0.8
Fe (%)	7.71	0.08	1.2
Co (μg/g)	49.6	0.3	0.6
Ce (μg/g)	192.7	1.2	0.6
Th μg/g)	25.64	0.15	0.6

Correspondence to: R. R. Greenberg

<sup>a</sup> Observed standard deviation for thirteen 100 mg samples

**Table 2.** Comparison of analytical data used for the certification of Fly Ash, SRM 1633b

Element	Method 1	Method 2	Method 3
As ( $\mu\text{g/g}$ )	135.0 $\pm$ 1.5 (INAA)	137.6 $\pm$ 3.1 (FIA-HAAS)	
Al (%)	14.85 $\pm$ 0.19 (INAA)	15.23 $\pm$ 0.13 (XRF)	
Ba ( $\mu\text{g/g}$ )	720 $\pm$ 13 (INAA)	701 $\pm$ 6 (IDMS)	
Ca (%)	1.47 $\pm$ 0.03 (INAA)	1.53 $\pm$ 0.04 (ICP-AES)	1.56 $\pm$ 0.07 (XRF)
Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	196.0 $\pm$ 2.2 (INAA)	202.1 $\pm$ 7.3 (FAAS)	
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	113.05 $\pm$ 0.14 (IDMS)	111.4 $\pm$ 3.1 (FAAS)	
Fe (%)	7.71 $\pm$ 0.09 (INAA)	7.92 $\pm$ 0.25 (XRF)	
K (%)	1.949 $\pm$ 0.022 (INAA)	1.961 $\pm$ 0.043 (FES)	1.93 $\pm$ 0.04 (XRF)
Mg ( $\mu\text{g/g}$ )	4820 $\pm$ 30 (IDMS)	4850 $\pm$ 60 (ICP-AES)	
Mn ( $\mu\text{g/g}$ )	132.0 $\pm$ 1.6 (INAA)	131.1 $\pm$ 4.4 (FAAS)	
Na ( $\mu\text{g/g}$ )	2011 $\pm$ 22 (INAA)	1995 $\pm$ 80 (FES)	
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	120.6 $\pm$ 2.5 (ICP-AES)	120.9 $\pm$ 5.5 (ETAAS)	
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	68.19 $\pm$ 0.46 (IDMS)	68.1 $\pm$ 4.6 (ETAAS)	
Se ( $\mu\text{g/g}$ )	10.26 $\pm$ 0.15 (INAA)	10.3 $\pm$ 0.4 (FIA-HAAS)	
Si (%)	23.02 $\pm$ 0.08 (Grav.)	22.99 $\pm$ 0.30 (XRF)	
Sr ( $\mu\text{g/g}$ )	1034 $\pm$ 21 (INAA)	1041.1 $\pm$ 4.7 (IDMS)	1040 $\pm$ 32 (FES)
Th ( $\mu\text{g/g}$ )	25.64 $\pm$ 0.28 (INAA)	25.73 $\pm$ 0.65 (IDMS)	
Ti ( $\mu\text{g/g}$ )	7910 $\pm$ 120 (INAA)	7850 $\pm$ 210 (XRF)	
U ( $\mu\text{g/g}$ )	8.61 $\pm$ 0.22 (INAA)	8.936 $\pm$ 0.063 (IDMS)	
V ( $\mu\text{g/g}$ )	295 $\pm$ 4 (INAA)	296.9 $\pm$ 6.5 (ICP-AES)	

Uncertainties represent the estimated, overall analytical uncertainties at the 95% confidence level

certification of SRM 1633b for rare earth elements should prove valuable for quality assurance purposes to geochemists as well as to environmental and industrial scientists. The observed precision for 100 mg samples of the fly ash is shown in Table 1.

### Experimental

This SRM represents the fly ash generated by burning bituminous Pennsylvania and West Virginia (Appalachian Range) coals, and is a composite, rather than the ash which would result from burning any one specific coal. The fly ash composition of these coals is quite different from that of fly ash resulting from Western coals. The primary difference is with respect to the calcium content, which is considerably lower in Appalachian than in Western coals [7]. Some of the geographical differences for U.S. coals are based on the regional variation of the coal rank. High-rank anthracite coal is typically low in sulfur, while low-rank bituminous and sub-bituminous coals can have as much as 32 weight-% sulfur (as the trioxide) in their ashes [8]. Additionally, lower rank coals have a higher ash content than high-rank coals [8]. Appalachian coals are generally anthracite or bituminous, while Western coals are generally sub-bituminous or lignite.

The fly ash material for the new SRM was supplied by a single coal-fired power plant burning mixed Appalachian range coals. Prior to bottling, the material was sieved through a nominal sieve opening of 90  $\mu\text{m}$  (170 mesh) and then blended to assure homogeneity.

A number of different analytical methods were used for the certification of SRM 1633b Fly Ash, including:

isotope dilution mass spectrometry (IDMS) using both thermal ionization and inductively coupled plasma; instrumental neutron activation analysis (INAA); wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry on fused borate disks (XRF); inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS); cold vapor atomic absorption spectrometry (CVAAS); flow injection analysis-hydride generation atomic absorption spectrometry (FIA-HAAS); flame atomic absorption spectrometry (FAAS), flame emission spectrometry (FES), and gravimetry (Grav). INAA and XRF were used to measure material homogeneity.

### Results and discussion

One of the most important properties of any certified reference material is its homogeneity. Obviously, each analytical portion at the recommended analytical subsample size must contain the same, or nearly the same, concentrations of each of the certified components. The primary homogeneity characterization was performed by INAA and XRF. Using these techniques, no inhomogeneity in excess of 1% relative was observed. However, IDMS measurements on nine samples detected a potential heterogeneity for Th of about 2% relative.

The agreement observed between analytical methods used for certification of the new fly ash SRM was excellent. As shown in Table 2, the maximum disagreement between techniques for all elements certified was  $\leq 4\%$  relative; agreement for most elements was within 2% relative. The actual certified concentrations and information

**Table 3.** Certified elemental concentrations in Fly Ash, SRM 1633b

Element	Concentration	Uncertainty <sup>a</sup>	Element	Concentration	Uncertainty <sup>a</sup>
Al (%)	15.05	0.27	Na (μg/g)	2010	30
As (μg/g)	136.2	2.6	Ni (μg/g)	120.6	1.8
Ba (μg/g)	709	27	Pb (μg/g)	68.2	1.1
Ca (%)	1.51	0.06	S (μg/g)	2075	11
Cd (μg/g)	0.784	0.006	Si (%)	23.02	0.08
Cr (μg/g)	198.2	4.7	Se (μg/g)	10.26	0.17
Cu (μg/g)	112.8	2.6	Sr (μg/g)	1041	14
Fe (%)	7.78	0.23	Th (μg/g)	25.7	1.3
Hg (μg/g)	0.141	0.019	Ti (μg/g)	7910	140
K (%)	1.95	0.03	U (μg/g)	8.79	0.36
Mg (μg/g)	4820	80	V (μg/g)	295.7	3.6
Mn (μg/g)	131.8	1.7			

<sup>a</sup> Uncertainties are 95% prediction intervals – see text

**Table 4.** Non-certified elemental concentrations in Fly Ash, SRM 1633b, given for “information only”

Element	Concentration	Element	Concentration
Br (μg/g)	2.9	P (μg/g)	2300
Ce (μg/g)	190	Rb (μg/g)	140
Co (μg/g)	50	Sb (μg/g)	6
Cs (μg/g)	11	Sc (μg/g)	41
Dy (μg/g)	17	Sm (μg/g)	20
Eu (μg/g)	4.1	Ta (μg/g)	1.8
Gd (μg/g)	13	Tb (μg/g)	2.6
Hf (μg/g)	6.8	Tl (μg/g)	5.9
Ho (μg/g)	3.5	Tm (μg/g)	2.1
La (μg/g)	94	W (μg/g)	5.6
Lu (μg/g)	1.2	Yb (μg/g)	7.6
Nd (μg/g)	85	Zn (μg/g)	210

values given by NIST for this SRM are listed in Tables 3 and 4. Certified concentrations of Cd, Hg and S were based on a single analytical method. The certified values and uncertainties listed in Table 3 were calculated by the method of Paule and Mandel [9]. The uncertainties include allowances for measurement imprecision, material variability and differences among analytical techniques [10]. Each uncertainty is the sum of the half width of a 95% prediction interval and includes an allowance for the systematic error among the methods used. A 95% prediction interval predicts where the true concentrations of 95% of the samples of this SRM lie [10]. Note that the concentrations and uncertainties for this material are valid only at or above the recommended minimum sample size of 250 mg.

Current plans are to certify SRM 1633b for a number of the rare earth elements in the near future using INAA and IDMS. The INAA measurements have already been completed, and the concentrations of 12 rare earths (lanthanides) currently appear on the NIST certificate as “non-certified values.” IDMS measurements are in progress and upon completion should allow certification of many of the rare earths. The rare earth elements are a group of elements

having very similar chemical and physical properties. The subtle differences in properties from one member of the group to another, however, lead to partial fractionation of the elements in important rock-forming processes. Those studied most extensively involve the partial melting of crustal rock through which molten lava is ejected during a volcanic eruption, the partial crystallization which follows as that molten rock cools, and mixing of magmas from different sources beneath the earth’s crust. Once certified, this material will provide a better means of establishing inter-laboratory data compatibility in crustal evolution studies throughout the world-wide geological community.

## Conclusions

A number of conclusions can be drawn concerning the certification of this material. First, the large number of elements certified, combined with those given for information, makes this one of the best characterized NIST inorganic, environmental SRMs. In addition, the inter-method agreement observed for chemical analysis of this material is among the best observed for any of the NIST natural-matrix SRMs. Also, the current information values for most of the rare earth elements, and the planned certification of many of these elements, should make this material extremely valuable to scientists in many fields of study. Finally, this Fly Ash SRM, along with the other NIST Fly Ash SRMs (SRMs 2689–2691) will cover the full range of major oxide chemistries (for coal fly ash) likely to be encountered in the analytical laboratory.

*Acknowledgements.* The authors would like to acknowledge the other analysts who contributed to the certification of this material including: Rocío Arvizu, Ellyn S. Beary, Diane S. Braverman, Michael S. Epstein, John D. Fassett, Karen M. Garrity, W. Robert Kelly, Elizabeth A. Mackey, John R. Moody, Karen E. Murphy, Paul J. Paulsen, Theresa A. Rush, Rajananda Saraswati, Johanna M. Smeller, Thomas W. Vetter, Robert D. Volke, Robert L. Waters, Jr. at NIST, and Paul Briggs, JoAnne Delles, Howard Kanare, David Siems outside of NIST. The authors would also like to acknowledge Susannah B. Schiller for the statistical evaluation of the data for the certification of this SRM.

196

**References**

1. Klein DH, Andren AW, Carter JA, Emery JF, Feldman C, Fulkerson W, Lyon WS, Ogle JC, Ralmi Y, Van Hook RI, Bolton N (1975) *Environ Sci Technol* 9 (10):973-978
2. Block C, Dams R (1973) *Anal Chim Acta* 68:11-24
3. Kaakinen JW, Jordan RM, Lawasani MH, West RE (1975) *Environ Sci Technol* 9(9):862-869
4. Grisafe DA, Angino EE, Smith SM (1988) *Appl. Geochem* 3: 601-608
5. Ondov JM, Kelly WR (1991) *Anal Chem* 63:691a-697a
6. US Environmental Protection Agency (1976) EPA Report 600/2-76-149
7. Kane JS (1989) US Geol Surv Bull p 53, Simon and Golightly (eds)
8. US Environmental Protection Agency (1973) EPA Report R2-73-249
9. Paule RC, Mandel J (1982) *NBS J Res* 87:377-385
10. US National Institute of Standards and Technology, Certificate of Analysis Standard Reference Material 1633b - Constituent Elements in Coal Fly Ash, June 22, 1993

## ข.2 สารมาตรฐาน Granodiorite, Silver Plume, Colorado (GSP-2)

### PRELIMINARY - U.S. Geological Survey Certificate of Analysis

#### Granodiorite, Silver Plume, Colorado, GSP-2

Material used in the preparation of GSP-2 was collected by the U.S. Geological Survey, from the Silver Plume Quarry, which is located approximately 800 meters west of Silver Plume, Colorado. This is same location used to provide material for GSP-1. GSP-2 is a medium grained hypidiomorphic- granular rock consisting essentially of quartz, plagioclase, microcline, biotite, and muscovite. Details of the collection, preparation, and testing are available (Wilson, S.A., 1998).

Element concentrations were determined in a round robin study involving 20 international laboratories. Recommended values are listed when analytical results provided by three independent laboratories using a minimum of three independent analytical procedures are in statistical agreement. Information values with standard deviations are listed when at least four independent laboratories using two independent analytical procedures have provided information. Information values without standard deviations represent information from a single laboratory or analytical procedure.

#### Recommended Values

Element	Wt %	±	Oxide	Wt %	±
Al	7.88	0.11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9	0.2
Ca	1.50	0.04	CaO	2.10	0.06
Fe <sub>tot</sub>	3.43	0.11	Fe <sub>2</sub> O <sub>3 tot</sub>	4.90	0.16
K	4.48	0.12	K <sub>2</sub> O	5.38	0.14
Mg	0.58	0.02	MgO	0.96	0.03
Na	2.06	0.07	Na <sub>2</sub> O	2.78	0.09
P	0.13	0.01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29	0.02
Si	31.1	0.4	SiO <sub>2</sub>	66.6	0.8
Ti	0.40	0.01	TiO <sub>2</sub>	0.66	0.02
Element	µg/g	±	Element	µg/g	±
Ba	1340	44	Pb	42	3
Ce	410	30	Rb	245	7
Co	7.3	0.8	Sc	6.3	0.7
Cr	20	6	Sm	27	1
Cu	43	4	Sr	240	10
Eu	2.3	0.1	Th	105	8
Ga	22	2	U	2.40	0.19
La	180	12	V	52	4
Mn	320	20	Y	28	2
Nb	27	2	Yb	1.6	0.2
Nd	200	12	Zn	120	10
Ni	17	2	Zr	550	30



### Information Values

Element	$\mu\text{g/g}$	$\pm$	Element	$\mu\text{g/g}$	$\pm$
Be	1.5	0.2	Ho	1.0	0.1
Cs	1.2	0.1	Li	36	1
Dy	6.1		Lu	0.23	0.03
Er	2.2		Mo	2.1	0.6
F	3000		Pr	51	5
Gd	12	2	Ti	1.1	
Hf	14	1	Tm	0.29	0.02

---

### Certificate Information

Denver, Colorado  
November 1998

Dr. Linda Gunderson  
Central Region Mineral Resources Team

---

### Bibliography

*Wilson, S.A., 1998, Data compilation for USGS reference material GSP-2, Granodiorite, Silver Plume, Colorado: U.S. Geological Survey Open-File Report (in progress).*

ภาคผนวก ค รูปเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย



ภาพที่ ค.1 เครื่อง TL/OSL reader รุ่น Lexsygresearch



ภาพที่ ค.2 เครื่องเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ รุ่น Harshow-3500



ภาพที่ ค.3 เครื่องฉายรังสีแกมมาจากต้นกำเนิด Co-60 รุ่น Gammacell 220 Excel

ภาคผนวก ง การเผยแพร่ผลงานวิจัย

- ง.1 Dating of Freshwater Fossil Shell in the Archaeological sites at Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai, Songkhla Province of Thailand with thermoluminescence
- ง.2 Annual Dose Analysis of Pottery from Thoud-Ta Thoud-Yai Archaeological Site in the Songkhla Province of Southern Thailand

## 4.1 Dating of Freshwater Fossil Shell in the Archaeological sites at Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai, Songkhla Province of Thailand with thermoluminescence



Songklanakarini J. Sci. Technol.  
45 (1), 44–50, Jan. – Feb. 2023



Original Article

### Dating of freshwater fossil shells in the archaeological sites at Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai, Songkhla Province of Thailand with thermoluminescence

Tidarut Vichaidid\* and Piyawan Latam

Department of Science, Faculty of Science and Technology,  
Prince of Songkla University, Pattani Campus, Muang, Pattani, 94000 Thailand

Received: 3 May 2022; Revised: 16 November 2022; Accepted: 29 November 2022

#### Abstract

Archaeological evidence indicates that a group of humans arrived in the southern region of Thailand around 40,000 years ago. This hypothesis is based on the discovery of human and animal bones, beads, and ceramics, as well as fossilized freshwater shells. This current study used thermoluminescence (TL) to date freshwater fossil shells from the archaeological sites at Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai in Songkhla province of Thailand. Organic compounds having unpaired electrons trapped by crystal defects are required for TL dating. The method needs two factors for precise dating: the annual dose and the accumulated doses. We estimate the annual dose using the Dose Rate and Age Calculator (DRAC). Regarding the accumulated dose, we used glow-curve deconvolution (GCD) for general orders of the kinetics. The accumulated dose is determined by the relationship between the TL radiation intensity and the accumulated gamma radiation. Using linear regression, the dependency of TL intensity on dose was modeled. All fossil shells were dated at a temperature of 350°C for TL, and their ages were estimated to be  $9485.96 \pm 564.13$  year. This outcome will ultimately help us understand more about how people in that region lived.

**Keywords:** thermoluminescence, Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai, freshwater fossil shell, Dose Rate and Age Calculator (DRAC), glow-curve deconvolution (GCD)

#### 1. Introduction

Since 1912, the development of prehistoric culture in southern Thailand has been the subject of research. Both Thai and international archeologists have collected related knowledge. Several archeological sites have uncovered evidence of human settlements in this region of Thailand around 40,000 years ago. This is estimated to have occurred during the Pleistocene Epoch, which lasted from around 2,580,000 to 11,700 years ago and included the most recent era of multiple glaciations on Earth. One of the sites of interest is the Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai in Songkhla province, southern Thailand, where a change was eventually validated in 2009 by the International Union of Geological Science. This archaeological site has yielded human skeletons,

animal bones, beads, ceramics, and freshwater fossil shells. This site contains evidence of rites and handicrafts, such as color paintings, ceramic fragments, whetstones, terrazzo axes, shell beads, and shellfish. Nonetheless, the archeological organization in this area has been gathering these dispersed data.

Moreover, archaeological dating is neither absolute nor precise but somewhat approximate. Therefore, it is crucial to research absolute dating to get more accurate information from the dating of prehistoric materials. Radiometric dating uses the natural decay of radioactive elements like potassium and carbon as accurate clocks to determine when things happened in the past (Marwick, *et al.*, 2017; Solheim, 1970; The 13<sup>th</sup> Fine Arts Department, 2010).

Furthermore, as an alternative approach, electron spin resonance (ESR) and luminescence (TL or OSL), which assess the effects of radioactivity on the accumulation of electrons in imperfections, or "traps," in the crystal structure of a mineral, to determine the age of the sample, have turned

\*Corresponding author  
Email address: tidarut.v@psu.ac.th

out to be effective in this sort of research (Aitken, 1998; Ikeya, 1993; Liritzis, Zacharias, & Polymeris, 2010). Our study will concentrate on using the thermoluminescence (TL) technique on freshwater fossil shell samples. Our TL dating provides a more accurate date of around 10,000 years, unlike the archaeologist's relative dating, which is 40,000 years. These results show that humans had settled before the historical period, or, more accurately, in the post-Pleistocene epoch. Since the Pleistocene era has a wide range from 2.5 million years to 10,000 years ago, this accurate result will fill the gap and help us understand more about the settlement and cultural development of the prehistoric human beings in this region.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Sample collection

Our information is associated with the archeological site located in Ban Kao Yang Moo 7, district of Kao Daeng, Saba Yoi county, Songkhla province, Cliff Deva Thoud Ta-Thoud Yai. At 72 meters above sea level, this archeological site is situated at  $N6^{\circ}30'51.145''$  and  $E100^{\circ}49'17.148''$ . This site's surroundings are dominated by a 60-meter-long, 20-meter-wide limestone mountain. In addition, a natural brook flows through the cliff's face. In 2010, the Songkhla Fine Arts Department Unit 13<sup>th</sup> did a survey and collected ceramic pieces, beads, animal bones of different sizes, human skeletons, metal tool pieces, and shells (The 13<sup>th</sup> Department of Fine Arts, 2010), as can be seen in Figure 1. These specimens were taken from burials TP1 and TP2, respectively, as in Figure 1a. Freshwater fossil shell samples from TP1 were obtained at three depths, as shown in Figure 1: between 50 and 60 centimeters (SH1), 80 and 90 centimeters (SH2), and 90 and 100 centimeters (SH3) (Figure 1b).

Freshwater fossil shells from each site were divided into two parts. The first part was prepared under dim red light to determine the accumulated dose (AD). The second was prepared under ambient light for evaluating the internal annual dose ( $D_{in}$ ). In the first part, the freshwater shells were washed and cleaned in an ultrasonic bath, followed by etching in 5% HCl for 1 hour to remove soil and the surface portion, which were exposed to  $\alpha$ -particle irradiation in the sediment. Then they were cleaned with distilled water. After that, the samples were gently ground with a mortar, and the grains were sieved to obtain a fraction between 90 – 150  $\mu\text{m}$ . The granules were again etched in 0.5% acetic acid for a few minutes to suppress spurious TL emission (Vichaidid, Youngchuay, & Limsuwan,

2007). Specimens with particle sizes of 90 – 150  $\mu\text{m}$  were then washed repeatedly in distilled water and allowed to dry at 40°C. All the sample preparation steps were performed under dim red light. Each sample was divided into 9 aliquots of approximately 150-250 mg, each, and all the aliquots were irradiated for TL measurements. Artificial gamma-irradiations were carried out with a Co-60 source (GC-220E), which delivered 3.404 Gy/s, at the Co-60 gamma-ray irradiation laboratory of OAP (Office of Atoms for Peace in Thailand). The artificial dosages were given at levels of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, and 80 Gy. The shell powder was put into cylindrical containers, which were then moved for TL measurements. The weight of each sample was about 150-250 mg. All the TL measurements were carried out at room temperature. The emitted TL was recorded using a Harshaw-3500 TL reader. The TL was induced by heating the sample at 5 °C/s up to 400 °C in a high-purity nitrogen atmosphere.

In the second part, the freshwater shells were washed, cleansed, and prepared with the same procedure as above, but the grains were instead sieved with a 90  $\mu\text{m}$  mesh sieve to obtain a particle size range of 0-90  $\mu\text{m}$ . The shells' uranium, thorium, and potassium contents were determined by a gamma spectrometry HPGe detector (Vichaidid, Youngchuay, & Limsuwan, 2007). These contents allow us to calculate the internal annual dose ( $D_{in}$ ). The internal annual dose could be calculated using Equation 1. The contribution of internal gamma rays can be neglected since the shell is too thin to absorb the gamma rays emitted from the inside (Aitken, 1998; Engin, Kapan-Yes, Tamer, Demirtas, & Eken, 2006; Ikeya, 1993). In the internal annual dose calculation, we assumed the efficiency of the defect production (k-value) by alpha rays in aragonite being 0.05 (Lyons & Brennan, 1991).

$$D_{in} = kD_{\alpha} + D_{\beta} \quad (1)$$

Gamma spectrometry HPGe detector was used to estimate external annual doses. The surrounding sediment was prepared in ambient light for external annual dose  $D_{ex}$  determination. The external annual dose could be calculated using Equation 2. For the estimation, the external dose rate of the sediment on calculating the alpha external dose was not considered, since the shell surface had been etched (Aitken, 1998; Ikeya, 1993). The sediment samples were gently ground with a mortar, and the grains were sieved with a 90  $\mu\text{m}$  mesh to obtain the particle size range of 0-90  $\mu\text{m}$  (Vichaidid, Soodprasert, Sastri, Oompathum, & Limsuwan, 2008).

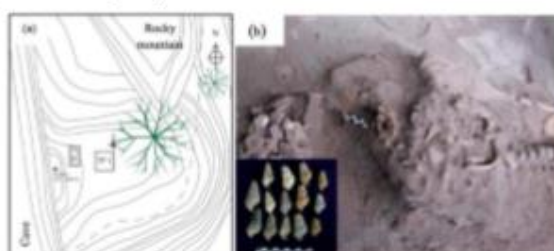


Figure 1. (a) The positions of grave holes at TP1 and TP2, and (b) freshwater fossil shells and samples from TP1 used to perform TL dating.



$$D_{ex} = D_i + D_o \quad (2)$$

The annual dose ( $D$ ) consists of the internal annual dose ( $D_{in}$ ), the external annual dose ( $D_{ex}$ ), and the cosmic ray dose ( $D_c$ ). The internal annual dose is caused by radiation emitted from U-238, Th-232, and K-40 in the shell, while the external annual dose is caused by radiation in the surrounding sediment. Each contribution was evaluated by determining the concentrations of radioactive elements: alpha, beta, and gamma radiation are the decay products of the U-238 series, the Th-232 series, and K-40. In addition, the dose of cosmic rays ( $D_c$ ) was included in the annual dose. The cosmic rays were determined by the longitude, latitude, and altitude of the region of interest, and the depth of the sample decreased these three contributions. The annual dose could be calculated using Equation 3 (Aitken, 1998; Ikeya, 1993).

$$D = D_{in} + D_{ex} + D_c \quad (3)$$

### 3. Results and Discussion

The structure of aragonite is orthorhombic, with higher density and better durability than those of calcite, while calcite is rhombohedral (Murray & Wintle, 2000; Perrin *et al.*, 2014). Typically, calcium carbonate has three structural polymorphs: vaterite, aragonite, and calcite. All three polymorphs can coincide in some types of shells. In nature, aragonite and calcite are the most common forms. Therefore, as expected, these freshwater shells mainly contained aragonite and calcite. The proportions of aragonite and calcite in the structure may vary in the same shell, and it will depend on the mollusk and where it was developed (Cano, Turbiani-Filho, Gennari, Munita, & Souza, 2013; Chateigner, Hedegaard, & Wenk, 2000). The results obtained from the shells collected from Cliff Deva Thoud-Ta Thoud-Yai indicate that the shells had an aragonite and calcite structure. Figure 2 shows our shell samples' X-ray diffraction (XRD) result.

The concentrations of those radioactive elements were then used to estimate  $D_{in}$  and  $D_{ex}$  based on the online Dose Rate and Age Calculator (DRAC) (Julie, Georgina, & Duller Geoffrey, 2015) using the conversion factors from Adamiec and Aitken (Aitken, 1998),  $\alpha$ - and  $\beta$ -grain size attenuation factors respectively from Bell (Bell, 1979) and Brennan *et al.* (Brennan *et al.*, 1991), and  $\beta$ -etch attenuation factors from Mejdahl (Mejdahl, 1979).  $D_c$ , the cosmic-ray dose rate, is derived from the geographical location and elevation of the site. Its value for each collecting site is nearly identical since they are in the same cosmic exposure area. With the mean square deviation of 1%, the combination of the three doses is the total annual dose of the fossil shells. The evaluation results of the annual dose rate are reported in Table 1.

The TL intensity glow curves of a gamma irradiated shell sample, SH1, are presented in Figure 3. Dose usage ranged from 0 to 80 Gy. The inset in Figure 3 shows the plateau, which could be derived from the ratio of the unirradiated sample to the irradiated ones at different dose levels. The plateau shown here corresponds to the temperature between 250°C and 375°C. This paper selected the signal response to 350°C, to normalize the signal responses to the irradiation varying between 10 Gy to 80 Gy, as shown in

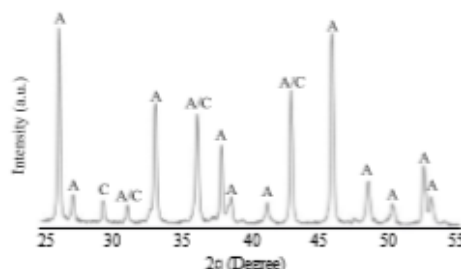


Figure 2. The freshwater fossil shells are composed of aragonite and calcite. (Aragonite, A; Calcite, C)

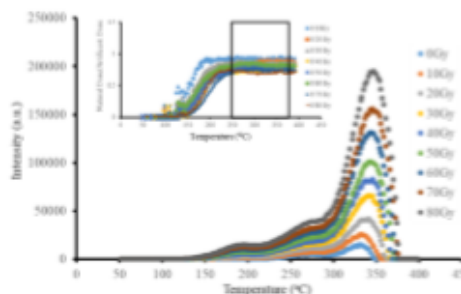


Figure 3. Thermoluminescence (TL) intensity responses as functions of temperature for SH1 subsamples exposed to different doses (Gy).

Figure 4. All curves have peaked around 160 °C and 350 °C, where the maximum TL signal is at the latter, possibly as response from aragonite (Tatumi, Nagatomo, Matsuoka, & Watamabe, 1993). However, these temperature responses are tricky to identify for their origin since other studies have stated differently (Takada, Suzuki, Ishii, Hironaka, & Hironiwa, 2017).

A glow-curve deconvolution (GCD) for general orders of the kinetics was then employed to fit the curves based on those temperatures (Kitis, Gomez-Roa, & Tuyn, 1998). The area under the curve of such a peak gives the total emitted photons. Plotting the area under the curve at 350°C against the additive doses allows one to determine the accumulated dose, as shown in the x-intercept. All samples showed a linear relation between the normalized intensities and the additive doses. We, hence, obtained the accumulated dose for the samples, as illustrated in Figure 4. With accumulated dose (AD) and annual dose rate (D) values, the age of the shells can be calculated using Equation 4.

$$\text{Age} = \frac{\text{accumulated dose (AD)}}{\text{annual dose rate (D)}} \quad (4)$$

The results are shown in Table 2. The freshwater fossil shellfish at SH1, SH2, and SH3 have ages of  $9067.33 \pm 531.33$ ,  $10044.54 \pm 610.80$ , and  $9345.99 \pm 550.25$  years, respectively. Three shells were dated by the 13<sup>th</sup> Regional Office of Fine Arts Department Songkhla to compare

Table 1. Concentrations of U, Th and K in the samples used to calculate the annual dose rate (D) of the samples.

Sample	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K (%)	Cosmic ray (mGy/year)	D (mGy/year)
SH1	1.18 ± 0.53	2.35 ± 0.23	0.31 ± 0.04	0.18 ± 0.01	3.36 ± 0.20
SD1	1.70 ± 0.66	3.27 ± 0.46	0.22 ± 0.01	0.18 ± 0.01	
SH2	1.43 ± 0.34	3.56 ± 0.38	1.10 ± 0.05	0.18 ± 0.01	3.74 ± 0.17
SD2	0.96 ± 0.16	3.15 ± 0.28	1.73 ± 0.15	0.18 ± 0.01	
SH3	0.67 ± 0.17	1.76 ± 0.29	1.03 ± 0.22	0.18 ± 0.01	3.24 ± 0.17
SD3	1.04 ± 0.44	2.09 ± 0.68	0.10 ± 0.01	0.18 ± 0.01	

Table 2. Shells' ages obtained using TL method.

Sample	D (mGy/year)	AD (mGy)	Age (years)
SH1	3.36 ± 0.20	30.49 ± 0.05	9,067.33 ± 531.34
SH2	3.74 ± 0.17	37.56 ± 1.55	10,044.50 ± 610.79
SH3	3.24 ± 0.17	30.24 ± 0.79	9,345.99 ± 550.25

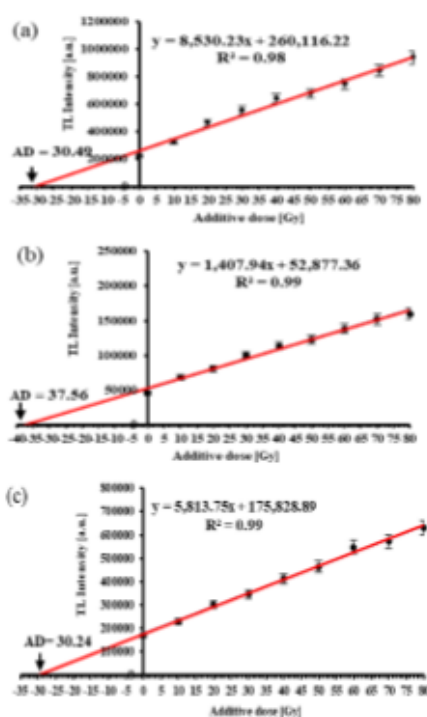


Figure 4. TL analyses of accumulated dose (AD) for SH1-SH3 are displayed from (a) to (c), respectively, based on TL responses at 350°C.

radiocarbon results (The 13<sup>th</sup> Fine Arts Department, 2010). The ages are summarized in Table 3. The TL based age estimates for samples SH1, SH2, and SH3 were found to be

Table 3. Comparison between radiocarbon and TL dating results

Sample	C-14 Age (years)	TL Age (year)
SH1	6,610 ± 1,140	9,067.33 ± 531.34
SH2	10,700 ± 570	10,044.50 ± 610.79
SH3	10,130 ± 540	9,345.99 ± 550.25

highly similar, with a standard deviation of just 3%, according to the results in Table 3. The age estimates provide accurate age information for the archaeological site. This indicates that people historically inhabited the region. Because food, jewelry, tools, and pottery, which were used every day, were included in the burial are discovered in the graves, they reveal what people believed about the future world.

The C-14 technique took only shell samples for age analysis, and the samples of shells from each region will have different levels of environmental contamination around them. The study yielded different age estimates despite the fact that the samples were apparently of the same age. As a result, the age estimates of SH1 as determined by the C-14 technique were below those for SH2 and SH3 samples, which, assuming the analytical procedure was accurate, did not exclude the possibility of adjustments for various environmental contaminants. This will lead to age estimates that are inconsistent with reality (Hebert, 2015; Snelling, 2008). The TL technique of age determination employs both the shells and their surrounding environmental samples. It is observed that the age estimates obtained using the TL technique for the same sample site are in a close agreement.

#### 4. Conclusions

For determining the annual doses of the samples, a gamma spectrometer equipped with an HPGe detector, able to measure radiation doses ranging from 3.24 to 3.74 mGy/y, was utilized. A significant response in the samples' TL signals revealed that the appropriate temperatures were between 200 °C and 400 °C. The response in the TL intensity was linearly proportional to the amount of gamma irradiation received, which is worth consideration. The calculated estimates of the



accumulated doses were between 30.24 Gy and 37.56 Gy. It has been determined that the ages of fossil shellfish discovered in freshwater range from 9067.33 to 10044.54 years. Radiocarbon dating reveals a gap of 6.29 percentage points between these two sets of findings. This specific date will help us confirm a study of the prehistoric era in southern Thailand. Based on these discoveries, one can conclude that human settlement occurred before the historical period, or more precisely, during the post-Pleistocene epoch. This accurate result will help fill in the blanks and assist us in learning more about how ancient people lived and how their culture evolved in this region. Specifically, it will help us learn more about how people used to live in this region.

#### Acknowledgements

The authors would like to thank you for the detailed survey arranged by the Regional Office of Fine Arts Department Songkhla. We would also like to express our gratitude to the Office of Atoms for Peace (OAP) for supporting gamma irradiation exposure.

#### References

- Aitken, M. J. (1998). *An introduction to optical dating*. Oxford, England: Oxford University Press.
- Bell, W. T. (1979). Thermoluminescence dating: Radiation dose-rate data. *Archaeometry*, 21(1), 243-245. doi: 10.1111/j.1475-4754.1979.tb00258.
- Brennan, T. A., Leape, L. L., Laird, N. M., Hebert, L., Localio, A. R., Lawthers, A. G., . . . Hiatt, H. H. (1991). Incidence of adverse events and negligence in hospitalized patients results of the Harvard medical practice study I. *The New England Journal of Medicine*, 324(6), 370-376. doi:10.1136/qshc.2002.003822.
- Cano, N. F., Turbiani-Filho, T. I., Gennari, F. R., Munira, S. C., & Souza, C. M. (2013). TL dating of sediments from ilha do mel, Brazil. *Quaternary International*, 306 137-145. Retrieved from <https://www.ipen.br/biblioteca/2013/19077.pdf>
- Chateigner, D., Hedegaard, C., & Wenk, H. R. (2000). Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. *Journal of Structural Geology*, 22, 1723-1735. Retrieved from [http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/pdf/JSG22\\_1723.pdf](http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/pdf/JSG22_1723.pdf)
- Engin, B., Kapan-Yes, S., Taner, G., Demirtas, H., & Eken, M. (2006). ESR dating of Soma (Manisa, West Anatolia - Turkey) fossil gastropoda shells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 243(2), 397-406. doi:10.1016/j.nimb.2005.09.008
- Hebert, J. (2013). Do young C-14 results reflect contamination?. *Acts and Facts*, 42 (7), 20. Retrieved from <https://www.icr.org/article/do-young-c-14-results-reflect-contamination>
- Ikeya, M. (1993). *New Applications of electron spin resonance: Dating, dosimetry and microscopy*. World Scientific: Singapore.
- Julie, A. D., Georgina, E. K., & Duller Geoffrey, A. T. (2015). DRAC: Dose rate and age calculator for trapped charge dating. *Quaternary Geochronology*, 28, 54-61. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.quageo.2015.03.012>
- Kitis, G., Gomez-Roa, J. M., & Tuyn, J. W. N. (1998). Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics. *Journal of Physics: Applied Physics*, 31(1), 2636-2641. Retrieved from <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/19/037>
- Liritzis, I., Zacharias, N., & Polymeris, G. (2010). Surface luminescence dating of 'Dragon Houses' and Armena gate at Styra (Euboea, Greece). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 10(3), 65-81. Retrieved from [http://maajournal.com/Issues/2010/Vol10-3/STYRA\\_LIRITZIS.pdf](http://maajournal.com/Issues/2010/Vol10-3/STYRA_LIRITZIS.pdf)
- Lyons, R. G., & Brennan, B. J. (1991). Alpha/gamma effectiveness ratios of calcite speleothems. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 18(1-2), 223-227. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(91\)90116-Y](https://doi.org/10.1016/1359-0189(91)90116-Y)
- Marwick, B., Van Vlack, H. G., Conrad, C., Shoocongdej, R., Thongcharoenchaikit, C., & Kwak, S. (2017). Adaptations to sea level change and transitions to agriculture at Khao Toh Chong rockshelter, Peninsular Thailand. *Journal of Archaeological Science*, 77, 94-108. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2016.10.010>
- Mejdahl, V. (1979). Thermoluminescence dating: Beta-dose attenuation in Quartz Grains. *Archaeometry*, 21(1), 61-72. Retrieved from [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:10451974](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:10451974)
- Murray, A. S., & Wintle, A. G. (2000). Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. *Radiation Measurements*, 32(1), 57-73. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00253-X](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00253-X)
- Perrin, C., Prestimonaco, L., Servelle, G., Tilhac, R., Maury, M., & Cabrol, P. (2014). Aragonite-calcite speleothems: Identifying original and diagenetic features. *Journal of Sedimentary Research*, 84(4), 245-269. Retrieved from <https://doi.org/10.2110/jsr.2014.17>
- Solheim G. W. II (1970). Northern Thailand, Southeast Asia and World Prehistory. *Asian Perspectives*, 13, 145-162. <https://scholarspace.manoa.hawaii.edu/server/api/core/bitstreams/6194ec68-7668-4ffb-9da0-4affb6efacfb4/content>
- Snelling, A. (2008). Radiocarbon ages for fossil ammonites and wood in cretaceous Strata near Redding, California. *Answers Research Journal*, 1, 123-144.
- Takada, N., Suzuki, A., Ishii, H., Hironaka, K., & Hironiwa, T. (2017). Thermoluminescence of coral skeletons: a high-sensitivity proxy of diagenetic alteration of aragonite. *Scientific Reports*, 7, 17969,1-9. Retrieved from <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18269-y>
- Tatumi, S. H., Nagatomo, T., Matsuoka, M., & Watannabe, S. (1993). Thermoluminescence and ESR in an Aragonite Speleothem. *Journal of Applied Physics*, 76, 1482-1486. doi:10.1088/0022-3727/26/9/022

- The 13<sup>th</sup> Fine Arts Department, (2010). *Archaeological survey, and excavation from Songkhla and Satun province Unpublished report*, Thailand.
- Vichaidid, T., Soodprasert, T., Sastri, N., Oompathum, C., & Limsuwan, P. (2008). Determination of U, Th and K in sediments and fossil Collected from Mae Moh Mine using gamma-ray spectrometry and neutron activation analysis (NAA). *Kasetart Journal - Natural Science*, 42, 333-339. Retrieved from <https://www.thaiscience.info/journals/Article/TKJN/10506873.pdf>
- Vichaidid, T., Youngchuay, U & Limsuwan, P. (2007). Dating of aragonite fossil shell by ESR for paramagnetic species assignment of Mae Moh basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 262(2) 323-328. doi:10.1016/j.nimb.2007.05.021

## 3.2 Annual Dose Analysis of Pottery from Thoud-Ta Thoud-Yai Archaeological Site in the Songkhla Province of Southern Thailand



### Annual Dose Analysis of Pottery from Thoud-Ta Thoud-Yai Archaeological Site in the Songkhla Province of Southern Thailand

Tidarut Vichaidid<sup>1\*</sup> and Piyawan Latam<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000, Thailand; tidarut.v@psu.ac.th

<sup>2</sup> Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, 94000, Thailand; 6420320802@email.psu.ac.th

\* Correspondence: tidarut.v@psu.ac.th

#### Citation:

Vichaidid, T.; Latam, P. Annual Dose Analysis of Pottery from in the Songkhla Province of Southern Thailand. *ASEAN J. Sci. Tech. Report.* **2022**, *25*(3), 51-58. <https://doi.org/10.55164/ajstr.v25i3.247180>.

#### Article history:

Received: August 3, 2022  
Revised: September 27, 2022  
Accepted: September 27, 2022  
Available online: September 29, 2022

#### Publisher's Note:

This article is published and distributed under the terms of the Thaksin University.

**Abstract:** Thoud-Ta Thoud-Yai is Thailand's oldest archaeological site. Identifying the age of artifacts helps link past and present in storytelling. Absolute dating techniques are used to estimate a sample's geological age. Calculating the annual dose is the essential step. The annual dose depends on samples' concentrations of natural radionuclides and the sediment surrounding them. This research performed the annual radiation dose analysis in pottery by quantifying the concentrations of natural radionuclides using Neutron Activation Analysis (NAA). According to the volume analysis, internal dose, external dose, and cosmic rays contribute  $0.180 \pm 0.027$ ,  $0.959 \pm 0.110$ , and  $0.177 \pm 0.009$  mGy/year, respectively. The annual dose was found to be  $1.139 \pm 0.113$  mGy/year. Annual dose measurements are necessary for determining the age of pottery samples. Since the age is determined by dividing the equivalent dose by the annual dose, this result connects the past and present at the Thoud-Ta Thoud-Yai archaeological site.

**Keywords:** Annual Dose, Neutron Activation Analysis, Pottery, Thoud-Ta Thoud-Yai

#### 1. Introduction

There are several methods of dating material samples for their age. Each is appropriate for some restricted sample structure type. The sample's aging value is also a factor. It focuses on the proportional connection between the equivalent and annual doses. In other words, the annual dose is important for determining the age. The sample's age apparent from its radionuclides is affected by radiation from the surrounding environment, so a radiation level is needed to calculate the sample's age. Most naturally radioactive elements are the radioactive series (uranium, actinium, and thorium) and some non-series nuclides (mainly potassium). This naturally occurring alpha, beta, and gamma radiation sources expose minerals to radiation continuously [1-2]. Suppose a mineral is exposed to natural radiation. In that case, some paired electrons are ionized, and trapped by impurities, and unpaired electrons, also known as lattice defects, are also formed, leading to aging [3]. The annual radiation dose must thus constantly be assessed [4]. The concentrations of U-238, Th-232, and K-40 in archaeological and geological materials will be used to calculate the

annual dose, which is the most important factor in dating. Several methods are employed to determine the contents of U-238, Th-232, K-40, and the annual dose rates of geological and archaeological material. Each method has its own merits and conveniences [5]. The aforementioned include alpha, beta, and gamma-ray spectroscopy; track detection (fission tracks and alpha-tracks); mass spectrometry: secondary ion mass spectrometry (SIMS) or with an ion micro-analyzer (IMA); inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); and chemical analyses: X-ray Fluorescence: (XRF), liquid scintillation counting (LSC), and neutron activation analysis (NAA).

Ancient materials' age is determined through annual radiation dose assessments. It is established by examining the U-238, Th-232, and K-40 concentrations. The previously mentioned NAA is an interesting technique. Archaeological artifacts contain 1-10 ppm of naturally radioactive elements, requiring careful investigation. NAA estimates long-lived radioisotopes in the environment. NAA's sensitivity and isotope specificity identify radionuclides with 104-year half-lives. Neutron activation creates radionuclides with shorter half-lives and increased specific activity. The 1950s: S.A.A. (the first artificial radionuclide was produced in 1934). Activation analysis identifies and quantifies stable elements using artificial radionuclides. Only a few stable atoms in the sample turn into radionuclides [6]. Neutron energy influences elastic collision, radiative capture, charged particle reactions, neutron reactions, fission, and fissionable isotope reactions. NAA starts nuclear processes using neutrons. Quantify neutron capture radiation. The addition of radioactive nuclei causes radioactivity. The latter kind is typically NAA [7]. Nondestructive NAA detects low background gamma radiation. In recent decades, semiconductor detectors and digital technologies have helped it advance. Gamma-ray photons generate electron-hole pairs in photon detectors such as a Highly Pure Germanium (HPGe) detector, a Ge for low energy photon spectroscopy (Ge-LEPS), and a lithium-doped Ge [Ge (Li)] detector cooled by liquid nitrogen detectors for gamma radiation. Peak current caused by electrons and holes is proportional to gamma-ray spectra used to assess U-, Th-, and K-series elements. Electrons and holes create peak currents. Gamma-ray spectroscopy can be used to find NAA's gamma-ray peaks and figure out its parts [4, 6].

The annual radiation dose must be found by adding the samples' radiation doses and the radiation dose from the environment, including cosmic rays. This study investigates the annual radiation dose of pottery at the Thoud-Ta Thoud-Yai archaeological site to determine the concentrations of natural radionuclides. By employing NAA methods and gamma spectrometry with HPGe well-type detectors, we could estimate ancient materials' U-238, Th-232, and K-40 compositions. It is important to determine the pottery samples' age and annual exposure levels. The archeological site of Thoud-Ta Thoud-Yai should link the following sequence of past and present occurrences. The 13<sup>th</sup> Songkhla Fine Arts Department has investigated the archaeological site of Thoud-Ta Thoud-Yai. The examination found that the archaeological site had several objects from antiquity. The preliminary analysis suggested that they were objects from the ancient period [8]. The annual dose levels determined in this study may be utilized to examine ages and verify the accuracy of archaeological data.

## 2. Materials and Methods

As indicated in Figure 1, the Thoud-Ta Thoud-Yai archeological site is situated in the Kao Daeng, Saba Yoi district of Songkhla province. As seen in Figure 2, Songkhla's 13<sup>th</sup> Department of Fine Arts unit discovered the samples in 2010. This current study used pottery samples and the surrounding environment as its study materials. The cliffs are 60 m in length and 20 m in width. There is a natural headboard slicing through the cliff shed's front face. The current is thick with vegetation. Archaeological evidence has been uncovered at several damaged sites. These include remnants of pottery containers, human skeletal fragments, steel tool components, and animal bone fragments. The archaeological site goes back to ancient periods, according to estimates. The excavation site is shown in Figure 3. Two wells, TP1 and TP2, were excavated. TP1 was the pottery excavation employed in this study's annual radiation dose analysis. At the same time, TP2 was the excavation where human skeletons were discovered, as seen in Figures 4A and 4B, while Figure 4C shows an example of pottery used in the research [8].

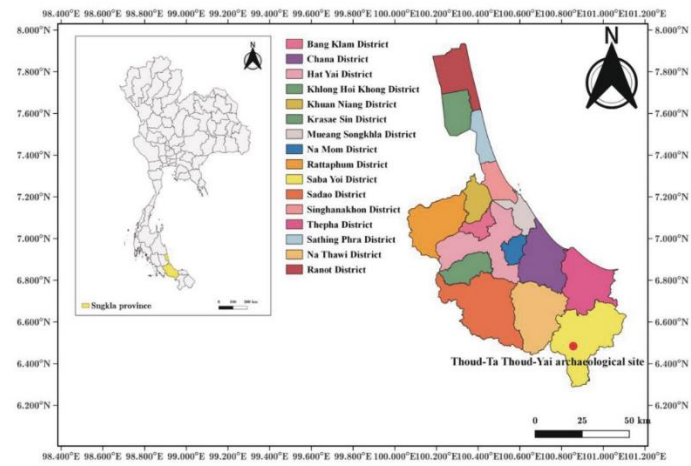


Figure 1. The Thoud-Ta Thoud-Yai archaeological site of Songkhla province.



Figure 2. The external area and the excavation site of the Thoud-Ta Thoud-Yai archaeological site [8].

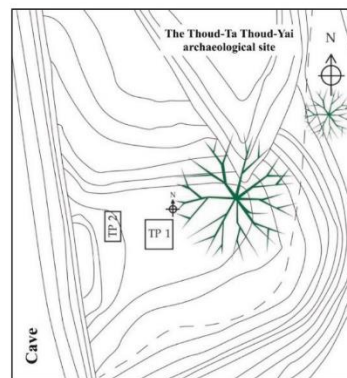


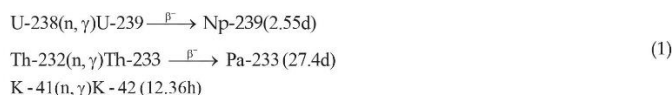
Figure 3. The excavation site. Two wells, TP1 and TP2, were excavated [8].





**Figure 4.** The excavation site (A) TP1 was the pottery excavation location used in this study's annual radiation dose analysis; (B) TP2 was the excavation where human skeletons were recovered; and (C) shows a sample of pottery used in the research [8].

The sediment and pottery samples were collected at 50–60 cm depth. All samples were dried in an oven at 60 °C for 24 h, then crushed, pulverized, and homogenized. Note that clean containers should be used for the preparation and handling stages to prevent contamination [9]. Each powdered sample was crushed to a 0-90  $\mu\text{m}$  particle size and stored in polyethylene vials of the same shape and volume as those holding 150-250 mg of standard reference material. The lamp cap was heated to form a tight seal. Samples and standard references are stored in plastic cylinders in alternating order. All samples were radiation in two phases at the Thai Research Reactor-1/Modification (TTR-1/M1) at the Office of Atoms for Peace (OAP) facility. First, the concentration of U-238 and Th-232 were found by using long-term irradiation for 12 h and a cooling time of 5–6 d in the epithermal neutron flux of  $2 \times 10^9 \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ . Using short-term irradiations of 10 minutes and 12 h of cooling with a thermal neutron flux of  $2 \times 10^{11} \text{ n}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ , the concentration of K-40 was found [2]. The gamma-ray spectra were started. GWL series HPGe (High-purity Germanium) coaxial wells, installed in a vacuum-tight cryostat, make up the gamma spectrometer system. The aluminum absorbing layers (well wall) are 0.5 mm thick. For this purpose, we utilized the Gamma Vision-32 V 3.2 Gamma-Ray. Spectroscopy Software has a friendly graphical user interface and is great for working with and analyzing spectra on a home computer. The quantitative ratio of the gamma-ray spectrum would be altered as a consequence. A feasible method for measuring Np-239 and Pa-233 is U-238 and Th-232 because of their short half-lives, as indicated in Equation 1 (see Figure 1) [10]. Table 1 also includes important nuclear data from neutron activation studies on U-238, Th-232, and K-40. K is necessary for life. K-40 isotope abundance in nature is 0.01%, whereas K-41 is 6.7%. Hence K-40 contamination is computed from K-41. Despite its short half-life, K-42 is a common radiotracer. The only K isotope with a similar half-life is K-43, which is harder to generate than K-42. Neutron activation analysis uses K-42 to measure potassium content. [9-12]



**Table 1.** This study used important nuclear data from neutron activation of U-238, Th-232, and K-41 [9-10].

Element	Isotope	Half-lives	Energies of emitted Gamma ray (keV)	% of emission
U-238	Np-239	2.55 d	277.6	14.1
Th-232	Pa-233	27.4 d	311.9	33.7
K-41	K-42	12.36 h	1524.7	17.9

The annual radiation dose (D) consists of the internal dose ( $D_m$ ), the external dose ( $D_{ex}$ ), and the cosmic dose ( $D_{cos}$ ). The cosmic rays were controlled by longitude, latitude, elevation, and the contributions lessened

with sample depth. Radiation from U, Th, and K in the pottery is responsible for the internal dose. Still, radiation from the same elements in the sediment around the pottery is responsible for the external dose. Radioactive element concentrations were used to analyze each contribution. U, Th, and K decay produce alpha, beta, and gamma radiation, in addition to the cosmic rays. Equation 2 may be used to determine the annual dose [6, 13].

$$D = D_{in} + D_{ex} + D_{cos} \quad (2)$$

Internal gamma radiation can be ignored since the pottery was too thin to absorb gamma rays. Due to our samples' coarse grain structure, we considered that the efficiency of the defect production (k-value) by alpha-particles in quartz remained minimal for the internal annual dose calculation. The k-value is a correction factor because an alpha particle's luminescence effects are limited to a small grain volume along the track [14]; hence, alpha particles induce less luminescence in each component of absorbed energy than beta particles and gamma radiation. Therefore, the internal dose would be exclusively determined by the beta dose rate. [6, 15]. Since the pottery surface was etched, alpha particles can be ignored when calculating the external annual dose [5]. The annual internal and external dose rates may therefore be expressed as,

$$D_{in} = kD_{\alpha} + D_{\beta} \quad (3)$$

$$D_{ex} = D_{\gamma} + D_{\beta} \quad (4)$$

In Equations 3 and 4  $D_{\alpha}$ ,  $D_{\beta}$ , and  $D_{\gamma}$  can be determined using Equation 5. The following equation, for example,  $C_U$  is the U-238 concentration and  $D_{U(\alpha)}$  a conversion factor is the alpha-particle emission rate U-238 [5, 15-16].

$$\begin{aligned} D_{\alpha} &= C_U D_{U(\alpha)} + C_{Th} D_{Th(\alpha)} \\ D_{\beta} &= C_U D_{U(\beta)} + C_{Th} D_{Th(\beta)} \\ D_{\gamma} &= C_U D_{U(\gamma)} + C_{Th} D_{Th(\gamma)} + C_K D_{K(\gamma)} \end{aligned} \quad (5)$$

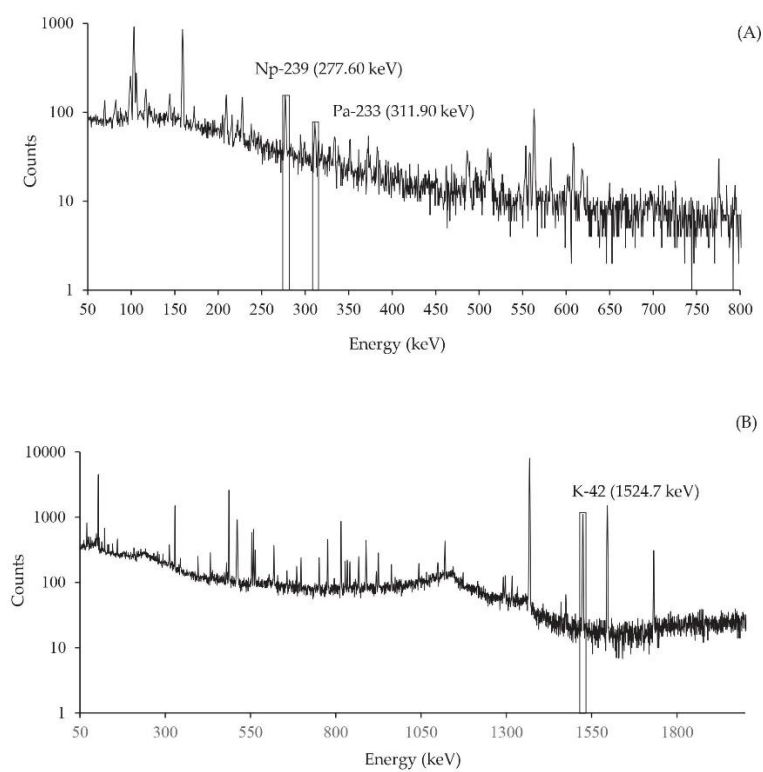
The concentrations of those radioactive elements are used to estimate  $D_{in}$  and  $D_{ex}$  based on the online Dose Rate Calculator (DRAC) using the conversion factors from Guerin *et al.* [17], alpha and beta grain size attenuation factors respectively from Brennan *et al.* [18] and Guerin *et al.* [19]. Beta etch attenuation factors from Bell [20]. The cosmic dose rate, derived from the geographical location and elevation of the site, is nearly identical for each collecting site since these are in the same cosmic exposure area, with a mean square deviation of 1%. The combination of the three doses is the total annual dose of the samples [21].

### 3. Results and Discussion

Figure 5A shows the gamma spectra of U-238, Th-232, and their daughters, while Figure 5B shows the gamma spectrum of K-40. However, the results in Figure 5 are just an example of all the results for gamma spectra of U-238, Th-232, K-40, and daughters. Figure 5A shows a region of interest according to photopeaks at 277.60 keV and 311.90 keV for their associated radionuclides Np-239 and Pa-233, respectively. These photopeaks were used to calculate the concentrations of U-238 and Th-232, respectively. Furthermore, Figure 5B is based on photopeaks at 1524.7 keV, the associated radionuclide of K-42, and were used to calculate the concentration of K-40 [22].

The annual dose could be determined by analyzing the gamma spectra in Figure 5 for the concentrations of U-238, Th-232, and K-40 described in Table 2 (D). As indicated in Table 2, pottery samples do not contain potassium since ancient pottery was made from clay. Therefore, the majority of clays have

detectable levels of uranium and thorium. However, there is little to no potassium [23]. Using the correlation coefficients for  $D_{in}$ ,  $D_{ex}$ , and  $D_{cos}$ , the Internal Dose ( $D_m$ ), External Dose ( $D_{ex}$ ), and Cosmic Dose ( $D_{cos}$ ) were determined using DRAC [21]. Table 3 displays the results.



**Figure 5.** The significant photo peaks and associated radionuclides of sediment around the pottery are shown. (A) and (B) display gamma spectra for the radioactive elements U-238, Th-232, and K-40, respectively.



**Table 2.** The concentrations of U-238, Th-232 and K-40 in pottery samples and clay around pottery.

Sample	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)
pottery	5.61 ± 0.87	15.60 ± 1.20	-
Sediment around pottery	1.70 ± 0.66	3.27 ± 0.46	0.22 ± 0.01

**Table 3.** The annual levels of Internal Dose ( $D_{in}$ ), External Dose ( $D_{ex}$ ), Cosmic Rays Dose ( $D_{cos}$ ), and the total Annual Dose (D).

Sample	$D_{in}$ (mGy/year)	$D_{ex}$ (mGy/year)	$D_{cos}$ (mGy/year)	D (mGy/year)
Pottery	0.180 ± 0.027	0.959 ± 0.110	0.177 ± 0.009	1.139 ± 0.113

#### 4. Conclusions

An annual dose assessment was performed based on the analysis of U-238, Th-232, and K-40 concentrations in pottery samples and sediment around pottery. The radiation levels of internal, external, and cosmic rays were determined. Calculated doses of radiation were  $0.180 \pm 0.027$ ,  $0.959 \pm 0.110$ , and  $0.177 \pm 0.009$  mGy/year, respectively. The annual radiation dose (D) estimate was then  $1.139 \pm 0.113$  mGy/year. These annual dose levels can now be applied to quantify the ages of pottery samples. Such as trapping techniques (OSL, TL, and ESR dating), [14-16, 20] age values can be used to connect historical events. The next stage is to connect to past events at the archaeological site of Thoud-Ta Thoud-Yai.

#### 5. Acknowledgements

The authors are very grateful for the detailed survey arranged by the 13<sup>th</sup> Regional Office of the Fine Arts Department in Songkhla. We thank the Office of Atoms for Peace (OAP) for the gamma radiation measurement. We thank the Nuclear Physics Laboratory of the Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani Campus, for providing the tools for measurement, analysis, and sample preparation.

**Author Contributions:** Tidarut Vichaidid participated in data analysis and drafted the manuscript. Piyawan Latam conceived the study, designed the study, coordinated the study, carried out data analysis, interpreted the results, and aided in drafting the manuscript. All authors gave final approval for publication.

**Funding:** This research received no external funding

**Conflicts of Interest:** The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

#### References

- [1] Hubert, L. Calibration standard for use in gamma spectrometry and luminescence dating. *Methods and Applications of Absolute Chronology*. 2001, 20, 31-38.
- [2] Vichaidid, T.; Soodprasert, T.; Sastri, N. Determination of U, Th and K in Sediments and Fossil Collected from Mae Moh Mine Using Gamma-Ray Spectrometry and Neutron Activation Analysis (NAA). *Kasetsart Journal*. 2008, 42, 333-339.
- [3] Shimada, A.; Toyoda, Y.; Takagi, H.; Arita, K. *ESR dating of pseudotachylite*. American Geophysical Union, Fall Meeting, 2002.

- [4] Hossain, S. M.; De Corte, F.; hauteb, P. A comparison of methods for the annual radiation dose determination in the luminescence dating of loess sediment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics*. 2002, 490, 598-613.
- [5] Adamic, G.; Aitken, M. Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*. 1998, 16(2), 37-50.
- [6] Ikeya, M. *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore: World Scientific. 1993.
- [7] Robert, R.; Peter, Bode.; Elisabete, A.; De Nadai Fernandes. 2011. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta Part B*. 2011. 66, 193-241.
- [8] The 13<sup>th</sup> Songkhla Fine Arts Department. *Archaeological survey and excavation from Songkhla and Satun province Unpublished report*. 2010. 25-27, 145-154.
- [9] El-Ghawi, U. M.; Beje, M. M.; Al-Fakhri, S. M. A.; Al-Sadeq, A.; Doubali, K. K. Analysis of Libyan arable soils by means of thermal and epithermal NAA. *Arabian Journal of Science and Engineering*. 2005, 30, 147-153.
- [10] Rossini, I.; Tripier, T.; Ch. Abbé, J.; Guevara, B.; Tenorio, R. Neutron activation analysis of U, Th, K and Rb in archaeological samples from Guayabo (Costa Rica) prior to thermoluminescence dating. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1991, 154, 173-183.
- [11] Ferreira Jr, F.A.; Maidana, N.L.; Vanin, V.R.; Koskinas, M.F.; Lopez-Pino, N.  $^{41}\text{K}(n, \gamma)^{42}\text{K}$  thermal and resonance integral cross section measurements. *Radiochimica Acta*. 2012, 100, 871-877. <https://doi.org/10.1524/ract.2012.1985>.
- [12] Johannes, H. A workflow for neutron activation analysis of archaeological ceramics at the Atominstitut in Vienna, Austria. *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018, 316, 753-759.
- [13] Zimmerman, D.W. Relative thermoluminescence effects of alpha- and beta- irradiation. *Radiation Effects*. 1972, 14, 81-92.
- [14] Vichaidid, T.; Youngchuay, U.; Limsuwana, P. Dating of aragonite fossil shell by ESR for paramagnetic species assignment of Mae Moh basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2007, 262(2), 323-328.
- [15] Aitken, M. J. *An Introduction to Optical Dating*. Oxford University Press, Oxford. 1998.
- [16] Ikeya, M. Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance. *Nature*. 1975, 255, 48-50.
- [17] Guerin, G.; Mercier, N.; Adamic, G.; Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL*. 2011, 29, 5-8.
- [18] Brennan, B.J.; Lyons, R.G.; Phillips, S.W. Attenuation of alpha particle track dose for spherical grains. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*. 1991, 18, 249-253.
- [19] Guerin, G.; Mercier, N.; Nathan, R.; Adamic, C.; Lefrais, Y. On the use of the infinite matrix assumption and associated concepts: a critical review. *Radiation Measurements*. 2012, 47, 778-785.
- [20] Ell, W.T. Attenuation factors for the absorbed radiation dose in quartz inclusions for thermoluminescence dating. *Ancient TL*. 1979, 8, 1-12.
- [21] Durcan, J.A.; King, G.E.; Duller, G.A.T. DRAC: dose rate and age calculator for trapped charge dating. *Quaternary Geochronology*. 2015, 28, 54-61.
- [22] Gilmore, G.R. *Practical gamma-ray spectrometry*, 2<sup>nd</sup> edition, Appendix D, Nuclear Training Services Ltd, Warrington, UK, John Wiley & Sons Ltd. 2008.
- [23] Aitken, M.J.; Zimmerman, D.W.; Fleming, S.J. Thermoluminescent Dating of Ancient Pottery. *Nature*. 1968, 219, 442-445.

