



การกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืด  
จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าโต๊ะระ ถ้ำเขาห่าน จังหวัดสตูล  
ภาคใต้ของประเทศไทย

Electron Spin Resonance Dating of Freshwater Shells in Pa Toh Roh  
Shelter Archaeological site, Khao Han Cave,  
Satun Province, Southern Thailand

ปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว  
Pathipat Saeingjaew

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต 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



การกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืด  
จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าโต๊ะโต๊ะ ถ้ำเขาห่าน จังหวัดสตูล  
ภาคใต้ของประเทศไทย

Electron Spin Resonance Dating of Freshwater Shells in Pa Toh Roh  
Shelter Archaeological site, Khao Han Cave,  
Satun Province, Southern Thailand

ปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว  
Pathipat Saeingjaew

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต 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      การกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืดจาก  
แหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ระ      ถ้าเขานาน      จังหวัดสตูล      ภาคใต้ของประเทศไทย

ผู้เขียน                      นายปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว

สาขาวิชา                    ฟิสิกส์ประยุกต์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

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

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัช ชิตตระการ)

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

.....กรรมการ  
(ดร.สุนารี บดีพงศ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

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

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิตรัตน์ วิชัยดิษฐ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ลงชื่อ .....

(นายปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว)

นักศึกษา

(4)

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน  
และไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....

(นายปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาหิน จังหวัดสตูล ภาคใต้ของประเทศไทย
ผู้เขียน	นายปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว
สาขาวิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
ปีการศึกษา	2565

### บทคัดย่อ

สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา ได้สำรวจและขุดค้นแหล่งโบราณคดี ทางภาคใต้ตอนล่างของประเทศไทย ซึ่งพบทั้งหลักฐานทางโบราณวัตถุและนิเวศวัตถุจำนวนมาก เช่น โครงกระดูกมนุษย์ ภาชนะดินเผา เปลือกหอย กระดุกสัตว์ หนึ่งในแหล่งโบราณคดีนั้นคือ แหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาหิน จังหวัดสตูล ภาคใต้ของประเทศไทย งานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR) เพื่อกำหนดอายุซากหอยน้ำจืดซึ่งเก็บจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ระดับความลึกต่างกัน 3 ระดับ ประกอบด้วย ตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010, SH2-123, SH3-248 (ระดับ 2, 70-80 cm), SH3-028, SH5-253 (ระดับ 3, 80-90 cm) และ SH6-140 (ระดับ 4, 90-100 cm) จากการตรวจสอบตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรโมนต์และแคลไซต์ ต่อมาศึกษาลักษณะเฉพาะของสัญญาณ ESR จากผลึกตัวอย่างซากหอยน้ำจืด ขนาด 90-150  $\mu\text{m}$  พบว่าสัญญาณ ESR ที่ไม่ผ่านการฉายรังสี (0 Gy) ปรากฏสัญญาณแบบหกพีคและสัญญาณแบบพีคคู่ โดยสัญญาณแบบหกพีคระบุว่าเป็นสัญญาณที่เกิดจากแมงกานีสไอออน ( $\text{Mn}^{2+}$ ) และสัญญาณแบบพีคคู่ระบุว่าเป็นสัญญาณที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหินปูนของแคลเซียมคาร์บอเนตในซากหอยน้ำจืดกับความชื้น และเมื่อผ่านการฉายรังสีที่ขนาด 120 Gy พบว่าสัญญาณที่เกิดจากแมงกานีสไอออน ( $\text{Mn}^{2+}$ ) ไม่มีการเพิ่มขึ้นตามปริมาณรังสี แต่เพิ่มขึ้นบริเวณภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT ซึ่งสามารถระบุชนิดของสัญญาณที่เกิดขึ้นได้ ซึ่งประกอบด้วยสัญญาณที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{SO}_2^-$  และ  $\text{SO}_3^-$  ที่มีค่า  $g = 2.0057$  และ  $g = 2.0031$  ตามลำดับ และโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  ที่มี  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  จากผลดังกล่าวเมื่อนำมาวิเคราะห์พบว่า สัญญาณที่  $g = 2.0016$  ที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  มีความเหมาะสมต่อการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสมที่ใช้ในการกำหนดอายุด้วยเทคนิค ESR โดยศึกษาจากกราฟความสัมพันธ์ของความเข้มสัญญาณ ESR ที่เพิ่มขึ้นจากการฉายรังสีแกมมาตั้งแต่ 0-120 Gy ด้วยวิธี Additive dose พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นเชิงเส้น และมีค่าปริมาณรังสีสะสม  $11.32 \pm 0.39$  Gy ถึง  $22.84 \pm 0.76$  Gy ต่อมาวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีต่อปี โดยศึกษาจากปริมาณความเข้มข้นธาตุกัมมันตรังสีในธรรมชาติ (U-238, Th-232 และ K-40) ทั้งในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิค NAA รวมทั้งปริมาณรังสีคอสมิก พบว่ามีค่า  $2.88 \pm 0.07$  ถึง  $6.90 \pm 0.06$  mGy/y

(6)

จากผลของปริมาณรังสีสะสมและปริมาณรังสีต่อปี เมื่อนำมาวิเคราะห์ค่าอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด พบว่ามีค่า  $3,310 \pm 115$  ถึง  $4,655 \pm 210$  y ค่าอายุของซากหอยน้ำจืดนี้สามารถยืนยันได้ว่าจัดอยู่ใน สมัยยุคก่อนประวัติศาสตร์ โดยมีอายุย้อนไปถึงยุคหินใหม่ (Neolithic period) ซึ่งคล้ายกันกับการ ค้นพบของแหล่งโบราณคดีใกล้เคียง นอกจากนี้อายุที่ได้ยังสอดคล้องกับผลลัพธ์จากการรายงาน การกำหนดอายุแบบสัมพันธ์ของสำนักกรมศิลปากรที่ 13 สงขลา รวมทั้งการตรวจสอบของซากหอย น้ำจืดด้วย เทคนิคเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ที่ทำการศึกษามาก่อนหน้านี้แล้ว

<b>Thesis Title</b>	Electron Spin Resonance Dating of Freshwater Shells in Pa Toh Roh Shelter Archaeological site, Khao Han Cave, Satun Province, Southern Thailand
<b>Author</b>	Mr.Pathipat Siaengjaew
<b>Major Program</b>	Applied Physics
<b>Academic Year</b>	2022

### Abstract

The Office of the Fine Arts Department 13<sup>th</sup> Songkhla has surveyed and excavated archaeological sites, in the lower south of Thailand which found evidence of both antiquities and many ecological objects such as human skeletons, pottery, fossil shells, and animal bones, one of the archaeological sites is Pa Toh Roh Shelter Archaeological site, Khao Han Cave, Satun Province, Southern Thailand. In this study, the electron spin resonance (ESR) technique was utilized to determine the age of six freshwater fossil shells collected from the Pa Toh Roh Shelter Archaeological site at three distinct depths. Freshwater fossil shells clams with the codes SH1-010, SH2-123, SH3-248 (level 2, 70–80 cm), SH3-028, SH5-253 (level 3, 80–90 cm), and SH6-140 (level 4, 90–100 cm). X-ray diffraction (XRD) examination of samples revealed the crystal structures of aragonite and calcite. The characteristics of ESR signals from freshwater shells crystal powder, size 90-150  $\mu\text{m}$ , were studied. The ESR signal before irradiation was found two characteristics, that is, six-line signal and double line signal. The six line signal indicated to be manganese ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ) and double line signal, caused by the reaction between limestone of calcium carbonate in freshwater shells and humidity. After irradiation with 120 Gy of dose, it was discovered that the signal generated by manganese ions ( $\text{Mn}^{2+}$ ) did not increase when various radiation doses. However, increasing the area under the magnetic field between 349-352 mT can reveal the type of signal produced. It consists of signals generated by molecular ions  $\text{SO}_2^-$  and  $\text{SO}_3^-$  with values  $g = 2.0057$  and  $g = 2.0031$ , respectively, and molecular ions  $\text{CO}_2^-$  with  $g = 2.0016$  and  $g = 1.9973$ . Analysis of these results revealed that the signal at  $g = 2.0016$  caused by the molecular ion  $\text{CO}_2^-$  was also suitable for the accumulated dose analysis utilized in age determination by the ESR technique. By studying the correlation



curve of ESR signal intensity increasing from gamma ray irradiation from 0-120 Gy by additive dose method, it was found that there was a linear relationship. and the accumulated dose was  $11.32 \pm 0.39$  Gy to  $22.84 \pm 0.76$  Gy. Later, an analysis was performed to determine the annual dose of radiation. By measuring the concentration of radioactive elements in nature (U-238, Th-232, and K-40) in the freshwater shells samples and the soil surrounding the samples, as well as the cosmic ray exposure, the range was determined to be between  $2.88 \pm 0.07$  and  $6.90 \pm 0.06$  mGy/y. As a result of the accumulated dose and annual doses. Analyzing the ages of freshwater shells showed a range of ages between  $3,310 \pm 115$  and  $4,655 \pm 210$  years. The age of the samples discovered here shows that it dates back to the prehistoric era. Similar to adjacent archaeological sites, it dates to the Neolithic period. In addition, the age determined was consistent with the results of the report on the relative age determination of the Office of the Fine Arts Department 13<sup>th</sup> Songkhla, which included the examination of freshwater shells remains. Prior research into thermoluminescence techniques.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากได้รับความกรุณาช่วยเหลือและให้คำปรึกษาอย่างดียิ่งจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ท่านได้ให้คำแนะนำในการปฏิบัติงาน คอยชี้แนะและให้ข้อคิดต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยปรับปรุง แก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานด้วยความเอาใจใส่จนการทำวิจัยครั้งนี้เสร็จสมบูรณ์

ผู้เขียนขอขอบคุณคณะกรรมการพิจารณาโครงร่างและสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ตลอดจนอาจารย์ผู้สอนผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พวงทิพย์ แก้วทับทิม ดร.สุนารี บดีพงศ์ อาจารย์และเจ้าหน้าที่ในแผนกฟิสิกส์ สาขาวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่คอยให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการทำวิจัย และการแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ตลอดจนให้ความรู้ความเข้าใจในการทำวิจัยอย่างดีตลอดมา ผู้เขียนขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ เป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณ คุณสุมาลี นิลพฤษ และคุณภาวิณี ชูสินธ์ นักนิเวศลิยร์เคมีระดับชำนาญการของสำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่คอยให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย พร้อมทั้งอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลองต่าง ๆ ขอขอบคุณ คุณสิริกร พงศ์ธรรกุลพานิช ที่ให้คำแนะนำวิธีการใช้เครื่องมือ จนทำให้การทำงานสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อนุเคราะห์ให้ใช้สถานที่ทั้งห้องเตรียมตัวอย่าง ห้องปฏิบัติการนิเวศลิยร์ฟิสิกส์ สาขาวิทยาศาสตร์ ทำให้งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบคุณนักโบราณคดี และนายช่างปฏิบัติงานจากสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลาทุกท่านที่ช่วยสำรวจ และเก็บตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาปาโต๊ะโระ ถ้ำเขาหวน จังหวัดสตูล

ขอขอบคุณพี่ ๆ เพื่อน ๆ น้อง ๆ นักศึกษาสาขาฟิสิกส์ และสาขาอื่น ๆ ทุกท่านที่คอยแนะนำและให้กำลังใจตลอดระยะเวลาการดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายผู้เขียนขอขอบคุณพระคุณบิดา มารดา และสมาชิกในครอบครัวทุกท่านที่สนับสนุนด้านการศึกษา คอยอบรมสั่งสอน และให้คำแนะนำในเรื่องต่าง ๆ จนทำให้การวิจัยในครั้งนี้สำเร็จตามเป้าหมายที่ได้วางไว้

ปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว

## สารบัญ

หัวข้อ	หน้า
บทคัดย่อ	(5)
Abstract	(7)
กิตติกรรมประกาศ	(9)
สารบัญ	(10)
รายการตาราง	(12)
รายการภาพประกอบ	(13)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	3
1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	8
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	8
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	8
บทที่ 2 ทฤษฎี และเอกสารที่เกี่ยวข้อง	9
2.1 เปลือกหอยโดยทั่วไป	9
2.2 :ซากหอยน้ำจืด	10
2.3 โครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืด	12
2.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	14
2.5 ผลของรังสีที่ทำให้เกิดความบกพร่องในผลึกซากหอยน้ำจืด	15
2.6 วิธีการกำหนดอายุทางโบราณคดี	17
2.7 เทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์	21
2.8 อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์	34
2.9 การหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุด้วยวิธีการอาบนิวตรอน	38
2.10 แกมมาสเปกโทรสโกปี	47
2.11 การเปรียบเทียบปริมาณและหน่วย	55
2.12 กัมมันตภาพรังสีในธรรมชาติ	55
2.13 ฟิสิกส์ และสมบัติของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา	58
2.14 การหาค่าปริมาณรังสีต่อปี	60
2.15 ปัจจัยของการลดทอนรังสี	63

## สารบัญ (ต่อ)

หัวข้อ	หน้า
2.16 หลักการและวิธีการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์	66
บทที่ 3 วิธีการวิจัย	70
3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ	70
3.2 การเก็บตัวอย่าง	71
3.3 การเตรียมตัวอย่าง	76
3.4 การทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	79
3.5 การทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี	80
3.6 การคำนวณอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด	81
บทที่ 4 ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย	83
4.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	83
4.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของสัญญาณอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์	85
4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม	93
4.4 ผลการวัดค่ากัมมันตภาพรังสีของ U-238 Th-232 และ K-40	110
4.5 ผลการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีด้วยวิธีการอาบนิวตรอน	123
4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี	126
4.7 ผลการกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์	128
บทที่ 5 สรุปผลวิจัย และข้อเสนอแนะ	130
5.1 สรุป	130
5.2 ข้อเสนอแนะ	132
บรรณานุกรม	133
ภาคผนวก	141
ภาคผนวก ก ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	142
ภาคผนวก ข ใบรับรองสารมาตรฐาน	157
ภาคผนวก ค มวลของตัวอย่างและสารอ้างอิงสารมาตรฐาน	164
ภาคผนวก ง ภาพเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย	166
ภาคผนวก จ การเผยแพร่ผลงานวิจัย	169
ประวัติผู้เขียน	179

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 รูปแบบสัญญาณที่ใช้ในการกำหนดอายุในเปลือกหอย	16
2.2 ความเหมาะสมของแต่ละเทคนิคที่ใช้กับตัวอย่างชนิดต่าง ๆ ทางธรณีวิทยาและโบราณคดี	20
2.3 แสดงช่วงคลื่น ความถี่ และสนามแม่เหล็กที่ $g = 2$	31
2.4 สมบัติทางนิวเคลียร์และข้อมูลเกี่ยวกับการอาบนิวตรอนของไอโซโทป U-238 Th-232 และ K-40	44
2.5 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมยูเรเนียม	56
2.6 อนุกรมการสลายตัว พลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และค่าครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรมทอเรียม	57
2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีกับปริมาณรังสีต่อปี เนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา สำหรับสมดุลกัมมันตรังสีของอนุกรมการสลายตัว U-238, Th-232 และ K-40 ในธรรมชาติ	61
3.1 รายละเอียดของตัวอย่างที่ใช้ในศึกษาครั้งนี้	75
3.2 แสดงเงื่อนไขของพารามิเตอร์ที่ใช้วัดสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด	80
4.1 ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของอราโกไนต์ (Aragonite, A)	84
4.2 ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของแคลไซต์ (Calcite, C)	84
4.3 ค่า ESR Intensity ที่อ่านได้ ณ บริเวณ $g = 2.0016$ ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ระดับโดสรังสีต่าง ๆ	100
4.4 ค่า ESR Intensity ที่อ่านได้ ณ บริเวณ $g = 1.9973$ ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ระดับโดสรังสีต่าง ๆ	100
4.5 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด	123
4.6 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืด	123
4.7 ปริมาณรังสีภายในต่อปี ( $D_{in}$ ) ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด	126
4.8 ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี ( $D_{ex}$ ) ของดินรอบซากหอยน้ำจืด	126
4.9 ค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ )	127
4.10 ค่าอายุของซากหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิค ESR	128

## รายการภาพประกอบ

ภาพที่	หน้า
2.1 แสดงภาคตัดขวางภายในของเปลือกหอย	10
2.2 ลักษณะทั่วไปของหอยฝาเดียว	11
2.3 ลักษณะการเวียนของเปลือกหอยฝาเดียว	11
2.4 โครงสร้างผลึกของอราโกไนต์แบบ Orthorhombic	13
2.5 โครงสร้างผลึกของแคลไซต์แบบ Rhombohedral	13
2.6 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)	15
2.7 แสดงถึงกลุ่มของความบกพร่องในผลึก (a) ประจุบวกหรือลบหายไป (Vacancies) (b) อะตอมหรือไอออนเกิดการแทรกในผลึก (Interstitial defects) และ (c) สิ่งเจือปนจากธาตุอื่น (Impurities)	16
2.8 สเปกตรัม ESR ของตัวอย่างหอยที่เป็นโครงสร้างผลึกอราโกไนต์	17
2.9 ช่วงอายุโดยประมาณในแต่ละวิธีของการกำหนดอายุ	19
2.10 ค่าความผิดพลาดโดยประมาณของแต่ละเทคนิคที่ใช้การกำหนดอายุ	19
2.11 การแยกของระดับชั้นพลังงานของสปินอิเล็กตรอนไร้คู่ภายใต้สนามแม่เหล็กหรือ ปรากฏการณ์ซีมาน โดยที่ (a) การเรียงตัวแบบสุ่มของสปินที่ปราศจากกระแสไฟฟ้า (I) ภายใต้สนามแม่เหล็ก (b) การจัดเรียงตัวบางส่วนของสปินภายใต้สนามแม่เหล็ก (c) การเปลี่ยนการจัดเรียงตัวสปินโดยการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟและการที่ สปินคายพลังงานมายังระดับชั้นที่น้อยกว่าในเวลาผ่อนคลาย	22
2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์เชิงมุมของอะตอม ไฮโดรเจนเมื่อพิจารณาในกรณีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส	23
2.13 ทิศทางการเกิดแรงบิดของโมเมนต์แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็ก	24
2.14 แสดงการเกิดการแยกของสถานะพลังงานต่างๆ	25
2.15 แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของชั้นระดับพลังงาน P ไปยังสถานะพลังงาน พื้น S ของอะตอมของธาตุไฮโดรเจน	26
2.16 สมบัติของสปิน (a) สมบัติภายในของอิเล็กตรอน (b) การควอนไทล์ของโมเมนต์ สปิน	28
2.17 แสดงทิศทางของสปินอิเล็กตรอนที่สามารถจัดเรียงตัวภายใต้สนามแม่เหล็ก	29

**รายการภาพประกอบ (ต่อ)**

ภาพที่	หน้า
2.18 ระดับชั้นพลังงานที่เกิดการแยกและการดูดกลืนสัญญาณ ESR ของระดับชั้นพลังงาน $E_\alpha$ ( $m_s$ เท่ากับ $+1/2$ ) และ $E_\beta$ ( $m_s$ เท่ากับ $-1/2$ )	30
2.19 แสดงระดับพลังงานของการหมุนที่มี g-factor ที่แตกต่างกันของ $g_1$ และ $g_2$ ขนาดของโมเมนต์แม่เหล็กหรือปฏิสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนกับโมเมนต์แม่เหล็กในวงโคจรผ่านปฏิสัมพันธ์วงโคจรส่งผลให้เกิด g-factor ที่แตกต่างกันคือความลาดชันที่แตกต่างกันในแผนภาพระดับพลังงาน	32
2.20 แสดงลักษณะสเปกตรัม ESR โดยทั่วไปของตัวอย่างแบบผงที่มีสมมาตรของโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยที่ (a) ESR anisotropic หรือ rhombic symmetry ( $g_x \neq g_y \neq g_z$ ) (b) ESR isotropic symmetry ( $g_{av}$ ) และ (c) ESR axial symmetry ( $g_x = g_y > g_{zz}$ )	34
2.21 แสดงสเปกตรัม ESR ของวัตถุด้วยอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ โดยที่ (a) สเปกตรัม ESR แบบ Absorption และ (b) First Derivative	35
2.22 แผนภาพของเครื่องวัด ESR Spectrometer	36
2.23 เซอร์คูลเลเตอร์ (Circulator) ไมโครเวฟ 4 พอร์ต แสดงทิศทางการส่งผ่านไมโครเวฟระหว่างแขนทั้ง 4 ข้าง	37
2.24 ปฏิกริยานิวตรอน - แกมมา ( $n, \gamma$ ) จากการวิเคราะห์โดยการอาบรังสีนิวตรอน	39
2.25 ไอโซโทปรังสีจะมีความแรงรังสีสูงขึ้นและลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียล	43
2.26 การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน	44
2.27 โอกาสของการเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนและปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน	48
2.28 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (a) ลักษณะของปรากฏการณ์ (b) พิกจากการดูดกลืน	49
2.29 ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (a) ลักษณะของปรากฏการณ์ และ (b) พิกที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน	50
2.30 แสดงปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (a) ทิศทางการเคลื่อนที่ของรังสีแกมมา (b) การกระจายพลังงานของคอมป์ตันอิเล็กตรอน	52
2.31 สเปกตรัมรังสีแกมมาของ Cs-137 (a) สเปกตรัมที่เกิดตามทฤษฎี (b) สเปกตรัมที่เกิดตามจริงในห้องปฏิบัติการ	53

### รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.32 หัววัดสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง	54
2.33 ระบบการวัดสเปกตรัมของรังสีแกมมาและอุปกรณ์ที่สำคัญ	54
2.34 แผนภาพอนุกรมการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสีโพแทสเซียม	56
2.35 (a) พิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานในหน่วย MeV ของรังสีตามธรรมชาติ และ (b) ภาพประกอบแผนผังสำหรับพิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาของการแผ่รังสีทั้งภายใน (ลูกศรทึบ) และภายนอก (ลูกศรประ) ของกระดูกที่ฝังอยู่ในตะกอนดิน	57
2.36 การลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงของอนุภาคกัมมันตภาพรังสีเนื่องมาจากความชื้นในตัวอย่าง (a) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาคเมื่อไม่ผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (b) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาคเมื่อผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ	63
2.37 แผนภาพการเกิดอันตรกิริยาภายในโครงสร้างผลึกของตัวอย่างระหว่างรังสีกับวัสดุตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของแบบจำลองแถบพลังงาน (Energy Band)	67
2.38 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR (ESR Intensity) เทียบกับการเพิ่มปริมาณรังสีในปริมาณต่าง ๆ ด้วยวิธี Additive dose (a) มีแนวโน้มความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้น และ (b) เป็นแบบอิมิตัว	68
3.1 แผนที่แสดงตำแหน่งแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาหิน จังหวัดสตูล	71
3.2 แผนผังตำแหน่งหลุมขุดค้นของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาหิน จังหวัดสตูล โดยที่ (a) เป็นมุมมองของภาพด้านบน (Top view) และ (b) ด้านข้าง (Side view)	72
3.3 โครงกระดูกผู้หญิงนอนหงายไปทางทิศตะวันออก-ตะวันตกและที่ล้อมรอบไปด้วยวัตถุโบราณต่าง ๆ ที่ฝังพร้อมกับศพ โดยที่ (a) ภาพร่าง และ (a) ภาพจริง	72
3.4 รายละเอียดการทำงานในการขุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ (a) สภาพทั่วไปของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ (b) ก่อนทำการขุดค้นทางโบราณคดี (c) การตีเส้นกำหนดขอบเขตตำแหน่งการขุดค้น และ (d) นักโบราณคดีชำนาญการของสำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร ทำการขุดค้นและเก็บตัวอย่าง	73



**รายการภาพประกอบ (ต่อ)**

ภาพที่	หน้า
3.5 แสดงรายละเอียดการสำรวจและจุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ะโระ อำเภอเขาหนวย จังหวัดสตูล (a) ลักษณะพื้นที่หลุมจุดค้น และ (b) การเก็บตัวอย่างซากหอยน้ำจืด ซึ่งดำเนินการจุดค้นทีละชั้น โดยกำหนดชั้นดินแต่ละชั้นมีความลึกห่างกันชั้นละ 10 cm	74
3.6 ลักษณะของตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ะโระ ที่ใช้สำหรับการกำหนดอายุด้วย ESR โดยที่ (a) ซากหอยน้ำจืด (หอยเจดีย์) (Freshwater shells) และ (b) ดินรอบซากหอยน้ำจืด (Soil around of freshwater shells)	75
3.7 การเตรียมตัวอย่างซากหอยน้ำจืดในห้องมืดภายใต้แสงสีแดง	76
3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างตั้งแต่ (a) บดชิ้นตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (b) บดจนตัวอย่างเป็นผง (c) นำไปร่อนด้วยตระแกรง และ (d) นำผงตัวอย่างไปสกัดด้วยกระบวนการทางเคมี	77
3.9 ตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่ผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่าง (a) ลักษณะผงตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (b) ผงตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่บรรจุในกล่องฟิล์ม เพื่อป้องกันแสงและระบุรหัสตัวอย่าง	77
3.10 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการอาบนิวตรอน (a) การเรียงวางของตัวอย่าง (Sample, Sam) และสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard, Std) ที่บรรจุในภาชนะ (b) การบรรจุตัวอย่างก่อนนำเข้าเครื่องอาบนิวตรอนในหลอดอาบนิวตรอน และ (c) เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย-1 (TRR-1/M1)	78
3.11 โปรแกรม Bruker Xenon ที่ใช้ปรับค่าพารามิเตอร์ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด	79
3.12 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (a) สัญญาณ ESR ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ (b) กราฟเปรียบเทียบด้วยวิธี Additive dose	80
3.13 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้	82
4.1 โครงสร้างผลึกอราโกไนต์-แคลไซต์ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (Aragonite, A; Calcite, C)	83
4.2 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	85
4.3 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	85

**รายการภาพประกอบ (ต่อ)**

ภาพที่	หน้า
4.4 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	86
4.5 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	86
4.6 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	87
4.7 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	87
4.8 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH2-010 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	89
4.9 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	89
4.10 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	90
4.11 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	90
4.12 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	91
4.13 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	91
4.14 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	93
4.15 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	93
4.16 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	94
4.17 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างชากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	94

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.18 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	95
4.19 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT	95
4.20 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	96
4.21 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	97
4.22 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	97
4.23 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	98
4.24 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	98
4.25 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT	99
4.26 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	101
4.27 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	101
4.28 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	102
4.29 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	102
4.30 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	103
4.31 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ค่า $g = 2.0016$ และ $1.9973$	103

**รายการภาพประกอบ (ต่อ)**

ภาพที่	หน้า
4.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	104
4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	105
4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	106
4.35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	107
4.36 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	108
4.37 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม	109
4.38 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	110
4.39 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	111
4.40 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	112
4.41 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	113
4.42 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	114
4.43 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	115
4.44 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD1-010 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	116
4.45 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD2-123 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	117

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.46 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD3-248 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	118
4.47 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD4-028 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	119
4.48 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD5-253 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	120
4.49 แสดงสเปกตรัมของรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดรหัส SD6-140 (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40	121
4.50 แผนภูมิแท่งแสดงปริมาณความเข้มข้นของ (a) U-238 Th-232 และ (b) K-40 ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด	124

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

การค้นพบหลักฐานทางโบราณคดีตามแหล่งโบราณคดีต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นโบราณวัตถุหรือนิเวศวัตถุ นักวิทยาศาสตร์และนักโบราณคดีจะเข้ามามีบทบาทสำคัญต่อการตรวจสอบหลักฐานทางโบราณคดีต่าง ๆ เพื่อให้เข้าใจและทราบถึงรูปแบบวิวัฒนาการทางสันฐานวิทยาและวัฒนธรรมของมนุษย์ที่เกิดขึ้นตามช่วงเวลานั้น ๆ (Gaur, 2020) ในประเทศไทยพบว่ามี การค้นพบแหล่งโบราณคดีเป็นระยะ ๆ ตามจังหวัดต่าง ๆ มากมายหลายแห่งทั่วทั้งประเทศ หนึ่งในนั้นก็คือ “แหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ” เป็นแหล่งโบราณคดีที่ทำให้ทราบถึงกลุ่มคนสมัยก่อนประวัติศาสตร์ในชุมชนภาคใต้ฝั่งทะเลอันดามัน ในปัจจุบันตั้งอยู่ที่หมู่ที่ 7 บ้านบูเก้ตยามู ตำบลควนโดน อำเภอควนโดน จังหวัดสตูล ซึ่งในปี พ.ศ. 2553 สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา มีโครงการศึกษาวิจัยการตั้งถิ่นฐานและการดำรงชีวิตของชุมชนสมัยก่อนประวัติศาสตร์และแรกเริ่มประวัติศาสตร์ ได้สำรวจและขุดค้นทางโบราณคดี พบทั้งหลักฐานทางที่เป็นโบราณวัตถุและนิเวศวัตถุ เช่น โครงกระดูกมนุษย์ ภาชนะดินเผาเปลือกหอย กระดุกสัตว์ เครื่องมือหิน กำไลหิน และกำไลหอยข้อมือ เป็นต้น จากการสำรวจและเก็บรวบรวมหลักฐานเหล่านี้สันนิษฐานว่าอยู่ในช่วงยุคก่อนประวัติศาสตร์ประมาณ 6000 – 3000 ปีก่อน (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

หากพูดถึงหลักฐานที่ถูกค้นพบได้บ่อยครั้งตามแหล่งโบราณคดี นั่นคือ เปลือกหอย (Shells) ไม่ว่าจะเป็นเปลือกหอยน้ำจืด (Freshwater shells) เปลือกหอยทะเล (Marine shells) และเปลือกหอยบนบก (Terrestrial shells) ถือว่าเป็นหลักฐานทางโบราณคดีประเภทหนึ่งที่มีความสำคัญไม่ต่างจากหลักฐานอื่น ๆ โดยเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาระบบนิเวศวิทยา สภาพแวดล้อม และการมีอยู่ของหอยตามสายพันธุ์ต่าง ๆ เนื่องจากการดำรงชีวิตของสัตว์แต่ละชนิดมีสภาพแวดล้อมที่แตกต่างออกไป โดยจะเลือกสภาพแวดล้อมที่เหมาะสมกับอุปนิสัยและการดำรงชีพของตัวเอง (จตุตินาฏ, 2554) รวมทั้งแสดงให้เห็นถึงการดำรงอยู่ของมนุษย์ในสถานที่นั้น ๆ นอกจากนี้สามารถให้ข้อมูลสำคัญเกี่ยวกับการก่อตัวขึ้นของตะกอนได้อีกด้วย (Kinoshita *et al.*, 2017) สำหรับถิ่นที่อยู่อาศัยทั่วไปของหอยน้ำจืดและหอยบนบกมักเป็นบริเวณป่าไม้ที่มีความชุ่มชื้นสูงหรือเขาหินปูน ซึ่งเป็นแหล่งแร่ธาตุแคลเซียมหรือหินปูนที่จำเป็นต่อหอย เพราะต้องอาศัยหินปูนในการสร้างเปลือก (จिरศักดิ์ และ สมศักดิ์, 2551) ดังนั้นซากหอยน้ำจืดที่ถูกค้นพบจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ทั้งหอยฝาเดียวและสองฝาที่กองเป็นกลุ่มและกระจายอยู่ในพื้นที่หลุมขุดค้น มีความสอดคล้องกับการดำรงอยู่ในสภาพแวดล้อมปัจจุบันที่มีภูเขาหินปูน ถ้าและลำห้วยดุสนไหลผ่าน (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

ในการยืนยันความน่าเชื่อถือและเป็นประโยชน์ในด้านต่าง ๆ ของหลักฐานทางโบราณคดีที่ถูกค้นพบ ตามที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไผ่จะถูกนำมาตรวจสอบด้วยวิธีการกำหนดอายุ (Dating Method) ซึ่งสามารถทำได้สองลักษณะใหญ่ ๆ คือ การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative Dating) เป็นการบอกลำดับเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นก่อนหลัง โดยไม่ทราบค่าอายุที่เป็นตัวเลขของเหตุการณ์นั้น ๆ ได้ (Oakley, 1964) และการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์ (Absolute Dating) สามารถทราบค่าอายุเป็นตัวเลขที่แน่นอน ซึ่งมักขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของวัตถุ (Gaur, 2020) ดังนั้นการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์สามารถให้ข้อมูลที่ชัดเจนกว่าการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ และที่สำคัญยังไม่เคยได้รับการตรวจสอบอย่างละเอียดของหลักฐานทางโบราณคดีจากแหล่งโบราณคดีนี้ การกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์มีหลายเทคนิคที่ให้ค่าอายุอย่างแม่นยำแก่ตัวอย่างทางโบราณคดี ไม่ว่าจะเป็นซากเปลือกหอย ซากเคลือบฟันของมนุษย์และสัตว์ และเศษเครื่องปั้นดินเผา เป็นต้น (Sekkina *et al.*, 2002; Engin *et al.*, 2006, Vichaidid *et al.*, 2007; Khasswneh *et al.*, 2011; Kinoshita *et al.*, 2016; Cana *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020) สำหรับเทคนิคเหล่านั้น เช่น เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR) เทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ (Thermoluminescence, TL) และการเปล่งแสงจากการกระตุ้นด้วยแสง (Optically Stimulated Luminescence, OSL) เป็นต้น ทั้งสามเทคนิคนี้จัดว่าเป็นเทคนิคที่ใช้หลักการกักเก็บประจุอิเล็กตรอน (Trapped-charge Dating) (Feathers, 2020) รวมทั้งมีหลักการเดียวกันคือ ตรวจวัดการสะสมของอิเล็กตรอนไร้คู่ในความบกพร่อง (Defects) หรืออนุมูลอิสระ (Radicals) ของวัสดุตัวอย่างที่เป็นผลึก กระบวนการนี้เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างผลึกตัวอย่างกับรังสีที่ปลดปล่อยมาจากธาตุกัมมันตภาพรังสีในตัวอย่างและสภาพแวดล้อม โดยส่วนใหญ่เกิดจากธาตุยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) และโพแทสเซียม (K-40) ซึ่งจะปลดปล่อยอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาออกมา รวมทั้งรังสีคอสมิก จึงทำให้อิเล็กตรอนภายในผลึกตัวอย่างได้รับพลังงานและถูกกระตุ้นเข้าไปสะสมในความบกพร่อง ซึ่งประพจน์ตัวเป็น “หลุมกักเก็บอิเล็กตรอน” (Electron Trap) (Aitken, 1992; Ikeya, 1993) การตรวจวัดของทั้งสามเทคนิคมีข้อแตกต่างกัน คือ เทคนิค TL และ OSL กระตุ้นด้วยความร้อนและแสงตามลำดับ เพื่อปลดปล่อยอิเล็กตรอนในหลุมกักเก็บอิเล็กตรอน ผลลัพธ์ที่ได้จะรายงานผลการตอบสนองต่อรังสีที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ และปริมาณการเปล่งแสงที่ลดลงเรื่อย ๆ ตามเวลาการกระตุ้น ตามลำดับ (Aitken, 1992) ในทางกลับกันเทคนิค ESR จะไม่มีการปลดปล่อยอิเล็กตรอนจากหลุมกักเก็บอิเล็กตรอน โดยจะตรวจวัดปริมาณอิเล็กตรอนที่ติดอยู่ในหลุมกักเก็บอิเล็กตรอนโดยตรง ซึ่งกระตุ้นด้วยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงความถี่ไมโครเวฟ ทำให้เกิดการดูดกลืนพลังงานระหว่างสปินของอิเล็กตรอนสองสถานะภายใต้สนามแม่เหล็ก ผลลัพธ์ที่วัดได้จะรายงานผลด้วยค่าจีแฟกเตอร์ (g-factor) โดยเป็นอัตราส่วนระหว่างความถี่ของตัวอย่างที่ดูดกลืน ในหน่วย Gigahertz (GHz) ต่อความเข้มของสนามแม่เหล็ก ในหน่วย Tesla (T) ซึ่งจะแปรผกผันตามค่าความเข้มของสนามแม่เหล็ก (Ikeya, 1993; Feathers, 2020; Malainey, 2011)

ข้อดีและข้อจำกัดของแต่ละเทคนิคในการกำหนดอายุจะแตกต่างกันออกไป ไม่ว่าจะเป็นความเหมาะสมของวัสดุตัวอย่างที่ใช้และช่วงอายุของแต่ละเทคนิค สำหรับการกำหนดอายุด้วยเทคนิค ESR สามารถกำหนดอายุได้อย่างครอบคลุมสำหรับพอสซิลในช่วงยุคควอเทอร์นารี (Quaternary period) ส่วนใหญ่มักใช้กับพอสซิลเคลือบพื้น และพอสซิลเปลือกหอยทะเลและน้ำจืด (Molodkov, 1998; Engin *et al.*, 2006; Kinoshita *et al.*, 2006; Vichaidid *et al.*, 2007) มีช่วงการกำหนดอายุที่กว้างตั้งแต่ 500 ปี ถึงประมาณ 2-5 ล้านปี ด้วยความแม่นยำ 2-8% (Blackwell *et al.*, 2016) โดยขึ้นอยู่กับค่าชั่วชีวิต (Lifetime) (Ikeya, 1993; Grün, 1989) ซึ่งประเมินได้จากความคงตัวของสัญญาณและความเสถียรทางความร้อนของความบกพร่องที่มีอยู่ในวัสดุตัวอย่าง (Ikeya and Ohmura, 1981; Radtke *et al.*, 1985; Shimokawa *et al.*, 1992; Schellmann and Radtke, 1997) ซึ่งในปี ค.ศ. 2007 รายงานว่าสามารถกำหนดอายุด้วยเทคนิค ESR ของพอสซิลหอยน้ำจืด ได้อายุประมาณ 13 ล้านปี (Vichaidid *et al.*, 2007) สำหรับเทคนิค TL และ OSL ส่วนใหญ่มักใช้กับควอตซ์หรือเฟลด์สปาร์ (Feathers, 2020) และเมื่อพิจารณาการจางหาย (Fading) ของสัญญาณพบว่าจะไม่เกิดขึ้นกับเทคนิค ESR แต่จะเกิดขึ้นกับเทคนิค TL และ OSL ดังนั้น เทคนิค ESR จึงสามารถวัดซ้ำในตัวอย่างเดียวกัน (Caddie *et al.*, 1984) ยืนยันได้จากงานวิจัยของ Oliveira *et al.* (2020) ดังนั้นการวิจัยในครั้งนี้จึงเห็นสมควรศึกษาด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ โดยใช้ซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล เพื่อตรวจสอบความน่าเชื่อถือ ความแม่นยำ และความถูกต้องของข้อมูลที่ได้รับการสนับสนุนก่อนหน้านี้ รวมทั้งเพื่อเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาเกี่ยวกับข้อมูลทางโบราณคดีและทางธรณีวิทยาในอนาคต

## 1.2 การตรวจเอกสาร

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการประยุกต์ใช้เทคนิค ESR พบว่ามีการใช้งานในด้านต่าง ๆ ทั้งในประเทศไทยและต่างประเทศ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านการกำหนดอายุของวัสดุประเภทแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเล พบว่ามีความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตมีโครงสร้างผลึกที่เป็นแบบออร์โธโรโมนีและแคลไซต์ ซึ่งมีความซับซ้อนทางโครงสร้าง เมื่อตรวจวัดสัญญาณ ESR สามารถระบุองค์ประกอบของสัญญาณที่มีลักษณะเฉพาะในตัวอย่างได้อย่างชัดเจน การแสดงผลของสัญญาณ ESR จะแสดงเป็นสเปกตรัมแบบอนุพันธ์อันดับหนึ่ง (First derivative) ซึ่งสามารถให้อ่านค่าอย่างแม่นยำมากขึ้น (Ikeya, 1993)

การกำหนดอายุของเปลือกหอยด้วยเทคนิค ESR ได้รับการพิสูจน์และมีการศึกษาอย่างต่อเนื่อง โดย Molodkov *et al.* (2001) ได้ศึกษาเปลือกหอยทั้งหมด 8 ตัวอย่าง จากการขุดที่ถ้ำ Treugolnaya โดยใช้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ESR เพื่อศึกษาการก่อตัวของชั้นหิน Acheulian



ผลลัพธ์ของค่าอายุที่ได้ของหินชั้นแรกมีอายุประมาณ 583 ky และชั้นถัดมา มีอายุประมาณ 393 ky ต่อมา Kinoshita *et al.* (2002) ได้ค้นพบหินส่วนฟอสซิลโบราณบริเวณเกาะ Couve ของประเทศบราซิล โดยใช้เปลือกหอยโบราณสองฝาและตรวจสอบด้วยเทคนิค ESR ผลจากการศึกษาพบว่าปริมาณรังสีสะสมมีค่าเท่ากับ  $25 \pm 5$  Gy และค่าอายุที่ได้อยู่ในช่วง  $2.5 \pm 0.5$  ky การศึกษาครั้งนี้สามารถอธิบายสภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงในแถบชายฝั่งของประเทศบราซิล ระหว่างยุคโฮโลซีน

ในประเทศตุรกี Engin *et al.* (2006) รายงานการกำหนดอายุของซากเปลือกหอยทากที่เก็บรวบรวมจากรัฐโซมา โดยเริ่มจากการศึกษาลักษณะของสัญญาณ ESR ก่อนและหลังฉายรังสี พบว่ารูปแบบสัญญาณ ESR ก่อนฉายรังสีพบรูปแบบสัญญาณที่เกิดจากไอออน  $Mn^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  สอดคล้องกับที่  $g = 2.00$  และ  $g = 4.3$  ตามลำดับ แต่เมื่อฉายรังสีจะเกิดสัญญาณเพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง  $g = 2.0016$  ซึ่งเกิดจาก  $CO_2^-$  แล้วศึกษาความเสถียรภาพของสัญญาณ ESR ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 0 ถึง  $700^\circ C$  เพื่อใช้ในการพิจารณาความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุ พบว่าสัญญาณ  $g = 2.0016$  มีความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุ ต่อมาวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมได้ฉายรังสีในช่วง 0 ถึง 12 kGy พบว่าค่าปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $3.07 \pm 0.13$  kGy หลังจากนั้นเมื่อคำนวณปริมาณรังสีต่อปี ด้วยการพิจารณาปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ซากเปลือกหอยและตะกอนดินที่อยู่โดยรอบด้วยเทคนิคอะตอมมิกสเปกโทรสโกปี (ICP-MS) และเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF) พบว่ามีค่าเป็น 1.19 mGy/y จากค่าปริมาณรังสีสะสมและปริมาณรังสีต่อปีสามารถสรุปได้ว่าตัวอย่างซากเปลือกหอยทากมีอายุประมาณ  $2.57 \pm 0.30$  My และในเวลาเดียวกัน Kinoshita *et al.* (2006) ศึกษาการกำหนดอายุของซากเปลือกหอยทากด้วยเทคนิค ESR บริเวณแซมบาปี (เนินหอย) Capelinha ในรัฐเซาเปาโล ประเทศบราซิล โดยเนินหอยนี้มีอายุเก่าแก่มากที่สุดแห่งหนึ่งที่เกิดขึ้นในประเทศบราซิล โดยเปลือกหอยจากการขุดค้นสองระดับพบว่าหนึ่งในนั้นอยู่ติดกับโครงกระดูกตัวอย่างนี้มีการหาอายุด้วยวิธีไอโซโทปคาร์บอน (C-14) มาก่อน ซึ่งมีอายุเท่ากับ  $8,860 \pm 60$  y (B.P.) และอายุที่ปรับเทียบเท่ากับ 10,180 และ 9,710 y (B.P.) และการวัดด้วย ESR พบว่ามีอายุตั้งแต่ 8,170 ถึง 8730 y (B.P.) ซึ่งมีความสอดคล้องกับทางด้านธรณีวิทยาว่าด้วยการลำดับชั้นของหินในพื้นที่นี้

ในประเทศไทย Vichaidid *et al.* (2007) ได้กำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ โดยใช้ซากหอยน้ำจืดที่บริเวณเหมืองแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย เริ่มจากการศึกษาลักษณะสัญญาณ ESR พบว่าสัญญาณที่ผ่านการฉายรังสีจะเกิดสัญญาณ 2 รูปแบบที่เกิดจาก  $CO_2^-$  ที่ตำแหน่ง  $g = 2.0016$  และ 1.9973 และสัญญาณที่เกิดจาก  $SO_2^-$  ที่ตำแหน่ง  $g = 2.0057$  ตามลำดับ และพบว่าสัญญาณที่  $g = 2.0016$  ซึ่งเกิดจาก  $CO_2^-$  มีความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุ จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมด้วยการฉายรังสีที่ 0-2000 Gy ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $1,100.46 \pm 52.72$  Gy ต่อมาวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปีด้วยการพิจารณาปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ทั้งในซากหอยน้ำจืดและ

ตะกอนดินที่อยู่โดยรอบพบว่ามีค่าเป็น  $84.49 \pm 5.32 \mu\text{Gy/y}$  ดังนั้นสรุปได้ว่าค่าอายุของซากหอยน้ำจืดบริเวณเหมืองแม่เมาะ จังหวัดลำปาง มีค่าเท่ากับ  $13.02 \pm 1.03 \text{ My}$

ในปี ค.ศ. 2013 บริเวณที่ราบชายฝั่งของรัฐ Coastal Plain of Rio Grande do Sul (CPRS) ทางตอนใต้ของประเทศบราซิล ได้กำหนดอายุของฟอสซิลของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมและเปลือกหอย โดย Lopes *et al.* (2013) รายงานว่าการศึกษาก่อนหน้าเป็นการศึกษาที่ยังไม่มีความแม่นยำมากพอ เนื่องจากอายุไม่ได้เป็นตัวเลขที่ชัดเจน ดังนั้นจึงมีการศึกษาลำดับเหตุการณ์ให้มีความแม่นยำมากขึ้น โดยใช้ฟอสซิลของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมและเปลือกหอย ด้วยการใช้เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ ซึ่งผลลัพธ์ค่าอายุฟอสซิลของสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมอยู่ในช่วง  $90 \pm 10$  ถึง  $43 \pm 3 \text{ ky}$  และอายุโดยเฉลี่ยของเปลือกหอยคือ  $224 \pm 24.6 \text{ ky}$  ซึ่งพบว่ามีอายุน้อยกว่าอายุจริง เนื่องจากการดูดซึมของยูเรเนียมที่มากเกินไป ซึ่งค่าอายุจริงเฉลี่ยโดยประมาณมีค่าเท่ากับ 235-238 ky

Aydas *et al.* (2015) รายงานการกำหนดอายุของซากเปลือกหอยสองฝาที่พบอยู่ในทะเล Ikizlercesme บริเวณแนวชายฝั่งทะเลประเทศตุรกี เริ่มจากศึกษาโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของซากเปลือกหอยด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF) พบว่าเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบอราโกไนต์ ต่อมาศึกษาลักษณะสัญญาณ ESR พบว่าสัญญาณของตัวอย่างที่ผ่านการฉายรังสีสอดคล้องกับสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่ตำแหน่ง  $g_x = 2.0030$ ,  $g_y = 2.0015$  และ  $g_z = 2.0030$  และสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{SO}_2$  ที่มีค่า  $g = 2.0056$  จากนั้นศึกษาความเสถียรภาพของสัญญาณ ESR ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 0 ถึง  $600^\circ\text{C}$  เพื่อหาตำแหน่งสัญญาณที่เหมาะสมต่อการกำหนดอายุ พบว่าสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่ค่า  $g_y = 2.0015$  เหมาะสมต่อการกำหนดอายุ จากนั้นนำซากเปลือกหอยฉายรังสีที่ปริมาณ 0.2-7 kGy เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $110 \pm 11 \text{ Gy}$  และวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปีจากการพิจารณาปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ในซากเปลือกหอยและตะกอนดินที่อยู่โดยรอบ และสุดท้ายหาอายุตัวอย่างโดยพิจารณาจาก 3 โมเดล ในการเพิ่มขึ้นของปริมาณยูเรเนียม (Uranium Uptake) ได้แก่ การเพิ่มแบบคงที่ (Early Uptake) การเพิ่มแบบเชิงเส้น (Linear Uptake) และการเพิ่มแบบผสม (Combined Uptake) ดังนั้นซากเปลือกหอยมีอายุประมาณ  $55.9 \pm 77 \text{ ky}$

Kinoshita *et al.* (2016) รายงานการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของฟอสซิลฟันและเปลือกหอยที่พบในแหล่งโบราณคดี Toca do Enoque โดยตั้งอยู่ในอุทยานแห่งชาติ Serra das Confusões ประเทศบราซิล และสภาพยุคก่อนประวัติศาสตร์เป็นจำนวนมาก การขุดค้นทางโบราณคดีได้ค้นพบอุโมงค์ฝังศพสามแห่งที่มีโครงกระดูกมนุษย์และเปลือกหอยบางส่วน พบว่าอายุของฟันและเปลือกหอยมีค่าประมาณ 4.8 ky (B.P.) ซึ่งใกล้เคียงกันกับผลลัพธ์ที่สอดคล้องกับเทคนิคไอโซโทปคาร์บอน (Radiocarbon) ของเปลือกหอยและตัวอย่างอื่น ๆ ในหลุมฝังศพเดียวกัน

Gamze *et al.* (2018) ได้กำหนดอายุของฟอสซิลเปลือกหอยด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ที่เก็บรวบรวมจากสองตำแหน่งที่แตกต่างกัน คือ ตำแหน่งของ İsmil และ Konya โดยการประเมินอายุนี้เน้นความสำคัญของการรักษาการอบอ่อน (pre-annealing treatment) ในกรณีของสัญญาณที่  $g = 2.0007$  จะทับซ้อนกับสัญญาณอื่น ๆ ที่เกิดขึ้นจากอนุมูลอิสระที่มีอายุสั้น ทำให้เกิดการคำนวณอายุที่ไม่ถูกต้องและไม่สามารถใช้ได้ เพื่อแก้ปัญหานี้ตัวอย่างจะถูกอบอ่อนที่  $180^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 16 min พบว่าการกำหนดอายุของสัญญาณที่  $g = 1.9973$  หลังอบอ่อนมีความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุ ซึ่งตัวอย่างฟอสซิลหอยมีค่าในช่วง  $138 \pm 38$  ky และ  $132 \pm 30$  ky ผลลัพธ์ที่ได้สอดคล้องกับอายุโดยประมาณจากความสัมพันธ์ของ stratigraphic และ paleontological การรายงานผลลัพธ์ของอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์มีการทำเป็นครั้งแรกของเปลือกหอยที่รวบรวมจากตำแหน่ง İsmil

Cano *et al.* (2019) ได้นำเทคนิคการเปล่งแสงจากวิถีกระตุ้นด้วยแสง (OSL) และเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ (EPR) กำหนดอายุของตะกอนดินและซากเปลือกหอยตามลำดับ บริเวณรัฐซานตา คาทารินา ของประเทศบราซิล เพื่อวัดค่าอายุที่สอดคล้องกับการก่อตัวของกองเปลือกหอยและความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนของระดับน้ำทะเลในอดีตที่ผ่านมาของประเทศบราซิล โดยเก็บตัวอย่าง 2 บริเวณ คือ บริเวณจุดยอดและฐานของกองเปลือกหอย ทั้งหมด 2 ตัวอย่าง โดยกำหนดรหัสตัวอย่างเป็น 1CG และ 2 CG เริ่มด้วยการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างทั้งเปลือกหอยและตะกอนดิน พบว่าซากเปลือกหอยเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรโมนี ส่วนตะกอนดินเป็นซิลิเกตไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบควอตซ์ จากนั้นศึกษาเปลือกหอยด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่ารูปแบบสัญญาณก่อนฉายรังสีสอดคล้องกับ  $\text{Mn}^{2+}$  และผลลัพธ์หลังฉายรังสีพบรูปแบบสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g_{zz} = 2.0016$  และ  $g_{yy} = 1.9973$  รวมทั้งสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$  ที่มีค่า  $g = 2.0031$  และ  $g = 2.0007$  ตามลำดับ โดยที่สัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g = 2.0016$  ใช้ในการกำหนดอายุ ดังนั้นค่าอายุของซากเปลือกหอยรหัส 2CG และ 1CG มีอายุประมาณ  $3.40 \pm 0.51$  และ  $3.85 \pm 0.34$  ky ตามลำดับ และค่าอายุของตัวอย่างตะกอนดินรหัส 2CG และ 1CG มีอายุตั้งแต่  $3.30 \pm 0.23$  ถึง  $4.04 \pm 0.27$  ky ตามลำดับ อายุที่ได้จากสองเทคนิคนี้มีความสอดคล้องกัน รวมทั้งจากการกำหนดอายุด้วยเทคนิคไอโซโทปคาร์บอน (Radiocarbon) เพิ่มเติม พบว่าตัวอย่าง 1CG มีค่าอายุที่มากกว่าตัวอย่าง 2CG ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลที่ว่าตัวอย่างที่อยู่ลึกกว่าจะมีอายุที่มากกว่า

ในปี ค.ศ. 2020 มีนักวิจัยสองท่านจากประเทศบราซิลได้ศึกษาการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ โดยนักวิจัยท่านแรก Oliveira *et al.* (2020) ได้รายงานการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากเปลือกหอยร่วมกับเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์ของตะกอนดินบริเวณแซมบาก็ (เนินหอย) Santa Marta II ประเทศบราซิล โดยใช้ซากเปลือกหอยทะเล 10 ตัวอย่าง

และตะกอนดิน 10 ตัวอย่าง ในลำดับแรกได้ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างซากเปลือกหอยด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการเรืองรังสีเอกซ์ (XRF) พบว่าเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบอราโกไนต์ จากนั้นศึกษาลักษณะเฉพาะของสัญญาณ ESR ของซากเปลือกหอยและลักษณะสัญญาณ TL ของตะกอนดินที่ผ่านการฉายรังสี พบว่ารูปแบบสัญญาณ ESR ของซากเปลือกหอยเกิดจาก  $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$  ที่มีค่า  $g = 2.0031$  และ  $g = 2.0007$  ตามลำดับ รวมทั้งสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$  ส่วนสัญญาณ TL มีการตอบสนองต่อรังสี 2 ลักษณะ คือ ที่อุณหภูมิ  $180^\circ\text{C}$  และ  $350^\circ\text{C}$  จากนั้นเมื่อพิจารณาลักษณะของสัญญาณที่จะใช้ในการกำหนดอายุตัวอย่างซากเปลือกหอย พบว่ารูปแบบสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g = 1.9973$  ถูกใช้ในการกำหนดอายุเปลือกหอย และสัญญาณที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  ถูกใช้ในการกำหนดอายุตะกอนดิน ดังนั้นอายุของซากเปลือกหอยจากเทคนิค ESR มีค่าระหว่าง  $2.22 \pm 0.07$  ถึง  $3.8 \pm 1.2$  ky และอายุของตะกอนดินจากเทคนิค TL มีอายุระหว่าง  $2.00 \pm 0.49$  ถึง  $4.07 \pm 0.53$  ky นอกจากนี้ได้มีการกำหนดอายุด้วยเทคนิคไอโซโทปคาร์บอนเพื่อเปรียบเทียบกับอายุจากเทคนิค ESR พบว่าอายุที่ได้ทั้งสองเทคนิคนี้มีความสอดคล้องทางธรณีวิทยาต่อการเปลี่ยนแปลงของระดับทะเลในอดีตที่ผ่านมา และ Gomes *et al.* (2020) ได้ศึกษาการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ของเปลือกหอยบริเวณบึงมัลฮาดา ในรัฐริโอ ดิจาเนโร ของประเทศบราซิล จำนวน 6 ตัวอย่าง เริ่มจากการศึกษาลักษณะทางโครงสร้างผลึกและองค์ประกอบทางเคมีของซากเปลือกหอยด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และการเรืองรังสีเอกซ์ พบว่าเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบอราโกไนต์ ต่อมาศึกษาลักษณะสัญญาณอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ของตัวอย่างซากเปลือกหอยที่ผ่านการฉายรังสี พบว่ารูปแบบสัญญาณของซากเปลือกหอยเกิดจาก  $\text{SO}_2$  และ  $\text{SO}_3$  ที่มีค่า  $g = 2.0031$  และ  $g = 2.0007$  ตามลำดับ รวมทั้งสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$  เมื่อพิจารณาสัญญาณที่ใช้ในการกำหนดอายุซากเปลือกหอยพบว่ารูปแบบสัญญาณที่เกิดจาก  $\text{CO}_2$  ที่มีค่า  $g = 1.9973$  มีความเสถียรมากที่สุด สรุปได้ว่าซากเปลือกหอยมีอายุตั้งแต่  $2.48 \pm 0.13$  ถึง  $4.49 \pm 0.27$  ky นอกจากนี้ได้มีการกำหนดอายุด้วยเทคนิคไอโซโทปคาร์บอน เพื่อนำมาเปรียบเทียบกับอายุจากเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ พบว่าอายุของเปลือกหอยที่ได้จากทั้งสองเทคนิคนี้มีความสอดคล้องกับข้อมูลทางธรณีวิทยาในช่วงโฮโลซีนจากการเปลี่ยนแปลงของระดับน้ำทะเลในอดีต

### 1.3 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.3.1 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

1.3.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์กับปริมาณรังสีที่ระดับต่าง ๆ ด้วยวิธี Additive dose นำไปสู่การหาปริมาณรังสีสะสม

1.3.3 เพื่อศึกษาปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีในธรรมชาติ (U-238 Th-232 K-40) และรังสีคอสมิก ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและสิ่งแวดล้อมที่อยู่รอบตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA) นำไปสู่การหาปริมาณรังสีต่อปี

1.3.4 เพื่อคำนวณหาอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล

### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด จากการสำรวจและเก็บตัวอย่างโดยบุคลากรของสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร

1.4.2 วิเคราะห์ลักษณะสัญญาณ ESR ของซากหอยน้ำจืด ในรูปแบบผงขนาด 90–150  $\mu\text{m}$  ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313–383 mT และ 349–352 mT ทั้งก่อน (0 Gy) และหลังการฉายรังสีแกมมาที่ปริมาณ 120 Gy ที่ระดับความลึกต่างกัน

1.4.3 วิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของซากหอยน้ำจืดจากความสัมพันธ์ของความเข้มสัญญาณ ESR ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการฉายรังสีแกมมา ด้วยวิธีการเพิ่มปริมาณรังสี (Additive dose method) ที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, และ 120 Gy

1.4.4 วิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปีของซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดจากการเก็บตัวอย่างในระยะรัศมี 30 cm ด้วยเทคนิค NAA ในรูปแบบผงขนาดน้อยกว่า 90  $\mu\text{m}$

1.4.5 วิเคราะห์ค่าอายุด้วยเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล

### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถคำนวณอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ด้วยเทคนิค ESR ได้ และค่าอายุของตัวอย่างที่ได้มีความถูกต้องและแม่นยำ

1.5.2 เป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนา รวมทั้งเป็นกรณีตัวอย่างเกี่ยวกับการกำหนดอายุด้วยเทคนิค ESR ของตัวอย่างทางธรณีวิทยาและโบราณวัตถุให้ดียิ่งขึ้น

1.5.3 สามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยให้แก่ผู้สนใจ

## บทที่ 2

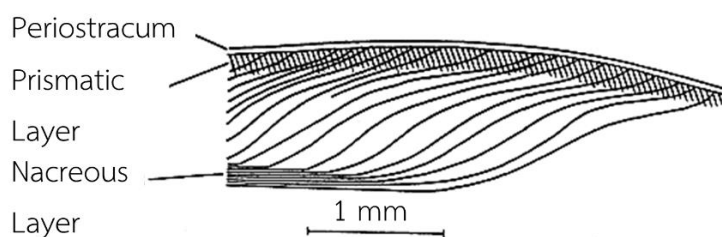
### ทฤษฎี และเอกสารที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและเอกสารที่เกี่ยวข้อง ซึ่งในส่วนของทฤษฎีจะประกอบไปด้วยเปลือกหอยโดยทั่วไป ซากเปลือกหอยน้ำจืด โครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืด ผลของรังสีที่ทำให้เกิดความบกพร่องในผลึกซากหอยน้ำจืด การกำหนดอายุทางโบราณคดี การกำหนดอายุด้วยเทคนิควิทยาศาสตร์ การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม การวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พื้นที่การศึกษา และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 2.1 เปลือกหอยโดยทั่วไป

หอยเป็นสัตว์ที่ถูกจัดอยู่ในไฟลัมมอลลัสกา (Phylum Mollusca) เป็นสัตว์ที่มีความสามารถปรับในการปรับตัวให้เข้ากับสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี มีความหลากหลายสูง ทั้งรูปร่าง ขนาด พฤติกรรม และแหล่งที่อยู่อาศัยสามารถดำรงชีวิตได้เกือบทุกบริเวณของโลกทั้งสภาพแวดล้อมที่เป็นน้ำเค็ม น้ำกร่อย น้ำจืด แม้กระทั่งบนบก พบแพร่กระจายอยู่ทั่วไปตั้งแต่บนยอดภูเขาสูง ในป่า สวน ไร่ นา แม่น้ำ ลำธาร และทะเล (Ramakishna and Dey, 2003) อีกทั้งหอยจัดเป็นสัตว์อีกไฟลัมหนึ่งที่มีความหลากหลายสูง และมีความสำคัญในอาณาจักรสัตว์ ซึ่งมีการค้นพบกว่า 100,000 ชนิด (Swennen et al, 2001) สำหรับลักษณะโดยทั่วไปของหอยจะไม่มีกระดูกสันหลัง ลำตัวนิ่ม ไม่แบ่งเป็นช่องปล้อง ประกอบด้วยส่วนต่าง ๆ ได้แก่ หัว เทา แมนเทิล (Mantle) กับช่องแมนเทิล (Mantle Cavity) และอวัยวะภายใน

จิริคักดี และสมคักดี (2551) รายงานว่า ทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเลจะมีเปลือกที่เป็นโครงสร้างแข็งเพียงอันเดียว โดยจะมีสารพวกแคลเซียมหรือหินปูนเป็นองค์ประกอบหลัก จึงมีความแข็งแรงทนทานต่อสภาพแวดล้อมได้ดี เปลือกหอยทำหน้าที่สำคัญคือ เป็นที่อาศัย เพื่อป้องกันอันตรายจากศัตรู รวมทั้งเป็นเกราะป้องกันการสูญเสียน้ำให้กับตัวหอย Hechenberger (2014) รายงานว่า เปลือกหอยจะแบ่งออกเป็น 3 ชั้น คือ 1) เปลือกชั้นนอก (Periostracum layer) เป็นชั้นที่ประกอบไปด้วยสารหลักคือ โปรตีนประเภทคอนโคโอลิน ซึ่งเป็นชั้นบาง ๆ และหลุดง่าย มีหน้าที่ป้องกันกรดคาร์บอกนิกบริเวณรอบนอกไม่ให้เข้าไปทำลายเปลือก และเนื้อที่อยู่ภายใน 2) เปลือกชั้นกลาง (Prismatic layer) เกิดจากการอัดแน่นของผลึกแคลเซียมคาร์บอเนต เป็นชั้นที่ประกอบไปด้วยผลึกของแคลเซียมในรูปผลึกแคลไซต์เป็นส่วนมาก ร่วมกับสารประกอบอื่น ๆ ชั้นนี้จะหนา และแข็งมากที่สุด และ 3) เปลือกชั้นในสุด (Nacreous layer) เป็นชั้นที่ประกอบไปด้วยผลึกแคลเซียมในรูปผลึกอราโกไนต์ (Aragonite) มีสีขาวขุ่น เรียงตัวเป็นระเบียบ แสดงดังภาพที่ 2.1



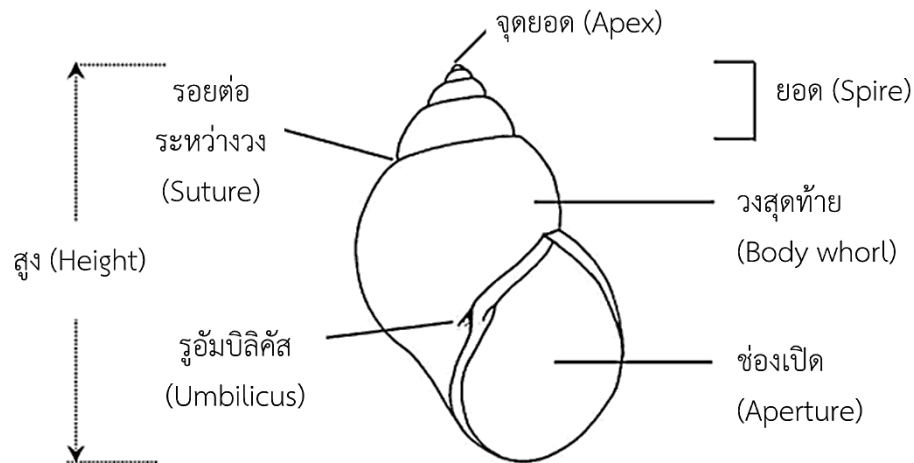
ภาพที่ 2.1 แสดงภาคตัดขวางภายในของเปลือกหอย  
(ที่มา: Rink, 1997)

## 2.2 :ซากหอยน้ำจืด

หอยน้ำจืด (Freshwater Shells) เป็นองค์ประกอบของประชาคมสัตว์หน้าดินกลุ่มหลักที่พบอาศัยอยู่ชุกชุมตามพื้นที่ของน้ำในแหล่งน้ำธรรมชาติทั่วไป ได้แก่ คลอง แม่น้ำ บึง และอ่างเก็บน้ำ เป็นต้น ซึ่งกลุ่มหอยน้ำจืดประกอบด้วยหอยฝาเดียว (Gastropod) และหอยสองฝา (Bivalve) ที่มีความสำคัญต่อระบบนิเวศแหล่งน้ำในแง่การเป็นอาหารของสัตว์น้ำอื่นจำพวกปลา กุ้ง ปู เป็นต้น (ณัฐกิต, 2561) และในส่วนของตัวหอยที่ตายไปนานแล้ว จะถูกพบเป็นซากดึกดำบรรพ์จำนวนมาก และนำเปลือกหอยมาทำการกำหนดอายุเพื่อที่จะทำให้แสดงถึงความสัมพันธ์ทางสายวิวัฒนาการและการมีบรรพบุรุษร่วมกันได้ (จิรศักดิ์ และสมศักดิ์, 2551)

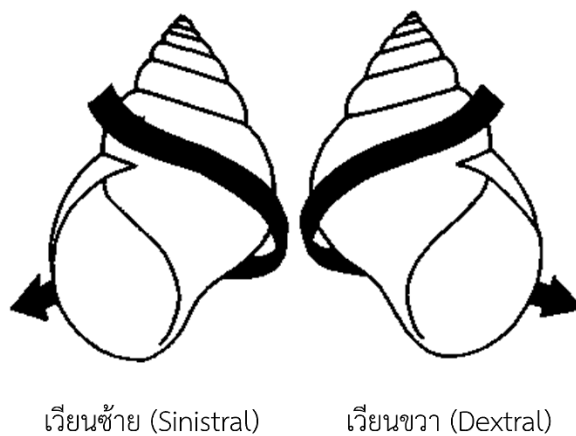
สำหรับซากหอยน้ำจืดที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้ เป็นเปลือกหอยฝาเดียว ดังนั้นผู้เขียนจึงกล่าวถึงเพียงลักษณะของเปลือกหอยฝาเดียวเท่านั้น ซึ่งเปลือกหอยชนิดนี้มีลักษณะเป็นทรงกรวย และติดต่อกันเป็นชิ้นเดียวกัน ดังภาพที่ 2.2 ปลายสุดของเปลือกเป็นยอดแหลมปิดตัน ซึ่งมีขนาดเล็กที่สุดและจัดเป็นส่วนยอดของเปลือกหรือจุดยอด (Apex) เป็นจุดที่หอยเริ่มสร้างเปลือกเป็นวงแรกเกิดขึ้นตั้งแต่หอยยังอยู่ในระยะวัยอ่อนจึงเรียกว่า วงแรก (Larval whorl) เมื่อเปรียบเทียบกับปากกรวย ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าและจัดเป็นส่วนฐานเปลือก ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะการขดวนของเปลือกหอย จะเริ่มจากส่วนยอดเปลือกและวนเป็นชั้น เรียกว่า วง (Whorl) ของหอยจะมีลักษณะที่เป็นเกลียวรอบแนวแกนซึ่งถือเป็นแนวสมมติบริเวณกึ่งกลางเปลือก ผลของการขดวนรอบแนวสมมติของเปลือกหอยทำให้ผนังด้านในของเปลือกหอยด้านที่ติดกับแนวแกนสมมติมีลักษณะเป็นแท่งเรียกว่า แกนกลาง (Columella) ซึ่งอาจมีรูหรือรอยพับบนผิวชั้นของขดหอยจากยอดเปลือกถึงวงรองสุดท้ายเรียกว่า ยอด (Spire) และวงสุดท้ายของเปลือกหอยเรียกว่า วงสุดท้าย (last whorl หรือ body whorl) บริเวณที่แต่ละวงมาต่อกัน เรียกว่า รอยต่อระหว่างวง (suture) นอกจากนี้ที่ปลายสุดของวงสุดท้ายจะมีช่องหรือรูเปิดเพื่อเป็นทางให้ตัวหอยคืบคลานออกนอกเปลือกเรียกว่า ช่องเปิดเปลือกหรือปากเปลือก (aperture) รอบ ๆ ปากเปลือกมีขอบเรียกว่า ขอบปากเปลือก (peristome) และที่ส่วนปลายแกนกลางใกล้ ๆ กับปากเปลือกจะมีรูหรือแฉ่ง (umbilicus) หอยส่วนมากมีแผ่นปิดหรือฝาปิดช่องเปลือก (Operculum) โดยปกติวงของเปลือก

หอยจะเวียนไปในทางเดียวกับการหมุนของเข็มนาฬิกาที่เรียกว่า เวียนขวา (Dextral) แต่มีหอยบางชนิดที่มีเปลือกเวียนไปทิศทางตรงข้าม เรียกว่า เวียนซ้าย (Sinistral)



ภาพที่ 2.2 ลักษณะทั่วไปของหอยฝาเดียว  
(ที่มา: สุชาติ และคณะ, 2538)

โดยปกติวงของเปลือกหอยจะเวียนไปในทางเดียวกับการหมุนของเข็มนาฬิกาที่เรียกว่า เวียนขวา (Dextral) แต่มีหอยบางชนิดที่มีเปลือกเวียนไปทิศทางตรงข้าม เรียกว่า เวียนซ้าย (Sinistral) ดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ลักษณะการเวียนของเปลือกหอยฝาเดียว  
(ที่มา: สุชาติ และคณะ, 2538)

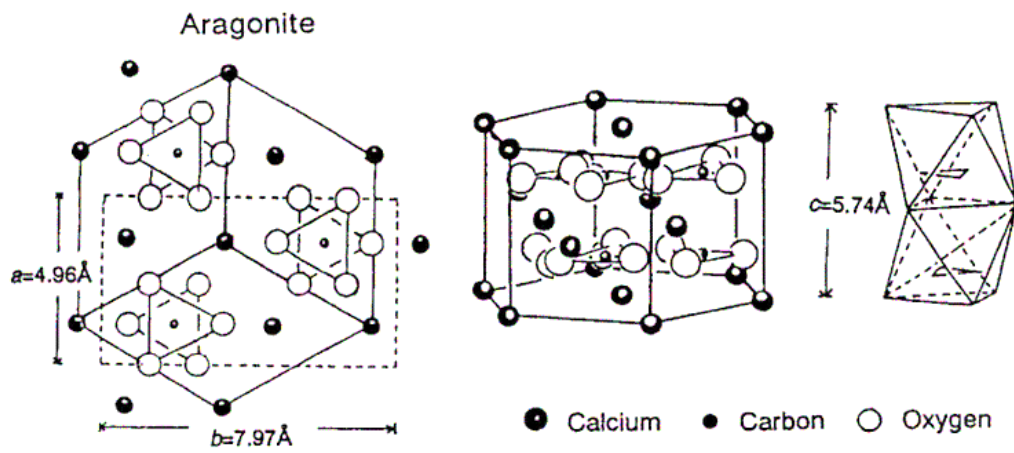


### 2.3 โครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืด

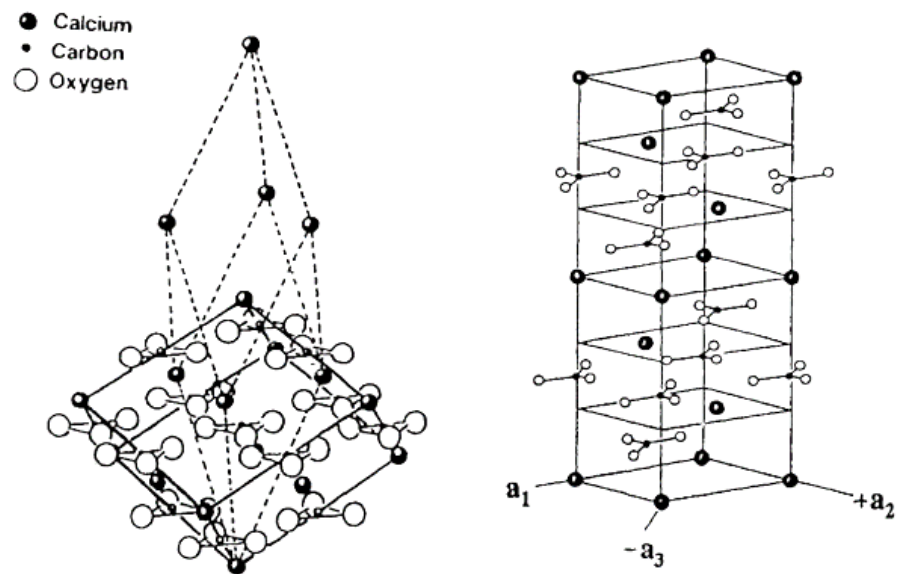
แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) เป็นแร่โดยทั่วไปตามธรรมชาติที่เกิดขึ้นในสภาพแวดล้อมที่มีน้ำและมีสิ่งเจือปนต่าง ๆ และพบได้อย่างกว้างขวางบนพื้นผิวโลก รวมทั้งเป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอย (Shells) ปะการัง (Coral) หินปูน (limestone) ตะกอนถ้ำ (Speleothem) (Kai and Miki, 1992) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเปลือกหอย ทั้งหอยน้ำจืดและหอยทะเล พบว่าหอยทั้งสองชนิดมีแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) 95-99% เป็นองค์ประกอบหลัก (Seletchi and Dului, 2007) แคลเซียมคาร์บอเนตมีการจัดเรียงตัวในธรรมชาติอยู่ 2 แบบ คือ ออราโกไนต์ (Aragonite) และแคลไซต์ (Calcite) โดยแคลเซียมคาร์บอเนตจะตกผลึกได้โครงสร้างแบบออราโกไนต์ โดยธรรมชาติก่อนได้รับความร้อน ซึ่งมีโครงสร้างที่ไม่ค่อยเป็นระเบียบ (Udomkan *et al.*, 2006) จากการรายงานของ สุภกร และคณะ (2558) พบว่าเปลือกหอยที่ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD จะมีโครงสร้างผลึกในธรรมชาติแบบออราโกไนต์ และเมื่อให้ความร้อนสูงกว่า  $500^\circ\text{C}$  มีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเป็นแบบแคลไซต์ และเมื่อได้รับความร้อนสูงจนถึง  $900^\circ\text{C}$  เป็นโครงสร้างผลึกแบบแคลเซียมออกไซด์ (สุภกร และคณะ, 2556) นอกจากนี้การเกิดผลึกธรรมชาติจะมีไอออนของโลหะทรานซิชัน เช่น  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  หรือไอออนของโลหะอื่น ๆ เข้าไปแทนที่ตรงตำแหน่งของ  $\text{Ca}^{2+}$  บางตำแหน่ง ซึ่งจะมีการพบทั้งในเปลือกของหอยน้ำจืดและหอยทะเล (Udomkan *et al.*, 2006)

ออราโกไนต์ โดยทั่วไปมีลักษณะแบบพีระมิดรูปเข็มที่มีปลายแหลม มีรูปแบบผลึกแบบสามแกนต่างหรือเรียกว่า ออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) ออราโกไนต์พบได้น้อยกว่าและมีความเสถียรน้อยกว่าแคลไซต์ รวมทั้งสามารถเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกของแคลไซต์ที่ความดันและอุณหภูมิปกติ ซึ่งสามารถทำการสังเกตเห็นได้จากแร่ที่แปรสภาพ เช่น หินชีสต์ และหินภูเขาไฟ สำหรับสิ่งมีชีวิตที่มีโครงสร้างผลึกออราโกไนต์ เช่น หอย ปะการัง และโครงกระดูก เป็นต้น และพบว่าออราโกไนต์มีความหนาแน่นและความแข็งสูงกว่าแคลไซต์ (Ikeya, 1993) ดังภาพที่ 2.4

แคลไซต์ จะมีลักษณะแบบผลึกอยู่ในระบบสามแกนหรือระบบแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มักเป็นรูปหกเหลี่ยมยาว ยอดแหลมหรือชนมเปียกปูน และเป็นรูปผลึกที่ซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถเกิดและพบเป็นรูปผลึกได้มากกว่า 300 แบบ ที่สำคัญคือ prismatic, rhombohedral, scalenohedral และรูปแบบผสมต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.5 แคลไซต์ที่บริสุทธิ์จะมีสีขาวบางแทบมองไม่เห็นสี ถ้าไม่บริสุทธิ์จะพบสีอื่นเจือปนอยู่บางชนิด เช่น เทา แดง เขียว น้ำเงิน เหลือง ถ้าบริสุทธิ์จะมี  $\text{CaO}$  56.0% และ  $\text{CO}_3$  44.0% ซึ่งบางชนิดอาจมี  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  หรือ  $\text{Fe}^{3+}$  เข้าไปแทนที่  $\text{Ca}^{2+}$  บางหากมีการแทนที่อย่างสมบูรณ์ด้วย  $\text{Mn}^{2+}$  จะได้เป็นแร่โรโดโครไซต์ และ  $\text{Mg}^{2+}$  ที่เข้าแทนที่แคลเซียมเพียงเล็กน้อยก็จะเปลี่ยนกลายเป็นแร่ซีเดอไรต์ เป็นต้น ซึ่งการที่จะตรวจได้ว่าเป็นโครงสร้างผลึกแบบออราโกไนต์หรือแคลไซต์สามารถทำได้ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของอราโกไนต์แบบ Orthorhombic  
(ที่มา: Ikeya, 1993)



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของแคลไซต์แบบ Rhombohedral  
(ที่มา: Ikeya, 1993)

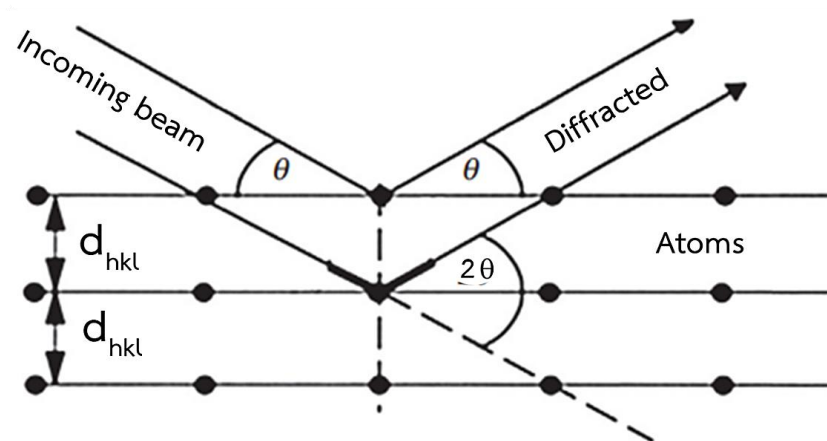
## 2.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเทคนิคพื้นฐานที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของสสารและวัสดุที่เป็นผง ของแข็ง หรือของเหลวที่เป็นผลึก ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (Non-destructive analysis) โดยอาศัยหลักการทางฟิสิกส์เกี่ยวกับการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และความรู้ทางด้านระบบโครงสร้างผลึก ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคนี้สามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก ค่าความเป็นผลึก แนวโน้มการจัดเรียงตัวของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึกของสารตัวอย่างได้ สามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคแต่ละหน่วยเซลล์ (Unit cell) โดยรูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ออกมานั้นไม่เท่ากัน เนื่องจากผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ที่ไม่เท่ากัน นอกจากนี้สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบและความหนาของฟิล์มบางได้

การนำเทคนิค XRD มาใช้ในการวิเคราะห์เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกในซากหอยน้ำจืด จะใช้เป็นผงผลึกละเอียดแทนการใช้ผลึกเดี่ยว เนื่องจากการตรวจสอบด้วยผลึกเดี่ยวเป็นงานที่ยากจึงใช้ผงผลึกของซากหอยน้ำจืดที่บดละเอียด ซึ่งมีข้อดีที่สามารถตรวจสอบการจัดเรียงตัวในทุกลักษณะที่เป็นไปได้ โดยมีหลักการ คือ เมื่อฉายรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว (monochromatic x-ray) ตกกระทบกับผิวของผงผลึกที่มุมตกกระทบที่เหมาะสม รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการเลี้ยวเบน รังสีบางส่วนจะกระจัดกระจายและผ่านทะลุไปยังผิวชั้นที่สองของผงผลึกที่ต่ำลงไป โดยจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อีกครั้ง และรังสีเอกซ์บางส่วนจะทะลุผ่านลงไปยังผิวชั้นที่สาม ซึ่งจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เช่นนี้ต่อไปเรื่อย ๆ ดังภาพที่ 2.6 ซึ่งเป็นไปตามหลักการของเซอร์ ดับบลิว เอช แบรกก์ นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ ที่อาศัยหลักการทางฟิสิกส์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถใช้อธิบายโครงสร้างของผลึก เมื่อตกกระทบเข้ากับรังสีเอกซ์ ด้วยมุมตกกระทบที่แตกต่างกัน โดยระยะห่างและความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป (สุภิญญา, 2557) เป็นไปสมการ (2.1)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอม
	$\theta$	คือ	มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์ที่ทำกับผิวหน้าผลึก
	n	คือ	เลขจำนวนเต็ม
	$\lambda$	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 2.6 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law)  
(ที่มา: สุธรรม, 2554)

## 2.5 ผลของรังสีที่ทำให้เกิดความบกพร่องในผลึกซากหอยน้ำจืด

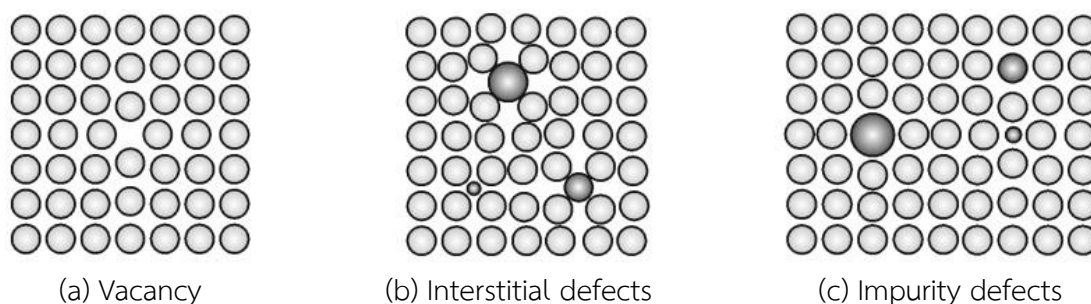
ความบกพร่องแบบจุด (Point Defect) ของผลึกที่เกิดขึ้นตามตำแหน่งต่าง ๆ ในโครงสร้างผลึก ซึ่งความบกพร่องนี้มีผลมาจากรังสี โดยความบกพร่องแบบจุดของตัวอย่างที่เกิดขึ้นในผลึกจะเกิดจากการที่ผลึกขาดความสมดุลระหว่างประจุบวกและประจุลบ (Vacancies) การที่อะตอมหรือไอออนเกิดการแทรกในโครงสร้างผลึก (Interstitial Ion/Atom) หรือสิ่งเจือปน (Impurities) ดังภาพที่ 2.7 ผลที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะทำให้เกิดเป็นศูนย์กลางกับดักอิเล็กตรอนและโฮลล์ (Trapping Electron and Hole) ขึ้นมา จะมีความสัมพันธ์กับปฏิกิริยาดังสมการ (2.2)



โดยที่  $\text{CO}_3^-$  คือ อนุมูลที่เกิดจากไอออน  $\text{CO}_3^{2-}$  ที่ถูกฉายรังสี ซึ่งจะไม่ถูกจับด้วยกับดักอิเล็กตรอนและโฮลล์ โดยไอออน  $\text{CO}_3^{2-}$  จะอยู่ในโครงสร้างแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต นอกจากนี้การฉายรังสีทำให้เกิดสิ่งเจือปนในเปลือกหอยในรูปอนุมูลของ  $\text{SO}_3^{2-}$  จะสอดคล้องกับปฏิกิริยา สมการ (2.3) (Blackwell, 1998)



ผลของไอออนดังกล่าวจะมีความสัมพันธ์ในการเกิดสัญญาณของเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์



**ภาพที่ 2.7** แสดงถึงกลุ่มของความบกพร่องในผลึก (a) ประจุบวกหรือลบหายไป (Vacancies) (b) อะตอมหรือไอออนเกิดการแทรกในผลึก (Interstitial defects) และ (c) สิ่งเจือปนจากธาตุอื่น (Impurities)

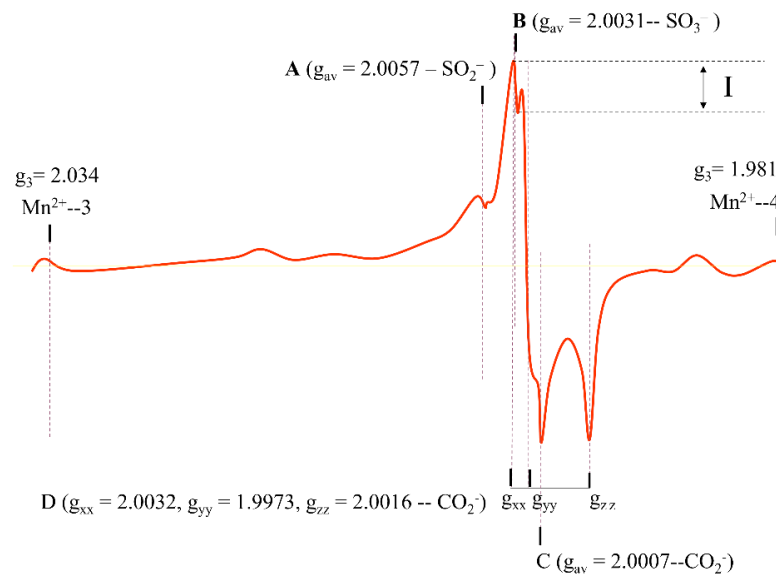
(ที่มา: Hussein, 2017)

เมื่อทำการตรวจวัดสัญญาณ ESR ของผลึกตัวอย่างที่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต โดยเฉพาะอย่างยิ่งในผลึกตัวอย่างเปลือกหอยที่สามารถเป็นได้ทั้งออร์โธโรโมนต์และแคลไซต์จะแสดงสัญญาณที่มีค่า g-factor ที่คล้ายกัน โดยส่วนใหญ่สัญญาณที่สามารถสังเกตได้ชัดเจนและใช้ในการกำหนดอายุของตัวอย่างหอยที่เป็นทั้งออร์โธโรโมนต์และแคลไซต์ ประกอบด้วย 4 สัญญาณ ดังภาพที่ 2.8 ได้แก่ สัญญาณ A, B, C และ D และรายละเอียดของสัญญาณ แสดงดังตารางที่ 2.1

**ตารางที่ 2.1** รูปแบบของสัญญาณที่ใช้เพื่อพิจารณาในการกำหนดอายุในเปลือกหอย

Models	Notation	g-factor
$\text{SO}_2^-$ (Free rotation)	A	$g_A = 2.0057$
$\text{SO}_3^-$ (Axial)	B	$g_B = g_{av} = 2.0031$
$\text{CO}_2^-$ (Free rotation)	C	$g_C = 2.0007$
$\text{CO}_2^-$ (Orthorhombic)	D	$g_D = g_{xx} = 2.0032,$ $g_{zz} = 2.0016$ และ $g_{yy} = 1.9973$

(ที่มา: Ikeya, 1993)



ภาพที่ 2.8 สเปกตรัม ESR ของตัวอย่างหอยที่เป็นโครงสร้างผลึกออร์โธโรโมนิต

(ที่มา: Ikeya, 1993)

## 2.6 วิธีการกำหนดอายุทางโบราณคดี

การศึกษาด้านโบราณคดีสิ่งที่เป็นและสำคัญมากประการหนึ่ง คือ การทราบระยะเวลาของเหตุการณ์ต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นมาตั้งแต่ในอดีต การบ่งบอกระยะเวลาที่เหตุการณ์อย่างหนึ่งเกิดขึ้นในอดีต หรืออาจเรียกว่า วิธีการกำหนดอายุ (Dating method) ซึ่งสามารถบอกได้ 2 ลักษณะ (Gaur, 2020) ดังนี้

### 2.6.1 การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์

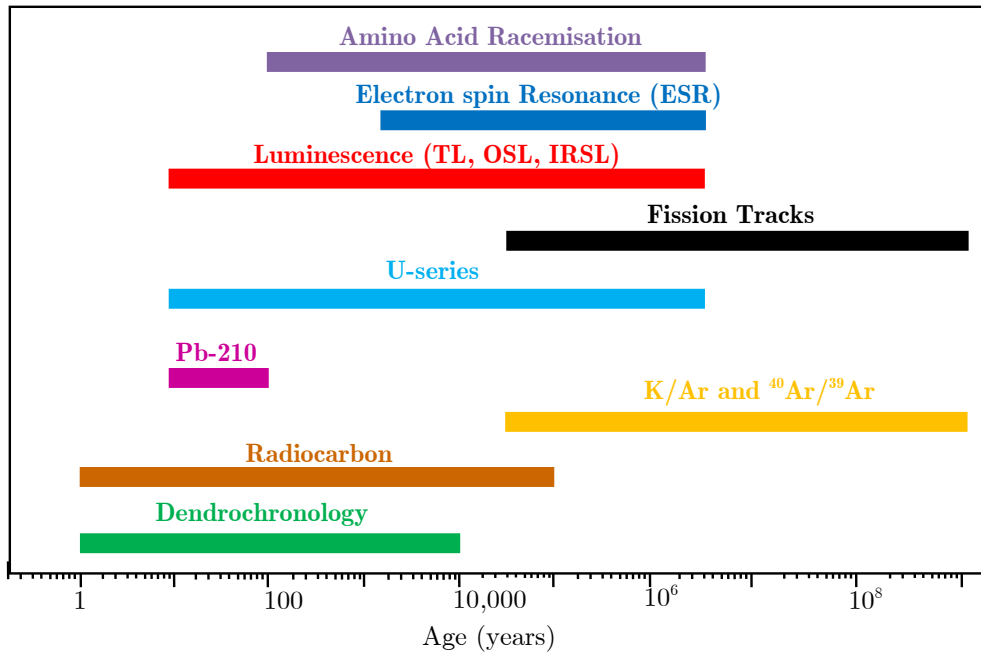
วิธีการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ (Relative Dating) เป็นเทคนิคในการกำหนดลำดับเชิงเทียบของเหตุการณ์ในอดีตหรือวัตถุในอดีตโดยที่ไม่ทราบอายุที่เป็นจำนวนปีของเหตุการณ์นั้น ๆ หรือกล่าวได้ว่า การกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์จะกำหนดอายุของฟอสซิล สิ่งประดิษฐ์ หรือไซต์ว่าแก่กว่าหรือน้อยกว่า หรืออายุเท่ากับสิ่งอื่น ๆ แต่ไม่ได้ระบุเป็นจำนวนปีที่แน่นอน ซึ่งก่อนการค้นพบเทคนิคการกำหนดอายุด้วยไอโซโทปกัมมันตรังสี ในช่วงครึ่งหลังของศตวรรษที่ 20 นักโบราณคดี นักบรรพชีวินวิทยา และนักธรณีวิทยาต้องอาศัยเทคนิคการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์เป็นหลัก ด้วยเหตุนี้จึงเป็นเรื่องยากที่จะเปรียบเทียบฟอสซิลจากส่วนต่าง ๆ ของโลกตามลำดับเวลา แม้ว่าเทคนิคการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลำดับเหตุการณ์ที่เกิดขึ้นและไม่ใช้เวลาที่เกิดขึ้นจริงของเหตุการณ์เท่านั้น แต่ยังคงมีประโยชน์สำหรับวัสดุที่ไม่มีคุณสมบัติสำหรับการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์ ดังนั้นสิ่งเหล่านี้มีประโยชน์สำหรับการค้นพบนักบรรพชีวินวิทยาหรือโบราณคดีที่เกี่ยวข้องจากแหล่งเดียวกันหรือบริเวณใกล้เคียงที่มีประวัติศาสตร์ทางธรณีวิทยาที่คล้ายคลึงกัน โดยที่การกำหนดอายุโดยการลำดับชั้นหิน (Stratigraphy) และฟลูออรีน (fluorine) เป็นหนึ่งในวิธีการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ที่ใช้กันโดยทั่วไป

## 2.6.2 การกำหนดแบบอายุสัมบูรณ์

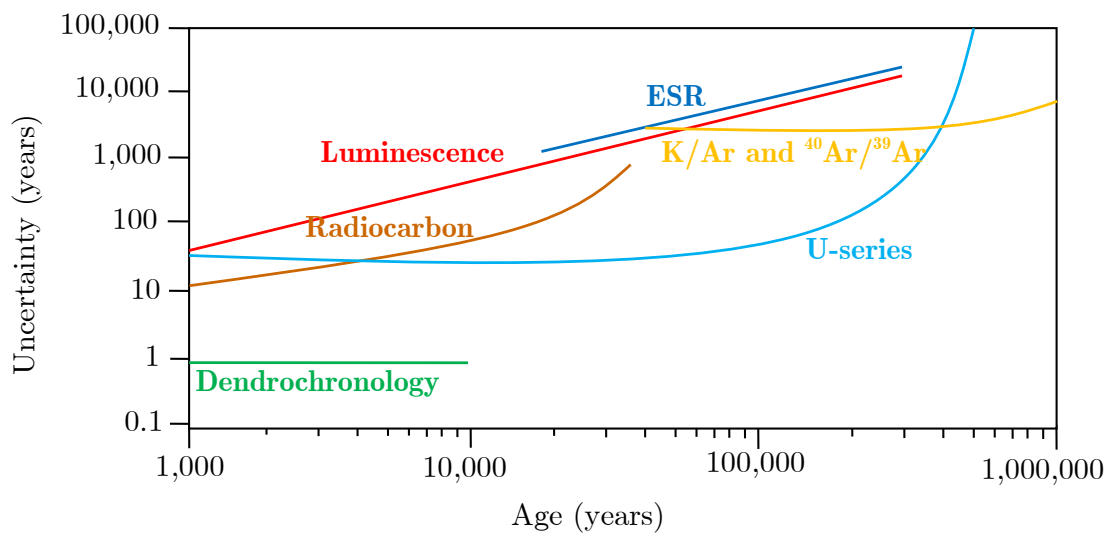
วิธีการกำหนดแบบอายุสัมบูรณ์ (Absolute Dating) จะให้อายุที่แม่นยำของฟอสซิล สิ่งประดิษฐ์ หรือหินที่มีอายุหลายปี เห็นได้ชัดว่าเป็นวิธีที่มีประโยชน์มากกว่าวิธีการกำหนดอายุแบบสัมพัทธ์ที่ให้ลำดับเหตุการณ์เท่านั้น ซึ่งวิธีการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์สามารถให้อายุที่เป็นตัวเลขที่เป็นจำนวนปีที่ชัดเจน โดยอ้างอิงถึงระบบปฏิทิน มีวิธีการที่หลากหลาย รวมทั้งระบุเวลาตามปฏิทินจริง สำหรับฟอสซิลหรือสิ่งประดิษฐ์ต่าง ๆ ส่วนใหญ่กำหนดจะถูกกำหนดอายุกับกระดูกที่อยู่ในชั้นหินหรือวัสดุที่เกี่ยวข้อง วิธีการกำหนดอายุแบบสัมบูรณ์มักขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของฟอสซิลหรือวัสดุของสิ่งประดิษฐ์หรือหิน การกำหนดอายุโดยใช้ไอโซโทปกัมมันตรังสีขึ้นอยู่กับการสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตภาพรังสีไปเป็นไอโซโทปลูกของกัมมันตภาพรังสีที่อัตราการสลายตัวที่ทราบค่าและคงที่ ตัวอย่างของวิธีการกำหนดอายุโดยใช้ไอโซโทปกัมมันตรังสี ได้แก่ การกำหนดอายุของไอโซโทปคาร์บอน การกำหนดอายุโดยใช้โพแทสเซียม-อาร์กอน เป็นต้น

สำหรับการเลือกใช้เทคนิคในการกำหนดอายุที่ได้กล่าวมาข้างต้น ตัวอย่างที่จะสามารถนำมาศึกษา มีปัจจัยที่สำคัญ 3 ประการ ดังต่อไปนี้

- 1) ช่วงอายุที่เหมาะสม เนื่องจากการกำหนดอายุในแต่ละเทคนิคตัวอย่างนั้น มีศักยภาพในการกำหนดอายุในช่วงอายุที่แตกต่างกัน สืบเนื่องจากข้อจำกัดแต่ละเทคนิค ดังภาพที่ 2.9
- 2) ค่าความผิดพลาด เนื่องจากแต่ละเทคนิคจะมีค่าความผิดพลาดที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับผู้วิจัยว่ายอมรับกับค่าความผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้มากน้อยเพียงใด ดังภาพที่ 2.10
- 3) ตัวอย่างที่ทำการศึกษา เนื่องจากตัวอย่างทางโบราณคดี และทางธรณีวิทยามีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน ซึ่งแต่ละชนิดมีความเหมาะสมกับเทคนิคที่แตกต่างกันออกไป ดังตารางที่ 2.2



ภาพที่ 2.9 ช่วงอายุโดยประมาณในแต่ละวิธีการกำหนดอายุที่สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ  
(ที่มา: Colman and Pierce, 2000)



ภาพที่ 2.10 ค่าความผิดพลาดโดยประมาณของแต่ละเทคนิคที่ใช้การกำหนดอายุ  
(ที่มา: Colman and Pierce, 2000)



ตารางที่ 2.2 ความเหมาะสมของแต่ละเทคนิคที่ใช้กับตัวอย่างชนิดต่าง ๆ ทางธรณีวิทยาและโบราณคดี

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)

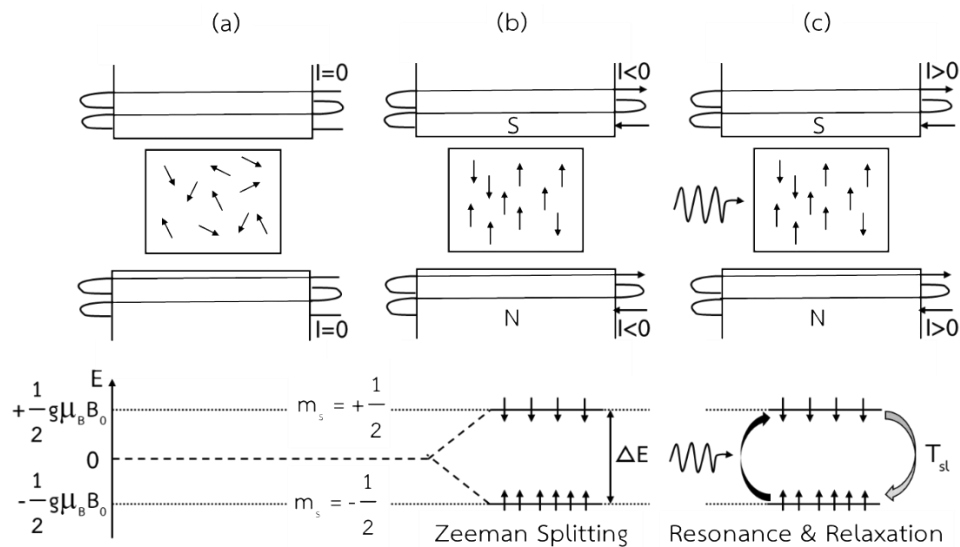
หมายเหตุ:	*	หมายถึง	วัสดุชิ้นนั้นไม่เหมาะสมกับการกำหนดอายุชิ้น ๆ
	**	หมายถึง	ผลการกำหนดอายุบางครั้งน่าพอใจและบางครั้งไม่น่าพอใจ
	***	หมายถึง	วัสดุชิ้นนั้นสามารถกำหนดอายุกับวิธีการกำหนดอายุชิ้น ๆ ได้อย่างมีประสิทธิภาพมีความน่าเชื่อถือสูง

## 2.7 เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR) หรือสามารถเรียกว่า อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) ซึ่งเป็นวิธีการถ่ายภาพเพื่อสังเกตการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงพลังงานไมโครเวฟโดยสปินของอิเล็กตรอนไร้คู่ ภายใต้สนามแม่เหล็ก (Ikeya, 1993) ซึ่งเทคนิคนี้ถูกคิดค้นและพัฒนาโดยนักฟิสิกส์ชาวรัสเซียที่มีชื่อว่า Zavoisky ที่ทำการสังเกตไอออนของโลหะทรานซิชันในเกลือ และพัฒนาในช่วงหลังสงครามโลกครั้งที่สองโดยใช้คลื่นไมโครเวฟและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบของแข็ง (Zavoisky, 1975) สำหรับการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟดังกล่าวจะแสดงเป็นสัญญาณ ESR ที่มีลักษณะเฉพาะตามชนิดของสปินอิเล็กตรอน โดยสามารถกำหนดได้จากพารามิเตอร์แฮมิลตัน (Hamiltonian Parameter) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแนวคิดทางฟิสิกส์ควอนตัม ซึ่งในปัจจุบันเทคนิค ESR ได้รับการยอมรับอย่างแพร่หลายในการวิเคราะห์ทางฟิสิกส์ เคมี ชีววิทยา (Ikeya, 1993) รวมถึงใช้ในการกำหนดอายุวัตถุทางธรณีวิทยาได้อีกด้วย ซึ่งทฤษฎีที่เกี่ยวข้องสำหรับเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.7.1 หลักการพื้นฐานของอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

ปรากฏการณ์ของอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์เกิดขึ้นเมื่อระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอนเกิดการแยกออกจากกันภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก โดยระดับชั้นพลังงานการแยกของอิเล็กตรอนนี้จะมีทิศทางเดียวกันหรือตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใส่เข้าไป เนื่องด้วยโมเมนต์แม่เหล็กของสปินอิเล็กตรอน โดยตอนแรก (ภาพที่ 2.11(a)) จะเห็นว่าสปินของอิเล็กตรอนจะมีทิศทางการจัดเรียงตัวแบบสุ่มไร้ทิศทางเนื่องจากปราศจากสนามแม่เหล็กภายนอก และเมื่อนำสนามแม่เหล็กภายนอกเข้าปดังภาพที่ 2.11(b) สปินอิเล็กตรอนมีการแบ่งแยกของระดับชั้นพลังงานเป็น 2 สถานะ คือ สถานะสปินขึ้น (Up Spin) และสถานะสปินลง (Down Spin) โดยการกระตุ้นพลังงานของสถานะสปินอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานที่ต่ำไปสู่พลังงานที่สูงกว่าจะเกิดการดูดกลืนพลังงานคลื่นไมโครเวฟที่ใส่เข้าไป การดูดกลืนนี้จะทำให้เกิดการสั่นของแลตทิซในเวลาหนึ่งทีเรียกว่า Spin-Lattice Relaxation Time ( $T_{SL}$ ) ที่แสดงในภาพที่ 2.11(c) ถ้าคลื่นไมโครเวฟมากพอที่จะทำให้สปินที่สถานะพลังงานต่ำหรือมีระยะเวลาผ่อนคลายที่มาก นั่นคือระบบที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ลดลง แสดงว่าสปินในระบบเกิดสภาวะการอิ่มตัว (Saturation) (Ikeya, 1993)



ภาพที่ 2.11 การแยกของระดับชั้นพลังงานของสปินอิเล็กตรอนไร้คู่ภายใต้สนามแม่เหล็กหรือปรากฏการณ์ซีมาน โดยที่

- (a) การเรียงตัวแบบสุ่มของสปินที่ปราศจากกระแสไฟฟ้า (I) ภายใต้สนามแม่เหล็ก
- (b) การจัดเรียงตัวบางส่วนของสปินภายใต้สนามแม่เหล็ก
- (c) การเปลี่ยนการจัดเรียงตัวของสปินโดยการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟและการที่สปินคายพลังงานมายังระดับชั้นที่น้อยกว่าในเวลาผ่อนคลาย

(ที่มา: Ikeya, 1993)

### 2.7.2 ปรากฏการณ์ซีมาน

ปรากฏการณ์ซีมาน (Zeeman Effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดจากการแยกของเส้นสเปกตรัมเส้นหนึ่ง ๆ ออกเป็นหลายเส้นเมื่อให้อะตอมแผ่รังสีในสนามแม่เหล็ก โดยซีมาน (Pieter Zeeman) เป็นผู้พบปรากฏการณ์นี้เป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1862 เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับปรากฏการณ์นี้สามารถทำการอธิบายได้จากโครงสร้างอะตอมของไฮโดรเจน (Hydrogen) ตามทฤษฎีของบอร์ที่ประกอบด้วยอิเล็กตรอน 1 ตัว อยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอกคงที่ โดยจากกรณีนี้พิจารณาเป็นอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสเป็นวงกลมแล้วทำให้เกิดเป็นวงกระแส ซึ่งวงกระแสที่เกิดขึ้นนี้จะมีโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment) ดังสมการ (2.4)

$$\mu = iA \tag{2.4}$$

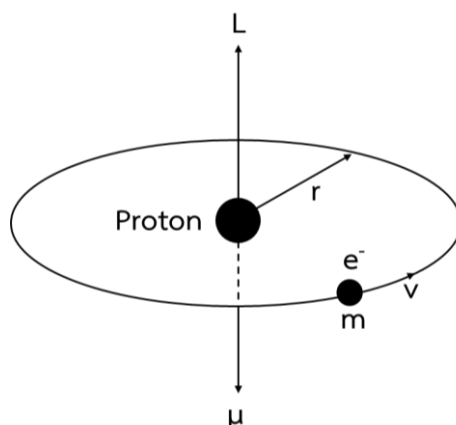
โดยที่  $\mu$  คือ โมเมนต์แม่เหล็ก  
 $i$  คือ กระแสที่มีความสัมพันธ์เป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงประจุไฟฟ้าต่อเวลา  
 $A$  คือ พื้นที่ของวงจรที่กระแสไหลผ่าน

จากนั้นทำการพิจารณาต่อถึงคาบการหมุนของอิเล็กตรอนที่มีค่าเท่ากับ  $T = 2\pi r/v$  ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ของโมเมนต์แม่เหล็กเป็นไปตามสมการ (2.5)

$$\mu = iA = \frac{qA}{t} = \frac{(-e)\pi v^2}{2\pi r/v} = \frac{-erv}{2} = \frac{-eL}{2m} \quad (2.5)$$

โดยที่  $e$  คือ ประจุของอิเล็กตรอนที่มีค่าเท่ากับ  $1.6 \times 10^{-19}$  C  
 $v$  คือ ความเร็วเชิงเส้นของอนุภาค  
 $L$  คือ ขนาดของโมเมนต์เชิงมุม  
 $m$  คือ มวลของอนุภาคที่ทำการพิจารณา

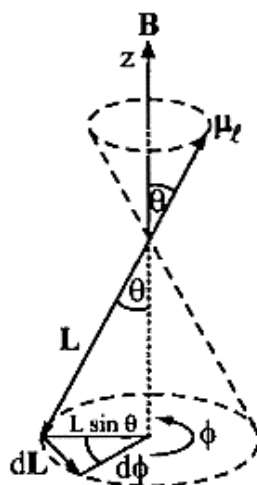
ซึ่งจากสมการ (2.5) นั้นแสดงให้เห็นว่าโมเมนต์แม่เหล็กมีความสัมพันธ์ที่แปรผันตรงกับโมเมนต์เชิงมุมและมีทิศทางเป็นไปตามภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์เชิงมุมของอะตอมไฮโดรเจน เมื่อพิจารณาในกรณีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส

(ที่มา: Limsuwan, 2008)

ส่วนการเพิ่มสนามแม่เหล็กภายนอก (External Magnetic Field) จะทำให้โมเมนต์แม่เหล็กที่จากเดิมมีการเรียงตัวแบบสุ่มจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวอย่างมีทิศทาง ซึ่งการจัดเรียงมีทิศทางนี้จะทำให้เกิดเป็นขั้วคู่หรือไดโพลขึ้น โดยไดโพลดังกล่าวจะเกิดแรงบิด (Torque) ขึ้น ซึ่งจะสัมพันธ์กับสนามแม่เหล็กตามภาพที่ 2.13



ภาพที่ 2.13 ทิศทางการเกิดแรงบิดของโมเมนต์แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็ก  
(ที่มา: Limsuwan, 2008)

ได้โพลที่เกิดขึ้นจะให้พลังงานศักย์ที่มีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.6)

$$V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \frac{+e}{m} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = \frac{+e\hbar}{m} m_l \cdot \mathbf{B} = m_l \mu_B \mathbf{B} \quad (2.6)$$

โดยที่  $V$  คือ พลังงานศักย์ (Potential energy)

$L$  คือ โมเมนตัมเชิงมุม (Angular momentum)

$m_l$  คือ เลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic quantum number) มีค่าระหว่าง  $-1 \leq m_l \leq 1$

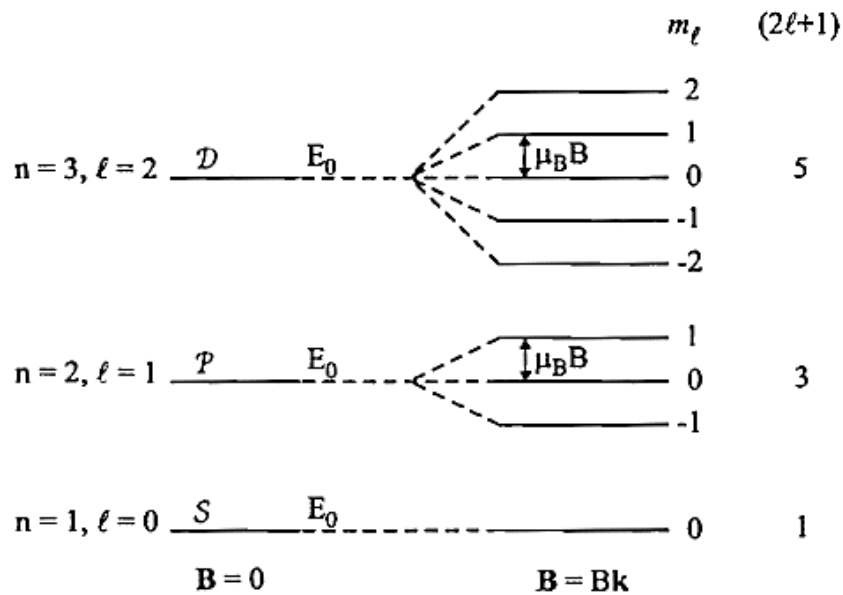
$\mu_B$  คือ ค่าคงที่ของบอร์ห์แมกนีตอน (Bohr magneton) ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $9.27 \times 10^{-24}$  J/T

เมื่อพิจารณาจากสมการ (2.6) จะพบว่าระดับชั้นของพลังงานศักย์จะมีความไม่ต่อเนื่อง (quantize) ซึ่งเกิดจากเลขควอนตัมแม่เหล็กสามารถเป็นได้หลายค่า ดังนั้นระดับชั้นพลังงาน 1 จะสามารถแยกออกได้เป็น  $2l+1$  สถานะที่แตกต่างกันตามค่า  $m_l = -l, -l+1, \dots, l$  ซึ่งเมื่อทำการพิจารณาในสถานะพลังงานของอะตอมไฮโดรเจนที่อยู่ภายใต้สถานะภายนอกจะมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.6) และมีความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.14

$$E = E_0 + V = E_0 + m_l \mu_B \mathbf{B} \quad (2.6)$$

โดยที่  $E_0$  คือ สถานะพลังงานเริ่มต้นก่อนได้รับสนามแม่เหล็กภายนอก

$m_l$  คือ สถานะเกิดการซ้อนทับเนื่องจากสนามแม่เหล็กภายนอกซึ่งมีจำนวนสถานะเท่ากับ  $2l+1$



ภาพที่ 2.14 แสดงการเกิดการแยกของสถานะพลังงานต่างๆ  
(ที่มา: Limsuwan, 2008)

โดยพลังงานศักย์ (Potential Energy) ที่ทำให้เกิดการแยกของระดับชั้นพลังงานจะขึ้นอยู่กับค่าของเลขควอนตัมแม่เหล็ก (Magnetic Quantum Number) หรือที่มีค่าเป็น  $m_l = -l, -l + 1, \dots, l$  จะทำให้เกิดการแยกของระดับชั้นพลังงานของอะตอม ซึ่งจะสอดคล้องกับปริมาณเลขควอนตัมออปติคัลที่ส่งผลต่อการแยกออกของระดับชั้นพลังงานเป็น  $2l+1$  สถานะ โดยการแยกของสถานะพลังงานเกิดจากการให้สนามแม่เหล็กภายนอกเป็นไปตามภาพที่ 2.14 เมื่อพิจารณาจากอะตอมของธาตุไฮโดรเจน ในเงื่อนไขการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไบนั้น ระดับชั้นพลังงาน P จะแยกออกเป็น 3 ระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกัน ซึ่งในกรณีไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีความสัมพันธ์ที่สามารถเขียนได้ตามสมการ (2.7) และเมื่อทำการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกจะมีความสัมพันธ์ที่สามารถเขียนได้ตามสมการ (2.9) ดังต่อไปนี้

เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.7)

$$E_0 = h\nu_0 = E_0^i - E_0^f \quad (2.7)$$

เมื่อทำการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกจะมีความสัมพันธ์ตามสมการ ดังนี้

$$E^i = E_0^i + \Delta E^i = E_0^i + m_l^i \mu_B B \quad (2.8a)$$

$$E^f = E_0^f + \Delta E^f = E_0^f + m_l^f \mu_B B \quad (2.8b)$$

ดังนั้นเมื่อนำ  $E_0^i$  และ  $E_0^f$  จากสมการ 2.8a และ 2.9b ตามลำดับ แทนลงในสมการ (2.7) จะเป็นไปตามสมการ (2.9) และสุดท้ายจะได้ความสัมพันธ์ตามสมการ (2.10)

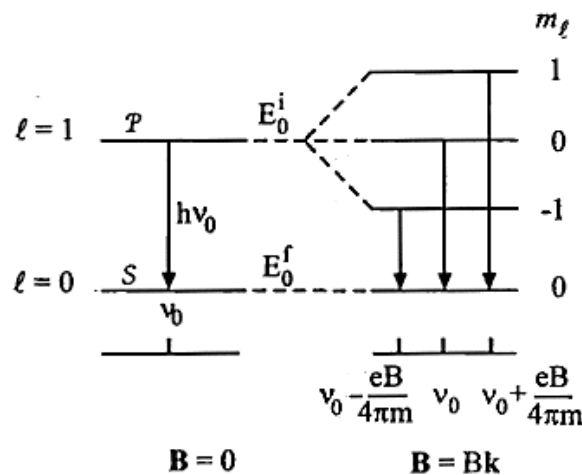
$$E = h\nu = E_0^i - E_0^f = (E_0^i - \Delta E^f) + (m_l^i - m_l^f)\mu_B B \tag{2.9}$$

$$E_0 = h\nu = h\nu_0 + \Delta m_l \mu_B B \tag{2.10}$$

โดยที่การเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของสถานะ P ที่แยกออกเป็น 3 ระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกันซึ่งเกิดจากการกระตุ้นไปยังสถานะพลังงานพื้น S จะแสดงดังภาพที่ 2.15 โดยการใส่สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปจะก่อให้เกิดสถานะพลังงานซ้อนทับซึ่งเป็นผลจากการที่สถานะพลังงานต่างๆ มีความไม่ต่อเนื่องกัน จากเหตุผลนี้จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ออกมาหรือเกิดการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความสอดคล้องตามกฎการเลือก (Selection Rule) ที่กล่าวไว้ว่าค่า  $m_l$  จะไม่ก่อให้เกิดระดับชั้นพลังงาน 3 สถานะที่พลังงานแตกต่างกันในปรากฏการณ์ซีแมน ซึ่งจะมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.11)

$$\nu = \nu_0 + \Delta m_l \frac{eB}{4\pi m} \tag{2.11}$$

- โดยที่  $\Delta n$  คือ ผลต่างของเลขควอนตัมหลัก (Principle Quantum Number)
- $\Delta l$  คือ  $\pm 1$  (ผลต่างของเลขควอนตัมออร์บิทัล)
- $\Delta m_l$  คือ  $0 \pm 1$  (ผลต่างของเลขควอนตัมแม่เหล็ก)



ภาพที่ 2.15 แสดงการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของชั้นระดับพลังงาน P ไปยังสถานะพลังงานพื้น S ของอะตอมของธาตุไฮโดรเจน

(ที่มา: Limsuwan, 2008)

### 2.7.3 สมบัติภายในของสปิน

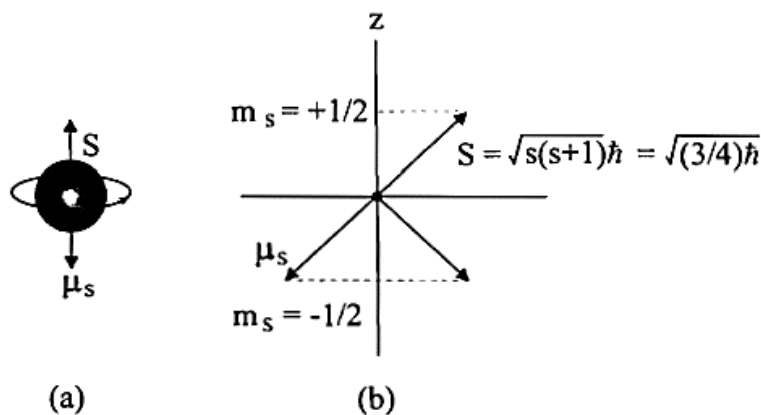
ปัญหาในการหาข้อสรุปทางกลศาสตร์ควอนตัมได้เกิดขึ้นก่อนศตวรรษที่ 1920 ซึ่งเป็นเรื่องการควอนไทล์ของสถานะพลังงานต่าง ๆ และจำนวนการแยกของพลังงาน โดยอาจกล่าวถึงสถานะของพลังงานที่เป็นเส้นแล้วเกิดการแยกออกมา ซึ่งสิ่งนี้ได้มีการอธิบายเป็นครั้งแรกโดย โวลฟ์กัง เพาลี (Wolfgang Pauli) โดยอธิบายถึงเลขควอนตัมทั้งสี่ ได้แก่  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  และ  $m_s$  ที่เป็นตัวกำเนิดพฤติกรรมของอิเล็กตรอนและอธิบายความผิดปกติของเส้นสเปกตรัมทางแสง โดยเขานั้นได้ให้เหตุผลการมีอยู่ของเลขควอนตัมทั้งสี่ดังกล่าวว่ามีพื้นฐานมาจากทฤษฎีสัมพันธภาพ (Relativity) และอยู่ภายใต้ปริภูมิสามมิติและเวลาเดียวกัน แต่สิ่งสำคัญทางกายภาพของควอนตัมทั้งสี่ยังไม่สามารถอธิบายได้

เมื่อพิจารณาถึงความสัมพันธ์ตามการเคลื่อนที่ของโลกจะสามารถพิจารณาได้ในลักษณะโมเมนตัมเชิงมุม 2 ชนิด คือ โมเมนตัมเชิงมุมของวงโคจร (Orbital Angular Momentum) ของโลกในการเคลื่อนที่รอบดวงอาทิตย์ และโมเมนตัมเชิงมุมที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเอง (Intrinsic Angular Momentum) ที่เกิดจากการที่โลกหมุนรอบตัวเองระหว่างการโคจรรอบดวงอาทิตย์ ซึ่งในกรณีนี้สามารถพิจารณาต่อกรณีอิเล็กตรอนมีโมเมนตัมเชิงมุมของวงโคจร ( $L$ ) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส (Nucleus) และโมเมนตัมเชิงมุมที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเอง ( $S$ ) ที่เป็นสมบัติการหมุนของอิเล็กตรอนรอบแกนของตัวเอง จากเหตุผลที่กล่าวมานี้จึงกล่าวได้ว่า  $S$  คือ คุณสมบัติภายในของสปิน โดยแนวคิดนี้จะมองว่าอิเล็กตรอนเป็นทรงกลมขนาดเล็กที่ประกอบไปด้วยประจุที่เกิดจากการหมุนบนแกนของตัวเองซึ่งมีความสอดคล้องตามแบบจำลองของบอร์ (Bohr Model) แต่แนวคิดนี้ยังคงไม่ถูกต้อง แต่จากเหตุผลนี้ทำให้เกิดความสนใจเพื่อค้นหาแนวคิดที่อธิบายในเรื่องสปินต่อไป

ในปี ค.ศ. 1925 นักฟิสิกส์สองท่าน คือ Samuel Goudsmit และ George Uhlenbeck ได้เสนอแนวคิดว่าอิเล็กตรอนมีโมเมนตัมเชิงมุมที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเอง (Intrinsic Angular Momentum) และโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment) ต่อมาในปี ค.ศ. 1928 Paul Dirac ได้แสดงให้เห็นถึงทฤษฎีควอนตัมสัมพันธภาพ (Relativistic Quantum) ที่กล่าวว่า อิเล็กตรอนจะมีทิศทางของสปินสอดคล้องตามการเพิ่มของเลขควอนตัม เมื่อทำการพิจารณาเพิ่มเติมในผลการทดลองที่ได้จาก Samuel Goudsmit และ George Uhlenbeck ซึ่งเสนอว่า อิเล็กตรอนมีโมเมนตัมเชิงมุมที่เกิดจากการหมุนรอบตัวเอง หรือ  $S$  เท่ากับ  $1/2$  การหมุนของอิเล็กตรอนจะส่งผลคล้าย ๆ กับการโคจรรอบอิเล็กตรอนภายใต้สนามแม่เหล็ก ซึ่งคุณสมบัติสปินภายในนี้จะเหมือนกับโมเมนตัมเชิงมุมของวงโคจร โดยกำหนดตัวแปรเพื่ออธิบายคุณสมบัตินี้ เป็นเวกเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุม (Spin Angular Momentum Vector,  $S$ ) ซึ่งขนาดของ  $S$  หรือ  $|S| = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \sqrt{(3/4)}\hbar$  ซึ่งมีความสอดคล้องกับโมเมนต์แม่เหล็ก  $\mu_s = (-e/m)S$  หรือ  $\mu_s = (-2\mu_B S) / \hbar$  โดยส่วนใหญ่จะพิจารณา  $S$  ตามแนวแกน  $z$  คือ  $S = S_z = m_s \hbar = \pm (1/2)\hbar$  ซึ่งคือ เลขควอนตัมสปิน (Spin Magnetic Quantum) โดยที่  $m_s$  จะมีค่าเป็น  $\pm 1/2$  พิจารณาจากความสัมพันธ์  $2S+1 = 2(1/2) + 1 = 2$



ดังนั้นจากเลขควอนตัมสปิน ( $m_s$ ) จะมีเพียง 2 ค่าเท่านั้น  $\pm 1/2$  ซึ่งกล่าวได้ว่าสปินของอิเล็กตรอนจะมีการจัดเรียงตัวในแนวขึ้น (Up) และลง (Down) ภายใต้สนามแม่เหล็ก แสดงดังภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 สมบัติของสปิน (a) สมบัติภายในของอิเล็กตรอน (b) การควอนไทล์ของโมเมนตัมสปิน (ที่มา: Limsuwan, 2008)

ดังนั้นในการตีความสถานะอิเล็กตรอนจะขึ้นอยู่กับเลขควอนตัม ( $n, l, m_l, m_s$ ) ตัวอย่างเช่น สถานะพื้นของธาตุไฮโดรเจนจะถูกกำหนดให้เป็น  $(n, l, m_l) = (1, 0, 0)$  แต่เมื่อพิจารณา  $m_s$  เพิ่มเข้าไปจะมีสถานะที่ทับซ้อนกัน 2 สถานะ คือ  $(1, 0, 0, 1/2)$  และ  $(1, 0, 0, -1/2)$

ในความเป็นจริงแล้วสัมประสิทธิ์  $S/\hbar$  มีค่าเป็น  $-2\mu_B$  มากกว่า  $-\mu_B$  ที่สอดคล้องกับค่าโมเมนตัมเชิงมุมของวงโคจร ( $L$ ) ซึ่งจะเป็นไปตามทฤษฎีสัมพันธภาพและมีความสัมพันธ์กับค่าโมเมนต์แม่เหล็กของแต่ละเวกเตอร์โมเมนตัมเชิงมุมด้วย โดยจะเรียกว่าอัตราส่วนไจโรแม่เหล็ก (Gyromagnetic Ratio) ซึ่งถูกกำหนดขึ้นภายหลังให้เป็นค่าแฟกเตอร์จี (g-factor) โดยกำหนดให้เป็น  $g_l = 1$  และ  $g_s = 2$  ในเทอมอัตราส่วนไจโรแม่เหล็กจะมีความสัมพันธ์เป็น

$$\mu_l = -\frac{g_l \mu_B L}{\hbar} = -\frac{\mu_B L}{\hbar} \quad (2.12a)$$

$$\mu_s = -\frac{g_s \mu_B L}{\hbar} = -2\frac{\mu_B L}{\hbar} \quad (2.12b)$$

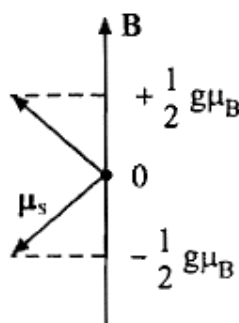
โดย  $S$  ที่พิจารณาจะเป็นองค์ประกอบในแกน  $z$  ซึ่งมีค่า  $S = S_z = m_s \hbar = \pm \hbar/2$  ถ้าอะตอมอยู่ในสถานะพลังงานที่  $l = 0$  ก็จะไม่เกิดการแยกออกของสถานะพลังงาน (พิจารณาจาก  $m_l$ ) อย่างไรก็ตามคุณสมบัติของสปินภายในจะส่งผลต่อการควอนไทล์ภายใต้สนามแม่เหล็กที่ไม่สม่ำเสมอ โดยที่สัญลักษณ์  $\mu_l$  จะมีความแตกต่างกับสัญลักษณ์ที่ใช้ในการกล่าวในส่วนแรก ซึ่ง  $\mu_l$  คือ โมเมนต์แม่เหล็ก

ที่เกิดจากออร์บิทัลของอิเล็กตรอน และ  $\mu_s$  คือโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากสปินภายใน ซึ่งเราสามารถใส่ค่า  $\mu_s$  และพลังงานศักย์ ( $\Delta E_s$ ) ตามสมการ (2.13)

$$\Delta E_s = -\mu \cdot B = +\frac{e}{m} S \cdot B \quad (2.13)$$

ดังนั้นจากสมการ (2.12) สามารถทำให้ทราบว่าพลังงานของอิเล็กตรอนนั้นเกี่ยวข้องกับสถานะสปินขึ้นหรือลงได้ซึ่งสถานะที่แยกออกมา 2 สถานะพลังงานนี้เรียกว่า “Doublets”

หลักการของอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์จะเข้าใจได้ง่ายมากยิ่งขึ้นเมื่อทำการพิจารณาจากสปินของอิเล็กตรอนอิสระเหนี่ยวนำให้เกิดเป็นโมเมนต์แม่เหล็กภายใต้สนามแม่เหล็ก (B) แสดงดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 แสดงทิศทางของสปินอิเล็กตรอนที่สามารถจัดเรียงตัวภายใต้สนามแม่เหล็ก (ที่มา: Limsuwan, 2008)

เมื่อโมเมนต์แม่เหล็ก (Magnetic Moment:  $\mu_s$ ) ของอิเล็กตรอนมีค่าเป็น

$$\begin{aligned} \mu_s &= \frac{-e}{mS} \\ &= -2 \left( \frac{e\hbar}{2m} \right) \frac{S}{\hbar} \\ &= -g\mu_B \frac{S}{\hbar} \end{aligned} \quad (2.14)$$

โดยที่	S	คือ	เวกเตอร์โมเมนต์เชิงมุมของสปิน
	g	คือ	ค่า g-factor ซึ่งเมื่อพิจารณาอิเล็กตรอนอิสระมี $g = 2.00232$
	$\mu_B$	คือ	ค่าคงที่ Bohr Magnetron มีค่าเท่ากับ $9.27314 \times 10^{-24}$ J/T
	$\hbar$	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ มีค่าเท่ากับ $1.05457168 \times 10^{-24}$ J·s

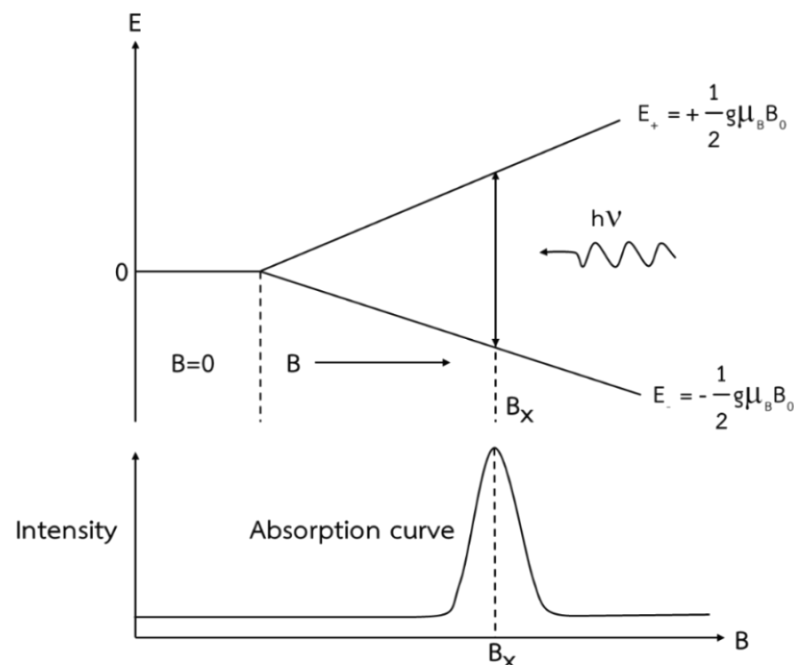
เมื่อพิจารณาทิศทางความเป็นไปได้ในการควอนไทล์ของโมเมนต์แม่เหล็กในแนวแกน z ภายใต้อิทธิพลสนามแม่เหล็ก B จะมีค่าเป็นตามสมการ (2.15)

$$\begin{aligned} |\mu_s| &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} |S_z| \\ &= -\frac{g\mu_B}{\hbar} m_s \hbar \\ &= -g\mu_B m_s \end{aligned} \quad (2.15)$$

ส่วนการพิจารณาถึงพลังงานศักย์ ( $\Delta E$ ) ระหว่าง 2 ระดับชั้นพลังงานดังภาพที่ 2.18 จะได้ว่า

$$\Delta E_s = -\mu_s \cdot B = g\mu_B m_s B \quad (2.16)$$

เมื่อ  $\Delta E_s$  คือ ระดับชั้นพลังงานที่เกิดการแยกระหว่างชั้นพลังงาน  $m_s$  เท่ากับ  $1/2$  และ  $-1/2$  ของอิเล็กตรอนที่มี  $S$  เท่ากับ  $1/2$   
 B คือ สนามแม่เหล็กในหน่วยเทสลา (Tesla) ซึ่งมีค่าเป็น  $10^4$  เกาส์ (Gauss)  
 $m_s$  คือ เลขควอนตัมสปิน (Spin Magnetic Quantum)



ภาพที่ 2.18 ระดับชั้นพลังงานที่เกิดการแยกระหว่างและการดูดกลืนสัญญาณ ESR ของระดับชั้นพลังงาน  $E_\alpha$  ( $m_s$  เท่ากับ  $+1/2$ ) และ  $E_\beta$  ( $m_s$  เท่ากับ  $-1/2$ )

(ที่มา : Gerson and Huber, 2003)

จากสมการ (2.16) และภาพที่ 2.1 คือการอธิบายการเกิดปรากฏการณ์ซีมานที่ เกิดขึ้นจากระดับชั้นพลังงานที่แตกต่างกัน ( $\Delta E$ ) ของสปินภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก ( $B_0$ ) ซึ่ง ขึ้นกับสนามแม่เหล็กและโมเมนต์แม่เหล็ก ( $g\mu_B m_s$ ) ของอิเล็กตรอน โดยการเกิดระดับชั้นพลังงานที่ แตกต่างกัน ในการเกิดปรากฏการณ์ซีมานนี้จะเกิดขึ้นจากทิศทางที่แตกต่างกันของการจัดเรียง อิเล็กตรอน เมื่อใส่คลื่นไมโครเวฟที่มีค่าพลังงานเท่ากับระหว่างระดับชั้นพลังงาน ( $g\mu_B B_0$ ) เข้าไปจะทำให้ อิเล็กตรอนอิสระเกิดการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟดังกล่าว ค่าพลังงานไมโครเวฟที่ใส่เข้าไปมีพลังงาน เท่ากับ  $h\nu$  มีความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.18 จึงเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์” (Electron Spin Resonance, ESR) ดังนั้นจากสมการ (2.16) จะได้สมการใหม่ดังสมการ (2.17)

$$h\nu = g\mu_B B_0 \quad (2.17)$$

เมื่อ	$h$	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ มีค่าเท่ากับ $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
	$\nu$	คือ	ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟ ในหน่วย GHz
	$g$	คือ	เป็นค่าคงที่ไม่มีหน่วย จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่มีอิเล็กตรอนอิสระ
	$\mu_B$	คือ	Bohr magneton มีค่าเท่ากับ $9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$
	$B_0$	คือ	สนามแม่เหล็ก (Magnetic field) ณ ตำแหน่งใด ๆ ในหน่วย mT

ค่าสนามแม่เหล็กที่เกิดการเรโซแนนซ์จะมีเพียงค่าเดียวเท่านั้น ในการวิเคราะห์ของ เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์นิยมใช้ความถี่คงที่ของคลื่นไมโครเวฟที่ใส่เข้าไปจะอยู่ในช่วงของ X-band ที่มีความถี่เท่ากับ 9.5 GHz แล้วปรับค่าสนามแม่เหล็กภายนอกเพื่อทำให้เกิดเรโซแนนซ์ เมื่อพิจารณาสปินของอิเล็กตรอนจะมีค่า  $g$ -factor เท่ากับ 2.0 ซึ่งเกิดการเรโซแนนซ์ระหว่างคลื่น ไมโครเวฟช่วง X-band กับสนามแม่เหล็ก โดยจะเกิดในช่วงสนามแม่เหล็กที่มีค่าในช่วง 300-1000 mT (Ikeya, 1993) ดังตารางที่ 2.3

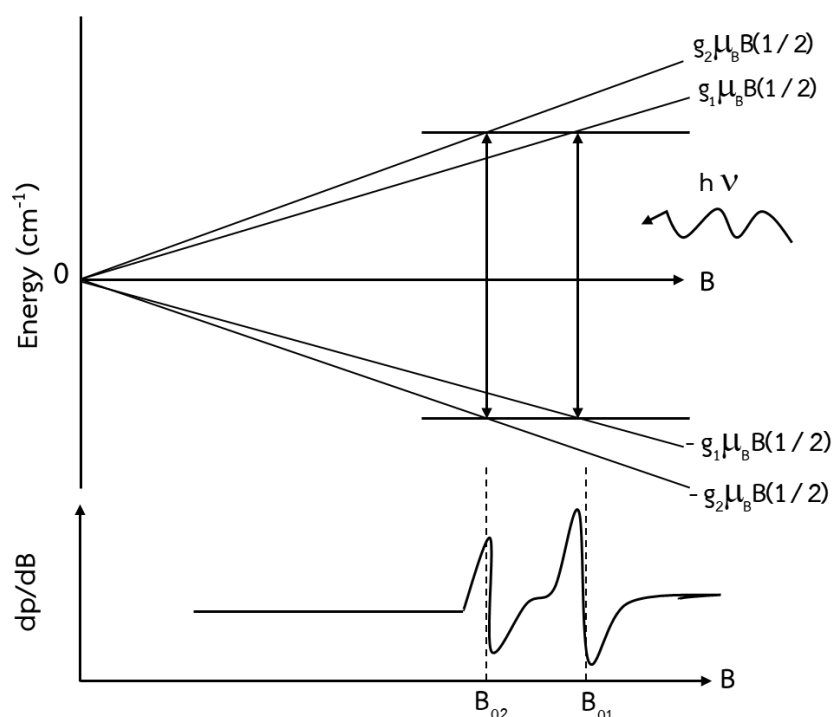
**ตารางที่ 2.3** แสดงช่วงคลื่น ความถี่ และสนามแม่เหล็กที่  $g = 2$

Band	Nominal wavelength (cm)	Frequency (GHz)	Magnetic Field (mT)
L band	20.0	1.5	53.5
S band	9.4	3.2	114
X band	3.2	9.5	339
K band	1.2	25	892
Q band	0.86	35	1250

(ที่มา: Ikeya, 1993)

### 2.7.4 ค่าจีแฟคเตอร์

สำหรับการรายงานผลของสัญญาณ ESR ที่วัดได้จากตัวอย่างจะรายงานผลด้วยค่าจีแฟคเตอร์ (g-factor) ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่สามารถระบุความเป็นลักษณะเฉพาะของตัวอย่างนั้น ๆ ได้ หากอิเล็กตรอนมีสถานะเวดล้อมที่แตกต่างกันจะส่งผลให้ค่า g-factor เกิดการเปลี่ยนแปลง และพบว่าสัญญาณ ESR จะมีศูนย์กลางของสัญญาณที่แตกต่างกันออกไปตามความเข้มของสนามแม่เหล็ก เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาของสนามแม่เหล็กระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของสปินและในวงโคจร



ภาพที่ 2.19 แสดงระดับพลังงานของการหมุนที่มี g-factor ที่แตกต่างกันของ  $g_1$  และ  $g_2$  ขนาดของโมเมนต์แม่เหล็กหรือปฏิสัมพันธ์ของอิเล็กตรอนกับโมเมนต์แม่เหล็กในวงโคจรผ่านปฏิสัมพันธ์วงโคจรส่งผลให้เกิด g-factor ที่แตกต่างกันคือความลาดชันที่ต่างกันในแผนภาพระดับพลังงาน

(ที่มา: Ikeya, 1993)

จากภาพที่ 2.19 แสดงแผนภาพพลังงานสำหรับการหมุนของอิเล็กตรอนสองตัวในสถานะเวดล้อมที่ต่างกัน ดังนั้นจึงมี g-factor ที่แตกต่างกัน คือ  $g_1$  และ  $g_2$  เนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กและมีพลังงานของซีมาน (Zeeman energy) แตกต่างกัน สำหรับการหมุนของอิเล็กตรอนแต่ละครั้งจะมีความชันของการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานที่ต่างกัน เนื่องจากความถี่ไมโครเวฟตกกระทบคงที่ ดังนั้นการเกิดเรโซแนนซ์จึงเกิดขึ้นที่สนามแม่เหล็ก  $B_{01}$  และ  $B_{02}$  (Ikeya, 1993)

จากสมการ (2.17) แสดงให้เห็นว่าการดูดกลืนของสัญญาณ ESR จะเกิดขึ้นที่ความถี่  $\nu = \Delta E / h$  ดังนั้น ตำแหน่งของการดูดกลืนของสัญญาณ ESR อาจแสดงในเทอมของความถี่ของการดูดกลืน ซึ่งเป็นที่ชัดเจนดังสมการ (2.17) โดยที่ความถี่ของการดูดกลืนคือ ตำแหน่งการดูดกลืนจะแตกต่างกันไปตามสนามแม่เหล็ก ( $B_0$ ) ที่ใช้ เนื่องจากเครื่อง ESR Spectrometer ที่แตกต่างกันจะมีการทำงานที่สนามแม่เหล็กต่างกัน จึงแสดงตำแหน่งการดูดกลืนของสัญญาณ ESR ในรูปแบบเดียวกัน โดยไม่ขึ้นกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก ดังนั้นตำแหน่งการดูดกลืนของสัญญาณ ESR จึงแสดงผลในเทอมของค่า g-factor ซึ่งสามารถใช้ความสัมพันธ์จากสมการ (2.18) คือ

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} = 71.455 \left( \frac{\nu}{B_0} \right) \quad (2.18)$$

หากพบว่ามีค่า g-factor ของสัญญาณ ESR ที่ไม่ทราบค่า เราสามารถทำการวิเคราะห์โดยการวัดสัญญาณ ESR มาตรฐานที่ทราบค่าแล้ว g factor มาทำการคำนวณนั้นได้ โดยกำหนดค่า g-factor ที่เกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณ ESR มาตรฐานเป็นค่า  $g_1$  และสัญญาณ ESR ที่ไม่ทราบเป็นค่า  $g_2$  ซึ่งเกิดขึ้นบริเวณตำแหน่ง  $B_{01}$  และ  $B_{02}$  ตามลำดับ โดยค่าการแยกออกของสนามแม่เหล็กเป็น  $\Delta B = B_{01} - B_{02}$  ซึ่งมีเงื่อนไขการเกิดเรโซแนนซ์คือ

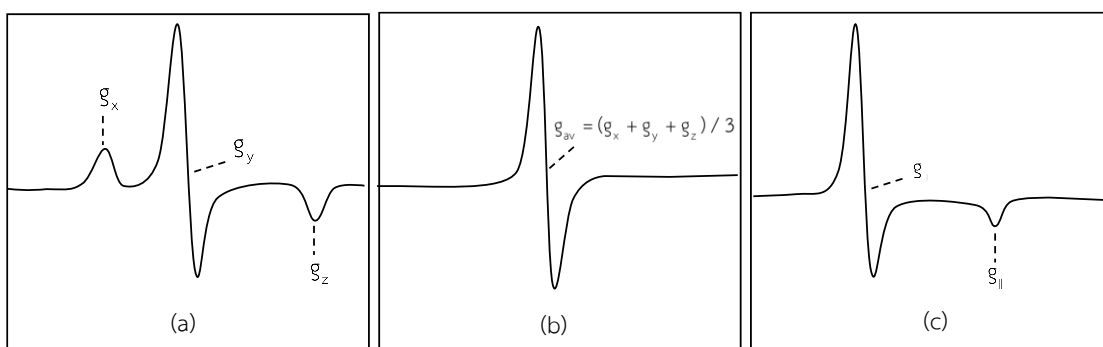
$$g_1 B_{01} = g_2 B_{02} = h\nu / \mu_B$$

$$g_2 = g_1 B_{01} / B_{02} = g_1 B_{01} / (B_{01} - \Delta B) \quad (2.19)$$

จะได้ว่า  $g_2 = g_1 / (1 - \Delta B / B_{01}) \quad (2.20)$

ค่า g-factor จะมีค่าประมาณ 2.0 และมีค่าความคลาดเคลื่อนที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0.0002 ถึง 0.0005 สำหรับค่า g-factor ของอิเล็กตรอนอิสระจะมีค่าเป็น 2.0023 ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าที่ได้จากทฤษฎีกลศาสตร์ดั้งเดิม เนื่องจากพิจารณาผลทางสัมพัทธภาพ จึงทำให้ค่า g-factor ของอนุมูลอิสระต่าง ๆ มีค่าน้อยกว่าค่า g-factor ของอิเล็กตรอน แต่อนุมูลอิสระที่เกิดจากการที่อิเล็กตรอนเกิดความบกพร่องจะมีค่า g-factor ที่มากกว่าค่า g-factor ของอิเล็กตรอนอิสระ โดยทั่วไปค่า g-factor ของตัวอย่างจะทำการวิเคราะห์การเกิดเรโซแนนซ์ที่สนามแม่เหล็กที่ค่า 340 mT ที่สอดคล้องกับความถี่ 9.4 GHz และลักษณะของสัญญาณ ESR จะขึ้นกับค่า g-factor รวมทั้งค่า g-factor ของอิเล็กตรอนอิสระอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่เป็นไปตามค่า 2.0023 เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเมนต์แม่เหล็กของสปินและในวงโคจร (Ikeya, 1993)

โดยทั่วไปแล้ว ค่า  $g$ -factor จะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนไร้คู่ ว่าจัดเรียงอย่างไรเมื่อเทียบกับสนามแม่เหล็ก ในสภาพที่เป็นสารละลายหรือเป็นแก๊สโมเลกุลเคลื่อนที่ได้อิสระ ดังนั้นค่า  $g$  จึงเป็นค่าเฉลี่ยของการจัดเรียงตัวในแบบต่าง ๆ ดังภาพที่ 2.20(c) แต่ในผลึกการเคลื่อนที่ของโมเลกุลถูกจำกัดพบว่าหากพาราแมกเนติกไอออนหรืออนุมูลอิสระจัดเรียงตัวอยู่ในคริสตัลไซต์ (Crystal site) ที่มีสมมาตรลูกบาศก์ (Cubic) ที่สมบูรณ์ เช่น ออกตระฮีดรอนหรือเตตระฮีดรอนไซท์ เป็นต้น ค่า  $g$  ของมันจะไม่ขึ้นกับการจัดเรียงของของผลึกหรือกล่าวได้ว่าค่า  $g$  เป็นแบบ Isotropic แต่ถ้าหากคริสตัลไซต์ที่มีสมมาตรต่ำกว่าลูกบาศก์แล้ว ค่า  $g$  ก็จะขึ้นกับการจัดเรียงตัวของผลึกและถือว่าเป็น Anisotropic ดังภาพที่ 2.20(a) ถ้าหากสมมติให้  $z$  เป็นแกนของโมเลกุลและถือเป็นแกนหมุนที่มีโพลด์ (Fold) สูงสุด (Highest rotational axis) แล้ว  $g_z$  จะมีค่าเท่า  $g_{\parallel}$  หรือ  $g$  ที่ได้เมื่อ  $z$  ขนานกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก ส่วนค่า  $g$  ในแนวแกน  $x$  และ  $y$  ซึ่งได้แก่  $g_x$  และ  $g_y$  นั้น มักเขียนเป็น  $g_{\perp}$  หรือค่า  $g$  ที่ได้เมื่อทิศทางของสนามแม่เหล็กตั้งฉากกับแกน  $z$  ดังภาพที่ 2.20(b) (ดูลิต และวิโรจน์, 2536)



ภาพที่ 2.20 แสดงลักษณะสเปกตรัม ESR โดยทั่วไปของตัวอย่างแบบผงที่มีสมมาตรของโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยที่ (a) ESR anisotropic หรือ rhombic symmetry ( $g_x \neq g_y \neq g_z$ ) (b) ESR isotropic symmetry ( $g_{av}$ ) และ (c) ESR axial symmetry ( $g_x = g_y > g_z$ ) (ที่มา: Petasis, 2015)

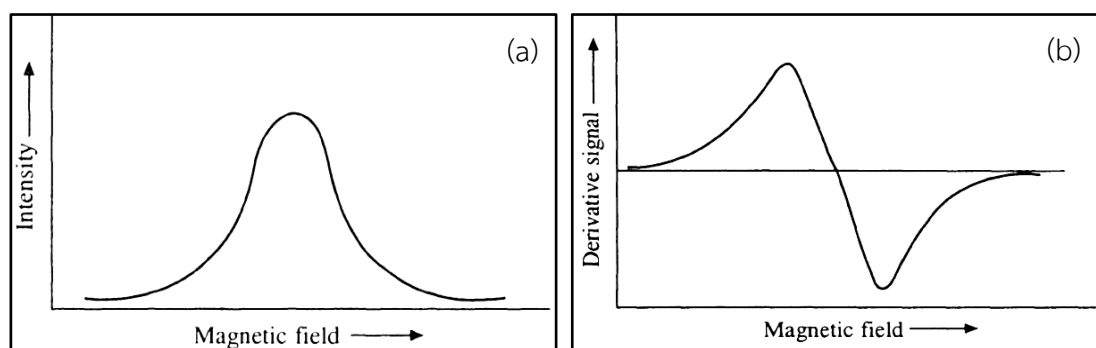
## 2.8 อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

สำหรับอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (ESR Spectrometer) เป็นเครื่องวัดที่ใช้กับตัวอย่างในครั้งนี้ ซึ่งมีหลักการทำงานและส่วนประกอบที่สำคัญ (Yadav, 2005) ดังรายละเอียดดังนี้

### 2.8.1 การทำงานของเครื่อง ESR Spectrometer

การบันทึกสเปกตรัม ESR ของตัวอย่างที่ทำการศึกษาจะถูกใส่ในโพรงการสั่นพ้อง (Resonant Cavity) โดย Cavity ดังกล่าวทำหน้าที่เป็นหน่วยที่มีเส้นทางยาวมาก ซึ่งคลื่นจะสะท้อนกลับไปกลับมาหลายพันครั้ง โดยหลักการทำงานของ ESR Spectrometer คือ ไมโครเวฟที่ผลิตโดย

Klystron Oscillator จะผ่านเครื่องแยก (Isolator) เครื่องวัดคลื่น (Wavemeter) และตัวลดทอน (Attenuator) ตามลำดับ จากนั้นเซอร์คิวเลเตอร์ (Circulator) จะได้รับผ่านแขน 1 กำลังไมโครเวฟที่เข้าสู่แขน 1 จะถูกแบ่งระหว่างแขน 2 และ 3 โดยทั่วไปแขน 3 มีน้ำหนักถ่วงสมดุล หากความต้านทาน (Impedance) ของแขน 2 และ 3 เหมือนกัน แสดงว่า Circulator สมดุล และจะไม่มีกำลังงานจาก Crystal Detector ผ่านแขน 4 และหาก Impedance ของแขน 2 (เชื่อมต่อกับช่องตัวอย่าง) เปลี่ยนแปลง เนื่องจากตัวอย่างเกิดการดูดกลืนสัญญาณ ESR บางส่วน จากนั้น Bridge จะไม่สมดุลและพลังงานไมโครเวฟบางส่วนจะเข้าสู่ Crystal Detector ผ่านแขน 4 โดย Detector ทำหน้าที่เป็นวงจรเรียงกระแสและแปลงพลังงานไมโครเวฟเป็นไฟฟ้ากระแสตรง (DC) หากความเข้มของสนามแม่เหล็กรอบ Resonant Cavity ที่มีตัวอย่างเปลี่ยนเป็นค่าที่ต้องการสำหรับ Resonance เครื่องบันทึกจะแสดงเส้นโค้งของการดูดกลืน เช่น การดูดกลืนสเปกตรัม ESR และเส้นโค้งของการดูดกลืนที่ได้มีความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของการดูดกลืน (Intensity) กับความเข้มของสนามแม่เหล็ก (Magnetic field) ดังภาพที่ 2.21(a) ซึ่งมีโครงสร้างที่ไม่ดี เมื่อ Swept สนามหลักอย่างช้า ๆ ในช่วงเวลาหลายนาที ดังนั้นเครื่องจะบันทึกสเปกตรัม ESR แบบ First Derivative ของเส้นโค้งการดูดกลืนระหว่างความเข้มของสนามแม่เหล็ก ดังภาพที่ 2.21(b) เนื่องจากการพิจารณาทางเครื่องมือที่เกี่ยวข้องกับอัตราส่วนสัญญาณต่อเสียงรบกวน โดยทั่วไปสเปกตรัม ESR จะถูกบันทึกเป็นสเปกตรัมแบบ First Derivative

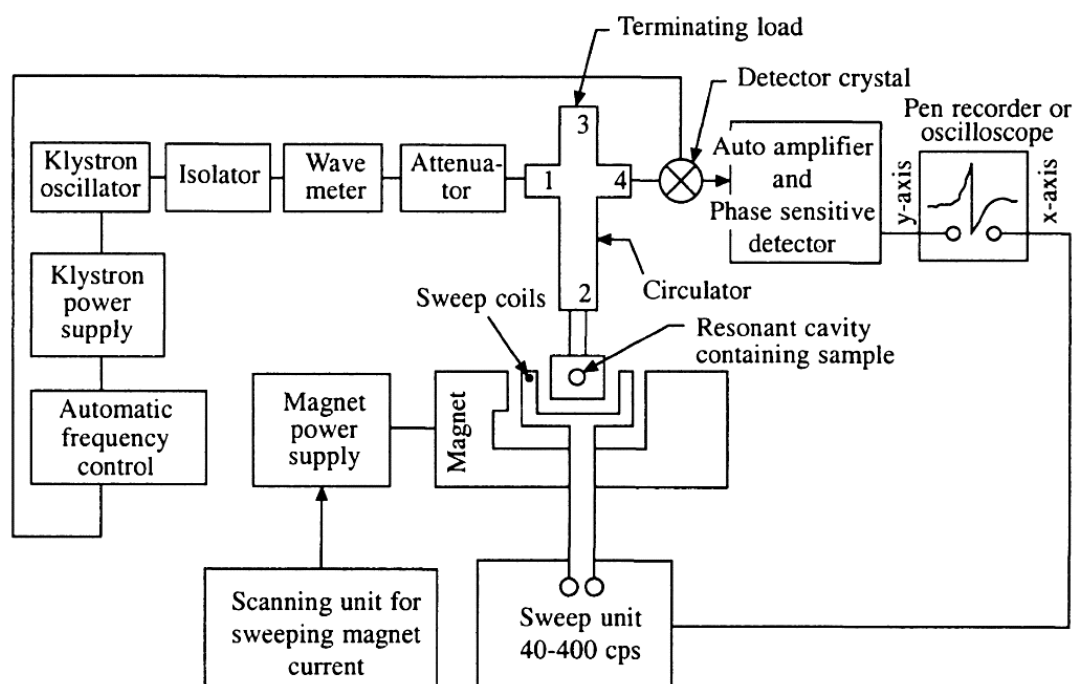


ภาพที่ 2.21 แสดงสเปกตรัม ESR ของวัตต์ด้วยอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ โดยที่ (a) สเปกตรัม ESR แบบ Absorption และ (b) First Derivative

(ที่มา: Yadav, 2005)

สำหรับการมอดูเลตความถี่ต่ำ (400 Hz หรือน้อยกว่า) สามารถติดตั้งขดลวดภายนอกโพรง (Outside the Cavity) และแม้กระทั่งบนชิ้นส่วนขั้วแม่เหล็ก เนื่องจากการมอดูเลตความถี่ที่สูงขึ้นไม่สามารถเจาะโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงต้องติดตั้งขดลวดมอดูเลตภายในช่องตัวอย่างในกรณีที่มีการมอดูเลตความถี่ที่มีค่าสูง





ภาพที่ 2.22 แผนภาพของเครื่องวัด ESR Spectrometer

(ที่มา: Yadav, 2005)

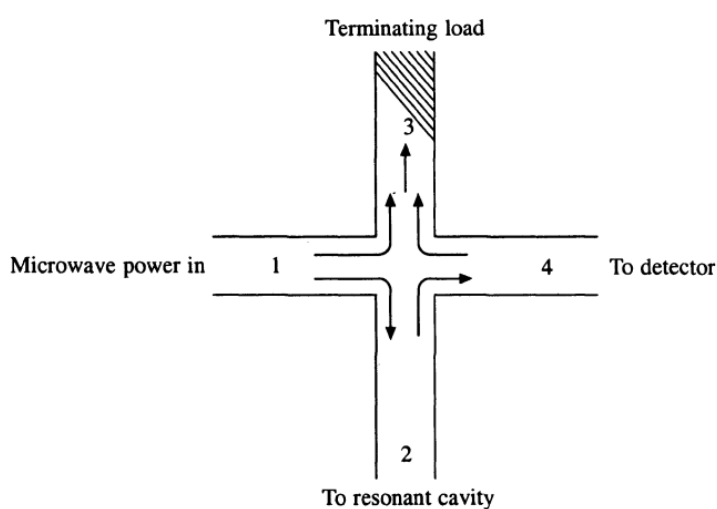
## 2.8.2 ส่วนประกอบของเครื่อง ESR Spectrometer

พลังงานที่จำเป็นในการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใน NMR และ ESR นั้นแตกต่างกัน NMR จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในช่วงความถี่วิทยุ ส่วน ESR การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่ความถี่ไมโครเวฟ ดังนั้น เครื่องมือสำหรับสเปกโตรสโกปี NMR และ ESR จึงแตกต่างกัน จากภาพที่ 2.22 แสดงแผนภาพของเครื่องวัด ESR Spectrometer ซึ่งส่วนประกอบต่าง ๆ ของเครื่องมือมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.8.2.1 แหล่งกำเนิดของรังสีไมโครเวฟ ประกอบด้วย Klystron valve เป็นแหล่งกำเนิดของรังสีไมโครเวฟที่มีประสิทธิภาพในช่วงความถี่น้อย ๆ สำหรับการศึกษาเกี่ยวกับอนุมูลอิสระโดยปกติแล้ว Klystron จะทำงานในย่านไมโครเวฟที่มีความยาวคลื่น 3 cm ความถี่ของการแผ่รังสีแบบ Monochromatic ถูกกำหนดโดยแรงดันไฟฟ้าที่ใช้กับ Klystron โดยทั่วไป Klystron Oscillator จะทำงานภายใต้ความถี่ที่ 9.5 GHz ต่อมาจะเป็น Isolator เป็นแถบวัสดุเทอไรต์ ช่วยลดทอนความถี่ของไมโครเวฟที่ผลิตโดย Klystron การเปลี่ยนแปลงของความถี่เกิดขึ้นจากการสะท้อนย้อนกลับในบริเวณระหว่าง Klystron และเซอร์คูเลเตอร์ (Circulator) ลำดับถัดมาคือ Wavemeter ถูกใส่ไว้ระหว่างตัวแยกและตัวลดทอนเพื่อให้ทราบถึงความถี่ของไมโครเวฟที่ผลิตโดย Klystron โดย Wavemeter จะถูกปรับเทียบในหน่วยความถี่ (MHz) แทนความยาวคลื่น และสุดท้ายคือ Attenuator

วางอยู่ระหว่าง Wavemeter และเซอร์คูเลเตอร์ (Circulator) มีองค์ประกอบการดูดกลืนและสอดคล้องกับฟิลเตอร์ที่เป็นกลางในการวัดการดูดกลืนแสง จะปรับระดับพลังงานไมโครเวฟที่เกิดขึ้นกับตัวอย่าง

2.8.2.2 Circulator จาก Attenuator การแผ่รังสีของไมโครเวฟจะเข้าสู่วงจรไมโครเวฟ ภาพที่ 2.23 แสดงการทำงานของวงจรรีเฟกเตอร์ ซึ่งทำงานเป็นตัวเชื่อมสมดุล การแผ่รังสีไมโครเวฟเข้าสู่แขน 1 และแขน 2 ติดอยู่กับช่องเรโซแนนซ์ ซึ่งมีตัวอย่าง แขน 3 ซึ่งมีน้ำหนักสมดุลจะดูดกลืนพลังงานใด ๆ ที่สะท้อนจากแขนตรวจจับ 4 ซึ่งเชื่อมต่อกับ Detector เซอร์คูเลเตอร์ (Circulator) ไม่ยอมให้พลังงานไมโครเวฟผ่านเป็นเส้นตรงจากแขนข้างหนึ่งไปยังแขนอีกข้าง



ภาพที่ 2.23 เซอร์คูเลเตอร์ (Circulator) ไมโครเวฟ 4 พอร์ต แสดงทิศทางการส่งผ่านไมโครเวฟระหว่างแขนทั้ง 4 ข้าง

(ที่มา: Yadav, 2005)

2.8.2.3 Resonant cavity เป็นที่บรรจุตัวอย่างเป็นส่วนสำคัญของเครื่องอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ โดยที่ Cavity ถูกสร้างขึ้นในลักษณะที่ทำให้สนามแม่เหล็กที่ใช้ตามมิติตัวอย่างถูกย่อให้เล็กที่สุด มีข้อกำหนดในการนำเข้าตัวอย่าง ณ จุดที่กำลังไมโครเวฟสูงสุด ตัวอย่างอาจอยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว ผงของแข็ง ของเหลวหรือสารละลาย โดยปกติจะบรรจุอยู่ในท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 mm สำหรับการศึกษาผลของ Anisotropic ในผลึกเดี่ยวและตัวอย่างของแข็ง โดยทั่วไปจะใช้โพรง (Cavity) ที่หมุนได้ สำหรับการสังเกตตัวอย่างและวัสดุอ้างอิงในเวลาเดียวกัน โดยทั่วไปจะใช้อิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์แบบโพรงเรโซแนนซ์แบบคู่ (Dual Resonant Cavity) ด้วยการใช้ข้อมูลอ้างอิงของข้อผิดพลาดที่ได้รับการทดแทนโดยการเปรียบเทียบความสูงของสัญญาณสัมพันธ์

2.8.2.4 ระบบแม่เหล็ก (Magnet System) ประกอบด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งให้สนามแม่เหล็กที่เป็นเนื้อเดียวกัน ความเข้มของสนามแม่เหล็กสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วงเล็ก ๆ (0-500 Gauss) โดยเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าในขดลวด Swept คู่งหนึ่ง ช่องเรโซแนนซ์วางอยู่ระหว่างชิ้นส่วนขั้วของแม่เหล็กไฟฟ้า โดยสนามแม่เหล็กควรสม่ำเสมอและคงที่เหนือปริมาตรตัวอย่าง ความเสถียรของสนามทำได้โดยการกระตุ้นแม่เหล็กด้วยแหล่งจ่ายไฟ สเปกตรัมของกลุ่มตัวอย่างมี g-factor ตั้งแต่ 1.5 ถึง 6 อย่างไรก็ตามสำหรับพาราแมกเนติกไอออนและอนุมูลอิสระ เพื่อให้ความละเอียดที่เหมาะสมของสเปกตรัม ESR จำเป็นต้องใช้แม่เหล็กไฟฟ้าที่สามารถผลิตสนามที่คงที่ได้ตั้งแต่ 50 ถึง 5500 Gauss สำหรับการศึกษาตัวอย่างที่มี g-factor อยู่ในช่วง 1.5 ถึง 6

2.8.2.4 Crystal Detector เครื่องตรวจจับที่ใช้กันมากที่สุด คือผลึกซิลิกอน-ทังสเตน เซมิคอนดักเตอร์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวปรับคลื่นไมโครเวฟและแปลงพลังงานไมโครเวฟเป็น DC Output

2.8.2.5 Auto amplifier and Phase Sensitive Detector สัญญาณในรูปแบบของกระแสตรงที่ได้รับจากเครื่องตรวจจับจะผ่านการขยายแอมป์โดยการดำเนินงานของเครื่องขยายสัญญาณอัตโนมัติ เครื่องขยายสัญญาณนี้จะมีสัญญาณรบกวนมาก ดังนั้น เครื่องขยายสัญญาณจึงมีความสำคัญที่จะช่วยลดสัญญาณรบกวน โดยทำการตัดสัญญาณที่ไม่อยู่ในเกณฑ์ออกไป และจะแสดงผลสัญญาณที่อยู่ในที่แอมป์ออกมา

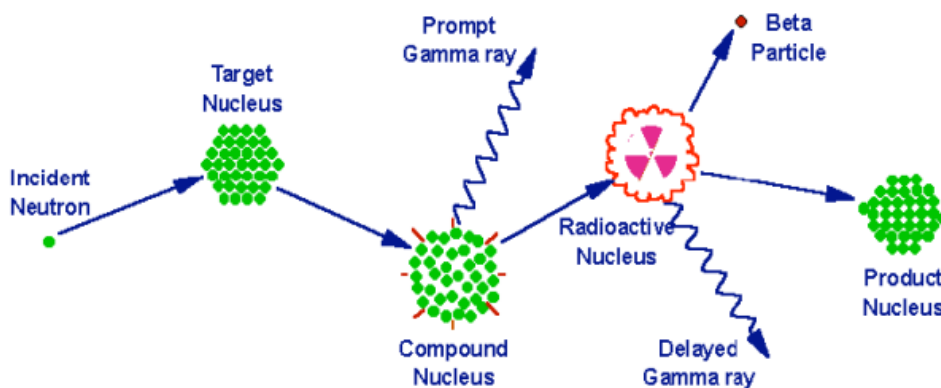
2.8.2.6 Recorder สัญญาณจากเครื่องตรวจจับที่มีความไวต่อเฟส และ Swept Unit จะถูกบันทึกโดยออสซิลโลสโคป

## 2.9 การหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุด้วยวิธีการอาบนิวตรอน

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

โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาจากการอาบนิวตรอนจะเกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสของธาตุกับนิวตรอนที่มีพลังงานต่ำ หรือเทอร์มัลนิวตรอน (thermal neutron) เรียกว่า ปฏิกิริยาการจับนิวตรอน (Neutron Capture Gamma ray) ซึ่งนิวเคลียสจะดูดกลืนนิวตรอน แล้วปลดปล่อยรังสีแกมมาออกมาใช้สัญลักษณ์ของปฏิกิริยาเป็น  $(n, \gamma)$  แสดงไว้ในภาพที่ 2.24 กล่าวคือ เมื่อนิวตรอนทำปฏิกิริยากับนิวเคลียสเป้า (Target nucleus) ผ่านการชนกันแบบไม่ยืดหยุ่น นิวเคลียสเชิงประกอบ (Compound nucleus) ในสถานะกระตุ้น พลังงานกระตุ้นของนิวเคลียสของสารประกอบเกิดจากพลังงานยึดเหนี่ยว

ของนิวตรอนกับนิวเคลียส นิวเคลียสเชิงประกอบจะคลายความตึงตังในทันทีในรูปแบบที่เสถียรกว่า โดยการปล่อยรังสีแกมมาที่ลักษณะเฉพาะอย่างน้อยหนึ่งตัว ในหลายกรณี การกำหนดค่าใหม่นี้ทำให้เกิดนิวเคลียสกัมมันตภาพรังสีซึ่งยังกระตุ้นหรือสลายตัว ด้วยการปล่อยรังสีแกมมาที่มีลักษณะเฉพาะหนึ่งตัวหรือมากกว่า แต่ในอัตราที่ช้ากว่ามากตามครึ่งชีวิตเฉพาะของนิวเคลียสกัมมันตภาพรังสี



ภาพที่ 2.24 ปฏิกริยานิวตรอน - แกมมา ( $n, \gamma$ ) จากการวิเคราะห์โดยการอาบรังสีนิวตรอน  
(ที่มา : Glascock, 2014)

### 2.9.1 วิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน

การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอนสามารถทำได้ 2 วิธี คือ การวิเคราะห์แบบทำลายสารตัวอย่าง กับ การวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง มีรายละเอียดดังนี้

#### 2.9.1.1 การวิเคราะห์แบบทำลายตัวอย่าง

เป็นการวิเคราะห์นิวตรอนโดยผ่านวิธีการแยกทางเคมี (Radiochemical Neutron Activation Analysis, RNAA) เป็นการวิเคราะห์ที่ต้องนำสารตัวอย่างและสารมาตรฐานมาผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อแยกชนิดของธาตุที่ต้องการออกมาก่อน หลังจากอาบรังสีนิวตรอนแล้ว จึงวัดความเข้มของรังสีของสารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐาน กรรมวิธีทางเคมีที่นำมาใช้ในการวิเคราะห์ เช่น การกลั่น การสกัด การตกตะกอน การทำละลาย และการแลกเปลี่ยนไอออน เป็นต้น

#### 2.9.1.2 การวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง

เป็นการวิเคราะห์นิวตรอนโดยใช้เครื่องมือนับรังสี (Instrumental Neutron Activation, INAA) เป็นการวิเคราะห์ที่ใช้หลักการเปรียบเทียบตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard reference materials) เข้าอาบรังสีพร้อมกันแล้ววัดความเข้มรังสีแกมมาของไอโซโทปรังสีของธาตุที่ต้องการทราบปริมาณเปรียบเทียบกับสารอ้างอิงมาตรฐานโดยตรง โดยการวัดจำเป็นต้องใช้เครื่องมือนับวัดรังสีที่สามารถแสดงสเปกตรัมรังสีแกมมาตามขนาดพลังงานต่าง ๆ ได้

### 2.9.2 การเกิดและการสลายตัวของสารกัมมันตรังสี

เนื่องจากอัตราการทำให้เกิดไอโซโทปกัมมันตรังสีขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุ รวมทั้งสัดส่วนของปริมาณของธาตุนั้นที่มีอยู่ในธรรมชาติ ความสามารถในการจับนิวตรอน และความเข้มของนิวตรอนที่ใช้ (นพวรรณ, 2542) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$P = N\sigma\phi \quad (2.21)$$

เมื่อ	P	คือ	อัตราการเกิดของไอโซโทปกัมมันตรังสี
	N	คือ	จำนวนอะตอมของไอโซโทปเสถียร
	$\sigma$	คือ	ค่าภาคตัดขวางของนิวตรอน (barn) โดย 1 barn เท่ากับ $10^{-24}$ cm <sup>2</sup>
	$\phi$	คือ	ฟลักซ์ของนิวตรอน มีหน่วยเป็น n/cm <sup>2</sup> /s

สำหรับจำนวนอะตอมไอโซโทปเสถียรมีค่าดังนี้

$$N = \frac{N_A Wf}{M} \quad (2.22)$$

เมื่อ	$N_A$	คือ	จำนวนของอาโวกาโดร (Avogadro's number) มีค่าเท่ากับ $6.02 \times 10^{23}$ atom/mol
	w	คือ	มวลของธาตุ (g)
	f	คือ	สัดส่วนของไอโซโทปเสถียรที่มีอยู่ในธรรมชาติ (Isotopic abundance)
	M	คือ	มวลอะตอมของธาตุนั้น ๆ

เมื่อมีไอโซโทปกัมมันตรังสีเกิดขึ้น ไอโซโทปกัมมันตรังสีนั้นจะมีอัตราการสลายตัวดังนี้

$$\text{อัตราการสลายตัว} = \lambda N^*$$

เมื่อ	$\lambda$	คือ	ค่าคงที่ของการสลายตัว (Decay constant) ของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่เกิดขึ้น มีค่าเท่ากับ $0.693/T_{1/2}$ (s <sup>-1</sup> )
	$T_{1/2}$	คือ	ค่าครึ่งชีวิต (Half-life) ของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่เกิดขึ้น (s)
	$N^*$	คือ	จำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสี

ดังนั้น ปริมาณที่เหลืออยู่ของไอโซโทปกัมมันตรังสี เมื่อเวลาใด ๆ หาได้จากสมการ

$$\frac{dN^*}{dt} = P - \lambda N^* \quad (2.23)$$

$$\frac{dN^*}{(P - \lambda N^*)} = dt \quad (2.24)$$

อินทิเกรตสมการ (2.24) จะได้

$$\begin{aligned} \int_0^{N^*} \frac{dN^*}{(P - \lambda N^*)} &= \int_0^t dt \\ -\frac{1}{\lambda} \int_0^{N^*} \frac{(P - \lambda N^*)}{(P - \lambda N^*)} &= \int_0^t dt \\ -\frac{1}{\lambda} [\ln(P - \lambda N^*) - \ln P] &= t \\ \ln \frac{(P - \lambda N^*)}{P} &= \lambda t \\ \frac{(P - \lambda N^*)}{P} &= e^{\lambda t} \\ (P - \lambda N^*) &= P e^{\lambda t} \\ P - P e^{\lambda t} &= \lambda N^* \\ \lambda N^* &= P(1 - e^{\lambda t}) \end{aligned} \quad (2.25)$$

เมื่อ  $t$  คือ เวลาที่ใช้ในการอาบนิวตรอน (s)

$N^*$  คือ จำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่เวลา  $t$

แทนค่า  $P$  จากสมการ (2.21) ลงในสมการ (2.25) จะได้

$$\lambda N^* = N \sigma \phi (1 - e^{\lambda t}) \quad (2.26)$$

ถ้ากำหนดให้  $A_0$  คือ กัมมันตภาพเริ่มต้นของการอาบนิวตรอนมีค่าเท่ากับ  $\lambda N^*$  มีหน่วยเป็นอะตอมต่อวินาที (atom/s) จากสมการ (2.26) สามารถเขียนได้ในรูป

$$A_0 = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.27)$$

ถ้า  $A_t$  คือ กัมมันตภาพที่เวลา  $t$  ใด ๆ ภายหลังสิ้นสุดการอาบนิวตรอน ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $A_0 e^{-\lambda t}$  นั่นคือ

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

$$A_0 = \frac{A_t}{e^{-\lambda t}}$$

จากสมการ (2.27) แทนค่า  $A_0$  จะได้

$$A_t = N\sigma\phi(1 - e^{-\lambda t})e^{-\lambda t} \quad (2.28)$$

เมื่อ  $t$  คือ เวลาที่ใช้ในการสลายตัว มีหน่วยเป็น s แทนค่า  $N$  จากสมการ (2.22) ลงในสมการ (2.28) จะได้

$$A_t = \frac{N_A W f \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t}}{M} \quad (2.29)$$

ในตัวอย่างสารอ้างอิงมาตรฐาน

$$A_{\text{std}} = \frac{N_A W_{\text{std}} f \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t}}{M} \quad (2.30)$$

ในตัวอย่างใด ๆ

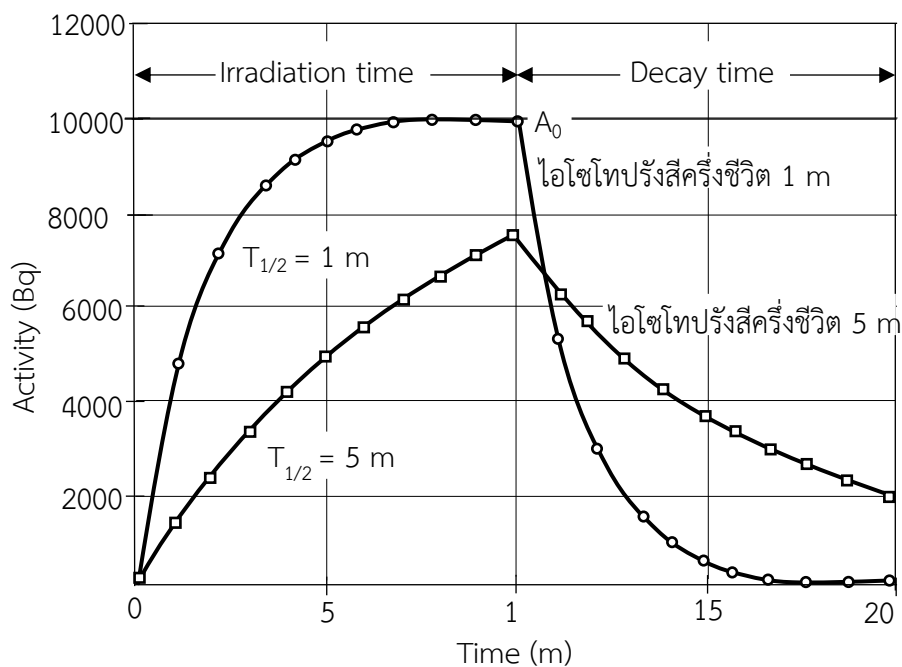
$$A_{\text{sam}} = \frac{N_A W_{\text{sam}} f \sigma \phi (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda t}}{M} \quad (2.31)$$

เมื่อปล่อยให้ไอโซโทปรังสีสลายตัวระยะเวลาหนึ่ง หลังหยุดการอาบนิวตรอนความแรงรังสี  $A(t)$  ของไอโซโทปรังสีจะลดลง ตามเวลาในการสลายตัว (Cooling time,  $t_c$ ) แบบเอกซ์โปเนนเชียล เป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้

$$A = A_0 e^{-\lambda t_c} \quad (2.32)$$

$$A = \frac{WN_A f \sigma \phi}{M} \left(1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_i}\right) e^{-\lambda t_c} \quad (2.33)$$

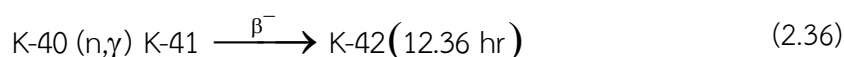
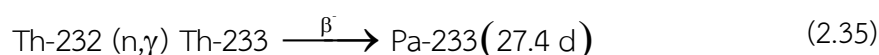
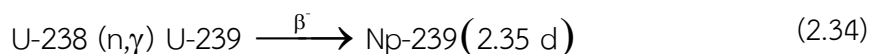
ไอโซโทปรังสีจะมีความแรงรังสีสูงขึ้นและลดลงเมื่อสลายตัวที่มีความสัมพันธ์แบบเอกซ์โปเนนเชียล (Exponential relationship) ตามเวลาที่ใช้ในการอาบนิวตรอน และเมื่อหยุดการอาบนิวตรอน ไอโซโทปรังสีที่มีครึ่งชีวิตสั้นจะมีความแรงรังสีเพิ่มขึ้นเร็วกว่าและสลายตัวลดลงเร็วกว่าไอโซโทปรังสีที่มีครึ่งชีวิตยาว ดังภาพที่ 2.25



ภาพที่ 2.25 ไอโซโทปรังสีจะมีความแรงรังสีสูงขึ้นและลดลงแบบเอกซ์โปเนนเชียล (ที่มา: ศตภิชช์, 2543)



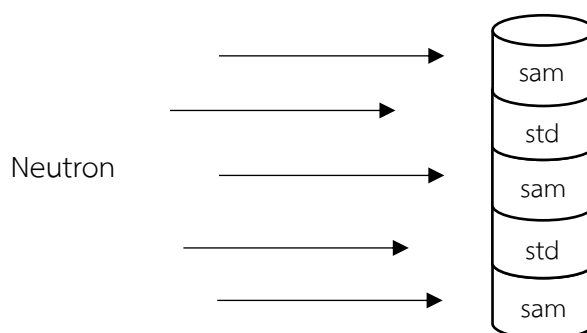
ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณของธาตุด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน นิยมใช้การคำนวณ เชงเปรียบเทียบ (Comparative method) ซึ่งสามารถทำได้โดยควบคุมตัวแปรหรือเงื่อนไขให้ตรงมากที่สุด ดังนั้นงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีตามข้อ 2.9.1.2 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณธาตุยูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียม ทำได้โดยการนำตัวอย่างทั้งซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดไปอาบรังสีนิวตรอนแบบชุดครึ่งชีวิตยาว จากต้นกำเนิดนิวตรอนด้วยเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์ ดังภาพที่ 2.26 ทำให้เกิดอันตรกิริยากับตัวอย่าง เมื่ออะตอมของไอโซโทป เสถียรได้รับนิวตรอนจะกลายเป็นไอโซโทปที่เป็นธาตุกัมมันตรังสี ซึ่งปล่อยรังสีแกมมาออกมา ไอโซโทปรังสีที่เกิดจากการอาบนิวตรอนเพื่อวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียม เกิดอันตรกิริยาดังสมการ (2.34) (2.35) และ (2.36) และตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติทางนิวเคลียร์และข้อมูลเกี่ยวกับการอาบนิวตรอนของไอโซโทป U-238 Th-232 และ K-40



ตารางที่ 2.4 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 hr	1524.58	17.9

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



ภาพที่ 2.26 การวิเคราะห์โดยการอาบนิวตรอน โดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน

เมื่อตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดผ่านการอบนิวตรอนแล้ว ต่อมาจะทำการวิเคราะห์ความแรงรังสีแกมมาของ U-238, Th-232 และ K-40 ที่สลายตัวกลายเป็น ไอโซโทปกัมมันตรังสี Np-239, Pa-233 และ K-42 ที่พลังงาน 277.60, 312.01 และ 1524.58 keV ตามลำดับ ความแรงรังสีดังกล่าวสามารถวัดโดยใช้ระบบวัดรังสีแกมมา ผลการวัดจะได้แถบของค่านับ วัดพลังงานของรังสี เรียกว่า “สเปกตรัมรังสีแกมมา” รังสีแกมมาแต่ละพลังงานที่วัดได้ เรียกว่า โฟโตพีค (Photo peak) จำนวนนับวัดบนพื้นที่ของโฟโตพีคมีค่าแปรผันตามความแรงรังสี

ความแรงรังสีของสารตัวอย่าง

$$A_{\text{sam}} = \frac{W_{\text{sam}} N_A f_{\text{sam}} \sigma_{\text{sam}} \phi_{\text{sam}}}{M_{\text{sam}}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{sam}}}) e^{-\lambda t_{\text{sam}}} \quad (2.37)$$

ความแรงรังสีของสารอ้างอิงมาตรฐาน

$$A_{\text{std}} = \frac{W_{\text{std}} N_A f_{\text{std}} \sigma_{\text{std}} \phi_{\text{std}}}{M_{\text{std}}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{std}}}) e^{-\lambda t_{\text{std}}} \quad (2.38)$$

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐานพบว่า มีตัวแปรต่าง ๆ เช่น  $f, N_A, \sigma, t$  และ  $M$  เท่ากัน นำสมการก่อนอบนิวตรอน (2.37 และหลังอบนิวตรอน (2.38) มาหารกัน ได้สมการดังต่อไปนี้

$$\frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{std}}} = \frac{\frac{W_{\text{sam}} N_A f_{\text{sam}} \sigma_{\text{sam}} \phi_{\text{sam}}}{M_{\text{sam}}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{sam}}}) e^{-\lambda t_{\text{sam}}}}{\frac{W_{\text{std}} N_A f_{\text{std}} \sigma_{\text{std}} \phi_{\text{std}}}{M_{\text{std}}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{std}}}) e^{-\lambda t_{\text{std}}}}$$

$$\frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{std}}} = \frac{W_{\text{sam}} N_A f_{\text{sam}} \sigma_{\text{sam}} \phi_{\text{sam}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{sam}}}) e^{-\lambda t_{\text{sam}}}}{M_{\text{sam}}} \times \frac{M_{\text{std}}}{W_{\text{std}} N_A f_{\text{std}} \sigma_{\text{std}} \phi_{\text{std}} (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{std}}}) e^{-\lambda t_{\text{std}}}}$$

เมื่อ  $f_{\text{sam}} = f_{\text{std}}$ ,  $\sigma_{\text{sam}} = \sigma_{\text{std}}$ ,  $\phi_{\text{sam}} = \phi_{\text{std}}$  และ  $M_{\text{sam}} = M_{\text{std}}$  จะได้สมการ

$$\frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{std}}} = \frac{W_{\text{sam}} N_A f \sigma \phi (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{sam}}}) e^{-\lambda t_{\text{sam}}}}{M_{\text{sam}}} \times \frac{M_{\text{std}}}{W_{\text{std}} N_A f \sigma \phi (1 - e^{-\frac{0.693}{T_{1/2}} t_{\text{std}}}) e^{-\lambda t_{\text{std}}}}$$

$$\frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{std}}} = \frac{W_{\text{sam}} e^{-\lambda t_{\text{sam}}}}{W_{\text{std}} e^{-\lambda t_{\text{std}}}} \quad (2.39)$$

ค่าประสิทธิภาพสัมบูรณ์ ( $\varepsilon$ ) ของหัววัดรังสีหาได้จากสมการ (2.40) เมื่อ R คือจำนวนนับวัดหรือพื้นที่สุทธิใต้พีคที่พลังงานของรังสีแกมมาของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์

$$\varepsilon = \frac{R}{A \times t_c} \quad (2.40)$$

$$R = \varepsilon \times A \times t_c$$

$$\frac{R_{\text{sam}}}{R_{\text{std}}} = \frac{\varepsilon \times A_{\text{sam}} \times t_c}{\varepsilon \times A_{\text{std}} \times t_c}$$

ดังนั้น

$$\frac{A_{\text{sam}}}{A_{\text{std}}} = \frac{R_{\text{sam}}}{R_{\text{std}}} \quad (2.41)$$

แทนสมการ (2.41) ในสมการ (2.39) จะได้

$$\frac{R_{\text{sam}}}{R_{\text{std}}} = \frac{W_{\text{sam}} e^{-\lambda t_{\text{sam}}}}{W_{\text{std}} e^{-\lambda t_{\text{std}}}} \quad (2.42)$$

$$W_{\text{sam}} = \frac{W_{\text{std}} R_{\text{sam}} e^{-\lambda(t_{\text{std}} - t_{\text{sam}})}}{R_{\text{std}}} \quad (2.43)$$

ในกรณีที่ใช้ไอโซโทปรังสีที่วัดมีอายุครึ่งชีวิตยาว  $e^{-\lambda(t_{\text{std}} - t_{\text{sam}})}$  จะมีค่าประมาณ 1 ดังนั้น สมการ (2.43) สามารถเขียนใหม่ได้เป็นตามสมการ (2.44)

$$W_{\text{sam}} = \frac{W_{\text{std}} R_{\text{sam}}}{R_{\text{std}}} \quad (2.44)$$

เมื่อ	$W_{\text{sam}}$	คือ	ความเข้มข้นของธาตุหรือน้ำหนักของธาตุในสารตัวอย่าง
	$W_{\text{std}}$	คือ	ความเข้มข้นของธาตุหรือน้ำหนักของธาตุในสารอ้างอิงมาตรฐาน
	$R_{\text{sam}}$	คือ	ปริมาณรังสีหรือพื้นที่ใต้พีคของสารตัวอย่าง
	$R_{\text{std}}$	คือ	ปริมาณรังสีหรือพื้นที่ใต้พีคของสารอ้างอิงมาตรฐาน

ดังนั้น เมื่อนำค่า  $R_{\text{sam}}$  ของตัวอย่าง และค่า  $W_{\text{std}}$  และ  $R_{\text{std}}$  สารอ้างอิงมาตรฐานแทนลงในสมการ (2.44) ทำให้ทราบค่า  $W_{\text{sam}}$  ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดได้

## 2.10 แกมมาสเปกโทรสโกปี

เมื่อได้ตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด และสารอ้างอิงมาตรฐานที่ผ่านการอบนิวตรอนแล้ว ต่อมาจะทำการวัดด้วยเทคนิคแกมมาสเปกโทรสโกปี (Gamma Spectrometry) เพื่อวิเคราะห์ค่าความแรงของรังสีที่มีอยู่ในตัวอย่าง และสารมาตรฐานอ้างอิง และนำไปแทนในสมการ (2.44) ซึ่งจะได้ค่าปริมาณความเข้มข้นของโซโทปกัมมันตรังสีได้แก่ U-238 Th-232 และ K-40 ในตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปีในลำดับถัดไป

ระบบการวัดที่เรียกว่า “แกมมาสเปกโทรเมตรี” เป็นอุปกรณ์การนับวัดรังสีเฉพาะปริมาณรังสีแกมมาที่มากกระทบหัววัด ซึ่งต้องทราบพลังงานของรังสีแกมมาและลักษณะการถ่ายเทพลังงานให้กับหัววัดจากสเปกตรัมพลังงาน ซึ่งจำเป็นต้องเข้าใจลักษณะเฉพาะของรังสีที่ต้องการวัดและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีกับตัวอย่าง (นวลฉวี, 2553) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

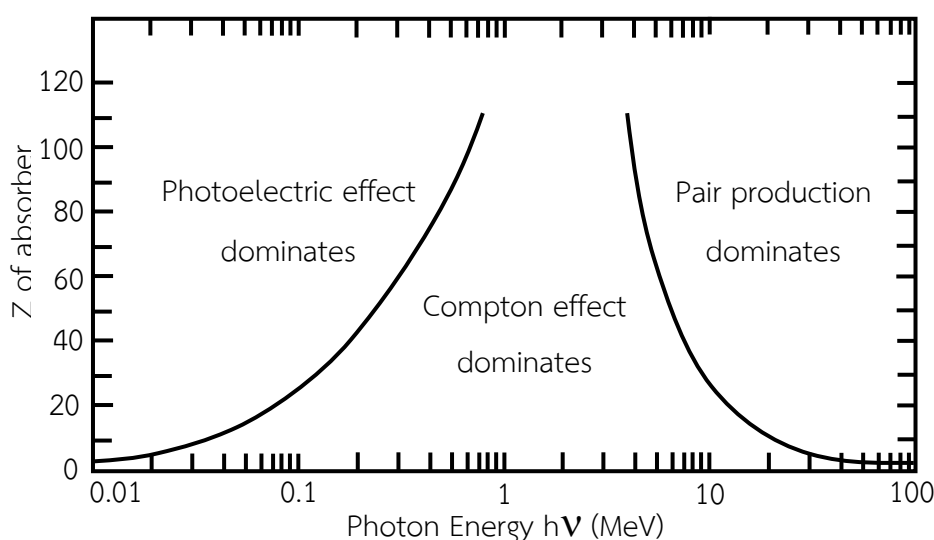
### 2.10.1 การสลายตัวให้รังสีแกมมา

รังสีแกมมาเกิดจากการสลายตัวของนิวเคลียส หลังจากการสลายตัวให้อนุภาคแอลฟาหรือสลายตัวให้อนุภาคบีตา โดยนิวเคลียสยังอยู่ในสถานะกระตุ้น (Excited state) เมื่อกลับสู่สถานะพื้น (Ground state) จะปลดปล่อยพลังงานออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เรียกว่า “รังสีแกมมา” และอาจเกิดกระบวนการอื่นตามมาอีก เช่น การเปลี่ยนผันภายใน (Internal conversion) และการผลิตคู่อินทรีย์ภายใน (Internal pair creation) โดยการสลายตัวให้รังสีแกมมาของ นิวเคลียสเกิดจากการย้ายสถานะจากสถานะพลังงานสูง ( $E_i$ ) มาสู่สถานะต่ำกว่า ( $E_f$ ) พลังงานรังสีแกมมาจึงมาจากผลต่างของพลังงานระหว่าง 2 สถานะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงจะมีค่าเป็นไป ตามสมการ (2.45)

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_f \quad (2.45)$$

### 2.10.2 การวัดรังสีแกมมา

เนื่องจากรังสีแกมมาจะเกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางนิวเคลียร์ภายในนิวเคลียส มีคุณสมบัติเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) แผลออกมาในรูปโฟตอนหรือควอนตัมของพลังงานเคลื่อนที่ในอากาศด้วยความเร็วแสงคือ  $2.998 \times 10^8$  m/s ไม่มีประจุไฟฟ้า ไม่มีมวล ดังนั้น การวัดรังสีแกมมาจึงต้องอาศัยผลของอันตรกิริยาของรังสีแกมมากับผลึกตัวอย่าง เมื่อรังสีแกมมาวิ่งเข้าชนกับผลึกตัวอย่าง อาจเกิดการชนกับนิวเคลียส อิเล็กตรอนหรือสนามรอบนิวเคลียส หลังจากนั้นจะเกิดกระบวนการสูญเสียพลังงาน ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยา คือพลังงานของรังสีแกมมาและเลขอะตอมของผลึกตัวอย่าง เนื่องจากอันตรกิริยาของรังสีแกมมากับผลึกตัวอย่างมีหลายกระบวนการ เนื่องจากพลังงานของรังสีแกมมาที่เกิดจากการสลายตัวของนิวเคลียสอยู่ในพิสัยตั้งแต่ 0.01 - 100 MeV ดังนั้น กระบวนการสูญเสียพลังงานมีเพียง 3 แบบเท่านั้น ที่มีบทบาทความสำคัญในการวัดรังสีคือ ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (Pair production) ปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering effect) ส่วนปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกจะเกิดได้ดีกับรังสีแกมมาพลังงานต่ำในช่วง 0.01-0.5 MeV ส่วนปรากฏการณ์ผลิตผลคู่จะเกิดกับรังสีแกมมาพลังงาน 1.02 MeV ขึ้นไป และปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตันจะเกิดกับรังสีแกมมาพลังงาน 0.1-10 เมกะ MeV แสดงความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.27 ในงานวิจัยนี้วัดรังสีแกมมาในช่วงพลังงาน 0.2776-1.5247 keV ดังนั้น จึงเป็นไปได้ที่จะเกิดกระบวนการสูญเสียพลังงานทั้ง 3 แบบดังกล่าว



ภาพที่ 2.27 โอกาสของการเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนและปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน

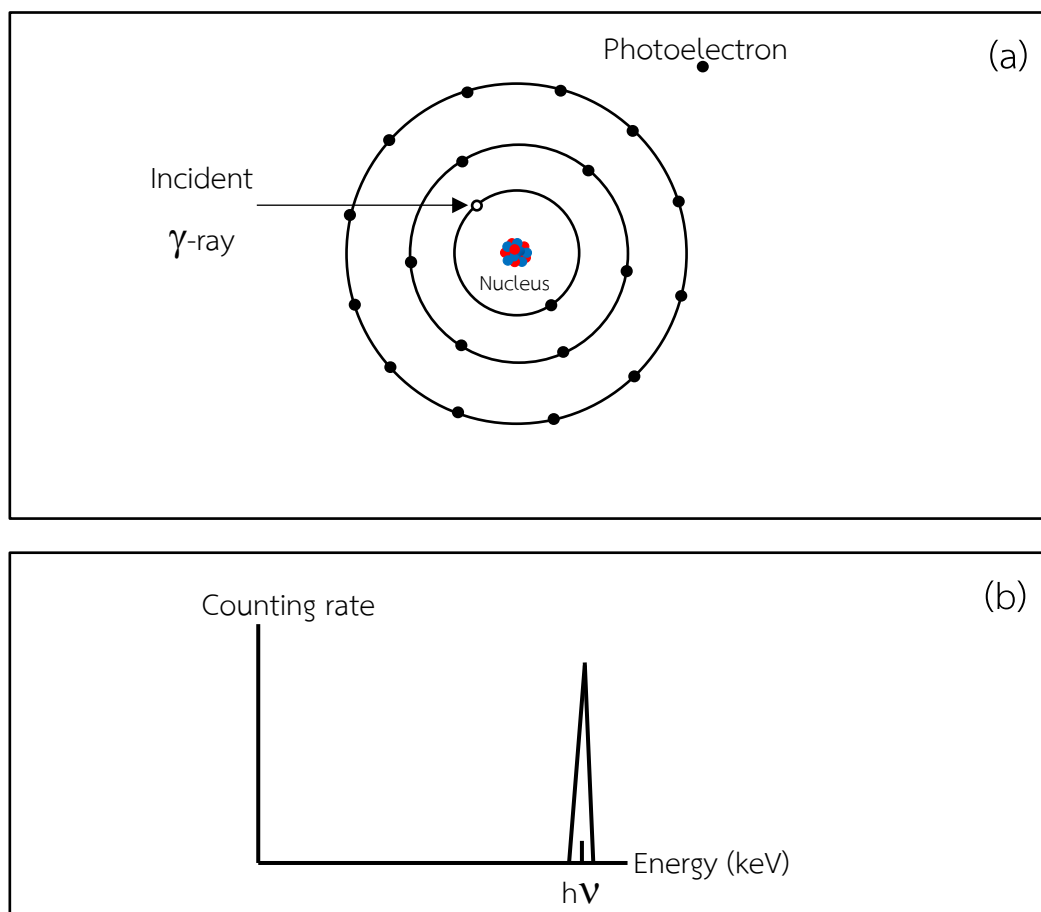
(ที่มา: Helmut, 1998)

### 2.10.2.1 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (Photoelectric effect) ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมากระทบกับสสารแล้วถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับอิเล็กตรอน หากพลังงานที่ได้รับจากการถ่ายเทสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy,  $E_b$ ) ของอิเล็กตรอนวงนั้น ซึ่งจะทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม เรียกว่า “โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron)” ดังภาพที่ 2.28(a) โดยมีพลังงานจลน์เท่ากับผลต่างระหว่างพลังงานของรังสีแกมมา ( $h\nu$ ) กับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนดังสมการ (2.46)

$$E_e = h\nu - E_b \quad (2.46)$$

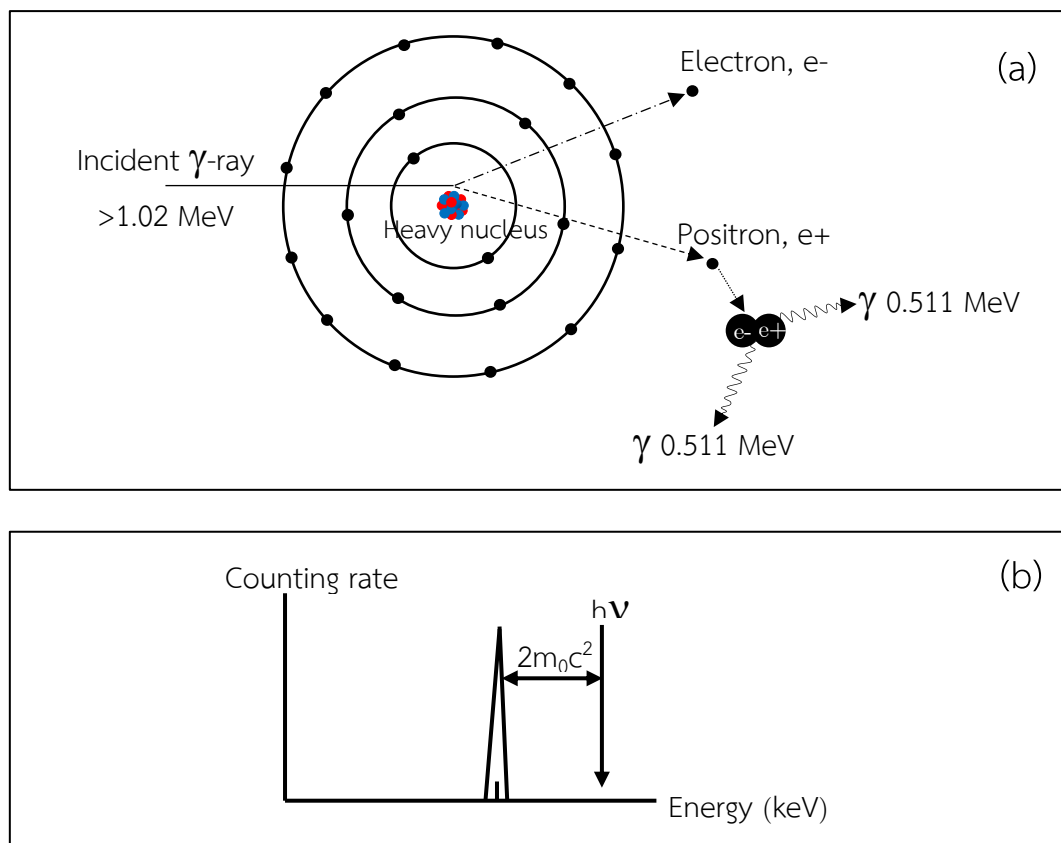
ถ้าไม่มีการสูญเสียของอิเล็กตรอนผลรวมของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนจะมีค่าเกือบเท่ากับพลังงานของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ ซึ่งแสดงกราฟความสัมพันธ์ดังภาพที่ 2.28(b) พิกัดที่ได้เป็นพิกัดเดียวแทนพลังงานทั้งหมดของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ



ภาพที่ 2.28 ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก (a) ลักษณะของปรากฏการณ์ (b) พิกัดจากการดูดกลืน (ที่มา: Helmuth, 1998)

### 2.10.2.2 ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน

ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (Pair production) อันตรกิริยานี้เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมาพลังงานสูงผ่านเข้าไปในนิวเคลียส และจะถูกดูดกลืนพลังงานทั้งหมด จากนั้นจะเปลี่ยนเป็นอนุภาคอิเล็กตรอน ( $e^-$ ) และโพสิตรอน ( $e^+$ ) เนื่องจากมวลของอิเล็กตรอนและโพสิตรอนเทียบเท่ากับพลังงาน 1.02 MeV ดังนั้น โฟตอนต้องมีพลังงานอย่างน้อย 1.02 MeV หากพลังงานมากกว่า 1.02 MeV พลังงานส่วนเกินนี้จะเปลี่ยนเป็นพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนและโพสิตรอน อิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาได้อีก เช่น ทำให้อะตอมใกล้เคียงแตกตัวเป็นคู่อิออนหรืออยู่ในสถานะกระตุ้น ส่วนโพสิตรอนจะรวมกับอิเล็กตรอนตัวอื่น แล้วเปลี่ยนเป็น 2 โฟตอนที่มีพลังงานเท่ากับ 0.511 MeV เรียกว่า “การเกิดแอนนิฮิเลชัน (Annihilation)” เวลาในการรวมตัวนี้สั้นมาก อาจเกิดพร้อม ๆ กับปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน ดังภาพที่ 2.29(a) ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอนมีโอกาสเกิดได้มากขึ้น เมื่อโฟตอนมีพลังงานสูงขึ้น เมื่อทำอันตรกิริยากับสสารที่มีเลขเชิงอะตอมสูงซึ่งภาพที่ 2.29(b) แสดงพีคที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน



ภาพที่ 2.29 ปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน (a) ลักษณะของปรากฏการณ์ และ (b) ลักษณะของพีคที่ได้จากอันตรกิริยาการผลิตผลคู่อิเล็กตรอน

(ที่มา: Helmuth, 1998)

### 2.10.2.3 ปรากฏการณ์กระเจิงแบบคอมป์ตัน

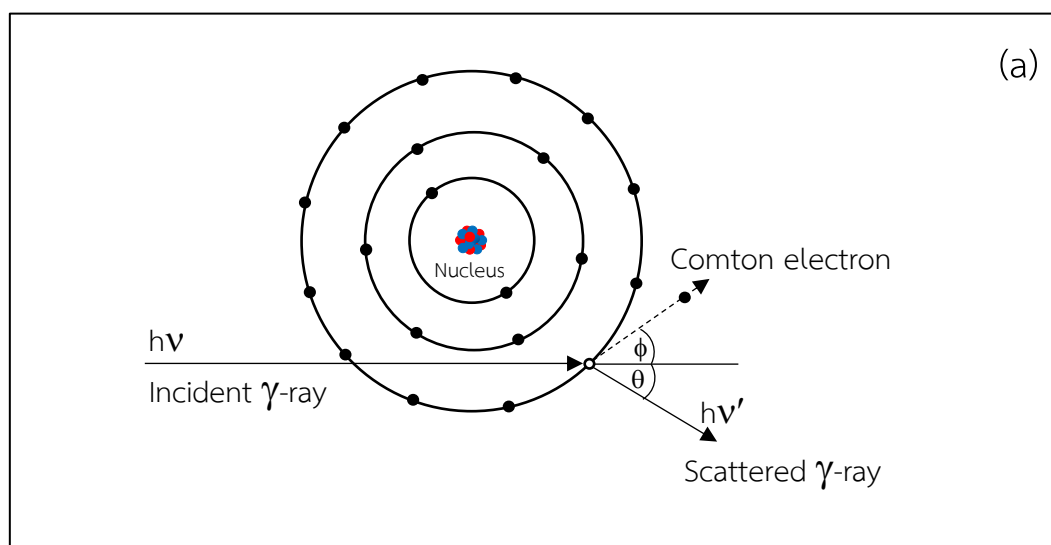
ปรากฏการณ์กระเจิงแบบคอมป์ตัน (Compton scattering effect) ปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเมื่อรังสีแกมมาพลังงานปานกลางเข้าชนกับอิเล็กตรอนในอะตอม และถ่ายเทพลังงานบางส่วนให้กับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากวงโคจรในทิศทางทำมุม  $\phi$  กับทิศทางการเคลื่อนที่เดิมของรังสีแกมมา เรียกว่า “คอมป์ตันอิเล็กตรอน (Compton electron)” และรังสีแกมมาที่สูญเสียพลังงานไปบางส่วนก็จะกระเจิงทำมุม  $\alpha$  กับทิศทางเดิม โดยพลังงานของอิเล็กตรอน ( $E_e$ ) ที่หลุดออกไปมีค่าเท่ากับผลต่างของพลังงานเริ่มต้นของรังสีแกมมา ( $h\nu$ ) กับพลังงานของรังสีแกมมา ( $h\nu'$ ) ที่กระเจิงออกไป ดังสมการ (2.47)

$$E_e = h\nu - h\nu' \quad (2.47)$$

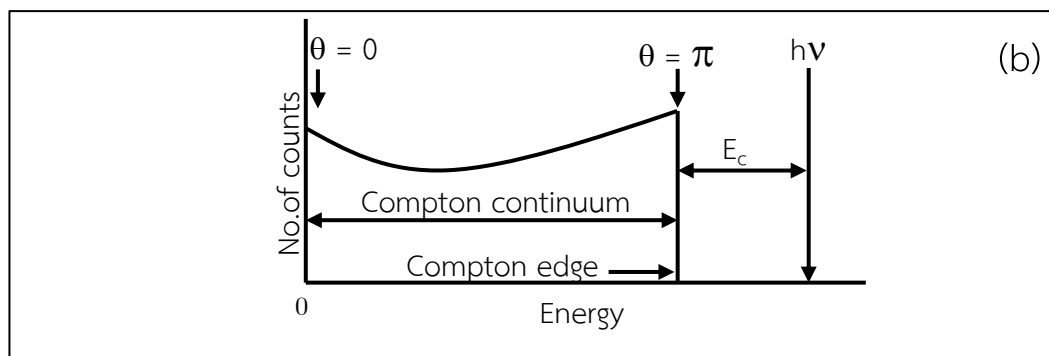
จึงถือว่าการเกิดอันตรกิริยานี้เป็นการชนแบบยืดหยุ่น พลังงานของรังสีแกมมาที่กระเจิงออกมาเป็นไปตามสมการ (2.48)

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos \theta)} \quad (2.48)$$

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







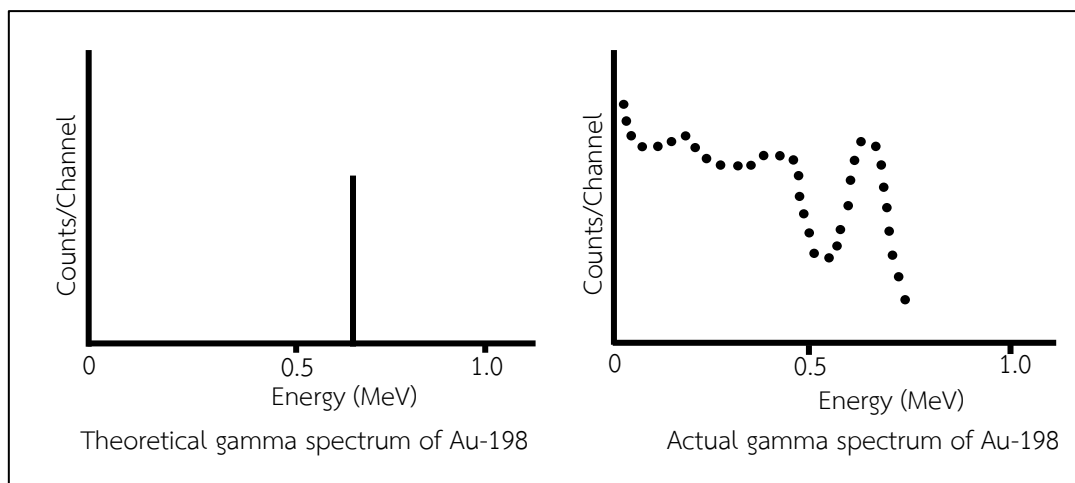
ภาพที่ 2.30 แสดงปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตัน (a) ทิศทางการเคลื่อนที่ของรังสีแกมมา (b) การกระจายพลังงานของคอมป์ตันอิเล็กตรอน  
(ที่มา: Helmuth, 1998)

จากภาพที่ 2.30 มุมการกระเจิงทุกมุมในหัววัดพลังงานของอิเล็กตรอนที่ได้จะมีค่าต่อเนื่องคือ ตั้งแต่ 0 ถึงพลังงานสูงสุด  $\pi$  เมื่อ  $E_c$  คือ ช่องว่างระหว่างพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนที่กระเจิงกับพลังงานของรังสีแกมมาที่ตกกระทบ

### 2.10.3 สเปกตรัมของรังสีแกมมา

การเกิดสเปกตรัมของรังสีแกมมามีความสัมพันธ์ระหว่างอันตรกิริยาของรังสีแกมมากับหัววัด โดยรังสีแกมมาพลังงานต่ำมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริกได้มาก และเมื่อมีพลังงานสูงขึ้นก็จะมีโอกาสเกิดปรากฏการณ์ผลิตผลคู่อิเล็กตรอน และปรากฏการณ์การกระเจิงแบบคอมป์ตันเพิ่มขึ้น ในปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กทริก รังสีแกมมาจะถ่ายเทพลังงานทั้งหมดให้กับสารทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม หากหัววัดสามารถดูดกลืนพลังงานรังสีแกมมาและอิเล็กตรอนไว้ได้ทั้งหมด ไม่ว่าจะเป็นอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเพียงครั้งเดียวหรือหลายครั้งก็ตามจะได้สัญญาณออกมาเทียบเท่ากับพลังงานของรังสีแกมมา เช่น วัดรังสีแกมมาของ Cs-137 ให้พลังงานที่ 0.662 MeV ภายใต้เงื่อนไข 3 ข้อ คือ หัววัดดูดกลืนรังสีแกมมาได้ทั้งหมด ไม่มีรังสีอื่น ๆ เข้าสู่หัววัด ไม่มีสัญญาณรบกวนใด ๆ เกิดขึ้นจากหลอดทวีคูณแสง

สเปกตรัมรังสีของแกมมาจะปรากฏเส้น 3 เส้น ที่แสดงถึงพลังงานรังสีแกมมา 3 ค่า ดังภาพที่ 2.31(a) ซึ่งเรียกว่า โฟโตพีค (Photo peak) หรือ พีคพลังงานเต็ม (Full energy peak) จำนวนของโฟโตพีคขึ้นกับพลังงานรังสีแกมมา ดังนั้น Cs-137 ให้ 1 โฟโตพีค แต่ในความเป็นจริงนั้นไม่สามารถวัดสเปกตรัมรังสีแกมมาได้ตามเงื่อนไข 3 ข้อที่กล่าวมาได้ เนื่องจากอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นภายในหัววัดค่อนข้างมีความซับซ้อน โดยขึ้นอยู่กับพลังงานของรังสี ขนาดหัววัด และชนิดของหัววัด สเปกตรัมที่ได้ จึงสามารถปรากฏผลของอันตรกิริยาอื่น ๆ ได้มากมาย ดังภาพที่ 2.31(b)



ภาพที่ 2.31 สเปกตรัมรังสีแกมมาของ Cs-137 (a) สเปกตรัมที่เกิดตามทฤษฎี (b) สเปกตรัมที่เกิดตามความเป็นจริงในห้องปฏิบัติการ  
(ที่มา: นवलวิ, 2553)

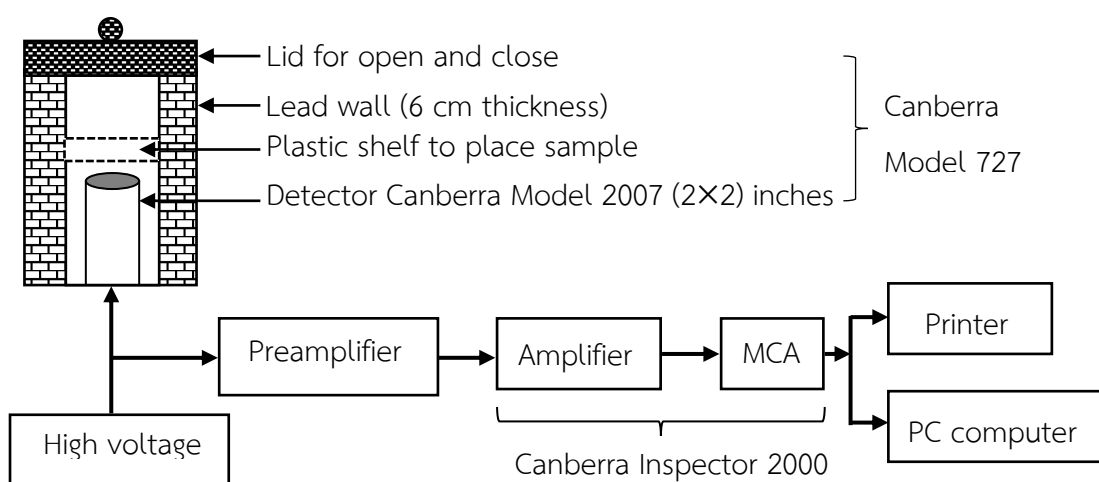
#### 2.10.4 ระบบวัดรังสีแกมมาแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง

ระบบวัดรังสีแกมมาในงานวิจัยนี้ใช้ระบบวัดรังสีแกมมาแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง (High-Purity Germanium, HPGe) ที่มีโครงสร้างชนิดโคแอคเซียล (Coaxial) หัววัดแบบนี้มีรูปร่างเป็นทรงกระบอกและมีช่องโหว่ตรงกลาง หัววัดชนิดโคแอคเซียล เหมาะสำหรับใช้วัดรังสีในบริเวณที่มีแหล่งกำเนิดรังสีจากสถานะแวดล้อมในปริมาณมาก ทำขึ้นจากผลึกเจอร์มาเนียมรูปทรงกระบอกที่ผิวด้านนอกจะแพร่ด้วยลิเทียม ส่วนด้านในปลุกไอออนของโบรอน เรียกว่า หัววัดรังสีชนิดพี (P-type) หรือเป็นผลึกเจอร์มาเนียมรูปทรงกระบอก ซึ่งแพร่ด้วยลิเทียมที่ผิวด้านใน ส่วนด้านนอกปลุกไอออนของโบรอนเรียกว่า หัววัดชนิดเอ็น (N-type) ที่มีคุณภาพสูงมากโครงสร้างอะตอมสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูงต้องการอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากหัววัดเจอร์มาเนียมมีช่องว่าง (Energy gap) แคบประมาณ 0.7 eV นั่นคือการทำงานของหัววัดเจอร์มาเนียมทุกชนิดไม่สามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิห้อง เพราะอุณหภูมิห้องมีค่าสูงพอที่จะเหนี่ยวนำให้ช่องว่างพลังงานเกิดกระแสรั่วไหล (Leakage current) ดังนั้น การดำเนินการวัดรังสีด้วยหัววัดเจอร์มาเนียมต้องทำให้อุณหภูมิของหัววัดต่ำลง เพื่อลดกระแสรั่วไหลดังกล่าว ซึ่งเป็นสัญญาณรบกวนที่ส่งผลให้ความสามารถในการแยกพลังงาน (Energy resolution) มีค่าน้อยลง เพื่อที่จะรักษาผลึกหัววัดจึงต้องแช่ไว้ในสถานะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ  $-196^{\circ}\text{C}$  โดยใช้ Dewar ซึ่งเป็นฉนวน ดังภาพที่ 2.32



ภาพที่ 2.32 หัววัดสารกึ่งตัวนำชนิดเจอร์มาเนียมบริสุทธิ์สูง

หัววัดจะถูกบรรจุในอุปกรณ์หล่อเย็น ซึ่งเป็นสุญญากาศเพื่อป้องกันอุณหภูมิจากอากาศที่แวดล้อมถ่ายเทเข้าไป หัววัดจะติดตั้งด้านบนของ Dewar ซึ่งบรรจุไนโตรเจนเหลว หลักการทำงานโดยย่อของหัววัดแบบเจอร์มาเนียม คือ เมื่อรังสีแกมมาเข้าไปในผลึก หัววัดจะส่งผลให้เกิดไอออนที่มีประจุบวกและประจุลบ ได้แก่ อิเล็กตรอนและโฮลที่มีจำนวนเท่า ๆ กัน และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าสองขั้วมาต่อเข้ากับผลึกคนละด้าน จะทำให้มีกระแสไฟฟ้าผ่าน ทำให้ผลึกนั้นมีสนามไฟฟ้าเกิดขึ้น ไอออนหรืออนุภาคที่มีประจุไฟฟ้านั้นก็จะถูกดูดไปยังขั้วไฟฟ้า ไอออนที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิภาคกับพลังงานที่สูญเสียไปในผลึก และเมื่อต่อหัววัดแบบเจอร์มาเนียมนี้กับระบบขยายสัญญาณและ MCA ดังภาพที่ 2.33 ก็จะสามารถตรวจวัดและวิเคราะห์ปริมาณกัมมันตรังสี ได้ข้อมูลที่ตรวจวัดออกมาจะอยู่ในรูปกราฟที่เขียนขึ้นระหว่างจำนวนช่องของ MCA และจำนวนช่องนับที่นับได้จากหัววัดในแต่ละช่องของ MCA เรียกว่า สเปกตรัมพลังงานของรังสีแกมมา



ภาพที่ 2.33 ระบบการวัดสเปกตรัมของรังสีแกมมาและอุปกรณ์ที่สำคัญ

(ที่มา : พวงทิพย์, 2545)

## 2.11 การเปรียบเทียบปริมาณและหน่วย

เมื่อรังสีเกิดปฏิกิริยากับผลึกตัวอย่างจะเกิดการถ่ายเทพลังงานให้กับผลึกตัวอย่างปริมาณของพลังงานต่อน้ำหนักที่ผลึกตัวอย่างดูดกลืนไว้ เรียกว่า การดูดกลืนรังสี (Absorb Dose) มีหน่วยเป็น เกรย์ (Gray, Gy) ปริมาณรังสี 1 Gy เทียบเท่ากับพลังงานรังสี 1 J ที่วัสดุตัวอย่างหนัก 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) สำหรับหน่วยของการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ในระดับสากล ค่าอายุที่ได้จะมีหน่วย ปี (year, y หรือ annum, a) กรณีตัวอย่างที่ถูกทับถมมาเป็นเวลานานอายุจะมีค่ามากออกมาในหน่วย กิโลแอนนี (Kiloannee, ka) เมกะแอนนี (Megaannee, Ma) และจิกะแอนนี (Gigaannee, Ga)

## 2.12 กัมมันตภาพรังสีในธรรมชาติ

ในธรรมชาติจะประกอบไปด้วยธาตุกัมมันตรังสี ซึ่งสามารถสลายตัวได้ไอโซโทปที่ไม่เสถียรและปลดปล่อยรังสีออกมา ได้แก่ อนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งมาจากแหล่งกำเนิดที่เป็นส่วนประกอบของโลก ได้แก่ ดิน หิน น้ำ และแก๊ส เช่น ทอเรียม (Th-232) ยูเรเนียม (U-238) และโพแทสเซียม (K-40) ไอโซโทปกัมมันตรังสีเหล่านี้จะมีปริมาณแตกต่างกันไป ตามสภาพภูมิศาสตร์ธาตุดังกล่าวจะสลายตัวตามหลักครึ่งชีวิต (Half-life) นอกจากนี้รังสีคอสมิกที่มาจากนอกโลกอีกด้วย ยูเรเนียม และทอเรียมเป็นไอโซโทปรังสีที่มีการสลายตัวต่อเนื่องเป็นห่วงโซ่เรียกว่า “อนุกรม” และจะไปถึงที่สุดที่ ไอโซโทปที่เสถียรดังตารางที่ 2.5–2.6 และสำหรับ K-40 มีอยู่ในธรรมชาติ 0.012% มีค่าครึ่งชีวิต  $1.277 \times 10^9$  y สลายให้อนุภาคบีตาที่มีค่าครึ่งชีวิต  $1.4 \times 10^9$  y กลายเป็น Ca-40 ให้พลังงาน 1.311 MeV และเกิดปฏิกิริยาการจับอิเล็กตรอน (Electron capture) กลายเป็นอาร์กอน-40 ที่มีครึ่งชีวิต  $1.19 \times 10^{10}$  y และปลดปล่อยรังสีแกมมาพลังงาน 1.460 MeV ซึ่งมีอัตราการสลายตัวดังภาพที่ 2.34 ดังนั้นรังสีที่มีการสัมผัสกับผลึกตัวอย่างสามารถแปลงเป็นปริมาณรังสีต่อปี (Annual Dose) ได้ โดยการวิเคราะห์จากปริมาณ U-238, Th-232 และ K-40 ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่จะนำไปใช้ประโยชน์กับการกำหนดอายุทางด้านโบราณคดี และธรณีวิทยาด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

ตารางที่ 2.5 แสดงอนุกรมการสลายตัว ค่าพลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรม U-238

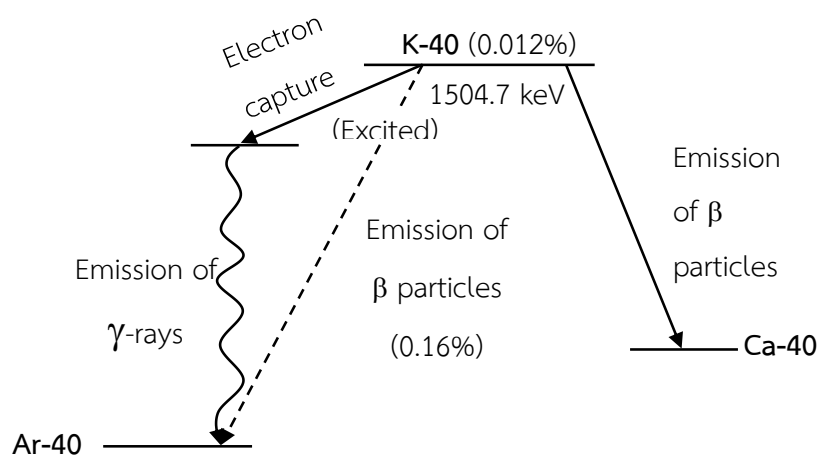
เลขอะตอม (Z)	นิวไคลด์	การสลายตัว	ครึ่งชีวิต ( $T_{1/2}$ )	พลังงาน (MeV)		
				$E_{\alpha}$	$E_{\beta}$	$E_{\gamma}$
92	U-238	$\alpha$	$4.468 \times 10^9$ a	4.198 4.149	0.00815	0.00136
90	Th-234	$\beta$	24.1 d		0.0506 0.0249	0.00935
91	Pa-234	$\beta$	1.17 m		0.8253	0.018
92	U-234	$\alpha$	$2.45 \times 10^5$ 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 2.6 แสดงอนุกรมการสลายตัว ค่าพลังงานเฉลี่ยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมา และครึ่งชีวิตของธาตุกัมมันตรังสีในอนุกรม Th-232

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 2.34 แผนภาพอนุกรมการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี K-40

(ที่มา: Goffer, 2007)

### 2.13 พิสัย และสมบัติของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา

เมื่อธาตุกัมมันตรังสีตามธรรมชาติเกิดการสลายตัวส่งผลให้ปลดปล่อยอนุภาคแอลฟา บีตา และแกมมาเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในผลึกตัวอย่าง และทำอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนทำให้เกิดการสูญเสียพลังงาน รวมทั้งเกิดความบกพร่องที่ให้อิเล็กตรอนสะสมตัวในหลุมกักเก็บอิเล็กตรอน การวัดพลังงานของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมาที่วิ่งผ่านผลึกตัวอย่างนี้ มักจะวัดพิสัยที่รังสีสามารถวิ่งผ่านไปในผลึกตัวอย่าง สำหรับพิสัยของรังสีแอลฟา บีตา และแกมมาในตัวอย่างที่มีความหนาแน่นเท่ากับ  $2.6 \text{ kg/m}^3$  (Ikeya, 1993) แสดงดังภาพที่ 2.35

#### 2.13.1 อนุภาคหรือรังสีแอลฟา

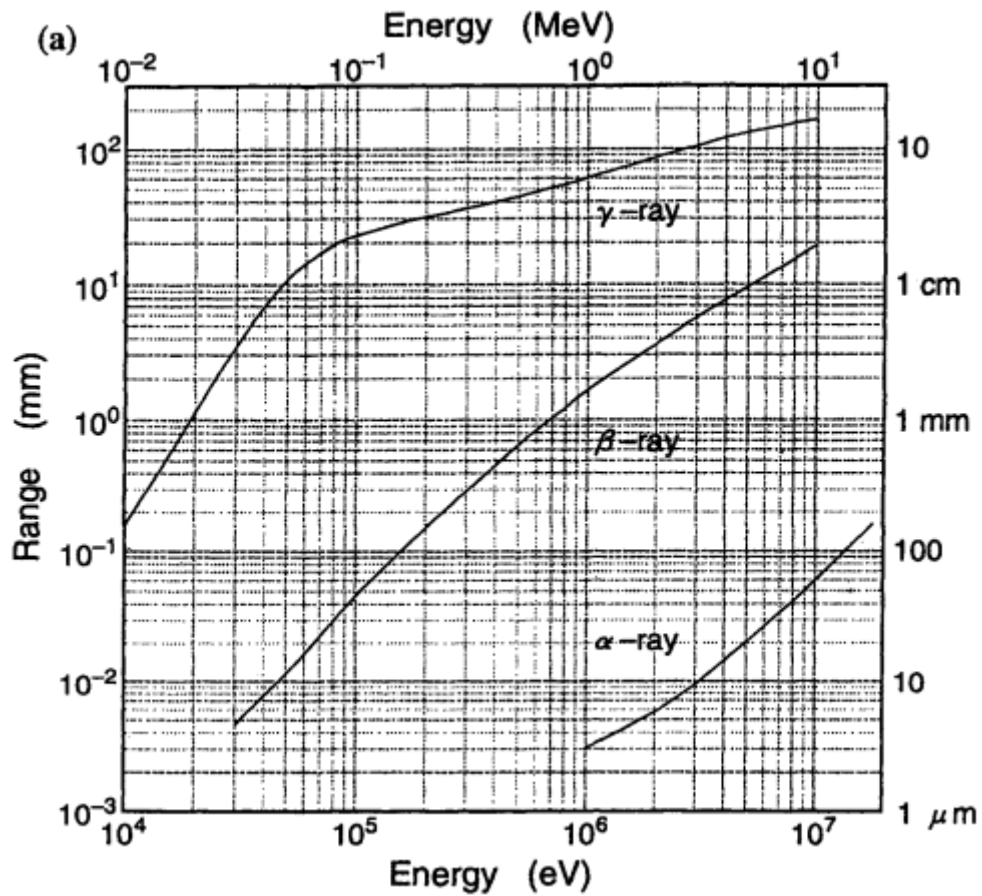
รังสีแอลฟา (Alpha ray) มีสมบัติเป็นอนุภาค บางครั้งจึงเรียกว่า อนุภาคแอลฟา ซึ่งมีความเร็วต่ำและมวลมาก มีอำนาจทะลุทะลวงต่ำ พิสัยของรังสีแอลฟาจะแปรผันตามพลังงาน และวัสดุตัวกลางที่รังสีเคลื่อนที่ผ่าน สำหรับรังสีแอลฟาที่มีพลังงาน 4-5 MeV มีพิสัยประมาณ 15-20  $\mu\text{m}$  เมื่อรังสีแอลฟาผ่านเข้าไปในผลึกตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา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

#### 2.13.2 อนุภาคหรือรังสีบีตา

รังสีบีตา (Beta ray) มีสมบัติเหมือนอิเล็กตรอน มีความเร็วเท่ากับแสง มีอำนาจทะลุทะลวงปานกลาง พิสัยของรังสีบีตาจะแปรผันตามพลังงาน และวัสดุตัวกลางที่รังสีเคลื่อนที่ผ่าน เช่นเดียวกับรังสีแอลฟา เกิดไอออไนซ์ต่ำ มีความเร็วใกล้เคียงแสง อำนาจทะลุทะลวงสูงกว่ารังสีแอลฟา สำหรับรังสีบีตาพลังงานประมาณ 0.5-1.0 MeV มีพิสัยประมาณ 0.7-1.5 mm และอำนาจทะลุทะลวงสูงสุด 2-40 mm เมื่อเคลื่อนที่ผ่านไปในวัสดุตัวกลางที่ฝังตัวอยู่ในดินจะเกิดการลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงประมาณ 2 mm

#### 2.13.3 รังสีแกมมา

รังสีแกมมา (Gamma ray) เกิดจากการปลดปล่อยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอน (photon) ไม่มีสมบัติของการเป็นอนุภาค ไม่มีมวล และไม่มีประจุ แต่มีพลังงานมากที่สุด อาจมีค่าตั้งแต่ eV ถึง MeV มีพิสัยประมาณ 6-9 cm และอำนาจทะลุทะลวงสูงสุด 20-30 cm ซึ่งพิสัยของรังสีแกมมาในพื้นดิน ประมาณ 40 cm ดังนั้นทำให้รังสีแกมมามาจากสิ่งแวดล้อมเป็นส่วนใหญ่ มากกว่ามาจากตัวอย่างที่ฝังอยู่ในดิน



(b)



$\alpha$ -ray     $\beta$ -ray     $\gamma$ -ray

ภาพที่ 2.35 (a) พิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับพลังงานในหน่วย MeV ของรังสีตามธรรมชาติ และ (b) ภาพประกอบแผนผังสำหรับพิสัยของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาของการแผ่รังสีทั้งภายใน (ลูกศรทึบ) และภายนอก (ลูกศรประ) ของกระดูกที่ฝังอยู่ในตะกอนดิน

(ที่มา: Ikeya, 1993)



## 2.14 การหาค่าปริมาณรังสีต่อปี

เมื่อตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและสิ่งแวดล้อมหรือดิน ผ่านขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง และถูกสกัดให้อยู่ในรูปแบบผงขนาด 0-90  $\mu\text{m}$  เรียบร้อยแล้ว โดยจะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA เพื่อหาปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีของ U-238, Th-232 และ K-40 ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้ดังกล่าวของการวิเคราะห์จากธาตุ U-238 และ Th-232 มีหน่วยความเข้มข้นเป็น mg/kg หรือ ppm และ K-40 มีหน่วยความเข้มข้นเป็นเปอร์เซ็นต์ (%) สามารถเปลี่ยนแปลงให้อยู่ในหน่วยของค่าปริมาณรังสีต่อปี (Annual Dose,  $D_{ac}$ ) คือ mGy/y (Ikeya, 1993) ซึ่งคำนวณได้จากพลังงานรังสีที่ได้จากการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี ( $E_i$ ) มีหน่วยเป็น MeV อัตราการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี ( $\lambda_i$ ) มีหน่วยเป็น  $\text{a}^{-1}$  และจำนวนอะตอมของธาตุกัมมันตรังสี ( $N_i$ ) มีหน่วยเป็น  $\text{kg}^{-1}$  ดังนี้

$$\begin{aligned} D_{an} &= \sum \lambda_i N_i E_i \left[ \frac{\text{MeV}}{\text{kg} \cdot \text{y}} \right] \\ &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-19} \left[ \frac{\text{J}}{\text{eV}} \times 10^6 \frac{\text{eV}}{\text{kg} \cdot \text{y}} \right] \\ &= 1.60218 \times 10^{-19} (\sum \lambda_i N_i E_i) \left[ \frac{\text{Gy}}{\text{y}} \right] \\ D_{an} &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-10} \left[ \text{mGy} / \text{y} \right] \end{aligned} \quad (2.49)$$

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

$$\lambda_i N_i = (\ln 2 / T_{1/2}) N_i = (0.69315 / T_{1/2}) N_i \quad (2.50)$$

เมื่อ  $T_{1/2}$  คือ ค่าครึ่งชีวิตของธาตุที่สลายตัวลำดับที่  $i$  และค่า  $T_{1/2}$  ที่ได้จากธาตุผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะแสดงดังตารางที่ 2.5 และ 2.6

ดังนั้น สำหรับธาตุกัมมันตรังสีที่อยู่ในสถานะสมดุลกัมมันตรังสีของ U-238 เขียนได้เป็น

$$\lambda_i N_i = \lambda_{i+1} N_i = \lambda_{238} N_{238} \quad (2.51)$$

เมื่อ  $\lambda_{238}$  คือ อัตราการสลายตัวของธาตุ U-238 ในตัวอย่าง

$N_{238}$  คือ จำนวนอะตอมของธาตุ U-238 ในตัวอย่าง

ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปีของธาตุ U-238 ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด จะเป็นไปตามสมการ (2.52) เมื่อกำหนดตัวอย่างมีธาตุ U-238 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg)

$$D_{an}(U-238) = 0.062879 \times \sum E_i \text{ (mGy/a)} \quad (2.52)$$

และเช่นเดียวกันกับการพิจารณาสำหรับตัวอย่างที่มีธาตุ Th-232 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg) และ K-40 ใน 1 % จะได้ตั้งสมการ (2.53) และ (2.54)

$$D_{an}(Th-232) = 0.020514 \times \sum E_i \text{ (mGy/a)} \quad (2.53)$$

$$D_{an}(K-40) = 1.3394935 \times \sum E_i \text{ (mGy/a)} \quad (2.54)$$

จากสมการ (2.52), (2.53) และ (2.54) ผลรวมของพลังงานจากการสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี U-238, Th-232 และ K-40 สามารถคำนวณได้จากการสลายตัวตามธรรมชาติของอนุกรม U-238 และ Th-232 ที่ปลดปล่อยอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมาที่พลังงานต่าง ๆ ตามตารางที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ และการสลายตัวของ K-40 ปลดปล่อยอนุภาคบีตา และรังสีแกมมาที่พลังงานต่าง ๆ ตามภาพที่ 2.34 ซึ่งเมื่อได้พลังงานจากการสลายตัวดังกล่าวจะสามารถนำไปคำนวณค่าปริมาณรังสีต่อปีของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา จากพลังงานการสลายตัวของแต่ละอนุภาคในอัตราส่วนต่อ 1 ppm หรือ 1 % ของธาตุกัมมันตรังสี U-238 Th-232 และ K-40 ซึ่งเป็นผลดังตารางที่ 2.7 (สามารถดูผลลัพธ์ที่ได้อย่างละเอียดในภาคผนวก ก.2)

**ตารางที่ 2.7** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีกับปริมาณรังสีต่อปีเนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา สำหรับสมมูลกัมมันตรังสีของอนุกรมการสลายตัว U-238, Th-232 และ K-40 ในธรรมชาติ

การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี	ปริมาณรังสีต่อปี (mGy/y)		
	$D_\alpha$	$D_\beta$	$D_\gamma$
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 2.7 จะนำไปคำนวณเพื่อหาค่าปริมาณรังสีต่อปีของอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ของความเข้มข้นใด ๆ ในตัวอย่าง ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA ซึ่งเป็นไปตามสมการ (2.55), (2.56) และ (2.57) เสนอโดย Ikeya (1993) ดังนี้

$$D_\alpha = C_U D_{U-\alpha} + C_{Th} D_{Th-\alpha} \quad (2.55)$$

$$D_\beta = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} + C_K D_{K-\beta} \quad (2.56)$$

$$D_\gamma = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_K D_{K-\gamma} \quad (2.57)$$

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 ปริมาณรังสีต่อปีที่เกิดจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา

เนื่องจากการสำรวจและเก็บตัวอย่างพบว่าตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่ใช้ศึกษาในครั้งนี้ถูกฝังอยู่ที่ดิน ซึ่งเมื่ออยู่ที่ดินตามธรรมชาติจะได้รับปริมาณรังสีจากธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในดิน รวมทั้งรังสีธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในซากหอยน้ำจืดอีกด้วย ดังนั้นการพิจารณาปริมาณรังสีต่อปีจะทำการแยกออกเป็น 2 ประเภทด้วยกัน คือ ทั้งในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด เรียกว่า ปริมาณรังสีภายในต่อปี (Internal dose,  $D_{in}$ ) และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างหอยน้ำจืดหรือดิน เรียกว่า ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (External dose,  $D_{ex}$ ) มีรายละเอียดดังนี้

### 2.14.1 ปริมาณรังสีภายในต่อปี

ปริมาณรังสีภายในต่อปี (Internal Dose,  $D_{in}$ ) พิจารณาได้จากปรากฏการณ์การแผ่รังสีในธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดในรัศมี 3 cm ของอนุภาคบีตา และในรัศมี 0.3 mm ของอนุภาคแอลฟา ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.58)

$$D_{in} = D_{in,\alpha} + D_{in,\beta} \quad (2.58)$$

### 2.14.2 ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี

ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (External Dose,  $D_{ex}$ ) พิจารณาจากปรากฏการณ์การแผ่รังสีในธรรมชาติที่แผ่ออกมาจากธาตุในดินในรัศมี 30 cm ของรังสีแกมมา และในรัศมี 3 cm ของอนุภาคบีตา และค่าปริมาณรังสีคอสมิกต่อปี (Cosmic dose rate,  $D_{cos}$ ) ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการ (2.59)

$$D_{ex} = D_{ex,\beta} + D_{ex,\gamma} + D_{cos} \quad (2.59)$$

ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) สำหรับการหาอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด เป็นไปตามสมการ (2.60)

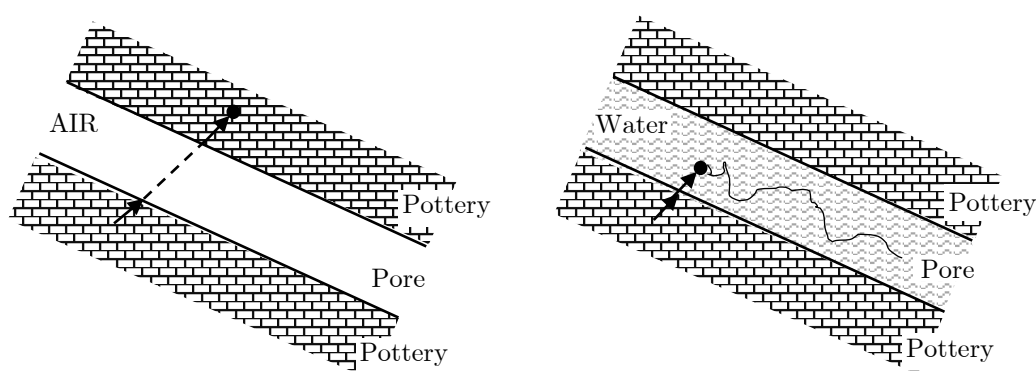
$$D_{an} = D_{in} + D_{ex} = D_{in,\alpha} + D_{in,\beta} + D_{ex,\beta} + D_{ex,\gamma} + D_{cos} \quad (2.60)$$

## 2.15 ปัจจัยของการลดทอนรังสี

สำหรับค่าปริมาณรังสีต่อปีเนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และแกมมา ที่คำนวณด้วยสมการ (2.55), (2.56) และ (2.57) เป็นค่าทางอุดมคติหรือเป็นค่าที่ได้ 100 % โดยที่ไม่ได้รับผลกระทบใด ซึ่งไม่เป็นสาเหตุให้เกิดการลดทอนของสัญญาณแต่อย่างใด แต่ในทางปฏิบัตินั้น ปัจจัยของการลดทอนรังสีต่อปริมาณรังสีต่อปีมีอยู่หลายปัจจัยด้วยกัน เช่น การลดทอนของสัญญาณ เนื่องจากขนาดของผงตะกอนดิน และการลดทอน เนื่องจากปริมาณน้ำ หรือความชื้นที่มีอยู่ในดินตามธรรมชาติ เป็นต้น

เนื่องจากสสารหรืออนุภาค ที่เป็นตัวกระตุ้นอิเล็กทรอนิกส์ 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 2.36



ภาพที่ 2.36 การลดทอนความสามารถในการทะลุทะลวงของอนุภาค กัมมันตภาพรังสี เนื่องมาจากความชื้นในตัวอย่าง (a) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาค เมื่อไม่ผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (b) ประสิทธิภาพการทะลุทะลวงของอนุภาคเมื่อผ่านตัวกลางที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

(ที่มา: Aitken, 1985)

สามารถหาปริมาณของน้ำ (%W) ในตัวอย่างหาได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$W = \frac{(W_w - W_d)}{W_d} \times 100 \quad (2.61)$$

โดยที่ W คือ ปริมาณน้ำในตัวอย่าง (Water Contents (%), %W)

$W_w$  คือ มวลของตัวอย่างเปียก ในหน่วย kg

$W_d$  คือ มวลของตัวอย่างแห้ง ในหน่วย kg

ดังนั้นการหาค่าปริมาณรังสีต่อปีของแต่ละอนุภาค จากสมการ (2.55), (2.56) และ (2.57) สามารถเปลี่ยนเป็นการหาค่าปริมาณรังสีต่อปีของแต่ละอนุภาคที่เกิดจากการลดทอนด้วยปริมาณน้ำหรือความชื้นของตัวอย่าง ดังสมการ (2.62), (2.63) และ (2.64) ดังนี้

$$D'_\alpha = D_\alpha / [1 + 1.49W / (100 - W)] \quad (2.62)$$

$$D'_\beta = D_\beta / [1 + 1.25W / (100 - W)] \quad (2.63)$$

$$D'_\gamma = D_\gamma / [1 + 1.14W / (100 - W)] \quad (2.64)$$

และเช่นเดียวกันกับปริมาณรังสีภายในและภายนอกต่อปีจากสมการ (2.58) และ (2.59) จะได้สมการใหม่เป็นตามสมการ (2.65) และ (2.66) ดังนี้

$$D_{in} = D'_{in, \alpha} + D'_{in, \beta} \quad (2.65)$$

$$D_{ex} = D'_{ex, \beta} + D'_{ex, \gamma} + D_{cos} \quad (2.66)$$

ดังนั้น สมการใหม่ของปริมาณรังสีต่อปีต่อปีที่มีปริมาณน้ำหรือความชื้น เป็นดังนี้

$$D_{an} = D_{in} + D_{ex} = D'_{in, \alpha} + D'_{in, \beta} + D'_{ex, \beta} + D'_{ex, \gamma} + D_{cos} \quad (2.67)$$

นอกจากการพิจารณาการลดทอนของรังสีจากขนาดตะกอนดิน ความชื้นหรือปริมาณของน้ำในตัวอย่างตามธรรมชาติแล้ว สิ่งสำคัญอีกอย่างที่ต้องมีการพิจารณา นั่นคือ ค่าประสิทธิภาพ หรือค่าคงที่ k ของความบกพร่องในผลึกตัวอย่างที่เกิดจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันโดยขึ้นอยู่กับผลึกตัวอย่างของชนิดนั้น ๆ ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปีเนื่องจากค่าประสิทธิภาพที่เกิดจากอนุภาคแอลฟา บีตา และแกมมา เป็นไปตามสมการ (2.68)

$$D_{an} = k_\alpha D'_\alpha + k_\beta D'_\beta + k_\gamma D'_\gamma \quad (2.68)$$

ค่าคงที่  $k$  ของอนุภาคแอลฟา ( $k_\alpha$ ) สามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแกมมา ( $AD_\gamma$ ) ต่อปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแอลฟา ( $AD_\alpha$ ) ตามสมการ (2.69)

$$k = \frac{AD_\gamma}{AD_\alpha} \quad (2.69)$$

และค่าคงที่  $k$  ของอนุภาคบีตาและรังสีแกมมา โดยส่วนใหญ่จะทำการละเว้นค่าคงที่  $k$  เนื่องจากมีค่าเท่ากับ 1 ( $k_\beta = k_\gamma = 1$ ) ดังนั้น จึงได้สมการใหม่ ดังนี้

$$D_{an} = k_\alpha D'_\alpha + D'_\beta + D'_\gamma \quad (2.70)$$

โดยส่วนใหญ่จะทำการละเว้นค่า  $k$  สำหรับอนุภาคบีตาและรังสีแกมมาเพราะมีค่าเท่ากับ 1 ( $k_\beta = k_\gamma = 1$ ) ส่วนค่า  $k$  สำหรับอนุภาคแอลฟา สามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแกมมาต่อ ปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแอลฟา ดังนั้น สมการ (2.68) จะกลายเป็นดังสมการ (2.71)

$$D_{an} = k_\alpha D'_\alpha + D'_\beta + D'_\gamma \quad (2.71)$$

โดยค่า  $k$  สำหรับอนุภาคแอลฟา หาได้จากอัตราส่วนระหว่างปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแกมมา ( $AD_\gamma$ ) กับ ปริมาณรังสีสะสมจากการฉายรังสีแอลฟา ( $AD_\alpha$ ) ดังสมการ (2.72)

$$k = \frac{AD_\gamma}{AD_\alpha} \quad (2.72)$$

## 2.16 หลักการและวิธีการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

ในส่วนของหัวข้อนี้เป็นการอธิบายถึงทฤษฎีและขั้นตอนมาตรฐานของการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์และขีดจำกัดของการวัดปริมาณรังสี มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 2.16.1 หลักการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์และการวัดรังสี

อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (Electron Spin Resonance, ESR) เป็นเทคนิคพื้นฐานจากการวิเคราะห์ผลกระทบของตัวอย่างที่ได้รับรังสีก่อไอออน โดยรังสีจะก่อให้เกิดอิเล็กตรอนและโฮลภายในตัวอย่าง ทำให้เกิดอนุมูลอิสระและความบกพร่องขึ้น ซึ่งความบกพร่องนี้จะให้ค่าความเข้มของสัญญาณ ESR เพิ่มมากขึ้น โดยเป็นอัตราส่วนที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสปิน ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณรังสีดูดกลืนทั้งหมดที่ตัวอย่างได้รับ เทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์นี้จะทำการพิจารณาปริมาณรังสีดูดกลืนสะสมในวัสดุทางโบราณคดีและทางธรณีวิทยาจากรังสีในธรรมชาติ โดยส่วนใหญ่มาจากธาตุกัมมันตรังสีของยูเรเนียม (U-238) ทอเรียม (Th-232) รวมทั้งนิวไคลด์ของธาตุลูกต่าง ๆ และโพแทสเซียม (K-40) ที่มีอยู่ในธรรมชาติหรืออยู่ในวัตถุโบราณ อีกทั้งยังมีรังสีคอสมิกอีกด้วย ซึ่งการประเมินปริมาณรังสีดูดกลืนสะสมที่ได้รับรังสีในธรรมชาติที่กล่าวมาข้างต้นสามารถทำได้โดยเปรียบเทียบด้วยการฉายรังสีเพิ่มเข้าไปในห้องปฏิบัติการ แล้วทำการวัดค่าความเข้มสัญญาณของแต่ละปริมาณรังสีที่ได้ทำการฉายเพิ่มเข้าไป แล้วทำการเขียนกราฟแสดงเส้นโค้งของการเติบโตแต่ละปริมาณรังสี ที่เรียกว่า Growth Curve ซึ่งสามารถประมาณระยะเวลาที่ตัวอย่างถูกฝังหรือเวลาที่ผ่านไปหลังจากการก่อตัวของตัวอย่างได้ (Limsuwan, 2008)

สำหรับความเข้มข้นของปริมาณอิเล็กตรอนไร้คู่สามารถหาได้จากการประเมินโดยการดูดกลืนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงไมโครเวฟที่เป็นความเข้มของสัญญาณ ESR ซึ่งอิเล็กตรอนไร้คู่จะถูกกักเก็บโดยสิ่งเจือปนหรือในหลุม ที่เรียกง่าย ๆ ว่า ความบกพร่อง (Defects)

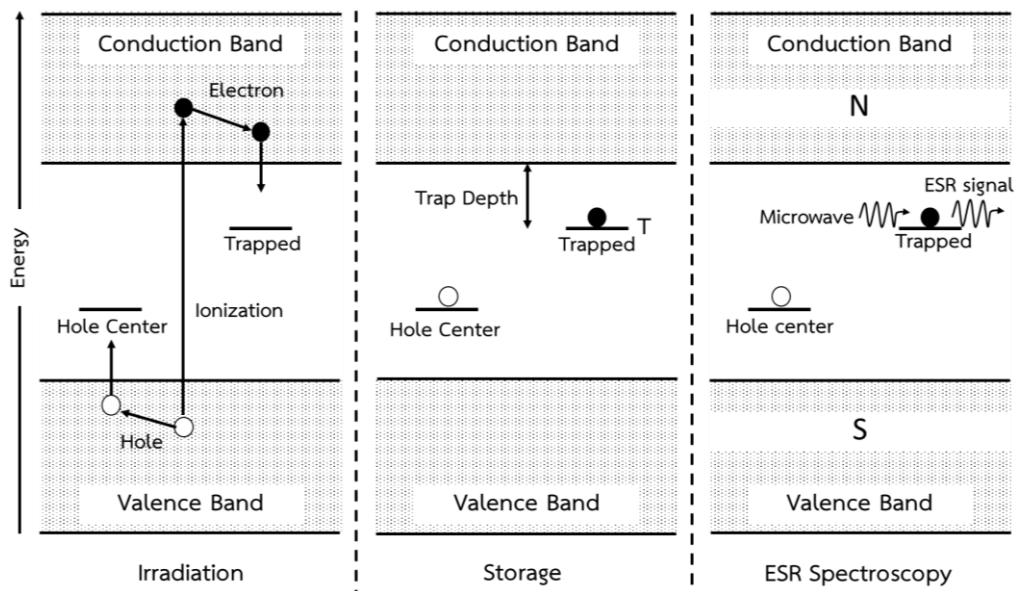
สำหรับการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR Dating) สามารถทำการประมาณค่าอายุตัวอย่างได้จากความสัมพันธ์ของสมการ (2.73)

$$T_{\text{ESR}} = \frac{D_{\text{ac}}}{D_{\text{an}}} \quad (2.73)$$

โดยที่  $D_{\text{ac}}$  คือ ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated dose) หน่วยเป็น เกรย์ (Gy)  
 $D_{\text{an}}$  คือ ปริมาณรังสีต่อปี (Annual dose) หน่วยเป็น มิลลิเกรย์ต่อปี (mGy/y)

ในภาพที่ 2.37 แสดงแผนภาพการอธิบายเกี่ยวกับอันตรกิริยาของรังสีในธรรมชาติกับตัวอย่างโดยใช้หลักการอธิบายตามทฤษฎีแบบจำลองแถบพลังงาน (Energy Band Theory) ซึ่งประกอบด้วยแถบเวเลนซ์ (Valence band) แถบการนำ (Conduction band) และแถบต้องห้าม (Forbidden band) มีกระบวนการ คือ เมื่ออิเล็กตรอนของวัสดุภายในตัวอย่างได้รับพลังงาน ทำให้

เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในอะตอมหรือโครงสร้างผลึกของวัสดุในตัวอย่างขึ้นไปเป็นอนุมูลอิสระทำให้เกิดสภาพอิเล็กตรอนตัวหนึ่ง ซึ่งมีสปินตรงข้ามกับอิเล็กตรอนตัวหนึ่งที่คู่กันนั้นถูกกักเก็บ (Trapped) โดยอนุมูลอิสระนั้นและจะขึ้นจากแถบเวเลนซ์ (Valence band) ไปอยู่ในแถบการนำ (Conduction band) และทำให้เกิดหลุม (Hole) ขึ้นใน Valence band ในบางโอกาสอิเล็กตรอนและหลุมนี้จะกลับรวมตัวกันใหม่โดยทันที (บรรจง, 2537) แต่ส่วนใหญ่อิเล็กตรอนมักถูก Trapped โดยอนุมูลอิสระหรือ Impurity ที่อยู่ใน Conduction band เป็นเวลานาน และมีปริมาณเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามปริมาณรังสีที่ได้รับเพิ่มขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนไร้คู่ส่วนใหญ่เหล่านั้นสะสมอยู่ตลอดเวลาอันยาวนาน (Grün, R. 1997) และเมื่อทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (ESR Spectroscopy) โดยใช้คลื่นไมโครเวฟในการวัดปริมาณของอิเล็กตรอนไร้คู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก จึงได้สัญญาณการดูดกลืนของของอิเล็กตรอนไร้คู่ที่เข้าไปสะสมในหลุมกักเก็บอิเล็กตรอน



ภาพที่ 2.37 แผนภาพการเกิดอันตรกิริยาภายในโครงสร้างผลึกของตัวอย่างระหว่างรังสีกับวัสดุตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของแบบจำลองแถบพลังงาน (Energy Band)

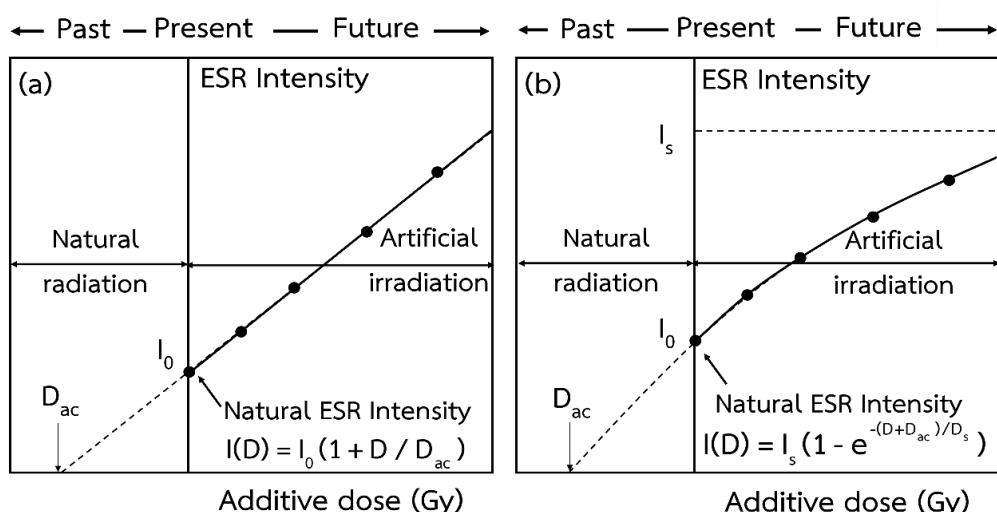
(ที่มา: Aitken, 1992)



## 2.16.2 วิธีการเพิ่มปริมาณรังสี

การกำหนดอายุด้วยอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ของตัวอย่างทางโบราณคดีและทางธรณีวิทยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น Wait and See method, ESR dendrochronology, Plateau method, ESR isochron และ Additive Dose method เป็นต้น ซึ่งในการวิจัยในครั้งนี้ได้เลือกใช้วิธีการเพิ่มปริมาณรังสี หรือที่เรียกว่า Additive Dose method ในการกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ (Ikeya, 1993) ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

วิธีการเพิ่มปริมาณรังสี (Additive Dose method) จะมีหลักการพื้นฐานมาจากการพิจารณาความเข้มสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์สปินเรโซแนนซ์ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณความเข้มของความบกพร่องที่มีในตัวอย่าง เพื่อที่จะสามารถปริมาณความเข้มข้นของความบกพร่องในอดีตได้ วิธีการเพิ่มปริมาณรังสี (Additive Dose method) ทำได้โดยการฉายรังสีให้กับตัวอย่าง และส่งผลทำให้ความบกพร่องในตัวอย่างมีปริมาณมากขึ้น ซึ่งรังสีที่ฉายเข้าไปให้กับตัวอย่างนิยมใช้รังสีแกมมาจากต้นกำเนิด Co-60 หรือ Cs-137 ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ต้นกำเนิดจาก Co-60



ภาพที่ 2.38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับการเพิ่มปริมาณรังสีในปริมาณต่าง ๆ ด้วยวิธี Additive dose (a) มีแนวโน้มแบบเชิงเส้น และ (b) แบบอิมตัว (ที่มา: Ikeya, 1993)

จากภาพที่ 2.38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR กับการเพิ่มปริมาณรังสี ด้วยวิธี Additive dose ซึ่งมีแนวโน้มความสัมพันธ์ 2 แบบคือ แบบเชิงเส้น และแบบอิมตัว ในกรณีความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ที่มีแนวโน้มแบบเชิงเส้น ดังภาพที่ 2.38(a) แสดงให้เห็นว่าเป็นหลุมกักเก็บอิเล็กตรอนที่สามารถบรรจุอิเล็กตรอนในหลุมได้อีกเป็นระยะเวลาอันยาวนาน ส่วนในกรณีความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ที่มีแนวโน้มแบบอิมตัว

ดั่งภาพที่ 2.38(b) แสดงให้เห็นว่าหลุมกักเก็บอิเล็กตรอนเต็ม เนื่องจากหลุมกักเก็บอิเล็กตรอนมีขีดจำกัดในการรับอิเล็กตรอน พอถึงจุด ๆ หนึ่งหลุมกักเก็บอิเล็กตรอนเต็ม

วิธี Additive dose เป็นการฉายรังสีเพิ่มเข้าไปในผลึกตัวอย่าง ทำโดยการฉายรังสีแกมมาจากต้นกำเนิด Co-60 ในระดับโดสต่ำ ๆ แล้วเพิ่มระดับโดสขึ้นไปเรื่อย ๆ เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ต่อหนึ่งหน่วยปริมาณรังสีหรือเรียกว่า “ผลการตอบสนองของผลึกตัวอย่างต่อรังสี”

วิธี Additive dose ส่งผลให้ ESR Intensity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็นปฏิภาคกับระดับปริมาณรังสีที่ได้รับ (D) มีค่าเท่ากับผลคูณของปริมาณรังสีจากวิธี Additive dose ( $D'$ ) กับเวลาการฉายรังสี ( $t'$ ) จะได้  $D = D't'$  ตามสมการ (2.74) และ ดั่งภาพที่ 2.38(a)

$$I(D) = I_0 \left( 1 + \frac{D}{D_{ac}} \right) \quad (2.74)$$

ถ้ากำหนดให้  $D_{ac} = Dt$  และเมื่อ  $D = D't'$  จะได้ตามสมการ (2.75)

$$I(D) = I_0 \left( 1 + \frac{D't'}{Dt} \right) \quad (2.75)$$

เมื่อ  $I_0$  และ  $I$  คือ ความเข้มสัญญาณก่อนและหลังการฉายรังสี  
 $D$  คือ ปริมาณโดสรังสีที่ได้รับจากวิธี Additive dose  
 $D_{ac}$  คือ ปริมาณรังสีสะสม (Accumulated Dose:  $D_{ac}$ )  
 กรณีความเข้มกับสนามแม่เหล็กมีแนวโน้มเป็นแบบอิมิตัว แสดงดั่งภาพที่ 2.38(b) และตามสมการ (2.76)

$$I(D) = I_s \left( 1 - e^{-(D't'+D_{ac}/D_s)} \right) \quad (2.76)$$

ถ้ากำหนดให้  $D_{ac} = Dt$  และเมื่อ  $D = D't'$  จะได้ตามสมการ (2.77)

$$I(D) = I_s \left( 1 - e^{-(D't'+Dt/D_s)} \right) \quad (2.77)$$

เมื่อ  $I_s$  คือ ความเข้มอิมิตัว  
 $D_s$  คือ ปริมาณการอบโดสรังสีที่อิมิตัว มีค่าเท่ากับการอบรังสี  $D'$  และชั่วชีวิต (life time) ที่เกิดการอิมิตัว  $\tau'_s$

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

การวิจัยในครั้งนี้ผู้วิจัยได้มีจุดประสงค์ที่จะดำเนินการวิเคราะห์ค่าอายุของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล โดยใช้เทคนิคอิลเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ ดังนั้น เพื่อให้บรรลุตามเป้าหมายที่ตั้งไว้ ในบทนี้จะกล่าวถึงวัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง รวมทั้งวิธีการดำเนินงานตามขอบเขตงานวิจัย ดังต่อไปนี้

#### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์และเครื่องมือ

##### 3.1.1 วัสดุ

- 3.1.1.1 ซากหอยน้ำจืดและสิ่งแวดล้อม (Freshwater shells and surrounding)
- 3.1.1.2 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid, HCl)
- 3.1.1.3 อะซิโตน (Acetone)
- 3.1.1.4 กรดแอซิติก (Acetic acid,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- 3.1.1.5 น้ำกลั่น (Distilled water)
- 3.1.1.6 สารอ้างอิงมาตรฐาน (Certified reference materials)
- 3.1.1.7 สารรังสีมาตรฐาน (Standard reactive source)

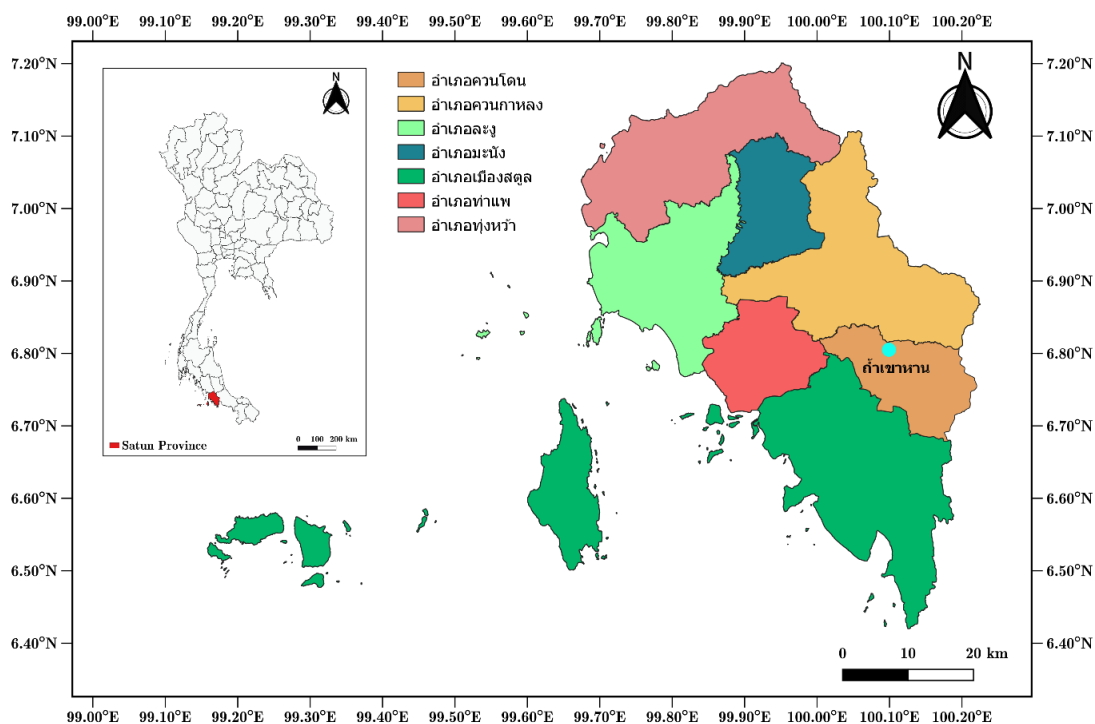
##### 3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 3.1.2.1 เครื่องอิลเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ รุ่น Bruker EMX plus
- 3.1.2.2 เครื่องฉายรังสีแกมมาชนิด Co-60 รุ่น Gamma cell 220 excel
- 3.1.2.3 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รุ่น Philipe (X'Pert MPD)
- 3.1.2.4 เครื่องชั่งอิลเล็กทรอนิกส์ความละเอียด 0.0001 g
- 3.1.2.5 เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย-1 (Thai Research Reactor-1, TRR-1)
- 3.1.2.6 ระบบหัววัดรังสีแกมมาชนิดเจอร์เมเนียมบริสุทธิ์สูง (HPGe)
- 3.1.2.7 หลอดบรรจุตัวอย่าง และหลอดอาปรังสี
- 3.1.2.9 เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic cleanser)
- 3.1.2.10 หลอดแก้วชนิดควอตซ์
- 3.1.2.11 ครกบดสาร (Mortar)
- 3.1.2.12 ปีกเกอร์ (Breaker)
- 3.1.2.13 โคมไฟตั้งโต๊ะและหลอดไฟแสงสีแดง
- 3.1.2.14 ตะแกรงร่อน ขนาด 90 และ 150  $\mu\text{m}$  (Sieve 90 and 150  $\mu\text{m}$ )

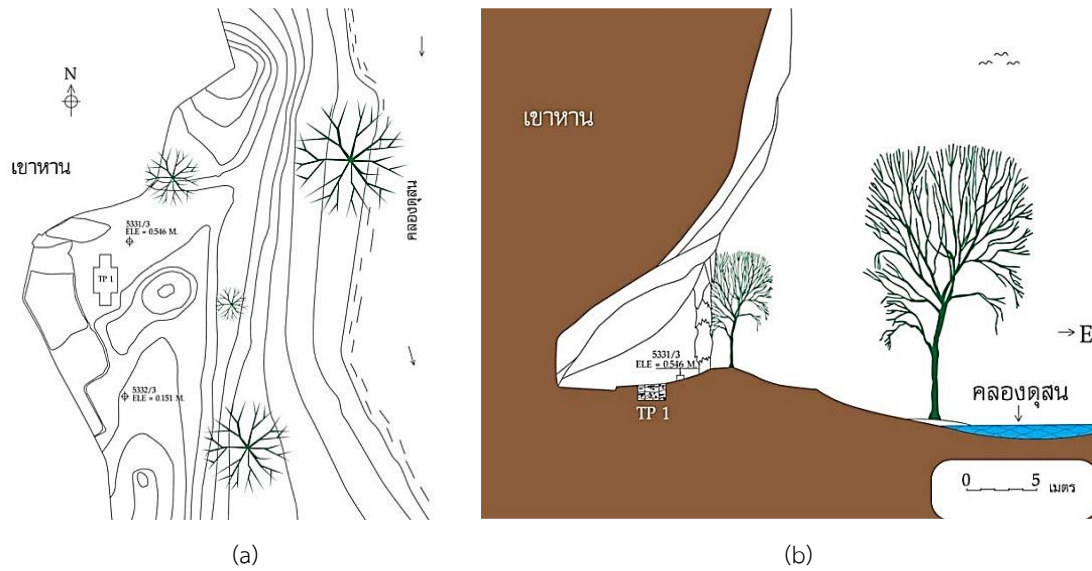
การวิจัยเพื่อหาอายุซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์นี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็น 5 ขั้นตอน ได้แก่ การเก็บตัวอย่าง การเตรียมตัวอย่าง ซึ่งประกอบไปด้วยการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมและการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี ต่อมาเป็นการทดลองสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม การทดลองสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี และสุดท้ายจะเป็นการคำนวณอายุและประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง การดำเนินงานสามารถสรุปได้ดังภาพที่ 3.13 ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

### 3.2 การเก็บตัวอย่าง

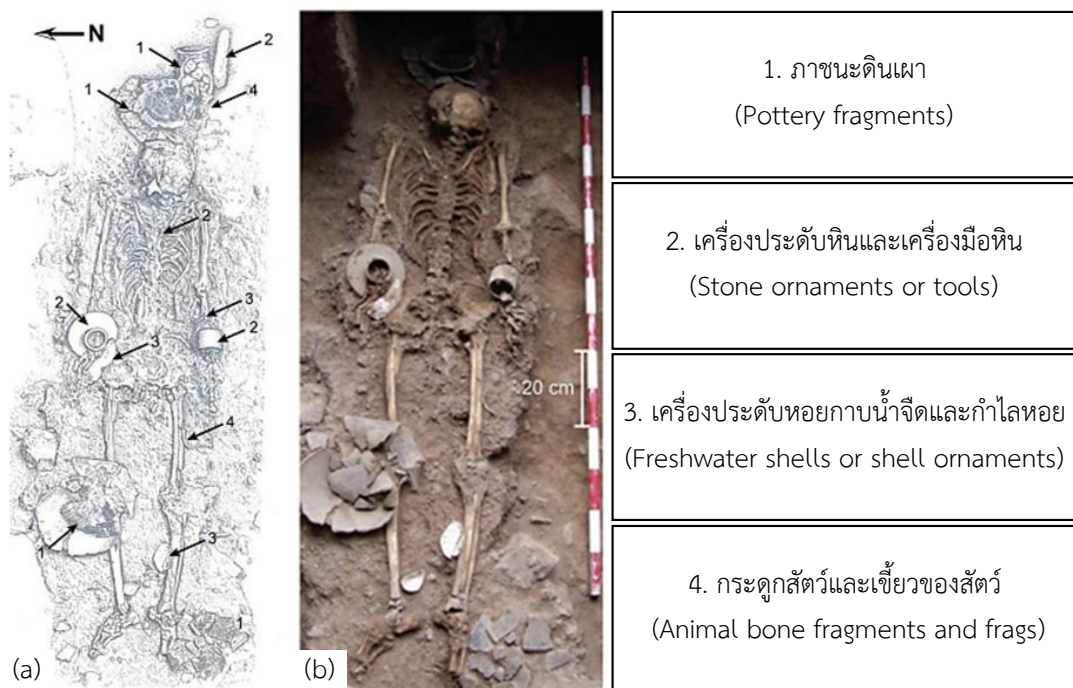
แหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ระ ตั้งอยู่เหนือระดับน้ำทะเล 46 m ณ พิกัด  $6^{\circ} 48' 20.2''\text{N}$  และ  $100^{\circ} 6' 20.3''\text{E}$  (วงกลมสีฟ้า) ดังภาพที่ 3.1 และส่วนที่แทรกในภาพที่ 3.1 แสดงเป็นแผนที่ประเทศไทยและจังหวัดสตูล (สีแดง) ได้มีสำรวจวันที่ 27 พฤษภาคม 2553 โดยตำแหน่งการขุดค้นและเก็บตัวอย่างแสดงในภาพที่ 3.2 โดยที่ TP1 คือหลุมขุดที่เก็บตัวอย่าง (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553) นักโบราณคดีได้ค้นพบโบราณวัตถุจำนวนมากที่แหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล หลักฐานทางโบราณคดีดังกล่าวพบตั้งแต่ความลึก 60-100 cm ซึ่งรวมถึงเศษเครื่องปั้นดินเผา ลูกปัด กระจุกสัตว์และฟอสซิลเปลือกหอย พบกำไลเปลือกหอยที่ความลึก 70 cm เมื่อขุดเจาะลึกลงไปประมาณ 80 cm กระจุกของมนุษย์ก็ถูกวางไว้เช่นเดียวกับเปลือกหอยและเครื่องประดับที่เป็นเศษหิน ความลึกจริงของไซต์ คือ 160 cm แต่ไม่มีสิ่งใดที่น่าสนใจ



ภาพที่ 3.1 แผนที่แสดงตำแหน่งแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ระ ถ้าเขาหวน จังหวัดสตูล



ภาพที่ 3.2 แผนผังตำแหน่งหลุมขุดค้นของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ ถ้ำเขาห่าน จังหวัดสตูล โดยที่ (a) เป็นมุมมองของภาพด้านบน (Top view) และ (b) ด้านข้าง (Side view) (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)



ภาพที่ 3.3 โครงกระดูกผู้หญิงนอนหงายไปทางทิศตะวันออก-ตะวันตกและที่ล้อมรอบไปด้วยวัตถุโบราณต่าง ๆ ที่ฝังพร้อมกับศพ โดยที่ (a) ภาพร่าง และ (a) ภาพจริง (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

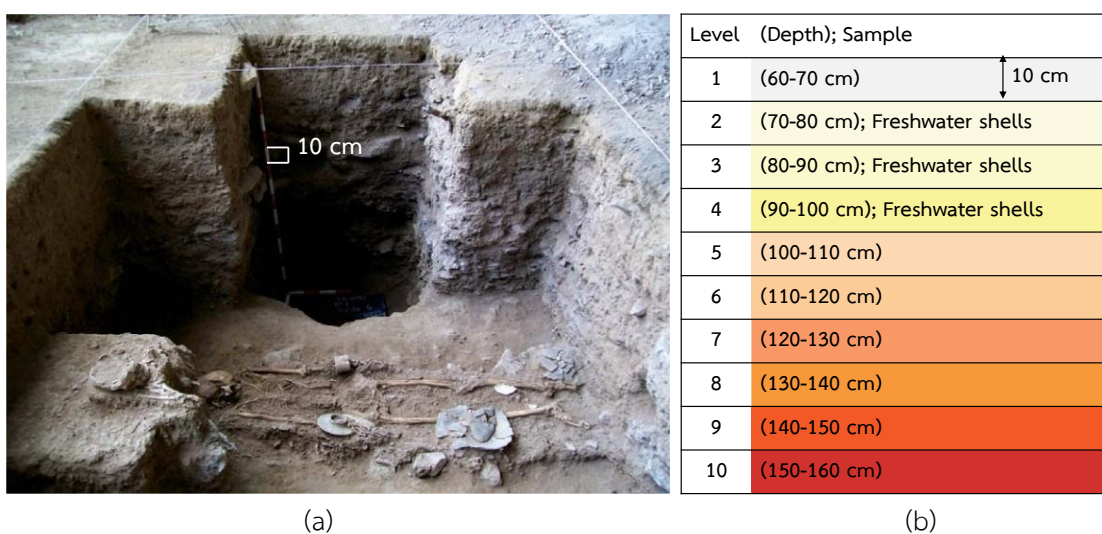
จากภาพที่ 3.3 แสดงโครงกระดูกผู้หญิงนอนหงายไปทางทิศตะวันออก-ตะวันตกพร้อมที่ล้อมรอบไปด้วยวัตถุโบราณต่าง ๆ สภาพแวดล้อมโดยทั่วไป ทิศเหนือติดกับเพิงผาและป่าธรรมชาติ ทิศใต้ติดกับเพิงผาและป่าธรรมชาติ ทิศตะวันออกติดกับป่าธรรมชาติและสวนยางพารา และทิศตะวันตกติดกับเพิงผา สภาพของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระตั้งอยู่ในสภาพพื้นที่เขาและภูเขา หินปูน เพิงผามีขนาดความยาวประมาณ 30 m กว้างประมาณ 16 m ลักษณะเป็นเพิงผาเปิดโล่งมีที่กำบังแดด และทางเข้าถ้ำ ภายในถ้ำเป็นอุโมงค์ทางยาวและมีคูหาคดโค้ง ถ้ำมีขนาดกว้างประมาณ 5 m ลึกประมาณ 70 m สภาพของแหล่งโบราณคดีในปัจจุบันมีชาวบ้านในท้องถิ่นได้มีการเก็บขี้ค้างคาวเหลือเพียงพื้นที่ลานดินบางที่อยู่ใต้เพิงผา หลักฐานทางโบราณคดีจากการสำรวจบริเวณผิวดินที่อยู่ในสภาพดั้งเดิมและไม่ถูกรบกวนหรือถูกรบกวนน้อยที่สุด โดยเฉพาะหน้าดินบริเวณพื้นที่ใต้เพิงผา พบหลักฐานหลากหลายประเภทกระจายตัวปะปนกับดินค่อนข้างหนาแน่น ได้แก่ เศษภาชนะดินเผา ประเภทเนื้อดิน กระจุกสัตว์ เปลือกหอย และชิ้นส่วนสะเก็ดหินและเครื่องมือหิน อย่างไรก็ตาม ก่อนที่จะมีกิจกรรมเหล่านี้ได้มีการสำรวจมาก่อนแล้ว (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)



**ภาพที่ 3.4** รายละเอียดการทำงานในการขุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ (a) สภาพทั่วไปของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระ (b) ก่อนทำการขุดค้นทางโบราณคดี (c) การตีเส้นกำหนดขอบเขตตำแหน่งการขุดค้น และ (d) นักโบราณคดีชำนาญการของสำนักศิลปากรที่ 13 กรมศิลปากร ทำการขุดค้นและเก็บตัวอย่าง

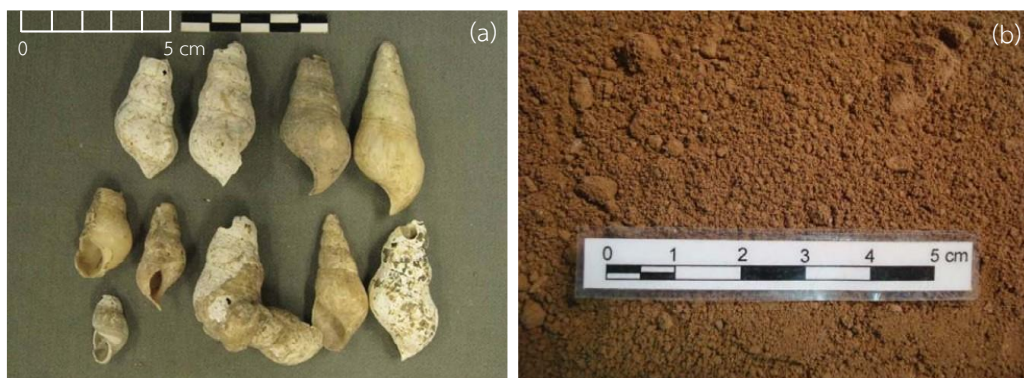
(ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

การเก็บตัวอย่างตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรวมถึงสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ จังหวัดสตูล ได้รับความอนุเคราะห์ในการสำรวจและขุดค้นทางโบราณคดีของบุคลากรจากสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร ในปี พ.ศ.2553 ได้ขุดค้นจำนวน 1 หลุม มีขนาด 4 m ด้านกว้างมีขนาด 2 m ตั้งอยู่บริเวณหน้าเพิงผาป่าไ้ตะโระ แสดงดังภาพที่ 3.5(a) สำหรับการขุดค้นได้ดำเนินการทีละชั้น โดยกำหนดชั้นดินแต่ละชั้นมีระดับความลึกห่างกันชั้นละ 10 cm ดังภาพที่ 3.5(b) เครื่องมือที่ใช้ขุดค้น มีทั้งเครื่องมือหนักและเครื่องมือเบา เช่น เกรียง จอบ เสียม เป็นต้น ขึ้นอยู่กับสภาพการทับถมทางโบราณคดี หลักฐานทางโบราณคดีและสภาพดินในแต่ละระดับชั้นของการขุดค้น



ภาพที่ 3.5 แสดงรายละเอียดการสำรวจและขุดค้นแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ ถ้าเขาหวาน จังหวัดสตูล (a) ลักษณะพื้นที่หลุมขุดค้น และ (b) การเก็บตัวอย่างซากหอยน้ำจืด ซึ่งดำเนินการขุดค้นทีละชั้น โดยกำหนดชั้นดินแต่ละชั้นมีความลึกห่างกันชั้นละ 10 cm (ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

งานวิจัยนี้ทำการเลือกเฉพาะซากหอยน้ำจืด (Freshwater shells) พร้อมกับสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืด (Surroundings of freshwater shells) ดังภาพที่ 3.6 โดยเลือกตัวอย่างที่มีความลึกต่างกัน 3 ระดับ ประกอบไปด้วยความลึกตั้งแต่ 70-80 cm (Level 2), 80-90 cm (Level 3) และ 90-100 cm (Level 4) ซึ่งรหัสตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ และรหัสการขุดค้นโดยสำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร แสดงรายละเอียดดังตารางที่ 3.1



ภาพที่ 3.6 ลักษณะของตัวอย่างจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าโต๊ะโระ ที่ใช้สำหรับการกำหนดอายุด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR) โดยที่ (a) ซากหอยน้ำจืด (หอยเจดีย์) (Freshwater shells) และ (b) สิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืด (ดิน) (Surroundings of freshwater shells)

(ที่มา: สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553)

ตารางที่ 3.1 รายละเอียดของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืดที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้

No	Level	Depth (cm)	Excavation code	Sample code	
				Shells	Soil
1			No.010-TR'2010-TP1:T1-หอยเจดีย์	SH1-010	SD1-010
2	2	70-80	No.123-TR'2010-TP1:T2-หอยเจดีย์	SH2-123	SD2-123
3			No.248-TR'2010-TP1:T3E-หอยเจดีย์	SH3-248	SD3-248
4	3	80-90	No.028-TR'2010-TP1:T1-หอยเจดีย์	SH4-028	SD4-028
5			No.253-TR'2010-TP1:T3W-หอยเจดีย์	SH5-253	SD5-253
6	4	90-100	No.140-TR'2010-TP1:T3-หอยเจดีย์	SH6-140	SD6-140



### 3.3 การเตรียมตัวอย่าง

การกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม และการเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.3.1 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม

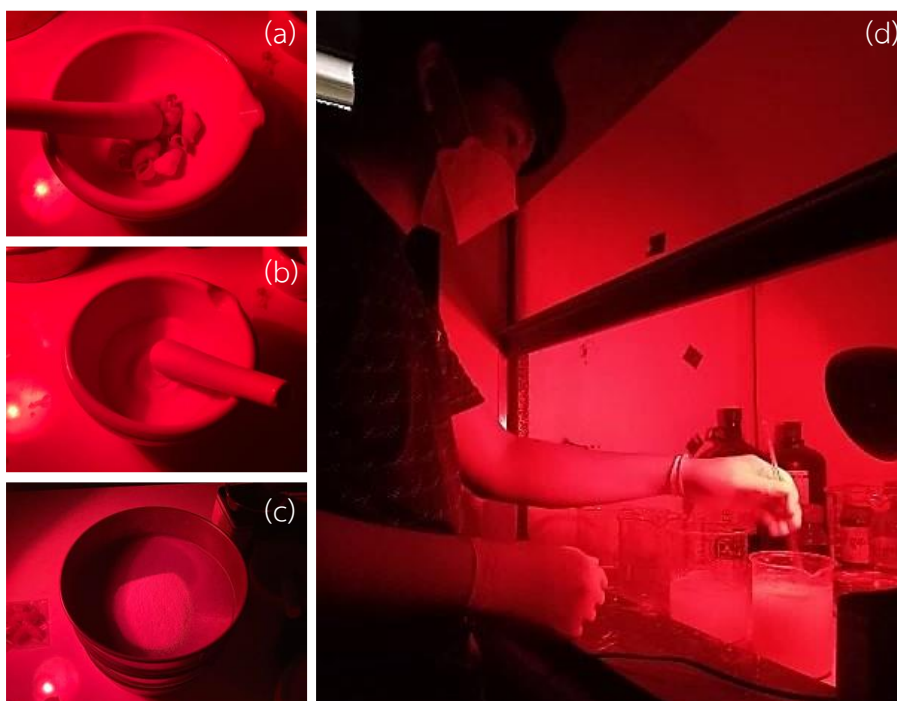
การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม ในขณะที่เก็บตัวอย่างซากหอยน้ำจืดต้องมีการป้องกันการรับแสง โดยทำการบรรจุตัวอย่างลงในถุงดำ และเช่นเดียวกันของขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง โดยในทุกขั้นตอนต้องเตรียมภายในห้องมืดภายใต้แสงสีแดง ดังภาพที่ 3.7 ซึ่งรายละเอียดของขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเป็นดังต่อไปนี้



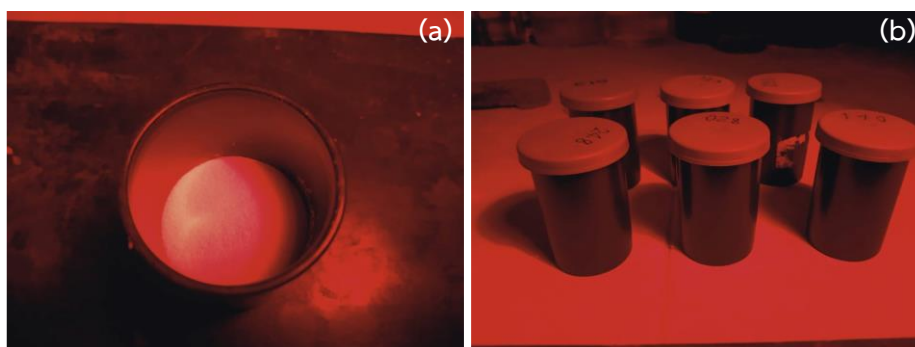
ภาพที่ 3.7 การเตรียมตัวอย่างซากหอยน้ำจืดในห้องมืดภายใต้แสงสีแดง

3.3.1.2 นำตัวอย่างซากหอยน้ำจืดมาทำความสะอาด โดยล้างด้วยอ่างอัลตราโซนิก จากนั้นนำตัวอย่างแช่ในกรด HCl ที่มีความเข้มข้น 5% เป็นเวลา 1 h เพื่อลดผลกระทบที่เกิดขึ้นจากอนุภาคแอลฟาบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง (Cano *et al.*, 2019) จากนั้นล้างด้วยน้ำ 3-4 ครั้ง ล้างจนน้ำใส แล้วตามด้วยน้ำกลั่น และรอจนกระทั่งตัวอย่างแห้ง

3.3.1.3 แบ่งตัวอย่างซากหอยน้ำจืดออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งสำหรับการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม โดยนำตัวอย่างมาบดและร่อนให้ได้ขนาด 90-150  $\mu\text{m}$  จากนั้นนำผงตัวอย่างที่ได้แช่ด้วยกรด  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ที่มีความเข้มข้น 0.5% เป็นเวลา 2-3 min แสดงดังภาพที่ 3.8 เพื่อกำจัดสัญญาณความบกพร่องที่  $g=2.0002$  ที่เกิดจากแรงดันในการบด (Griscom and Beltran-Lopez, 2002) แล้วล้างต่อด้วยน้ำกลั่น และอบตัวอย่างให้แห้งที่อุณหภูมิ 40°C แล้วบรรจุผงตัวอย่างเก็บรักษาไว้ในกล่องฟิล์ม เพื่อป้องกันแสง และระบุรหัสของตัวอย่างไว้ ดังภาพที่ 3.9 เพื่อนำไปตรวจวัดสัญญาณ ESR และวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม และส่วนที่สองบดและร่อนตัวอย่างให้ได้ขนาด 0-90  $\mu\text{m}$  เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่



ภาพที่ 3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างตั้งแต่ (a) บดชิ้นตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (b) บดจนตัวอย่างเป็นผง (c) นำไปร่อนด้วยตระแกรง และ (d) นำผงตัวอย่างไปสกัดด้วยกระบวนการทางเคมี



ภาพที่ 3.9 ตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่ผ่านกระบวนการเตรียมตัวอย่าง (a) ลักษณะผงตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (b) ผงตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่บรรจุในกล่องฟิล์ม เพื่อป้องกันแสง และระบุรหัสตัวอย่าง

### 3.3.2 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปีจะทำภายใต้แสงปกติ โดยใช้ตัวอย่างซากหอยน้ำจืดในการวิเคราะห์ปริมาณรังสีภายในต่อปี และสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืดใช้วิเคราะห์ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี ซึ่งเก็บตัวอย่างนี้ในระยะรัศมี 30 cm รายละเอียดการเตรียมตัวอย่างเป็นดังต่อไปนี้

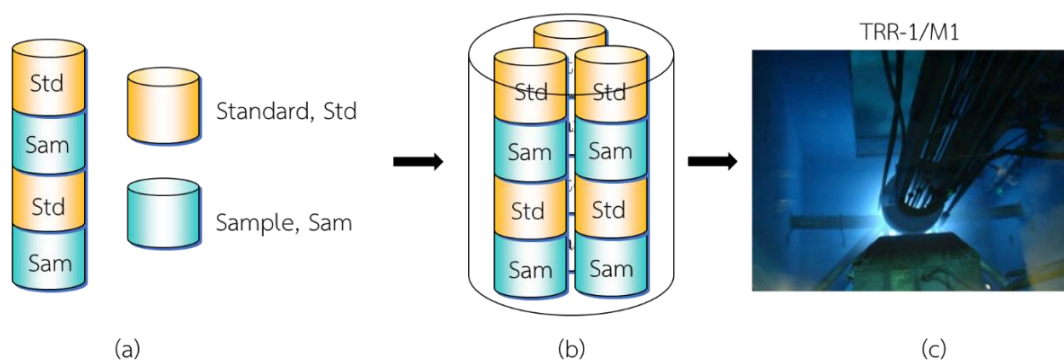
3.3.2.1 นำตัวอย่างซากหอยน้ำจืดมาทำความสะอาดให้ปราศจากเศษดินจนหมด และสิ่งแวดล้อมรอบตัวอย่างซากหอยน้ำจืดมาทำการซั่งน้ำหนักเพื่อเป็นข้อมูลมวลตัวอย่างเปียก ( $m_w$ )

3.3.2.2 นำทั้งตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืดทำให้แห้งสนิทที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 8 h มาทำการซั่งน้ำหนักเพื่อเป็นข้อมูลมวลตัวอย่างแห้ง ( $m_d$ )

3.3.2.3 ทำการคำนวณค่าเปอร์เซ็นต์น้ำ (%W) ของแต่ละตัวอย่าง โดยนำข้อมูลจากข้อ 3.3.2.2 และ 3.3.2.3 แทนลงในสมการ (2.30)

3.3.2.4 นำตัวอย่างที่แห้งไปบดและร่อนให้ได้ขนาดน้อยกว่า  $90\ \mu\text{m}$  โดยขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างต้องบรรจุในภาชนะที่สะอาดเพื่อหลีกเลี่ยงการปนเปื้อนใด ๆ (El-Ghawi et al, 2005)

3.3.2.5 ซั่งน้ำหนักสารอ้างอิงมาตรฐาน NIST SRM 1633b (NIST) กับ Granodiorite, Silver Plume, Colorado และตัวอย่างประมาณ 0.15 และ 0.25 g ตามลำดับ ใส่ลงในหลอดบรรจุตัวอย่างทำด้วยพอลิเอทิลีน (Polyethylene vial) ที่มีรูปร่างเรขาคณิตที่เหมือนกัน ปิดฝาหลอดให้สนิทด้วยความร้อน กำหนดรหัสและเขียนหมายเลขกำกับ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน (Neutron Activation Analysis, NAA) โดยใช้วิธีแกมมาสเปกโทรสโกปี (Gamma Spectroscopy) นำไปสู่การวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปี ภาพที่ 3.10 แสดงการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการอาบนิวตรอน



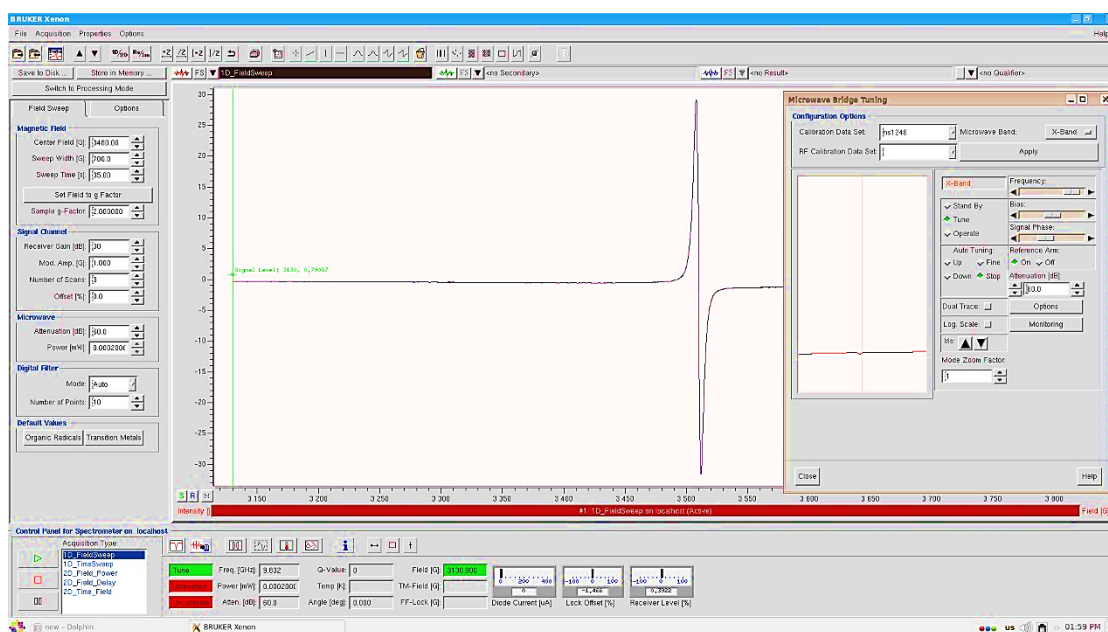
ภาพที่ 3.10 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการอาบนิวตรอน (a) การเรียงวางของตัวอย่าง (Sample, Sam) และสารอ้างอิงมาตรฐาน (Standard, Std) ที่บรรจุในภาชนะ (b) การบรรจุตัวอย่างก่อนนำเข้าเครื่องอาบนิวตรอนในหลอดอาบนิวตรอน และ (c) เครื่องปฏิกรณ์ปรมาณูวิจัย-1 (TRR-1/M1)

(ที่มา: Ratanatongchai, 2016)

### 3.4 การทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม

3.4.1 นำตัวอย่างซากหอยน้ำจืดทั้ง 6 ตัวอย่าง จากการเตรียมตัวอย่างในข้อ 3.3.1 ทำการแบ่งออกเป็น 10 ส่วน แต่ละส่วนมีมวล 0.30-0.50 g แล้วไปฉายรังสีด้วยเครื่องฉายรังสีแกมมา จาก Co-60 ด้วยวิธี Additive dose method ที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 และ 120 Gy

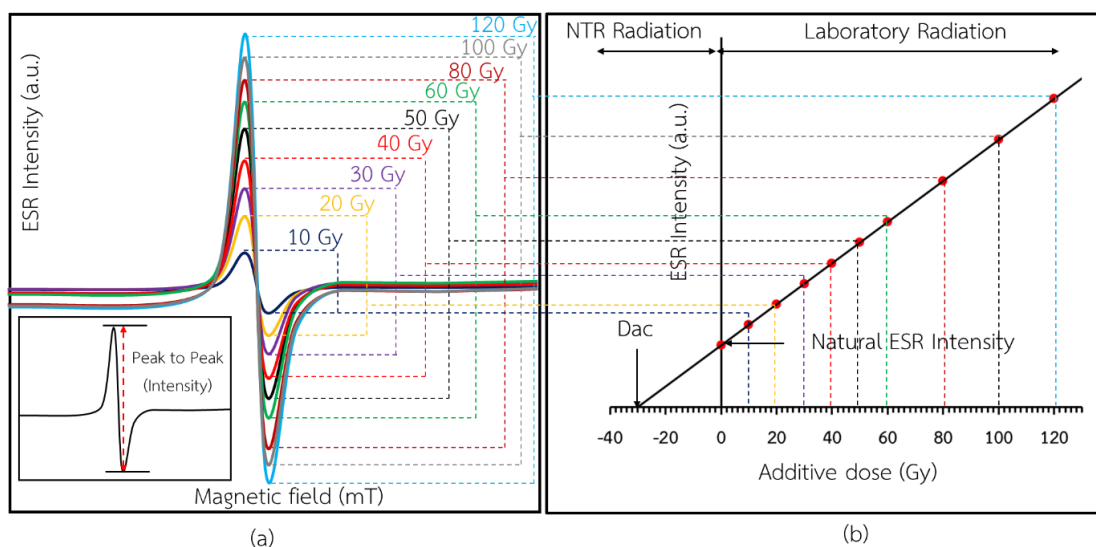
3.4.2 วัดสัญญาณ ESR ของผงซากหอยน้ำจืดทั้งก่อนและหลังการฉายรังสีตามข้อ 3.4.1 โดยทำการวัดสัญญาณซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง ด้วย ESR Spectrometer โดยใช้โปรแกรม Bruker Xenon ดังภาพที่ 3.11 และปรับเงื่อนไขของค่าพารามิเตอร์ดังตารางที่ 3.2 จะได้สเปกตรัมแบบอนุพันธ์อันดับหนึ่งที่มีความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR กับความเข้มสนามแม่เหล็กตามระดับปริมาณรังสีต่าง ๆ ดังภาพที่ 3.12(a) รวมทั้งระบุค่า g-factor บนสเปกตรัมพีคสูงสุดใด ๆ ด้วยสมการ (2.18)



ภาพที่ 3.11 โปรแกรม Bruker Xenon ที่ใช้ปรับค่าพารามิเตอร์ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

3.4.3 ศึกษาสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังการฉายรังสีที่ปริมาณ 100 Gy ต่อมาเลือกสัญญาณ ESR บริเวณตำแหน่ง g-factor ที่มีความเหมาะสมต่อการกำหนดอายุ จำนวน 1 ค่า แล้วอ่านค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ของตำแหน่งค่า g-factor ที่เลือกไว้ ซึ่งจะได้ค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ของตำแหน่งค่า g-factor ที่เลือกไว้ตำแหน่งเดียวกันทั้งหมด 10 ค่า ตามค่าปริมาณรังสีที่ได้ฉายเข้าไปกับผงตัวอย่างตามข้อ 3.4.1 ดังภาพที่ 3.12(a)

3.4.4 นำค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ที่อ่านได้ทั้งหมด 10 ค่า จากข้อ 3.4.3 สร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR กับปริมาณรังสีที่ระดับต่าง ๆ ซึ่งเป็นกราฟแบบเชิงเส้นตามสมการ  $y = mx + c$  จากนั้นต่อเส้นกราฟตัดแกน x ที่  $y = 0$  นั่นคือ ปริมาณรังสีสะสม ดังภาพที่ 3.12(b)



ภาพที่ 3.12 การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม (a) สัญญาณ ESR ที่ปริมาณรังสีต่าง ๆ (b) กราฟเปรียบเทียบด้วยวิธี Additive dose

ตารางที่ 3.2 แสดงเงื่อนไขของพารามิเตอร์ที่ใช้วัดสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

Parameter	Values
Frequency (GHz)	9.830097
Microwave Power (mW)	1.002
Center Field (mT)	348
Sweep Width (mT)	70
Sweep Time (s)	35
Modulation Amplitude (mT)	0.1
Number of Scans	3

### 3.5 การทดลองสำหรับวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อไป

3.5.1 นำตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดจากการเตรียมตัวอย่างข้อ 3.3.2 และสารอ้างอิงมาตรฐานที่ผ่านการชั่งน้ำหนักเรียงสลับกันบรรจุในกระบอกพลาสติกหรือหลอดอาบนิวตรอน ดังภาพที่ 3.10 ไปอบรังสีนิวตรอนชุดครึ่งชีวิตยาวจากเครื่องปฏิกรณ์นิวเคลียร์พร้อมกัน เป็นเวลา 5 h

3.5.2 จากนั้นปล่อยตัวอย่างที่ผ่านการอบรังสีดังกล่าวเป็นเวลา 2 d เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณโพแทสเซียม และปล่อยให้สลายตัวนาน 4 d เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณยูเรเนียมและทอเรียม จากการวัดปริมาณรังสีแกมมาเป็นเวลา 10 min ด้วยระบบหัววัดรังสีแกมมาแบบ HPGe

3.5.3 จากนั้นวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นธาตุ U-238 Th-232 ในหน่วย ppm และ K-40 ในหน่วย % จากความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวให้อิโซโทปกัมมันตรังสี Np-239, Pa-233 และ K-42 ตามลำดับ ที่พลังงาน 277.60, 311.90 และ 1524.60 keV ตามลำดับ ดังตารางที่ 2.7 โดยใช้หลักการเปรียบเทียบจำนวนนับวัดรังสีแกมมาของตัวอย่างกับสารอ้างอิงมาตรฐาน ซึ่งทราบปริมาณความเข้มข้นของธาตุที่แน่นอนดังสมการ (2.44) และนำค่าปริมาณความเข้มของธาตุที่ได้ดังกล่าวไปแทนในสมการ (2.55), (2.56) และ (2.57) เพื่อทำการคำนวณหาค่าปริมาณรังสีต่อปีที่ได้จากอนุภาคแอลฟา ปีตา และรังสีแกมมา

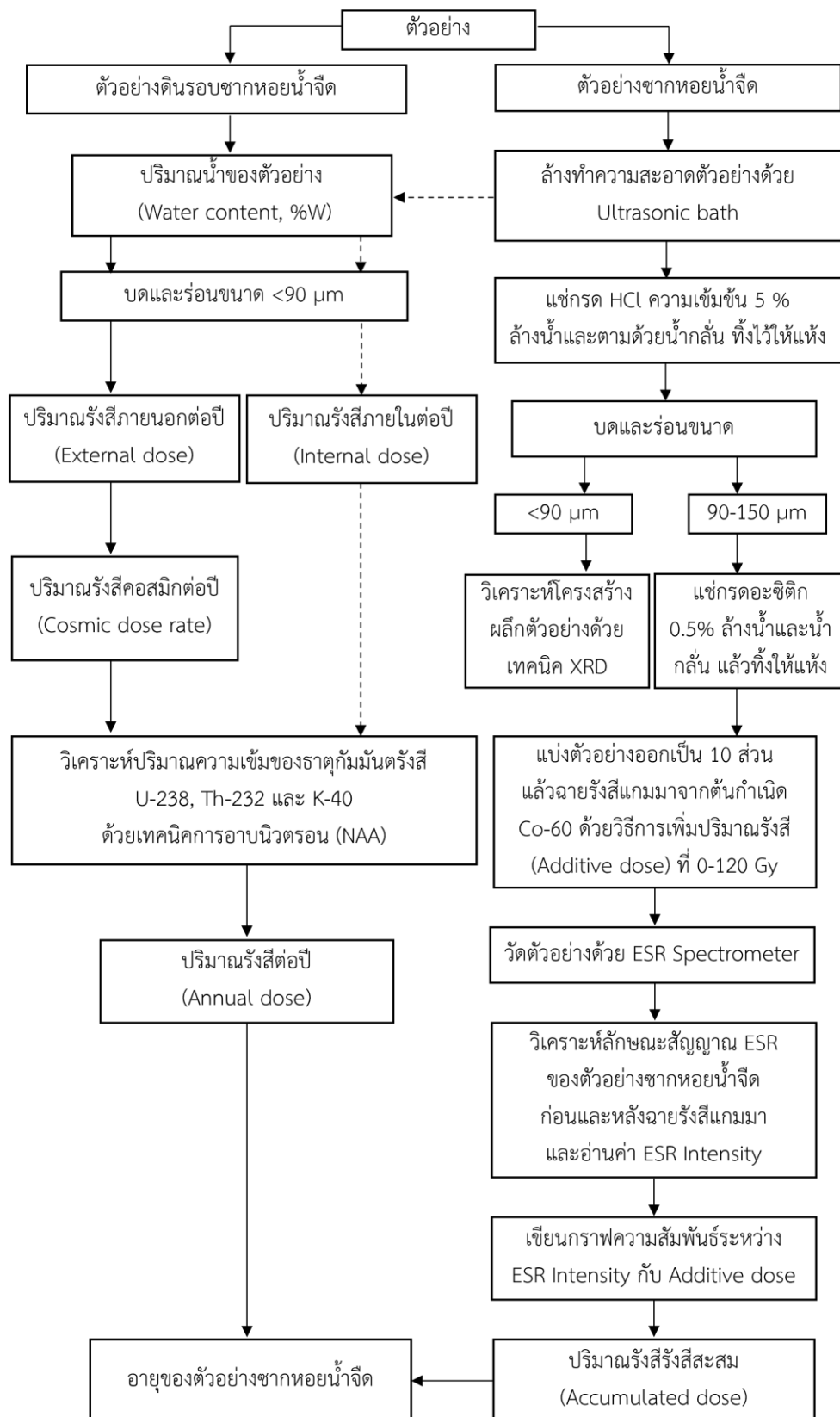
3.5.4 นำผลจากข้อ 3.5.3 และ 3.3.2.3 เพื่อทำการคำนวณหาค่าปริมาณรังสีต่อปีที่ได้จากอนุภาคแอลฟา ปีตา และรังสีแกมมาที่มีปริมาณน้ำ (%W) ในสมการ (2.62), (2.63) และ (2.64)

3.5.5 ทำการคำนวณค่าปริมาณรังสีคอสมิกต่อปี (Cosmic dose rate,  $D_{cos}$ ) ข้อมูลที่มีความสำคัญในการคำนวณ คือ ค่าพิกัดทางภูมิศาสตร์ ได้แก่ ละติจูด ลองจิจูด และอัลติจูด (Latitude: 6.81, Longitude: 100.11, Altitude: 46.00 m) ซึ่งค่าดังกล่าวระบุไว้ในข้อ 3.2

3.5.6 นำผลจากข้อ 3.5.4 และ 3.5.5 มาคำนวณ เพื่อหาค่าปริมาณรังสีภายในต่อปี (Internal dose,  $D_{in}$ ) ตามสมการ (2.65) และปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (External dose,  $D_{ex}$ ) ตามสมการ (2.66) แล้วรวมเทอมค่าปริมาณรังสีภายในต่อปีและปริมาณรังสีภายนอกต่อปี จะได้ผลการคำนวณค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) ด้วยสมการ (2.67)

### 3.6 การคำนวณอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

การคำนวณอายุของซากหอยน้ำจืดด้วยวิธีอเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ สามารถทำได้ด้วยการนำทั้งค่าปริมาณรังสีสะสม จากหัวข้อ 3.4 ที่ได้จากการสอบเทียบปริมาณรังสีด้วยวิธี Additive dose และค่าปริมาณรังสีต่อปี จากหัวข้อ 3.5 ที่ได้มาจากการวัดปริมาณความเข้มข้นของไอโซโทปกัมมันตรังสีของ U-238 (ppm), Th-232 (ppm) และ K-40 (%) ด้วยเทคนิค NAA โดยใช้วิธี Gamma spectroscopy แทนลงไปในสมการ (2.73) รวมทั้งทำการประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง โดยทำการทำการพิจารณาค่าความไม่แน่นอนชนิด A B C และ Expanded โดยพิจารณาออกเป็น 3 ส่วน คือ การหาค่าความไม่แน่นอนจากการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ปริมาณรังสีต่อปี และการคำนวณอายุ ตามภาคผนวก ก.3



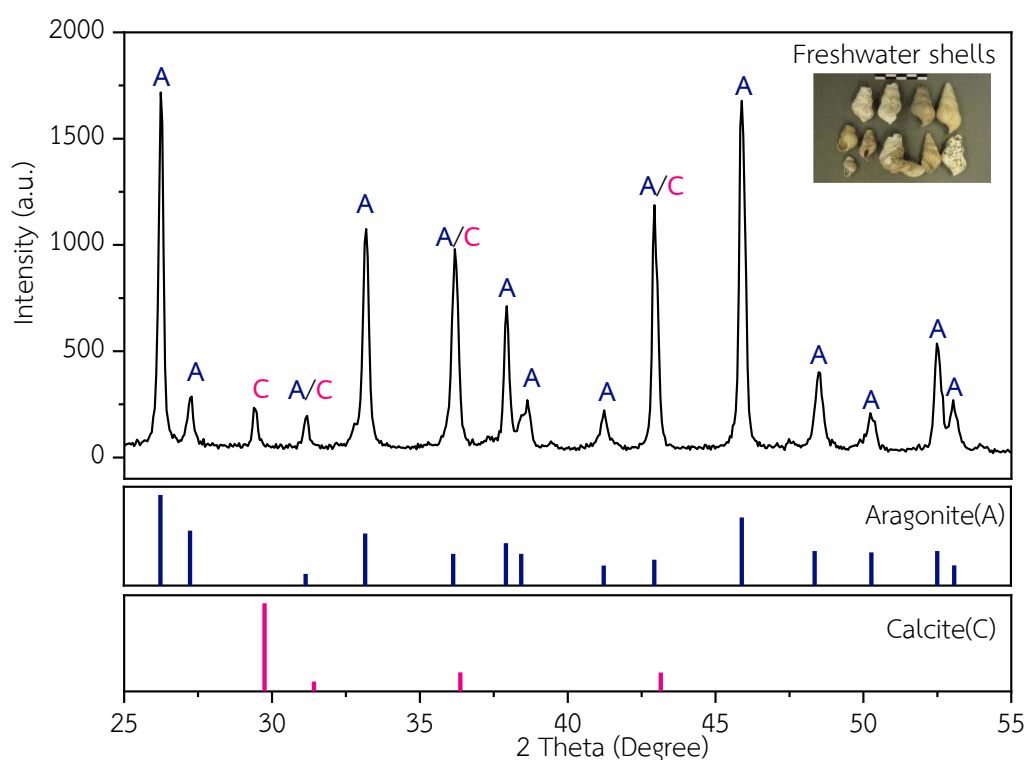
ภาพที่ 3.13 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย และวิจารณ์ผลการวิจัย

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลและการอภิปรายผลที่ได้จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การวัดตัวอย่างซากเปลือกเปลือกหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ (ESR) ในแต่ละปริมาณรังสีต่าง ๆ ที่ได้รับการฉายเพิ่มเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม และการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกำมะถันรังสีที่มีอยู่ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและตะกอนดินที่อยู่โดยรอบซากหอยน้ำจืด เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปีซึ่งนำไปสู่การคำนวณค่าอายุของซากหอยน้ำจืด ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



ภาพที่ 4.1 โครงสร้างผลึกอราโกไนต์-แคลไซต์ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด (Aragonite, A; Calcite, C)

จากภาพที่ 4.1 เป็นการศึกษาโครงสร้างผลึกของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าโครงสร้างผลึกของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดเป็นทั้งโครงสร้างผลึกอราโกไนต์ และแคลไซต์ โดยที่โครงสร้างผลึกของอราโกไนต์เป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และโครงสร้างผลึกของแคลไซต์เป็นแบบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral) ผลลัพธ์ที่ได้มีความ



สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ziegelmann *et al.* (1999) ประกอบด้วยตำแหน่งสเปกตรัมการเลี้ยวเบนที่แตกต่างกัน 3 ประเภทคือ แคลไซต์ อราโกไนต์ อราโกไนต์และแคลไซต์ รายละเอียดแสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 และภาคผนวก ก.2

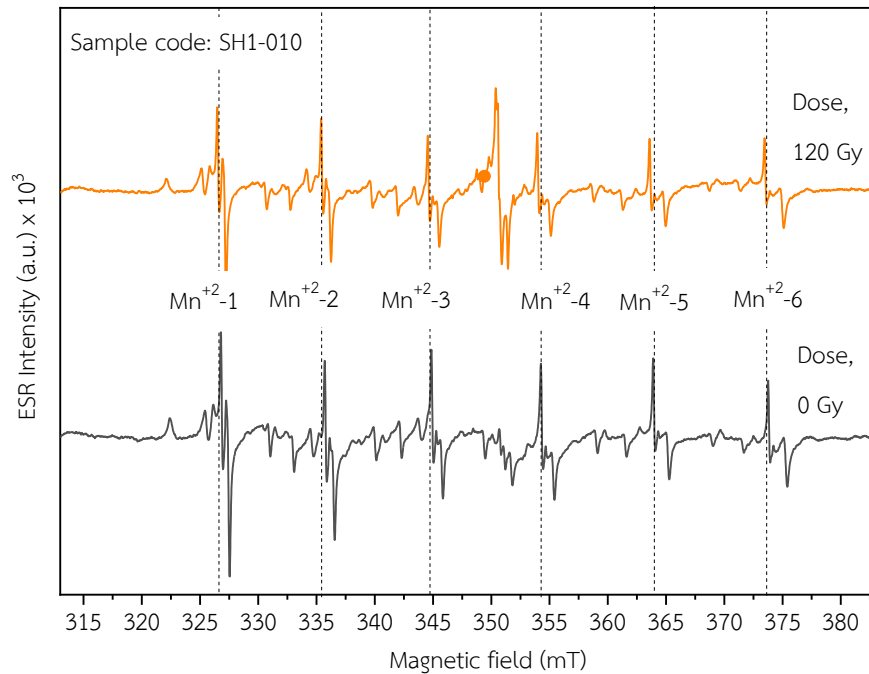
**ตารางที่ 4.1** ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของอราโกไนต์ (Aragonite, A)

2 Theta (Degree)	Intensity	d-spacing	hkl
26.24	100	3.3964	(111)
27.24	56.69	3.2737	(021)
31.15	4.15	2.8713	(002)
33.16	53.24	2.7013	(012)
36.14	28.46	2.4852	(102)
37.92	41.57	2.3725	(112)
38.44	28.5	2.3419	(130)
41.23	14.24	2.1898	(211)
42.94	21.5	2.106	(220)
45.9	72.67	1.9773	(221)
48.36	31.96	1.8822	(041)
50.28	30.28	1.8148	(132)
52.51	31.92	1.7427	(113)

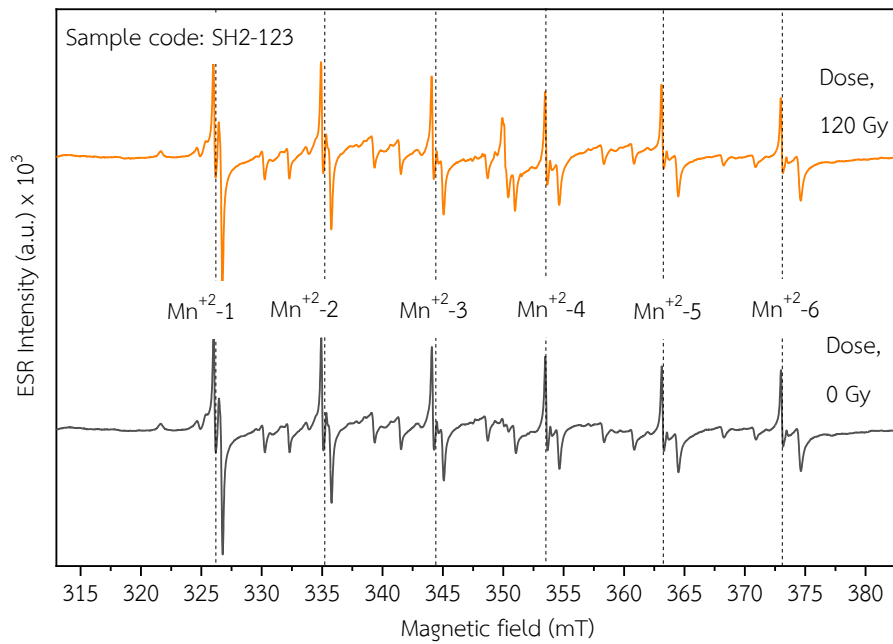
**ตารางที่ 4.2** ตำแหน่งการเลี้ยวเบนของแคลไซต์ (Calcite, C)

2 Theta (Degree)	Intensity	d-spacing	hkl
29.75	100	3.0032	(104)
31.418	2.39	2.84500	(300)
36.37	13.78	2.4705	(110)
43.146	13.49	2.0738	(202)

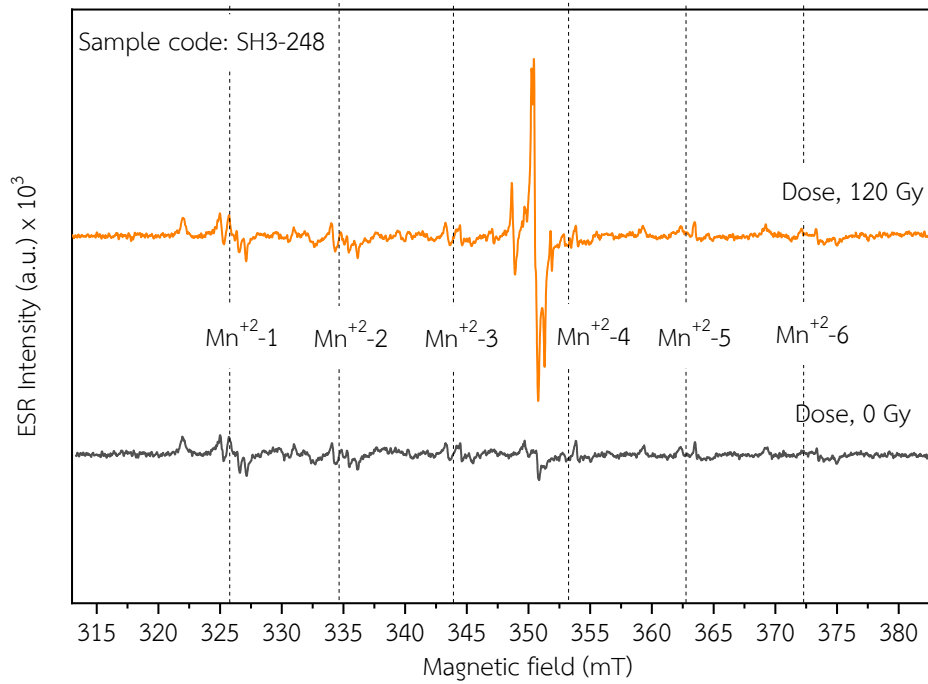
#### 4.2 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์สปินโรโซแนนซ์



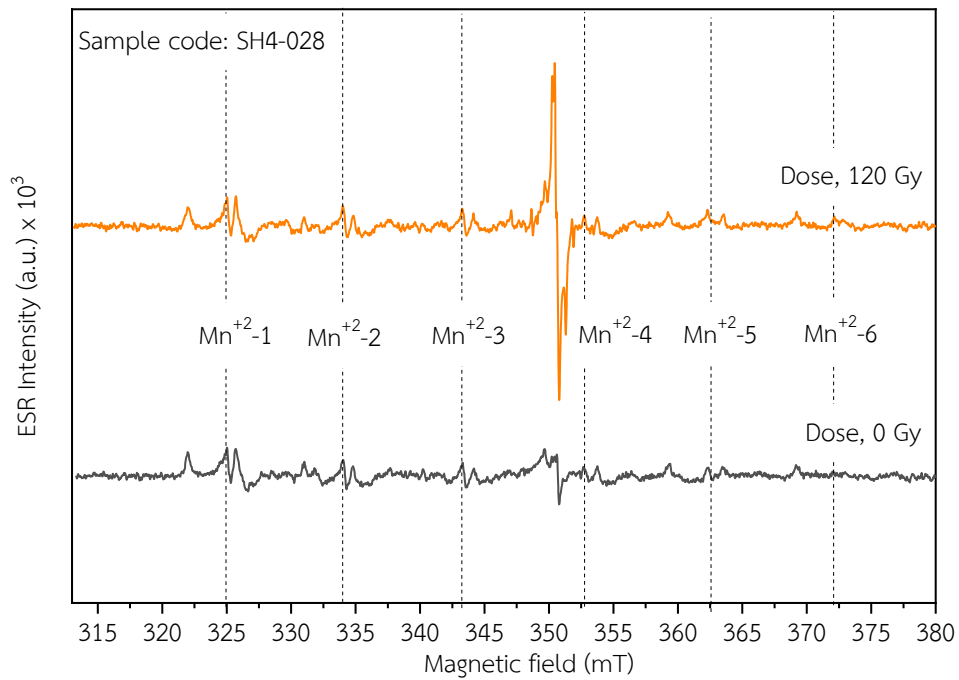
ภาพที่ 4.2 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



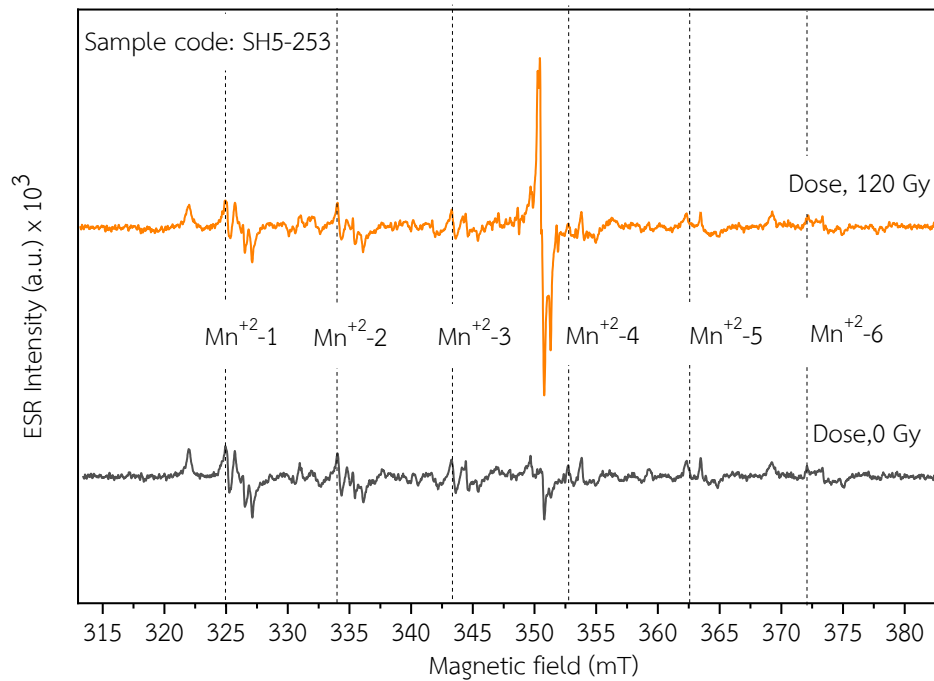
ภาพที่ 4.3 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



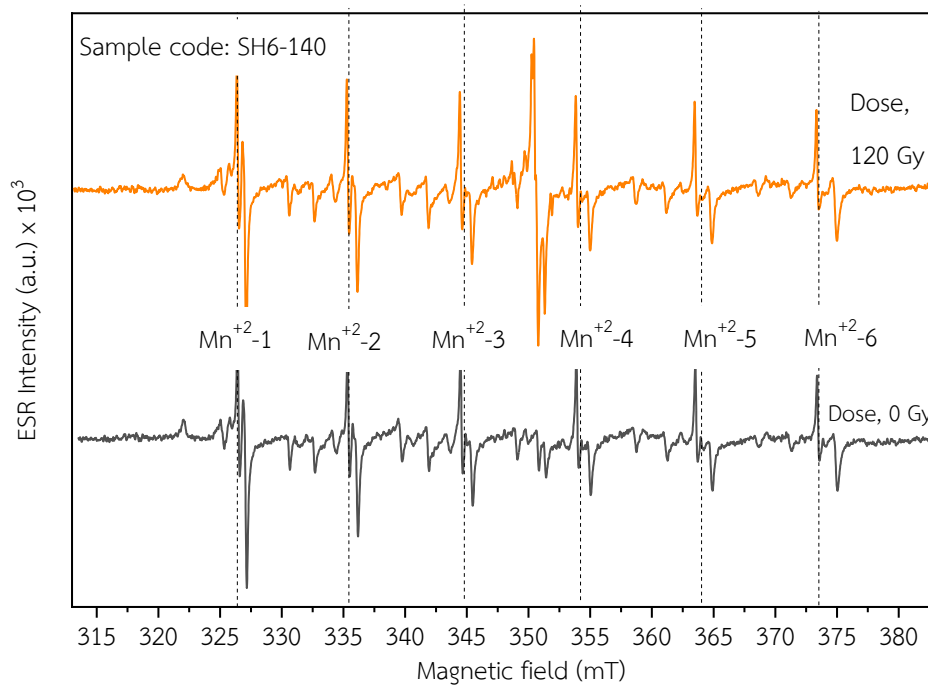
ภาพที่ 4.4 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



ภาพที่ 4.5 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



ภาพที่ 4.6 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT

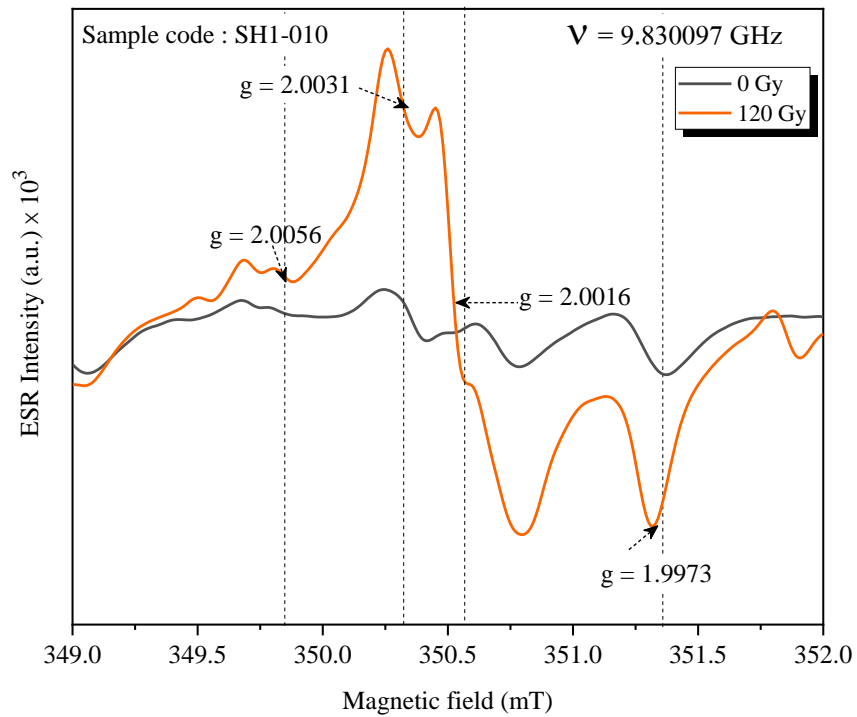


ภาพที่ 4.7 ลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT

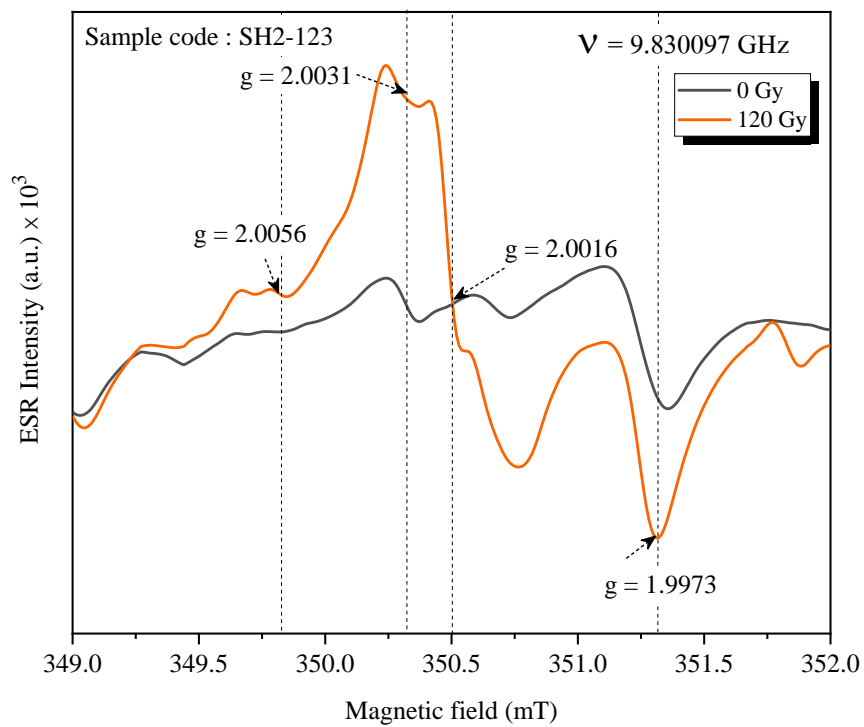
จากภาพที่ 4.2 - 4.7 เป็นการเปรียบเทียบลักษณะสัญญาณ ESR ก่อน (0 Gy) และหลังการฉายรังสีที่ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด 6 ตัวอย่าง ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313 - 383 mT จากการศึกษาพบว่ารูปแบบของสัญญาณ ESR ก่อนฉายรังสี (0 Gy) ประกอบไปด้วยรูปสัญญาณ 2 ลักษณะด้วยกันคือ สัญญาณแบบหกพีคและสัญญาณแบบพีคคู่ โดยรูปแบบสัญญาณลักษณะหกพีคที่เกิดขึ้นอยู่เคียงข้างตำแหน่ง  $g=2.000$  ระบุว่าเป็นสัญญาณที่เกิดจากแมงกานีสไอออน ( $Mn^{2+}$ ) ที่ได้เข้ามาแทนที่ตำแหน่งของแคลเซียมไอออน ( $Ca^{2+}$ ) ของโครงสร้างคาร์บอนอย่างชัดเจน เนื่องจากไอออนของ  $Mn^{2+}$  และ  $Ca^{2+}$  มีขนาดไอออนที่ใกล้เคียงกัน (Udomkan *et al.*, 2006) โดยสัญญาณแบบหกพีคจะปรากฏในช่วงสนามแม่เหล็กประมาณ 325-380 mT ซึ่งสอดคล้องกับค่า  $g$  ที่ 1.88–2.13 (Vichaidid, 2012) การเกิดสัญญาณหกพีคดังกล่าวมีสาเหตุมาจากอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์ระหว่างอิเล็กตรอนสปินกับนิวเคลียร์สปิน ( $S=5/2$  และ  $I=5/2$ ) ของไอออน  $Mn^{2+}$  (Udomkan *et al.*, 2006; Seletchi and Dului, 2007) ดังนั้นผลลัพธ์ที่ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเกิดสัญญาณ ESR ของสเปกตรัมโดยทั่วไปของไอออน  $Mn^{2+}$  ที่ปะปนในซากหอยน้ำจืด (Vichaidid *et al.*, 2007; Engin *et al.*, 2006; Siriprom *et al.*, 2012) ส่วนลักษณะสัญญาณแบบพีคคู่ที่ปรากฏระหว่างสัญญาณหกพีคของไอออน  $Mn^{2+}$  ซึ่งเกิดจากส่วนที่เป็นหินปูนของแคลเซียมคาร์บอนเนตในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด เป็นผลมาจากการรวมตัวระหว่างแคลเซียมคาร์บอนเนตกับความชื้น (Seletchi and Dului, 2007)

ต่อมาเมื่อทำการพิจารณารูปแบบของสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดหลังฉายรังสีแกมมาที่ปริมาณ 120 Gy พบว่าความของเข้มสัญญาณที่เกิดจากไอออน  $Mn^{2+}$  ไม่มีการเพิ่มขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงตามปริมาณรังสีแกมมาที่ได้ฉายเพิ่มเข้าไป จึงไม่สามารถนำไปใช้ในการกำหนดอายุได้ (Cano *et al.*, 2019) ในทางกลับกันสัญญาณ ESR จะปรากฏรูปแบบสัญญาณที่เพิ่มขึ้นระหว่างพีคที่ 3 และ 4 ของ  $Mn^{2+}$  ดังนั้นรูปแบบของสัญญาณ ESR ที่เพิ่มขึ้นบริเวณตำแหน่งดังกล่าวจะถูกนำมาพิจารณาสำหรับการกำหนดอายุในลำดับต่อไป

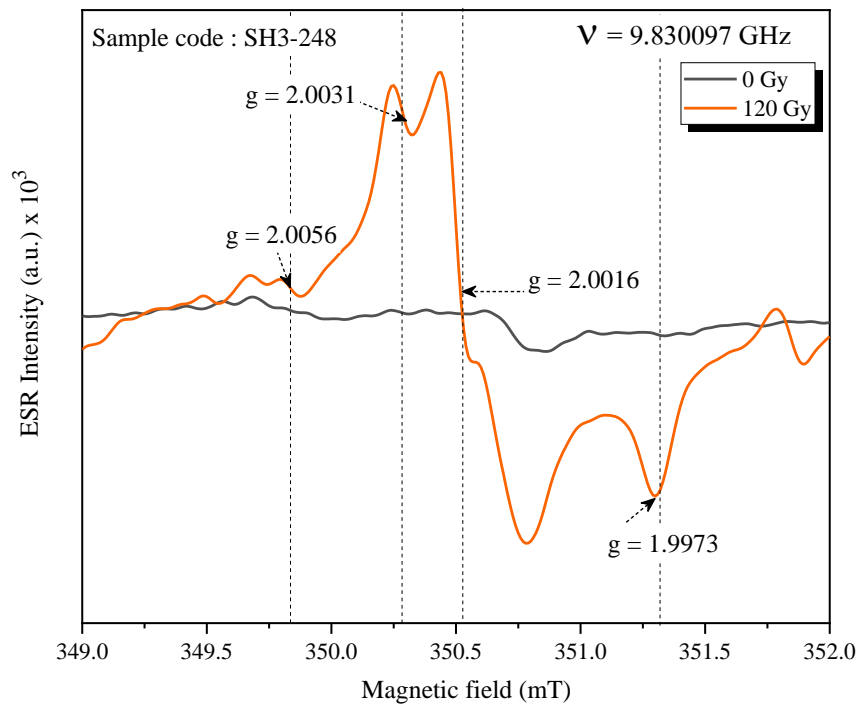
สิ่งที่สำคัญในการศึกษาลักษณะสัญญาณอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์เพื่อใช้ในการกำหนดอายุ คือ การเลือกค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมกับวัสดุตัวอย่างที่ทำการศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเลือกค่ากำลังไมโครเวฟ (Microwave Power, MP) ในศึกษาลักษณะสัญญาณอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืดในครั้งนี้ได้เลือกค่ากำลังไมโครเวฟที่ 1 mW เนื่องจากเป็นค่าพารามิเตอร์ที่สอดคล้องและนิยมใช้กันตัวอย่างหอยที่มีอายุหลักพันปีขึ้นไป ซึ่งมีงานวิจัยหลายงานที่ได้ใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าว (Lopes *et al.*, 2013; Gomes *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020) ซึ่งผลการวัดสัญญาณ ESR ที่วัดด้วยค่ากำลังไมโครเวฟที่ 1 mW ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดแสดงดังภาพที่ 4.8 - 4.13



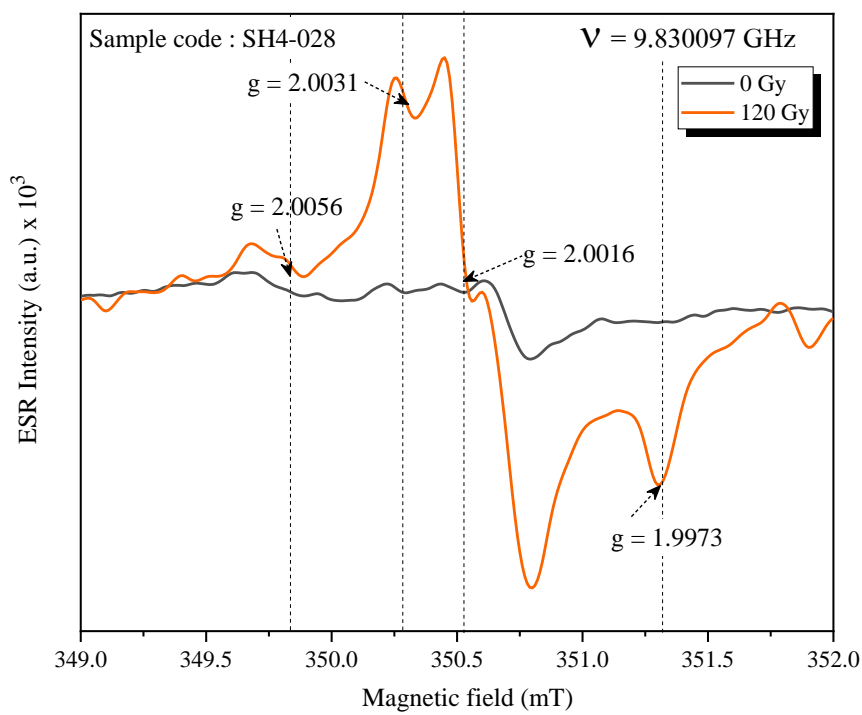
ภาพที่ 4.8 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH1-010 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



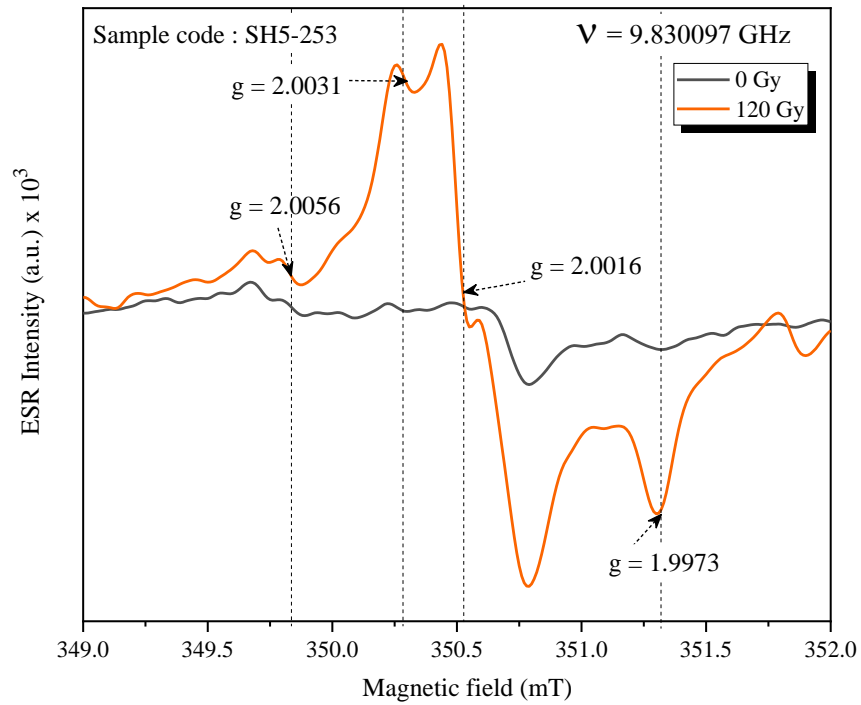
ภาพที่ 4.9 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH2-123 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



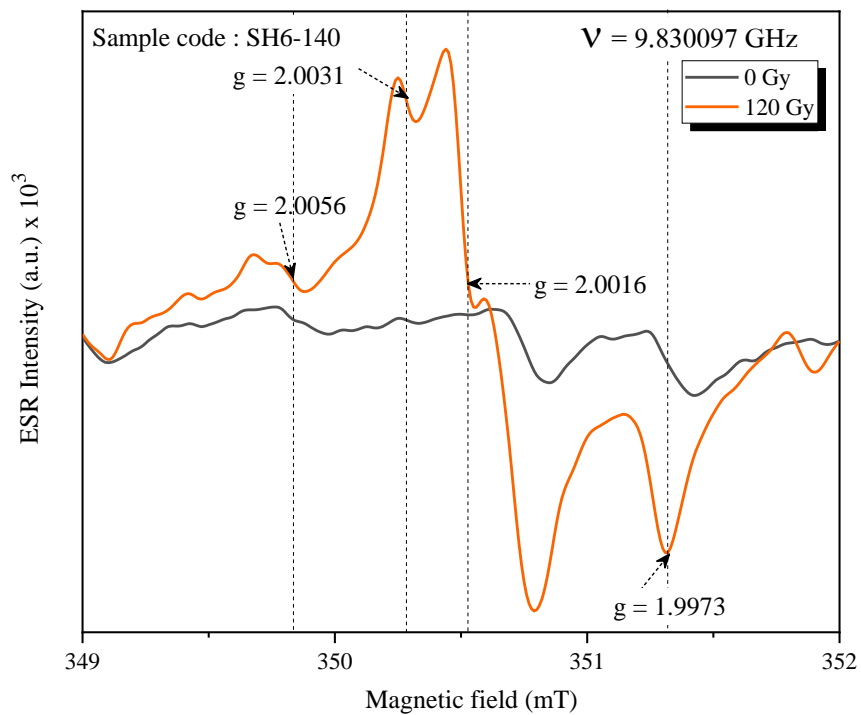
ภาพที่ 4.10 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH3-248 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



ภาพที่ 4.11 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH4-028 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



ภาพที่ 4.12 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH5-253 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



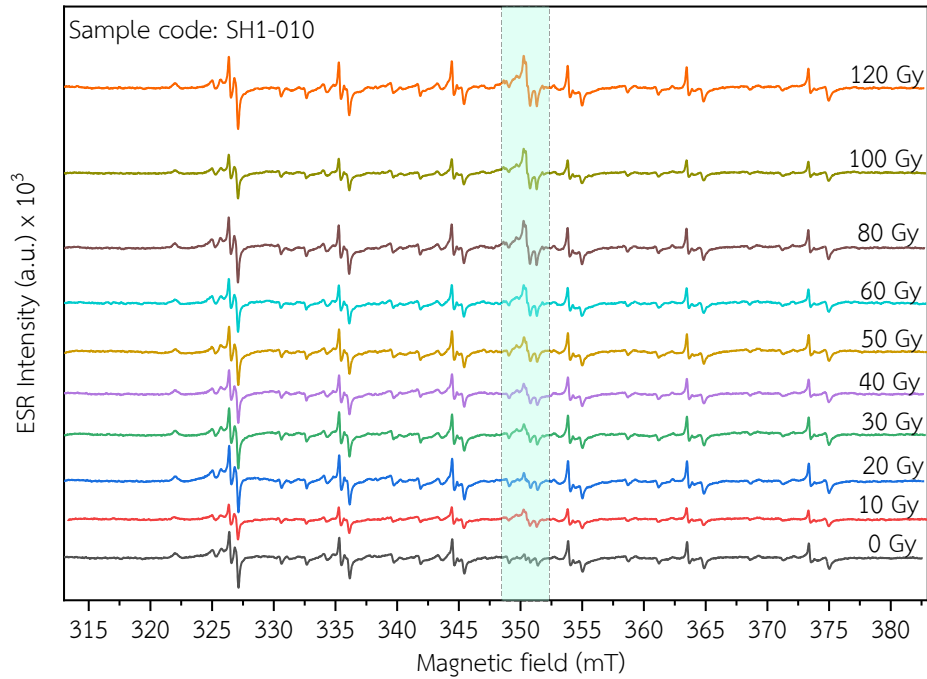
ภาพที่ 4.13 เปรียบเทียบสัญญาณ ESR ระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH6-140 ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



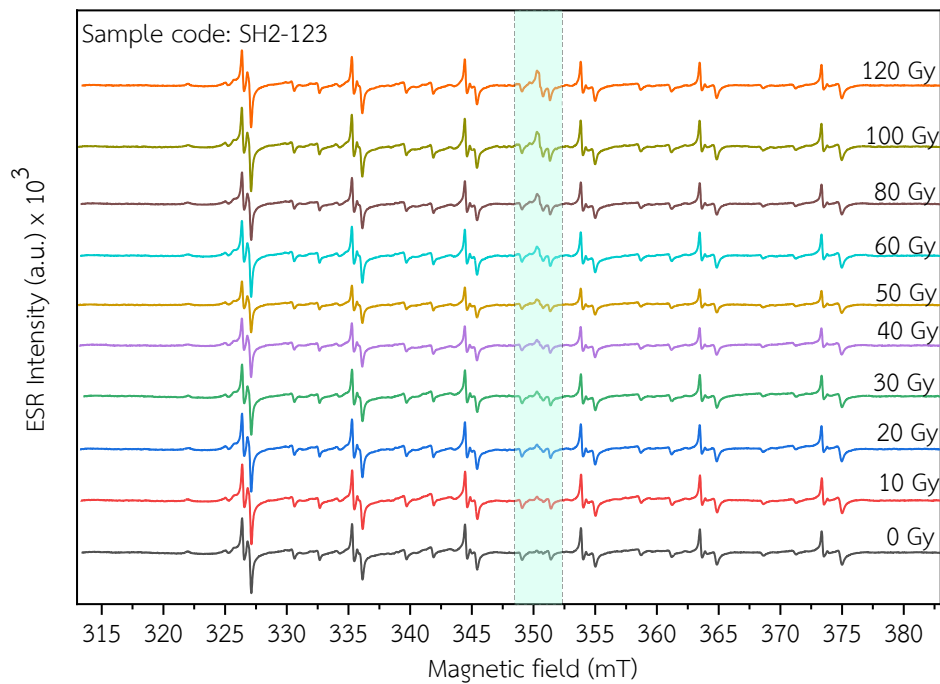
จากภาพที่ 4.8 - 4.13 เป็นการเปรียบเทียบลักษณะของสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ที่กำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 347-352 mT จากผลการเปรียบเทียบพบว่าลักษณะของสัญญาณ ESR ที่ผ่านการฉายรังสี 120 Gy มีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสามารถระบุชนิดของสัญญาณนั้นได้ ประกอบด้วยสัญญาณที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{SO}_2^-$  และ  $\text{SO}_3^-$  ที่มีค่า  $g_{av} = 2.0057$  และ  $2.0031$  และโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  ที่มี  $g = 2.0016$   $g = 1.9973$  (Vichaidid *et al.*, 2007; Cano *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2020)

โมเลกุลไอออนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นข้างต้น จากการศึกษาพบว่าโมเลกุลไอออนของ  $\text{SO}_2^-$  และ  $\text{SO}_3^-$  เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างรังสีแกมมาและสิ่งเจือปน (Impurity) ที่อยู่ภายในซากหอยน้ำจืดในรูปโมเลกุลไอออนของ  $\text{SO}_3^{2-}$  (Miki and Kai, 1991; Kai and Miki, 1992) ต่อมาเมื่อพิจารณาโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างรังสีแกมมากับแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งผลของรังสีดังกล่าวจะทำให้  $\text{CaCO}_3$  เกิดความบกพร่องขึ้น และทำให้เกิดโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^{3-}$  และเกิดอิเล็กตรอน 1 ตัว แล้วรวมกันกลายเป็นโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_3^{3-}$  จากนั้นผลจากรังสีแกมมาที่เกิดขึ้นจะทำให้  $\text{CO}_3^{3-}$  สูญเสียไอออนของ  $\text{O}^{2-}$  ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  (Blackwell, 1998; Ikeya, 1993)

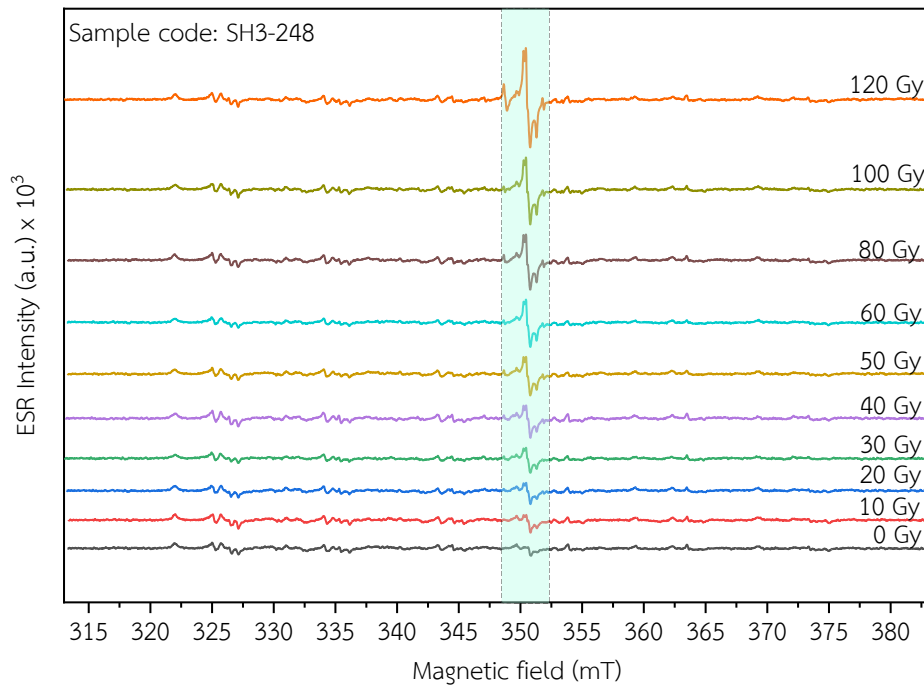
### 4.3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสม



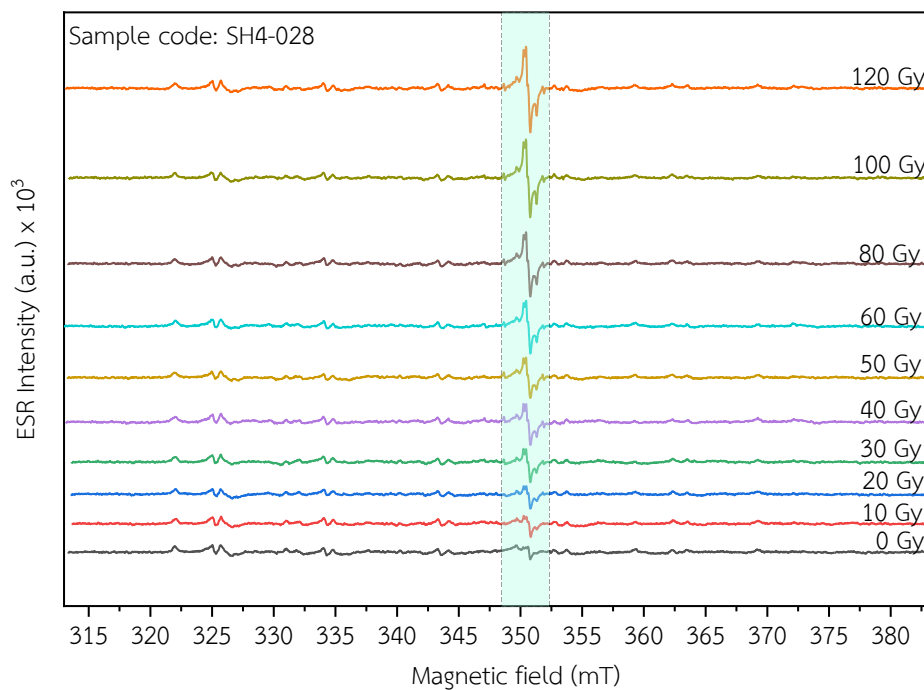
ภาพที่ 4.14 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



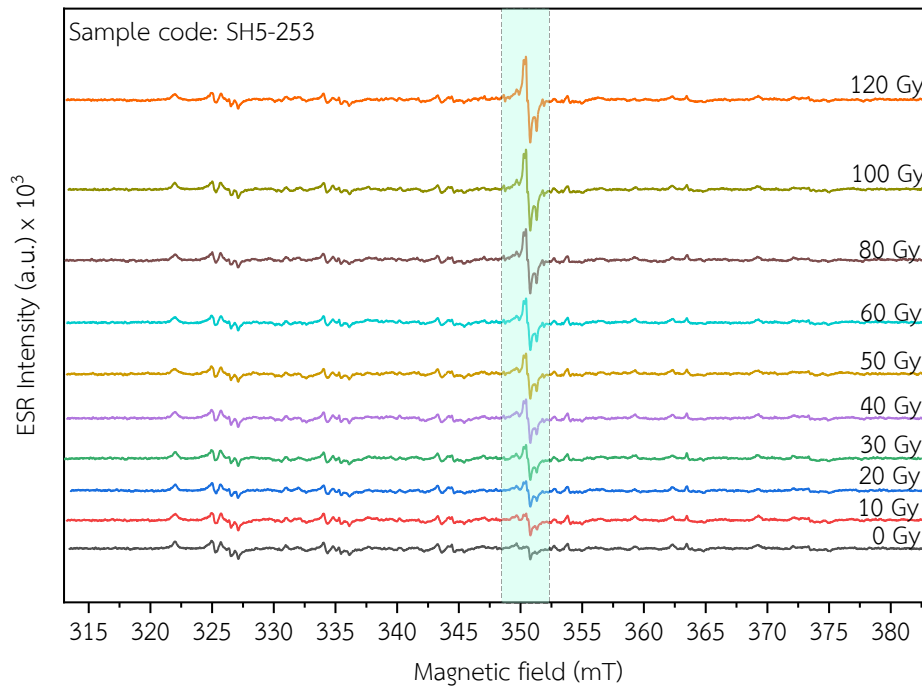
ภาพที่ 4.15 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



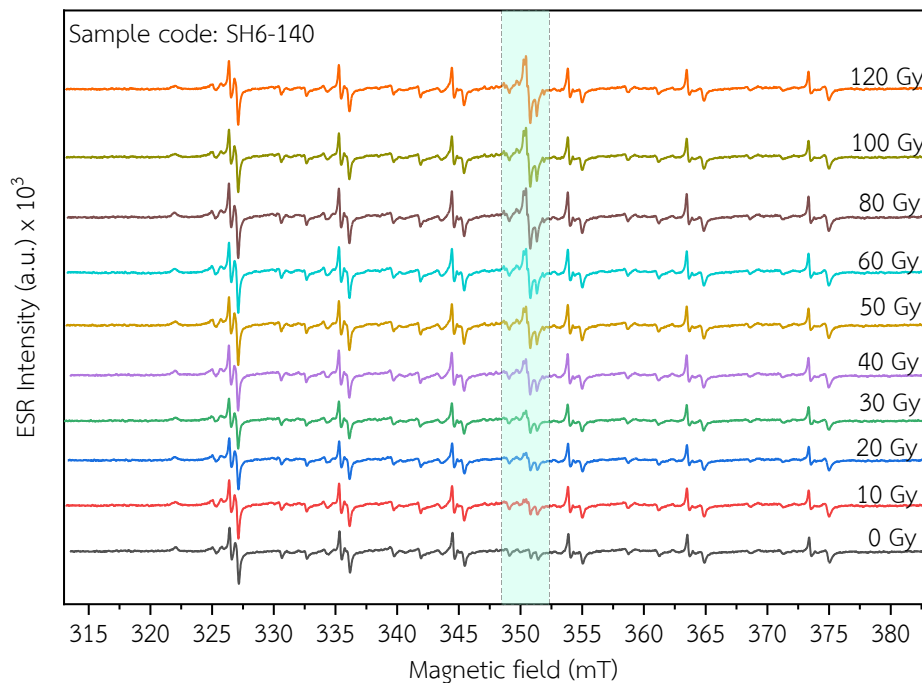
ภาพที่ 4.16 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT



ภาพที่ 4.17 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT

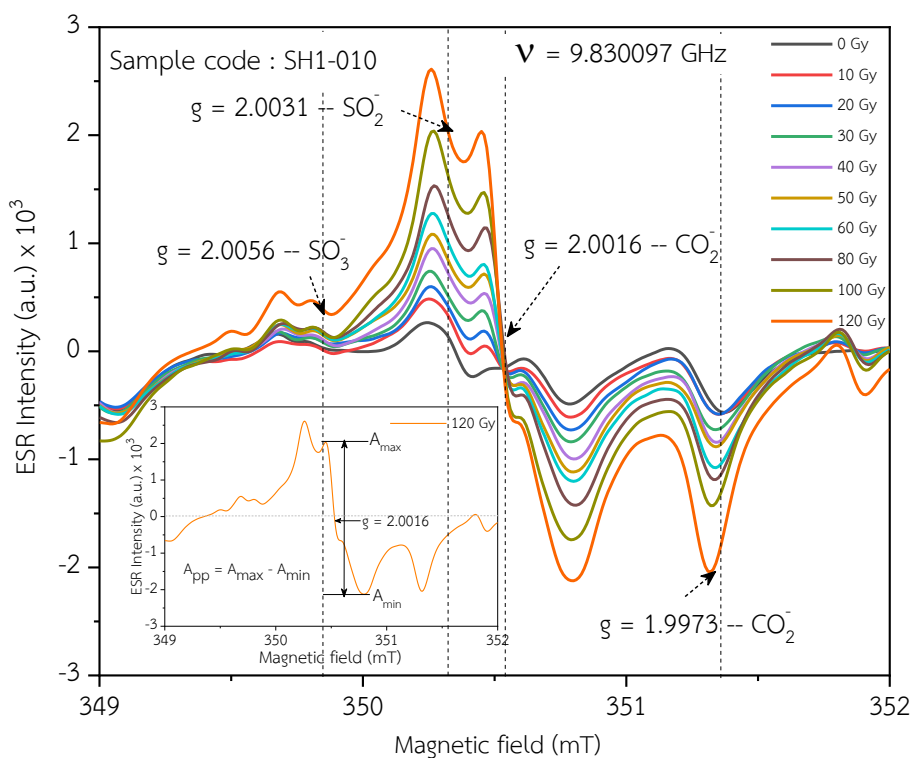


ภาพที่ 4.18 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT

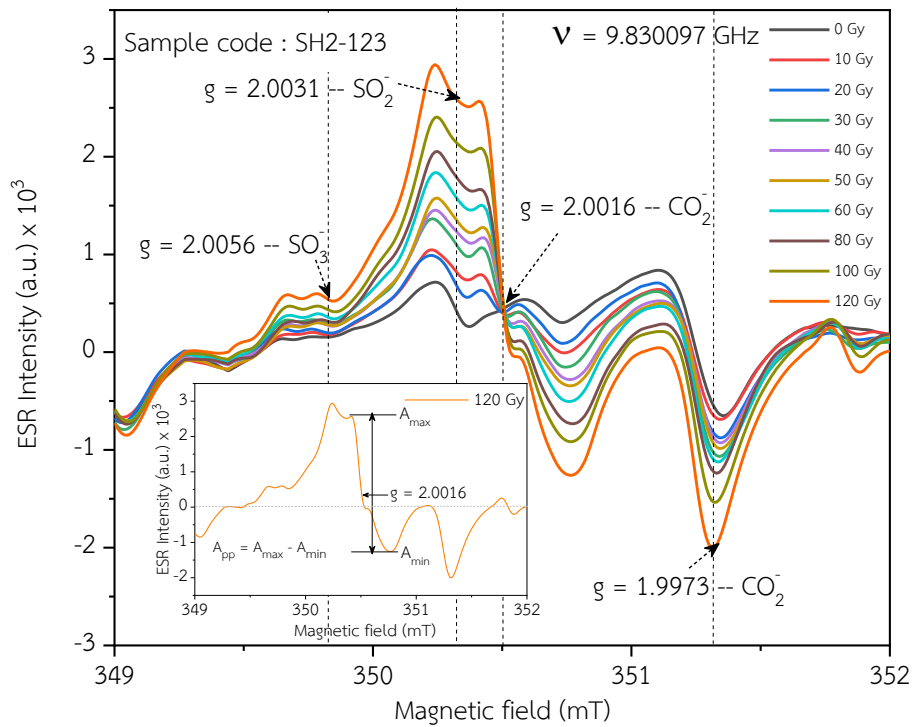


ภาพที่ 4.19 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 313-383 mT

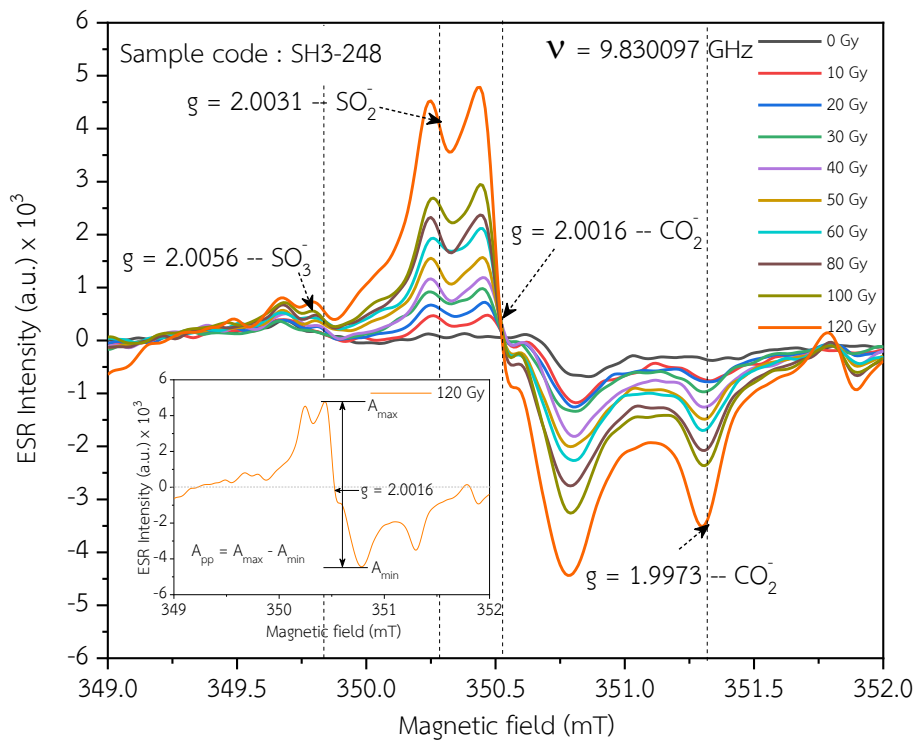
จากภาพที่ 4.14 - 4.19 แสดงลักษณะสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่ผ่านการฉายรังสีที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 และ 120 Gy. ในช่วงสนามแม่เหล็ก 313-383 mT จากการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าเมื่อตัวอย่างซากหอยน้ำจืดผ่านการฉายรังสีแถมมาด้วยวิธี Additive dose ทำให้ความเข้มของสัญญาณดังกล่าวเพิ่มขึ้นตามปริมาณรังสีที่ได้รับ โดยสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนในช่วงสนามแม่เหล็ก 349-352 mT ดังภาพที่ 4.20 - 4.25 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณของอิเล็กตรอนที่เข้าไปสะสมในหลุมกักเก็บอิเล็กตรอน



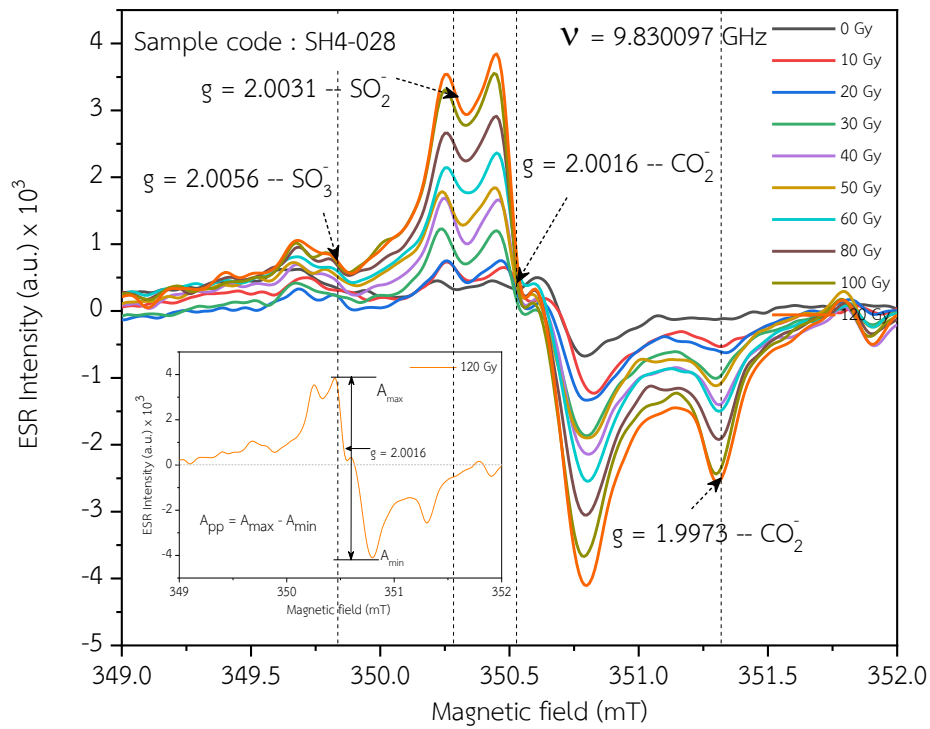
ภาพที่ 4.20 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



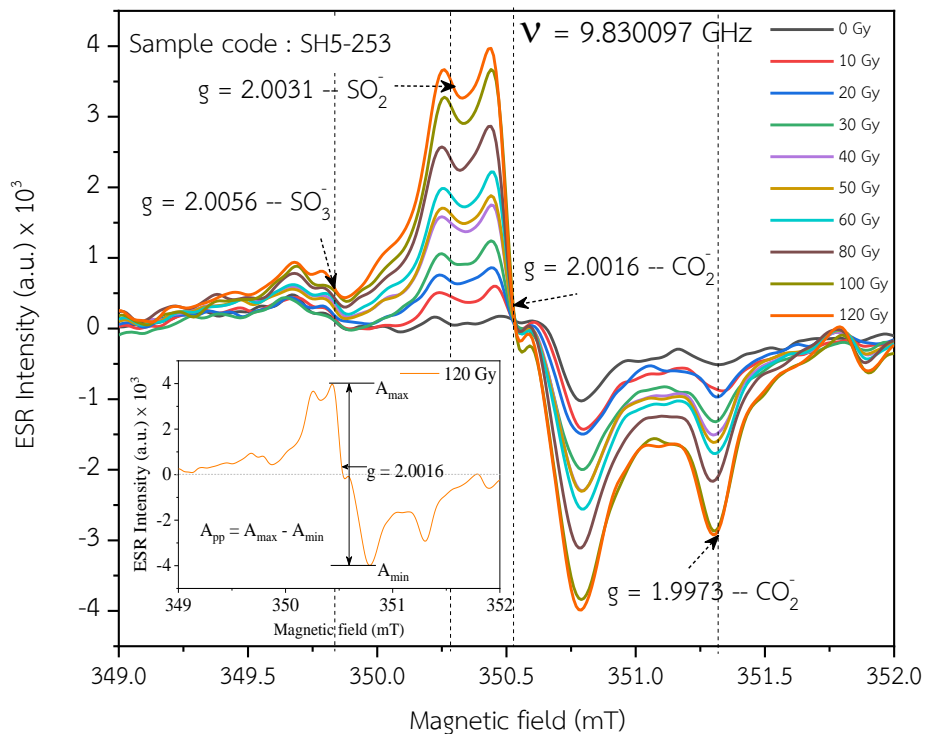
ภาพที่ 4.21 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



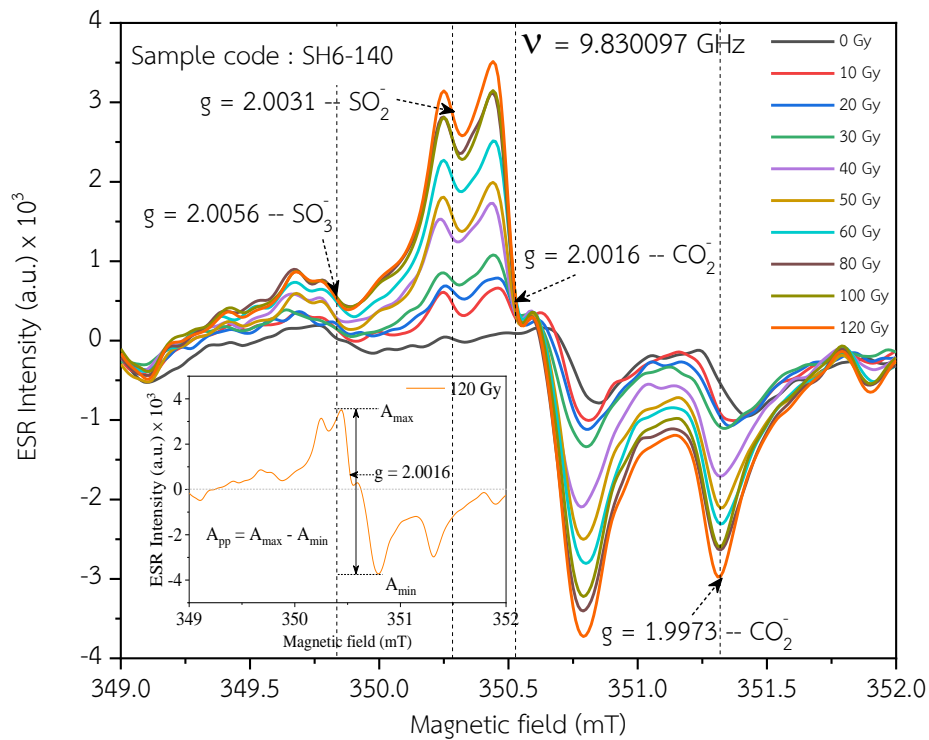
ภาพที่ 4.22 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



ภาพที่ 4.23 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



ภาพที่ 4.24 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT



ภาพที่ 4.25 สัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ผ่านการฉายรังสีตั้งแต่ 0-120 Gy ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT

จากภาพที่ 4.20 - 4.25 แสดงลักษณะสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่ผ่านการฉายรังสีที่ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 และ 120 Gy. ในช่วงสนามแม่เหล็ก 349-352 mT สำหรับการกำหนดอายุไม่ว่าจะซากหอยน้ำจืดและหอยทะเลจะนิยมใช้สัญญาณที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  เนื่องจากเป็นสัญญาณที่ค่าเฉลี่ยช่วงชีวิตที่ยาวนานกว่า  $2.02 \times 10^8$  a (Engin et al, 2006) รวมทั้งการศึกษาในครั้งนี้มีการเปรียบเทียบสัญญาณที่  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  ซึ่งสัญญาณทั้งคู่นี้เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  ซึ่งเมื่ออ่านค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ณ ตำแหน่ง  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  แสดงดังตารางที่ 4.3 และ 4.4 และเปรียบเทียบสัญญาณเพื่อเลือกข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม แสดงดังภาพที่ 4.26 - 4.31 พบว่าสัญญาณที่  $g = 2.0016$  มีได้ค่าคาดการณ์ที่ใกล้เคียงกว่าสัญญาณที่  $g = 1.9973$  รวมทั้งมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) ที่ดีกว่า นอกจากนี้ความเข้มของสัญญาณบริเวณ  $g = 2.0016$  เนื่องจากสัญญาณมีความเข้มที่เพิ่มอย่างเห็นได้ชัดตามปริมาณรังสีที่ฉายเข้าไป และมีการยืนยันสำหรับการกำหนดอายุของหอยน้ำจืด (Engin et al., 2006; Vichaidid et al., 2007) และหอยทะเล (Cano et al., 2019) ว่ามีความเสถียรภาพต่อการกำหนดอายุ และค่าอายุที่ได้มีความสอดคล้องกับพื้นที่ทำการศึกษา ดังนั้น สัญญาณที่  $g = 2.0016$  จึงถูกเลือกใช้ในการกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาหน้อ จังหวัดสุพรรณบุรี ภาคใต้ของประเทศไทย

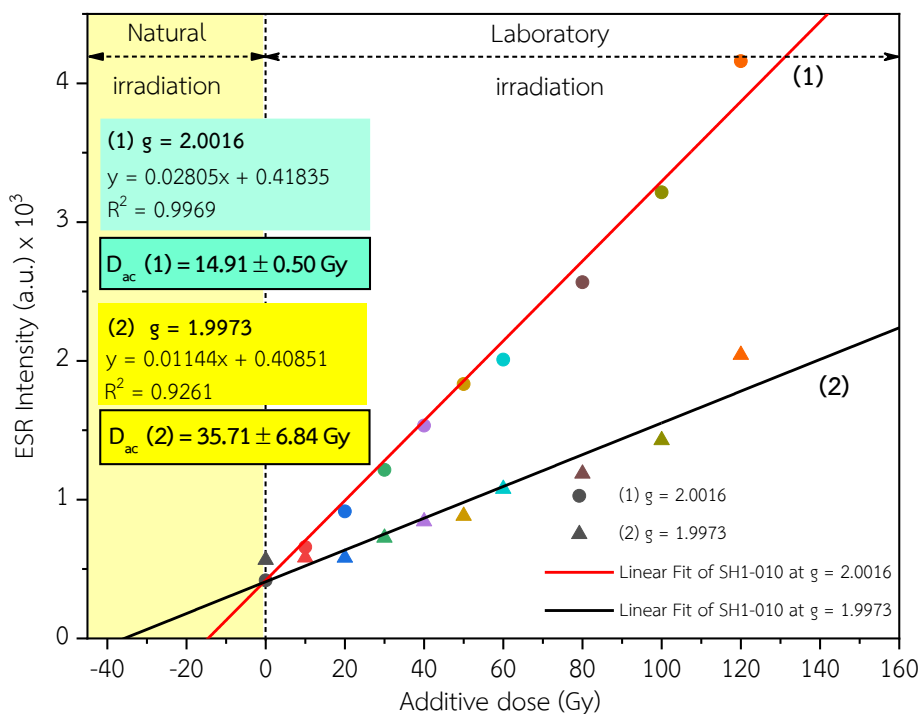


ตารางที่ 4.3 ค่า ESR Intensity ที่อ่านได้ ณ บริเวณ  $g = 2.0016$  ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด  
จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ระดับโดสรังสีต่างๆ

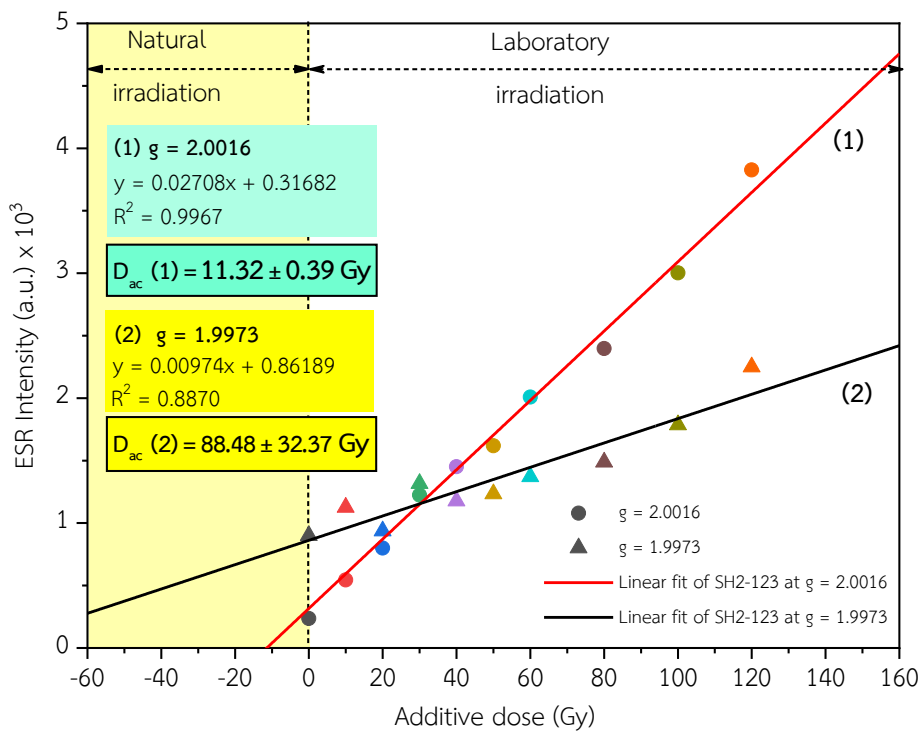
Additive dose (Gy)	ESR Intensity (a.u.) $\times 10^3$ ที่ $g = 2.0016$					
	SH1-010	SH2-123	SH3-248	SH4-028	SH5-253	SH6-140
0	0.418184	0.235653	0.744676	1.174081	1.165326	0.881011
10	0.658720	0.544061	1.653101	1.880410	2.027973	1.663005
20	0.914860	0.799971	1.978195	2.088485	2.356323	1.904696
30	1.214202	1.223377	2.320041	3.069736	3.240807	2.417115
40	1.533756	1.450807	3.000528	3.741497	4.047566	3.822159
50	1.833306	1.618858	3.575468	3.802908	4.187993	4.494488
60	2.008393	2.009000	4.382244	4.911864	4.776115	5.319802
80	2.566406	2.396999	5.118641	5.965173	5.974821	6.370686
100	3.214225	3.002219	6.208677	7.226198	7.510385	7.052968
120	4.159256	3.826635	9.218882	7.950016	7.956926	7.241025

ตารางที่ 4.4 ค่า ESR Intensity ที่อ่านได้ ณ บริเวณ  $g = 1.9973$  ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด  
จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ระดับโดสรังสีต่างๆ

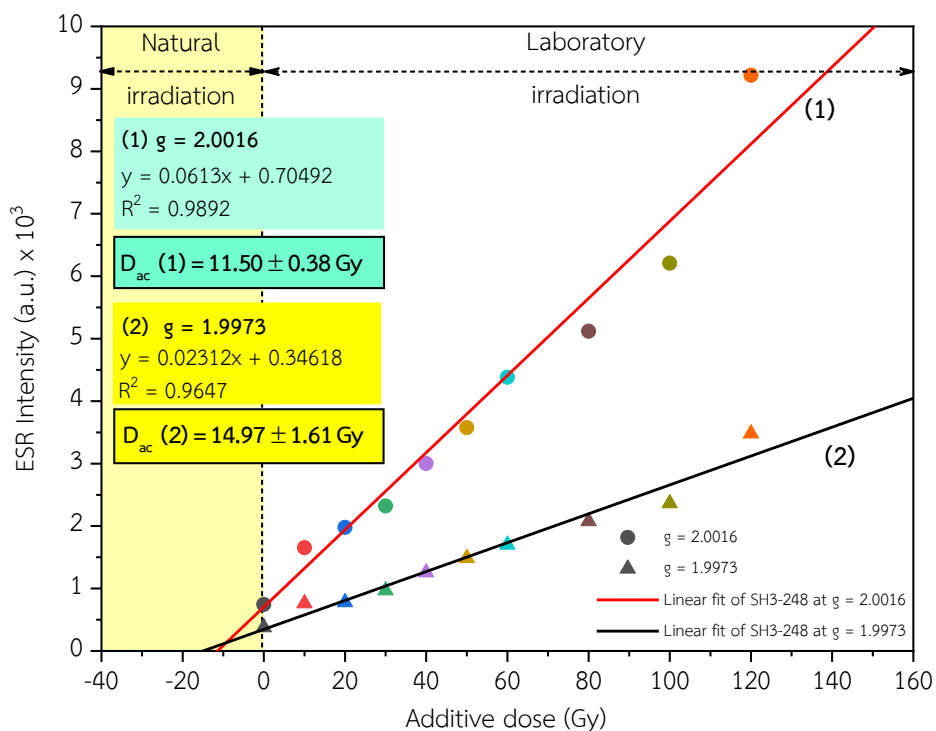
Additive dose (Gy)	ESR Intensity (a.u.) $\times 10^3$ ที่ $g = 1.9973$					
	SH1-010	SH2-123	SH3-248	SH4-028	SH5-253	SH6-140
0	0.565944	0.900044	0.377181	0.115565	0.511405	0.948621
10	0.583164	1.125659	0.761400	0.532188	0.884867	1.006730
20	0.582007	0.937172	0.779481	0.623698	0.968609	1.075642
30	0.725792	1.317178	0.970290	1.007682	1.319891	1.104657
40	0.843030	1.176849	1.257277	1.403799	1.507851	1.708930
50	0.883136	1.234594	1.487409	1.118517	1.612528	2.107338
60	1.077543	1.371209	1.700951	1.500057	1.771240	2.309724
80	1.187210	1.488166	2.077231	1.922039	2.163589	2.637345
100	1.428686	1.786798	2.363670	2.558746	2.866474	2.599730
120	2.043398	2.249314	3.480270	2.438357	2.923826	2.975646



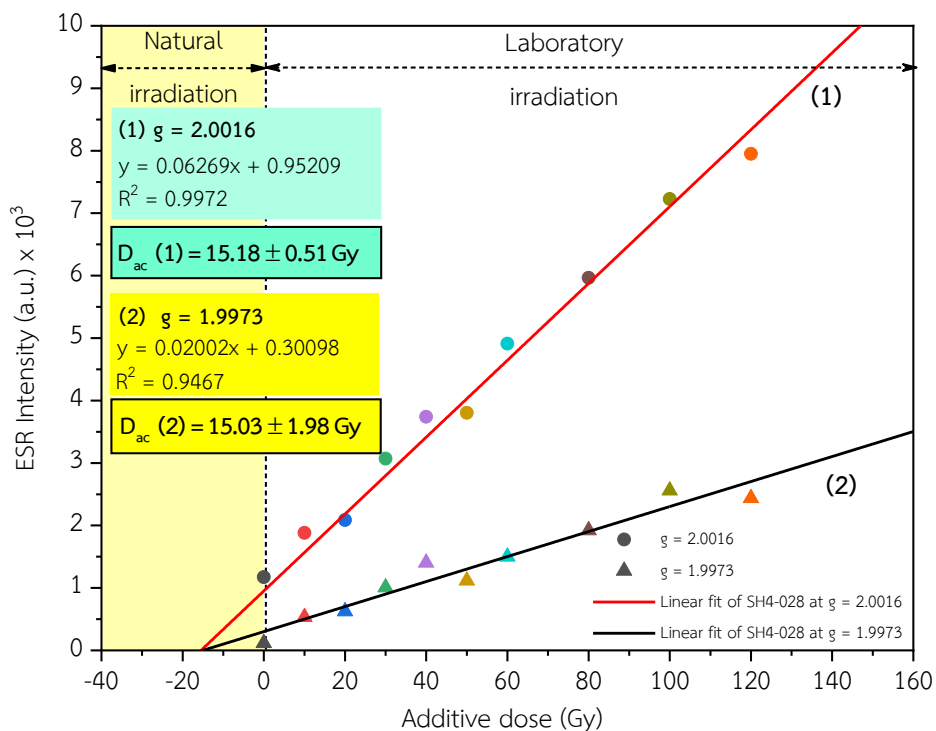
ภาพที่ 4.26 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH1-010 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$



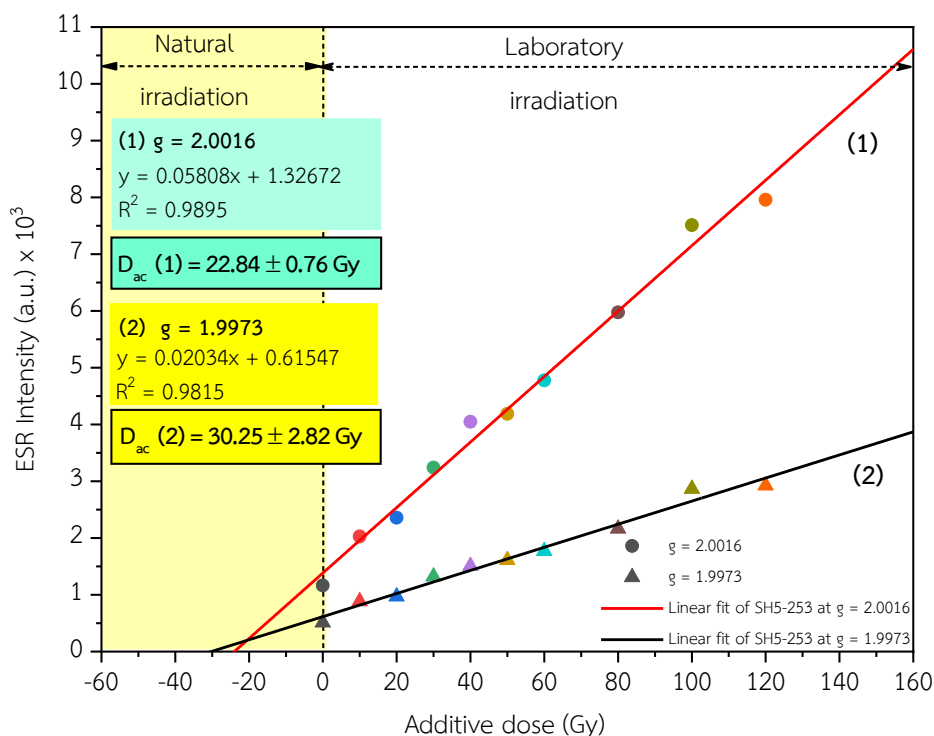
ภาพที่ 4.27 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$



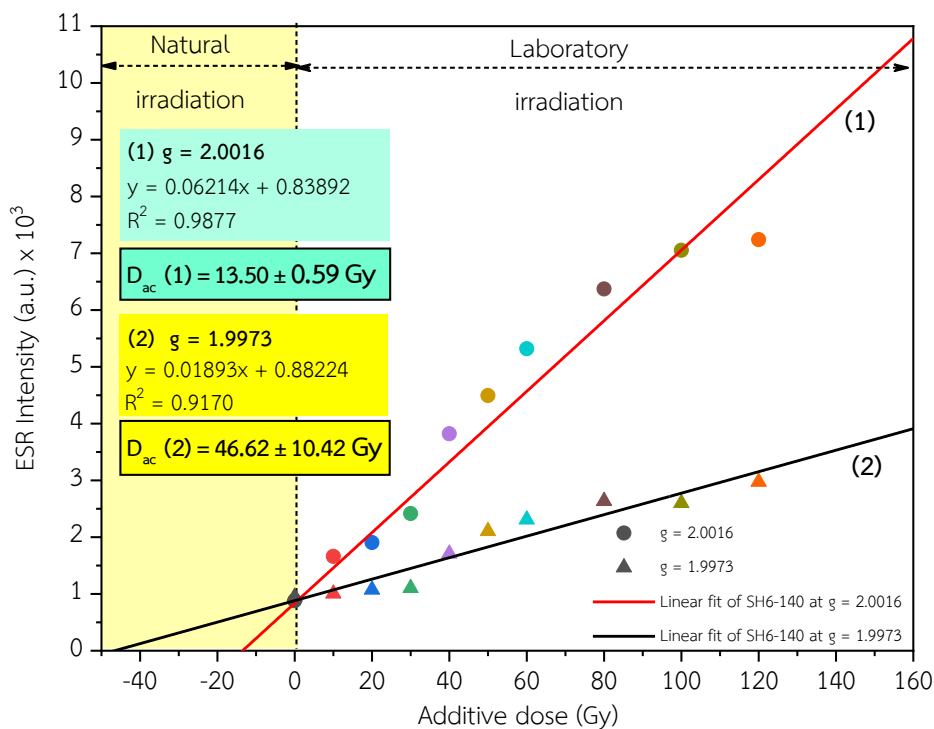
ภาพที่ 4.28 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$



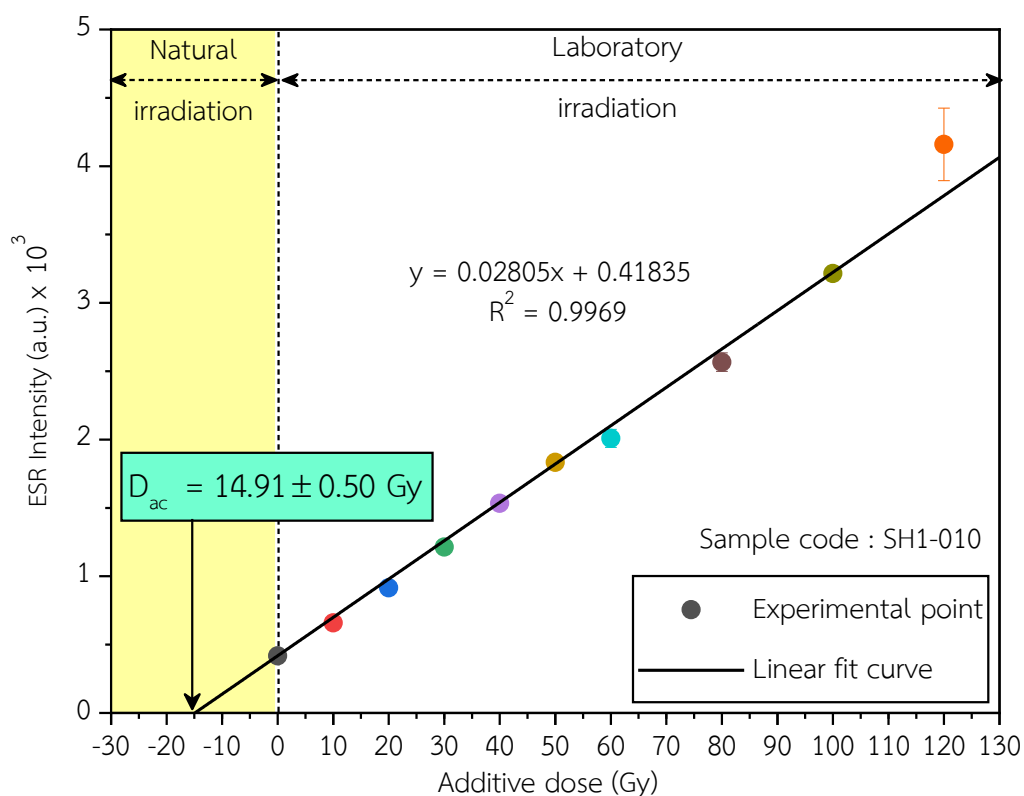
ภาพที่ 4.29 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$



ภาพที่ 4.30 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$



ภาพที่ 4.31 กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นเพื่อวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH6-140 ที่ค่า  $g = 2.0016$  และ  $1.9973$

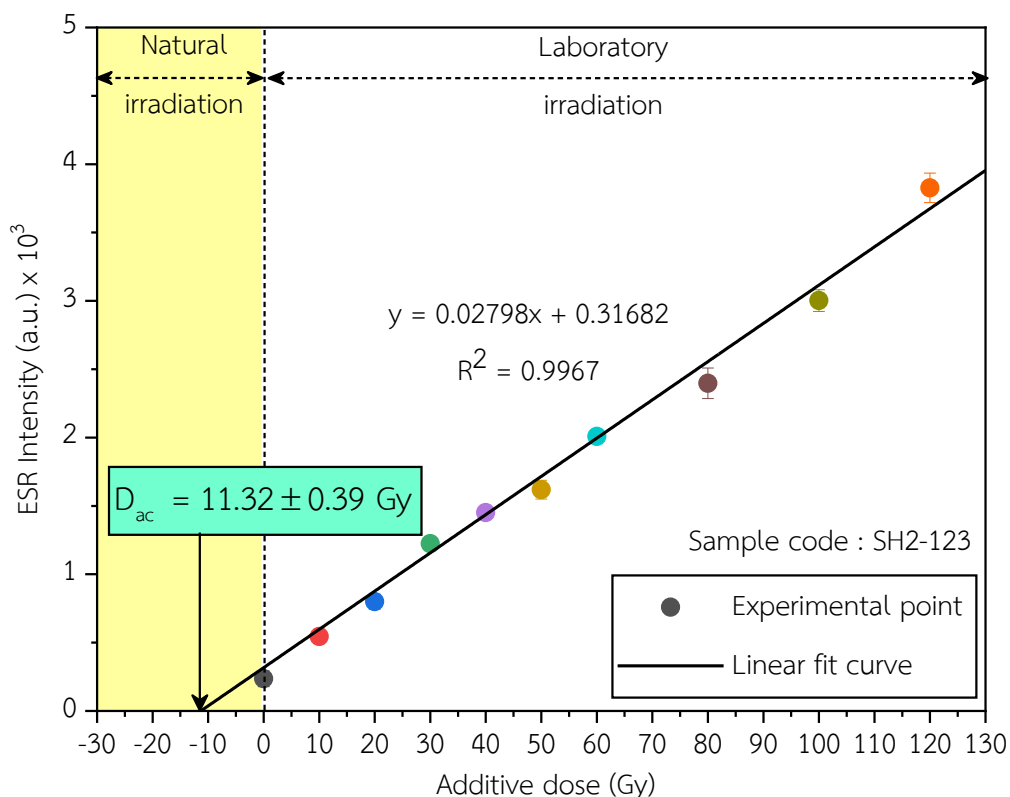


ภาพที่ 4.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH1-010 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.32 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH1-010 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์ผลพบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.1) ดังนี้

$$y = 0.0285x + 0.41835 \quad (4.1)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9969 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.1) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $14.91 \pm 0.50$  Gy

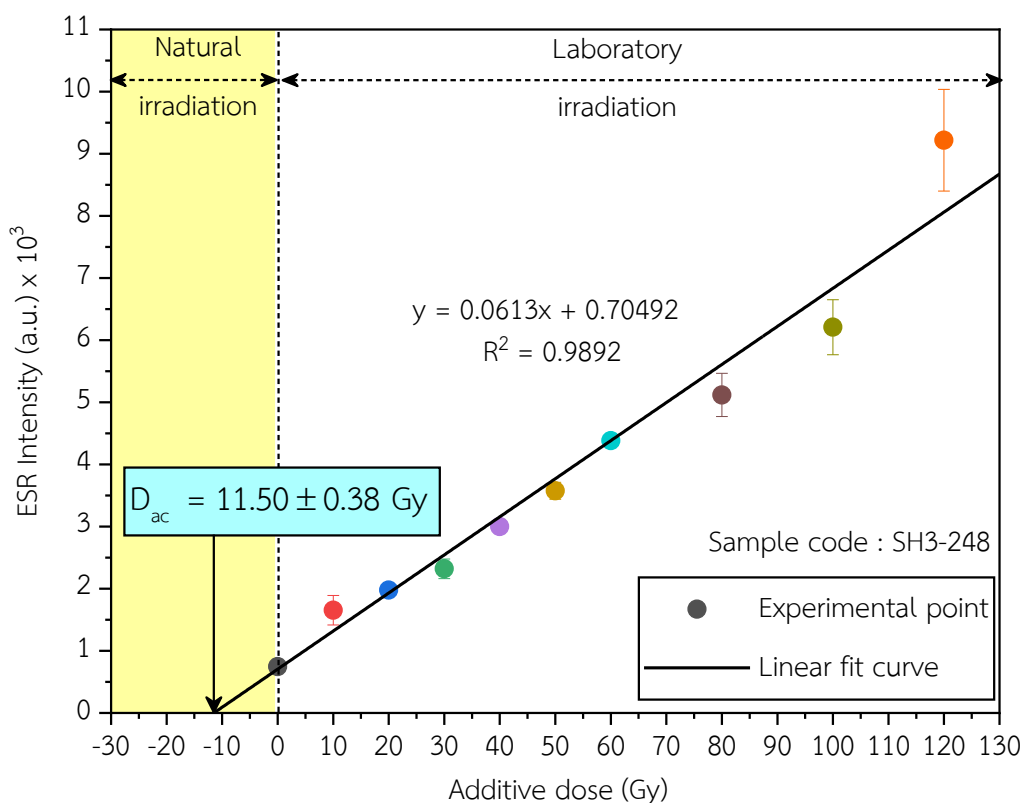


ภาพที่ 4.33 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.33 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH2-123 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์พบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.2) ดังนี้

$$y = 0.02798x + 0.31682 \quad (4.2)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9967 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.2) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $11.32 \pm 0.39$  Gy

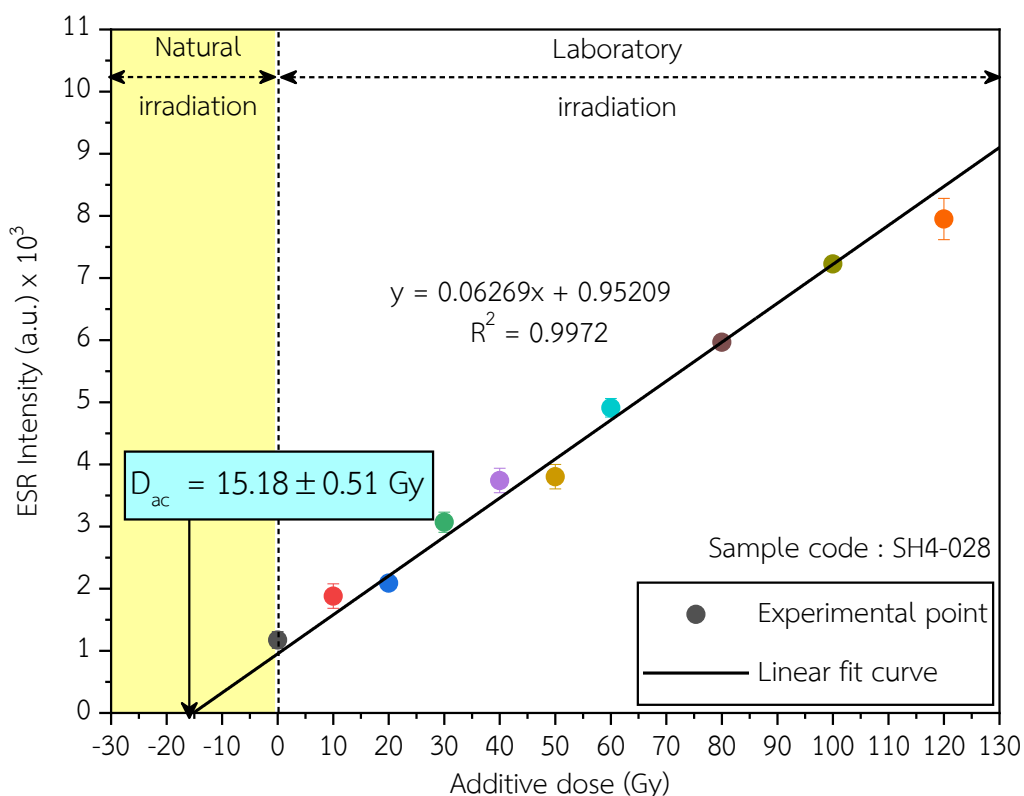


ภาพที่ 4.34 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.34 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์พบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.3) ดังนี้

$$y = 0.0613x + 0.70492 \quad (4.3)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9892 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.3) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $11.50 \pm 0.38 \text{ Gy}$



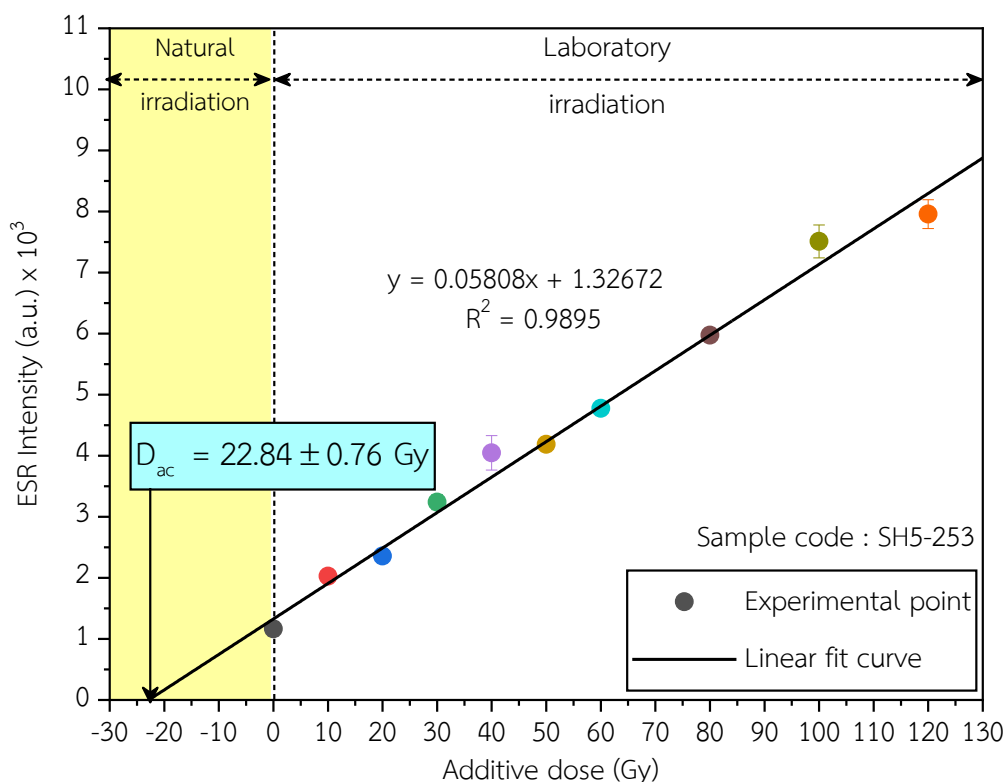
ภาพที่ 4.35 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.35 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH4-028 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์พบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.4) ดังนี้

$$y = 0.06269x + 0.95209 \quad (4.4)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9972 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.4) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $15.18 \pm 0.51 \text{ Gy}$



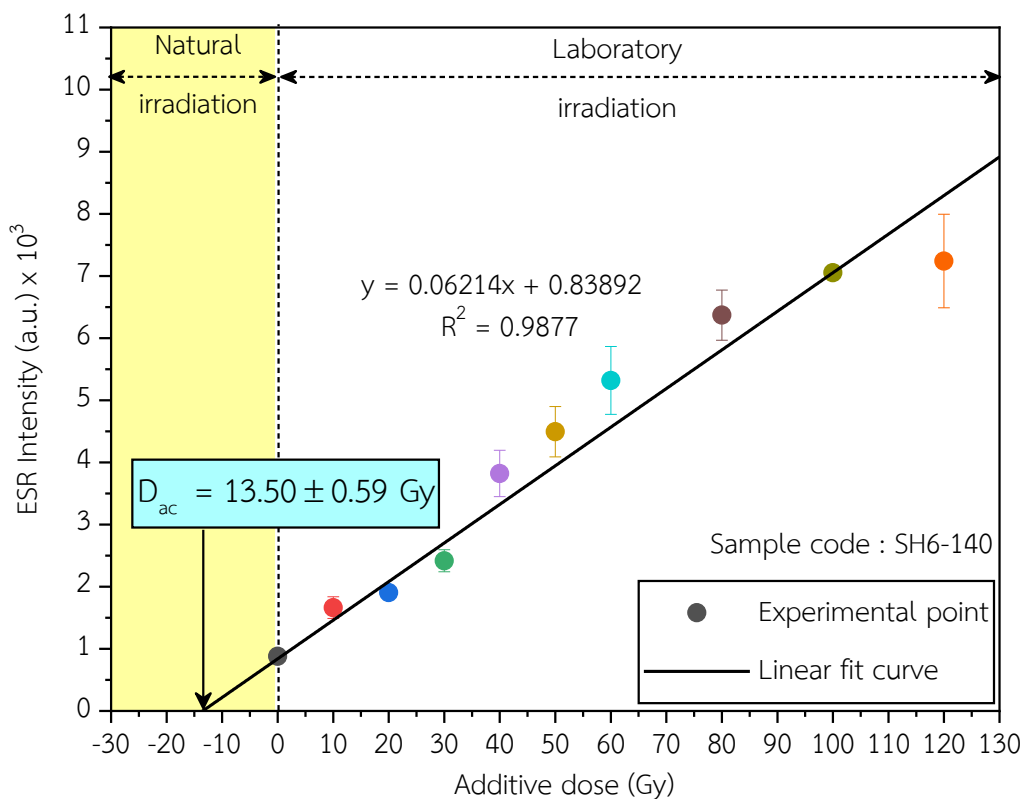


ภาพที่ 4.36 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.36 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์ผลพบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.5) ดังนี้

$$y = 0.05808x + 1.32672 \quad (4.5)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9895 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.5) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $22.84 \pm 0.76$  Gy



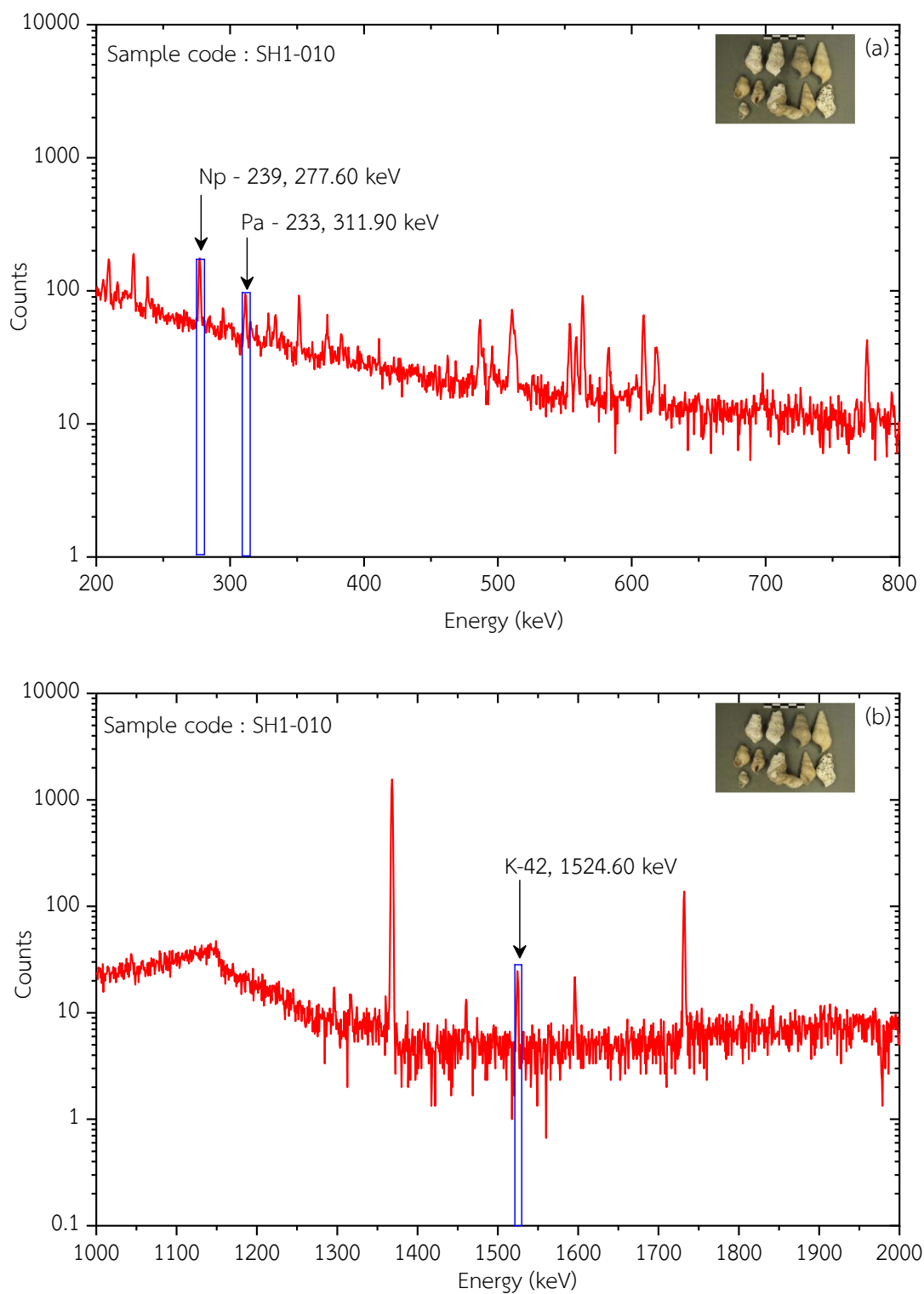
ภาพที่ 4.37 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH6-140 เพื่อวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม

จากภาพที่ 4.37 เป็นการวิเคราะห์เพื่อหาค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด รหัส SH6-140 โดยเป็นแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ESR Intensity กับ Additive dose ซึ่งมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น จากการวิเคราะห์พบว่ามีความสัมพันธ์ตามสมการ (4.6) ดังนี้

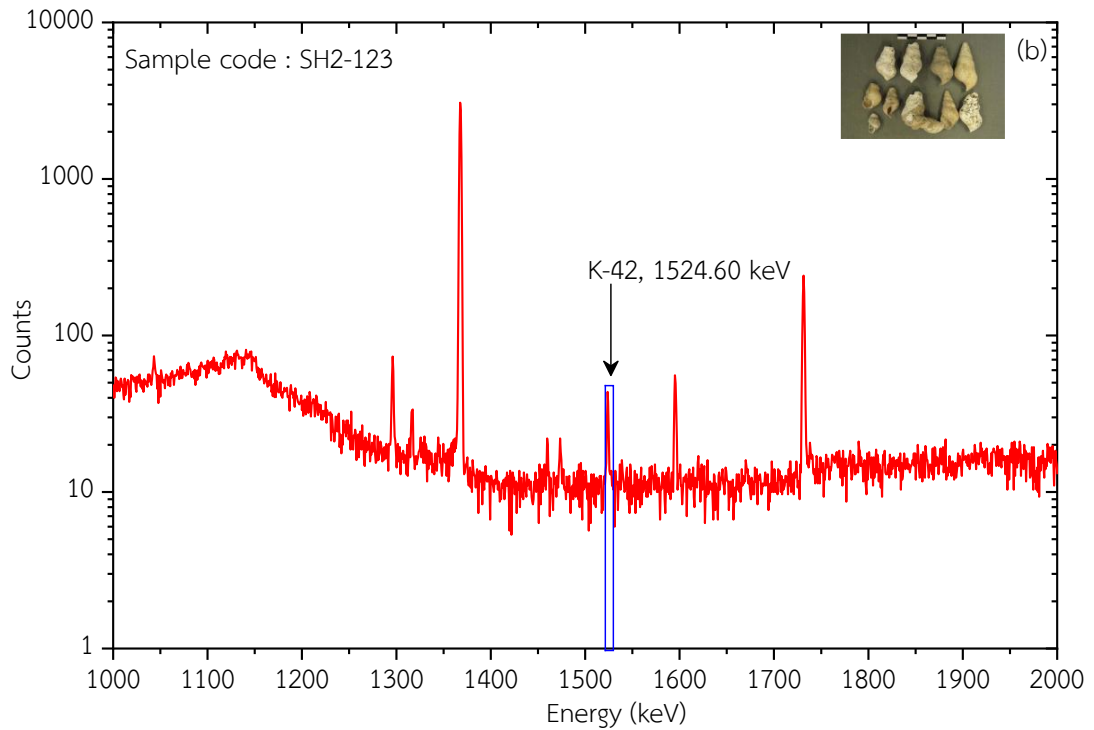
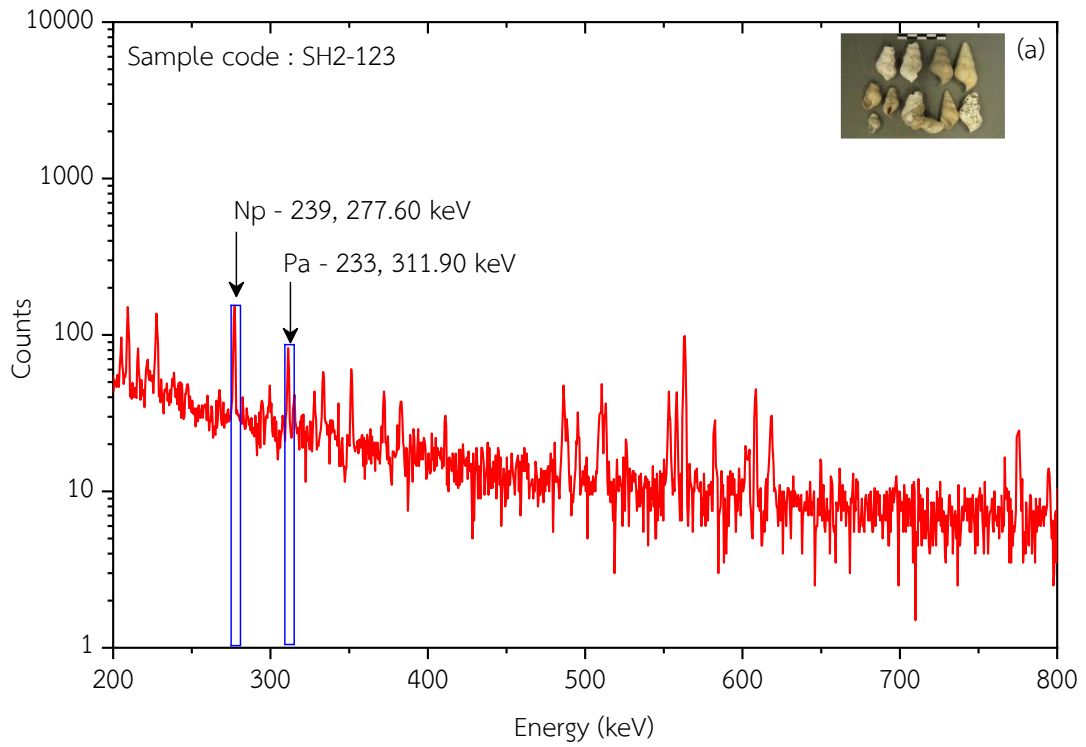
$$y = 0.06214x + 0.83892 \quad (4.6)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ดังกล่าวจะมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9877 เมื่อพิจารณาค่าในแกน x ค่าทางซ้ายมีอนับจาก 0 Gy จนถึงจุดที่เส้นกราฟตัดแกน x จะเป็นค่าบอกถึงปริมาณรังสีสะสม ซึ่งสามารถแทนค่าได้จากความสัมพันธ์ตามสมการ (4.6) โดยให้ค่า  $y = 0$  จะได้ปริมาณรังสีสะสมเท่ากับ  $13.50 \pm 0.59 \text{ Gy}$

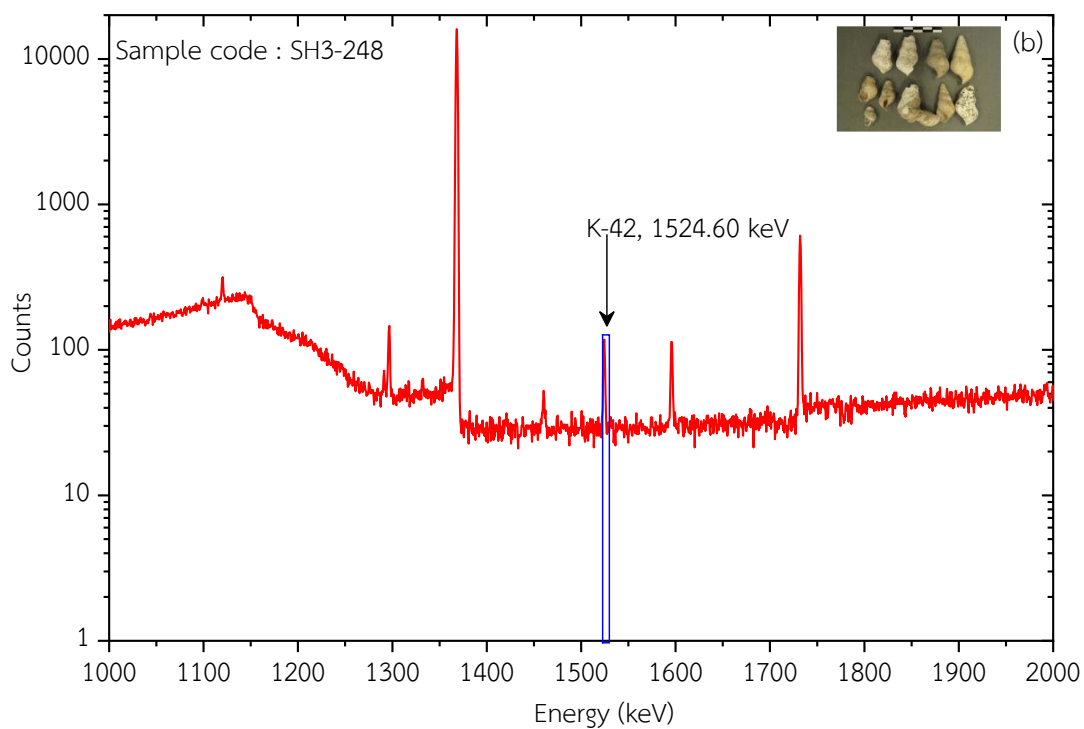
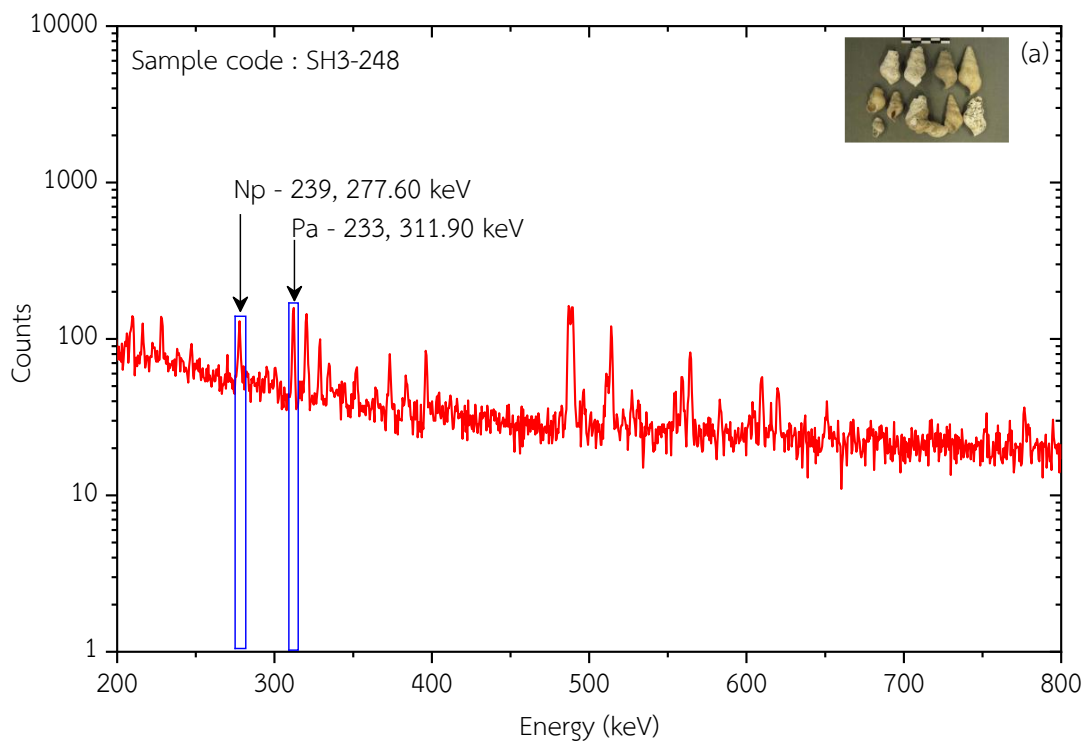
#### 4.4 ผลการวัดค่ากัมมันตภาพรังสีของ U-238 Th-232 และ K-40



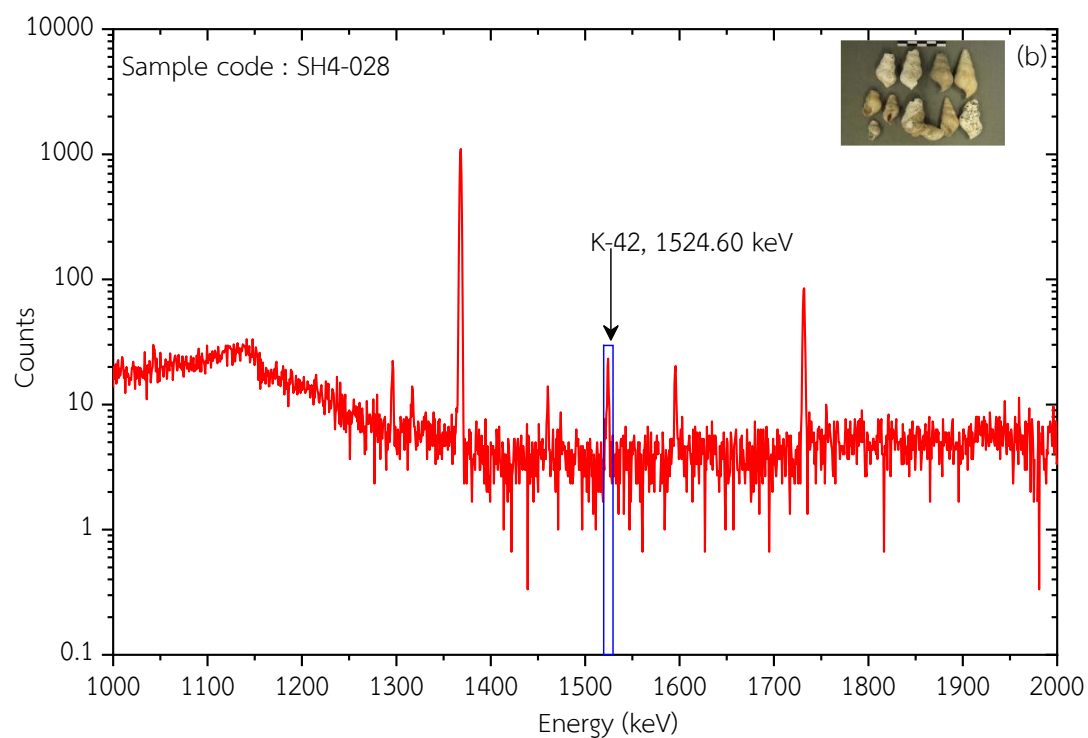
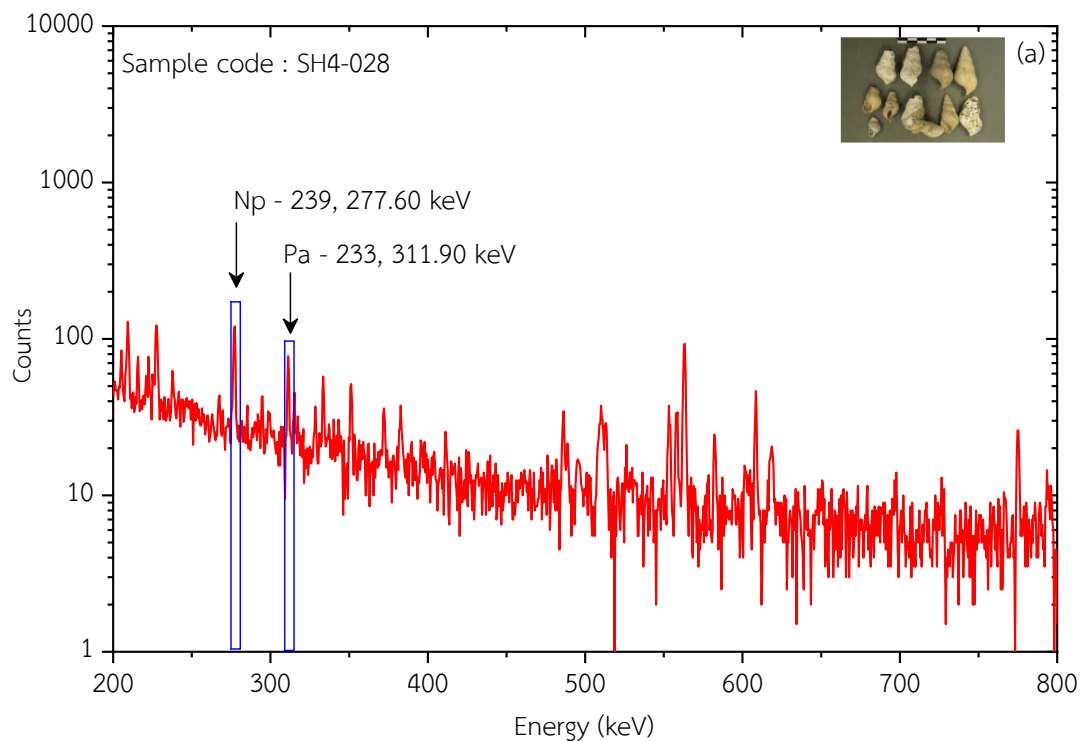
ภาพที่ 4.38 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH1-010 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



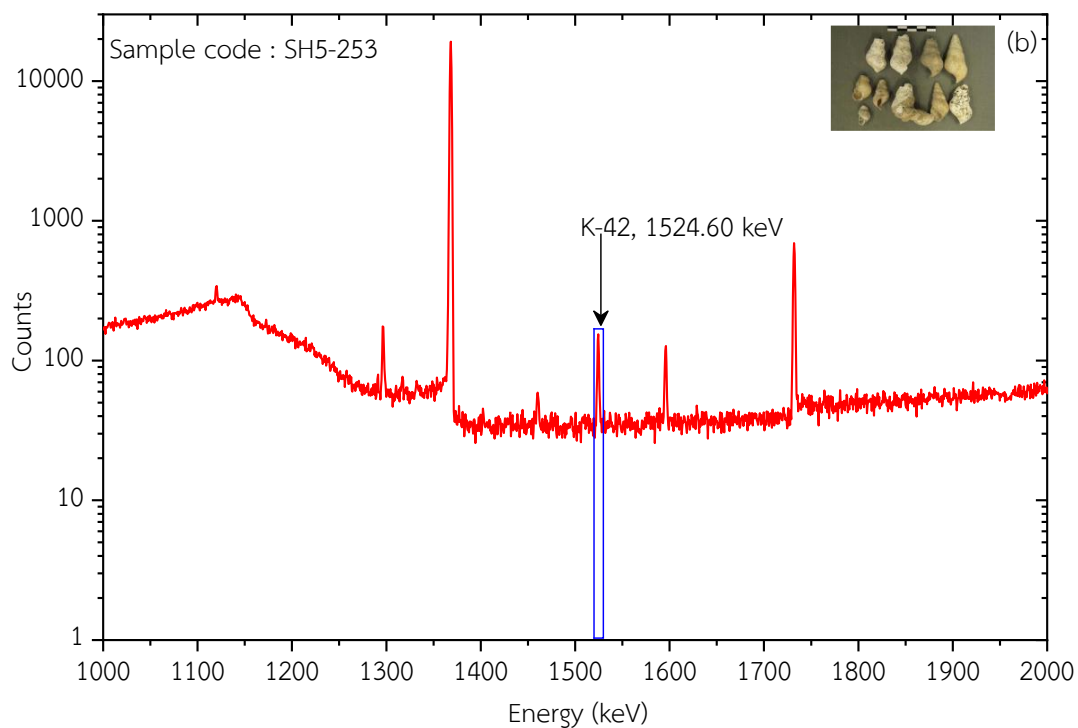
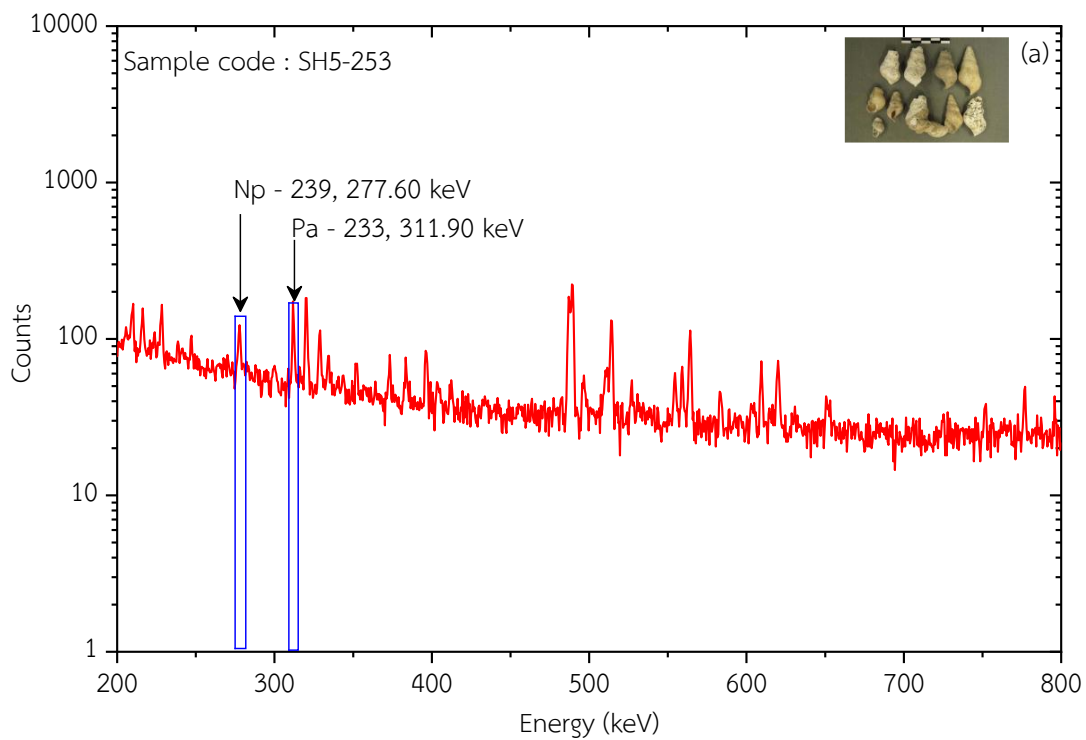
ภาพที่ 4.39 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH2-123 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



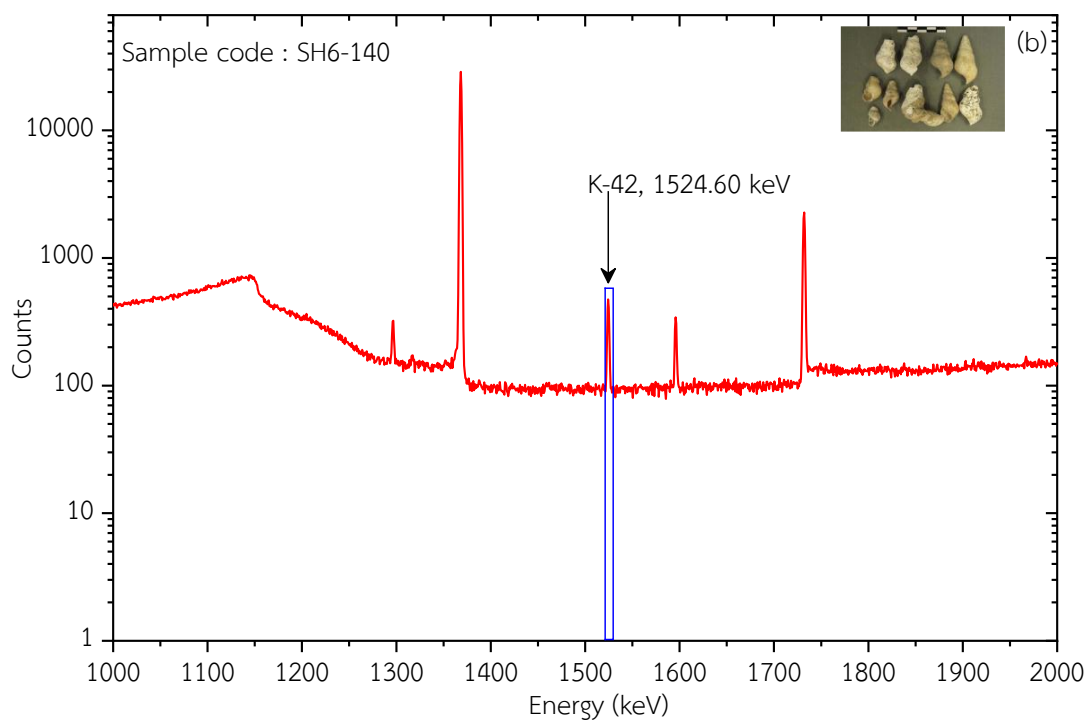
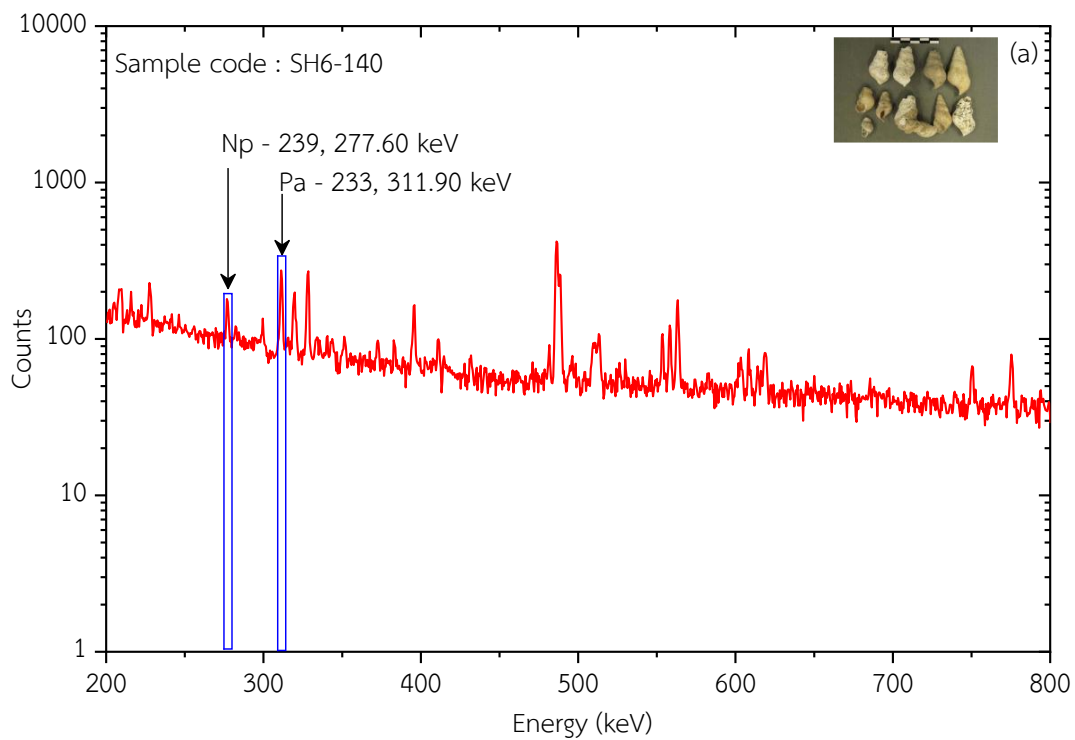
ภาพที่ 4.40 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH3-248 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



ภาพที่ 4.41 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH4-028 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม  
(b) โพแทสเซียม

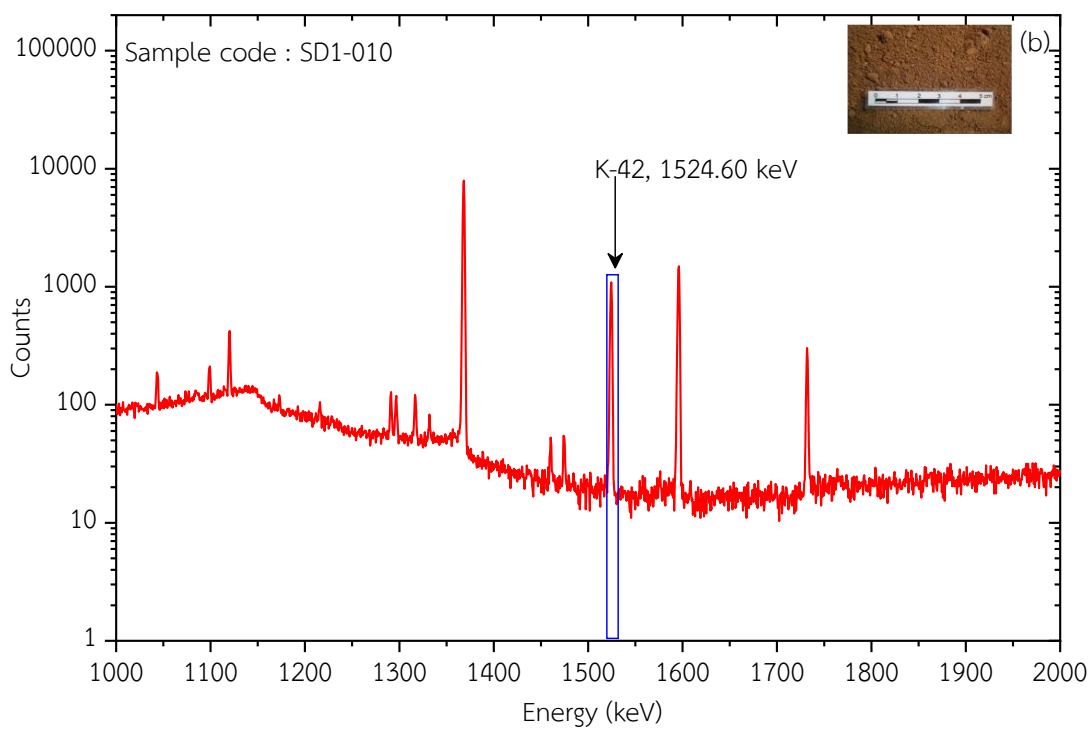
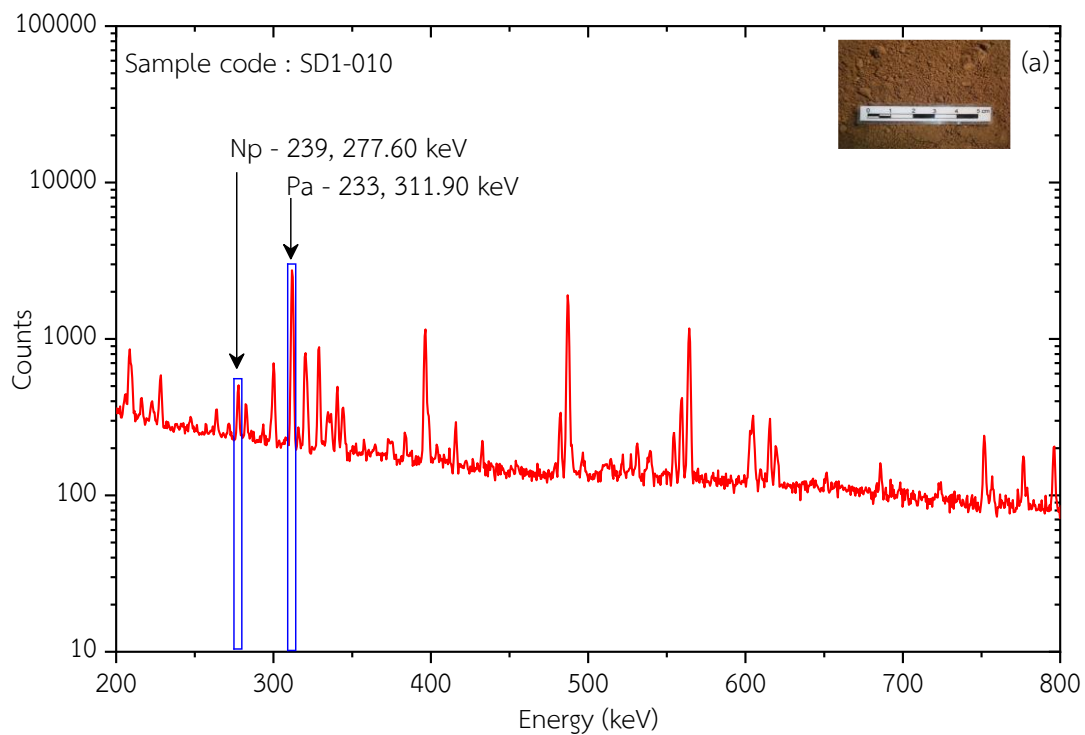


ภาพที่ 4.42 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH5-253 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม  
(b) โพแทสเซียม

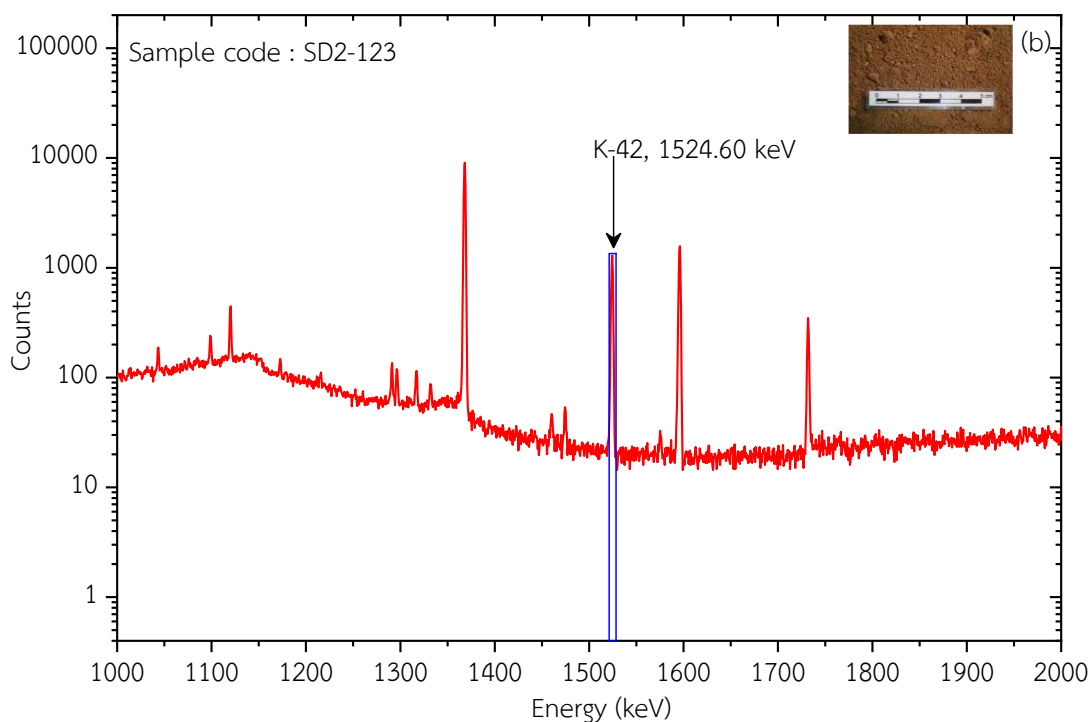
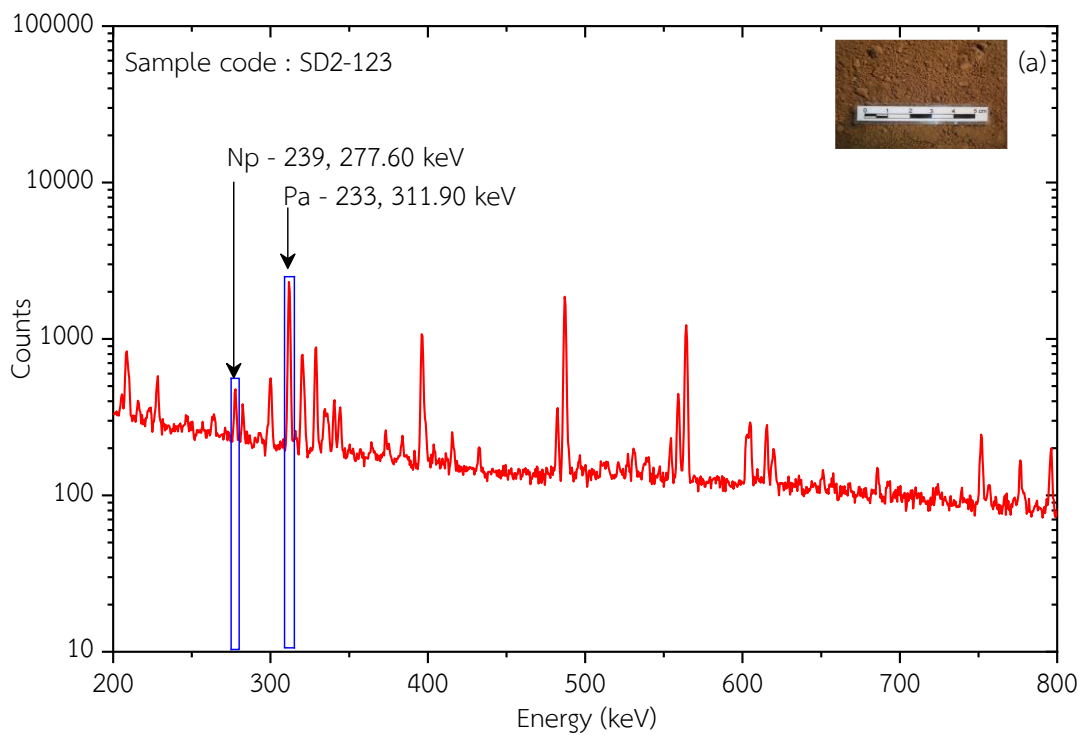


ภาพที่ 4.43 สเปกตรัมรังสีแกมมาของซากหอยน้ำจืดหอย SH6-140 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม  
(b) โพแทสเซียม

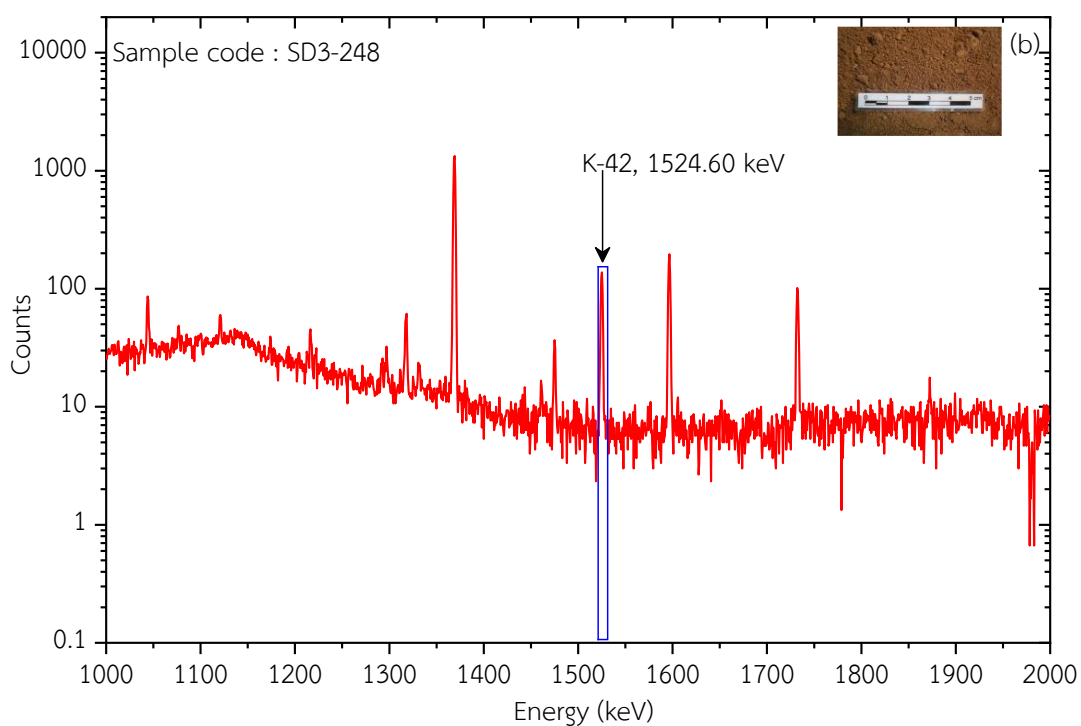
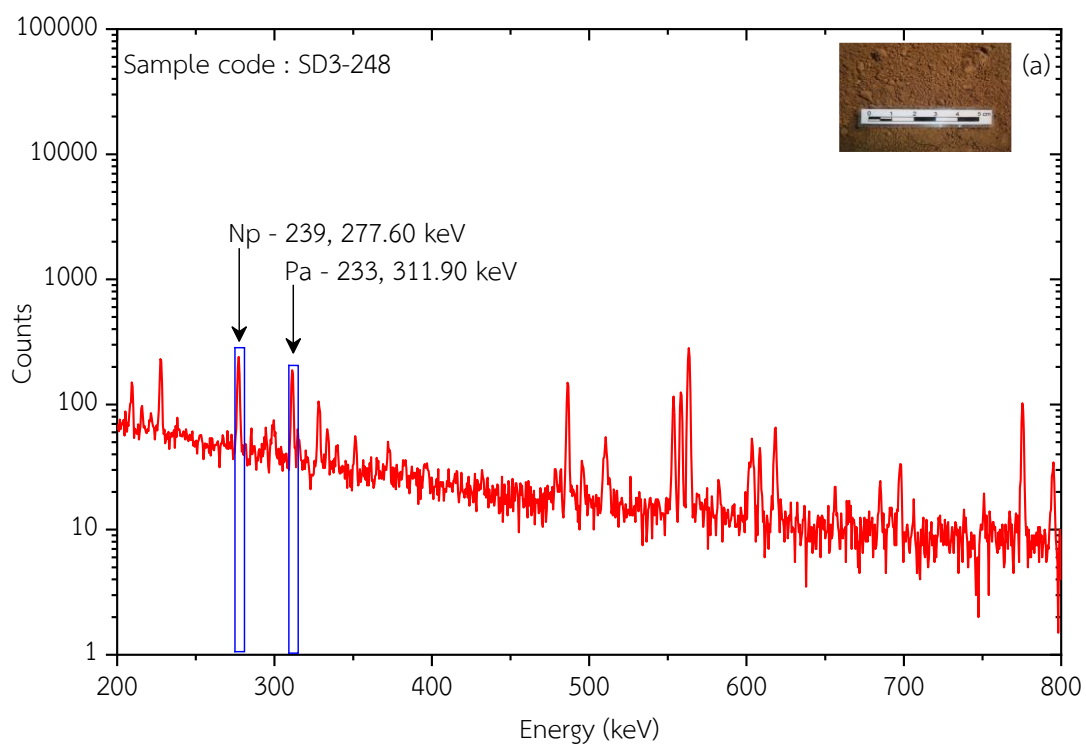




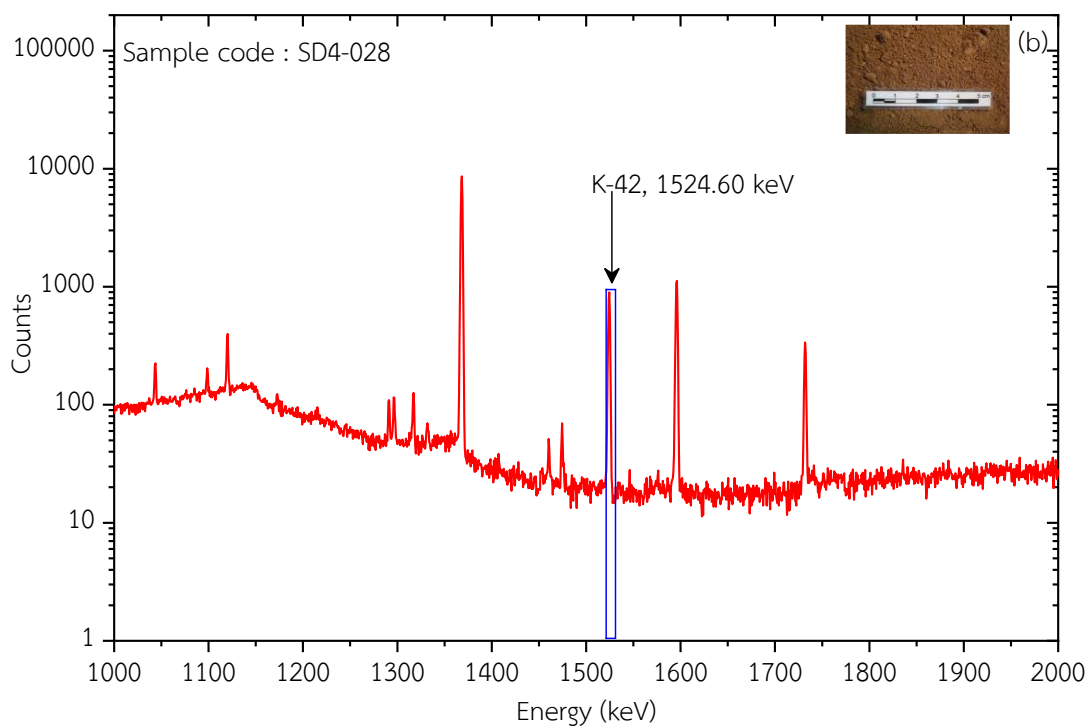
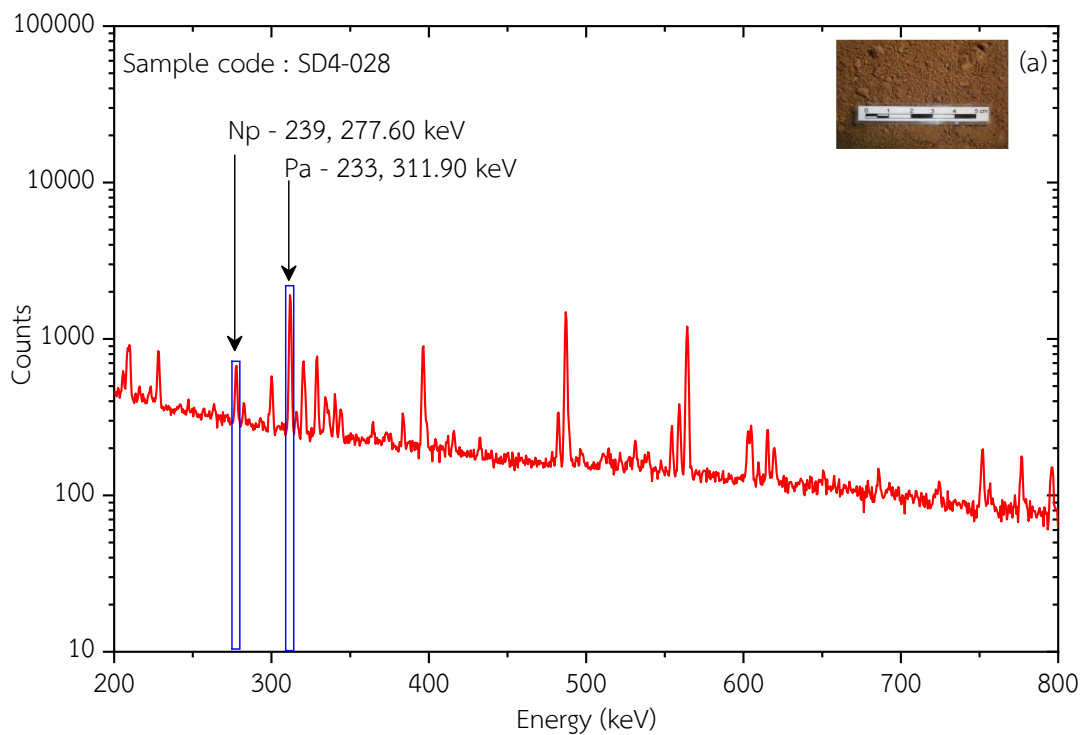
ภาพที่ 4.44 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD1-010 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



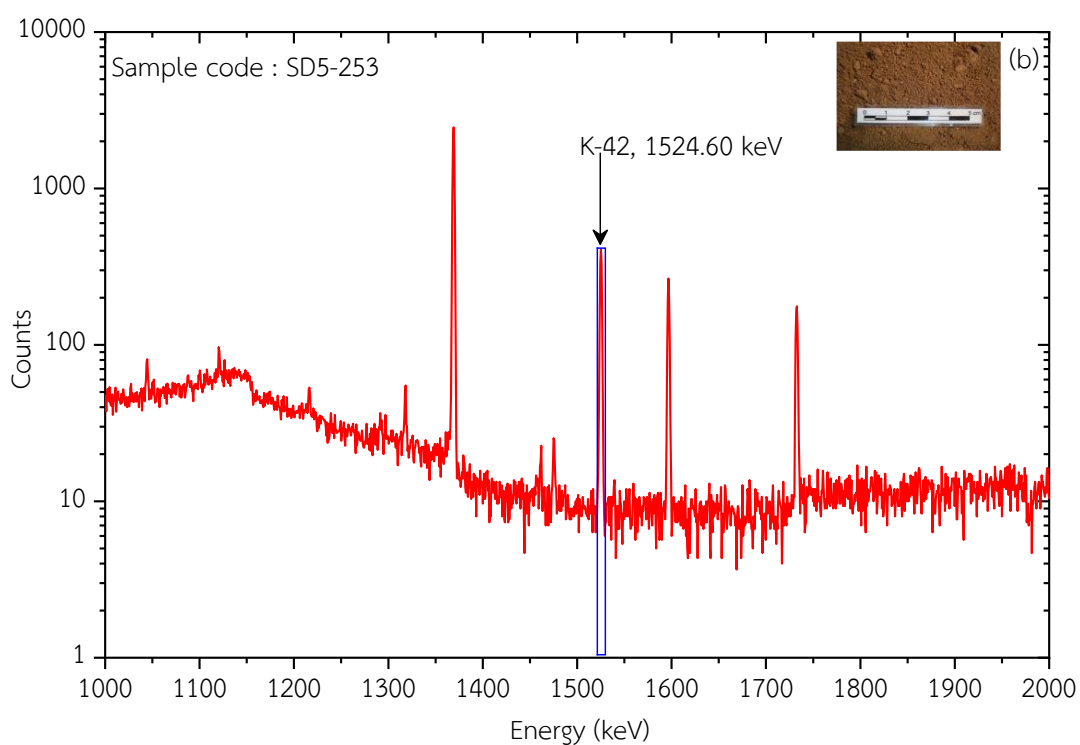
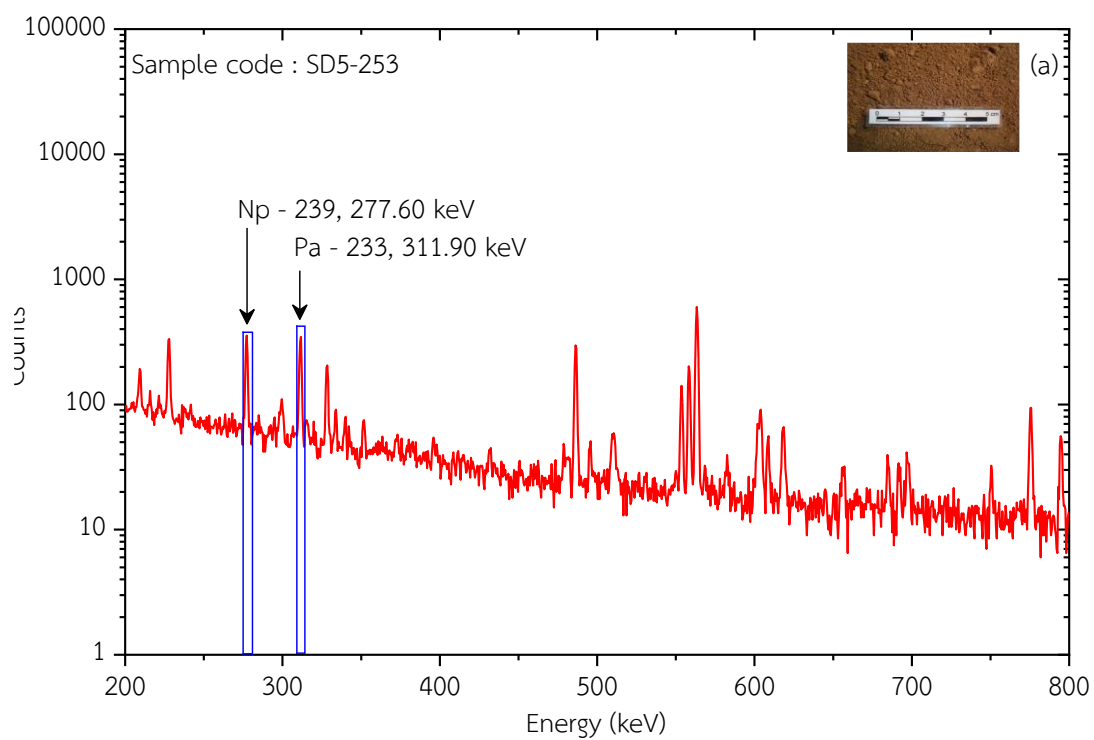
ภาพที่ 4.45 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD2-123 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



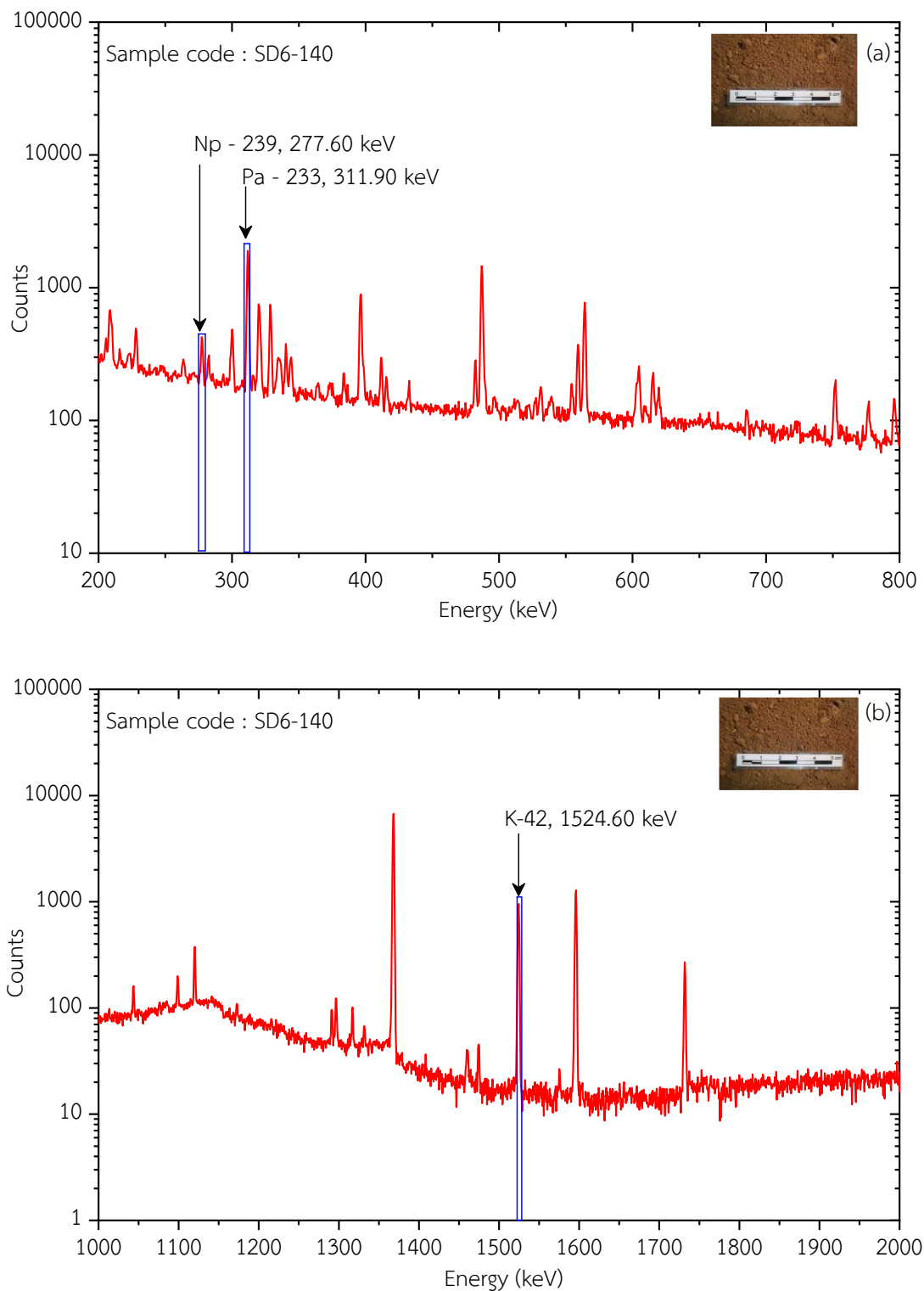
ภาพที่ 4.46 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD3-248 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



ภาพที่ 4.47 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD4-028 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



ภาพที่ 4.48 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD5-253 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม



ภาพที่ 4.49 สเปกตรัมรังสีแกมมาของตัวอย่างดินรอบหอย SD6-140 (a) ธาตุยูเรเนียมและทอเรียม (b) โพแทสเซียม

จากภาพที่ 4.38 และ 4.49 เป็นสเปกตรัมรังสีแกมมาที่วัดได้จากตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด ซึ่งตัวอย่างดังกล่าวได้ผ่านการอบนิวตรอนด้วยเทคนิค NAA ดังนั้นค่าความแรงของรังสีแกมมาที่วัดได้ของ U-238 Th-232 และ K-40 ตามลำดับ จะแสดงผลค่าความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวเป็น Np-239, Pa-233 และ K-42 ตามลำดับ ที่พลังงาน 277.60, 311.90 และ 1524.60 keV ซึ่งผลการอ่านค่าความแรงของรังสีที่อ่านได้จะนำไปวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดในลำดับต่อไป

#### 4.5 ผลการวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีด้วยวิธีการอบนิวตรอน

การวัดปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสี สามารถทำได้ด้วยการนำสเปกตรัมของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด และดินรอบซากหอยน้ำจืดของแต่ละตัวอย่าง ในข้อ 4.4 มาทำการวิเคราะห์ความแรงของรังสีแกมมาที่สลายตัวให้ธาตุกัมมันตรังสี Np-239, Pa-233 และ K-42 ที่พลังงาน 277.60, 312.01 และ 1524.58 keV เพื่อคำนวณหาปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 และ K-40 โดยใช้หลักการเปรียบเทียบจำนวนนับรังสีแกมมาของตัวอย่างกับสารมาตรฐานอ้างอิง ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.5 และ 4.6 หรือแสดงดังภาพที่ 4.50

ตารางที่ 4.5 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232, K-40 และ %W ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

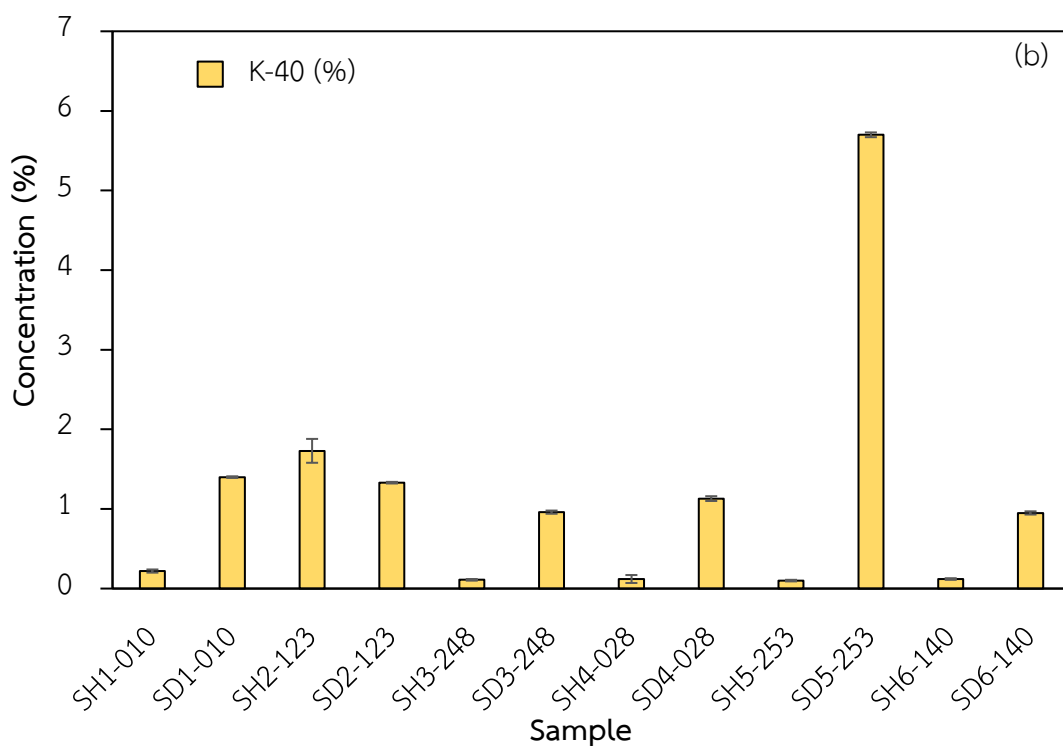
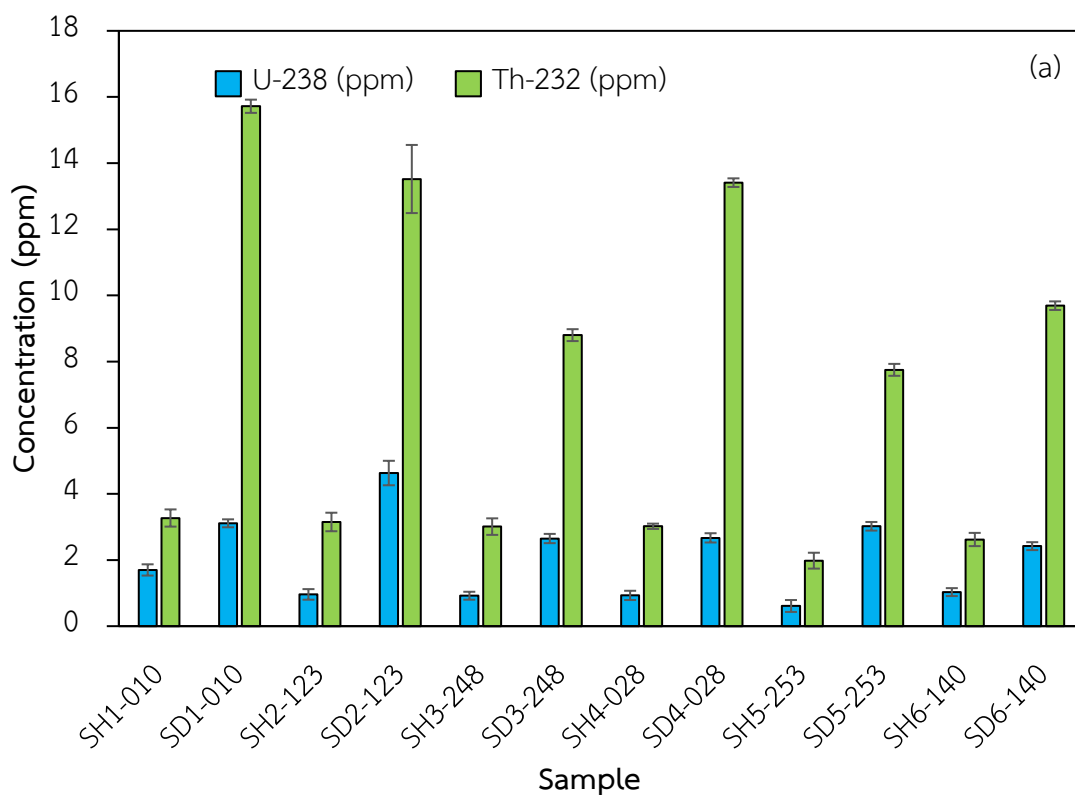
รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	ปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสี			
		U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)	%W
SH1-010		1.70±0.17	3.27±0.26	0.22±0.02	0.00
SH2-123	70-80	1.04± 0.14	2.09±0.18	0.10± 0.01	0.00
SH3-248		0.92±0.12	3.01±0.25	0.11±0.01	0.00
SH4-028	80-90	0.93±0.14	3.02±0.08	0.12±0.05	0.00
SH5-253		0.61±0.18	1.98±0.24	0.10±0.01	0.00
SH6-140	90-100	1.03±0.12	2.62±0.20	0.12±0.01	0.00

ตารางที่ 4.6 ปริมาณความเข้มข้นของ U-238, Th-232 K-40 และ %W ในดินรอบซากหอยน้ำจืด

รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	ปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสี			
		U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)	%W
SD1-010		3.11±0.12	15.72±0.20	1.40±0.01	0.00
SD2-123	70-80	2.13±0.13	7.15±0.18	1.48± 0.03	0.00
SD3-248		2.65±0.14	8.80±0.18	0.96±0.02	0.00
SD4-028	80-90	2.67±0.14	13.41±0.13	1.13±0.03	0.00
SD5-253		3.02±0.13	7.75±0.18	5.70±0.03	0.00
SD6-140	90-100	2.42±0.12	9.69±0.13	0.95±0.02	0.00

จากตารางที่ 4.3 และ 4.4 สามารถนำไปเขียนด้วยแผนภูมิแท่งที่มีความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 กับตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและตัวอย่างดิน ซึ่งสามารถแสดงค่าความแตกต่างของข้อมูลในแต่ละตัวอย่างได้อย่างชัดเจน ดังภาพที่ 4.50





ภาพที่ 4.50 แผนภูมิแท่งแสดงปริมาณความเข้มข้นของ (a) U-238 และ Th-232 (b) K-40 ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด

จากตารางที่ 4.5, 4.6 และ ภาพที่ 4.50 เป็นผลจากการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิค NAA ซึ่งผลลัพธ์ปริมาณความเข้มข้นของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด พบว่ามีปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 อยู่ในระดับต่ำอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการดูดซึม อาหารตามธรรมชาติของเปลือกหอยในบริเวณนั้นมีนิวเคลียสกัมมันตภาพรังสีในปริมาณเล็กน้อย (Hess *et al.*, 1977)

จากการรายงานความอุดมสมบูรณ์ปริมาณยูเรเนียมในเปลือกโลกมีปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 1.5 ถึง 6 ppm โดยมีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.8 ppm (Suhulz, 1965) สำหรับความอุดมสมบูรณ์ของทอเรียมในเปลือกโลกมีปริมาณความเข้มข้นตั้งแต่ 6 ถึง 20 ppm โดยเฉลี่ย 10 ppm และเปอร์เซ็นต์ของโพแทสเซียมในเปลือกโลกโดยทั่วไปจะอยู่ระหว่าง 0.24 ถึง 2.23 ppm โดยมีค่าเฉลี่ย 1.18 ppm (Bajoga *et al.*, 2019) ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้ปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืดได้ผลสอดคล้องตามการรายงานการวิจัยดังกล่าว ซึ่งผลลัพธ์ของปริมาณความเข้มข้นโดยเฉลี่ยของ U-238 Th-232 และ K-40 ตามลำดับ มีค่าเท่ากับ 2.27 ppm, 10.42 ppm และ 1.93% ตามลำดับ แม้ว่าปริมาณ U-238 และ Th-232 ใน SD1-010 และ SD4-028 จะแสดงความแตกต่างอย่างชัดเจนจากปริมาณของตัวอย่างอื่น ๆ ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่ตัวอย่างดินอาจมีเศษภาชนะดินเผาที่อาจมี U-238 และ Th-232 เพิ่มเติม ในทางกลับกันปริมาณ K-40 มีปริมาณมากกว่าค่าเฉลี่ยของโลกเล็กน้อย เนื่องจากตัวอย่างดินเป็นดินเหนียวบางส่วนซึ่งเป็นแหล่ง K-40 ที่ดี (Riekstina *et al.*, 2015) สำหรับ SD5-253 มีค่าปริมาณความเข้มข้นของนิวไคลด์รังสีที่สูงที่สุดในบรรดาตัวอย่างทั้ง 6 ตัวอย่าง โดยมีค่าปริมาณความเข้มข้นของยูเรเนียม ทอเรียม และโพแทสเซียม ตามลำดับ ที่ 3.02 ppm, 7.75 ppm, 5.70 ppm

#### 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีต่อปี

ผลลัพธ์จากตารางที่ 4.5 และ 4.6 เป็นผลวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืด เมื่อได้ค่าดังกล่าวมาคำนวณตามหนังสือ Ikeya (1993) จะได้ค่าปริมาณรังสีภายในต่อปี และ ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี และนำไปสู่ค่าปริมาณรังสีต่อปี ดังนี้

##### 4.6.1 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีภายในต่อปีในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

ตารางที่ 4.7 ปริมาณรังสีภายในต่อปีของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	$D'_{in, \alpha}$ (mGy/y)	$D'_{in, \beta}$ (mGy/y)	$D'_{in, \gamma}$ (mGy/y)	$D_{in}$ (mGy/y)
SH1-010		0.35±0.04	0.40±0.09	-	0.75±0.07
SH2-123	70-80	0.22±0.03	0.27±0.04	-	0.49±0.04
SH3-248		0.23±0.04	0.29±0.04	-	0.52±0.04
SH4-028	80-90	0.23±0.04	0.30±0.12	-	0.53±0.08
SH5-253		0.16±0.05	0.21±0.03	-	0.36±0.04
SH6-140	90-100	0.24±0.03	0.30±0.03	-	0.54±0.03

จากตารางที่ 4.7 เป็นค่าที่ได้จากการพิจารณาปริมาณรังสีภายในต่อปีที่ขึ้นกับรังสีแอลฟา ปีตา ส่วนรังสีแกมมานั้นจะไม่นำมาพิจารณาเนื่องจากตัวอย่างมีความหนาที่น้อยกว่าอำนาจการทะลุทะลวงของรังสีแกมมา (Reilly *et al.*, 1991)

##### 4.6.2 ผลการวิเคราะห์ปริมาณรังสีภายนอกต่อปีในตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืด

ตารางที่ 4.8 ปริมาณรังสีภายนอกต่อปีของตัวอย่างดินรอบซากหอยน้ำจืด

รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	$D'_{ex, \alpha}$ (mGy/y)	$D'_{ex, \beta}$ (mGy/y)	$D'_{ex, \gamma}$ (mGy/y)	$D_{cos}$ (mGy/y)	$D_{ex}$ (mGy/y)
SD1-010		-	1.83±0.04	1.40±0.03	0.17±0.01	3.40±0.03
SD2-123	70-80	-	1.51±0.05	0.88±0.06	0.17±0.01	2.56±0.04
SD3-248		-	1.27±0.04	0.92±0.06	0.17±0.01	2.36±0.03
SD4-028	80-90	-	1.50±0.04	1.18±0.07	0.17±0.01	2.85±0.04
SD5-253		-	4.51±0.10	1.86±0.09	0.17±0.01	6.54±0.07
SD6-140	90-100	-	1.26±0.03	0.93±0.05	0.17±0.01	2.36±0.03

จากตารางที่ 4.8 เป็นค่าที่ได้จากการพิจารณาปริมาณรังสีภายนอกต่อปีที่ขึ้นกับรังสีปีตา และแกมมา ส่วนรังสีแอลฟานั้นจะไม่นำมาพิจารณาเนื่องจากขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างซากหอยน้ำจืดได้ผ่านการกัดด้วยกรดอะซิติก เพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบที่ทำให้ผลึกตัวอย่างซากหอยน้ำจืดเกิดความบกพร่อง ซึ่งความบกพร่องนี้จะเกิดจากปริมาณของอนุภาคหรือรังสีแอลฟา และขั้นตอนจากการบดตัวอย่าง (Durcan *et al.*, 2015; Cano *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Olivera *et al.*, 2020) และเมื่อรวมเทอมค่าปริมาณรังสีภายในและภายนอกต่อปี จากตารางที่ 4.5 และ 4.6 จะทำให้ได้ค่าปริมาณรังสีต่อปี ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ )

รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	$D_{in}$ (mGy/y)	$D_{ex}$ (mGy/y)	$D_{an}$ (mGy/y)
SH1-010		0.75±0.07	3.40±0.03	4.15±0.05
SH2-123	70-80	0.49±0.04	2.56±0.04	3.05±0.04
SH3-248		0.52±0.04	2.36±0.03	2.88±0.04
SH4-028	80-90	0.53±0.08	2.85±0.04	3.38±0.06
SH5-253		0.36±0.04	6.54±0.07	6.90±0.06
SH6-140	90-100	0.54±0.03	2.36±0.03	2.90±0.03

จากตารางที่ 4.9 เป็นค่าปริมาณรังสีต่อปีที่เกิดจากการรวมเทอมระหว่างปริมาณรังสีภายในต่อปี ( $D_{in}$ ) และปริมาณรังสีภายนอกต่อปี ( $D_{ex}$ ) จะเห็นได้ว่าปริมาณรังสีต่อปีที่ระดับความลึก 70-80 cm ของตัวอย่างรหัส SH1-010, SH2-123, SH3-248 (70-80 cm) มีค่าเฉลี่ยของอายุเท่ากับ  $3.36±0.04$  mGy/y ซึ่งมีความใกล้เคียงกับปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างเศษภาชนะดินเผาที่ถูกค้นพบในชั้นเดียวกันที่ค่าประมาณ 3.27 mGy/y (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร) ต่อมาที่ระดับความลึก 80-90 cm ของตัวอย่างรหัส SH4-028 และ SH5-253 มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 4.97 mGy/y และที่ระดับความลึก 90-100 cm ของตัวอย่างรหัส SH6-140 มีค่าเท่ากับ 2.676 mGy/y โดยตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH5-253 มีค่าสูงที่สุดเท่ากับ  $6.90±0.06$  mGy/y และตัวอย่างซากหอยน้ำจืดรหัส SH3-248 น้อยที่สุดเท่ากับ  $2.64±0.02$  mGy/y

#### 4.7 ผลการกำหนดอายุของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์

ผลลัพธ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) ด้วยเทคนิค ESR จากข้อ 4.3 และ ปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) จากข้อ 4.6 จากการวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ทั้งในซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค NAA เมื่อทราบค่าทั้งสองแล้ว สามารถสรุปค่าอายุของซากหอยน้ำจืดทั้ง 6 ตัวอย่าง ด้วยเทคนิค ESR ดังตารางที่ 4.10 ดังนี้

ตารางที่ 4.10 ค่าอายุของซากหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิค ESR

รหัสตัวอย่าง	ความลึก (cm)	$D_{ac}$ (Gy)	$D_{an}$ (mGy/y)	$T_{ESR}$ (y)
SH1-010	70-80	14.91±0.50	4.15±0.05	3,593±128
SH2-123		11.32±0.39	3.05±0.04	3,711±136
SH3-248		11.50±0.38	2.88±0.04	3,993±145
SH4-028	80-90	15.18±0.51	3.38±0.06	4,491±171
SH5-253		22.84±0.76	6.90±0.06	3,310±115
SH6-140	90-100	13.50±0.59	2.90±0.03	4,655±210

จากตารางที่ 4.10 แสดงปริมาณรังสีสะสม ปริมาณรังสีต่อปี และค่าอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค ESR จะเห็นได้ว่าตัวอย่างรหัส SH1-010, SH2-123, SH3-248 (70-80 cm) มีค่าเฉลี่ยของอายุเท่ากับ  $3,776 \pm 136$  y ซึ่งค่าอายุโดยเฉลี่ยที่ได้นี้มีความใกล้เคียงกับค่าอายุของตัวอย่างเศษภาชนะดินเผาที่ถูกค้นพบในชั้นเดียวกัน ซึ่งได้รับตรวจสอบด้วยเทคนิค TL พบว่ามีอายุประมาณ  $3,367 \pm 336$  y (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร) และจากรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค TL พบว่ามีค่าอายุเฉลี่ยประมาณ  $3,582 \pm 562$  y ต่อมาตัวอย่างรหัส SH4-028 และ SH5-253 (80-90 cm) มีค่าเฉลี่ย  $3,900 \pm 143$  y ซึ่งมีความใกล้เคียงกับค่าอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค TL พบว่ามีค่าอายุเฉลี่ยประมาณ  $3,769 \pm 562$  y และตัวอย่าง SH6-140 (90-100 cm) มีค่าเท่ากับ  $4,655 \pm 210$  y เนื่องจากพบตัวอย่างซากหอยน้ำจืดในระดับความลึกนี้ที่มีความสมบูรณ์น้อย จึงทำการตรวจสอบเพียงแค่ตัวอย่างเดียว ซึ่งค่าอายุที่ได้นั้นมีความใกล้เคียงกับค่าอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค TL พบว่ามีค่าอายุเฉลี่ยประมาณ  $4,479 \pm 666$  y (ฉัตรรัตน์ และสมหมาย, 2558) จากค่าเฉลี่ยค่าอายุข้างต้นของระดับความลึกทั้ง 3 ระดับ แสดงให้เห็นว่าค่าอายุที่ได้นั้นจะมีค่าที่มากขึ้นตามระดับความลึกลงไป ถึงแม้ว่าในตัวอย่างรหัส SH5-253 จะมีค่าที่อายุที่น้อยที่สุด เนื่องจากมีค่าปริมาณรังสีต่อปีที่สูงที่สุด จึงทำให้ค่าอายุที่น้อยเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น ๆ อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่างรหัส SH5-253 ก็มีค่าที่สูงเช่นกัน แสดงให้เห็นว่าทั้งสองค่ามีความเกี่ยวเนื่องกันอย่างสมเหตุสมผล

ดังนั้นค่าอายุของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไต่ระโระที่ได้นั้นมีอายุตั้งแต่  $3,310 \pm 115$  ถึง  $4,655 \pm 210$  y มีความสอดคล้องกับข้อสันนิษฐานว่าอยู่ในช่วงยุคหินใหม่ สมัยก่อนประวัติศาสตร์ย้อนหลังราว 6,000-3,000 ปีก่อน และยังเป็นที่ยืนยันได้อีกว่าการพบหอยในหลุมศพ แสดงให้เห็นถึงพิธีกรรมของคนในสมัยดังกล่าวที่เชื่อว่าหอยเป็นสิ่งที่มีความสิริมงคล รวมถึงลักษณะการตั้งถิ่นฐานที่ใช้เป็นที่พักพิงหรือที่ลี้ภัยสำหรับการเดินทางล่าสัตว์ เนื่องจากมีทรัพยากรธรรมชาติที่อุดมสมบูรณ์ใกล้กับแหล่งน้ำ (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553; Shuhaimi and Rahman, 1999) นอกจากนี้สถานที่ดังกล่าวยังมีเป็นเพิงผาสำหรับที่ใช้เป็นที่พักพิงหรือมักใช้เป็นพื้นที่ฝังศพ ซึ่งผลการศึกษาของยุคดังกล่าวยังสอดคล้องกับพื้นที่ในจังหวัดใกล้เคียงของประเทศไทย และในมาเลเซีย

## บทที่ 5

### สรุปผลวิจัย และข้อเสนอแนะ

การวิจัยในครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อ 1) เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค XRD 2) เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR กับปริมาณรังสีที่ระดับต่าง ๆ ด้วยวิธี Additive dose นำไปสู่การหาปริมาณรังสีสะสม 3) เพื่อศึกษาปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีในธรรมชาติ (U-238 Th-232 K-40) และรังสีคอสมิก ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค NAA นำไปสู่การหาปริมาณรังสีต่อปี และ 4) เพื่อคำนวณหาอายุของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค ESR จากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโระ อำเภอเขาน้อย จังหวัดสตูล ซึ่งสามารถสรุปผลการศึกษาดังนี้

#### 5.1 สรุป

ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของซากหอยน้ำจืดเทคนิค XRD พบว่า เป็นทั้งโครงสร้างผลึกออร์โธโรโมนต์ และแคลไซต์ โดยที่โครงสร้างผลึกของออร์โธโรโมนต์เป็น Orthorhombic และโครงสร้างผลึกของแคลไซต์เป็นแบบ Rhombohedral ต่อมาเมื่อศึกษาลักษณะเฉพาะของสัญญาณ ESR ของซากหอยน้ำจืด พบว่ารูปแบบของสัญญาณ ESR ก่อนฉายรังสี (0 Gy) ประกอบด้วยรูปแบบสัญญาณสองลักษณะด้วยกันคือ สัญญาณแบบหกพีคและแบบพีคคู่ โดยรูปแบบสัญญาณลักษณะหกพีคที่เกิดขึ้นอยู่เคียงข้างตำแหน่ง  $g=2.000$  ระบุว่าป็นสัญญาณที่เกิดจาก  $Mn^{2+}$  ที่ได้เข้ามาแทนที่ตำแหน่งของ  $Ca^{2+}$  ของโครงสร้างคาร์บอเนต ซึ่งสอดคล้องกับค่า  $g$  ที่ 1.88–2.13 (Vichaidid, 2012) การเกิดสัญญาณหกพีคดังกล่าวมีสาเหตุมาจากอันตรกิริยาไฮเปอร์ไฟน์ระหว่างอิเล็กตรอนสปินกับนิวเคลียสสปิน ( $S=5/2$  และ  $I=5/2$ ) ของไอออน  $Mn^{2+}$  (Udomkan *et al.*, 2006; Seletchi and Dului, 2007) ดังนั้นผลลัพธ์ที่ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเกิดสัญญาณ ESR ของสเปกตรัมโดยทั่วไปของไอออน  $Mn^{2+}$  ที่ปะปนในซากหอยน้ำจืด (Vichaidid *et al.*, 2007; Engin *et al.*, 2006; Siriprom *et al.*, 2012) ส่วนลักษณะสัญญาณแบบพีคคู่ที่ปรากฏระหว่างสัญญาณหกพีคของไอออน  $Mn^{2+}$  ซึ่งเกิดจากส่วนที่เป็นหินปูนของแคลเซียมคาร์บอเนตในซากหอยน้ำจืด เป็นผลมาจากการรวมตัวระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตกับความชื้น (Seletchi and Dului, 2007) ต่อมาเมื่อพิจารณารูปแบบของสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดหลังฉายรังสีแกมมาที่ปริมาณ 120 Gy พบว่าความเข้มของสัญญาณที่เกิดจากไอออน  $Mn^{2+}$  ไม่มีการเพิ่มขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงตามปริมาณรังสีแกมมาที่ได้ฉายเพิ่มเข้าไป จึงไม่สามารถนำไปใช้ในการกำหนดอายุได้ (Cano *et al.*, 2019) ในทางกลับกันสัญญาณ ESR จะปรากฏรูปแบบสัญญาณที่เพิ่มขึ้นในช่วงสนามแม่เหล็ก 349-352 mT ดังนั้นรูปแบบของสัญญาณ ESR ที่เพิ่มขึ้นบริเวณตำแหน่งดังกล่าวจึงถูกนำมาพิจารณาสำหรับการกำหนดอายุ

สิ่งที่สำคัญของการศึกษาลักษณะสัญญาณ ESR เพื่อใช้ในการกำหนดอายุ คือ การเลือกค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมกับวัสดุตัวอย่างที่ทำการศึกษา โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเลือกค่ากำลังไมโครเวฟ (Microwave Power, MP) ในศึกษาลักษณะสัญญาณ ESR ของซากหอยน้ำจืดในครั้งนี้ได้เลือกค่ากำลังไมโครเวฟที่ 1 mW เนื่องจากเป็นค่าพารามิเตอร์ที่สอดคล้องและนิยมใช้กันตัวอย่างหอยที่มีอายุหลักพันปีขึ้นไป (Oliveira *et al.*, 2020; Gomes *et al.*, 2020) ซึ่งจากการเปรียบเทียบลักษณะของสัญญาณ ESR ของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดระหว่าง 0 Gy และ 120 Gy ด้วยกำลังไมโครเวฟ 1 mW ภายใต้สนามแม่เหล็กในช่วง 349-352 mT พบว่าลักษณะของสัญญาณ ESR ที่ผ่านการฉายรังสี 120 Gy มีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสามารถระบุชนิดของสัญญาณที่ประกอบด้วยสัญญาณที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{SO}_2^-$  และ  $\text{SO}_3^-$  ที่มีค่า  $g_{av} = 2.0057$  และ  $2.0031$  และโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  ที่มี  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  (Vichaidid *et al.*, 2007; Cano *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2020) โมเลกุลไอออนต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นข้างต้น จากการศึกษาพบว่าโมเลกุลไอออนของ  $\text{SO}_2^-$  และ  $\text{SO}_3^-$  เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างรังสีแกมมาและสิ่งเจือปน (Impurity) ที่อยู่ภายในซากหอยน้ำจืดในรูปโมเลกุลไอออนของ  $\text{SO}_3^{2-}$  (Miki and Kai, 1991; Kai and Miki, 1992) ต่อมาเมื่อพิจารณาโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างรังสีแกมมากับแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งผลของรังสีดังกล่าวจะทำให้  $\text{CaCO}_3$  เกิดความบกพร่องขึ้น และทำให้เกิดโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  และเกิดอิเล็กตรอน 1 ตัว แล้วรวมกันกลายเป็นโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_3^-$  จากนั้นผลจากรังสีแกมมาที่เกิดขึ้นจะทำให้  $\text{CO}_3^-$  สูญเสียไอออนของ  $\text{O}^{2-}$  ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลไอออนของ  $\text{CO}_2^-$  (Blackwell, 1998; Ikeya, 1993)

สำหรับการกำหนดอายุในครั้งนี้ได้เลือกใช้สัญญาณ ณ ตำแหน่ง  $g = 2.0016$  ที่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  เนื่องจากเป็นสัญญาณที่มีค่าเฉลี่ยช่วงชีวิตที่ยาวนานกว่า  $2.02 \times 10^8$  a (Engin *et al.*, 2006) รวมทั้งจากการเปรียบเทียบสัญญาณที่  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  ซึ่งสัญญาณทั้งคู่เกิดจากโมเลกุลไอออน  $\text{CO}_2^-$  ซึ่งเมื่ออ่านค่าความเข้มของสัญญาณ ESR ณ ตำแหน่ง  $g = 2.0016$  และ  $g = 1.9973$  และเปรียบเทียบสัญญาณเพื่อเลือกข้อมูลสำหรับการวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีสะสม พบว่าสัญญาณที่  $g = 2.0016$  มีได้ค่าคาดการณ์ที่ใกล้เคียงและมีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ที่ดีกว่าสัญญาณที่  $g = 1.9973$  นอกจากนี้ความเข้มของสัญญาณบริเวณ  $g = 2.0016$  มีความเข้มที่เพิ่มอย่างเห็นได้ชัดตามปริมาณรังสีที่ฉายเข้าไป และมีการยืนยันสำหรับการกำหนดอายุของหอยน้ำจืด (Engin *et al.*, 2006; Vichaidid *et al.*, 2007) และหอยทะเล (Cano *et al.*, 2019; Gomes *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020) ว่ามีความเสถียรภาพต่อการกำหนดอายุ และค่าอายุที่ได้มีความสอดคล้องกับพื้นที่ทำการศึกษา



การวิเคราะห์ปริมาณรังสีสะสมของซากหอยน้ำจืดสามารถวิเคราะห์ได้จากการเขียนกราฟ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ ESR กับ Additive dose จากการวิเคราะห์พบว่า มีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น และได้ค่าปริมาณรังสีสะสมของตัวอย่าง SH1-010, SH2-123, SH3-248, SH4-028, SH5-253 และ SH6-140 ตามลำดับ เท่ากับ  $14.91 \pm 0.50$  Gy,  $11.32 \pm 0.39$  Gy,  $11.50 \pm 0.38$  Gy,  $15.18 \pm 0.51$  Gy,  $22.84 \pm 0.76$  Gy และ  $13.50 \pm 0.59$  Gy ตามลำดับ ต่อมาเมื่อ วิเคราะห์วิเคราะห์ความเข้มข้นของธาตุ U-238, Th-232 และ K-40 ทั้งในตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและ ดินรอบซากหอยน้ำจืด ด้วยเทคนิค NAA และนำไปวิเคราะห์ค่าปริมาณรังสีต่อปี ซึ่งจากการวิเคราะห์ พบว่า ตัวอย่าง SH1-010, SH2-123, SH3-248, SH4-028, SH5-253 และ SH6-140 ตามลำดับ มีค่า ปริมาณรังสีต่อปีเท่ากับ  $4.15 \pm 0.05$  mGy/y,  $3.05 \pm 0.04$  mGy/y,  $2.88 \pm 0.04$  mGy/y,  $3.38 \pm 0.06$  mGy/y,  $6.90 \pm 0.06$  mGy/y และ  $2.90 \pm 0.03$  mGy/y ตามลำดับ ดังนั้นผลการกำหนดอายุของ ซากหอยน้ำจืดด้วยเทคนิค ESR จึงมีค่าอยู่ในช่วง 3,310 $\pm$ 115 y ถึง 4,655 $\pm$ 210 y ซึ่งอายุที่ได้ สอดคล้องกับข้อสันนิษฐานในช่วงยุคหินใหม่ สมัยก่อนประวัติศาสตร์ย้อนหลัง 6,000-3,000 ปีก่อน และจากการศึกษาที่ผ่านมาด้วยเทคนิค TL (ธิดารัตน์ และสมหมาย, 2558) และยังเป็นที่ยืนยันได้อีก ว่าการพบหอยในหลุมศพ แสดงให้เห็นถึงพิธีกรรมของคนในสมัยดังกล่าวที่เชื่อว่าหอยเป็นสิ่งสิริมงคล รวมถึงลักษณะการตั้งถิ่นฐานที่ใช้เป็นที่พักพิงหรือลี้ภัยของการเดินทางล่าสัตว์ เนื่องจากมี ทรัพยากรธรรมชาติที่อุดมสมบูรณ์ใกล้กับแหล่งน้ำ (สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร, 2553; Shuhaimi and Rahman, 1999) นอกจากนี้สถานที่ดังกล่าวยังมีเป็นเพียงผาสำหรับใช้เป็นที่พักพิง และผลการศึกษาที่ยังสอดคล้องกับพื้นที่ในจังหวัดใกล้เคียงของประเทศไทย และในประเทศมาเลเซีย

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การเตรียมตัวอย่างซากหอยน้ำจืดควรเตรียมตัวอย่างภายใต้แสงสีแดงสลัว และ ตัวอย่างที่บดแล้วนั้นควรหลีกเลี่ยงความชื้น

5.2.2 ในการทดสอบตัวอย่างที่ผ่านการฉายรังสีควรทำการทดสอบจากมากไปน้อย และทำการทดสอบอย่างต่อเนื่อง เพื่อลดการจางหายของสัญญาณหรืออิเล็กทรอนิกส์ และความเสถียรของข้อมูล

5.2.3 ควรใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการคำนวณอายุและค่าความคลาดเคลื่อน เพื่อความ สะดวกและรวดเร็ว

5.2.4 การหาอายุของตัวอย่างใด ๆ ควรใช้เทคนิคตั้งแต่ 2 เทคนิคขึ้นไป เพื่อเพิ่มความน่าเชื่อถือ และความแม่นยำกับตัวอย่างใด ๆ ที่ได้ทำการทดสอบ

## บรรณานุกรม

- จิรศักดิ์ สุจริต และสมศักดิ์ ปัญหา. 2551. หอยทากบกในอุทยาน แห่งชาติเขานัน. จัดพิมพ์โดย  
โครงการ BRT.โรงพิมพ์กรุงเทพ จำกัด กรุงเทพฯ. หน้า 15.
- จตุตินาฏ บวรสาโชติ. 2554. วิเคราะห์เปลือกหอย กระดุกปลา จากการขุดค้นแหล่งโบราณคดีโคกพลับ  
ต.โพหัก อำเภอบางแพ จังหวัดราชบุรี. วิทยานิพนธ์ศิลปศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาโบราณคดี  
คณะโบราณคดี มหาวิทยาลัยศิลปากร
- ณัฐกิตติ์ โตอ่อน. 2561. ความหลากหลายชนิดและการกระจายของหอยน้ำจืดในแม่น้ำป่าสัก จังหวัด  
พระนครศรีอยุธยา. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 26, 604-618.
- ดุสิต เครื่องงาม และวิโรจน์ บุญโกสุมภ์. 2536. การประยุกต์ใช้งาน ESR ในทางวัสดุศาสตร์. วารสาร  
ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 3 (2), 111-140.
- นพวรรณ ศรีรัตนประสิทธิ์. 2542. การศึกษาการกระจายของธาตุองค์ประกอบในเส้นผม. สาขาวิชา  
วิทยาศาสตร์กายภาพ มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม.
- นवलวิ รุ่งธนเกียรติ. 2553. นิวเคลียร์เทคโนโลยี: พื้นฐานและการประยุกต์ใช้ด้านดินและพืช, พิมพ์  
ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,  
หน้า 126.
- บรรจง หวังเจริญ. 2537. การกำหนดอายุโบราณวัตถุประเภทเครื่องปั้นดินเผาโดยเทอร์โมลูมิเนสเซนส์.  
การสัมมนาวิชาการ เรื่อง การหาอายุวัตถุในงานด้านโบราณคดีและธรณีวิทยา. 40-45.
- ศตภิชช์ ไกรษี. 2543. การวิเคราะห์ปริมาณธาตุในดินตัวอย่างจากเหมืองทองคำโดยวิธีวิเคราะห์แบบ  
นิวตรอนแอคติเวชัน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการสอนเคมี  
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- ศุภกิจ อรรถบุตร. 2549. การกำหนดอายุเคลือบพื้นของสัตว์และเปลือกหอยโบราณบางชนิดโดยวิธี  
อิเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขานิวเคลียร์เทคโนโลยี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สำนักศิลปากรที่ 13 สงขลา กรมศิลปากร กระทรวงวัฒนธรรม. 2553. รายงานผลการดำเนินงานใน  
โครงการวิจัยการตั้งถิ่นฐานและการดำรงชีวิตของชุมชนสมัยก่อนประวัติศาสตร์และแรกเริ่ม  
ประวัติศาสตร์ใน เขตจังหวัดสงขลา และสตูล ระยะเวลาที่ 2. พิมพ์ครั้งที่ 1, สงขลา: จหก. ทรีโอ  
ครีเอชั่น. หน้า 81-87
- สุชาติ อุปถัมภ์ มาลียา เครือตาชู เยาวลักษณ์ จิตรามวงศ์ และ ศิริวรรณ จันทเมธี. 2538. สังขวิทยา,  
โรงพิมพ์ศักดิ์โสภณาการพิมพ์, กรุงเทพมหานคร.

- สุภกร บุญ ยืน, มณฑา มาลัยทอง อภิสสิทธิ์ โพธิ์แก้ว เบญญา เชิดหิรัญกร และ อิศรพงษ์ เชื้อสันเทียะ. 2558. การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 2, 115-122.
- สุภกร บุญยืน พัชรพร เทียมปาน และ สมลักษณ์ เรืองสุทธิณฤภาพ. 2556. การสังเคราะห์ตัวเร่งวิวิธพันธ์ จากเปลือกหอยเหลือทิ้งเพื่อใช้เตรียมไบโอดีเซล. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 21, 526-532.
- สุภิญญา มากุล. 2557. การวิเคราะห์ดินด้วยวิธี X-ray diffraction (XRD) เพื่อประยุกต์ใช้ทางนิติวิทยาศาสตร์. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชานิติวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- สุธรรม ศรีหล่มสัก. 2554. เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันเบื้องต้น, สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพมหานคร, หน้า 27.
- ธิดารัตน์ วิชัยดิษฐ และ สมหมาย ช่างเขียน. 2558 การหาอายุของซากหอยน้ำจืดและผลึกควอทซ์ จากตะกอนดินของแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าไ้ตะโละ ถ้ำเขาห่าน จังหวัดสตูล ภาคใต้ของประเทศไทย. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์: ม.ป.ท.
- Aitken, M.J. 1985. Thermoluminescence dating. Academic Press, London, pp. 351.
- Aitken, M.J. 1992. Science-based dating in archaeology, 1st ed. Routledge.
- Aydas, C., Engin, B., Kapan, S., Komut, T., Aydin, T. and Paksu, U. 2015. Dose estimation, kinetics and dating of fossil marine mollusc shells from northwestern part of Turkey. Applied Radiation and Isotopes. 105, 72–79. doi: 10.1016/j.apradiso.2015.07.053
- Bajoga, A.D., Al-dabbous, A.N., Alazemi, N.A., Bachama, Y.D. and Alaswad, S.O. 2019. Evaluation of element concentration of uranium, thorium and potassium in topsoil from Kuwait. Nuclear Engineering and Technology. 51 , 1638-1640.
- Blackwell, B. 1998. Electron Spin Resonance Dating, Geological Association of Canada, Dating Method for Quaternary Deposit, 2<sup>nd</sup> ed, Geological Association of Canada, Canada, 209-268.
- Blackwell, B.A.B., Skinner, A.R., Blickstein, J.I.B., Montoya, A.C., Florentin, J.A., Baboumian, S.M., Ahmed, I.J. and Deely, A.E. 2016. ESR in the 21st century: From buried valleys and deserts to the deep ocean and tectonic uplift. Earth-Science Reviews. 158, 125-159. doi: 10.1016/j.earscirev.2016.01.001.

- Cano, N.F., Ayala-Arenas, J.S., Javier-Ccallata, H.S. and Watanabe, S. 2019. OSL and EPR dating of shells and sediments from Congonhas Il sambaqui, Santa Catarina, Brazil. *Radiation Physics and Chemistry*. doi: 10.1016/j.radphyschem.2019.03.044.
- Hechenberger, C. 2014. "Structure machanics and function of themollusc shell. Available online: [https://www.uibk.ac.at/zoology/marinbio/seminarvortraege/seminar\\_calvi2014/mollusc-shell.pdf](https://www.uibk.ac.at/zoology/marinbio/seminarvortraege/seminar_calvi2014/mollusc-shell.pdf) [March 12, 2022]
- Caddie, D. A. H., Hall, J., Hunter, D. S. and Pomery, P. J. 1984. The Application of Electron Spin Resonance Dating to Holocene Bone. *Australian Archaeology*. 19, 75-85
- Colman, S.M. and Pierce, K.L. 2000. Classifications of quaternary geochronologic methods. In J. S. Noller, J. M. Sowers, and W. R. Littis (eds.). *Quaternary Geochronology: Methods and Application*. Washington D.C. American Geophysical Union, pp 2-5.
- Durcan, J.A., King, G.E. and 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.
- Engin, B., Sevinc, K., Taner, G., Demirtas, H. and Eken, M. 2006. ESR Dating of Soma (Manisa, West Anatolia-Turkey) Fossil Gastropoda Shells. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 243, 397-406. doi: 10.1016/j.nimb.2005.09.008
- Feathers, J.K. 2020. Methods and applications in trapped charge dating. *Methods and Protocols*. 3(1), 24. Doi: 10.3390/mps3010024
- Gamze, E., Ulku, S., Hulya, A., Mesut, I., Sevinc, K., Ahmet, D., Engin, B., Delika, A., Orhan, H., Biyik, R., and Ozmen, A. 2018. The importance of pre-annealing treatment for ESR dating of mollusc shells: A key study for İsmil in Konya closed Basin/Turkey", *AIP Conference Proceedings*. 1935, 140002. Doi: 10.1063/1.5026005
- Gaur, R. 2020. Unit-4 Dating Methods. Indira Gandhi National Open University, New Delhi
- Gerson, F. and Huber, W. 2003. *Electron spin resonance spectroscopy for organic radicals*, 1<sup>st</sup> ed., Wiley-VCH, pp. 5.
- Girscom, D.L. and Beltran-Lopez, V. 2002. ESR Spectra Limestones Cretaceous-Tertiary Bond. *Traces of a Catastrophe. Adv. ESR Appl*. 18, 57-64.

- Glascoock, 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 1, 2565]
- Goffer, Z. 2007. *Archaeological Chemistry* (Second Edition). Wiley-Interscience. New Jersey.
- Gomes, M.B., Oliveira, L.M., 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. EPR dating of Shells from Malhada Marsh, Rio de Janeiro, Brazil. *Annals of Marine Science*. 4(1), 001-007. doi: 10.17352/ams.000018
- Grün, R. 1989. Present status of ESR-dating. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes*, 40(10-12), 1045–1055. doi: 10.1016/0883-2889(89)90039-7
- Grün, R. 1997. Electron Spin Resonance Dating. *Chronometric Dating in Archaeology*, 217–260. doi: 10.1007/978-1-4757-9694-0\_8
- Helmuth, S. 1998. *Introduction to Radiation Detectors and Electronics*. Physics Division Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley.
- Hennig, G.J. and Grün, R., 1983. ESR dating in Quaternary geology. *Quar. Sei. Rev.* 2, 157.
- Hess, C.T., Smith, C.W., Price, A.H. 1977. Use of heated reactor effluent for culturing shellfish. *Proceedings 10<sup>th</sup> National Shellfish Sanitation Workshop*, Hunt Valley, Maryland, June 29–30, 1977, 106-116
- Hussein, N. 2017. *Material science and engineering*. International Energy and Environment Foundation, pp. 53.
- Kai, A. and Miki, T. 1992. Electron Spin Resonance of Sulfite Radicals in Irradiated Calcite and Aragonite. *Radiation Physics and Chemistry*. 40, 469-476.
- Kinoshita, A., Figuty, L. and Baffa, O. 2006. Electron spin resonance dating of shells from the sambaqui (shell mound) Capelinha, São Paulo, Brazil. *Brazilian journal of physics*. 36, 93-96.
- Kinoshita, A., Brunettiab, A., Avelarc, W.E.P., Mantelattoc, F.L.M., Simoes, M.G., Fransozod, A. and Baffaa, O. 2002. ESR dating of a subfossil shell from Couve Island, Ubatuba. Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*. 57, 497–500. Doi: 10.1016/S0969-8043(02)00096-9

- Kinoshita, A., Molleberg, M., Santana, W., G Figueiredo, A. M., Guidon, N., Fátima da Luz, M., Guérin, C. and Baffa, O. 2017. ESR dating of *Smilodon* populator from Toca de Cima dos Pilão, Piauí, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*. 120, 66–70.
- Kinoshita, A., Sullasi, H. L., Asfora, V. K., Azevedo, R. L., Guzzo, P., Guidon, N., Figueiredo, A. M., Khoury, H., Pessis, A. M. and Baffa, O. 2016. Dating of fossil human teeth and shells from Toca do Enoque site at Serra das Confusões National Park, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*. 88(2), 847–855.
- Khasswneh, S., al-Muheiesen, Z. and Abd-Allah, R. 2011. Thermoluminescence dating of pottery objects from tell AL-Husn, Northern Jordan, Mediterranean Archaeology and Archaeometry. 11(1), 41–49.
- Limsuwan, S. 2008. ESR dating of laterite in Thailand. A Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy (Physics), Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi.
- Lopes, R. P., Kinoshita, A., Baffa, O., Figueiredo, A. M. G., Dillenburg, S. R., Schultz, C. L., and Pereira, J. C. 2013. ESR dating of Pleistocene mammals and marine shells from the coastal plain of Rio Grande do Sul state, southern Brazil. *Quaternary International*. 352, 124–134.
- Malainey, M. E. 2011. Trapped Charge Dating Techniques. A Consumer's Guide to Archaeological Science. 121–140. doi: 10.1007/978-1-4419-5704-7\_10.
- Miki, T., Kai, A. 1991. Sulfite Radicals in Irradiated Calcite. *Japanese Journal of Applied Physics* 30: 1109.
- Molodkov, A. 1993. ESR dating of non-marine mollusc shells. *Applied Radiation and Isotopes*. 44, 145–148. Doi: 10.1016/0969-8043(93)90209-5
- Molodkov, A. 2001. ESR dating evidence for early man at a Lower Palaeolithic cavesite in the Northern Caucasus as derived from terrestrial mollusc shells. *Quaternary Science Reviews*. 20(5-9), 1051- 1055. doi: [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00044-5)
- Molodkov, A., 1988. ESR dating of Quaternary shells: recent advances. *Quaternary Science Reviews*. 7, 477-484.
- Ikeya, M. 1993. *New Applications of Electron Spin Resonance Dating, Dosimetry and Microscopy*. Singapore: World Scientific.

- Ikeya, M., Ohmura, K., 1981. Dating of fossil shells with electron spin resonance. *Journal of Geology*. 89, 247-251.
- Oakley, K.P. 1964. *Frameworks for Dating Fossil Man, USA*, Transaction Publishers.
- 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. Doi: 10.10.17352/ams.000017
- Petasis, D.T. and Hendrich, M.P. 2015. Quantitative interpretation of multifrequency multimode EPR spectra of metal containing proteins, enzymes, and biomimetic complexes. *Methods in Enzymology*. 563, 171-208.
- Ramakrishna and Dey, A. 2003. *Manual on the Identification of Schedule Molluscs from India*. Zoological Survey of India, Kolkata, pp. 40.
- Radtke, U., Mangini, A. and Grun, R., 1985. ESR dating of marine fossil shells. *Nuclear Tracks*. 10 (4-6), 879-884.
- Riekstina, D., Berzins, J., Krasta, R., Svinka, R., Skrypnik, O. 2015. Natural radioactivity in clay and building materials used in Latvia Latv. *Journal of Physics and Technical Sciences*. 3, 58-66.
- Reilly, D., Ensslh, N., Hastings, S. Jr. and Kreiner, S. 1991. *Passive Nondestructive Assay of Nuclear Materials*, The Commission, Washington, DC, pp. 27-29.
- Schellmann, G. and Radtke, U., 1997. Electron spin resonance (ESR) techniques applied to mollusc shells from South America (Chile, Argentina) and implications for palaeo sea-level curve. *Quaternary Science Reviews* 16, 465-475.
- Schulz, R. K. 1965. Soil Chemistry of Radionuclides. *Health Physics*. 11(12), pp. 1317-1324.
- Sekkina, M.M., Fiki, M.A., Nossair, S.A., and Khalil, N. 2003. Thermoluminescence archaeological dating of pottery in the Egyptian pyramids zone. *Ceramics – Silikáty*. 47 (3), 94-99
- Seletchi, E.D. and Dului, O.G. 2007. Comparative Study of ESR Spectra of Carbonates. *Romanian Journal of Physics*. 52 (5-7), 657-666.

- Serway, R. A. and Marshall, S. A. 1967. Electron Spin Resonance Absorption Spectra of  $\text{CO}_3^-$  and  $\text{CO}_3^{3-}$  Molecule - Ions in Irradiated Single-Crystal Calcite. *The Journal of Chemical Physics*. 46(5). 1949-. doi: 10.1063/1.1840958.
- Shuhaimi ,N.H. and Rahman, N.A. Early history. *The Encyclopedia of Malaysia*. 4, 55
- Shimokawa, K., Imai, N., Nakazato, H., Mizuno, K., 1992. ESR dating of fossil shells in the Middle to Upper Pleistocene strata in Japan. *Quaternary Science Reviews*. 11, 219-224.
- Siriprom, W., Kuha, P. and Limsuwan, P. 2012. The Computational studies on Molluscan Shells. *Procedia Engineering*. 32: 1119-1122.
- Soliman, N. F. 2006. Investigation of an Egyptian Alabaster Ore by Measuring its Natural Radioactivity and by NAA using K0 Standardization and comparator Methods. *Nuclear and Radiation Physics*. 11, 31-40.
- Stachowicz, W., Michalik, J., Burlinska, G., Sadło J. and Dziedzic-Goctawska, A. 1995. Detection limits of absorbed dose of ionizing radiation in molluscan shells as determined by EPR spectroscopy. *Appl Radiat Isot*. 46, 1047–1052.
- Swennen, C., R.G. Moolenbeek, N. Ruttanadaku, H. Hobbelink, H. Dekker and S. Hajisamae. 2001. The Molluscs of the Southern Gulf of Thailand. *Thai Studies in Biodiversity*. 4, 1-2.
- Udomkan, N., Limsuwan, P. and Chaimanee, Y. 2006. Aragonite to Calcite Transformation Study by XRD AND ESR Studied of  $\text{Mn}^{2+}$  in Freshwater Snail Shells: *P. Canaliculata* Lamarck. *International Journal of Modern Physics B*, 20 (9), 1097–1106. doi:10.1142/s0217979206033747.
- Vichaidid, T., Limsuwan, S., Limsuwan, P. 2012. Electron Spin Resonance Study of Tertiary Sediments in Mae Moh Basin, Lampang Province. *American Journal of Applied Sciences*. 9(9), 1329-1336.
- Vichaidid, T., Youngchuay, U. and 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 B* 262, 323–328. Doi: 10.1016/j.nimb.2007.05.021
- Vichaidid, T., Soodprasert, T., Sastri, N., Oopathum, C. and Pichet Limsuwan, P. 2008. Determination of U, Th and K in sediments and fossil Ccollected from Mae Moh



- Mine using gamma-ray spectrometry and neutron activation analysis (NAA).  
Kasetsart J. Natural Sciences. 42, 333-339.
- Yadav, L. D. S. 2005. Organic Spectroscopy. Available online : <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2575-4> [November 10, 2022]
- Zavoisky, E. 1945. Spin magnetic resonance in paramagnetics, J. Phys. USSR 9, 211.
- Ziegelmann, B., Bogl, K.W., Schreiber, G.A. 1999. TL and ESR signal of mollusc shells-  
correlations and suitability for the direction of irradiated foods. Radiation  
Physics and Chemistry. 54, 413-423.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย**

- ก.1 การคำนวณปริมาณรังสีต่อปี
- ก.2 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกอราโกไนต์-แคลไซต์
- ก.3 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง

### ก.1 การคำนวณปริมาณรังสีต่อปี

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

$$\begin{aligned} D_{an} &= \sum \lambda_i N_i E_i \left[ \frac{\text{MeV}}{\text{kg} \cdot \text{y}} \right] \\ &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-19} \left[ \frac{\text{J}}{\text{eV}} \times 10^6 \frac{\text{eV}}{\text{kg} \cdot \text{y}} \right] \\ &= 1.60218 \times 10^{-19} (\sum \lambda_i N_i E_i) \left[ \frac{\text{Gy}}{\text{y}} \right] \\ D_{an} &= \sum \lambda_i N_i E_i \times 1.60218 \times 10^{-10} \text{ [mGy / y]} \end{aligned} \quad (\text{ก.1.1})$$

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

$$\lambda_i N_i = (\ln 2 / T_{1/2}) N_i = (0.69315 / T_{1/2}) N_i \quad (\text{ก.1.2})$$

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

ดังนั้น สำหรับธาตุกัมมันตรังสีที่อยู่ในสถานะสมดุลกัมมันตรังสีของ U-238 เขียนได้เป็น

$$\lambda_i N_i = \lambda_{i+1} N_i = \lambda_{238} N_{238} \quad (\text{ก.1.3})$$

เมื่อ  $\lambda_{238}$  คือ อัตราการสลายตัว และ  $N_{238}$  คือ จำนวนอะตอมของธาตุ U-238 ในผลึกตัวอย่าง ดังนั้น ปริมาณรังสีต่อปีของธาตุ U-238 จะเป็นไปตามสมการ (2.24) เมื่อกำหนดตัวอย่างมีธาตุ U-238 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg)

$$D_{an (U-238)} = 1.60218 \times 10^{-10} \lambda_{238} N_{238} \sum E_{238} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.4})$$

ค่า  $T_{1/2}$  ของ U-238 คือ  $4.468 \times 10^9$  a ดังนั้น ค่า  $\lambda_{238}$  และ  $N_{238}$  สามารถคำนวณได้คือ

$$\lambda_{238} = \frac{0.69315}{T_{1/2 (238)}} = \frac{0.69315}{4.468 \times 10^9 \text{ a}} = 1.55136 \times 10^{-10}$$

$$N_{238} = 6.02218 \times 10^{23} \text{ atom / mole} \times \frac{1}{238.05 \text{ g/mole}} \times 1 \text{ mg} \times 10^{-3} \text{ g / mg}$$

$$= 2.5300 \times 10^{18} \text{ atom}$$

ดังนั้น

$$D_{\text{an (U-238)}} = 0.062879 \sum E_{238} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.5})$$

สำหรับสมการสมดุลกัมมันตรังสีของ Th-232 เขียนได้เป็น

$$\lambda_i N_i = \lambda_{i+1} N_{i+1} = \lambda_{232} N_{232} \quad (\text{ก.1.6})$$

จากสมการ (2.19) ในหัวข้อ 2.9.4 เมื่อกำหนดตัวอย่างมีธาตุ Th-232 อยู่ 1 ppm (1 mg/kg)

$$D_{\text{an (Th-232)}} = 1.60218 \times 10^{-10} \lambda_{232} N_{232} \sum E_{232} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.7})$$

ค่า  $T_{1/2}$  ของ Th-232 คือ  $1.14 \times 10^{10}$  a ดังนั้น ค่า  $\lambda_{232}$  และ  $N_{232}$  สามารถคำนวณได้คือ

$$\lambda_{232} = \frac{0.69315}{T_{1/2} (232)} = \frac{0.69315}{1.14 \times 10^{10} \text{ a}} = 0.491596 \times 10^{-10}$$

$$N_{232} = 6.02218 \times 10^{23} \text{ atom / mole} \times \frac{1}{232.038 \text{ g/mole}} \times 1 \text{ mg} \times 10^{-3} \text{ g / mg}$$

$$= 2.56532 \times 10^{18} \text{ atom}$$

ดังนั้น

$$D_{\text{an (Th-232)}} = 0.02514 \sum E_{232} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.8})$$

สำหรับสมการสมดุลกัมมันตรังสีของ K-40 เขียนได้เป็น

$$\lambda_i N_i = \lambda_{i+1} N_{i+1} = \lambda_{40} N_{40} \quad (\text{ก.1.9})$$

จากสมการ (2.19) ในหัวข้อ 2.9.4 เมื่อกำหนดตัวอย่างมีธาตุ K-40 อยู่ 1 % (1 g/kg)

$$D_{\text{an (K-40)}} = 1.60218 \times 10^{-10} \lambda_{40} N_{40} \sum E_{40} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.10})$$

ค่า  $T_{1/2}$  ของ K-40 คือ  $1.277 \times 10^9$  a ดังนั้น ค่า  $\lambda_{40}$  และ  $N_{40}$  สามารถคำนวณได้คือ

$$\lambda_{40} = \frac{0.69315}{T_{1/2(40)}} = \frac{0.69315}{1.277 \times 10^9 \text{ a}} = 0.542796 \times 10^{-10}$$

$$N_{40} = 6.02218 \times 10^{23} \text{ atom / mole} \times \frac{1}{39.0983 \text{ g/mole}} \times 1 \text{ mg} \times 10^{-3} \text{ g / mg}$$

$$= 2.56532 \times 10^{18} \text{ atom}$$

ดังนั้น

$$D_{\text{an (K-40)}} = 1.3394935 \sum E_{40} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.11})$$

ปริมาณรังสีต่อปีสำหรับธาตุ U-238, Th-232 ที่ 1 ppm และ K-40 1 % สำหรับแต่ละอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา เขียนได้เป็น

$$D_{\text{an (U-238)}} = 0.062879 \sum E_{238} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.12})$$

$$D_{\text{an (Th-232)}} = 0.02514 \sum E_{232} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.13})$$

$$D_{\text{an (K-40)}} = 1.3394935 \sum E_{40} \text{ (mGy/y)} \quad (\text{ก.1.14})$$

**ตารางที่ ก.1.1** พลังงานรวมของรังสีแอลฟา บีตาและแกมมา ของอนุกรมการสลายตัวของ U-238 Th-232 และ K-40

อนุกรม	พลังงาน (MeV)		
	$E_{\text{total},\alpha}$	$E_{\text{total},\beta}$	$E_{\text{total},\gamma}$
U-238	42.806	2.270	1.753
Th-232	35.932	13.46	2.482
K-40	—	0.506	0.152

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณธาตุยูเรเนียมจำนวน 1 ppm จากพลังงานของรังสีแอลฟา 42.81 MeV ตามสมการ (ก.2.8) ได้ดังนี้

$$D_{\text{an (U-238)}} = (0.062879) \sum E_{\alpha}$$

$$= 0.062879 \times 42.806$$

$$= 2.6916 \text{ mGy/y}$$

ข้อมูลตามตารางที่ ก.2.1 จะถูกนำมาคำนวณปริมาณรังสีต่อปีจากการสลายตัวของ U-238 Th-232 ที่ 1 ppm และ K-40 ที่ 1% ดังตารางที่ ก.1.2

ตารางที่ ก.1.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีกับปริมาณรังสีต่อปี เนื่องจากอนุภาคแอลฟา บีตา และรังสีแกมมา สำหรับสมดุลกัมมันตรังสีของอนุกรมการสลายตัว U-238, Th-232 และ K-40 ในธรรมชาติ

การสลายตัวของธาตุกัมมันตรังสี	ปริมาณรังสีต่อปี (mGy/y)		
	$D_\alpha$	$D_\beta$	$D_\gamma$
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

นำข้อมูลตามตารางที่ ก.1.2 มาคำนวณปริมาณรังสีต่อปีโดยอาศัยปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีตามธรรมชาติ ตามสมการ (ก.1.15 – ก.1.17)

$$D_\alpha = C_U D_{U-\alpha} + C_{Th} D_{Th-\alpha} \quad (\text{ก.1.15})$$

$$D_\beta = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} + C_K D_{K-\beta} \quad (\text{ก.1.16})$$

$$D_\gamma = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_K D_{K-\gamma} \quad (\text{ก.1.17})$$

เมื่อ C คือ ปริมาณความเข้มข้นของธาตุกัมมันตรังสีตามธรรมชาติ

D คือ ปริมาณรังสีต่อปีของรังสีชนิดต่าง ๆ

ค่าตามตารางที่ ก.2.2 นอกจากจะใช้สมการ (ก.1.11 – ก.1.12) ในการคำนวณค่าดังกล่าวแล้ว สามารถใช้สมการต่อไปนี้ในการคำนวณ

$$D_\alpha = C_U (2.692) + C_{Th} (0.737) \quad (\text{ก.1.18})$$

$$D_\beta = C_U (0.143) + C_{Th} (0.028) + C_K (0.678) \quad (\text{ก.1.19})$$

$$D_\gamma = C_U (0.110) + C_{Th} (0.051) + C_K (0.203) \quad (\text{ก.1.20})$$

เมื่อ  $C_U$ ,  $C_{Th}$  และ  $C_K$  เป็นปริมาณความเข้มข้นของธาตุยูเรเนียมและทอเรียมในหน่วย ppm และโพแทสเซียมในหน่วย % ที่ได้จากเทคนิค NAA

ตารางที่ ก.1.3 ปริมาณความเข้มข้นของธาตุ U-238 Th-232 และ K-40 ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด และดินรอบซากหอยน้ำจืด จากแหล่งโบราณคดีถ้ำเขาหวาน จังหวัดสตูล

ตัวอย่าง	U-238 (ppm)	Th-232 (ppm)	K-40 (%)	ปริมาณน้ำ, %W
SH1-010	1.700	3.265	0.220	0.00
SD1-010	3.114	15.716	1.400	0.00

### ก.2.3.1 การคำนวณปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

ปริมาณรังสีภายในต่อปี ( $D_{in}$ ) พิจารณาจากรังสีที่เกิดขึ้นในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด และปริมาณรังสีภายนอกต่อปี ( $D_{ex}$ ) พิจารณาจากรังสีที่เกิดจากองค์ประกอบของดินรอบซากหอยน้ำจืด ซึ่งค่าปริมาณความเข้มข้นของ U-238 Th-232 และ K-40 ที่ได้ตามตารางที่ ก.1.3 นำไปแทนค่าในสมการ (ก.2.18 – ก.2.20) สามารถคำนวณหาค่าปริมาณรังสีต่อปีของตัวอย่างซากหอยน้ำจืดและดินรอบซากหอยน้ำจืดได้ดังนี้

#### ปริมาณรังสีภายในต่อปี

$$\begin{aligned}
 D_{in,\alpha} &= (1.700)(2.692) + (3.265)(0.737) \\
 &= 6.982 && \text{mGy/y} \\
 D_{in,\beta} &= (1.700)(0.143) + (3.265)(0.028) + (0.220)(0.678) \\
 &= 0.482 && \text{mGy/y} \\
 D_{in,\gamma} &= 0 && \text{mGy/y}
 \end{aligned}$$

#### ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี

$$\begin{aligned}
 D_{ex,\alpha} &= 0 && \text{mGy/y} \\
 D_{ex,\beta} &= (3.114)(0.143) + (15.716)(0.028) + (1.400)(0.678) \\
 &= 1.830 && \text{mGy/y} \\
 D_{ex,\gamma} &= (3.114)(0.110) + (15.716)(0.051) + (1.400)(0.203) \\
 &= 1.404 && \text{mGy/y}
 \end{aligned}$$

ตารางที่ ก.1.4 ปริมาณรังสีภายในต่อปี ( $D_{in}$ ) และปริมาณรังสีภายนอกต่อปี ( $D_{ex}$ )

ปริมาณรังสีภายในต่อปี (mGy/y)		ปริมาณรังสีภายนอกต่อปี (mGy/y)	
$D_{in,\alpha}$	$D_{in,\beta}$	$D_{ex,\beta}$	$D_{ex,\gamma}$
6.982	0.482	1.830	1.404



เมื่อพิจารณาปริมาณน้ำในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด และดินรอบซากหอยน้ำจืด สามารถคำนวณปริมาณรังสีต่อปีที่มีปริมาณน้ำได้จากสมการ (ก.2.21 – ก.2.23) ได้ดังนี้

$$D_{\alpha}^{\prime} = D_{\alpha} / [(1 + 1.49W) / (100 - W)] \quad (\text{ก.2.21})$$

$$D_{\beta}^{\prime} = D_{\beta} / [(1 + 1.25W) / (100 - W)] \quad (\text{ก.2.22})$$

$$D_{\gamma}^{\prime} = D_{\gamma} / [(1 + 1.14W) / (100 - W)] \quad (\text{ก.2.23})$$

#### ปริมาณรังสีภายในต่อปีที่มีปริมาณน้ำ

$$\begin{aligned} D_{\text{in},\alpha}^{\prime} &= D_{\alpha} / [(1 + 1.49W) / (100 - W)] \\ &= 6.982 / [1 + 1.49(0) / (100 - 0)] \\ &= 6.982 \end{aligned} \quad \text{mGy/y}$$

$$\begin{aligned} D_{\text{in},\beta}^{\prime} &= D_{\beta} / [(1 + 1.25W) / (100 - W)] \\ &= 0.482 / [(1 + 1.25(0) / (100 - 0)] \\ &= 0.482 \end{aligned} \quad \text{mGy/y}$$

$$D_{\text{in},\gamma}^{\prime} = 0 \quad \text{mGy/y}$$

#### ปริมาณรังสีภายนอกต่อปีที่มีปริมาณน้ำ

$$D_{\text{ex},\alpha}^{\prime} = 0 \quad \text{mGy/y}$$

$$\begin{aligned} D_{\text{ex},\beta}^{\prime} &= D_{\beta} / [(1 + 1.25W) / (100 - W)] \\ &= 1.830 / [(1 + 1.25(0) / (100 - 0)] \\ &= 1.830 \end{aligned} \quad \text{mGy/y}$$

$$\begin{aligned} D_{\text{ex},\gamma}^{\prime} &= D_{\gamma} / [(1 + 1.14W) / (100 - W)] \\ &= 1.404 / [(1 + 1.14(0) / (100 - 0)] \\ &= 1.404 \end{aligned} \quad \text{mGy/y}$$

ตารางที่ ก.1.5 ปริมาณรังสีภายในต่อปีที่มีปริมาณน้ำ ( $D'_{in}$ ) และปริมาณรังสีภายนอกต่อปีที่มีปริมาณน้ำ ( $D'_{ex}$ )

ปริมาณรังสีภายในต่อปีที่มีปริมาณน้ำ ( $D'_{in}$ )		ปริมาณรังสีภายนอกต่อปีที่มีปริมาณน้ำ ( $D'_{ex}$ )	
$D'_{in,\alpha}$	$D'_{in,\beta}$	$D'_{ex,\beta}$	$D'_{ex,\gamma}$
6.982	0.482	1.830	1.404

ดังนั้น จะได้ว่า

$$D_{in} = 0.05(6.982) + (0.482)$$

$$= 0.75 \text{ mGy/a}$$

$$D_{ex} = 1.830 + 1.404 + 0.170$$

$$= 3.40 \text{ mGy/y}$$

$$D = D_{in} + D_{ex}$$

$$= 0.75 + 3.40$$

$$= 4.15 \text{ mGy/y}$$

## ก.2 รูปแบบการตรวจสอบความเป็นผลึกอราโกไนต์-แคลไซต์

### ก.2.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึกอราโกไนต์ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

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:	CCaO <sub>3</sub>
Chemical formula:	CaCO <sub>3</sub>

#### Crystallographic parameters

Crystal system:	Orthorhombic
Space group:	Pmcm
Space group number:	62

a (?):	4.9623
b (?):	7.9680
c (?):	5.7439
Alpha (?):	90.0000
Beta (?):	90.0000
Gamma (?):	90.0000

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.93
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.95
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	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(<<1).
Optical data:	A=1.5300, B=1.6810, Q=1.6854, Sign=-, 2V=18(calc.)
Additional pattern:	To replace 5-453 and validated by calculated pattern 2425. See ICSD 15194 (PDF 71-2392); ICSD 34308 (PDF 76-606).

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

File: CO2

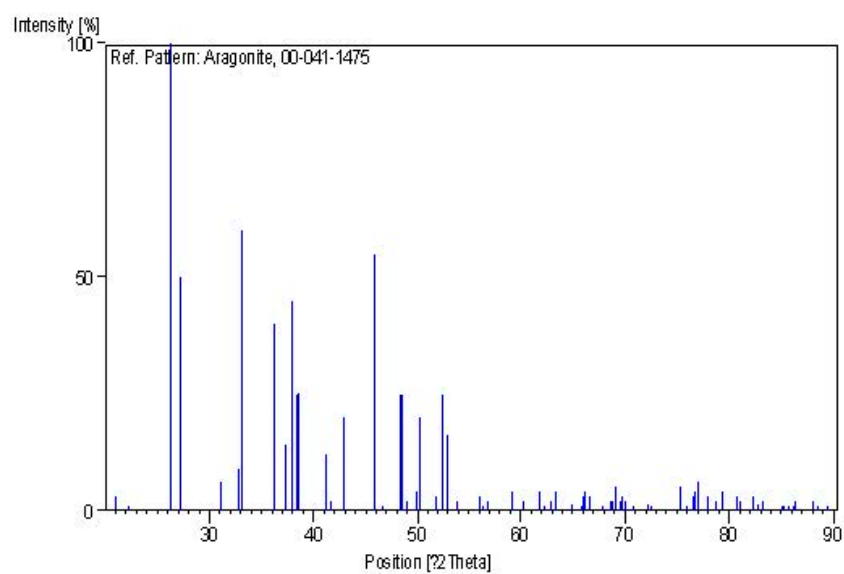
User

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



## ก.2.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึกแคลไซต์ในตัวอย่างซากหอยน้ำจืด

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: Star (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

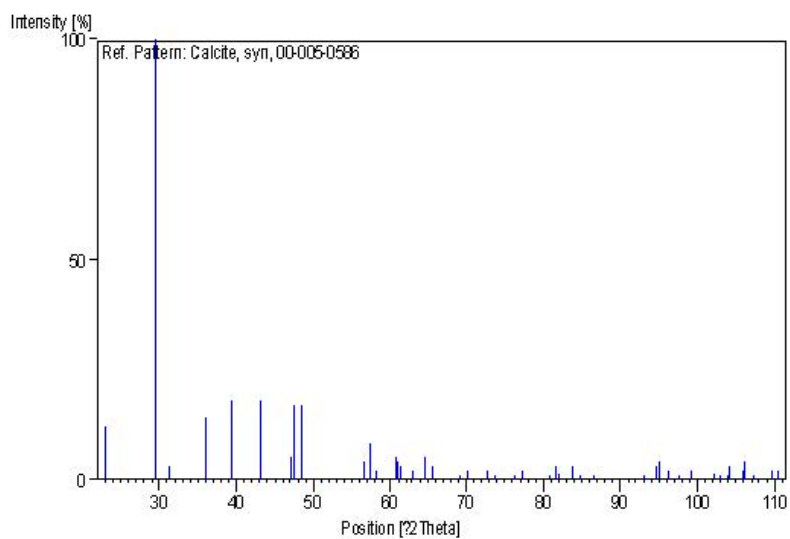
### Peak list

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.3 การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลอง

การประมาณค่าความไม่แน่นอนของการทดลองจะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังต่อไปนี้

**ก.3.1 การหาค่าความไม่แน่นอนชนิด A** จะทำการพิจารณาจากค่าความเคลื่อนของการทดลองทั้งจากการวัดปริมาณรังสีสะสมจากกราฟการตอบสนองต่อปริมาณรังสี และการวัดค่าปริมาณรังสีต่อปี ดังสมการ (ก.3.1)

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

**ก.3.2 การหาค่าความไม่แน่นอนชนิด B** ความไม่แน่นอนชนิดนี้จะพิจารณาจากความไม่แน่นอนที่มาจากเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองสำหรับการหาค่าปริมาณรังสีสะสมและปริมาณรังสีต่อปีจะใช้สมการ (ก.3.2) และ (ก.3.3) ตามลำดับ ดังนี้

$$U_B = U_{(\text{Co-60 Gamma cell})} + U_{(\text{ESR Spectrometer})} \quad (\text{ก.3.2})$$

$$U_B = U_{(\text{HPGe})} \quad (\text{ก.3.3})$$

**ก.3.3 การหาค่าความไม่แน่นอนรวมชนิด C** จะทำการพิจารณาจากการรวมเทอมของความไม่แน่นอนชนิด A และ B ดังนี้

$$U_C = \sqrt{U_A^2 + U_B^2} \quad (\text{ก.3.4})$$

**ก.3.4 การหาค่าความไม่แน่นอนขยาย (ที่ค่ายอมรับไม่เกินร้อยละ 95)** สำหรับการคำนวณค่าความไม่แน่นอนขยายของการวัดค่าปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) และปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) จะทำการประมาณโดยใช้สมการ (ก.3.5) และ (ก.3.6) ตามลำดับ ดังนี้

$$U_{D_{ac}} = k (U_C) \quad (\text{ก.3.5})$$

$$U_{D_{an}} = k (U_C) \quad (\text{ก.3.6})$$

**ก.3.5 การหาค่าความคลาดเคลื่อนของการคำนวณค่าอายุ** เมื่อได้ค่าการวัดปริมาณรังสีสะสม ( $D_{ac}$ ) และค่าปริมาณรังสีต่อปี ( $D_{an}$ ) รวมทั้งค่าความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นจากการทดลองและเครื่องมือจากข้อ ก.3.2 จึงนำมาทำการหาค่าความคลาดเคลื่อนของอายุ ซึ่งหาได้จากสมการ Error Propagation แบบการหาร ซึ่งจะเป็นตามสมการ (ก.3.7) คือ

$$\text{Error } T_{\text{ESR}} = T_{\text{ESR}} \sqrt{\left(\frac{U_{D_{ac}}}{D_{ac}}\right)^2 + \left(\frac{U_{D_{an}}}{D_{an}}\right)^2} \quad (\text{ก.3.7})$$

ภาคผนวก ข ใบรับรองสารมาตรฐาน

- ข.1 สารมาตรฐาน NIST (NIST SRM 1633b)
- ข.2 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.

## 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

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,

**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

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

Correspondence to: R. R. Greenberg

**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 $\pm$ 5 (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 มวลของตัวอย่างและสารอ้างอิงสารมาตรฐาน

ตารางที่ ค.1 มวลตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA

ตัวอย่าง	รหัสทดสอบ ตัวอย่าง	มวล (g)		
		1	2	3
SH1-010	A	0.22532	0.22686	0.25354
SH2-123	C	0.22800	0.24275	0.24112
SH3-248	J	0.27025	0.23158	0.24508
SH4-028	B	0.25522	0.22766	0.22047
SH5-253	K	0.27949	0.22298	0.23564
SH6-140	F	0.25418	0.24111	0.26274

ตารางที่ ค.2 มวลตัวอย่างสิ่งแวดล้อมรอบซากหอยน้ำจืดที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA

ตัวอย่าง	รหัสทดสอบ ตัวอย่าง	มวล (g)		
		1	2	3
SD1-010	P	0.24274	0.25766	0.25074
SD2-123	R	0.24670	0.26804	0.25194
SD3-248	Y	0.23233	0.24200	0.23275
SD4-028	Q	0.25372	0.24566	0.23245
SD5-253	Z	0.21223	0.20546	0.21635
SD6-140	U	0.26507	0.26767	0.25564

ตารางที่ ค.3 มวลสารอ้างอิงมาตรฐาน NIST SRM 1633b (NIST) ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA

รหัสตัวอย่าง	มวล (g)
St1A	145.98
St1B	138.78
St1C	138.97
St1F	149.32
St1I	143.59
St1J	148.91

ตารางที่ ค.4 มวลสารอ้างอิงมาตรฐาน Granodiorite, Silver Plume, Colorado (GSP-2) ที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค NAA

รหัสตัวอย่าง	มวล (g)
St2A	205.46
St2B	146.26
St2E	138.44
St2H	140.60
St2I	148.68
St2P	136.62

ภาคผนวก ง ภาพเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย



ภาพที่ ง.1 เครื่อง Electron Spin Resonance Spectrometer รุ่น Bruker EMX premium ของสำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ (Office Atoms for Peace)



ภาพที่ ข.2 Microwave Bridge ช่วง X-band



ภาพที่ ง.3 เครื่องควบคุมป้อนสนามแม่เหล็ก



ภาพที่ ง.4 Cavity resonator แบบ cylindrical  $TE_{011}$



ภาพที่ ง.5 หลอดควอตซ์สำหรับบรรจุตัวอย่างซากหอยน้ำจืดที่บดเป็นผงแล้ว



ภาพที่ ง.6 เครื่องฉายรังสีแกมมาจากต้นกำเนิด Co-60 รุ่น Gammacell 220 Excel

**ภาคผนวก จ การเผยแพร่งานวิจัย**

- จ.1 การกำหนดอายุด้วยเทคนิคเทอร์โมลูมิเนสเซนซ์และอีเล็กตรอนสปินเรโซแนนซ์ของซากหอยน้ำจืดจากแหล่งโบราณคดีเพิงผาป่าโต๊ะระ จังหวัดสตูล ภาคใต้ของประเทศไทย (Thermoluminescence and electron spin resonance dating of freshwater fossil shells from Pa Toh Roh Shelter archaeological site in southern Thailand)



## Thermoluminescence and electron spin resonance dating of freshwater fossil shells from Pa Toh Roh Shelter archaeological site in southern Thailand



Tidarut Vichaidid\*, Pathipat Saeingjaew

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

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Thermoluminescence dating  
Electron spin resonance  
Khao Han cave  
Pa Toh Roh Shelter archaeological  
Freshwater fossil shells

### ABSTRACT

This research aims to compare the dating results by thermoluminescence in comparison with the electron spin resonance techniques. We also intended to resolve the discrepancy on the precision being measured between these two. Based upon the archaeological evidence, six portions of freshwater fossil shells, used as samples, contain calcium carbonate polymorphs acquired from six locations in Pa Toh Roh Shelter archaeological site, Khao Han cave, Satun province, Thailand. The approach requires two important quantities for accurate dating, namely the annual dose and the accumulated dose. Using neutron activation analysis, the annual doses of the shells from different depths were found to be  $2.64 \pm 0.07$  to  $7.27 \pm 0.11$  mGy per year. The accumulated dose is evaluated from calibrated TL and ESR intensity versus accumulated  $\gamma$ -dose. Linear regression was used to fit the dependence of TL intensity on dose with a linear saturation function. The TL intensity at  $350^\circ\text{C}$  was used to estimate ages of the fossil shells from all depths. The ESR dating would be also available for aragonite calcite shells using the ESR signal of  $g = 2.0016$ . The accumulated dose was found to vary from  $10.49 \pm 2.09$  to  $22.50 \pm 3.99$  Gy and the calculated ages of the shells were between  $3,094 \pm 551$  to  $4,479 \pm 666$  years old. These results confirm that the freshwater fossil shells in the area date back to the Neolithic period are similar to those found in the nearby archaeological sites. In addition, the dates are in agreement with those results from the relative dating as reported by a government agency.

### 1. Introduction

Thailand has various archaeological sites located sporadically throughout the country, both prehistoric and historic. The study of cultural evolution in prehistoric times in southern Thailand was started by archaeologists as early as 1912. Archaeological evidence in the area dates back 40,000 years to the Pleistocene period in the Satun province in southern Thailand. The archaeological evidence indicates human settlement and ancient communities in the prehistoric time around 6,000–3,000 years ago, the Neolithic era. Moreover, there is direct evidence of human presence, namely human and animal bones, color paintings, earthenware, stoneware, and fossil shells [1, 2, 3]. Various items such as pottery, coarse-grained and fine-grained for both basic and decorative patterns on the surface of the container. This was also found in a striped rope pattern and a trace of soil watering, including a striped rope pattern and a trace of soil watering. There were also polished and smoked animal bones, both fired and unburned bone

beads and shell bracelets. However, absolute dating is yet to be done in this area. There are a variety of absolute dating techniques that yield accurate dates for fossil shells, e.g., radiocarbon, electron spin resonance (ESR), thermoluminescence (TL), and optically stimulated luminescence (OSL) dating. Radiocarbon dating is a destructive technique that is widely used for dating fossils whose ages range from a few tens of years to tens of thousands of years. Unlike the luminescence techniques, it requires organic compounds. The number of unpaired electrons trapped by inherent crystal defects is critical for TL, OSL, and ESR. Nonetheless, while these unpaired electrons are caused by radiation exposure in the environment, they are evicted by other external sources of energy such as heat, light, and/or pressure. Therefore, it is essential to control our samples in the light of environmental protection [4].

Each of these techniques uses a different approach in counting the number of free electrons. In ESR, microwave radiation propagates through a sample and undergoes the absorption process causing the

\* Corresponding author.

E-mail address: [tidarut.v@psu.ac.th](mailto:tidarut.v@psu.ac.th) (T. Vichaidid).

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10555>

Received 24 January 2022; Received in revised form 1 April 2022; Accepted 1 September 2022

2405-8440/© 2022 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

electron to change its spin state. Hence the intensity of transmitted microwave is correlated to the number of trapped electrons [5, 6, 7, 8, 9]. TL and OSL, on the other hand, are similar in their underlying processes, i.e., stimulated emission where trapped electrons in crystal undergo transitions from metastable states to the lower energy states as a result of thermal and optical excitation, respectively [6, 9, 10]. However, TL has advantages both in sample preparation and lower the instrumentation cost as opposed to those of OSL and ESR [11]. TL is commonly used to date pottery due to its composition, mainly comprising of quartz, that has a pronounced TL signal. While quartz shows a clear and strong signal, calcium carbonate also displays a strong signal.

Nevertheless, its contribution comes from two crystalline forms, calcite, and aragonite. While calcite is thermodynamically stable, aragonite can transform into calcite under the appropriate heating condition. The phase change is seen in a glow peak around 400°C [12]. Even though these structures give off the thermoluminescence signals, the natural aragonite itself is a poor TL source [13]. Therefore, most TL studies on calcium carbonate have mainly relied on calcite. The glow curve of aragonite without pre-annealing has the most substantial peak around 340°C. These TL signals were found in shells, corals, and lithic objects. On the top of that these crystals were essential parts in determining the absolute age of these samples [14]. TL was possibly suggested for dating shells as early as 1967 [15]. The work focused on the feasibility of TL for dating by using mollusk shells as samples. Later in 1971, an attempt to utilize TL for defining the age difference of soil layers using paludina shells [16]. This study was aimed to understand the physics of sedimentary formation. One of the earliest TL-dating works dedicated to *Pecten* shells was conducted to compare with the ESR result. It showed that they were all in agreement with each other [17]. Besides, the results also revealed the feasible dating range, from  $5 \times 10^3$  years to recent. Nonetheless, the TL results done by the experts were on the dating of various shell species, including Pacific oysters, from multiple places in Japan [18, 19, 20]. Nonetheless, the TL dating is more suitable for structures with quartz found in pottery. While for shells or others with calcium carbonate structures like calcites or aragonites, ESR seems to provide a more precise result in a specific age range. However, several papers use both techniques, TL and ESR [17, 18, 19]. The degree of precision does not only depend on the structures of material but also the age range.

In this paper, we aim to measure a sample with TL compared to the ESR. This will answer the discrepancy between these two techniques, provided it will give us a guideline on how to use each type of measurement to determine the exact age of the material. We apply TL dating, and ESR is dating to aragonite-calcite crystals in freshwater fossil shells, e.g., a bracelet found on the female remains, in Pa Toh Roh Shelter archaeological site in Khao Han cave of Satun province, in southern Thailand. Scattered around that area are shell remains which are inappropriate for dating due to possible alteration of soil layers. Other grave goods also include potteries, animal bones, and stone ornaments. However, they are conserved by the government agency due to scarcity. On the contrary, tip-removed fossil shells were abundant and generally used as ornaments for noble ladies. The results of absolute dating found in the fossil shells indicate that the area is in the Neolithic era, around 10,200-4500 BC when people started to gather in a group of communities either temporarily or permanently. The outcome also agrees with a relative date given by an authorized agency, the 13<sup>th</sup> Fine Arts Department. Moreover, this result is also comparable to those nearby archaeological sites [3]. This study will help us fill up the gap of human being in the prehistoric period.

## 2. Historic site

The samples consist of freshwater fossil shells and surrounding sediments that were collected by personnel of the 13<sup>th</sup> Regional Office of Fine Arts Department Songkhla at the archaeological site of Khao Han cave, moo 7, Ban Pa Toh Roh, Khuan Don District, Satun Province, as

**Table 1.** Sample information and codes used in this study and shown for reference, as assigned by The 13<sup>th</sup> Regional Office of Fine Arts Department Songkhla.

Sample code	Depth (cm)	Level
SH1	70-80	2
SH2		
SH3		
SH4	80-90	3
SH5		
SH6	90-100	4

All samples were tip-removed shells but collected from different depths and locations.

shown in Fig. 1. The inset of Fig. 1 shows the map of Thailand, while Satun province is shown in red while the enlarged on the right is Khao Han cave indicated by a red star located 46 meters above the sea level at the geographic location 6°48'20.2"N and 100°6'20.3"E. The site was unearthed for the sample collection on May 27<sup>th</sup>, 2010. The excavation plan was displayed in Fig. 2. The inset of Fig. 2 shows a side view of the sample collecting area, where TP1 is the sample collection hole. Fig. 3 shows a close up of the female skeleton remain lying supine in the extended position oriented in the east-west direction. Locations and types of offerings are indicated in Fig. (a) and a real photo is illustrated in Fig. (b). This kind of inhumation can be found in prehistoric archaeological sites throughout mainland in southeast Asia. Grave goods being found included pottery, animal bones, fossil shells, stone flakes, stone tools, and indigenous soil. These suggested that the burial site was for a noble lady in the society at that time. Geographically, Khao Han Cave was embedded in a limestone mountain. The cavern is about 30 m long and 16 m in height. The north and south ends are connected to the shelter and natural forest. The eastern boundary is next to a natural forest and rubber farms, while the western border is adjacent to the cave. Nowadays this location is active with local villagers who earn their living by collecting bat guano. However, this exploration was carried out before the settlement of those villagers.

## 3. Materials and methods

### 3.1. Sample collection

Archaeologists have discovered large numbers of artefacts at Pa Toh Rock-Shelter archaeological site in Khao Han cave Satun province. Such archaeological evidence is found from the depth of 60-100 cm. It includes pottery fragments, beads, animal bones and fossil shells. Shell bracelets were discovered at the depth of 70 cm. As the excavation went deeper to around 80 cm, human bones were located as well as shell and lithic ornaments. The actual depth of the site is 160 cm but there were nothing archaeologically interesting.

The excavation site is displayed in Fig. 4(a). The site is 2 m wide and 2 m in depth. The excavation was carried out layer by layer in 10 cm steps. In this study the freshwater shells were used for dating. We collected samples at Levels 2-4. The samples were then labelled for simple identification, as shown in the first column of Table 1. In addition, the sample codes assigned by the officials from the regional office of fine arts department in Songkhla are also included in column 3 for future reference.

In Table 1, summarizes the samples (fossil shells) as shown in Fig. 4. SH1-3 are the sample codes located in level 2 at 70-80 cm in depth. SH4-5 are the sample codes located at the 80-90 cm in-depth level, and SH6 is the sample code at level 4 of 90-100 cm in depth. This table also found that level 2 has the most enormous amount of fossil shells in the same excavation site.

### 3.2. Preparation of specimens

Freshwater fossil shells from each site were divided into two parts. The first part was prepared under dim red-light for the determination of



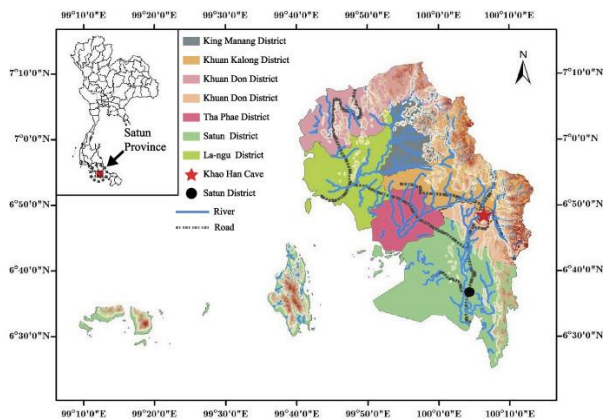


Fig. 1. Archaeological Site of Khao Khan Cave, Satun province.

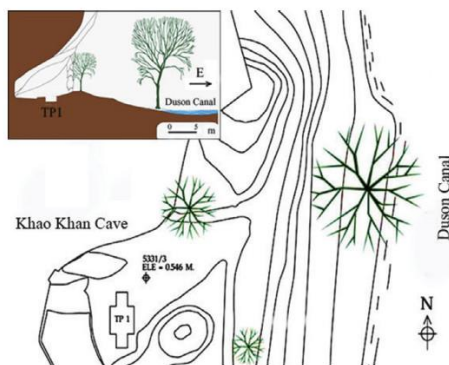


Fig. 2. Location of Archaeological excavation site of Khao Khan Cave, Satun province [3].

accumulated dose ( $AD$ ). The second was prepared under ambient light for evaluating internal annual dose ( $D_{in}$ ).

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 cleansed with distilled water. After that, the samples were gently ground with a mortar, and the grains were sieved in order to obtain the fraction between 90-150  $\mu$ m. The granules were again etched in 0.5% acetic acid for a few minutes in order to suppress spurious TL emission [21, 22]. Specimens with 90-150  $\mu$ m particle size were then washed repeatedly in distilled water and allowed to dry at a temperature of 40°C. All the sample preparation steps were performed under a dim red light. Each sample was divided into 9 aliquots, approximately 300-500 mg each, and all the aliquots were irradiated for TL measurements. Then Each sample was divided into 10 aliquots, approximately 0.50 g each, and all the aliquots were irradiated for ESR measurements.

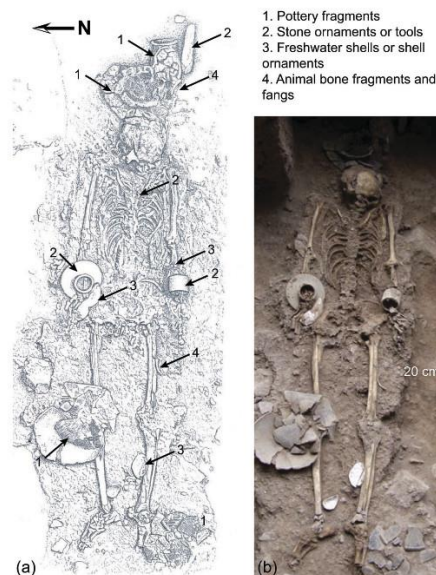


Fig. 3. The female skeleton lying supine in the east-west direction with its grave goods. (a) a sketch and (b) a photo of the remain are depicted with the positions of the offerings in the grave [3].

Artificial  $\gamma$ -irradiation was carried out with a cobalt-60 source (GC-220E), which delivered 3.404 Gy/s of gamma-ray radiation in the Office of Atoms for Peace in Thailand. As for samples of the accumulated dose, nine artificial aliquots of freshwater fossil shells were exposed to  $\gamma$ -irradiation with 10 Gy increments from 0 to 80 Gy. The weight of a sample was about 150-250 mg. All the TL measurements were



Fig. 4. Freshwater fossil shells collected from Khao Han cave archaeological site. (a) the excavation area and (b) the freshwater fossil shells. [3].

carried out at room temperature. The TL was induced by heating the sample at heating rate of 5 °C/s up to 400 °C in a high-purity nitrogen atmosphere. The emitted TL was recorded using a Harshaw-3500 TL reader. Before entering the detector, the photons were filtered by a neutral density filter with an optical density of 0.5–1.5. All the samples were analyzed for response at 350 °C due to the heating trap of aragonite [23, 24, 25]. As for samples of the accumulated dose, ten artificial aliquots of freshwater fossil shells were exposed to  $\gamma$ -irradiation with 10 Gy increments from 0 to 120 Gy. The weight of a sample was about 0.50 g. ESR measurements were performed at room temperature utilizing a pulsed ESR Bruker EMX premium spectrometer. The ESR spectra were recorded at 9.8 GHz (X-band) microwave frequency, 1.002 mW microwave power, field modulation of 0.1 mT.

Signal intensity from TL and ESR measurement for each accumulated known dose was used to construct a calibration curve. The accumulated dose is determined from the signal intensity assuming a linear calibration relationship:

$$I = I_0 \left[ 1 + \left( \frac{D \times t}{AD} \right) \right]. \quad (1)$$

Here  $I_0$  and  $I$  are the observed signal intensity before and after irradiation, respectively.  $AD$  is accumulated dose,  $D$  is the annual dose and  $t$  is irradiation time. The term  $D \times t$  represents the additive dose that is crucial for the determination of accumulated dose [5, 6, 8].

The freshwater shells grains were instead sieved with a 90  $\mu$ m mesh sieve to obtain a particle size range of 0–90  $\mu$ m. Uranium, thorium, and potassium contents in the shells were determined by neutron activation analysis (NAA) [26]. These contents allow us to calculate the internal annual dose ( $D_m$ ).

The surrounding sediment was prepared in an ambient light for external annual dose ( $D_{ex}$ ) determination. The sediment samples were gently ground with a mortar, and the grains were sieved with a 90  $\mu$ m mesh in order to obtain the particle size range 0–90  $\mu$ m. Neutron activation analysis (NAA) was used to estimate external annual and internal annual doses [26]. The sample codes for surrounding sediment were SD1–SD6. They were used for determining concentrations of U-238, Th-232, and K-40 in SH1–SH6. The results are displayed in Table 2.

The annual dose ( $D$ ) is composed of three parts, namely internal annual dose ( $D_m$ ), external annual dose ( $D_{ex}$ ), and cosmic ray dose ( $D_c$ ). The internal annual dose is the result of radiation originated from U-238, Th-232, and K-40 contents in the shell itself, while the external annual dose is from radiation by the surrounding sediment. Each contribution was evaluated by measuring the concentrations of radioactive elements: decay products of U-238 series, Th-232 series, and K-40 are alpha ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) and gamma ( $\gamma$ ) radiation. Moreover, the cosmic ray dose ( $D_c$ ) was also included in the annual dose. The cosmic rays were governed by longitude, latitude, and elevation of the area of interest and these three contributions were lessened by the depth of the sample [27]. The annual dose can be determined using Eq. 2 [8, 22].

$$D = D_m + D_{ex} + D_c. \quad (2)$$

The contribution of internal  $\gamma$ -rays can be neglected since the shells were too thin to absorb  $\gamma$ -rays emitted by themselves. For the internal annual dose calculation, we assumed the efficiency of the defect production (k-value) by  $\alpha$ -particles in aragonite to be negligible because of the coarse grain nature of our samples. As a result, the internal dose solely depends on the  $\beta$  dose rate [5]. For estimating the external annual dose, alpha particles can also be neglected since the shell surface was etched [28, 29, 30, 31]. The internal and external annual dose rates can then be written as

$$D_m = kD'_\alpha + D'_\beta \quad (3)$$

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

The effects of moisture or water content of the surrounding sediment and shell must be taken into account since the materials were dried before the analysis [8, 22]. The dose rates of alpha ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) and gamma ( $\gamma$ ) ( $D'_\alpha$ ,  $D'_\beta$  and  $D'_\gamma$  respectively) with the water content (% $W$ ) can be written as

$$D'_\alpha = D_\alpha / [1 + (1.49W / (100 - W))] \quad (5)$$

$$D'_\beta = D_\beta / [1 + (1.25W / (100 - W))] \quad (5)$$

$$D'_\gamma = D_\gamma / [1 + (1.14W / (100 - W))] \quad (5)$$

In Eq. (5),  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$  and  $D_\gamma$  can be determined using Eq. (6). In the following equation, for example,  $C_U$  is the concentration and  $D_{U-\alpha}$ , a.k.a. a conversion factor, [5, 28], is the  $\alpha$ -particle rate emitted by U-238 [28, 29, 30, 31]. The water content in this work was zero since the weight of each specimen was constant.

$$D'_\alpha = C_U D_{U-\alpha} + C_{Th} D_{Th-\alpha} \quad (6)$$

$$D'_\beta = C_U D_{U-\beta} + C_{Th} D_{Th-\beta} \quad (6)$$

$$D'_\gamma = C_U D_{U-\gamma} + C_{Th} D_{Th-\gamma} + C_K D_{K-\gamma} \quad (6)$$

The concentrations of those radioactive elements are then used to estimate  $D_m$  and  $D_{ex}$  based on the online Dose Rate and Age Calculator (DRAC) using the conversion factors from G. Adamiec and M. J. Aitken [5],  $\alpha$ - and  $\beta$ -grain size attenuation factors respectively from W. T. Bell [32] and B. J. Brennan, et al. [33], and  $\beta$ -etch attenuation factors from V. Mejdahl [34].  $D_c$ , the cosmic 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 TL age of aragonite-calcite was estimated by dividing the accumulated dose ( $AD$ ) by the annual dose ( $D$ ).

## 4. Results and discussion

### 4.1. The X-ray diffraction (XRD) result

The structure of aragonite is orthorhombic, with higher density and better durability than those of calcite, while calcite is rhombohedral

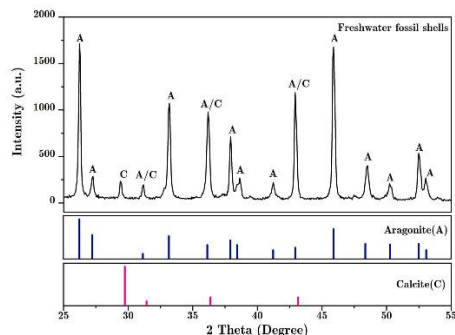


Fig. 5. The freshwater fossil shells are composed of aragonite and calcite. (Aragonite, A; Calcite, C).

[35, 36, 37]. Typically, calcium carbonate has three structural polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. All three polymorphs can occur simultaneously in some types of shells. In the nature, aragonite and calcite are the most common forms. Therefore, expectedly these freshwater shells mainly contain aragonite and calcite. Fig. 5 shows the X-ray diffraction (XRD) result of our shell sample. It consists of mostly aragonite and calcite. The aragonite structure dominates in the shell sample, This can be seen in the peak response of the glow curve.

#### 4.2. The thermoluminescence (TL) results

The glow curves of a gamma-irradiated shell sample, SH6, are presented in Fig. 6(a). Dose usage ranges from 0 to 80 Gy. The inset, Fig. 6(b), shows the plateau, which could be derived from the ratio of the unirradiated sample to the irradiated ones at different dose level. The plateau shown in here is corresponded to the temperature between 325°C and 375°C. In this paper, we selected the signal responded to 350°C to normalize the signal responses to the irradiation varying between 10 Gy to 80 Gy as shown in Fig. 7. All curves have peaked around 160°C and 350°C, where the maximum TL signal is at the latter, possibly the response from aragonite [38, 39]. The former is likely to be the response from puny calcite. However, these temperature responses are tricky to identify for their origin since many studies have stated differently [40, 41, 42, 43, 44]. In many cases, shell samples include not only of calcite, aragonite, and vaterite, but also dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ), or smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), in addition to additional minerals that cannot be identified by XRD (its threshold is 3-5 percent). All of them (dolomite, strontianite, and smithsonite) exhibit a significant TL emission that is consistent with the CGD results of the Ca-rich samples that were used in this study, with maxima peaked at 175°C, 275°C, and 350°C (as shown in Fig. 6). [45, 46, 47] Deconvoluting all glow curves yield three peak responses around 175°C, 275°C, and at 350°C. A glow-curve deconvolution (GCD) for general orders of the kinetics is then employed to fit the curves based on those temperatures [48]. The area under the curve of such 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-interception, according to Eq. (1). The linear relation between the mass normalized intensities and the additive doses dominates in all samples. We, hence, obtain the accumulated dose for the samples as illustrated in Fig. 7.

#### 4.3. Electron Spin Resonance (ESR) Result

Response results on freshwater fossil shells powdered samples from electron spin resonance, the ESR spectra corresponding to a laboratory radiation dose of 0 Gy and 120 Gy are shown in Fig. 8. The characteristic signal for dating is observed at about  $g = 2$  (Field Center 348 mT) in the middle of sextet of hyperfine line. Scan range is 70 mT and 1.002 mW in microwave power.

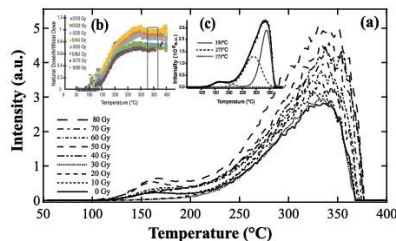
The g-factors and assignments of these centers are related to orthorhombic  $\text{CO}_3^-$  ( $g_{xx} = 2.0016$  and  $g_{yy} = 1.9973$ ). The signal with  $g = 2.0057$  is related to the free rotating  $\text{SO}_3^-$ , the  $g = 2.0031$  is related to isotropic  $\text{SO}_3^-$ , while for  $g = 2.0056$  is related to free rotating  $\text{CO}_3^-$ . The signal used for the dating is that at  $g = 2.0016$ . Our results are in good agreement with those of previous works [22, 49] Fig. 8. The signal amplitudes of these centers increase with dose. According to the X-ray diffraction results, Fig. 9 shows the peak-to-peak amplitudes at  $g = 2.0016$  ( $\text{CO}_3^-$ ) versus dose. The  $\text{CO}_3^-$  line was used as an indicator of dose because this signal is characterized by a long lifetime. Usually, the mean lifetime of the trapped electrons for the signal at  $g = 2.0016$  is estimated to be about  $2 \times 10^8$  years, the average temperature of 15°C. This estimation is good enough for equal to/more than one million years [22] (Table 3).

#### 4.4. Neutron Activation Analysis (NAA) result

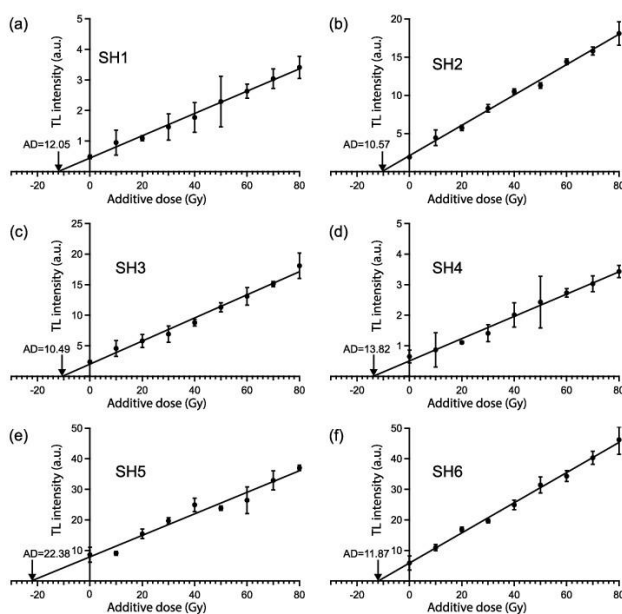
Table 2 gives a summary of all the data from experiment in comparison with the calculation [50]. The radionuclide contents, U-238, Th-232, and K-40, are the results of the NAA performed on the surrounding soil and shell samples. The abundance of uranium in earth crust ranges from 1.5 to 6 ppm, with an average of around 2.8 ppm [51]. For thorium abundance, the range is from 6 to 20 ppm, with an average of 10 ppm, the percentage of potassium abundance is generally from 0.24 to 2.23, with an average of 1.18 [52]. Our NAA results also yield accordingly. On the average, the uranium being found in soil samples is 2.27 ppm, 10.42 ppm thorium, and 1.93% for potassium. These numbers are in reasonable agreement with those of earth crust. Though, the amount of thorium and uranium in SD1 and SD4 show a distinct difference from others. There are possibilities that the soil sample may contain earthenware debris that might carry additional uranium and thorium as indicated in the values of  $D_{ex}$ . The amount of potassium, on the other hand, is slightly more than that of the world average because the soil samples are partly clay of which is a good source of potassium [53].  $D_2$  for SD5 is significantly higher than those of others since the radionuclides 3.02 for uranium, 7.75 for thorium, and 5.70 for potassium at this location are more concentrated, 6.39 mGy/y, than most, particularly potassium. The impact of this phenomenon mainly causes the predicted age to be younger, even though it was on the same layer as SD4, as seen in Table 2. For the fossil shell samples, SH1-6, all radionuclides are markedly low since natural food uptakes of the shells in the area contain minute amounts of the radioactive nuclei [54].

The electron spin resonance (ESR) results were compared with the TL (Table 4). In this research, ESR techniques were applied to fossil shell samples SH1 and SH2 to compare these with TL techniques. Plotting the peak-to-peak amplitudes at  $g = 2.0016$  ( $\text{CO}_3^-$ ) against the additive doses allows one to determine the accumulated dose, as shown in the x-interception. For SH1, the accumulated dose was  $14.91 \pm 0.92$  Gy and  $11.32 \pm 1.09$  Gy for SH2, result of age value with the ESR technique are shown in Table 4.

Because fossil shell behaves as an open system, the radioactive disequilibrium is exhibited Preusser et al. [55]. The leached elements can produce the over-estimation of dose rate. Therefore, ages in this study were possibly underestimated. Nevertheless, our dating results show that the excavation site dates back to about the mid-second millennium to the late beginning of the first millennium BC, the New Stone Age or Neolithic era, in agreement with the archaeological evidence indicating the sedentary settlements. Though animal farming and agriculture are



**Fig. 6.** (a) The TL spectra of laboratory irradiated SH6 sample with 0 to 80 Gy doses. (b) shows the plateau, which could be derived from the ratio of the unirradiated sample to the irradiated ones at different dose levels. (c) A glow curve deconvolution (GCD) for general orders of the kinetics is then employed to fit the curves based on 175°C, 275°C, and at 350°C.



**Fig. 7.** TL analyses of accumulated dose (AD) for SH1-SH6 are displayed from (a) to (f), respectively, based on TL responses at 350°C.

believed to exist in this era, we could not find any clear evidence to support this. The lack is common in most Neolithic sites located near caves or rock shelters in the mainland of Southeast Asia [56]. They were used as campsites, asylums, or burial grounds for foragers since the findings incorporated charred pottery fragments, bones, and a female skeleton, as well as an infant remains [57]. Occupations were likely occasional. This argument is in contrast to that given in the government excavation report that states the area was residential [3].

## 5. Conclusion

The aragonite and calcite in freshwater fossil shells from Pa Toh Roh Shelter archaeological site in Khao Han cave, Satun province, in

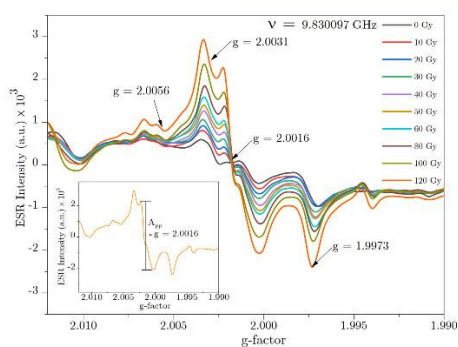
southern Thailand, were studied by Thermoluminescence (TL) dating and Electron Spin Resonance (ESR) techniques. The TL sensitivity is better than the ESR by one order of magnitude. The TL applies to date fossil calcite shells younger than  $1 \times 10^5$  year [19]. Therefore, the age of fossil shells found in this paper is in the order of thousand years. The result from TL is quite reliable based upon our data collections which are reasonably sufficient for the precision in this measurement.

The samples were found to be  $3,094 \pm 551$  to  $4,479 \pm 666$  years old for SH1-SH6. These age estimates are in agreement with those reported by the 13<sup>th</sup> regional office of the fine art department, Songkhla, Thailand.

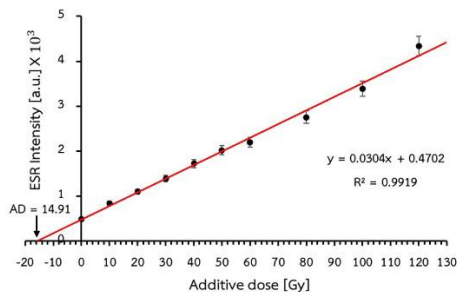
The results from ESR and TL here also agree with another relative dating in the archeology [3]. The age of the freshwater shells at the archaeological site of Khao Han Cave, Satun Province, was found to be

**Table 2.** The contents of U-238, Th-232, and K-40 in nearby soil (SD) and shells (SH) required for estimating annual doses (*D*). Calculated  $D_{in}$  and  $D_{ex}$  are included [50].

Code	Concentration			$D_{in}$ (mGy/y)	$D_{ex}$ (mGy/y)
	U-238(ppm)	Th-232(ppm)	K-40(%)		
SH1	1.70±0.17	3.27±0.26	0.22±0.02	0.49±0.10	
SD1	3.11±0.12	15.72±0.20	1.40±0.01		3.37±0.02
SH2	1.04±0.14	2.09±0.18	0.10±0.01	0.28±0.07	
SD2	2.13±0.13	7.15±0.18	1.48±0.03		2.63±0.02
SH3	0.92±0.12	3.01±0.25	0.11±0.01	0.29±0.07	
SD3	2.65±0.14	8.80±0.18	0.96±0.02		2.35±0.02
SH4	0.93±0.14	3.02±0.08	0.12±0.05	0.30±0.14	
SD4	2.67±0.14	13.41±0.13	1.10±0.03		2.81±0.02
SH5	0.61±0.18	1.98±0.24	0.10±0.01	0.20±0.10	
SD5	3.02±0.13	7.75±0.18	5.70±0.03		7.07±0.03
SH6	1.03±0.12	2.62±0.20	0.12±0.01	0.30±0.06	
SD6	2.42±0.12	9.69±0.13	0.95±0.02		2.34±0.02



**Fig. 8.** EPR spectrum of the shell samples after irradiated up to 120 Gy and ESR spectrum of irradiated shell (120 Gy) showing the dating signal and the  $A_{pp}$ , peak-to-peak amplitude used to build the growth curve.



**Fig. 9.** Growth curve in shell sample (SH1): experimental, show the best fit curve. The intersection of the best fit curves with the x-axis provides the values of the accumulated dose which are reported in each subplots.

in the Neolithic period. Within this approach, the dating of the fossil shells at the same level as the human bones should be a descent criteria to conclude it was in the Neolithic epoch. In other words, we investigate the dating of the fossil shell to infer the human epoch in our study. Furthermore, the evidence found at this archaeological site, such as the female skeleton, potteries, and personal ornaments, also confirms that the site is in the New Stone Age. The settlement, however, might

**Table 3.** Cosmic dose rate ( $D_c$ ), annual dose (*D*), accumulated dose (*AD*) and TL age as a result of the online trapped charge dating [50].

Sample	$D_{c}$ (mGy/y)	<i>D</i> (mGy/y)	<i>AD</i> (Gy)	Age(y)
SH1	0.17±0.01	3.86±0.10	12.13±1.56	3,142±412
SH2	0.17±0.01	2.91±0.07	10.57±1.36	3,632±476
SH3	0.17±0.01	2.64±0.07	10.49±2.09	3,973±798
SH4	0.17±0.01	3.11±0.14	13.82±1.95	4,444±659
SH5	0.17±0.01	7.27±0.11	22.50±3.99	3,094±551
SH6	0.17±0.01	2.65±0.06	11.87±1.74	4,479±666

**Table 4.** Comparison between TL and ESR ages.

Sample	TL age (y)	ESR age (y)
SH1	3,142±412	3862±338
SH2	3,632±476	3890±467

be occasional. The area was possibly a regular campsite or asylum for hunting expeditions since it has an abundant natural resource close to the water reservoir [3, 58]. Besides, such locations, rock shelters, or caves were typically used as burial grounds. The prehistoric period we obtained from the measurement is in accordance with those found in nearby provinces in Thailand, even in Malaysia.

**Declarations**

**Author contribution statement**

Tidarut Vichaidid: Conceived and designed the experiments; Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data; Wrote the paper.

Pathipat Saengjaew: Performed the experiments.

**Funding statement**

Tidarut Vichaidid was supported by Prince of Songkla University.

**Data availability statement**

This research is ongoing and not complete yet and therefore not to be disclosed unless being published elsewhere at the moment.

**Declaration of interests statement**

The authors declare no conflict of interest.

## Additional information

No additional information is available for this paper.

## Acknowledgements

The authors would like to thank Thailand Government Budget Grant scholarship for financial support, we are very grateful for the detailed survey arranged by the 13<sup>th</sup> Regional Office of Fine Arts Department Songkhla. We would also like to express our gratitude to National Standard Radioactivity Laboratory, Office of Atoms for Peace (NSRL,OAP) for supporting gamma irradiation exposure and neutron activity analysis. Lastly, we would like to thank Sainap Doloh for sample preparation and measurement.

## References

- [1] B. Marwick, H.G. Van Vlack, C. Conrad, R. Shoocongdej, C. Thongcharoenchaikit, S. Kwak, Adaptations to sea level change and transitions to agriculture at Khao Toh Chong rockshelter, Peninsular Thailand, *J. Archaeol. Sci.* 77 (2016) 94–108.
- [2] G.W. Solheim II, Northern Thailand, Southeast Asia and world prehistory, in: *Asian Perspectives*, vol. 13, 1970, pp. 145–162.
- [3] The 13<sup>th</sup> Fine Arts Department, Archaeological survey and excavation from Songkhla and Satun province Unpublished report, pp. 81–87, 155–172 Songkhla, 2010.
- [4] E.K. Georgina, G. Benny, G.V. Pierre, H. Frédéric, Trapped-charge thermochronometry and thermometry: a status review, *Chem. Geol.* 446 (2016) 3–17.
- [5] M.J. Aitken, *An Introduction to Optical Dating*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [6] M.J. Aitken, *Thermoluminescence Dating*, Academic Press, London, 1985.
- [7] S. Grellish, G.A. Wagner, Light thrown on history – the dating of stone surfaces at the geoglyphs of Palpa using optically stimulated luminescence, in: *New Technologies for Archaeology, Natural Sciences in Archaeology*, Springer-Verlag, Berlin, 2009, pp. 271–283.
- [8] M. Ikeya, *New Applications of Electron Spin Resonance: Dating, Dosimetry and Microscopy*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [9] I. Liritzis, N. Zacharias, G. Polymeris, Surface luminescence dating of 'dragon houses' and Armena Gate at Styra (Euboia, Greece), *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 10 (3) (2010) 65–81.
- [10] S. Khassawneh, Z. al-Muheisen, R. Abd-Allah, Thermoluminescence dating of pottery objects from tell Al-Husn, Northern Jordan, *Mediterr. Archaeol. Archaeom.* 11 (2011) 41–49.
- [11] I. Takahashi, T. Kobayashi, Thermoluminescence (TL) dating of the iron ignimbrite and co-ignimbrite ash fall deposits, South Luzon, Philippines, *J. Geogr. (Chigaku Zasshi)* 123 (1) (2014) 153–158.
- [12] C.M. Suinta, A review of thermoluminescence of calcium fluoride, calcium sulphate and calcium carbonate, *Radiat. Prot. Dosim.* 8 (1984) 25–44.
- [13] W.L. Medlin, Emission center in thermoluminescence calcite, colomite, magnesite, aragonite, and anhydrite, *J. Opt. Soc. Am.* 53 (11) (1963) 1276–1285.
- [14] S.H. Tatumi, T. Nagatomo, M. Matsuoka, S. Watanabe, Thermoluminescence and ESR in an aragonite speleothem, *Appl. Phys.* 26 (1993) 1482–1486.
- [15] N.M. Johnson, R.L. Blanchard, Radiation dosimetry from the natural thermoluminescence of fossil shells, *Am. Mineral.* 52 (1967) 1297–1310.
- [16] V.B. Vasilenko, N.V. Rengarten, Experiments in thermoluminescence analysis of patulina shells for correlating quaternary deposits, *Int. Geol. Rev.* 13 (1971) 79–85.
- [17] N. Kiyotaka, Thermoluminescence dating of fossil calcite shell, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26 (12) (1987) 2127–2133.
- [18] N. Kiyotaka, T. Nobusuke, W. Tomonori, Y. Isao, Y. Nobuhiko, Y. Yoshihiko, Thermoluminescence measurements of a calcite shell for dating, *Quat. Sci. Rev.* 7 (1988) 367–371.
- [19] N. Kiyotaka, A. Kenji, U. Noboru, Y. Isao, W. Tomonori, Y. Yoshihiko, T. Isao, S. Katsuhisa, H. Hiroichi, Thermoluminescence dating of calcite shells in the pectinidae family, *Quat. Sci. Rev.* 11 (1992) 121–126.
- [20] N. Kiyotaka, M. Yasuyuki, F. Toshihiro, S. Ayanori, H. Naoki, N. Masuo, Y. Isao, W. Tomonori, Y. Yoshihiko, S. Katsuhisa, K. Katsuhisa, Thermoluminescence dating of calcite shell, *Crassostrea gigas* (thunberg) in the ostreidae family, *Quat. Sci. Rev.* 13 (1994) 589–593.
- [21] A. Kinoshita, A. Brunetti, W.E.P. Avelar, F.L.M. Mantelatto, M.G. Simões, A. Fransozo, O. Bafin, Dating of sub fossil shell by ESR and K band spectrum for paramagnetic species assignment, *Adv. ESR App.* 18 (2002) 27–29.
- [22] T. Vichaidid, U. Youngchunyb, P. Limsuwan, Dating of aragonite fossil shell by ESR for paramagnetic species assignment of Mae Moh basin, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. Beam Interact. Mater. Atoms* 262 (2) (2007) 323–328.
- [23] M.S. Abdel-Wahab, S.A. El-Fiki, M.A. El-Fiki, M. Gomaa, S. Abdel-Karim, N. El-Faramawy, Annual dose measurement and TL dating of ancient Egyptian pottery, *Radiat. Phys. Chem.* 47 (1996) 697–700.
- [24] E. Ekdal, A. Ege, T. Karali, Z. Derin, Luminescence dating studies of Yesilova Hoyuk, *Geochronometria* 39 (2012) 268–275.
- [25] M. Fatmahi, Dating past earthquakes and related sediments by thermoluminescence methods: a review, *Quat. Int.* 199 (2009) 104–146.
- [26] T. Vichaidid, T. Soodprasert, N. Sastri, C. Oopatham, P. Limsuwan, 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. (Nat. Sci.)* 42 (2008) 333–339.
- [27] J.R. Prescott, J.T. Hutton, Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating, *Radiat. Meas.* 23 (1994) 497–500.
- [28] G. Adamiec, M. Aitken, Dose-rate conversion factors: update, *Ancient TL* 16 (1998) 37–50.
- [29] M. Ikeya, Dating a stalactite by electron paramagnetic resonance, *Nature* 255 (1975) 48.
- [30] P.W. Levy, A brief survey of radiation effects applicable to geology problems, in: D.J. McDougall (Ed.), *Conference on Applications of Thermoluminescence to Geological Problems*, London, 1968, p. 25.
- [31] E.J. Zeller, Use of electron spin resonance for measurement of natural radiation damage, in: D.J. McDougall (Ed.), *Thermoluminescence of Geological Materials*, London, 1968, p. 271.
- [32] W.T. Bell, Thermoluminescence dating: radiation dose-rate data, *Archaeometry* 21 (1) (1979) 243–245.
- [33] T.A. Brennan, L.L. Leape, N.M. Laird, L. Hebert, A.R. Localio, A.G. Lawthers, J.P. Newhouse, P.L.C. Weiler, H.H. Hiatt, Incidence of adverse events and negligence in hospitalized patients—results of the Harvard medical practice study I, *N. Engl. J. Med.* 324 (6) (1991) 370–376.
- [34] V. Mejdahl, Thermoluminescence dating: bata-dose attenuation in quartz grains, *Archaeometry* 21 (1) (1979) 61–72.
- [35] I.A. Bhatti, J. Lee, D.Y. Jang, K.S.K. Kim, J.H. Kwon, Analysis of shellfish by thermoluminescence and X-ray diffraction methods: knowledge of gamma-ray treatment and mineral characterization, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 663–668.
- [36] A.S. Murray, A.G. Wintle, Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol, *Radiat. Meas.* 32 (2000) 57–73.
- [37] C. Perrin, L. Prestimanco, G. Servelle, R. Tilhac, S. Ni Rain, Cabral, Aragonite-calcite speleothems: identifying original and diagenetic features, *J. Sediment. Res.* 84 (4) (2014) 245–269.
- [38] C. Boronati, V. Correccher, M.D. Virgos, J. Garcia-Guinea, Ionising radiation effect on the luminescence emission of inorganic and biogenic calcium carbonates, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 401 (2017) 1–7.
- [39] L.M. Oliveira, M.B. Gomes, B. Cortez, M.C. D'Oca, L. Tranchina, et al., Electron spin resonance and thermoluminescence dating of shells and sediments from Sambaqui (shell mound) Santa Marta II, Brazil, *Annu. Mar. Sci.* 4 (1) (2020) 001.
- [40] L.A. Carmichael, C.W. Sanderson, S. Ni Rain, Thermoluminescence measurement of calcite shells, *Radiat. Meas.* 23 (1994) 455–463.
- [41] Z.S. Macedo, M.E.G. Valerio, J.F. de Lima, Thermoluminescence mechanism of Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> doped calcite, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1973–1981.
- [42] G.S. Polymeris, G. Kitis, N.G. Kiyak, E. Theodosoglou, N.C. Tsirliganis, A. Ertek, A.E. Erginal, Dating fossil root cast (Black Sea coast, Turkey) using thermoluminescence: implications for windblown drift of shell carbonates during MIS 2, *Quat. Int.* 401 (2016) 184–193.
- [43] N. Takada, A. Suzuki, H. Ishii, K. Hironaka, T. Hironiwa, Thermoluminescence of coral skeletons: a high-sensitivity proxy of diagenetic alteration of aragonite, *Sci. Rep.* 7 (2017) 17969, 1–9.
- [44] B. Ziegelmann, K.W. Bogl, G.A. Schreiber, TL and ESR signals of mollusc shells: correlations and suitability for the detection of irradiated foods, *Radiat. Phys. Chem.* 54 (1999) 413–423.
- [45] A.O. Sibel, P. Gizem, O. Mehmet, Y. Mehmet, H.Y. Ziya, T. Mustafa, Characterization of thermoluminescence kinetic parameters of dolomite after exposure to  $\beta$ -radiation dose, *J. Lumin.* 240 (2021) 1–9.
- [46] J. Garcia-Guinea, E. Crespo-Feo, V. Correccher, A. Cremades, J. Rubio, L. Tormo, P.D. Townsend, Luminescence of Strontianite (SrCO<sub>3</sub>) from Strontian (Scotland, UK), *Radiat. Meas.* 44 (4) (2009) 338–343.
- [47] J. Garcia-Guinea, E. Crespo-Feo, V. Correccher, J. Rubio, M.V. Roux, P.D. Townsend, Thermo-optical detection of defects and decarbonation in natural smithsonite, *Phys. Chem. Miner.* 36 (8) (2009) 431–438.
- [48] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn, Thermoluminescence glow-curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 31 (1) (1998) 2636–2641.
- [49] M.B. Gomes, L.M. Oliveira, B. Cortez, M.C. D'Oca, L. Tranchina, EPR dating of shells from Malhada Marsh, Rio de Janeiro, Brazil, *Annu. Mar. Sci.* 4 (1) (2020) 001.
- [50] J.A. Durcan, G.E. King, G.A.T. Duller, DRAC 1.2: dose rate and age calculation for trapped charge dating, *Quat. Geochronol.* 28 (2015) 54–61.
- [51] R.K. Sahu, in: *Soil Chemistry of Radionuclides*, vol. 11, Health Physics Pergamon Press, 1965, pp. 1317–1324.
- [52] A.D. Bajoga, A.N. Al-dabbous, N.A. Alazemi, Y.D. Bachama, S.O. Alswad, Evaluation of element concentration of uranium, thorium and potassium in top soil from Kuwait, *Nucl. Eng. Technol.* 51 (2019) 1638–1640.
- [53] D. Riekstina, J. Berzins, R. Krasta, R. Svinka, O. Skrypnik, Natural radioactivity in clay and building materials used in Latvia, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* 3 (2015) 58–66.

- [54] C.T. Hess, C.W. Smith, A.H. Price, Use of heated reactor effluent for culturing shellfish, in: Proceedings Tenth National Shellfish Sanitation Workshop, June 29–30, Hunt Valley, Maryland, 1977, pp. 106–116.
- [55] F. Preusser, D. Dedelev, F. Markus, H. Alexandra, K. Annette, K. Nicole, K. Matthias, R. Daniel, Q.G.S. Joel, Luminescence dating: basics, methods and applications, *Eiszeitalt. Ggw., Quat. Sci. J.* 57 (1–2) (2008) 95–149.
- [56] C.F.W. Higham, A review of archaeology in mainland southeast Asia, *J. Archaeolog. Res.* 4 (1) (1996) 3–49.
- [57] D.D. Anderson, Cave archaeology in southeast Asia, *Int. J.* 12 (6) (1997) 607–638.
- [58] N.H. Shuhaimi, N.A. Rahman, Early histor, *Encycl. Malays.* 4 (1999) 55.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายปฏิพัฒน์ เสียงแจ้ว

รหัสประจำตัวนักศึกษา 6420320801

## วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วท.บ.) ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี	2563

## ทุนการศึกษา

ทุนสนับสนุนค่าธรรมเนียมการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

## การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Vichaidid, T., and Saeingjaew, P. 2022. Thermoluminescence and electron spin resonance dating of freshwater fossil shells from Pa Toh Roh Shelter archaeological site in southern Thailand. Heliyon. 8(9), e10555.