

## هم‌سنجی سال‌یابی نسبی فلوئور، اورانیوم، و نیتروژن (*FUN*) با سال‌یابی مطلق رادیو کربن در محیط‌های نمکی بر اساس مطالعه نمونه استخوان‌های مردان نمکی

### معدن چهرآباد زنجان

مسعود باقرزاده کثیری\*

دانشیار گروه باستان‌سنجی دانشگاه هنر اسلامی تبریز

بیستون علیزاده

دانش آموخته کارشناسی ارشد باستان‌سنجی دانشگاه هنر اسلامی تبریز

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۳۰

### چکیده

سال‌یابی یافته‌هایی همانند استخوان امکان بررسی تقدم و تأخر یا هم‌زمانی گونه‌های مختلف انسانی کشف شده در یک محل مشخص را فراهم می‌کند. در این پژوهش نیز نمونه استخوان‌های اجساد شماره دو، سه و پنج مومیایی‌های مردان نمکی معدن چهرآباد زنجان که قبلاً با روش رادیو کربن تاریخ‌گذاری مطلق شده بودند بر اساس سال‌یابی نسبی فلوئور، اورانیوم، و نیتروژن (*FUN*)، تاریخ‌گذاری شدند. مبنای این روش سالیابی بر این اصل استوار است که هرچه استخوان عناصر فلوئور و اورانیوم را بیشتر جذب کند سن قدیمی‌تری داشته و هر چه میزان نیتروژن آن بیشتر باشد استخوان سن کمتری خواهد داشت. نتایج به‌دست‌آمده نشان دادند که ابتدا جسد شماره پنج، سپس جسد شماره سه، و در انتها نیز جسد شماره دو دفن شده است که این ترتیب زمانی تدفین توسط اندازه‌گیری‌های قبلی سال‌یابی کربن ۱۴ تأیید می‌شوند. در مرحله‌ی بعد، نرمال بودن توزیع داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری *SPSS* بررسی شده، و بر اساس رگرسیون خطی، نمودار لُجستیک، آزمون تی و آنالیز واریانس (*ANOVA*) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. نتایج این پژوهش صحت و دقت بالای آزمون سال‌یابی *FUN* در محوطه‌های باستانی و همخوانی مناسب آن با روش سال‌یابی رادیو کربن را، در محیط‌هایی که نمونه‌ها به‌خوبی محافظت‌شده‌اند نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** استخوان مومیایی، معدن نمک چهرآباد، سال‌یابی نسبی، سال‌یابی استخوان، تاریخ‌گذاری *FUN*

## ۱. مقدمه

بدون تردید یکی از دغدغه های باستان شناسان پس از کشف اشیاء در دل خاک تعیین قدمت، یا به تعبیری سال یابی آن هاست. تحولاتی که از آغاز قرن بیستم تاکنون در جمع آوری و پردازش داده ها و پژوهش های باستان شناسی به وجود آمده است به یافتن روش های جدید تجزیه و تحلیل داده ها به ویژه روش های تاریخ گذاری منجر شده است. باستان شناسان و متخصصان علوم باستانی سعی دارند با دستیابی به روش های صحیح تاریخ گذاری پیشرفت های فرهنگی و فن آوری در مکانی مشخص و نیز تعیین محدوده های زمانی این پیشرفت ها، به بررسی فرآیند نفوذ و تأثیر پیشرفت های علمی و فرهنگی جوامع مرتبط با یکدیگر در مناطق مختلف و شناخت چگونگی تحولات همزمان در این جوامع بپردازند. به همین منظور در علم باستان شناسی فنون مختلفی به طور مستقل، یا در ارتباط با یکدیگر، برای تعیین تاریخ یک شیء و یا یک اثر و در نتیجه، تاریخ گذاری یک واقعه یا دوره به وجود آمده اند (Renfrew and Bahn, 2008).

زیست شناسان، انسان دیرینه شناسان و پاتولوژیست ها روی یافته های استخوانی بررسی های همه جانبه ای انجام می دهند. اولین قدم در انجام این بررسی ها تعیین قدمت یافته ها است. سال یابی یافته های همانند استخوان امکان بررسی تقدم و تأخر یا همزمانی گونه های مختلف انسانی کشف شده در یک محل مشخص را فراهم می کند. برای تعیین قدمت استخوان روش های مختلفی وجود دارد این روش ها را می توان به دو گروه اصلی سال یابی مستقیم و غیر مستقیم دسته بندی کرد. انتخاب روش سال یابی به میزان نمونه، محدوده زمانی قابل سال یابی با روش مد نظر، دقت مورد نیاز، تجهیزات سال یابی در دسترس، و نیز هزینه در نظر گرفته شده برای آزمایش های سال یابی بستگی دارد (هاشمی زرج آباد، ۱۳۸۳).

به عنوان مثال برای نمونه های شاخص و انگشت شمار که میزان نمونه ای در دسترس، کم است این گونه مطالعات نیاز به روش و دستگاهی دارند که حداقل نمونه را برای آنالیز لازم داشته، و نکته مهم تر آن است که تا جای ممکن نمونه با روش های غیر مخرب آنالیز شده و بیشترین نتیجه و داده را به محقق دهد. اما برای نمونه آثاری که مقدار آن زیاد است و آنالیز صرفاً برای تکمیل کردن گزارش های باستان شناسی انجام می شود حساسیت زیادی در کار نیست. به عنوان مثال مجموعه پیلدون\* که یکی از آثار شاخص و انگشت شمار در جهان است نمی تواند با روش و دستگاهی مورد مطالعه قرار گیرد که به میزان زیادی نمونه احتیاج باشد. در سال یابی غیر مستقیم یافته ها، با سال یابی لایه های فوقانی و تحتانی در برگیرنده ای استخوان ها با روش های مختلف، قدمت نمونه تخمین زده می شود. به عنوان مثال، می توان به سال یابی دیگر یافته ها مانند سفال و زغال که امکان سال یابی مستقیم و دقیق آن ها وجود دارد اشاره نمود. برای سال یابی مستقیم و در صورت در اختیار داشتن مقدار کافی از نمونه، از روش های سال یابی مطلق مانند سال یابی رادیو کربن یا سال یابی رزونانس اسپین الکترون<sup>†</sup> (ESR) استفاده می شود. استفاده از طیف نگار جرمی شتاب دهنده<sup>‡</sup> (AMS) برای سال یابی رادیو کربن، با توجه به میزان کم نمونه مورد نیاز، بسیار کارآمد است. به دلیل بالا بودن هزینه تهیه دستگاه های مورد نیاز برای سال یابی AMS و ESR، مراکز تحقیقاتی انگشت شماری در دنیا به این روش های سال یابی

\* - Pilttdown

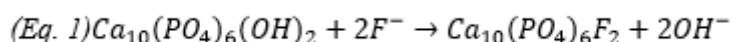
† - Electron spin resonance

‡ - Accelerated mass spectrometry

مجهز هستند. اگر امکان سال‌یابی مطلق نمونه‌ها فراهم نباشد در صورت لزوم می‌توان از روش‌های سال‌یابی مستقیم نسبی استفاده کرد که در این صورت، در بیشتر موارد فقط توالی زمانی یافته‌ها در یک محل مشخص به دست می‌آید (بحرالعلمی، ۱۳۷۲:۱۵۲).

در سال‌یابی نسبی، اگر تعداد نمونه‌های در دسترس کافی باشد (در مقادیر میلی‌گرم) با استفاده از روش‌های سال‌یابی شیمیایی، مانند روش فلئور، اورانیوم و نیتروژن (*FUN*) یا روش راسمیزاسیون اسیدهای آمینه\*، می‌توان توالی نمونه‌ها را نسبت به یکدیگر تعیین کرد. سال‌یابی مستقیم استخوان‌ها اگر روند فسیلی شدن را طی کرده باشند معمولاً امکان پذیر نیست. اگر سال‌یابی یافته‌ها به‌طور مستقیم امکان‌پذیر نباشد می‌توان از روش‌های غیر مستقیم مانند تعیین قدمت لایه‌ها در برگیرنده‌ی یافته‌ها استفاده کرد به‌طوری‌که در هر محل لایه‌های زیرین قدیمی‌ترند و لایه‌های جوان‌تر به ترتیب روی آن‌ها قرار گرفته‌اند (همان: ۱۵۵).

روش سال‌یابی *FUN* بر اساس اندازه‌گیری میزان غلظت سه عنصر فلئور، اورانیوم و نیتروژن در نمونه‌ی استخوان مورد مطالعه صورت می‌گیرد. فلئور در طبیعت معمولاً به‌طور عمده به‌صورت فلوریت  $CaF_2$  یافت می‌گردد و به‌وفور در آب‌های زیرزمینی به مقادیر متفاوتی وجود دارد (Woittiez and Das, 1980). در تماس آب‌های معدنی با استخوان، یون‌های فلوراید موجود در آب جایگزین گروه هیدروکسیل موجود در هیدروکسی آپاتیت موجود در ماتریس معدنی استخوان و یا دندان می‌شوند (Eq. 1) (Kottler et al., 2002).



با توجه به واکنش شدید فلئور با هر مولکول دیگر و واکنش بسیار ضعیف بین فلئور و آپاتیت و یون هیدروکسی، فلئور و آپاتیت یون‌های اضافی دیگری را رد و بدل نمی‌کند. بنابراین میزان غلظت آن در زمان تجمع یا همان انباشته شدن در حد ۳/۸٪ از بافت استخوان خواهد بود. میزان انباشته شدن فلئور در استخوان به شرایط آب و هوایی، ترکیب شیمیایی محل، مقدار رطوبت، وضعیت آب‌های زیرزمینی و آب‌های جاری محل و اکوسیستم محل بستگی دارد (Kottler et al., 2002). به دلیل تغییرات اقلیمی در زمان‌های گذشته که می‌توانسته موجب تغییر غلظت فلئور در آب‌ها شود و با توجه به این موضوع که بازسازی اقلیمی گذشته همواره امکان‌پذیر نیست به‌جای مقایسه غلظت فلئور در نمونه‌ها با نمونه شاهد، تعیین نسبت فلئور به پنتا اکسید فسفر ( $P_2O_5$ ) برای نمونه‌ها در نظر گرفته می‌شود. بایستی توجه نمود که استخوان تازه در کل حاوی ۴۲ درصد  $P_2O_5$  است (بحرالعلمی، ۱۳۷۲:۱۵۲).

با جایگزینی کامل فلئور به‌جای گروه هیدروکسیل و تشکیل فلئور آپاتیت،  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ، غلظت فلئور در استخوان به حدود ۳/۸٪ می‌رسد (*F* به‌جای *OH* جایگزین شده است) (جدول ۱). رسم نمودار شاهد با محاسبه نسبت  $(\frac{\%F}{\%P_2O_5} \times 100)$  نمونه‌های با قدمت مشخص انجام می‌شود.

\* - Amino acid racemization

جدول ۱. میزان جذب فلوتور در دوره های مختلف زمین شناسی (%).

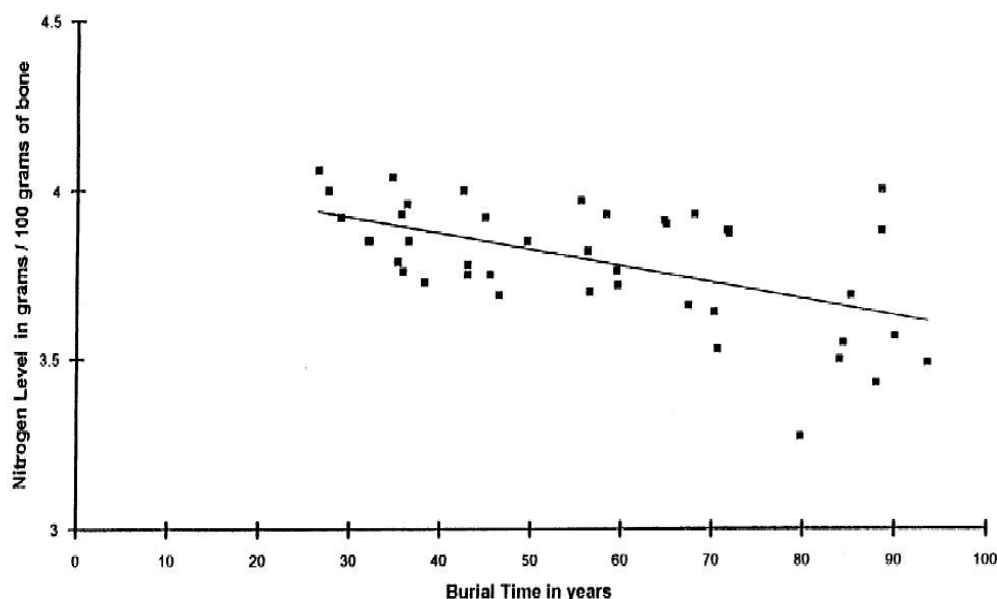
< ۰/۳	دوران معاصر
۱/۵	پلیستوسن (دوران چهارم زمین شناسی)
۲/۳	ترشیاری (دوران سوم زمین شناسی)
۳/۴	مِزوسن
۳/۷	پالئوزولیک

به صورت تجربی مشخص شده است که غلظت فلوتور در بازه های زمانی مختلف به طور قابل توجهی متفاوت است به طوری که تهیه یک منحنی کالیبراسیون در سراسر جهان با توجه به تلاش های انجام شده تاکنون موفقیت آمیز نبوده است. مثلاً نمونه چند هزارساله ممکن است دارای فلورین همان کسانی باشند که چند میلیون سال قبل می زیسته اند (Goksu et al., 1991).

اورانیوم موجود در آب های زیرزمینی نیز به آهستگی و طی زمان های نسبتاً طولانی با جذب در استخوان، جایگزین کلسیم در هیدروکسی آپاتیت می شود. جذب اورانیوم در استخوان، دندان و شاخ روندی مشابه به جذب فلوتور در این نمونه ها داشته و تفاوت اصلی، در سرعت جذب اورانیوم است. روش سال یابی اورانیوم نیز به دلیل تأثیر شرایط محیطی، فقط برای سال یابی نسبی مورد استفاده قرار می گیرد (بحرالعلمی، ۱۳۷۲: ۱۵۲).

نرخ افزایش غلظت این عنصر به دما و عوامل محیطی مانند  $pH$  و کاتالیزورهایی که نقش بازی ایفا می کنند بستگی دارد. جذب اورانیوم در محیط خشک به سختی انجام می پذیرد در حالی که جذب آن در محیط هایی با سنگ ها و لایه های آتشفشانی بهتر از مناطق استوایی است. به دلیل ناهمگن بودن توزیع اورانیوم در نمونه (براساس مشاهدات رد شکافت هسته ای)، باید نمونه برداری از چند نقطه انجام شود (همان، ۱۵۵). به طور کلی غلظت اورانیوم به طور قابل توجهی با محیط زیست زمین شناسی متفاوت است به طوری که سنگ گرانیتی مادر و سنگ های آتشفشانی تمایل دارند در آب های زیرزمینی مقادیر بالایی از اورانیوم تولید کنند در حالی که رسوبات معمولاً به طور قابل توجهی حاوی مقادیر پایین تری از اورانیوم هستند (Hedges and Millard, 1995).

نیتروژن نیز در استخوان و دندان، و در گروه های آمینی اسیدهای آمینه موجود در ساختار کلازن، وجود دارد. استخوان تازه به طور معمول شامل ۴ الی ۵ درصد نیتروژن است البته میزان نیتروژن در افراد جوان بیشتر از افراد مسن است. مطالعاتی که جارویس در سال ۱۹۹۷ انجام داد مشخص کرد که افراد کهن سال رفته رفته نیتروژن کمتری در استخوان خود ذخیره خواهند کرد در حالی که میزان نیتروژن افراد جوان تر بیشتر است (شکل ۱). بنابراین بایستی توجه خاصی به این نکته معطوف گشته و قبل از اندازه گیری نیتروژن، باید سن تقریبی جسد را تعیین کرده و در ادامه، با توجه به این نکات، نتایج را تفسیر نمود (Jarvis, 1997).



شکل ۱. رگرسیون خطی محتوای نیتروژن در ۱۰۰ گرم استخوان نسبت به زمان مرگ (Jarvis, 1997)

سرعت تخریب پروتئین استخوان به شدت به شرایط محیطی، مانند دما و رطوبت وابسته است. همچنین میکروارگانیسم‌ها نیز در از بین بردن پروتئین استخوان نقش مهمی دارند. عوامل مؤثر بر روند تجزیه نیتروژن شامل درجه حرارت محیط، ترکیب شیمیایی و ساختار فیزیکی محل قرارگیری استخوان، مقدار اکسیژن محیط (اکسیژن کمتر، تجزیه کندتر)، سرمای شدید یا غلظت بالای نمک، برخی بیماری‌ها، سموم (کند کردن یا متوقف کردن فعالیت باکتری‌ها) و... می‌باشند (Reiche et al., 2003). اما به‌طور کلی پس از ۲۵۰ هزار تا ۳۰۰ هزار سال، در درجه حرارت‌های گوناگون، میزان نیتروژن موجود در استخوان بسیار ناچیز و تقریباً غیرقابل اندازه‌گیری خواهد بود.

با وجود تمام نکاتی که ذکر شد برای نمونه‌های مختلفی که در یک محل یافت شده‌اند به‌خوبی می‌توان از روش *FUN* برای تعیین قدمت نسبی نمونه‌های استخوان استفاده کرد (بحرالعلمی، ۱۳۷۲:۱۵۴). مبنای استفاده از اندازه‌گیری غلظت این عناصر در تعیین قدمت نسبی نیز بر این استوار است که هرچه استخوان عناصر فلئور و اورانیوم را بیشتر جذب کند سن قدیمی‌تری داشته و هر چه میزان نیتروژن آن بیشتر باشد استخوان سن کمتری خواهد داشت. پژوهش حاضر رویکردی جهت ارزیابی کارایی روش سال‌یابی *FUN* در محیط‌های نمکی بر مبنای نتایج حاصل از سال‌یابی مطلق رادیو کربن هست به‌طوری‌که توالی تقدم و تأخر نمونه استخوان‌های مردان نمکی با روش سال‌یابی نسبی *FUN* تعیین خواهد شد.

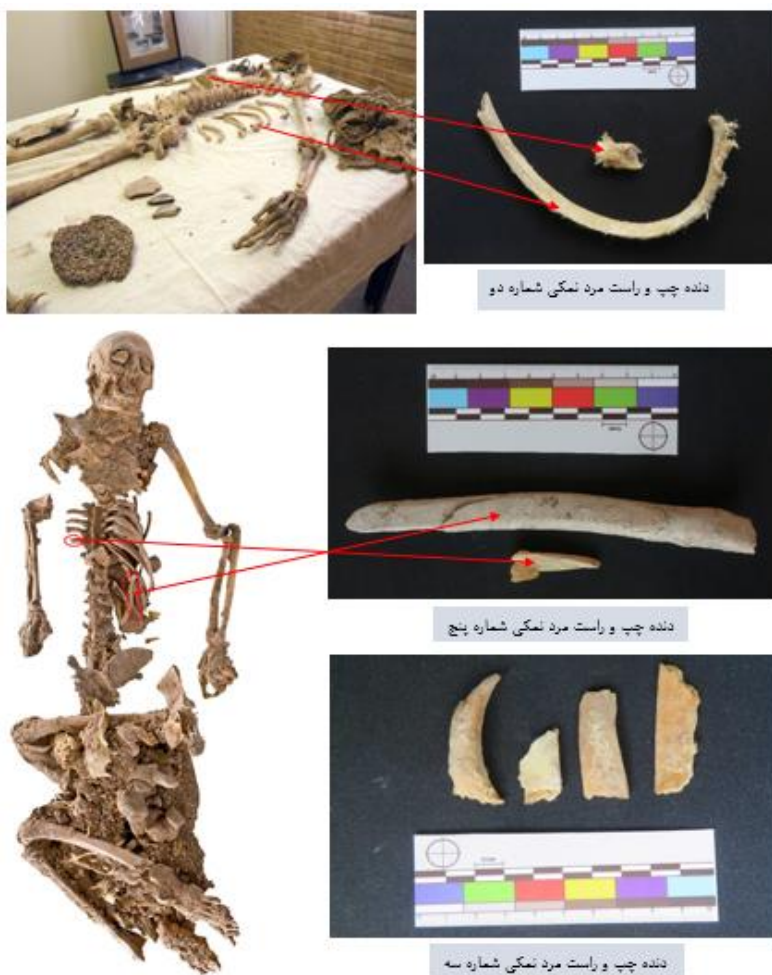
## ۲. معرفی نمونه‌های مورد مطالعه، روش‌ها و دستگاه‌های مورد استفاده

انتخاب نوع استخوان و چگونگی و میزان نمونه‌برداری به شیوه کار و نوع دستگاه آنالیز و پرسش‌هایی که قبل از انجام آنالیز مطرح هستند وابسته است. با توجه به پژوهش‌گراپه که در آن به چگونگی و اهمیت نمونه‌برداری از استخوان‌های باستانی توجه زیادی شده است دلایل علمی جهت آنالیز هر کدام از بخش‌های استخوان ارائه داده است. در پژوهش مذکور، مناسب‌ترین مکان برای سال‌یابی نسبی *FUN* دنده و ساق پا ذکر

شده است (Grube, 1988). بررسی داده های منتشر شده نشان می دهد که بسیاری از قطعات اسکلت برای تجزیه و تحلیل عناصر، احتمالاً بسته به نوع استخوان، میزان آسیب، ابزارهای موجود و دمای نگهداری انتخاب شده اند.

## ۱-۲. نمونه استخوان های مردان نمکی

معادن نمک از جمله مکان هایی هستند که به دلیل محدود بودن فعالیت میکروارگانیسم های تخریب گر، مواد آلی به خوبی در داخل آن ها حفظ شده و باقی می ماند. در واقع، ویژگی حفظ کنندگی نمک دلیل سالم باقی ماندن بسیاری از اشیاء از جمله اشیاء تهیه شده از مواد آلی است. نمونه های مورد مطالعه در این پژوهش نیز در یک معدن نمک (معدن نمک چهارآباد زنجان) یافت شده اند که از نظر جغرافیایی و زمین شناسی در یک منطقه نیمه کوهستانی و یک ناحیه وسیع با رسوبات رسی و نمکی واقع شده است. شکل ۲ اسکلت های یافت شده در این معدن نمک و محل نمونه برداری از سه اسکلت انسانی شماره دو، سه و پنج را نشان می دهد.



شکل ۲. مردان نمکی معدن چهارآباد و محل نمونه برداری از اجساد شماره دو، سه و پنج یافت شده در این معدن

بر اساس نتایج تاریخ‌گذاری رادیو کربن نمونه‌های مورد مطالعه که توسط پروفیسور مارک پولارد در دانشگاه آکسفورد انگلستان انجام شده است (جدول ۲) مشخص گردیده که مرد نمکی دو به دوره ساسانیان مربوط بوده و قدمت مرد نمکی سه و احتمالاً پنج به ۲۳۰۰ سال قبل باز می‌گردند (Pollard et al., 2008).

جدول ۲. نتایج حاصل از سال‌یابی رادیو کربن مومیایی‌های مردان نمکی (Pollard et al., 2008)

OXA number	Mummy	Sample description	C14 age	error	Delta 13C	Delta 15N	Calibrated date BC/AD (95.4%)
OXA-4814	SM1	Human bone	1800	55	-16.4	-	130 AD (95.4%) 410 AD
OXA-16831	SM2	Human skin	1504	27	-18.2	14.4	80 AD (3.4%) 110 AD
OXA-15222	SM3	Human soft	2336	29	-20.3	13.7	410 AD (95.4%) 540 AD
OXA-15500	SM3	Shoe leather	2376	31	-22.6	8.5	440 AD (7.4%) 490 AD
OXA-15028	SM4	Human soft	2262	29	-23.1	14.7	410 BC (79.9%) 350 BC
OXA-16832	SM5	Human skin	2286	28	-20.2	15.1	510 BC (95.4%) 360 BC

## ۲-۲. آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری میزان فلورئور

برای انجام این اندازه‌گیری در ابتدا بایستی حدود دو گرم از نمونه استخوان با آب مقطر چند بار شسته شده و خاک‌های سطحی آن برداشته شود. اگر استخوان بسیار آلوده باشد می‌توان از حمام التراسونیک نیز استفاده کرد. سپس استخوان به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $70^{\circ}C$  حرارت دیده و با استفاده از وسایل مکانیکی تمیز و هاون به پودر تبدیل می‌شود. در ادامه، از پودر مورد نظر حدود یک گرم وزن شده و در یک بشر تمیز ریخته می‌شود. سپس ۱۲ میلی‌لیتر از اسید پرکلریک نیم مولار را داخل بشر حاوی یک گرم پودر استخوان ریخته، ۲۴ میلی‌لیتر آب مقطر بدون یون به آن افزوده و در انتها، ۲۴ میلی‌متر بافر تیزآب\* به آن اضافه می‌شود (Worbel, 2007). لازم به ذکر است که بافر تیزآب شامل مواد زیر هست: چهار گرم  $CDTA^{\square}$ ، ۵۷ میلی‌لیتر اسید استیک، و ۵۷ گرم کلرید سدیم که همگی در ۵۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و بافری با  $pH$  بین ۵ الی ۵/۵ تولید می‌نمایند (Schurr and Gregory, 2002; Chlubek et al., 1996).

بعد از این که محلول مورد نظر آماده شد میزان فلورئور آن با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر مرئی/ماورای بنفش مدل *Spectronic Helios Alpha* ساخت کشور انگلستان، و منحنی کالیبراسیون اندازه‌گیری شد. این آنالیز چند بار تکرار شد تا میزان خطای اندازه‌گیری به حداقل کاهش یابد.

## ۲-۳. آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری میزان اورانیوم

برای اندازه‌گیری میزان اورانیوم از دستگاه پلاسمای جفت شده القایی-طیف سنج جرمی  $(ICP-MS)^{\square}$  مدل *Varian Radial 735* ساخت شرکت *Agilent* آمریکا استفاده شد. طیف‌سنجی پلاسمای جفت شده القایی از جمله روش‌های طیف‌سنجی اتمی است که در آن متمیزه شدن عناصر به کمک محیط گرم پلازما صورت می‌پذیرد. این روش در مقایسه با روش‌های دیگر، روشی حساس‌تر، با حد تشخیص بهتر و تکرارپذیری بالاتر است (Tomassettl et al., 2014). از تلفیق این روش با طیف‌سنج جرمی می‌توان برای افزایش

\* - TISAB

$\square$  - Cyclohexylenedinitrilotetraacetate

$\dagger$  - Inductively coupled plasma-mass spectrometry

قابلیت‌های این روش استفاده کرد. اندازه‌گیری غلظت اورانیوم به صورت درصد اکسید اورانیوم ( $U_3O_8$ ) هست که مقدار آن در نمونه‌های تازه دو صدم درصد بوده، در حالی که در نمونه‌هایی با قدمت ۱ میلیون سال مقدار آن به  $600 \text{ ppm}$  می‌رسد (Turner-Walker, 2007).

به‌طور کلی غلظت اورانیوم به‌طور قابل توجهی با محیط‌زیست زمین‌شناسی متفاوت است. میل ترکیبی اورانیوم با استخوان شناخته شده است و استخوان در طول مدت دفن، اورانیوم جذب می‌کند. در فرآیندی که به صورت مصنوعی در یک آزمایشگاه شبیه‌سازی شده بود مشخص شد که نمونه‌های باستانی سازگاری مناسبی در جذب یون اورانیل ( $U_2^{2+}$ ) موجود در آب‌های زیرزمینی، طی مکانیسم تبادل یونی دارند (Goksu et al., 1991).

## ۲-۴. آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری میزان نیتروژن

برای آماده‌سازی نمونه و تعیین غلظت نیتروژن موجود در آن‌ها نیز ابتدا نمونه‌ها با آب مقطر و با استفاده از حمام التراسونیک تمیز می‌شوند و سپس با آسیاب به صورت پودر درمی‌آیند. برای تعیین غلظت نیتروژن می‌توان از روش‌های مختلفی استفاده کرد. در روش استخراج شیمیایی کلاژن، ۱۰ میلی‌گرم نمونه در اسید سولفوریک غلیظ تا  $70^\circ \text{C}$  حرارت داده می‌شود در حالی که محلول در حین سرد شدن با افزودن هیدروکسید سدیم خنثی می‌شود. در این پژوهش، میزان نیتروژن موجود در استخوان با دو روش *CHNS* و روش کج‌دال\* اندازه‌گیری شد.

دستگاه آنالیز *CHNS* یکی از پیشرفته‌ترین دستگاه‌های مورد استفاده در آنالیز دستگامی جهت تعیین میزان دقیق عناصر سولفور، نیتروژن، هیدروژن و کربن موجود در نمونه ترکیبات آلی و معدنی است (Thompson, 2008). در فرآیند احتراق کوره در حدود  $1000^\circ \text{C}$ ، کربن به دی‌اکسید کربن، هیدروژن به آب، نیتروژن به گاز نیتروژن/اکسیدهای نیتروژن، و گوگرد به دی‌اکسید گوگرد تبدیل می‌شوند (Analytical Methods Committee, 2006). اگر در نمونه عناصر دیگری از جمله کلر وجود داشته باشد آن‌ها نیز به محصولات احتراق، مانند کلرید هیدروژن، تبدیل می‌شوند (Thompson, 2008). دستگاه آنالیز مورد استفاده در این پژوهش مدل *Euro EA 3000* (ساخت کشور ایتالیا) بود.

روش کج‌دال نیز روش استاندارد تعیین نیتروژن است. این روش شامل سه گام اساسی است. بخش اول شامل مرحله هضم می‌شود که در این مرحله، نمونه استخوان در اسید سولفوریک غلیظ در حضور ۲ کاتالیزور جوشانده شده که در اینجا حرارت باعث تسریع در عملکرد هضم می‌شود. بخش دوم شامل مرحله تقطیر است که در این مرحله، ازت موجود در نمونه استخوان که در مرحله اول کاملاً هضم گردیده به صورت گاز آمونیاک آزاد می‌شود. این گاز که به صورت بخار است پس از عبور از مبرد به مایع تبدیل شده و وارد محلول اسید بوریک موجود در ارلن می‌شود و بورات آمونیوم تولید می‌کند. بخش سوم شامل مرحله تیتراسیون است که در این مرحله، بورات آمونیوم تشکیل شده در مرحله قبلی با اسید هیدروکلریک  $0.1$  نرمال تیتروم می‌شود (Fearon, 1920; Persson, 2008).

\* Kjeldahl



برای پردازش آماری داده‌ها و پی بردن به چگونگی روابط بین متغیرهای مستقل و وابسته نیز از نرم‌افزار آماری *SPSS (v 20)* استفاده گردید.

### ۳. نتایج و بحث

اندازه‌گیری غلظت عناصر فلئوئور، اورانیوم و نیتروژن در نمونه‌ی استخوان‌های مردان نمکی شماره‌ی دو، سه و پنج، و مقایسه‌ی آن‌ها با یکدیگر می‌تواند به تعیین تقدم و تأخر زمان مدفون شدن آن‌ها، و یا به عبارت بهتر، به سالیابی نسبی آن‌ها منجر گردد.

#### ۳-۱. اندازه‌گیری فلئوئور موجود در نمونه استخوان‌های مورد مطالعه

آماده‌سازی نمونه‌ها و اندازه‌گیری میزان فلئوئور آن‌ها با دستگاه اسپکتروفتومتر برای هر نمونه دو بار تکرار گردید که نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. بایستی توجه نمود که یون فسفات باعث می‌شود نتایج آزمایش اندازه‌گیری فلئوئور نادرست باشند. به این ترتیب که یون‌های فسفات باعث می‌شوند غلظت یون فلوراید کمتر از میزان واقعی آن ظاهر شده و از محیط استخوان حذف شوند. با حذف یون‌های فسفات از استخوان در جریان اندازه‌گیری، می‌توان نتایج قابل استنادتری ارائه داد (*Chlubek et al., 1996*) (جدول ۳). برای محاسبه میزان فسفات در نمونه‌های مورد مطالعه از رابطه‌ی زیر استفاده می‌شود (*Woittiez and Das, 1980*).

$$A = \frac{F\%}{P_2O_5\%} \times 10 \quad (\text{Eq. 2}) \quad (\text{میزان خالص فلوراید})$$

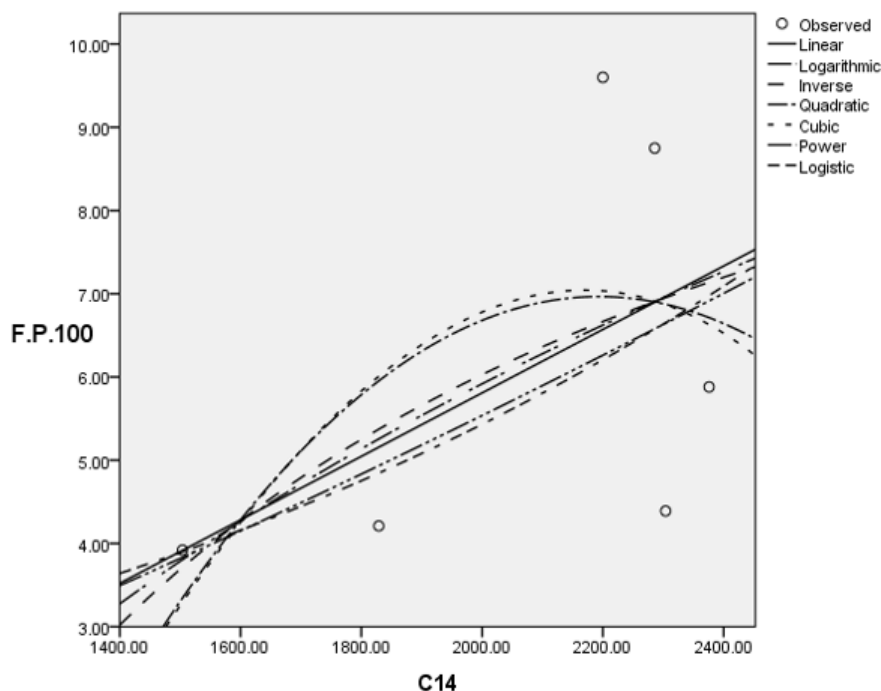
با استفاده از رابطه بالا می‌توان میزان تأثیرگذاری یون فسفات را در نتیجه آزمایش اندازه‌گیری کرد و میزان آن را حذف کرده و نتایج قابل استنادتری ارائه نمود. با توجه به این که هر چه میزان فلئوئور در استخوان زیاد باشد نشان‌دهنده‌ی این است که این استخوان مدت زمان بیشتری در زیر خاک مانده و سن بیشتری دارد معلوم گشت که اسکلت شماره دو نسبت به اسکلت شماره سه و پنج فلئوئور کمتری جذب کرده و در نتیجه، مدت زمان کمتری زیر خاک بوده و قدمت کمتری دارد. استخوان مومیایی شماره سه فلئوئور بیشتری از شماره دو و کمتر از مومیایی شماره پنج جذب کرده است پس قدیمی‌تر از اسکلت شماره دو و جدیدتر از استخوان مومیایی شماره پنج هست (جدول ۳).

جدول ۳. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان فلئوئور و  $P_2O_5$  توسط دستگاه اسپکتروفتومتر

مرد نمکی شماره پنج	مرد نمکی شماره سه		مرد نمکی شماره دو		نمونه و گونه مورد مطالعه				
	میزان خالص فلوراید	$P_2O_5$ (%)	میزان خالص فلوراید	$P_2O_5$ (%)		میزان خالص فلوراید	$P_2O_5$ (%)		
۹	۱۶/۰	۱/۴۴	۵/۶۱	۱۸/۰	۱/۰۱	۴/۲۶	۲۳/۰	۰/۹۸	دنده سمت راست
۹/۳	۱۵/۰	۱/۴۰	۴/۶۰	۲۳/۰	۱/۰۶	۳/۸۸	۲۵/۰	۰/۹۷	دنده سمت چپ

برای پی بردن به چگونگی رابطه‌ی بین غلظت این دو گونه‌ی شیمیایی از تجزیه و تحلیل آماری آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. در یک تحلیل آماری رد کردن فرضیه صفر به‌عنوان نتیجه معنی‌دار\* نامیده می‌شود. این مقدار که به سطح معنی‌داری دوطرفه یا به‌طور خلاصه به Sig معروف است عددی است بین ۰ تا ۱ و معیاری برای رد کردن یا پذیرفتن فرض  $H^0:R = 0$  هست. در صورتی که فرض  $H^0:R = 0$  رد نشود میان دو متغیر استقلال وجود دارد و اگر  $H^0:R = 0$  رد شود به این معنی است که میان دو متغیر وابستگی وجود دارد و یا متغیری که در Row(s) وارد شده بر روی متغیری که در Column(s) آمده، تأثیرگذار است. اگر مقدار Sig از مقدار  $a$  (خطای نوع اول تحقیق آماری) کوچک‌تر و یا مساوی آن باشد ( $Sig \leq a$ ) آنگاه فرض  $H^0$  رد می‌شود و یا در اصطلاح، میان دو متغیر همبستگی وجود داشته و متغیر مستقل بر روی متغیر وابسته تأثیرگذار است.

شکل ۳ بازه زمانی مابین ۱۴۰۰ تا ۲۵۰۰ سال قبل را در محدوده مردان نمکی معدن نمک زنجان بر اساس نتایج حاصل از نسبت پنتا اکسید فسفر/فلوتور در مقابل سال‌یابی رادیوکربن شامل می‌شود.



شکل ۳. نمودار شاهد نسبت فلوتور به پنتا اکسید فسفر با قدمت‌های مشخص رادیوکربن مردان نمکی

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز فوق بر روی استخوان مردان نمکی شماره‌های دو، سه و پنج (جدول ۳ و شکل ۳) مشخص می‌شود مرد نمکی شماره پنج فلوتور بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو و سه جذب کرده است در نتیجه قدیمی‌تر از دو مرد نمکی دیگر است. مرد نمکی شماره سه نیز فلوتور بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو جذب کرده است و گویایی قدیمی‌تر بودن آن نسبت به مرد نمکی شماره دو است؛ و در آخر مرد نمکی شماره دو فلوتور کمتری نسبت به مرد نمکی شماره سه و پنج جذب کرده و تدفین جدیدتری

\* Significant

را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج پردازش آماری داده‌های به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزار SPSS، ضریب اطمینان داده‌های فلئور با نتایج رادیو کربن ۹۵٪ هست. این بدان معناست که تفاوت معناداری بین این دو دسته از داده‌ها وجود دارد.

### ۳-۲. اندازه‌گیری اورانیوم موجود در نمونه استخوان‌های مورد مطالعه

اورانیوم موجود در آب‌های زیرزمینی به آهستگی و طی زمان‌های نسبتاً طولانی با جذب در استخوان به‌جای کلسیم در هیدروکسی آپاتیت جایگزین می‌شود. جذب اورانیوم در استخوان، دندان و شاخ روندی مشابه به جذب فلئور در این نمونه‌ها دارد (بحرالعلومی، ۱۳۷۲:۱۵۲). در این پژوهش از دنده سمت راست و چپ مردان نمکی شماره دو، سه و پنج، نمونه‌برداری شد و برای دقت بیشتر اندازه‌گیری، این آنالیز دو بار تکرار گردید (جدول ۴).

جدول ۴. نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان اورانیوم (ppm) در نمونه دنده استخوان‌های مردان نمکی

نمونه مورد مطالعه	مرد نمکی شماره دو	مرد نمکی شماره سه	مرد نمکی شماره پنج
دنده سمت راست	۰/۴۷	۰/۵۲	۰/۶۷
دنده سمت چپ	۰/۵۰	۰/۵۲	۰/۶۳

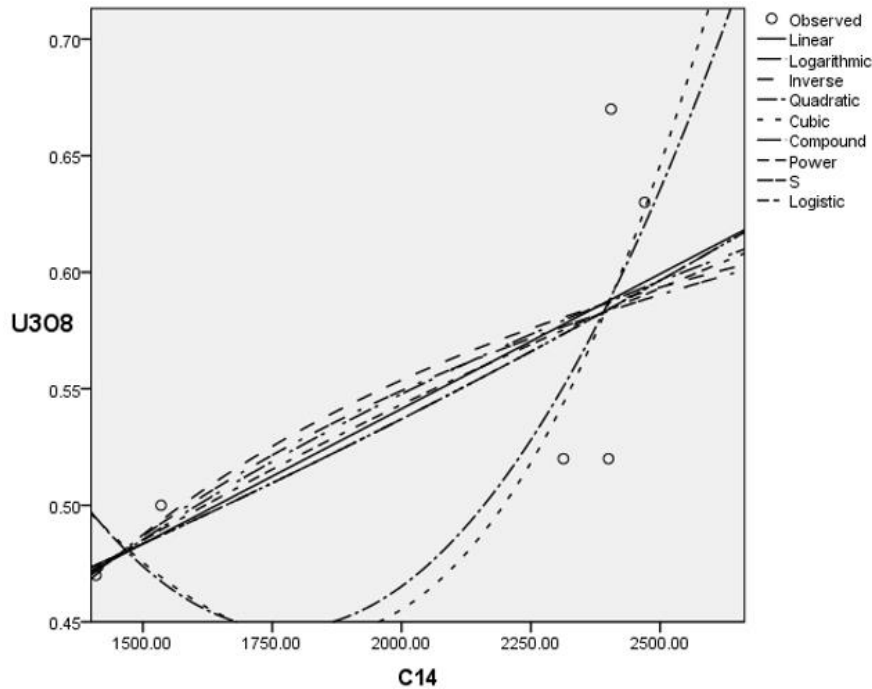
### ۳-۲-۱. رگرسیون خطی بین $U_3O_8$ و $Cl4$

نتایج حاصل از آنالیز رگرسیون خطی بین تاریخ‌گذاری رادیو کربن و اکسید اورانیوم در جدول ۵ آورده شده است. بر اساس این نتایج، از آنجایی که مقدار  $Sig = ۰/۰۱۹$  در  $(Coefficients)$  کوچک‌تر از  $۰/۰۵$  است در نتیجه متغیرها به همدیگر وابسته هستند. میزان  $b$  نیز بزرگ‌تر از صفر است ( $۱/۳۱۰$ )، که در نتیجه ارتباط مستقیمی بین متغیرها وجود دارد. همچنین، میزان  $R$  برابر با  $۰/۸۰۷$  هست که در نتیجه، ضریب همبستگی داده‌ها نیز مقدار بالایی هست.

جدول ۵. رگرسیون خطی و ضریب اطمینان از نسبت اورانیوم با نتایج تاریخ‌گذاری رادیو کربن

Model	Unstandardized Coefficients		Model Summary R	Standardized coefficients beta	Sig.
	b	Std. error			
(Constant)	۱/۳۱۰	۰/۱۲۵	۰/۸۰۷	۰/۷۰۳	۰/۰۶۸
f.p. ratios	۰/۰۰۰	۰/۰۰۰			۰/۰۱۹

ساده‌ترین بیان رابطه میان دو اندازه‌گیری یک خط راست هست. وقتی داده‌ها همه در امتداد هم روی خط راست قرار می‌گیرند گفته می‌شود که میان دو متغیر رابطه‌ای کامل وجود دارد. هم‌هی توان تحلیل رگرسیون به تفسیر این خط و چگونگی قرار گرفتن این داده‌ها روی آن بستگی دارد (نیکنامی، ۱۳۸۷:۲۲۳). شکل ۴ بازه زمانی ما بین ۱۴۰۰ تا ۲۷۰۰ سال قبل در محدوده معدن مردان نمکی زنجان را بر اساس نتایج حاصل از اندازه‌گیری نسبت اورانیوم با سال‌یابی رادیو کربن نشان می‌دهد.



شکل ۴. نمودار شاهد نسبت اورانیوم با قدمت های مشخص رادیو کربن مردان نمکی

بر اساس نتایج مندرج در شکل ۴ و جدول ۴ مشخص می شود مرد نمکی شماره پنج اورانیوم بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو و سه جذب کرده است در نتیجه قدیمی تر از دو مرد نمکی دیگر است. مرد نمکی شماره سه نیز اورانیوم بیشتری نسبت به مرد نمکی شماره دو جذب کرده، که گویایی قدیمی تر بودن آن نسبت به مرد نمکی شماره دو است؛ و در آخر، مرد نمکی شماره دو نیز اورانیوم کمتری نسبت به مرد نمکی شماره سه و پنج جذب کرده و تدفین جدیدتری را نشان می دهد. بر اساس نتایج پردازش آماری داده های به دست آمده توسط نرم افزار SPSS، ضریب اطمینان آزمون رگرسیون خطی این دو دسته داده نیز ۹۵٪ هست.

### ۳-۳ اندازه گیری نیتروژن موجود در نمونه استخوان های مورد مطالعه

برای قضاوت درباره تعیین قدمت نمونه ها بر اساس اندازه گیری میزان نیتروژن موجود در استخوان، بایستی نمودارهای شاهد، با استفاده از نسبت نیتروژن به فسفر و تعیین این نسبت با نمونه هایی با سن معلوم، و همچنین تهیه نمودارهای شاهد با استفاده از نسبت کربن به نیتروژن و نیتروژن به فسفر، ترسیم گردند. با توجه به نتایج آنالیز ICP-MS نمونه استخوان های دنده مردان نمکی، میزان فسفر و کربن نمونه استخوان ها در جدول ۶ آورده شده اند.

نمودارهای شاهد را با استفاده از نسبت کربن به نیتروژن (C/N) نیز ترسیم می کنند چراکه نسبت C/N در کلاژن تقریباً ثابت و بر اساس کربن = ۲/۵ و نیتروژن = ۱ بنا نهاده شده است. با این روش همچنین می توان معلوم کرد که آیا غلظت کربن در نمونه برای سال یابی با روش رادیو کربن به میزان کافی است یا خیر. به دلیل تأثیر شرایط محیطی در روند کاهش غلظت نیتروژن در استخوان، نمودارهای شاهد باید برای مناطق

مختلف به‌طور جداگانه و با استفاده از نمونه‌هایی با قدمت معلوم رسم شوند. روش سال‌یابی نیتروژن به خصوص در مواردی که میزان نمونه برای سال‌یابی مطلق کافی نیست بسیار مفید هست اما بدیهی است که نتایج این نوع سال‌یابی را نباید به‌عنوان سن مطلق نمونه تفسیر کرد. هرچه شرایط محیطی و تغییرات آن و در نتیجه سرعت تجزیه نمونه دقیق‌تر تعیین شود دقت اندازه‌گیری‌ها نیز افزایش می‌یابد. البته برای نمونه‌های قدیمی‌تر، خطاهایی حتی در حدود  $\pm 10000$  سال نیز قابل قبول می‌باشند (بحرالعلومی، ۱۳۷۲: ۱۵۷).

جدول ۶. میزان کربن و فسفر موجود (%) در نمونه استخوان‌های مردان نمکی

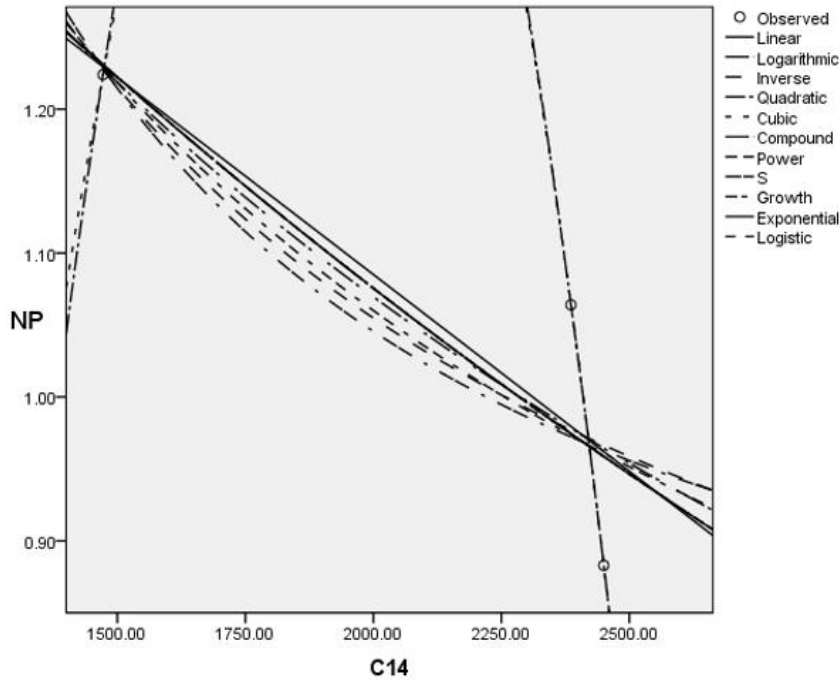
مرد نمکی شماره پنج		مرد نمکی شماره سه		مرد نمکی شماره دو		نمونه و عنصر مورد مطالعه
فسفر	کربن	فسفر	کربن	فسفر	کربن	
۲/۵۰	۷/۲۵	۲/۲۵	۸/۰۰	۲/۷۵	۱۳/۲۰	دنده سمت راست
۲/۰۰	۶/۰۰	۲/۷۰	۱۲/۵۰	۳/۰۰	۱۳/۰۰	دنده سمت چپ

نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیتروژن توسط آنالیز *CHNS* و آنالیز *Kjeldahl* که در جدول ۷ نشان داده شده است نشان می‌دهد مرد نمکی شماره دو نیتروژن بیشتری در بافت استخوان داشته، که این مقدار به ترتیب در مرد نمکی شماره سه و پنج کمتر هست.

جدول ۷. نتایج حاصل از اندازه‌گیری نیتروژن (%) توسط آنالیز *CHNS* و *Kjeldahl*

مرد نمکی شماره پنج		مرد نمکی شماره سه		مرد نمکی شماره دو		نمونه‌ی مورد مطالعه
<i>Kjeldahl</i>	<i>CHNS</i>	<i>Kjeldahl</i>	<i>CHNS</i>	<i>Kjeldahl</i>	<i>CHNS</i>	
۲/۴۵	۲/۱۵	۲/۳۰	۲/۴۰	۳/۲۰	۳/۴۸	دنده سمت راست
۲/۴۵	۱/۸	۲/۹۵	۳/۳۰	۳/۲۵	۳/۵۵	دنده سمت چپ

شکل ۵ بازه زمانی مابین ۱۴۰۰ تا ۲۷۰۰ سال قبل در محدوده معدن مردان نمکی زنجان را بر اساس نتایج حاصل از استخراج نسبت نیتروژن به فسفر با سال‌یابی رادیو کربن، نشان می‌دهد. بر اساس اندازه‌گیری‌های صورت گرفته بر روی استخوان مردان نمکی شماره‌ی دو، سه و پنج (جدول ۷ و شکل ۵) مشخص گردید مرد نمکی شماره پنج *N/P* کمتری نسبت به مرد نمکی شماره دو و سه در بافت استخوان دارد (نسبت به‌دست‌آمده از روش *CHNS* و کج‌دال به ترتیب برابر با ۰/۸۶۵ و ۰/۹۰۱ هست) که به معنای آن است که نیتروژن بیشتری از دست داده و در نتیجه، قدیمی‌تر از دو مرد نمکی دیگر است. میزان *N/P* مرد نمکی شماره سه با استفاده از روش *CHNS* و کج‌دال به ترتیب برابر با ۰/۹۰۶ و ۱/۲۲۲ هست که در نتیجه *N/P* بیشتری در بافت استخوان نسبت به مرد نمکی شماره پنج داشته و بنابراین، نسبت به مرد نمکی شماره پنج جدیدتر است. میزان *N/P* مرد نمکی شماره دو نیز به ترتیب برابر با ۱/۲۶۵ و ۱/۱۸۳ هست که در نتیجه، میزان *N/P* آن نسبت به مرد نمکی شماره سه و پنج بیشتر است که از این‌رو، نسبت به مرد نمکی شماره سه و پنج جوان‌تر است. در اینجا نیز بر اساس نتایج پردازش آماری داده‌های به‌دست‌آمده توسط نرم‌افزار *SPSS*، ضریب اطمینان آزمون رگرسیون خطی این دو دسته از داده‌ها ۰/۹۵٪ هست.



شکل ۵. نمودار شاهد نسبت  $N/P$  با قدمتهای مشخص رادیو کربن مردان نمکی

#### ۴. نتیجه

در این پژوهش، نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری میزان فلوتور، اورانیوم و نیتروژن، جهت تاریخ‌گذاری نسبی داده‌ها (روش *FUN*)، با نتایج حاصل از تاریخ‌گذاری مطلق رادیو کربن که توسط پولارد در دانشگاه آکسفورد انجام شده، مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و میزان افتراق و اشتراک آن‌ها اندازه‌گیری شد. میزان معناداری بین فلوتور به فسفات با نتایج حاصل از سال‌یابی رادیو کربن استخوان مردان نمکی  $0/045$  است. در حالی که میزان معناداری بین اورانیوم با نتایج رادیو کربن استخوان مردان نمکی  $0/041$ ، میزان معناداری بین کربن به نیتروژن با سال‌یابی رادیو کربن مردان نمکی  $0/038$ ، و میزان معناداری نیتروژن به فسفر با نتایج سال‌یابی رادیو کربن برابر با  $0/031$  هست. در تمامی نسبت‌ها، سطح معناداری حاصله کوچک‌تر از  $0/05$  هست که در نتیجه، ادعا درباره ارتباط مستقیم بین این متغیرها صادق هست. با توجه به اینکه ضریب همبستگی ( $R$ ) در تمامی نتایج حاصل از تجزیه و تحلیل *SPSS* عناصر یاد شده بالاتر از  $0/800$  و نزدیک به یک هست (ضریب همبستگی فلوتور به فسفات با نتایج رادیو کربن برابر با  $0/891$ ، ضریب همبستگی اورانیوم با نتایج رادیو کربن مردان نمکی  $0/807$ ، ضریب همبستگی  $C/N$  با نتایج رادیو کربن مردان نمکی  $0/924$ ، و ضریب همبستگی  $N/P$  با نتایج رادیو کربن مردان نمکی  $0/877$  است)، میزان همبستگی بالایی بین متغیرهای این دو روش وجود دارد. برای تمامی نتایج حاصل از آنالیز *SPSS* عناصر فلوتور، اورانیوم و نیتروژن، فاصله اطمینان  $95\%$  هست که بیانگر صحت و دقت بالای آنالیز در نمونه‌ها است. مقایسه‌ی نتایج با داده‌های تاریخ‌گذاری رادیو کربن نشان می‌دهد که سال‌یابی نسبی *FUN* تقدم و تأخر این سه نمونه استخوان مومیایی‌های مردان نمکی را به درستی نشان داده است. همچنین با توجه به اشتراک بسیار زیاد بین نتایج روش سال‌یابی رادیو کربن و *FUN* مردان نمکی، می‌توان گفت که این روش تاریخ‌گذاری در مورد استخوان‌های باستانی که به خوبی محافظت شده‌اند به خوبی قابل استفاده هست.

## قدردانی

نتایج این مقاله برگرفته از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد باستان‌سنجی با همین عنوان هست که در دانشگاه هنر اسلامی تبریز به سرانجام رسیده است. به همین دلیل، نویسندگان لازم می‌دانند که از مسئولین دانشگاه هنر اسلامی تبریز به خاطر تمامی حمایت‌های مادی و معنوی صورت گرفته قدردانی نمایند. همچنین، از مسئولین مجموعه‌ی میراث فرهنگی استان زنجان و جناب آقای ابوالفضل عالی، به خاطر در اختیار گذاشتن نمونه‌های مورد مطالعه قدردانی می‌گردد.

## منابع

- بحرالعلوم‌ی شاپورآبادی، فرانک. ۱۳۷۲. *روش‌های سال‌یابی در باستان‌شناسی*. سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت)، مرکز تحقیق و توسعه علوم انسانی، تهران.
- هاشمی زرج آباد، حسن. ۱۳۸۳. *تکنیک‌های تاریخ‌گذاری در باستان‌شناسی*. ادبیات و علوم انسانی (دانشگاه بیرجند). شماره ۴، ۲۳۷-۲۷۴.
- نیکنامی، کمال‌الدین. ۱۳۸۷. *روش‌های تحلیل کمی در پژوهش‌های باستان‌شناسی*. سازمان مطالعه و تدوین کتب علوم انسانی دانشگاه‌ها (سمت)، مرکز تحقیق و توسعه علوم انسانی، تهران.
- Analytical Methods Committee, 2006. *Accred Qual Assur: Evaluation of analytical instrumentation, Part XIX: CHNS elemental analysers*, Springer.
- Chlubek, D., Nocen, I., Dabkowska, E., Zyluk, B., Machoy, Z., Kwiatkowska, B. 1996. *Fluoride accumulation in human skulls in relation to chronological age*, *Fluoride* 29 (3): 131-134.
- Fearon, W.A. 1920. *A modified kjeldahl method for the estimation of nitrogen*. *Dublin Journal of Medical Science* 1: 28-32.
- Goksu, H.Y., Oberhofer, M., Regulla, D. 1991. *Scientific dating methods*. Kluwer Academic Publishers, 250-255.
- Grube, G., 1988. *Impact of the choice of bone samples on trace element data in excavated human skeletons*, *Journal of Archaeological Science* 15: 123-129
- Hedges, R.E.M., Millard, A.R., 1995. *Bones and groundwater: towards the modelling of diagenetic processes*, *Journal of Archaeological Science* 22(2): 155-164.
- Jarvis, D.R., 1997. *Nitrogen levels in long bones from coffin burials interred for periods of 26–90 years*, *Forensic Science International* 85(3): 199-208.
- Kottler, C., Döbeli, M., Krähenbühl, U., Nussbaumer, M., 2002. *Exposure age dating by fluorine diffusion*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 188: 61-66.
- Persson, J. 2008. *A recent review of the classical method with improvements developed by FOSS*, in: *Handbook for Kjeldahl Digestion, FOSS, DK-3400 Hilleroed, Denmark*.
- Pollard, A.M., Brothwell, D.R., Aali, A., Buckley, S., Fazeli, H., Hadian Dehkordi, M., Holden, T., Jones, A.K.G., Shokouhi, J.J., Vatandoust, R., Wilson, A.S., 2008. *Below the salt: a preliminary study of the dating and biology of five salt-preserved bodies from Zanjan Province, Iran*, *Iran* 46: 135-150.
- Reiche, I., Favre-Quattropiani, L., Vignaud, C., Bocherens, H., Charlet, L., Menu, M., 2003. *A multi-analytical study of bone diagenesis: the Neolithic site of Bercy (Paris, France)*. *Measurement Science and Technology* 14 (9): 1608.
- Renfrew, C., Bahn, P. 2008. *Archaeology: theories, methods and practice (5<sup>th</sup> ed.)*, Thames and Hudson Ltd;

Schurr, M.R., Gregory, D.A., 2002. Fluoride dating of faunal materials by Ion-Selective Electrode: high resolution relative dating at an early agricultural period site in the Tucson Basin, *American Antiquity* 67: 281-299.

Thompson, M., 2008. AMC technical briefs: CHNS elemental analysers, *Analytical Methods Committee: AMCTB No. 29*.

Tomassetti, M., Federico, M., Campanella, L., Alfredo, C., 2014. Archaeometric classification of ancient human fossil bones, with particular attention to their carbonate content, using chemometrics, thermogravimetry and ICP emission, *Chemistry Central Journal* 8: 26-34.

Turner-Walker, G., 2007. The chemical and microbial degradation of bones and teeth, in: Pinhasi, R., Mays, S., (eds.), *Advances in human palaeopathology*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 3-29.

Woittiez, J.R.W., Das, H.A., 1980. Determination of calcium, phosphorus and fluorine in bone by instrumental fast neutron activation analysis, *Journal of Radioanalytical Chemistry: Physical Methods Section* 59 (1): 213-219.

Worbel, G., 2007. Issues related to determining burial chronology by fluoride analysis of bone from the Maya archaeological site of CHAU HIIX, *Archaeometry* 49(4): 699-711.