



## پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی<sup>۱</sup>

ایوننیس لیریتزیس، نیکولائوس لاسکاریس،

(مکاتبات با نویسنده مسئول: [liritzis@rhodes.aegean.gr](mailto:liritzis@rhodes.aegean.gr))

برگردان: نگار کاظمی پور

کارشناس مرمت آثار تاریخی و فرهنگی دانشگاه هنر اسلامی تبریز

(مکاتبات مترجم: [negarkazempour@gmail.com](mailto:negarkazempour@gmail.com))

### چکیده

حدود پنجاه سال قبل، اسمیت و فریدمن به پدیده‌ای بنام هیدراته شدن افسیدین پی بردند و روش آزمایشی سالیابی را بر پایه سنجش نوری عمق هیدراته شدگی برای رسیدن به سن مطلق مطرح کردند. آنها و محققین بعدی نسخه‌های متفاوتی از سالیابی را بر پایه هیدراته شدن افسیدین توسعه دادند که شامل هر دو روش تجربی و علمی است. با این حال، با وجود دقت اندازه‌گیری بسیار بالایی که میکروسکوپ نوری دیجیتال با به‌کارگیری طیف سنجی مادون قرمز و تجزیه و تحلیل‌های هسته‌ای دارد، گاهی اوقات روش‌های سالیابی سنتی نیز نتایج رضایت بخشی به همراه داشته اما قادر به تولید نتایج قابل اعتماد در زمینه گاه‌نگاری نبوده‌اند. طی دهه‌ی گذشته، طیف سنجی جرمی یون ثانویه (SIMS)<sup>۲</sup> به‌کار گرفته شد تا شناسایی مقطع عرضی هیدراته شده را بهبود بخشد. با استفاده از مدل‌سازی مقطع غلظت هیدروژن سطحی نسبت به عمق، امکان تعیین سن از طریق فرآیند انتشار حاصل گردید. محدودیت مدل‌سازی متفاوت و ارزیابی‌های ضروری، روش طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه (SIMS-SS)<sup>۳</sup> را اساس و بنیان مناسبی برای سن-یابی انتشار ایجاد کرده و نتایج امیدوار کننده‌ای به همراه داشته است. این بررسی بر پیشرفت روش سالیابی بر اساس هیدراته شدن افسیدین (OHD)<sup>۴</sup> و فرآیند انتشار آن در شیشه اشاره داشته و رهیافت‌های آتی ناشی از کاربرد روش طیف‌سنجی جرمی یونی ثانویه در افسیدین را مورد بررسی قرار داده است.

کلید واژگان: هیدراته شدن افسیدین، سالیابی، طیف‌سنجی جرمی یونی ثانویه، میکروسکوپ نوری دیجیتال.

## ۱- معرفی

تحقیقات در زمینه‌ی شیمی خاک و باستان‌سنجی موجب پیشرفت روش گاه‌نگاری بر پایه واکنش انتشار آب در سنگ افسیدین شده که برای سالیابی ترکیبات زمین‌شناسی و مصنوعات بومی ساخته شده از سنگ افسیدین کاربرد دارد. داده‌های ناشی از رادیوکربن نشان می‌دهند که میزان هیدراته شدن در انواع منابع افسیدین متنوع است. در پنجاه سال اخیر مسئله انتشار در سالیابی به روش هیدراته شدن افسیدین، به‌خصوص در دوره وابسته به نسبت‌های تجربی  $t^{1/2}$  [۱]. پیشرفت‌های شایانی در زمینه شناسایی تکنیک‌های تفکیک پذیری بالای تصویر (وضوح تصویر بالا)، در اندازه‌گیری حلقه هیدراته شده و ویژگی‌های انتشار، تعیین روش بهتر در شناسایی میزان انتشار [۲-۷]. (تصویر ۱)، مدل‌هایی برای ارزیابی درجه حرارت مؤثر در هیدراته شدن [۱۰ و ۱۱] و همچنین، مطالعات انجام شده در مکانیسم انتشار داشته است [۱۲-۱۴]. هدف از این بررسی، ارائه خلاصه‌ی تاریخی کوتاه از برنامه‌های کاربردی سالیابی به روش هیدراته شدن افسیدین و محدودیت‌های موجود در زمینه پردازش وضعیت انتشار در افسیدین‌ها بوده، و نیز اظهار نظر در مورد وضعیت کنونی تحقیقات کاربرد پرتوهای هسته‌ای مانند طیف سنجی جرمی یون ثانویه در سالیابی افسیدین است. در بخش دوم، این مقاله در خصوص ارتباط میان مطالعات انتشار در شیشه تا ذخیره‌سازی طولانی مدت زباله‌های هسته‌ای به شکل منجمد شده، پرداخته است.

## ۲- فرآیند انتشار در افسیدین‌ها

گسترده‌گی و تنوع خصوصیات در منابع افسیدین آمریکای غربی منجر به شناسایی پیچیدگی قابل توجهی از کیفیت فازها شده است. نتایج انبساط حرارتی، اندازه‌گیری چگالی، سختی سنجی<sup>۵</sup>، دوام شیمیایی، طیف سنجی به روش مازباور و طیف مادون قرمز توسط اریکسون و همکاران ارائه گردید [۱۵]. آنها دریافتند که افسیدین یک شیشه بادوام شیمیایی بالا در حد قابل مقایسه با پیرکس بوده و نیز دارای سختی بالا، قابل مقایسه با شیشه سیلیکا است. مکانیسم دقیق انتشار (نفوذ) آب در ساختار آمورف شیشه، توسط جابه‌جایی مکانیکی یا تبادلات مولکولی همچنان موضوع تحقیقات است [۵۹ و ۱۳ و ۱۴ و ۱۶-۲۰]. در هر صورت، واکنش انتشار (نفوذ) تقریباً توسط معادله زیر توصیف می‌شود.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 De}{\partial x^2} \quad \text{معادله ۱}$$

در اینجا  $W$  نشانگر غلظت مجموع آب  $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$  [۱۴-۱۷] و  $De$  ضریب نفوذ مؤثر است که توسط معادله ۲ ارائه شده است.

$$De = 2WD/\beta; \quad \text{معادله ۲}$$

که در اینجا  $D$  ثابت ضریب انتشار مشخصه‌های مولکولی  $\text{H}_2\text{O}$  بوده و  $\beta$  ثابت تناسب استوالت<sup>۷</sup> مربوط به حلالیت آب در افسیدین است [۱۷]. راه‌حل کلی معادله نیازمند روش‌های عددی است {۲۱} که به این

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

مسئله پرداخته نشده است، اما همچنان کانون توجهات مختلف است [۲۰]؛ جزئیات این مسئله عصر جدیدی از رویکردهای مبتنی بر طیف سنجی یون ثانویه را منجر گردیده است [۲۳ و ۲۲ و ۲۳].



تصویر ۱. تصویر اپتیکال از بخش نازک لایه هیدراته شده افسیدین که با مشخصات SIMS همپوشانی دارد.

با این حال، در موارد باستان‌شناسی، تغییرات دمایی، در روند آب و هوایی طولانی مدت تأثیرگذار هستند، در نتیجه  $D$  یک تابع از زمان است  $D(t)$ . نشان می‌دهد که اگر مقدار ثابت  $D$  در معادله ۱ با مقدار متوسطی از  $D(t)$  جایگزین شود، در دوره زمانی موردنظر، مسئله نفوذ (انتشار) قابل حل است. هرچند  $D$  زمان ثابت باشد [۲۰]. در مطالعه جدید بین برودکی و لیترتیس [۲۴] در نمونه بازسازی شده طیف‌نگاری جرمی یون ثانویه شیب طیف  $D$  مساوی با معکوس پراکنش یون  $H^+$  در نظر گرفته شد. اما کل این نمودار گویای وجود ابهام در  $D$  برای انجام تحقیقات است. در واقع ادبیات قابل توجه و مهمی در رابطه با انتشار آب در شیشه‌های طبیعی و گدازه‌ها (افسیدین، تکتیت‌ها<sup>۱</sup> و شیشه‌ها) در درجه حرارت (بالتر از ۴۰۰) [۱۹-۲۵] نزدیک و بالای دمای انتقال شیشه‌ای وجود دارد. در این درجه حرارت‌ها آب به شکل مولکول  $H_2O$  وارد شیشه افسیدین شده و به واسطه واکنش با ساختار شیشه‌ای سیلیکات در شکل هیدروکسیل  $OH$  تشکیل می‌شود. نشان داده شده است که آب ساختاری موجود در توده غیر هیدراته افسیدین به دو شکل مولکول آب  $H_2O$  و نیز هیدروکسیل  $OH$  وجود دارد. مجموع این دو نوع، به کل غلظت (تراکم) آب اشاره دارد. سیلور<sup>۹</sup> و همکارانش [۲۷] رابطه بین این دو گونه را به‌عنوان یک تابع از غلظت کل آب نشان دادند. براساس طیف مادون قرمز از لایه هیدراته شده گسترده در افسیدین [۲۸]، به نظر می‌رسد که نوع آب مولکولی سرچشمه انتشار در سطح افسیدین است.

## پنجاه سال کاربرد سالیابی اسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

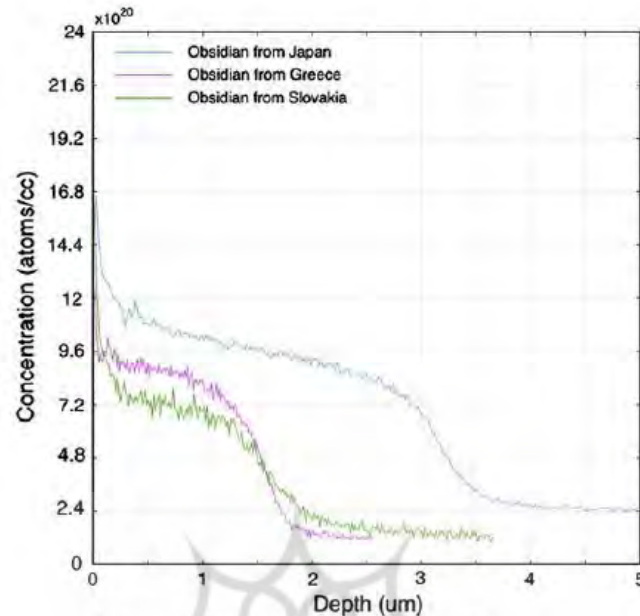
این امر به خوبی اثبات شده است که میزان غلظت آب ساختاری در شیشه‌های طبیعی ممکن است تا چند دهم درصد محدود شود [۱۹ و ۲۹]. ضریب انتشار با افزایش میزان غلظت، افزایش خواهد یافت. دلیل این اتفاق وجود مقادیر زیادی SiOH (هیدروکسید سیلیسیم) در شبکه اسیدین است<sup>۱۰</sup>. که موجب تضعیف پیوند Si-O-Si شده و ممکن است به راحتی شکسته شود و در نتیجه کل انرژی فعال سازی کم گردد [۳۰ و ۳۱]. با این حال دیدگاه دوم ممکن است مورد تجدید نظر واقع شود، زیرا به نظر می‌رسد سیلانولز به دنبال هیدروژن سیگمویید در جریان انتشار آب قرار می‌گیرد (مراجعه کنید به زیر بخش ۹).

میزان تبادلات بین مولکول H<sub>2</sub>O و OH تابعی از دما هستند و تا حد زیادی در دمای زیر ۴۰۰ °C کاهش می‌یابد؛ اما اساساً این تبادلات در دمای بالاتر از ۴۰۰ °C نیز واقع می‌شود [۱۸]. برون‌یابی برای کاهش درجه حرارت در شیشه‌هایی که هیدراته شدن آنها در دمای محیط (۴۰ °C) اتفاق می‌افتد، در حداقل میزان خود قرار دارد و شتاب آزمایشات اسیدین در دمای محیط بیانگر تفاوت‌های قابل توجه در میزان و روند انتشار نسبت به دماهای بالاتر است. با این حال شواهد تجربی نشان می‌دهد که مکانیسم‌های مختلفی برای نفوذ آب در درجه حرارت‌های پائین وجود دارد ولی ضریب نفوذ در دمای ۴۰ °C به‌طور دقیق با ضریب گسترش در نمونه‌های آب و هوایی طبیعی<sup>۱۱</sup> قابل قیاس نیست [۳۲-۳۵]. در نهایت، مطالعات باستان‌شناسی، طیف سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد که محیط مولکول آب متحرک بوده، وارد سطح شیشه شده و غلظت هیدروژن در ماتریکس شیشه همچنان ثابت باقی می‌ماند. انتشار آب در شیشه ارتباط زیادی با میزان غلظت آب قبلی در بدنه اسیدین دارد. این پدیده به‌عنوان انتشار وابسته به غلظت<sup>۱۲</sup> شناخته می‌شود. تحت دمای محیط (۴۰-۰ °C) در طول مراحل اولیه هیدراته شدن، ضریب انتشار، طی فرآیند انتشار با مقدار ثابت D از حالت پایداری پیروی نکرده و از لحاظ ریاضی نیز قابل ارزیابی با قانون دوم فیکز<sup>۱۳</sup> نیست [۲۰ و ۲۴]. در هر روش، هنگامی که آب وارد شبکه شیشه می‌شود، ساختار آن دیپلیمریزه و هیدروژنه شده و یون‌های سیلانولز (Si-OH) شکل می‌گیرند در این صورت آب اضافی با سرعت بیشتری وارد شیشه شده، در حالی که در این دوره از زمان واکنش شیمیایی از قانون فیکز تبعیت می‌کند. تغییر ضریب انتشار، منجر به شکل‌گیری مشخصه فرم عمق غلظت<sup>۱۴</sup> می‌گردد.

با توجه به مدل دیگر، مولکول‌های H<sub>2</sub>O مسیرهای متفاوت زیادی جهت انتشار به شکل ناهمگن انتخاب می‌کنند، به‌عنوان مکانیسم وابسته به اندازه فرض می‌شود که مولکول‌های آب با شعاع  $r_w=0.15$  nm فضاهای بینابینی اسیدین را اشغال کرده و از طریق درگاه‌های با شعاع  $r_D$  عبور کرده و از درگاهی به درگاه دیگر پرتاب می‌شوند. شعاع برابر با  $0.1$  نانومتر ( $r_D=0.1$ ) از معادله انرژی راجع به فعال‌سازی مشتق شده است، که به‌عنوان انرژی الاستیک لازم برای انبساط حفره کروی شکل با شعاع  $r_D$  تا  $r$  شناخته شده است [۱۷ و ۳۹]. سرعتی که در آن، این فرآیند رخ می‌دهد بستگی به فاصله بین مولکولی ماتریکس مواد

### پنجاه سال کاربرد سالیابی ابسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

میزبان در مقایسه با میزان انتشار دارد [۳۹]. در این نوع فرآیند انتشار در زمانیکه آب، اتمسفر را ترک می‌کند یک لایه خارجی شکل می‌یابد و رطوبت رسوب کرده و در داخل ساختار شیشه‌ای نفوذ می‌کند.



شکل ۱. نتایج SIMS مقاطع سه نمونه ابسیدین از یونان، ژاپن و اسلواکی

به‌طور خاص، لایه اشباع سطحی<sup>۱۵</sup> در ۱-۳ μm اول از سطح ابسیدین از طریق دو مکانیسم انتشار شکل می‌گیرد. در مکانیسم اول آب محیطی از پیرامون وارد سطح بیرونی ابسیدین می‌شود و مکانیسم دوم مسئول فرآیند انتشار به داخل اثر است. با این حال، مقطع هیدروژن در نمونه‌های آزمایشی در دمایی بالاتر از دمای محیط نشان داده است که مرز نفوذ در انتشار به داخل اثر (ابسیدین) و شیشه‌های طبیعی، در پایه منظمی از زمان [۲۹ و ۴۰ و ۴۱] پیشرفت می‌کند. این امر بسیاری از محققان را بر آن داشت تا فرمولی وابسته به زمان (۱/۲t) اتخاذ کنند تا نحوه نفوذ آب به داخل ساختارهای شیشه‌ای را توصیف کرده و قدمت باستان‌شناسانه اثر را برآورد کنند [۲۹ و ۴۲].

### ۳- شرح مختصری از تاریخچه‌ی OHD

انسان‌های اولیه برای ساخت ابزار خود از انواع سنگ‌ها از جمله ابسیدین، که سنگ شیشه‌ای آتشفشانی و غنی از سیلیکا است، استفاده کنند. اگرچه قدمت دقیق مصنوعات سنگی از اهمیت اساسی در باستان‌شناسی برخوردار است، تا بحال تنها توسط سالیابی شکافت<sup>۱۶</sup> و هیدراته شدن ابسیدین، شناسایی قدمت ابسیدین امکان پذیر بوده است [۴۳]. علی‌رغم وجود صدها عدد از مصنوعات قدمت‌دار تاکنون، تنها تعداد انگشت شماری به حدی کافی گرم شده‌اند تا زمان سنج آهنگ شکافت آنها مجدداً روی صفر، تنظیم شده باشد [۴۴ و ۴۵]. برعکس، طی دوران دفن تاریخی در خاک، اشیای ساخته شده از ابسیدین رطوبت محیطی را

پنجاه سال کاربرد سالیابی اسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

به سرعت جذب کرده‌اند. این مسئله در نظریه روش OHD فریدمن و اسمیت در سال ۱۹۶۰ پیشنهاد گردید. آنها اشاره کرده‌اند که در مقطع نازک، لبه هیدراته توسط بزرگنمایی میکروسکوپی با قدرت بالا قابل مشاهده است و اینکه پهنای آن به زمان ارائه، ترکیب مواد شیمیایی شیشه و درجه حرارت زمین بستگی دارد. آنها به منظور سالیابی یک معادله تجربی در فرم زیر پیشنهاد کردند:

$$\text{معادله ۳ و ۴} \quad x^2 = kt \quad (3)$$

با

$$(4) \quad k = A \exp(-E / RT)$$

برای ثابت انرژی فعال سازی در معادله آرنیوس که در آن (معادله ۳)، به ترتیب X ضخامت (بر حسب میلی‌متر) از لبه هیدراته شده اسیدین است، K سرعت هیدراته شدن (سال /  $2 \mu\text{m}$  / ۱۰۰۰)، (t) سن بر اساس سال و در معادله (۴) T دمای مطلق (کلوین) در واقع دمای مؤثر هیدراته شدن (EHT)، A ثابت منبع خاص ضریب انتشار ( $2 \mu\text{m/day}$ ) و E انرژی فعال سازی (کالری یا ژول در هر مول) و R ثابت گاز است (کالری در هر درجه در هر مول، یعنی ۱/۹۸۷). به دلیل سهولت برش و صیقل دادن اسیدین و اندازه‌گیری ضخامت حلقه هیدراته شده توسط میکروسکوپ نوری، در دهه ۱۹۷۰ تا به امروز تعداد زیادی اندازه‌گیری هیدراته شدگی اسیدین انجام یافته است [۴۶-۵۳]. در طول پنجاه سال گذشته، در محوطه‌های تولید اسیدین، چنین روش ضروری سالیابی، با روش سالیابی رادیوکربن رقابت کرده اما به دلیل تناقضات بسیار با سایر روش‌ها، منجر به شک و تردید در مورد اعتبار آن شده است [۵۴ و ۵۵]. مشکل مهم در روش OHD در معادله ۳ و ۴، تعیین "درجه حرارت مؤثر" T جهت رسیدن به تاریخچه حرارتی شیء اسیدین در طول زمان دفن آن در زمین است. به این دلیل استراتژی سالیابی از سال‌های نخستین OHD برای غلبه بر این مشکل استفاده شده است. در روش تجربی، که بر پایه معادله ( $^{14}\text{Eq}$ ) استوار است، پارامتر K بر اساس سن عددی کربن ۱۴ کالیبره شده و میانگین ضخامت لایه هیدراته شده، برای یک موقعیت و ترکیب خاص سنگ اسیدین تعریف شده است. مقدار K به دست آمده برای محوطه‌های مجاور که از لحاظ آب و هوایی نیز یکسان هستند قابل تعمیم است، هر چند مقدار آب درونی هر نمونه نکته مهمی است [۱۱ و ۲۹ و ۵۲ و ۵۹]. این روش بسیار سوال برانگیز بوده و طی دهه‌های ۸۰ و ۹۰ پارامترهایی در فهم هیدراته شدن شیشه و همچنین عدم قطعیت‌ها در مورد کاربرد داده‌های زیست محیطی از محوطه‌های خاص مورد ارزیابی قرار گرفت. تفاوت‌های آب و هوایی بین نقاط مختلف و حتی در درون همان منبع، ممکن است اثرات شدیدی روی مقدار K و به تبع آن OHD داشته باشد.

روش دوم که پیچیده‌تر بوده و در عین حال بسیار کاربردی، به عنوان روش اصلی به طور تجربی نیاز به تعیین ثابت سرعت داشته و بایستی با اندازه‌گیری دقیق دمای محوطه جهت رسیدن به سن هیدراته شدگی همراه

## پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

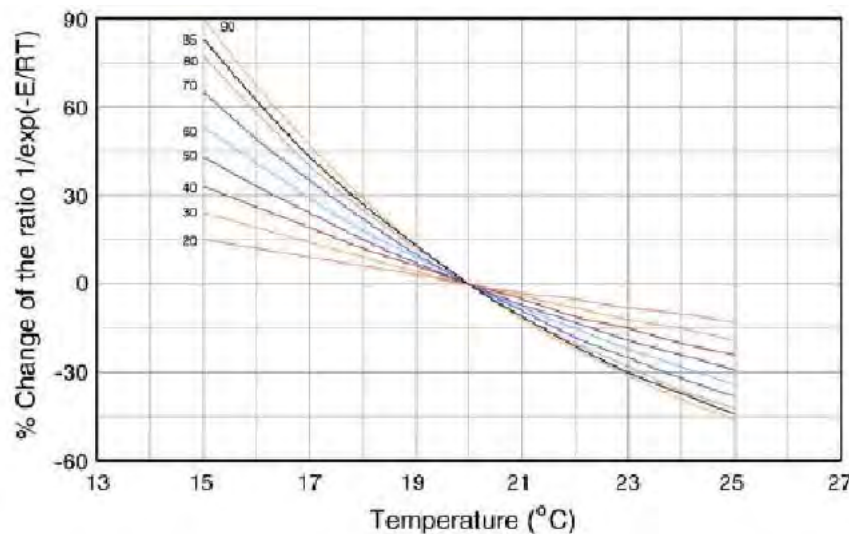
باشد. مجدداً، نتایج گزارش شده تا به امروز، با وجود نمونه‌های صحیح، حیرت آور و گیج کننده بوده و خطاهای کالیبراسیون کمبود روش‌های قابل اعتماد و دقیق را بیشتر نمایان کرد [۱۵ و ۱۱ و ۲۹ و ۴۹ و ۵۴ و ۵۸-۶۰]. در واقع این روش برای برآورد دمای مؤثر T برای یک محوطه، از پارامترهای محاسبه و اندازه‌گیری دما با تردید استفاده کرده، چرا که هرگز نمی‌توان تاریخچه حرارتی هر شی را به‌طور کامل شناخت [۱۰ و ۱۱ و ۶۱]. گاهی اوقات تکنیک‌های ریاضی هرچند همراه با عدم قطعیت، برای محاسبه تغییرات دمایی استفاده می‌شوند. هر روش سالیابی که استفاده شده باشد، تمرین عملی خوبی برای تعیین قدمت تعداد بیشتری اشیاء فرهنگی و محوطه‌ها بوده است. در طول دهه گذشته، معرفی روش‌های تحلیل جدید و بازبینی فرآیندهای انتشار در زمینه هیدراته شدگی افسیدین، یک دوره جدید در سالیابی هیدراته شدن افسیدین گشوده است [۶۲]. در هر شکل، برای سالیابی به روش هیدراته شدن افسیدین، درک نظری کافی از مکانیسم و چگونگی انتشار آب به داخل ساختار شیشه و ایجاد ضریب انتشار برای فرآیند نیاز است. میزان نفوذ آب، ضریب انتشار به‌صورت تابعی از دما مقبول واقع شده است و بر اساس تجربه‌های آزمایشگاهی الگوی رفتاری آرنیوس<sup>۱۸</sup> دلالت دارد.

در طول سالیان برای پیمایش حرکت آب محیطی به داخل ساختار شیشه، و اینکه چگونه جزئی از ترکیب شیشه شده، و نیز شبیه‌سازی تاریخ زیست محیطی اثر تدابیر بسیاری توسعه یافته‌اند. (به‌عنوان مثال دما و رطوبت) در اصل میزان هیدراته شدن به شیمی افسیدین، مقدار آب درونی (ذاتی) شیشه، دما، رطوبت نسبی و شیمی آب نفوذ یافته بستگی دارد [۲۹ و ۴۲ و ۶۳-۶۷]. راجرز [۶۸] چنین بیان می‌کند که نتایج به‌دست آمده، حاصل خطای ناشی از پروتکل هیدراته شدن به‌خصوص در مشخصه EHT است که به‌جای آنالیز بر پایه شبیه‌سازی منتو کارلو<sup>۱۹</sup> برپایه اندازه‌گیری و فرآیند آنالیز بدون تأثیرات تغییر متغیر مطرح شده است. بعدها، راجرز نتیجه می‌گیرد که سالیابی هیدراته شدن افسیدین با استفاده از مجموع روش‌های شناخته شده آزمایشگاهی رادیوکربن، می‌تواند روش معتبری برای انجام گاه‌نگاری‌ها باشد [۱۱]. در حال حاضر، معادله ۳ در تمام محیط‌ها قابل اجرا نیست، و برای برون یابی هیدراته شدن آزمایشگاهی افسیدین از نقطه آرنیوس به سوی شرایط محیطی نمی‌توان ضریب انتشار قطعی تعیین کرد [۸ و ۲۳]. چند دهه پژوهش، بیانگر پیچیدگی فرآیند هیدراته شدگی بوده و بایستی در فرضیه‌های مربوط به سالیابی هیدراته شدن افسیدین تجدید نظر گردد [۱۰ و ۲۸ و ۲۹ و ۶۴]. با وجود سال‌ها فعالیت و توسعه، نتایج قابل اعتمادی از هیچ یک از رویکردهای گروه‌های تحقیقاتی ایالات متحده آمریکا و استرالیا حاصل نشده است. در برخی موارد سن به‌دست آمده با اطلاعات گاه‌نگاری ابزار افسیدین و گاه‌نگاری تثبیت شده متناقض است [۱۱ و ۲۳ و ۳۹ و ۵۳ و ۵۵].

علی‌رغم سن نسبی قابل قبول که در برخی موارد به کمک روش OHD حاصل می‌شود [۲۸]، متخصصین اندازه‌گیری به اشتباهات عمده‌ای در سایر موارد اشاره می‌کنند [۵۵]. یکی از مشکلات عمده مربوط به نحوه

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

شناسایی نوری ضخامت لایه هیدراته شده، وضوح پایین میکروسکوپ نوری و ارتباط بین ضخامت اندازه گرفته شده و عمق واقعی آب نفوذی است [۲۳ و ۵۸ و ۶۹].



شکل ۲. درصد خطای انحراف به میزان  $1/exp$  در انرژی‌های فعال سازی متغیر از ۲۰ کیلوژول بر مول تا ۹۰ و برای دمای +۵ درجه سانتی‌گراد، EHT برابر است با ۲۰ درجه سانتی‌گراد.

با کشف این مشکلات روش‌های جدیدتر مانند طیف سنجی مادون قرمز (IR) برای اندازه‌گیری میزان آب هیدراته افسیدین به کار گرفته شدند [۴،۷۰]. طیف سنجی مادون قرمز به روش فتوآکوستیک<sup>۲۰</sup> برای اندازه‌گیری حجم آب افسیدین و عمق نفوذ آب استفاده می‌شود [۵،۶۶]. روش بعدی برای تخمین عمق لایه هیدراته شده، به کمک روش SIMS نسبتاً کالیبره شده و دارای دقت و اطمینان بیشتری نسبت به میکروسکوپ نوری است [۷۱]. اگرچه نتایج آزمایشگاهی شناخته شده و گسترده‌ای از میزان انتشار در منابع سنگ افسیدین یکسان و درجه حرارت متوسط هیدراته شدن طبیعی با استفاده از دمای سلول‌ها، در دست باشد اما سن رضایت بخش به دست آمده همیشه توسط سالیابی کربن ۱۴ کنترل می‌شود [۵۳].

به طور خلاصه، مشکلات OHD تا حدودی به علت روش‌های تحلیل نامناسب شامل موارد زیر است:

- ۱- خطاهای غیر سیستماتیک ناشی از عدم دقت مقیاس‌های نوری
- ۲- شرایط تجربی و داده‌های ناشی از برآورد میزان هیدراته شدن
- ۳- شبیه‌سازی نادرست از فرآیند هیدراته شدن در یک طرح نظری.

مشکل شماره ۱ به کمک تکنیک‌های آنالیز هسته‌ای مانند SIMS و IRPAS هموار شده است [۴،۶۶،۷۰،۷۲] اما اکثر تاریخ‌های قدیمی به دست آمده با OHD، به دلیل عدم وضوح نوری در شناسایی لبه اشتباه بوده [۲۳ و ۵۱]، در حالیکه روش‌های اندازه‌گیری غیربصری با تصویر اسکن دیجیتالی از سراسر باند هیدراته شدن را با دقت  $0.05 \pm \mu\text{m}$  انجام می‌دهد [۳۷]. در اوایل دهه ۱۹۷۰ تی‌سانگ<sup>۲۱</sup> و همکارانش [۳]، استفاده از تحریک شدت نشر نوری در ثبت مشخصات هیدراته شدن افسیدین را مطرح کردند. این روش از



#### پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

لحاظ کاربرد بمباران نمونه توسط اشعه‌های یونی شبیه SIMS است و سیگنال‌های تشخیصی، نور منتشر شده در طول فرآیند بمباران است. همانطور که اشاره شد، توانایی برای تحریک نمونه توسط یک اشعه یونی جریان بالا، امکان سنجش مقطع هیدراته شدن را تا ۱۰ میکرون در یک زمان معقول به همراه داشت که این قابلیت SIMS را به یک تکنیک تطبیق پذیر تبدیل کرده است.

در مورد گزینه دوم، ثابت شده است که متأسفانه هیدراته شدن آزمایشگاهی، نتایج متناسب با نحوه هیدراته شدن ایجاد شده در محل و یا مشکلات رقیق بودن محلول سیلیکا را به همراه نداشت [۷۴ و ۷۵ و ۷۶]، با اینکه از یک آزمایش طولانی مدت مصنوعی برای قدمت دار کردن نمونه‌های افسیدین یافت شده از سه استان آتشفشانی مجزا در پاپوا گینه نو در شرایط فشار هوا و بخار آب طبیعی برای دماهای کنترل شده ۱۰ درجه، ۲۰ درجه، ۳۰ درجه، و ۴۰ درجه به مدت ۲۶ سال استفاده گردید [۱۷]. در مورد اخیر با ارائه میزان ثابت هیدراته شدن برای نمونه افسیدین از هر کدام از سه منبع اصلی از پاپوا گینه نو تأیید می‌کند. اما در زمینه باستان‌شناسی این اطلاعات همچنان نیاز به کالیبراسیون برای سنجش هیدراته شدن با میکروسکوپ نوری دارند. روش SIMS دارای یک سیستم اضافی سنجش است. که براساس تجربه با میزان ثابت مشخصی برای تاریخ‌های رادیوکربن و محاسبه دمای محوطه مستقلاً در محوطه باستان‌شناسی از پاپوا گینه نو ترکیب یافته است. در واقع آمبروز، نوآک و همکارانشان اشاره کردند [۱۷]. که این رقم خطا در قدمت نشان‌دهنده اختلاف گسترده‌ای از خطا در خوانش هیدراته شدگی بوده، درعین حال خطاهای ناشی از دما بسیار بزرگتر از خطا در خواندن سن اثر با مقدار صد سال است؛ و بر تأثیر حیاتی دما در تلاش برای دستیابی به مقادیر مطلق قدمت با سالیابی هیدراته شدن افسیدین تأکید می‌کنند. مورد سوم همچنان مورد بحث است. اما در هر روش قطعاً به دور از رویکرد پدیدار شناختی و رویکرد علمی بوده و تنها برپایه تجربه است [۲۴].

#### ۴- برخی برنامه‌های اولیه OHD و توسعه آن

از سال ۱۹۶۰ تعداد زیادی از تاریخ نگاری‌های OHD توسط لابراتوارهای آمریکا و استرالیا منتشر شده است اما به دلیل تردیدهای حاصل شده، تنها تعدادی از لابراتوارها این کار را به طور معمول انجام می‌دهند. بنابراین مقایسه تقریباً ۶۰ نوع گاه‌نگاری برای سالیابی بر پایه فرمولاسیون برآورد میزان هیدراته شدن افسیدین، با برخی قدمتهای کالیبره شده توسط  $C_{14}$  نشان دهنده اختلاف قابل توجه و ضریب همبستگی ضعیف ~۰.۵ است [۵۲]. (ر.ک شکل ۳).

گاهی اوقات OHD تنها در مقالات یا بخشی از یک کتاب بررسی می‌شود. در میان آنها، فریدمن و همکارانش [۷۷]. یک بررسی اساسی ارائه کرده و خلاصه‌ای از مشکلات مرتبط با OHD و نمونه‌های مطالعاتی شامل نمونه‌های باستان‌شناسی از نیومکزیکو، مکزیک مرکزی، بلیز، هندراس، و اوهایو را عنوان

پنج‌ماه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

کرده‌اند. مطالعات راجع به مکزیک، گواتمالا، و افسیدین ساردینیای ایتالیا توسط مایکل<sup>۲۲</sup> و همکارانش، مورد نقد قرار گرفت. نویسندگان در کنار OHD با سالیابی رادیوکربن، آرکومغناطیسم و فازهای سرامیک نتایجی به‌دست آوردند. فاکتورهای مرتبط با میزان هیدراته شدن (مانند ترکیب شیمیایی افسیدین، محتوای عناصر تشکیل دهنده، رطوبت نسبی، و شرایط منطقه‌ای) عینیت یافتن تکنیک‌های آزمایشگاهی (آماده‌سازی مقطع نازک و سنجش نوری ضخامت حلقه هیدراته شده) و تبدیل اطلاعات میزان هیدراته شدن به قدمت، نکاتی هستند که باید با احتیاط و دقت بالا انجام گیرند. آنها ۴ روش برای پژوهش‌های آتی استنتاج کردند:

۱- جستجو برای یک روش ارزان قیمت برای اندازه‌گیری قشرهای کمتر از ۱.۵ میکرون.

۲- تعیین میزان هیدراته شدگی برای طیف وسیعتری از منابع و ترکیبات افسیدین.

۳- توسعه روش غیرمخرب اندازه‌گیری.

۴- استانداردسازی روش‌های آزمایشگاهی.

همچنین، در بررسی آنها OHD به‌عنوان تکنیک علمی ساده و نسبتاً ارزان قیمتی برای گاه‌نگاری و سالیابی پیشنهاد شده است تا این روش‌ها جایگزین ارزیابی‌های عمومی قبلی گردند. در نهایت نکات ۱ و ۳ به نتیجه رسیده اما گزینه ۲ در حال بررسی است. نکته ۴ به‌دلیل مشکلات متعدد به‌طور گسترده‌ای از جمله به دلیل موانعی در تقویت هیدراته شدن آزمایشگاهی با توجه به هیدراته شدن باستان‌شناسی مورد توجه قرار نگرفته است. بیشترین حساسیت در زمینه OHD مربوط به مشخصه‌های آزمایشگاهی ضریب میزان انتشار است برآورد دمای مؤثر هیدراته شدن (EHT) مورد دیگری است که توسط براسول<sup>۲۳</sup> [۷۸]. از مطالعات فاز کونر<sup>۲۴</sup> در کوپان هندوراس حاصل شده است. وی معتقد بود که استنتاج ثابت آزمایشگاهی برای تعیین قدمت بسیار سوال برانگیز بوده و نیاز به مطالعه و ارزیابی دارد. او نشان داد که چگونه یک خطای ناچیز در مورد درجه حرارت کلون در تعیین EHT منجر به سالیابی با قرن‌ها اختلاف می‌شود. با در نظر گرفتن احتمال خطاهای بزرگ در سالیابی افسیدین‌های کوپان، ادعای این موضوع که فازهای کونر باید فراتر از A.D. ۹۰۰ باشد، [۷۸ و ۷۹] بسیار زود هنگام است. سالیابی رادیوشیمیایی لوو و همکارانش [۸۰] به سنجش میزان آب لایه هیدراته در سطح افسیدین می‌پردازد که آب تریتیوم (تریتیوم ۲۰ میکرولیتر از ۵-ML CI ۱ در ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ روز) با آب موجود در سطح تبادل می‌کند. تبادل برگشتی آب به ضخامت حلقه هیدراته شده مربوط است. اگرچه این روش غیر مخرب است، برای سنجش نوری دقیق توسعه لایه‌های هیدراته‌ای که جوان‌تر هستند، بیشتر قابل اجرا است. با این حال از این روش استقبال چندانی نشد.

با پیروی از منطق عمومی روش OHD جریان بازالت و بمب‌هایی که حاوی شیشه ذوب شده ریولیت هستند، را نیز می‌توان سالیابی نمود. کاربردهای بیشتر OHD شامل سالیابی افسیدین‌های هزاره گذشته در نیوزیلند توسط استیوسون و همکارانش است که در آنجا میزان هیدراته شدگی، بر پایه مقدار آب افسیدین

## پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

برآورد شده از چگالی اثر محاسبه گردید [۸۱] و دمای مؤثر هیدراته شدن نیز برپایه دماهای مشتق شده از سلول‌های حرارتی بنیان گردید.

سالیابی به روش هیدراته شدن رضایت بخش است اما در مقایسه با سالیابی رادیوکربن در یک مورد مشترک از شش محوطه باستان‌شناسی در شمال جزیره نیوزیلند [۸۲]، روش OHD بیشتر از دویست تا سیصد سال دارای خطا بود. آمبروز [۸۳] و همکارانش برای محوطه پامواک<sup>۲۵</sup> از جزیره مانو در پاپوا گینه نو شبیه‌سازی بر اساس ضخامت هیدراته شده و برپایه سطح شکاف‌ها برای عمق قدمت آنجا پیشنهاد کرده و با نتایج حاصل از کربن ۱۴ مقایسه کردند. در میان مشکلات آب و هوا و انحلال که به آسانی قابل مشاهده هستند، مقایسه با کربن ۱۴ خود نیز گیج کننده است. عموماً کربن ۱۴ یا سالیابی باستان‌شناسی به همراه OHD کمک می‌کنند تا میزان هیدراته شدن برای یک منبع و مکان خاص استنباط شده و متعاقباً برای تاریخ احتمالی ظهور ابزارها در همان محوطه نیز استفاده شود. سالیابی هیدراته شدن افسیدین به‌عنوان یک شاخص گاه‌نگاری در استحکامات فرهنگ هوپ ول<sup>۲۶</sup> (حدود ۵۰۰ ق. میلاد تا ۲۰۰ ب. میلاد) در اوهایوی مرکزی [۷۲] به کار رفته است. این کار به کمک SIMS عمق مقطع دقیقی از لایه هیدراته شده ارائه کرد که باعث توسعه در تاریخ‌های جدید هیدراته شدن گردید. داده‌های به‌دست آمده بیانگر تبادل راه دور افسیدین در دوره هوپ ول است. در معادله ۳، پارامترهای ثابت ضریب انتشار A و انرژی فعال سازی E، براساس چگالی OH<sup>-</sup> سنجدیده شده و EHT با جفت پیل‌های قرار داده شده در محوطه برآورد گردید در نهایت تاریخ به‌دست آمده ۲۵۸ - ۱۱۰ ق.م و ۹۴ تا ۶۰۷ م. یعنی کل دوره تمدن هوپ ول را شامل می‌شود و این تاریخ با تاریخ به‌دست آمده توسط کربن ۱۴ برای محوطه دیگر مطابقت داده شد.

براساس انتشار آب در شیشه‌های طبیعی استیونسون<sup>۲۷</sup> و همکارانش [۸۴] روش OHD را برای سالیابی شیشه‌های ساخته شده با کلسیم بالا به کار گرفتند که نتایج اولیه در هماهنگی با داده‌های تاریخی، معرف بطری‌های شراب ساخته شده توسط مهاجران اروپایی در آمریکای شمالی قرن ۱۷ م. است.

در نهایت در بسیاری موارد درزهای داخلی سالم به‌عنوان ترک‌های پنهانی برای OHD و مورد استفاده قرار گرفتند و با قرائت میزان سطح داخلی و آب و هوای بیرونی میزان سطح از دست رفته را محاسبه شد [۸۵]. فاکتورهای ثانویه برای این درزها بعد از مقایسه با رادیوکربن به دلیل وجود فاکتور انحلال، تطابق نداشت.

خبرنامه انجمن بین‌المللی مطالعات افسیدین<sup>۲۸</sup> تعداد زیادی از تاریخ‌های OHD مورد بحث از نظر کربن ۱۴ و تاریخ باستان‌شناسی موارد مطالعاتی را منتشر کرده است. در هر حال کاهش درخواست‌ها و عدم اعتماد در باستان‌شناسان، باعث نداشتن یک ابزار گاه‌نگاری OHD مستقل و ثابت شده است. تمهیدات محققان و تلاش‌های شگفت‌انگیز آنها در اصلاح OHD پدیده هیدراته شدن به‌عنوان یک پدیده فیزیکی-شیمیایی، بسیار امیدوار کننده پیش رفته و تا تسلط کامل در این روش ادامه خواهد یافت. در راستای این

### پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

تلاش‌ها یک تغییر عمده در انتقال پایه و اساس OHD از سنجش عمق هیدراته شدگی، معرفی فرمولی برای تعیین گذشته حرارتی و شبیه‌سازی تابع وابسته به زمان به سمت شناسایی پیچیدگی و جزئیات مقطع هیدروژن از دگرگونی غلظت آن در عمق، توسط SIMS حاصل گردید. از آنجائی که OHD وابسته به فرآیندهایی است که از ابتدای ایجاد یک محصول رخ می‌دهد، نمی‌تواند همانند روش رادیوکربن و گاه-شناسی درختی<sup>۲۹</sup>، دقیق و قابل اعتماد باشد و بایستی همیشه به‌عنوان منبع ثانویه داده‌های گاه‌نگاری مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین رادیوکربن به‌عنوان پایه‌ای برای سالیابی هیدراته شدن شناخته می‌شود؛ ولی این سوال در مورد وابستگی بین داده‌های کربن ۱۴ و مصنوعات یک محوطه و محوطه‌های مجاور به‌وجود آمده و در درستی و صحت ویژگی‌های زیست محیطی تردید وجود دارد.

### ۵- منابع احتمالی خطا برای سالیابی متداول توسط OHD

به رغم اندازه‌گیری دقیق حلقه هیدراته شدن توسط پرتوهای هسته‌ای و مادون قرمز با کمک بزرگنمایی نوری، همچنان منابع نامشخص خطا در هر برنامه متداول OHD که با هوشیاری و دقت انجام یافته، باقی مانده است. دلایل عدم قطعیت در نتایج OHD شامل موارد زیر است:

محتوای آب و ترکیب شیمیایی آن، رطوبت، اندازه‌گیری حلقه، میزان تنوع انتشار به جهت وجود آب درونی که به کمک آزمایشات دماهای بالاتر معین شده، روند اطلاعاتی محوطه‌ها، خطای قدمت ناشی از روش‌های مقایسه‌ای (کربن ۱۴ و نوع شناسی باستان‌شناسی) که بر صحت حلقه سن تأثیر می‌گذارد. خطاهای رادیوکربن به‌طور معمول در محدوده ۲۰۰-۵۰ سال گزارش شده است که در محدوده‌های زمانی متعدد به دلیل تردیدهای موجود، نوسان داشته است. از طرف دیگر تشخیص قدمت طبق طبقه‌بندی گونه‌شناسی، ممکن است در فازهای فرهنگی یکسان باشد ولی تائیدیه باستان‌شناسان در اغلب موارد لازم است.

علاوه بر اینها، اختلالات محوطه‌های تاریخی به خصوص در طبقات اولیه، یک ضرورت برای سالیابی مستقل در نمونه‌های واقعی به‌وجود می‌آورد. علی‌رغم روش شبیه‌سازی آماری خیلی دقیق و انتشار خطاها، ارزیابی تمام منابع خطا برای فاکتورهای گوناگون، بین حداکثر درصد تا ۱۰٪ در نوسان است. موضوع پایش هر نمونه به‌طور مجزا و محل دفن آن به‌عنوان یک نمونه منحصر بفرد یک قانون است.

در این راستا کالیبراسیون در محوطه‌های کاوش باستان‌شناسی همیشه مفید بوده اما مستلزم صرف زمان و تلاش زیاد است؛ ارزیابی مختصری از عوامل اصلی مرتبط با OHD در زیر شرح داده شده است:

۱. دما: کوچکترین میزان خطا در EHT در معادله آرنیوس ۴ خطایی برابر با چندین قرن را در پی دارد. برای انرژی فعال سازی E برابر با ۸۵ kJ/mol،  $1 \pm$  درجه سانتی‌گراد، ۱۳٪ و برای  $2 \pm$  درجه سانتی‌گراد،  $25 \pm$ ٪ و  $3 \pm$  درجه سانتی‌گراد،  $37 \pm$ ٪ در مجموع منجر خواهد شد. دمای بالا (عوامل دیگر ترکیب شیمیایی و

## پنج‌ماه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

فشار بخار آب است) شاید به‌عنوان تعدیل‌کننده شناخته شده در میزان هیدراته شدن افسیدین، به حساب آید اما برای پیش‌بینی دقیق میزان هیدراته شدن کافی نیست. به همین علت افسیدین هنوز نیاز دارد تا برای تعیین شرایط ویژه، مستقلاً مورد ارزیابی قرار گیرد. روش دمایی دیگر که بر پایه استفاده از مجموع پارامترهای دمایی برای یک محوطه و تجزیه و تحلیل مقیاس دمایی منطقه قرار دارد، نیز دارای تردید و عدم قطعیت است. داوری در این نوع آنالیزها به دلیل تفاوت الگوهای آب و هوایی در هر قسمت از جهان و تغییرات خرد اقلیم، ناکافی بودن میانگین‌ها زمانی که تلاش‌های قابل ملاحظه در تعیین دقیق درجه حرارت مؤثر در هیدراته شدن انجام یافته، لازم است. مطمئناً بزرگترین مشکل دماست زیرا فرآیند هیدراته شدن به شدت وابسته به دما بوده و پیشینه دمایی اثر به طور قطعی قابل دسترسی نیست. روش‌های ریاضی برای جبران تقریبی تأثیرات دما وجود دارد اما آنها خود هنوز منبع اصلی و بزرگ از عدم قطعیت‌ها و تردیدها در نتایج هستند. از اینها گذشته، منابع حرارتی گذرا مانند آتش سوزی جنگل، می‌تواند در میزان هیدراته شدن و نتایج فرآیند OHD تأثیرگذار باشد. کلاً استفاده از روش‌های آماری را می‌توان برای تعداد زیادی از نمونه‌ها به کار گرفت.

دمای مؤثر هیدراته شدن، دمای پایداری است که به‌عنوان درجه حرارت متغیر با زمان در طی یک دوره از زمان، نتایج یکسانی از هیدراته شدن حاصل می‌شود و می‌توان توسط میانگین دما DEHT را محاسبه نمود. اگر بتوان مدل عددی برای پیشینه دمایی متغیر با زمان طرح نمود، EHT [۱۰ و ۱۱ و ۱۶] که یک راه حل جدی برای مشکل انتشار است، برای تخمین مدل دمایی قابل محاسبه است. نتایج این محاسبه سابقاً گزارش شده است و معادله کاربردی برای باستان‌سنجی توسعه یافته است. اگر داده شاهد موجود باشد دمای مؤثر هیدراته شدن در اولین تغییرات سابقه دمایی قابل اصلاح است. البته به نظر نمی‌رسد بیشتر از  $\pm 1$  درجه سانتی‌گراد اصلاح شود. EHT که شامل تأثیرات پیشینه دمایی است، تنها یک پارامتر است. علاوه بر آن تغییر در EHT در میزان حلقه تغییر ایجاد می‌کند [۳۹].

$$\Delta r/r = -1/2(E/RT_e^2) \Delta T_e$$

۲. حلقه: به‌طور معمول معنی و استاندارد انحراف، از مجموع تقریبی ۶ مطالعه منفرد سنجش حلقه هیدراته شده گزارش شده توسط آزمایشگاه‌ها به دست آمده است. استاندارد انحراف همیشه در حدود کمتر ۰/۱ میلی میکرون و بیشتر بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۵ میلی میکرون است. آنالیزهای قبلی حاکی از درستی وضوح سیستم میکروسکوپ هستند [۵۹]. این مقدار را ۰/۲۵ میلی میکرون اندازه‌گیری کرده‌اند. مسئله مهم در اینجا وضوح نیست؛ بلکه درستی و انطباق اندازه گرفته شده با حداقل ۲ نمونه دیگر که به خوبی و درستی شناخته شده‌اند، است. پس خطاهای عنوان شده توسط آزمایشگاه‌های افسیدین معقول است اما صحت نتایج آن به دلیل روش‌هایی که اخیراً نشان داده شد، ضعیف است. مقایسه مطالعات نوری به دست آمده توسط روش [۵ و ۲۳] SIMS و مادون قرمز [۳۳] از مقاطع هیدروژن نشان می‌دهد که عمق نفوذ آب در نمایی فراتر از نمای نوری

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

انتشار، گسترش یافته است. در نتیجه روش‌های نوری نمی‌توانند دقیقاً انواع انتشار را به درستی نشان دهند. SIMS جهت افزایش قابل توجه دقت تا میزان  $10^{-5.0} \mu\text{m} \pm$  به کار گرفته می‌شود. اما هزینه‌های این روش برای هر نمونه در کاربردهای روزمره بسیار گزاف است. در واقع دقت بالاتر در بررسی حلقه هیدراته شده توسط SIMS و IRPAS قابل دسترسی است.

بررسی‌های مختلف نشان می‌دهد ضخامت لایه هیدراته با استفاده از روش‌های سیستماتیک سنتی نوری قابل اندازه‌گیری است. اما زمانی که نتایج با SIMS برای سنجش عمق انتشار  $H^+$  مقایسه می‌شود، به دلیل شکست نوری ناشی از تنش در شیشه مانع شهود نوری [۶] گسترش لایه هیدراته می‌گردد. ضخامت لایه هیدراته شده برخلاف روش‌های نوری، با روش SIMS و [۶۶ و ۵] IRPAS به خوبی قابل اندازه‌گیری است و رابطه خطی بین دو روش مذکور دقت هر دو را در ارزیابی ارتقاء بخشیده است.

۳. میزان نفوذ: میزان نفوذ از طریق هیدراته شدن تجربی و کنترل شده در محیط آزمایشگاهی برای استفاده در معادله آرنیوس، در دمای بالای متغیر دمای محیط یعنی حدود ۹۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد، محاسبه می‌گردد. اولاً روش مطمئنی برای برون‌یابی (تفسیر) در دماهای پائین‌تر نبوده و ثانیاً هیدراته شدن شبیه‌سازی شده رفتار قابل پیش‌بینی با منابع افسیدین یکسان را در پی ندارد. استفاده SIMS و تجربیات شبیه‌سازی شده، میزان نفوذ بر پایه شرایط محیطی واقع می‌شود. تجربیات سالیابی از افسیدین‌های پاپوآ گینه نو بیانگر شرایط متنوع در همان دما و دماهای متفاوت برای ۴ منبع افسیدین متفاوت است [۹۲]. عمق پروفایل SIMS و نتایج برگشت برای افسیدین‌های هیدراته بنام ام‌تی‌بائو (MTbao)، ایگواگتا (Igwageta)، وکوک (Wekwo)، اوملنگ (Umleang)، در ۴ مرتبه افزایش دما بین ۱۰ تا ۴۰ درجه سانتی‌گراد در ۴ منبع متفاوت، که هیچگونه ترکیب شیمیایی شناخته شده‌ای نداشتند، تنوعی از میزان نفوذ آشکار گردید [۷۱]. در دمای اتاق تا ۷۵ درجه سانتی‌گراد، با ۲ یا ۳ درجه حساسیت روش سالیابی برای دمای مفروض محلی، دچار تغییر شد [۹]. برآورد اولیه D با استفاده از فرمول آرنیوس بر پایه سنجش نوری و توسعه لایه هیدراته شده در دمای ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است [۲۹]، اما منجر به ایجاد خطاهای زیاد سنجش ناشی از کاربرد روش‌های نوری می‌شود. پس ثابت برگشت هم دارای خطا خواهد بود. اما اطلاعات به دست آمده بیانگر وجود رابطه بین غلظت آب ساختاری و D می‌باشد. به دلیل کاربرد آنالیزهای سنجش مادون قرمز برای نحوه گسترش لایه هیدراته شده درستی و دقت سنجش‌ها نیز افزایش یافته است. علی‌رغم این پیشرفت، در صحت سنجش حلقه و D همچنان تردیدهایی وجود دارد.

شتاب تجربه‌های هیدراته شدن تا چندین سال به طول انجامید. برای شناسایی مقطع  $H^+$  در افسیدین‌های دفن شده در محوطه‌ها از روش نانو SIMS استفاده شد. فرآیند انتشار و عمق غلظت از منحنی‌های S مانند پیروی می‌کنند که ۲ منطقه در منحنی هلالی شکل وجود دارد. اولی شامل قسمت اصلی انتشار بوده و

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

دومی به دنبال پائین آمدن از منحنی اتفاق می‌افتد [۲۴]. این اتفاق (۲ منطقه در منحنی شکل) بر اساس مکانیسم‌های مختلف رخ می‌دهد و از هم متمایز بوده و بر اساس قانون دوم انتشار فیکز قابل تشریح است.

۴. چگالی: چگالی بر خلاف درصد وزنی آب اولیه ناپایداری ایجاد نمی‌کند، در عوض یک منحنی قوی با پراکندگی زیاد، تغییری در تراکم‌های در حدود ۲/۳۵ به وجود می‌آورد [۸۲و۶۷].

۵. وابسته زمان در مفهوم جذر توان  $x$  بسیار سوال برانگیز بوده و توسط مولفان زیادی گزارش شده است و آنها بر اساس تجربه و با مقایسه OHD با روش‌های دیگر وابسته‌های دیگری نیز یافته‌اند [9,23,39]. به همین دلیل سالیابی‌های گزارش شده از OHD با دیگر روش‌ها مانند لومینسانس و کربن ۱۴ مقایسه می‌شود. در واقع وابستگی‌های معرف زمان منجر به کاربرد مدل‌های گوناگون می‌شود ولی خطی بودن رابطه بین کربن ۱۴ و هیدراته شدن افسیدین یک کمبود بوده و طرح خطی به سمت زمان صفر، در عمق نیم سقوط صفر حاصل نمی‌شود. این باعث اختلافات سیستماتیک بین کربن ۱۴ و هیدراته شدن می‌شود. با اینکه عمق هیدراته شدن در زمان صفر باید صفر باشد،  $T^n$  کلی با داده‌های افسیدین از کوه ۶۵<sup>۳۰</sup> سازگاری دارد [۶]. در کار رسیپوتی<sup>۳۱</sup> و همکارانش [۶] ثابت  $n=7/5$  از میانگین شرایط براساس زمان بدون آزمایش آن بر روی محدوده زمانی گسترده‌تر مشتق شده است. بنابراین هر برون یابی دست یافتنی نیست. در بازبینی اخیر این مشکل گروه آزمایشگاهی ملی اوک ریج<sup>۳۲</sup> استنباط کردند که در زمان‌های کوتاه عمق [a] در آن غلظت مورد نظر واقع می‌شود، از معادله با میزان انتشار تغییر یافته متفاوت است و گرایش خطی بین مجذور زمان در زمان کوتاه و زمان طولانی وجود دارد. همانطور که گفته شد مشاهدات تجربی با یافته‌های آزمایشگاهی [۹] ناسازگار بوده و نیازمند بازبینی هستند. سنجش نادرست نوری مشخصات حلقه در منطقه حلقوی شکل جائیکه فرآیند به اتمام می‌رسد به اشتباه به کربن ۱۴ (شرایط و کالیبراسیون) نسبت داده می‌شود و شرایط آزمایشگاهی که نسبت به دماهای پائین حساس هستند بایستی فرمول سازی شود. جای تعجب ندارد که این ارتباط ریاضی همیشه توسط باستان‌شناسان مورد استقبال قرار می‌گیرد [۵۲].

۶. تحلیل سطح: سطح به‌عنوان فاکتور مهم در سالیابی هیدراته شدن [۶۰و۷۴و۸۳و۹۲و۹۳] شناخته شده است. این مورد هنوز در سیستم‌های سالیابی یک نقص محسوب می‌شود که در ابتدا تنها شیمی افسیدین و دمای محوطه به‌عنوان متغیرهای اصلی به چشم می‌خوردند. زمانی که یک اثر دارای درزهایی در سطح باشد، نتیجه مثبت این پیش آمد؛ قابلیت محاسبه میزان انحلال سطح در نمونه است. اگرچه از لحاظ تئوری OHD قادر است تاریخ‌هایی دقیق در حدود یک میلیون تا ۲۰۰ سال قبل ارائه دهد [۹۴]، اما ورقه‌ورقه شدن

### پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

سطح افسیدین دسترسی به نتایج درست را محدود می‌کند. از طرف دیگر نانو SIMS قرائت دقیق‌تر را فراهم آورده است.

۷. تأثیرات رطوبت تقریباً کم است و به‌طور معمول در تجزیه و تحلیل نادیده گرفته می‌شود. مصنوعات ساخته شده از افسیدین عموماً از طریق رطوبت خاک در معرض نفوذ آب قرار می‌گیرند. رطوبت نسبی (Rh) در خاک دائماً بالاست حتی در صحرا [۶۵]. با این حال، تأثیر شتاب هیدراته شدن با Rh ۱۰۰٪ مورد مطالعه قرار نگرفته است. یک قسمت از آزمایش بر روی افسیدین‌های پاچوا که به مدت پنج روز در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در میانگین رطوبت نسبی ۲۱ تا ۱۰۰٪ قرار گرفته بودند؛ نتایج مقطع توده [۹b] SIMS مورد سنجش قرار گرفت و نتایج نشان دادند که میزان هیدراته شدن در واقع یک عملکرد ناشی از رطوبت نسبی است. اما مراتب رطوبت نسبی در اکثر خاک‌ها و تأثیر آن بر روی سالیابی هیدراته شدن بسیار ناچیز بود.

۸. آب درونی: هیدراته شدگی باقیمانده از سرمایه‌های سریع‌گدازه‌ها فاکتور بسیار مهم در میزان هیدراته شدن است. علاوه بر این، تنوع آب درونی که از فرآیندهای جغرافیایی زمان تشکیل افسیدین نشات می‌گیرد مشاهده می‌شود. میزان هیدراته شدن افسیدین در هر دمایی یک عملکرد از میزان غلظت آب در شیشه است (ر.ک. معادله ۴) [۱۴ و ۱۹ و ۲۹ و ۹۵ و ۹۶]. منشاء محتوای آب درونی در افسیدین‌های منطقه‌ی کوزو<sup>۳۳</sup> از کالیفرنیا در آمریکا مورد ارزیابی قرار گرفته [۹۷] و البته سنجش محتوای آب درونی در هر نمونه به‌عنوان یک پیش‌نیاز است. روش‌های حاضر در اندازه‌گیری آب درونی در افسیدین شامل میکروچگالی سنجی [۶۷ و ۵۱]، طیف سنجی مادون قرمز [۴ و ۵ و ۶۶] و آزمایش حرارت ماده [۹۸] تا مرحله‌ای که ماده جرم خود را از دست دهد<sup>۳۴</sup> می‌باشد.

### ۶- راهکارهای مدرن کاربرد SIMS

احیاء مجدد هیدروژن هیدراته شده [۶۲] توسط ۲ گروه در لابراتوار بین‌المللی اوک ریجو و لابراتوار باستان‌سنجی دانشگاه اژه<sup>۳۵</sup> رودس یونان [۶ و ۲۳] بررسی شده است. که نقطه تحول برای افسیدین هیدراته و احیاء مطالعات سالیابی افسیدین را به دنبال داشت. در همان زمان یک گروه مطالعاتی آمریکایی [۶ و ۲۳]، یک کاربرد جدید از SIMS توسط لیریتز<sup>۳۶</sup> و دیاکوستاموتیا<sup>۳۷</sup> [۳۵] را پایه‌گذاری کرد [۳۵ و ۹۹ و ۱۰۰]. هر دو گروه بر شبیه‌سازی مقطع غلظت H<sub>2</sub>O به‌عنوان عمق هیدراته شدن از ۲ راه متفاوت تکیه داشت. در نتیجه SIMS ODD و SIMS SS به‌عنوان نسخه‌های ابداعی تدوین شدند. ODDSIMS از طریق



پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

کالیبراسیون کربن ۱۴ به‌طور کامل بر روی محدودیت دمایی تکیه دارد و SIMS-SS مستقل از هر کالیبراسیون هستند.

۲ مدل عمومی برای SIMS وجود دارد: روش ایستا و روش حرکتی وابسته به نیروی محرکه وابسته به چگالی جریان یونی اولیه و سه نوع متفاوت از طیف سنجی یونی شامل بخش مغناطیسی، قسمت چهار قطبی<sup>۳۸</sup> و تجزیه‌گر جرمی زمان پرواز<sup>۳۹</sup>. هر طیف سنجی می‌تواند در روش ایستا و ساکن و تجزیه لایه تک اتمی بالا با جریان یونی بسیار کم و روش متحرک با یک جریان یونی بالا برای آنالیزهای عمیق مورد استفاده قرار گیرد.

علی‌رغم کاربرد نسبتاً اندک SIMS در بررسی‌های سطح افسیدین در سالیابی OHD ترقی بسیاری داشته است. SIMS در عموم، بر اساس عملکرد خود بر ۴ دسته ابزاری طبقه بندی می‌شود:

اشیاء، تحرک، تجزیه‌گر جرمی زمان پرواز و ابزار چهار قطبی. در اصل تکنیکی است با تفکیک پذیری بالا، افراط در عناصر شیمیایی و اعمال رفتارهای غیر مخرب ضروری در ساختارهای مولکولی. آغاز این حرکت با تی‌سانگ و همکارانش [۴۱] بوده و در ادامه توسط ده‌ها تن برای موضوعات با کاربرد SIMS در مصنوعات افسیدینی مورد استفاده قرار گرفته است. اما بیشتر برای مطالعه مولفه‌های لایه هیدراته شده، نفوذ کاتیون‌ها، و سالیابی افسیدین‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. رویکرد OHD با منطق کاملاً جدید برای پالایش تکنیکی پیشنهاد شد تا در دقت و صحت این روند پیشرفت کرده و سودمندی قابل اعتماد داده‌های باستان‌سنجی را افزایش دهد.

آنوویتز<sup>۴۰</sup> و همکارانش [۲۹] مدلی ارائه کردند که بر انتشار وابسته به ترکیب تکیه داشت و از راه حل تفاضل محدود (FD) و المان محدود و با شرح دقیق مقطع  $H^+$  به‌دست آمده توسط SIMS استفاده می‌کرد. این روش از محاسبات عددی برای شبیه‌سازی اطلاعات انتشار استفاده کرده و با منحنی مشتق شده از مقطع هیدروژن متناسب است. معادلات (FD) براساس تعداد فرضیات در مورد رفتار آب به هنگام نفوذ به داخل شیشه و نقاط مشخص نفوذ  $H^+$  در SIMS به‌دست آمده‌اند. در نمونه رودس<sup>۴۱</sup> یونان سالیابی بر پایه مدل سازی مقطع هیدروژن در قانون انتشار فیکز و لایه اشباع سطحی تبعیت می‌کند و در واقع لایه اشباع در سطح تا عمق خاصی شکل می‌یابد و وابسته به فاکتورهایی مانند مکانیسم انتشار مولکول‌های آب، ساختار شیمیایی افسیدین (دما، رطوبت، و فشار) است. تمام این فاکتورها با یکدیگر، تشکیل یک حدود ثابت و میزان غلظت در لایه سطحی خارجی را در پی دارد.

در مدت زمان کوتاهی پس از شروع فرآیند انتشار، یک لایه باریک و یک لایه اشباع شده با آب شکل می‌گیرد. مدت زمان لازم برای این شکل‌گیری برابر با  $T=0$  است. مدت این شکل‌گیری در برابر کل زمان

### پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

انتشار بسیار کوتاه است و بنابراین می‌توان از آن در فرآیند محاسبه سن، صرف نظر کرد. به دنبال این دوره، لایه اشباع شده با گذشت زمان به عمق بیشتری نفوذ می‌کند. موقعیت اشباع شده بر روی سطح موقعیت نسبی محیط فیزیکی انتشار در طول زمان سپری شده در یک زمینه خاص باستان‌شناسی ارائه می‌دهد و نشان می‌دهد [۳۹] که تمام مقاطع  $H^+$  شبیه به هم هستند و این تنها ویژگی مشترک آنهاست. علی‌رغم این موقعیت آنها از یک نوع ماده زمین‌شناسی یکسان به وجود آمده‌اند. بازرسی نزدیکتر آنها بیانگر تفاوت‌های مسلم در آنهاست. این تفاوت‌ها ناشی از اثرات قابل توجه درونی و زیست محیطی بوده و ممکن است مشخصات هیدروژن را در SIMS دچار تغییر کند.

همین مشخصات مختص یک نمونه بوده و پایه و اساس قدمت‌های محاسبه شده توسط SIMS بر همین ویژگی‌ها استوار است. بنابراین هر برآورد قدمتی بر پایه مقطع برش انتشار قرار دارد که برای هر نمونه افسیدین مختص و منحصر به همان نمونه است. سه مزایای عمده برای این روش کامل وجود دارد:

۱: شکل نهایی مقطع هیدروژن ترکیبی از ۲ پارامتر محیطی بسیار متغیر و البته اصلی خارجی یعنی دما و رطوبت است.

۲: نتیجه کاربرد ابزاری SIMS برای سنجش لایه‌های هیدراته شدن اندازه‌گیری دقیق ضخامت با خطای ۰/۰۲ تا ۰/۰۵ میلی میکرون است و این نیز وابسته به درجه سختی سطح نمونه است.

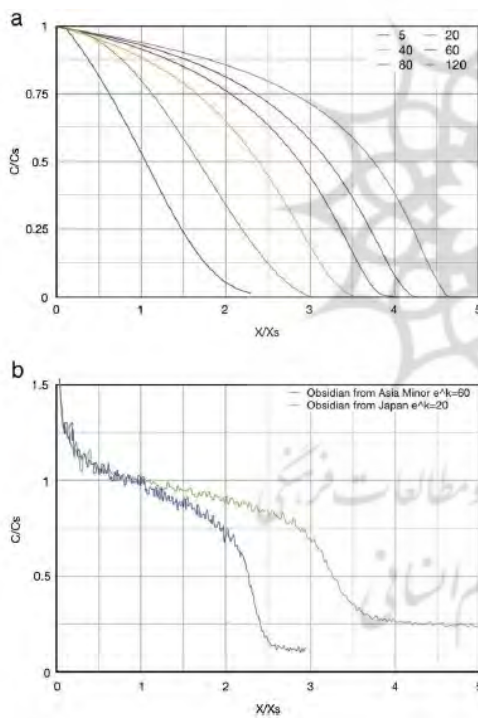
۳: تخمین سن مطلق باید محاسبه گردد. مقایسه سن منتج از کربن ۱۴ و SIMS\_SS زمینه‌های باستان‌شناسی هر نمونه باید مورد بحث و بررسی قرار گیرد. با توجه ویژه به زمینه و رابطه بین وقایع رادیوکربن و بقایای موجود از ساخته‌های افسیدینی هر ۲ فرم ماده به اندازه بازتاب آنچه که کربن و افسیدین دارند و شامل اطلاعات تاریخی و سندهای باستانی، بسیار مهم هستند.

### ۷- خلاصه روش سالیابی توسط SIMS\_SS

در تلاش برای مدل‌سازی انتشار، تئوری منحنی انتشار کرنر<sup>۴۲</sup>، [۲۰] مورد نقد قرار گرفت. این تئوری بر پایه شبیه‌سازی توزیع آب در سطح افسیدین و از طریق حل معادلات دیفرانسیل توصیف‌کننده فرآیند انتشار، استوار شده است. جزئیات راه حل ریاضی درجایی دیگر ارائه شده است. مجموعه‌ای از منحنی‌های هلالی شکل برای غلظت و بدون بعد تعریف شده‌اند [۳۹ و ۷]. برای مقاطع SIMS، نمودارهای بدون بعد برای  $C/C_{surface}$  در برابر  $X/X_{surface}$  مجدد رسم شده‌اند و با مقاطع منحنی‌های تهیه شده که به یک نقطه پایان C در طی x-axis هدایت می‌شود، منطبق هستند (ر.ک شکل ۴). در این راه حل مقدار K از طریق شکل پیچیده خاصی قابل محاسبه است. سپس منحنی با استفاده از نرم افزار ۲ بعدی<sup>۴۳</sup> با داده‌های SIMS متناسب با داده‌های SIMS گردیده و شرح داده می‌شود.

پنجاه سال کاربرد سالیابی ابسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

ضریب انتشار آب در هر لحظه به‌خصوص با اولین مقطع هیدروژن مشتق شده تشریح می‌گردد. نسبت معکوس آن، میزان هیدراته شدن را آشکار می‌کند. میانگین  $Cs \& Xs$  به‌دست آمده از شناسایی لایه SS تمامی خطاهای وابسته به قدمت های SIMS\_SS را بیان می‌کند. با استفاده از محصول نهایی انتشار، مدل پدیدارشناسی بر اساس برخی شرایط مانند حد و مرز اولیه و مکانیسم فیزیکو شیمیایی مناسب ارتقاء می‌یابد. که این مدل عکس رابطه غلظت  $H_2O$  و عمق مقطع را در معادله انتشار بر پایه زمان توضیح می‌دهد. شبیه‌سازی فرآیند انتشار یک پدیده تک بعدی است که در آن مولکول‌های آب به یک محیط نیمه محدود در یک جهت عمود بر سطح وارد می‌شود. مدل بر این نظریه استوار است که لایه SS در نزدیکی سطح نمونه که در نیمه اول نمودار هلالی قرار دارد یک فاصله بسیار کوتاه، ثابت فرض می‌شود. پس از آن C به تدریج در راستای تمایل (انحنای) منحنی افزایش می‌یابد.



شکل ۳. (a) ترسیم بدون بعد C و X و (b) ترسیم بدون بعد برای دو مقطع اندازه‌گیری شده متفاوت

به‌طور خلاصه ۳ اصل برای سالیابی وجود دارد:

- ۱: مقایسه طرح بدون بعد با خانواده منحنی‌های شناخته شده برای ثابت‌های انتشار.
- ۲: ارتباط بین میزان جابجایی (نفوذ) از سطح با مدت زمان انتشار غلظت اشباع  $C_s$ ، غلظت آب درونی  $C_i$  ثابت انتشار D و پیروی از متغیردگرگونی بولتز.
- ۳: منحنی شبیه‌سازی شده مقطع نفوذ (غلظت در مقابل عمق) (معادله ۶ شکل ۴) [۷].

$$C = \exp(a + bx + cx^2 + dx^3) \quad \text{معادله ۶}$$

معادله سن‌یابی که شامل همه پارامترهای فوق‌الذکر است:

پنجاه سال کاربرد سالیابی اسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

$$T=(C_i - C_s)^2(1.128/(1-0.177kC_s/C_s))2/4D_{s,eff}(dC/dx|x-0)^2 \quad \text{معادله ۷}$$

$C_i$  غلظت آب درونی و  $C_s$  غلظت اشباع است.  $D_s=dC/dx$  ثابت نفوذ برای عمق برابر با صفر  $D_{s,eff}$  ثابت ضریب نفوذ مؤثر تجربی که از مجموعه سنین در دسترس مشتق شده است (معادله ۸) مقدار مؤثر  $D_s$  برای  $C_s$  است و  $K$  از خانواده منحنی کرنکز استخراج شده است (شکل ۴).

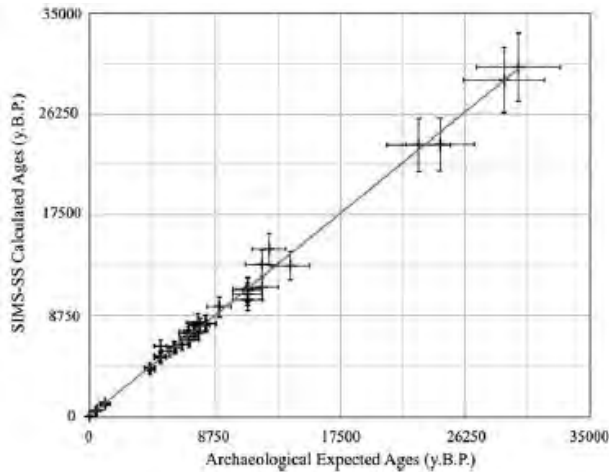
$$D_{s,eff}=aD_s+b/(10^{22}D_s) \quad \text{معادله ۸}$$

ثابت  $D_s$  برابر با  $D_s=(1/(dC/dx)) \times 10^{-11}$  و واحد معادله موضوع تحقیقات بیشتر هستند. پارامترهای بسیار مهم در روند سالیابی از محاسبات مربوط به ویژگی‌های اشباع  $X_s$ ,  $C_{sld}$  هستند. اغلب سطح اسیدین در مقیاس نانو و میکرو هموار نبوده و همین امر بر نفوذ آب و به تبع آن نتایج SIMS تأثیر می‌گذارد. با استفاده از میکروسکوپ پلاریزه نوری PLM و میکروسکوپ نیروی اتمی AFM سطح اسیدین مشاهده شده و هر ارتباط بین سختی سطح و سنجش های SIMS مورد بررسی قرار گرفتند [۹۲ و ۹۳]. همانطور که توسط لیرنیز و همکارانش [۹۲ و ۹۳] مطرح گردید رابطه خطی در ناحیه نفوذ  $(y = a + bx)$  پراکندگی که بر اثر درجه سختی سطح رخ می‌دهد را مشخص می‌کند. هرچه سطح هموارتر باشد پراکندگی نقاط داده‌ای در طرف دیگر انحنای خط کمتر دیده شده و مقطع نفوذ SIMS هموارتر خواهد بود. سختی سطح که با ابزار AFM سنجیده می‌شود به‌طور خطی با استاندارد انحراف نقاط داده ای (مقادیر  $H^+$  gmole or atoms/cc) و نسبت خطی در منطقه نفوذ SIMS مرتبط است. این تناسب انتخاب نمونه یا سطح اسیدین مناسب برای سالیابی و همچنین انتخاب یک نقطه مطبوع برای اعمال آنالیز SIMS را می‌طلبد. اعتبار این روش جدید از طریق مقایسه با مشخصه‌هایی که به‌طور مستقل به‌دست آمده‌اند مورد آزمایش قرار گرفت. یک سلسله از نمونه‌ها از جزیره ایستر کشور شیلی، مکزیک، یونان، ژاپن، آسیای صغیر و مجارستان متعلق به بازه زمانی بین صد تا سی هزار سال و با داشتن پیشینه‌های باستان‌شناسی و سن سنجی شده توسط روش رادیوکربن ۱۴ قبل مورد استفاده قرار گرفتند. در واقع همگرایی بین ۲ روش سالیابی بسیار زیاد است [۱۰۹ و ۱۱۰].

#### ۸- منشأ خطاها در روش جدید SIMS

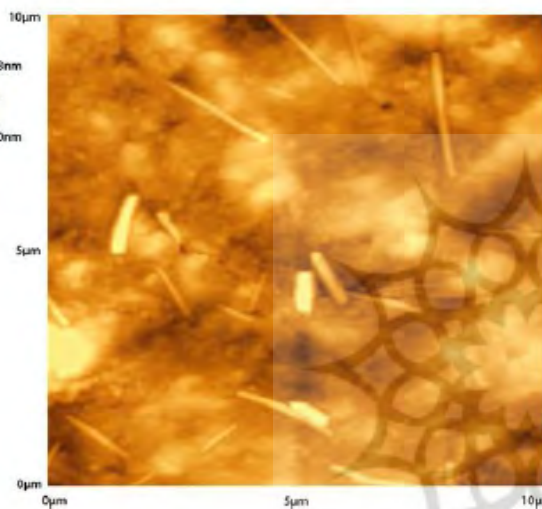
گاهی اوقات مقاطع SIMS کاملاً فرم هلالی نداشته و بر نتایج سالیابی تأثیر می‌گذارد. همانطور که در بالا عنوان شد، مشکل بزرگ از سطح ناهموار نمونه ناشی می‌شود. علی‌رغم سطح هموار نمونه مقطع SIMS فاقد شکل خاصی است. در برخی موارد برش عرضی SIMS بنظر می‌رسد کوتاه‌تر از آن چیزی است که برای آثار باستان‌شناسی انتظار می‌رود.

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی



شکل ۴. قدمت

باستان‌شناسی SIMS\_SS و کربن ۱۴، برای تمام افسیدین‌های سرتاسر جهان



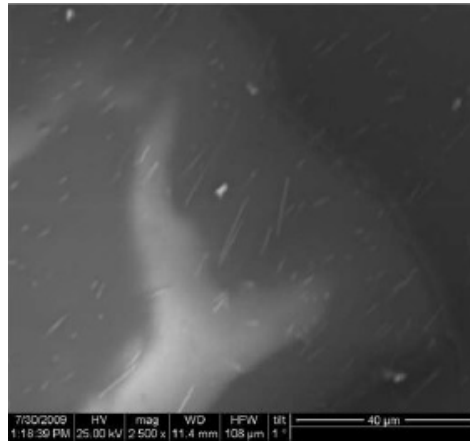
تصویر ۲. تصویر توپوگرافیک AFM غار سارکینوز در یونان که در آن میکرو کریستال‌ها قابل مشاهده است.

این نمونه‌های نامناسب براساس ایراداتی که دارند در ۲ گروه طبقه بندی می‌شوند:

گروه اول نمونه‌ها دارای سطح هوازده هستند که پوسته پوسته شدن سطح در اثر ضربات تصادفی رخ داده یا ناشی از انحلال سطح در خاک‌های قلیایی است. اکثر این نمونه‌ها به‌خصوص نمونه‌های بسیار کوچک قابل باستان‌سنجی نیستند. قدمت تعیین شده توسط مقطع هیدروژن SIMS می‌تواند توسط سطوح نامرتب طبیعی، لایه‌های خوردگی سطحی، و حضور کریستال‌ها در افسیدین تحت فشار قرار گیرد.

دسته بندی دوم نمونه‌ها مقاطع تعریف شده و ناهموار SIMS هستند. علت اصلی این ناهمواری‌ها حضور کریستال‌هایی در ماتریکس افسیدین یا سطح ناهموار آنها هستند. این نمونه‌ها شکل حلقوی منحنی نداشته و اکثر آنها دارای ناحیه مقطع عرضی اولیه و بخش عطف منفی هستند. آنالیزهای انجام یافته برای اینگونه نمونه‌ها به کمک دیگر روش‌های تصویر برداری انجام یافته است تا مقطع هیدروژن SIMS مجدد به‌دست آمده و مقاطع به دو گروه قابل قبول و غیرقابل قبول دسته بندی می‌شوند (شکل ۶ و ۷).

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی



تصویر ۳. تصویر نمونه جزیره یالی در یونان (سایه روشن به دلیل شارژ سطح نمونه اتفاق افتاده است). پراکندگی گسترده کریستال‌ها قابل رویت است.

با توجه به حساسیت قدمت به پارامترهای اندازه‌گیری، ۱۰٪ تغییر در Cs (غلظت اشباع) منجر به ۲۱٪ تغییر در سن، ۱۰٪ تغییر در عمق اشباع Xs، Ci و eK به ترتیب ۰/۶٪، ۰/۶٪ و ۰/۳۵٪ خطا در تعیین قدمت به همراه خواهد داشت. خطاهای سنی اساساً غیر حساس به Ci و eK در مقایسه با Xs و Cs هستند. خطا در متغیرها استاندارد انحراف در Xs و Cs و Ci است [۱۰۹]. خطای نهایی معادله ۷ است که از فرمول خطای انتشار تیلور<sup>۴۴</sup> ناشی می‌شود (معیارهای کاربردی برای تخمین قدمت تاریخی تصاویر در آدرس آنلاین رایگان موجود است [www.rhodes.aegean.gr/tms/sims-ss](http://www.rhodes.aegean.gr/tms/sims-ss)).

یک مثال از سنجش قدمت با منطق پیشرفته SIMS نمونه YR-2 از جزیره یورا در یونان را می‌توان نام برد که انتظار می‌رفت قدمت آن بیشتر از ۹۰۰۰ سال قبل بوده باشد. اساساً بررسی تناسب نمونه و مقطع حلقوی به وسیله بررسی سطح توسط SEM و AFM برای یافتن ناحیه هموار در نمونه مهیا گشته است. در حالت مطلوب چند فرمولی که فرم هلالی را توصیف می‌کند از طریق تکرار چند فرمول ۳ مجهولی به دست آمده است. این تناسبات بایستی از قانونی که اخیراً معرفی شده است از عطف هذلولی تبعیت کنند. ثابتهای چند فرمولی به دست آمده  $a = -4133$ ,  $b = -$ ,  $c = 6.9926$ ,  $d = -7$  و  $e = +5.9647$  پس از آن با استفاده از رگرسیون‌های<sup>۴۵</sup> چندباره خطی در ناحیه قبل از عطف هلالی، طول لایه اشباع قرار دارد و عمق اشباع و غلظت اشباع به عنوان مقادیر میانگین در این لایه ثبت می‌گردد.

برای نمونه‌ی YR-2،  $Xs = 7.1699 \times 10^{-6} \pm 1.8369 \times 10^{-6} \text{ cm}$  و  $Cs = 1.47 \pm 0.0007738 \text{ grmol/cc}$  می‌باشد. ۱۵-۲۰ نقطه داده‌ای استفاده شده برای محاسبه Ci غلظت درونی برابر با  $5.52 \pm 0.0001589 \text{ grmol/cc}$  است. در هر سه خصوصیت خطای +\_ به عنوان مقادیر استاندارد انحراف محاسبه می‌شوند [20]. از طریق مقایسه SIMS با خانواده منحنی‌های نظری کرنکز مقدار eK محاسبه شده که برای نمونه اخیر ۲۲۰ بوده و بنابراین K برابر با ۵ خواهد بود. در نهایت با قراردادن عمق اشباع در فرمول‌های مناسب که مقطع SIMS آنها S مانند دارد، ثابت انتشار  $D_{s,eff}$  مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. با در نظر گرفتن اینکه عمق صفر ( $X=0$ ) است، سن به

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

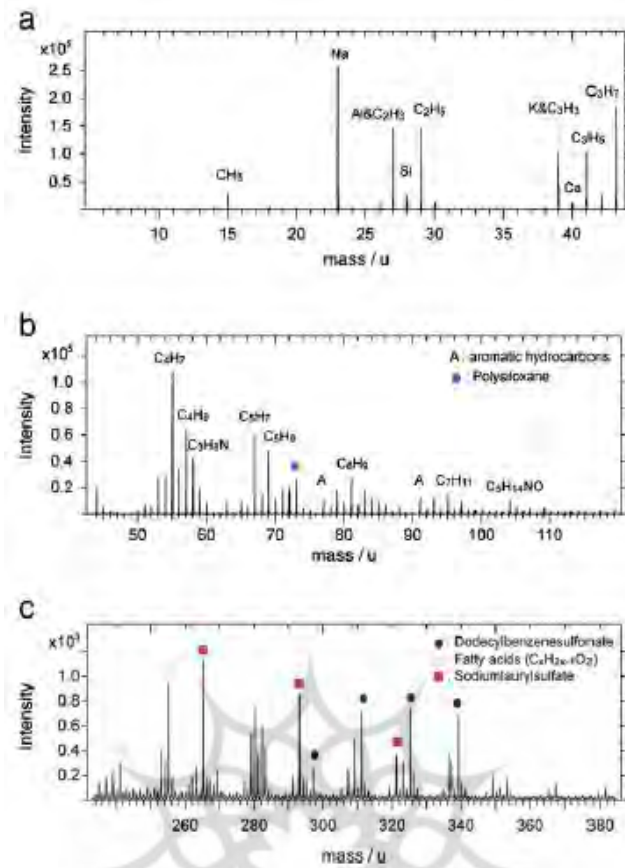
دست می آید (معادله ۷). در این نمونه این مقدار برابر  $12 \text{ cm}^2/\text{year}$  -  $1.084 \times 10^4$  می باشد. در نهایت تمام پارامترهای محاسبه شده در معادله قدمت جاگذاری شد و نتیجه آن  $771 \pm 11.907$  سال پیش به دست آمد.

۹. چشم‌انداز آینده از SIMS در افسیدین

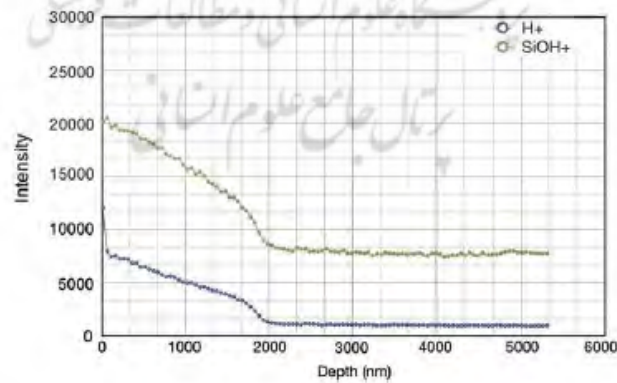
پاتل<sup>۴۶</sup> و همکارانش [۱۱۱] عمق انتشار نیتروژن، کربن و قلیاهای دیگری را در سطح افسیدین جهت سالیابی مورد بررسی قرار دادند. اما این بررسی به موفقیتی دست نیافت. با این وجود، فعالیت آنها یک ابتکار پیشگامانه در ریخت شناسی سطحی و سطح نزدیک افسیدین بود. این پژوهش متعهد به ۴ مسیر شامل ۱- شناسایی بقایای آلی ۲- پژوهش شواهد قانونی ۳- افزودن اطلاعات به مکانیسم انتشار ۴- نظارت نسبت ایزوتوپ اکسیژن است. در واقع استفاده از ابزار شواهد قانونی مدت زمان طولانی است که نظر باستان شناسان را جلب کرده است. در ۴۰ سال اخیر روش‌های مطالعه قابل توجهی برای شناسایی ویژگی‌های میکروسکوپی ابزارهای سنگی به وجود آمده است. برخلاف این نوع گسترش، حداقل روش شناسی استانداردها در زمینه تجزیه و تحلیل بنا نهاده شده است. استانداردهای تحقیقات کاربردی مستلزم به دست آوردن بینش بیشتر نسبت به درک فناوری‌های وابسته به سنگ و زمینه‌های فرهنگی آنها هستند. بررسی جزئیات ابزارهای منحصر بفرد برای بازسازی رابطه تکنورفتاری بین ابزارها و مجموعه‌ها که از بزرگترین جذابیت‌ها برای تحلیلگران سنگ و تمام باستان شناسان است، اهمیت زیادی دارد.

مولکول‌های آلی به سهولت قابل ردیابی هستند. ردیابی مولکول‌های آلی با کمک ترسیم سطح ۳ بعدی با پرتوهای یونی O<sub>2</sub>, Bi, Cs ممکن می‌باشد. این روش تجزیه و تحلیل با تفکیک پذیری میکروسکوپ نوری قابل دسترسی است. شناسایی مولکول‌های آلی شامل ترکیبات متنوعی از قبیل اسیدهای چرب، لیپیدها، پروتئین با ریشه C-OH و همچنین فنول‌ها، کتون‌ها، الکل‌ها، آلدهیدها است. در یک نمونه ترکیب شیمیایی اولامید<sup>۴۷</sup> با منشاء ناشناخته پیدا شد که احتمالاً مربوط به مصنوعات دوره میانه سنگی است که حاوی ماده کامود<sup>۴۸</sup> یک نوع آمید، این نوع آمید یا در مغز حیوان وجود دارد یا مربوط به آلودگی ناشی از کیف‌های پلاستیکی است. احتمال بیشتر ناشی از ترکیبات مربوط به کیف‌های پلاستیکی است زیرا کمتر تکه تکه شده و دارای چگالی بالا هستند. این بقایا از زمان آماده شدن ابزار انباشته شده و از داخل حفرات موجود در سطح آن یافت شده‌اند. چنین حفرات سطحی نیز ممکن است بر مقطع SIMS تأثیر بگذارند. اما راه‌هایی برای ممانعت از این مشکل از طریق تنوع همزمان پروفایل‌های کربن، آلومینیوم، منیزیم که با SIMS چهارقطبی سنجیده شده، وجود دارد.

پنجاه سال کاربرد سالیابی ابسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی



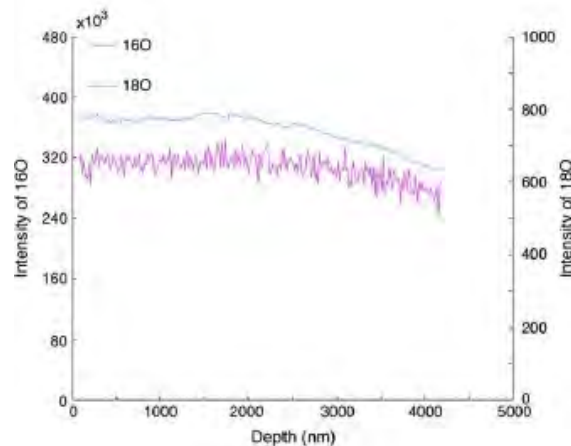
شکل ۵. طیف TOF\_SIMS مولکول‌های آلی از نمونه‌های YR\_3 که a&b شناسایی یون مثبت و c برای شناسایی یون منفی است.



شکل ۶. مقطع عمق هیدروژن و گروه‌های سیلانول (SiOH)



## پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

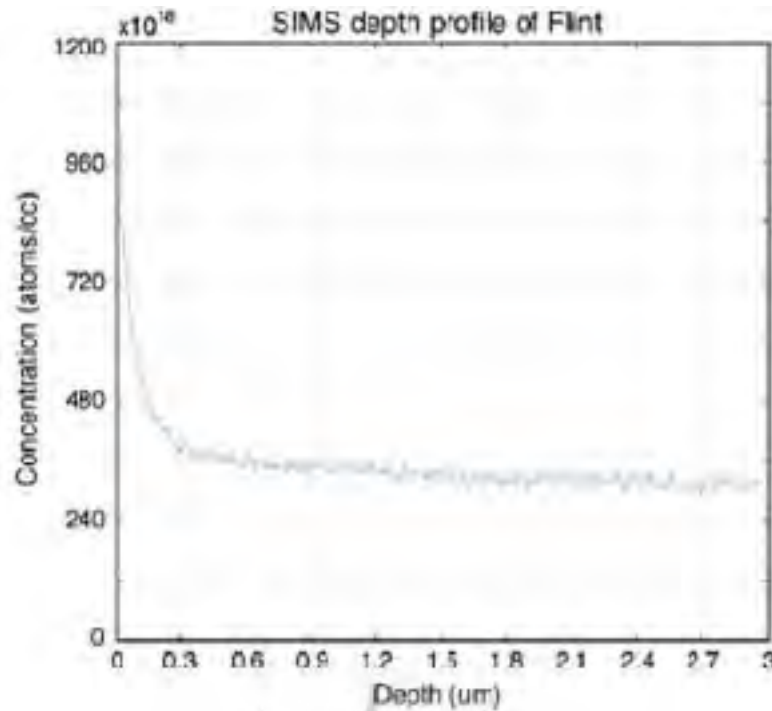


شکل ۷. مقاطع  $O^{16}$  و  $O^{18}$ . محور سمت چپ چگالی  $O^{16}$  و محور سمت راست  $O^{18}$  را نشان می‌دهد.

اخیراً تشخیص کاتیون‌ها شامل گروه‌های سیلانول که عمق شبیه  $H^+$  دارد، امکان‌پذیر گشته است. این امر ممکن است پیامدهایی در تبادلات درون مولکولی و واکنش بین آب و شیشه آمورف را داشته باشد. هیدراته شدن افسیدین به‌عنوان یک پدیده مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است [۱۱۳] و زمانی که  $O^{16}/O^{18}$  شناسایی گردید شاخصه بسیار مهم که دارای نشانه‌ای از پیشینه‌های دمایی ارائه می‌دهد به‌دست آمد (شکل ۱۰).

در موس<sup>۴۹</sup> و همکارانش [۱۱۴ و ۱۱۵] نتیجه گرفتند که طی نفوذ آب و اکسیژن در کوارتز، واکنش برگشت‌پذیری اتفاق می‌افتد که در آن  $O^{18}H_2O$  با شبکه  $O^{18}$   $SiO_2$  جایگزین می‌شود. این نتایج در راستای نتایج مقدماتی، می‌تواند منجر به این فرضیه گردد که مقطع اکسیژن یک ثبت و ضبط مداوم از درجه حرارت در محوطه‌های باستان‌شناسی فراهم می‌آورد و ممکن است به زودی با بسیاری از برنامه‌های کاربردی به اثبات برسد [۱۱۲]. در آخر، کاربرد روش سالیابی هیدراته شدن افسیدین برای مقاطع هیدراته در سنگ چخماق و کوارتز به دلیل وجود شبکه کریستالی در  $SiO_2$  همچنان سوال برانگیز است. این شبکه به دلیل گرایش کریستالوگرافی اثر شدیدی بر مکانیسم انتشار دارد [۱۱۶] و در تصویر ۱۱ مقطع SIMS آن ارائه شده است. هیچ شکل حلقوی واقع نشده است. تحقیقات مقدماتی وجود لایه اشباع را نشان نمی‌دهد. اگر فرض کنیم در سنگ چخماق (شیشه بلوری) مکانیسم دوم انتشار رخ می‌دهد، بنابراین جایگزین ویژگی‌های اشباع Cs و Xs می‌شود و غلظت در قسمت‌های بالاتر ابتدایی برون یابی غلظت  $H^+$  در لایه هیدراته شده سنگ چخماق جایگزین می‌شود. ثابت نفوذ دارای مقداری برابر با مقدار سفارش شده اریکسون خواهد بود [۱۱۶]. ثابت مؤثر نفوذ، میزان نفوذی در محور کریستالوگرافی غالب شبکه  $SiO_2$  را نشان داده و می‌توان قدمت آن را استنباط نمود [۱۱۷].

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی



شکل ۸: مقطع هیدراته شده‌ی سنگ چخماق از لامپا در یونان.

#### ۱۰- نتیجه‌گیری

OHD بر پایه ریشه دوم (مجذور) زمان در شرایط محلی تحت کنترل توانسته قدمت‌های رضایت بخشی را فراهم آورد. کاربرد این روش به دلیل پارامترهای متغیر و غیر قابل کنترل محیطی چندان ترقی نیافته است. پیشرفت OHD بر خلاف SIMS نشان می‌دهد که پدیده فیزیکی انتشار آب در شیشه، ارائه کننده راه حل برای سالیابی آثار افسیدین است. علی‌رغم حساسیت روش دمایی، کمبود راهکارهایی برای نفوذ، از این روش همانند لومینسانس و کربن ۱۴ به‌طور گسترده استقبال می‌شود. آخرین پیشرفت‌ها شامل شبیه‌سازی مقطع آب است، که یک گام رو به جلو برای توصیف نحوه پدیده نفوذ می‌باشد.

روش SIMS\_SS روش مناسبی است که در حال حاضر با در نظر گرفتن معیارهای درست نتایج معقول و قابل اعتمادی نسبت به دیگر روش‌ها ارائه می‌دهد. مقطع حلقوی غلظت، برخلاف عمق هیدراته شدن شامل تمام متغیرها و شرایط، منعکس کننده تاریخ دفن اثر است. مدل‌سازی e برخلاف X برپایه قوانین نفوذ فیکز استوار است. آینده OHD با نگاه‌های مترقی، امیدوارکننده است و دوباره انگیزه اولیه خود برای تبدیل شدن به یک سیستم گاه‌نگاری عمومی بازیافته است و اینکه به موازات روش لومینسانس و کربن ۱۴ به‌عنوان روشی قطعی در سالیابی استفاده شود. در نهایت SIMS در مطالعات مستقیم و غیرمستقیم محیطی و کاربرد ابزار افسیدین تأثیر چندمنظوره داشته است.

## پی‌نوشت‌ها

1. Liritzis, I., & Laskaris, N. (2011). Fifty years of obsidian hydration dating in archaeology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(10).

<sup>2</sup>SIMS secondary ion mass spectrometry

<sup>3</sup>SIMS -SS : secondary ion mass spectrometry surface saturation

<sup>4</sup>Obsidian Hydration Dating (OHD)

<sup>۵</sup> Vicker اصول سختی سنجی بر پایه مقاومت مواد در مقابل فرورفتگی است. ابزار فرورونده، در جسم، در آزمون سخت سنجی ممکن است به صورت ساچمه، مخروط ناقص یا یک سطح یا هرم باشد. که معمولاً از فولاد سخت یا الماس ساخته شده است. در روش دینامیک با جاگذاری یک بار متحرک و یا ضربه‌ای با اندازه‌گیری میزان واجهش سختی اندازه‌گیری می‌شود. انواع روش‌های سختی سنجی با نام‌های سختی سنجی شور، ویکرز، مونترون یا آزمایش گلوله الماس راکول سطحی و سختی سنجی هربرت شناسایی می‌شود.

<sup>۶</sup> Mössbauer طیف بینی مازباور به روش طیف بینی مبتنی بر اثر مازباور در سال ۱۹۵۸ م. توسط رودولف لودیگ مازباور کشف شد. جذب و نشر بدون پس زنی پرتو در جامدها را شامل می‌شود.

<sup>7</sup> ostwald

<sup>۸</sup> Tektites اجسام کوچک که برخی معتقدند تکه‌هایی از بقایای شهاب سنگ‌های آسمانی هستند و در رنگ‌های سیاه یا زرد مایل به سبز یافت می‌شوند.

<sup>9</sup>.silver

<sup>۱۰</sup> silanols به وجود مولکول‌های آبی اشاره دارد که ممکن است به شکل هیدروکسیل OH در شبکه سیلیکوس وجود داشته باشند.

<sup>11</sup>naturally weathered

<sup>12</sup>concentration-dependent

<sup>13</sup>Fiks law

<sup>14</sup>concentration-depth

<sup>15</sup>SS layer

<sup>16</sup>fission-track dating

<sup>17</sup>equation

<sup>۱۸</sup> فرمولی وابسته به نسبت واکنش‌ها است. این معادله به وسیله پایه کمی ارتباط بین انرژی فعال‌سازی و سرعت واکنش ارائه می‌دهد و تاثیر دما بر سرعت واکنش را نشان می‌دهد که چگونگی تغییر ثابت سرعت (K) یک واکنش شیمیایی با دمای (T) و انرژی اکتیواسیون واکنش (E) را بیان می‌کند.

<sup>۱۹</sup> شبیه‌سازی مونت کارلو یک الگوریتم محاسباتی است از نمونه‌گیری تصادفی برای محاسبه نتایج استفاده می‌کند. روش مونت کارلو معمولاً برای شبیه‌سازی سیستم‌های فیزیکی، ریاضیاتی و اقتصادی استفاده می‌شود. گرایش به استفاده از روش مونت کارلو زمانی بیشتر می‌شود که محاسبه پاسخ دقیق با کمک الگوریتم‌های قطعی ناممکن یا نا موثر باشد.

<sup>20</sup>photoacoustic

<sup>21</sup>Tsong

<sup>22</sup>Michels

<sup>23</sup>Braswell

<sup>24</sup>Coner

<sup>25</sup>Pamwak

<sup>26</sup>Hopewell

<sup>27</sup>Stevenson

<sup>28</sup>(IAOS)International association for obsidian studies.

<sup>29</sup>Dendrochronology

<sup>30</sup>Mount65

پنجاه سال کاربرد سالیابی افسیدین هیدراته شده در باستان‌شناسی

<sup>31</sup>Riciputi

<sup>32</sup> Oak Ridge آزمایشگاه ملی و مرکز علمی فدرال در ایالت تنسی آمریکا است. دانشگاه تنسی به همراه شرکت خصوصی باتل این آزمایشگاه را اداره و هدایت می‌کنند.

<sup>33</sup> Coso منطقه ای با کوه‌های آتش فشانی بین کالیفرنیا و لس آنجلس در شرق سیرانوادا

<sup>34</sup> mass loss on ignition

<sup>35</sup> Aegean

<sup>36</sup> Liritzze پرفسور فیزیک در باستان‌شناسی. تخصص وی در علوم طبیعی در باستان‌شناسی و میراث فرهنگی است.

<sup>37</sup> Diakostamotia

<sup>38</sup> quadrupole

<sup>39</sup> TOF time of flight mass spectrometry

<sup>40</sup> Anovitz

<sup>41</sup> Rhodes

<sup>42</sup> Crank's تئوری منحنی کرنکز

<sup>43</sup> Table Curve

<sup>44</sup> Taylors error propagation formula مقدار تقریبی یک تابع مشتق پذیر را ر همسایگی یک نقطه به دست می

آورد. ضرایب این چند جمله ای را مشتق های این تابع در نقطه مذکور تشکیل میدهد. این نظریه به نام ریاضیدان بروک تیلور نامیده شده است.

<sup>45</sup> Regression برخی پدیده‌های به مرور زمان از نظر کمی به طرف یک مقدار متوسط میل می کنند. یعنی به سمت متوسط یا میانگین باز می‌گردند در این متن رگرسیون به این مفهوم به کار رفته است.

<sup>46</sup> patel

<sup>47</sup> Oleamid

<sup>48</sup> Kemamud

<sup>49</sup> Doremus

## منابع اصلی

- [1] I. Friedman, R.L. Smith, *American Antiquity* 25 (1960) 476–493.
- [2] R.R. Lee, D.A. Leich, T.A. Tombrello, J.E. Ericson, I. Friedman, *Nature* 250 (1974) 44–47.
- [3] I.S.T. Tsong, C.A. Houser, N.A. Yusuf, R.F. Messier, W.B. White, J.W. Michels, *Science* 201 (1978) 339–341.
- [4] S. Newman, E. Stolper, S. Epstein, *American Mineralogist* 71 (1986) 1527–1541.
- [5] C.M. Stevenson, I.M. Abdelrehim, S.W. Novak, *Journal of Archaeological Science* 28 (2001) 109–115.
- [6] L.R. Riciputi, M.J. Elam, L.M. Anovitz, D.R. Cole, *Journal of Archaeological Science* 29 (2002) 1055–1075.
- [7] I. Liritzis, M. Diakostamatiou, C.M. Stevenson, S.W. Novak, I. Abdelrehim, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261 (i) (2004) 51–60.
- [8] J.W. Michels, I.S.T. Tsong, G.A. Smith, *Archaeometry* 25 (2) (1983) 107–117.
- [9] a) L.M. Anovitz, J.M. Elam, L.R. Riciputi, D.R. Cole, *Archaeometry* 46 (2) (2004) 301–326;  
b) L.M. Anovitz, D.R. Cole, M.S. Gruskiewicz, J.M. Elam, *J. Non Cryst. Solids*, (2006) 5652–5662.
- [10] A.K. Rogers, *Journal of Archaeological Science* 34 (2007) 656–665.
- [11] A.K. Rogers, *Journal of Archaeological Science* 35 (2008) 441–447.
- [12] R.H. Doremus, *J. Mater. Res.* 10 (1995) 2379–2389.
- [13] R.H. Doremus, *J. Non-Cryst Solids* 261 (2000) 101–107.
- [14] Y. Zhang, H. Behrens, *Chemical Geology* 169 (1–2) (2000) 243–262.
- [15] J.E. Ericson, O. Dersch, F. Rauch, *Journal of Archaeological Science* 31 (2004) 883–902.
- [16] R.H. Doremus, in: J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts, P. Cannon (Eds.), *Reactivity of Solids*, Wiley, New York, 1969, p. 667.

- [17] R.H. Doremus, *Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts*, Wiley-Interscience, New York, 2002.
- [18] M. Nowak, H. Behrens, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (1995) 3445–3450.
- [19] Y. Zhang, E.M. Stolper, G.J. Wasserburg, *Geochim. et Cosmochim. Acta* 55 (1991) 441–456.
- [20] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1975
- [21] C. Wagner, *Journal of Chemical Physics* 18 (1950) 1227–1230.
- [22] I. Liritzis, Th. Ganetsos, *Applied Surface Science* 252 (19) (2006) 7144–7147.
- [23] L.M. Anovitz, J.M. Elam, L.R. Riciputi, D.R. Cole, *Journal of Archaeological Science* 26 (1999) 735–752.
- [24] S.R. Brodkey, I. Liritzis, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 4 (2) (2004) 67–82.
- [25] Y. Zhang, *Reviews of Geophysics* 37 (1999) 493–516
- [26] L.A. Silver, E. Stolper, *Journal of Petrology* 30 (1989) 667–709.
- [27] L.A. Silver, P.D. Ihinger, E. Stolper, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104 (1990) 142–162.
- [28] C.M. Stevenson, M. Gottesman, M. Macko, *Journal of California and Great Basin Archaeology* 22 (2) (2000) 223–236.
- [29] C.M. Stevenson, J.J. Mazer, B.E. Scheetz, *Archaeological obsidian studies: method and theory*, in: M.S. Shackley (Ed.), *Advances in Archaeological and Museum Science*, vol. 3, Plenum Press, New York, 1998, pp. 181–204.
- [30] R. Brückner, *Journal of Non-Crystalline Solids* 5 (2) (1970) 123–175.
- [31] P.F. McMillan, B.T. Poe, P.H. Gillet, B. Reynard, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (17) (1994) 3653–3664.
- [32] L.M. Anovitz, D. Cole, M. Fayek, *American Mineralogist* 93 (2008) 1166–1178.
- [33] T. Yokoyama, S. Okumura, S. Nakashima, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2008) 117–125.
- [34] Y. Zhang, X. Xu, *Obsidian hydration profiles and dating*, American Geophysical Union, 20038 Fall Meeting.
- [35] I. Liritzis, M. Diakostamatiou, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 2 (1) (2002) 3–20.
- [36] M. Tomozawa, *Journal of the American Ceramic Society* 68 (1985) C251–252.
- [37] M. Nogami, M. Tomozawa, *Physics and Chemistry of Glasses* 25 (1984) 82–85.
- [38] T. Drury, G.J. Roberts, J.P. Roberts, *Advances in Glass Technology*, Papers of the 6th International Congress on Glass, Plenum Press, New York, 1962, pp. 249–255.
- [39] I. Liritzis, *Archaeometry* 48 (3) (2006) 533–547.
- [40] W.A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau, *Journal of Noncrystalline solids* 33 (1979) 249–266.
- [41] I.S.T. Tsong, C.A. Houser, S.S.C. Tsong, *Physics and Chemistry of Glasses* 21 (1980) 197–198.
- [42] I. Friedman, W. Long, *Science* 159 (1976) 347–352.
- [43] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, S.B. Leakey, *Nature* 205 (1965) 1138.
- [44] G. Poupeau, O. Dorighel, L. Bellot-Gurlet, O. Dorighel, in: M.-C. Cauvin, A. Gourgaud, B. Gratuze, N. Arnaud, G. Poupeau, J.-L. Poidevin, C. Chataigner (Eds.), *L'Obsidienne au Proche et Moyen Orient*, BAR International Series, vol. 738, Hadrian Books Ltd, Oxford, 1998, pp. 53–67.
- [45] G. Poupeau, O. Dorighel, G. Toro, *Geologie de la Prehistoire: methods, techniques, applications*, in: J.-C. Miskovsky (Ed.), *Assoc. Pour l'edude de l'environnement geologique de la prehistoire Maison de la geologie*, Paris, 2002, pp. 1259–1272.
- [46] C.W. Meighan, F.J. Findlow, S.P. DeAtley, *A Compendium of the Obsidian Hydration Determinations Made at the UCLA Obsidian Hydration Laboratory: Obsidian Dates I*, Monograph III, Institute of Archaeology, University of California, Los Angeles, 1974.
- [47] C.W. Meighan, P.I. Venderhoeven, *A Compendium of the Obsidian Hydration Determinations Made at the UCLA Obsidian Hydration Laboratory: Obsidian Dates II*, Monograph VI, Institute of Archaeology, University of California, Los Angeles, 1978.
- [48] C.W. Meighan, G.S. Russell, *A Compendium of the Obsidian Hydration Determinations Made at the UCLA Obsidian Hydration Laboratory: Obsidian Dates III*, Monograph VI, Institute of Archaeology, University of California, Los Angeles, 1981.

- [49] T. Jackson, in: R.E. Hughes (Ed.), *Obsidian Studies in the Great Basin, Contributions of the University of California Archaeological Research Facility*,
- [50] C.W. Meighan, J.L. Scalise, *A Compendium of the Obsidian Hydration Determinations Made at the UCLA Obsidian Hydration Laboratory: Obsidian Dates IV*, Monograph XXIX, Institute of Archaeology, University of California, Los Angeles, 1988.
- [51] C.M. Stevenson, W. Ayres, *Easter Island Archaeology: Research on Early Rapanui Culture*, Los Osos, Easter Island Foundation, 2000.
- [52] K.L. Hull, *Journal of Archaeological Science* 28 (2001) 1025–1040
- [53] J.W. Eerkens, K.J. Vaughn, T.R. Carpenter, C.A. Conlee, M.L. Grados, K. Schreiber, *Journal of Archaeological Science* 35 (8) (2008) 2231–2239.
- [54] R. Ridings, *Journal of Field Archaeology* 18 (1991) 77–85 R.
- [55] R. Ridings, *American Antiquity* 61 (1996) 136–148.
- [56] J.L. Pearson, *Prehistoric occupation at little Lake, Inyo County, California: a definitive chronology*. Unpublished MA thesis, Department of Anthropology, California State University, Los Angeles, CA, 1995.
- [57] R.H. Doremus, *Journal of Materials Research* 14 (9) (1999) 3754–3758 R.H.
- [58] C.M. Stevenson, B.E. Scheetz, D. Dinsmore, *Bulletin No 1 of the International Association for Obsidian Studies*, 1989, pp. 7–13, D.
- [59] B.E. Scheetz, C.M. Stevenson, *Journal of Field Archaeology* 18 (1988) 77–85
- [60] W.R. Ambrose, in: R.E. Taylor (Ed.), *Advances in Obsidian Glass Studies: Archaeological and Geochemical Perspectives*, Noyes Press, Park Ridge, New Jersey, 1976, pp. 81–1054.
- [61] A.K. Rogers, *Journal of Archaeological Science* 35 (2008) 2009–2016.
- [62] I. Liritzis, *Mediterranean Archaeology & Archaeometry* 2 (1) (2002) 79–81.
- [63] W.R. Ambrose, *Australian Archaeology* 19 (1984) 64–74 W.R.
- [64] J.J. Mazer, C.M. Stevenson, W.L. Ebert, J.K. Bates, *American Antiquity* 56 (1991) 504–513.
- [65] I. Friedman, F.W. Trembour, F.L. Smith, G.I. Smith, *Quaternary Research* 41 (1994) 185–190.
- [66] C.M. Stevenson, I. Liritzis, M. Diakostamatiou, S.W. Novak, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 2 (1) (2002) 93–109.
- [67] W.R. Ambrose, C.M. Stevenson, *Archaeology and Archaeometry* 4 (2) (2004) 5–16.
- [68] A.K. Rogers, *Journal of Archaeological Science* 33 (12) (2006) 1696–1705 also, personal Communication to IL, 2010.
- [69] T. Tokoyama, S. Okumura, S. Nakashima, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (2008) 117–125 S.
- [70] Y. Zhang, R. Belcher, P.D. Ihinger, L. Wang, Z. Xu, S. Newman, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1996) 3089–3100.
- [71] W.R. Ambrose, S.W. Novak, *Abstract Book of The Dating and Provenance of Obsidian and Ancient Manufactured Glasses International Specialized Workshop*, Delphi, Greece, Feb 21–24 2008.
- [72] C.M. Stevenson, I. Abdelrehim, S.W. Novak, *American Antiquity* 69 (2004) 555–568.
- [73] W.R. Ambrose, in: B.L. Fankhauser, J.R. Bird (Eds.), *Archaeometry: Current Australasian Research*, Prehistory Department, ANU, Canberra, 1993, pp. 79–84.
- [74] M.E. Morganstein, C.L. Wicket, A. Barkatt, *Journal of Archaeological Science* 26(1999) 1193–1210.
- [75] R. Bartholomew, P. Tick, S. Stookey, *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 and 39(1980) 637–642.
- [76] I. Liritzis, C.M. Stevenson, N. Laskaris, S. Novak, W. Ambrose, Th. Ganetsos, *Abstract Book of The Dating and Provenance of Obsidian and Ancient Manufactured Glasses International Specialized Workshop*, Delphi, Greece, Feb 21–24 2008.
- [77] I. Friedman, F.W. Trembour, R.E. Hughes, in: R.E. Taylor, J. Martin, J. Aitken (Eds.), *Chronometric Dating in Archaeology*, Plenum Press, New York, 1997, Chapter 10.
- [78] G.E. Braswel, *Honduras Latin American Antiquity* 3 (2) (1992) 130–147.
- [79] D. Webster, A. Freter, *Settlement History and the Classic Collapse at Copan: A Redefined Chronological Perspective*, *Latin American Antiquity* 1 (1) (1990) 66–85.

- [80] J.P. Lowe, D.J. Lowe, A.P.W. Hodder, A.T. Wilson, *Chemical Geology* 46 (4) (1984)351–3638 A.T.
- [81] I. Friedman, N. Peterson, *Science* (1971) 172.
- [82] C.M. Stevenson, P.J. Sheppard, D.G. Sutton, *Journal of Archaeological Science* 23(2) (1996) 233–242.
- [83] W.R. Ambrose, *Quaternary Geochronology (Quaternary Science Reviews)* 13(1994) 137–142.
- [84] C.M. Stevenson, D. Wheeler, S.W. Novak, R.J. Speakman, H.D. Glascock, *J. Archaeol. Science* 49 (1) (2007) 153–177.
- [85] W.R. Ambrose, in: M.S. Shackley (Ed.), *Method and Theory in Archaeological Obsidian Studies*, Plenum Press, New York, 1998, pp. 205–222.
- [86] J. Andersen, T.M. Origer, *IAOS Bulletin* 19 (1997) 17–208 T.M.
- [87] The effects of fire and heat on obsidian, in: J.M. Loyd, T.M. Origer, D.A. Fredrickson (Eds.), *Compiled Volume of papers of the 33rd Annual Meeting Society of California Archaeology*, April 1999, Sacramento, California, 2002, D.A.
- [88] A.K. Rogers, *Bull. Int. Assoc. Obsidian Studies* 41 (2009) 9–208 see, also IAOS no.40, 11–32.
- [89] A.K. Rogers, *Bull. Int. Assoc. Obsidian Studies* 42 (2010) 13–20.
- [90] G.J. West, W. Woolfenden, J.A. Wanket, R.S. Anderson, in: T.L. Jones, K.A. Klar (Eds.), *California Prehistory: Colonization, Culture, and Complexity*, Altamira Press, Walnut Creek, 2007, pp. 11–34.
- [91] D.H. Jacobs, *Fundamentals of Optical Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1943.
- [92] I. Liritzis, M. Bonini, N. Laskaris, *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 458–463.
- [93] I. Liritzis, N. Laskaris, M. Bonini, *Physica Status Solidi* 5(12) (9) (2008) 3704–3707.
- [94] J.W. Michels, *Endeavour* 10 (2) (1986) 97–100.
- [95] J.R. Karsten, J.L. Delaney, *Earth Planet. Sci. Lett.* 52 (1981) 191–202.
- [96] J.L. Karsten, J.R. Holloway, J.L. Delaney, *Earth Planet. Sci. Lett.* 59 (1982) 420–428.
- [97] C.M. Stevenson, E. Knauss, J.J. Mazer, J.K. Bates, *Geoarch.* 8 (5) (1993) 371–3848 J. K.
- [98] A. Steffen, A., *The Dome Fire obsidian study: investigating the interaction of heat, hydration, and glass geochemistry*. PhD dissertation, Department of Anthropology, University of New Mexico, 2005.
- [99] C.M. Stevenson, I. Liritzis, M. Diakostamatiou, S.W. Novak, I. Abdelrehim, *Abstract Book of International Specialized Workshop Recent Advances in Obsidian Dating and Characterization*, Melos Island, July 2–5 2003.
- [100] I. Liritzis, M. Diakostamatiou, *The Abstract book of International Specialized Workshop Recent Advances in Obsidian Dating and Characterization*, Melos Island, July 2–5 2003.
- [101] Melos Workshop, *Abstract Book, Recent Advances in Obsidian Dating and Characterization*, Intern. Spec. Workshop, 2–5 July 2003, Lab. of Archaeometry Univ of the Aegean Greece & IAOS, Milos Island, 2003, p. 40.
- [102] *Obsidian Summit, International Workshop*, 2–3 Sept 2004, Rikkyo University, Tokyo Japan, 2004.
- [103] *International Workshop Delphi, International Specialized Workshop on “The dating and provenance of obsidian and ancient manufactured glass”*, 21–24 Febr. 2008, Delphi, *Abstract Book by Lab of Archaeometry, Univ of the Aegean Rhodes, Greece*, 2008, p. 22.
- [104] A. Benninghoven, F.G. Rudenauer, H.W. Werner, *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications, and trends*, Wiley, New York, 1987; J.C. Vickerman (Ed.), *Surface Analysis—The Principal Techniques*, John Wiley & Sons, London, 2008.
- [105] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee, *Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*, Wiley, New York, 1989.
- [106] T.R. Ireland, in: M. Hyman, M. Rowe (Eds.), *Advances in Analytical Geochemistry*, JAI Press, Inc, Greenwich, Connecticut, 1995, pp. 1–118.
- [107] W. Compston, S.W.J. Clement, *Applied Surface Science* 252(2006) 7089–70958 S.W.J.
- [108] J.M. Smith, H.C. Van Hess, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*,

4th ed. McGraw-Hill, New York, 1987.

[109] I. Liritzis, N. Laskaris, Nucl. Inst. Meth., Physics Research B 267 (2009) 144–150.

[110] I. Liritzis, Journal of Archaeological Science 37 (6) (2010) 1367–1377.

[111] S.B. Patel, R.E.M. Hedges, J.A. Kilner, Journal of Archaeological Science 25 (1998) 1047–1054.

[112] N. Laskaris, I. Liritzis et al., Obsidian surface investigations by TOF-SIMS cations and organics reveal the past, (in preparation).

[113] L.M. Anovitz, L.R. Riciputi, D.R. Cole, M. Fayek, M.J. Elam, Geology 34 (2006) 517–520.

[114] R.H. Doremus, Earth and Planetary Science Letters 163 (1998) 43–51.

[115] R.H. Doremus, Journal of Non-Crystalline Solids 349 (2004) 242–247.

[116] J. Ericson, World Archaeology 7 (1975) 151–159.

[117] N. Laskaris et al, Flint hydration Dating (in preparation).

