



Kükürt İzotop Analizlerinin Arkeolojide Kullanımı Use of Sulphur Isotope Analysis in Archaeology

Benjamin IRVINE *, Kameray ÖZDEMİR **

Öz

Kemik kolajenindeki kükürt sabit izotop oranlarının ölçümü hem günümüz hem de geçmiş çevre ve diyetin yeniden yapılandırılması çalışmalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır. İnsan ve hayvan kemik kolajeninden elde edilen kükürt izotop oranları, tatlı su, deniz ve karasal kökenli diyet girdilerini ($\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ ile birlikte değerlendirildiğinde) belirlediği için farklı coğrafi mikro-bölgelerden elde edilen gıdaların ayırt edilmesinde özellikle kullanışlıdır. Böylelikle beslenmeye dair elde edilen bilgiler dolaylı olarak yerleşim yeri hareketliliğini ve yerel kökenli olmayan bireyleri tespit etmeye yönelik araştırmalara da yardımcı olur. Bu çalışma, jeosfer, hidrosfer ve biyosferde gözlenen değişken kükürt izotop bileşimlerinin de dahil olduğu teorik jeokimyasal arka planı kapsamaktadır. Ardından, bu yeni belirteci arkeoloji bilimleri için tanıtmak ve gelecekteki araştırmalar için olası uygulamalarını göstermek amacıyla Anadolu'da yürütülen çalışmalarının kapsamlı bir incelemesi yapılmıştır. Sabit kükürt izotopları ($\delta^{34}\text{S}$), gerek paleodiyet gerekse hareketlilik araştırmalarında daha sıklıkla kullanılan $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oranı ve $\delta^{18}\text{O}$ gibi diğer izotop oran değerleri ile karşılaştırıldığında nispeten emekleme aşamasındadır. Bununla birlikte, kükürt izotop oranlarının daha 'geleneksel' izotop araştırmalarını tamamlama ve geliştirme potansiyeline sahip olduğu da açıktır.

Anahtar sözcükler: Kemik kimyası, biyoarkeoloji, sabit izotoplar, paleodiyet, hareketlilik.

Abstract

The measurement of sulphur stable isotope ratios in bone collagen is increasingly used in the present and past environmental and dietary reconstructions. Sulphur isotope ratios from human and animal bone collagen are particularly useful at identifying freshwater, marine, and terrestrial dietary inputs (when used in conjunction with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) as well as distinguishing foods from different geographical micro-regions which can, in turn, be used to investigate residential mobility and individuals of non-local origin. This article introduces the theoretical geochemical background, including the variability of sulphur isotope compositions in the geosphere, hydrosphere, and biosphere. A substantive review of Anatolian studies utilising this method is also undertaken to introduce this new marker for archaeological sciences and demonstrate its possible applications for future research. It is clear that whilst stable isotopes of sulphur ($\delta^{34}\text{S}$) are still in a relative infancy compared to the more established ones currently employed in archaeological research, it has the potential to complement and enhance palaeodietary investigations that use the more 'traditional' stable isotope ratios of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ as well as mobility studies using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and $\delta^{18}\text{O}$.

Keywords: Bone chemistry, bioarchaeology, stable isotopes, palaeodiet, mobility.

* Dr., Koç Üniversitesi, Anadolu Medeniyetleri Araştırma Merkezi (ANAMED). E-posta: ibenjamin20@ku.edu.tr, ORCID: 0000-0002-2060-7198.

** Doç. Dr., Hacettepe Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Antropoloji Bölümü, E-posta: kameray.ozdemir@hacettepe.edu.tr, ORCID: 0000-0001-7324-0265.

Giriş

Kükürt (S) elementinin sabit izotop oranları, hem günümüz hem de geçmiş çevre ve diyetin çeşitli yönlerinin yeniden yapılandırılması çalışmalarında giderek daha fazla kullanılmaya başlanmıştır. Bir taraftan, günümüz ekolojisinin kirlilik (yakın zamanda meydana gelen), bitki fizyolojisi, tatlı su ekosistemleri, nehir ağzı (veya haliç) biyomları, deniz canlıları ve beslenme örüntüsü gibi özellikleri kükürt sabit izotop oranları kullanılarak çalışılırken, diğer taraftan, son yıllarda artan bir ivme ile arkeolojik toplumların beslenme ve hareketlilik örüntüsünü anlamak için de kükürt izotop oranlarından faydalanılmıştır (kapsamlı bir özet ve kaynakça için Nehlich, 2015). İnsan ve hayvan kemik kolajeninden elde edilen kükürt izotop oranları, tatlı su, deniz ve karasal kökenli diyet girdilerini ($\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ ile birlikte kullanıldığında) belirlediğinden farklı coğrafi mikro-bölgelerden elde edilen gıdaların ayırt edilmesinde özellikle kullanışlıdır. Böylelikle, beslenmeye dair elde edilen bilgiler dolaylı olarak yerleşim yeri hareketliliğini ve yerel kökenli olmayan bireyleri tespit etmeye yönelik araştırmalara da yardımcı olur (Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009; Rand ve Nehlich, 2018). Küresel olarak bakıldığında, sabit kükürt izotoplarını araştırmalarında kullanan arkeolojik çalışmalarda son on yılda istikrarlı bir artış olmasına rağmen (örneğin, Bocherens vd., 2016; Choy vd., 2015; Craig vd., 2006, 2007; Goude vd., 2020; Guiry vd., 2015; Hu vd., 2009; Jovanović vd., 2019; Linderholm ve Kjellström, 2011; Linderholm vd., 2014; Nehlich vd., 2010, 2011; Privat vd., 2007; Smits vd., 2010; Vika, 2009), söz konusu çalışmalar Türkiye'de sınırlı sayıda kalmıştır (Irvine ve Erdal, 2020a, b; Irvine vd., 2019; Özdemir vd., yakında; Propstmeier vd., 2017). Ayrıca, konuyla ilgili olarak, Türkiye'de biyoarkeolojik materyal üzerinde yürütülen izotop araştırmalarının özeti için Irvine ve Özdemir'in (2020) çalışması incelenebilir. Bu çalışma bir taraftan kükürt elementine ve izotoplarına dair özet bilgiler vermeyi diğer taraftan da kükürt sabit izotop oranının insanın geçmişine ilişkin soruları yanıtlamak için biyoarkeolojik materyal üzerinde uygulanmasına yönelik teorik ve metodolojik arka planı ele almayı amaçlamaktadır. Makale, hem bu alana ilgi duyan araştırmacılara hem de eğitim amaçlı olarak öğrencilere doğrudan kaynak olması açısından da ayrıca önemlidir.

Kükürt Elementi

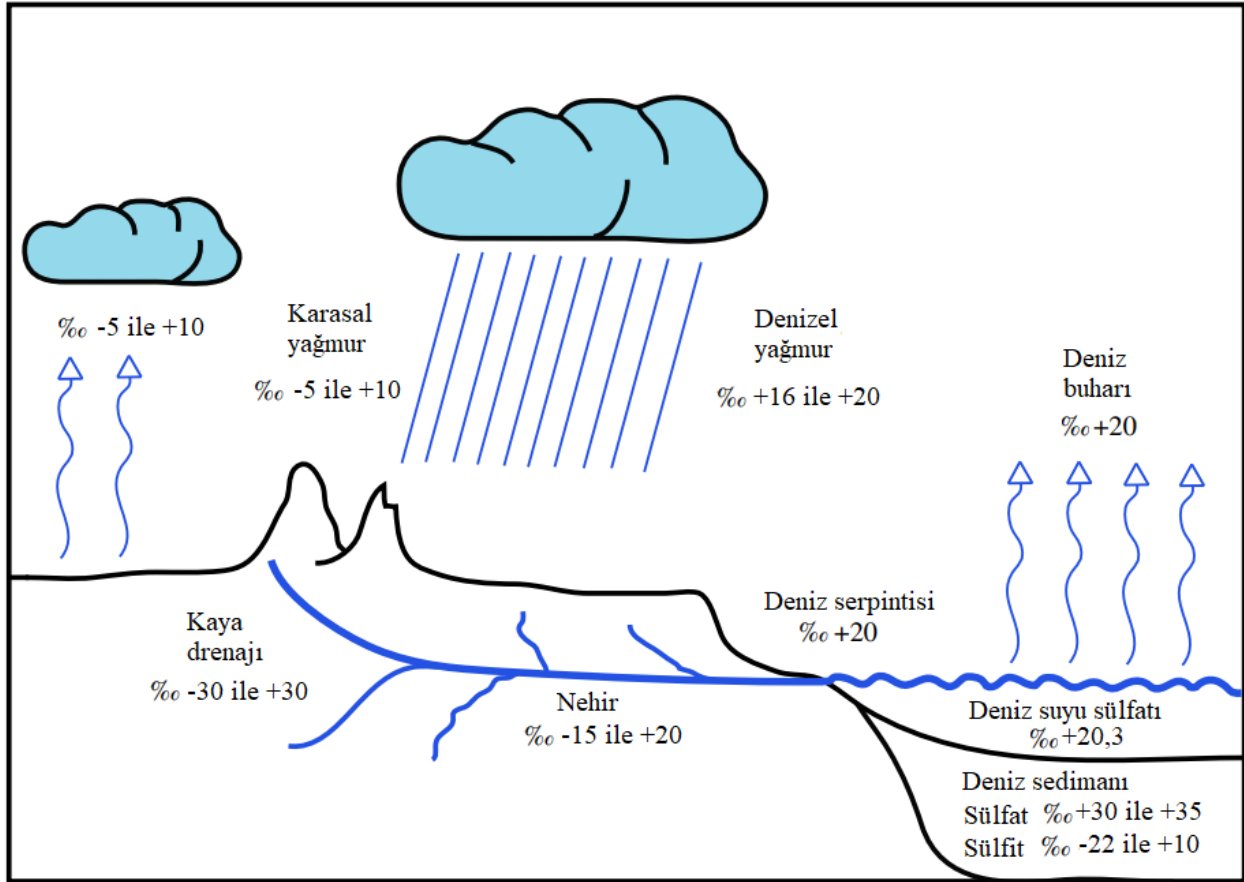
Kükürt yeryüzünde en çok bulunan elementler arasında on beşinci sıradadır (Ingenbleek, 2006; Nehlich, 2015). Bununla birlikte, kükürt elementi, proteinin yapısında önemli rol oynamasından kaynaklı olarak, insan vücudunun organik dokularında en çok rastlanan yedinci elementtir (Ingenbleek, 2006; Nehlich, 2015). Kükürtün üç ana kaynağı, hidrosferde yer alan çözülmüş sülfat, buharlaşmış sülfat ve jeosferde yer alan pirittir. Atmosfer, biyokütle (fossil yakıtlar dahil) ve toprak gibi kaynaklarda ise daha az miktarda bulunduğu rapor edilmiştir (Nehlich, 2015; Newton ve Bottrell, 2007; Richards vd., 2003). Dünya yüzeyindeki S'nin çoğu pirit (FeS_2), barit (BaSO_4), anhidrit (CaSO_4) ve alçıtaşı ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi kaya minerallerine bağlıdır (Nehlich, 2015). Bozulmamış su ortamlarında ve kirlenmemiş atmosferde S esas olarak çözümlü sülfat (SO_4^-), kükürt dioksit (SO_2) ve hidrojen sülfür (H_2S) olarak bulunur (Krouse, 1980; Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). İnorganik çevresel S, ayrışma, buharlaşma, yağış ve tektonik hareketler yoluyla döngü yapar (Şekil 1) ve bu döngü, S atomlarının indirgenmesi veya oksidasyonu yoluyla bakteri ve mikroorganizmalardan etkilenebilir (Bottrell ve Newton, 2006; Nehlich, 2015).

Kükürt İzotopları

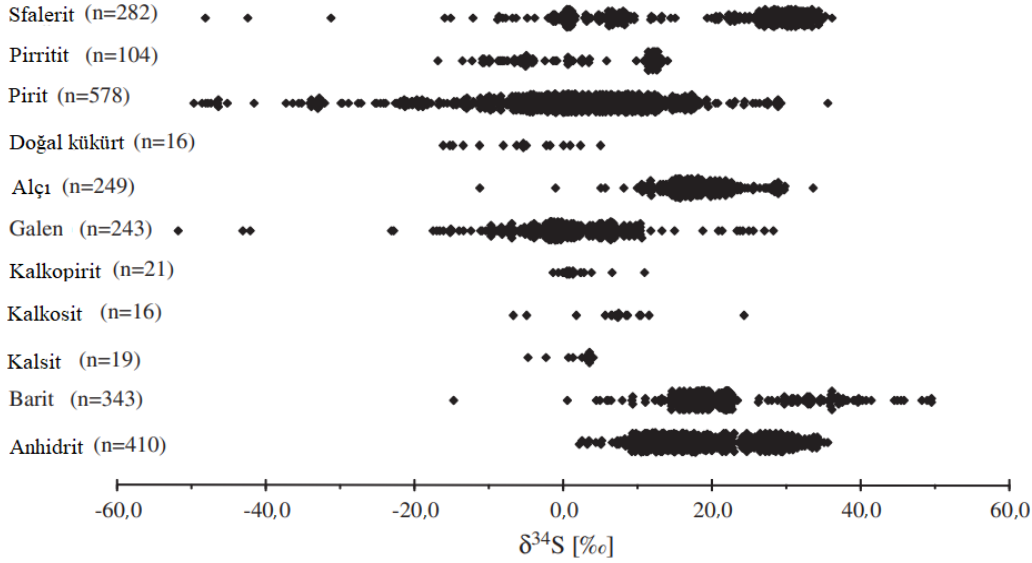
S'nin dört sabit izotopu bulunur. Bunlar ^{32}S (%95,02 oransal bolluk), ^{33}S (%0,75 oransal bolluk), ^{34}S (%42,1 oransal bolluk) ve ^{36}S (%0,02 oransal bolluk) olarak bilinir (Faure, 1986; Nehlich, 2015; Nier, 1938; Richards vd., 2003). En yaygın olarak analiz edilen oran, en bol bulunan iki sabit izotop arasındadır ve ^{32}S 'ün ^{34}S 'e oranı olarak ölçülür (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Ölçümler, uluslararası kabul görmüş bir standart olan Canon Diablo Troilit Meteoriti (CDT) ile karşılaştırılır ve bin başına parça (%o, permil) olarak ve $\delta^{34}\text{S}$ şeklinde ifade edilir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003; Rand ve Nehlich, 2018). $\delta^{34}\text{S}$ değeri denklem kullanılarak hesaplanır:

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ sample}}{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S} \text{ standard}} \right) - 1$$

Yeryüzündeki (yani dünyanın metalik çekirdeğindeki) orijinal $\delta^{34}\text{S}$ değerinin ‰0 olduğu varsayılır (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Bu değerdeki değişiklikler, sülfürük bileşiklerin oksidasyonunu veya indirgenmesini içeren ve büyük kesir (fraksiyon) etkisine sahip çevresel süreçlerin sonucudur (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Farklı kayaç türleri, kayaçların yaşı ve S içeren minerallerin ayrışma süreçleri oldukça değişken $\delta^{34}\text{S}$ değerleri üretebilir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Kayalardan ölçülen S izotopik bileşimlerinin çoğu ‰-20 ile ‰+30 arasında değişir, ancak ‰-50 ve ‰+40 gibi daha yüksek değerler de gözlemlenmiştir (Şekil 1 ve 2) (Krouse, 1980; Nehlich, 2015). Bununla birlikte, çoğu $\delta^{34}\text{S}$ değerleri ‰0 (magmatik, volkanik ve göktaşı kökenli kayaçlar) ve ‰+20 (deniz sülfatı buharı) etrafında kümelenir (Krouse, 1980; Nehlich, 2015). Esas olarak deniz çökellerinden kaynaklanan baritler, anhidritler ve jipsler ‰+10 ile ‰+30 arasında değişen $\delta^{34}\text{S}$ değerlerine sahipken, pirit, pirotitler, sfaleritler, doğal kükürt ve galenler ‰-20 ile ‰+15 arasında değişen $\delta^{34}\text{S}$ değerler gösterirler (ortanca değer ‰0 civarındadır; Nehlich, 2015). Sülfat buharı $\delta^{34}\text{S}$ değeri ‰+10 veya üzerinde yer alırken toprak sülfatları ‰0 ile ‰+10 arasında olma eğilimindedir (Nehlich, 2015). Adalardan, kıyı bölgelerinden veya deniz çökellerinden alınan jeolojik sülfat örnekleri ‰+20 varan yüksek $\delta^{34}\text{S}$ değerlerine sahiptir (Nehlich, 2015). Değerlerde gözlenen bu farklılaşmanın, aşağıda daha ayrıntılı tartışılacağı gibi, geçmiş beslenmenin yeniden yapılandırılması, yerleşim ve hareketlilik çalışmalarında S kullanımına yönelik önemli yansımaları vardır.

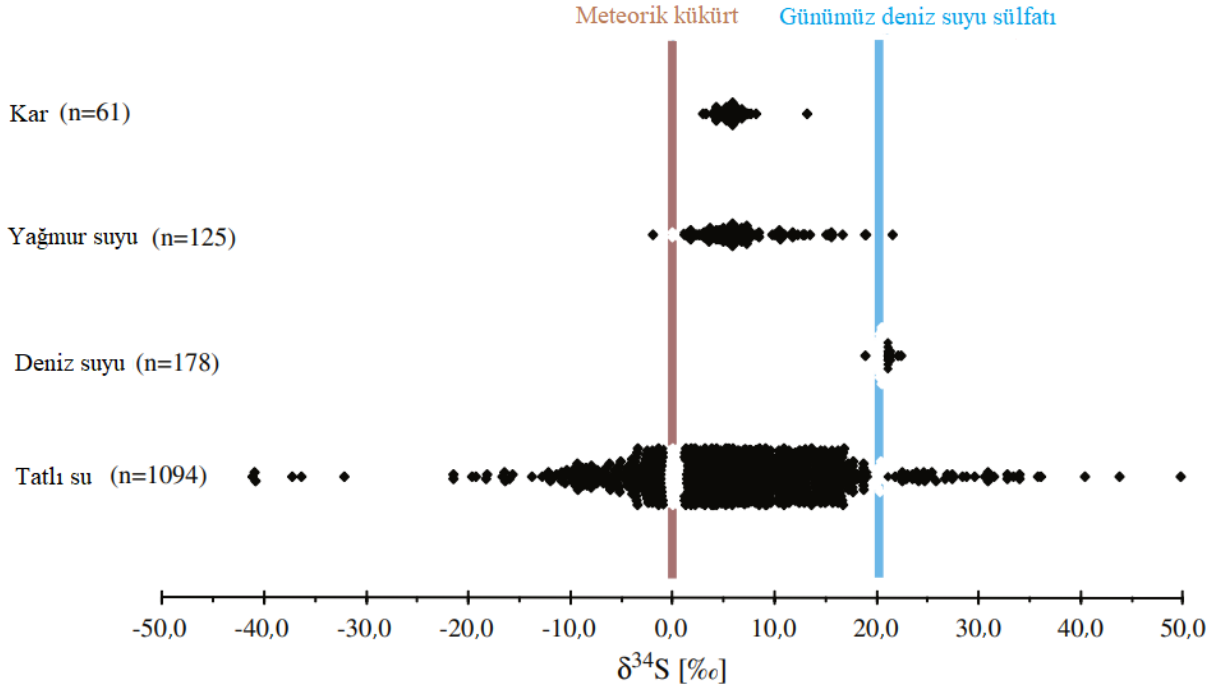


Şekil 1: Kükürt döngüsü ve çevrede beklenen $\delta^{34}\text{S}$ değerleri. Nehlich, 2015'ten uyarlanmıştır.



Şekil 2: Farklı mineral türleri için kaydedilen $\delta^{34}\text{S}$ değerleri. Nehlich, 2015'ten uyarlanmıştır.

Şekil 1'de görülebileceği gibi, günümüz denizlerinde (veya okyanuslarda) ortalama S izotop oranı $\text{‰}+20,3$ 'dir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Ayrıca, denizlerdeki S izotop bileşimi, suyun sürekli döngü yapması nedeniyle, hemen hemen bütün denizlerin kendi içinde nispeten tekdüzedir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001). Ancak, Türkiye'nin Karadeniz kıyılarından alınan arkeolojik ve ekolojik örnekler için dikkate alınması özellikle önemli olan bir durum söz konusudur. Bu durum, Karadeniz'de, tortul pirit $\delta^{34}\text{S}$ değerlerindeki değişikliklerin çok küçük derinlik artışlarında (50 cm) gerçekleşiyor olması sebebiyle ekolojik faktörlerin etkisinin çok daha görünür olması şeklinde açıklanabilir. Bazen söz konusu bu değişikliklerin $\text{‰}30$ 'u aştığı gözlemlenmiştir (Calvert vd., 1996; Nehlich, 2015). Bu dalgalanmaların en olası açıklaması, Karadeniz ve Akdeniz'in bağlantısının kesildiği dönemlerden kaynaklanması yönündedir (Calvert vd., 1996; Nehlich, 2015). Ayrıca, kıyıları ve adalar denizden gelen serpinti etkisi (*sea spray effect*) altındadır. Dolayısıyla, deniz kökenli sülfatlar, yağmur ve havadaki aerosoller aracılığıyla kıyı şeritlerinde $\text{‰}+20,3$ 'lük $\delta^{34}\text{S}$ değeriyle yeniden biriktirilir (Guiry ve Szpak, 2020; Nehlich, 2015; Nielsen, 1974; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003; Wadleigh vd., 1994). Deniz serpinti etkisi 30 km ye kadar olan iç bölgeleri etkileyebilir. Serpintiden etkilenen bölgelerdeki nehir ve toprağın $\delta^{34}\text{S}$ değerleri deniz suyunun değerine yakındır (yani, $\text{‰}+20,3$) (Cortecchi vd., 2002; Nehlich, 2015; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003; Wakshal ve Nielsen, 1982). İklimsel (rüzgarın yönü ve yaygınlığı gibi) ve topografik (dağlar, ovalar vb.) faktörler, deniz serpinti etkisinin kapsamını ve mesafesini etkileyebilir ve belirleyebilir (Nehlich, 2015; Wadleigh vd., 1994; Zazzo vd., 2011). Yağmur, kar ve diğer tatlı su kaynaklarının $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin çoğunluğu $\text{‰}0$ ile $\text{‰}+10$ arasında değişmektedir. Dolayısıyla, nehirlerden yüksek miktarda tatlı su girişi olan nehir ağzı alanları denizlerden daha düşük $\delta^{34}\text{S}$ değerlerine sahiptir (Nehlich, 2015; Nriagu vd., 1991). Tatlı sudaki sülfatlar karasal kaynaklardan (erozyon, toprak ve kaya sızıntıları, yeraltı suyu ve jeolojik oluşum gibi) kaynaklanır ve yerel bölgenin kaya, toprak ve minerallerinin çözünür ve aşınmış kısımlarını yansıtır (Nehlich, 2015; Robinson ve Bottrell, 1997). Sucul $\delta^{34}\text{S}$ değerlerindeki değişkenlik Şekil 3'te gösterilmiştir.



Şekil 3: Kükürt kaynağına göre sucul ortamların $\delta^{34}\text{S}$ değerleri. Nehlich, 2015'ten uyarlanmıştır.

Kükürt İzotop Analizlerinin Teorik Arka Planı

Beslenme zincirinin en temelinde, biyomoleküllerin yapısına dahil edilen S, köken olarak altta yatan ana kayadaki sülfatlardan, yeraltı suyundan, yağmurdan, toprakta aktif olan mikrobiyal süreçlerden ve kükürtlü atmosfer gazlarından kaynaklanır (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Organik olarak bağlı S, proteinleri oluşturan amino asitlerin yapısına girerek beslenme zinciri içinde hareket eder (Nehlich, 2015). Bitkilerin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, bölgeye ve jeolojiye göre değişmekle birlikte genellikle ‰-22 ile ‰+22 arasında yer alır (Richards vd., 2003). Beslenme zincirinde S'nin çok küçük ve ihmal edilebilir bir kesir etkisi vardır (yaklaşık ‰-1). Bu durum, belirli bir ekolojik habitatta, $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin, beslenme zincirinin farklı üyeleri için nispeten az değiştiği anlamını taşır. Diğer bir deyişle, insan ve hayvanlarda bulunan kükürte ait izotopik izler, toprağın biyolojik olarak mevcut kükürt izotop oranlarının yerel ortalamasını yansıtır (Barnes ve Jennings, 2007; Krajcarz vd., 2019; Krouse, 1989; Nehlich, 2015; Richards vd., 2001; Tanz ve Schmidt, 2010). Bitkiler üzerinde yapılan bir çalışmada, bitkilerin $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin çevresel sülfatinkinden ‰1,5 kadar daha düşük olduğu bulunmuştur (Trust ve Fry, 1992). Bu nedenle, kükürt, beslenme zincirinin farklı seviyeleri arasında zenginleşmemektedir. Üstelik, yapılan çalışmalar da tüketici dokuları ve diyet arasında oluşan S izotop oranlarında çok az veya hiç fark bulmadığını ortaya çıkarmıştır (Krajcarz vd., 2019; Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Araştırmalardan elde edilen bu sonuç, S izotop analizinin, karbon gibi, bir besin zinciri içinde yer alan organizmaların bulunduğu basamağı belirlemek için kullanılamayacağı anlamına gelir.

Kükürt, bitkiler (kökleri yoluyla yerel jeolojik oluşumların aşınması ile oluşan topraktan ve ayrıca atmosferden sülfat olarak) ve hayvanlar tarafından beslenmeyle birlikte alınan kükürt proteinlerin yapı taşları olan amino asitlerin bileşenine eklenir. Kükürtün yapısında yer aldığı moleküller arasında metiyonin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$), sistein ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$) ve taurin gibi amino asitlerinin yanı sıra tiamin, B vitamini, biyotin ve koenzim A gibi kofaktörler de bulunur (Bohinski, 1979; Brady ve Weil, 2000; Eastoe, 1955; Nehlich, 2015; Nielsen vd., 1991; Rand ve Nehlich, 2018; Richards vd., 2003). Ayrıca hayvanlardaki S kaynağı beslenmeye giren gıdalar ve içme suyudur (Schmidt vd., 2015). Metiyonin ve sisteinin her ikisi de

insan saçında yapısında yer alır. Fakat, metiyonin, memeli tip I kolajenin de bulunan ve bileşiminde kükürt bulunduran tek moleküldür. Memeli kolajeninde, metiyonin, 1000'de beş kalıntı prevalansına sahiptir (Eastoe, 1955; Nehlich, 2015; Rand ve Nehlich, 2018; Richards vd., 2001). Metiyonin hayvanlar için elzem bir amino asittir. Vücutta bulunan metiyonin, diyetle yer alan proteinlerdeki metiyoninin ortalama $\delta^{34}\text{S}$ değerini yansıtmalıdır (Eastoe, 1955; Nehlich, 2015). Bu teorik bilgi kemik kolajenini kullanarak yürütülen arkeolojik çalışmalar için önemlidir. Çünkü kolajenin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, diyet proteininden (bitkilerden ve hayvan dokularından) alınan metiyonini doğrudan yansıtır (Nehlich, 2015; Richards vd., 2003). Kükürt oranlarında, beslenme zincirinin basamakları arasında farklılaşma olmamasına rağmen, farklı tüketicilerin dokularında S bolluğu açısından bazı ayrışmalar gözlemlenmiştir. Kükürt, genellikle, kas dokusunda kemikten daha fazla miktarda bulunur. Balık kas dokusunun sığır kas dokusundan çok daha fazla S bolluğuna sahip olduğu da gözlemlenmiştir (Eastoe, 1955, 1957, 1967; Nehlich, 2015).

Araştırmalar için Örnek Alımı ve Analiz

Kükürt izotopları, kemik, tırnak, saç, kürk ve diğer yumuşak dokular dahil olmak üzere birçok organik materyal kullanılarak incelenebilir (Nehlich, 2015). Ancak, Türkiye'de yürütülen arkeolojik kazılardan iyi korunmuş halde yumuşak doku, saç, kürk veya tırnak ele geçtiği nadiren rapor edilmiştir. Bununla birlikte yürütülen arkeolojik kazılarda bulunan en yaygın insan ve hayvan organik materyali kemiktir. Bu nedenle, bu makale, (memeli) kemik kolajeninden sabit S izotoplarının özütlenmesine (ekstraksiyonuna) odaklanmaktadır. Kükürt izotop analizi için arkeolojik kemikten örnek alma ve kolajen özütlenmesi, karbon ve azot sabit izotop analizi ile aynı prosedürü izler. Bu prosedür, Richard ve Hedges (1999) tarafından tarif edildiği gibi uyarlanmış bir Longin (1971) kolajen özütlenme yöntemidir. Ayrıca kolajeni saflaştırdığı ve böylece sonuçları iyileştirdiği için izlenen prosedüre ek bir ultrafiltrasyon adımının dahil edilmesi önerilmiştir (Nehlich ve Richards, 2009; Rand ve Nehlich, 2018). Çoğu zaman, karbon ve azot sabit izotop analizi için ekstrakte edilen kolajen yığını (kütleye izin veren), kükürt sabit izotop analizi için kullanılabilir. Tek fark, kolajenin kalay kapsüllere konarak tartıldığı aşamadır. Kükürt sabit izotop analizi için yaklaşık 10 mg memeli kolajeni (veya balık kolajeninin daha yüksek miktarda kükürt ihtiva etmesi nedeniyle 6 mg balık kolajeni) gereklidir ve daha büyük ebatlı kalay kapsüllere (5x12 mm) konarak tartılır (Nehlich ve Richards, 2009). $\delta^{34}\text{S}$ ölçümü için nispeten büyük miktarlarda memeli kolajeni (karbon ve azot sabit izotop analizi için yaklaşık 0,5 mg'a karşılık 10 mg) gereklidir. Çünkü, kükürt sadece kolajen tip I'de yer alan metioninde bulunur. Dolayısıyla, kemik kolajenin de bulunan S miktarı düşüktür (yaklaşık %0,2) (Giesemann ve diğerleri, 1994; Leach, 2003; Nehlich ve Richards, 2009). Kolajene ek olarak yaklaşık 1 mg reaktan (genellikle vanadyum pentoksit (V_2O_5)) kütle spektrometresinde yanmaya yardımcı olması için kalay kapsüle eklenir (Morrison vd., 2000; Nehlich ve Richards, 2009; Rand ve Nehlich, 2018). Organik dokularda S izotop oranlarının ölçümü, dokuların doğrudan yakılması ve ortaya çıkan SO ve SO_2 gazlarının Sürekli Akış İzotop Oranı Kütle Spektrometresi (CF-IRMS) kullanılarak ölçülmesi ile gerçekleştirilir (Giesemann vd., 1994; Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009; Richards vd., 2001).

Memeli/kuş kolajeninin S izotop oranlarını incelerken kolajen için kalite kriterleri, %S'nin %0,15 ila %0,35 aralığında olması, C/S oranının 600 ± 300 olması ve N/S oranının 200 ± 100 olmalıdır (Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009). Balık kolajeni için geçerli kriterler ise %0,4 ile %0,8 arasında yer alan %S, 175 ± 50 olarak hesaplanan C/S oranı ve 60 ± 20 değerine sahip N/S oranı şeklindedir (Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009).

Kükürt İzotop Analizinin Arkeolojik Araştırmalara Uygulanması

Karasal veya Denizel Kaynaklar: Paleodiyetin Yeniden Yapılandırılması

Kükürt izotop analizi, teorik olarak bireylerde tatlı su kaynaklı gıda tüketimini belirlemek için kullanılabilmesi gibi deniz, tatlı su ve karasal kökenli beslenmeyi ayırt etmek için de elverişlidir. Bölgesel

jeolojinin ve bitkilerin sahip olduğu izotopik değişkenlik hayvan dokularına geçer. Böylelikle, hayvanlar yaşadıkları farklı ekosistemlerin kükürt izotopik bileşimine sahip olurlar (Hu vd., 2009; Nehlich, 2015; Nehlich vd., 2010, 2011; Rand ve Nehlich, 2018; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). ‰+20'ye yakın değerlere sahip günümüz deniz organizmaları ile ‰-22 ile ‰+22 arasında değişen tatlı su organizmalarının $\delta^{34}\text{S}$ değerleri arasında ilk bakışta örtüşme gözlenmekle birlikte tatlı su ve deniz ekosistemlerinde yaşayan bitki ve hayvanların $\delta^{34}\text{S}$ değerleri arasında önemli farklılıklar bulunur (Krouse, 1980; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Genel olarak, sülfat iyonlarının (SO_4^-) hidrojen sülfüre (H_2S) indirgenmesi nedeniyle, sucul ortamlarda oluşan $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinde değişkenlik görülür. Dolayısıyla, suda yaşayan hayvanların $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, mevcut su sülfat(lar)ının $\delta^{34}\text{S}$ değerleriyle ilişkili hale gelir (Krouse, 1980; Nehlich, 2015). Bununla birlikte, deniz ekosistemlerinde, deniz suyunun $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin görece durağanlığı nedeniyle deniz organizmaları ‰20 civarında kümelenme eğilimindedir ve çeşitlilik çok az gözlenir. Günümüz deniz balıklarının, ortalama $\delta^{34}\text{S}$ değerleri ‰+16,8±0,7 iken deniz bitkileri ‰+17 ile ‰+21 arasında değişen $\delta^{34}\text{S}$ değerlerine sahiptir (Krouse, 1980; Nehlich, 2015; Nehlich vd., 2010; Peterson ve Fry, 1987). Kutup ayıları gibi deniz ekosisteminden gelen memeliler, fok tüketimini yansıtan ‰+16 ile ‰+18 arasında farklılaşan $\delta^{34}\text{S}$ değerleri gösterir (Richards vd., 2003). İncelenen bir alanın jeolojisine ve mikro-bölgesel konumuna ve koşullarına bağlı olarak $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin >‰14 olması, deniz serpinti etkisinden etkilenen deniz kökenli diyeti veya karasal kaynakları yansıttığı kabul edilir (Rand ve Nehlich, 2018). Deniz kökenli gıda tüketimini belirlemek için koordinat sisteminde, $\delta^{34}\text{S}$ genellikle x ekseninde gösterilen $\delta^{15}\text{N}$ 'ye karşı y ekseninde çizilir ve pozitif doğrusal korelasyonun (yani hem $\delta^{34}\text{S}$ hem de $\delta^{15}\text{N}$ 'deki artan değerler) genellikle deniz kaynak tüketiminin göstergesi olarak düşünülür.

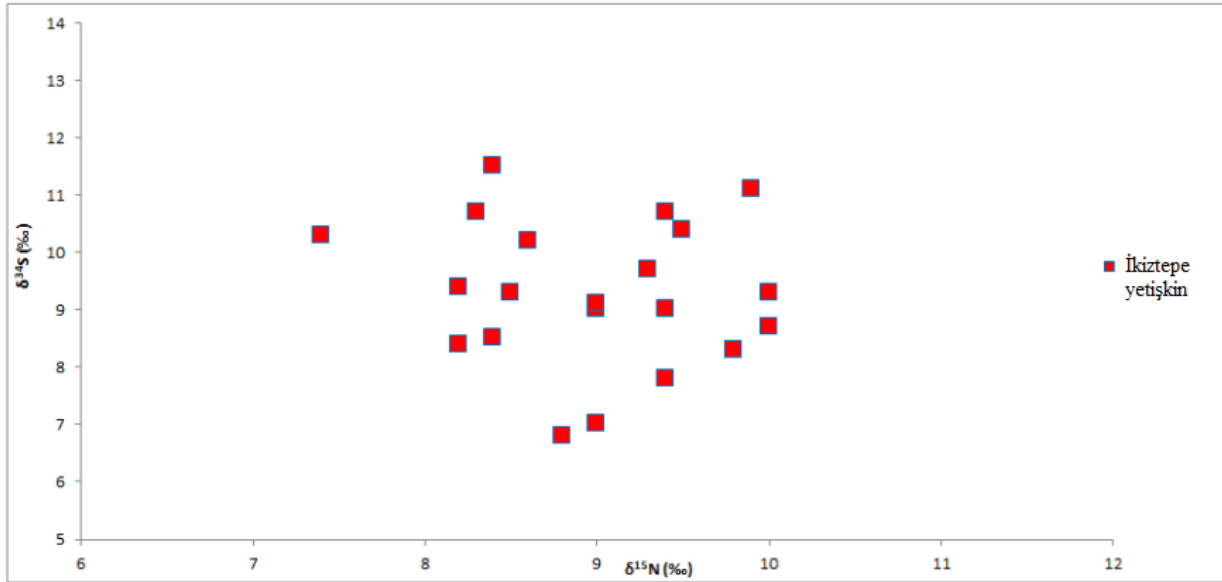
Bununla birlikte, yüksek $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, diyetle giren protein kaynağının denize yakınlığını da gösterebileceğinden her zaman deniz kökenli protein tüketimini yansıtmaz. Söz konusu bu durum, S'nin sabit izotoplarının, arkeolojik popülasyonlarda deniz kaynaklarının tüketimi ile denize yakınlığı ayırt etmek için karbon ($\delta^{13}\text{C}$) ve azot ($\delta^{15}\text{N}$) izotop analizleri ile birlikte kullanılmasının nedenlerinden biridir (Guiry ve Szpak, 2020; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Bu durum, aslında daha önce tartışılan deniz serpinti etkisinden kaynaklanır (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Ancak, yakın tarihli bir çalışmadan (Guiry ve Szpak, 2020) elde edilen bulgular, önemli deniz serpinti etkilerinin mevcut olabileceği alanlarda, $\delta^{34}\text{S}$ analiz sonuçlarının, $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerleri ile birlikte kullanıldığında bile, diyetin değerlendirilmesi ve yorumlanması için bir temel sağlayamayabileceği (özellikle deniz ürünleri için güvenilir bir gösterge olarak) yönündedir. Haliç ekosistemleri, tatlı su ve deniz sülfatlarının karışımına sahip olduğundan ekosistem içindeki bitkiler oldukça değişken $\delta^{34}\text{S}$ değerleri sergiler ve buna bağlı olarak nehir ağzı ortamları ile ilişkili fauna, değişen $\delta^{34}\text{S}$ değerleri gösterir (Nehlich, 2015). Dolayısıyla, nehir ağzı organizmalarının $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin gıdalarının kaynaklandığı haliç alanlarını yansıttığını söylemek yerinde olur (Nehlich, 2015). Tatlı su ekosistemlerinde $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, suyun sülfatlarının kaynağındaki jeolojik koşullara bağlı olduğundan geniş bir aralığa (nehir balıklarında <‰+5 ila ‰+35 arasında yer alan $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin gözlemlenmesi gibi) sahip olabilir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001). Geniş tatlı su $\delta^{34}\text{S}$ değerleri aralığı, büyük ölçüde nehir ve göl çökellerindeki anaerobik bakteriler tarafından sülfat iyonlarının (SO_4^-) hidrojen sülfüre (H_2S) indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (Richards vd., 2003). Ayrıca, nehir sülfatları nehir kenarlarında ve taşkın yataklarında da bulunabilir ve bu nedenle çevredeki alanın S izotop bileşimini etkileyebilir (Nehlich, 2015). Karasal hayvanlar ve kuşlar, +‰10'dan daha düşük değerlere (‰-5 ile ‰+10 arası) sahip olma eğilimindedir (Krouse, 1980; Nehlich vd., 2010; Richards vd., 2003).

Bölgenin jeolojik özelliği, deniz serpinti etkisi, yağmur suyu ve yeraltı suyunun S izotopu bileşimlerinin yanı sıra kültürel ve bireysel seçimler veya tercihlerin hepsi insan dokularının $\delta^{34}\text{S}$ değerlerini etkileyebileceğinden, yalnızca $\delta^{34}\text{S}$ değerlerini kullanarak insan beslenme alışkanlıklarını yeniden yapılandırmak zor olabilir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Analizler sonucunda elde edilen izotop örüntüsünü tam olarak anlayabilmek için insana ve faunaya ait izotop verilerini yerel çevresel, jeokimyasal, jeolojik, hidrolojik, topolojik, coğrafi ve sosyo-kültürel koşullar ışığında dikkatli bir şekilde değerlendirmek gerekir (Guiry ve Szpak, 2020; Nehlich, 2015). S izotop oranları kullanılırken, her arkeolojik alan ve her ekolojik habitat hem ayrı ayrı hem de yerel olarak

değerlendirilmelidir (Nehlich, 2015). Bu nedenle, araştırma alanındaki farklı ekosistemlerde bulunan biyolojik olarak bağlı kükürt değerlerinin yanı sıra yerel jeoloji ve su kaynaklarının kükürt izotop bileşimlerini bilmek önemlidir (Nehlich vd., 2010). Ayrıca, modern izotop çalışmalarda kullanılan örneklerin iyi kontrol edilmesi ve yıllar arası farklılıkların yalnızca kısa vadeli bir yansımını göstermesi nedeniyle arkeolojik hayvanlara ait izotop verileri modern olanlardan daha değişkendir. Bu nedenle, çevresel ve ekolojik bir temel oluşturmak için bağlamsal bilgiye sahip olmalıdır (Guiry ve Szpak, 2020; Nehlich, 2015). Bu temel çizgi (hat), kısmen, insan verileriyle karşılaştırma yapmak için eş zamanlı olarak arkeolojik fauna kalıntılarını örnekleyerek elde edilebilir. Böylelikle, yerel tarih öncesi çevrenin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olunur. Ayrıca, $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerlerinde olduğu gibi, kemik kolajeninin $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, on yıl veya daha uzun bir süre boyunca oluşan uzun vadeli ortalamayı yansıtır (Nehlich, 2015). Diğer taraftan, S kolajenin yalnızca küçük bir bileşeni olmasından ve yaşayan bir bireyin daha büyük amino asit havuzunun yalnızca küçük bir bölümünü temsil ettiğinden, ortalama potansiyel olarak daha uzun bir süreyi kapsayabilir (Nehlich, 2015).

Anadoluda Yürütülen Paleodiyet Çalışmalarında $\delta^{34}\text{S}$ Oranı Kullanımı

S'nin sabit izotopları, deniz kaynaklarının olası kullanımı ve tüketimini daha iyi anlamaya çalışmak ve beslenmeye giren karasal, tatlı su, nehir ağzı ve deniz kaynaklarını ayırt etmek için Anadolu'nun çeşitli bölgelerinden elde edilen ve MÖ 4. binin sonu ile 3. binyılın başına tarihlenen fauna ve insan popülasyonlarına ait kemik kolajeninden analiz edilmiştir (Irvine ve Erdal, 2020a, b; Irvine vd., 2019). Örneğin, Karadeniz kıyısında yer alan İkiztepe'de (MÖ 4. bin yılın sonu ile 3. bin yılın başı arasında) yürütülen arkeolojik ve zooarkeolojik araştırmalarda balık kılçığı ve olası balık avlama ekipmanlarının varlığı gibi kanıtlar bulunmuş ve böylece deniz/tatlı su/ nehir ağzı türlerinin olası tüketiminin yerleşme nüfusunun beslenme alışkanlıklarına katkıda bulunduğu ileri sürülmüştür (Alkım vd., 2003; Payne, 2003). Ek olarak, aynı iskelet grubu üzerinde yürütülen eser element çalışmaları bazı bireylerin logBa/Sr (Baryum/Stronsiyum) oranının tatlı su kaynaklarının beslenmeye dahil edilmiş olabileceği düşüncesini desteklemiştir (Özdemir, 2008; Özdemir ve Erdal, 2012). Ancak, yetişkin insanlardan elde edilen $\delta^{34}\text{S}$ verileri, $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ ile bağlantılı olarak, yerleşimin konumunun Karadeniz'e ve Kızılırmak'ın halicine yakınlığına rağmen deniz ve hatta nehir ağzı/tatlı su kaynakları tüketimine dair hiçbir kanıt ortaya çıkarmamıştır (Irvine ve Erdal, 2020b). $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin tümü %14 küçüktür ve $\delta^{34}\text{S}$ ile $\delta^{15}\text{N}$ arasında doğrusal bir korelasyon bulunamamıştır (Şekil 4; Irvine ve Erdal, 2020b).



Şekil 4: İkiztepe'den erişkin insanlara ait $\delta^{34}\text{S}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerleri. Irvine ve Erdal, 2020b'den uyarlanmıştır.

Yerleşim Yeri Hareketliliği

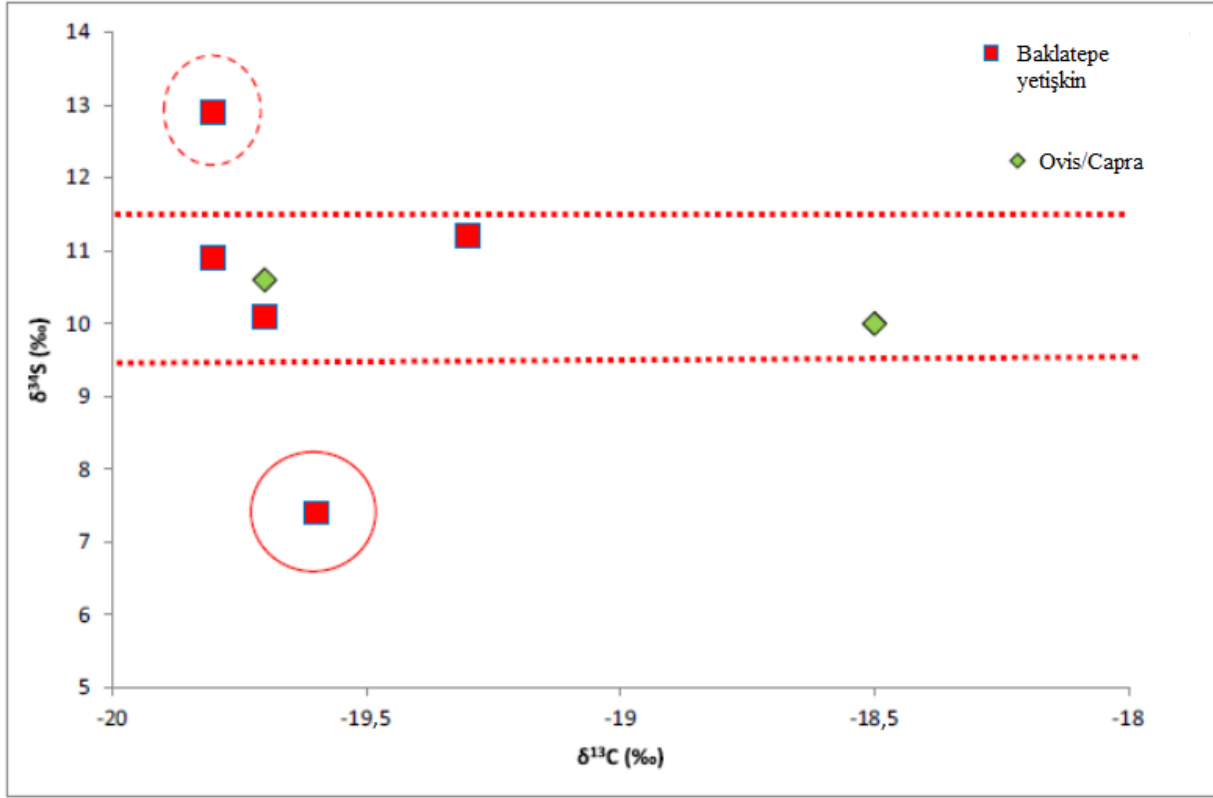
Kükürt izotop analizi ($\delta^{34}\text{S}$ kullanılarak) diyetin göstergesi olarak kullanılabilmesi gibi bireysel hareketlilik ve göç örüntüsünü incelemek için de oldukça elverişlidir (Richards vd., 2001). Bir bölgedeki yerel ve yerel olmayan bireyleri tanımlayabildiği gibi yerleşim, göç ve tüketilebilir kaynak kullanım alanları arasında gerçekleşen insan ve/veya hayvan hareketliliğini de belirleme potansiyeline sahiptir (Richards vd., 2001; Richards vd., 2003). Daha yerleşik stronsiyum izotop analizinde olduğu gibi, $\delta^{34}\text{S}$ değerleri yerel jeolojiyi yansıtır ve o coğrafi bölgenin yerel ana kayasının izotopik bileşimine dayanır (Richards vd., 2003). Buna ek olarak, $\delta^{34}\text{S}$ değerleri sadece yerel jeolojiyi değil aynı zamanda atmosferik kükürt bileşimini de içerir (Richards vd., 2003). S'nin yerleşim ve hareketlilik çalışmalarında kullanılması kısmen jeolojik $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin değişkenliğine bağlıdır. Değerlerde gözlenen yüksek değişkenlik çoğunlukla oluşum süreçleri ile ilgilidir ve yerel olarak değişir. Dolayısıyla, söz konusu durum, arkeolojik çalışmalar gerçekleştirirken yerel referansların alınmasının önemli ve gerekli olduğunu ortaya çıkarır (Hedges vd., 2005; Nehlich, 2015).

S izotop analizi deniz ve su ortamlarında yürütülen çalışmalarında oldukça bilgilendirici sonuçlar ortaya çıkardığından, tatlı su, karasal ve denizel ortamlar arasındaki ayrımın sadece diyet için değil, aynı zamanda hareketlilik açısından da belirlenmesi ile başka bölgelerden yerleşim yerine getirilen hayvanların veya diğer bölgelerden yerleşim yerine gerçekleşen insan göçünün tespit edilmesinde de önemli bir rol oynayabilir (Hedges vd., 2005; Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009). Belirgin yerel S izotop referans oranı, bir şeyin/birinin yerel olmadığını belirleyebilmek için analizler sonucu elde edilmiş diğer oranlarla karşılaştırılır (Nehlich, 2015). Kıyı ve iç bölgeler arasında gerçekleşen farklı oranlar nedeniyle (daha önce açıklandığı gibi) S izotop analizi, çalışılan arkeolojik materyalin kökeninin iç bölgeler mi yoksa kıyı bölgeleri mi olduğunu ayırt etmek için de kullanışlıdır (Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009). İç bölgelerde (kıyından >50km) $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin $\%+14$ 'den düşük olması beklenmektedir (Nehlich, 2015; Nehlich ve Richards, 2009). Bununla birlikte, ortaya çıkan değer, malzemenin ele geçtiği ortam ile iklimsel ve topografik faktörlere bağlı olduğundan, iç bölgelerden elde edilen değerler kıyından 30 km den itibaren de mevcut olabilir (Nehlich, 2015; Zazzo vd., 2011). Deniz serpinti etkisi denize yakın bölgelerde daha belirgindir (Nehlich, 2015; Richards vd., 2001). Diğer taraftan, yerel jeoloji (yani tortul kayalar) veya deniz ürünü tüketilmesi muhtemel kıyı bölgelerinden göç eden bireyler nedeniyle iç kesimlerde de yüksek $\delta^{34}\text{S}$ değerleri gözlemlenebilir (Nehlich, 2015). Bu bilgi, aynı zamanda, S izotop oranı analizinin, yerleşim ve hareketliliği incelemek için kullanılabilmesi anlamına da taşır (Nehlich ve Richards, 2009; Richards vd., 2001).

Anadolu'da $\delta^{34}\text{S}$ Analizlerini Kullanan Geçmiş Hareketlilik Çalışmaları

Son zamanlarda yayınlanan bazı araştırmalar (Irvine ve Erdal, 2020a; Irvine vd., 2019 gibi), Anadolu'da MÖ 3. binyıla (Erken Tunç Çağı) tarihlenen yerleşimlerinde kükürt izotop oranlarını kullanarak yerel olmayan insanları ve hayvanları tanımlamış ve yöntemin yerleşim yeri hareketliliği araştırmalarında faydalı olacağına vurgu yapmıştır (Şekil 5). Bununla beraber, yerel olmadığı belirlenen bireylerin ve hayvanların kökenleri net olarak tespit edilememiştir. Hedges vd. (2005), Türkiye'deki halıların menşei belirlemek için dokumada kullanılan yündeki $\delta^{34}\text{S}$ değerlerini araştırırken, köken ve yerleşim hareketliliğini belirlemek için $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin kullanımına yönelik karmaşıklığı sorgulayabilecek bir takım sonuçlara ulaşmışlardır. Türkiye'nin batısında yer alan kıyı bölgelerinden (Ege Denizi'ne 10-20 km mesafede) gelen yün örneklerinin, deniz serpinti etkisi nedeniyle beklenen yüksek değerleri (yaklaşık $\%+14$ ila $+20$) sergilemediğini keşfetmişlerdir. Diğer taraftan, Orta Anadolu'da bulunan alanlardan gelen örnekler, bölgenin ana kaya jeolojisi ile ilişkili değerler göstermemiştir (Hedges vd., 2005). Bunun yerine, yün numunelerinde gözlemlenen $\delta^{34}\text{S}$ değerlerin, karasal bitkiler için bildirilen $\%+1$ ila $+9$ aralığı içinde kaldığı değerlendirilmiştir. Bunun anlamı, bitkisel gıdaların, en azından yün örnekleri çalışılan hayvanlar için en önemli kükürt girdisini temsil ettiği (Hedges vd., 2005). Bu, $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin, daha geniş bölgesel örüntüleri yansıtmak yerine, aslında jeolojik varyasyona dayalı alana özgü farklılaşmaları daha doğru yansıttığını göstermektedir (Hedges vd., 2005; Irvine ve

Erdal, 2020a). Anadolu'dan elde edilen örnekleri kullanan mevcut çalışmalarının vurguladığı diğer bir nokta ise bölgesel ve alana özgü $\delta^{34}\text{S}$ değerlerinin daha net bir şekilde anlaşılmasını sağlamak için daha fazla araştırmaya ve veriye ihtiyaç duyulmasıdır. Böylelikle, eski insan ve hayvan yerelliğine, kökenine ve hareketliliğine dair bilimsel sorulara daha eksiksiz yanıtların verilmesi mümkün olacaktır. Aynı araştırmalar, ayrıca, yerel ve bölgesel $\delta^{34}\text{S}$ temel çizgilerinin örneklenmesinin gerekliliğine ve önemine de vurgu yapmaktadırlar.



Şekil 5: Bakla Tepeden yetişkin insanlara ve hayvanlara ait $\delta^{34}\text{S}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ değerleri. Yerel olmayan olası bireyler daire içine gösterilmiştir. Irvine ve Erdal, 2020a' dan uyarlanmıştır.

Sonuç

Sabit kükürt izotopları ($\delta^{34}\text{S}$), gerek paleodiyet gerekse hareketlilik araştırmalarında daha sıklıkla kullanılan $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ oranı ve $\delta^{18}\text{O}$ ile karşılaştırıldığında nispeten emekleme aşamasındadır. Bununla birlikte kükürt izotop oranlarının daha 'geleneksel' izotop araştırmalarını tamamlama ve geliştirme potansiyeline sahip olduğu da açıktır. Jeolojik ve biyolojik olarak kullanılabilir $\delta^{34}\text{S}$ değerlerindeki değişkenlik nedeniyle, yerel ve bölgesel $\delta^{34}\text{S}$ temel çizgilerini dikkate almak ve oluşturmak araştırmalar için oldukça önemlidir. Ayrıca, $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, tek başına değil, geçmiş beslenme ve hareketlilik çalışmalarında kullanıla gelen izotoplarla birlikte ele alındığında daha etkili sonuçlar ortaya çıkarmaktadır. Ek olarak, bölgesel varyasyonları ve farklılıkları daha iyi anlamak için hem Türkiye'den hem de Türkiye arkeolojik bağlamlarından daha fazla veriye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da, deniz, kara ve tatlı su diyet bileşenleri ile yerleşim hareketliliği ve yerli olmayan bireylerin varlığı arasında ayırım yapmak söz konusu olduğunda daha doğru ve güvenilir yorumlara olanak sağlayacaktır. Türkiye'de yürütülen daha önceki kükürt izotop çalışmaları şimdiye kadar Türkiye'nin kıyı bölgelerinin (en azından batıdaki) deniz serpinti etkisinden kaynaklı beklenen yüksek değerleri sergilemediğini ortaya çıkarmıştır.

Elde edilen sonuç, yerleşim hareketliliği modellerini incelemek için $\delta^{34}\text{S}$ kullanımını özellikle önemli hale getirmektedir. Çünkü, $\delta^{34}\text{S}$ değerleri, büyük ölçekli bölgesel modellerden ziyade jeolojik varyasyona dayalı yerel, hatta alana özgü varyasyonları yansıtabilir.

Teşekkür

Yazarlar Türkiye’de yürütülen sabit izotop çalışmalarına verdiği destek ve katkıdan dolayı Hacettepe Üniversitesinden Prof. Dr. Yılmaz Selim Erdal’a teşekkür eder. Yazarlar, ayrıca, şekillerin düzenlenmesine verdiği katkıdan dolayı Recep Arslan’a ve Mustafa Çalkıcı’ya teşekkür eder.

Kaynakça

- Alkım, U.B., Alkım, H., Bilgi, Ö. (2003). *Ikiztepe II: Üçüncü, dördüncü, beşinci, altıncı, yedinci dönem kazıları (1976–1980)*. Türk Tarih Kurumu Basımevi, Ankara, Turkey.
- Barnes, C., Jennings, S. (2007). Effect of temperature, ration, body size and age on sulphur isotope fractionation in fish. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 21,1461–1467.
- Bocherens, H., Drucker, D.G., Haidle, M.N., Müller-Beck, H., Münzel, S.C., Naito, Y.I. (2016). Isotopic evidence (C, N, S) for a high aquatic dietary contribution for a Pre-Dorset muskox hunter from Umingmak (Banks Island, Canada). *Journal of Archaeological Science: Reports* 6, 700-708.
- Bottrell, S.H., Newton, R.J. (2006). Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes. *Earth Science Review*, 75, 59–83.
- Brady, N.C., Weil, R.R. (2000). *The nature and properties of soils*. Prentice Hall, Upper Saddle River NJ.
- Calvert, S.E., Thode, H.G., Yeung, D., Karlin, R.E. (1996). A stable isotope study of pyrite formation in the Late Pleistocene and Holocene sediments of the Black Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1261–1270.
- Choy, K., Jung, S., Nehlich, O., Richards, M.P. (2015). Stable isotopic analysis of human skeletons from the Sunhung Mural Tomb, Yeongju, Korea: Implications for human diet in the Three Kingdoms Period. *International Journal of Osteoarchaeology*, 25, 313-321.
- Cortecchi, G., Dinelli, E., Bencini, A., Adorni-Braccesi, A., La Ruffa, G. (2002). Natural and anthropogenic SO_4 sources in the Arno river catchment, northern Tuscany, Italy: a chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry*, 17, 79–92.
- Craig, O.E., Ross, R., Andersen, S.H., Milner, N., Bailey, G.N. (2006). Focus: sulfur isotope variation in archaeological marine fauna from northern Europe. *Journal of Archaeological Science*, 33, 1642–1646.
- Craig, O.E., Biazzo, M., Colonese, A.C., Di Giuseppe, Z., Martinez-Labarga, C., Lo Vetro, D., Lelli, R., Martini, F., Rickards, O. (2010.) Stable isotope analysis of Late Upper Palaeolithic human and faunal remains from Grotta del Romito (Cosenza), Italy. *Journal of Archaeological Science* 37, 2504–2512.
- Eastoe, J.E. (1955). The amino acid composition of mammalian collagen and gelatin. *Biochemical Journal*, 61, 589–600.
- Eastoe, J.E. (1957). The amino acid composition of fish collagen and gelatin. *Biochemical Journal*, 65, 363–368.
- Eastoe, J.E. (1967). Composition of collagen and allied proteins. In: G.N. Ramachandran (Yay. haz.), *Treatise on Collagen* içinde (ss. 1-72). Academic Press, London.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology*. New York: John Wiley & Sons.
- Giesemann, A., Jager, H.J., Norman, A.L., Krouse, H.R., Brand, W.A. (1994). On line sulphur isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, 66, 2816–2819.
- Goude, G., Salazar-García, D.C., Power, R.C., Rivollat, M., Gourichon, L., Deguilloux M-F., Pemonge, M-H., Bouby, L., Binder, D. (2020). New insights on Neolithic food and mobility patterns in Mediterranean coastal populations. *American Journal of Physical Anthropology* 173(2), 218-235.
- Guiry, E.J., Szpak, P. (2020). Seaweed-eating sheep show that $\delta^{34}\text{S}$ evidence for marinediets can be fully masked by sea spray effects. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34, e8868.
- Guiry, E.J., Staniforth, M., Nehlich, O., Grimes, V., Smith, C., Harpley, B., Noël, S., Richards, M.P. (2015). Tracing historical animal husbandry, meat trade, and food provisioning: A multi-isotopic approach to the analysis of shipwreck faunal remains from the *William Salthouse*, Port Phillip, Australia. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 1, 21-28.
- Hedges, R.E.M., Thompson, J.M.A., Hull, B.D. (2005). Stable isotope variation in wool as a means to establish Turkish carpet provenance. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19, 3187-3191.
- Hu, Y., Shang, H., Tong, H., Nehlich, O., Liu, W., Zhao, C., Yu, C., Wang, C., Trinkaus, E., Richards, M.P. (2009). Stable isotope dietary analysis of the Tianyuan 1 early modern human. *PNAS*, 106(27), 10971-10974.

- Ingenbleek, Y. (2006.) The nutritional relationship linking sulfur to nitrogen in living organisms. *Journal of Nutrition*, 136, 1641S–1651S.
- Irvine, B., Erdal, Y.S. (2020a). Multi-isotopic analysis of dietary habits and mobility at third millennium BC Bakla Tepe, West Anatolia. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(111).
- Irvine, B., Erdal, Y.S. (2020b). Analysis of dietary habits in a prehistoric coastal population from İkiztepe, North Turkey, using stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulphur. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 29, 102067.
- Irvine, B., Özdemir, K. (2020). Biogeochemical approaches to bioarchaeological research in Turkey: a review. *Journal of Eastern Mediterranean Archaeology and Heritage Studies*, 8(2), 174-199.
- Irvine, B., Erdal, Y.S., Richards, M.P. (2019). Dietary habits in the Early Bronze Age (3rd millennium BC) of Anatolia: A multi-isotopic approach. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 24, 253-263.
- Jovanović, J., de Becdelièvre, C., Stefanović, S., Živaljević, I., Dimitrijević, V., Goude, G. (2019). Last hunters-first farmers: New insight into subsistence strategies in the Central Balkans through multi-isotopic analysis. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 11, 3279-3298.
- Krajcarz, M.T., Krajcarz, M., Drucker, D.G., Bocherens, H. (2019). Prey-to-fox isotopic enrichment of $\delta^{34}\text{S}$ in bone collagen: Implications for paleoecological studies. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33, 1311-1317.
- Krouse, H.R. (1980). Sulphur isotopes in our environment. P. Fritz, J.C. Fontes (Yay. haz.), *Handbook of environmental isotope Geochemistry I: The terrestrial environment* içinde (ss. 435-471). Amsterdam: Elsevier.
- Krouse, H.R. (1989). Sulfur isotope studies of the pedosphere and biosphere. P. Rundel, J. Ehleringer, K. Nagy (Yay. haz.), *Stable Isotopes in Ecological Research* içinde (ss. 424-444). New York: Springer.
- Leach, B.F. (2003). The use of multiple isotope signatures in reconstructing prehistoric human diet from archaeological bone from the Pacific and New Zealand. *New Zealand Journal of Archaeology*, 23, 31–98.
- Linderholm, A., Kjellström, A. (2011). Stable isotope analysis of a medieval skeletal sample indicative of systemic disease from Sigtuna Sweden. *Journal of Archaeological Science*, 38, 925-933.
- Linderholm, A., Fornander, E., Eriksson, G., Mörth, C-M., Lidén, K. (2014). Increasing mobility at the Neolithic/Bronze Age transition - sulphur isotope evidence from Öland, Sweden. R. Fernandes, J. Meadows (Yay. haz.), *Human Exploitation of Aquatic Landscapes special issue, Internet Archaeology* 37. <http://dx.doi.org/10.11141/ia.37.10>
- Longin, R. (1971). New method of collagen extraction for radiocarbon dating. *Nature*, 230, 241–242.
- Morrison, J., Fourel, F., Churchman, D. (2000). Isotopic sulphur analysis by Continuous Flow Isotope Ratio Mass Spectrometry (CF-IRMS). *Application Note* 509.
- Nehlich, O. (2015). The application of sulphur isotope analyses in archaeological research. *Earth-Science Reviews*, 142, 1-17.
- Nehlich, O., Richards, M.P. (2009). Establishing collagen quality criteria for sulphur isotope analysis of archaeological bone collagen. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 1, 59–75.
- Nehlich, O., Borić, D., Stefanović, S., Richards, M.P. (2010). Sulphur isotope evidence for freshwater fish consumption: a case study from the Danube Gorges, SE Europe. *Journal of Archaeological Science*, 37, 1131-1139.
- Nehlich, O., Fuller, B.T., Jay, M., Mora, A., Nicholson, R.A., Smith, C.I., Richards, M.P. (2011). Application of sulphur isotope ratios to examine weaning patterns and freshwater fish consumption in Roman Oxfordshire, UK. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4963-4977.
- Newton, R., Bottrell, S. (2007). Stable isotopes of carbon and sulfur as indicators of environmental change: past and present. *Journal of the Geological Society, London*, 164, 691–708.
- Nielsen, H. (1974). Isotopic composition of the major contributors to atmospheric sulfur. *Tellus*, 26, 213–221.
- Nielsen, H., Pilot, J., Grinenko, L.N., Grinenko, V.A., Lein, A.Y., Smith, J.W., Pankina, R.G. (1991). Lithospheric sources of sulfur. H.R. Krouse, V.A. Grinenko (Yay. haz.), *Stable Isotopes in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment* içinde (ss. 65–132). Chichester: John Wiley & Sons.
- Nier, A.O. (1938). The isotopic constitution of calcium, titanium, sulfur and argon. *Physical Review*, 53, 282–286.
- Nriagu, J., Rees, C.E., Mekhtieva, V.L., Lein, A.Y., Fritz, P., Drimmie, R.J., Pankina, R.G., Robinson, R.W., Krouse, H.R. (1991). Hydrosphere. H. R. Krouse, V.A. Grinenko (Yay. haz.), *Stable Isotopes in the Assessment of Natural and Anthropogenic Sulfur in the Environment* içinde (ss. 177–265). Chichester: ohn Wiley & Sons Environment.
- Özdemir, K. (2008). *İkiztepe Tunç Çağı Topluğunda Element Analizleriyle Beslenme Yapısının Belirlenmesi*. Hacettepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yayınlanmamış Doktora Tezi, Ankara.
- Özdemir, K., Erdal, Y.S. (2012). Element analizleri ile Erken Tunç Çağı İkiztepe toplumunun yaşadığı ekolojik ortam ve besin kaynaklarının belirlenmesi üzerine bir deneme. In: Akyol, A.A., Özdemir, K. (eds.), *Aymelek Özer ve Şahinde Demirci'ye Armağan*, 281-293: Ankara, Homer Yayınları.

- Payne, S. (2003). Appendix IV: Sample water-sieving for small animal bones. U. B. Alkım, H. Alkım, Ö. Bilgi (Yay. haz.), *İkiztepe Üçüncü, Dördüncü, Beşinci, Altıncı ve Yedinci Dönem Kazıları 1976–1980* içinde (ss. 175–177). Ankara: Türk Tarih Kurumu.
- Peterson, R.W., Fry, B. (1987.) Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* 18, 293-320.
- Privat, K.L., O'Connell, T.C., Hedges, R.E.M. (2007). The distinction between freshwater- and terrestrial-based diets: methodological concerns and archaeological applications of sulphur stable isotope analysis. *Journal of Archaeological Science*, 34, 1197–1204.
- Propstmeier, J., Nehlich, O., Richards, M.P., Grupe, G., Müldner, G.H., Teegen, W.-R. (2017). Diet in Roman Pergamon: Preliminary results using stable isotope (C, N, S), osteoarchaeological and historical data. In: J.R. Brandt, E. Hagelberg, G. Bjørnstad, S. Ahrens (Yay. haz.), *Life and Death in Asia Minor in Hellenistic, Roman and Byzantine Times: Studies in Archaeology and Bioarchaeology* içinde (ss. 237-249). Oxford: Oxbow.
- Rand, A.J., Nehlich, O. (2018). Diet and sulfur isotopes. In: S.L. López Varela (Yay. haz.) *The Encyclopedia of Archaeological Sciences*. New York: Wiley and Blackwell.
- Richards, M.P., Hedges, R.E.M. (1999). Stable isotope evidence for similarities in the types of marine foods used by Late Mesolithic humans at sites along the Atlantic coast of Europe. *Journal of Archaeological Science*, 26, 717-722.
- Richards, M.P., Fuller, B.T., Hedges, R.E.M. (2001). Sulphur isotopic variation in ancient bone collagen from Europe: Implications for human palaeodiet, residence mobility, and modern pollutant studies. *Earth and Planetary Science Letters*, 191, 185-190.
- Richards, M.P., Fuller, B.T., Sponheimer, M., Robinson, T., Ayliffe, L. (2003). Sulphur isotopes in palaeodietary studies: A review and results from a controlled feeding experiment. *International Journal of Osteoarchaeology*, 13, 37-45.
- Robinson, B.W., Bottrell, S.H. (1997). Discrimination of sulphate sources in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes. *Applied Geochemistry*, 12, 305–319.
- Schmidt, H.L., Robins, R.J., Werner, R.A. (2015). Multi-factorial in vivo stable isotope fractionation: causes, correlations, consequences and applications. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 51, 155–199.
- Smits, E., Millard, A.R., Nowell, G.M., Pearson, D.G. (2010). Isotopic investigation of diet and residential mobility in the Neolithic of the Lower Rhine Basin. *European Journal of Archaeology*, 13(1), 5-31.
- Tanz, N., Schmidt, H. (2010). $\delta^{34}\text{S}$ -value measurements in food origin assignments and sulfur isotope fractionations in plants and animals. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 58, 3139–3146.
- Trust, B.A., Fry, B. (1992). Stable sulfur isotopes in plants: a review. *Plant Cell & Environment*, 15, 1105–1110.
- Vika, E. (2009). Strangers in the grave? Investigating local provenance in a Greek Bronze Age mass burial using $\delta^{34}\text{S}$ analysis. *Journal of Archaeological Science*, 36, 2024–2028.
- Wadleigh, M.A., Schwarcz, H.P., Kramer, J.R. (1994). Sulphur isotope tests of seasalt correction factors in precipitation: Nova Scotia, Canada. *Water Air and Soil Pollution*, 77, 1–16.
- Wakshal, E., Nielsen, H. (1982). Variations of $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ and Cl/SO_4 ratio in rainwater over northern Israel, from the Mediterranean Coast to Jordan Rift Valley and Golan Heights. *Earth and Planetary Science Letters*, 61, 272–282.
- Zazzo, A., Monahan, F. J., Moloney, A. P., Green, S., Schmidt, O. (2011). Sulphur isotopes in animal hair track distance to sea. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 25, 2371–2378.