

VÉRTESSZŐLŐSI, ALSÓ PALEOLIT KORBÓL SZÁRMAZÓ ÁLLATCSONTOK VIZSGÁLATA FTIR ÉS FT-RAMAN SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZEREKKEL

MIHÁLY JUDITH¹, MINK JÁNOS^{1,3} & HAJBA LÁSZLÓ²

¹MTA Kémiai Kutatóközpont, Szerkezetkémiai Kutatóintézet,

Molekulaspektroszkópiai Osztály, H-1525 Budapest, Pf. 17.

e-mail: mihaly@chemres.hu

²Pannon Egyetem, Analitikai, Környezettudományi és Limnológiai Intézet,

H-8201 Veszprém, Pf. 158.

³Pannon Egyetem, Műszaki Informatikai Kar, MÜKKI és MTA-PE Analitikai Kémiai

Kutatócsoport, H-8201 Veszprém, Pf. 158.

Abstract

Archaeological bone samples of burned and unburned appearance from Vértesszőlős excavation were analysed by FT-Raman, FTIR and Far-FTIR techniques and compared with results of modern bones.

FTIR spectrum of archaeological sample is similar to OH-apatite with some carbonate contamination, referring to a perfect crystalline structure. In the archaeological bone spectrum with the most burned appearance, however, an extra band at 1050 cm⁻¹ (shoulder) starts to grow up. (After oven experiment of fresh bone a well defined splitting at 1047 and 1038 cm⁻¹ occurs, presumably due to apatite transformation.) The relative intensities of 1102/1043 cm⁻¹ and 604/565 cm⁻¹ are also changed. Far-FTIR measurements also reveal changes in the lattice structure for burned samples. IR spectra of burned ancient bones and of fresh bones after oven experiment are very similar also in the spectral region between 1700 and 1200 cm⁻¹. No dark coloured metal-oxide species (~530 cm⁻¹) were detected.

FT-Raman spectrum of unburned archaeological bone shows small organic contamination (IR showed the same) and a very nice crystalline structure. Burned bones, dark coloured samples, because the strong heating effect, were difficult to measure producing not very good S/N spectra. Less organic contamination, but some extra bands of carbonate (1435, 1083, 701 and 280 cm⁻¹) are present in the spectrum. Regarding the crystalline structure, again some small shift from 590 to 593 cm⁻¹ in the ν₄PO₄ contour can be observed.

Combination of Raman and FTIR spectroscopy can be an effective tool to investigate archaeological remains of organic origin.

KULCSSZAVAK: VÉRTESSZŐLŐS, ÉGETT RÉGÉSZETI CSONTMINTÁK, FTIR, FT-RAMAN

KEYWORDS: VÉRTESSZŐLŐS, BURNED ARCHAEOLOGICAL BONES, FTIR, FT-RAMAN

Bevezetés

A vértesszőlősi ásatásokból származó állatcsont mintákat vizsgáltunk Fourier transzformációs infravörös (FTIR), távoli FTIR és FT-Raman spektroszkópiai módszerekkel. A tanulmányozott minták a következők:

Pb 65/1355 (6 db), ezeket – színük és lelőhelyük alapján- égett csontoknak valószínűsítették és

Pb 66/2209, ez valószínűleg egy nem égett csont, ugyanazon ásatási környezetből.

A csont az élő szervezet olyan összetett szövete, amelyben egy szerves mátrix, főként kollagén tart össze egy nem-sztöchiometrikus, változó összetételű foszfát és karbonát tartalmú szerves fázist. Közétté válás során a szerves foszfát fázis átkristályosodik (jól kristályosodott hidroxipatit képződik). Az átkristályosodás mértéke, új fázisok

kialakulása Röntgen-diffrakciós és rezgési spektroszkópiái (infravörös és Raman) módszerekkel jól követhető.

Kísérleti rész

Az infravörös (IR) spektroszkópia az anyag és az elektromágneses sugárzás infravörös tartományának kölcsönhatásán alapul. A kölcsönhatás során az IR sugárzás meghatározott hullámhosszai elnyelődnek, megváltoztatva a molekulák vibrációs és rotációs energiaszintjeit. Az IR spektrum lényegében az egyes funkcionális csoportok abszorpciós sávjából tevődik össze, de tükrözi a környező atomokkal és molekulákkal való gyenge kölcsönhatásokat is.

A Fourier transzformációs IR méréseket DTGS detektorral ellátott Varian FTS 2000 (Scimitar Series) infravörös spektrométerrel, 4 cm^{-1} felbontással, 64 mérés átlagolásával végeztük.

Alacsony hullámszámú rotációs átmenetek, ill. rácsrezgések vizsgálatára távoli FTIR méréseket is végeztünk BioRad FTS-40 távoli infravörös spektrométer (4 cm^{-1} , 128 scans) segítségével.

A Raman spektroszkópia során egy monokromatikus (általában látható) fényel besugározzuk a mintát és a szórt fényt, melyet a beeső fény irányára merőleges irányban mérünk, frekvencia komponenseire bontjuk. A gerjesztő fény és a szórt fény hullámszámának különbsége a Raman-eltolódás. A roncsolás mentes FT-Raman méréseket 4 cm^{-1} felbontással, 2500 mérés átlagolásával, Nd: YAG gerjesztő lézerrel ellátott BioRad (Digilab) FT-Raman spektrométerrel végeztünk.

Eredmények és értékelések

Régészeti csontok vizsgálatára Weiner és Bar-Yosef (Weiner et al. 1990) továbbfejlesztettek egy módszert, – az ún. “splitting factor” (SF), azaz „felhasadási érték” számítását – mely az infravörös spektrumban megjelenő foszfát anti-szimmetrikus deformációs ($\nu_4\text{PO}_4$) rezgési sávjának felhasadásán alapul ($605\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartomány). Ugyanakkor ez a módszer nem alkalmas arra, hogy egyértelmű bizonyítékkal szolgáljon a régészeti csontok égési károsodására, mivel a csontok égése szintén az apatit-fázisok átalakulásával és ezzel együtt az SF érték növekedésével jár együtt (Stiner et al. 1995).

Az alábbi táblázatban $10\text{--}50\text{ }\mu\text{g}$ minták KBr pasztillában felvett Fourier transzformációs infravörös (FTIR) színeképei alapján kiszámolt SF értékek találhatóak, összehasonlítva a jelenkori csontok vizsgálata során kapott értékekkel.

1 Táblázat

Az SF értékek összefoglalása

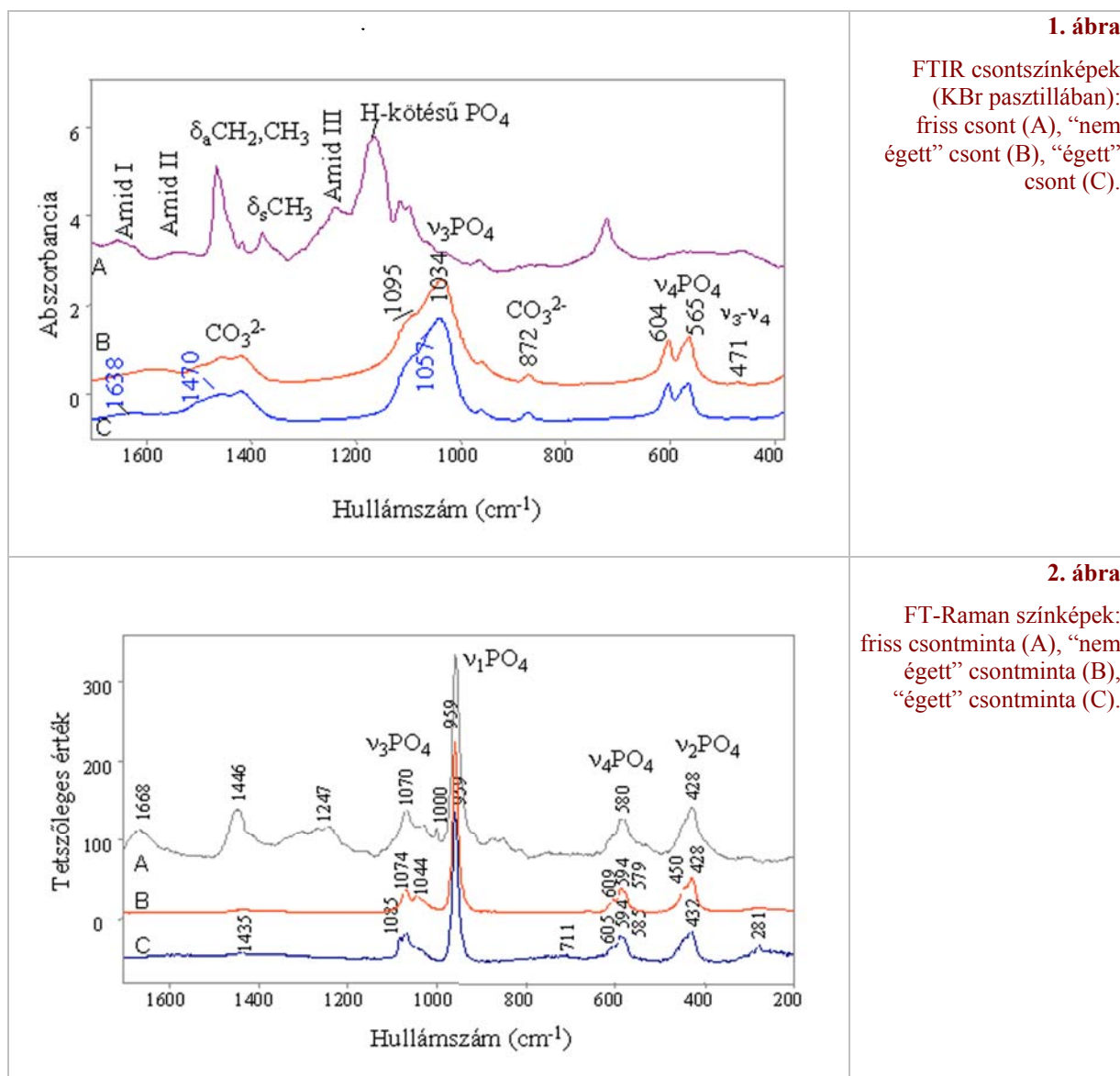
Régészeti csontminták	Felhasadási érték (SF)*	Jelenkori csontminták	Felhasadási érték (SF)*
“nem égett”	3,85	csont standard (IAEA)	2,76
“égett” 1	3,64	friss csont (marhabord a)	2,95**
“égett” 2	3,39	égetett csont (550°C)	3,03
“égett” 3	3,54	égetett csont (550°C , 15 perc)	3,14
“égett” 4	3,49	égetett csont (800°C , 2 óra)	3,90
“égett” 5	3,50		
“égett” 6	3,68		

*A sávfelhasadási értékek számolását Weiner & Bar-Yosef módszere alapján végeztük (Weiner et al. 1990): a foszfátcsoport felhasadt anti-szimmetrikus deformációs rezgési sávjainak (603 cm^{-1} és 565 cm^{-1}) magasságát összegeztük és elosztottuk a köztük lévő völgy magasságával. Reprodukálhatóság: $\pm 0,05$;

**sávfelbontás segítségével megállapított érték.

Tehát pusztán a felhasadási érték összehasonlítása nem elegendő égett régészeti csontok azonosítására. De a különböző rezgési spektroszkópiái módszerek együttes használata, illetve a spektrumok részletes kiértékelése számos olyan információt nyújthat, melyek megerősíthetik az előzetes régészeti feltételezéseket.

Az 1. ábrán friss csontminta (marhabord), “nem égett” régészeti állatcsont minta, illetve a leginkább megégett régészeti csontminta (“égett”) KBr pasztillában ($10\text{--}50\text{ }\mu\text{g}$ minta) felvett infravörös színeképei láthatóak. A friss csont FTIR spektrumát a biológiai szövetmintákra jellemző szerves fázis sávjai (I típusú kollagén sávok: 1659 , 1622 , 1548 , 1466 , 1378 és 1235 cm^{-1} (Jackson & Mantsch 1996)) és a kalcit sávok (1414 és 872 cm^{-1}) dominálják. A foszfátfázis amorf apatit formában van jelen, a színeképben csak gyenge, átlapoló sávokat (1095 , 1034 , 964 , 604 , 645 és 459 cm^{-1}) eredményezve.



A “nem égett” régészeti csontminta FTIR spektruma alapján egy kristályos apatit fázis és karbonát jelenléte azonosítható (Farmer 1974). Az égésre utaló, megfeketedett minták színeképeiben a foszfát vegyértékrezgési tartományában ($v_3\text{PO}_4$) egy új sáv (váll) kezd kialakulni 1057 cm^{-1} -nél. A kemencében történő kísérleti égetés során kapott friss csontminták színeképeiben szintén megfigyelhető az 1034 cm^{-1} körüli sáv szélesedése (550°C -ra melegített mintáknál), illetve 800°C -on történő hőkezelés után egy jól definiálható felhasadás 1057 , 1047 és 1043 cm^{-1} -nél, mely az apatit átalakulására utalhat. Az égett, illetve nem égett jellegű minták színeképeiben az $1095/1034\text{ cm}^{-1}$, illetve a $604/565\text{ cm}^{-1}$ sávfelhasadás arányai szintén megváltoztak. A távoli FTIR mérések – alacsony hullámszámú IR tartományban – eredményei szintén alátámasztják a kristályrácsban történt változásokat: az “égett” csontminták esetében sáveltolódások (277 cm^{-1} -ről 283 cm^{-1} -re,

168 cm^{-1} -ről 189 cm^{-1} -re, 102 cm^{-1} -ről 105 cm^{-1} -re) és új sávok keletkezése 215 cm^{-1} -nél (váll) és 119 cm^{-1} -nél figyelhetők meg.

Az “égett” régészeti csontok és a kemencében égetett friss csontok FTIR színeképe az 1700 és 1200 cm^{-1} közötti karbonát-rezgések tartományában is sok hasonlóságot mutat. Az antiszimmetrikus $\nu_a\text{CO}_3^{2-}$ vegyértékrezgések (1457 és 1420 cm^{-1}) mellett 1470 cm^{-1} -nél egy váll, illetve 1638 cm^{-1} -nél egy új sáv figyelhető meg. Egyetlen színeképben sem találtunk 530 cm^{-1} körüli fekete színű fémoxidokra (mangán-oxid, vas-oxidok) utaló sávokat (**1. ábra**).

A **2. ábra** friss csontminta, “nem égett” régészeti csontminta és egy “égett” csontminta (“égett” 6) FT-Raman spektrumait mutatja be. A Raman spektroszkópia nem igényel semmilyen mintaelőkészítést, roncsolásmentes, így kitüntetett figyelmet érdemelhet a régészeti kutatásokban. A

friss csont FT-Raman színeképében jelentős mennyiségű szerves szennyeződést ($\sim 2933\text{ cm}^{-1}$), kollagén sávokat (1668 , 1446 és 1247 cm^{-1}), 1000 cm^{-1} -nél fenilanalint detektáltunk. A spektrumban jól definiált foszfátsávok azonosíthatók 1070 , 959 , 580 és 428 cm^{-1} -nél.

A "nem égett" régészeti minta esetében az FT-Raman színekép egy jól kristályosodott apatit szerkezetet és némi szerves szennyeződést mutat.

A sötét színű, "égett" minták esetében az erős melegedésnek köszönhetően a mérés nehézkes volt, a spektrumok jel/zaj viszonya meglehetősen rosszabb volt. Kevesebb szerves szennyeződést detektáltunk a felületen, viszont többlet karbonát sávok (1435 , 1085 , 711 és 281 cm^{-1}) vannak jelen. A karbonátosodás valószínűleg egy másodlagos reakció eredménye (az égés során keletkező CaO-hoz kötődő környezeti szén-monoxid következtében alakulhat ki). A kristályszerkezetet illetően a $\nu_4\text{PO}_4$ rezgési sáv burkológörbéjében szintén észleltünk sáveltolódásokat (579 cm^{-1} -ről 585 cm^{-1} -re).

Következtetések

A régészeti csontminták vizsgálata során az apatit fázis átalakulását, a kristályszerkezet változását észleltük az „égett” minták esetében. Az alkalmazott vizsgálati módszerekhez elhanyagolható mennyiségű – pár μg -nyi – agyagot használtunk fel (FTIR spektroszkópia) vagy pedig

teljesen roncsolásmentes volt a vizsgálat (FT-Raman spektroszkópia). Összevetve a színeképeket az égési kísérletek során kapott jelenkori (friss) csontminták rezgési spektroszkópai spektrumaival, hasonló színeképi változások figyelhetők meg az 550°C -ig melegített csontminták esetében. Ez a hőmérséklet nagyjából megfelel a tábortűz, azaz a mesterségesen kialakított és táplált tűz hőmérsékletének (bozóttüzek, erdőtüzek hőmérséklete általában nem haladja meg a 300°C -t).

Irodalom

WEINER, S. & BAR-YOSEF, O. (1990): States of preservation of bones from prehistoric sites in the Near East: a survey. *Journal of Archaeological Science* **17**: 187-196.

STINER, M.C., KUHN, S.L., WEINER, S. & BAR-YOSEF, O. (1995): Differential Burning, Recrystallization, and Fragmentation of Archaeological Bone. *Journal of Archaeological Science* **22**: 227-237.

JACKSON, M. & MANTSCH, H.H. (1996): Biomedical infrared spectroscopy in: MANTSCH, H.H. & CHAPMAN, D.: *Infrared Spectroscopy of Biomolecules*, Wiley-Liss Inc., New York, 512 pp.

FARMER, V.C. (1974): *The Infrared Spectra of Minerals*, Bartholomew Press, Dorking, Surrey, 390 pp.