

VÉRTESSZŐLŐSI ÉGETT CSONTOK ANALITIKAI VIZSGÁLATA

TÓTH MÁRIA, DOBOSI GÁBOR, BAJNÓCZI BERNADETT

MTA Geokémiai Kutatóintézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.,

e-mail: totyi@geochem.hu

Abstract

Black-coloured animal bones found in radial arrangement possibly forming a fire place in the Vértesszőlős I. archaeological site were studied to reveal to origin of darkening. Crystallinity index and sizes of crystallites calculated from X-ray diffraction profiles of bone apatite are higher in the black-coloured parts than in the yellow-coloured portions of the same bones. Increase in crystallinity supports that burning as a short, but relatively high temperature heating initiated the recrystallization of bone apatite. Burning, however, might slow down further alterations in the burnt bones during diagenesis, since the highest crystallinity index was measured in a non-burnt, white-coloured bone found at the Vértesszőlős site. The black- and yellow-coloured bone parts have similar chemical composition according to electron microprobe measurements. Staining due to pyrite, iron or manganese oxides and hydroxides was not detected. The dark colour of bones is therefore due to elemental carbon oxidized from organic carbon during burning, which indicates at least 300 to 350°C heating temperature.

KULCSSZAVAK: CSONT, ÉGÉS, RÖNTGEN-PORDIFFRAKCIÓ, KRISTÁLYOSSÁG, ELEKTRON-MIKROSZONDÁS ANALÍZIS
KEYWORDS: BONE, BURNING, X-RAY DIFFRACTION, CRYSTALLINITY, ELECTRON MICROPROBE ANALYSIS

Bevezetés

A Vértesszőlős I. lelőhely fosszilis csontleleteinek vizsgálatát végeztük el azon kérdés eldöntése végett, hogy a csontok fekete színe milyen hatások következtében alakult ki (**1. ábra**). A betemetődés folyamán a legtöbb archeológiai csontlelet jelentős átalakulást szenved, a szerves anyag degradálódik, a szervesetlen alkotók különböző mértékben átkristályosodnak, gyakoriak a diagenetikus ásványkiválások (pirit, mangán- és vasásványok, stb.), melyek a csontok festődését, elszíneződését eredményezhetik. A gyakran sötétbarna, fekete színváltozatok hasonló megjelenésűek, mint az égett csontok. A vértesszőlősi *Homo erectus* élőhelyén talált leletek esetében a kérdés megválaszolása, az előember kulturális színvonalának – a tűz hasznosításának magasabb szintje – pontosabb meghatározásához adhat hozzájárulást.

A csontszövet szerves alkotórésze a kollagén, mely sok foszfátcsoportot tartalmaz. Ebbe a mátrixba ágyazódik be a hidroxipapatit. A gerincesek csontjai körülbelül 30% kollagént, mintegy 55% hidroxipapatitot, valamint kalcium-karbonátot, magnézium-karbonátot és szilícium-dioxidot tartalmaznak. A diagenézis eredményeként a csontszövet foszfátfázisa átkristályosodik, szerkezeti rendezettsége növekszik (Pflug & Strübel 1967; Sillen 1989). A „recens” csontok apatitja rendezetlen szerkezetű az archeológiai mintákhoz viszonyítva (Pate et al. 1989; Piepenbrink 1989).



1. ábra.

A Vértesszőlős I. lelőhelyről származó csonttöredékek. Sötét csontok sárga színű belsővel és fekete peremmel (Pb 65/1355/5/1 és 2 minták) és a referenciaként használt fehér csont (Pb 65/2209 minta).

Az oldódás, a mikrobiológiai hatások, a hőmérséklet, a nyomás, valamint az idő meghatározó faktorok az átalakulásban. Mindegyik tényező olyan irányban hat, hogy az apatit szerkezeti rendezettsége, „kristályossága” a fosszilizáció folyamán megnövekszik.

A „kristályossági” fok, vagy rendezettségi állapot meghatározására különböző technikák terjedtek el (Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia – FTIR, röntgen-pordiffrakció – XRD), különböző kristályossági indexeket vezettek be (Turros et al.

1989; Weiner & Bar-Yosef 1990; Person et al 1995). A röntgen-pordiffrakcióra alapozott kristályossági indexek a különböző (hkl) reflexiók felhasadásából, illetve a diffrakciós profilok szélesedéséből származtathatóak. A hidroxiapatit (202), (300), (112), (211) (hkl) reflexióinak, CuK α sugárzásnál, a diffraktogram 30-35° 2 θ tartományában mérhető, csúcsintenzitásai arányaiból képzett jól reprodukálható kristályossági indexet (CI) Pearson et al. (1995) vezette be. A diagenetikus átalakulás jellemzésére igen jól használható.

A csont hőkezelésekor hasonló rendeződést mutattak ki, mint ami a diagenézis során is bekövetkezik (Perinet 1964; Hermann et al 1990; Stiner et al 1995; Person et al 1996). A diagenézis, a metamorfózis a környezeti hatásokra érzékeny más ásványokban (pl. illit, klorit, kaolinit, kalcit) ugyancsak szerkezeti átalakulást eredményez. A metamorfózis mértékének jellemzésére az illit és a klorit bázisreflexiói félérték-szélességének mérésére alapozott Kübler- és Árkai indexek használatosak (Kübler & Jaboyedoff 2000; Árkai 1991). A diffrakciós profilok Variancia, Fourier, Voigt analízise (Langford 1978; Tóth 1979; Árkai & Tóth 1983; Delhez et al. 1982; de Keijser et al. 1982; Krumm 1996) alkalmazásával a félérték-szélességet befolyásoló tényezők – koherensen szóró doménméret, deformáció – meghatározhatók.

Munkánkban a csontok kristályossági állapotának meghatározásához mindkét módszert alkalmazzuk, arra alapozva a technika megválasztását, hogy ha az égés szerkezeti rendezettség javulást eredményez az apatit-kristallitokban, akkor a csontok különböző mértékben megégett és égést nem szenvedett részei között az apatitfázis kristályossági mutatóiban különbség mutatható ki. A kristályossági indexből becslést adhatunk az égés hőmérsékletére is. Az egyéb hatások okozta elszíneződés kimutatására elektron-mikroszondás elemvizisést alkalmaztunk, különös tekintettel a csontok fémtartalmának meghatározására.

Anyag és módszerek

A vértesszőlői kultúrrétegből származó minták travertino felszínen, tűzhelyre utaló, radiális elrendezésben talált csontdarabok, közelebről meg nem határozható fajú növényevők hosszúcsontjainak töredékei (**1. ábra**). Egy távolabbi, a tűzzel biztosan nem érintkezett csontmaradvány, illetve egy „modern” csontminta képezték a referencia anyagot részben a rendezettség, részben pedig az esetleges kémiai „festődés” meghatározásához.

Röntgen-pordiffrakció

A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatot Philips PW1710 diffraktométerrel végeztük az alábbi

műszerparaméterekkel: Cu K α sugárzás, grafit monokromátor, 45 kV gyorsító feszültség, 35 mA csőáram, 1° divergencia.

A diffrakciós profilok kiszélesedésének mértéke és a profilok alakja a mikroszerkezettől függ. A diffrakciós profilok kiszélesedéséért két hatás együttes jelenléte a felelős: a kristallitok véges mérete, illetve a kristályrácnak az ideális szerkezettől való eltérése.

Minden olyan hatás, amely megakadályozza a kristályrác hosszútávú szabályos rendjének kialakulását, a diffrakciós vonalak kiszélesedését eredményezi. Minél kisebb az anyagot felépítő kristályszemcsék mérete és minél nagyobb a rácshibák koncentrációja, annál nagyobb a diffrakciós csúcsok kiszélesedése, így a vonalprofil szélességéből ezek mértékére következtethetünk. A szemcseméretnek és a rácsdeformációnak a vonalszélességre gyakorolt hatása eltér egymástól. A reflexiók szélességének jellemzésére a félérték-szélességet (Full Width at Half Maximum – FWHM) vagy az integrális szélességet (β) szokták használni. A (002) reflexióból az átlagos kristallitméretet ($L_{(002)}$) határoztuk meg egyvonalas Fourier (Voigt módszer) analízis segítségével (Krumm 1996).

Az apatit kristályossági állapotát jellemző kristályossági index (CI) meghatározását Person et al. (1995) szerint hajtottuk végre. A hidroxiapatit (202), (300), (112) (hkl) reflexióinak a csúcsnyaktól mért magasságai összegét a legnagyobb reflexió (211) alapvonalától mért magasságával osztottuk el: $CI = [H(202) + H(300) + H(112)] / H(211)$.

A diffraktogramokból az apatit mellett kimutatható egyéb szeretlen fázisokat is meghatároztuk. Különösen a kalcit és a kvarc bír jelentőséggel. Amennyiben a mintában nagy a kvarc mennyisége, a d(101) 3,34 Å-ös reflexiója erősen zavarhatja az apatit d(002) 3,44 Å-ös reflexiója vonalprofiljának mérését. Hasonlóan zavaró lehet a kalcit 3,03 Å-ös reflexiója az apatit d(202) 2,63 Å, d(300) 2,72 Å, d(112) 2,77 Å, d(211) 2,81 Å bázistávolságú reflexióinak kimérésekor.

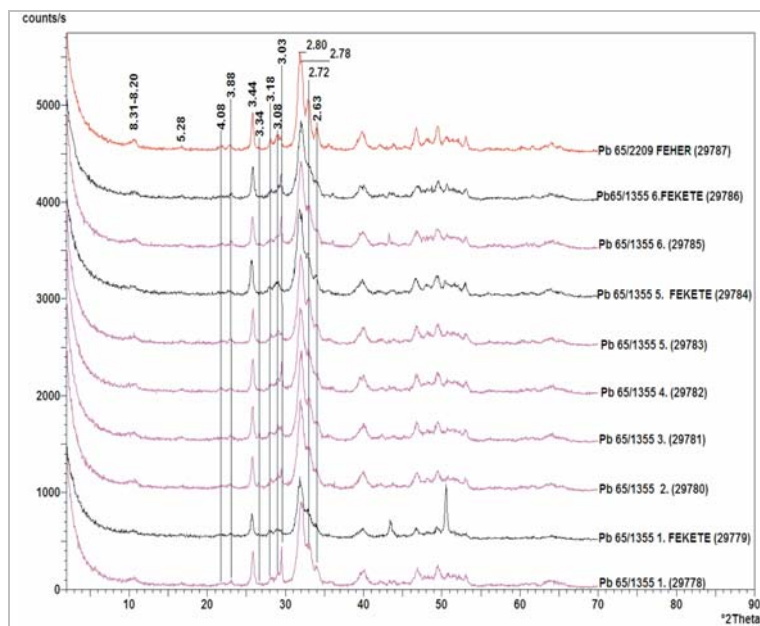
Elektron-mikroszondás analízis

A vizsgálatok JEOL JXA-733 elektron-mikroszondával, annak energia-diszperzív röntgenspektrométerével (Oxford Instruments INCA Energy 2000) készültek, mellyel B-tól az U-ig mutathatók ki az elemek. A vizsgálatot $V_0 = 20$ kV gyorsítófeszültséggel, $I_c = 30$ nA elektronárammal végeztük. A kapott röntgenspektrum egyes vonalainak azonosításával határoztuk meg a vizsgált területek kémiai összetételét. A szöveti jellemzőket és az elemek területi eloszlását elektron- és röntgenképekkel mutatjuk be.

1. táblázat

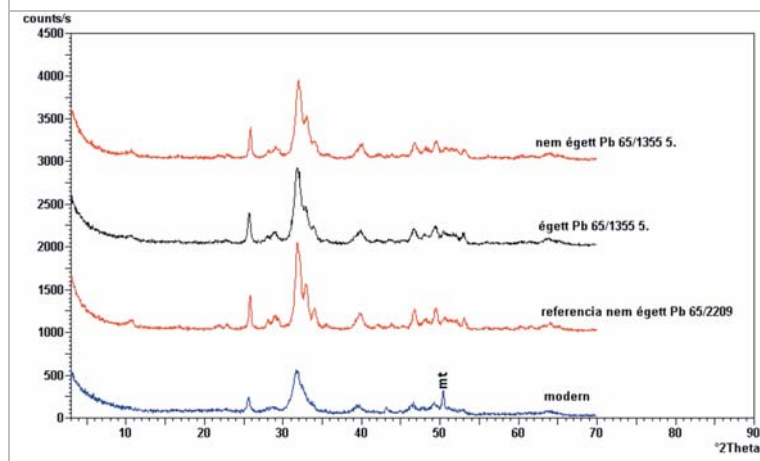
Vértesszőlős I. lelőhelyről származó csontleletek apatitfázisa (002) reflexiójának félérték-szélessége ($FWHM_{(002)}$) és az ebből számított koherensen szóró doménméret (átlagos kristallitméret, $L_{(002)}$), valamint az apatit kristályossági állapotát jelző kristályossági index (CI) értékek (definícióját ld. a szövegben)

Minta	Szín	$FWHM_{(002)}$	$L_{(002)}(\text{Å})$	CI
Pb 65/1355/1	sárga	0,41	121	0,161
Pb 65/1355/1	fekete	0,49	152	0,192
Pb 65/1355/2	sárga	0,43	170	0,157
Pb 65/1355/3	sárga	0,38	189	0,220
Pb 65/1355/4	sárga	0,32	164	0,160
Pb 65/1355/5	sárga	0,37	155	0,148
Pb 65/1355/5	fekete	0,32	184	0,176
Pb 65/1355/6	sárga	0,37	134	0,115
Pb 65/1355/6	fekete	0,34	164	0,142
Pb 65/2209	fehér	0,29	202	0,340
„modern” csont	fehér	0,46	137	<<0,1



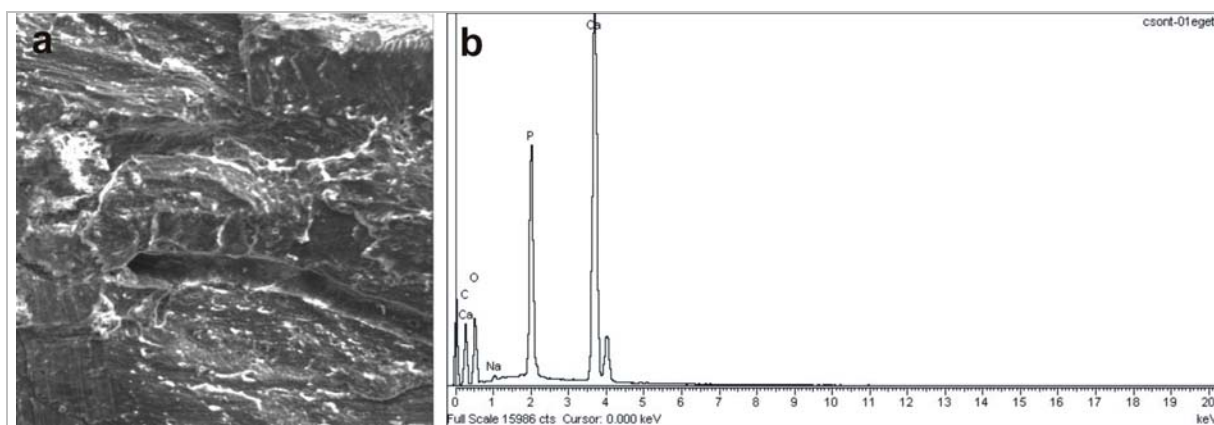
2. ábra

A Vértesszőlős I. lelőhelyről származó fosszilis csontok röntgen-pordiffrakciós felvételei



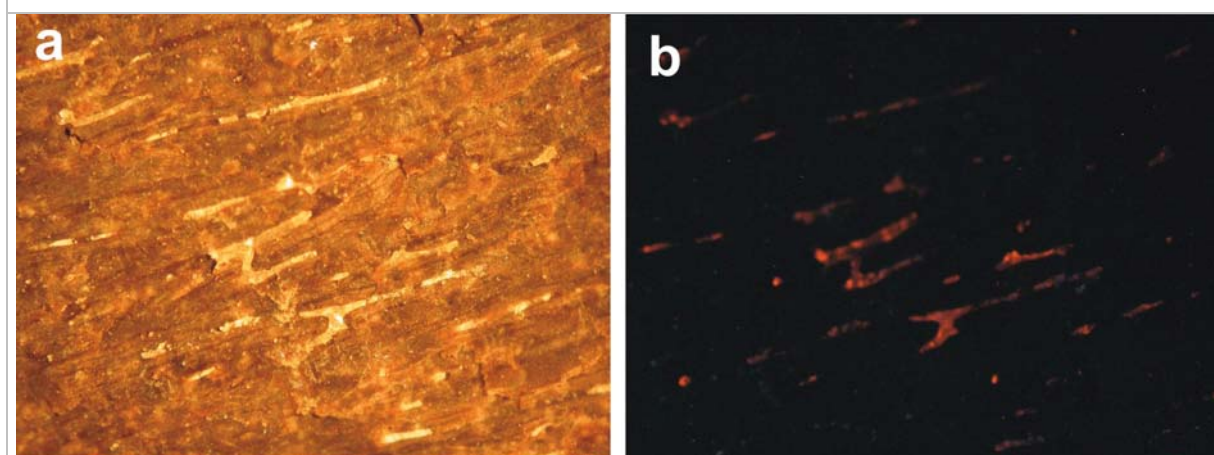
3. ábra

Modern kontroll csont és a Vértesszőlős I. lelőhelyről származó égett és égést nem szenvedett csontok röntgen-pordiffrakciós felvételei



4. ábra

Fekete színű csontrész (Pb 65/1355/5 minta) (a) felületi (másodlagos elektron-) képe elektron-mikroszkópban (képszélesség: 0,83 mm) és (b) a csontanyag energia-diszperzív (EDS) röntgenspektruma.



5. ábra

Sárga színű csont rész (Pb 65/1355/5 minta) felületi képe (a) binokuláris mikroszkópban és (b) katódlumineszcens mikroszkópban (képszélesség: kb. 5 mm).

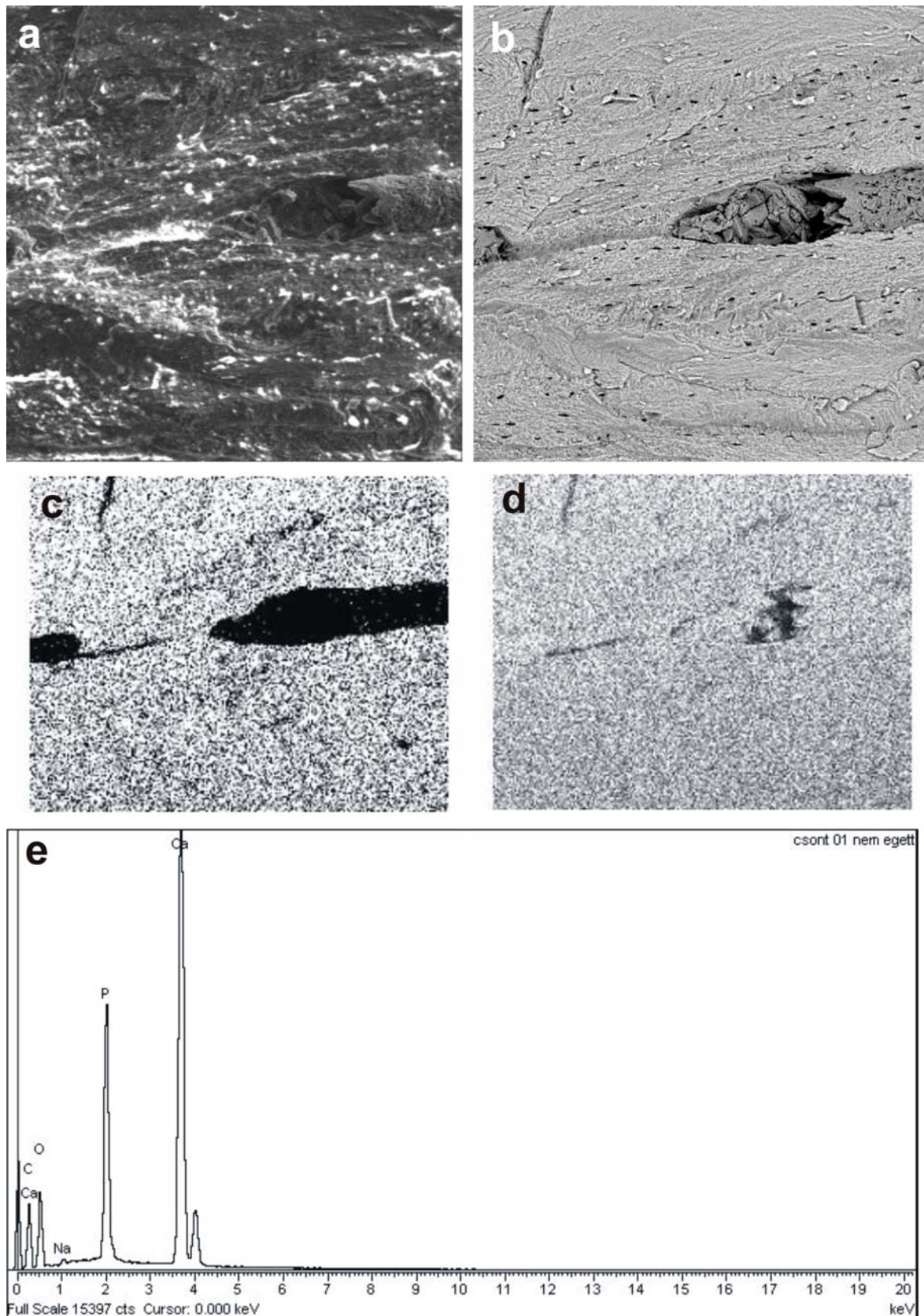
Eredmények

A minták világossárga és sötét barnától feketéig elszíneződött részeinek fázisösszetételében az uralkodó kristályos fázis minden esetben hidroxiapatit volt. Mellette alárendelt mennyiségben mutattunk ki kalcitot és kollagén nyomokat. A minták között a legjellemzőbb különbség a $24\text{--}38^\circ 2\theta$ tartományban a $2,80 \text{ \AA} - 2,78 \text{ \AA} - 2,74 \text{ \AA} - 2,63 \text{ \AA}$ reflexiók felhasadásában mutatkozik (2. és 3. ábra). Ezen diffrakciós maximumok alapján számított kristályossági index (Person et al. 1995) értéke $0,14\text{--}0,34$ között változik (1. táblázat). A legnagyobb értéket a lelőhelyről referenciaanyagként választott (Pb 65/2209), égés által nem érintett csontdarabon mértük (0,34). A tűzhely körül talált csontleletek sárga és fekete részeinek CI értékei különbözőek. Az azonos csontdarabról leválasztott fekete rész CI értéke rendre nagyobb ($\sim 0,03$) a világosabb, sárgás csontrészekben mérténél. A sárga csontokon mért CI

értékek $0,11\text{--}0,22$ között változnak. A modern csonton mért CI érték $\ll 0,1$ -nél, a meghatározás meglehetősen bizonytalan.

A hidroxiapatit $3,44 \text{ \AA}$ reflexiójának félérték-szélessége a mintasorozatban $0,29\text{--}0,49^\circ 2\theta$ között változik. A legnagyobb érték a modern csontra (0,46) és a Pb 65/1355/1 csont fekete részére (0,49), a legkisebb a fehér referencia csontra (Pb 65/2209) adódott (0,288). A (002) kristálytani irányban meghatározott koherensen szóró doménméretek értékei 121 és 202 \AA között változnak. A legnagyobb az égés által nem érintett referencia mintáé, legkisebb a Pb 65/1355/1 jelű minta sárga részéé. A modern csont doménmérete ez utóbbihoz hasonló érték.

Az elektron-mikroszkopos elemzés csak Ca, P, O elemeket bizonyított (4b, 6e ábra), ami megfelel a röntgen-pordiffrakcióval kimutatott fázisösszetételnek.



6. ábra

Sárga színű csont rész (Pb 65/1355/5 minta) elektron-mikroszondás képei (képszélesség: 0,83 mm): (a) felületi (másodlagos elektron-) kép, (b) összetételi (visszaszórt elektron-) kép, (c) foszfor eloszlási kép, (d) kalcium eloszlási kép, valamint (e) a csontanyag energia-diszperzív (EDS) röntgenspektruma.

Mind az égett, mind pedig az égés által nem érintett csontokban gyakorlatilag csak P és Ca mutatható ki. Mindegyik mintában közel azonos összetételeket találtunk, némi különbséget a kalcit mennyisége jelent a minták között. A szöveti jelleget a Pb 65/1355/5 minta fekete és sárga részein mutatjuk be (**4., 5. és 6. ábra**). A Havers-csatornákat részlegesen fehér kalcit tölti ki (**5a. ábra**), ami jól azonosítható a katódlumineszcens mikroszkópban látható vöröses lumineszcens színe alapján (**5b. ábra**). A sárga csontrészeletről nagyobb nagyításban készített képeken a csatornát kitöltő kalcit látható hidroxipatit környezetben (**6. ábra**), a foszfor eloszlási kép kijelöli a csatornát kitöltő kalcit helyét (**6c. ábra fekete foltjai**).

Diszkusszió

Az eredmények értelmezésében két párhuzamos utat járunk be. Egyrészt az elemanalitikai eredményeket interpretáljuk, másrészt a csontok fő tömegét adó szervesetlen kristályos fázis rendezettségi változásait értelmezzük.

Az elemanalitikai eredmények értelmezése egyértelműnek tűnik abban a tartományban, amiben a célzott vizsgálatot végeztük. A minták fekete elszíneződése nem terjedt ki a csontdarabkák teljes térfogatára, gyakorlatilag csak a külső állomány színeződött el, a törött daraboknál néhol tapasztaltunk belső oldali feketedést. A minták elemanalízise gyakorlatilag kizárta a minták barna-fekete elszíneződése okaként a vasas (pirit, Fe-oxid, -hidroxid), vagy mangános (Mn-oxid, -hidroxid) festődést.

A hidroxipatit mikroszerkezeti különbségeinek értelmezése már nem ennyire egyértelmű. Az a tény, hogy a hasonló csontok viszonylag közelі helyzetben (néhány méter távolság) eltérő mértékben alakultak át egy lapos travertino térszínen, kizárja annak lehetőségét, hogy regionális hatóra következtesünk.

A kristályossági indexek alapján a vizsgált csontanyag három fő csoportba sorolható. A legjobban átalakultnak a referenciaanyagként vizsgált fehér csont apatitja bizonyult. A modern csont rendezetlen szerkezetű apatitjával a másik csoport. Köztes helyet foglalnak el a tűzrakóhely környékéről származó minták (**3. és 4. ábra, 1. táblázat**). Ezekben rendezettebb állapotúak a fekete színű csontrészek, de nem érik el a referencia minta CI értékét. A sárga csontrészek CI értékei jóval nagyobbak a modern csonton mértéknél. A kristályossági indexek szerint a leletek különböző átalakulási szakaszig jutottak el. Az evidenciának tekinthető, hogy a betemetődés óta eltelt időnek nem volt meghatározó szerepe az átkristályosodásban (ld. az egykorú referencia

mintától való eltérést, illetve a modern csonthoz viszonyított kisfokú átalakulást). A tűzrakóhelyről származó csontok CI értékeit kísérleti adatokkal összevetve (Person et al. 1996) a hőhatásnak jelentős befolyása lehetett az átalakulásban, valamint abban, hogy az elfeketedett minták nem érték el a referencia csont diagenetikus CI értékeit. A kísérletben hőkezelt csontok CI indexei 550-600°C között érik el a CI = 0,09-0,29 értékeket. 575°C alatt CI = 0,16-nál kisebb, az 575°C felett CI = 0,16-nál nagyobb indexek mérhetők. A leletanyagban a fekete részek közelítik az 575°C feletti értékeket, a különbség szignifikáns. Mind a diagenézis, mind pedig a hőkezelés eredményezheti ugyanazt a végeredményt. A referencia fehér csont CI értéke hasonló, mint egy 600°C-on, vagy néhány fokkal afölött hőkezelt csonté. Mindazonáltal nem valószínűsíthető, hogy ilyen magas hőmérséklet csak részleges felületi átalakulást eredményezne, a csontok belső részeit nem érintené azonos mértékben, főleg, ha tartós hőhatással számolunk. Valószínűbbnek tűnik az, hogy a relatíve magas, de rövid ideig tartó hőhatás részben elindította a rendeződési folyamatot, de egyúttal a további diagenézist gátló átalakulást eredményezett. A fekete és a sárga csontrészek CI különbsége megmaradt, a progresszív átrendeződés viszont lelassult.

Mivel nemzetközi, laboratóriumok között egyeztetett standard referenciaanyaggal (apatitra) nem rendelkezünk, a koherensen szóró domének értékeit nem tekinthetjük abszolút értékeknek (minden diffraktométer egyedi instrumentális szélesedést okoz), ezért csak a relatív tendenciákat értékeljük. A modern csont (002) irányban mért 137 Å értéke az égett csontok sárga részeinek domén méreteihez áll közelebb. A sárga és fekete részek különbsége a domén méretekben is szignifikáns, a referencia fehér csont domén mérete a 202 Å. A 15-20 rétegnyi különbség ilyen kis rácscik távolságnál komoly szerkezeti rendeződést jelez a sárga és a fekete csontrészek doménjeiben.

A Fe- és Mn-oxidos, -hidroxidos, pirites festődést kizárhatjuk, a fekete elszíneződés viszont tény. Ezt a szerves anyag elemi szénné való oxidációjából származtathatjuk, amennyiben a mintákat legalább 300-350°C hőmérséklet érte, az égést, mint legvalószínűbb hatót vehetjük figyelembe. Mivel a sárga és fekete csontrészek szerkezeti különbsége erre logikusan vezethető vissza, az égés okozta feketedést bizonyítottan tekinthetjük. A hőhatás és a további diagenézis együttesen eredményezték a magasabb hőmérsékleteknek megfelelő mértékű átrendeződést.

További feladat a hőhatás és a csontkémia kapcsolatának feltárása, különös tekintettel a diagenézist gátló hatására.

Irodalom

- ÁRKAI P. (1991): Chlorite crystallinity - an empirical approach and correlation with illite crystallinity, coal rank and mineral facies as exemplified by Paleozoic and Mesozoic rocks of Northeast Hungary. *Journal of Metamorphic Geology* **9**:723-734.
- ÁRKAI, P. & TÓTH, M. N. (1983): Illite crystallinity: Combined effects of domain size and lattice distortion. *Acta Geologica Hungarica* **26**:341-358.
- DELHEZ, R., DE KEIJSER, T. H. & MITTEMEIJER, E. J. (1982): Determination of crystallite size and lattice distortions through X-Ray diffraction line profile analysis. *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie* **312**:1-16.
- HERRMANN, B., GRUPE, G., HUMMEL, S., PIEPENBRINK, H. & SCHUTKOWSKI, H. (1990): Prähistorische Anthropologie. Leitfaden der Feld- und Labormethoden. Springer, Berlin
- DE KEIJSER, T. H., LANGFORD, J. I., MITTEMEIJER, E. J. & VOGELS, A. B. P. (1982): Use of the Voigt functions in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *Journal of Applied Crystallography* **15**:308-314.
- KÜBLER, B. & JABOYEDOFF, M. (2000): Illite crystallinity. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes* **331**:75-89.
- LANGFORD, J. I. (1978): A rapid method for analysing the breadth of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *Journal of Applied Crystallography* **11**:10-14.
- KRUMM, S. (1996): An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. *Materials Science Forum* **228-231**:183-188.
- PATE, F. D., HUTTON, J. T. & NORRISH, K. (1989): Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Applied Geochemistry* **4**:303-316.
- PÉRINET, G. (1964): Détermination par diffraction X de la température de cuisson d'un ossement calciné. Application au matériel préhistorique. *Comptes rendus de l'Académie des sciences Paris* **258**:4115-4116.
- PERSON, A., BOCHERENS, H., SALIÈGE, J.-F., PARIS, F., ZEITOUN, V., GÉRARD, M. (1995): Early diagenetic evolution of bone phosphates: a X-ray diffractometry analysis. *Journal of Archaeological Science* **22**:211-221.
- PERSON, A., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A. & RENARD, M. (1996): Diagenetic evolution and experimental heating of bone phosphate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **126**:135-149.
- PFLUG, H. D. & STRÜBEL, G. (1967): Umwandlungen im Wirbeltierknochen während der Fossilisation. *Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Giessen, Naturwissenschaftliche Abteilung* **35**:5-22.
- PIEPENBRINK, H. (1989): Examples of chemical change during fossilisation. *Applied Geochemistry* **4**:277-280.
- SHIPMAN, P., FOSTER, G & SCHOENINGER, M. (1984): Burnt bones and teeth: an experimental study of color, morphology, crystal structure and shrinkage. *Journal of Archaeological Sciences* **11**:307-325.
- SILLEN, A. (1989): Diagenesis of the inorganic phase of cortical bone. In: PRICE, T. D. (Ed.): The chemistry of prehistoric human bone. Cambridge University Press, 221-229.
- 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**:223-237.
- TÓTH, M. N. (1979): X-ray variance method to determine the domain size and lattice distortion of ground kaolinite samples. *Acta Mineralogica-Petrographica Szeged* **24**:115-119.
- TUROSS, N., BEHRENSMEYER, A. K., EANES, E. D. (1989): Strontium increases and crystallinity changes in taphonomic and archaeological bone. *Journal of Archaeological Science* **16**:661-672.
- 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.