

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

MIHÁLY JUDITH<sup>1</sup>, MINK JÁNOS<sup>1,3</sup> & HAJBA LÁSZLÓ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MTA Kémiai Kutatóközpont, Szerkezetkémiai Kutatóintézet,

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

e-mail: [mihaly@chemres.hu](mailto:mihaly@chemres.hu)

<sup>2</sup>Pannon Egyetem, Analitikai, Környezettudományi és Limnológiai Intézet,

H-8201 Veszprém, Pf. 158.

<sup>3</sup>Pannon 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<sup>-1</sup> (shoulder) starts to grow up. (After oven experiment of fresh bone a well defined splitting at 1047 and 1038 cm<sup>-1</sup> occurs, presumably due to apatite transformation.) The relative intensities of 1102/1043 cm<sup>-1</sup> and 604/565 cm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. No dark coloured metal-oxide species (~530 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>-1</sup>) are present in the spectrum. Regarding the crystalline structure, again some small shift from 590 to 593 cm<sup>-1</sup> in the ν<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> 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. Kőzetté 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,  $4\text{ cm}^{-1}$  felbontással, 64 mérés átlagolásával végeztük.

Alacsony hullámszámú rotációs átmenetek, ill. rácsrezgések vizsgálatára távoli FTIR méréseket is végeztünk BioRad FTS-40 távoli infravörös spektrométer ( $4\text{ cm}^{-1}$ , 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  $4\text{ cm}^{-1}$  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**

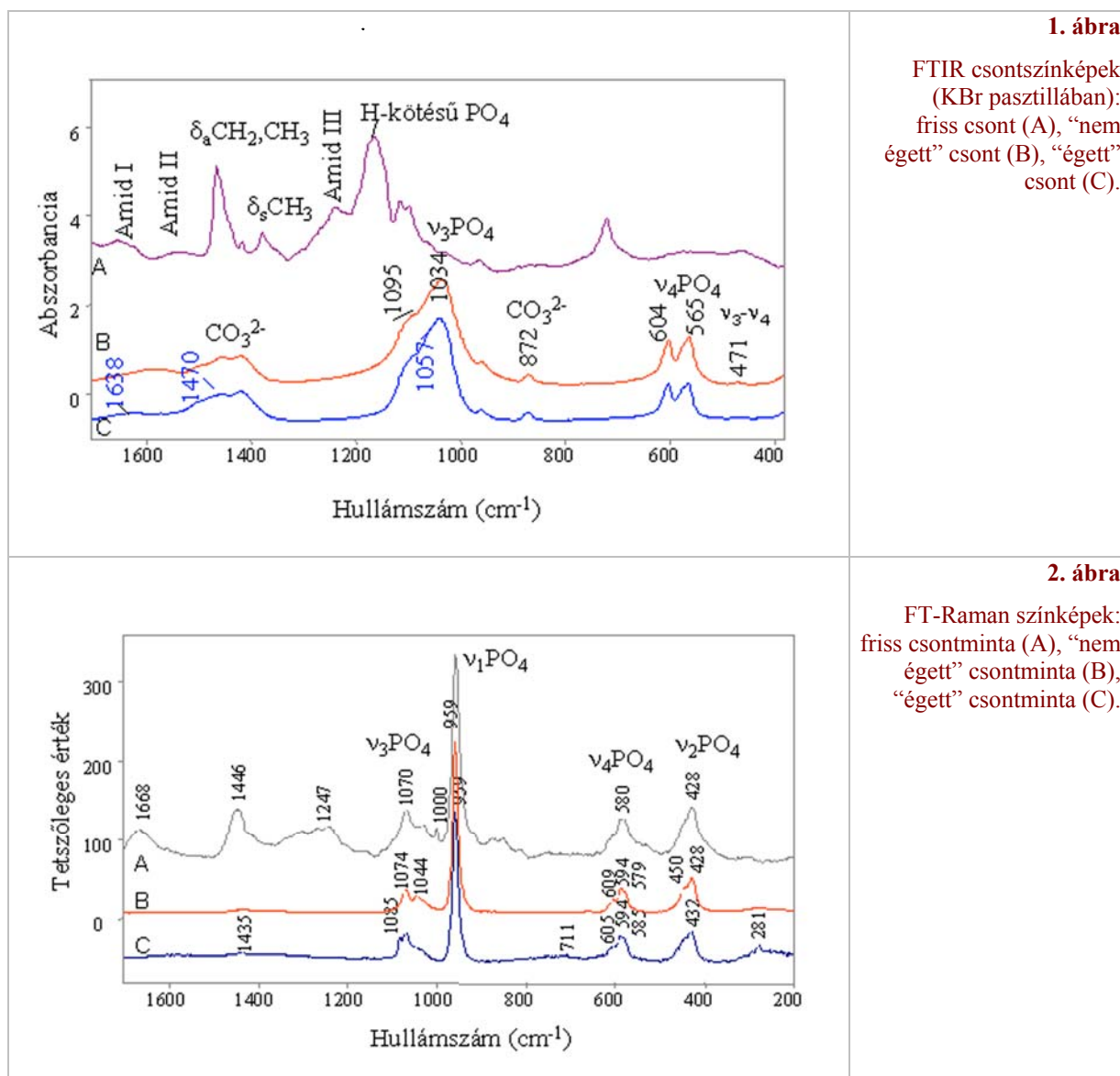
Régészeti csontminták	Felhasadási érték (SF)*	Jelenkori csontminták	Felhasadási érték (SF)*
“nem égett”	3,85	csont standard (IAEA)	2,76
“égett” 1	3,64	friss csont (marhabord a)	2,95**
“égett” 2	3,39	égetett csont ( $550^\circ\text{C}$ )	3,03
“égett” 3	3,54	égetett csont ( $550^\circ\text{C}$ , 15 perc)	3,14
“égett” 4	3,49	égetett csont ( $800^\circ\text{C}$ , 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 ( $603\text{ cm}^{-1}$  és  $565\text{ cm}^{-1}$ ) 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 (marhaborda), “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  $1235\text{ cm}^{-1}$  (Jackson & Mantsch 1996)) és a kalcit sávok ( $1414$  és  $872\text{ cm}^{-1}$ ) dominálják. A foszfátfázis amorf apatit formában van jelen, a színeképben csak gyenge, átlapoló sávokat ( $1095$ ,  $1034$ ,  $964$ ,  $604$ ,  $645$  és  $459\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $1057\text{ cm}^{-1}$ -nél. A kemencében történő kísérleti égetés során kapott friss csontminták színeképeiben szintén megfigyelhető az  $1034\text{ cm}^{-1}$  körüli sáv szélesedése ( $550^\circ\text{C}$ -ra melegített mintáknál), illetve  $800^\circ\text{C}$ -on történő hőkezelés után egy jól definiálható felhasadás  $1057$ ,  $1047$  és  $1043\text{ cm}^{-1}$ -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 sávtozódások ( $277\text{ cm}^{-1}$ -ről  $283\text{ cm}^{-1}$ -re,

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

Az “égett” régészeti csontok és a kemencében égetett friss csontok FTIR színeképe az  $1700$  és  $1200\text{ cm}^{-1}$  közötti karbonát-rezgések tartományában is sok hasonlóságot mutat. Az antiszimmetrikus  $\nu_a\text{CO}_3^{2-}$  vegyértékrezgések ( $1457$  és  $1420\text{ cm}^{-1}$ ) mellett  $1470\text{ cm}^{-1}$ -nél egy váll, illetve  $1638\text{ cm}^{-1}$ -nél egy új sáv figyelhető meg. Egyetlen színeképben sem találtunk  $530\text{ cm}^{-1}$  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  $1247\text{ cm}^{-1}$ ),  $1000\text{ cm}^{-1}$ -nél fenilanalint detektáltunk. A spektrumban jól definiált foszfátsávok azonosíthatók  $1070, 959, 580$  és  $428\text{ cm}^{-1}$ -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  $281\text{ cm}^{-1}$ ) 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 ( $579\text{ cm}^{-1}$ -ről  $585\text{ cm}^{-1}$ -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  $\mu\text{g}$ -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 spektroszkópiai spektrumaival, hasonló színeképi változások figyelhetők meg az  $550^\circ\text{C}$ -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  $300^\circ\text{C}$ -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.