

Infrardeča spektroskopija in elektronska paramagnetna resonanca - spektroskopska termometra za določanje temperature gorenja arheoloških kosti

Človeške ali živalske kosti so pogoste arheološke najdbe. Nemalokrat je ugotovljeno, da so bile kosti v preteklosti izpostavljene povišanim temperaturam (priprava hrane, naravne nesreče, pogrebni rituali, itn.), ki se lahko močno razlikujejo glede na izvor (pri kuhanju se kosti bistveno manj segrejejo kot pri pogrebnem sežigu). Temperatura skupaj s časom gorenja, močno vpliva na kemijske spremembe v sestavi kosti.

Glavna ideja naših raziskav je, da bi z neinvazivnimi spektroskopskimi metodami uspeli določiti temperaturo in čas gorenja kosti, kar bi arheologom močno pomagalo pri razlagi okoliščin določene najdbe. V ta namen smo naredili študijo na modelnih vzorcih govejih kosti, ki so bile žgane pri temperaturah na 300 °C, 600 °C, 900 °C in 1200 °C. Modelne kosti so bile določeni temperaturi izpostavljene tudi v odvisnosti od časa, in sicer 30 min, 60 min, 90 min in 120 min (Slika 1).[1] Na vzorcih kosti smo opravili obširno študijo z infrardečo spektroskopijo (FTIR) (Slika 2) in jih dodatno preiskali še s pomočjo elektronske paramagnetne resonance (EPR). Izkaže se, da nam pridobljeni refleksijski FTIR spektri omogočajo dober vpogled v proces gorenja kosti, saj se pri različnih temperaturah pojavljajo (in izginjajo) določeni karakteristični trakovi spojin. Tako recimo opazimo, da nad temperaturo 600 °C trakovi organskih spojin (kolagena, lipidov, različne aromatske spojine) izginjajo, saj z višanjem temperature organska snov popolnoma izgore. Po drugi strani opazimo trakove β-trikalcijevega fosfata pri temperaturi 900 °C, ki jih pri zvišanju temperature na 1200 °C nadomestijo trakovi α-trikalcijevega fosfata. Na Sliki 3 je predstavljen refleksijski spekter FTIR posnet na kosti žgani na 1200°C za 120 minut, v tabeli 1 pa so zbrana valovna števila ter okvirni pripisi trakov iz prej omenjenega refleksijskega spektra FTIR. Ti (in še mnogi drugi) trakovi nam tako lahko služijo kot grobi spektroskopski termometri. Zanimive rezultate kažejo tudi EPR spektri, saj pri različnih temperaturah gorenja opazimo občutne razlike, od sprememb oblike spektrov, do pojava povsem novih EPR signalov, kot je recimo spekter mangana v oksidacijskem stanju 2+ pri temperaturi 900 °C (Slika 4). V Tabeli 2 pa so zbrane vse materialne komponente, ki smo jih s pomočjo FTIR in EPR analiz določili na surovi kosti in na kosteh žganih na določenih temperaturah (300°C, 600°C, 900°C, 1200°C).

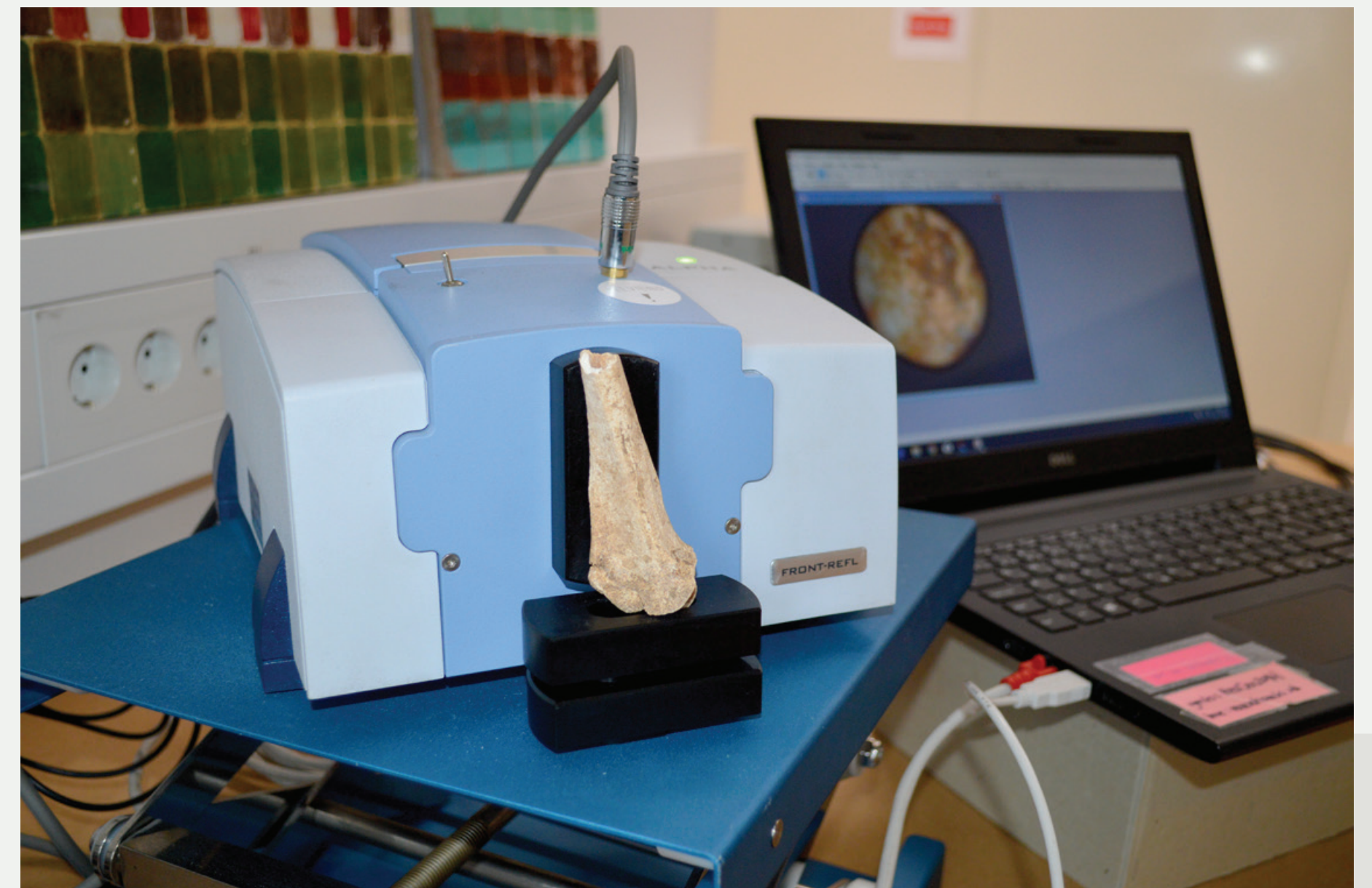
Z natančno analizo FTIR in EPR spektrov arheoloških kosti si obetamo, da bi lahko ti dve metodi uporabili kot groba spektroskopska termometra tudi za določanje temperature gorenja arheoloških kosti.

Literatura:
[1] Legan, L. et al., 2019, Non-invasive reflection FTIR characterization of archaeological burnt bones: Reference database and case studies. *Journal of Cultural Heritage*, 41, str.13-26.

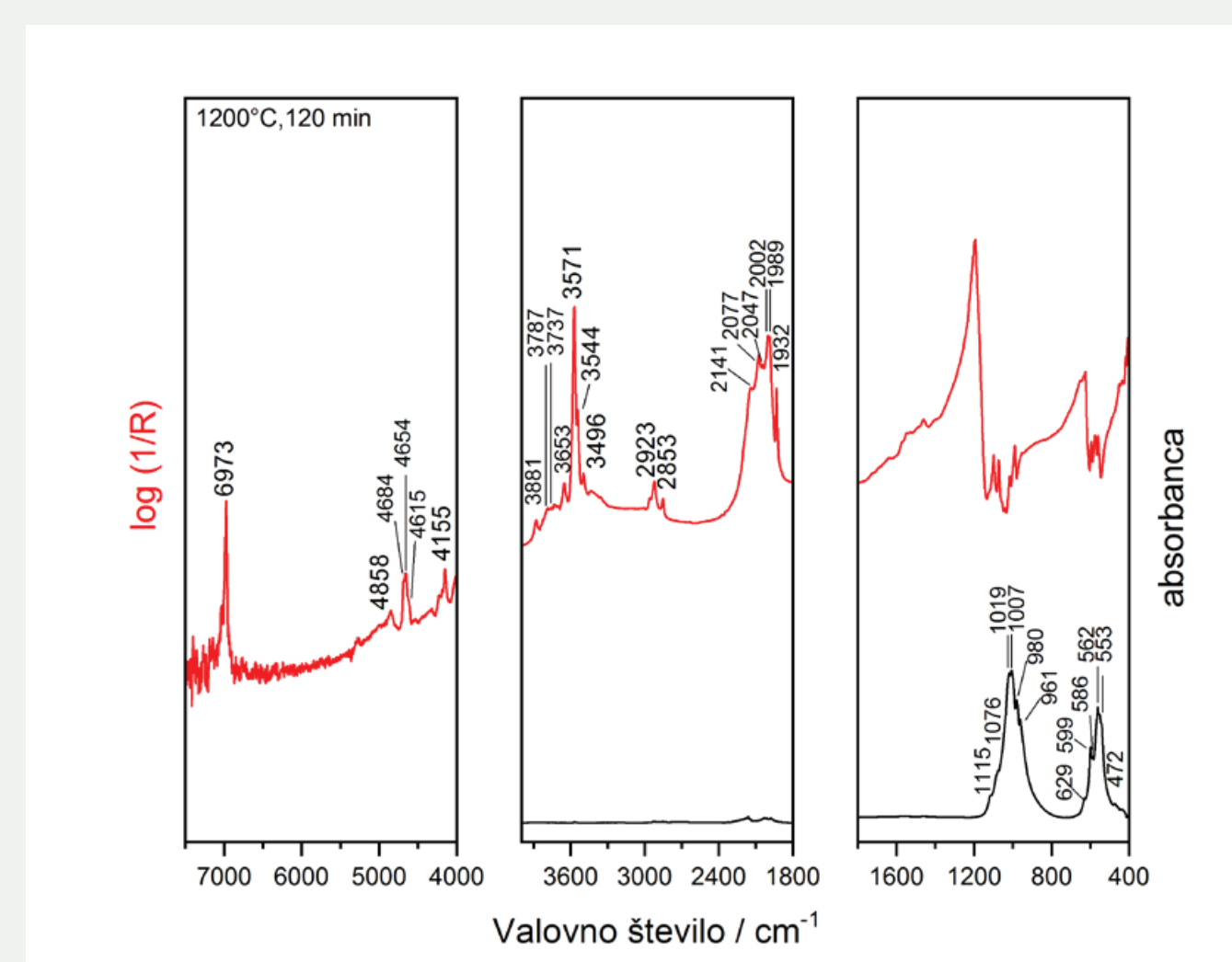
Sodelavci:
Tamara Leskova, UL FF,
Matija Črešnar, UL FF,
Fabio Cavalli, URPSA Trst,
Dario Innocenti, URPSA Trst.



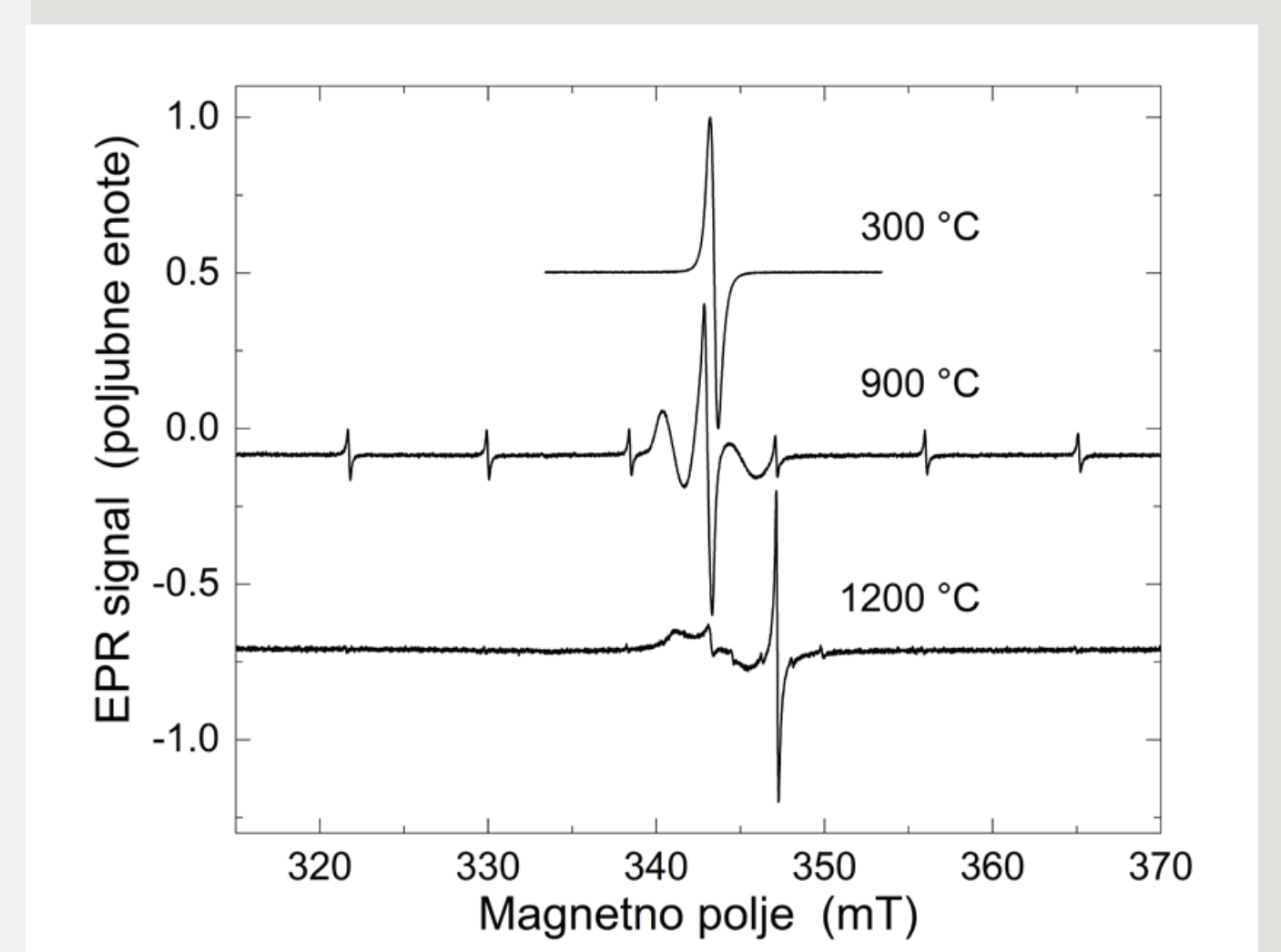
Slika 1: Modelni vzorec žgane goveje kosti žgane na 600°C za 120 min. (foto: Lea Legan)



Slika 2: Meritve s prenosnim spektrometrom FTIR (Bruker). (foto: Lea Legan)



Slika 3: Refleksijski (rdeč) in ATR (črn) spekter FTIR, posnet na kosti žgani 120 minut na 1200°C. (foto: Lea Legan)



Slika 4: EPR spektri pri različnih temperaturah žganja. (foto: Tilen Knaflič)

vzorec	Valovno število (cm ⁻¹) ^a	Asignacija trakov
1200°C, 120 min	3881	ν (OH)
	3787	ν (Mg-OH)
	3737	ν (Mg-OH)
	3653	ν (Ca-OH)
	3571	ν (OH)
	3544	ν (F-OH)
	3496	ν (Cl-OH)
	2923, 2853	(CO ₃ ²⁻) (2ν ₂)
	2141, 2077, 2047	(PO ₄ ³⁻) 2ν ₃ višja harmonska frekvenca in ν ₃ kombinacijski trak
	2002, 1989	(PO ₄ ³⁻) ν ₃ + ν ₁ kombinacijski trakovi
	1932	(PO ₄ ³⁻) 2ν ₁
	1460	(CO ₃ ²⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	1200-1110	(PO ₄ ³⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	1105-1075	(PO ₄ ³⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	1032	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	1015-1000	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	990-970	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₂) asim. vzdolžno nihanje
	630-600	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₄) asim. prečno nihanje
	590-585	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₄) asim. prečno nihanje
	580-560	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₄) asim. prečno nihanje
	560-525	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₄) asim. prečno nihanje
	451, 436, 418, 407	α-TCP (PO ₄ ³⁻) (ν ₂) sim. prečno nihanje

Tabela 1: Eksperimentalna valovna števila goveje stegnenice žgane na 1200°C za 120 minut in okvirni pripisi trakov.

KOSTI izpostavljene različnim TEMPERATURAM GORENJA	IDENTIFIKACIJA MATERIALOV	
	FTIR	EPR
Surova kost	Kolagen -tip I kalcijev hidroksi apatit, voda, lipidi	/
Kost žgana na 300°C	Lipidi, voda, kalcijev hidroksi apatit kolagen - tip I, cyanate (NCO-) aromatske spojine	C
Kost žgana na 600°C	kalcijev hidroksi apatit kalcijev pirofosfat aromatske spojine cianamidapatit voda v sledovih	C
Kost žgana na 900°C	β-trikalcijev fosfat, kalcijev pirofosfat, Cl-OH vez, cianamidapatit CO ₂	prisotnost Mn ²⁺ ionov
Kost žgana na 1200°C	α-trikalcijev fosfat, F-OH vez, Cl-OH vez, CO ₂	prisotnost Mn ²⁺ ionov in bakra - Cu ali Cu ²⁺

Tabela 2: Zbrana materialna sestava na surovi kosti in kosteh žganih pri različnih temperaturah.