

Chemie v archeologii III



Význam chemických metod

- Doplnění závěrů makro- a mikroskopických metod
- Příčiny dekompozice pozůstatků, predikce jejich zachovalosti a možnosti konzervace
- Kontaminace pozůstatků (nutriční rekonstrukce, toxikologie)
- Detekce přítomnosti totálně rozložených nebo přemístěných pozůstatků, přítomnost rakve a org. artefaktů
- Průběh kremace (kosti, silikátové konkrerce), autenticita pozůstatků

Dekompozice měkkých tkání

Biogenní rozklad, limitující faktory:

- 1) množství kyslíku (O_2)
- 2) přítomnost vody
- 3) přítomnost mikroorganismů (bakterie, plísně)

Fermentativní autolýza

Emfyzém (bakterie)

Ztráta tekutin

Suchý rozklad (plísně)

Skeletizace a disartikulace

Mikrobiální rozklad těla



Experimentální tafonomie

M. Orfila srovnával rychlost rozkladu lidského stehna v různých typech půd (různého složení)

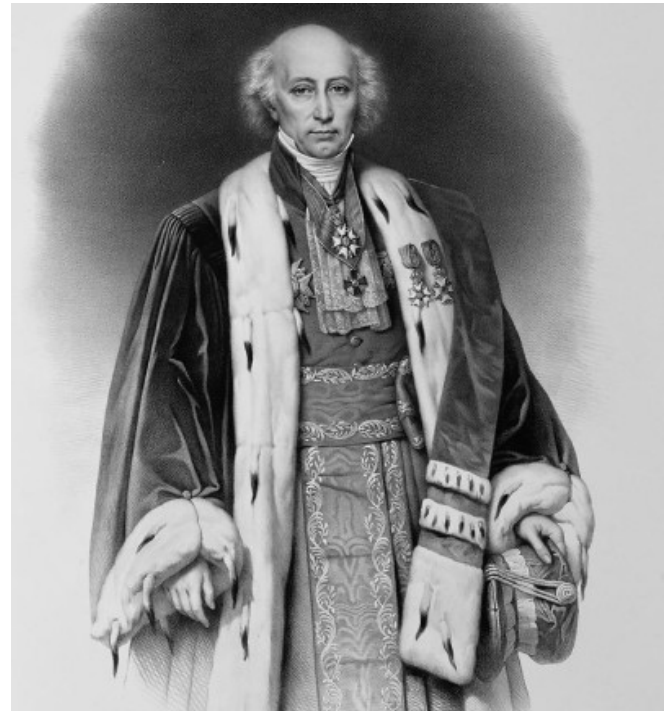
TRAITE
DES
EXHUMATIONS
JURIDIQUES,

PAR M. ORFILA,
Médecin & Docteur en Droit, &c. &c. &c.

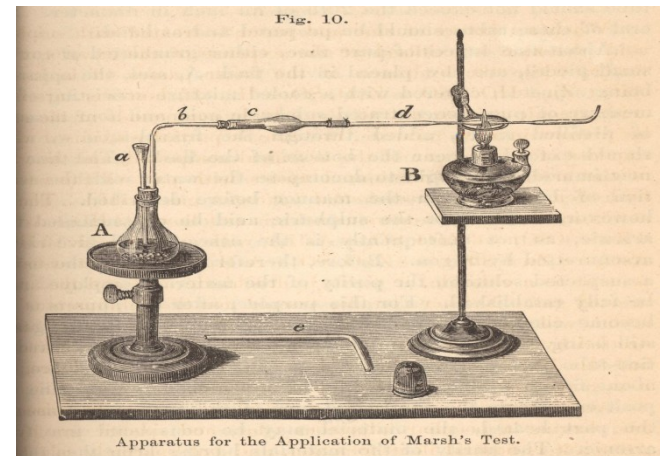
TOME SECOND.

PARIS,

DE LA LIBRAIRIE DE LA FACULTE DE MEDECINE,
M. LEBLANC, Palais National, ci-devant de l'Assemblée Nationale, N. 2.
M. LEBLANC, au Salon de la Faculté de Médecine, N. 1.
M. LEBLANC, à la Librairie de la Faculté de Médecine, N. 1.
M. LEBLANC, à la Librairie de la Faculté de Médecine, N. 1.



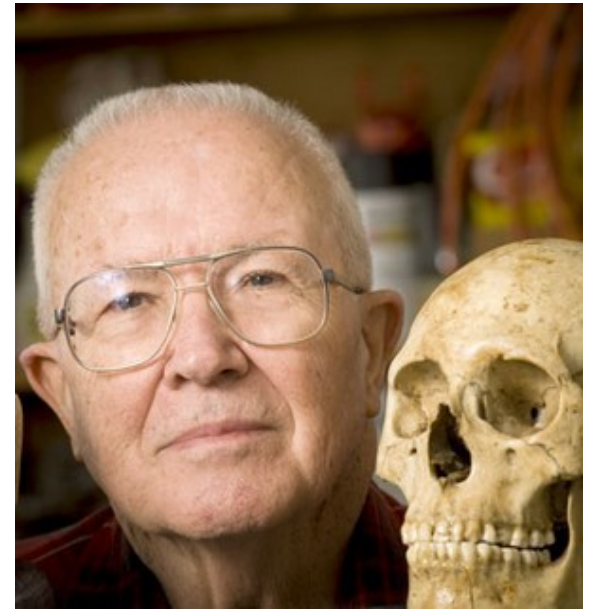
Mathieu J. B. Orfila (1787 – 1853)



„Body farm“

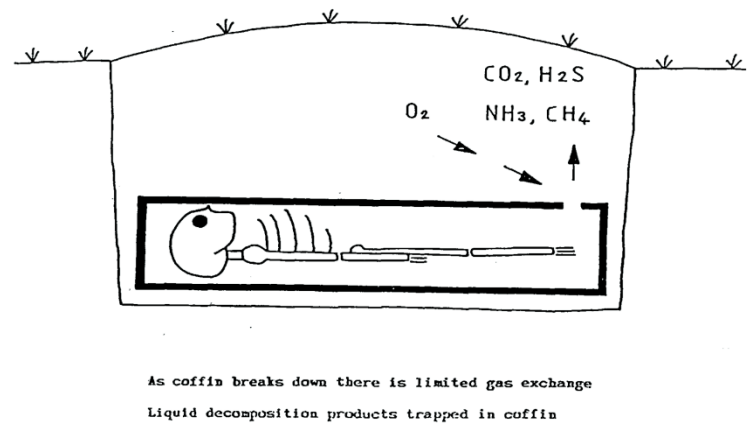
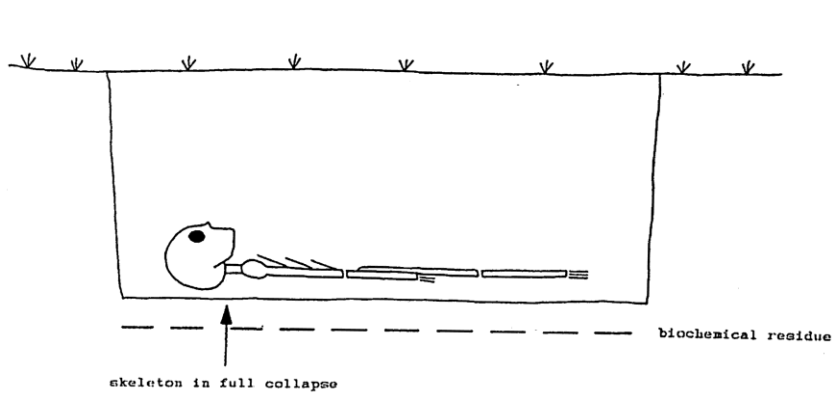
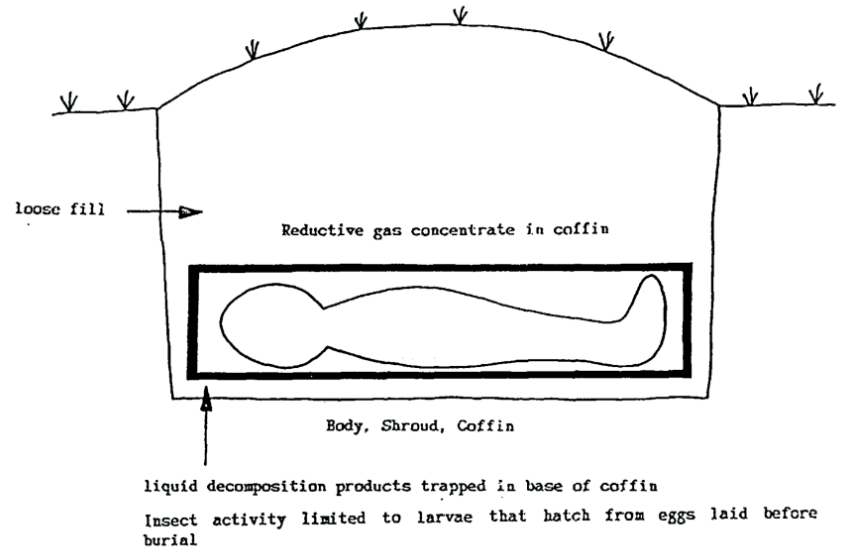
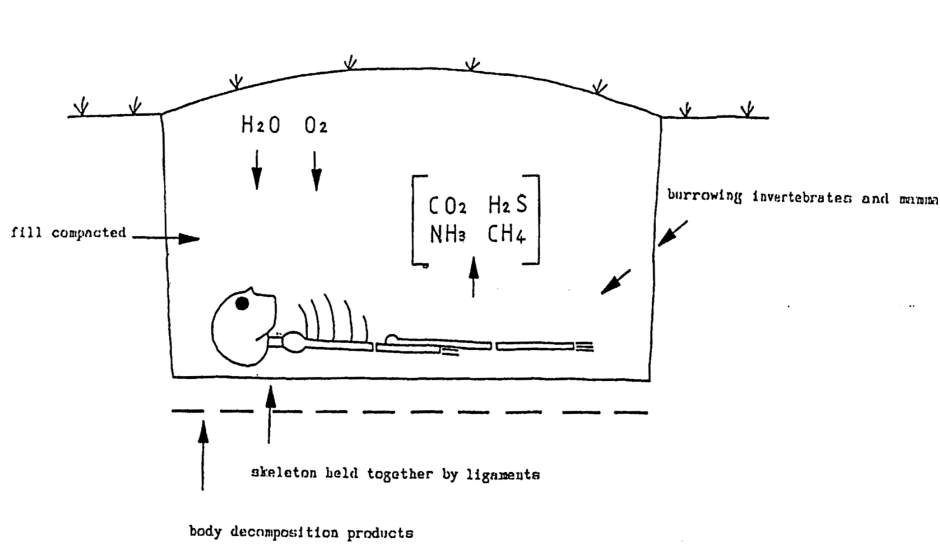
Knoxville, Tennessee

University of Tennessee Anthropological
Research Facility



William M. Bass





Chemické biomarkery

= molekuly charakteristické pro nebo specifické pro určitý druh materiálu (tkáně).

Na základě jejich zjištění (nebo jejich metabolitů) lze usuzovat na přítomnost daného materiálu (tkáně).

1. Přítomnost organického materiálu (VFA, fosfor, ...)
1. Přítomnost živočišné tkáně (cholesterol, ...)

Hnilobné procesy a hnilobný emfyzém

Nejvýznamnější produkty rozkladu:

CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 , aj.

Těkavé aminy (methylamin, ethylamin, dimethylamin, aj.)

H_2O

Nižší karboxylové kyseliny (octová, propionová, máselná)

Ptomainy (kadaverin, putrescin)

Fenoly a indoly (fenol, kresol, indol, skatol)



Nahromadění plynů v těle vede ke vzniku hnilobného emfyzému; jeho důsledkem může být např. „pohyb“ mrtvoly, abdukce končetin, u juvenilních jedinců rovněž rozestoupení lebečních švů.

Proteiny

Mikrobiální rozklad:

Hydrolyza proteinů: peptidy, peptony, aminokyseliny

Deaminace aminokyselin: amoniak + organické kyseliny (VFA)

Ptomainy: kadaverin, putrescin, histamin

Skatol, indol

Rašeliniště: interakce proteinů s
tříslovinami = omezená dekompozice



Těkavé organické kyseliny

Mikrobiální rozklad a deaminace proteinů

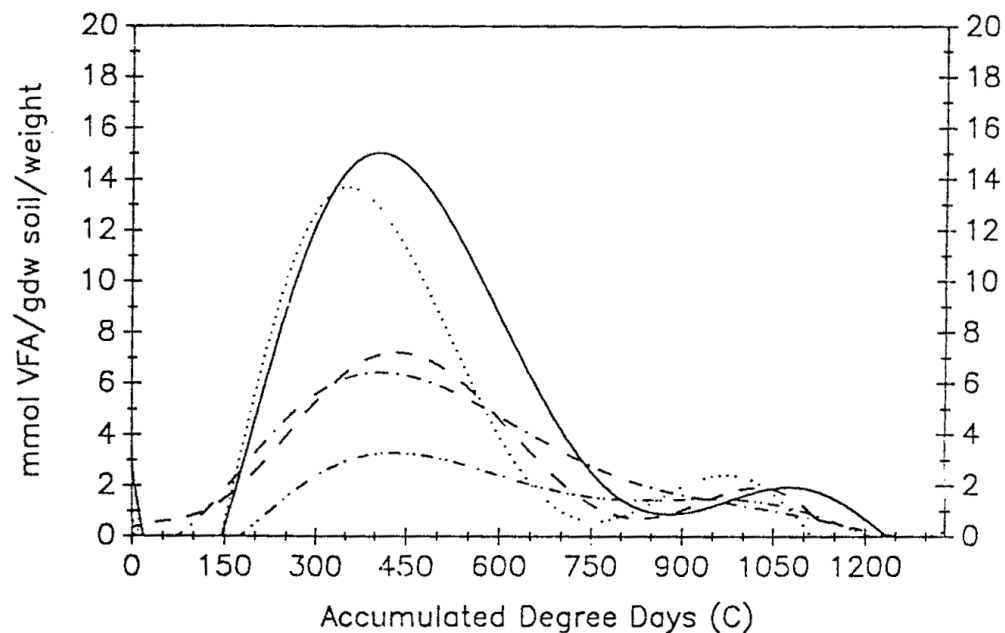
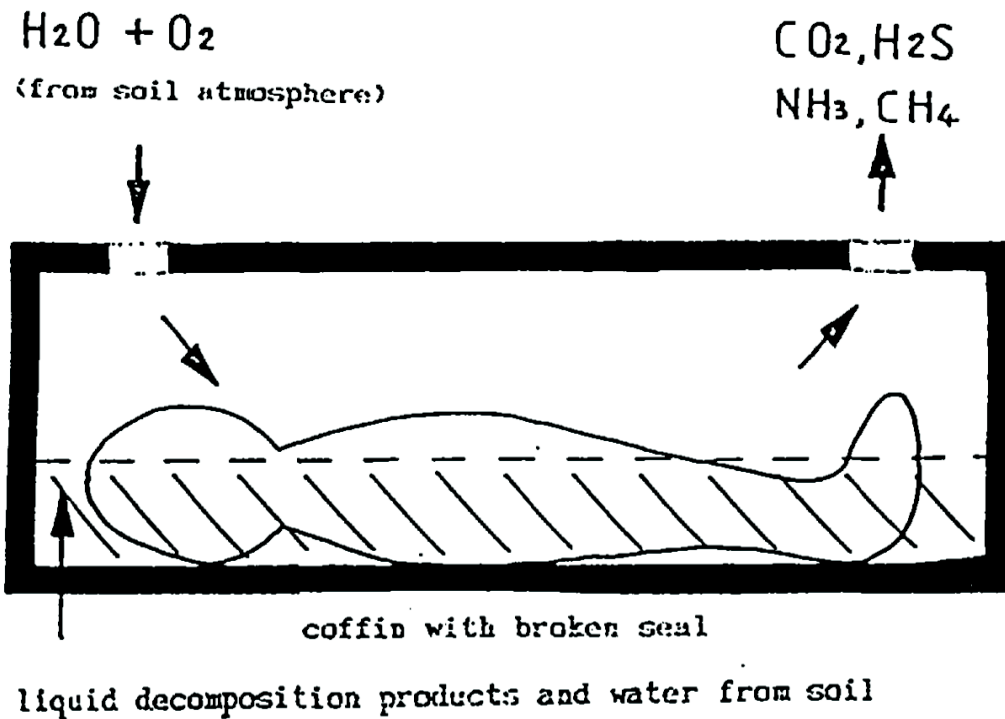


FIG. 1—Ratios of volatile fatty acids, over time, in soil solution underneath a decomposing corpse. Propionic (—), iso-butyric (— — —), n-butyric (····), iso-valeric (- · -), n-valeric (· - · - ·). Results are best fit regression models.

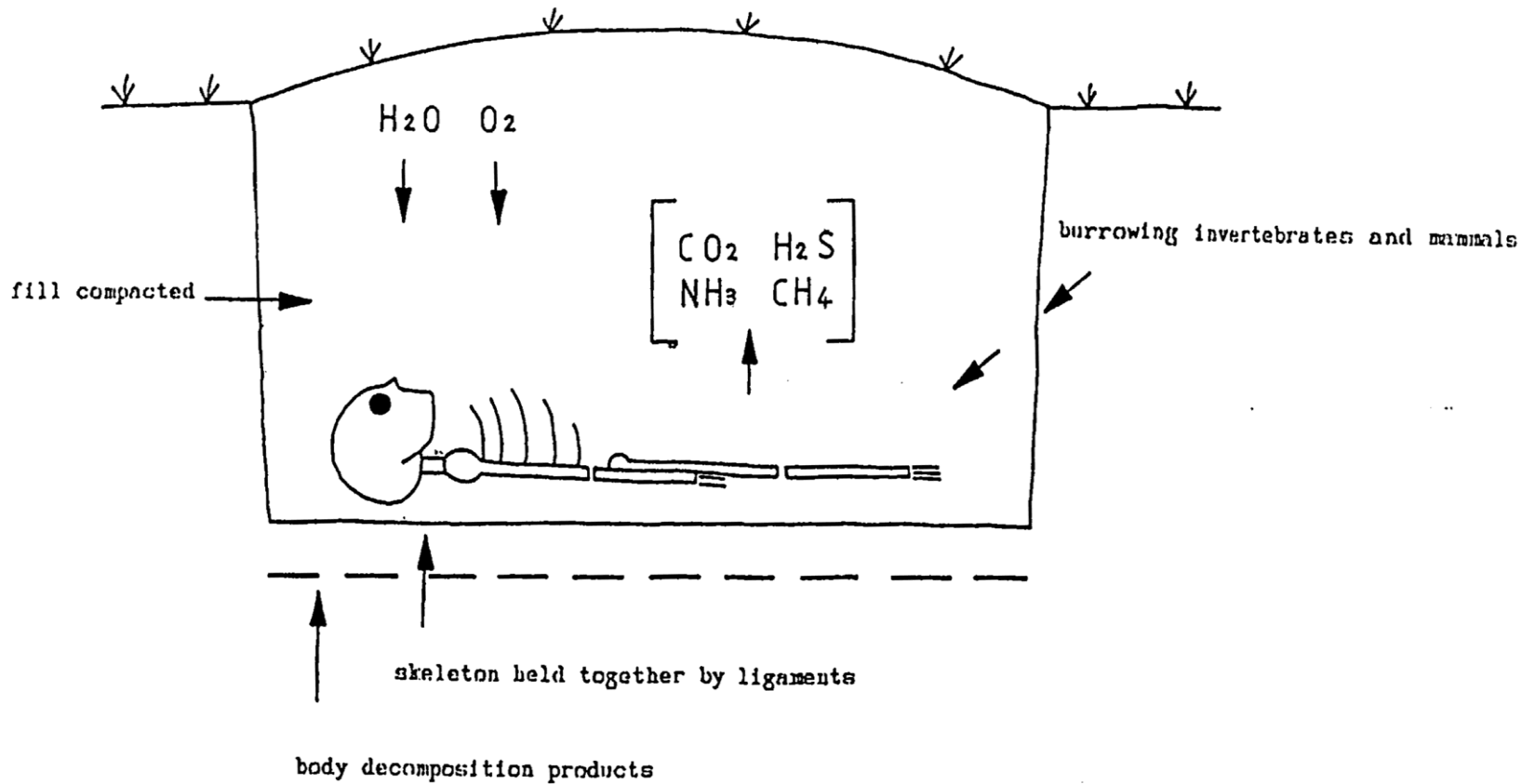
ug/g	izomáselná	valerová	izovalerová
Duz	412	159	-
Knin	-	-	11,5
Knin	9,3	-	7,3

Hřbitov v Duzu (Kosovo) a hromadný hrob v Kninu (Chorvatsko).

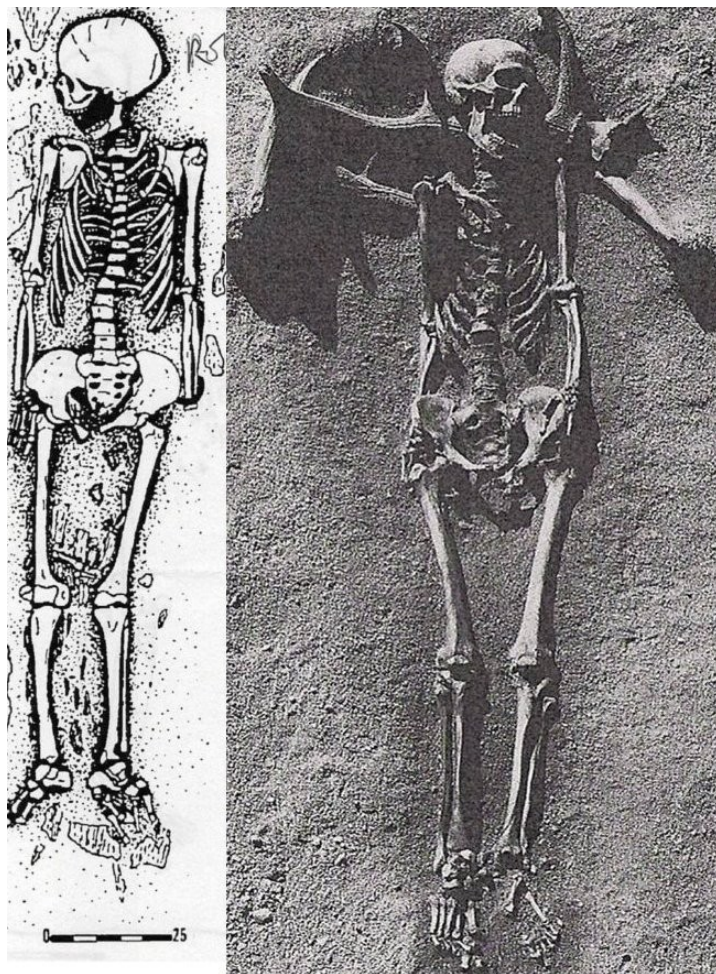
Přítomnost dutého prostoru



Přítomnost dutého prostoru



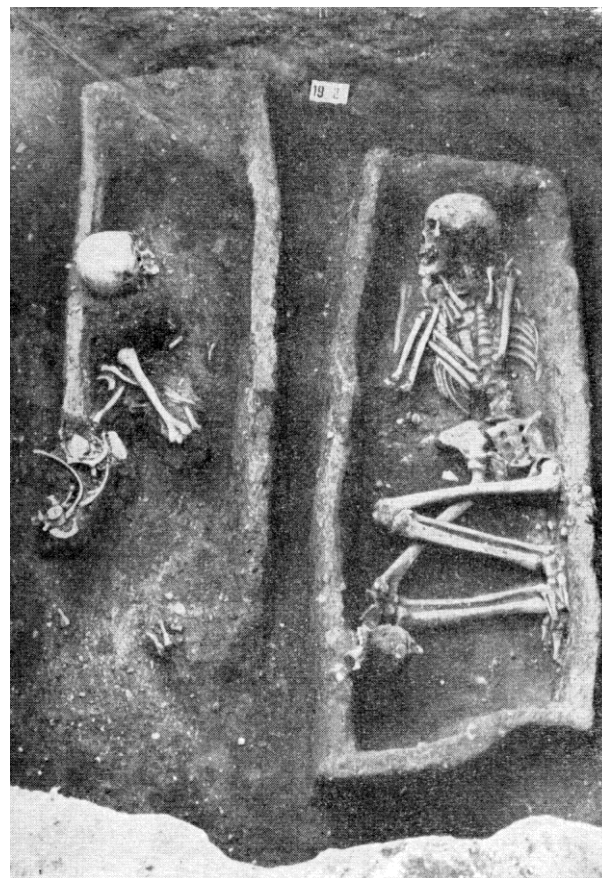
Disartikulace kloubních spojení



“effet de parois”



Pavlov Horní pole (KZP)



Rebešovice (UK)

Pompeje



Pompeje



Oplontis
(Pompeje)



Mumifikace

Voda je reakční prostředí pro řadu chemických i biochemických reakcí. Kůže obsahuje velmi malé množství vody (extrémní dehydratace), většina není vázaná (není součástí struktury tkáně).

Volná voda může interagovat s prostředím, její obsah se výrazně mění vlivem vnějších podmínek.

Vázaná voda je vázaná fyzikálně (sorpce, kapilární síly) a/nebo chemicky.

V suchém prostředí dochází k dehydrataci kolagenu. Molekuly vody uložené mezi molekulami kolagenu mají „změkčující účinek“, umožňují větší pohyblivost kolagenových vláken. Ztráta vody vyvolává uložení vláken ve svazcích do kompaktnější, méně pohyblivé struktury. Kůže tvrdnou a křehnou, jsou málo odolné vůči mechanickému namáhání.

Voda



Typ vody (% celk. hm.)	noha		hýždě	
	Ötzi	Recent	Ötzi	Recent
Volná	16,50	52,70	13,59	48,07
Chemicky vázaná	1,43	18,56	2,34	16,00
Celková	17,93	71,26	15,93	64,07

Termická analýza kůže (pokožka + škára), mumie Ötzi a recent (pítevní materiál)

Mumifikace



„Ginger“



Inka



Palermo

Mumifikace



Franklin



Qilakitsoq

„Lidé z bažin“



Muž z Tollundu (Dánsko)

Muž z Lindow (Velká Británie)



„Lidé z bažin“

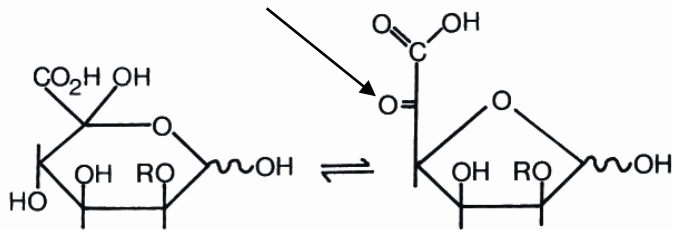


Fig. 6. 5-Keto-D-mannuronic acid (5 KMA) in its hemiketal (pyranose) ring form and its highly-reactive keto- (furanose) ring form. In sphagnum, both forms are glycosidically linked through positions 1 and 2, and some of the pyranose units are additionally linked through position 5 (Painter, 1983a, 1998; Andresen et al., 1987).



Muž z Grauballe (Dánsko)

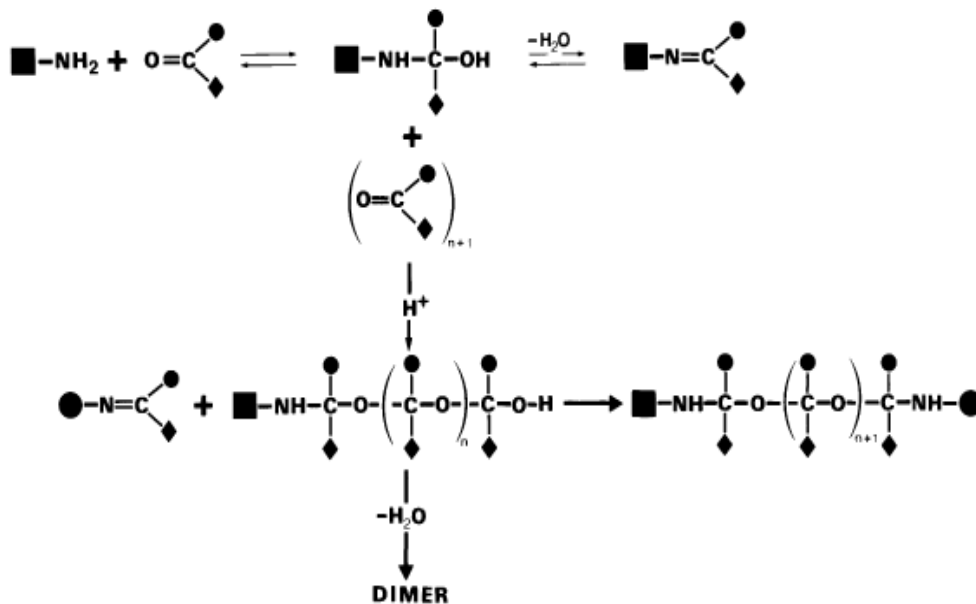


Fig. 1. Schematic representation of possibilities for the acid-catalysed cross-linking of proteins by a compound containing a single carbonyl group.

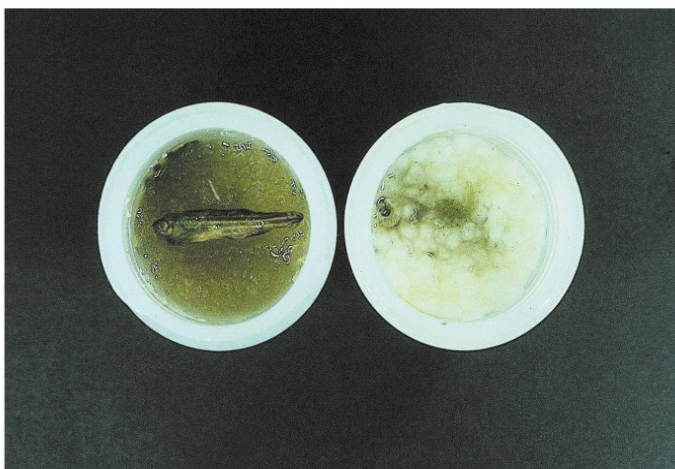


Fig. 3. Left: A zebra fish after embedment for 14 days at 20°C in wet, untreated *Sphagnum palustre* moss. Similar results were obtained with wet peat and *Sphagnum* holocellulose. Right: Wood cellulose control.

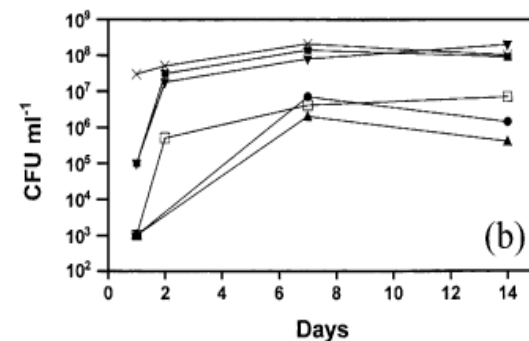
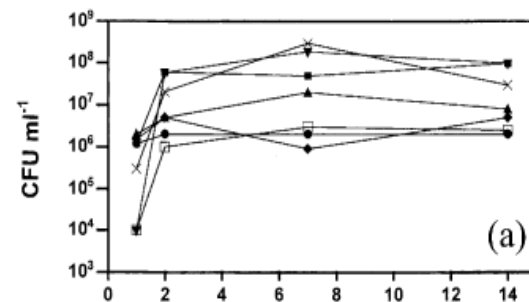


Fig. 2. Densities of bacterial cells ($\text{cfu} \cdot \text{ml}^{-1}$) in water surrounding a zebra fish embedded in different support materials: \diamond , untreated *Sphagnum palustre* moss; \square , peat; \blacktriangle , solvent-extracted moss; \bullet , chlorite holocellulose of the moss; \blacktriangledown , borohydride-reduced holocellulose; \blacksquare , ammoniated holocellulose; \times , wood cellulose. A: Samples not autoclaved. B: All samples autoclaved.

Zmýdelnění (saponifikace)

„Brienzi“, jez. Brienz
(Švýcarsko)
cca 1700 n. l.



Tomašica, hrom. hrob
(Bosna a Hercegovina)
1992



Zmýdelnění (saponifikace)

Adipocire (mrtvolný vosk)

Hydrogenace kyseliny olejové na
stearovou a linoleové na palmitovou

Oxidace kyseliny olejové na
hydroxystearovou a oxostearovou

Vznik solí mastných kyselin (Na^+ ,
 K^+ a Ca^{2+})

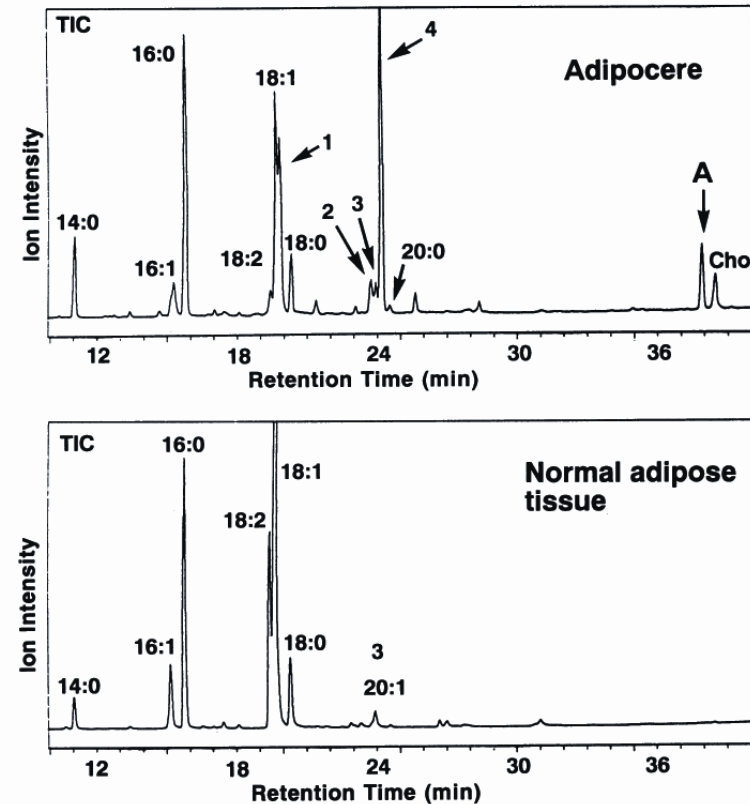


FIG. 1. Total ion chromatograms (TIC) for adipocere and normal adipose tissue (control). 1, 10-Hydroxyhexadecanoic acid (10-OH 16:0); 2, 10-ketooctadecanoic acid (10-keto 18:0); 3, eicosenoic acid (20:1); 4, 10-hydroxyoctadecanoic acid (10-OH 18:0); A, epicoprostanol; Cho, cholesterol.

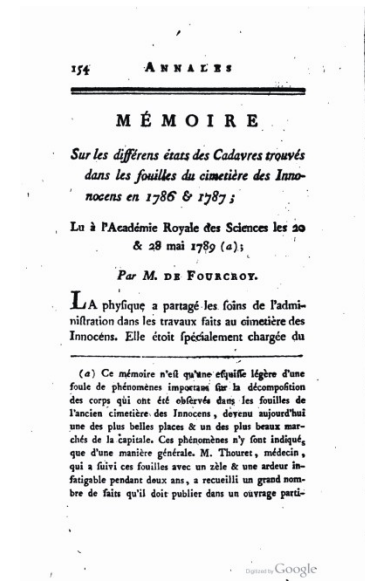
St. Bees Man

- mrtvý je pravděpodobně rytíř Anthony de Lucy († 1368)



Cimetière des Innocents

Adipocire poprvé charakterizoval chemik Antoine Francois comte de Fourcroy, který jej zjistil na pozůstatcích ze hřbitova Neviňátek v Paříži. Dlouholetý hřbitov byl 1780 z hygienických důvodů (kvůli nesnesitelnému zápachu) zrušen. Od roku 1785 je na místě hřbitova park.



Mumifikace vs. balzamování



Boráty



natron

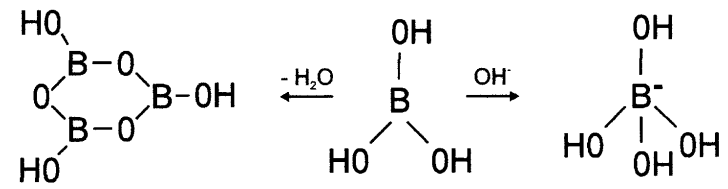


Fig. 1. Trigonal planar and tetrahedral structure of boric acid.

Comparison of sodium and borate content as well as alkaline phosphatase activity in bone samples of Pharaonic Egypt derived from different excavation sites

Historical period	Sample	Excavation site	Sodium ($\mu\text{mol/g}$ bone)	Borate ($\mu\text{mol/g}$ bone)	Alkaline phosphatase (mU/g bone)
Contemporary autopsy			306	0	352.0 ± 32.0
Ptolemaic period	Inv. No. 17668*	Unknown	n.d.	1.30 ± 0.2	5.8 ± 0.3
Old Kingdom	W5241 ^b	Giza	335	0	0.7 ± 0.03
	W9257 ^b	Giza	1231	0.95 ± 0.10	14.8 ± 1.3
	W9259 ^b	Giza	397	0	3.5 ± 0.5
	W9260 ^b	Giza	1120	0.25 ± 0.05	4.4 ± 0.1
	W9261 ^b	Giza	1498	1.15 ± 0.05	5.4 ± 0.2
	W9307 ^b	Giza	354	0	0
	W9323 ^b	Giza	468	0	0
	S15803 ^c	Gebelein	227	0	0
	Inv. No. 3052 ^d	Giza	n.d.	0	0
	Inv. No. 3114 ^d	Unknown	n.d.	0	0
Inv. No. 14702 ^a	Unknown	n.d.	0	0	

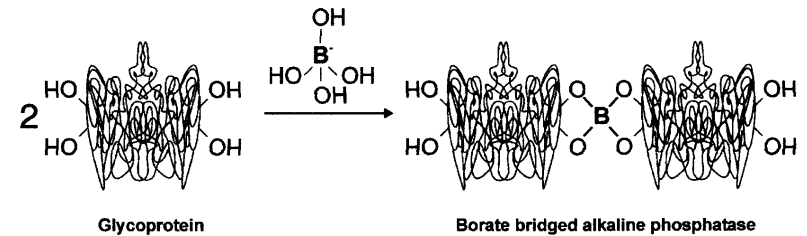


Fig. 6. Proposed borate-bridged alkaline phosphatase oligomers.

Balzamování



20. a 21. století

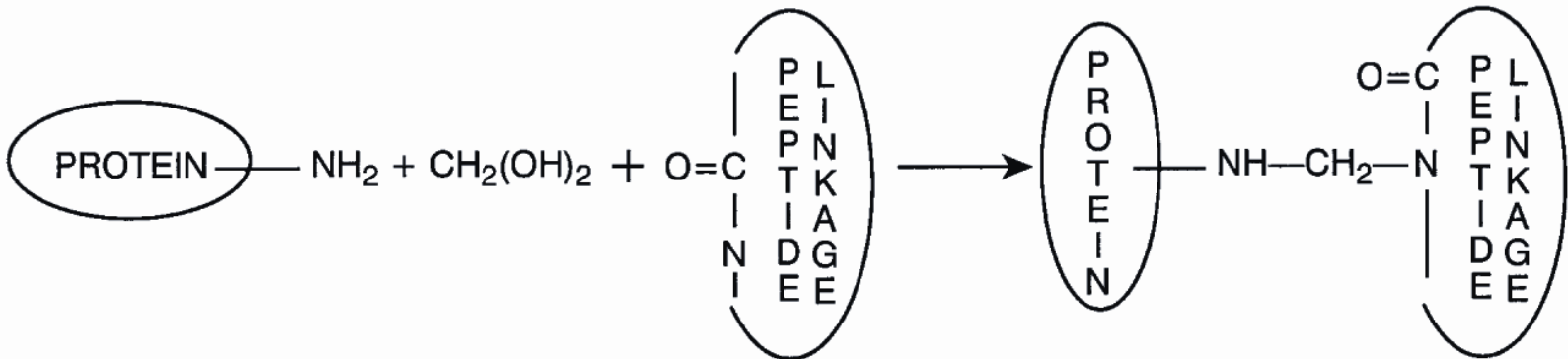
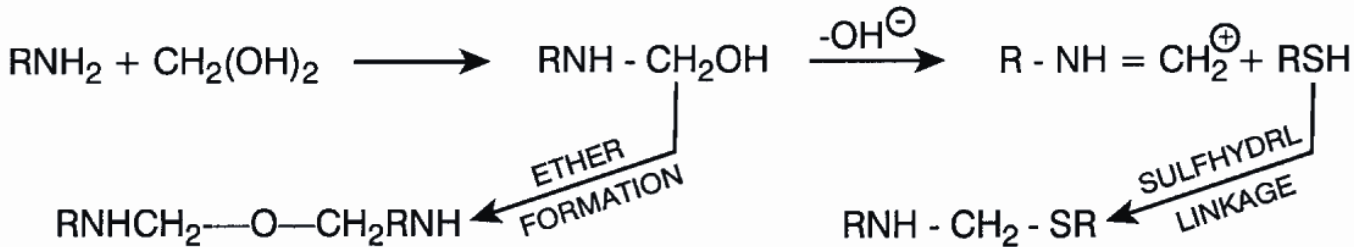
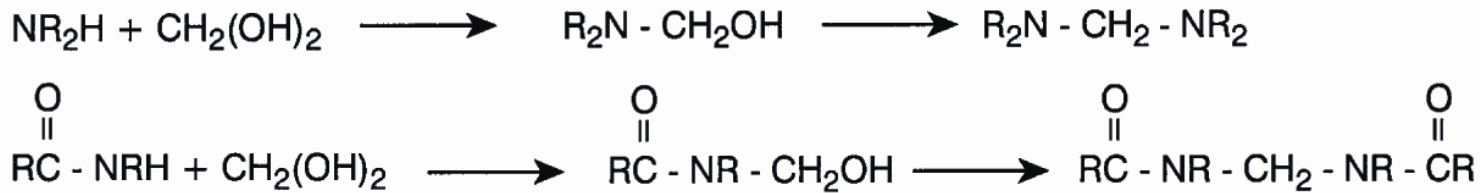


19. století

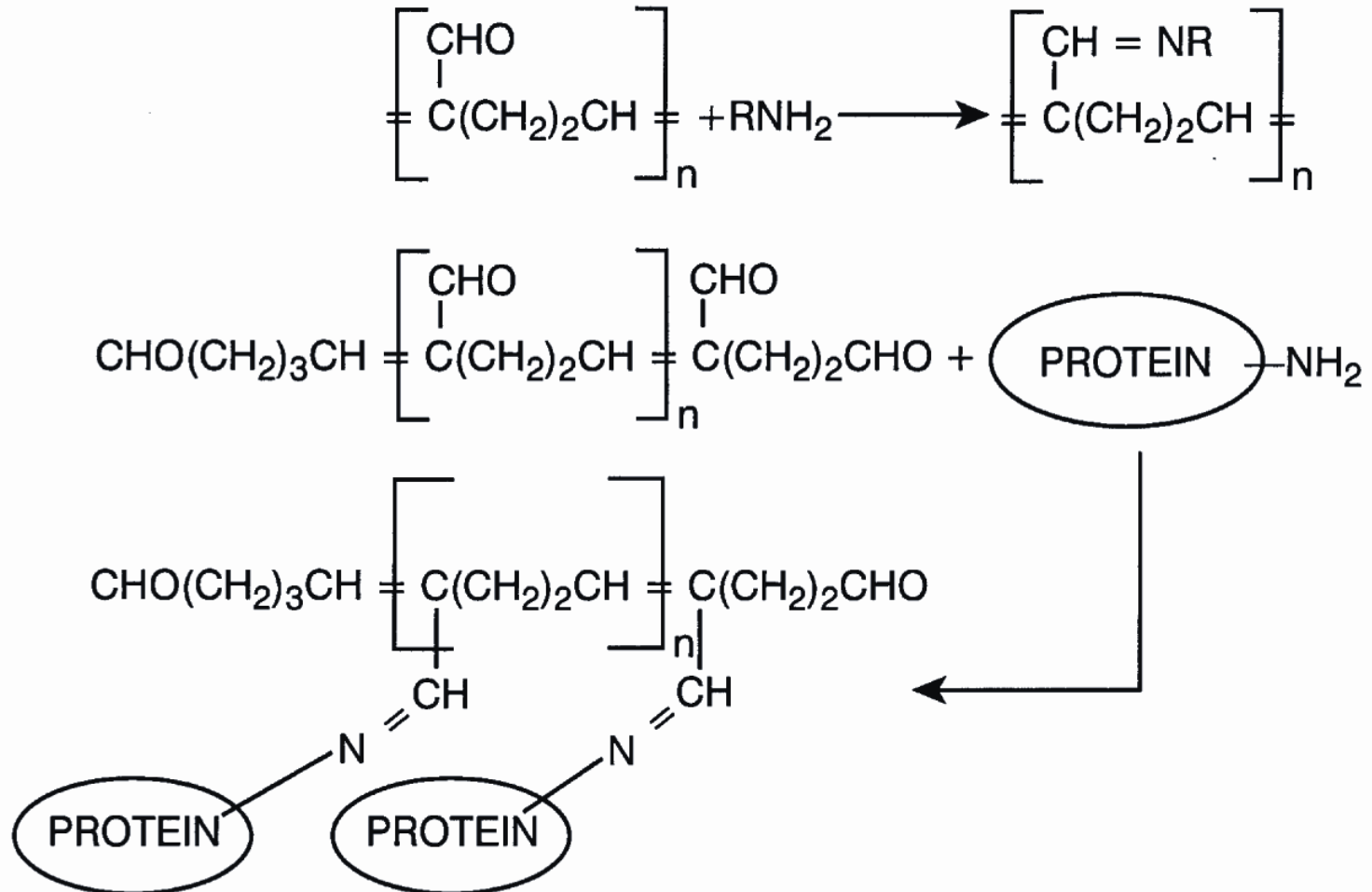


Reakce s formaldehydem

Reakcí volné aminoskupiny proteinu s formaldehydem vzniká Schiffova báze. Tato reakce se uplatňuje při konzervaci anatomických preparátů formalínem (35-40 % vodný roztok formaldehydu). Též mumifikace (USA)



Reakce s glutaraldehydem



Rozklad kosterních pozůstatků



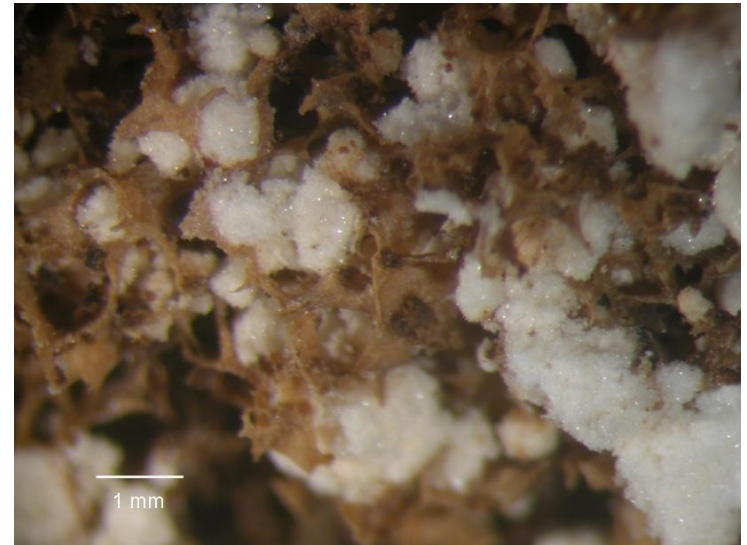
Transformace kostního minerálu

V kyselém prostředí:

hydroxyapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) \rightarrow *brushit* ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

pH: 7,0 – 7,5 (fyziologické)

pH: 4,5 – 6,0



Kníže Walter Xaver Dietrichstein, 18. stol., Mikulov)

Kosterní pozůstatky příslušníků rodu Dietrichsteinů

Mikulov



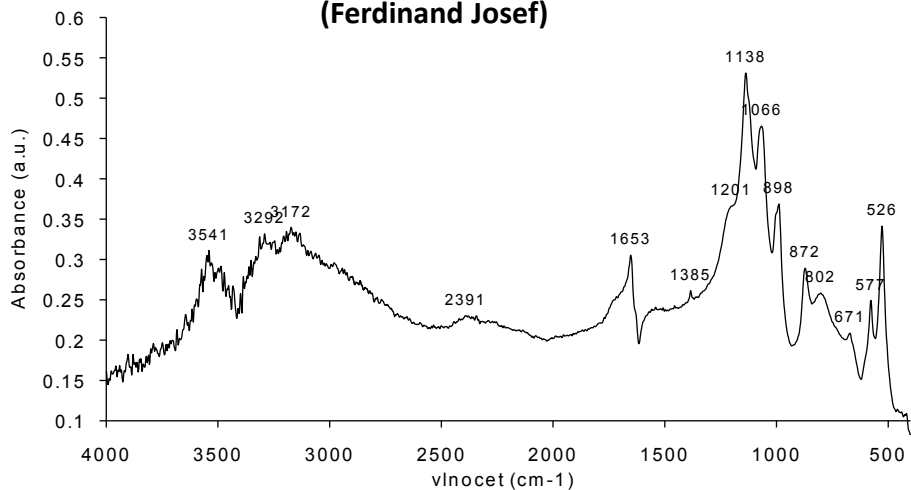


Vzorek 1. Fragment dlouhé kosti (kníže Ferdinand Josef)

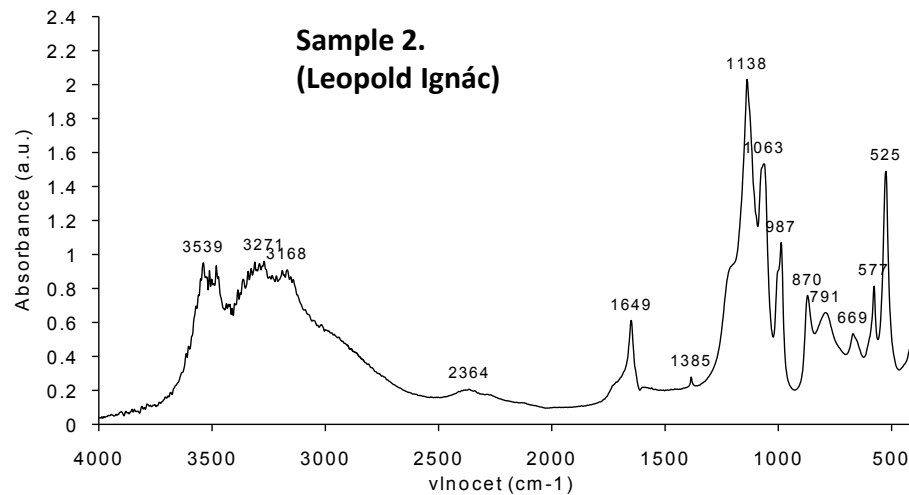
Vzorek 2. Fragment lebky (kníže Leopold Ignác)

Vzorek 3. Fragment obratle (kníže Walter Xaver)

Sample 1.
(Ferdinand Josef)

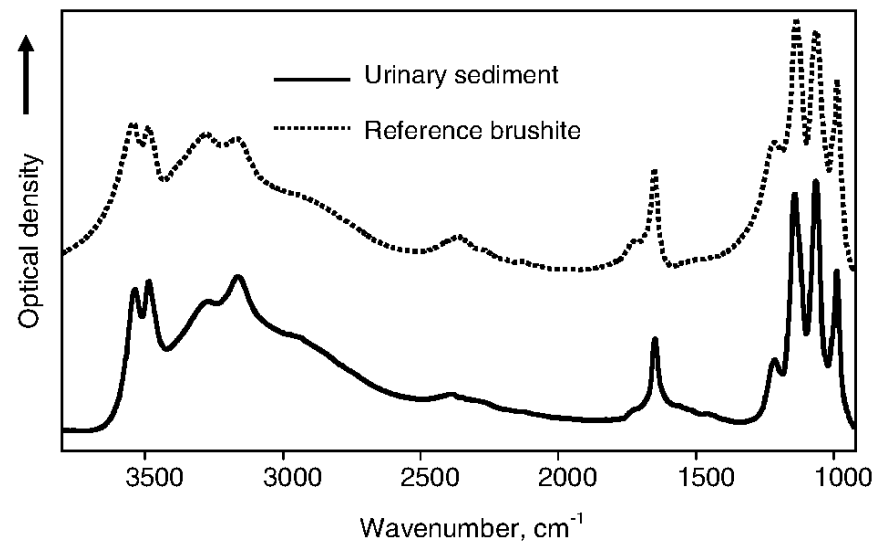
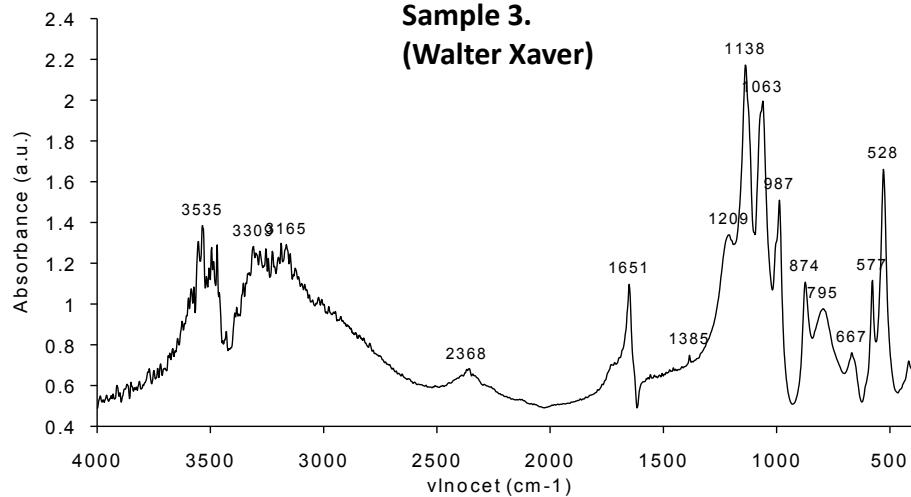


Sample 2.
(Leopold Ignác)



brushite

Sample 3.
(Walter Xaver)



Analýza spálených kosterních pozůstatků



Hoření lidského těla

$$W = A + P + F + M$$

W je hmotnost těla

A je hmotnost vody

P je hmotnost proteinů

F je hmotnost tuku

M je hmotnost minerální složky.

1. Odpaření vody (endotermní reakce)
2. Spalování tuku (exotermní reakce)
3. Spalování proteinů (exotermní reakce)
4. Spalování paliva (exotermní reakce)



Experimenty se spalováním kostí zbavených měkkých tkání mají pro interpretaci žárového ritu velmi omezenou hodnotu !!

Průběh spalování

- Spalování paliva
- Odpaření vody
- Spalování měkkých tkání
- Spalování kostí

Teplotní (vlhkostní) gradient

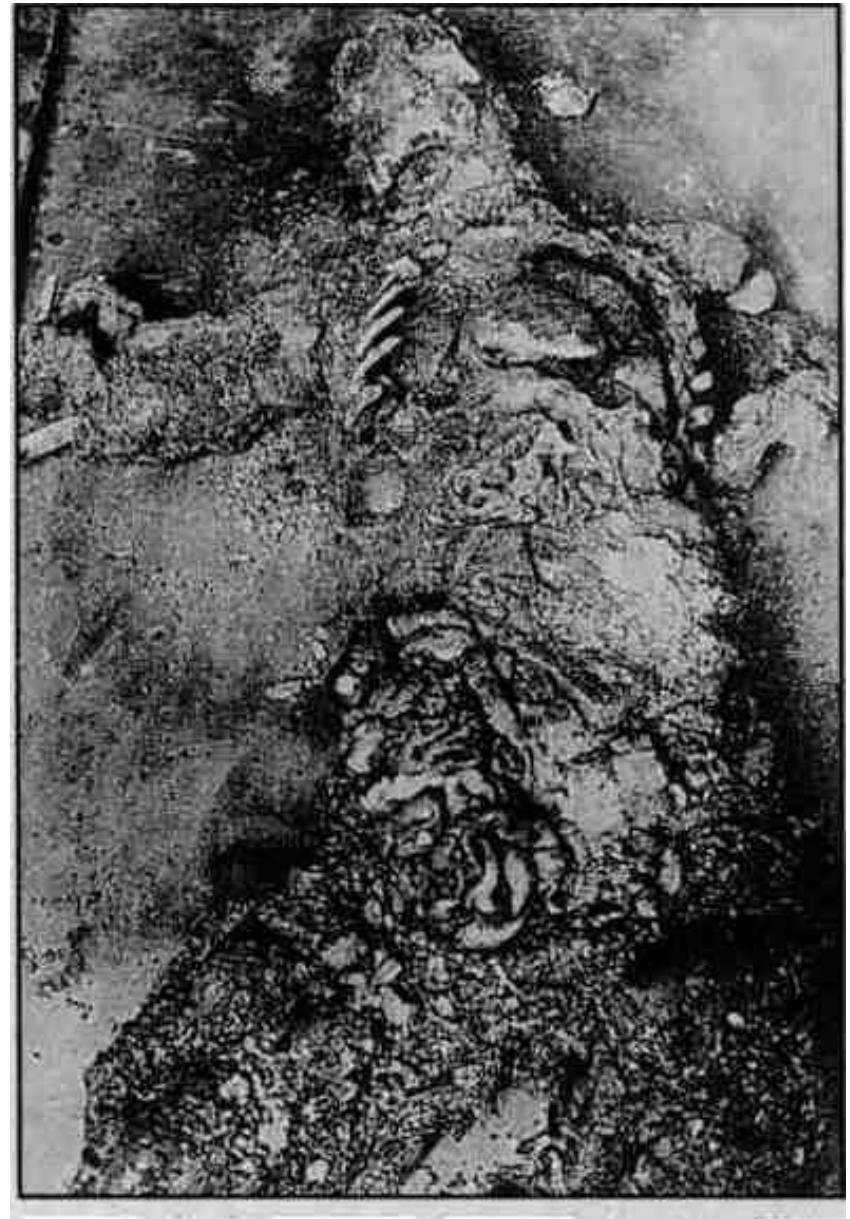
Knotový efekt

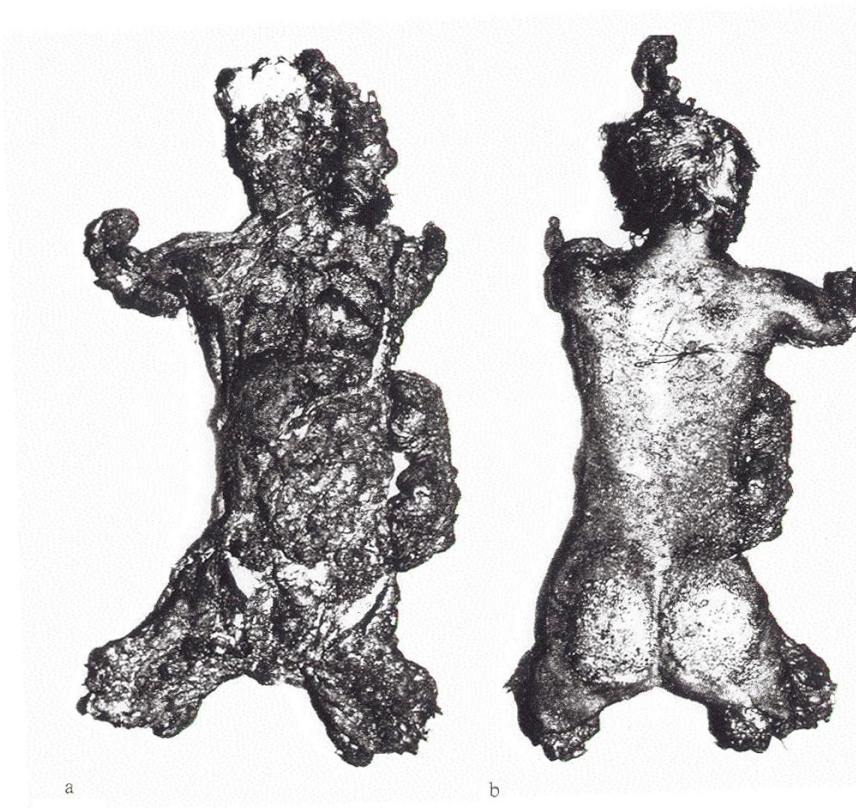


Obsah vody v těle a teplotní gradient

Zpomalené hoření tkání s vysokým obsahem vody.

<i>Tkáň</i>	<i>Obsah vody (%)</i>
kostra	22
tuková tkáň	30
kůže	70
svalstvo	75
mícha	70
bílá hmota mozková	70
šedá hmota mozková	86
krev	80
játra	70
ledviny	83
plíce	79
srdce	79





a

b

A

A forenzní případ



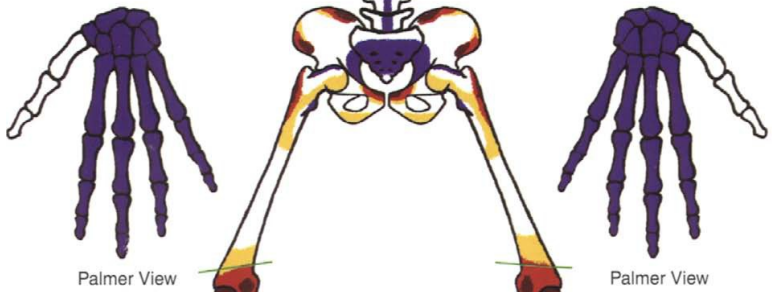
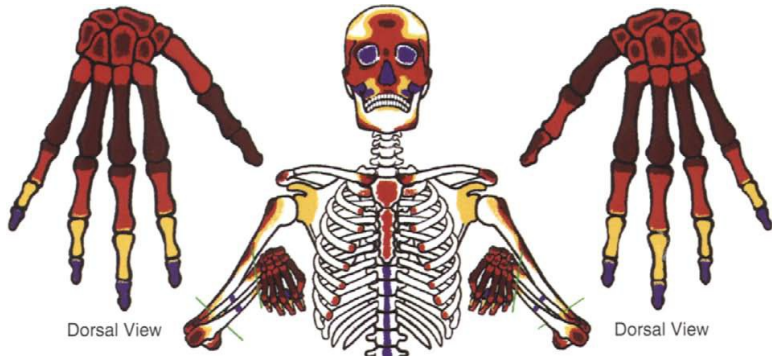
B

B pohřebiště Endingen, merovejské období



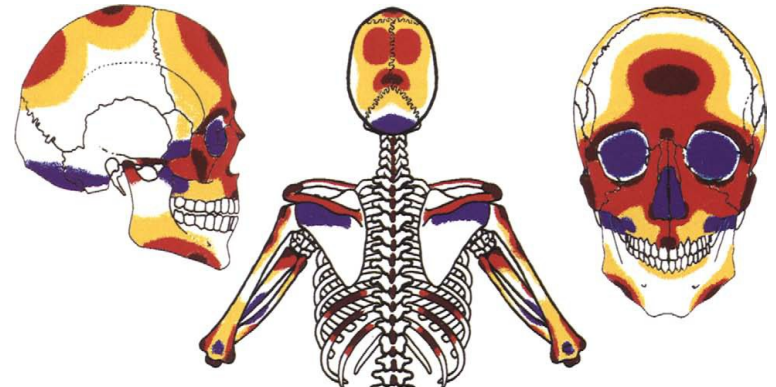
0 0,5m

ost 80



DIRECTION OF BURN
 First to Burn → Last to Burn

Site of Early fracture

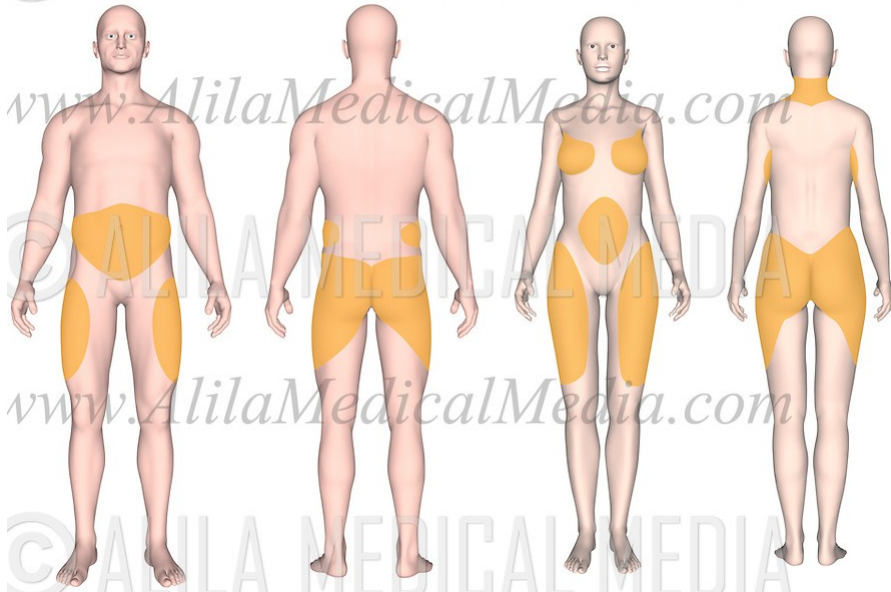


DIRECTION OF BURN
 First to Burn → Last to Burn

Knotový efekt

Během hoření knotu se svíčka se taví a vzniklá kapalina je nasávána do knotu, kde hoří. Lidské tělo obsahuje velké množství tuku, který se začne tavit, je nasáván oblečením, které tak funguje jako knot, a udržuje hoření.

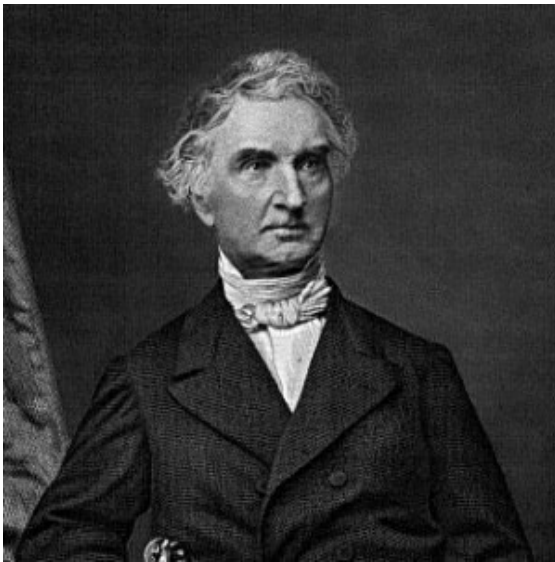
Distribution of Subcutaneous Fat in Males and Females



Smrt hraběnky von Görlitz

† 13.6.1847 , Darmstadt: v komnatách nalezeno ohořelé tělo

Podezření na spontánní samovznícení (SHC), později prokázán kriminální čin.

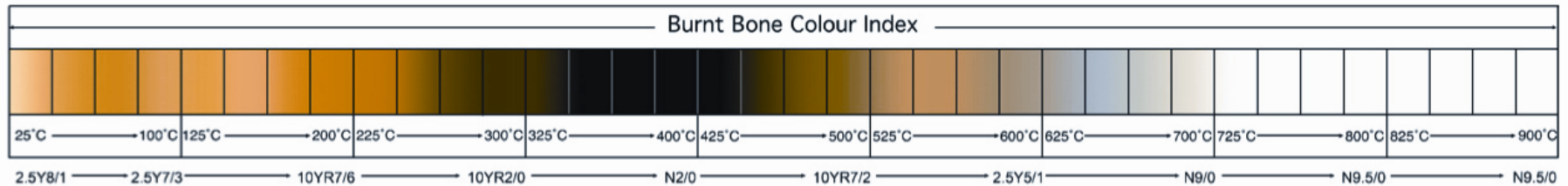


Justus Liebig



Zbarvení kosti

Temperature (°C)	Color Effects
300	Black color of cortical bone
200–400	Ultrastructural orientation of collagen fibers is well preserved
600	Gray color indicates a leaching out of the organic portion
800	White color of bone



Bone Color (temp. °C)	Cortical Position	Crystal Morphology	Size Range	Lamellar Pattern	Collagen Fibers in Haversian Canal
White (800–1400)	Outer	Spherical and Hexagonal	$0.25 \pm 0.07 \mu\text{m}$ to $0.41 \pm 0.09 \mu\text{m}$	Not observable	Indistinguishable
Gray (~600)	Mid-cortex	Spherical	$\sim 0.060 \pm 0.007 \mu\text{m}$	Not observable	Fraying
Black (200–600)	Inner	No crystals	–	Observable	No Fraying

Metoda FTIR

Přítomnost vody (fyzikálně i chemicky vázaná)

Přítomnost organické složky (rezidua kolagenu)

Změny krystalické mřížky kostního minerálu (uhličitan, β -trikalciium fosfát, aj.)

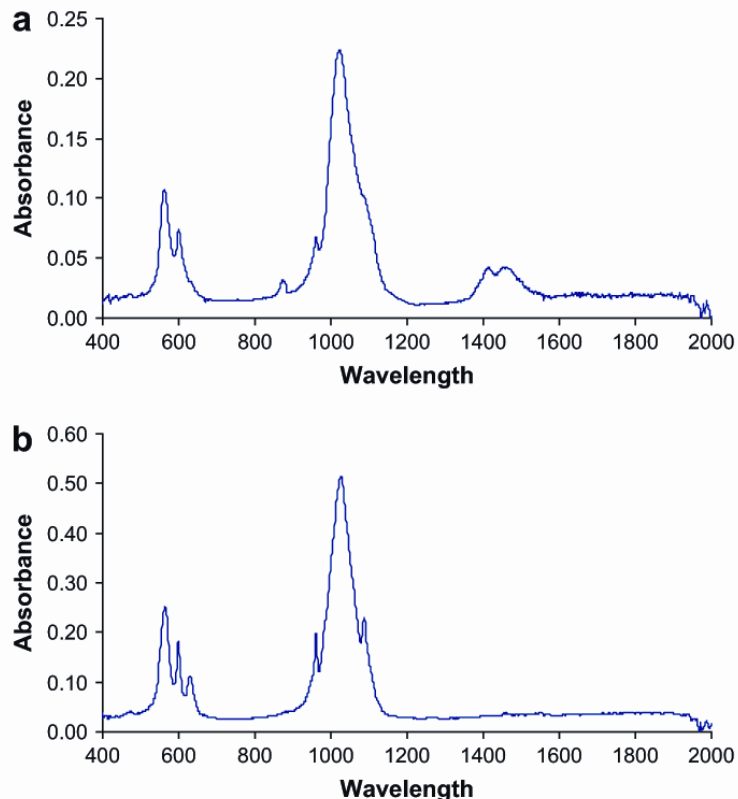
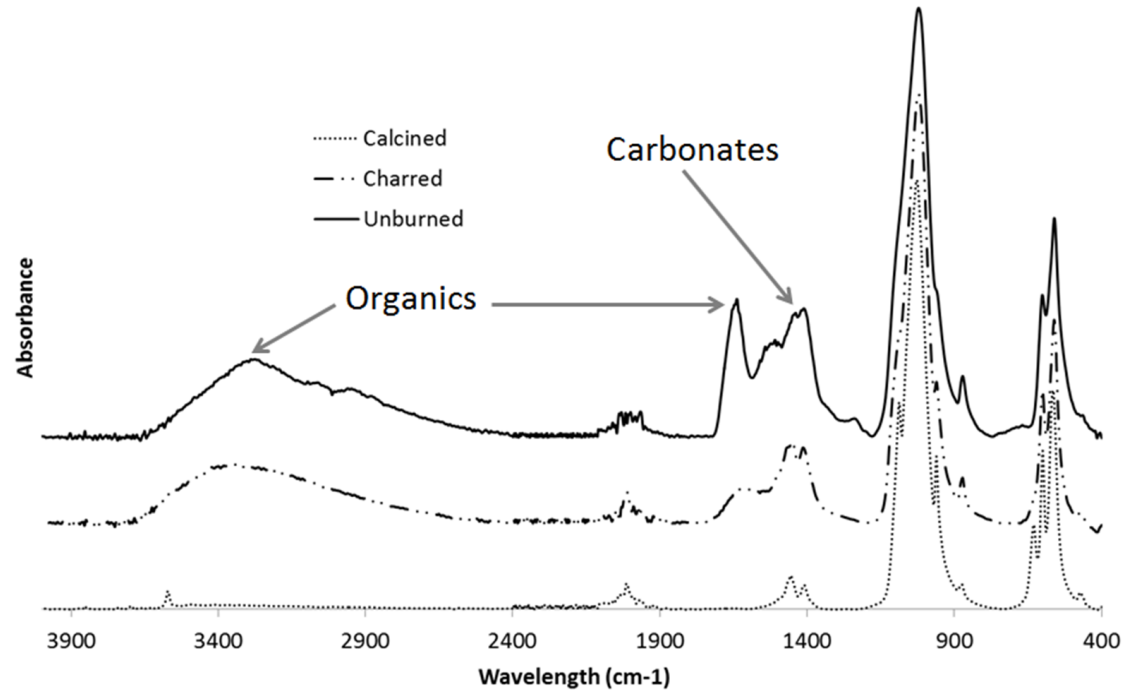
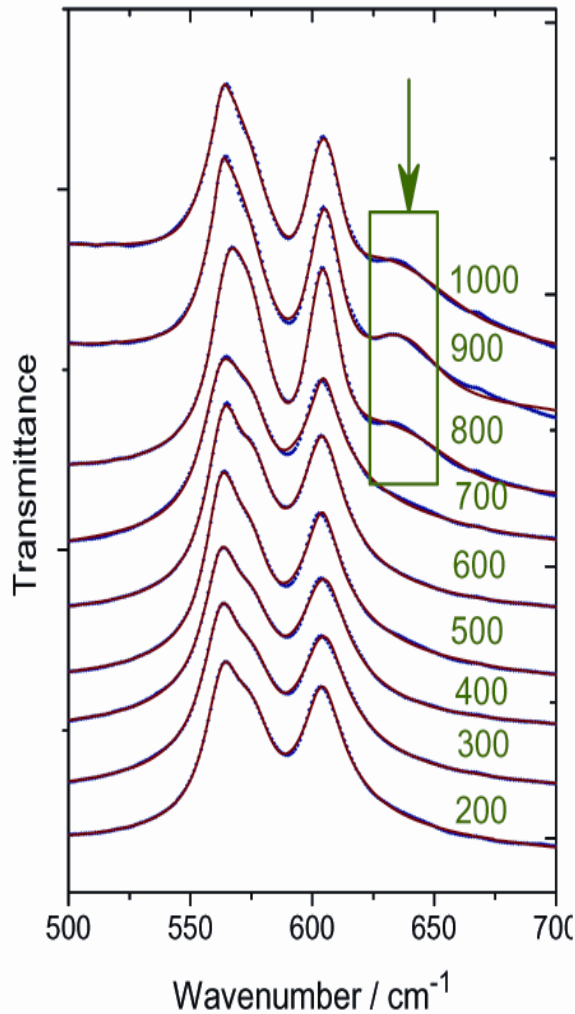


Fig. 2. Comparison of (a) low intensity (500 °C) burning and (b) high intensity (900 °C) burning FTIR-ATR spectra.

Stage of Transformation	Evidence	Revised Temperature Range (°C)
Dehydration	Fracture patterns; weight loss	100–600
Decomposition	Color change; weight loss; reduction in mechanical strength; changes in porosity	300–800
Inversion	Increase in crystal size	500–1100
Fusion	Increase in mechanical strength; reduction in dimensions; increase in crystal size; changes in porosity	700+

Metoda FTIR



Temperature (°C)

Effect

300–500

H₂O removed from nonmineralized portion.

600–700

Organic carbon burnt to CO₂ and eliminated from bone.

>700

H₂O removed from apatite crystals; CO₂ formation.

>800

Physiological hydroxyapatite changes to β-tricalcium phosphate;

Shrinking 30% due to recrystallization and crystal fusion.

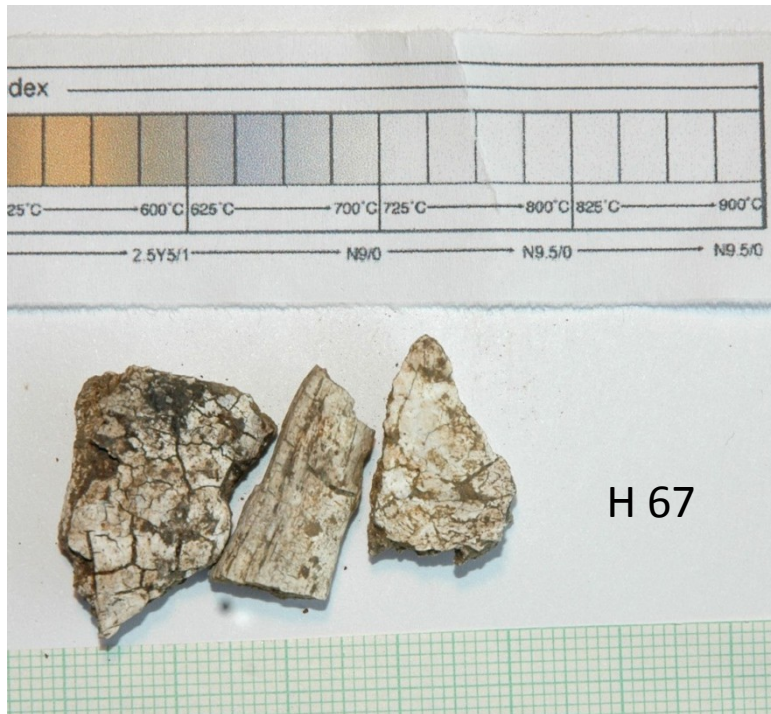


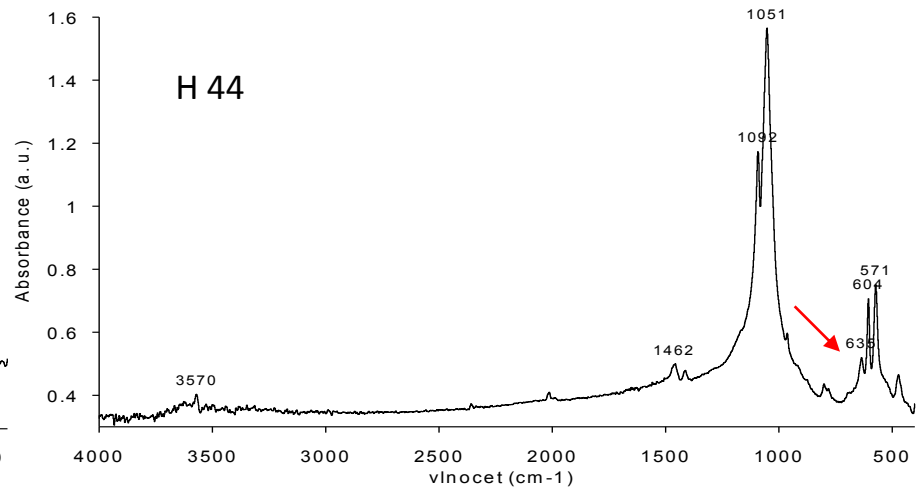
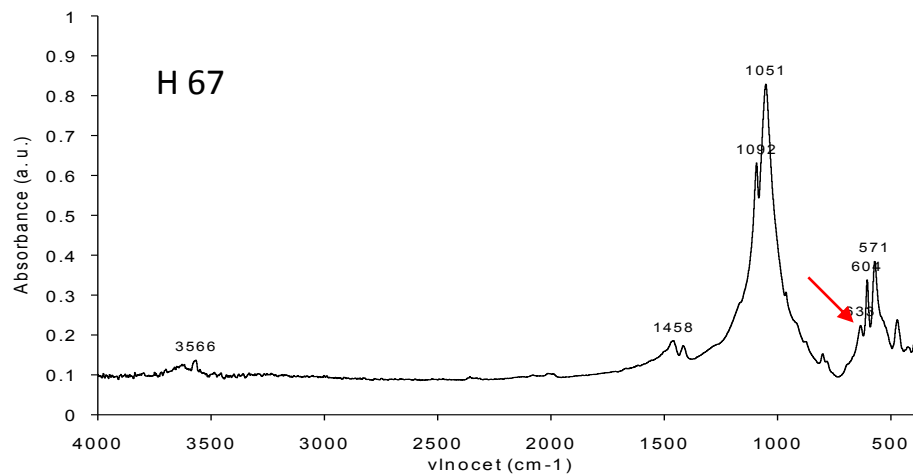
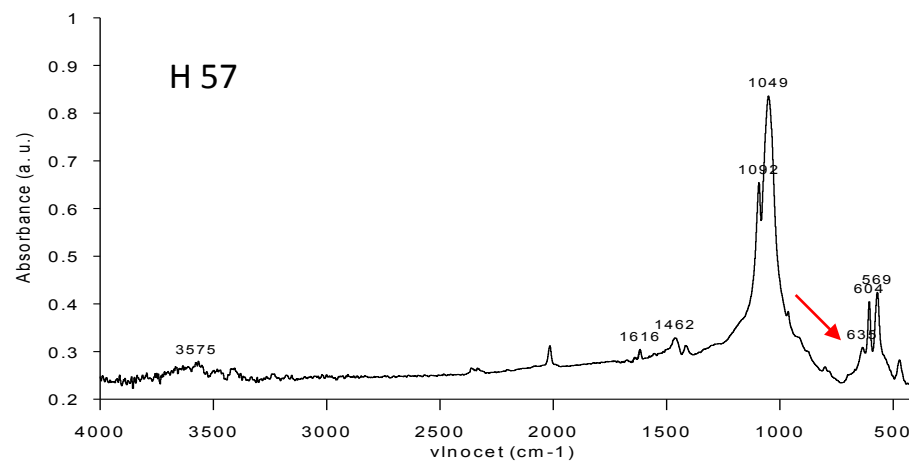
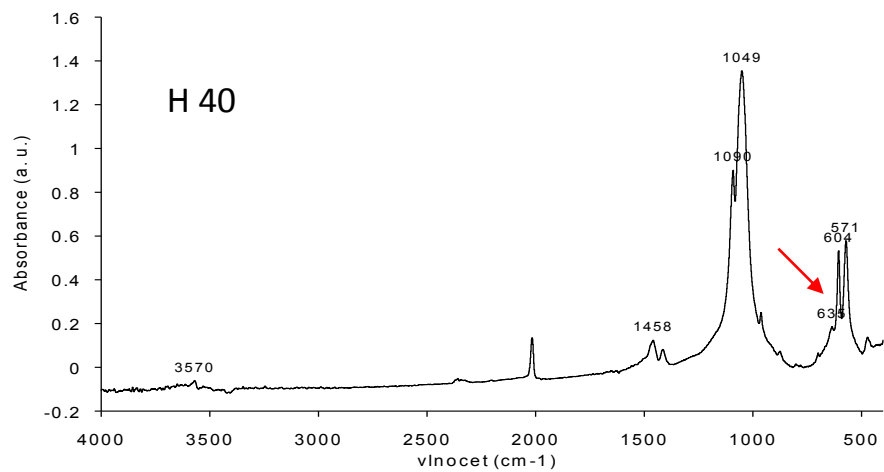
Žárové pohřebiště lužické kultury v Příboře

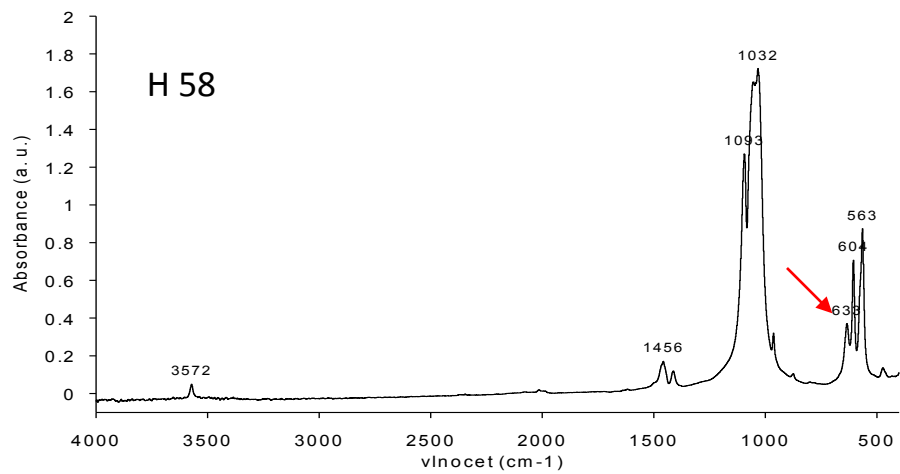
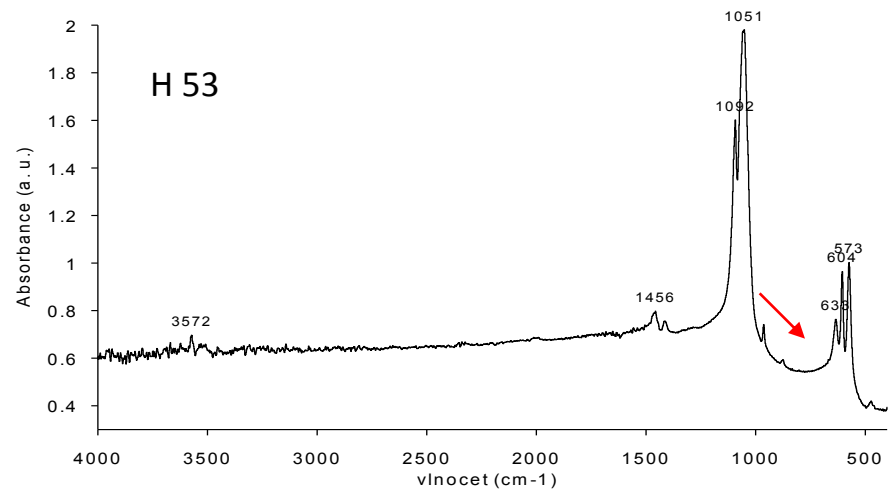
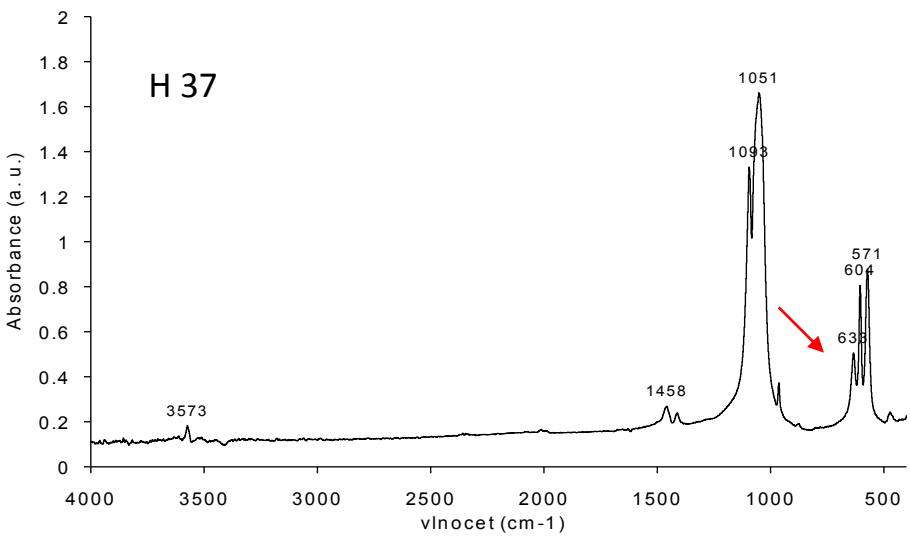




Spálené kosterní pozůstatky







Pohřební ritus lužické kultury

Lužická kultura: dobře organizovaná technická stránka kremace (snad spodní přívod vzduchu, omezení ztrát tepla do okolí), případně použití značného množství paliva (Chochol 1961).

a = křídovité
b = křídovité – dokonalé
c = dokonalé
d = téměř dokonalé
e = nedokonalé

Charakteristika pohřebního ritu na pohřebišti v Příboře:

Ustálená technologie kremace

Teplota kremace okolo 800 - 900 C s dobrým přístupem vzdušného kyslíku.



Experimentální hranice (McKinley1997),
Lokálně teplota dosáhla až 1000 C.



Etnografická analogie: kremace v Tibetu

Hradisko Chotěbuz-Podobora



Zbytky stáje



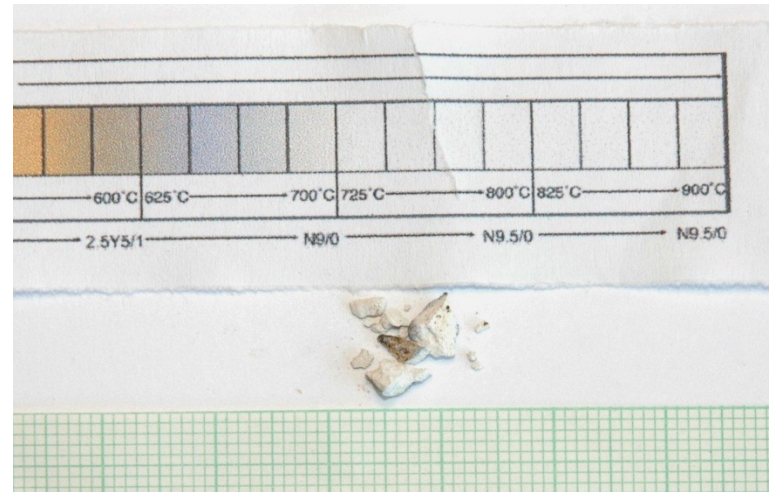
Kráva v červené elipse, **ovce/koza** v oranžové elipse, **prase** ve žluté elipse a **pes** v modré elipse.

Spálené kosti

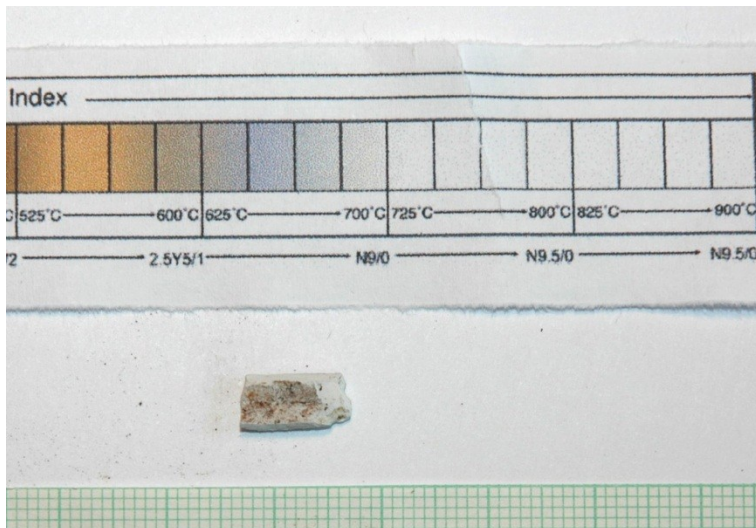
Kráva (hnědá kost)



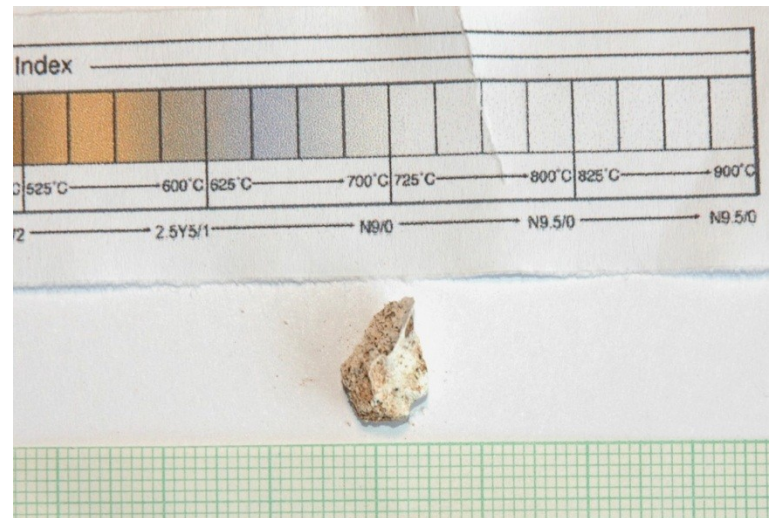
Kráva (bílá kost)



Prase



Ovce/koza



Stupeň spálení

	Dokládál 1999	Holck 1997
Kráva (hnědá kost)	Stupeň II (± 300°C)	Stupeň 1 (cca 300°C)
Kráva (černá kost)	Stupeň II (± 400°C)	Stupeň 2 (cca 400°C)
Kráva (bílá kost), prase, ovce/koza	Stupeň V (up to 750°C)	Stupeň 3 resp. 4 (up to 800°C)

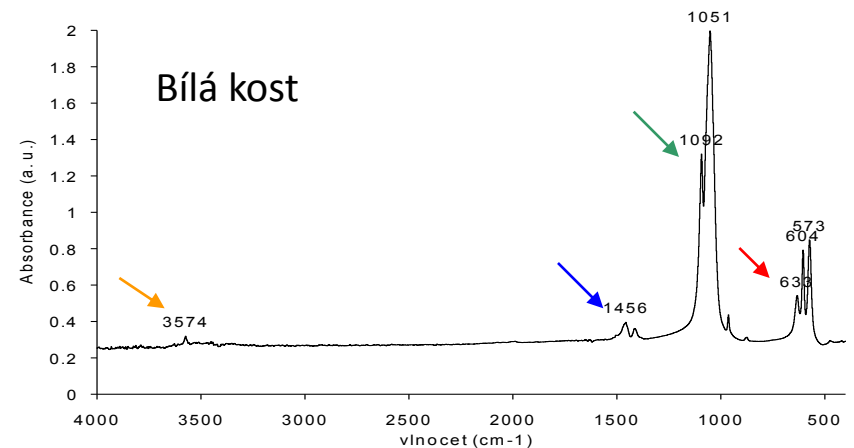
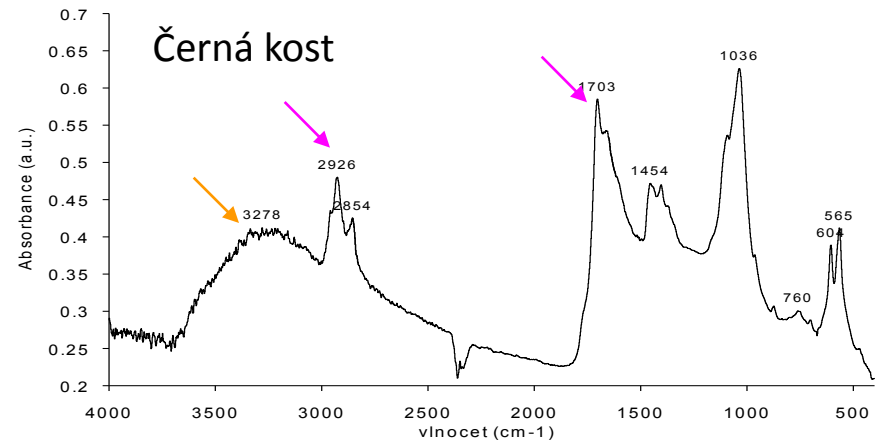
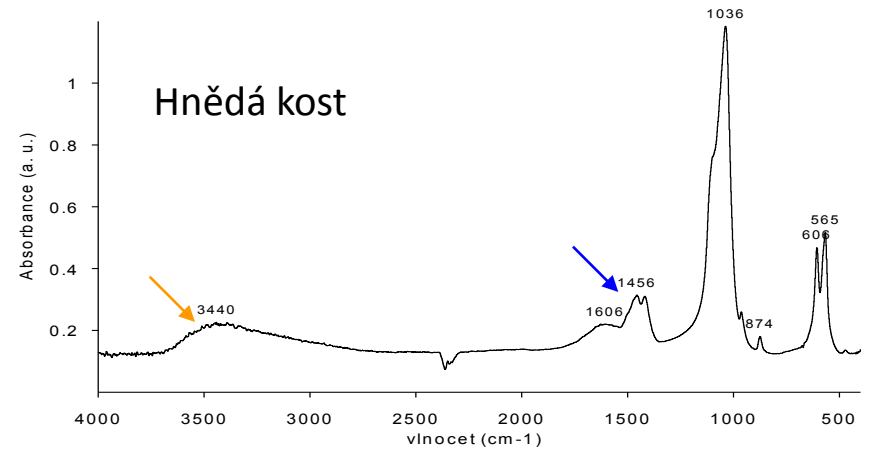
Zbarvení

	Munro et al. 2007	Walker et al. 2007
Kráva (hnědá kost)	250 – 300 °C	cca 250 °C
Kráva (černá kost)	cca 350 °C	350 – 400 °C
Kráva (bílá kost), prase, ovce/koza	> 700°C	cca 900°C

Kráva

Vliv vysoké teploty

- ➔ Redukce OH pásu mezi 3600 -2600 cm^{-1}
- ➔ Redukce uhličitanového pásu (1459-1410 cm^{-1})
- ➔ Nový pás β -trikalcium fosfátu cca 1090 cm^{-1}
- ➔ Nový pás β -trikalcium fosfátu cca 655 cm^{-1}
- ➔ Pásky odpovídající organické složce kosti: C-H (2920-2950 cm^{-1}) a C=O (1700 cm^{-1}), resp. pásky N-H a O-H (3600 -2600 cm^{-1}) a C-O (1459-1410 cm^{-1} ; superpozice s pásky uhličitanu).





Teploty odhadnuté z infračervené spektrometrie odpovídají teplotám odhadnutým ze zbarvení a stupně spálení.

Kráva: **800 - 900 C**
 Prase a ovce/koza: **900 – 1000 C.**

