LE POTENTIEL DES GROUPES HYDROXYLES DE LA BIOAPATITE POUR DISCRIMINER DES OS BRULÉS HUMAINS PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONELLE*

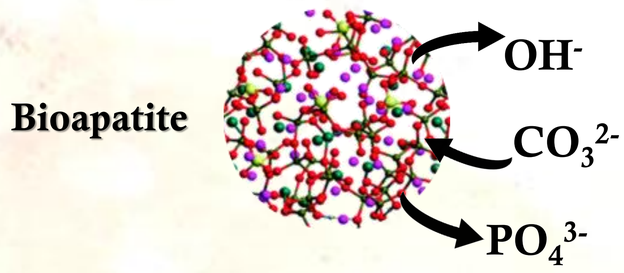
Gonçalves D[1-3], Mamede A[4], Vassalo AR[1,4], Piga G[1], Cunha E[1], Parker SF[5], Marques MPM[4] and Batista de Carvalho LAE[4]

[1]Lab. Forensic Anthropology (CEF/U. Coimbra, Portugal); [2]Research Centre for Anthropology and Health (U. Coimbra, Portugal); [3]Archaeosciences Lab. (DGPC/CIBIO/InBIO, Portugal)
[4]Unidade I&D "Química-Física Molecular" (U. Coimbra/Portugal); [5]ISIS Facility, STFC Rutherford Appleton Laboratory, United Kingdom

Introduction

In vivo

Les carbonates substituent les groupes phosphates et hydroxyles



Altérations *Post mortem*

- Augmentation de la cristallinité
- Dégradation des matières organiques
- Modifications de le contenu en carbonates, phosphates et hydroxyles

Des altérations similaires sont causé par la chaleur

Aims Fréquemment, les anthropologues essaient d'estimer la température maximale qui a affecté des restes humains squelettiques trouvés dans des contextes archéologiques et de la médecine légale, parce que l'analyse des os est rendue difficile par les changements que la chaleur peut causer sur les ossements. Ici, on présente une étude sur la signature vibrationelle des hydroxyles de la biopatite à travers une spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) et une Diffusion Inélastique de Neutrons (DIN). Nous essayons également de différencier les os brûlés des fossiles qui ont tendance à présenter des modifications diagénétiques similaires.

Résultats et Discussion

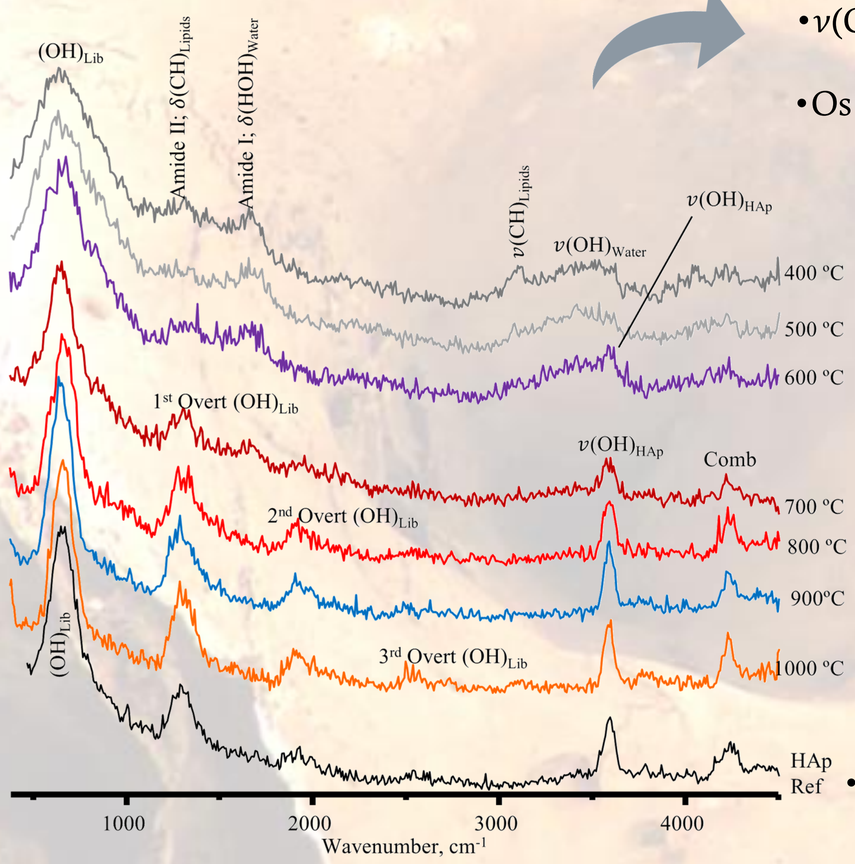


Figure 1. Spectres DIN enregistrés sur MAPS (avec une énergie incidente de 5 240 cm^{-1}) pour des fémurs humains, brûlés expérimentalement entre 400 et 1 000 °C et spectre de référence de l'hydroxyapatite.

DIN – os moderne

- Bande OH_{Iib} (630 cm^{-1}) visible dans tous les échantillons
- ν(OH) (3572 cm^{-1}) visible seulement >600ºC avec le 1er OH_{Iib} *overtone* et le $(OH_{lib})+\nu(OH)$
- Os expérimentalement brûlé > 1000ºC est similaire à la hydroxiapatite (Hap)

FTIR-ATR – os moderne

- Matière organique lost perdu <600ºC
- OH_{Iib} (630 cm^{-1}) et ν(OH) (3572 cm^{-1}) visibles >700ºC
- Os expérimentalement brûlé > 1000ºC est similaire à la Hap, comme corroboré par DIN (Figure 1)

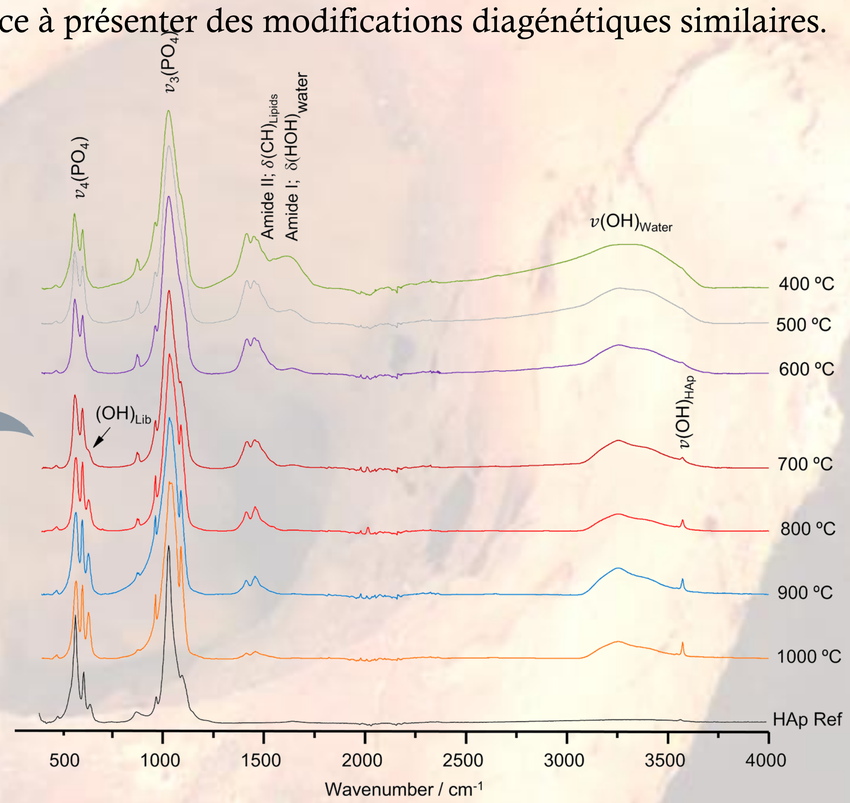


Figure 2. Les spectres FTIR-ATR de fémurs humains brûlés expérimentalement de 400 à 1000 °C et le spectre de référence d'hydroxyapatite.

FTIR-ATR
En haut: fossile; em bas: archaeologique

- Absence de matière organique dans les vestiges archéologiques tant fossiles que brûlés
- Cristallinité accrue dans les vestiges archéologiques tant fossiles que brûlés ($\nu_4(PO_4^{3-})$ signal)
- **Présence des modes de vibration OH dans les os brûlés archéologiques**
- **Absence des modes de vibration OH dans les os fossiles**

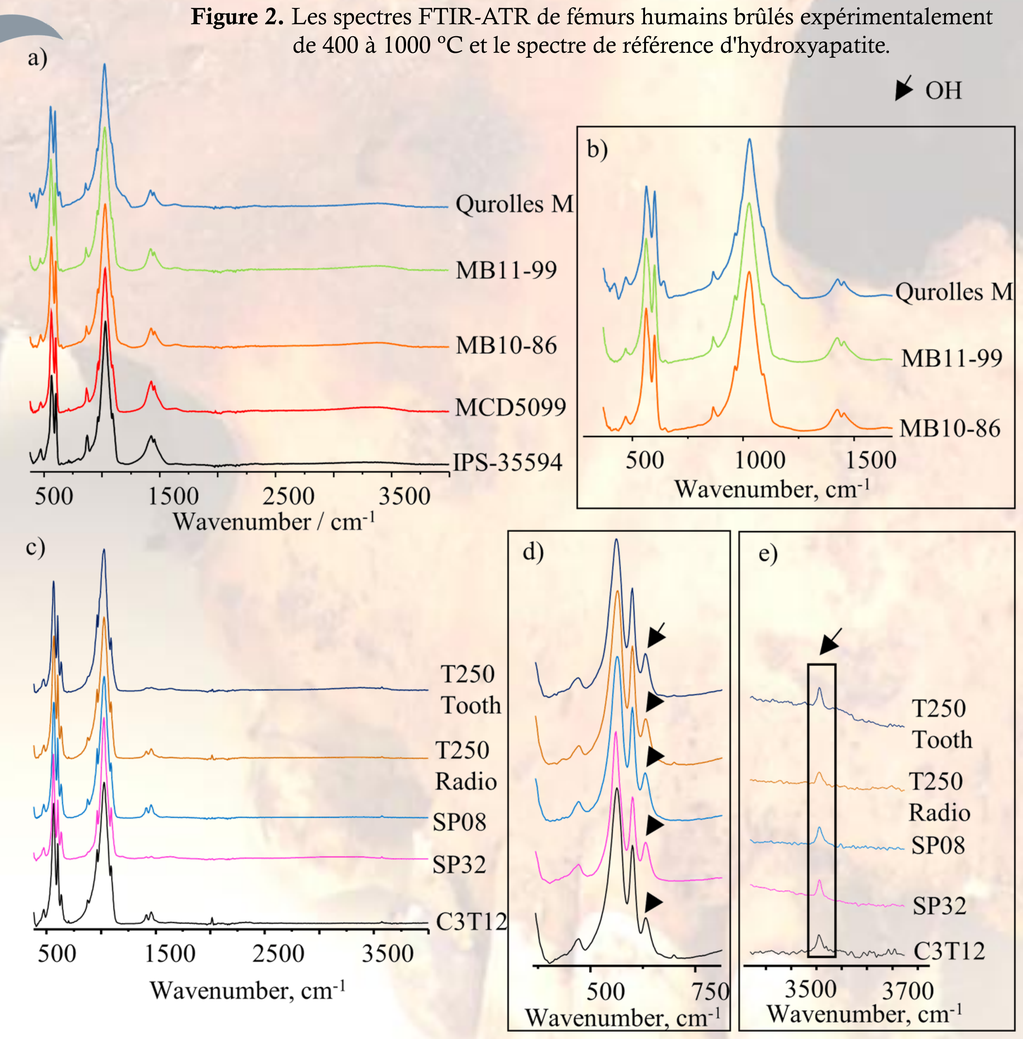


Figure 3. a) spectres FTIR-ATR de cinq échantillons de fossiles (Qurolles M, MB11-99, MB10-86, MCD5099 et IPS-35594) dans la gamme de 380 à 4000 cm^{-1}; b) dans l'intervalle 380 - 1750 cm^{-1}; c) dans la gamme 380 - 4000 cm^{-1}; d) spectres FTIR-ATR de cinq échantillons brûlés archéologiques (T250-Tooth, T250-Radio, SP08, SP32 et C3T12) dans la gamme de 380 - 800 cm^{-1}, mettant en évidence la bande de libration OH; e) dans la gamme 3000 - 3700 cm^{-1}, mettant en évidence le signal *stretch* OH.

Table 1. Les valeurs moyenne et écart type OH / P des échantillons d'os brûlés expérimentalement à 800 (n = 83), 900 (n = 97) et 1000 °C (n = 83).

Température (ºC)	630 cm^{-1}/603 cm^{-1} $OH_{lib}/\nu(PO_4)$	3572 cm^{-1}/603 cm^{-1} $\nu(OH)/\nu(PO_4)$	3572 cm^{-1}/1035 cm^{-1} $\nu(OH)/\nu(PO_3)$
800	0.5168 ± 0.0536	0.5502 ± 0.0281	0.5443 ± 0.0110
900	0.1528 ± 0.0838	0.1527 ± 0.0396	0.1425 ± 0.0173
1000	0.0588 ± 0.0600	0.0597 ± 0.0345	0.0555 ± 0.0145

Conclusion

- La spectroscopie DIN fournit des informations très précieuses, corroborant les données FTIR, validant la seconde pour une analyse quotidienne.
- **Les bandes OH_{lib} and ν(OH) ont été observées dans tous les échantillons brûlés, modernes et archéologiques, mais pas dans les fossiles.** Leur présence, associée à une cristallinité élevée, peut donc être utilisée comme critère de différenciation.
- L'analyse statistique des données FTIR sur des os brûlés expérimentalement a montré que **l'indice 630/603 cm^{-1} fournit une information différente de celle fournie par les deux autres ratios**, ce qui justifie son utilisation combinée avec l'un de ces derniers pour estimer avec précision le maximum température affectant un os brûlé.

Experiment

- Des brûlures expérimentales ont été effectuées dans un moufle électrique pendant 120 minutes à des températures comprises entre 400 et 1000 ° C (incrément de 100 ° C).
- Analyses DIN ont été effectuées sur des échantillons modernes non brûlés et brûlés de fémur humain et d'humérus.
- FTIR-ATR a été mesurée pour un grand nombre d'échantillons (os humains modernes comprenant 638 échantillons non brûlés et 623 échantillons brûlés expérimentalement (400-1 000ºC) pour différents ratios OH/PO_4^{2-} :

630/603 cm^{-1}, 3572/603 cm^{-1} and 3572/1035 cm^{-1}

- 25 échantillons de restes humains brûlés archéologiques (Âges du Bronze et du Fer).
- Des restes de fossiles (Trias moyen-Eocène) ont également été analysés.

Cofinanciado por:

Reconnaissance du soutien financier de:
Portuguese FCT – SFRH/BPD/84268/2012; UID/MULTI/00070/2013; PTDC/IVC-ANT/1201/2014; POCI-01-0145-FEDER-016766; PEst-OE/SADG/UI0283/2013
STFC Rutherford Appleton Laboratory – ISIS Neutron Facility, RB 1400034, 1510054, 1710008

* Analytical Chemistry, in press.