

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

VITA RUDOVIČA

**ANALĪTISKO METOŽU IZVEIDE ARHEOLOĢISKO
IZRAKUMU ANTROPOLOĢISKĀ MATERIĀLA IZPĒTĒ**

Promocijas darbs

Zinātniskie vadītāji:
Dr. ķīm., prof. Arturs Vīksna
Dr. hist. Gunita Zariņa

Rīga, 2012

SATURS

Ievads.....	4
1. Literatūras apskats	9
1.1. Metālisko elementu loma paleouztura pētījumos kaulaudos	9
1.2. Kaulaudu fizikālķīmisko īpašību raksturošanas iespējas..	15
1.3. Analīzes metodoloģija	17
1.4. Analīzes metodes	24
2. Eksperimentālā daļa.....	32
2.1. Darbā izmantotā aparatūra.....	32
2.2. Izejvielu apskats	33
2.3. Kaulaudu fizikālķīmisko īpašību raksturojums.....	34
2.4. Metālisko elementu satura sadalījums kaulaudos.....	43
2.5. Uzturpētījumi metālisko elementu aspektā.....	51
2.6. Augsnes ķīmiskā sastāva noteikšana	54
3.Rezultāti un to izvērtējums	61
Secinājumi	92
Literatūras saraksts	94
Publikācijas.....	105

IEVADS

Arheoloģija ir vēstures zinātnes apakšnozare, kas ar arheoloģiskām metodēm pēta sabiedrības vēsturi, izmantojot lietiskos vēstures avotus - arheoloģiskos pieminekļus (apmetnes, pilskalnus, apbedījumu vietas). Arheoloģiskajos izrakumos iegūto senlietu, paleobotānisko, paleozoģisko un antropoloģisko materiālu pēta daudzu dažādu nozaru zinātnieki, mēģinot radīt hronoloģiski secīgu aizvēstures procesu atainojumu, jo zinātniskā vērtība ir šo atradumu konteksta kopumā.

Jautājumi un to risinājumi, kas saistīti ar iegūtajiem unikālajiem pagātnes materiāliem, vienmēr ir atklāti, jo sadarbībā starp pasūtītājiem (zinātniekiem) un inženieriem, arvien rodas jaunas idejas un aug pieprasījums pēc jaunām, paraugu nesagraujošām pētniecības metodēm. Attīstoties instrumentālām iekārtām, paveras aizvien plašākas iespējas arheoloģisko objektu izpētē un to raksturojumā.

Arheoloģiskā ķīmija ir viens no arheometrijas zinātnes virzieniem, kurš galvenokārt ir vērsts uz ķīmisko elementu, izotopu noteikšanu un savienojumu identificēšanu vēsturiskos objektos, sniedzot informāciju par analizēto objektu autentiskumu, konservāciju un atbildot uz ļoti daudziem citiem aspektiem cilvēku aktivitātēs senā pagātnē.

Sadarbībā ar arheoloģiem, izvērtējot bioarheoloģisko materiālu krātuvē ievāktos arheoloģiskos paraugus, tika nolemts pētīt cilvēku osteoloģisko materiālu. Arheoloģiskie kauli ir pateicīgs materiāls ķīmiskai izpētei. Kauls ir komplekss materiāls, kas satur informāciju par metālisko elementu, izotopu, molekulāro, bioķīmisko un strukturālo līmeni, un, pamatojoties uz šiem pētījumiem, var raksturot iedzīvotāju grupu uzturu, veselību, migrāciju, radnieciskās saites senatnē.

Disertācijā tika izstrādātas metodes kaulu materiāla fizikālķīmiskajam izvērtējumam, augšņu analīžu veikšanai un raksturots iedzīvotāju uzturs akmens un viduslaiku laikmetā metālisko elementu aspektā, lietojot ķīmiskās analīzes metodes.

Lai izprastu pētāmo objektu vidē profesionālās kvalifikācijas celšanai piedalījās Zvejnieku arheoloģiskā kompleksa izrakumos Burtniekos 2006. gadā, kā arī noklausījās teorētisko kursu vasaras skolā *2nd Residential Summer School Chemistry and Conversation Science, 2008*, rīkotāji - *European Chemistry Thematic Network, Working Group on Cultural Heritage*.

Tēmas aktualitāte. Starpnozaru sadarbības pētījumi mūsdienās ir kļuvuši ļoti aktuāli. Šajā pētījumā sociālo zinātņu nozaru jautājumi risināti, lietojot fizikālķīmiskās metodes.

Latvijā uzkrātā unikālā arheoloģiskā un antropoloģiskā materiāla izpēte ļauj raksturot seno iedzīvotāju saimniecisko, sociālo un kultūras dzīvi 10000 gadu ilgā laika periodā no akmens laikmeta (7.-2. g.t.p.m.ē.) līdz agrajiem jaunajiem laikiem (18.gs.), jo bioarheoloģisko materiālu krātuvē ir uzglabāts antropoloģiskais materiāls no 120 apbedījumu vietām un pieejami dati par vairāk kā 5500 indivīdiem.

Pēdējos desmit gados veikti Latvijas seno iedzīvotāju paleodemogrāfiskie, fiziskās attīstības un paleopatoloģiskie pētījumi, kā arī kapulauku un kapsētu ģeoloģiskā, putekšņu analīžu un paleozooloģijas izpēte. Diemžēl arheoloģisko izrakumos iegūtā osteoloģiskā materiālā ķīmiskā analītiskā izpēte Latvijā līdz šim plaši netika veikta. Pētījumā parādīta fizikālķīmisko metožu piemērošana kaulauda kompozītmateriāla fizikālķīmisko parametru, elementu kvantitatīvā sastāva, savienojumu identificēšanas raksturošanai vienā tajā pašā paraugā, tādējādi izveidojot vienotu mērīšanas ciklu.

Iegūtie dati ir ļoti nozīmīgi ne tikai Latvijas un Baltijas, bet arī Eiropas iedzīvotāju uzturjautājumu risināšanā senatnē.

Darba mērķis - pilnveidot un izvērtēt analīzes metodoloģiju un metodes metālisko elementu satura noteikšanai antropoloģiskajā materiālā, izveidojot vienotu analītiskās mērīšanas ciklu. Mērķa sasniegšanai tika izvirzīti vairāki *uzdevumi*, kuri atspoguļo arī darba novitāti:

- raksturot kaulaudu kompozītmateriāla fizikālķīmiskos parametrus un to ietekmi uz metālisko elementu izvērtējumu;
- veikt kaulu, augsnes paraugu sagatavošanas metodes pilnveidošanu mikro- un makroelementu noteikšanai, lietojot LAAS, ETAAS, ICP-MS, XRD metodes;
- parādīt savstarpējās noteiktās makro- un mikroelementu satura korelācijas blīvo kaulu neorganiskajā frakcijā, izvērtējot augsnes šķīduma ietekmi uz pētāmo objektu. Izvērtēt dažādu periodu apbedījumu vietas pēc iegūtajiem rezultātiem, arheoloģiskajām liecībām un rakstiskajiem avotiem.

Darba praktiskā nozīme

- laboratorijā izveidotas paraugu ņemšanas un sadalīšana iekārtas, kas piemērotas dažādu uzdevumu veikšanai;
- izstrādāta paraugu (blīvo kaulaudu, augsnes) ņemšanas, sagatavošanas shēma, optimizēti analīzes apstākļi, uzlabojot analītisko mērījumu kvalitāti (precizitāti, pareizību), kā arī, ja nepieciešams, rezultātos ieviešot korekcijas kaulaudu fizikālķīmisko īpašību parametru aspektā;

- šajā kopsadarbības projekta laikā ir izveidota augsnes paraugu ņemšanas shēma arheoloģisko izrakumu laikā, piemērojot tos ķīmisko analīžu veikšanai;
- Latvijā iedzīvotāju paleouztura pētījumi līdz šim veikti pamatā balstoties uz paleobotānikas un paleozoloģijas datiem. Pateicoties uzsāktajai sadarbībai ar Latvijas vēstures institūta zinātniekiem, kā arī attīstoties tehnoloģiskajām un finansiālajām iespējām, paveras plašs darba lauks paleoantropoloģiskā materiāla fizikālķīmiskā izpētē.

Promocijas darba rezultātu aprobācija

Zinātniskās publikācijas:

1. V. Rudovica, A. Viksna, J. Katkevich, G. Zarina. Some Aspects of diet of the 13th-17th century population of Latvia. Papers on Anthropology XVIII, 2009, 328-338.
2. Andris Actiņš, Mārtiņš Lūsēns, Vita Rudoviča, Arturs Viksna, Gunita Zariņa. Rīgas Sv. Ģertrūdes baznīca kapsētas augsnes paraugu ķīmiskā sastāva izpēte. Senā Rīga 6, 2009, 59-70.
3. Rudovica V., Viksna A., Zarina G., and Melne I. Analysis of Archaeological Bones for the Purpose of Reconstructing the Paleodiet of Medieval Inhabitants. In: Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry. Ed. by Memmi I.T., Springer-Verlag, Berlin, 2011, 427-433.
4. V. Rudovica, J. Tjutrins, A. Viksna, G. Zarina. Investigation of Optimized Homogenization by Ball Mills for Quantitative Chemical Analysis in Sandy Soils. Latvian Journal of Chemistry, 50, 1-2, 2011, 57-63.
5. Vita Rudovica, Arturs Viksna, Andris Actins, Gunita Zarina, Guntis Gerhards, Martins Lusens. Investigation of Mass Graves in the Churchyard of St. Gertrude's, Riga, Latvia. Interdisciplinaria Archaeologica, Natural Sciences in Archaeology, 2(1), 2011, 21-28.
6. V. Rudovica, A. Viksna, J. Katkevich, G. Zarina, J. Bitenieks, J. Zicans, I. Leito, S. Vahur. Studies of archaeological bones structure characterized by different analytical methods. *Pieņemts publicēšanai Latvijas Ķīmijas žurnālā.*

Konferenču tēzes:

1. Vita Rudovica, Jevgenijs Tjutrins, Arturs Viksna. Analysis of Archaeological Soil Material by Flame Photometry and X-ray Powder Diffractometry. Abstracts of International conference "EcoBalt2007", 30 p. May 10-11, Riga, Latvia.

2. Jevgenijs Tjutrins, Vita Rudovica, Arturs Viksna. Optimization of Soil Sample Grinding Method. Abstracts of International conference "EcoBalt2008", 41 p. May 15-16, Riga, Latvia

3. Rudovica V., Viksna A., Actins A., Zarina G., Lusens M. Application of Chemical Analysis to the Studies of Epidemic Burials. Abstracts Book of 13 th Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, 341 p. September 18-23, 2008, Zadar, Croatia

4. Rudovica V., Viksna A., Actins A., Zarina G., Zagorska I. Evaluation of the Soil Analysis of Archeological Complex "Zvejnieki". Abstracts Book of 13 th Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, 341 p. September 18-23, 2008, Zadar, Croatia.

5. Zarina G., Gerhards G., Rudovica V., Viksna A., Actins A. Bioarchaeological Analysis of Riga St. Gertrude Cemetery Burials. Abstract Book of 16th Congress of the European Anthropological Association, 163 p. August 28-31, 2008, Odense, Denmark.

6. V. Rudovica, A. Viksna, G. Zarina. Some dietary aspects of Latvia Stone Age inhabitants. Abstract Book of 16th Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, 246 p., September 1-5, 2010, Hague, Netherlands.

7. V. Rudovica, A. Viksna, J. Katkevich, G. Zarina. Investigation of demineralization of archaeological bones using electrochemical impedance spectroscopy. Abstract Book of 17th Annual Meeting of the European Association of Archaeologists, 234 p., September 14-18, 2011, Oslo, Norway.

8. Vita Rudoviča, Arturs Vīksna, Juris Katkevičs, Gunita Zariņa. Arheoloģiskā kaulu materiāla fizikālķīmiskā novērtēšana. Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III kongress un Letonikas IV kongress «Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte», 112. lpp., 25 oktobris, 2011, Rīga, Latvija.

Ziņojumi konferencēs:

- Trijās Latvijas Universitātes konferencēs, divās no tām Ķīmijas fakultātes sekcijā un vienā Arheoloģijas sekcijā laika posmā no 2007. līdz 2011. gadam.
- Divās Latvijas Universitātes Latvijas vēstures institūta rīkotajās konferencēs 2008. un 2010. gadā.
- Baltic Bioarchaeology Meeting, 23-26 August 2009, Vilnius, Lithuania.
- Baltic Bioarchaeology Meeting, 21-24 August 2011, Tallinn, Estonia.

Pateicība. Autore izsaka pateicību Dr. ķīm., prof. Arturam Vīksnam (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte), Dr. ķīm. Jurim Katkevičam (Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte), Dr. hist. Gunitai Zariņai (Latvijas Universitāte, Latvijas vēstures institūts), LU Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas un Fizikālās ķīmijas katedru kolektīviem par veiksmīgu sadarbību un atbalstu promocijas darba tapšanā.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā „Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē” un ar LU zinātniskā projekta 07-80 „Fizikāli-ķīmisko pētīšanas metožu izveide Latvijas bioarheoloģiskajai izpētei” finansiālu atbalstu.



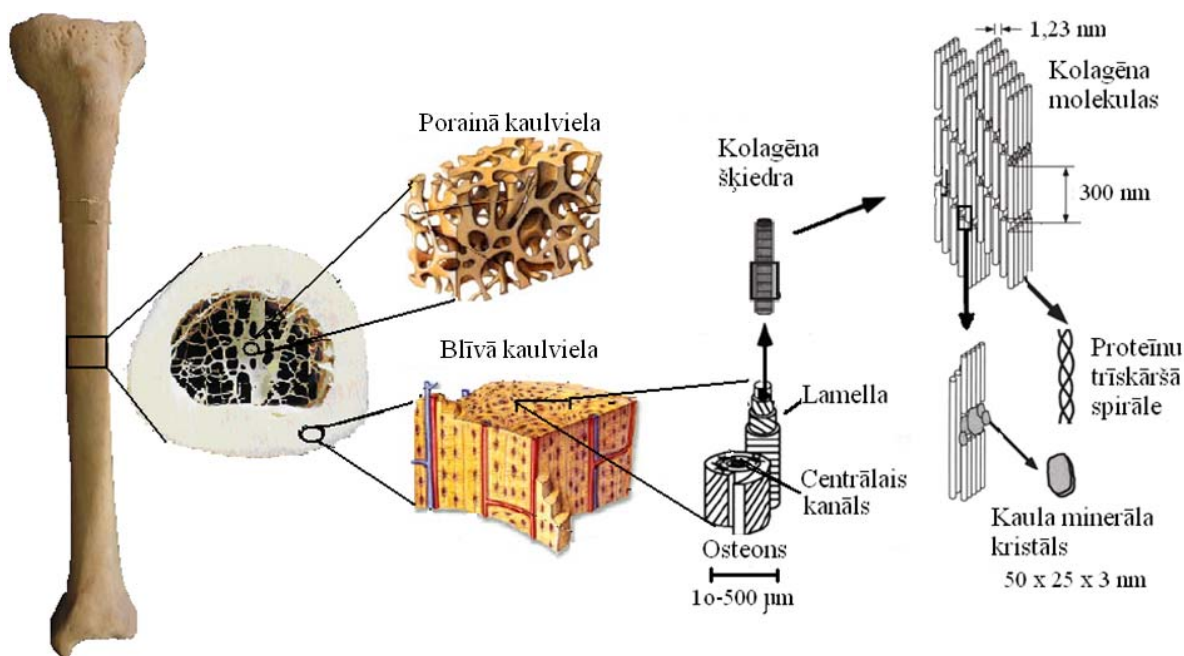
1. LITERATŪRAS APSKATS

Bioarheoloģija ir vēstures nozare, kurā pēc arheoloģiskajos izrakumos iegūto cilvēka kaulu vispusīgas analīzes, mēģina atainot iedzīvotāju dzīvesveidu un raksturot tā kvalitāti vēsturisko laikmetu aspektā.

Tādu zinātnes nozaru kā arheoloģijas, antropoloģijas, paleontoloģijas, anatomijas, tiesu medicīnas pētījumi sniedz daudzpusīgu informāciju osteoloģiskā materiāla analīzē. Ķīmijas jomā pasaulē arvien plašāk tiek izvērtēti uzturpētījumi. Makro-, mikroelementu un stabilo izotopu mērījumi osteoloģiskajā materiālā ļauj spriest par uztura atšķirībām starp dažādu sociālo slāņu pārstāvjiem, kā arī mednieku un vācēju sabiedrībā un ražotājsabiedrībā.

1.1. Metālisko elementu loma paleouztura pētījumos kaulaudos

Kaulauds ir izturīgs, heterogēns kompozītmateriāls, kurš sastāv no organiskiem un neorganiskiem savienojumiem. Kaulaudi ir veidoti no savstarpēji saistītām kaula plātnītēm (kolagēna šķiedrām). Starp kolagēna sienām atrodas plākšņveidīgi hidroksilapatīta kristāli. Blakus esošās kaulu plātnēs kolagēna šķiedru virziens ir dažāds. Visus kaulaudus iedala: blīvajos jeb kompaktajos kaulaudos un porainajos jeb sūkļveida kaulaudos. Blīvajā kaulvielā plātnītes, grupējoties noteiktā kārtībā, cieši pieguļ cita citai un veido stobrveida plātnīšu sistēmu jeb osteonu (skat. 1.1. att.). Osteoni nodrošina mehānisko izturību. Osteona kanālā ir asinsvadi (artērija, vēna un kapilāri), limfvadi, nervi, osteogēnās šūnas un osteoblasti vai osteoklasti. Tikko osteona malā šūnas iet bojā, no kanāla puses tās daļēji noārda osteoklasti. Dobumā veidojas jauns osteons, bet bijušo osteonu paliekas cementē kopā esošos osteonus. Šīs osteonu paliekas sauc par starpplātnītēm. 10 gadu laikā visi kaulaudi tiek pilnīgi nomainīti. Porainajā kaulvielā plātnītes grupējas dažādas formas un dažādos virzienos novietotu baļķīšu veidā. Baļķīšos nav osteonu. Plātnītes ir slikti redzamas tāpēc, ka no vienas plātnītes citā pāriet ļoti daudz šķiedru. Porainās kaulvielas dobumos ir sarkanās kaulu smadzenes, no kurām kaula šūnas saņem barības vielas [1].



1.1. att. Kaulaudu hierarhiskā struktūra [2].

Pieauguša cilvēka blīvajos kaulaudos ir apmēram 30 % organiskās vielas, 60 % neorganiskās vielas un 10 % ūdens. Organiskās vielas ir olbaltumvielas un 90 % no tām veido proteīnu kolagēna molekulas [3; 4; 5]. Šī kaulaudu kompozīcija mainās atkarībā no vecuma un kaula veida.

Kolagēnā dominējošā secība ir atkārtota glicīna (gly) - prolīna (pro) - hidroksiprolīna (hypro) vienība virknē, saturot aptuveni 33-35 % gly, 6-13 % pro un 9-17 % hypro [6]. Savukārt neorganiskās frakcijas pamatkomponenti ir kalcija joni un fosfātjoni, veidojot hidroksilapatītu $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

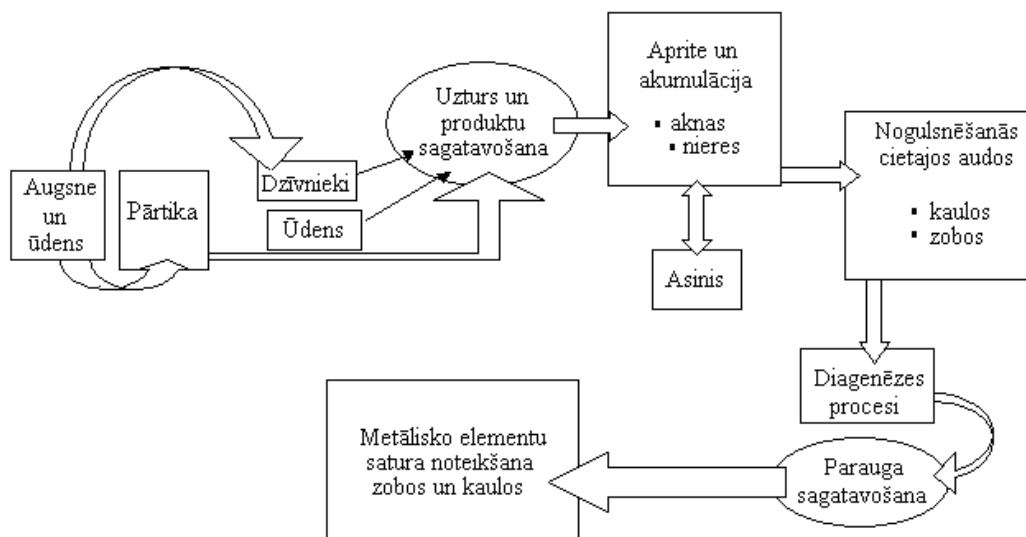
Kaulaudu kompozīcija satur lietderīgu informāciju par iedzīvotāju uzturu senatnē. Kaulaudu kolagēnā noteiktā izotopu attiecība $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ un $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ var tikt sekmīgi lietota, lai konstatētu pārtikas resursu īpatsvaru uzturā, kas nācis no sauszemes vai jūras (oglekļa izotopu mērījumi) vai arī, lai konstatētu vai pārtikā lietoti augi, zālēdāji vai jūras dzīvnieki (slāpekļa izotopu mērījumi) [7; 8].

Savukārt kaulaudu neorganiskā minerālā noteiktais elementu saturs raksturo dzīvnieku un augu valsts patēriņa īpatsvaru uzturā [8].

Disertācijas pētījumā kaulaudu neorganiskā frakcija, kā izpētes objekts, tika izmantots iedzīvotāju uztura raksturošanai senatnē.

Kaulā neorganiskais pamatkomponents hidroksilapatīts ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), ne tuvu nav ķīmiski tīrs. Kaulaudu masas veidošanās un noārdīšanās process notiek vienlaicīgi un patstāvīgi. Cilvēka dzīves laikā patērētā pārtika, ūdens ietekmē kalcija fosfora stehiometriskās attiecības hidroksilapatītā karbonātu, citrātu, makro- un mikroelementu jonu apmaiņas dēļ

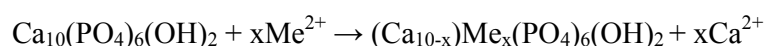
(skat. 1.2. att.) [9; 10]. Tādēļ tā ķīmisko formulu precīzāk ir rakstīt $[(Ca,X)_{10}(P)_6(O,OH)_{26}]$ veidā, kur X - Na, Mg, Sr, Ba, Pb u.c.



1.2. att. Pārtikas produktos esošo katjonu un anjonu nogulsšanās process hidroksilapatīta struktūrā [7].

Pamatojoties uz šīm likumsakarībām, zinātnieki pēta cilvēku uzturu senatnē, izvērtē arī pārtikas produktu piesārņošanas pakāpi tās uzglabāšanas un sagatavošanas procesā.

Vienkāršākā jonu apmaiņas teorijā metālu joni adsorbējas uz apatīta virsmas, aizvietojo Ca^{2+} jonus no apatīta kristālrežģa difūzijas ceļā [10]:



Metāliskos elementus, kuri nav saistīti metabolisma procesos un nepilda fizioloģiskas funkcijas organismā, galvenokārt izvēlas paleouztura pētījumiem [11]. Zinātniskos rakstos un monogrāfijās kā piemērotākie pārtikas uztura indikatori tiek norādīti Sr, Ba, Mg, Cu, Zn, V [12-21].

Tie galvenokārt tiek iedalīti divās lielās grupās - Zn, Cu atbild par dzīvnieku valsts produktu īpatsvaru uzturā; V, Sr, Mg, Ba - par augu valsts īpatsvaru uzturā. Pate F.D. [22] rezultātu interpretācijā elementus, kuri raksturo dažāda veida pārtiku, iesaka klasificēt sekojoši: sauszemes augi satur Ba, Mg, Mn, Ni, Sr, V; rieksti - Cu, Mg, Mn, Sr, Zn, gaļa - Cu, Mo, Se, Zn, vēžveidīgie - Ba, Mg, Sr, Zn un jūras pārtika - Cu, Mg, Sr. Pb raksturo piesārņojuma pakāpi.

Kalcijs ir elements, kurš organismā izpilda daudz dzīvībai svarīgu uzdevumu, pamatā pazīstams kā kaulu un zobu izejmateriāls, bet tāpat ir neaizstājams kā mīksto audu (muskulu

un orgānu) sastāvdaļa. Tas ir svarīgs gremošanai un muskuļu kontrakcijām, nepieciešams sirdsdarbības regulācijai, asins sarecēšanai, kā arī normālai nervu impulsu pārvadīšanai. Kalcija un fosfora saturs kaulā ir noteiktā stehiometriskā attiecībā [12]. Kalcija avoti uzturā ir piens, siers, citi piena produkti, zivju konservi [19].

Stroncijs ir viens no visvairāk vērtētiem elementiem paleouztura raksturošanā, norādot uz palielinātu graudaugu un augu patēriņu uzturā [12-21]. Nesen veiktie pētījumi parādīja, ka Sr saturs kaulaudos palielinās, uzturā lietojot arī jūras zivis, moluskus [21; 23].

Augi Sr jonus no augsnes šķīduma caur sakņu sistēmu uzsūc kopā ar nepieciešamo Ca daudzumu. Sr zemes garozā galvenokārt atrodas magmatisko iežu sastāvā un karbonāta savienojuma veidā [24]. Sr saturs augos variē atkarībā no augu sugas, veģetācijas un augsnes tipa. Lielāks Sr saturs atrodas augu lapās, sēklās un saknēs nekā stumbros. Piemēram, graudaugos Sr saturs ir mazāks nekā lapu augos [12].

Sr ir elements, kuram nav būtiska loma dzīvo organismu metabolisma procesos. Sr ir Ca bioloģiskais konkurents. Abi šie elementi dažādu savienojumu veidā iekļūst asins plūsmā un nogulsnējas kaula minerāla matricā. 99% uzņemto Sr jonu iekļaujas kaula pamatstrukturā un veido stabilu ķīmisko savienojumu [12; 21; 25]. Stroncija satura uzkrāšanās gaļēdāju kaulaudos ir minimāla, jo fizioloģiskais mehānisms stimulē kalcija akumulāciju [26]. Sr saturs kaulaudos variē, jāņem vērā atsevišķi fizioloģiskie mehānismi, kas regulē kalcija un stroncija daudzuma sadalījumu orgānos. Viens no tādiem ir pastiprināta stroncija satura uzkrāšanās sievietes kaulaudos grūtniecības un bērna barošanas laikā. Šajos periodos kalcija daudzums pastiprināti uzkrājas piena dziedzeros, bet stroncija - kaulaudos [27-29]. Stroncija un kalcija satura attiecību izmaiņas vērojamas arī bērnu kaulaudos, zinātniskā pētījuma aspektā tās ļauj spriest, cik ilgi bērni baroti ar mātes pienu. Jaundzimušajiem un ar krūti barotiem bērniem Sr/Ca attiecība kaulaudos ir zema, jo piena dziedzeri aiztur Sr jonus un nodrošina Ca pārsvaru piena veidošanās procesā. Sākot bērnu barot ar augu valsts produktiem, stroncija satura īpatsvars organismā strauji palielinās, tādējādi ļaujot noteikt piebarošanas sākumu. Lietojot tikai pieaugušo pārtiku, stroncija daudzums kaulaudos samazinās.

Smrčka V. savā monogrāfijā [12] norāda, ka gaļēdāju kaulaudos Sr saturs svārstās no 100-300 $\mu\text{g g}^{-1}$, visēdāju no 150-400 $\mu\text{g g}^{-1}$, zālēdāju no 400-500 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Bārijs ir jutīgs indikators augu valsts produktu patēriņa raksturošanai pārtikā [12; 15; 16; 18-21].

Līdzīgi kā Sr, Ba nepiedalās dzīvo organismu metabolisma procesos. Gandrīz viss uzņemtais Ba saturs nogulsnējas kaulaudos [21]. Augos šis elements tiek uzņemts mazākos

daudzumos nekā Sr, jo bārijs augsnē atrodas mazāk šķīstošo sulfāta un karbonāta savienojumu veidā [30].

Cinks - ir jutīgs indikators norādot uz dzīvnieku valsts pārtikas produktu īpatsvaru pārtikā [12-20]. Pārtikas produktos sarkanā gaļā, pienā un piena produktos, zivīs ir palielināts Zn saturs [19]. Zn saturs zālēdāju kaulaudos svārstās no 90-150, visēdāju no 120-220, gaļēdāju no 175-250 $\mu\text{g g}^{-1}$ [12]. Cinks nepieciešams 300 veidu enzīmiem un proteīniem, piedalās daudzos gremošanas un vielmaiņas procesos. Tāpat tas ir nepieciešams olbaltumvielu veidošanai šūnās un ogļhidrātu apmaiņai. Zn joni iekļaujas gan neorganiskajā, gan organiskajā kaulaudu struktūrā, bet galvenokārt tomēr neorganiskajā [7]. Īpaši intensīva cinka satura uzkrāšanās vērojama skeleta kaulu augšanas vietās.

Zn augsnē ir magmatisko iežu ķīmiskajā sastāvā. Zn saturošie minerāli dēdēšanas procesā veido Zn^{2+} jonus, kuri viegli adsorbējas uz minerāliem un organiskiem komponentiem. Zn saturs smilšaugsnē ir tikai 10-30 mg kg^{-1} [24].

Varš dzīvajos organismos nepieciešams sarkano asinsķermenīšu veidošanai un tas ir daudzu enzīmu svarīga sastāvdaļa [12]. Tā daudzums vairāk uzkrājas gaļēdāju kaulaudos nekā zālēdāju [12; 19; 20]. Cilvēka organismā augstākais vara satura īpatsvars ir nierēs, tad seko aknas, smadzenes, sirds un kaulu sistēma. Cu saturošie pārtikas avoti uzturā ir vēžveidīgie, vēderkāji, kā arī dzīvnieku iekšējie orgāni - aknas, nieres [7; 19].

Augsnē Cu ir dažādu minerālu veidā no kuriem pazīstamākie ir tā kompleksie sulfīdi, šie minerāli viegli šķīst skābā augsnē. Vara joni ātri saistās ar dažādiem augsnes šķīdumā esošiem anjoniem, sulfīdiem, karbonātiem, hidroksīdiem, veidojot mazšķīstošus savienojumus. Pētījumi rāda, ka vara satura sadalījums relatīvi maz variē kopējā augsnes vertikālā profilā [24].

Mangāns - daudzu enzīmu sastāvdaļa, kuri nepieciešami olbaltumu un taukskābju veidošanai organismā. Mangānu saturošie avoti pārtikas produktos ir rieksti, rudzu maize, zaļi lapu dārzeņi, pupas, tēja [12; 19].

Vanādijs - nav pierādītas bioloģiski nozīmīgas funkcijas cilvēka organismā. Avoti - sēnes, austeres, ķērpji [12; 16; 19; 20].

Kadmījs - toksisks elements. Kadmijs organismā pazemina gremošanas fermentu aktivitāti, traucē aizkuņģa dziedzera darbību, ogļhidrātu apmaiņu, sagrauj nieres, traucē kalcija un fosfora jonu apmaiņu kaulā, palielina kaulu lūzuma risku [12].

Svins arī ir toksisks mikroelements [11]. Svins organismā uzkrājas kaulaudos, aknās, nierēs, kā arī tas izraisa pārmaiņas nervu audos un asinsvados.

Senatnē svina jonu nokļūšana organismā galvenokārt saistīta ar ēdiena piesārņojumu, lietojot nekvalitatīvus emaljētus traukus, porcelāna, fajansa un māla traukus, kuri ir tikuši

pārklāti ar svina saturošu savienojumu glazūru, kā arī lietojot dzeramo ūdeni, kurš ir plūdis caur svina izgatavotām ūdensvada caurulēm [11; 12; 31].

Rezultātu interpretācijai paleouztura raksturošanas pētījumos tiek piedāvāti dažādi risinājumi - viens no tiem ir izvērtēt elementu attiecības, tādā veidā samazinot diagenēzes procesu ietekmi konkrētiem elementiem. Visbiežāk tiek izmantotas šādas elementu attiecības - Sr/Zn, Zn/Ca, Sr/Ca, Ba/Ca [18; 19; 21; 32-34].

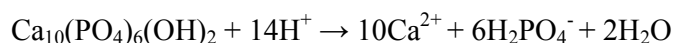
Sr/Ca attiecība raksturo gan ģeogrāfisko vietu, gan to, ka gaļēdāju kaulaudos noteiktā Sr/Ca attiecība ir mazāka nekā zālēdāju [21]. Daži faktori sarežģī šo vienkāršo interpretāciju - dažādi augi satur, dažādus Sr daudzumus; paaugstinātu Sr saturu kaulaudos dod arī jūras zivju produktu patēriņš. Ba/Sr un Ba/Ca attiecības raksturo ar uzņemto dominējošo jūras vai sauszemes pārtiku [35; 36].

Jāņem vērā fakts, ka kaulu saglabātību (fizikālķīmiskās īpašības) līdz ar to arī metālisko elementu satura sadalījumu osteoloģiskajā materiālā ietekmē apbedījuma vidē notiekošie diagenēzes procesi. Izmaiņas skeleta audos notiek savstarpējā iedarbībā ar augsni apbedījuma vietā, vidi un tajā mītošajiem mikroorganismiem [37; 38]. Skatoties no dotā pētījuma izpētes objekta viedokļa, osteoloģiskajam materiālam vislielāko kaitējumu nodara augsnē mītošie mikroorganismi, augsnes šķīdums, gruntsūdeņu svārstības.

Kaula sadrupšanu ietekmē 2 procesi. Baktērijas noārda kolagēnu; augsne, gruntsūdeņu svārstības, vides apstākļi ietekmē kaula apatīta sadrupšanu (dēdēšanu). Kaula kolagēna daļa noārdās pirmā un tad notiek kaula minerālās daļas dēdēšanas procesi - minerāla kristāli iespiežas kolagēna šķiedrās, pakļaujot tos šķīšanai. Jo vairāk kaula minerāls šķīst, poru izmēri palielinās un kaula kolagēns tiek vairāk pakļauts mikrobu iedarbībai.

Ūdens darbojas ne tikai uz kaula virsējo kārtu, bet tas iekļūst iekšējos vadu kanālu tīklos. Šinīs smalkajās porās ūdens piesātinās ar Ca^{2+} un PO_4^{3-} joniem, līdz ar to novērojama pretestība ūdens plūsmai ārā no kaula un hidroksilapatīta šķīšana ir ierobežota sakarā ar lokālo difūzijas gradientu. Ja kauli atrodas vidē, kur ir sausuma un slapjuma sezonālie periodi, hidrauliskais potenciāls izraisa piesātinātā ūdens plūsmu ārā no iekšējiem vadu kanāla tīkliem, tādējādi palielinot kaula porozitāti [39]. Kauli labāk saglabājas māla, sliktāk - smilts un grants augsnēs [40].

Hidroksilapatītu šķīdība gruntsūdeņos ir stipri atkarīga no augsnes šķīduma pH. Jo skābāka augsnes vide, jo apatīta šķīdība lielāka [41]:



Augsnē ar neitrālu pH vidi kalcija un fosfāta jonu koncentrācija augsnes šķīdumā ir tuvu piesātinājumam attiecībā uz hidroksilapatītu [38; 55].

Dažādas analīzes metodoloģijas tiek ieteiktas, lai novērtētu un novērstu apkārtējās vides ietekmi uz metālisko elementu noteikšanu un izvērtēšanu kaulaudu materiālā, bet neviena netiek ierosināta patstāvīgai lietošanai. Pētījumā paralēli elementu kvantificēšanai antropoloģiskā materiālā, tika veikts apbedījuma augsnes ķīmiskā sastāva izvērtējums un kaulaudu fizikālķīmisko īpašību novērtējums.

1.2. Kaulaudu fizikālķīmisko īpašību raksturošanas iespējas

Osteoloģiskā materiāla fizikālķīmisko īpašību izvērtējums dod zināmu ieskatu diaģenēzes procesu izraisītās pārmaiņās kompozītmateriālā sistēmā augsne (ar mikroorganismiem)-kauls-apkārtējā vide. Izmaiņu konstatēšana kaulu neorganiskās matricas savienojumu struktūrā un kristāliskumā, organisko savienojumu denaturācijā, porozitātē, var tikt sekmīgi lietota metālisko elementu saturs, to attiecību un izotopu rezultātu interpretācijā, kā arī raksturot paleovidi apbedījumā. Dažādas analītiskās metodes var tikt lietotas osteoloģiskā materiāla saglabātības raksturošanai:

- *struktūranalīze*

Kaulaudu kompozītmateriāla savienojumu, mineraloģisko un morfoloģisko īpašību, kristālu lielumu izmaiņu raksturošanai sekmīgi var tikt lietotas rentgendifraktometrijas (XRD) un Furjē transformācijas infrasarkanās spektroskopijas (FTIR) analīzes metodes [43-48].

Piemēram, diaģenēzes procesu laikā zīmīga daļa fosfāt- un/vai hidroksiljonu grupas apatīta struktūrā var tikt aizvietotas ar karbonātajoniem, fluorīdjoniem. F⁻ jonu iekļaušanās apatīta kristālrežģī, samazina tā šķīdību augsnes šķīdumā, izveidojot frankolītu Ca₅(PO₄, CO₃)₃F vai fluorapatītu Ca₅(PO₄)₃F [49].

- *kvantitatīva organisko un neorganisko savienojumu saturs noteikšana*

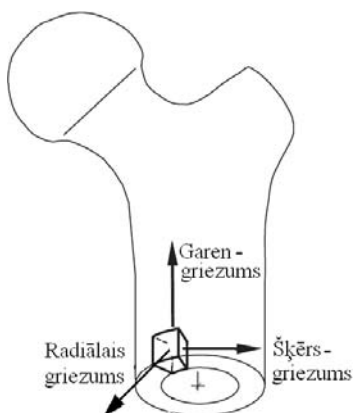
Termiski apstrādājot kaulaudu kompozītmateriālu, pēc masas zuduma izmaiņām konkrētās temperatūrās var izrēķināt ūdens, organisko, neorganisko savienojumu saturu paraugā. Diferenciāli termiskās analīzes (DTA) un termogravimetrijas (TG) līknes uzrāda masas izmaiņas noteiktās temperatūrās un raksturo reakciju siltumenerģijas (eksotermiskās un endotermiskās reakcijas). TG/DTA un XRD metodes ir piemērotas arī kremēšanas procesa temperatūru raksturošanai arheoloģisko pelnu paraugos [50].

- *mehāniskās īpašības*

Kaulaudu kompozītmateriāla mehāniskā uzvedība ir atkarīga no neorganiskā savienojuma tilpuma daļas, organiskās matricas, poru tilpuma [51-54]. Blīvajos kaulaudos

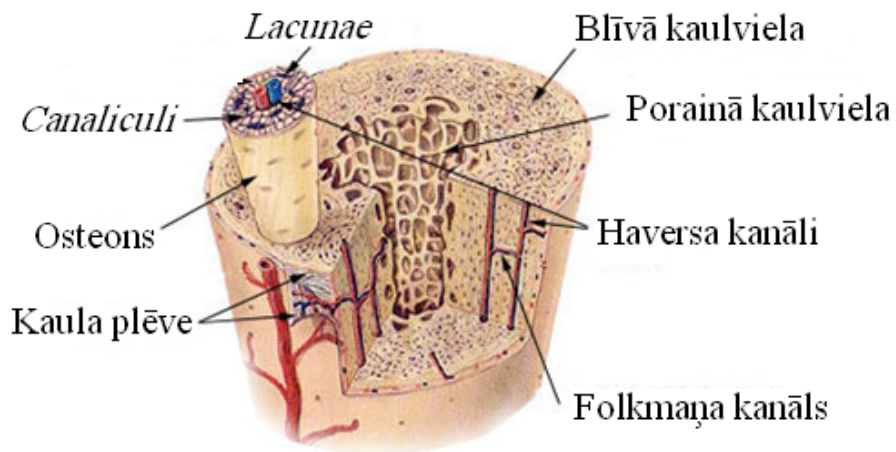
noteiktās mehāniskās īpašības ir viendabīgākas visā skeleta materiālā, salīdzinot ar porainajiem kaulaudiem un tiek uzskatīts, ka blīvie kaulaudi ir jutīgāks un drošāks indikators, raksturojot diaģenēzes procesu izraisītās strukturālās izmaiņas materiālā.

Kaula materiālam piemīt augsta spiedes stiprība, maza stiepes un bīdes stiprība, un šo spēku lielums ir atkarīgs no kristāla mikrostrukturā telpiskā izvietojuma (orientācijas) un sastāva. Noskaidrots, ka spiedes un stiepes spēks kaulaudu garengriezuma virzienā ir 1,5-2 reizes lielāks nekā šķērs griezumā un radiālā griezumā [55]. 1.3. attēlā attēloti definētie kaula griezumuma virzieni.



1.3. att. Definētie kaula griezumuma virzieni [56].

Blīvajos kaulaudos atrodas Haversa kanāli, Folkmaņa, kanāli, *lacunae*, *canaliculi*. Haversa kanāli satur mazos asins vadus un nervu šķiedras un tie izvietoti kaula garās ass virzienā, savukārt Folkmaņa kanāli savienojoties ar Haversa kanāliem ir orientēti perpendikulāri (skat. 1.4. att.). Pēc nāves apbedījumā laika gaitā kaulaudos šie kanāli izveidojas kā poras vai dobumi. Blīvajos kaulaudos porozitāte ir mazāka par 30 % (parasti tā ir 5-10 %) no kaula kopējā tilpuma. Savukārt porainajos kaulaudos porozitāte ir 50-90 % no kaula kopējā tilpuma [57].



1.4. att. Kanālu, asinsvadu izvietojums kaulaudu struktūrā [58].

- *retzemju elementu kvantitatīvā sastāva noteikšana*

Retzemju elementu kvantitatīva noteikšana ir vēl viens neatkarīgs faktors, kurš raksturo sistēmas augsne-augsnes šķīdums ietekmi uz kaulauda neorganisko daļu. Kaulaudu neorganiskā minerāla kristāliem ir liels virsmas laukums un augsta katjonu apmaiņas kapacitāte ar sorbcijas koeficientu 10^6 - 10^8 [44]. Kaulu veidojošo kristālu porās nokļuvušais augsnes šķīdums, laika gaitā palielina retzemju elementu kopējo saturu tajā.

- *elektroķīmiskās impedances mērījumi*

Elektroķīmiskās mērīšanas metodes var tikt sekmīgi lietotas kaulaudu mikrostruktūras izmaiņu konstatēšanai. Vadītspējas īpašības ietekmē mikrostruktūra, un impedances spektrs satur parametrus, kurus var tieši attiecināt uz mikrostruktūras izmaiņām.

Literatūrā ir maz pētījumu, kuros aprakstīti osteoloģiskā materiāla kopējās pretestības mērījumi. Kaulaudu materiāla sagatavošana analīzei ir viens no svarīgākiem nosacījumiem atkārtojamu impedances spektru iegūšanai. Parauga biezums ietekmē kapacitatīvo pretestību, līdz ar to biezums var variēt 1-2 mm robežās. Mikroskopā ir jānovērtē arī parauga mērāmās virsmas kvalitāte (plaisas, regularitāte). Publikācijās minēts, ka virsmas notīrīšanai paraugs jākodina 35 % fosforskābē 15 sekundes [59; 60]. Pirms mērījumiem paraugs ir jāpiesūcina ar to elektrolīta sāļu šķīdumu, kurā tiks veikti kopējās pretestības mērījumi.

Literatūras avotos eksperimentālie apstākļi ir aprakstīti skopi. Elektroķīmiskajā šūnā parasti izmantota trīs elektrodu sistēmu. Impedances spektru iegūšanai ir minēts plašs frekvenču mērīšanas diapazons sākot ar augstfrekvenču zonu no 10 MHz līdz zema frekvenču zonai 0,01 Hz, nav norādīts arī pieliktais spriegums [61].

Kombinējot dažādas analīzes metodes var novērtēt analizējamā materiāla matricu.

1.3. Analīzes metodoloģija

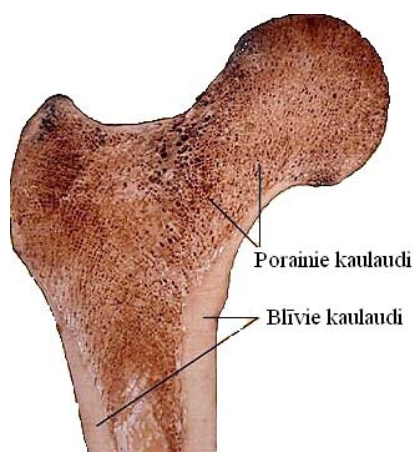
Lai iegūtie dati būtu salīdzināmi ir nepieciešams pēc noteiktas metodoloģijas precīzi aprakstīt paraugu sagatavošanas metodi. Metālisko elementu noteikšanai osteoloģiskā materiālā un augšņu paraugos ir vairāki darba etapi - paraugu ņemšana, žāvēšana, mineralizācija.

Paraugu ņemšana.

Osteoloģiskā materiāla ņemšana. Analīzei izvēlas tādu kaulaudu materiālu, kas reprezentatīvi atspoguļo ķīmisko sastāvu paraugā. Kvantitatīvā satura noteikšanai piemērotākās paraugu ņemšanas vietas atzītas skeleta apakšstilba un augšstilba kauli [12; 19; 62]. Tas skaidrojams ar to, ka šiem kauliem ir relatīvi lielāks blīvums salīdzinot ar citiem.

Citā literatūras aprakstā paraugi analīzēm tiek ņemti arī no ribas kaula [63]. Smrčka pētījumos konstatējis, ka elementi visvairāk koncentrējas garo kaulu galos [12].

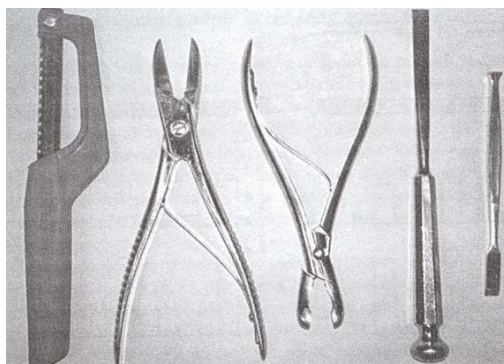
Vēl viens būtisks faktors, kurš jāievēro paraugu ņemšanas etapā, ir tas, ka kaulaudi ir gan blīvie, gan porainie (skat. 1.5. att.). Porainajiem kaulaudiem ir lielāks virsmas laukums, tie ir mazāk blīvi, mīkstāki salīdzinot ar blīvajiem kaulaudiem. Tie parasti atrodas garo kaulu galos un tajos intensīvāk noris metaboliskie procesi, piemēram, kalcija jonu apmaiņa. Reprezentatīva parauga iegūšanai savstarpēji salīdzinošu pētījumu plānošanai ir jāizvēlas viens no šiem abiem variantiem.



1.5. att. Kaulaudu iedalījuma attēlojums [64].

Tomēr kā labākie indikatori paleouztura raksturošanai ir atzīti zobi [17; 18; 21; 65; 66]. Tie ir mazāk poraini un cietāki audi nekā kauli, un mazāk pakļauti diagenēzes procesiem. Emaljā ir aptuveni 1 % organisko savienojumu, savukārt dentīnā - 18 %. Zobu atšķirīgā augšana kalpo uztura maiņas raksturošanai dažādos vecumos. Molārs1 (M1) raksturo uzturu bērnības un agrās jaunības gados, M2 un M3 - agrīna un vidējā brieduma periodā [26].

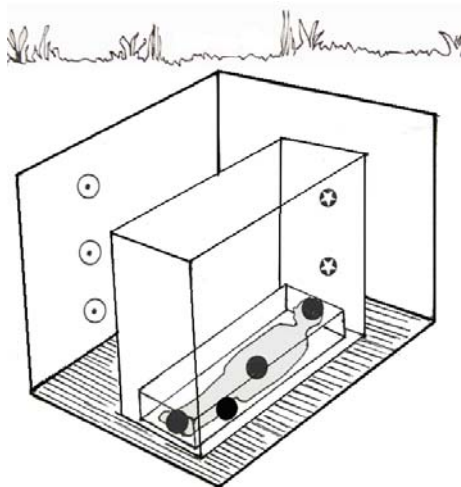
Kaulus un zobus notīra ar neilona suku, noskalo ar dejonizētu ūdeni vai virsmas efektīvākai attīrīšanai mazgā ultraskaņas vannā. Paraugus žāvē 80 °C 48 stundas. Analīzēm paraugu ņemšanai izmanto dimanta griezni vai ķirurģiskos instrumentus (skat. 1.6. att.) [12; 16; 19; 20]. Paraugus uzglabā polietilēna maisiņos.



1.6. att. Instrumenti kaula materiāla iegūšanai ķīmiskām analizēm [12].

Augsnes paraugu ņemšana. Augsnes un tajā esošo nogulumu izpētei ir svarīga loma arheoloģiskā kompleksa izvērtējumā [67]. Tā var sniegt informāciju par pētāmā objekta (kompleksa) teritoriju, izmantošanas iespējām un tajā notikušām aktivitātēm, ģeoloģisko vidi. Mikroskopiskā izpēte, metālisko elementu un organisko vielu atlikumu sadalījums augsnes dažādās apbedījuma vietās, raksturo mirstīgo atlieku un dažādu objektu trūdēšanas signatūru, mirušā apstrādi pirms apbedīšanas, apgērba audumu, senlietu pierādījumus.

Augšņu paraugi ir jāņem noteiktā vietā, noteiktā dziļumā, tādējādi nodrošinot komponentu saturu atbilstību to vidējam saturam visā analizējamajā objektā. 1.7. attēlā attēlota ieteicamā augsnes paraugu ņemšanas shēma.



1.7. att. Ieteicamā augsnes paraugu ņemšanas shēma [68].

Apzīm. ○ - ārpus kapa augsne ⊗ - augsne apbedījuma vietā ● - augsnes paraugi, kas ņemti zem skeleta

Žāvēšana. Žāvēšana ir nepieciešama, lai novērstu mitruma maiņas ietekmi uz paraugiem (galvenokārt bakterioloģiskā iedarbība) un iegūtajiem rezultātiem. Žāvēšanas metodei ir jānodrošina konstanta parauga masas iegūšana, kā arī tai pat laikā jābūt uzmanīgiem, lai

nenotiktu gaistošu vielu un metālisko savienojumu zudumi. Visoptimālākais osteoloģiskā materiāla žāvēšanas režīms ir 24 stundas 105 °C temperatūrā [20; 69]. Savukārt ieteiktā temperatūra augsnes žāvēšanai ir 36-40 °C temperatūrā līdz konstantai masai [70]. Temperatūras izvēli nosaka pētījumā izvēlēto savienojumu gaistamība.

Mineralizācija. Paraugu organiskās daļas sadalīšanai tiek lietoti galvenokārt divi mineralizācijas veidi: sausā un slapjā mineralizācija. Sausajā mineralizācijā paraugs tiek pārogļots un mineralizēts izmantojot siltumenerģiju, savukārt slapjajā mineralizācijā paraugs tiek sadalīts skābēs vai to maisījumos izmantojot vai nu siltumenerģijas, vai mikroviļņu enerģijas veidu. Parauga matricas sadalīšana ir svarīgs darba etaps analītiskā mērīšanas ciklā, tādēļ 1.1. tabulā attēlotas galvenās mineralizācijas metožu priekšrocības un trūkumi [71; 72].

1.1. tabula

Mineralizācijas metožu salīdzinājums

Parametri	Sausā mineralizācija	Slapjā mineralizācija	
		karsēšanas metode	mikroviļņu metode
1	2	3	4
Enerģija	siltumenerģija	siltumenerģija	Viļņu frekvence 2,450 MHz (12,2 cm); Kvantu enerģija 0,037 kcal/mol
Parauga iesvars, g	1-5 (iespēja sakoncentrēt analīta koncentrāciju šķīdumā un palielināt paraugu homogenitāti)	0,5	0,1-0,5
Mineralizācijas laiks, h	24-48	24-48	1-3
Mineralizācijas sistēma	atmosfēras spiedienā	atmosfēras vai paaugstinātā spiedienā	galvenokārt paaugstinātā spiedienā
Parauga mineralizācijas temperatūra, °C	atkarībā no nosakāmā elementa, bet vairumam elementu tā ir 450-525	skābes viršanas temperatūra	skābes viršanas temperatūra noteiktos spiediena apstākļos
Mineralizācijas kontrole	temperatūras (mufelkrāsns)	temperatūras (plītiņas, šķīduma)	automatizēta temperatūras un spiediena
Mineralizācijas trauki	korunds, porcelāns, kvarcs, platīns	kvarcs, stikls	kvarcs, PE, PP,
Gaistošo elementu noteikšanas iespējas (Hg/As/Se)	korunds, porcelāns, kvarcs, platīns	vidējas	labas
Skābju patēriņš	mazs	liels	vidējs

<i>1.1. tabulas turpinājums</i>			
1	2	3	4
Skābes koncentrācija šķīdumā pēc mineralizācijas	zināma	nav zināma	nav zināma
Oglekļa saturs šķīdumā pēc mineralizācijas	mazs	relatīvi liels	relatīvi mazs
Atgūstamība	70-90 %	~ 90 %	96-100 %
Atkārtojamība	atkarībā no nosakāmā elementa vāja - laba	labā	ļoti laba
Iespējamais piesārņojuma risks	augsts	vidējs	zems
Darba drošība	augsta	vidēja	augsta

Katrai mineralizācijas metodei ir savas priekšrocības un trūkumi, līdz ar to jāizvērtē kādus elementus grib noteikt ar kādu analīzes metodi un to kvantitatīvais daudzums pētāmajā objektā.

Literatūrā *osteoloģiskā materiāla* analīzei tiek piedāvātas dažādas paraugu mineralizācijas metodes. Kaulaudu mineralizācijai izmanto gan sauso, gan slapjo mineralizāciju.

Kā piemēru var minēt dažas izvēlētas metodes. Sausajā mineralizācijā parauga pārpelnošanu veic mufeļkrāsnī 725 °C temperatūrā 7 stundas un iegūtos pelnus šķīdina konc. HNO₃. Pēc šķīduma ietvaicēšanas līdz sausam atlikumam, analītu šķīdina 2 % HCl šķīdumā [20].

Slapjajā mineralizācijā paraugu mineralizē konc. HNO₃, karsējot 1 stundu 60 °C temperatūrā, tad temperatūru pakāpeniski palielinot līdz 130 °C. Karsēšanu šajā temperatūrā turpina līdz parauga pilnīgai mineralizācijai. Pēc atdzesēšanas analītu atšķaida ar dejonizētu ūdeni [12].

Zobu mineralizācijai galvenokārt izmanto slapjo mineralizāciju. Slapjās mineralizācijas veikšanai lieto HClO₄ un HNO₃ (1:4) maisījumu, paraugu mineralizē 2-4 dienas kvarca kolbā ar konusveida kvarca aizbāzni līdz šķīdums kļūst dzidrs. Noņem kvarca aizbāzni un šķīdumu ietvaicē. Pēc atdzesēšanas analītu šķīdina 1 M HNO₃. Šī mineralizācijas metode nav droša, jo HClO₄ veido sprādzienbīstamus savienojumus paraugu pilnīgi ietvaicējot [18; 21].

Literatūrā aprakstīts, ka zobus var mineralizēt HF un HNO₃ (4:1) maisījumā, karsējot noslēgtos teflona traukos līdz parauga pilnīgai mineralizācijai. Pēc šķīduma ietvaicēšanas līdz sausam atlikumam, analītu šķīdina 5 % HNO₃ šķīdumā [73].

Vēl viens veids kā veikt parauga mineralizāciju ir to diennakti izturēt konc. HNO₃ un maisījumu karsēt līdz šķīdums kļūst dzidrs. HNO₃ vietā var lietot HCl, kuru ietvaicē līdz nogulsnes ir vāji mitras un analītu šķīdina dejonizētā ūdenī [66; 69].

Kā redzams piedāvātās paraugu sadalīšanas metodes ir laikietilpīgas, dažas no tām ir daudzpakāpju, līdz ar to rezultātu atkārtojamība bieži vien nav piemērota mūsdienu prasībām. Visbiežāk lietotās minerālskābes ir HNO₃, HCl, HClO₄, HF.

Pētnieciskajā darbā paraugu mineralizācijas metodes pilnveidotas pamatojoties gan uz literatūrā aprakstītām metodēm, gan izvērtējot instrumentālo metožu uzstādītās prasības.

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija (ICP-MS) ir daudzelementu analīzes metode, kur kvantitatīvo noteikšanu veic atommasu diapazonā no 6 līdz 238, t.i. no Li līdz U, Metodei ir raksturīgi vairāki galvenie traucējošie faktori: izobārā spektrālā pārklāšanās; poliatomu molekulāro jonu spektrālā pārklāšanās; daudzlādiņu jonu ietekme; fona ietekme uz analītisko signālu; matricas efekti. Jo mazākas metālisko elementu koncentrācijas tiek mērītas, jo traucējošo faktoru ietekme ir lielāka. 1.2. tabulā ir norādīti biežāk sastopamie traucējošie faktori interesējošiem elementiem kaulaudu matricā.

1.2. tabula

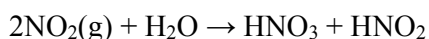
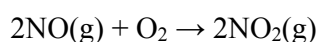
Iespējamie spektrālie traucējumi ICP-MS metodē metālisko elementu noteikšanai kaulaudu matricā [16; 74-79]

Izotops (izplatība, %)	Izobārie elementu joni	Izobārie, poliatomu molekulārie vienlādiņa pozitīvie joni	
		Skābju ietekme	Matricas ietekme
1	2	3	4
²⁴ Mg (78,99)	⁴⁸ Ca ²⁺		¹² C ₂
²⁵ Mg (10,0)			¹² C ₂ ¹ H, ¹² C ¹³ C
²⁶ Mg (11,0)			¹² C ¹⁴ N, ¹³ C ₂
⁴³ Ca (0,135)			
⁴⁴ Ca (2,086)		¹⁴ N ₂ ¹⁶ O	¹² C ¹⁶ O ₂
⁵¹ V (99,75)		³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N	
⁵⁵ Mn (100,0)		⁴⁰ Ar ¹⁵ N, ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H	³⁹ K ¹⁶ O
⁶³ Cu (39,17)		³⁵ Cl ¹⁴ N ₂	³¹ P ¹⁶ O ₂
⁶⁴ Zn (48,6)	⁶⁴ Ni ⁺	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³² S	⁴⁸ Ca ¹⁶ O, ³¹ P ¹⁶ O ₂ ¹ H
⁶⁵ Cu (30,83)		³² S ¹⁶ O ₂ ¹ H, ³³ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³³ S	⁴⁸ Ca ¹⁶ O ¹ H, ¹³⁰ Ba ²⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O
⁶⁶ Zn (27,9)		³⁴ S ¹⁶ O ₂ , ³² S ³⁴ S ₂	
⁶⁷ Zn (4,1)		³⁵ ClO ₂	
⁶⁸ Zn (18,8)		⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ ¹ H	⁴⁰ Ar ¹² C ¹⁶ O

1.2. tabulas turpinājums

1	2	3	4
⁸⁶ Sr (9,86)			¹² C ³⁷ Cl ₂ , ³⁸ Ar ⁴⁸ Ca, ⁴⁰ Ar ⁴⁶ Ca, ⁴⁰ Ca ⁴⁶ Ca
⁸⁸ Sr (82,58)			⁴⁰ Ar ⁴⁸ Ca, ⁴⁰ Ca ⁴⁸ Ca
⁹⁴ Mo (9,3)	⁹⁴ Zr ⁺		
⁹⁵ Mo (15,9)			⁴⁰ Ar ³⁹ K ¹⁶ O
⁹⁸ Mo (24,13)	⁹⁸ Ru ⁺		⁶³ Cu ³⁵ Cl

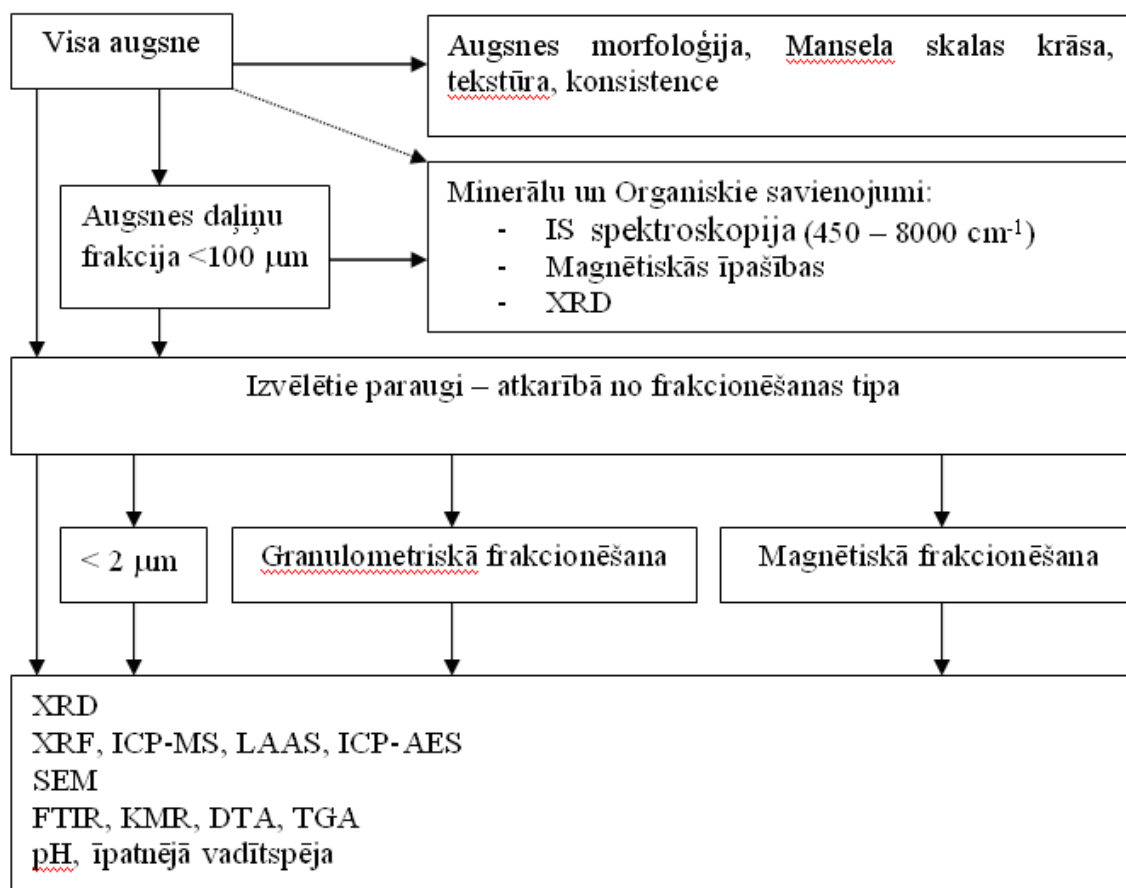
HNO₃ veido mazākus fona spektrālos traucējumus. Ir pierādīts, ka H₂O₂ lietošana samazina C saturu mineralizētā šķīdumā, kā arī papildus samazina NO tvaiku daudzumu un līdz ar to spiedienu slēgtajos mikroviļņu mineralizācijas trauciņos. Spiedienu mazinošais mehānisms skaidrojams ar sekojošām ķīmiskajām reakcijām [80]:



Izvērtējot iepriekš minēto, kā piemērotākais kaulaudu matricas sagraušanai tiks izvēlēts minerālskābes HNO₃ un oksidējošā aģenta H₂O₂ maisījums.

Daudzām analīzes metodēm analizējamais paraugs ir nepieciešams šķīduma veidā, izņēmums ir lāzera ablācijas induktīvi saistītās plazmas masspektrometrijas (LA-ICP-MS) un rentgenfluorescences spektrometrijas (XRF) metodes, kurās pārsvarā lieto cietus paraugus. LA-ICP-MS metode ir īpaši piemērota zobu analīzēm, jo nepieciešama minimāla parauga destrukcija metālisko elementu saturu noteikšanai dažādos parauga virsmas punktos [81-83]. Tomēr šīs metodes galvenais trūkums ir piemērotu references materiālu komerciālā pieejamība.

Metālisko elementu noteikšana *augsnē*. Pirms augsnes paraugu sijāšanas lielākās saknes, akmeņus, kaulu fragmentus, kramus un citus svešķermeņus atdala. Sijāšanu veic caur sietu ar acs diametru 2 mm [84-86]. Augsne nodrošina agresīvu vidi organisko vielu bionoārdīšanās, minerālu dēdēšanas un rekrystalizācijas procesos. Dažāda veida fizikālķīmiskās analīzes metodes tiek veiktas augsnes raksturošanai tiesmedicīnā (skat. 1.8. att.), orientējoties uz tādām daudzdisciplīnu jomām, kā augsnes zinātne, ģeoķīmija, mineraloģija, molekulārā bioloģija, ģeofizika, arheoloģija un kriminālistika.



1.8. att. Shēma augsnes fizikālķīmisko īpašību raksturošanai [87].

Apzīm. LAAS - liesmas atomabsorbciometrija, ICP-OES - induktīvi saistītās plazmas atomemisijas spektrometrija, IS- infrasarkans, SEM – skenējošais elektronmikroskops, KMR - kodolmagnētiskā rezonanse

Dažādi ekstrahentu šķīdumi (variējot pH un temperatūru) tiek lietoti augsnes (apmaiņas vai biopieejamās, karbonātu, Fe/Mn oksīdu, organiskās, atlikuma jeb kopējās) frakciju raksturošanai metālisko elementu aspektā.

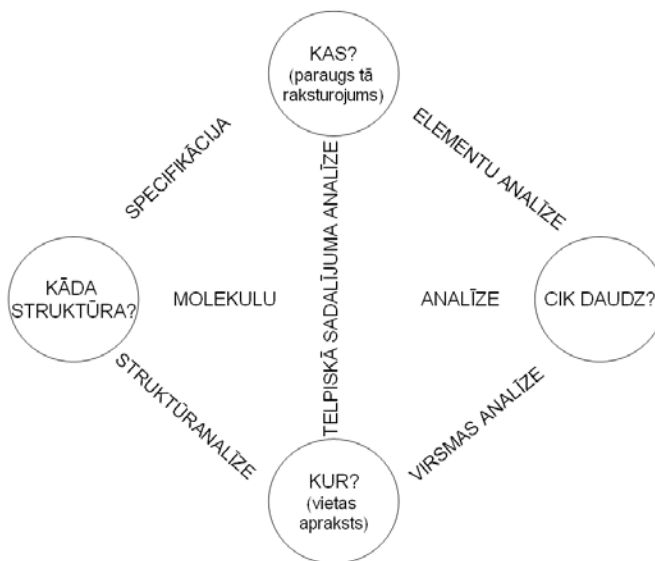
Darbā elementu noteikšanai augsnē tika izvēlēta ekstrakcija 1M slāpekļskābē.

Izvērtējot elementu koncentrāciju diapazonu analizējamajos paraugos, pētnieciskajā darbā tika lietotas LAAS, ETAAS, ICP-MS, XRF analīzes metodes.

1.4. Analīzes metodes

Fizikālķīmisko metožu izmantošanai ir būtiska nozīme arheoloģisko objektu izpētē. Arheoloģisko objektu raksturošanas pamatā ir informācijas ieguve par civilizācijas (sabiedrības) kultūru senatnē. Senlietas un osteoloģiskais materiāls ir liecības, ko atrod arheoloģiskajos izrakumos un viens no šo objektu raksturojošiem parametriem ir izejmateriāls no kādiem savienojumiem (organiskiem vai /un neorganiskiem) tie ir veidoti. Diemžēl

materiāli nav inerti pret apkārtējās vides apstākļu ietekmi, tādējādi laika gaitā var rasties jauni blakusprodukti. Kvalitatīvajā un kvantitatīvajā analīzē iegūst informāciju par analizējamo objektu sastāvu, struktūru un kompozīciju un spriež par iespējamām diagenēzes procesu izraisītām izmaiņām tajos. Sekmīgi arheoloģiskā materiāla novērtēšanai var izmantot 1.9. attēlā parādīto shēmu.



1.9. att. Arheoloģiskā materiāla novērtēšanas shēma [88].

Pilnveidojot instrumentālās analīzes metodes, pieaug interese pēc paraugu nesagraujošām vai daudzkomponentu analīzēm mazā parauga daudzumā. Daži analītisko metožu raksturojošie parametri un paraugu sagatavošanas veidi ir salīdzināti 1.3. tabulā.

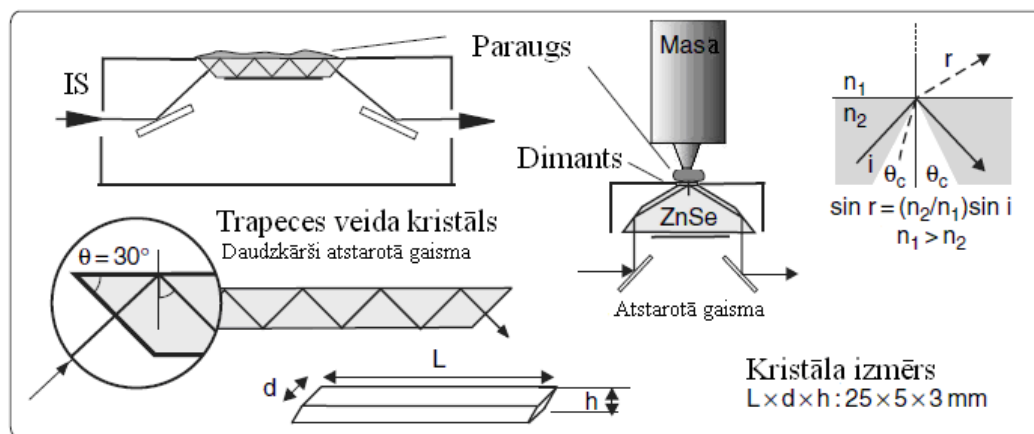
1.3. tabula

Parametrs	Dažu instrumentālo metožu salīdzinājums					
	Struktūras raksturošana		Kvantitatīva saturs noteikšana			
	XRD	ATR-FTIR	TG	XRF	LAAS	ICP-MS
1	2	3	4	5	6	7
Nepieciešamais parauga daudzums, g	0,25	0,01	0,015	1	0,25 (makroelem)	0,15-0,25
Parauga veids:						
-Pulveris	+	+	+	+	+	+
-Parauga daļa			+	+	+	+
Paraugu sagraujoša metode	Nē	Nē	Jā	Nē	Jā	Jā

			1.3. tabulas turpinājums			
1	2	3	4	5	6	7
Analīzes metode						
-Vienelementu					+	
-Daudzelementu				+		+
-Neorganisko sav.			+			
-Organisko sav.			+			
Analītiskais koncentrāciju diapazons						
- < 1 mg kg ⁻¹			-	-	-	+
- 1 mg kg ⁻¹ -1g kg ⁻¹			-	+	+	+
- 1g kg ⁻¹ -100 g kg ⁻¹			+	+	+	+
Analīzes laiks			80 min	40 s/elem.	5-10 s/elem	10 s/elem.

Pētnieciskajā darbā lietotās analītiskās metodes aprakstītas zemāk.

FTIR metode. Dažādas ķīmiskās saites absorbē dažādus enerģijas infrasarkanos kvantus un pie attiecīgiem viļņu garumiem infrasarkanajā spektrā novērojamas absorbcijas joslas. FTIR metodē infrasarkanais starojums tiek izvadīts cauri interferomentam (optiska ierīce, kurā reģistrē gaismas viļņu interferences ainu). Pēc infrasarkanās gaismas iziešanas cauri paraugam tiek reģistrēta pētāmā starojuma interferogramma, kura pēc tālākas signālu apstrādes tiek pārveidota starojuma spektrā (skat. 1.10. att.).



1.10. att. ATR-FTIR principālā shēma [89].

FTIR metodes lietošanas iespējas ir plašas, galvenokārt izmanto ķīmisko savienojumu vai arī funkcionālo grupu identificēšanai vielās, kvantitatīva sastāva savienojumu noteikšanai vairāku vielu maisījumā. Pētījumā izmantota ATR-FTIR metode. Šīs metodes priekšrocības arheoloģisko objektu izpētē ir tādas, ka nepieciešams ļoti mazs parauga daudzums un nav vajadzīga speciāla tā apstrāde.

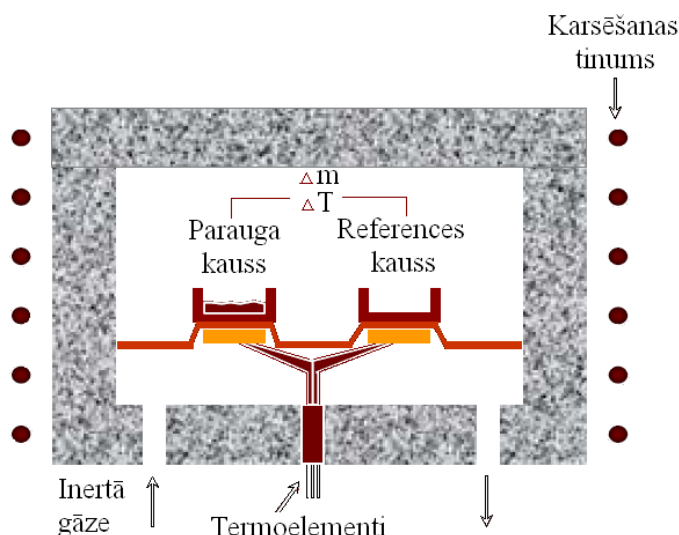
Rentgendifraktometrija ir kristalogrāfijas metode, kurā iegūst un analizē rentgenstaru difrakcijas ainu kristālos. Rentgenstarojuma iedarbību ar kristāliskajām vielām var iedomāties kā elektromagnētisko viļņu atstarošanu no kristāliskās struktūras atomu plaknēm. Tas kādos virzienos elektromagnētiskie viļņi tiek izkliedēti ir stipri atkarīgs no atomu izkārtojuma kristāliskajā vielā [90].

Difraktometra darbības princips ir tāds, ka rentgenstaru kūlis no rentgenlampas krīt uz pētāmo paraugu, kas novietots goniometra paraugu turētājā. Ar goniometru rentgenlampa griežas ap horizontālu asi, uz kuras novietots analizējamais paraugs, pie tam precīzi tiek izmērīts pagrieziena leņķis. Ap to pašu goniometra asi griežas arī detektors (kvantu skaitītājs). Sprieguma impulsi no kvantu skaitītāja nokļūst impulsu pastiprinātāja blokā un pēc tam nonāk impulsu pārveidotājā (multivibratorā), kur tie visi iegūst vienādu ilgumu, formu un lielumu un ciparu signāla veidā tiek nodoti rentgendifraktometram pieslēgtajam datoram, kas ir apgādāts ar atbilstošu programmatūru rentgendifraktometra vadībai. Ir četri visbiežāk lietoto detektoru veidi - Si(Li) pusvadītāja detektors, gāzes proporcionālais skaitītājs, germānija detektors un scintilācijas detektors [91].

Termiskās analīzes metode. TGA/DTA analīzē mēra temperatūras ietekmi uz materiāla īpašībām. TGA analīzē parauga masas izmaiņa tiek mērīta kā temperatūras funkcija kontrolētos apstākļos, noskaidrojot materiāla sadalīšanās temperatūru. Savukārt DTA analīzē mēra temperatūras starpību starp inerto referenci un paraugu kā funkciju no temperatūras, raksturojot materiāla endo- un eksotermiskās reakcijas, fāžu pārejas.

Parauga un references svaru stienīši ir novietoti atsevišķi horizontālā virzienā. Vienam svaru stienītim galā atrodas tukšais references kausiņš, otram - analizējamais paraugs. Kausiņi ir veidoti no platīna, alumīnija, porcelāna materiāla, tos izvēlas atkarībā no karsēšanas režīma. Karsēšanas procesā rodoties parauga masas izmaiņām, optiskās pozīcijas sensori to detektē un signāls tiek nosūtīts uz svaru shēmas bloku, kur to pārveido strāvas veidā. Savukārt DTA analīzē temperatūras izmaiņas starp parauga un references šūnu tiek kontrolētas ar termoelementiem (platīns - platīns rodijs 13 %). Lai izvairītos no parauga degšanas, reaģēšanas ar gaisu, oksidēšanos, var lietot N₂ vai Ar gāzes (skat. 1.11. att.).

Ar šīm analīzes metodēm var raksturot materiāla termisko stabilitāti, oksidatīvo stabilitāti, sadalīšanās kinētiku, novērtēt sastāvu, mitrumu, gaistošās vielas, kvantitatīvo sastāvu, tīrības pakāpi.



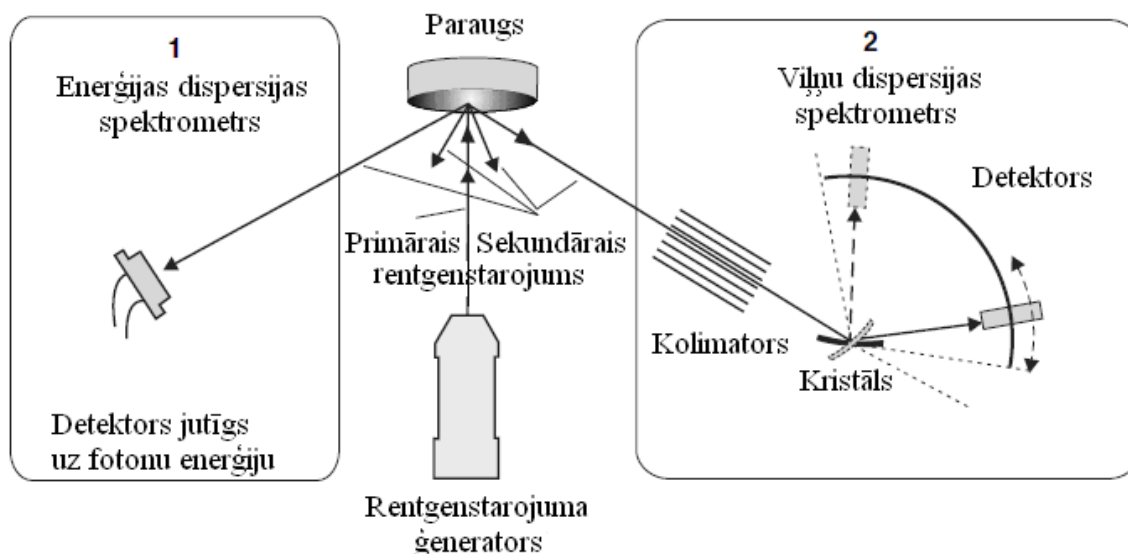
1.11. att. TG/DTA principiālā shēma [92].

Elektroķīmiskās impedances spektroskopija ir jutīga un sarežģīta mērīšanas metode. Elektroķīmisko impedanci mēra pievadot elektroķīmiskajai šūnai maiņstrāvas spriegumu un mēra šūnai caurplūstošo elektrisko strāvu. Reģistrējot caurplūstošās strāvas signālu pie noteiktas potenciāla frekvences, iegūst impedances spektru, kuru statistiski un matemātiski apstrādājot, nosaka šī spektra raksturīgos parametrus - kopējo impedanci, kapacitāti un var novērtēt porozitāti [93].

Šo metodi lieto pētījumos, kuros jāraksturo analizējamā objekta elektroķīmiskie un oksidēšanās - reducēšanās procesi dažādu faktoru ietekmē, absorbcijas procesi uz virsmām, elektronu pārneses mehānismi uz ķīmiski modificētām elektrodu virsmām, porozitāti u.t.t.

Rentgenfluorescences spektrometrija ir viena no nozīmīgākām metodēm elementu kvantitatīvā un kvalitatīvā sastāva noteikšanai dažādos materiālos, piemēram, tā plaši tiek lietota farmācijas preparātu, metālu, cementa, polimēru, plastmasas, tiesmedicīnas, kalnrūpniecības, mineraloģijas un ģeoloģijas analīzēs. Tā ir ātra un vielu nesagraujoša analīze. Rentgenfluorescentā analīzē ar primāro rentgenstarojumu, kurš rodas lietojot Rh, W, Mo, Cr lampas, no atomu iekšējiem enerģijas līmeņiem (parasti K un L) tiek izsisti elektroni, līdz ar to šajās vietās parādās tukšumi, kas aizpildās ar elektroniem no augstākiem enerģijas līmeņiem. Šajās pārejās izdalās rentgenstarojums ar vājāku enerģiju, to sauc par sekundāro rentgenstarojumu. Rentgenfluorescentās analīzes spektros tiek attēlota starojuma intensitāte atkarībā no enerģijas. Izstarotais sekundārais rentgenstarojums ir jāsadala atsevišķās spektrālajās līnijās. Ir 2 veidu spektra reģistrēšanas paņēmieni - ED-XRF (enerģijas dispersijas, atdala katru specifisko fluorescences līniju, pamatojoties uz fluorescences fotonu enerģiju) un WD-XRF (viļņu dispersijas, atdala katru fluorescences līniju specifiskā atstarošanās leņķī ar prizmas palīdzību pamatojoties uz dažādiem viļņiem rentgenstarojumā).

Iegūtās starojuma intensitātes reģistrē ar detektoriem - gāzes proporcionālo un scintilācijas skaitītāju, kā arī Li(Si) (skat. 1.12. att).



1.12. att. ED-XRF un WD-XRF principiālā shēma [89].

Literatūrā kā piemērotākās metālisko elementu satura kvantificēšanas metodes plaši izmanto arī citas spektrometriskās metodes:

- ✓ liesmas atomabsorbciometriju (LAAS);
- ✓ elektrotermālo atomabsorbciometriju (ET-AAS);
- ✓ induktīvi saistītās plazmas masspektrometriju (ICP-MS).

Atomabsorbciometrija ir kļuvusi par klasisku metodi metālisko elementu analīzē. Metodes pamatprincips - caur atomtvaiku laiž gaismas kvantu plūsmu. Jo vairāk atomtvaikā ir attiecīgā elementa atomi, jo vairāk gaismas tiek absorbēts. Pēc starojumjaudas samazināšanās spriež par absorbēt spējīgo atomu koncentrāciju atomtvaikā. AAS nepieciešams ārējs gaismas avots, kurš absorbē nosakāmā metāla atomus. Parasti tie ir līnīspektru gaismas avoti. Plašāk lietojamie gaismas avoti ir dobās katoda lampas, bezelektroda izlādes gāzes lampas [94; 95].

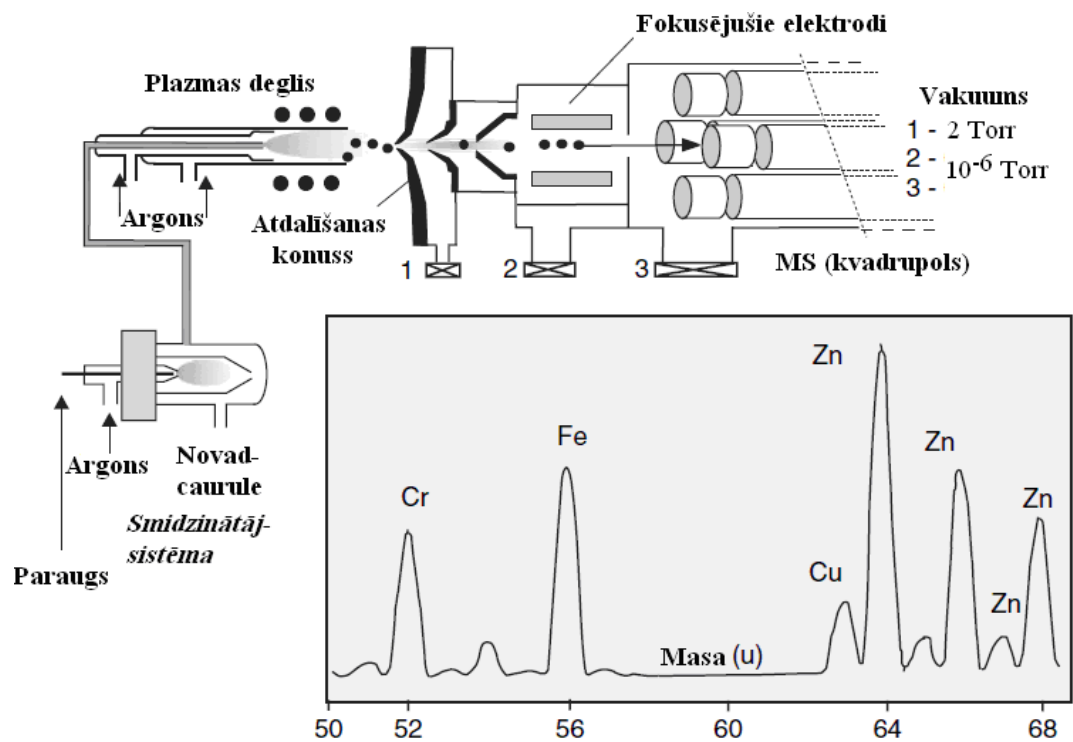
Atomtvaika iegūšanai nepieciešams atomizators. AAS lieto trīs atomizācijas tehnikas: liesmas, elektrotermiskā (grafīta krāsns) un augsto tvaiku ģenerācija. Darbā tika lietoti pirmie divi veidi. Ideālā gadījumā atomizatorā jānoris tikai atomizācijai un atomiem ir jāpaliek neierosinātiem, jo kvantus absorbē tieši neierosinātie elementa atomi.

Abas šīs atomizācijas tehnikas atšķiras pēc noteikšanas jutības, analīzes laika, nepieciešamā parauga tilpuma, matricas ietekmes uz absorbcijas signālu, nosakāmo elementu kopumu un mērījumu izmaksām.

Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrija pašreiz ir viena no atzītākām neorganiskās analīzes metodēm, pateicoties gan augstai jutībai, gan iespējamai elementu specificēšanai ICP-MS sajūdzot kopā ar dažādām hromatogrāfijas iekārtām, kā arī cietu paraugu analīzē, kombinējot ar lāzeru ablācijas iekārtu.

ICP sistēmā tiek ģenerēta augstas temperatūras plazma, kurā veidojas gan analizējamā šķīduma, gan plazmas ģenerēšanai lietotās gāzes pozitīvi lādēti atomārie un poliatomārie joni, negatīvie joni, elektroni, fotoni, molekulārie joni. ICP-MS metode pielāgota vienlādiņa pozitīvo jonu noteikšanai.

ICP-MS principiālā shēma attēlota 1.13. attēlā. Parauga šķīdums ar peristaltikas sūkņa palīdzību tiek ievadīts smidzinātājsistēmā (smidzinātājs, smidzinātājkamera), kurā šķīdums tiek pārvērsts aerosola veidā. Analītiskiem mērķiem der ap 1-80 μm lieli aerosoli. Plazmas avota radīšanai nepieciešamie pamatkomponenti ir plazmas deglis, RF (radio frekvences) tinums, RF jauda. Plazma tiek iniciēta ar dažiem sēklas elektroniem, kurus ģenerē ar Teslas tinuma dzirksteli. Kad plazma iniciēta, sākas ilgstošs process, ko sauc par induktīvo saiti. Šeit sēklas elektroni tiek paātrināti RF elektromagnētiskajā laukā un sadursmē ar gāzes molekulām rodas jauni elektroni un joni, līdz šis process turpinās lavīnveidīgi ar kaskādes efektu. Tikko gāze ir jonizēta, tad process ir patvaļīgs līdz tam brīdim, kamēr tiek pievadīta radiofrekvence. Interfeisa galvenā funkcija jonu kūli reprezentatīvi pārvietot no plazmas uz masspektrometrijas sistēmu, t.i. no atmosfēras spiediena 760 Torr pazeminātā spiedienā 10^{-6} Torr. Vakuuma sistēmā jonu kūlis tiek virzīts uz *jonu lēcām* (fokusējošie elektrodi). Jonu fokusēšanas pamatuzdevumus ir maksimāli lielāku skaitu analīta jonu virzīt no interfeisa reģiona uz masas atdalīšanas sistēmu, atdalot matricas komponentus. [96]. Masspektrometrs atrodas starp jonu optiku un detektoru. Masspektrometra darbības pamatfunkcija atdalīt specifiskās masas lādiņa attiecības jonus no multijonu kūļa. Ir 4 komercializēti masspektrometri - kvadrupola masas filtri, vienreizējās un dubultās fokusēšanas magnētiskais sektors, nolidojuma laika un jonu slazda. Detektors mēra specifiskā jona radīto signālu. Šis signāls ir tieši proporcionāls koncentrācijai paraugā. Detektoram jābūt ar augstu jutību, lai varētu reģistrēt ļoti mazu koncentrāciju radītos signālus, tāpēc lieto signālu pastiprinošas ierīces. To mūsdienās veic ar dinožu tipa elektronu pavairotājierīcēm [97].



1.13. att. ICP-MS principālā shēma [89].

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Darbā izmantotā aparatūra

- ✓ Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs ELAN DRC-e, PerkinElmer
Specifikācija- RF jauda 500-1600 W (darbojas pie 1300W), plazmas gāzes plūsmas ātrums 15 L min⁻¹, palīgģāzes plūsmas ātrums 1,2 L min⁻¹, smidzinātāja plūsmas ātrums 0,9-1,2 L min⁻¹, jonu lēcu spriegums 5-12 V (atkarīgs no elementa)
- ✓ Liesmas atomabsorbcijas spektrometrs AANALYST 200, PerkinElmer
Specifikācija- dobā katoda lampa, Deitērija fona korekcija, acetilēna gāzes plūsmas ātrums 2,5 L min⁻¹
- ✓ Elektrotermālais atomabsorbcijas spektrometrs AANALYST 600, PerkinElmer
Specifikācija- dobā katoda lampa vai bezelektroda izlādes lampa, Zēmana fona korekcija, argona gāzes plūsmas ātrums 250 mL min⁻¹(maksimālais -700 mL min⁻¹), laukuma/augstuma signāls
- ✓ Pulvera rentgendifraktometrs D8 Advance Bruker
Specifikācija- vara anoda rentgenlampa ar spriegumu 40 kV un strāvas stiprumu 40 mA, scintilācijas detektors, diverģences un pretizkliedes spraugas izmērs 1 mm, detektora spraugas izmērs 0,6 mm
- ✓ Enerģijas dispersijas rentgenfluorescences mikroanalizators EDAX Eagle III. Darbs veikts LU Cietvielu fizikas institūtā.
Specifikācija- telpiskā (x-y) izšķirtspēja 50 μm. Paraugu ierosina ar mikrokapilāru lēcas fokusētu Rh anoda rentgenlampas starojumu, rentgenfluorescences spektru reģistrē ar enerģiju - dispersu Si detektoru
- ✓ Infrasarkanais spektrometrs Nicolet 6700 FTIR. Darbs veikts Tartu universitātē.
Specifikācija- palīgierīce ATR „Smart Splitpea”, ATR kristāls - dimants (refrakcijas indekss 2,418)
- ✓ Materiālu testēšanas mašīna BDO-FB020TN, Zwick Roell. Darbs veikts Rīgas Tehniskā universitātē.
- ✓ Potenciostats Autolab PGSTAT 30 elektroķīmisko parametru raksturošana
Specifikācija- maksimālā strāvas jauda ± 250mA, maksimālā sprieguma jauda ± 100V
- ✓ Horizontāli diferenciālā svaru metode TG/DTA 6300
Specifikācija- maksimālā masa 200 mg, karsēšanas temperatūra 18-1500 °C, karsēšanas ātrums 0,01-100 °C min⁻¹.
- ✓ Mikroviļņu mineralizācijas iekārta MULTIWAVE 3000, Anton Paar

Specifikācija- jauda 5-1200 W, 8 trauku rotators, infrasarkanais temperatūras mērītājs, viena trauka spiediena kontrole. 100 mL augstspiediena teflona trauki (maksimālais spiediens 100 bar un maksimālā temperatūra 260 °C)

- ✓ Bumbu homogenizēšanas dzirnavas Retsch MM301

Specifikācija- maksimālā frekvence 30 Hz, homogenizēšanas maksimālais laiks 99 min, nerūsējošā tērauda trauciņu tilpums 25 un 50 mL, bumbas diametrs 15 un 25 mm (attiecīgi), nerūsējošā tērauda sastāvs (%) Fe (76,5), Cr (19), Mn (1), Si (1), C (0,95), P (0,04), S (0,03)

- ✓ Kratītājs Biosan OS10

Specifikācija- apgriezīgu skaits 50-350 apgr/min

- ✓ pH metrs Adrona

Specifikācija- pH elektrods Hamilton, automātiska temperatūras korekcija

- ✓ Analītiskie svāri Precisa XB220A

Specifikācija- maksimālā masa 220g, precizitāte $\pm 0,0001$ g

- ✓ Žāvējāmais skapis Memmert

Specifikācija- temperatūra 0-220 °C

- ✓ Ultraskaņas vanna Sonorex RK100

Specifikācija-jauda 160 W, tilpums 3 L, frekvence 35 kHz

- ✓ Vakuuma sūknis Komovska

Specifikācija- vakuums - 1-3 mm Hg staba

- ✓ Hidrauliskā, manuālā spiedprese Fluxana,

Specifikācija- maksimālais spiediens 25 tonnas

2.2. Izejvielu apskats

- ✓ dejonizēts ūdens, 18,2 M Ω /cm, Milipore Simplicity
- ✓ slāpekļskābe, HNO₃, 65 % Suprapur, Merck, Lot. Nr.:ZU670341, CAS Nr.: [7697-37-2]; R:35, S:28-26-36-45
- ✓ ūdeņraža peroksīds, H₂O₂, 30 % Suprapur, Merck, Lot. Nr.:ZU62061798, CAS Nr.: [7722-84-1]; R:23-41, S:26-28A-36/37/39-45
- ✓ sāļsskābe, HCl, 33 %, CAS Nr.: [7647-01-0]; R:34-37, S:26-45
- ✓ Mg, Al, Cr, Mn, Cu, Rh, Cd, In, Ce, Pb, Th standartšķīdums 1 % HNO₃, $\gamma = 10 \mu\text{g L}^{-1}$, PerkinElmer Pure, Lot. Nr.:5-44GS, CAS Nr.: [7697-37-2]; R:34, S:36/37/39-26-45
- ✓ Li, Be, B, Na, Mg, Al, Ca, Se, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sc, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, La, Eu, Ho, Yb, Tl, Pb, Th, U standartšķīdums 2 % HNO₃, $\gamma = 10 \mu\text{g mL}^{-1}$, High-

Purity Standards, Lot. Nr.:529907, R:34, S:36, 37, 39-26-45. Derīgs līdz 2008. gada februārim.

- ✓ Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb standartšķīdums 7 % HNO₃, $\gamma = 100 \mu\text{g mL}^{-1}$, Inorganic Ventures, Lot. Nr.:B2-MEB263028, R:34, S:26, 45, 36, 37, 39. Derīgs līdz 2011. gada 1. decembrim.
- ✓ Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S, Se, Sm, Sr, Th, Tl, Tm, U, V, Yb, Zn standartšķīdums 3 % HNO₃, $\gamma = 10 \mu\text{g mL}^{-1}$, Inorganic Ventures, Lot. Nr.:D2-MEB337023, R:36, 38, S:26. Derīgs līdz 2012. gada 1. aprīlim.
- ✓ 1 % Mg(NO₃)₂ matricas modifikators 1 % HNO₃, High-Purity Standards, Lot.Nr.:0722538
- ✓ 1 % Pd matricas modifikators 10 % HNO₃, High-Purity Standards, Lot.Nr.:0715832
- ✓ 10 % NH₄H₂PO₄ matricas modifikators 0,05 % HNO₃, High-Purity Standards, Lot.Nr.:0811509
- ✓ Pb standartšķīdums 0,5 mol L⁻¹ HNO₃, $\gamma = 1000 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}$, Scharlau, R:36/38, S:26-37. Derīgs līdz 2009. gada 1. februārim.
- ✓ Ca standartšķīdums 0,5M HNO₃, $\gamma = 999 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$, Merck, R:36/38 S:26. Derīgs līdz 2010. gada 1. martam.
- ✓ NaCl, analītiskās tīrības pakāpes
- ✓ Kaulu miltu standartreferences materiāls NIST SRM 1486, 50 g
- ✓ Cūkas kauls kā laboratorijas references materiāls

Arheoloģiskajos izrakumos iegūtā antropoloģiskā materiāla zinātniski pētnieciskā izpēte (morfoloģiskā, ķīmiskā analīze) nav pretrunā ar Latvijas Republikas likumdošanu un tai ir kultūrvēsturiska un izglītojoša nozīme Latvijas iedzīvotāju saimnieciskās, sociālās, kultūras dzīves raksturošanai senatnē. Pēc antropoloģiskā materiāla izpētes vairumā gadījumu tas tiek pārāpbedīts, nodrošinot ētikas normas pret apbedītajiem.

2.3. Kaulaudu fizikālķīmisko īpašību raksturojums

Paleouztura raksturošanai tika izvēlēts blīvais kaulaudu materiāls, tā labāk orientētās struktūras dēļ [98].

Pirmais pētījuma virziens bija eksperimentāli raksturot blīvo kaulaudu kompozītmateriāla fizikālķīmiskās īpašības ar dažādām analītiskām metodēm un, ņemot vērā

arheoloģisko materiālu datējumu un saglabātību, ja nepieciešams, ieviest korekcijas metālisko elementu rezultātos labākai paraugu savstarpējai salīdzināšanai.

Apzinoties osteoloģiskā materiāla vēsturisko vērtību, tika izstrādāta analīzes metožu shēma, pēc kuras noteiktā secībā ar vienu cilindrisku paraugu tika veiktas vairākas ķīmiskās analīzes, nosakot dažādus kaulaudu kompozītmateriāla fizikālķīmisko īpašību parametrus. Lai novērtētu analīzes metožu piemērotību, efektivitāti, selektivitāti osteoloģiskā materiāla izpētē, paraugi tika ņemti no divām apbedījuma vietām, tādējādi noskaidrojot iegūto parametru vērtību likumsakarības.

Tika izvēlēti divi izpētes objekti - Zvejnieku akmens laikmeta (7.-2. gadu tūkstošis p.m.ē.) kapulauks un Rīgas Sv. Pētera baznīcas (13.-17. gs.) kapsēta. No Zvejnieku akmens laikmeta apbedījumiem pētījumam tika paņemti paraugi no 8 indivīdiem. Raksturojot apbedījumus kapulaukā, augsne kapa bedru pildījumā bija līdzīga - virsējā kārtā - grants, bet apbedījumā - smilts [99].

Savukārt no Rīgas Sv. Pētera baznīcas kapsētas, kura atradās puslokā ap baznīcu dienvidu - austrumu un ziemeļu pusē, tika ņemti paraugi no 6 indivīdiem.

Izrakumu laikā tika konstatēts kultūrslānis ar ļoti sarežģītu stratigrāfiju. Tas saturēja gan pārjauktus viduslaiku kapsētas slāņus ar vairākiem simtiem atšķirīgas saglabāšanas pakāpes apbedījumiem, gan pilsētas kultūrslāni ar dažāda rakstura objektiem, tas izskaidrojams ar to, ka šī kapsēta pastāvējusi jau 1209. gadā, bet apbedīšana aizliegta 1773. gadā. 2004. gada izrakumu apakšējos horizontos tika atsegts tumšais, dažkārt ziliem māliem jauktais kultūrslānis. Ņemot vērā viduslaiku pilsētas šaurību, nelielajā kapsētas teritorijā tika veikti atkārtoti apbedījumi un ik pa laikam uzbērts jauns gaišu smilšu vai pelēkas zemes slānis, kur ieraktas daudzās apbedījumu kārtas. Kā parādīja 2004. gada izrakumi, apbedījumi veikti 22 kārtās. Diemžēl katra atsevišķa kapu līmeņa precīza datēšana nebija iespējama, jo tika atrastas maz monētu vai citu datējošu piedevu. Tika secināts, ka katra nākamā apbedījuma kārtā veidota vidēji ik pēc 26 gadiem [100].

Paraugi analīzei tika ņemti no apakšstilba kaula blīvās vidusdaļas (skat. 2.1. att.), tos rūpīgi notīrot ar neilona suku. Blīvā kaulauda daļas izgriešanai tika lietots dīmanta kroņurbis (skat. 2.2. att.). Urbja darba apgriezieni 2 apgr/s. Paraugi tika izgriezti cilindriskā formā (diametrs - 8 mm, biezums $1,25 \text{ mm} \pm 0,25 \text{ mm}$). Paraugu biezums variēja no manuālās apstrādes gaitas, tabletes pulējot ar smalku abrazīvu smilšpapīru. Pēc apstrādes tabletes tika mazgātas dejonizētā ūdenī ultraskaņas vannā un žāvētas 105 °C temperatūrā.



2.1. att. Paraugu ņemšanas vieta.



2.2. att. Dimanta kroņurbis cilindriska kaulauda parauga iegūšanai, 8 mm diametrā.

Kaulaudu porozitātes noskaidrošanai izžāvētais paraugs tika iemērīts dejonizētā ūdenī un izturēts 3 dienas. Poru tilpums (V_p) tika aprēķināts pēc masas starpības lietojot formulu [51]:

$$V_p = \frac{m_{slapjš} - m_{sausš}}{\rho_{ūdens}}, \text{ kur}$$

$m_{slapjš}$ - piesūcināta parauga masa ar ūdeni, g

$m_{sausš}$ -sausā parauga masa, g

$\rho_{ūdens}$ - dejonizētā ūdens blīvums, g (cm³)⁻¹.

Kopējais parauga tilpums (V_t) tika noteikts, izmantojot cilindra aprēķināšanas formulu:

$$V_t = \frac{1}{4} \cdot D^2 \pi L, \text{ kur}$$

D - diametrs, cm

L - biezums, cm

Porozitātes (P) aprēķināšanai tika izmantota sekojoša formula: $P = V_p/V_t$.

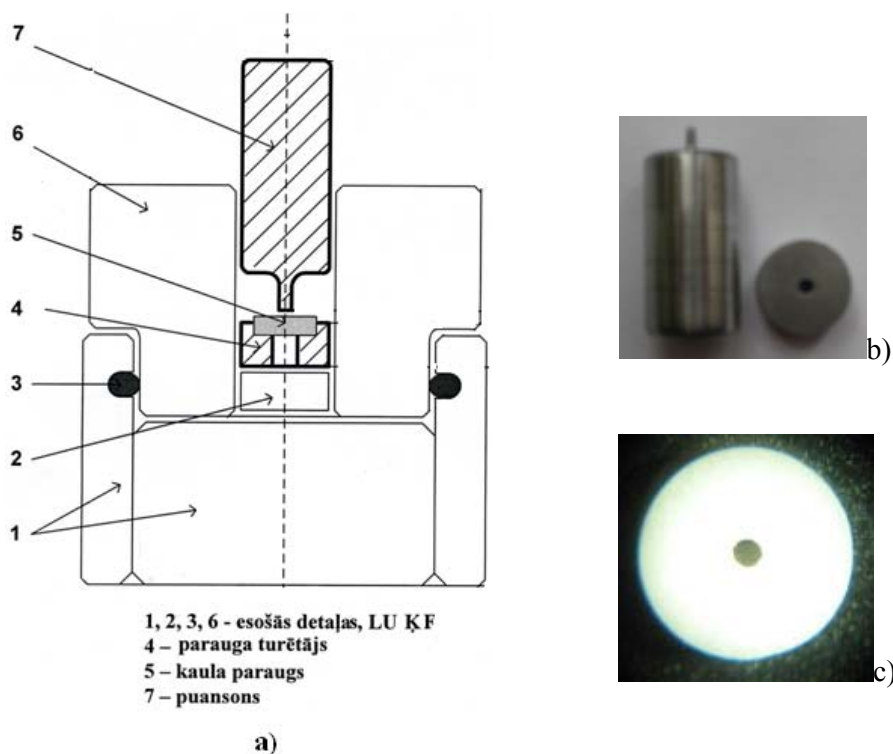
Kaulauda kompozītmateriāla iekšējo poru noskaidrošanai tika izvēlēta šķīduma izslēgšanas metode [101]. Polimēri, tādi kā polietilēnglikols (PEG) ar zināmu molekulu diametru, kuri neadsorbējas un nereaģē ar analizējamo paraugu, iespiežas materiāla porās, difūzijas dēļ. Nosacījums tāds, ka PEG molekulu diametra izmēriem ir jābūt mazākiem kā analizējamā materiāla poru diametriem.

105 °C temperatūrā izžāvēti kaulaudu paraugi tika piesūcināti ar ūdeni un ievietoti polipropilēna (1x1 cm) kivetēs. Tajās tika pievienots 5 % cellubiozes (10 Å) un 5 % PEG 400 (18 Å) šķīdums (katrā kivetē atsevišķi), tā, lai nosegtu parauga virsmu (aptuveni $0,2 \pm 0,0001$

g atkarībā no analizējamā parauga biezuma). Šādi eksperimenta apstākļi tika izvēlēti, lai varētu krasāk novērot koncentrāciju izmaiņas. Paraugi šajos šķīdumos tika izturēti 7 diennaktis, ik pa laikam sakratot. Koncentrāciju izmaiņas tika fiksētas ar refraktometru pēc kalibrēšanas taisnes metodes. Diemžēl šīs koncentrāciju izmaiņas bija tik niecīgas, ka eksperimentu tālāk neturpinājām. Lai noteiktu poru diametru jāizvēlas daudz jutīgākas, piem., SEM analīzes metodes.

Kompozītmateriāla stiprības parametri spiedē tika noteikti laboratorijā konstruējot presformu (skat. 2.3. att.), atbilstošu tabletes formas izmēriem. Caurspiešanās spēks puansona tipa spiedē tika izvēlēts pamatojoties uz uzstādītajām mērinstrumenta prasībām. Par presformas karkasu tika izmantota komerciāla presforma no nerūsējoša tērauda, savukārt puansons un paraugu turētājs tika uzkonstruēti laboratorijā. Puansona adatas diametru variējot, 1 mm tika noteikts kā piemērotākais, jo paraugs netika laužts.

Kaulaudu paraugs tika caurspiests ar deformēšanās ātrumu 3 mm min^{-1} $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā, nosakot materiāla stiprību radiālā griezumā.



2.3. att. Presforma kaulaudu materiāla caurspiešanai.

a) presformas tehniskais rasējums b) presformas 4. un 7. detaļas vizuālais attēls c) paraugs pēc apstrādes

Darbā osteoloģiskā materiāla mehānisko īpašību izvērtēšanai tika izmantots elastības modulis. Elastības moduļa (E) aprēķināšanai tika lietota sekojoša formula [102]:

$$E = \frac{F \cdot l_0}{\Delta l \cdot A_0}, \text{ kur}$$

F - spiedes spēks, kas darbojas uz materiālu, N

l_0 - parauga sākuma garums, cm

Δl - absolūtais pagarinājums, cm

A_0 – puansona adatas diametra šķērsriezuma laukums, cm^2 .

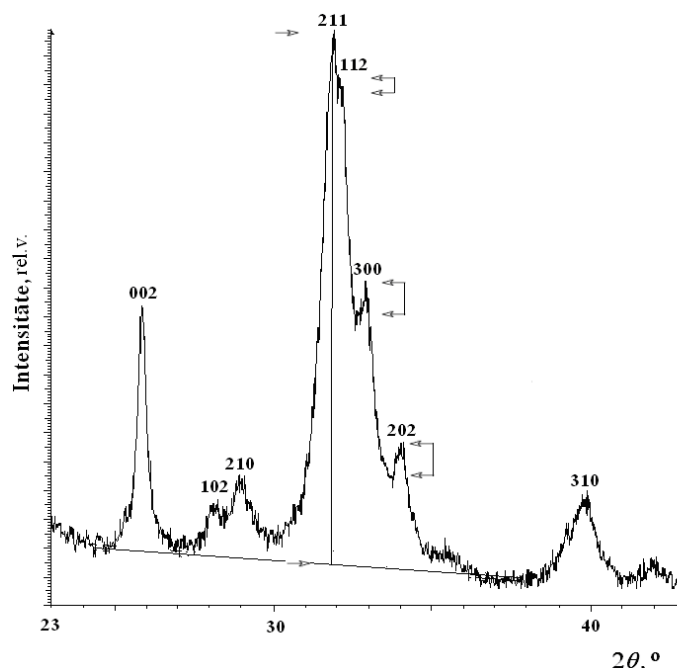
Relatīvais pagarinājums (δ), % tika aprēķināts pēc sekojošas formulas:

$$\delta = \frac{\Delta l \cdot 100}{l_0}$$

Ķīmisko savienojumu identificēšanai un kvantificēšanai esošos caurspiestos paraugus sasmalcinot Retsch bumbu dzirnavās 30 Hz frekvencē 6 minūtes, ieguva pulverveida paraugus ar daļiņu izmēru mazāku par 40 μm .

Infrasarkanie spektri tika uzņemti 500-4000 cm^{-1} diapazonā ar *ATR-FTIR metodi*. Pateicoties instrumenta specifikācijai, analīzei bija nepieciešami tikai daži samaltie parauga graudiņi kaulaudu organiskās un neorganiskās frakcijas identificēšanai.

Ar *pulverrentgendifraktometrijas metodi* ķīmisko savienojumu identificēšanai difrakcijas aina tika uzņemta no 23 līdz 43° 2 θ skalā ar soli 0,02°. Analīzēm ņemtā parauga daudzums svārstījās no 0,3-0,5 g. Paraugu kristāliskums tika noteikts analizējot refleksu [202], [300], [112], [211] intensitāšu augstumus difrakcijas ainās (skat. 2.4. att.).



2.4. att. Kaulu kompozītmateriāla rentgendifraktogramma.

Kristāliskuma indeksa (CI) noteikšanai tika izmantota sekojoša aprēķinu formula [45]:

$$CI = \Sigma \{H[202], H[300], H[112]\} / H[211], \text{ kur}$$

H ir konkrētā refleksa intensitātes augstums, cm.

TG/DTA analīzē kaulaudu kopējās neorganiskās un organiskās frakcijas kvantificēšanai paraugus ar iesvaru $13 \pm 0,001$ mg karsēja no 30 līdz 800 °C temperatūras režīmā ar karsēšanas ātrumu 10° minūtē, slāpekļa atmosfērā ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) [48]. Izvēlēta termogravimetrijas metodes precizitāte tika novērtēta, pakļaujot karsēšanas temperatūras režīmam sertificēto references materiālu (kaulu miltu paraugu), un aprēķinot kaulaudu kompozītmateriāla savienojumu procentuālo sastāvu pēc masas zudumu izmaiņām konkrētās temperatūrās (skat. 2.1. tabulu).

Iegūtie pelni tika izšķīdināti slāpekļskābē (65 %) un šķīdumā tika noteikts kalcijs, retzemju elementu kvantitatīvais saturs, lietojot attiecīgi LAAS, ICP-MS analīzes metodes.

2.1. tabula

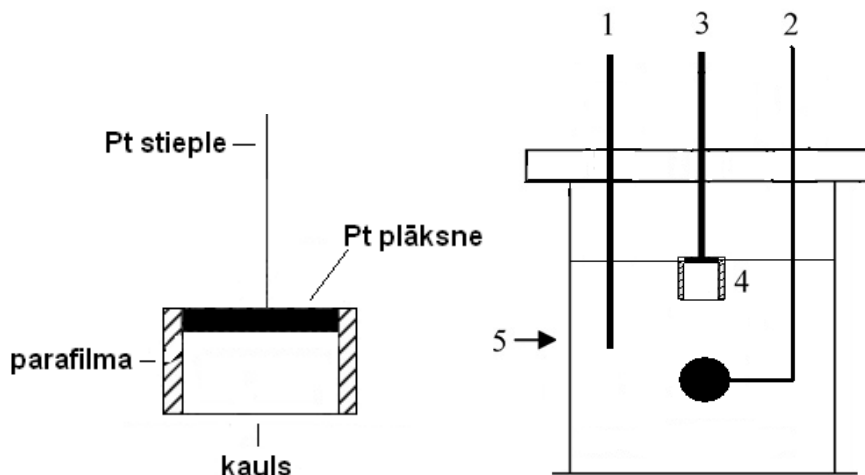
Sertificētā references materiāla (cūkas kaula milti) termogravimetrijas metodes analīžu rezultāti (%), n=4

Kaulaudu kompozītmateriāla savienojumi	$(\bar{x} \pm S_n)$	Sertificētā vērtība
ūdens	3,3±0,08	-
organiskie	26,9±0,2	-
neorganiskie	68,6±0,2	-
Masas zudums 1000 °C	33,7±0,2	(31,5)

Secīgi pēc kārtas veicot mērījumus ar vairākām analīzes metodēm tika veikta pilnīga kaulaudu kompozītmateriāla sadalīšana, iegūstot būtiskus fizikālķīmisko īpašību raksturlielumus.

Izmaiņas kaulaudu kompozītmateriāla mikrostrukturā var tikt konstatētas arī ar elektroķīmiskās impedances spektroskopijas metodi. Paraugi analīzei tika sagatavoti tabletes formā pēc iepriekš aprakstītās metodes. Pirms impedances spektru uzņemšanas kaulu tabletes vakuumā piesūcināja ar 0,1 M NaCl šķīdumu, lai aizpildītu kaulaudu poru sistēmu. Šāds elektrolīts tika izvēlēts pamatojoties uz to, ka augsnes šķīdums sastāv lielā mērā no izšķīdušā NaCl. Tika lietota trīs elektrodu elektroķīmiskā šūna: Pt plāksne-kauls kā darba elektrods jeb indikatorelektrods, Pt plāksne kā palīgelektrods un Pt stieple vai Hg₂Cl₂/Hg (kalomela) kā

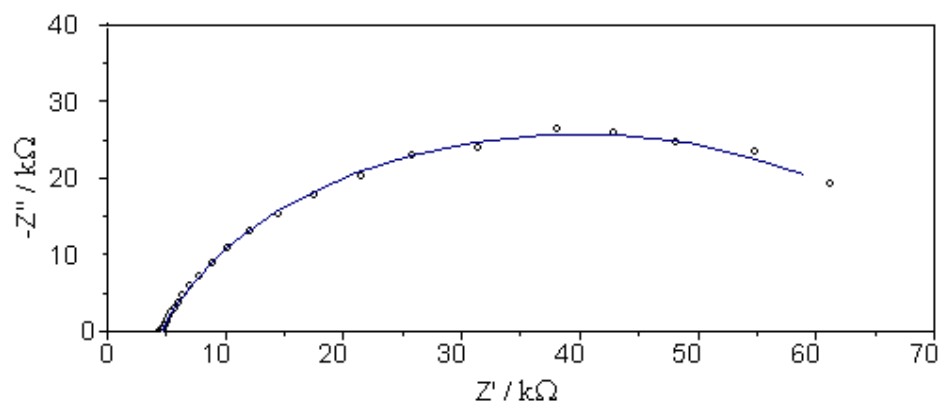
references jeb salīdzināšanas elektrods (skat. 2.5. att.). Darba elektroda izveidei platīna plāksne kaulam tika piespiesta ar parafilmas lenti, tā nodrošinot arī elektroda aversu no saskares ar NaCl elektrolītu



2.5. att. Elektroķīmiskās šūnas shēma.

1 - references elektrods; 2 - palīgelektrods; 3 - darba elektrods; 4 -elektrods (Pt - kauls); 5 - elektroķīmiskās šūnas kamera

Priekšmēģinājumos cūkas stilba kaula paraugs tika izmantots, lai noskaidrotu elektroķīmiskās impedances spektru uzņemšanas nosacījumus. Tika pētīta maiņstrāvas frekvenču diapazons (35000 - 0,01 Hz), pieliktā potenciāla (-0,45 - +0,45 V) un kaula kondicionēšanas laika (20 - 60 min) elektrolītā nozīme. Optimālajos apstākļos tika iegūti spektri kā pusaplis Nikvista diagrammā (*Nyquist plot*) (skat. 2.6. att.). Pie norādītiem parametriem tika pētīti visi arheoloģiskie kauli.



2.6. att. Cūkas stilba kaula elektroķīmiskais impedances spektrs Nikvista diagrammā (x ass - reālā pretestība Z' un y ass - imaginārā pretestība $-Z''$).

Mērīšanas parametri - -0,45 V liels spriegums, 35000-0,01 Hz frekvences diapazons

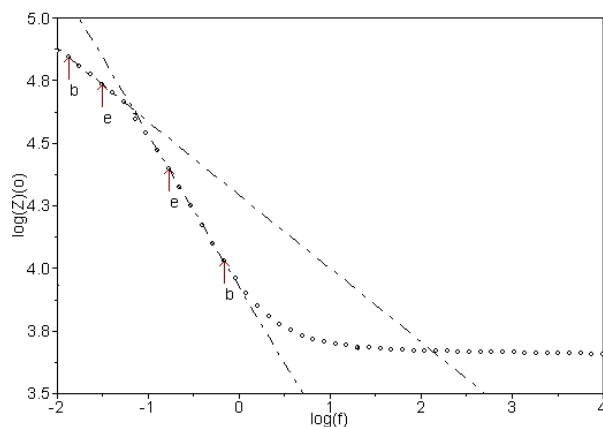
Uzņemtie elektroķīmiskie impedances spektri tika izvērtēti izmantojot elektrisko ekvivalento shēmu metodi ar Autolab datu analīzes programmu FRA (*frequency response analyzer*). Par veiksmīgi uzņemtiem impedances spektriem tika atzīti tikai tie, kuru Krāmera-Kroniga testa (*Kramers-Kronig test*) vērtība bija mazāka par $1 \cdot 10^{-5}$, kas norāda uz spektra uzņemšanas kvalitāti.

Kopējās pretestības noteikšanai tika lietotas šādas aprēķināšanas versijas:

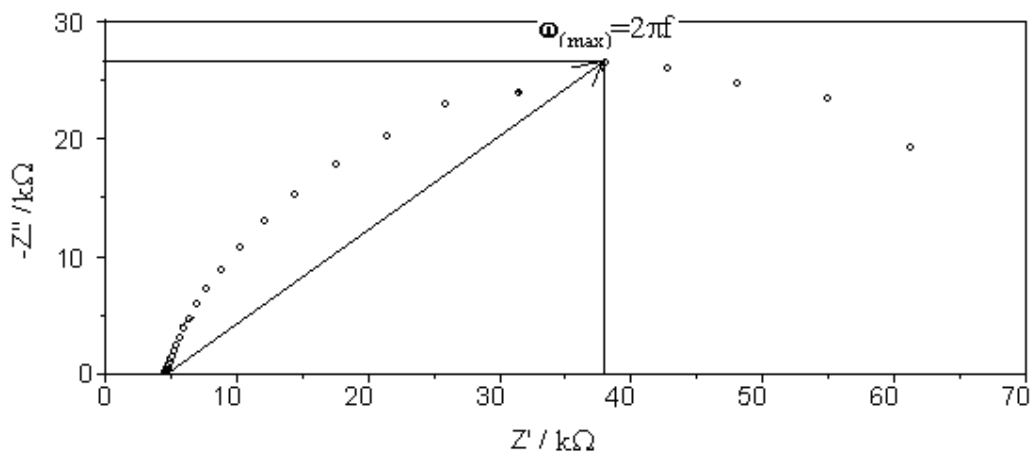
1) Bode diagrammas (*Bode plot*). No impedances līknes divu pieskaru krustpunkta atrod un nolasa elektriskās impedances moduļa $|Z|_{(\omega)}$ logaritmisko vērtību, kas dotā eksperimentā ir $\log 4,65 = 44668 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (skat. 2.7. att.).

2) Impedances spektra Nikvista diagrammas (skat. 2.8. att.). Spektra pusaplī atrod impedances vektora augšējo vērtību un aprēķina impedances moduļa vērtību saskaņā ar formulu:

$$|Z|_{(\omega)} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}, \text{ piemēram } |Z|_{(\omega)} = \sqrt{(38000)^2 + (26000)^2} = 46043 \Omega \cdot \text{cm}^2$$

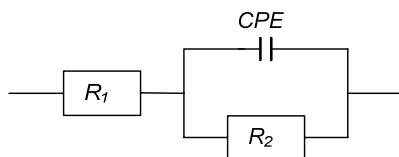


2.7. att. Elektroķīmiskās impedances spektra Bode diagramma.



2.8. att. Elektroķīmiskās impedances spektra Nikvista diagramma.

Elektroķīmiskās impedances elementu aptuveno vērtību noskaidrošanai sākumā tika lietota Rendla (*Randles*) elektriskā ekvivalentā shēma - $R_1(R_2Q_1)$, kur R_1 apzīmē elektrolīta pretestību, R_2 elektroda pretestību, un $CPE(Q_1)$ - konstanto fāzes elementu. (skat. 2.9.attēlu) un ar Autolab programmu „*Find circle*” aprēķināja elementu vērtības.



2.9. att. Rendla elektriskā ekvivalentā shēma impedances spektra elementu aprēķināšanai.

Tā 2.6. attēlā parādītais impedances spektrs tika aprakstīts ar šādām elektriskās ekvivalentās shēmas elementu vērtībām:

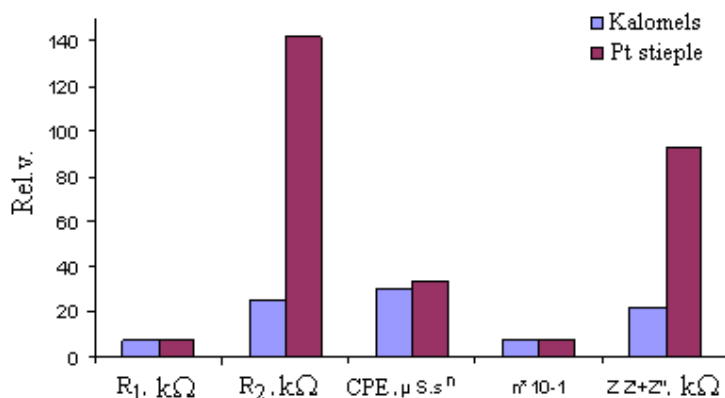
$$R_1 = 4620 \Omega \cdot \text{cm}^2;$$

$$R_2 = 70400 \Omega \cdot \text{cm}^2;$$

$$CPE(Q_1) = 0,3738e-04 \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2};$$

$$n = 0,8050$$

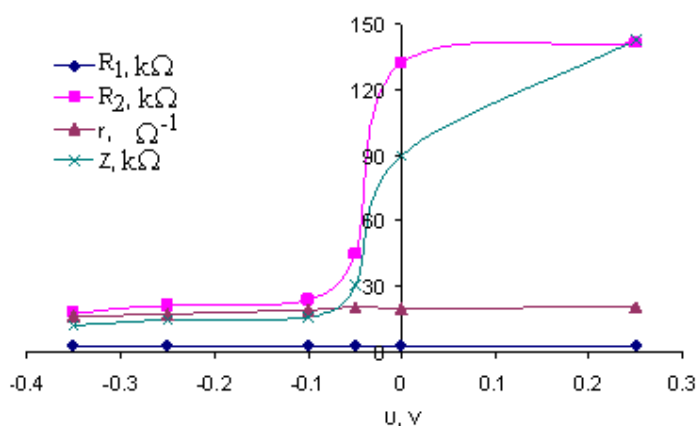
Noteiktās ekvivalentās shēmas elementu vērtības parādīja, ka reproducējamu rezultātu iegūšanai piemērotāks ir kalomela elektrods. Pt stieples elektrods elektroķīmisko procesu laikā pats polarizējas, līdz ar to papildus rodas polarizācijas pretestība (R_2) un aprēķinātais modulis $|Z|$ stipri atkarīga no šūnas pieliktā potenciāla (skat. 2.10. att.). Noteiktā elektrolīta pretestība (R_1) lietojot abas sistēmas ir vienāda un tā vienkāršākā elektrodu sistēmas variantā raksturo elektrolīta pretestību elektrolītiskajā šūnā starp elektrodiem.



2.10. att. Elektriskās ekvivalentās shēmas elementu vērtību salīdzinājums, izvērtējot divu references elektrodu ieguldījumu vērtējamās atsauces.

Tika aprēķināts, ka Pt stieple kā pseidoreferences elektrods nav derīgs impedances moduļa aprēķināšanai ($|Z_w|$), jo impedances vērtība mainās atkarībā no pieliktā potenciāla par vienu kārtu (15-158 k Ω), bet kalomela references elektroda gadījumā kopējā impedance mainās maz (6-16 k Ω).

Turpmākai EIS metodes optimizēšanai, kā salīdzināšanas elektrods tika izmantots kalomels. Tika uzņemti elektroķīmiskie impedances spektri pie dažādiem potenciāliem maiņstrāvas 35000-0,01 Hz diapazonā. Negatīvo potenciālu apgabalā no -0,1 līdz -0,35 V aprēķinātās Rendla ekvivalentās shēmas elementu vērtības bija līdzīgas, savukārt pozitīvajā potenciālu apgabalā polarizācijas pretestība (R_2) un impedances moduļa $|Z|$ vērtības palielinājās (skat. 2.11. att.).



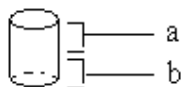
2.11. att. Elektriskās ekvivalentās shēmas elementu izvērtējums atkarībā no paraugam pieliktā potenciāla.

2.4. Metālisko elementu saturs sadalījums kaulaudos

Viena skeleta kauli diaģenēzes procesu ietekmei pakļauti atšķirīgi līdz ar to arī metālisko elementu sadalījums tajos var variēt. Priekšmēģinājumos tika pētīts elementu saturs dažādos skeleta kaulos, dažādos dziļumos, tādējādi mēģinot uzlabot paraugu ņemšanas metodoloģiju. Apzināti šim pētījumam tika izvēlēts Sv. Pētera baznīcas kapsētas kaulaudu materiāls, jo gan vēsturiskais augsnes uzslāņojums, tā atšķirīgā struktūra, ķīmiskais sastāvs, gan arī apkārtējās vides piesārņojums ietekmē metālisko elementu daudzumu augsnē, kas varētu atspoguļoties arī elementu sadalījumā kaulaudu materiālā.

Analīzēm tika izvēlēts vīriešu osteoloģiskais materiāls, datējams laika periodā no 1435. līdz 1625. gadam; kopā 6 indivīdi, vecumā no 35 līdz 50 gadiem. Ribas, augšstilba un apakšstilba kaulu paraugi tika ņemti no kreisās skeleta puses, izgriežot tos cilindriskā formā (paraugu sagatavošanas metode aprakstīta 2.3. apakšnodaļā).

Augšstilba un apakšstilba cilindrisko kaulaudu paraugu sadalīšanai uz pusēm (skat. 2.12. att.) tika izmantots diskveida grieznis, ar uzputinātu dimanta putekļu slāni ārējā malā.



2.12. att. Shematisks attēls kaulaudu paraugu ņemšanai profilā.

a) ārējā daļa ~ 0 cm-0,25 cm; b) iekšējā daļa ~ 0,25 cm-0,5 cm

Kaulu diskveida paraugi tālāk tika smalcināti Retsch bumbu dzirnavās pēc iepriekš uzrakstītā homogenizēšanas režīma un žāvēti 24 stundas 105 °C temperatūrā.

Mineralizācija mikroviļņu krāsnī. Iesvars 0,3 g ar precizitāti ± 0,0001 g izžāvēta kaula pulvera parauga tika ievietots teflona trauciņā, tika pielietis 4 mL HNO₃ un 2mL H₂O₂ maisījums, kurā paraugu izturēja 2 stundas istabas temperatūrā un tālāk mineralizēja. Optimālais parauga mineralizācijas režīms ir attēlots 2.2. tabulā. Iegūto šķīdumu kvantitatīvi pārnesa 25 mL mērkolbā un uzpildīja ar dejonizētu ūdeni līdz atzīmei.

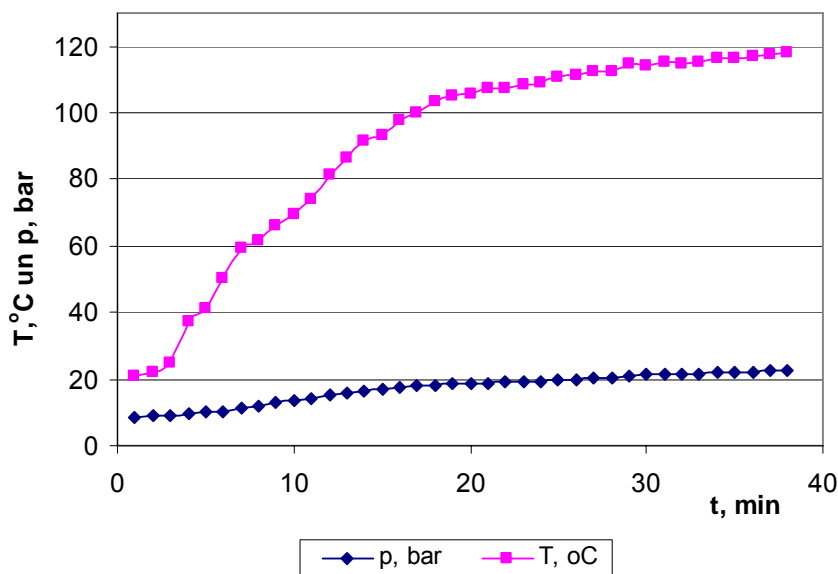
Mineralizācija tika veikta trīs stadijās, režīmu pielāgojot tā, lai temperatūra analizējamajos šķīdumos 20 minūtes būtu aptuveni 115-120 °C un spiediens traukos nepārsniegtu 35 bar.

2.2. tabula

Parametri paraugu mineralizācijai mikroviļņu krāsnī (rotorā 4 teflona trauki)

ETAPS	JAUDA, W	JAUDAS IZVĒRSES LAIKS, min	IZTURĒŠANAS LAIKS, min
1.	600	10	5
2.	360	5	20
3.	0	0	30

Temperatūras un spiediena kontrole tika veikta pēc noteikta laika intervāla. Temperatūras un spiediena izmaiņas parādītas 2.13. attēlā. Kā parādīja rezultāti, temperatūras un spiediena sadalījums visos teflona trauciņos bija pietiekami homogēns ($\Delta T = 5-10$ °C, $\Delta p = 1-3$ bar).

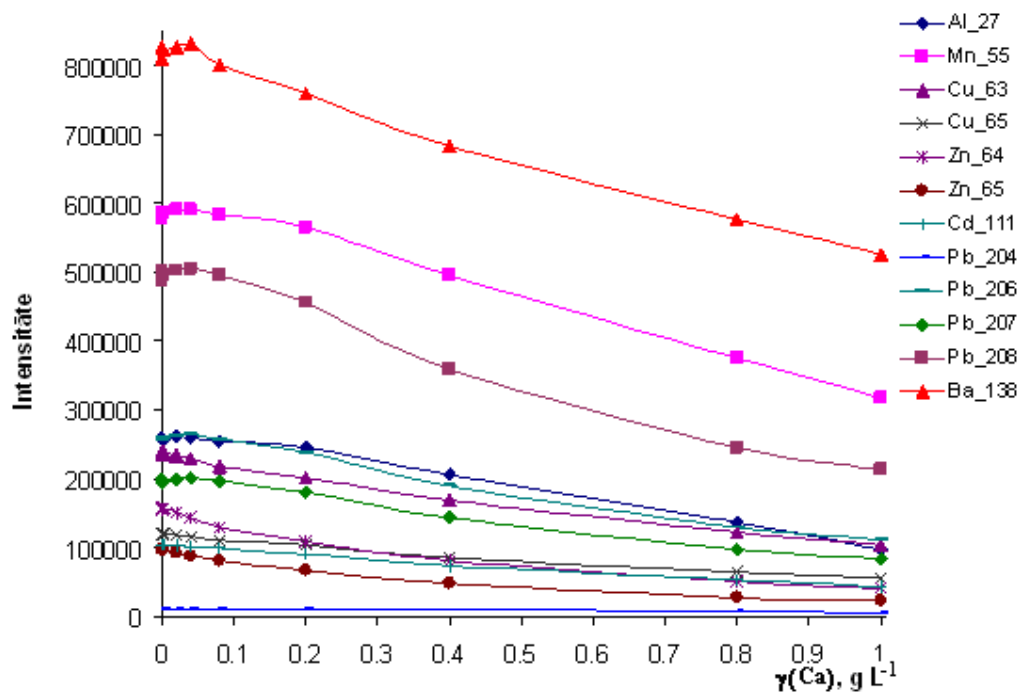


2.13. att. Temperatūras (T, °C) un spiediena (p, bar) izmaiņas mineralizācijas procesā.

Iegūtajos šķīdumos tika noteikts metālisko elementu saturs, lietojot ICP-MS metodi. Kvalitātes kontroles un metodes validēšanai tika lietots NIST-SRM 1486 sertificētais references materiāls (kaulu milti).

Būtiskākais traucējošais faktors dotajā ICP-MS analizē ir pagatavotā šķīduma sāļainība (Ca^{2+} jonu koncentrācija). Tā rezultātā rodas signāla dreifs, aizaug konusus spraugas un samazinās signāla intensitāte, veidojas poliatomu molekulāro jonu spektrālā pārklāšanās, tādēļ tika veikta ICP-MS metodes validācija, noskaidrojot kalcija jonu koncentrācijas ietekmi uz citu metālisko elementu noteikšanas iespējām.

Šķīdumam, kurš saturēja $40 \mu\text{g L}^{-1}$ nosakāmo jonu (Al, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Ba), tika pievienots Ca^{2+} jonu šķīdums tādā koncentrācijā, lai analizējamajā šķīdumā būtu $500 \mu\text{g L}^{-1}$, $2500 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,02 \text{ g L}^{-1}$, $0,04 \text{ g L}^{-1}$, $0,08 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$, $0,4 \text{ g L}^{-1}$, $0,8 \text{ g L}^{-1}$ un $1,0 \text{ g L}^{-1}$ šo jonu. Iegūtie rezultāti apkopoti 2.14. attēlā.



2.14. att. Metālisko elementu noteikšanas iespējas paaugstinātās Ca(II) jonu koncentrācijās.

2.14. attēlā redzams, ka elementu izotopu intensitātes samazinās, palielinoties kalcija jonu daudzumam analizējamajos paraugos, un līdz ar to samazinās arī metodes jutība. Izvērtējot iegūtās intensitātes līknes var secināt, ka analizējamajā šķīdumā Ca^{2+} jonu koncentrācija var būt līdz $0,2 \text{ g L}^{-1}$ atkarībā no analizējamā jona.

Izejot no kaulaudu sagatavošanas metodes, tika izskaitļots Ca^{2+} jonu saturs analizējamā šķīdumā. Pieņemot, ka Ca saturs kaulaudos ir 266 mg g^{-1} , tad $0,3 \text{ g}$ iesvara ir $79,8 \text{ mg}$ kalcija. Pēc mineralizācijas veikšanas paraugi tika atšķaidīti 25 mL mērkolbā, t.i. šķīdums satur $3,2 \text{ g L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$. Veicot atšķaidījumu 50 reizes, šķīdums satur $0,064 \text{ g L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$, 10 reizes - $0,32 \text{ g L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$. Izvērtējot iepriekš uzrakstīto, 50 reizes liels atšķaidījums ir piemērots metālisko elementu noteikšanai, bet no otras puses, tādiem elementiem kā Pb, Cd, kuru saturs ir niecīgs, lielāka precizitāte tiek sasniegta, veicot mērījumus 10 reizes atšķaidītā šķīdumā.

Lai apstiprinātu mineralizācijas un atšķaidījuma izvēles pareizību ICP-MS metodei, sertificētā references materiālā noteiktais metālisko elementu saturs atspoguļots 2.3. tabulā.

Sertificētā references materiāla (cūkas kaula milti) ICP-MS analīžu rezultāti, lietojot slapjo mineralizāciju mikroviļņu tehnikā, n=6

Elements	Masas koncentrācija, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Noteiktā vērtība	Sertificētā vērtība
Mn	1,16±0,03	1
Cu	0,7±0,1	0,8
Zn	138±16	147±16
Sr	266±7	264±7
Cd	0,0029±0,0004	0,003
Pb	1,3±0,1	1,34±0,01

Dažkārt nepieciešams veikt tikai viena mikroelementa analīzi, tad ETAAS metode var būt piemērotāka. Diemžēl, arī šajā metodē ir ķīmiskie, matricas un spektrālie traucējumi. Dažādu anjonu klātiešana grafiņa ķīvetē var būtiski ietekmēt elementu atomizāciju. Novērojamas divu veidu anjonu ietekmes: veidojot viegli gaistošus savienojumus un veidojot termiski stabilākus savienojumus. Par metālu savienojumu veidošanos ar dažādu termisko stabilitāti, bieži liecina vairāku atomizācijas pīķu veidošanās. Vienkāršākajā gadījumā tie ir metālu halogenīdi, sulfāti, vai fosfāti, bet sarežģītos gadījumos karbīdi. Metālu, piemēram, Pb vai Cd, fosfātu vai sulfātu atomizācijai nepieciešamas augstākas temperatūras kā nitrātu vai hlorīdu atomizācijai. Savukārt metālu karbīdu (CaC_2) veidošanās var samazināt noteikšanas jutību, sarežģīt noteikšanu atmiņas efektu dēļ, padarīt noteikšanu neiespējamu. Tādēļ tiek izmantoti matricas modifikatori, lai mainot metālu atomizācijas temperatūru uzlabotu noteikšanas jutību noteiktā objektā, vai nosakāmā metālu atomizācijas signālu atdalītu laikā no matricas izraisītā fona absorbcijas signāla, veidojot ķīmiskus savienojumus ar atšķirīgām termiskām īpašībām.

Pētījumā tika izvērtēta kaulaudu kompozītmateriāla matricas (kalcija un fosfātjonu) ietekme uz svina joniem. Metodes aprobēšanai, tika izvēlēti divu veidu matricas modifikatori - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Pd}$ un $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ šķīdumi un dažādas atomizācijas temperatūras. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 2.4. tabulā.

Pb saturs ($\mu\text{g g}^{-1}$) sertificētā references materiālā (cūkas kaula milti), noteikts ar ETAAS, lietojot parauga slapjo mineralizāciju mikroviļņu tehnikā, $n=7$. Sertificētā vērtība $1,34\pm 0,01 \mu\text{g g}^{-1}$

Atomizācijas temperatūra, °C	Mg(NO ₃) ₂ / NH ₄ H ₂ PO ₄	Mg(NO ₃) ₂ / Pd
1600	0,92 ± 0,07	1,15 ± 0,08
1700	0,7 ± 0,2	1,17± 0,06
1800	1,12 ± 0,09	1,25 ± 0,08
2000	1,02 ± 0,05	1,32 ± 0,06

Tika novērots, ka paaugstinot atomizācijas temperatūru uzlabojās smailes, kā arī smailes laukumu atkārtojamība. Iegūtie rezultāti parādīja, ka piemērotākais matricas modifikators svina satura noteikšanai kaulaudu paraugā, ir Mg(NO₃)₂/Pd atomizācijas temperatūrā 2000 °C.

Rezultāti liecina, ka abas šīs metodes ir piemērotas Pb satura noteikšanai kaulu matricas paraugos. Lai lietotu šīs metodes ir jāizvērtē katras metodes analīzes laiks un izmaksas.

Labs paleouztura indikators ir arī arheoloģiskie zobi. Zobu struktūra ir sarežģīta, tā pamatmasu veido dentīns (70-72 % minerālvielu, 28-30 % organisko vielu). Tajā ir daudz dentīna kanāliņu, kuros ir pulpas šūnu izaugumi. Tie apgādā ar barības vielām zoba cietos audus, kā arī uztver kairinājumus. Zoba kronī un kakliņā dentīnu no ārpusē klāj cietākie organisma audi - emalja (96,5-97 % minerālvielu, 3-3,5 % organisko vielu) [103]. Tajā nav kairinājuma uztvērēju, tāpēc tā pasargā pārējos zoba audus no mutes dobumā esošajiem kairinātājiem.

Zinātniskos rakstos aprakstītas dažādas parauga ņemšanas metodes. Vienkāršākā metode, izurbt kopēju paraugu, kas satur gan emalju, gan dentīnu, gan pulpu, bet sarežģītākā, ar dimanta griezni atdalīt emalju no dentīna un mikroskopā izvērtēt abu zobu audu sastāvdaļu piemaisījumus.

Tālākā pētījuma mērķis bija noteikt metālisko elementu saturu zobu emaljā un dentīnā, pilnveidojot analīzes metodoloģiju. Galvenais uzdevums bija optimizēt parauga ņemšanas etapus un noteikt metālisko elementu satura sadalījumu dažādos zoba audos ar XRF metodi. Tika uzkonstruēts urbis uz mikroskopa statīva bāzes (skat. 2.15. att.).



2.15.att. Urbis analizējamā parauga iegūšanai.

Šī aparāta *priekšrocības*:

- piemērots gan zobu, gan kaulaudu parauga iegūšanai ķīmisko analīžu veikšanai;
- iespēja pozicionēt paraugu x; y virzienā, urbi - z virzienā;
- iespēja lietot dažādus urbju veidus;
- samazināta parauga piesārņošanās iespēja paraugu apstrādes laikā salīdzinot ar komerciāliem ķirurģiskiem instrumentiem;
- minimāla darbietilpība un laika ekonomija (viena cilindriskā kaulauda parauga iegūšanai nepieciešamas apmēram 5 minūtes);
- precīzāka parauga ņemšanas iespēja plānotā parauga vietā, nesagraujot pārējo paraugu;
- drošs darbam.

No organiskā stikla tika izgatavots parauga turētājs, kuru varēja piestiprināt pie mikroskopa kustīgās, pozicionētās plātnes. Zobu, organiskā stiklā iestiprinot un apstrādājot ar akmens slīdripi, ieguva paralēlu parauga virsmu tālākām analīzēm. Iegūtie paraugi attēloti 2.16. attēlā.



2.16. att. Zabu paraugs pirms un pēc apstrādes ar slīdripu.

Paraugi tika analizēti ar ED-XRF metodi (EAGLE III). 2.17. attēlā attēlots optiskā mikroskopa pozicionēšanas punkts zuba parauga dažādās vietās.

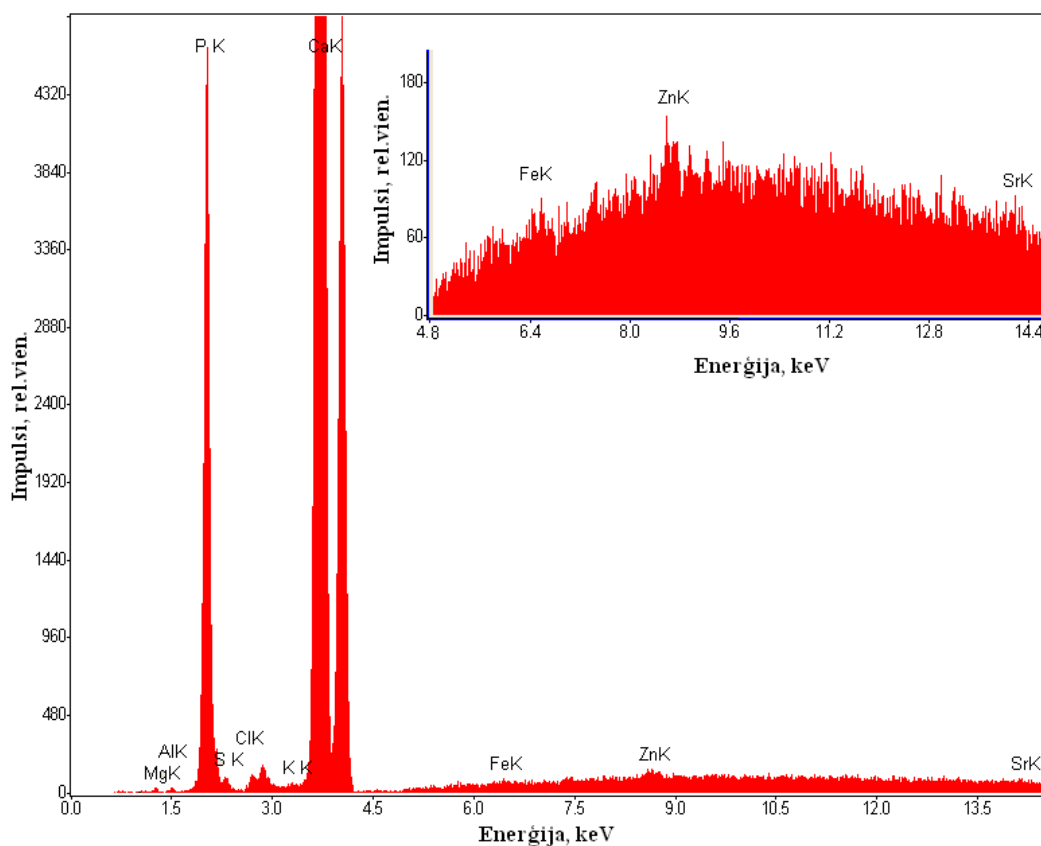


a)

b)

2.17. att. Optiskā mikroskopa pozicionēšanas punkts, metālisko elementu saturs noteikšanai zoba emaljā(a) un dentīnā (b) ar ED-XRF metodi.

ED-XRF metodē uzņemtie spektri uzrādīja, ka kvantitatīvi var noteikt Ca, P, Cl attiecības. Savukārt fona līmenī ar zemāku precizitāti var analizēt Mg, Al, K, Fe, Zn, Sr attiecības (atkarībā no parauga) (skat. 2.18. att.).



2.18. att. Rentgenfluorescences spektrs zobu dentīna paraugā.

Diemžēl pētījumi šajā virzienā turpināti netika, jo iegūtie rezultāti uztura raksturošanai būtu neprecīzi un zobu paraugi nelietderīgi izmantoti. Bet nākotnē, papildinot pieejamo ICP-MS instrumentu ar lāzera ablācijas iekārtu, būs iespēja šajos paraugos metālisko elementu satura sadalījumu noteikt daudz precīzāk.

2.5. Uzturpētījumi metālisko elementu aspektā

Arheologi pētot iedzīvotāju saimniecību un dzīvesveidu senatnē, cenšas raksturot iztikas resursu izmantošanu konkrētos gadalaikos, izvērtējot arheoloģiskajos izrakumos iegūtās liecības, palīgā ņemot bioloģiskos datus par attiecīgajiem augiem un dzīvniekiem, kā arī etnogrāfiskās liecības par šo resursu izmantošanu.

Pētījuma mērķis bija noteikt metālisko elementu satura īpatsvaru osteoloģiskajā materiālā, raksturojot iedzīvotāju uzturu dažādos vēsturiskos periodos Latvijā. Ķīmiskām analīzēm kaulaudu paraugi tika ņemti no bioarheoloģisko materiālu krātuvē uzglabātā Zvejnieku akmens laikmeta kapulauka (7.-2. gadu tūkstotis p.m.ē.) apbedījumu materiāla, raksturojot akmens laikmeta iedzīvotāju uzturu, Veselavas (14.-17. gs.) [104] un Jūrkalnes „Drēbnieku” (15./16.-18. gs.) [105] kapsētu apbedījumu materiāla, raksturojot zemnieku

iedzīvotāju uzturu viduslaikos, kā arī Rīgas Sv. Pētera baznīcas (13.-17. gs.) kapsētas apbedījumu materiāla, raksturojot pilsētas iedzīvotāju uzturu viduslaikos. Apbedījuma vietas izvietojumi redzami Latvijas kartē 2.19. attēlā.

Galvenais pētniecības virziens bija novērtēt metālisko elementu satura maiņas individuālos kaulos savācējsaimniecības (medīšanas, zvejošanas un barības augu vākšanas) un viduslaiku iedzīvotāju zemkopības un lopkopības iztikas stratēģijās.

Pētnieki atzīst savācējsaimniecības attīstības nevienmērību dažādos ģeogrāfiskos reģionos. Mērenā klimata joslā ar īpaši labvēlīgu vidi, bagātu un daudzveidīgu augu un dzīvnieku valsti, kas nodrošināja iztiku visu gadu, ilgāk saglabājās neražojošā saimniecība, brīžiem sasniedzot pat „pārticīgu” dzīvesveidu līdz ar to lopkopība un zemkopība kavējās.

Zvejnieku apmetne tika ierīkota Burtņieka ezera krastā. Izdevīgā ģeogrāfiskā stāvokļa dēļ cauru gadu bija iespējams sagādāt iztiku, vasaras mēnešos vairāk balstoties uz zveju un ēdamo augu vākšanu, bet ziemā - uz lielāko zvēru - aļņu, meža cūku, arī bebru medībām. Lomos, kā rāda zivju palieku atradumi apmetnē, dominēja līdakas, asari, plauži, līņi. Ēšanai tika lasītas ogas, rieksti, sēnes, ievākti ēdamie augi un saknes. Vidējā neolītā tika novērotas zemkopības ieviešanās pazīmes - augšņu analīzēs tika atrasti kaņepju un miežu putekšņi [106; 107; 108].

Latvijas vēsturē 13.-17. gadsimts ir plašs periods, ko raksturo nozīmīgas pārmaiņas politiskajā un saimnieciskajā dzīvē.

Zemnieku saimniecības līdz 19.gs. pusei bija naturālas, tādēļ ēdiena resursi aprobežojās ar saviem zemkopības, lopkopības un zvejas produktiem. Pirka gandrīz vienīgi sāli. Uztura līdzekļi zemniekiem bija ierobežoti. Zemkopības un lopkopības ražība bija zema. Bieža parādība bija neražas, lopu sērgas, tām sekoja bads. Turklāt liela daļa ražas bija jāatdod muižai. Nozīmīgas bija arī klimatiskās situācijas pārmaiņas. Sākot ar 13. un 14. gs. miju līdz pat 19. gs. visā Ziemeļu puslodē bija vērojama temperatūras pazemināšanās. Šo periodu dēvē par mazo ledu laikmetu. Tam bija raksturīgas garas, bargas ziemas un mitras vasaras, kas postīja zemnieku sējumus.

Zemnieku uztura pamatā bija graudaugi - putraimi un milti. No tiem cepa maizi, vārīja putru un biežputru - ikdienas galveno ēdienu. Gaļas un tauku bija maz. Lielāko daļu gaļas rudenī iesālīja gada krājumam. Piens bija vasaras sezonas produkts un tika taupīts sviestam. Tāpēc ikdienā gaļa un piens bija tikai ēdiena piedeva - aizdars [109].

Šis laikmets ir arī urbanizācijas procesu aizsākums. Rīga šajā laikā no vietējo lībiešu apmetnes strauji attīstās par nozīmīgu tranzīttirdzniecības centru un vienu no lielākajām Baltijas jūras piekrastes pilsētām. Reizē ar pilsētu attīstās arī Rīgas iedzīvotāju kārtu un šķiru atšķirības. Šīs atšķirības samērā maz bija jūtamas starp rātes locekļiem, melngalvjiem un

Lielās ģildes piederīgajiem. Turpretī ļoti liela plaša dzīves veidā un kultūrā bija starp minēto triju grupu locekļiem un amatniekiem, vai īpaši - Rīgas pilsētas iedzīvotāju plebejiskajām masām [110].

Ievērojams bija pilsētnieku pārtikas patēriņš. Periodos, kad pilsētā dzīvoja ap 10 000 iedzīvotāju, lai apmierinātu rīdzinieku vajadzību pēc maizes vien, bija nepieciešams 60 000 pūru rudzu gadā. Vēl 15. gs., kad muižu saimniecības atradās tapšanas stadijā, šīs vajadzības apmierināja galvenokārt Rīgai tuvākās saimnieciskās aizmugures - zemnieku saimniecības. Pārtikas produktu piegādē pamatnozīme bija lauku apvidiem.

Zemnieki veda uz Rīgu linus, kaņepājus, labību, lopus, gaļu, sviestu, žāvētas zivis, medu un vasku. Zemnieku pievedumi bija ikdienišķa parādība, jo avotos ir runa par rātes cīņu ar uzpircējiem, par tirgotāju konfliktiem ar pašiem zemniekiem [110].

Pilsētnieki ēdienu gatavošanas paņēmienus aizguva no Rietumeiropas virtuves. Viduslaiku virtuvē bija pieņemts gaļu sīki sasmalcināt sakapājot. No kapātas masas taisīja frikadeles, pudiņus, pildījumus. Viens no iecienītākajiem aukstiem gaļas ēdieniem kungu galdā viduslaikos un jauno laiku sākumā bija aukstā gaļa - zilte. To mēdza griezt gabalos un ēst ar etiķi. Rīgas ārsta O. Hūna novērojumi par Rīgas turīgo 18. gs. namnieku pusdienām ir šādi „Pusdienas sastāv no tik daudziem ēdieniem, ka pie pēdējā ēdiena nevar atcerēties pirmos, un visi šie ēdieni ir gatavoti ar lielu krējuma un sviesta daudzumu.” Palielinoties cukura patēriņam, sāka gatavot saldus ēdienus [109].

Sv. Pētera baznīca sākotnēji bijusi tirgotāju baznīca, iespējams arī sapulču zāle. Viduslaikos Baznīcas draudzē ietilpa galvenokārt privilģētie Lielās ģildes tirgotāji un Mazās ģildes cunftu amatnieki. Sv. Pētera baznīca bija tikai vācu draudze [111]. Patriciāta piederīgos apbedīja baznīcā [110]. Kapsētā tika apbedīti ne tik turīgi draudzes locekļi, kas nevarēja apmaksāt apbedīšanas vietas baznīcā.



2.19. att. Apbedījuma vietu ģeogrāfiskais izvietojums [112].

Metālisko elementu satura noteikšanai kaulaudu materiālā 2.3. un 2.4. apakšnodaļās aprakstītā paraugu sagatavošanas metode tika uzlabota. Paraugs tika ņemts no lielā

apakšstilba kaula iekšējās daļas, tika izslēgts homogenizēšanas etaps, līdz ar to samazinot analīzes laiku un darbietilpību.

2.6. Augsnes ķīmiskā sastāva noteikšana

Viens no pētījuma uzdevumiem bija raksturot masu apbedījumu augsnes paraugu ķīmisko sastāvu Rīgā Brīvības/Dzirnavu ielas stūrī. Kaut gan šis pētījums tieši nav saistīts ar uzturpētījumiem, bet izstrādātā homogenizēšanas analīzes metodoloģija smilts augsnēm tika lietota kapsētas augšņu sagatavošanai ķīmiskām analīzēm.

2006. gada augustā - oktobrī Rīgā, Brīvības ielā 42/44, notika arheoloģiskā izpēte. Gruntsgabals atradās vietā, kur ārpus pilsētas mūriem 14.-17. gs. atradusies Sv. Ģertrūdes baznīca un plaša kapsēta ap to. Izrakumu laikā tika izpētīti 193 m² kādreizējās kapsētas teritorijas, atklāti 709 kapi ar kopējo indivīdu skaitu - 719. Ārpilsētas iedzīvotājus ilgstoši apglabājot ierobežotajā kapsētas teritorijā, laika gaitā kapu blīvums arvien pieaudzis, un izrakumu laukumā tika konstatētas sešas cita virs citas guldītu apbedījumu kārtas. Salīdzinājumā ar pārējo kapsētas teritoriju vēl lielāks apbedījumu blīvums atklājās divās kolektīvo jeb masu kapu vietās, kas izrakumu procesā nosauktas par ziemeļrietumu un dienvidaustrumu apbedījumu grupām. Ziemeļrietumu grupas kolektīvajā kapā - līdz 2 m platā tranšējā vienkopus septiņās - astoņās kārtās cits virs cita bija apbedīti 120 indivīdi.

Apakšējās kārtās mirušie guldīti cieši blakus cits citam, dažreiz sagriežot ķermeņus sāniski, lai ierobežotajā platībā varētu novietot pēc iespējas lielāku skaitu mirušo. Tādi apsvērumi noteikuši arī ķermeņu īpatnējo novietojumu tranšējas pildījuma augšējās kārtās. Tur vienā līmenī visi mirušie likti slīpi ar galvu uz leju pret grāvja vidusdaļu, kājas atbalstot pret tā austrumu malu. Nākamajā kārtā mirušie guldīti pussēdus, atbalstot ķermeņa augšdaļu pret grāvja rietumu malu (skat. 2.20. att.). Tāds pamīšus izkārtojums izmantots vairākos līmeņos. Lielākā daļa kopējā kapā guldīto apglabāta bez zārkiem. Koka šķirstu paliekas konstatētas tikai deviņiem mirušajiem grāvja apakšējās kārtās.



2.20. att. ZR grupas kolektīvais apbedījums.

Dienvidaustrumu grupā kopējā bedrē astoņās kārtās tikuši apglabāti 163 indivīdi, bet sākotnēji to skaits bijis vēl lielāks. Daļa augšējo kārtu apbedījumu izpostīta ar vēlāk ieraktajiem kapiem. Kopējā kapa dienvidu daļā mirušie guldīti divās rindās blakus cits citam, bet ziemeļu daļā tikai vienā rindā (skat. 2.21. att.). Augšējās kārtās arī te novērots paņēmiens mirušos likt pussēdus, atslieņot ar muguru pret grāvja malu. Tomēr šādi apglabāti salīdzinoši nedaudzi indivīdi. Acīmredzot dienvidaustrumu kolektīvā kapa bedre jau sākotnēji izrakta pietiekami liela un nav bijusi vajadzība ekonomēt platību. Arī šajā kopējā kapā zārku paliekas konstatētas tikai sešiem indivīdiem un atkal vienīgi apakšējās kārtas apglabātajiem.

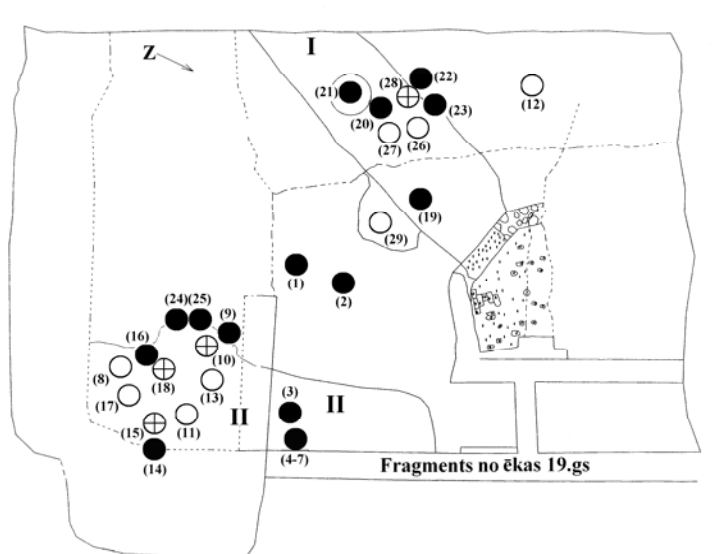
Mirušo atliekas abos kolektīvajos kapos vairumā gadījumu bija anatomiski netraucētas, kas nepārprotami norādīja uz tur guldīto ļaužu apbedīšanu samērā īsā laika sprīdī vai pat vienlaicīgi. Neviena indivīda kaulos netika konstatētas varmācīgas nāves pazīmes, tāpēc šķiet, ka masu kapos apbedītie bijuši kādas sērgas upuri [113].



2.21. att. DA grupas kolektīvais apbedījums.

Arheologu interesi izsauca fakts, ka atsedzot masu apbedījumus, uz dažiem galvaskausiem un atsevišķiem skeletiem parādījās balti izgulsnējumi (ZR apgabalā). Pētījuma *uzdevums* bija noteikt augšņu ķīmisko sastāvu kapsētā, lai varētu izskaidrot baltās vielas rašanos uz skeletiem.

Kopumā ķīmiskām analīzēm tika ievākti 29 augsnes paraugi un 3 baltie nogulsnējumi, kas veidojās uz atsevišķiem atsegtajiem skeletiem un galvaskausiem (skat. 2.22. att.).



2.22. att. Augsnes paraugu ņemšanas vietas.

I – ZR kapulauku apbedījums; II – DA kapulauku apbedījums; ● - augsnes paraugi ārpus kapa bedres; ○ - augsnes paraugi kapa bedrē ⊕ - augsnes paraugi zem kaula

Augsne abos kopabedījumos bija pelēcīgā krāsā, galvenokārt smilšaina. Augsnes paraugi tika žāvēti 30 °C temperatūrā līdz gaissausam stāvoklim. Pirms paraugu homogenizēšanas bumbu dzirnavās lielākās saknes un akmeņi tika atdalīti, sijājot augsni caur sietu ar acs diametru 5 mm.

Lai izveidotu paraugu homogenizācijas metodi, kas ļautu tālāk kvantitatīvi ekstrahēt mikro- un makroelementus, kā arī analizēt augsni ar pulvera rentgendifraktometru, bija nepieciešams optimizēt homogenizācijas apstākļus. Lai varētu izraudzīties faktorus, kas ietekmē eksperimentus un to iznākumu, tiem ir jāatbilst vairākiem izvēles kritērijiem [114]:

1. *faktoriem jābūt neatkarīgiem* - tie nedrīkst būt funkcionāli vai korelatīvi saistīti,
2. *faktoriem ir jābūt savienojamiem* - jāpastāv reālai iespējamībai faktoros iestatīt visās vajadzīgajās līmeņu kombinācijās saskaņā ar eksperimenta plāna prasībām, turklāt neradot nerealizējamas vai avārijas situācijas,
3. *faktorus reāli var iestatīt vajadzīgajos līmeņos un izmērīt ar pietiekami augstu precizitāti.*

Atkarībā no eksperimenta mērķa un pētāmās sistēmas lieluma var variēt ar faktoru skaitu. Augsnes homogenizēšanas efektivitāti ar bumbu dzirnavām ietekmēja trīs galvenie faktori - homogenizēšanas laiks, malšanas frekvence un parauga tilpums. Līdz ar to viens no darba uzdevumiem bija noskaidrot, cik lielā mērā homogenizēšanas procesu ietekmē katrs no faktoriem. Augsnes homogenizēšanai tika izmantotas bumbu dzirnavas ar diviem 50 mL tērauda malšanas traukiem, kuros bija ievietotas 25 mm lielas tērauda bumbas, katrā pa vienai. Malšanas traukos maksimāli varēja ievietot 10 mL homogenizējamā parauga, homogenizēšanas frekvenci bija iespējams iestatīt robežās no 3 līdz 30 Hz, bet homogenizēšanas laiku no 10 sekundēm līdz 99 minūtēm. Augsnes homogenizēšanas optimizācijas plāns ir attēlots 2.5. tabulā.

2.5. tabula

Augsnes homogenizēšanas optimizācijas plāns

	Mēģinājuma numurs	Parauga daudzums, mL	Homogenizēšanas laiks, s	Frekvence, Hz
Pilnais faktoreksperiments	1	2	3	4
	1	8,78	480	25
	2	5,25	480	25
	3	8,78	129	25
	4	5,25	129	25
	5	8,78	480	9
	6	5,25	480	9
	7	8,78	129	9
	8	5,25	129	9
	9	10	305	16,5

	2.5. tabulas			turpinājums
	1	2	3	4
Mēģinājumi zvaigžņu punktos	10	4	305	16,5
	11	7	600	16,5
	12	7	10	16,5
	13	7	305	30
	14	7	305	3
Mēģinājumi plāna centrā	15	7	305	16,5
	16	7	305	16,5
	17	7	305	16,5

Pēc homogenizēšanas augsne tika uzglabāta hermētiski noslēgtos polietilēna maisiņos.

Augsnes homogenitātes un malšanas efektivitātes noteikšanai tika izvēlēta pulverrentgendifraktometrijas metode [115]. Ar rentgendifraktometrijas palīdzību iespējams kvalitatīvi izvērtēt vai augsnes sastāvs ir vienāds. Rentgendifraktogrammas ainu ietekmē arī kristālu izmēri, jo salīdzinoši lielos kristālos uz virsmas esošajos atomos enerģētiskais stāvoklis ir atšķirīgs no iekšējo atomu enerģētiskā stāvokļa. Regulārais atomu izvietojums izpildās tikai 4-5 atomu slāņu dziļumā. Samazinoties kristālu izmēriem, refleksi paplašinās un neregulārā atomu sakārtojuma dēļ samazinās to intensitātes.

Rentgendifraktogrammas ainu ietekmē arī iekšējie spriegumi, kuru darbība ir līdzīga kā kristālu izmēru ietekme, taču ņemot vērā, ka deformācijas ietekme ir novērojama visā tilpumā, tad tās ietekme uz difrakcijas ainu ir atkarīga no krītošā rentgenstara leņķa. Iekšējo spriegumu ietekme ir lielāka pie maziem leņķiem. Rentgendifrakcijas ainu stipri ietekmē arī kristālu dominējošā orientācija (tekstūra), jo šādā veidā vieni signāli tiek pastiprināti, kamēr citi pavājināti. Ņemot vērā šo faktu, tika uzņemtas visu paraugu rentgendifraktogrammas.

Sijāšanas metode tika lietota papildus malšanas efektivitātes izvērtēšanai. Samaltā augsne tika sijāta caur sietu ar acs diametru $\varnothing = 40 \mu\text{m}$. $40 \mu\text{m}$ ir optimālais daļiņu izmērs pulvera rentgendifraktogrammu uzņemšanai. Augsnes frakcijas daudzums ar izmēru zem $40 \mu\text{m}$ tika izteikta ar sekojošu formulu :

$$w\% = \frac{m_{\text{izsijata}}}{m_{\text{kopeja}}} \cdot 100\%$$

Kvalitatīvajā augsnes un nogulsneņu pētījumā ķīmiskā struktūra tika novērtēta, izmantojot rentgenstruktūras analīzi.

Augsnes malšanas efektivitāti raksturo arī mikro- un makroelementu ekstrakcijas ātrums un ekstrakcijas pakāpe. Augsnes kvantitatīvā ķīmiskā satura noteikšanai tika lietotas atomabsorbciometrijas metodes.

Paraugu sagatavošanas metodes augsnes kvantitatīvā ķīmiskā satura noteikšanai
pH noteikšana augsnes paraugos

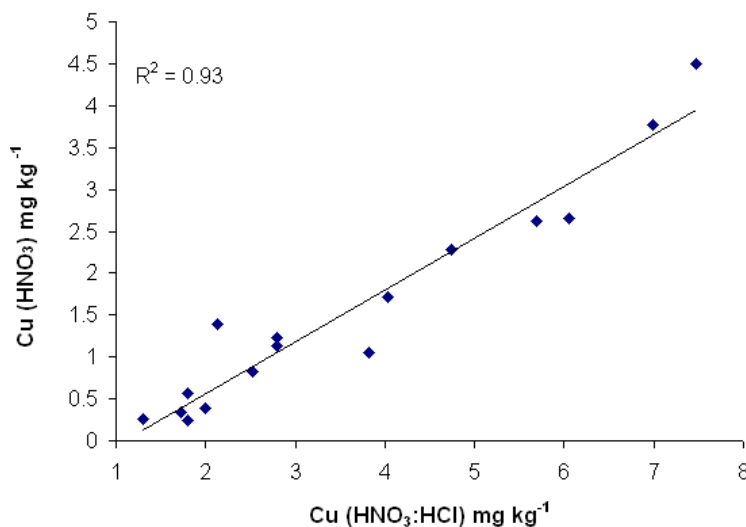
10 g gaissausas augsnes tika pievienoti 50 mL 1M KCl šķīduma. Augsnes paraugi šajā šķīdumā tika izturēti diennakti, pēc tam divas stundas kratīti kratītājā ar ātrumu 200 apgr. min⁻¹. Frakcijas atdalītas filtrējot un iegūtajos šķīdumos mērīts pH, iepriekš pārbaudot pH metra kalibrāciju ar standartbuferšķīdumiem (pH 7 un pH 4).

Metālisko elementu satura noteikšana

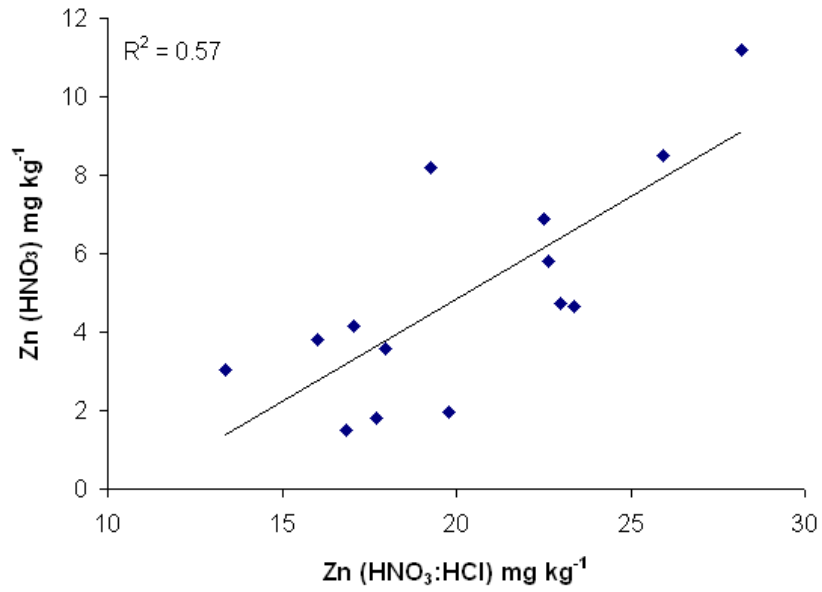
5±0,0001 g gaissausas augsnes tika pievienoti 50 mL 1M HNO₃ šķīduma (attiecība nemainās, bet parauga iesvars un pievienotā šķīduma tilpums var mainīties). Iegūtais maisījums tika izturēts diennakti, pēc tam 2 stundas kratīts kratītājā ar ātrumu 200 apgr. min⁻¹ un filtrēts. Iegūtajā šķīdumā tika noteiktas atbilstošā nosakāmā elementa masas koncentrācijas. Kvantificēšanai tika izmantotas LAAS un ETAAS atomorbciometrijas metodes.

Šīs izstrādātās metodes turpmākos pētījumos tika sekmīgi lietotas apbedījumu augsnes ķīmiskā sastāva noteikšanai.

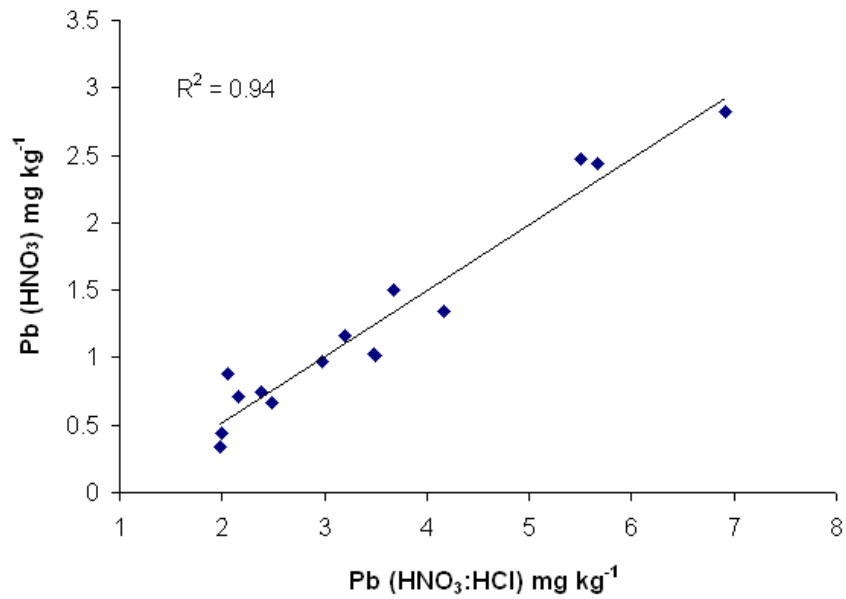
1 M slāpekļskābes šķīduma efektivitāte tika novērtēta metālisko elementu ekstrakcijai no augsnes. Augsnes paraugos Zn, Cu, Pb saturs tika noteikts kā ekstrahētus lietojot karaļūdeni (HNO₃ : HCl maisījums, 1:3) un 1M HNO₃. Kā redzams no 2.23, 2.24, 2.25 attēliem, tad noteiktais Cu, Pb un Zn daudzums ir aptuveni 2 reizes lielāks karaļūdens ekstraktā. Tā kā skābi šķīdumi var izraisīt instrumentālo iekārtu detaļu korodēšanu, darbā tika izmantots 1M HNO₃ šķīdums. Pēc iegūtajiem datiem ir iespējams rezultātus interpretēt un noteikt aptuvenās vērtības kādas varētu būt analizējamajā augsnē, ja izmantotu karaļūdens ekstraktu.



2.23. att. Cu saturs augsnē, lietojot dažādu ekstrahentu šķīdumus.



2.24. att. Zn saturs augsnē, lietojot dažādu ekstrahentu šķīdumus.



2.25. att. Pb saturs augsnē, lietojot dažādu ekstrahentu šķīdumus.

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

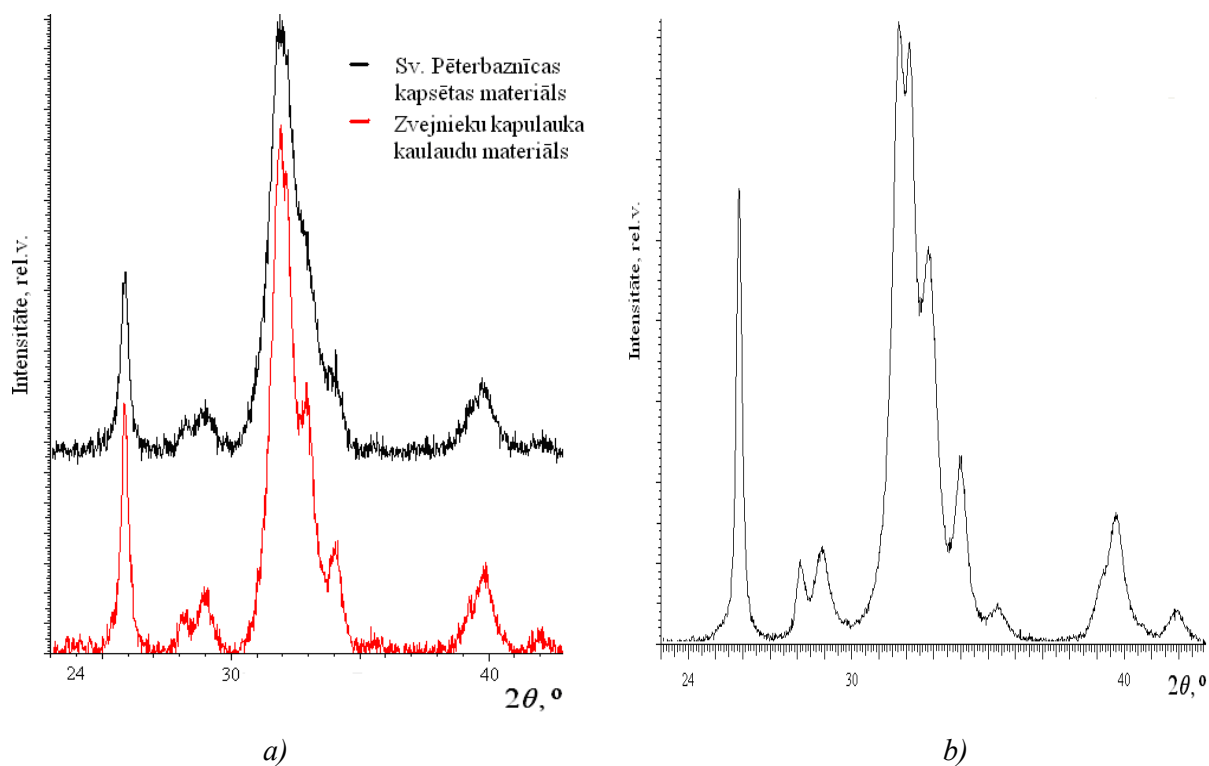
Fizikālķīmisko īpašību noskaidrošana un to raksturojums sniedz būtisku papildinformāciju analīzes metodoloģijas izstrādes izpētē metālisko elementu noteikšanai kaulaudu matricā.

Ķīmisko savienojumu identificēšana kaulaudu matricā, pirmkārt, raksturo parauga ņemšanas kvalitāti analīzēm (kā indikatoru var izmantot minerālus - kvarcu, laukšpatus), otrkārt, raksturo izmaiņas kompozītmateriālā sistēmā augsne (ar mikroorganismiem) kauls- apkārtējā vide. Literatūrā [44] minēts, ka tādi neorganiskie sāļi (minerāli), kā kalcīts (CaCO_3), barīts (BaSO_4), fluorapatīts ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) var vai nu atrasties kaulaudu struktūras poru tilpumā, vai nu jonu apmaiņas reakcijās var izveidot jaunu stabilāku savienojumu kaula materiālā.

XRD metodē uzņemtajās difrakcijas ainās (skat. 3.1. att.) konkrētajos mērīšanas apstākļos tika identificēts hidroksilapatīts, intensīvākie refleksi atradās pie $25,89^\circ$, $31,77^\circ$, $32,19^\circ$, $32,90^\circ$, $34,06^\circ$, $39,78^\circ$ 2θ skalā. Aplūkojot kaula kompozītmateriāla difrakcijas ainu var spriest par paraugu kā amorfas vielas uzbūvi, bet tai pašā laikā tika novērots, ka difrakcijas refleksi kļūst šaurāki, pieaugot osteoloģiskā materiāla datējumam. Organisko savienojumu zudumi, kristālu lielumu palielināšanās ar mazākiem režģa spriegumiem varētu būt šīs iegūtās likumsakarības skaidrojuma pamatā.

Literatūrā [25] skaidrots, ka svaigos kaulos hidroksilapatīta kristālu izmērs ir 10^{-9} m. Šīs daļiņas ir pārāk mazas, lai labi veidotu kristālisko režģi no daudzām molekulām, līdz ar to XRD metodē difrakcijas aina uzrāda amorfas vielas uzbūvi.

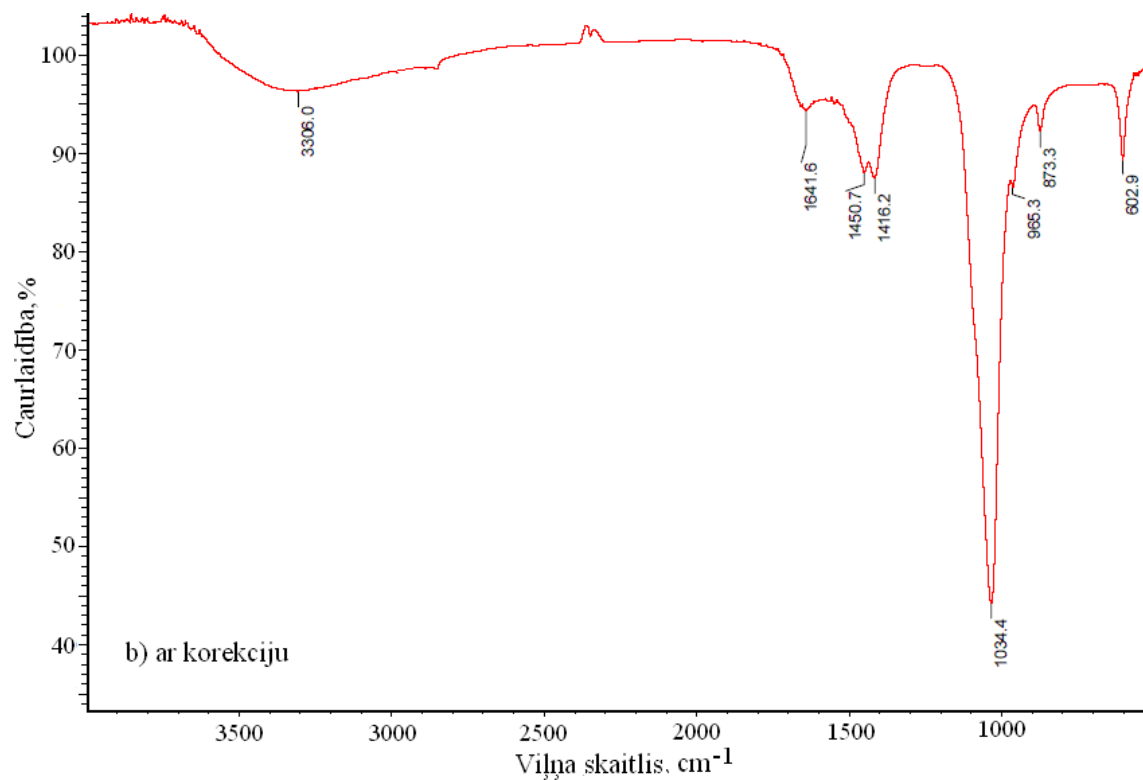
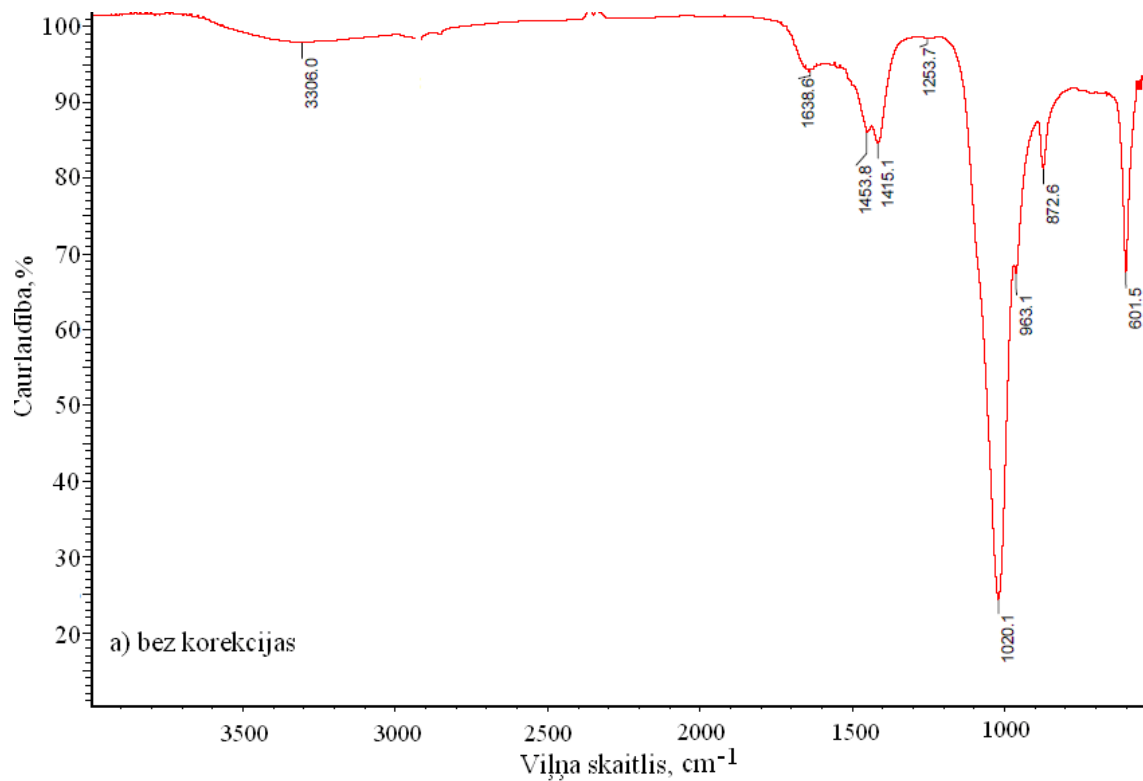
Pēc kristāliskuma indeksa noteikšanas formulas uzrakstītas 2.3. apakšnodaļā aprēķinātās vērtības svārstījās no 0,043 līdz 0,087 Sv. Pētera baznīcas kapsētas un no 0,105 līdz 0,200 Zvejnieku kapulauka analizēto indivīdu kaulaudu materiālā. Literatūrā [45] ar tādu pašu metodi noteiktās kristāliskuma vērtības uzrādīja $\sim 0,25$, raksturojot osteoloģisko materiālu datētu 1000-5000 gadus p.m.ē. un $\sim 0,09$, raksturojot materiālu datētu 4.-8. gs. Redzams, ka dotajā pētījumā iegūtie rezultāti saskan ar literatūras datiem.



3.1. att. Kaulaudu kompozītmateriāla rentgendifraktogramma, raksturojot Rīgas Sv. Pēterbaznīcas kapsētas un Zvejnieku kapulauka analizēto indivīdu materiālu (a) gadījums), un komerciālā hidroksilapatīta (Fluka) difraktogramma (b) gadījums).

ATR-FTIR spektri sniedz plašāku informāciju kaulaudu struktūras savienojumu identificēšanā. ATR infrasarkanajos spektros joslas maksimumi ir nedaudz novirzīti uz mazāko viļņu garumu pozīcijām, tam cēlonis var būt parauga refrakcijas indeksa izmaiņas. ATR infrasarkanos spektros ir arī jākorrigē, jo lietojot dažādu kristālu materiālus, rodas atšķirīgi viļņu garumi (skat. 3.2. att.) [116].

Spektra joslu analīzē (skat. 3.2. att.) PO_4^{3-} svārstību maksimumi attiecīgi ir pie 602 (ν_4), 965 (ν_1) un 1034 (ν_3) cm^{-1} , un tie ir saistīti ar hidroksilapatīta struktūru. Joslu novietojums pie 873 (ν_2) un 1416 (ν_3) cm^{-1} raksturo CO_3^{2-} , liecinot, ka OH^- un PO_4^{3-} hidroksilapatīta molekulā ir daļēji aizvietoti ar CO_3^{2-} joniem. Joslu novietojums pie 3306 cm^{-1} atbilst O-H un N-H saišu spriegumiem. Organiskās matricas absorbcijas joslas maksimums amīda I (C=O) savienojumiem atrodas pie 1640 cm^{-1} , amīda II savienojumiem (N-H; C-N) atrodas pie 1546 cm^{-1} un amīda III savienojumiem (N-H; C-N) pie 1253 cm^{-1} . Iegūto absorbcijas joslu novietojums spektrā atbilst literatūrā [43; 46; 48; 117] norādītām vērtībām.



3.2.att. Bļīvā kaula daļas iekšējās virsmas struktūras savienojumu infrasarkanais spektrs.

a) bez korekcijas b) – ar spektra korekciju

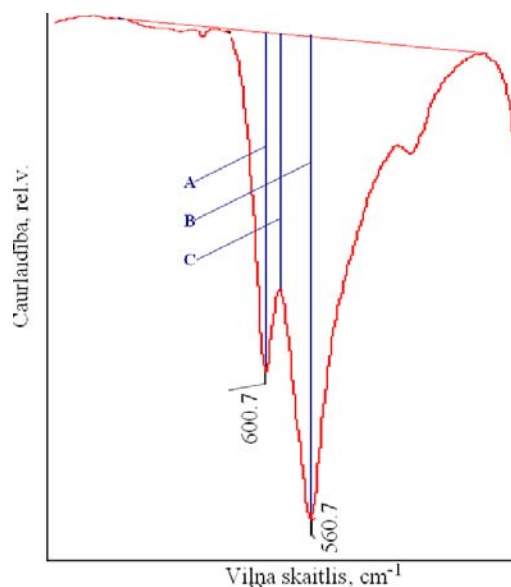
No infrasarkanā starojuma spektriem arī var noteikt kaulaudu kompozītmateriāla kristāliskuma vērtības (SF- šķelšanās funkcija) (skat. 3.3. att.). SF vērtības var aprēķināt pēc sekojošas formulas [118]:

$$SF = \frac{A+B}{C}, \text{ kur}$$

A - smailes augstums (cm) pie viļņu garuma 601 cm^{-1}

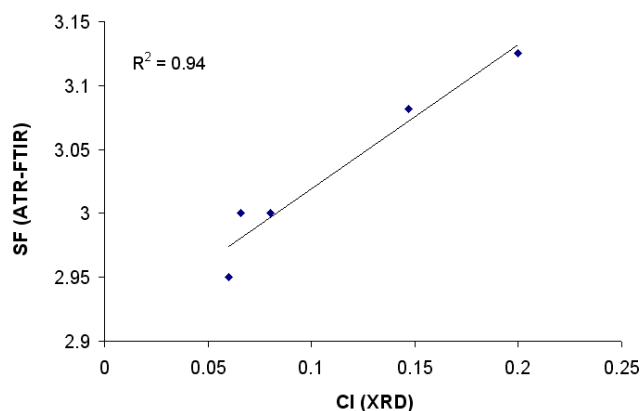
B - smailes augstums (cm) pie viļņu garuma 561 cm^{-1}

C - augstums (cm) starp šīm abām smailem



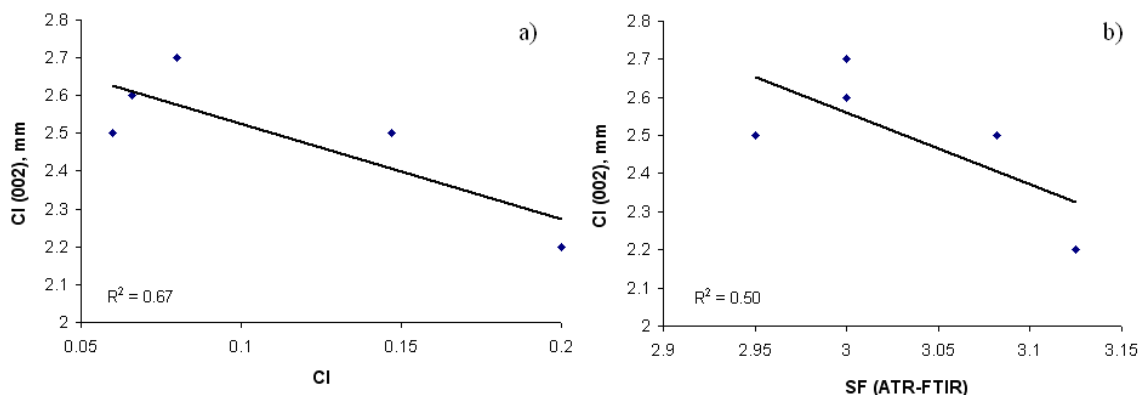
3.3. att. Infrasarkanā spektra šifrēšana kristāliskuma pakāpes noskaidrošanai kaulauda kompozītmateriālā.

Smailes pie viļņu garuma 600 un 560 cm^{-1} vairāk atdalītas, palielinoties kaulaudu materiāla kristāliskumam. 3.4. attēlā savstarpēji salīdzinātas aprēķinātās kristāliskuma vērtības iegūtas ar XRD un ATR-FTIR metodēm.



3.4. att. Kristāliskuma vērtību korelācija iegūta ar XRD un ATR-FTIR metodēm.

Literatūrā [54] minēts vēl viens variants kristāliskuma vērtību noskaidrošanai kaulaudu kompozītmateriālā XRD metodē. Vērtības tiek aprēķinātas pēc refleksa [002] (skat. 2.4. att.). Tiek mērīts refleksa [002] platums no tā augstuma puses. Šinī gadījumā kristāliskuma vērtības samazinās, palielinoties materiāla kristāliskumam. Savstarpējā XRD un ATR-FTIR metožu korelācija vairs nav tik laba (skat. 3.5. att.), labāk ņemt vairāku faktoru analīzi, tā samazina aprēķināšanas kļūdu.

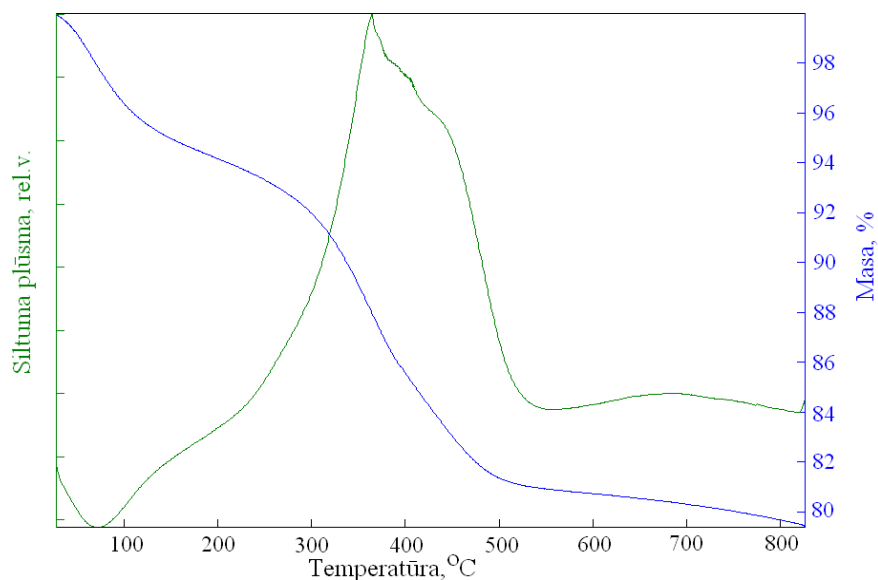


3.5. att. Kristāliskuma vērtību savstarpējā salīdzināšana aprēķināta ar abiem variantiem XRD metodē (a gadījums) un XRD (reflekss 002) un ATR-FTIR metodēm (b gadījums).

Kaulaudu kompozītmateriāla struktūrā augsnes minerālu iekļaušanās netika konstatēta. Tas nozīmē, ka veicot rezultātu interpretāciju par metālisko elementu kvantitatīvo saturu kaula materiālā nav jāveic rezultātu korekcija uz parauga iesvaru saistībā ar augsnes iespējamo ietekmi, piesārņojot paraugu laika gaitā.

Kaulu kompozītmateriālu karsējot, pēc masas zuduma izmaiņām noteiktās temperatūrās var izrēķināt ūdens, organisko, neorganisko savienojumu procentuālo saturu. Organisko savienojumu daudzuma noteikšana nepieciešama, lai savstarpēji varētu salīdzināt iegūto metālisko elementu saturu kaulaudu materiālā, kurš ņemts no vairākiem arheoloģiskajiem kompleksiem ar atšķirīgu datējumu. 2.4 apakšnodaļā aprakstītajā paraugu mineralizācijas metodē mikroviļņu krāsnī, viss kompozītmateriāls ($m_{\text{iesvaram}} = \text{neorganiskie} + \text{organiskie savienojumi}$) ir pakļauts sadalīšanas procesam, bet metāliskie elementi attiecas tikai uz kaulauda neorganisko frakciju.

TG/DTA metode ir masas un siltumenerģijas izmaiņu jutīga detektēšanas ierīce, sekmīgi lietojama mazu paraugu daudzumu analīzē. Termiskā analīzē, kaulaudu paraugus karsējot, masas līknē vērojami divi strauji masas zudumi (skat. 3.6. att.), pirmais, raksturo kaulaudu struktūrā saistīto ūdeni, kurš izvaiko temperatūras diapazonā no 30 līdz 200 °C, otrs, raksturo organiskās matricas sadalīšanos no 250 līdz 550 °C. Masas līknē no 600 līdz 800 °C ir vērojams plato, liecinot, ka šajā temperatūrā organiskie savienojumi ir pilnīgi sadalījušies.

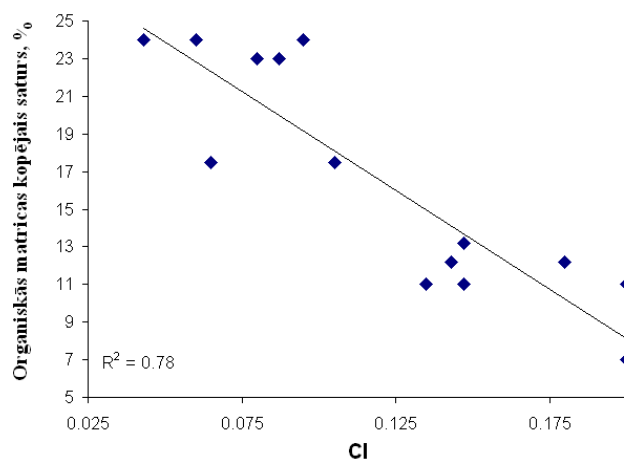


3.6. att. Kaulaudu paraugam uzņemtās masas un siltuma plūsmas līknes.

Aprēķinātie rezultāti parādīja, ka Rīgas Sv. Pēterbaznīcas kapsētas analizētais kaulaudu materiāls satur aptuveni 8 % ūdens, 24 % organisko un 68 % neorganisko savienojumu, savukārt Zvejnieku kapulauka analizētais kaulaudu materiāls satur aptuveni 6 % ūdens, 12 % organisko un 82 % neorganisko savienojumu.

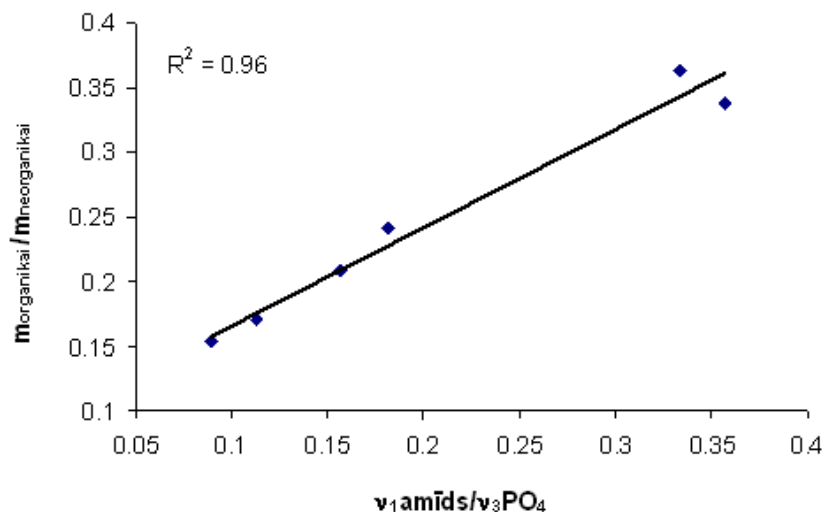
Ar šo instrumentālo metodi var noteikt kopējo organisko savienojumu saturu, bet tā diemžēl neraksturo organisko vielu kvalitatīvo sastāvu, kas būtu vērtīga informācija izotopu analizē. No siltuma plūsmas līknes endotermiskā reakcija tika novērota ūdens iztvaikošanas gadījumā, kurā nepieciešama siltumenerģijas uzņemšana. Savukārt organisko savienojumu sadalīšanai tika novērota eksotermiskā reakcija, kurā karsēšana vajadzīga tikai reakcijas ierosināšanai.

Literatūrā [45] minēts, ka ir vērojama sakarība starp noteikto organisko vielu kopējo saturu un kristāliskuma pakāpi. Kā redzams 3.7. attēlā palielinoties kaula kristāliskumam, samazinās organisko savienojumu saturs kaulaudu kompozītmateriālā.



3.7. att. Sakarība starp noteikto kopējo organisko saturu un aprēķinātām kristāliskuma vērtībām analizētajā kaulaudu materiālā.

Literatūrā [44] minēts, ka organisko un neorganisko saturu kaulaudu kompozītmateriālā var izvērtēt, izmantojot TG un ATR-FTIR metodes. 3.8. attēlā parādīts, ka noteiktās attiecību vērtības labi korelē starp šīm abām metodēm.



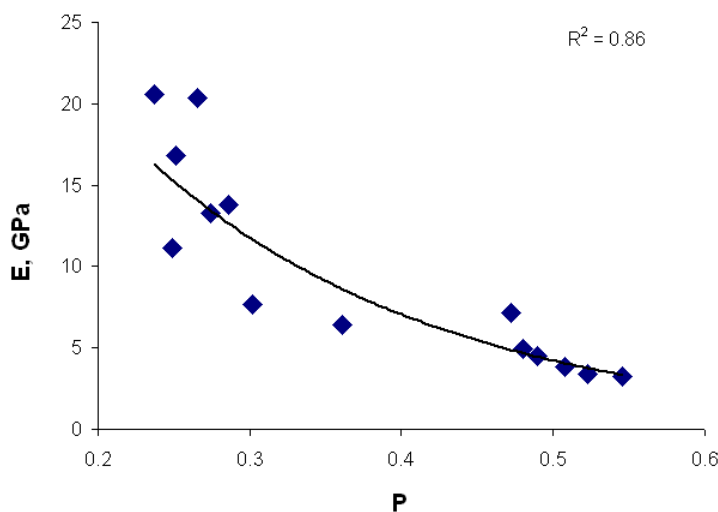
3.8. att. Sakarība starp noteikto kopējo organisko un neorganisko savienojumu satura attiecību TG analizē un aprēķinātām intensitāšu (v_1 amīds I (1640 cm^{-1}) un v_3 PO_4^{3-} (1035 cm^{-1})) attiecībām ATR-FTIR metodē.

Kaulaudu kopējās porozitātes noteikšanai tika izvēlēta vienkārša analīzes metode, paraugu piesūcinot ar dejonizētu ūdeni. Metode balstās uz to, ka ūdens molekulas diametrs ($0,00032\ \mu\text{m}$) ir krietni vien mazāks par kaula poru izmēriem, ko kaulaudā var radīt Haversa kanāli (molekulu diametrs $50000\text{--}90000\ \mu\text{m}$), osteoni ($200\text{--}300\ \mu\text{m}$), asinsvadi ($15000\ \mu\text{m}$) u.c. struktūras sistēmas, līdz ar to ūdens molekulas, difūzijas ceļā, labi iekļūst analizējamajā paraugā [57].

Izmantojot 2.3 apakšnodaļā dotās formulas kaulaudu porozitātes noteikšanai, tika aprēķināts, ka porozitātes vērtības Sv. Pētera baznīcas kapsētas analizēto kaulu paraugos svārstās no 24 līdz 28 % un Zvejnieku kapulauka analizēto kaulu paraugos no 30 līdz 55 %. Literatūrā [119] minēts, ka „svaigos” blīvajos kaulaudos porozitāte ir mazāka nekā 30 %. Zvejnieku kapulauka analizētajā materiālā blīvo apakšstilbu kaulaudu strukturālās izmaiņas ir lielākas, salīdzinot ar Sv. Pētera baznīcas kapsētas analizētiem paraugiem, bet viennozīmīgi nevar pateikt kāds ieguldījums porozitātes veidošanā ir organisko savienojumu noārdīšanās procesam un/vai apatīta minerālam (dēdēšana vai rekristalizācija) un/vai kaulaudu struktūras sistēmas izmaiņām.

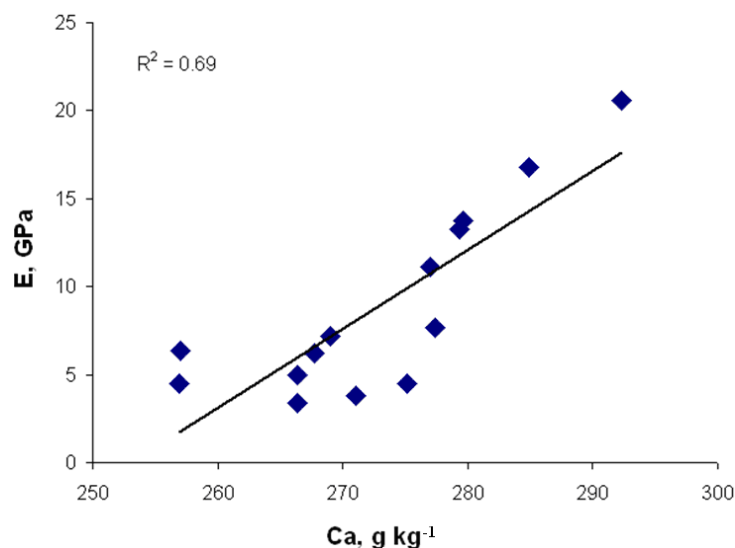
Mehāniskās īpašības apraksta materiāla izturēšanos mehānisku slodžu iedarbībā [120]. Kaulaudu porozitāte, Ca saturs kaula neorganiskajā frakcijā ietekmē mehāniskās īpašības [51; 52; 121]. Kalcijs ir kā netiešs indikators neorganiskās frakcijas raksturošanai kaulaudu struktūrā. Noteiktais Ca saturs Sv. Pēterbaznīcas kapsētas kaulaudu indivīdu materiālā varēja no 275-292 g kg⁻¹, savukārt Zvejnieku kapulauka indivīdu materiālā no 256-277 g kg⁻¹.

3.9. attēlā parādīta kaulaudu matricas porozitātes ietekme uz mehāniskām īpašībām. Palielinoties kaulaudu porozitātei, elastības moduļa vērtības samazinās.



3.9. att. Elastības moduļa (E) un porozitātes (P) likumsakarības attēlojums pētītajā kaulaudu kompozītmateriālā.

3.10. attēlā parādītajā likumsakarībā redzams, ka palielinoties Ca saturam kaulaudu materiālā, elastības moduļa vērtības palielinās.



3.10. att. Elastības moduļa (E) un Ca satura likumsakarības attēlojums pētītajā kaulaudu kompozītmateriālā.

3.9. un 3.10. attēlā aprēķinātie korelācijas koeficienti norāda, ka izmaiņas porozitātē labāk korelē ar noteiktām elastības moduļa vērtībām, tātad ar mehāniskām īpašībām.

Pētījumi mehānisko īpašību noteikšanā vēl ir jāpilnveido, pirmkārt izvēloties standarta piedāvātās metodikas, otrkārt, izvēloties citas konstrukcijas spiedi, kurā iespējams noteikt arī parauga cietību. Iepriekšējos attēlos nav norādīti taisnes vienādojumi ierobežotā paraugu skaita dēļ.

Retzemju elementu kvantitatīvā satura noteikšana kaulaudu materiālā ir relatīvi jauns analīzes metodoloģijas virziens. Literatūrā [122] teikts, ka retzemju elementus var izmantot kā netiešu indikatoru osteoloģiskā materiāla datējuma noteikšanai. Kalcijš hidroksilapatīta struktūrā tiek aizvietots ar līdzīga izmēra jonu rādiusa retzemju elementiem, jo šie elementi diagenēzes efektu dēļ netiek iespaidoti.

Ir vērojama tendence, ka retzemju elementu saturs kaulaudu materiālā palielinās, palielinoties datējumam (3.1. tabula). Rezultātu izklāde Zvejnieku kapulauka analizētajā kaulaudu materiālā lielāka, jo ir notikušas lielākas kompozītmateriāla struktūras izmaiņas.

3.1. tabula

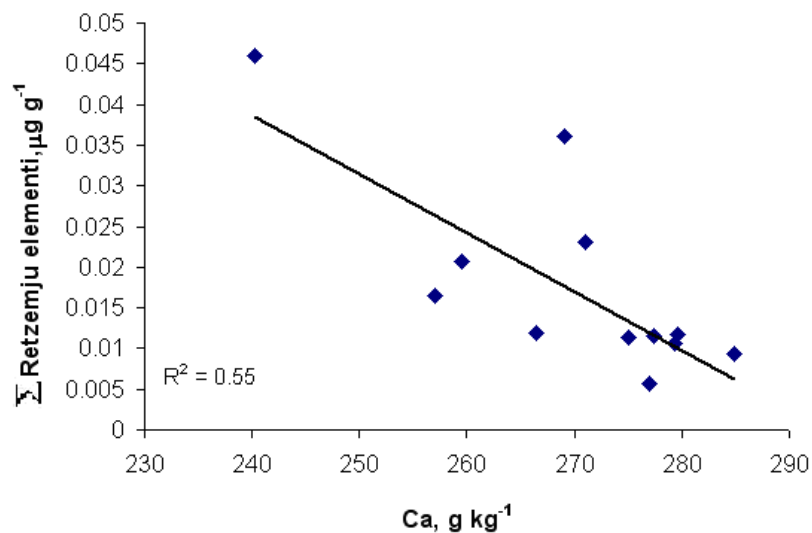
Retzemju elementu vidējais saturs ($\mu\text{g kg}^{-1}$), analizētajos kaulaudu paraugos, $n_{\text{Peterbazn.}} = 6$;

$$n_{\text{Zvejnieki}} = 8 \quad (\bar{x} \pm S_n)$$

Apbedījuma vieta Elements	Sv. Pēterbaznīca	Zvejnieki
1	2	3
La	2±1	4±3,0

1	2	3
Ce	3±1	5±2
Pr	0,30±0,09	1,0±0,9
Nd	1,6±0,7	5±3
Sm	0,9±0,3	5±2
Eu	0,4±0,1	2,3±0,7
Gd	0,5±0,1	2±1
Lu	0,4±0,1	0,5±0,2

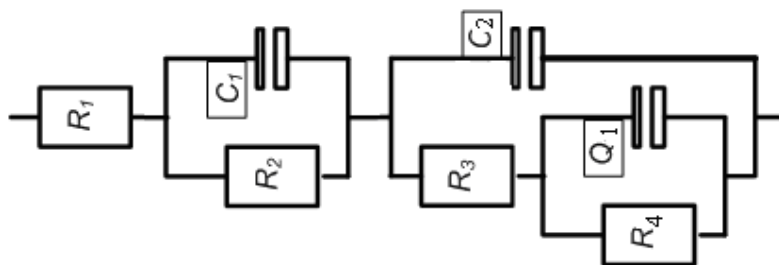
3.11. attēlā parādīta retzemju elementu un Ca satura savstarpējā satura likumsakarība. Aprēķinātā korelācija norāda, ka Ca jonu šķīšanas procesi hidroksilapatītā, kā arī retzemju elementu iekļaušanās neorganiskā frakcijā norit atšķirīgi dažādu faktoru ietekmē.



3.11. att. Summārais retzemju elementu (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Lu) un Ca satura likumsakarības attēlojums pētītajā kaulaudu kompozītmateriālā.

Kauls kā kompozītmateriāls ir porains. Poras ir dažāda diametra, tajās var būt sašaurinājumi un tās var būt slēgtas, šie apstākļi apgrūtina elektrolīta kustību, tāpēc kaulam piemīt arī dielektriskās īpašības. Visiem kaulu paraugiem uzņemtie elektroķīmiskie impedances spektri vizuāli atšķirās, bet pretestība (R_1), it kā elektrolīta pretestība, bija samērā liela. Tāpēc tālākajā darbu etapā elektriskajās ekvivalentās shēmās tika iekļauti papildus elementi, jaunizveidotās shēmas uzņemtiem spektriem tika pielaiktas un aprēķinātās elementu vērtības normalizētas pret elektroda ģeometrisko laukumu un raupjumu. Darbā tika

izvēlēta šāda elektriskā ekvivalentā shēma $R_1(R_2C_1)(C_2[R_3(R_4Q_1)])$ (skat. 3.12. att.), kas ņemta no monogrāfijas [123]. Iegūtie rezultāti atspoguļoti 3.2. tabulā.



3.12. att. Ekvivalentā shēma impedances spektra aprakstīšanai.

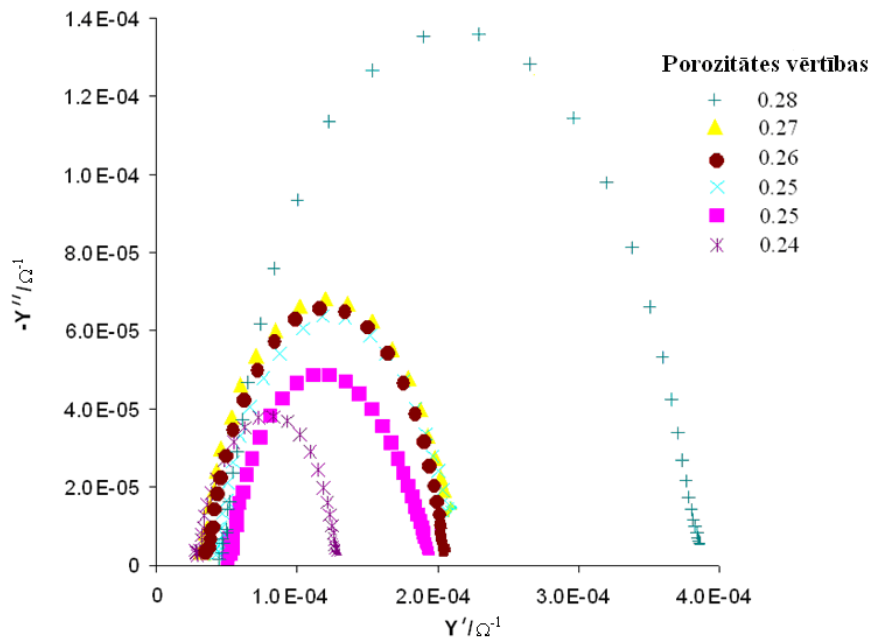
R_1 - elektrolīta pretestība, C_1 -kapacitāte kaulauda virsmas slānī, R_2 - kaulauda struktūru pretestība virsmas slānī, R_3 - kaulauda iekšējā slāņa struktūru pretestība, C_2 - kaulauda iekšējā struktūru kapacitāte; R_4 - starpfāžu virsmas elektrolīts - elektroda pretestība; , Q_1 - starpfāžu virsmas elektrolīts - elektroda konstantās fāzes elements

3.2. tabula

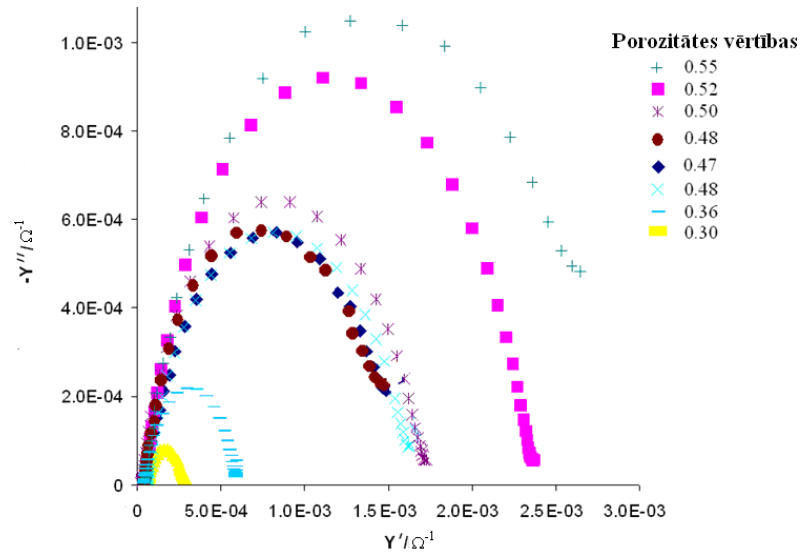
Aprēķinātās vidējās ekvivalentās shēmas parametru vērtības Rīgas Sv. Pētera baznīcas kapsētas un Zvejnieku kapulauka analizētajos kaulaudu paraugos. Kopējās pretestības spektri uzņemti pie sprieguma -0,25V

Apbedījuma vieta Parametri	Zvejnieki	Rīgas Sv. Pētera baznīca
$R_1, \Omega \cdot \text{cm}^2$	90	670
$R_2, \Omega \cdot \text{cm}^2$	9475	12035
$C_1, \text{nF} \cdot \text{cm}^{-2}$	214	4
$C_2, \text{nF} \cdot \text{cm}^{-2}$	154	4
$R_3, \Omega \cdot \text{cm}^2$	185	110
$R_4, \Omega \cdot \text{cm}^2$	2030	1820
$Q_1 Y_0 \cdot 10^{-4} S \cdot s^n$	0,83	0,59
n	0,78	0,84

Kompleksās impedances diagrammas var tikt pārveidotas admitances-elektrovadītspējas diagrammās (skat. 3.13.; 3.14. att.). Kā jau literatūras apskatā tika minēts, elektrības vadītspēja ir stingri atkarīga no pētāmā objekta mikrostruktūras un porozitātes.



3.13. att. Admitances diagramma, raksturojot Sv. Pēteris baznīcas kapsētas analizēto kaulaudu materiālu.

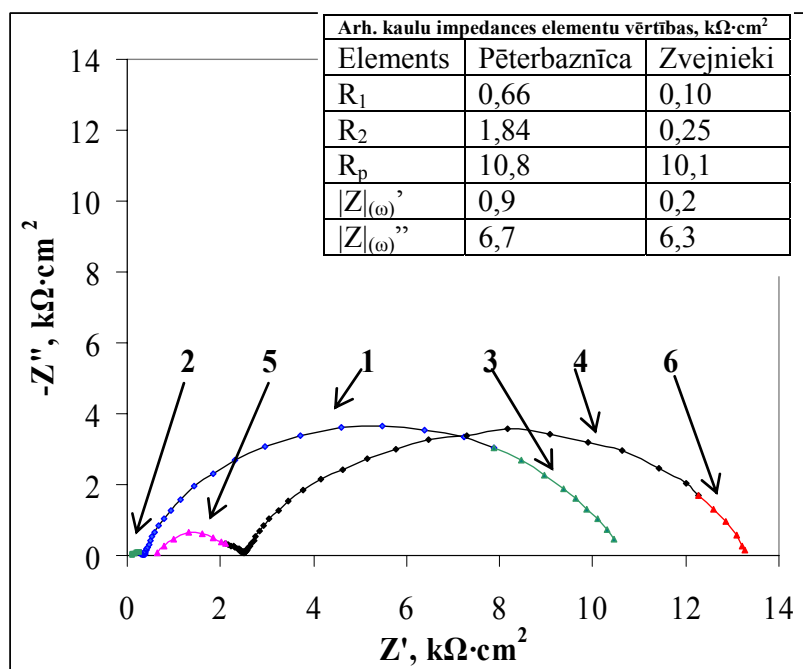


3.14. att. Admitances diagramma, raksturojot Zvejnieku kapulauka analizēto kaulaudu materiālu.

3.13. un 3.14. attēlos redzams, ka Zvejnieku kapulauka analizētā kaulaudu materiālā, elektrolīta vadītspēja ir lielāka, līdz ar to arī poru izmēra diametrs ir lielāks. Tika novērota pozitīva likumsakarība starp elektrolīta vadītspēju un noteiktām porozitātes vērtībām paraugā.

3.15. attēlā parādīts aprēķinātais vidējais elektroķīmiskās impedances spektrs, interpolēts „Find circle” programmā. Punkti, kuri apzīmēti kā 2, 3, 5, 6, 3.15. attēlā norāda,

kādi varētu izskatīties impedances spektri, ja būtu iespējams palielināt mērīšanas frekvences diapazonu.



3.15. att. Elektroķīmiskais impedances spektra Nikvista digramma, 1, 4 - spektra punkti; 2, 3, 5 un 6 -interpretācija pēc *Find circle* prognozētiem datiem, raksturojot Zvejnieku kapulauka un Rīgas Sv. Pētera baznīcas kapsētas analizēto kaulaudu materiālu.

Aprēķinātās elektriskās ekvivalentās shēmas elementu vērtības, kā arī polarizācijas pretestības vienādās vērtības norāda, ka smalkā kaulaudu nanostruktūra Zvejnieku un Sv. Pētera baznīcas apbedījumu analizētajā materiālā nav izmainījusies.

Dažādas analīzes metodes tiek lietotas fizikālķīmisko īpašību izpētē un pētniecības darba uzdevums bija aprakstīt kaulaudu porozitāti, mehāniskās īpašības, kristāliskumu, rodot savstarpējās likumsakarības, tādējādi iegūstot pēc iespējas dažādāku analizējamā materiāla raksturojošu informāciju.

Nākamais pētniecības etaps uzturpētījumu jautājuma risināšanā metālisko elementu aspektā bija novērtēt to sadalījumu dažādos kaulos, dažādā dziļumā (ārējā un iekšējā virsmā). Plānojot eksperimentu, materiāla ņemšanas vietas izvēle skeletā tika balstīta pēc literatūrā [124; 125] dotiem kaulu blīvumiem, kuri noteikti mūsdienu cilvēka kaulaudos. Augstākais kaulu blīvums piemīt spieķakaulam, elkoņa kaulam, lielajam lielakaulam (apakšstilbam) un augšstilba kaulam. Kaula blīvums atkarīgs arī no tādiem faktoriem, kā cilvēka vecums (tas ir mazāks zīdaiņiem un gados vecākiem cilvēkiem), slimībām (piem., osteoporoze; D vitamīna trūkums organismā), grūtniecības un menopauzes perioda sievietes dzīvē u.t.t. Ķīmiskai

analīzei tika ņemti augšstilba ($\rho \sim 0,94-1,40 \text{ g (cm}^2\text{)}^{-1}$) un apakšstilba kauli ($\rho \sim 0,94-1,48 \text{ g (cm}^2\text{)}^{-1}$) bez ārēji redzamiem kaulu defektiem un ribas kauli ($\rho \sim 2 \text{ g (cm}^2\text{)}^{-1}$). Lai novērstu dažu faktoru ietekmi uz metālisko elementu rezultātu interpretāciju, paraugu ņemšanas analīzes metodoloģijas pilnveidošanai, tika izvēlēts pieaugušu vīriešu kaulaudu materiāls (35-50 gadi). Eksperimentāli noteiktais kompozītmateriāla saturs augšstilba un apakšstilba kaulos bija aptuveni ~8 % ūdens, ~24 % organisko un ~68 % neorganisko savienojumu, savukārt ribas kaulos bija aptuveni ~11 % ūdens, ~24 % organisko un ~65 % neorganisko savienojumu. Arī porozitātes vērtības visos paraugos bija līdzīgas ~ 0,26.

Iegūtie rezultāti parādīja, ka augšstilba un apakšstilba kaula ārējā virsmā koncentrējas ~1,5 reizes lielāks metālisko elementu saturs nekā iekšējā daļā. Arī rezultātu izkliede iekšējā kaula daļā ir nedaudz mazāka salīdzinot ar ārējo (3.3. tabula). Savukārt ribas kaulos elementu saturs bija lielāks nekā augšstilba un apakšstilba ārējā daļā. Tika veikts papildus eksperiments, ribu paraugus skalojot ne tikai dejonizētā ūdenī (šķīstošos sāļu ekstrakcijai), bet arī $\text{CH}_3\text{COOH/CH}_3\text{COONa}$ buferšķīdumā (pH=4,5) (karbonātu sāļu ekstrakcijai). Elementu saturs ribu paraugos samazinājās ~1,1 reizi, bet tas tāpat bija lielāks nekā augšstilba un apakšstilba iekšējā daļā noteiktais.

Veicot augšstilba un apakšstilba iekšējās virsmas rezultātu kopu statistisko salīdzināšanu pie varbūtības 0,95 [80], tika konstatēts, ka visu elementu gadījumā rezultātu izkliede nav būtiska un turpmākai rezultātu apstrādei tās var apvienot.

Rezultāti parādīja, ka kaulaudu ārējās virsmas mehāniska noņemšana palielina iegūto rezultātu precizitāti.

3.3. tabula

Metālisko elementu saturs ($\mu\text{g g}^{-1}$) ārējā un iekšējā kaulaudu virsmas slānī, $n=6$ ($\bar{x} \pm S_n$)

Slānis Elements	Augšstilbs ārējā virsma	Augšstilbs iekšējā virsma	Apakšstilbs ārējā virsma	Apakšstilbs iekšējā virsma	Ribas
Cu	12±8	5±3	12±5	8±5	21±11
Zn	120±21	60±13	78±16	58±11	102±28
Sr	91±19	78±17	106±12	96±12	114±21
Ba	7±2	4±2	11±4	7±3	13±6
Pb	11±7	8±6	11±9	6±5	15±12

Turpmākajos pētījumos veicot šāda veida priekšmēģinājumus, iespējams novērtēt metālisko elementu satura gradientu kaulaudu materiālā, secinot, kuri elementi ir vairāk pakļauti diaģenēzes procesiem (elementi var variēt atkarībā no apbedījuma vietas).

Raksturojot Latvijas iedzīvotāju uzturu akmens laikmetā un viduslaikos, metālisko elementu īpatsvara aspektā, rezultātu aprēķināšanā ir jāievieš korekcijas, ņemot vērā, ka kopējais organisko savienojumu saturs Zvejnieku kapulauka analizēto indivīdu kaulaudos vidēji ir ~12 %, Jūrkalnes ~21 %, Veselavas ~26 % un Sv. Pētera baznīcas kapsētu kaulaudu materiālā ir ~24 %. Kaulu organiskās matricas noārdīšanās, raksturojot viena laika periodu, noris līdzīgi. Jūrkalnes indivīdu kaulaudos šis process noritējis mazliet straujāk, to varētu skaidrot ar mitrāku augsni un mikroklimatu.

Apbedījumu atrašanās vieta, datējums un iespējamie indivīdu uzturā lietotie pārtikas produkti raksturoti 2.5. apakšnodaļā.

Raksturojot Zvejnieku akmens laikmeta apmetnes iedzīvotāju uzturu, pētījums, tika veikts balstoties uz vīriešu kaulaudu materiāla analīzi. Kopumā tika noanalizēti 35 vīriešu kaulaudi. Izvērtējot literatūru, tika nolemts paleouztura raksturošanai kā indikatorus izmantot Zn, Sr, Ba, Cd, Cu, V. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.4. tabulā.

3.4. tabula

Metālisko elementu saturs ($\mu\text{g g}^{-1}$) Zvejnieku kapulauka analizētajā kaulaudu materiālā, ($\bar{x} \pm S_n$), noteikts ar ICP-MS

Elementi	Mezolīts	Agrais neolīts	Neolīts
	n=9	n=9	n=17
Cu	5±1	4±2	3±2
Zn	90±11	114±35	130±31
V	9±3	8±2	7±2
Sr	86±24	100±22	118±23
Ba	72±27	83±22	97±29
Cd	0,29±0,09	0,12±0,07	0,05±0,02
Pb	0,6±0,3	0,8±0,4	0,3±0,2

Metālisko elementu noteikšanai kultūrslānī tika ņemti paraugi no kapa bedrēm un ārpus tām. Augsnes šķīduma pH(H₂O) vērtības svārstījās robežās no 6,5-7,0, norādot uz neitrālu reakcijas vidi, kurā nenotiek intensīva augsnes minerālu šķīšana. Gan kapa, gan ārpus tā augsnes izvilkumos (1M HNO₃) noteiktās Zn, Cu, Ca, Cd, Pb koncentrācijas bija līdzīgas.

Zn saturs kaulos bija 3-4 reizes, Cu 3 reizes, Ca 10 reizes, Cd 1-6 reizes, Pb 1-3 reizes augstāks nekā kapu augsnēs. Šie rezultāti parādīja, ka intensīva jonu kustība (arheoloģisko izrakumu brīdī) no augsnes šķīduma uz kaulu nebija sagaidāma.

Raksturojot augu valsts produktu patēriņu, noteiktais Sr, Ba satura īpatsvars kaulaudos attiecīgi pieaug no mezolīta līdz neolīta laikmeta periodam, bet V saturs būtiski nemainās. Šie dati liecina, ka ēdamo augu, sēklu un sakņu vākšana bijusi svarīga pārtikas resursu daļa gan mezolīta, gan neolīta akmens laikmeta uzturā. Neolītā iezīmējas, ka tā varētu būt bijusi daudzveidīgāka.

Līdzīga tendence parādās raksturojot dzīvnieku valsts produktu patēriņu, noteiktais Zn saturs analizētajos kaulaudos neolīta laikmetā ir lielāks nekā mezolīta. Līdz ar to neolīta laikmeta iedzīvotāji varētu būt lietojuši proteīniem bagātāku uzturu. Noteiktais Cu saturs būtiskas korekcijas šajā iztirzājumā neievieš.

Mūsdienu vides aspektā Cd ir apkārtējās vides piesārņotājelements. Savukārt attiecinot to uz akmens laikmetu, Cd saturs kaulos varētu liecināt par zivju produktu patēriņu. Izvērtējot Cd satura svārstības kaulos abos periodos, var izvirzīt hipotēzi, ka zvejai bijusi liela loma Zvejnieku apmetnes iemītnieku iztikā mezolītā (3.4. tabula).

Savukārt noteiktais Pb saturs kaulos var tikt izmantots kā dabīgs fona līmenis kaulaudu materiālā, turpmāko uzturpētījumu izvērtējumā.

Kopumā raksturojot iedzīvotāju uzturu Zvejnieku akmens laikmeta apmetnē, tas bija mednieku un vācēju raksturs ar zemkopības un lopkopības ieviešanās pazīmēm neolīta laikmeta beigās, šo teoriju apstiprina arī arheologu atrastās senlietas. Pirms septiņiem gadiem G. Erikssona veiktie Zvejnieku kapulauka osteoloģiskā materiāla stabilo izotopu pētījumi parādīja, ka līdz Mezolīta beigām Zvejnieku apmetnes iedzīvotāju uzturs bija stipri atkarīgi no saldūdens zivīm, bet Neolītā zvejai bijusi mazāka loma pārtikas nodrošināšanā un tāpat kā mikroelementu pētījumos apstiprinās, ka uzturā palielinājies gaļas īpatsvars [126].

Raksturojot iedzīvotāju uzturu viduslaikos, no bioarheoloģisko materiālu krātuves ķīmisko analīžu veikšanai tika ņemti 87 kaulu paraugi. Šajā pētījumā ķīmisko elementu satura īpatsvars tika noteikts 38 sieviešu un 49 vīriešu kaulaudos. Noteiktais elementu saturs kaulaudos variēja atkarībā no izvēlētām kapsētas vietām (3.5. tabula).

Augsne Veselavas un Jūrkalnes kapsētās bija smilšaina. Veselavas kapsētas augsnes šķīduma pH(H₂O) bija neitrāls, variēja robežās no 7,15 līdz 8,12. Zn, Cu, Cd, Pb saturs kaulos bija 25; 1; 3; 2 attiecīgi reizes lielāks nekā augsnes izvilkumos noteiktais. Var izvirzīt hipotēzi, ka intensīva jonu kustība no augsnes šķīduma uz kaulu nebija sagaidāma arheoloģisko izrakumu brīdī.

Savukārt, raksturojot Sv. Pētera baznīcas augsni, Zn, Cu, Pb saturs kaulos bija 4; 3; 1 attiecīgi reizes lielāks nekā augsnes izvilkumos noteiktais.

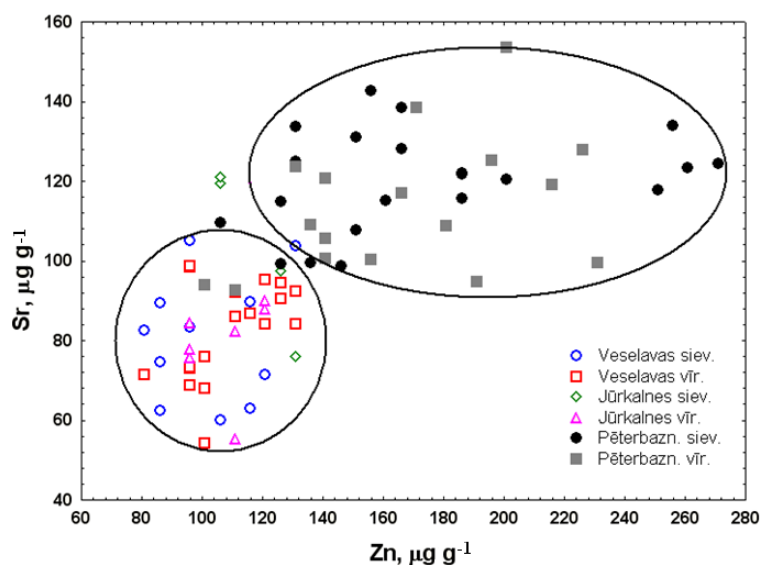
Izvērtējot rezultātus (3.5. tabula), tika konstatēts, ka vairāku elementu saturs ir būtiski augstāks Rīgas Sv. Pētera baznīcas kapsētas nekā Veselavas un Jūrkalnes kapsētu analizētajā kaulaudu materiālā. Vīriešu kaulaudos vērojama tendence palielināties Zn un Cu saturam, savukārt sieviešu kaulaudos - Sr, Ba saturam, iespējams, norādot uz augu un dzīvnieku valsts produktu atšķirīgo proporciju lietošanu uzturā. Noteiktais Zn saturs Sv. Pētera baznīcas kapsētas analizētajā kaulaudu materiāla bija apmēram par 15 % augstāks nekā Veselavas un Jūrkalnes kapsētu analizētajā materiālā

Elementu saturs kaulaudos ($\mu\text{g g}^{-1}$), raksturojot Veselavas, Jūrkalnes "Drēbnieku" un Rīgas Sv.

Pētera baznīcas kapsētas apbedījumu osteoloģisko materiālu, ($\bar{x} \pm S_n$). Noteikts ar ICP-MS.

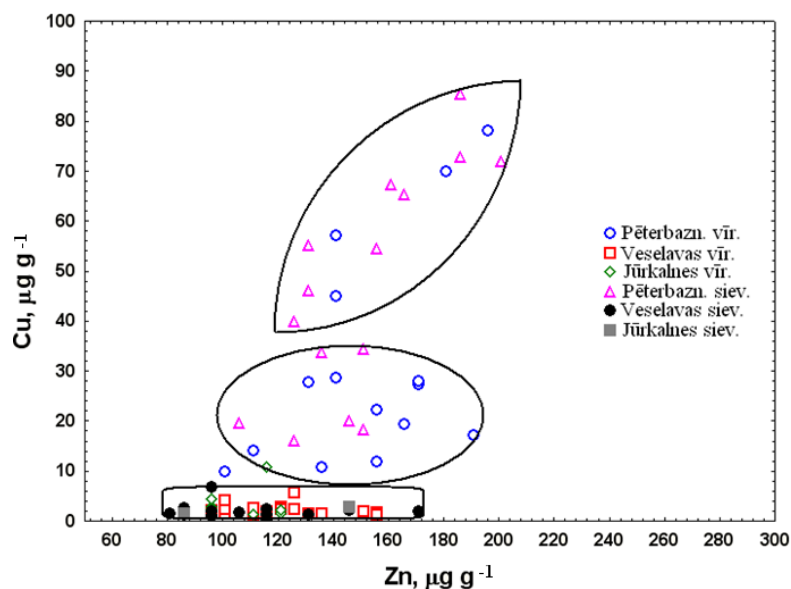
Elements	Veselava n=36		Jūrkalne n=12		Sv. Pētera baznīca n=39	
	Sievietes n=14	Vīrieši n=22	Sievietes n=4	Vīrieši n=8	Sievietes n=20	Vīrieši n=19
Zn	104±26	117±22	109±2	114±11	157±40	170±37
Sr	83±19	78±12	108±21	83±18	122±13	109±17
Cu	1,8±0,5	2±1	2±1	2,3±0,9	54±28	27±23
Ba	24±8	21±10	28±12	21±8	17±6	15±4
Cd	0,10±0,05	0,10±0,04	0,12±0,04	0,08±0,04	0,08±0,06	0,06±0,02
Pb	2±2	2±2	3±1	3±2	19±12	19±14

3.16. attēlā redzams, ka Veselavas un Jūrkalnes „Drēbnieku” kapsētās apbedītajiem indivīdiem, Sr saturs kaulaudos veido vienu, bet Sv. Pētera baznīcas kapsētā apbedītajiem - otru mazāk kompakto datu kopu, pie tam pirmajā kopā Sr saturs būtiski mazāks nekā otrajā kopā. Salīdzinot ar citiem augu valsts produktu raksturojošiem elementiem, piemēram, Ba. Tas liek izvirzīt hipotēzi, ka augu valsts (lapu, sakņu) patēriņš uzturā bijis lielāks zemniekiem, savukārt graudaugu - pilsētniekiem.



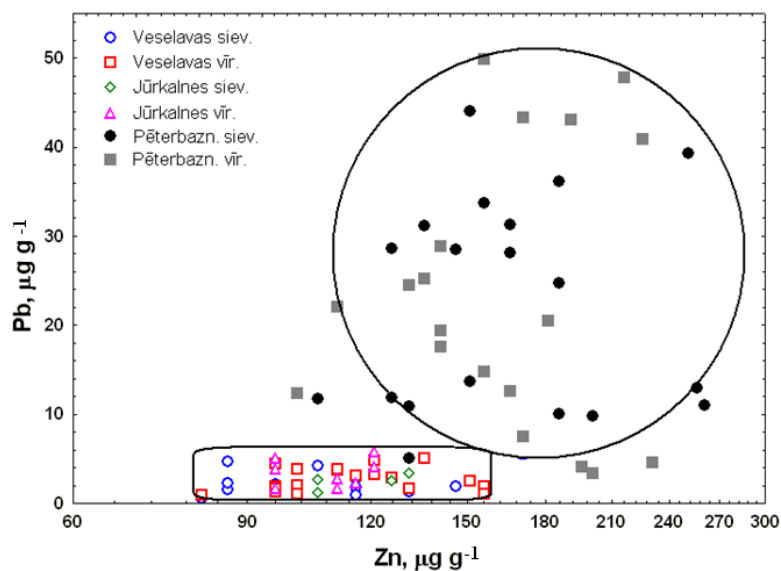
3.16. att. Kaulaudos noteiktā Sr un Zn satura grafiskā analīze.

Cu saturs Veselavas un Jūrkalnes kapsētu analizētajā kaulaudu materiālā ir salīdzinoši mazs - $1 \div 8 \mu\text{g g}^{-1}$ (3.17. attēls). Savukārt Sv. Pētera baznīcas kapsētas analizētajā kaulaudu materiālā Cu saturs veido divas datu kopas - vienu izkliedētu ($32 \div 86 \mu\text{g g}^{-1}$), otru kompaktaķu ($10 \div 30 \mu\text{g g}^{-1}$). Šo divu kopu veidošanos varētu izskaidrot ar dažādu sociālo stāvokļu iedzīvotāju uzņemtās pārtikas (gaļas) dažādību.



3.17. att. Kaulaudos noteiktā Zn un Cu satura grafiskā analīze.

Piesārņojuma pakāpes kontrolēšanai kaulaudos tika noteikts arī Cd un Pb saturs. Noteiktais Pb saturs Veselavas un Jūrkalnes kapsētās apbedīto indivīdu kaulaudos bija vienas kārtas robežās un mazāks, salīdzinot ar noteikto Pb saturu Rīgas pilsētas iedzīvotāju kaulaudos (skat. 3.18. att.).



3.18. att. Kaulaudos noteiktā Zn un Pb satura grafiskā analīze.

Viens no Pb piesārņojuma avotiem varēja būt augsnes piesārņojums ar Pb joniem, lietus ūdeņiem skalojot svina plātnēm pārklāto Sv. Pētera baznīcas jumtu [127]. Otrs, 13.-14. gs. Rīgā tika sākti lietot arī svina savienojumus saturošie glazūru klātie sarkanmāla galda trauki,

kas tika ievesti no Dienvidskandināvijas [128].

Iegūtie rezultāti ļauj izvirzīt hipotēzi, ka Veselavas un Jūrkalnes iedzīvotāju uzņemtais uzturs abos apvidos ir bijis līdzīgs, iespējams bieži vien trūcīgs, bet Rīgā Sv. Pētera baznīcas kapsētā apbedīto pilsētas iedzīvotāju uzturs bija pilnvērtīgāks un proteīniem bagātāks.

Kopumā vērtējot elementu satura sadalījumu gadsimtu skalā redzams, ka pilsētas iedzīvotāji gaļu un tā produktus uzturā lietoja daudz vairāk nekā lauku un Zvejnieku apmetnes iedzīvotāji (3.6. tabula). Atšķirās tikai gaļas produktu ieguves avoti - Zvejnieku apmetnes iedzīvotāji pārtika galvenokārt no meža zvēru medījumiem, savukārt viduslaiku iedzīvotāji - no pašu audzētiem mājdzīvniekiem.

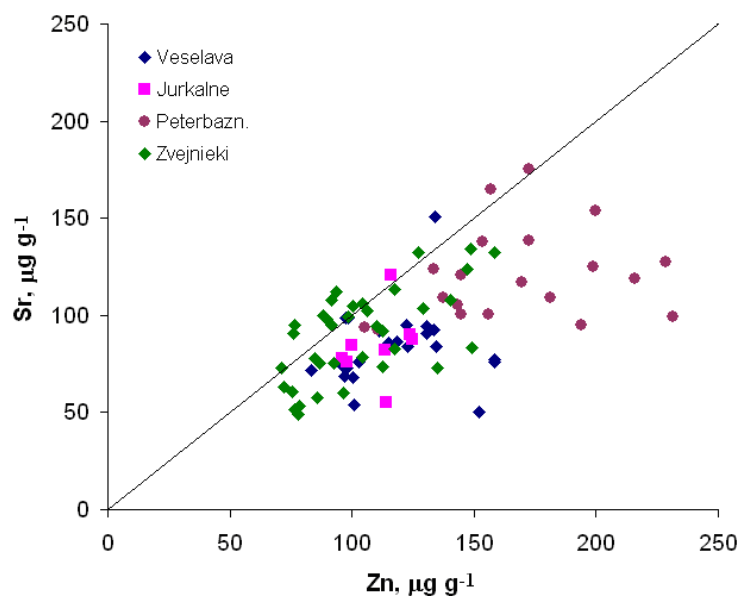
Sr saturs norāda, ka augu un graudaugu patēriņš bijis līdzīgs abos laikmetos. Šajā skaidrojumā zināmas korekcijas ievieš noteiktais Ba daudzums, redzams, ka Zvejnieku apmetnes iedzīvotāji vairāk uzturā lietojuši augu valsts, savukārt viduslaiku iedzīvotāji - graudaugu pārtiku.

3.6. tabula

Aprēķinātās vidējās metālisko elementu vērtības, iegūtas analizējot vīriešu kaulaudu materiālu

Elements, $\mu\text{g g}^{-1}$	Akmens laikmets		Viduslaiki
	Zvejn. apmetnes iedz.	Lauku iedzīvotāji	Pilsētas iedz.
Zn	102	116	170
Cu	4	2	27
Sr	93	81	109
Ba	78	21	15

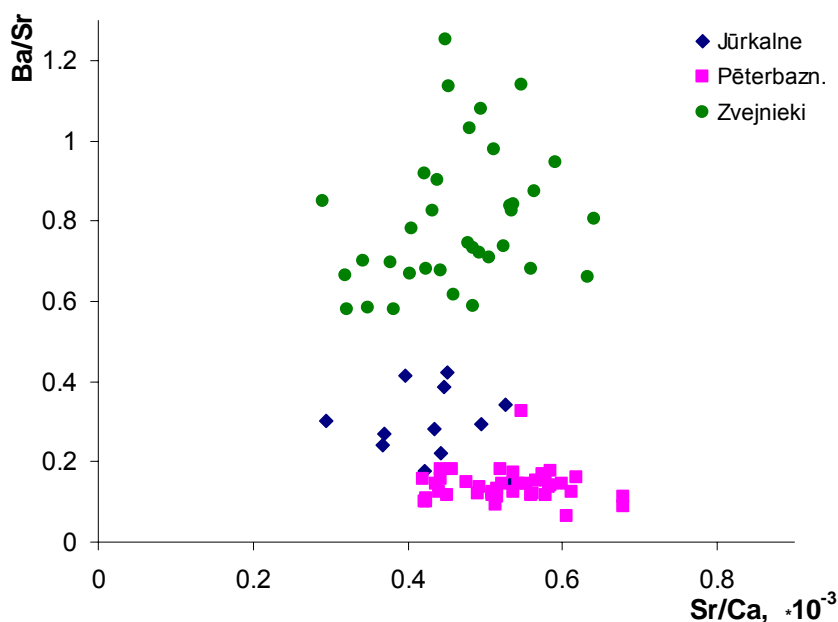
Rezultātu interpretācijā pēc Smrčka [12] ieteiktās grafiskās analīzes, Zn un Sr satura savstarpējā korelācija norāda uz veģetāro vai gaļas proporciju (īpatsvaru) uzturā. 3.19. attēlā vērojama tendence, ka Zvejnieku apmetnes, Veselavas un Jūrkalnes iedzīvotāji pārsvarā ēduši dažāda veida pārtiku, savukārt Rīgas Sv. Pēterbaznīcas kapsētā apbedītie pilsētnieki uzturā vairāk patērējuši proteīniem bagātāku ēdienu.



3.19. att. Sr un Zn satura savstarpējā korelācija analizēto vīriešu kaulaudu paraugos.

3.20. attēlā attēlotās aprēķinātās Sr/Ca attiecību vērtības izkļiedētas vienādi (0,4-0,6), norādot uz vienlīdz svarīgu augu, lapu, sēklu, sakņu vai labības pārtikas resursu daļu (patēriņu) uzturā dažādu gadsimtu skalā. Ba/Sr attiecību vērtības variē, Zvejnieku apmetnes kapulauka analizēto vīriešu kaulaudos noteiktās vērtības vairākkārt lielākas nekā Jūrkalnes un Rīgas Sv. Pēteru baznīcas kapsētas indivīdu kaulaudos noteiktās. Pēc Žosteks (*Szostek*) [21] interpretācijas zemākas Ba/Sr vērtības norāda uz jūras pārtikas produktu patēriņu uzturā, savukārt lielākas uz saldūdens un sauszemes uztura avotiem.

Literatūras avoti norāda, ka Rīgas pilsētas iedzīvotāji pārtikā lietojuši zivis. Rīgā atrasto zivju kaulu un zvīņu analīzē konstatētas 18 zivju sugas. 2-3m garas stores, pāri par metru gari laši, līdakas un zuši, ap pusmetru garas jūras sīgas un līņi. Rīgas pilsētas iedzīvotāji importējuši arī siļķes [128].



3.20. att. Kaulaudos noteiktā elementu (Ba/Sr, Sr/Ca) attiecību grafiskā analīze.

Elementu attiecību vērtību variācijas attēlotas 3.7. tabulā.

3.7.tabula

Aprēķinātās vidējās elementu attiecību vērtības, iegūtas analizējot vīriešu kaulaudu materiālu,
 $(\bar{x} \cdot 10^{-3} \pm S_n)$

Attiecība Kapulauks	Ba/Ca	Sr/Ca	Zn/Ca
Jūrkalne	0,11±0,04	0,44±0,07	0,55±0,06
Sv.Pēterbaznīca	0,07±0,01	0,51±0,08	0,7±0,2
Zvejnieki- mezolīts	0,29±0,08	0,43±0,07	0,46±0,10
Zvejnieki-agrais neolīts	0,38±0,11	0,49±0,06	0,55±0,15
Zvejnieki- neolīts	0,40±0,11	0,50±0,07	0,53±0,14

Rezultātu izkliede (Ba/Ca, Sr/Ca) var norādīt vai pārtika, ko patērē iedzīvotāji nāk no lokālā (vietējā) ģeogrāfiskā apvidus vai dažādiem reģioniem. Zvejnieku apmetnē rezultātu izkliedei ir tendence pieaugt no mezolīta uz neolītu, bet tā ir nenozīmīga.

Veiktais darbs dod zināmu ieskatu Latvijas akmens laikmeta un viduslaiku iedzīvotāju paleouzturā. Iegūto rezultātu ticamību raksturo tas, ka tos var iekļaut vienotā rezultātu kopā, raksturojot iedzīvotāju paleouzturu Eiropas teritorijā (3.8. tabula).

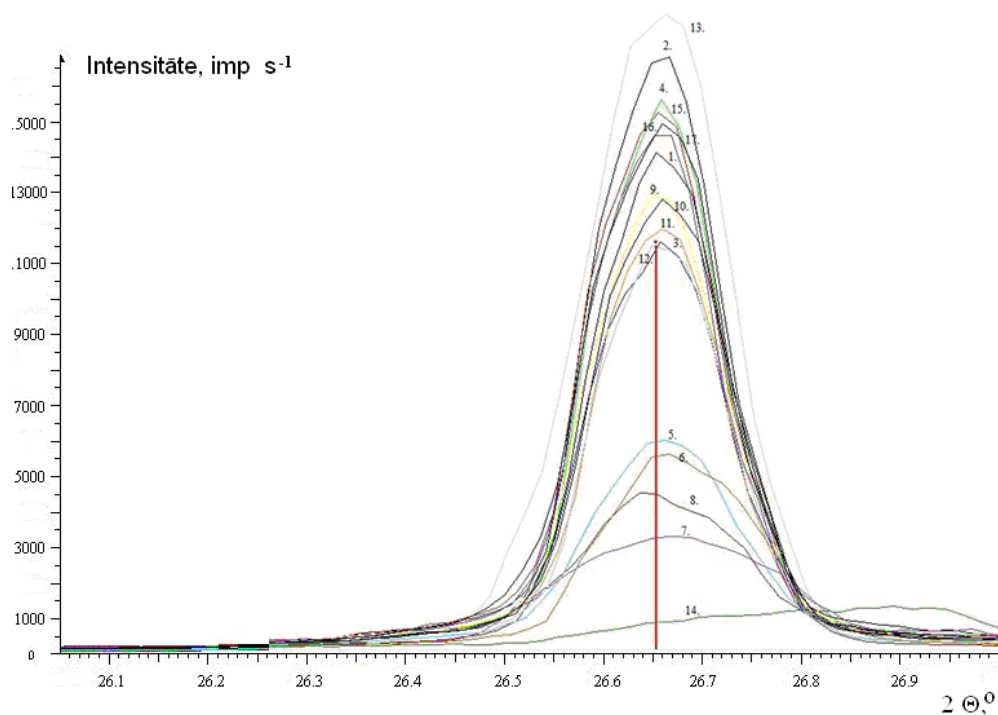
Noteiktais mikroelementu saturs kaulaudu materiālā dažās Eiropas valstīs

Valsts	Periods	Elements, $\mu\text{g g}^{-1}$						Autors
		Zn	Cu	Sr	Ba	V	Pb	
Zviedrija	Mezolīts, neolīts	115 - 334	7,8 - 22,7					[7]
Moldāvija	Neolīts	84	4					[26]
Bulgārija	4.g.tk. p.m.ēras	114±7		146±8	61±5	4,8±0,3	4,2±0,5	[16]
Bulgārija	Bronza	91	6,8					[26]
Nīderlande	Viduslaiki			110 – 140				[76]
Bulgārija	Viduslaiki	150±84		232±72			2,8±4,9	[12]
Polija	Viduslaiki	173±51		109±25			1,1±1,05	[12]

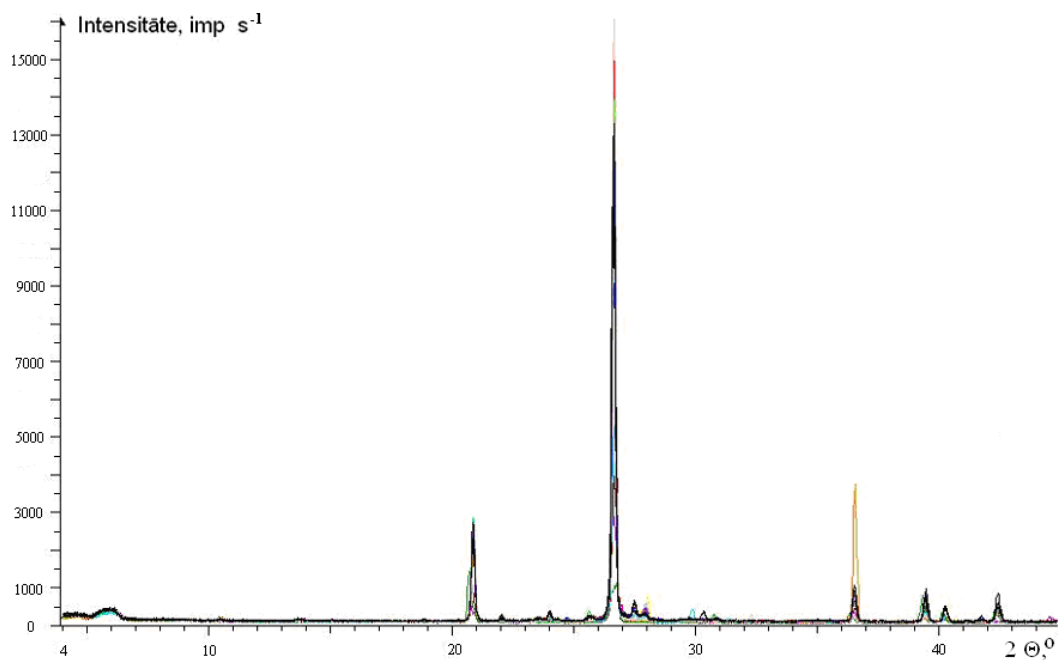
Tā kā kapsētu augsne Latvijā pārsvarā ir smilts augsne, tad tika pilnveidota analīzes metodoloģija metālisko elementu noteikšanai smilšainā augsnē.

Viens no darba etapiem bija optimizēt dažus būtiskākos parametrus augsnes paraugu homogenizēšanai bumbu dzirnavās. Tika veikts eksperiments ar attiecīgiem homogenizācijas plānā uzdotiem parametriem (2.5. tabula).

XRD metodē noteicošais reflekss smilts augsnes identificēšanai difrakcijas ainā tika pieņemts intensīvākais kvarca reflekss $26,6^\circ 2\theta$ skalā (skat. 3.21. att.). Tika novērots, ka lielāka signāla intensitāte ir raksturīga augsnes paraugiem ar augstāku samalšanas pakāpi. Rezultāti parādīja, ka augsnes efektīvai homogenizēšanai, lietojot šādus mainīgos parametrus - homogenizēšanas laiks no 305 līdz 480 s, malšanas frekvence no 16,5 līdz 30 Hz un parauga tilpums no 5,3 līdz 8,8 mL - līniju relatīvās signāla intensitātes vērtības nepārsniedz 20 % svārstības. Rentgendifrakcijas aina parādīja, ka visi paraugi ir ar vienādu kristālisko uzbūvi, jo nevienam atsevišķam paraugam netika novēroti papildus refleksi (skat. 3.22. att.).



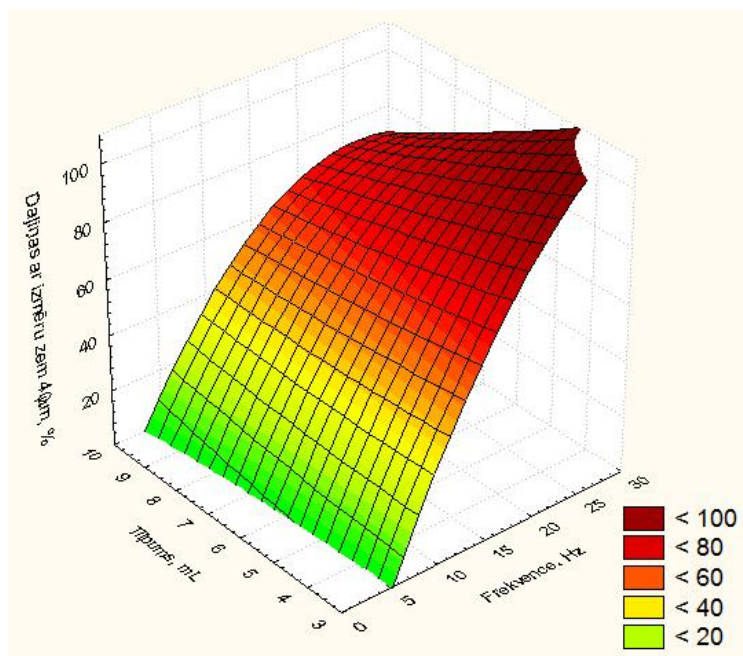
3.21. att. Intensīvākā kvarca refleksa atspoguļojums homogenizētos augsnes paraugos atkarībā no plāna punktiem.



3.22.att. Homogenizēto augsnes paraugu rentgendifraktogramma.

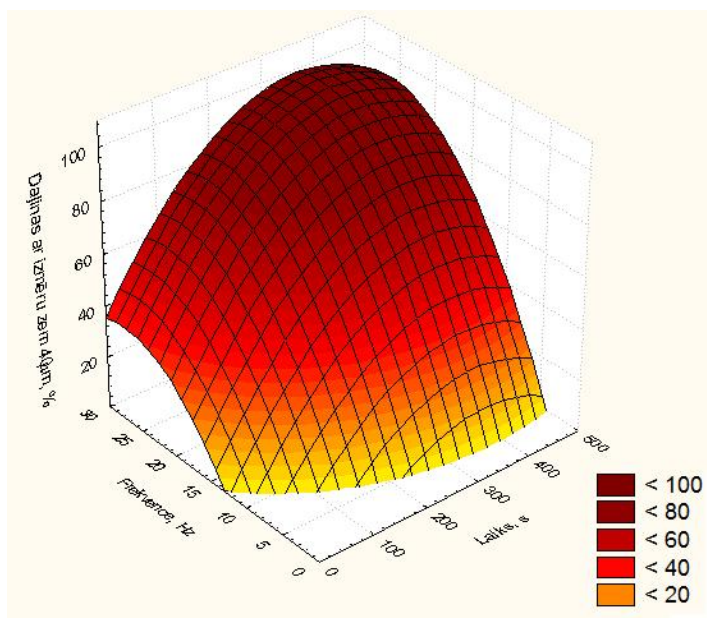
Malšanas rezultāti tika attēloti trīsdimensionālos attēlos, parādot mainīgo parametru optimālās vērtības. Rezultātu apstrādei tika lietota *StatSoft* datu apstrādes programma „*Statistics for Windows*” versija 9.0.

3.23. attēlā redzams, ka malšanas efektivitāte palielinās, palielinot homogenizēšanas frekvenci un samazinot parauga tilpumu.



3.23. att. Malšanas efektivitātes atkarība no parauga tilpuma (mL) un homogenizēšanas frekvences (Hz).

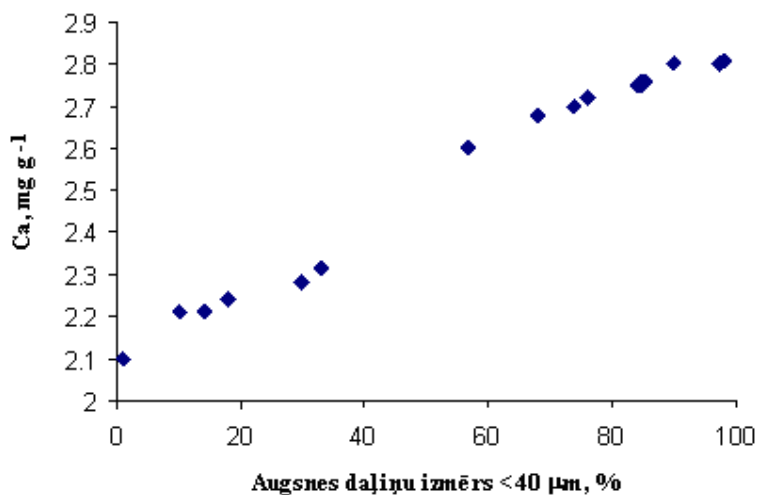
3.24. attēlā attēlota malšanas efektivitāte atkarībā no homogenizēšanas laika un homogenizēšanas frekvences. Palielinot abu mainīgos parametru lielumus, augsnes daļiņu izmērs zem 40 µm palielinās.



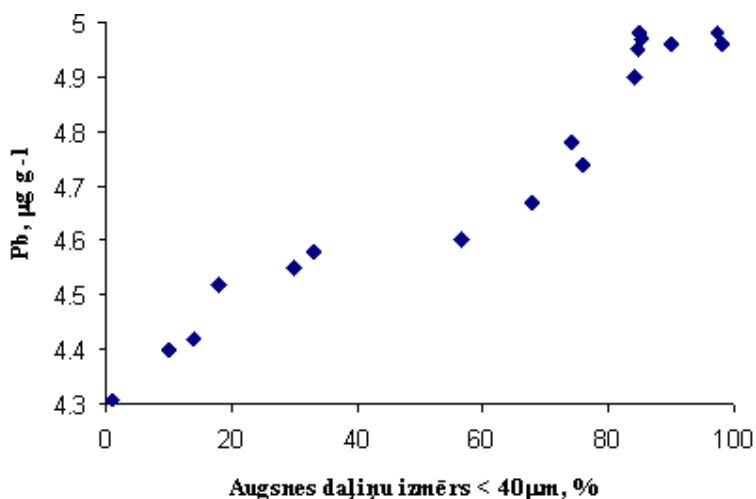
3.24. att. Malšanas efektivitāte atkarība no homogenizācijas laika (s) un homogenizēšanas frekvences (Hz).

Izvērtējot trīsdimensionālos attēlus, augsnes efektīvākā homogenizācija notiek izvēloties šādus parametrus - parauga tilpums no 4 līdz 6 mL, homogenizācijas laiks no 200 līdz 500 s, homogenizācijas frekvence no 20 līdz 30 Hz.

Sakarības starp izekstrahēto makro- un mikroelementu saturu augsnē un augsnes frakcijas daudzumu ar daļiņu izmēru zem 40 μm , attēlotas 3.25. un 3.26. attēlā. Kā redzams no attēliem, lai nodrošinātu atkārtojamus un salīdzināmus rezultātus, 85 % no kopējā augsnes daudzuma ir jābūt daļiņām ar izmēru zem 40 μm . Lietojot atrastos optimālos homogenizēšanas parametru lielumus, analītisko mērījumu precizitāte bija aptuveni 1% ($2,77 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$ Ca gadījumā un $4,95 \pm 0,04 \text{ }\mu\text{g g}^{-1}$ Pb gadījumā).



3.25. att. Kalcija daudzums augsnes ekstraktos atkarībā no augsnes daļiņu izmēra.



3.26. att. Svina daudzums augsnes ekstraktos atkarībā no augsnes daļiņu izmēra.

Lietojot dažādas instrumentālās metodes kā XRD, LAAS, ETAAS, optimālie smilts augsnes homogenizēšanas parametri bumbu dzirnavās ir sekojoši - parauga tilpums no 4 līdz 8 mL, homogenizācijas laiks no 305 līdz 480 s, homogenizācijas frekvence no 20 līdz 30 Hz.

Šī pētījuma otrs uzdevums bija parādīt cik būtiski arheoloģiskajos izrakumos paralēli senlietu, osteoloģiskā materiāla izpētei un dokumentēšanai, ir veikt augsnes paraugu ķīmisko analīzi. Analizējamā objekta apraksts un augsnes paraugu ņemšanas vietas attēlotas 2.6. apakšnodaļā.

Augsnes pH apbedījuma grupās variēja. DA apbedījumu grupā augsnes pH reakcija lielākā daļā analizēto paraugu bija ar izteikti skābu augsnes vidi no 3,4 līdz 4,2, savukārt apbedījuma kapa bedrē augsnes pH vērtības bija nedaudz lielākas no 4,8 līdz 5,9. Paraugu grupai Nr. 4-7 bija vērojamas ~ 1,5 reizes augstākas pH vērtības salīdzinājumā ar DA apbedījumu grupas pamataugsnī. Šie paraugi tika ņemti tuvu 19.gs. celtas ēkas pamatiem, un palielinātās pH vērtības varēja ietekmēt tā laika izmantotie celtniecības materiāli. ZR apbedījumu grupā iegūtās augsnes pH vērtības bija robežās no 5,8 līdz 6,7 un pamataugsnē (skat. 2.22. att. Nr. 1 un 2.) noteiktās pH vērtības bija visaugstākās - 7,0, kas nav tipiski smilts augsnei.

Lai izskaidrotu iemeslus pH svārstībām tik mazā pētāmā apgabalā, tika nolemts noteikt elementu kvantitatīvo saturu. Arheologi izvērtējot pētāmo objektu, izvirzīja hipotēzi, ka apbērētiem virsū varētu būt kaisīta kāda ķīmiska viela (ķīmisks savienojums) kā dezinfekcijas līdzeklis.

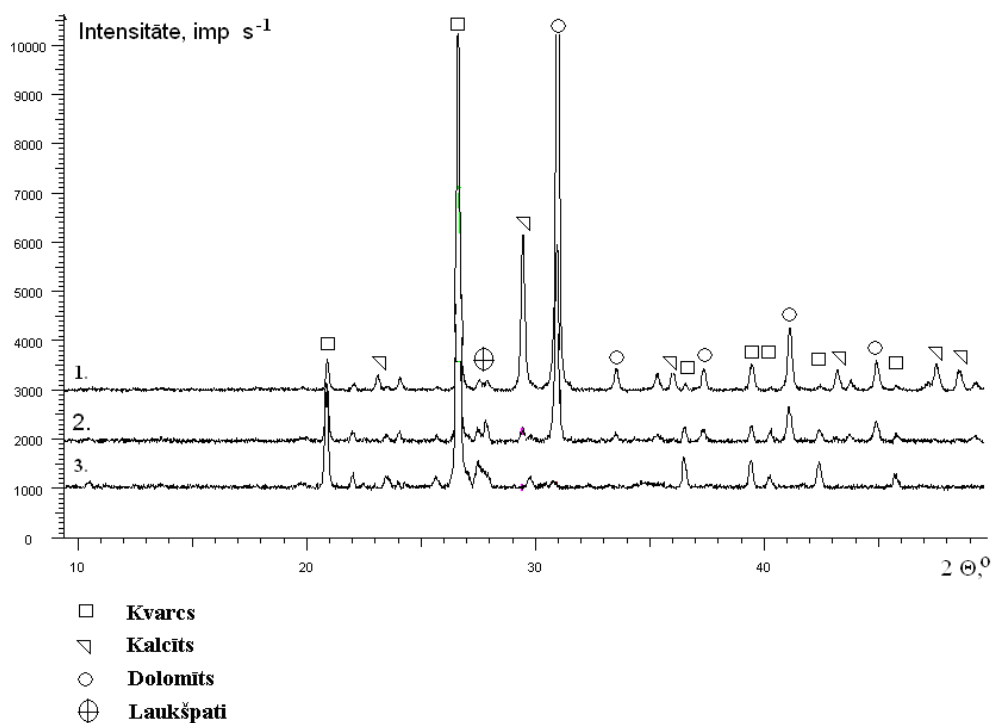
K satura noteikšana augsnē var liecināt par augu valsts pelnu pievienošanu apbedīšanas procesā. Savukārt Na satura mērījumi augsnes paraugos var tikt lietoti kā augsnes viendabīguma rādītājs.

K un Na saturs rādīja neizteiktas svārstības analizēto paraugu starpā. Na saturs augsnē svārstījās robežās no 30 līdz 91 mg kg⁻¹ augsnes. K saturs svārstījās robežās no 62 līdz 142 mg kg⁻¹ augsnes un tas var tikt vērtēts kā augsnes dabiskā nehomogenitāte. Šie elementi galvenokārt atrodas augsnes apmaiņas frakcijā, to sadalījums starp dažādiem augsnes paraugiem ir līdzīgs un pieņemams, ka augu valsts pelni ir izmantoti kā ķīmiska viela apbedījumu apstrādē, neapstiprinājās.

Pamataugsnē un ZR grāvja augsnē tika noteikts paaugstināts Ca un Mg saturs. 3.9. tabulā redzams, ka augsnes paraugos ZR apbedījumu grupā Ca un Mg saturs daudzkārt lielāks nekā DA grupā.

Makroelementu vidējās koncentrāciju vērtības (mg kg^{-1}) augsnes paraugos								
Augsnes paraugi	Na		K		Ca		Mg	
	DA	ZR	DA	ZR	DA	ZR	DA	ZR
Ārpus kapa	55	43	75	65	32	1410	36	920
Kapā	88	65	99	75	58	1850	310	650
Zem kaula	48	79	106	73	65	1880	260	750

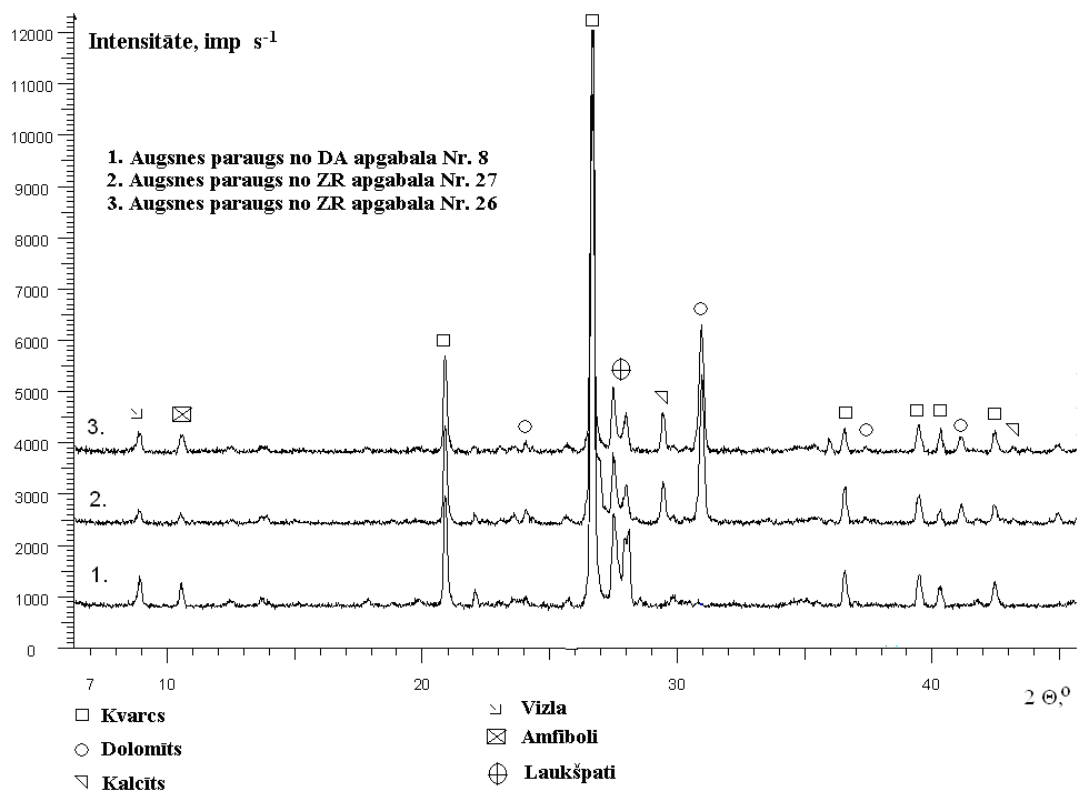
Lai novērtētu kādu savienojumu veidā Ca un Mg ir augsnē, tika veikta XRD analīze. Augsnes struktūras difrakcijas aina ZR apbedījumu grupas pamataugsnē uzskatāmi parādīja kvarca ($2\theta=26,5^\circ$ un $39,3^\circ$), kalcīta CaCO_3 ($2\theta=29,5^\circ$ un $43,1^\circ$) un dolomīta $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($2\theta=31,0^\circ$; $41,1^\circ$) intensīvākos refleksus (skat. 3.27. att.), savukārt DA apbedījumu grupā pamataugsnes paraugos kalcīta un dolomīta refleksi novēroti netika. Pēc refleksu intensitātēm redzams, ka augsnes ķīmiskajās struktūrā galvenokārt dominē kvarcs un dolomīts, tikai tad kalcīts. Pārējie ieži - ankerīts, plagioklāzs, ortoklāzs un muskovīts - pieder pie laukšpatu minerālu grupas un to refleksu intensitātes bija līdzīgas visās difrakcijas ainās, papildus apstiprinot iepriekš iegūto secinājumu, ka Na un K saturs viendabīgi izkliedēts visā pētāmajā teritorijā.



1. Augsnes paraugs no absolūtās pamatzemes Nr.1
2. Augsnes paraugs no ZR apgabala pamatzemes Nr.19
3. Augsnes paraugs no DA apgabala pamatzemes Nr.3

3.27. att. Pamataugsnes rentgendifraktogrammas.

Līdzīga aina vērojama arī 3.28. attēlā. DA apbedījumu grupas augsnē dolomīta un kalcīta difrakcijas refleksi neuzrādījās. Intensīvie dolomīta refleksi ZR apbedījumu grupā raksturo iegūto palielināto Ca un Mg saturu kvantitatīvajā analizē.



3.28. att. Augsnes paraugu rentgendifraktogrammas.

Salīdzinot rentgenstruktūranalizē un ķīmiskajā analizē iegūtos rezultātus, augsnes ķīmiskais sastāvs DA apbedījumu grupā atšķiras no ZR apbedījumu grupas un pamatzemes augsnēm (skat. 3.10. tabulu). ZR apbedījumu grupas un pamatzemes augsnē ir izteikts dolomīta īpatsvars. Savukārt DA grupā lielāks kvarca īpatsvars.

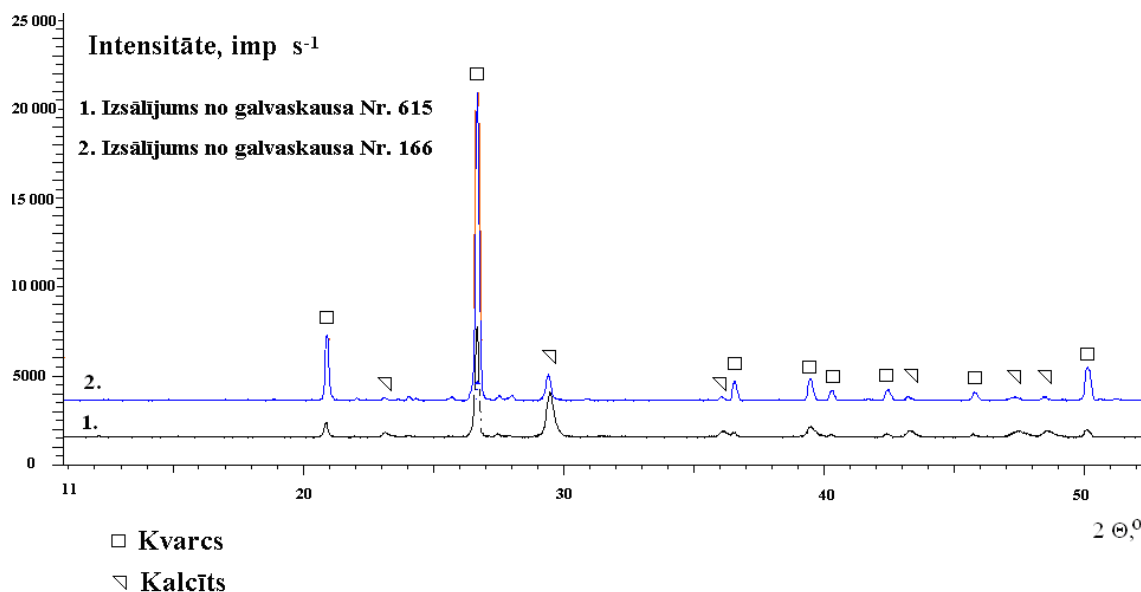
3.10. tabula

Puskvantitatīvā augsnes struktūras noteikšana, lietojot rentgendifraktometru, %
 “-“ nav refleksa signāla; “+” vājš refleksa signāls; (<2%)

Vidējais paraugs	Māli	SiO ₂	Laukšpati		Kalcīts CaCO ₃	Dolomīts	Muskovīts	Ragmāņi	Kaolinīts
			plagioklāzi/ ortoklāzi						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ārpus apbedījumiem	+	72	9,5	14	0	0	2,8	0,5	0,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pamatzeme (Nr.1 un 2)	-	8	2	2,0	15	71	1	0,5	0,5
ZR apgabals	+	32	7	12	6	36	3	6	0,5
DA apgabals	+	49	19	24	0	0	6	1	0,5

Veicot rentgenstruktūras analīzi nogulsņējumam (skat. 3.29. att.), kas izveidojās uz ZR grupā atsegto galvaskausu virsmas, tika konstatēts kalcīts. Iespējams, ka kalcija hidroksīds $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karbonizējās ar gaisā esošo CO_2 līdz kalcītam CaCO_3 . Šī ķīmiskā reakcija notiek strauji. Nogulsņējumu struktūra abiem paraugiem nedaudz atšķīrās, bija novērojamas refleksu nobīdes, bet to sastāvā bija kalcīts.



3.29. att. 166. un 615. apbedījuma galvaskausu izsālījuma rentgendifraktogrammas.

Abi masu kapi pēc līdzīgiem senlietu, to skaitā monētu atradumiem datējami ar 16. gs. beigām - 17. gs. sākumu. Dolomīta atrašanai ZR apbedījumu grupā tika izskatītas divas versijas.

Pirmā, tas ir ticis izmantots kā celtniecības materiāls. Kaļķakmens, nedzēstie kaļķi (CaO), dzēstie kaļķi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) un dolomīts ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ir izseni zināmi ķīmiskie savienojumi. Kaļķakmens ir ticis lietots jau kopš Akmens laikmeta. Literatūras avotā norādīts, ka kopš 1400. gada kaļķakmeni kā celtniecības materiālu pazīst arī Eiropā [129].

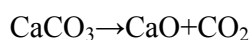
Izrakumu laikā izvērtējot augsnes slāņus ģeoloģiskā griezumā, dolomīts netika konstatēts kā dabisks iezis pētāmajā objektā. Tā vien šķiet, ka tas tur ir ielikts manuāli, bet

rakt 2 m dziļu un 8 m garu tranšeju, lai uzglabātu celtniecības materiālus piem., baznīcas celšanai, šķiet neiespējama versija, it sevišķi, ja dolomītu vajadzēja tur ielikt pirms apbedījumiem, jo pētītais osteoloģiskais materiāls 8. kārtās nebija pārjaukts.

Otrā, apbedījumu vidē ir daudz faktoru, kuri ietekmē liķu trūdēšanu. Dolomīts, vai tā dedzinātie produkti CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ tiek lietoti kā dezinfekcijas līdzeklis epidēmijas upuru apstrādei. CaO ir ļoti agresīvs ķīmiskais reaģents un rada nopietnus apdegumus, kad tas ir kontaktā ar ādu. Dedzināto kaļķu reakcijā ar ūdeni, ķīmiskajā reakcijā rodas siltumenerģija, kuras rezultātā liķa audu materiāls sadeg un smaka tiek novērsta. Vēstures liecībās parādīts, ka CaO tiek lietots masu apbedījumos vairāku gadu tūkstošu laikā, lai novērstu slimību un smaku izplatību. Dolomīta sadalīšanās reakcija 740-750 °C notiek sekojoši [130]:



Augstākās temperatūras CaCO₃ sāk sadalīties, bet dolomīts vēl joprojām ir klātesošs. Divas reakcijas var novērot virs 800°C:



Apbedījuma vidē MgO-CaO-H₂O-CO₂ sistēma ir sarežģīta. Kontaktā ar lietus ūdeni var rasties CaO, Ca(OH)₂, MgO and Mg(OH)₂ savienojumi, kuri reaģējot ar CO₂ veido CaCO₃ vai MgCO₃ un tas atpakaļ pārvēršas par dolomītu [131].

Šī cikla pilnīga norise pētāmajā objektā rada šaubas, jo XRD metodē uzņemtajās difrakcijas ainās nav refleksu nobīdes, kas varēja rasties cieto šķīdumu veidošanās procesā, nav izmaiņu kristalogrāfijā un mikrostrukturā. Hipotēze, ka dedzinātie kaļķi varētu tikt lietoti, rada šaubas.

Demogrāfiskais, arheoloģiskais, vēsturiskais izvērtējums, liek domāt, ka masu kapos apbedīti traģēdijas, epidēmijas un/ vai bada upuri. Vēstures avotos - Franca Nienštedta un Bodekera hronikās pieminēts bads, kas Livonijā izcēlies 1601.gadā, turpinājies 1602.gadā un tā paša gada rudenī badam sekojusi mēra epidēmija [132; 133]. Bada un epidēmiju laikā, Rīgas apkārtnē saplūda lielākas ļaužu masas no attālākiem zemes novadiem. Mēra epidēmija Rīgā plosījies arī 1623.g. Ļoti ticami, ka tieši šo notikumu upuri arī atdusas abos atklātajos masu apbedījumos.

Līdzīga parādība konstatēta arī Londonā 1665. gada mēra sērgas upuru apbedījumu vietās, kur, mirušie apbedīšanas gaitā apkaisīti ar kaļķi, lai novērstu „ļauņu smirdoņu” [134]. Neizprotot patiesos mēra izplatīšanās cēloņus, ļaudis tolaik ticēja, ka sērgu izraisa slikts gaiss.

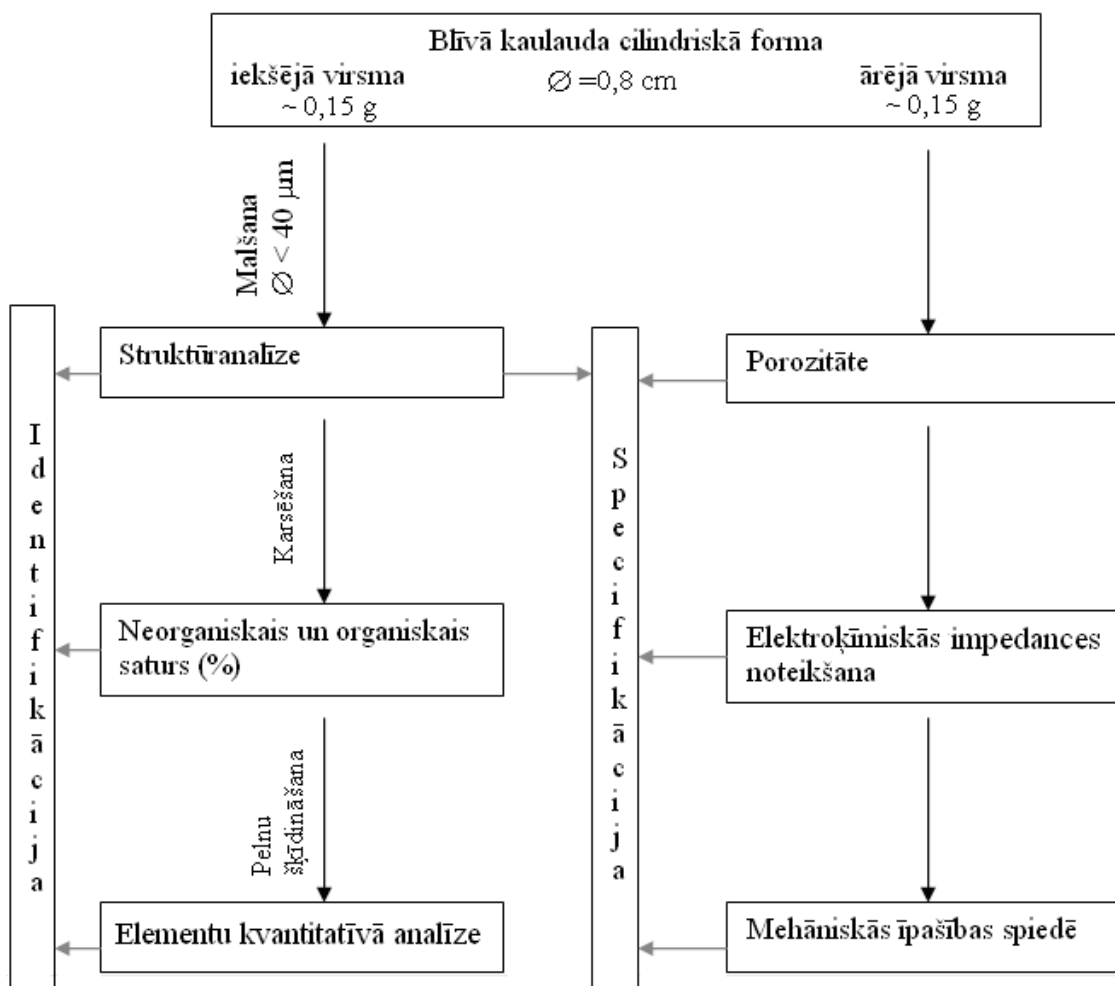
Fizikālķīmiskās analīzes metodes ir instrumentāli jaudīgas metodes ķīmisko savienojumu identificēšanā, ķīmisko elementu, struktūras noteikšanā dažādu veidu paraugos,

dažādos parauga daudzumos, plašā noteikšanas koncentrāciju diapazonā, ar atšķirīgām analīzes izmaksām un laika patēriņu.

Zināšanas gan analītiskā ķīmijā, gan par pētāmo objektu sekmē jaunu metodoloģiju izstrādi, tādējādi sasniedzot uzlabojumus noteikšanas robežās, analīzes precizitātē un izmaksās.

Šobrīd pasaulē arvien populārāka kļūst mikrodaudzumu analīze. Izvērtējot iepriekš veiktos pētījumus tika izveidota shēma blīvo kaulaudu fizikālķīmiskai analīzes izpētei mazā parauga tilpumā (skat. 3.30. att.). Šajā shēmā izslēgts dārgais mineralizācijas etaps mikroviļņu krāsnī.

Kamēr šobrīd plaša apjoma izotopu analīzes ir problemātiski veikt, tad alternatīvs ceļš ir ejams šādā virzienā, izvērtējot pētāmo paraugu fizikālķīmiskajā aspektā, iegūstot arī papildus informāciju par organisko savienojumu kvalitāti.



3.30. att. Analītisko procesu metodoloģiska shēma blīvo kaulaudu analīzē

SECINĀJUMI

1. Izstrādātās metodes kaulaudu paraugu fizikālķīmisko parametru vērtību iegūšanai, dod apkopojošu nozīmīgu informāciju arheoloģiskā kaula kvalitātes novērtēšanā. Plānveidīgi veicot dažāda veida fizikālķīmisko parametru noteikšanu ar vienu maza parauga daudzumu, izmantojot dažādas analīzes metodes, iegūst daudzveidīgus datus ar augstāku savstarpējo korelāciju starp atšķirīgām metodēm, tādējādi samazinot starpparaugu nejaušo kļūdu ietekmi uz iegūto rezultātu izvērtējumu. Papildus kopējām analīzēm tiek izmantots mazāks arheoloģiskā parauga daudzums, kas rada mazāku kaitējumu vēsturiski nozīmīgam arheoloģiskajam materiālam.
2. Eksperimentālie rezultāti parādīja, ka dzīvnieku (cūkas) kauls kā laboratorijas references materiāls ir piemērots mehānisko īpašību un kopējās impedances metožu pilnveidošanai pētniecisko darbu nolūkos, tā līdzīgās blīvo kaulaudu mikroarhitektūras, fizioloģijas dēļ.
3. Osteoloģiskā materiāla metālisko elementu izvērtējumā ir jāveic kopējā noteiktā organisko savienojumu satura korekcija un jānovērtē augsnes neorganisko sāļu (minerālu) ietekme.
4. ICP-MS un ETAAS metodes metālisko elementu kvantitatīvā satura izvērtēšanai kaulaudu paraugos, lietojot pētījumu rezultātā izveidoto mērījumu metodoloģiju, tika apstiprinātas ar standartreferences materiālu SRM NIST 1486. Izvēlētās paraugu sagatavošanas, mērīšanas metodes ir ticamas, jo eksperimentāli iegūtās vērtības ir sakrītošas ar sertifikātā uzdotām.
5. No pētījumu rezultātiem var secināt, ka kaulaudos noteiktais elementu attiecību izvērtējums atbilst vēstures zinātnieku un arheologu pētījumu atzinumiem un ir piemērots paleouztura raksturošanai savācējsaimniecības (medīšanas, zvejošanas un barības augu vākšanas) un viduslaiku lauksaimnieciskās ražošanas populācijām. Līdzīgi, kā stabilo izotopu metodē, ar ICP-MS un AAS metodēm iespējams konstatēt tikai nozīmīgas atšķirības iedzīvotāju uzturā senatnē. Abu šo metožu pielietojums pastiprina rezultātu objektivitāti.

6. Noskaidrots, ka 85 % no kopējā augsnes daudzuma ir jābūt daļiņām ar izmēru zem 40 μm , lai nodrošinātu atkārtojamus un salīdzināmus rezultātus elementu jonu ekstrakcijai vājas koncentrācijas skābes šķīdumu izvilkumos.

7. Paraugu atlase arheoloģiskā kompleksa izpētē ir svarīgs savstarpējs sociālo un dabaszinātņu pētnieku komandas darbs, kura rezultātā iegūst daudzveidīgāku informāciju vēsturisko objektu interpretācijā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. **Eglīte, K.** *Anatomija. Skelets un muskuļi. Mācību līdzeklis bioloģijas, pedagoģijas, optometrijas, farmācijas un citās nemedicīnas studiju programmās.* Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2004, 45 lpp.
2. **Nyman, J.S., Reyes, M., Wang X.** Effect of ultrastructural changes on the toughness of bone. *Micron.*, 2005, N 7-8, vol. 36, p. 566-582.
3. **Goffer, Z.** *Archaeological chemistry.* New Jersey: John Wiley & Sons, 2007, 623 p.
4. **Crichton, R.R.** *Biological Inorganic Chemistry An Introduction.* Amsterdam: Elsevier, 2008, 369 p.
5. **Pollard, A.M., Heron, C.** *Archaeological Chemistry.* Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008, 438 p.
6. **Antoine, S.E., Child, A.M., Nicholson, R.A., Pollard, A.M.** The biochemistry and microbiology of buried human bone, in relation to dietary reconstruction. *Circaea*, 1992, N 2, vol. 9, p. 65-79.
7. **Liden, K.** Prehistoric diet transitions. Ph.D. thesis. Stockholm: University of Stockholm, 1995, 125 p.
8. **Price, T.D., Burton, J.H.** *An Introduction to Archaeological Chemistry.* London: Springer, 2011, 311 p.
9. **Pate, F.D., Hutton, J.T., Norrish, K.** Ionic Exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. *Appl. Geochem.*, 1989, vol. 4, p. 303-316.
10. **Stotzel, C., Muller, F.A., Reiert, F., Niederdraenk, F., Barralet, J.E., Gbureck, U.** Ion adsorption behavior of hydroxyapatite with different crystallinities. *Colloid. Surfaces B*, 2009, N 1, vol. 74, p. 91-95.
11. **Mays, S.** *The Archaeology of Human Bones.* London: Routledge, 1998, 256 p.
12. **Smrčka, V.** *Trace Elements in Bone Tissue.* Prague: The Karolinum Press, 2005, 213 p.
13. **Harritt, R.K., Radosevich, S.C.** Results of instrument neutron-activation trace-element analysis of human remains from the Naknek region, southwest Alaska. *Am. Antiquity*, 1992, N 2, vol. 57, p. 288-299.
14. **Tauffer, I., Taufferova, J.** The design of evolution of assays of trace elements in a fossil bone. *Arhaeometry*, 1994, N 1, vol. 36, p. 93-113.
15. **Vuorinen, H.S., Tapper, U., Mussalo, R.H.** Trace and heavy metals in infants, analysis of long bones from Ficana, Italy, 8-6th century BC. *J. Archaeol. Sci.*, 1990, N 3, vol. 17, p. 237-254.

16. **Djingova, R., Zlateva, B., Kuleff, I.** On the possibilities of inductively coupled plasma mass spectrometry for analysis of archaeological bones for reconstruction of paleodiet. *Talanta*, 2004, N 3, vol. 63, p. 785-789.
17. **Webb, E. Amarasiriwardens, D., Tauch, S., Green, E.F., Jones, J., Goodman, A.H.** Inductively coupled plasma-mass (ICP-MS) and atomic emission spectrometry (ICP-AES): Versatile analytical techniques to identify the archived elemental information in human teeth. *Microchem. J.*, 2005, N 2, vol. 81, p. 201-208.
18. **Glab, H., Szostek, K., Kaczanowski, K., Kosydarski, A., Fiedorovna-Redina, E.** *In: 21. Arbeitstagung Mengen- und Spurenelemente*, Jena, Germany, October 18-19, 2002, Abstracts. Jena, 2002, p. 33-38.
19. **Giorgi, F., Bartoli, F., Iacumin, P., Mallegni, F.** Oligoelements and isotopic geochemistry: a multidisciplinary approach to the reconstruction of the paleodiet. *Human Evolut.*, 2005, N 1, vol. 20, p. 55-81.
20. **Zlateva, B., Djingova, R., Kuleff, I.** On the possibilities of ICP-AES for analysis of archaeological bones. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2003, N 3, vol.1, p. 201-221.
21. **Szostek, K., Glab, H., Pudlo, A.** The use of strontium and barium analyses for the reconstruction of the diet of the early medieval coastal population of Gdansk (Poland): A preliminary study. *Homo.*, 2009, N 4, vol. 60, p. 359-372.
22. **Pate, F.D.** Bone Chemistry and Paleodiet. *J. Archaeol. Method Th.*, 1994, N 2, vol. 1, p. 161-209.
23. **Schoeninger, M.J., Peebles, C.S.** Effect of mollusk eating on human bone strontium levels. *J. Archaeol. Sci.*, 1981, vol. 8, p. 391-397.
24. **Kabata-Pendias, A., Pendias, H.** *Trace elements in soils and plants*. London: CRC Press, 2001, 331 p.
25. **Burton, J.** Bone Chemistry and Trace Element Analysis. *In: Biological Anthropology of the Human Skeleton*. Katzenberg, M.A., Saunders, S.R. (Eds.) New Jersey: John Wiley & Sons, 2008, p. 443-460.
26. **Добровольская, М.В.** *Человек и его пища*. Москва: Научный мир, 2005, 368 с.
27. **Blakely, R.L.** Bone strontium in pregnant and lactating females from archaeological samples. *Am. J. Phys. Anthropol.*, 1989, vol. 80, p. 173-186.
28. **Mays, S.** Bone strontium: calcium ratios and duration of breastfeeding in a mediaeval skeletal population. *J. Archaeol. Sci.*, 2003, vol. 30, p. 731-741.
29. **Humphrey, L.T., Dean, M.C., Jeffries, T.E.** An evaluation of changes in strontium/calcium ratios across the neonatal line in human deciduous teeth. *In: Dental*

- Perspectives on Human Evolution*. Bailey, S.E., Hublin, J.J. (Eds.) New York: Springer, 2007, p. 303-319.
30. **Ezzo, J.A.** Dietary change and variability at Grasshopper Pueblo, Arizona. *J. Anthropol. Archaeol.*, 1992, N 3, vol. 11, p. 219-289.
 31. **Kamenov, G.D.** High-precision Pb isotopic measurements of teeth and environmental samples from Sofia (Bulgaria): insights for regional lead sources and possible pathways to the human body. *Environ. Geol.*, 2007, N 3, vol. 55, p. 669-680.
 32. **Schutkowski, H., Herrmann, B., Widemann, F., Bocherens, H., Grupe, G.** Diet, Status and Decomposition at Weingarten: Trace Element and Isotope Analyses on Early Mediaeval Skeletal Material. *J. Archaeol. Sci.*, 1999, N 6, vol. 26, p. 675-685.
 33. **Szostek, K., Glab, H.** Trace Element Concentrations in Human Teeth from a Neolithic Common Grave at Nakonowo (Central Poland). *Variability and Evolution*, 2001, vol. 9, p. 16-27.
 34. **Busetto, M., Giordani, L., Brandone, A., Cattaneo, C., Mazzucchi, A.** Dietary investigation by trace element content in bones of ancient inhabitants of Northern Italy. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 2008, N. 2, vol. 275, p. 355-363.
 35. **Katzenberg, M.A., Harrison, G.** What's in a Bone? Recent Advances in Archaeological Bone Chemistry. *J. Archaeol. Res.*, 1997, N 3, vol. 5, p. 265-293.
 36. **Burton, J.H., Price, T.D.** The ratio of barium to strontium as a paleodietary indicator of consumption of marine resources. *J. Archaeol. Sci.*, 1990, N 5, vol. 17, p. 547-557.
 37. **Hedges, R.E.M.** Bone Diagenesis: An Overview of Processes. *Archaeometry*, 2002, N 3, vol. 44, p. 319-328.
 38. **Nielsen - Marsh, C., Hedges, R.E.M.** Patterns of diagenesis in bone I: the effects of site environments. *J. Archaeol. Sci.*, 2000, N 12, vol. 27, p. 1139-1151
 39. **Hedges, R.E.M., Millard, A.R.** Bones and groundwater towards the modeling of diagenetic processes. *J. Archaeol. Sci.*, 1995, N 2, vol. 22, p. 155-164.
 40. **Pinhasi, R., Mays, S.** *Advances in Human Palaeopathology*. England: John Wiley & Sons, 2008, 389 p.
 41. **Turner-Walker, G.** The Chemical and Microbial Degradation of Bones and Teeth. **In:** *Advances in Human Palaeopathology*. Pinhasi, R., Mays, S. (Eds.) New York, John Wiley & Sons, 2008, p. 3-29.
 42. **Jones, F.H.** Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surf. Sci. Rep.*, 2001, N 3-5, vol. 42, p. 75-205.
 43. **Abdel-Maksoud, G.** Comparison Between the Properties of „Accelerated-Aged” Bones and Archaeological Bones. *Mediterr. Archaeol. Ar.*, 2010, N 1, vol. 10, p. 89-112.

44. **Trueman, C.N.G., Behrensmeyer, A.K., Tuross, N., Weiner, S.** Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *J. Archaeol. Sci.*, 2004, N 6, vol. 31, p. 721-739.
45. **Person, A., Bocherens, H., Saliege, J.F., Paris, F., Zeitoun, V., Gerard, M.** Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *J. Archaeol. Sci.*, 1995, N 2, vol. 22, p. 211-221.
46. **Stathopoulou, E.T., Psycharis, V., Chryssikos, G.D., Gionis, V., Theodorou, G.** Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2008, N 3-4, vol. 266, p. 168-174.
47. **Piga, G., Santos-Cubedo, A., Sola, S., Brunetti, A., Malgosa, A., Enzo, S.** An X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF) investigation in human and animal fossil bones from Holocene to Middle Triassic. *J. Archaeol. Sci.*, 2009, N 9, vol. 36, p. 1857-1868.
48. **Ooi, C.Y., Hamdi, M., Ramesh, S.** Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram. Int.*, 2007, N 7, vol. 33, p. 1171-1177.
49. **Berna, F., Matthews, A., Weiner, S.** Solubilities of bone mineral from archaeological sites: the recrystallization window. *J. Archaeol. Sci.*, 2004, N 7, vol. 31, p. 867-882.
50. **Piga, G., Malgosa, A., Thompson, T.J.U., Enzo, S.** A new calibration of the XRD technique for the study of archaeological burned human remains. *J. Archaeol. Sci.*, 2008, N 8, vol. 35, p. 2171-2178.
51. **Wu, J.S.S., Lin, H.C., Hung, J.P., Chen, J.H.** Effects of Bone Mineral Fraction and Volume Fraction on the Mechanical Properties of Cortical Bone. *Journal of Medical and Biological Engineering*, 2005, N 1, vol. 26, p. 1-7.
52. **Turner-Walker, G.** The mechanical properties of artificially aged bone: Probing the nature of the collagen-mineral bond. *Palaeogeogr. Palaeocl.*, 2011, N 1-2, vol. 310, p. 17-22.
53. **Rho, J.Y., Kuhn-Spearing, L., Zioupos, P.** Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Med. Eng. Phys.*, 1998, N 2, vol. 20, p. 92-102.
54. **Olesiak, S.E., Sponheimer, M., Eberle, J.J., Oyen L.M., Ferguson, V.L.** Nanomechanical properties of modern and fossil bone. *Palaeogeogr. Palaeocl.*, 2010, N 1-4, vol. 289, p. 25-32.
55. **Park, J., Lakes, R.S.** *Biomaterials: an introduction* [tiešsaiste]. New York: Springer, 2007- [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams internetā:

- http://books.google.lv/books?id=bb68wb0R_EAC&pg=PA236&dq=bone+compressive+strength+and+radial+2++times+lower&hl=lv&ei=mpqQTuqNHeOQ4gSUroXWBg&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&ved=0CC0Q6AEwAA#v=onepage&q&f=false.
56. **Ferreira, F., Vaz, M.A., Simoes, J.A.** Mechanical properties of bovine cortical bone at high strain rate. *Mater. Charact.*, 2006, N 2, vol. 57, p. 71-79.
 57. *Bone structure* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams: <http://www.engin.umich.edu/class/bme456/bonestructure/bonestructure.htm>
 58. *The encyclopedia of Science* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams: <http://www.daviddarling.info/encyclopedia/B/bone.html>
 59. **Xu, Z., Neoh, K.G., Amaechi, B., Kishen, A.** Monitoring bacterial - demineralization of human dentine by electrochemical impedance. *J. Dent.*, 2010, N 2, vol. 38, p. 138-148.
 60. **Eldarrat, A.H., High, A.S., Girish, M.K.** In vitro analysis of smear layer on human dentine using ac-impedance spectroscopy. *J. Dent.*, 2004, N 7, vol. 32, p. 547-554.
 61. **Xu, Z., Neoh, K.G., Kishen, A.** Monitoring acid-demineralization of human dentine by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). *J. Dent.*, 2008, N 12, vol. 36, p. 1005-1012.
 62. **Prohaska, T., Latkoczy, C., Schultheis, G., Nicolac, M.T., Stingedera, G.** Investigation of Sr isotope ratios in prehistoric human bones and teeth using laser ablation ICP-MS and ICP-MS after Rb/Sr separation. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2002, N 8, vol. 17, p. 887-891.
 63. **Yoshinaga, J., Suzuki, T., Moritaa, M., Hayakawab, M.** Trace elements in ribs of elderly people and elemental variation in the presence of chronic diseases. *Sci. Total Environ.*, 1995, N 2-3, vol. 162, p. 239-252.
 64. *Kaulaudu attēls* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams: <http://www.gla.ac.uk/ibls/US/fab/public/images/bocompac.jpg>
 65. **Pollard, M., Batt, C., Stern, B., Young, S.M.M.** *Analytical Chemistry in Archaeology*. United Kingdom: Cambridge University Press, 2007, 404 p.
 66. **Wiechula, D., Fischer, A., Kwapulinski, J., Loska, K., Fischer, T., Kurpas, P.** Multivariate Statistical Analysis of Metal Concentrations in Teeth of Residents of Silesian Region, Southern Poland. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2006, N 2, vol. 51, p 314-320.
 67. **Holliday, V.T.** *Soils in Archaeological Research*. New York: Oxford University Press, 2004, 448 p.

68. **Brothwell, D., Usai, M.R.** Micromorphological and multidisciplinary investigations to unlock the hidden archive of archaeological human burials. *In: International Working Meeting in Archaeological Soil Micromorphology*, Brno, Czech Republic, May 17-21, 2010. Abstracts. Brno, 2010, p. 9-11.
69. **Reitznerova, E., Amarasiriwardena, M.K., Kopčakova, M., Barnes, R.** Determination of some trace elements in human tooth enamel. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 2000, N 8, vol. 367, p. 748-754.
70. **Ranst, E., Verloo, M., Demeyer, A., Pauwels, J.M.** *Manual for the Soil Chemistry and Fertility Laboratory*. Belgium: Ghent University, 1999, 243 p.
71. **Mester, Z., Sturgeon, R.** *Sample preparation for trace element analysis*. Amsterdam: Elsevier, 2003, 1286 p.
72. **Walter, P.J., Chalk, S., Kingston, H.M.** Overview of Microwave-Assisted Sample Preparation. *In: Microwave-Enhanced Chemistry Fundamental*. Kingston, S., Haswell, J. (Eds.) Washington: American Chemical Society, 1997, p. 55-216.
73. **Sponheimer, M., Ruitter, D., Lee-Thorp, J., Spath, A.** Sr/Ca and early hominin diets revisited: new data from modern and fossil tooth enamel. *J. Hum. Evol.*, 2005, N 2, vol. 48, p.147-156.
74. **Boulyga, S.F., Becker, J.S., Malenchenko, A.F., Dietze, H.J.** Application of ICP-MS for Multielement Analysis in Small Sample Amounts of Pathological Thyroid Tissue. *Mikrochim. Acta*, 2000, N 3-4, vol. 134, p. 215-222.
75. **Lee, K.M., Appleton, J., Cooke, M., Sawicka-Kapusta, K., Damek, M.** Development of a method for the determination of heavy metals in calcified tissues by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 1999, N 3, vol. 364, p. 245-248.
76. **Muynck, D., Vanhaecke, F.** Development of a method based on inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the simultaneous determination of phosphorus, calcium and strontium in bone and dental tissue. *Spectrochim. Acta B*, 2009, N 5, vol. 64, p. 408-415.
77. **Wu, S., Feng, X., Wittmeier, A.** Microwave Digestion of Plant and Grain Reference Materials in Nitric Acid or a Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide for the Determination of Multi-elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1997, N 8, vol. 12, p. 797-806.
78. **Olesik, J. W.** Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP-MS. *Anal. Chem.*, 1991, N 1, vol. 63, p. 167-175.

79. **Houk, R.S.** Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas. *Anal. Chem.*, 1986, N 1, vol. 58, p.127-134.
80. **Pekney, N.J., Davidson, C.I.** Determination of Trace Elements in Ambient Aerosol Samples. *Anal. Chim. Acta*, 2005, vol. 540, p. 269-277.
81. **Dolphin, A.E., Goodman, A.H., Amarasiriwardena, D.D.** Variation in Elemental Intensities Among Teeth and Between Pre- and Postnatal Regions of Enamel. *Am. J. Phys. Anthropol.*, 2005, N 4, vol. 128, p. 878-888.
82. **Cucina, A, Dudgeon, J., Neff, H.** Methodological strategy for the analysis of human dental enamel by LA-ICP-MS. *J. Archaeol. Sci.*, 2007, N 11, vol. 34, 1884-1888.
83. **Kang, D., Amarasiriwardena, D., Goodman, A. H.** Application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to investigate trace metal spatial distributions in human tooth enamel and dentine growth layers and pulp. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, N 6, vol. 378, p. 1608-1615.
84. **Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Babizzi, S., Zorzo, P., Jacimovic, R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U.** The role of different soil sample digestion methods on trace element analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accred. Qual. Assur.*, 2007, N 2, vol. 12, p. 84-93.
85. **Peltola, P., Astrom, M.** Urban geochemistry: a multimedia and multielement survey of a small town in northern Europe. *Environ. Geochem. Hlth.*, 2003, N 4, vol. 25, p. 397-419.
86. **Backstrom, M., Karlsson, S., Allard, B.** Metal leachability and anthropogenic signal in roadside soils estimated from sequential extraction and stable lead isotopes. *Environ. Monit. Assess.*, 2004, N 1-3, vol. 90, p. 35-160.
87. **Fitzpatrick, R.W.** Nature, Distribution, and Origin of Soil Materials in the Forensic Comparison of Soils. **In: Soil Analysis in Forensic Taphonomy.** Tibbett, M., Carter, D.O. (Eds.) London: CRC Press, 2008, p. 1-28.
88. **Danzer, K.** *Analytical Chemistry. Theoretical and Metrological Fundamentals.* Berlin: Springer-Verlag, 2007, 315 p.
89. **Rouessac, F., Rouessac, A.** *Chemical Analysis. Modern Instrumentation Methods and Techniques.* Germany: Wiley-VCH Verlag, 2007, 574 p.
90. **Atkins, P., Paula, J.D.** *Physical Chemistry.* Oxford: University Press, 2006, 1064 p.
91. **Jenkins, R., Snyder, R.L.** *Introduction to X-ray Powder Diffractometry.* New York: John Willey & Sons, 1996, 404 p.
92. **Rawlinson, C.** *Differential Scanning Calorimetry.* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.].Pieejams:<http://www.mmsconferencing.com/pdf/ey/c.rawlinson.pdf>

93. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. [tiešsaite] - [atsauce 09.10.2011.].
Pieejams: <http://www.gamry.com>
94. **Dean, J. R.** *Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy*. England: John Wiley & Sons, 1997, 201 p.
95. **Broekaert, J.A.C.** *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasma*. Germany: Wiley-VCH, 2002, 364 p.
96. **Thomas, R.** A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 2001, vol. 16, p. 38-71.
97. **Thomas, R.** A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 2002, vol. 17, p. 36-80.
98. **Rinnerthaler, S., Roschger, P., Jakob, H.F., Nader, A., Klaushofer, K., Fratzi, P.** Scanning Small Angle X-ray Scattering Analysis of Human Bone Sections. *Calcif. Tissue Int.*, 1999, N 5, vol. 64, p. 422-429.
99. **Zagorskis, F.** *Zvejnieku akmens laikmeta kapulauks*. Rīga: Zinātne, 1987, 132. lpp.
100. **Spirģis, R.** Arheoloģiskie izrakumi Rīgas Svētās Pētera baznīcas kapsētās. **No:** *Arheologu pētījumi Latvijā 2004. un 2005. gadā*, Rīga: Latvijas Vēstures institūta apgāds, 2006, 45.-54.lpp.
101. **Lin, J.K., Ladisch, M.R., Patterson, J.A., Noller, C.H.** Determining Pore Size Distribution in Wet Cellulose by Measuring Solute Exclusion Using a Differential Refractometer. *Biotechnol. Bioeng.*, 1987, N 8, vol. 29, p. 976-981.
102. **Kalniņš, M., Neimanis, Ē., Kaļķis, V.** *Lielmolekulārie savienojumi*. Rīga: Zinātne, 1981, 339. lpp.
103. **Ionita, I.** Diagnosis of Tooth Decay Using Polarized Micro-Raman Confocal Spectroscopy. *Rom. Rep. Phys.*, 2009, N 3, vol. 61, p. 567-574.
104. **Melne, I.** Arheoloģiskie izrakumi Veselavas viduslaiku kapsētā. **No:** *Arheologu pētījumi Latvijā 2006. un 2007. gadā*, Rīga: Latvijas Vēstures institūta apgāds, 2008, 164.- 170.lpp.
105. **Zariņa, G.** Jūrkalnes „Drēbnieku” senkapu antropoloģiskais materiāls. **No:** *Arheologu pētījumi Latvijā 2008. un 2009.gadā*, Rīga: Nordik, 2010, 225.- 223.lpp.
106. **Zagorska, I.** Daži savācējsaimniecības aspekti Austrumbaltijā. *Latvijas vēstures institūta žurnāls*, 2000, Nr. 2, 5.-23.lpp.
107. **Loze, I.** Akmens laikmeta zveja Latvijas lielāko ezeru baseinā. *Latvijas vēstures institūta žurnāls*, 2001, Nr. 4, 28.-50.lpp.
108. **Bērziņš, V.** Zvejas sezonālitate akmens laikmetā. *Latvijas vēstures institūta žurnāls*, 2009, Nr. 3, 7.-27.lpp.
109. **Dumpe, L.** Uztura vēsture Latvijā: Rietumeiropas kulinārijas ietekmes ceļi. *Latvijas Nacionālā vēstures muzeja raksti*, 2007, Nr. 13, 61.-72.lpp.

110. **Zeids, T.** *Feodālā Rīga*. Rīga: Zinātne, 2006, 535 lpp.
111. **Ķiploks, E.** *Dzimtenes draudzes un baznīcas: ev. lut. baznīcas un draudzes Latvijā*. Latviešu ev. – lut. Baznīcas Amerikā apgāds, 1987, 499 lpp.
112. *Latvijas kartes attēls* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams: http://www.google.lv/imgres?q=latvias+map&hl=lv&gbv=2&biw=1016&bih=588&tbnisch&tbnid=fUbuPgydtYorbM:&imgrefurl=http://www.europe-east.com/latvia/&docid=GTPq5o2yO7dE0M&w=367&h=204&ei=bOGTTsqnM-HP4QTr_YyRCA&zoom=1&iact=hc&vpx=256&vpy=308&dur=10146&hovh=163&hovw=293&tx=155&ty=106&page=3&tbnh=96&tbnw=172&start=30&ndsp=15&ved=1t:429,r:11,s:300
113. **Lūsēns, M.** Arheoloģiskie pētījumi Sv. Ģertrūdes baznīcas kapsētā Rīgā. **No:** *Arheologu pētījumi Latvijā 2006. un 2007. gadā*, Rīga: Latvijas Vēstures institūta apgāds, 2008, 143.- 151.lpp.
114. **Avots, A., Pinka, U., Ulaste, V.** *Eksperiments Šodien*. Rīga: Zvaigzne, 1978, 95. lpp.
115. **Pansu, M., Gautheyrou, J.** *Handbook of Soil Analysis-Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Berlin: Springer, 2006, 993 p.
116. **Vahur, S.** Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments. Ph. D. thesis. Tartu: University of Tartu, 2010, 201 p.
117. **Ou-Yang, H., Paschalis, E.P., Mayo, W.E., Boskey, A.L., Mendelsohn, R.** Infrared microscopic imaging of bone: Spatial distribution of CO₃²⁻. *J. Bone Miner. Res.*, 2001, N 5, vol. 16, p. 893-900.
118. **Surovell, T.A., Stiner, M.C.** Standardizing Infra-red Measures of Bone Mineral Crystallinity: an Experimental Approach. 2001, *J. Arch. Sci.*, vol. 28, p. 633-642.
119. **Papangelou, C.G.** Material Properties and Volumetric Porosity of Biomaterials for Use in Hard Tissue Replacement. M. S. thesis. Florida: University of South Florida, 2005, 68 p.
120. *Mechanical Properties of Polymers* [tiešsaiste] - [atsauce 09.10.2011.]. Pieejams: <http://pslc.ws/macrog/mech.htm>
121. **Macione, J., DePaula, C.A., Guzelsu, N., Kotha, S.P.** Correlation between longitudinal, circumferential, and radial moduli in cortical bone: Effect of mineral content. 2010, *J. Mech. Behav. Biol. Mater.*, N 5, vol. 3, p. 405-413.
122. **Yann, L.T.** Rare earth elements as an investigative tool into the source, age, and ecology of late miocene to late pleistocene fossils from the Tunica Hills, Louisiana. M. S. thesis. Louisiana: Louisiana State University, 2010, 91 p.

123. **Conway, B.E.** Impedance Behavior of Electrochemical Supercapacitors and Porous Electrodes. **In:** *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Barsoukov, E., Macdonald, J.R. (Eds.) New Jersey: John Wiley & Sons, 2005, p. 469-494.
124. **Stodder A.L.** Taphonomy and the Nature of Archaeological Assemblages. **In:** *Biological Anthropology of the Human Skeleton*. Katzenberg, M.A., Saunders, S.R. (Eds.) New Jersey: John Wiley & Sons, 2008, p. 71-114.
125. **Li, Z., Kindig, M.W., Kerrigan, J.R., Untaroiu, C.D., Subit, D., Crandall, J.R., Kent, R.W.** Rib fractures under anterior-posterior dynamic loads: Experimental and finite-element study. *J. Biomech.*, 2010, N 2, vol. 43, p. 228-234.
126. **Eriksson, G.** Stone Age hunter - fisher - gatherers at Zvejnieki, northern Latvia: radiocarbon, stable isotope and archaeozoology data. *Before Farming*, 2003, N 1, vol. 2, p. 47-67.
127. **Šīrants, R.** *Pētera baznīcas būvvēsture. Pētera baznīcas atdzimšana*. Rīga, 1993, 112. lpp.
128. **Celmiņš, A.** *Zemē apslēptā pilsēta*. Rīga: Dizaina un Drukas apgāds, 1998, 72 lpp.
129. **Oates, J.A.H.** *Lime and Limestone Chemistry and Technology. Production and Uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 455 p.
130. **Gunasekaran, S., Anbalagan, G.** Thermal decomposition of natural dolomite. *Bull. Mater. Sci.*, 2007, N 4, vol. 30, p. 339-344.
131. **Chesworth, W.** Carbonates. **In:** *Encyclopedia of Soil Science*. Chesworth, W. (Ed.) Netherlands: Springer, 2008, p. 99-101.
132. **Rusovs, B.** *Livonijas kronika*. Rīga: Valters un Rapa, 1926, 214 lpp.
133. **Nyenstandt, F.** *Livlandische Chronik*. Riga: Monumenta Livoniae Antiquae, 1839, 112 s.
134. **Champion, J.** Answers about Great Plague. London, 2004, p.

Patstāvības apliecinājums

Promocijas darbs „Analītisko metožu izveide arheoloģisko izrakumu antropoloģiskā materiāla izpētē” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātē.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Vita Rudoviča

Darba zinātniskie vadītāji : Dr. ķīm., prof. A. Vīksna

Dr. hist. G. Zariņa