

ANALIZA ANTROPOLOGICĂ, ARHEOZOOLOGICĂ ȘI DATAREA RADIOCARBON A UNOR MATERIALE OSTEOLOGICE DIN SUD-VESTUL TRANSILVANIEI

ANDREI DORIAN SOFICARU

Institutul de Antropologie „Fr. I.
Rainer”, Academia Română, București
anthropodorian@gmail.com

ADRIAN BĂLĂȘESCU

Institutul de Arheologie „Vasile
Pârvan”, Academia Română, București
a.balasescu@gmail.com

OANA GÂZA

Institutul Național de Cercetare
Dezvoltate pentru Fizică și Inginerie
Nucleară „Horia Hulubei” IFIN-HH,
Măgurele

oana.gaza@nipne.ro

TIBERIU BOGDAN SAVA

IFIN-HH, Măgurele
tiberiu.sava@nipne.ro

CORINA ANCA SIMION

IFIN-HH, Măgurele
anke@nipne.ro

MIHAELA CULEA

Institutul de Antropologie „Fr. I.
Rainer”, Academia Română, București
m_gatej@yahoo.com

MARIA ILIE

IFIN-HH, Măgurele
maria.ilie@nipne.ro

CRISTIAN MĂNĂILESCU

IFIN-HH, Măgurele
cristian.manailescu@nipne.ro

DORU PĂCEȘILĂ

IFIN-HH, Măgurele
doru.pacesila@nipne.ro

GABRIELA SAVA

IFIN-HH, Măgurele
gabriela.sava@nipne.ro

ANDREI ROBU

IFIN-HH, Măgurele
andrei.robust@nipne.ro

CĂTĂLIN CRISTESCU

Muzeul Civilizației Dacice și Romane,
Deva

catalincristescu01@yahoo.com

IOAN ALEXANDRU BĂRBAT

Muzeul Civilizației Dacice și Romane,
Deva

ioan_alexandru_barbat@yahoo.com

Cuvinte cheie: sud-vestul Transilvaniei, cercetări arheologice, materiale osteologice, analize interdisciplinare, preistorie

Keywords: south-western Transylvania, archaeological research, osteological materials, interdisciplinary analysis, prehistory

Prin studiul de față s-a urmărit investigarea interdisciplinară a unor loturi de materiale osteologice care provin din situri arheologice de pe cuprinsul județului Hunedoara, aflate în depozitele Muzeului Civilizației Dacice și Romane din Deva și ale Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei din Cluj-Napoca. Având în vedere diversitatea materialului osteologic, animal și uman, au fost întreprinse analize antropologice și arheozologice, asupra unor piese fiind efectuate și datări radiocarbon. Din punct de vedere cronologic, aproape întregul eșantion de oase studiate aparține perioadei de final a primei epoci a fierului (sec. VII/VI-V/IV a.Chr.).

Introducere

Recent au fost reluate cercetările asupra unor materiale arheologice descoperite la începutul secolului XX și aflate în două colecții muzeale. Studiul acestora din

perspectivă antropologică, arheozoologică și al datărilor radiocarbon au oferite rezultate interesante.

Astfel, în acest demers au fost prelucrate materialele osteologice descoperite în județul Hunedoara la Bacea – *Sărături*¹, Hărău², Simeria³ și Șoimuș⁴.

O parte din eșantionul osteologic analizat a fost descoperit acum un secol în urmă, iar depozitarea acestuia în colecțiile Muzeului Civilizației Dacice și Romane din Deva și în cele ale Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei din Cluj-Napoca s-a făcut în diferite condiții de microclimat. Acestea au mai fost afectate de mutările depozitelor de arheologie și de lipsa unor numere de inventar etc., fapt pentru care informația recuperată în urma acestei acțiuni de „arheologie” în depozitele muzeelor nu mai este aceeași cu cea din trecut⁵.

Catalogul descoperirilor

1. Sat Bacea, com. Ilia, jud. Hunedoara

În urma cercetărilor arheologice preventive din toamna anului 2013 și din primăvara anului 2014 au fost identificate oase incinerate în cadrul unor complexe care sunt datate în sec. V-IV a.Chr.⁶. Materialele osteologice descoperite în urna funerară⁷ Cx 1/2013, probabil umane, s-au păstrat în condiții care nu mai permiteau analiza antropologică, pe când oasele cremate din Cx 18/2014, având în vedere caracteristicile complexului, cum ar fi ringul din piatră exterior, groapa săpată în trepte și acoperirea acestora cu o strachină cu buza invazată, puteau fi la rândul lor considerate tot umane (**Fig. 10**)⁸.

2. Sat Hărău, com. Hărău, jud. Hunedoara

Conform inventarului Muzeului Civilizației Dacice și Romane la poziția 5296 figurează un vas aflat în stare fragmentară alături de piese osteologice identificate acum peste un secol la Hărău. Descoperirea fortuită de la Hărău a avut loc în anul 1916 (20.III), de la acea dată având o scurtă descriere a contextului arheologic. Cu toate că la publicarea recentă a vasului bitronconic nu sunt amintite foarte multe detalii despre inventarul mormântului⁹, în momentul reluării acestei descoperiri au fost sesizate oase umane incinerate (**Fig. 1**), dar și un lot de piese faunistice (**Fig. 12/1-4**) alături de obiecte de podoabă din bronz¹⁰. La o analiză atentă a fost observată și amprenta unei/unor piese din bronz pe un fragment de calotă craniană, decelabilă macroscopic prin oxidul de culoare verzui-albăstruie.

3. Oraș Simeria, jud. Hunedoara

La începutul secolului XX, pe proprietățile private ale lui Alexandrin Földvály și József Főző, cel din urmă fotograf în Simeria, sunt descoperite trei morminte de

¹ Cristescu, Bărbat 2016, p. 13.

² Cristescu, Bărbat 2018.

³ Cristescu, Bărbat 2018.

⁴ Floca 1937, p. 60; Cristescu, Bărbat 2018.

⁵ Un exemplu elocvent este oferit de lipsa, cel puțin pentru moment, a oricăror altor informații despre „resturile din schelet”, după cum le denumea Octavian Floca, dintr-un mormânt Hallstattian târziu descoperit la Deva – *Viile Carolina*, care până în a doua jumătate a secolului XX s-au aflat în depozitele Muzeului Civilizației Dacice și Romane din Deva (vezi: Floca 1937, p. 58; Floca 1969, p. 16).

⁶ Cristescu, Bărbat 2016, p. 20-21.

⁷ Cristescu, Bărbat 2016, p. 12-13, 38-39, pl. III/1-6, IV/1-6.

⁸ Cristescu, Bărbat 2016, p. 13, 40-41, pl. V/1-6, VI/1-4.

⁹ Popa 2009, p. 45-46, 49, fig. 2.

¹⁰ Cristescu, Bărbat 2018.

inhumație cu un inventar arheologic bogat, din al treilea mormânt, în comparație cu primele două, recuperându-se doar fragmente din scheletul uman, o ceașcă din ceramică, miniaturală, și un solz de armură din bronz¹¹. Toate cele trei morminte amintite alcătuiesc o necropolă hallstattiană târzie (Ha. D), restul acesteia nefiind descoperită, cu toate că Márton Roska, puțin mai târziu, întreprinde și o cercetare arheologică la fața locului, fără a mai descoperi alte contexte arheologice similare¹².

Redescoperirea recentă a unei părți din inventarul mormintelor în depozitele Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei din Cluj-Napoca, dar și a unei calote craniene fragmentare (**Fig. 3-4**) pe care era trecut Piski (denumirea în limba maghiară a localității Simeria), fără număr de inventar, alături de o parte din materialul arheologic al necropolei, ne-a determinat să o supunem și unor investigații radiocarbon, pentru a putea stabili eventuale legături între această piesă și cronologia necropolei.

4. Sat Șoimuș, com. Șoimuș, jud. Hunedoara

Din datele publicate de Octavian Floca într-un articol apărut acum peste opt decenii în revista muzeului din Deva, *Sargetia*, dar și din registrele de inventar ale aceluiași muzeu¹³, undeva în hotarul localității Șoimuș a fost descoperit în condiții accidentale un mormânt considerat la acea vreme de inhumație împreună cu un cuțitaș din fier și un topor, dar și alături de un vas „cu resturi de alimente”¹⁴.

În privința localizării mormântului, dorim să reamintim că cercetările arheologice preventive întreprinse în toamna anului 2011 în vecinătatea satului Șoimuș, au oferit șansa descoperirii în situl *Lângă Sat* a unor complexe aparținând perioadei hallstattiene târzii aflate la același palier cronologic cu inventarul mormântului descoperit acum opt decenii în urmă¹⁵. În acest context, nu excludem posibilitatea ca descoperirea mormântului să fi fost efectuată nu departe de vatra satului Șoimuș.

Identificarea recentă a unei părți din piesele de inventar ale mormântului, în depozitul muzeului din Deva, ne-a oferit posibilitatea constatării că alături de calota craniană fragmentară (**Fig. 5-6**) și de o parte din dentiția celui defunct (**Fig. 7**), „resturile de alimente” nu reprezentau altceva decât o grămăjoară de oase calcinate (**Fig. 8-9**) prinse în sedimentul din interiorul vasului, recipient din care am mai descoperit doar trei fragmente ceramice, față de momentul publicării (1937), când se păstra aproape jumătate din urna preistorică¹⁶.

Analiza antropologică. Metode aplicate

Identificarea fragmentelor de oase și descrierea lor a fost făcută după atlasul osteologic al lui White, Black, Folkens, 2012¹⁷. Pentru determinarea sexului au fost folosite caracterele craniene recomandate de Buikstra, Ubelaker, 1994¹⁸, iar pentru estimarea vârstei scheletelor de subadult s-a utilizat erupția dentară din același manual¹⁹. Pentru estimarea vârstei scheletelor de adulți s-a utilizat gradul de sinostoză al

¹¹ Roska 1913, p. 233-243, fig. 1-7; Vasiliev 1980, p. 149; Cristescu, Bărbat 2018.

¹² Roska 1913; Vasiliev 1980, p. 149; Cristescu, Bărbat 2018.

¹³ În registrul de vechi de inventar al MCDR Deva, aflat în manuscris (volumul de *Preistorie*), descoperirea este plasată la Șoimuș – Bălata.

¹⁴ Floca 1937, p. 60, 62-63, fig. 5-7; Floca 1969, p. 17; Vasiliev 1980, p. 150; Cristescu, Bărbat 2018.

¹⁵ Țuțuianu *et al.* 2012, p. 292; Cristescu, Bărbat 2016, p. 28, nota 148.

¹⁶ Cristescu, Bărbat 2018.

¹⁷ White, Black, Folkens 2012.

¹⁸ Buikstra, Ubelaker 1994, p. 19-21.

¹⁹ Buikstra, Ubelaker 1994, p. 41-44, fig. 20.

suturilor craniene²⁰, evoluția capetelor sternale ale coastelor²¹, evoluția simfizelor pubice²² și evoluția suprafețelor auriculare²³. Datele metrice au fost prelevate după metodele lui Martin-Bräuer 1988²⁴.

În cele ce urmează vom prezenta materialul osteologic pe situri.

2. Sat Hărău, com. Hărău, jud. Hunedoara

Se identifică următoarele oase incinerate: patru fragmente de calotă (din care unul de temporal și două de frontal), trei de diafiză, unul de epifiză și o rădăcină de molar; acestea au fost arse la o temperatură de peste 800°C (**Fig. 1**).

Greutatea fragmentelor: calotă = 8,48 g; diafize = 2,87 g; epifiză = 0,63 g; dinte = 0,009 g.

Separat s-au mai descoperit: o bucată de cărbune, șapte oase de animale și o piatră; oasele de animale nu sunt arse.

Provin de la un individ adult de sex indeterminabil.



Fig. 1. Hărău. Rândul de sus: trei fragmente craniene, rândul din mijloc: un fragment cranian și trei de diafize, rândul de jos: un fragment de epifiză (Foto: A. D. Soficaru)

²⁰ White, Black, Folkens 2012, p. 389-391, fig. 18.7-8.

²¹ Loth, Ișcan 1989, p. 106-118.

²² White, Black, Folkens 2012, p. 394-397, fig. 18.12.

²³ White, Black, Folkens 2012, p. 400-404, fig. 18.15.

²⁴ Bräuer 1988, p. 160-232.

3. Oraș Simeria, jud. Hunedoara

Suprafața oaselor prezintă unele erodări din sol, dar acestea sunt foarte bine conservate. Se păstrează un frontal întreg ce se conexează cu ambele parietale, la care se adaugă un fragment de occipital cu dimensiunile de $43,59 \times 27,62$ mm și care se situează în zona punctului lambda (**Fig. 3-4**). Vârsta poate fi apreciată la 10-12 ani (**Fig. 2**), iar sexul foarte probabil feminin (glabella plată, marginile orbitale ascuțite).

Patologie: pe parietalul drept, în apropierea suturii lambdoide se observă urme de *hyperostosa porotica*.

Dimensiune (mm)	Valori
8. Lăț. max (eu-eu)	136
9. Lăț. min. frunte (ft-ft)	91,31
29. Coarda frontală (n-b)	101,41
30. Coarda parietală (b-l)	104,39
31. Coarda occipitală (l-o)	
43. Lăț. sup. față (fmt-fmt)	92,03
I. 13. I. fronto-par. transv. (9:8)	67,14
I. 72. I. frontobiorbital (9:43)	99,21

Fig. 2. Măsurători craniene



Fig. 3. Simeria. Vedere superioară (Foto: A. D. Soficaru)



Fig. 4. Simeria. Vedere anterioară (Foto: A. D. Soficaru)

4. Sat Șoimuș, com. Șoimuș, jud. Hunedoara

a). Calotă craniană fragmentară (S 3/V 12)

Ne-au parvenit șapte fragmente dintr-un craniu și 11 dinți, fragmentate parțial din vechime, dar și cu rupturi și lipsuri moderne (**Fig. 5-6**). Suprafața exo-craniană a oaselor este ușor afectată de rădăcinile din sol. Este prezentă partea mediană a occipitalului, partea posterioară a ambelor parietale și partea lateral stângă a frontalului. De asemenea, sunt prezenți trei molari maxilari, un canin fragmentar de pe dreapta și un premolar cu coroana ruptă, caninii mandibulari, premolarii mandibulari și molarii 1-2 mandibulari dreapta (**Fig. 7**).

Glabela, marginea orbitală și relieful occipital indică un individ de sex masculin, iar gradul de obliterare al suturilor craniene o vârstă la deces de 20-30 de ani.



Fig. 5. Șoimuș. Vedere posterioară (Foto: M. Constantinescu)



Fig. 6. Șoimuș. Vedere superioară (Foto: M. Constantinescu)



Fig. 7. Șoimuș. Dinți identificați (Foto: M. Constantinescu)

b). Materiale osteologice incinerate

Fragmentele de oase au fost incinerate la o temperatură de 600-800°C (**Fig. 8-9**).

Se identifică: 49 fragmente de dinți, unul de coxal, unul de la un os de mână/picior, 10 de coaste, 204 de la calota craniană, 4 de vertebre, 320 de diafize, 119 de epifize, iar 671 sunt indeterminabile.

Greutatea fragmentelor: dinți = 2,69 g; oase mână/picior = 0,004 g; coxal = 0,20 g; coaste = 0,79 g; calotă = 15,04 g; vertebre = 1,56 g; diafize = 27,90 g; epifize = 8,42 g; indeterminabile = 32,85 g.

Inventarul găsit este reprezentat de câteva așchii de mici dimensiuni din fier și cu o greutate de 1,88 grame.

Vârsta, conform cu gradul de erupție al dinților, este de cca. 5 ani.



Fig. 8. Șoimuș. Fragmente de diafize (Foto: A. D. Soficaru)



Fig. 9. Șoimuș. Fragmente craniene (Foto: A. D. Soficaru)

Analiza arheozoologică

În cadrul acestui studiu determinările anatomice și taxonomice au fost realizate în cursul anului 2018 în Laboratorul de Arheozoologie din cadrul sectorului de Bioarheologie al Institutului de Arheologie „Vasile Pârvan” al Academiei Române²⁵. De asemenea s-au utilizat și lucrările metodologice ale lui Robert Barone²⁶ și Elisabeth Schmid²⁷ pentru mamifere. Vârstele de abataj (de sacrificare) au fost estimate după gradul de epifizare al oaselor apelând la lucrarea lui Elisabeth Schmid²⁸, iar pentru uzurile dentare la suine am apelat la lucrarea lui Marie-Pierre Horard-Herbin²⁹. Corelarea datelor biologice cu cele zootehnice s-a realizat după Vianney Forest³⁰.

În cele ce urmează vom prezenta fauna pe situri.

1. Sat Bacea, com. Ilia, jud. Hunedoara

Resturile faunistice de la Bacea (județul Hunedoara) provin din complexul Cx 18/2014 studiat cu ocazia cercetărilor arheologice de salvare de pe autostrada A1³¹.

Acestea nu sunt foarte numeroase, ele însumând circa 140 de oase care în totalitate sunt incinerate (**Fig. 11**). Faptul că sunt puternic arse a determinat o fragmentaritate extrem de accentuată ceea ce nu a permis o încadrare taxonomică foarte exactă. Dovadă a acestui fapt este că a fost identificat de o manieră precisă doar un ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*) căruia îi aparțin 14 resturi de culoare albă (**Fig. 10**) și care provin de la un neurocraniu (probabil un parietal sau frontal). Restul faunei nu a putut fi încadrată specific, noi reunind-o sub denumirile generice de mamifere de talie

²⁵ Fotografiile oaselor de animale descoperite la Bacea – *Sărături* și Hărău au fost realizate în cadrul Laboratorului Fotografic al Institutului de Arheologie „Vasile Pârvan” din București de către Cătălin Nicolae, căruia îi aducem mulțumiri și pe această cale.

²⁶ Barone 1986.

²⁷ Schmid 1972.

²⁸ Schmid 1972.

²⁹ Horard-Herbin 1997.

³⁰ Forest 1997.

³¹ Cristescu, Bărbat 2016, p. 13.

medie (oaie, capră, porc, căprior etc.) sau mamifere de talie mare (vită, cal, mistreț, cerb), acestea fiind în totalitate resturi diafizare cu dimensiuni de sub 1-2 cm. Din păcate resturile osoase nu se potrivesc între ele pentru a obține reconstituiri de elemente anatomice de dimensiuni mai mari care ar fi fost determinabile specific.



Fig. 10. Bacea – Sărături. Resturi de neurocraniu de ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*) descoperite în complexul Cx 18 (Foto: C. Nicolae)

După cum se observă, resturile de mamifere de talie medie predomină (78,6%)³², dar acest lucru nu înseamnă că acestea erau preponderente în realitate, având în vedere că aceste animale au o talie mai redusă și astfel sunt mult mai dispuse fragmentarității în comparație cu animalele de talie mare sau foarte mare.

Culoarea oaselor arse poate fi și un indicator al temperaturilor la care a fost supus osul, dar în cazul unei astfel de ierarhii trebuie ținut cont și de condițiile oxidante sau reducătoare ale combustiei care sunt de cele mai multe ori imposibil de evidențiat. Astfel nuanțele de alb ale oaselor ne indică temperaturi de peste 650-700°C (90% dintre resturile faunistice au această culoare), în timp ce cele de negru albastrui apar la temperaturi între 300-350°C³³.

Din păcate fragmentaritatea accentuată cauzată de această ardere nu ne-a permis să facem aprecieri asupra vârstei și sexului animalelor, dar nici asupra dimensiunilor acestora.

Specificăm că un rest din neurocraniul de ovicaprin a fost supus unei datări radiocarbon la laboratorul RoAMS de la IFIN-HH Măgurele³⁴.

³² Acest procent include și resturile de ovicaprine.

³³ Arnaud, Arnaud 1978.

³⁴ Proba se află în lucru în cadrul laboratorului datare radiocarbon.

Specie	NR	%	culoare ardere	dimensiuni
<i>Ovis/Capra</i>	14	10,0	culoare albă	mai mici de 1 cm
mamifere de talie mare	30	21,4	26 de culoare albă, 4 de culoare negru albastruie	între 1-2 cm
mamifere de talie medie	96	68,6	86 de culoare albă, 10 de culoare negru albastruie	mai mici de 1 cm
Total	140	100,0		

Fig. 11. Bacea – Sărături. Tabel cu repartitia resturilor faunistice pe specii descoperite în complexul 18/2014

2. Sat Hărău, com. Hărău, jud. Hunedoara

Fauna de la Hărău nu este extrem de bogată, aceasta numărând doar șapte resturi (**Fig. 13**). Acestea aparțin unui ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus* – 3), unui porc (*Sus domesticus* – 1), unui castor (*Castor fiber* – 1) și unui mamifer de talie mare (vită/cal/cerb – 2). Resturile faunistice sunt relativ bine conservate și nu prezintă urme de ardere.

În cele ce urmează vom descrie această faună pe elemente anatomice. Cele trei resturi de ovicaprine (*Ovis aries/Capra hircus*) sunt un coxal stânga (**Fig. 12/2**) care prezintă o parte din cavitatea acetabulară (peste 6 luni) și paleta iliacă de la un subadult (pe aceasta se observă câteva urme de dinți de carnivore); un femur dreapta distal neepifizat (sub 3^{1/2} ani) de la un subadult; o tibie dreapta neepifizată proximal (**Fig. 12/1**) de la un subadult (sub 3^{1/2} ani). Posibil ca aceste trei resturi să provină de la un individ subadult de ovicaprin, la care cel puțin femurul și tibia să fi fost în conexiune anatomică.

Porcul (*Sus domesticus*) este reprezentat printr-un rest de maxilar de pe partea stângă (**Fig. 12/3**) care prezintă în alveolă molarul 2 (M²) cu o uzură dentară care sugerează un animal care la momentul sacrificării avea o vârstă de circa 22-60 luni (subadult/adult).

Castorul (*Castor fiber*) este atestat în material printr-un rest de jugal (**Fig. 12/4**) spart longitudinal și ocluzal și de aceea nu putem specifica dacă este superior sau inferior. Cert este că dintele provine de la un individ subadult/adult.



Fig. 12. Hărău. 1. Tibie de ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*); 2. Coxal de ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*); 3. Maxilar de porc (*Sus domesticus*); 4. Jugal de castor (*Castor fiber*) (Foto: C. Nicolae)

Două resturi de mamifere de talie mare (vită/cal/cerb) au fost identificate și anume o diafiză și un rest de corp vertebral, cărora din păcate nu li s-a putut realiza o diagnoză precisă din cauza fragmentarității. Din păcate nu putem face aprecieri asupra vârstei.

Fauna de la Hărau care este extrem de redusă numeric provine de la cel puțin patru indivizi, dintre care doi sunt domestici (un ovicaprin și un porc), unul sălbatic (castorul) și unul incert (domestic/sălbatic) de talie mare. Aparent în material s-au identificat numai animale domestice, dar și sălbatic de vârstă subadultă/adultă care atinseseră deja un maxim ponderal ceea ce le făcea extrem de interesante pentru sacrificare/vânare.

Specificăm că o parte din diafiza femurului de ovicaprin și din diafiza de mamifer de talie mare au fost trimise spre a fi datate prin metoda radiocarbon la laboratorul IFIN-HH Măgurele³⁵.

ELEMENT ANATOMIC	<i>Ovis aries/Capra hircus</i>	<i>Sus domesticus</i>	<i>Castor fiber</i>	mamifer de talie mare
Maxilar		1		
Dentes			1	
Vertebrae				1
Pelvis	1			
Femur	1			
Tibia	1			
Diafiză os lung				1
TOTAL	3	1	1	2

Fig. 13. Hărau. Tabel cu repartitia resturilor faunistice

Datarea radiocarbon

Până la finalizarea acestui articol, s-a reușit prelucrarea calotei craniene (**Fig. 3-4**) identificate în cadrul depozitului de arheologie al Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei, Cluj-Napoca, care ar putea proveni din necropola scitică descoperită la începutul secolului XX pe raza localității Simeria.

Datarea radiocarbon ar putea constitui o alternativă de încadrare a acestui material osteologic prin cronologie absolută, marcând data aproximativă a decesului. Fragmentele selectate și analizate la RoAMS IFIN-HH în 2017, la peste 100 de ani de la descoperire, s-au dovedit a fi într-o foarte bună stare de conservare (**Fig. 3-4**). Valorile analizei elementale obținute la *prescreening*-ul materialului osteologic brut (os întreg, după curățare mecanică, spălare și aducere la masă constantă) pentru procente masice

³⁵ Proba se află în lucru în cadrul laboratorului datare radiocarbon.

%N, %C și pentru raportul atomic C/N fiind de 4,06%, 13,38%, și respectiv 3,29%, oferă șanse mari de extragere a unui collagen databil³⁶.

Obținerea collagenului s-a efectuat prin pretratarea fragmentului de os curățat și mărunțit în următoarea secvență de operații: demineralizare în mediu acid – gelatinizare în mediu acid – ultrafiltrare pe filtru VIVASPIN 15, 30kDa MWCO – liofilizare³⁷. Collagenul Tip I extras din os a fost în continuare grafitizat pe sistemul Elementar/AGE 3³⁸. Valorile analizei elementale, de data aceasta pentru collagen, obținute simultan cu etapa de combustie a probei la dioxid de carbon în Elementar, prezintă valorile de 17,26%N, 47,80%C și 2,77 raport atomic C/N. Conform aceluiași criterii menționate anterior, ele dovedesc că collagenul poate oferi date radiocarbon corecte la datarea prin metoda AMS. Cantitatea totală de collagen extras a fost 166,47 mg și randamentul global de proces de 6,23%, valori care întăresc încrederea în data radiocarbon obținută³⁹.

Dioxidul de carbon, purificat și uscat în Elementar, este redus la carbon natural depus intim într-o proporție de cca. 1:5 pe catalizatorul de fier în unitatea AGE 3. Împreună, formează ulterior ținta care este introdusă printr-un sistem de ghidaj în acceleratorul cuplat cu spectrometru de masă Cockroft-Walton Tandetron de 1 MV de la IFIN-HH. Datarea radiocarbon este finalul acestui proces complicat care implică în ultima etapă obținerea datelor de mașină, calculul erorilor, corecțiilor și datei radiocarbon (Vârsta Convențională Radiocarbon, în BP) și, separat, determinarea vârstei calibrate, în ani calendaristici⁴⁰.

În cazul probei considerate, vârsta calibrată a oferit intervalul 901-802 calBC (**Fig. 14**) pentru o probabilitate de 95,4%, corespunzătoare $\sigma = 2$ pentru ca valoarea adevărată să fie plasată în acest interval (sec. IX BC). Toate informațiile obținute în investigația arheometrică subliniază că cronologia absolută nu este compatibilă cu cronologia relativă asociată materialului arheologic (650/600-500 BC), diferența fiind de cca. 350 de ani. Vârsta Convențională Radiocarbon a fost 2686 ± 32 BP, folosind drept Blank de proces Grafit Merck de puritate nucleară și standardul secundar Oxalic Acid II (NIST SRM 4990C), grafitizate și măsurate în aceeași secvență de lucru cu probele.

Datorită faptului că toate rezultatele intermediare sunt pozitive, dar diferența rămâne prea mare față de așteptările arheologice, s-a efectuat și o a doua pretratare care a urmărit îndepărtarea unor posibili contaminanți aflați în cantități foarte mici în collagenul final, dar cu vârste foarte diferite față de acesta, cel mai probabil proveniți din conservanții din muzeu.

În acest sens s-a aplicat o metodă complexă de purificare care a implicat introducerea a două etape suplimentare procedurii standard din laborator: prima a fost extracția Soxhlet în solvenți organici de polarități diferite pentru îndepărtarea conservanților posibil proveniți din tratamentele de conservare specifice oaselor, din muzeu și, după demineralizarea prelungită, o a doua etapă suplimentară, de tratament

³⁶ Ambrose 1990, p. 431-451; Brock, Higham, Bronk Ramsey 2010, p. 855-865; Brock *et al.* 2012, p. 879-886.

³⁷ Longin 1971, p. 241-242; Brown *et al.* 1988, p. 171-177; Hajdas *et al.* 2004, p. 267-271.

³⁸ Wacker, Némec, Bourquin 2010, p. 931-934; Némec, Wacker, Gäggeler 2010, p. 1380-1393.

³⁹ Brock *et al.* 2013, p. 445-463; Sealy *et al.* 2014, p. 64-69.

⁴⁰ Stuiver, Suess 1966, p. 534-540; Scott, Reimer 2009, p. 283-285; Wacker, Christ, Synal 2010, p. 976-979; Olariu, Ivan, Zamfir 2011, p. 923-928; Eriksson Stenström *et al.* 2011; Ghiță *et al.* 2013, p. 208-213; *IntCal13* 2013; Reimer *et al.* 2013, p. 1869-1887; Stan-Sion *et al.* 2014, p. 117-120; Stan-Sion *et al.* 2015, p. 105-109; Burducea *et al.* 2017, p. 1-15.

bazic, pentru îndepărtarea contaminanților naturali cu mase moleculare mari cum ar fi materiile humice⁴¹. În mare, restul proceselor au rămas aceleași.

De această dată, datorită tratamentului prelungit și introducerii unor etape care scad masa de collagen recuperată la sfârșit, cantitatea extrasă a fost de 8,98 mg collagen, randamentul global de proces fiind de numai 0,36%, iar datele analizei elementale au fost: %N, %C, C/N: 12,99%N, 39,86%C și raport izotopic C/N de 3,06. Datele de analiză elementală, încadrabile în intervalele recomandate, sugerează prin valoarea mai scăzută a conținutului în azot (și implicit prin creșterea raportului atomic C:N) un proces de interacție sistematică pe timpul gelatinizării în special, a fragmentelor de aminoacizi conținând azot (fragmente conținând grupări amino) cu zaharide (compuși naturali conținând carbon, hidrogen, oxigen), fenomen specific reacției Maillard. Aceste reacții de degradare, asemănătoare celor care se produc în sol pe timpul fazei post-depoziționale duc și la rearanjări, eliminări de molecule de apă, ruperi, degradări și polimerizări secundare ale lanțului proteic pe timpul tratamentelor mai îndelungate și complexe, ceea ce a indus recuperarea sub 10 mg collagen, respectiv sub 1% randament global de proces. Produsul final liofilizat poate conține și urme de apă sau de săruri care nu constituie contaminanți propriu-zis, dar care scad valorile procentelor masice obținute la analiza elementală⁴². Ambele valori %N și %C sunt mai mici în al doilea caz și susțin ultima afirmație, însă faptul că nu scad în aceeași măsură pentru a păstra raportul C/N constant este un semn al unei reacții Maillard mai pronunțate – dar care nici ea nu reprezintă un proces care să inducă contaminare sesizabilă cu carbon-14 exogen în acest caz, ci cel mai probabil induce doar scăderea cantității finale de collagen intact, de masă moleculară > 30 kDa, separat pe filtrul VIVASPIN. În sprijinul acestor afirmații vin datele intermediare obținute prin prima metodă de pretratare (mai blândă), tratamentul bazic (și el recunoscut a scădea randamentul global de proces) dar care elimină practic materiile humice (ce ar putea duce la humificarea collagenului pe timpul gelatinizării, tot prin reacție Maillard) și nu în ultimul rând, Vârstele Convenționale Radiocarbon, practic identice după ambele pretratări în limita erorilor metodei de analiză.

Noua vârstă calibrată a fost (**Fig. 14**), pentru același factor $\sigma = 2$, cuprinsă în două sub-intervale: de 894-874 calBC (4,4%), și respectiv de 846-796 calBC (91,0%) oferind practic același rezultat ca și prima dată pentru intervalul întreg de probabilitate 95,4% (Vârsta Convențională Radiocarbon fiind în acest caz de 2660 ± 24 BP). Pe de altă parte, convergența vârstelor radiocarbon susțin parametrii de proces obținuți în ambele extracții și toate la un loc pun în evidență faptul că data reală ar putea aparține secolului IX BC. Materialul osteologic fiind uman, analiza rezultatelor obținute pentru izotopii stabili, respectiv a parametrilor $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{15}\text{N}$, devine foarte necesară. Impactul corecțiilor aplicate prin aceste valori asupra vârstei calibrate, precum și semnificația lor sunt tratate pe larg în **Anexă**. Pe viitor, avem în vedere realizarea acestei analize suplimentare prin GC/C/IR-MS sau LC/IR-MS pe collagenul extras folosit la datarea radiocarbon.

Analiza parametrului general de proces $\delta^{13}\text{C}$ pentru cele două variante ale rezultatului datării obținut la RoAMS prin metoda AMS prezintă valori de +8,7‰, și respectiv de -17,8‰. Deși ambele sunt diferite față de valorile așteptate pentru collagenul din oase ($-20,0 \pm 2‰$), în special în cazul primei variante, ele nu pot oferi o

⁴¹ Bronk Ramsey *et al.* 2000, p. 459-479; Takahashi, Nelson, Southon 2002, p. 59-62; Bronk Ramsey *et al.* 2004, p. 155-163; Brock *et al.* 2010, p. 103-112; Rethemeyer *et al.* 2013, p. 168-172.

⁴² Ambrose 1990, p. 431-451; Hedges, van Klinken 1992, p. 279-291; France 2007, p. 271-282; Wang 2010, p. 157-163.

imagine riguroasă asupra adevăratei valori din colagenul original și în principiu nici nu pot fi judecate ca fiind necorespunzătoare (mai ales că în final au oferit practic aceeași Vârstă Convențională Radiocarbon). Acesta poate fi determinat ulterior, prin metoda IR-MS, alături de parametrul $\delta^{15}\text{N}$, direct din colagen, și împreună pot oferi o imagine mai realistă asupra *offset*-ului dat de contaminanții remanenți din os și care nu pot fi îndepărtați prin tratamente obișnuite⁴³. Chiar și perfect îndepărtați, chiar dacă s-ar putea face secvențierea și datarea separată a aminoacizilor obținuți în urma hidrolizei acide a colagenului, experiența noastră arată că în cazul oaselor umane, efectele de dietă care conduc de obicei la astfel de *offset*-uri nu pot fi înlăturate prin nici un procedeu, oricât de complex ar fi el⁴⁴.

Diferența este destul de mare între vechimea așteptată prin cronologie relativă și cea determinată prin cronologie absolută. Acest fapt se poate datora, chiar cu corecțiile de *offset* făcute, unei încadrări greșite, dar se poate datora cu aceeași probabilitate unui efect puternic de *offset* care atestă proveniența „scitică” a copilului și faptul că probabil a avut ca principală alimentație hrana marină până să ajungă în locul unde a fost înhumat, și cel mai probabil a și murit. În cazul unui adult, femurul conține informația din perioada maturității, iar oasele din zona toracelui oferă o imagine asupra ultimei perioade de viață, observații general valabile pentru analize arheometrice. De asemenea, experiența noastră de laborator din ultima vreme formată prin colaborarea cu arheologii, ar putea ajuta în acest sens, o dată obținute seturile de date necesare⁴⁵.

Nu excludem nici alte surse de proveniență a craniului, cum ar fi reunirea a două contexte de înhumare diferite în timp, aleator sau voit, sau aducerea unor oseminte vechi și importante de către grupul care a migrat până în arealul actualului județ Hunedoara, însă acestea nu sunt decât speculații care nu pot fi susținute în nici un fel de datele arheometrice.

Cu certitudine prezentarea rezultatelor C14 asupra calotei craniene de la Simeria a generat mai multe semne de întrebare, momentan aflându-ne în imposibilitatea unor precizări mai clare privind apartenența acestuia la necropola Hallstattiană târzie descoperită la începutul veacului trecut.

Pe altă parte, după cum o să vedem în continuare, o altă dată C14, de această dată din mediul cultural Ferigile, ridică noi semne de întrebare privind vârsta absolută a unor astfel de înmormântări versus cronologia artefactelor, acestea din urmă mult mai târzii. Amintim cu acest prilej și rezultatele datării unui mormânt din necropola Ferigile de la Valea Stâniei (jud. Argeș), de secol VII-VI a.Chr., apropiată cronologic de cronologia necropolei de la Simeria, cel puțin prin prisma pieselor de inventar⁴⁶. Astfel, datarea obținută pe materialul osteologic calcinat (cod probă Poz-86140) al unui individ subadult din tumulul patru (grupul 2) a indicat vârsta 2550 ± 35 BP, lucru care face foarte probabilă posibilitatea ca individul subadult să fi viețuit în secolul VIII a.Chr., cu cel puțin un secol mai devreme față de restul inventarului⁴⁷. În același timp, după cum susțin și autorii studiului, calitatea rezultatului a fost influențată și de caracteristicile

⁴³ Bonsall *et al.* 2004, p. 293-300; Higham *et al.* 2004, p. 207-218; Southon 2011, p. 691-704; Shishlina *et al.* 2012, p. 749-760; Sealy *et al.* 2014, p. 64-69; Bonsall *et al.* 2015b, p. 689-699; Schulting *et al.* 2015, p. 581-593.

⁴⁴ Gâza *et al.* 2018a.

⁴⁵ Palincaș *et al.* 2016.

⁴⁶ Măndescu *et al.* 2017, p. 15, 17.

⁴⁷ Măndescu *et al.* 2017, p. 32-33, tabel 4, fig. 5.

probei (fără collagen), obținerea datei radiocarbon fiind posibilă doar prin măsurarea C14 în structura carbonaților⁴⁸.

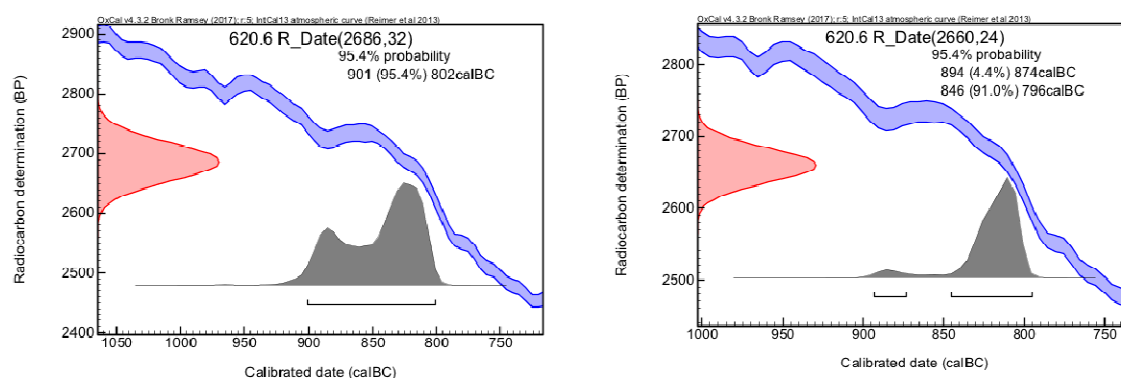


Fig. 14. Graficele datelor radiocarbon calibrate pentru craniul de copil de la Simeria; graficul din stânga a fost generat la calibrarea rezultatelor obținute prin prima metodă de pretratere; graficul din dreapta a fost generat la calibrarea rezultatelor obținute în urma pretratării extinse, folosind extracția Soxhlet și tratamentul bazic în plus față de demineralizare și gelatinizare

Concluzii

Eșantionul de materiale osteologice studiate, majoritatea descoperite la începutul secolului XX sau în perioada interbelică în situri hallstattiene târzii (Hărău, Simeria, Șoimuș), față de momentul semnalării în inventarele muzeelor sau al publicării acestora în literatura arheologică, s-a constatat că se păstrează parțial. Practic, atât în depozitul Muzeului Civilizației Dacice și Romane din Deva, cât și în colecțiile de arheologie ale Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei din Cluj-Napoca au fost redescoperite doar o parte din materialele care alcătuiau cândva inventarul unor înmormântări/necropole de la sfârșitul sec. VII a.Chr. și începutul/mijlocul secolului V a.Chr.

Analizele antropologice au arătat că „resturile de alimente” ale vasului descoperit la Șoimuș în urmă cu peste opt decenii, nu reprezintă altceva decât materialul osteologic incinerat al unui copil cu vârsta de circa 5 ani care a fost probabil depus lângă un individ de sex masculin cu vârsta de 20-30 de ani, după cum reiese din analiza calotei craniene și a dentiției.

Tot despre un individ incinerat este vorba și în cazul mormântului de la Hărău, analiza antropologică indicând prezența unor oase calcinate de la o persoană adultă cu sex indeterminabil. Din același context, conform inventarelor, ar putea să provină și câteva materiale faunistice, destul de diversificate, fără urme de ardere, reprezentate printr-un coxal, un femur și o tibie de ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*), un maxilar de porc (*Sus domesticus*) și un jugal de castor (*Castor fiber*), dar și prin două resturi de mamifere de talie mare (vită/cal/cerb), mai precis o diafiză și un rest de corp vertebral, acestea din urmă extrem de puternic fragmentate.

Pentru situl de la Simeria, unde în anul 1901 era descoperită în mod întâmplător o necropolă care după inventarul arheologic poate fi inclusă în rândul celor scitice, analizele întreprinse pe singurul material osteologic asociat cu o parte din inventarul mormintelor în depozitul de arheologie al Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei, o calotă craniană aflată în stare fragmentară, a arătat apartenența ei la o persoană de aproximativ 10-12 ani, cu sex probabil feminin. Aceeași analiză antropologică a

⁴⁸ Măndescu et al. 2017, p. 32.

evidențiat pe parietalul drept, în apropierea suturii lambdoide, urme de *hyperostosa porotica*.

Datările radiocarbon ale calotei craniene de la Simeria în cadrul Laboratorului RoAMS de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei”, Măgurele, au indicat două vârste calibrate apropiate, mai exact intervalul 901-802 calBC pentru o probabilitate de 95,4%, următoarele date fiind cuprinse în două sub-intervale: de 894-874 calBC (4,4%), și respectiv de 846-796 calBC (91,0%). Vârstele oferite de datarea C14 nu sunt nici pe departe apropiate de cronologia obiectelor din inventarul mormintelor, de la mijlocul/finalul secolului VII a.Chr. și până la sfârșitul secolului VI. a.Chr, lucru care indică fie apartenența calotei craniene la un alt context arheologic, fie suntem în fața unui efect de „rezervor”, iar înlăturarea acestuia neputând fi posibilă, obținerea unei date cât mai apropiate de realitate ar putea duce doar la un rezultat estimativ, prin corecțiile date de parametrii $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{15}\text{N}$ specifici izotopilor stabili. În același timp, lipsa unui inventar asociat calotei craniene, după cum se obișnuiește în cazul artefactelor, ci doar a mențiunii – Piski (Simeria), nu constituie un argument solid pentru certificarea provenienței calotei craniene din acel sit, mai precis din necropola hallstattiană târzie.

În cazul cercetărilor arheologice mai recente, cum sunt cele din primăvara anului 2014 de la Bacea – *Sărături*, analizele arheozoologice au arătat că resturile de incinerare din groapa Cx 18, presupuse inițial ca fiind umane, având în vedere și structura din piatră (aproape circulară) din jurul gropii, asemănătoare unui mormânt cu ring exterior de piatră, s-au dovedit a reprezenta fragmente din neurocraniul unui ovicaprin (*Ovis aries/Capra hircus*).

Chiar dacă nu au fost finalizate toate analizele interdisciplinare, unele materiale osteologice fiind încă în lucru în cadrul Laboratorului RoAMS de la IFIN-HH, Măgurele, sau chiar în lipsa unor materiale osteologice, neidentificate momentan în depozitele muzeelor sau ale institutelor de cercetare din țară, fără rezerve putem afirma că un tablou cu totul diferit ni se înfățișează la finalul perioadei hallsattiene târzii în sud-vestul Transilvaniei⁴⁹.

Mulțumiri

Suntem recunoscători colegei dr. Luminița Săsăran din partea Muzeului Național de Istorie a Transilvaniei, Cluj-Napoca, dar și conducerii acestei instituții pentru acceptul analizării calotei craniene de la Simeria.

Studiul arheozoologic (AB) a fost realizat în cadrul unui grant finanțat de către Ministerul Cercetării și Inovării, CCDI – UEFISCDI, proiectul PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0686, din cadrul PNCDI III.

⁴⁹ O discuție pe larg pentru descoperirile mai vechi sau recente, hallstattiene târzii din sud-vestul Transilvaniei, a se vedea în studiul semnat de Cristescu, Bărbat 2018, aflat sub tipar.

ANEXĂ

DOCUMENTAR FOTO ȘI SECȚIUNE TEHNICĂ

(Corina Anca Simion)

1. Pretratarea materialului osteologic:



Foto 1. (C. A. Simion)⁵⁰. Reacția de culoare cu ninhidrina pe suport solid – o primă modalitate simplă și eficientă de a testa conținutul în materii proteice colagenoase, non-colagenoase și aminoacizi direct pe materialul osteologic curățat, uscat și mărunțit, înainte de pre-screening pe analizorul elemental; metodă originală pusă la punct în Laboratorul RoAMS. Aminoacizii duc la complexi albastru-purpurii, cei cu grupe amino secundare duc la complexi de culoare galbenă, proteinele formează complexi albastru-violet. În anumite condiții, reacția poate deveni cantitativă

și se pot determina prin spectrometrie uv-vis aminoacizii (banda Soret la 570 nm), iminoacizii (banda Soret la 440 nm) și derivații lor proteici (se folosesc mai multe lungimi de undă, specifice) detectabili în cantități până la ordinul microgramelor în soluția 2% alcoolică inițială. Prin determinarea raportului între complexii cu ninhidrina ai aminoacizilor Glicină și Aspartat se poate pune în evidență prezența proteinelor non-colagenoase. Acestea pot proveni atât din materialul osteologic, cât și din alte proteine, inclusiv din cele de origine bacteriană și care vor însoți collagenul „bun” în pretratare.



Foto 2. (O. Gâza)⁵¹. Dacă materialul osteologic la tratamentul prin încălzire timp de câteva minute cu soluția alcoolică 2% de ninhidrină are reacție pozitivă și de preferință conținut mare în proteine colagenoase, în detrimentul proteinelor non-colagenoase, resturilor proteice, aminoacizilor individuali rezultați prin degradare, pus în evidență prin analiza uv-vis (opțional!), și dacă prezintă procente masice %N (minim 0,76%, ideal peste 4,8%), %C (minim 4,5%, ideal peste 13,0%) și rapoarte atomice C:N (interval normal = 2.9 ÷ 3.6) determinate în etapa de pre-screening pe analizorul elemental, atunci este supus în continuare pretratării fizico-chimice în laboratorul de chimie. Într-o primă fază, și ea opțională, atunci când există susceptibilitatea ca materialul osteologic să fi fost tratat cu conservanți sau consolidanți, aceștia sunt înlăturați secvențial în aparatul Soxhlet din imagine. Dacă se cunoaște

natura lor, se aplică direct solvenții organici corespunzători în ordinea creșterii polarității, până

⁵⁰ Seracu 1987; Ambrose 1990; Lipscomb *et al.* 2006; Wang *et al.* 2011; *HPETK*.

⁵¹ Long *et al.* 1989; Ambrose 1990; Bronk Ramsey *et al.* 2000; Brody *et al.* 2002; Takahashi, Nelson, Southon 2002; Bronk Ramsey *et al.* 2004; Robinson 2007; Brock, Higham, Bronk Ramsey 2010; Brock *et al.* 2010; Brock *et al.* 2012; Brock *et al.* 2013; Fidel *et al.* 2013; Rethemeyer *et al.* 2013; Nigatu 2014; Quiles *et al.* 2014; Sealy *et al.* 2014; Vezi: Noria Corporation, *What Oil Analysis Tests Tell Us*, în *Practicing Oil Analysis*, 5, 2006, <https://www.machinerylubrication.com/Read/873/oil-tests> (Accesat: 10.06.2018); Neil Robinson, *Monitoring Oil Degradation With Infrared Spectroscopy*, în *Practicing Oil Analysis*, 11, 2007, <https://www.machinerylubrication.com/Read/1109/oil-degradation-spectroscopy> (Accesat: 10.06.2018).

la apă și pH neutru. Dacă nu se cunosc tratamentele suferite, de obicei aplicate în muzee, atunci se vor folosi diverse combinații de solvenți, pe baza recomandărilor din literatura de specialitate pentru cazuri similare. În unele situații speciale, se pot încerca, dacă există suficientă probă, combinații de diferiți solvenți de pe toată scala de polaritate, până când se obține formula optimă prin care se îndepărtează eficient toți conservanții și consolidanții până la soluția apoasă finală. Prezența acestora este pusă în evidență prin spectrometrie FTIR sau FT-Raman după evaporarea solvenților, în funcție de structură. Cu acest prilej se poate estima și tipul materialului înlăturat sau compoziția lui de degradare în timp.

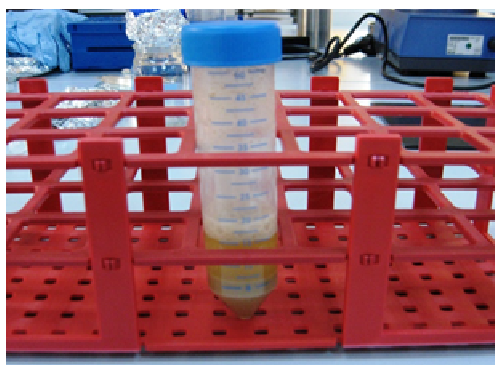


Foto 3. (C. A. Simion)⁵². Demineralizarea osului mărunțit, (recuperat eventual din aparatul Soxhlet), prin ședere la temperatura camerei (sau la frigider) pentru un timp mai scurt sau mai lung (30 minute până la 10-12 h), în funcție de procedura de lucru aplicată, și agitare ocazională în soluție de acid clorhidric 0.5M (1-4 schimbări ale soluției). La sfârșit, faza lichidă se îndepărtează de preferință prin decantare, dar și/sau prin centrifugare. Urmează 4-5 spălări cu apă ultrapură tip MilliQ 8 până la pH neutru. Astfel se desfășoară următoarele procese:

decarbonatarea contaminanților de regulă anorganici (cu eliminarea dioxidului de carbon conținând carbon exogen, mai puțin eficientă în cazul fenomenului de „dolomitizare” a oaselor foarte vechi, unde eliminarea acestui contaminant important se poate face cel mai bine prin metoda HPLC) și formarea unor săruri solubile ale speciilor chimice rămase care nu se îndepărtează ca gaze din soluție, iar pe de altă parte solubilizarea unor minerale din mediul în care a stat materialul arheologic, și a unor componente anorganice și organice care conțin carbon exogen, în special acizi fulvici (la pH acid) și o parte din acizii humici (la pH neutru). În acest timp se produce și o destructurare a matricei bio-apatitei ce va favoriza eliminarea unor contaminanți legați intim de structura osoasă anorganică (dar nu și cei legați prin încrucișare cu proteinele colagenoase și non-colagenoase, și care duc la derivați Maillard sau derivați humificați, dacă există astfel de situații!), cum ar fi diferiți produși de degradare ai materiei organice sau anorganice din oase, de mase moleculare mai mici și solubili în medii acide sau neutre. Acest tip de procese nu pot avea loc sau au loc într-o măsură prea mică în solvenții folosiți la Soxhlet (dacă se aplică anterior această etapă!), tot așa cum contaminanții extrași prin Soxhlet nu pot fi îndepărtați sau se îndepărtează prea puțin prin demineralizare. Pe de altă parte, demineralizarea pregătește materialul osteologic pentru faza de extracție a collagenului prin așa-zisul proces de „gelatinizare”.



Foto 4. (C. A. Simion)⁵³. Tratatamentul bazic de scurtă durată (20-30 minute), cu agitare ocazională la temperatura camerei, folosind o soluție de hidroxid de sodiu 0.1M; se aplică în anumite condiții, în funcție de procedeul de lucru ales, în primul rând dacă materialul osteologic este bine conservat și prezintă o contaminare vizibilă cu materii humice ce nu au putut fi îndepărtate în etapele anterioare (nu se obțin rezultate mai bune în

⁵² Longin 1971; Brown *et al.* 1988; Ambrose 1990; Bronk Ramsey *et al.* 2000; Takahashi, Nelson, Southon 2002; Bronk Ramsey *et al.* 2004; Hajdas *et al.* 2004; Brock *et al.* 2010; Marom *et al.* 2013; Rethemeyer *et al.* 2013.

⁵³ Ambrose 1990; Bronk Ramsey *et al.* 2000; Bronk Ramsey *et al.* 2004; Brock, Ramsey, Higham 2007; Brock *et al.* 2010; Caputo *et al.* 2011; Rethemeyer *et al.* 2013.

cazul humificării prin legarea chimică a materiilor humice în lanțurile proteice!). Utilizarea acestei alternative implică de obicei obținerea unui collagen „mai curat”, cu eliminarea parțială a lipidelor din oase (ce prezintă valori $\delta^{13}\text{C}$ cu 6-12‰ mai negative față de collagen care vor afecta parametrul acestuia și estimarea efectului de dietă marină), dar în detrimentul randamentului global de reacție. La sfârșit, după îndepărtarea soluției bazice (se pot face și câte 3 tratamente succesive a 10 minute fiecare dacă conținutul în materii humice este ridicat, până se obține o culoare a soluției cognac, relativ limpede), se fac 4-5 spălări cu apă ultrapură până la pH neutru (simplă decantare și/sau centrifugare). Pentru a îndepărta eventualii carbonați formați în soluția bazică prin captarea dioxidului de carbon din aerul laboratorului, faza solidă se suspendă ulterior încă 1 oră în acid clorhidric 0.2M la temperatura camerei și cu agitare ocazională. Urmează o ultimă etapă de 4-5 spălări până la pH neutru. Neutralizările succesive între acidul clorhidric și hidroxidul de sodiu pot produce clorură de sodiu care, dacă nu poate fi eliminată de pe suprafața osului, formează complecși stabili cu collagenul pe timpul gelatinizării, în soluție și mai ales la răcirea acesteia. Pe de o parte ajută la conservarea lui, pe de altă parte poate altera procentele masice ale collagenului Tip I (dar în principiu, nu și raportul atomic C:N!) determinate în faza de grafitizare, la analizorul elemental.

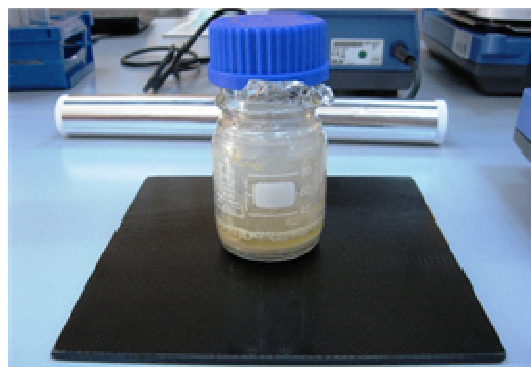


Foto 5. (C. A. Simion)⁵⁴. Masa de reacție după etapa de gelatinizare; cuvântul sugerează formarea unei mase gelatinoase (la final, prin ședere la rece dacă soluția este suficient de concentrată) pornind de la tratarea la temperatură (de obicei 75-80°C), timp de 20-24 ore sub agitare mecanică, a soluției de acid clorhidric 0.2M în care a fost introdusă faza solidă de la etapa anterioară. Practic în faza lichidă se extrage collagenul Tip I din osul demineralizat, alături de alte componente anorganice și

organice de mase moleculare egale sau mai mici. Deși materiile humice (în special humina) remanente sunt insolubile în condițiile de reacție (și vor rămâne imobilizate pe faza solidă, bioapatita, prin decantare sau centrifugare), totuși poate exista un procent oarecare ce trece în faza lichidă, mai ales dacă masa de reacție finală nu este centrifugată imediat la cald înainte de separarea de partea solidă. Având mase moleculare comparabile cu fragmentele proteice, uneori se pot reține pe filtrul VIVASPIN pe timpul ultrafiltrării (vezi mai departe). Evitarea unor astfel de fenomene se poate face printr-un control riguros al etapelor anterioare. Materiile humice remanente uneori pot intra, prin humificare pe timpul gelatinizării, în componența lanțurilor proteice – de obicei se petrece cu scindări la fragmente de mase moleculare mai mici, care trec prin filtrul VIVASPIN. Mai ales în cazul collagenului degradat provenit dintr-un material osteologic încărcat în humice, aceste humificări pot genera lanțuri proteice modificate, de mase moleculare mai mari, și care se vor reține pe filtru alături de collagenul „bun”, obținut în cantitate mai mică. Astfel de humificări pot avea loc cu materii humice provenite din cadavrul în descompunere (și atunci nu vor modifica vârsta obținută!), însă uneori apar schimburi cu materiile humice din sol, moment în care se vor obține date radiocarbon vizibil mai mari sau mai mici decât cea reală. Acest fenomen este secondat de modificările ce apar în structura collagenului Tip I, în condițiile etapei de gelatinizare: desfaceri în lanțuri proteice singulare a structurii de triplu helix, ruperi și refaceri de legături inter- și intramoleculare, destructurări cu refacerea secvenței proteice folosind fragmente de aceeași natură chimică derivate din proteine non-colagenoase sau materii humice etc. Acestea sunt amplificate de mediul acid și în mare se petrec modificări asemănătoare celor din faza post-depozițională, dar cu viteze mult mai mari.

⁵⁴ Longin 1971; Brown *et al.* 1988; Bronk Ramsey *et al.* 2000; Leikina *et al.* 2002; Takahashi, Nelson, Southon 2002; Bronk Ramsey *et al.* 2004; Hajdas *et al.* 2004; Trębacz, Wójtowicz 2005; Brock, Bronk Ramsey, Higham 2007; Brock *et al.* 2010; Trębacz *et al.* 2012; Rethemeyer *et al.* 2013.

Bariera termică pentru împachetarea/despachetarea proteinei este plasată în jurul valorii de 37°C. Re-împachetarea decurgând sub 30°C, este indicată centrifugarea masei de reacție 30 minute la cca. 38-40°C, la o viteză de 4400 rpm înainte de răcirea finală la temperatura camerei, cu eliminarea din impurități, în soluție.

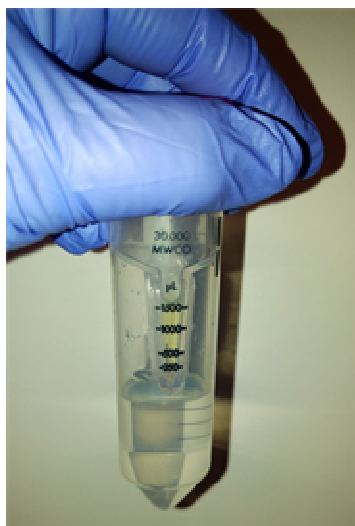


Foto 6a. (C. A. Simion)⁵⁵. Faza lichidă, „gelatinizată” și separată corespunzător de pe faza solidă, în etapa anterioară, cu ajutorul unui filtru Eezer de 45 μ m (ultrasonat în apă ultrapură imediat înainte de folosire), este introdusă pe filtrul special (pretratată anterior foarte riguros, pentru curățare de conservantul suprafeței) al tubului de centrifugă tip VIVASPIN 15 MWCO 30 kDa cu ajutorul unei seringi. Filtrul Eezer folosește la separarea de particulele fazei solide și de contaminanții cu diametre ale particulelor mai mari de 45 μ m. Tubul VIVASPIN folosește pentru separarea pe filtru a materiilor de diametre mai mici de 45 μ m, dar de mase moleculare mai mari de 30 kDa – în primul rând collagen Tip I, iar la baza filtrului, în tub, a fazei lichide care conține materii anorganice și organice care trec prin acest filtru, plus apele de spălare la centrifugări succesive separării și care ajută la eliminarea unor impurități aderente pe suprafața collagenului, dar cu afinitate mai mare pentru apă.

Toate separările în acest stadiu se fac la temperatura camerei; centrifugările se efectuează timp de 30 minute la 4400 rpm sau până ce pe filtru rămâne o masă lichidă de maxim 1500 μ L.



Foto 6b. (C. A. Simion)⁵⁶. După preluarea masei rămase pe filtru cu ajutorul unei pipete Pasteur din sticlă, aceasta este introdusă în recipiente adecvate, în vederea eliminării apei. Această eliminare se poate face pe o sticlă de ceas, prin evaporare la etuva de vid 4 ore la 40°C, obținându-se o formă pseudo-cristalină a collagenului, ca în imaginea obținută la microscop.

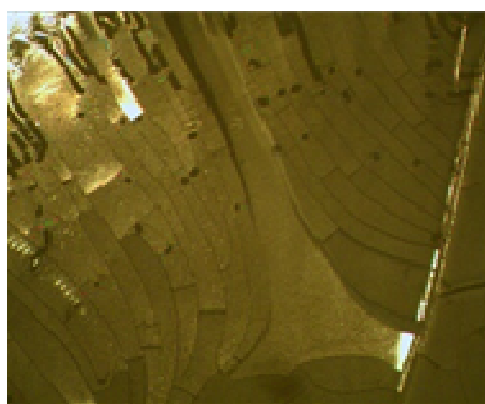


Foto 6c. (C. A. Simion). O altfel de separare a apei se poate face și prin evaporare lentă, sub lampa de infraroșu, în laborator. O dirijare controlată a procesului poate oferi un collagen în forma pseudo-macro-cristalină, imagine surprinsă la microscop. Deși sunt utile pentru studii ulterioare, cum ar fi spectroscopia ATR-FTIR sau FT-Raman pe solid, tocmai pentru certificarea structurii collagenului Tip I și determinarea prezenței/absenței unor contaminanți remanenți, în general eliminarea apei se face într-o etapă ulterioară, prin evaporare lentă, sub vid înaintat, fenomen cunoscut drept liofilizare.

⁵⁵ Longin 1971; Brown *et al.* 1988; Hedges, van Klinken 1992; Bronk Ramsey *et al.* 2000; Takahashi, Nelson, Southon 2002; Hajdas *et al.* 2004; Bronk Ramsey *et al.* 2004; France *et al.* 2007; Brock *et al.* 2010; Wang *et al.* 2010; Fülöp *et al.* 2013; Rethemeyer *et al.* 2013.

⁵⁶ Higham, Jacobi, Ramsey 2006.



Foto 7a. (C. A. Simion)⁵⁷. Frația izolată pe filtrul VIVASPIN, în etapa anterioară, este congelată peste noapte la frigider și apoi liofilizată timp de 18 ore la -40°C și vid înaintat, în liofilizator, pentru îndepărtarea completă a apei. Ulterior este depozitată corespunzător în frigider până la etapa de grafitizare sau analiză structurală prin FTIR sau FT-Raman/izotopică prin IR-MS în vederea determinării structurii, purității, verificării absenței tipului de contaminanți legați intim de collagen sau analiza izotopilor stabili.



Foto 7b. (C. A. Simion)⁵⁸. Proba de collagen, după liofilizare. Ea constituie punctul de plecare pentru analizele următoare (datare collagen, separarea prin HPLC și datarea aminoacizilor individuali, analiza izotopilor stabili și determinarea $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ sau $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ etc.) (Foto: C. A. Simion).

2. Grafitizarea:



Foto 8. (C. A. Simion)⁵⁹. Sistemul de grafitizare Elemental/AGE 3; CHNOS ELEMENTAL ANALYZER (EA: Vario Micro Cube, Elementar, Germany)TM/AGE 3/(ETHZ, Switzerland)TM. Echipamentul din stânga imaginii este analizorul elemental cu ajutorul căruia se poate face analiza elementală pe pudra de os brut, pe fracții intermediare, pe collagenul Tip I sau pe aminoacizi – fracții finale. Tot el este folosit la obținerea dioxidului de carbon purificat și uscat prin combustie totală în prezența amestecului oxigen: heliu purtător, la

900°C. În cazul collagenului, cantitatea minimă necesară furnizării a cca. 1 mg carbon natural/grafit ce va fi obținut în echipamentul din dreapta (unitatea AGE 3) este de cca. 3,5 mg. Cantitatea ideală depinde de %C în collagen (poate fi determinat anterior la Elementar). Uneori, dacă collagenul conține urme de apă sau de săruri, în special clorură de sodiu, conținutul în carbon scade aparent, de aceea cantitatea necesară fie se determină anterior grafitizării propriuzise, fie se iau cantități mai mari. Datorită faptului că metoda de măsurare este AMS, determinarea cu precizie a %C și a masei de collagen/aminoacid nu trebuie foarte riguros stabilită prin cântărire. Practic, precizia balanței trebuie să fie aceeași cu a analizorului

⁵⁷ Bronk Ramsey *et al.* 2000; Takahashi, Nelson, Southon 2002; Bronk Ramsey *et al.* 2004; Yizhaq *et al.* 2005; Brock *et al.* 2010; Rethemeyer *et al.* 2013; Bonsall *et al.* 2015a.

⁵⁸ D'Elia *et al.* 2007; Gianfrate *et al.* 2007; Piantanida *et al.* 2008; Stathopoulou *et al.* 2008; Belbachir *et al.* 2009; Chadeaux *et al.* 2009; Nguyen *et al.* 2012; Figueiredo, Gamelas, Martins 2012; France *et al.* 2014; Halcrow *et al.* 2014.

⁵⁹ Ambrose 1990; Brock, Higham, Bronk Ramsey 2010; Némec, Wacker, Gäggeler 2010; Wacker, Némec, Bourquin 2010; Brock *et al.* 2012.

elemental, respectiv la a doua sau cel mult a treia zecimală raportată la mg. În schimb, în lucru se iau de obicei cantități de ordinul gramelor de oase deoarece nu se poate estima exact randamentul global de extracție și cantitatea efectivă de collagen obținută. În plus, lucrul cu cantități mai mari el însuși favorizează randamentul de reacție și cantitatea finală de collagen (pentru a respecta cerințele unui „collagen databil”) și „diluează” contaminanții remanenți; dacă se obțin cca. 100-150 mg, șansa de a evita efectul contaminanților remanenți crește de zece ori. La fel, mai ales în cazul aminoacizilor, cantitățile foarte mici vor genera erori la cântărire, în timpul procesului pe Elementar, și pot crește aportul contaminanților remanenți în stabilirea datei radiocarbon. Dioxidul de carbon gaz, o dată generat în Elementar este transportat în unitatea AGE 3, fiind reținut mai întâi pe o trapă umplută cu zeolit pentru ca în final să fie dirijat într-unul din cei șapte reactori din sticlă (în dreapta imaginii – **Foto 8**). Aici el interacționează cu hidrogenul în stare născândă trapat pe centrii activi ai catalizatorului de pudră de fier de granulație 350 mesh (activarea catalizatorului și traparea hidrogenului la suprafața lui au loc înainte de introducerea dioxidului de carbon). Reacția de reducere în cataliză heterogenă furnizează carbonul natural (denumit generic grafit) depus intim pe centrii activi ai fierului, într-un raport optim pentru AMS de 1 mg grafit repartizat în cca. 5 mg fier. Astfel, într-o serie se pot obține până la șapte probe grafitizate. Oxigenul din dioxidul de carbon este separat ca apă prin înghețare la partea superioară a reactorului și eliminare ulterioară. Reacția de reducere catalitică are o stoechiometrie specifică și o cinetică chimică bine determinată, astfel că trebuie atinși și urmăriți o serie de parametri optimi pentru o grafitizare de succes. La sfârșitul grafitizării, fiecare fiolă de reacție este scoasă manual, sigilată și păstrată corespunzător în exicator sub vid până la momentul măsurării, dar se recomandă ca etapa de măsurare să aibe loc cât mai repede.

3. Măsurarea AMS; calcule; calibrări:



Foto 9. (A. Socolov)⁶⁰. Acceleratorul cuplat cu spectrometru de masă pe care se fac măsurările în vederea determinării vârstei radiocarbon prin metoda AMS; 1 MV Cockcroft – Walton Tandetron Accelerator (HVEE Europa BV, The Netherlands)TM. Amestecul grafit:fier obținut la grafitizare este introdus prin intermediul unui „con” de aluminiu în caruselul acceleratorului (unul dintre cele două tambururi din stânga imaginii de mai sus). Speciile ionice negative chimice și nucleare sunt generate în ionizorul sferic, prin „sputter-are” folosind cesiul evaporat dintr-o sursă lichidă. Curenții tipici obținuți la ieșirea fascicului sunt de cca. 100 μ A. Fasciculul

⁶⁰ Stuiver, Suess 1966; Scott, Reimer 2009; Wacker *et al.* 2010; Eriksson Stenström *et al.* 2011; Olariu, Ivan, Zamfir 2011; Ghiță *et al.* 2013; *IntCal13* 2013; Reimer *et al.* 2013; Stan-Sion *et al.* 2014; Stan-Sion *et al.* 2015; Burducea *et al.* 2017.

este orientat printr-un sistem deflector și apoi trece printre dipolii unui magnet care produce o separare în câmp magnetic înainte de a intra în tubul de accelerare. Fasciculul va conține încă molecule de aceeași masă și izobari care trebuie îndepărtați la ieșirea din tancul tandetronului. Pe terminalele acestui tub se aplică un voltaj de 1 MV, ceea ce duce la accelerarea particulelor o dată cu formarea ionilor pozitivi și fragmentarea moleculelor. Fasciculul final rezultat trece printr-un magnet analizor fiind selectate speciile cu același raport p/q (impuls/sarcină). Pentru selectarea ionilor cu același raport E/q (energie/sarcină) se folosește un analizor electrostatic; astfel se îndepărtează ionii care au primit energii necorespunzătoare în tandetron, și fragmentele moleculare. Ionii selectați sunt deviați în funcție de sarcină și de masă prin spectrometrul de masă. Aici sunt „culeși” izotopii ^{12}C și ^{13}C , mult mai abundenți. Izotopul ^{14}C , de masă mai mare și mult mai rar, trece nedeviat, fiind „cules” și detectat cu ajutorul unui detector cu curgere în gaze, la capătul opus al instalației (partea dreaptă a imaginii de mai sus). În acest detector, ionii sunt stopați, smulgând electroni de pe învelișul electronic al atomilor gazului. Electronii sunt culeși de pe suprafața metalului, amplificați și citiți cu ajutorul unui computer. Pentru fiecare atom, calculatorul determină rata de pierdere a energiei și din care deduce sarcina nucleară pentru a distinge între izobarii interferenți. Rezultatele de mașină înregistrate în counts per minute sau rapoarte masice sunt transformate în rapoarte izotopice $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$. Ele sunt corectate folosind alți parametri de mașină, în primul rând parametrul general de proces $\delta^{13}\text{C}$. Calculele se fac la RoAMS folosind în principiu programul Bats 4.0. La final se obțin Vârsta Convențională Radiocarbon amendată cu o Deviație Standard, în ani BP și parametrul $\delta^{13}\text{C}$, ‰. Opțional, se poate face calibrarea folosind programul Online furnizat de Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU, UK), respectiv Programul OxCal v. 4.3 sau următoarele și ultima curbă de calibrare, în cazul craniului de copil, curba IntCal 13.

4. Utilizarea collagenului Tip I obținut din materialul osteologic pentru obținerea de informații suplimentare datării radiocarbon:

Analiza prin spectroscopie FT-IR și/sau FT-Raman⁶¹ este utilă atât pentru estimarea șanselor de obținere a unui collagen de calitate sau a contaminanților în materialul osteologic inițial, cât mai ales pentru certificarea structurii produsului final obținut, a purității lui, a contaminanților remanenți, în special a celor legați intim de lanțurile proteice ale collagenului Tip I (opțional!).

Datarea aminoacizilor individuali separați prin HPLC este utilă atunci când este necesară verificarea unei vârste radiocarbon, dacă s-a separat suficient material databil în etapa de pretratare. După datare, o parte din restul de collagen liofilizat este supus unei hidrolize cu acid clorhidric 6M la 105°C timp de 24 de ore în atmosferă de gaz inert (care evită formarea unor produși de oxidare a unor aminoacizi mai sensibili la prezența oxigenului). Se obține un amestec de resturi proteice cu diferite grade de hidroliză și aminoacizi individuali care este separat ulterior pe sistemul HPLC (High Pressure/Performance Liquid Chromatography). Amestecul este încărcat pe coloana echipamentului și apoi aminoacizii sunt eluați diferențiat, în condiții de eluție pre-stabilite anterior, în funcție de afinitățile lor la suportul solid al coloanei vs. eluent/amestec de eluenți lichizi utilizați. Soluțiile finale care conțin de regulă un aminoacid sunt evaporate pe sistemul Genevac™. Aminoacizii puri obținuți sunt ulterior datați prin metoda AMS. Pentru că procente masice în aminoacizii componenți ai collagenului Tip I sunt bine determinate, cu mici variații în funcție de specie, se urmărește izolarea aminoacizilor celor mai abundenți, ne-esențiali, de obicei hidroxiprolina, glicina, alanina, prolina. Cu toate acestea, studiile arată că lista aminoacizilor care pot fi izolați în cantități databile poate varia, precum și proporțiile dintre ei, în primul rând datorită fenomenelor care apar în faza post-depozițională.

⁶¹ Yizhaq *et al.* 2005; D'Elia *et al.* 2007; Gianfrate *et al.* 2007; Piantanida *et al.* 2008; Stathopoulou *et al.* 2008; Belbachir *et al.* 2009; Chadefaux *et al.* 2009; Figueiredo, Gamelas, Martins 2012; Nguyen *et al.* 2012; France *et al.* 2014; Halcrow *et al.* 2014.

Cel mai mult s-a putut separa și studia hidroxiprolina. Atât ea cât și parte din ceilalți aminoacizi urmăriți au calitatea de a fi produși în organism pe timpul vieții, deci reprezintă cel mai bine atât ei, prin datele radiocarbon, cât și parametrii lor $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, materialul osteologic analizat. Ideal este să se obțină date radiocarbon pentru toate fracțiile separate, ca fracționările sau contaminările date de metodă să fie minime, controlabile și cuantificabile, și ca aceste date să fie convergente între ele cât și cu datele radiocarbon inițiale, obținute pe colagenul Tip I. În această situație, se certifică puritatea acestuia și Vârsta Convențională Radiocarbon specifică materialului osteologic. Mai mult, data radiocarbon poate fi îmbunătățită prin combinarea valorilor existente și scăderea intervalului de incertitudine asociat măsurării. Nu în ultimul rând verifică, în cazul unor rezultate în afara intervalelor așteptate de arheolog, data radiocarbon determinată inițial. Dacă diferențele persistă, atunci există alte cauze. În cazul materialului osteologic uman, diferențele sunt de regulă generate de *offset*-ul produs prin variația parametrilor $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, determinați separat prin LC/IR-MS (Liquid Chromatography – Isotope Ratio Mass Spectrometry) sau GC/C/IR-MS (Gas Chromatography – Combustion – Isotope Ratio Mass Spectrometry).

Dacă rezultatele pe fracțiile aminoacizilor sunt divergente, este probabil ca ponderea fracției de proteine non-colagenoase (a cărei comportament la separarea HPLC este asemănătoare cu a colagenului) să devină importantă sau colagenul să nu fie bine purificat sau cel mai defavorabil, colagenul să fie legat intim de resturi de materii humice exogene. În unele dintre acestea există aminoacizi din lista celor abundenți specifici colagenului, de exemplu hidroxiprolina, iar ei nu pot fi practic diferențiați de cei „buni” nici măcar prin această metodă. Vor afecta vârstele, producând valori prea mici sau prea mari. Dacă așa este cazul, cel mai bine se poate stabili prin analiza izotopilor stabili, știut fiind că în astfel de situații se obțin valori aberante pentru parametrii $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$. În lipsa unei astfel de investigații, se pot cel mult combina valorile convergente, însă rezultatul trebuie privit cu precauție. De aceea, cel mai bine este ca să se evite analiza prin metoda HPLC a colagenului provenit din oase foarte prost conservate (chiar dacă se reușește extracția și datarea!) sau vizibil contaminate cu materii humice.

De asemeni, metoda HPLC poate îndepărta eficient contaminanții cu structuri diferite de ale proteinelor sau materiilor humice, și care nu pot fi eliminați complet prin nici una dintre metodele de la pretratare – sau cel puțin poate verifica existența sau absența lor prin simpla rulare pe HPLC. Absența pe cromatogramă a picurilor „străine” constituie o dovadă în plus pentru rezultatul obținut la datarea colagenului.



Foto 10. (O. Gâza)⁶². Sistemul modular HPLC Shimadzu Prominence High Performance Liquid Chromatograph, Shimadzu Corporation Japan™. Punerea la punct a metodei pentru separarea și datarea aminoacizilor individuali și cercetările originale rezultate constituie unul dintre capitolele primei teze de doctorat elaborate la RoAMS.

⁶² Ambrose 1990; Long *et al.* 1989; McCullagh, Juchelka, Hedges 2006; Tripp, McCullagh, Hedges 2006; Brock, Bronk Ramsey, Higham 2007; McCullagh, Gaye-Siessegger, Focken 2008; McCullagh 2010; McCullagh, Marom, Hedges 2010; Marom *et al.* 2012; Nalawade-Chavan *et al.* 2012; Palincaș *et al.* 2016; Gâza *et al.* 2018.

Analiza izotopilor stabili ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O și ^{34}S prin spectrometrie de masă⁶³ atât pe colagenul Tip I, cât și pe fracțiile acestuia – în primul rând pe aminoacizi individuali – este o modalitate de verificare a compoziției și purității materialelor supuse datării (în special prin determinarea și utilizarea în predicții/corecții a parametrilor $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$), dar mai ales pentru studii de paleodietă, habitat, migrații, climat, fiziologie și nu numai.

În mod tradițional, valorile izotopilor de carbon ($\delta^{13}\text{C}$) și azot ($\delta^{15}\text{N}$) au fost folosite pentru a deduce diferențele în dietă și habitat dintre specii. Cu toate acestea, valoarea practică a acestor sisteme izotopice este limitată în anumite contexte ecologice, cum ar fi localitățile dens împădurite sau aride. În plus, valorile izotopilor de azot pot fi măsurate numai în țesuturile proteinice (adică colagen și keratină), care rareori se păstrează intacte în mii de ani. Valorile izotopilor de oxigen ($\delta^{18}\text{O}$) au de asemenea potențialul de a identifica diferențele ecologice între organisme. În plus, deoarece oxigenul este prezent în colagen și bioapatită, care este bine conservată în fosile, acesta este potrivit pentru cercetarea ecologiei de hrănire a organismelor dispărute și existente.

La fel, în ultima vreme se acordă din ce în ce mai multă importanță izotopului stabil ^{34}S . Rezultatele demonstrează că există o gamă largă de valori $\delta^{34}\text{S}$ în rândul indivizilor, care trebuie să fie rezultatul consumului de proporții variate de resurse terestre, de apă dulce și marine și care permite să se explice mult mai bine motivul unor vârste anormal de vechi în ceea ce privește mediul marin și/sau efectul rezervorului de apă dulce la datarea ^{14}C . Dacă se determină valori îmbogățite pentru $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{34}\text{S}$, indivizii pot fi priviți ca persoane ce au consumat unele produse bazate pe hrană marină. În cazul indivizilor cu valoare îmbogățită la $\delta^{13}\text{C}$ și sărăcită la $\delta^{34}\text{S}$, aceștia pot fi considerați ca persoane ce au consumat și produse alimentare pe bază de apă dulce, iar corecțiile devin mai complicate.

Chiar dacă corecțiile datelor radiocarbon obținute pentru colagenul pur și derivații lui cu ajutorul parametrilor $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ sunt complexe, costisitoare și necesită un set variat de probe și multă muncă, totuși pot oferi scenarii de interpretare și răspunsuri mai largi pentru *offset*-urile datării. În schimb, datarea poate furniza un material valoros pentru analiza izotopilor stabili pentru alte scopuri decât datarea, cu condiția de a alege metode de pretratate optime și a calcula variațiile introduse de ele.

Bibliografie

- Ambrose 1990 – S. H. Ambrose, *Preparation and Characterization of Bone and Tooth Collagen for Isotopic Analysis*, în *JAS*, 17, 1990, p. 431-451.
- Arnaud, Arnaud 1978 – G. Arnaud, S. Arnaud, *Os brûlés provenant de sépultures de Castelluccio (Sartene, Corse; Âge du Bronze)*, în *Archéologia Corsa*, 3, 1978, p. 93-95.
- Barone 1986 – R. Barone, *Anatomie compare des mammifères domestiques*, 3^e éd., vol. I, Editions Vigot, Paris, 1986.
- Belbachir *et al.* 2009 – K. Belbachir, R. Noreen, G. Gouspillou, C. Petibois, *Collagen types analysis and differentiation by FTIR spectroscopy*, în *Anal. Bioanal. Chem.*, 395, 3, 2009, p. 829-837.
- Bonsall *et al.* 2004 – C. Bonsall, G. T. Cook, R. E. M. Hedges, T. F. G. Higham, C. Pickard, I. Radovanović, *Radiocarbon and Stable*

⁶³ Ambrose 1990; Hedges, van Klinken 1992; Siani *et al.* 2000; Cook *et al.* 2001; Bonsall *et al.* 2004; Higham *et al.* 2004; France *et al.* 2007; Kwiecien *et al.* 2008; Brock, Higham, Bronk Ramsey 2010; Wang *et al.* 2010; Southon 2011; Shishlina *et al.* 2012; Sayle *et al.* 2014; Sealy *et al.* 2014; Bonsall *et al.* 2015a; Bonsall *et al.* 2015b; Crowley *et al.* 2015; Schulting *et al.* 2015; Gâza *et al.* 2018.

- Isotope Evidence of Dietary Change from the Mesolithic to the Middle Ages in the Iron Gates: New Results from Lepenski Vir*, în vol. ed. N. Beavan Athfield, R. J. Sparks, *Proceedings of the 18th International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 46, 1, 2004, p. 293-300.
- Bonsall *et al.* 2015a – C. Bonsall, R. Vasić, A. Boroneanț, M. Roksandic, A. Soficaru, K. McSweeney, A. Evatt, Ü. Agurauja, C. Pickard, V. Dimitrijević, T. Higham, D. Hamilton, G. Cook, *New AMS ¹⁴C Dates for Human Remains from Stone Age sites in the Iron Gates Reach of the Danube, Southeast Europe*, în *Radiocarbon*, 57, 1, 2015, p. 33-46.
- Bonsall *et al.* 2015b – C. Bonsall, G. Cook, C. Pickard, K. McSweeney, K. Sayle, L. Bartosiewicz, I. Radovanović, T. Higham, A. Soficaru, A. Boroneanț, *Food for Thought: Re-Assessing Mesolithic Diets in the Iron Gates*, în *Radiocarbon*, 57, 4, 2015, p. 689-699.
- Bräuer 1988 – G. Bräuer, *Osteometrie*, în vol. ed. R. Knussman, I. Schwidetzky, H. W. Jurgens, G. Ziegelmayer, *Anthropologie. Handbuch der vergleichenden Biologie des Menschen*, Bd. I, Stuttgart, New York, 1988, p. 160-232.
- Brock, Bronk Ramsey, Higham 2007 – F. Brock, C. Bronk Ramsey, T. F. G. Higham, *Quality Assurance of Ultrafiltered Bone Dating*, în *Radiocarbon*, 49, 2, 2007, p. 187-192.
- Brock, Higham, Bronk Ramsey 2010 – F. Brock, T. F. G. Higham, C. Bronk Ramsey, *Pre-screening techniques for identification of samples suitable for radiocarbon dating of poorly preserved bones*, în *JAS*, 37, 2010, p. 855-865.
- Brock *et al.* 2010 – F. Brock, T. Higham, P. Ditchfield, C. Bronk Ramsey, *Current Pretreatment Methods for AMS Radiocarbon Dating at the Oxford Radiocarbon Accelerator Unit (ORAU)*, în *Radiocarbon*, 52, 1, 2010, p. 103-112.
- Brock *et al.* 2012 – F. Brock, R. Wood, T. F. G. Higham, P. Ditchfield, A. Bayliss, C. Bronk Ramsey, *Reliability of Nitrogen Content (%N) and Carbon:Nitrogen Atomic Ratios (C:N) as Indicators of Collagen Preservation Suitable for Radiocarbon Dating*, în vol. ed. E. Boaretto, N. R. Rebollo Franco, *Proceedings of the 6th International Radiocarbon and Archaeology Symposium*, în *Radiocarbon*, 54, 3-4, 2012, p. 879-886.
- Brock *et al.* 2013 – F. Brock, V. Geoghegan, B. Thomas, K. Jurkschat, T. F. G. Higham, *Analysis of Bone “Collagen” Extraction Products for Radiocarbon Dating*, în vol. ed. A. J. T. Jull, C. Hatté, *Proceedings of the 21st International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 55, 2-3, 2013, p. 445-463.
- Brody *et al.* 2002 – R. H. Brody, H. G. M. Edwards, A. M. Pollard, *Fourier Transform-Raman Spectroscopic Study of Natural Resins of Archaeological Interest*, în *Biopolymers (Biospectroscopy)*, 67, 2002, p. 129-141.

- Bronk Ramsey *et al.* 2000 – C. Bronk Ramsey, P. B. Pettitt, R. E. M. Hedges, G. W. L. Hodgins, D. C. Owen, *Radiocarbon Dates from the Oxford AMS System: Archaeometry Datelist*, în *Archaeometry*, 42, 2, 2000, p. 459-479.
- Bronk Ramsey *et al.* 2004 – C. Bronk Ramsey, T. Higham, A. Bowles, R. Hedges, *Improvements to the Pretreatment of Bone at Oxford*, în vol. ed. N. Beavan Athfield, R. J. Sparks, *Proceedings of the 18th International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 46, 1, 2004, p. 155-163.
- Brown *et al.* 1988 – T. A. Brown, D. E. Nelson, J. S. Vogel, J. R. Southon, *Improved Collagen Extraction by Modified Longin Method*, în *Radiocarbon*, 30, 2, 1988, p. 171-177.
- Buikstra, Ubelaker 1994 – J. E. Buikstra, D. H. Ubelaker, *Standards for Data Collection from Human Skeletal Remains*, AASRS, 44, Fayetteville, 1994.
- Burducea *et al.* 2017 – I. Burducea, D. G. Ghiță, T. B. Sava, M. Straticiuc, *Tandem Accelerators in Romania: Multi-tools for Science, Education and Technology*, în *AIP Conference Proceedings*, 1852, 2017, p. 1-15.
- Caputo *et al.* 2011 – I. Caputo, M. Lepretti, C. Scarabino, C. Esposito, A. Proto, *An acetic acid-based extraction method to obtain high quality collagen from archaeological bone remains*, în *Anal. Biochem.*, 21, 1, 2011, p. 492-496.
- Chadefaux *et al.* 2009 – C. Chadefaux, A.-S. Le Hô, L. Bellot-Gurlet, I. Reiche, *Curve-Fitting Micro-ATR-FTIR Studies of the Amide I and II Bands of Type I Collagen in Archaeological Bone Materials*, în *e-PS*, 6, 2009, p. 129-137.
- Cristescu, Bărbat 2016 – C. Cristescu, I. A. Bărbat, *Noi descoperiri privind sfârșitul primei epoci a fierului în Transilvania. Contextele funerare de la Bacea (jud. Hunedoara)*, în *Sargetia* (S.N.), VII, 2016, p. 11-44.
- Cristescu, Bărbat 2018 – C. Cristescu, I. A. Bărbat, *Funerary Rites and Rituals in Southwestern Transylvania at the End of the Early Iron Age*, în vol. ed. E. Teleagă, D. Gergova A. Müller-Karpe, N. Torbov, *Funeralkultur der Thraker und Skythen des 7. bis 5. Jahrhunderts v. Chr. an der unteren Donau*, SEAT, 3, Rhaden, 2018, sub tipar.
- Cook *et al.* 2001 – G. T. Cook, C. Bonsall, R. E. M. Hedges, K. McSweeney, V. Boroneanț, P. B. Pettitt, *A Freshwater Diet-Derived ¹⁴C Reservoir Effect at the Stone Age Sites in the Iron Gates Gorge*, în vol. ed. I. Carmi, E. Boaretto, *Proceedings of the 17th International ¹⁴C Conference*, în *Radiocarbon*, 43, 2A, 2001, p. 453-460.
- Crowley *et al.* 2015 – B. E., Crowley, A. D. Melin, J. D. Yeakel, N. J. Dominy, *Do Oxygen Isotope Values in Collagen Reflect the Ecology and Physiology of Neotropical Mammals?*, în *Front. Ecol. Evol.*, 3, 2015, p. 127.
- D'Elia *et al.* 2007 – M. D'Elia, G. Gianfrate, G. Quarta, L. Giotta, G. Giancane,

- L. Calcagnile, *Evaluation of Possible Contamination Sources in the ^{14}C Analysis of Bone Samples by FTIR Spectroscopy*, în *Radiocarbon*, 49, 2, 2007, p. 201-210.
- Eriksson Stenström *et al.* 2011 – K. Eriksson Stenström, G. Skog, E. Georgiadou, J. Genberg, A. Johansson, *A guide to radiocarbon units and calculations*, Lund University, Department of Physics, Division of Nuclear Physics, LUNFD6(NFFR-3111), 1-17, Lund, 2011.
- Floca 1937 – O. Floca, *Descoperiri arheologice în ținutul Hunedoarei*, în *Sargetia*, I, 1937, p. 1-35.
- Floca 1969 – O. Floca, *Harta arheologică a municipiului Deva*, în *Sargetia*, VI, 1969, p. 7-36.
- Fiedel *et al.* 2013 – S. J. Fiedel, J. R. Southon, R. E. Taylor, Y. V. Kuzmin, M. Street, T. F. G. Higham, J. van der Plicht, M.-J. Nadeau, S. Nalawade-Chavan, *Assessment of Interlaboratory Pretreatment Protocols by Radiocarbon Dating an Elk Bone Found Below Laacher See Tephra at Miesenheim IV (Rhineland, Germany)*, în vol. ed. A. J. T. Jull, C. Hatté, *Proceedings of the 21st International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 55, 3-4, 2013, p. 1443-1453.
- Figueiredo, Gamelas, Martins 2012 – M. M. Figueiredo, J. A. F. Gamelas, A. G. Martins, *Characterization of Bone and Bone-Based Graft Materials Using FTIR Spectroscopy*, în vol. ed. T. Theophanides, *Infrared Spectroscopy – Life and Biomedical Sciences*, London, 2012, p. 315-338.
- Forest 1997 – V. Forest, *Données biologiques et données zootechniques anciennes. Essai de mise en équivalence*, în *RevMédVét*, 148, 12, 1997, p. 951-958.
- France *et al.* 2007 – C. A. M. France, P. M. Zelanko, A. J. Kaufman, T. R. Holtz, *Carbon and nitrogen isotopic analysis of Pleistocene mammals from the Saltville Quarry (Virginia, USA): Implications for trophic relationships*, în *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 249, 3, 2007, p. 271-282.
- France *et al.* 2014 – C. A. M. France, D. B. Thomas, C. R. Doney, O. Madden, *FT-Raman spectroscopy as a method for screening collagen diagenesis in bone*, în *JAS*, 42, 2014, p. 346-355.
- Fülöp *et al.* 2013 – R.-H. Fülöp, S. Heinze, S. John, J. Rethemeyer, *Ultrafiltration of Bone Samples is Neither the Problem nor the Solution*, în vol. ed. A. J. T. Jull, C. Hatté, *Proceedings of the 21st International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 55, 3-4, 2013, p. 491-500.
- Gâza *et al.* 2018a – O. Gâza, C. S. Tuță, C. A. Simion, T. B. Sava, G. O. Sava, M. Molnár, H. Iovu, *Comparative Radiocarbon Dating Study of Individual Amino Acids Isolated from Archaeological Bone Collagen Towards Bulk Collagen*, în *Rom. Rep. Phys.*, 70, 4, 2018, sub tipar.
- Gâza *et al.* 2018b – O. Gâza, T. B. Sava, C. S. Tuță, C. A. Simion, D. G.

- Păceșilă, D. G. Ghiță, H. Iovu, *Verifying the influence of the HPLC method on carbon isotopic fractionation of amino acids standards for radiocarbon dating*, în *U.P.B. Sci. Bull. Series B*, 80, 2, 2018, p. 3-12.
- Ghiță et al. 2013 – D. G. Ghiță, D. V. Mosu, M. Dogaru, M. M. Gugiu, I. V. Popescu, S. Dobrescu, C. I. Călinescu, G. Căta-Danil, M. Enăchescu, N. Mărginean, A. Pantelică, D. Pantelică, A. Petre, T. B. Sava, B. Savu, C. A. Simion, C. Stan-Sion, M. Stătescu, P. Ionescu, N. V. Zamfir, *Improvements of the research infrastructure at the Tandem Laboratory in IFIN-HH*, în *AIP Conference Proceedings*, 1525, 1, 2013, p. 208-213.
- Gianfrate et al. 2007 – G. Gianfrate, M. D'Elia, G. Quarta, L. Giotta, L. Valli, L. Calcagnile, *Qualitative application based on IR spectroscopy for bone sample quality control in radiocarbon dating*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 259, 2007, p. 316-319.
- Hajdas et al. 2004 – I. Hajdas, G. Bonani, J. Thut, G. Leone, R. Pfenninger, C. Maden, *A report on sample preparation at the ETH/PSI AMS facility in Zürich*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 223-224, 2004, p. 267-271.
- Halcrow et al. 2014 – S. E. Halcrow, J. Rooney, N. Beavan, K. C. Gordon, N. Tayles, A. Gray, *Assessing Raman Spectroscopy as a Prescreening Tool for the Selection of Archaeological Bone for Stable Isotopic Analysis*, în *PLOS ONE*, 9, 7, 2014, p. 1-9.
- Hedges, van Klinken 1992 – R. E. M. Hedges, G. J. van Klinken, *A Review of Current Approaches in the Pretreatment of Bone for Radiocarbon Dating by AMS*, în *Radiocarbon*, 34, 3, 1992, p. 279-291.
- Higham, Jacobi, Ramsey 2006 – T. F. G. Higham, R. M. Jacobi, C. Bronk Ramsey, *AMS Radiocarbon Dating of Ancient Bone Using Ultrafiltration*, în *Radiocarbon*, 48, 2, 2006, p. 179-195.
- Higham et al. 2004 – T. F. G. Higham, R. E. M. Hedges, A. J. Anderson, C. Bronk Ramsey, B. Fankhauser, *Problems Associated with the AMS Dating of Small Bone Samples: The Question of the Arrival of Polynesian Rats to New Zealand*, în vol. ed. N. Beavan Athfield, R. J. Sparks, *Proceedings of the 18th International Radiocarbon Conference*, în *Radiocarbon*, 46, 1, 2004, p. 207-218.
- HPETK – *Protein Estimation Teaching Kit (Qualitative)*, Product Code: HTBC004, HiMedia Laboratories, Mumbai, (f.a.).
- Horard-Herbin 1997 – M.-P. Horard-Herbin, *Le village celtique des Arènes à Levroux. L'élevage et les productions animales dans l'économie de la fin du second Age du Fer (Levroux 4)*, în *RACF*, 12^{eme} supplément, 1997, p. 1-206.
- IntCal13 2013 – *IntCal13 Supplemental Data*, în *Radiocarbon*, 55, 4, 2013.
- Kwiecien et al. 2008 – O. Kwiecien, H. W. Arz, F. Lamy, S. Wulf, A. Bahr, U. Röhl, G. H. Haug, *Estimated Reservoir Ages of the*

- Black Sea Since the Last Glacial*, în *Radiocarbon*, 50, 1, 2008, p. 99-118.
- Leikina *et al.* 2002 – E. Leikina, M. V. Merts, N. Kuznetsova, S. Leikin, *Type I collagen is thermally unstable at body temperature*, în *PNAS*, 99, 3, 2002, p. 1314-1318.
- Lipscomb *et al.* 2006 – I. P. Lipscomb, H. E. Pinchin, R. Collin, K. Harris, C. W. Keevil, *The sensitivity of approved Ninhydrin and Biuret tests in the assessment of protein contamination on surgical steel as an aid to prevent iatrogenic prion transmission*, în *J. Hosp. Infect.*, 64, 3, 2006, p. 288-292.
- Long *et al.* 1989 – A. Long, A. T. Wilson, R. D. Ernst, B. H. Gore, *AMS Radiocarbon Dating of Bones at Arizona*, în *Radiocarbon*, 31, 3, 1989, p. 231-238.
- Longin 1971 – R. Longin, *New Method of Collagen Extraction for Radiocarbon Dating*, în *Nature*, 230, 1971, p. 241-242.
- Loth, Îşcan 1989 – S. R. Loth, M. Y. Îşcan, *Morphological Assessment of Age in the Adult: The Thoracic Region*, în vol. ed. M. Y. Îşcan, *Age Markers in the Human Skeleton*, Springfield, 1989, p. 105-135.
- Marom *et al.* 2012 – A. Marom, J. S. O. McCullagh, T. F. G. Higham, A. A. Sinitsyn, R. E. M. Hedges, *Single amino acid radiocarbon dating of Upper Paleolithic modern humans*, în *PNAS*, 109, 18, 2012, p. 6878-6881.
- Marom *et al.* 2013 – A. Marom, J. S. O. McCullagh, T. F. G. Higham, R. E. M. Hedges, *Hydroxyproline Dating: Experiments on the ^{14}C Analysis of Contaminated and Low-Collagen Bones*, în *Radiocarbon*, 55, 2-3, 2013, p. 698-708.
- Măndescu *et al.* 2017 – D. Măndescu, M. Mihalache, I. Stănculescu, M. Constantinescu, *Contribuții la studiul pieselor de port și podoabă din mediul cultural Ferigile. Mărgelele de caolin descoperite în necropola Hallstattiană de la Valea Stânii (județul Argeș)*, în *Peuce (S.N.)*, XV, 2017, p. 7-48.
- McCullagh 2010 – J. S. O. McCullagh, *Mixed-mode chromatography/isotope ratio mass spectrometry*, în *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 24, 5, 2010, p. 483-494.
- McCullagh, Juchelka, Hedges 2006 – J. S. O. McCullagh, D. Juchelka, R. E. Hedges, *Analysis of amino acid ^{13}C abundance from human and faunal bone collagen using liquid chromatography/isotope ratio mass spectrometry*, în *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20, 18, 2006, p. 2761-2768.
- McCullagh, Gaye-Siessegger, Focken 2008 – J. S. O. McCullagh, J. Gaye-Siessegger, U. Focken, *Determination of underivatized amino acid $\delta^{13}\text{C}$ by liquid chromatography/isotope ratio mass spectrometry for nutritional studies: the effect of dietary non-essential amino acid profile on the isotopic signature of individual amino acids in fish*, în *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 22, 12, 2008, p. 1817-1822.
- McCullagh, Marom, – J. S. O. McCullagh, A. Marom, R. E. M. Hedges,

- Hedges 2010 *Radiocarbon Dating of Individual Amino Acids from Archaeological Bone Collagen*, în *Radiocarbon*, 52, 2, 2010, p. 620-634.
- Nalawade-Chavan *et al.* 2013 – S. Nalawade-Chavan, J. S. O. McCullagh, R. E. M. Hedges, C. Bonsall, A. Boroneanț, C. Bronk Ramsey, T. Higham, *Compound Specific Radiocarbon Dating of Essential and Non-Essential Amino Acids: Towards Determination of Dietary Reservoir Effects in Humans*, în *Radiocarbon*, 55, 2-3, 2013, p. 709-719.
- Němec, Wacker, Gägger 2010 – M. Němec, L. Wacker, H. Gägger, *Optimisation of the Graphitisation Process at AGE-1*, în *Radiocarbon*, 52, 2-3, 2010, p. 1380-1393.
- Nguyen *et al.* 2012 – T. T. Nguyen, C. Gobinet, J. Feru, S. Brassart-Pasco, M. Manfait, O. Piot, *Characterization of Type I and IV Collagens by Raman Microspectroscopy: Identification of Spectral Markers of the Dermo-Epidermal Junction*, în *IJS*, 27, 5-6, 2012, p. 421-427.
- Nigatu 2014 – M. Nigatu, *Myrrh Resin (Commiphora Myrrha) as Rate Controlling Excipient in Sustained Release Matrix Tablets of Theophylline: Evaluation, Formulation and Optimization Study*, Masters dissertation, Addis Ababa University, 2014, mss.
- Olariu, Ivan, Zamfir 2011 – A. Olariu, C. Ivan, N. V. Zamfir, *Status of the New AMS Facility in Măgurele: The Center of Radiocarbon for Environment and Biosciences*, în *Rom. Rep. Phys.*, 63, 4, 2011, p. 923-928.
- Quiles *et al.* 2014 – A. Quiles, E. Delqué-Koli, L. Bellot-Gurlet, C. Comby-Zerbino, M. Ménager, C. Paris, C. Souprayan, C. Vieillescazes, G. Andreu-Lanoë, K. Madrigal, *Embalming as a Source of Contamination for Radiocarbon dating of Egyptian Mummies: On a New Chemical Protocol to Extract Bitumen*, în *ArchéoSciences*, 38, 1, 2014, p. 135-149.
- Palincaș *et al.* 2016 – N. Palincaș, C. A. Simion, G. O. Sava, O. Gâza, T. B. Sava, D. G. Păceșilă, B. Constantinescu, D. Stan, M. M. Manea, *Archaeometry and individual biographies: evidence from radiocarbon dating, stable isotopes for diet and metal composition from the 14th – 17th century cemetery at Băraști (Southern Romania)*, în vol. ed. N. Palincaș, C. Ponta, *Acte 5 BSA: "Bridging Heritage and Science in the Balkans". Proceedings of the 5th Balkan Symposium of Archaeometry (September 25-29, 2016, Sinaia, Romania)*, Archaeopress, Oxford, 2016, sub tipar.
- Piantanida *et al.* 2008 – G. Piantanida, A. Sodo, M. T. Tanasi, M. Bicchieri, M. Monti, *Inside the parchment*, în vol. *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel, 25-30 May, 2008*, p. 1-10.
- Reimer *et al.* 2013 – P. J. Reimer, E. Bard, A. Bayliss, J. Warren Beck,

- P. G. Blackwell, C. Bronk Ramsey, C. E. Buck, H. Cheng, R. L. Edwards, M. Friedrich, P. M. Grootes, T. P. Guilderson, H. Haflidason, I. Hajdas, C. Hatté, T. J. Heaton, D. L. Hoffmann, A. G. Hogg, K. A. Hughen, K. F. Kaiser, B. Kromer, S. W. Manning, M. Niu, R. W. Reimer, D. A. Richards, E. M. Scott, J. R. Southon, R. A. Staff, C. S. M. Turney, J. van der Plicht, *IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0-50,000 Years Cal BP*, în *Radiocarbon*, 55, 4, 2013, p. 1869-1887.
- Rethemeyer *et al.* 2013 – J. Rethemeyer, R.-H. Fülöp, S. Hofle, L. Wacker, S. Heinze, I. Hajdas, U. Patt, S. König, B. Stapper, A. Dewald, *Status report on sample preparation facilities for ^{14}C analysis at the new Cologne AMS center*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 294, 2013, p. 168-172.
- Roska 1913 – M. Roska, *Skytha sírok Piskiről*, în *Dolgozatok*, IV, 2, 1913, p. 233-251.
- Sayle *et al.* 2014 – K. L. Sayle, G. T. Cook, P. L. Ascough, H. Gestsdóttir, W. Derek Hamilton, T. H. McGovern, *Utilization of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, and $\delta^{34}\text{S}$ Analyses to Understand ^{14}C Dating Anomalies within a Late Viking Age Community in Northeast Iceland*, în *Radiocarbon*, 56, 2, 2014, p. 811-821.
- Schmid 1972 – E. Schmid, *Atlas of Animal Bones*, Amsterdam, London, New York, 1972.
- Schulting *et al.* 2015 – R. J. Schulting, C. Bronk Ramsey, V. I. Bazaliiskii, A. Weber, *Highly Variable Freshwater Reservoir Offsets Found Along the Upper Lena Watershed, Cis-Baikal, Southeast Siberia*, în *Radiocarbon*, 57, 4, 2015, p. 581-593.
- Scott, Reimer 2009 – E. M. Scott, P. J. Reimer, *Calibration Introduction*, în *Radiocarbon*, 51, 1, 2009, p. 283-285.
- Sealy *et al.* 2014 – J. Sealy, M. Johnson, M. Richards, O. Nehlich, *Comparison of two methods of extracting bone collagen for stable carbon and nitrogen isotope analysis: comparing whole bone demineralization with gelatinization and ultrafiltration*, în *JAS*, 47, 2014, p. 64-69.
- Seracu 1987 – D. I. Seracu, *The Study of UV and VIS Absorption Spectra of the Complexes of Amino Acids with Ninhydrin*, în *Anal. Lett.*, 20, 9, 1987, p. 1416-1428.
- Shishlina *et al.* 2012 – N. Shishlina, E. Zazovskaya, J. van der Plicht, V. Sevastyanov, *Isotopes, Plants, and Reservoir Effects: Case Study from the Caspian Steppe Bronze Age*, în vol. ed. E. Boaretto and N. R. Rebollo Franco, *Proceedings of the 6th International Radiocarbon and Archaeology Symposium*, în *Radiocarbon*, 54, 3-4, 2012, p. 749-760.
- Siani *et al.* 2000 – G. Siani, M. Paterne, M. Arnold, E. Bard, B. Métiévier, N. Tisnerat, F. Bassinot, *Radiocarbon Reservoir Ages in the Mediterranean Sea and Black Sea*, în *Radiocarbon*, 42, 2,

- 2000, p. 271-280.
- Southon 2011 – J. Southon, *Are the Fractionation Corrections Correct: Are the Isotopic Shifts for $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ Ratios in Physical Processes and Chemical Reactions Really Twice Those for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$?*, în *Radiocarbon*, 53, 4, 2011, p. 691-704.
- Stan-Sion *et al.* 2014 – C. Stan-Sion, M. Enăchescu, D. G. Ghiță, C. I. Călinescu, A. Petre, D. V. Mosu, M. Klein, *A new AMS facility based on a Cockcroft–Walton type 1 MV Tandetron at IFIN-HH Măgurele, Romania*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 319, 2014, p. 117-120.
- Stan-Sion *et al.* 2015 – C. Stan-Sion, M. Enăchescu, A. R. Petre, C. A. Simion, C. I. Călinescu, D. G. Ghiță, *A new and compact system at the AMS laboratory in Bucharest*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 361, 2015, p. 105-109.
- Stathopoulou *et al.* 2008 – E. T. Stathopoulou, V. Psycharis, G. D. Chryssikos, V. Gionis, G. Theodorou, *Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction*, în *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 266, 2008, p. 168-174.
- Stuiver, Suess 1966 – M. Stuiver, H. E. Suess, *On the Relationship Between Radiocarbon Dates and True Sample Ages*, în *Radiocarbon*, 8, 1, 1966, p. 534-540.
- Takahashi, Nelson, Southon 2002 – C. M. Takahashi, D. E. Nelson, J. S. Southon, *Radiocarbon and Stable Isotope Analyses of Archaeological Bone Consolidated with Hide Glue*, în *Radiocarbon*, 44, 1, 2002, p. 59-62.
- Trębacz, Wójtowicz 2005 – H. Trębacz, K. Wójtowicz, *Thermal stabilization of collagen molecules in bone tissue*, în *Int. J. Biol. Macromol.*, 37, 5, 2005, p. 257-262.
- Trębacz *et al.* 2012 – H. Trębacz, K. Wójtowicz, E. Wlizio-Dyś, W. Dyś, *Effect of “in vitro” induced glycation on thermostability of bone tissue*, în *Int. J. Biol. Macromol.*, 51, 4, 2012, p. 561-565.
- Tripp, McCullagh, Hedges 2006 – J. A. Tripp, J. S. O. McCullagh, R. E. M. Hedges, *Preparative separation of underivatized amino acids for compound-specific stable isotope analysis and radiocarbon dating of hydrolyzed bone collagen*, în *J. Sep. Sci.*, 29, 1, 2006, p. 41-48.
- Țuțuianu *et al.* 2012 – C. D. Țuțuianu, I. L. Barbu, M. G. Barbu, C. Bodó, I.-C. Codrea, M. M. Ion, Șoimuș, com. Șoimuș, jud. Hunedoara (Varianta de ocolire Deva-Orăștie). Punct: Șoimuș 2, km. 31+850 – 32+300, în *CCA, campania 2011*, Târgu Mureș, 2012, p. 292.
- Vasiliev 1980 – V. Vasiliev, *Sciții agatârși pe teritoriul României*, Cluj-Napoca, 1980.
- Wacker, Christ, Synal 2010 – L. Wacker, M. Christ, H.-A. Synal, *Bats: A new tool for AMS data reduction*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 268, 2010, p. 976-979.
- Wacker, Némec, – L. Wacker, M. Némec, J. Bourquin, *A revolutionary*

- Bourquin 2010 *graphitisation system: Fully automated, compact and simple*, în *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 268, 2010, p. 931-934.
- Wang *et al.* 2010 – H. Wang, S. H. Ambrose, K. M. Hedman, T. E. Emerson, *AMS ¹⁴C Dating of Human Bones Using Sequential Pyrolysis and Combustion of Collagen*, în *Radiocarbon*, 52, 1, 2010, p. 157-163.
- Wang *et al.* 2011 – L. Wang, X. He, Y. Guo, J. X. S. Shao, *pH-Responsive chromogenic-sensing molecule based on bis(indolyl)methene for the highly selective recognition of aspartate and glutamate*, în *Beilstein J. Org. Chem.*, 7, 2011, p. 218-221.
- White, Black, Folkens 2012 – T. D. White, M. T. Black, P. A. Folkens, *Human osteology*, Third edition, Academic Press, 2012.
- Yizhaq *et al.* 2005 – M. Yizhaq, G. Mintz, I. Cohen, H. Khalaily, S. Weiner, E. Boaretto, *Quality Controlled Radiocarbon Dating of Bones and Charcoal from the Early Pre-Pottery Neolithic (PPNB) of Motza (Israel)*, în *Radiocarbon*, 47, 2, 2005, p. 193-206.

Anthropological and Archaeozoological Analysis and Radiocarbon Dating of Several Osteological Materials from South-Western Transylvania

Abstract

The present study presents the investigations of some osteological assemblages from the deposits of the Museum of Dacian and Roman Civilisation, Deva, and the National Museum of Transylvanian History. Chronologically, the materials belong to contexts from the final stage of the Early Iron Age (EIA) and, possibly, to the period of the early La Tène communities. Therefore, the approach focused on the osteological materials found at Bacea – *Sărături* (**Fig. 10-11**), Hărau (**Fig. 1, 12-13**), Simeria (**Fig. 2-4, 14**) and Șoimuș (**Fig. 5-9**).

Taking into consideration the diversity of the osteological materials, both human and animal, anthropological and archaeozoological investigations have been undertaken, while in some cases even radiocarbon dating has been performed.

The analysed lot comprised samples found in late EIA sites (Hărau, Simeria, Șoimuș) at the beginning of the 20th century or in the interwar period and, compared to the moment of discovery or registration in the museums' collections, it was observed that they are only partially preserved. Thus, only a part of the materials belonging to the inventory of burials/necropolises from the end of the 7th-beginning/middle of the 5th centuries BC were identified in the Deva and Cluj-Napoca museums.

Anthropological analyses have shown that the “food remains” from the vessel found more than 8 decades ago at Șoimuș represent in fact the cremated bones of a 5 years old child (**Fig. 8-9**). Another incinerated individual was buried at Hărau, the anthropological analysis revealing that the cremated remains belonged to an adult of indeterminable sex (**Fig. 1**). According to the museum registers, some rather diversified faunistic materials, without burning traces, seem to come from the same archaeological context (**Fig. 12-13**). They are represented by a ovicaprid shin (*Ovis aries/Capra hircus*), a ovicaprid hip, a pig maxillary (*Sus domesticus*) and a beaver jugal, but also by

two large mammal (cow/horse/deer) fragments, highly fragmentary, respectively a diaphysis and a part of the vertebral body.

A single human osteological material, discovered in 1901 in the Scythian age necropolis from Simeria, was identified in the deposit of the National Museum of Transylvanian History from Cluj-Napoca. The skullcap was associated with some of the grave goods and it belonged to 10-12 years old person, probably a woman (**Fig. 2-4**). In addition, the anthropological investigation revealed traces of *hyperostosa porotica* on the right parietal, close to the lambdoid suture.

The radiocarbon dating of the Simeria skull was performed in the C14 laboratory of the “Horia Hulubei” National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering (IFIN-HH), Măgurele (**Fig. 14**). Two close calibrated ages resulted, 901-802 calBC with a probability of 95.4%, the following dates being comprised in two sub-intervals: 894-874 calBC (4.4%) and 846-796 calBC (91.0%). The ages suggested by the radiocarbon dating are not even close to the relative chronology of the artefacts found in the tombs, the middle/end of the 7th century and until the end of the 6th century BC. This could mean that the skull belonged to a different archaeological feature or that we are facing a “reservoir” effect. Obtaining a more accurate date would imply the removal of the latter through a new radiocarbon analysis. Moreover, the absence of a clear inventory in association with the skull, besides the written mention of Piski (the Hungarian name for the town of Simeria), is another reason to reconsider the provenance of the skullcap.

In regards to the recent archaeological researches undertaken in the spring of 2014 at Bacea – *Sărături*, the cremated remains (**Fig. 10-11**) from the feature Cx 18 were initially presumed to be human due to the almost circular structure that surrounded the pit, similar to a stone ring grave. However, the archaeozoological analyses have shown that the respective osteological materials actually represented the neurocranium fragments of a ovicaprid (*Ovis aries/Capra hircus*).

The interdisciplinary analyses are still an ongoing endeavour and some osteological materials are yet to be processed in the IFIN-HH’s radiocarbon laboratory. Furthermore, other materials await their rediscovery in the deposits of the museums. All this considered, we may observe the emergence of a totally new and fresh picture of the late Hallstatt period in south-western Transylvania.

List of Illustrations

Fig. 1. Hărau. Upper row: three skull fragments, middle row: one skull fragment and three diaphysis fragments, lower row: one epiphysis fragment (Photo: A. D. Soficaru)

Fig. 2. Skull measurements

Fig. 3. Simeria. Upper view (Photo: A. D. Soficaru)

Fig. 4. Simeria. Front view (Photo: A. D. Soficaru)

Fig. 5. Șoimuș. Back view (Photo: M. Constantinescu)

Fig. 6. Șoimuș. Upper view (Photo: M. Constantinescu)

Fig. 7. Șoimuș. Identified teeth (Photo: M. Constantinescu)

Fig. 8. Șoimuș. Diaphysis fragments (Photo: A. D. Soficaru)

Fig. 9. Șoimuș. Skull fragments (Photo: A. D. Soficaru)

Fig. 10. Bacea – *Sărături*. Neurocranium remains of a ovicaprid (*Ovis aries/Capra hircus*) discovered in feature Cx 18 (Photo: C. Nicolae)

Fig. 11. Bacea – Sărățuri. Chart with the distribution on discovered species of the fauna remains from feature Cx 18/2014

Fig. 12. Hărau. 1. Ovicaprid shin (*Ovis aries/Capra hircus*); 2. Ovicaprid hip (*Ovis aries/Capra hircus*); 3. Pig maxillary (*Sus domesticus*); 4. Beaver jugal (*Castor fiber*) (Photo: C. Nicolae)

Fig. 13. Hărau. Chart with the distribution of the fauna remains

Fig. 14. Diagrams of the calibrated radiocarbon data for the child from Simeria; the left diagram was generated during the calibration of the results obtained through the first pre-treatment method; the right diagram was generated during the calibration of the results obtained after the extended pre-treatment, using the Soxhlet extraction and the basic treatment, in addition to demineralisation and gelatinisation steps