

О. В. ПИХОВА

БІОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ



Ніжин – 2023

Ніжинський державний університет

Імені Миколи Гоголя

О. В. ПИХОВА

**БІОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ
ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ**

Монографія

Ніжин – 2023

УДК 577.1:631.4

П95

Рекомендовано Вченою радою
Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя
(НДУ ім. М. Гоголя)
Протокол № 3 від 16.11.2023 р.

Рецензенти:

Калінін І. В. – доктор біологічних наук, професор, професор кафедри біохімії і фізіології тварин ім. акад. М.Ф. Гулого Національного університету біоресурсів і природокористування України;

Мачульський Г. М. – кандидат сільськогосподарських наук, завідувач кафедрою лісового господарства та агротехнологій Національного університету «Чернігівський колегіум» імені Т.Г. Шевченка.

Пихова О. В.

П95 Біологічні підходи до дослідження ґрунтів. – Ніжин, 2023. – 63 с.
ISBN 978-617-527-294-7

В монографії описуються біологічні та фізико-хімічні методи дослідження ґрунтів. Особливу увагу приділено аналізу можливості використання біологічних підходів, а саме біофізичного методу інфрачервоної спектроскопії, для оцінки вмісту органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах біологічного походження.

УДК 577.1:631.4

ISBN 978-617-527-294-7

© Пихова О. В., 2023

© НДУ ім. М. Гоголя, 2023

ПЕРЕДМОВА

Проблема дослідження ґрунтів на сьогодні є надзвичайно актуальною для багатьох галузей народного господарства. Продуктивність ґрунту залежить від низки змінних факторів, зокрема, температур, складу, методів обробки та родючості, яка, в свою чергу, визначається вмістом неорганічних та органічних компонентів [1]. Найбільш продуктивними вважаються ґрунти із великою кількістю органічної речовини та оптимальним вмістом мінеральних речовин. Органічні речовини у ґрунті можуть бути рослинного, тваринного, мікроорганізмного або антропогенного походження. Для визначення хімічного складу ґрунтів часто використовують різноманітні хімічні методи, проте вони мають ряд недоліків, зокрема, потребують руйнування зразка, використання значної кількості реактивів та, як наслідок, дають результат за окремими показниками [2]. На сьогодні перспективними методами дослідження складу ґрунту є біофізичні методи, зокрема метод інфрачервоної спектроскопії. Цей метод є чутливим та багатофункціональним, і дозволяє ідентифікувати як мінеральний, так і органічний склад ґрунту.

На сьогодні надзвичайно актуальною проблемою біології, екології, медицини, сільського господарства є забруднення ґрунтів важкими металами, а також надмірний вміст в ньому окремих елементів [3]. Наприклад, фосфор є одним із найважливіших макроелементів, який входить до складу нуклеїнових кислот, фосфоліпідів тощо, та є необхідним для нормальної життєдіяльності як рослинних, так і тваринних організмів та людини. Проте надмірна кількість фосфору в ґрунті та воді, яка може бути наслідком як нераціонального ведення сільського господарства, так і військових дій, може мати негативні наслідки для живих організмів, зокрема, сприяти розвитку патологічних станів у людини [4]. На відміну від традиційних колориметричних методів, аналіз вмісту фосфору за допомогою інфрачервоної спектроскопії забезпечує швидкий і точний результат [5].

Метод інфрачервоної спектроскопії застосовується в дослідженні біологічних зразків (кров, тканини, позаклітинні везикули тощо). Завдяки точному визначенню молекулярних конформацій, типів зв'язків, функціональних груп і міжмолекулярних взаємодій, з яких складається зразок, інфрачервона спектроскопія виявляє біохімічні компоненти, включаючи нуклеїнові кислоти, білки, ліпіди та вуглеводи в біологічних матеріалах. Інфрачервона спектроскопія створює характерний спектральний відбиток піків поглинання для різних параметрів геному, ліпідому, протеому та метаболому в досліджуваному зразку, оскільки кожна молекула має окремий спектр, що залежить від довжини хвилі та кількості інфрачервоного випромінювання, що поглинається [6]. Біохімічні модифікації специфічні при різних станах організму і виражають важливі діагностичні дані для стану здоров'я кожної людини.

Також одним із найперспективніших на сьогодні напрямків досліджень є дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок. Ґрунти є матеріалом, який безпосередньо контактував із культурним шаром і містить залишки життєдіяльності людини. Так, біофізичними методами можна досліджувати наявність органічних решток у ґрунтах та визначати місця поховань, ідентифікувати рештки їжі, господарської діяльності людини, місць промислового значення. Крім ґрунтів методом інфрачервоної спектроскопії можна досліджувати різноманітні артефакти, в тому числі біологічного походження. Для дослідження якісного і кількісного складу цінних артефактів необхідно використовувати достатньо чутливі, але неруйнівні методи аналізу, яким є інфрачервона спектроскопія. Особливістю цього методу є можливість застосування суміжних приладів для уникнення руйнування та висока чутливість вимірювань, яка дозволяє виявляти надмалі кількості органічної речовини.

Окрім визначення складу ґрунту, що дозволяє визначити територіальні межі поселень, місця розташування ремісничих об'єктів, поховань та господарчих об'єктів, біофізичні методи досліджень дозволяють

досліджувати такі об'єкти біологічного походження, як бурштин і деревину, що дозволяє встановити місце походження сировини. Бурштин як органічну речовину природнього походження можна досліджувати і іншими методами, зокрема хроматографією, мас-спектрометрією. Проте ці методи потребують руйнування зразка або його частини, що є неприйнятним для цінних археологічних артефактів.

Важливим практичним застосуванням біофізичних методів дослідження є консервація артефактів біологічного походження. Проте, слід відмітити, що метод інфрачервоної спектроскопії до сьогодні не має широкого розповсюдження в Україні. Консервація деревини – це напрямок, який потребує попереднього дослідження структури деревини та оцінки ступеню її деградації, тому що від цього залежить вибір методів збереження цього матеріалу. Таким чином, саме інфрачервона спектроскопія є зручним та точним інструментом для визначення ступеню деградації деревини і підбору оптимального режиму її збереження.

Отже, біофізичні методи дослідження, зокрема, інфрачервона спектроскопія з Фур'є перетворенням (FTIR), є перспективним методом дослідження надмалих кількостей органічних речовин та неруйнівним методом аналізу біологічних та археологічних зразків, тому також може застосовуватись для дослідження ґрунтів і артефактів з місць археологічних розкопок.

Таким чином, актуальність даної роботи полягає в застосуванні біологічних підходів, а саме біофізичного методу інфрачервоної спектроскопії, для оцінки вмісту органічних речовин в ґрунтах.

РОЗДІЛ 1.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ

1.1. Біологічні та фізико-хімічні методи дослідження ґрунтів

Застосування фізико-хімічних методів у суміжних галузях, таких як біологія, археологія, криміналістика, сільське господарство, реставрація та збереження культурної спадщини активно розвивається. Така інтеграція виникає із потреби ідентифікувати якісний та кількісний склад матеріалів та речовин, які є об'єктами дослідження та роботи цих окремих галузей [1]. Для криміналістики фізичні та хімічні підходи знаходять використання у визначенні органічних та мінеральних решток на місцях злочину, для реставрації визначення барвників та матеріалів має ключову роль у підборі інструментів відновлення творів мистецтва. Застосування біологічних та фізико-хімічних методів в археології дозволяє розширити поле для історичної реконструкції, визначити склад давніх матеріалів, ідентифікувати органічні рештки, що є результатом антропогенного впливу давніх людей, дослідити металеві та керамічні вироби [2].

Процес дослідження ґрунту в галузі біохімії передбачає вивчення та аналіз зразків ґрунту, для отримання даних про його фізико-хімічні характеристики та склад. Дослідження складу ґрунтів мають значення в багатьох сферах, включаючи сільське господарство, дослідження навколишнього середовища, криміналістика, реставрація та археологія. Для дослідження якісного та кількісного складу ґрунту важливе значення має пробопідготовка та забір зразків. Надалі вимірюються значення рН, що є одним із показників родючості та біодоступності інших мінеральних речовин, а також є результатом впливу мікроорганізмів на ґрунт [3].

Вміст органічної речовини є мірою частки органічного матеріалу, присутнього в даному зразку. Можна визначити вміст органічної речовини в ґрунті за допомогою таких методів, як високотемпературне спалювання, методи аналітичної хімії, метод Уоклі-Блека [4]. Наявність органічної речовини має вирішальне значення для підвищення родючості ґрунту та сприяння життєдіяльності мікроорганізмів. Крім цього, наявність органічної речовини корелює із мірою антропогенного впливу, зокрема, у культурних шарах археологічних ґрунтів. В свою чергу структуру ґрунту можна дослідити за допомогою аналізу розміру частинок та вивчення її здатності утримувати вологу. Цей процес допомагає класифікувати ґрунт на піщаний, суглинистий або глинистий тип, таким чином характеризуючи його властивості утримання води та дренажу [5].

Сучасною тенденцією у науці є застосування методів різних дисциплін для різнобічного дослідження об'єктів. Таким прикладом може бути інтеграція методів природничих та точних наук в археологію. Різноманітні методи фізики, хімії, біології використовуються в археологічних дослідженнях для датування (радіовуглецевий, термолюмінісцентний методи [6]), дослідження кераміки (мікроскопія у поляризованому світлі), вивчення давньої мікробіологічної різноманітності (ПЛР) тощо [7]. Крім того, у археології знайшли застосування спектроскопічні методи аналізу (інфрачервона спектроскопія, рентгено-флюоресцентний аналіз). Важливо, що частина підходів дозволяє використовувати неруйнівні методи аналізу, тим самим зберігаючи артефакти [8].

Методами природничих та точних наук досліджують як артефакти, так і самі об'єкти, зокрема ґрунт у місці розкопок. Наприклад, елементний склад ґрунту, його мікроорганізмову різноманітність, наявність рослинних спор та пилку тощо. Кожен із векторів дослідження дозволяє виявити специфічні властивості археологічної пам'ятки [9].

У вивченні елементного складу культурного шару об'єкта важливе місце займає визначення вмісту фосфору. Кількісне встановлення рівня

вмісту цього елемента зазвичай ведеться у вигляді фосфат-іонів (PO_4^-). Дослідження саме PO_4^- у ґрунтах бере початок із 30-х років минулого сторіччя, коли було встановлено, що концентрації фосфат-іонів у місцях розкопок корелюють із присутністю людських поселень. Так, найбільша фракція іонів PO_4^- припадає на тваринні кістки, гній, залишки їжі, хоча фосфор надалі депонується рослинами, різниця його вмісту, порівняно із фоновим, достатньо велика для порівняння та інтерпретації [10].

Крім фосфору, значення мають і металічні елементи. До прикладу, наявність підвищеного вмісту Ca та Sr може вказувати на наявність решток кісток, зокрема рибних. Присутність Cu може свідчити про наявність промисловості кольорової металургії. А одночасна присутність у зразках ґрунту металів Mn, Cr, Ni та Co може інтерпретуватись як існування у місці, що досліджується, сталеварної промисловості [11].

Другим вектором інтеграції методів природничих наук, зокрема молекулярної біології, є дослідження мікробіологічної різноманітності культурного шару. Ідентифікація бактеріального складу може проводитись через визначення послідовності фрагменту ДНК, що кодує 16S рибосомальну РНК. Ця послідовність є унікальною для груп бактерій та слугує засобом таксономічної класифікації. [12]. Здійснення такого аналізу можливе методами полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР), ПЛР у реальному часі (дозволяє встановити не тільки якісний, а і кількісний склад), а також опосередковано через пошук сполук-маркерів мікрорганізмів методами мас-спектрометрії та інфрачервоної спектроскопії [13].

Щодо першої групи методів (заснованих на дослідженні генетичного матеріалу мікроорганізмів), то дослідження мікробного складу дозволяють доповнити історичні реконструкції способу життя та промисловості поселень. Діяльність людини впливає на властивості ґрунту і супроводжується внесенням у ґрунт характерних для способу життя людей сполук. Після зникнення антропогенного навантаження частина органічної маси втрачається через процеси мінералізації та перетворення ґрунтовими

мікроорганізмами. Однак за видовим складом та метаболічною активністю останніх можна встановлювати риси антропогенного навантаження та культурні особливості поселень людей, які мешкали на територіях [14.]. У свою чергу, вивчення мікроорганізмів-копролітів з археологічних поселень дозволяє охарактеризувати раціон харчування людей, які мешкали на досліджуваній території. Через велику кількість форм, що не культивуються перспективним є метагеномний аналіз мікроорганізмів-копролітів, який дозволяє охарактеризувати мікробіомний склад. Такий метод реалізується через секвенування послідовностей ДНК зібраного матеріалу. Аналіз мікробної активності проводиться також шляхом визначення активності ферментів дегідрогеназа, уреаза або фосфатаза, що дозволяє оцінити мікроорганізмову активність та колообіг поживних речовин у ґрунті [15].

За вмістом сполук-маркерів у ґрунті і на артефактах можна визначати сліди життєдіяльності і, відповідно, таксономічну приналежність мікроорганізмів. Наприклад, жирні кислоти-похідні фосфоліпідів є складовими мембран мікроорганізмів, відповідно сполуки і-C15:0, а-C15:0, і-C16:0 вважаються маркерними для грам позитивних бактерій, C16:1(9)cis, C16:1(11)cis, суcC17:0, суcC19:0 – для грам негативних, 10meC18:0 – для актинобактерій, та C18:1, C18:2 – для грибів [16]. Такими спектроскопічними методами як інфрачервона спектроскопія (FT-IR) можна виявити інші маркерні сполуки, зокрема, тартарова кислота (свідчить про виготовлення чи зберігання вина), а також ліпіди, колаген, смоли тощо. Отримані дані дозволять доповнити історичну реконструкцію [17].

Отже, методи природничих та точних наук можна застосовувати в археології для доповнення картини досліджень та заповнення прогалін у ній. Об'єктом, перспективним для дослідження є ґрунт, а саме його елементний, мікроорганізмовий склад, наявні рослинні матеріали (пиллок, спори, насіння) [18]. Дослідження якісного та кількісного хімічного складу культурного шару дозволяють припускати територіальне розташування

того чи іншого об'єкту, вивчати особливості промисловості тощо. Мікробіологічні дослідження можуть допомогти дослідити спосіб життя та, навіть, раціон харчування. Отже, вивчення археологічних об'єктів як пам'яток природи, із урахуванням біологічних та хімічних компонент, може відкрити нові перспективи у дослідженнях.

Під час дослідження ґрунту на забрудненій території доцільно також проводити тести для виявлення та кількісного визначення конкретних забруднювачів, таких як пестициди, гербіциди або йони важких металів. Ці тести мають вирішальне значення для того, щоб оцінити ступінь впливу цих забруднювачів на загальний стан ґрунту. Також для оцінки родючості та стану ґрунтів використовують визначення водного режиму ґрунтів. Мета полягає в тому, щоб визначити вміст вологи в ґрунті, щоб отримати уявлення про наявність води та ймовірне виникнення стресу, спричиненого посухою, у ґрунті. Вимірювання міри засолення ґрунту проводиться для того, щоб оцінити рівень розчинних солей, присутніх у ґрунті, оскільки ці солі можуть впливати як на ріст рослин, так і на активність мікроорганізмів. Ці підходи здатні запропонувати повне розуміння біохімічних характеристик ґрунту, що робить їх дуже корисними для застосування в сільському господарстві, екологічних досліджень і оцінці стану навколишнього середовища. Вибір відповідних методів залежить від цілей дослідження та властивостей ґрунту, що досліджується [19].

Окреме завдання у дослідженні ґрунту пролягає в ідентифікації органічних сполук та слідових залишків органіки. Оскільки органічні залишки або розсіяні, або невидимі неозброєним оком, їх неможливо описати за допомогою звичайних методів археологічного дослідження. Натомість аналіз органічних залишків використовує аналітичні методи органічної хімії для визначення природи та джерел цих залишків. Принцип цього підходу полягає в тому, що органічні матеріали, пов'язані з діяльністю людини, можна знайти в різноманітних місцях, включаючи культурні шари на археологічних об'єктах. Біомолекулярні компоненти

природних продуктів, які є джерелом органічних сполук, служать відображенням археологічної інформації. Збережені та модифіковані біомолекулярні компоненти таких залишків можна ідентифікувати за допомогою відповідних процедур розділення (хроматографії) та ідентифікації (мас-спектрометрії). Структура та навіть ізотопний склад певної біомолекули або набору біомолекул можуть бути пов'язані із певною діяльністю людини, способом життя або іншими чинниками. Така концепція отримала назву «хімічний відбиток».

Оскільки такі дослідження показують, як давні люди використовували предмети побуту, дослідження органічних залишків, знайдених на кераміці, кам'яних інструментах чи інших археологічних артефактах, є важливим для історичної реконструкції. Залишки можуть набувати різної форми. На поверхнях кам'яних інструментів і горщиків можуть бути видимі залишки, які можуть включати мікроскопічні залишки та біохімічні маркери. Залишки після поглинання просочуються в стінку горщика і не є доступними для дослідження неозброєним оком, якщо їх не видалити руйнівним шляхом. Залежно від виду органічних залишків і типу інформації, яка є джерелом пошуку, може бути застосований ряд археометричних процедур. Особливість інтерпретації полягає в тому, що органічні речовини здатні до розкладання в динаміці, тому доцільно поєднувати різні методи дослідження та порівнювати їх результати для отримання точної картини.

Перевага віддається застосуванню неруйнівних процедур, щоб зберегти неушкодженими артефакти, які містять залишки. Наприклад, зображення артефактів отримують за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM) в апараті зі змінним тиском або у більш "екологічному" варіанті без вимоги покривати їх електропровідним матеріалом, таким як золото чи вуглець. Все більше досліджень використовують цей неруйнівний метод для аналізу залишків керамічних артефактів. Зображення генерують вищу роздільну здатність, більше збільшення та більшу глибину різкості. Це особливо корисно при використанні в поєднанні з детектором зворотного

розсіювання електронів (BSE), який генерує зображення, що показують середній склад досліджуваного матеріалу. Хімічні речовини з нижчою середньою атомною масою виглядають темнішими на зображеннях BSE, ніж речовини з вищою середньою атомною вагою. Оскільки діоксид кремнію (SiO_2) становить більшу частину керамічних виробів, на його фоні виділяються органічні залишки, які в основному складаються з вуглецю, кисню та гідрогену.

Крім цього, для дослідження складу археологічних артефактів використовуються методи коливальної спектроскопії, що дозволяють вимірювати коливальну енергію, пов'язану із хімічними зв'язками в зразку: інфрачервона та Раман-спектроскопія. Ці методи дозволяють досліджувати молекулярний склад мінеральних і органічних речовин. Крім того, вони дозволяють аналізувати мікроскопічні зразки: інфрачервона мікроспектроскопія з перетворенням Фур'є (FTIRM) і конфокальна мікроскопія комбінаційного розсіювання. У неруйнівному аналізі артефактів з кераміки та каменю використовувалися обидва підходи [20]. Однак, оскільки багато історичних матеріалів демонструють явище, відоме як автофлуоресценція, FTIRM має більший потенціал в археології, ніж Раманівська мікроскопія. Дуже слабкий сигнал від ефекту комбінаційного розсіювання заглушається автофлуоресценцією, яка викликана гуміновими речовинами (природні органічні речовини в ґрунтах і воді), адсорбованими на поверхні артефактів. Крім того, оскільки розмір плями конфокального мікроскопа становить 5 мкм або менше, пошкодження, спричинене потужними інтенсивностями лазера, які використовуються в комбінаційному розсіюванні, є незначними.

Необхідність інтегрувати широкий спектр геофізичних підходів для польових вимірювань виникає через зростаючий інтерес до збереження археологічних пам'яток. Насправді багатодисциплінарні дослідження необхідні для археологічних досліджень, щоб описати приповерхневі фізичні характеристики. Одним із найкращих інструментів у цій ситуації є включення електромагнітних підходів. Питомий опір/провідність, георадар

і геомагнітні процедури є найбільш відповідними методами геофізичних досліджень, які використовуються в археології [21]. Незважаючи на те, що їх застосування залежить від місця та роздільної здатності, ці методи є неінвазивними та дозволяють нам отримувати фотографії надр високої роздільної здатності. Загалом, геомагнітні та електромагнітні методи краще підходять для широких досліджень, щоб отримати швидкі результати з низькою роздільною здатністю. І навпаки, георадар надає дані високої роздільної здатності, але його дорогий метод обробки даних обмежений вузькими регіонами дослідження. Хоча підходи із вимірювання питомого опору та провідності менш поширені, ніж геофізичні, вони все ж мають значний вплив, особливо в міських районах. У будь-якому випадку, найефективнішим методом ідентифікації решток, поховань за допомогою польових вимірювань є поєднання різних геофізичних методів, оскільки кожен з них може визначити різницю фізичних параметрів (таких як діелектрична проникність, магнітна сприйнятливість і електропровідність), які можуть висвітлити силует предмета, що знаходиться в ґрунті. Цей метод використовувався на ряді археологічних пам'яток. Однак, через проблеми з чутливістю та роздільною здатністю, пов'язаними з якостями надр і обмеженнями геофізичних технологій, інколи може бути важко визначити геофізичний контраст між археологічними об'єктами та навколишніми ґрунтами [22]. У такому випадку корисними можуть бути методи ідентифікації речовин, зокрема такі, які дозволяють виявити окремі органічні речовини або навіть підвищення вмісту їх, порівняно із контрольними ділянками ґрунту. Через значне і тривале антропогенне навантаження, культурний шар буде містити значно більшу кількість мінеральних та органічних речовин. Таким чином, ідентифікація їх є інструментом для встановлення місць проживання давніх людей, місць поховань та господарської діяльності.

1.2. Використання інфрачервоної спектроскопії в дослідженні ґрунтів

Інфрачервона спектроскопія – біофізичний метод дослідження органічних та неорганічних речовин, що застосовується для визначення якісного складу матеріалів, речовин, різноманітних виробів.

FTIR – це інструмент, який можна використовувати для пошуку та ідентифікації органічних залишків, таких як рослинні матеріали, смоли або продукти тваринного походження, у стародавніх артефактах. Це може пролити світло на технологічні процеси, якими користувались люди в давні часи.

Потужний аналітичний метод, відомий як FTIR (інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є), використовується в багатьох дисциплінах, у тому числі в археології. FTIR можна використовувати в археології при дослідженні давньої виноградної лози, дослідження застарілих артефактів, побічних продуктів і матеріалів, пов'язаних із виробництвом, споживанням і зберіганням вина. За допомогою інфрачервоної спектроскопії досліджують органічні рештки, виявлені на античній кераміці, амфорах або інших посудинах для вина. Таким чином можна отримати інформацію про типи вин, інших напоїв або страв, які зберігалися в цих посудинах, проаналізувавши хімічний склад органічних та мінеральних залишків [23].

FTIR спектроскопію використовують також для ідентифікації та опису компонентів стародавніх артефактів, пов'язаних з вином, зокрема скла та кераміки. Аналіз спектрів поглинання в ІЧ діапазоні дозволяє отримати інформацію про походження та процеси виробництва даних матеріалів, що проливає світло на культурні та технологічні особливості періоду, що вивчається [24].

В археології FTIR, зокрема, використовується для оцінки рівня збереження артефактів, особливо тих, які пов'язані з винною промисловістю. Це може допомогти в ідентифікації побічних продуктів розпаду, виявленні забруднюючих речовин і наданні порад щодо відповідних методів збереження та консервації артефактів. Крім дослідження та підбору методів консервації стародавніх об'єктів виноробства, інфрачервона спектроскопія є важливим методом оцінки рівня деградації археологічної деревини та підбору методів її консервації [25].

FTIR можна використовувати для дослідження органічних барвників і пігментів, які використовувалися для створення стародавніх творів мистецтва, таких як фрески, картини чи кераміка. Так як інфрачервона спектроскопія є неруйнівним та чутливим методом дослідження органічних та мінеральних речовин, то її застосування у вивченні хімічного складу давніх артефактів, творів мистецтва допомагає при реставрації цих об'єктів та при історичній реконструкції [26].

Датування та хронологія: FTIR може допомогти визначити вік та хронологію археологічних артефактів, пов'язаних із виробництвом вина, якщо використовувати його в поєднанні з іншими методами датування. Це може допомогти з'ясувати, коли певні матеріали чи технології були вперше використані чи інтегровані на конкретній території. Досліджуючи рештки та предмети, пов'язані з виробництвом та споживанням вина, археологи можуть визначити торговельні шляхи та культурні обміни, пов'язані з винною справою. Завдяки цій інформації можна отримати більше знань про давні економічні та культурні зв'язки.

Метод інфрачервоної спектроскопії застосовується у археологічних дослідженнях через свою чутливість, універсальність та можливість виявляти як органічні, так і неорганічні сполуки. Взаємодія речовини з інфрачервоним світлом є основою принципу FTIR. Це потужний аналітичний метод, який використовується для визначення хімічного вмісту

зразка та його кількісного визначення, а також для виявлення молекулярної структури матеріалу та зв'язків між молекулами [27].

Інфрачервоне світло – це область електромагнітного спектру з довжиною хвилі, більшою за видиме світло, але коротшою за мікрохвилі. Молекули здійснюють обертальні та коливальні рухи із частотою, що лежить у цьому спектрі. Молекули включають різні функціональні групи, кожна з яких поглинає інфрачервоне випромінювання на певній частоті.

Інфрачервоне світло взаємодіє з молекулами зразка, коли воно потрапляє на речовину. Він спеціально створює молекулярні коливання, які призводять до розтягування та згинання хімічних зв'язків. Специфічний набір коливальних частот використовується для опису вібрації кожного типу зв'язку або функціональної групи. Важливо, що за допомогою FTIR-спектроскопії можна визначити, скільки інфрачервоного світла поглинає зразок як функцію довжини хвилі. Для аналізу довжин хвиль, які поглинають матеріали, інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є використовує математичний підхід перетворень Фур'є. У цьому методі промінь світла з різними частотами світла потрапляє на зразок і вимірюється кількість поглинання променя матеріалом, створюючи точку даних. Кожного разу, коли світловий промінь генерується, використовується інша комбінація частот, і ця конкретна точка записується. Потім комп'ютер виконує зворотний аналіз цих точок даних, щоб обчислити поглинання на кожній довжині хвилі. Проходження вхідне інфрачервоне світло розділяється інтерферометром на два потоки. Поки один шлях проходить через зразок, інший спрямований на детектор. Потім обидва шляхи з'єднуються, після проходження через зразок. Спектр FTIR – це графік із хвильовим числом (частотою) на осі абсцис та інтенсивністю (поглинальною здатністю) на осі ординат. Специфічні коливальні моди в зразку представлені піками в спектрі. Наявність певних функціональних груп і хімічних зв'язків у зразку можна визначити за допомогою цих піків. Метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є дозволяє також

проводити кількісні дослідження. Це можливо через зіставлення інтенсивності певних піків у спектрі зразка зі стандартною кривою або відомою концентрацією. Висока чутливість методу дозволяє досліджувати невеликі об'єми зразків, тим самим не порушуючи цілісність артефактів. При цьому спектроскопічними методами досліджуються також ґрунти з місць розкопок.

Використання FTIR спектроскопії при дослідженні ґрунтів з місць археологічних розкопок дозволяє ідентифікувати органічні та мінеральні речовини, що присутні у ґрунтах із культурного шару. Так, у порівнянні, зі складом ґрунтів, де антропогенного впливу не було, у ділянках саме культурних шарів, спостерігається наявність ліпідів, ДНК та слідових залишків органічних речовин. В свою чергу наявність органічних речовин дозволяє доповнити історичну реконструкцію даними про потенційні місця приготування і обробки їжі, місця поховань, обробки металу, господарські ями тощо. При дослідженні самих археологічних артефактів, використання FTIR спектроскопії дозволяє ідентифікувати окремі органічні молекули, наприклад тартарову кислоту у посудинах, де містилось вино, або рослинні пігменти чи мінеральні барвники, якими фарбували керамічні вироби [28].

1.3. Дослідження елементного складу ґрунтів

Для вивчення складу ґрунтів, зокрема для передбачення їхньої родючості, досліджують також їхній елементний склад. При цьому, елементний склад ґрунту зазнає змін при антропогенному навантаженні, що використовується і в археологічних дослідженнях. Так, наприклад, при знаходженні у ґрунті кісток тварин, людини та рештків риби, ґрунти мають показники вмісту Стронцію, Кальцію і Фосфору вищі, ніж у таких, які не мали контакту з цими біологічними матеріалами [29].

Елементний аналіз дозволяє визначити географічне походження сировини, яка використовувалась для виготовлення артефактів. Аналіз, наприклад, може виявити джерело металів, кераміки, каменю чи скла. Такі результати використовуються для визначення торгових шляхів і моделей міграції. Визначення походження сировини та порівняння її з артефактами, виявленими в різних археологічних місцях, може виявити культурні контакти та торгівлю між стародавніми спільнотами. Вивчаючи елементний склад артефактів, сировини можна встановити, чи мало місце культурне чи торговельне поширення певних виробів чи матеріалів [30].

Елементний аналіз також може надати інформацію про використання стародавніми культурами технологій і методів виробництва. Наприклад, елементний склад може бути використаний для визначення технологій металургійних процесів, що дозволяє досліджувати прогрес у галузі виробництва виробів з металу, зброї. Вивчення цих закономірностей може опосередковано свідчити про соціально-економічні особливості розвитку суспільств. Так, наприклад, контроль доступу до ресурсів, міг бути ознакою системи влади в давніх культурах, тому аналіз даних про походження та поширення сировини за допомогою елементного аналізу є інструментом для історичної реконструкції.

У деяких випадках можна датувати або встановити хронологічні послідовності, використовуючи дані про елементний склад об'єктів. Склад матеріалів і зміни у виробничих процесах у динаміці можуть бути пов'язані з історичними епохами, тому це дає можливість датувати археологічні об'єкти. Елементний аналіз може допомогти визначити місцезнаходження потенційних майстерень або промислових центрів. Наявність спеціалізованих ремісничих центрів може вказувати концентрація певних елементів в ґрунтах. Наприклад, наявність йонів важких металів, йонів Феруму може свідчити про металургійну промисловість, а йонів Стронцію – про місця обробки продуктів із риби. Наявність певних компонентів у зразках або артефактах може доповнити інформацію про погодні умови та клімат.

Екологічні фактори можуть бути пов'язані, наприклад, з використанням конкретних рослинних матеріалів або наявністю певних мікроелементів.

Таким чином, застосування елементного аналізу є корисним інструментом, що використовується в археології і розширює наші знання про історію, культуру та технологічний розвиток стародавніх цивілізацій. Цей метод може бути джерелом глибшої інформації про те, як люди в минулому взаємодіяли зі своїм оточенням та один з одним.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗРАЗКІВ ҐРУНТУ З МІСЦЬ АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК

2.1. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок м. Новгород-Сіверський

Першим дослідженням археологічних матеріалів були ґрунти із місця розкопок у місті Новгород-Сіверський Чернігівської області. Експедиція проходила у серпні 2020 року під керівництвом Кедуна Івана Станіславовича (Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя). Об'єкти за попередніми даними є давньоруськими.

Для дослідження було відібрано зразки ґрунту з 3-ти різних точок-шарів, по 3 повторності для кожної. Також було взято проби материкової породи із трьох різних ділянок як контрольного зразка. Для визначення надалі було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту, визначено потенційну та актуальну кислотність та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Пробопідготовка здійснювалась із попереднім висушуванням зразків. Після збору, зразки були упаковані у попередньо стерилізовані ємності. Після чого зразки було просіяно, вибрано тверді великі рештки. Зразки висушували за температури 105⁰ С протягом 24 годин [1].

Для вимірювання рН ґрунту готували усереднену пробу для кожного зі зразків, ґрунт висушували та диспергували. Проводили вимірювання активної та потенційної кислотності за методичними рекомендаціями для агрохімічних досліджень ґрунтів. Для кожного зразка проводили по 5 вимірювань, дані усереднювали.

Проводили мікроскопіювання зразків ґрунту за допомогою стереомікроскопа МБС-10 за збільшення у 40 разів. Мікроскопіювання зразків додатково проводили за допомогою поляризаційного мікроскопа LEICA DM4500P.

Для спектроскопічних досліджень використовували інфрачервоний спектрометр фірми Shimadzu, Японія (IRAffinity-1S з приставкою The Quest Single Reflection ATR Accessory P/NGS10800). Діапазон вимірювання 4000-400 cm^{-1} , роздільна здатність 4 cm^{-1} . Завдяки тому, що зразки ґрунту є гетерогенним середовищем, поширення світла через цей матеріал є неоднорідним та відрізняється від такого в гомогенному середовищі. Для нівелювання ефекту неоднорідного розсіювання світла гетерогенною системою було застосовано модель Кубелка-Мунк для дифузного поширення світла.

2.2. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок Могриця-Зольники

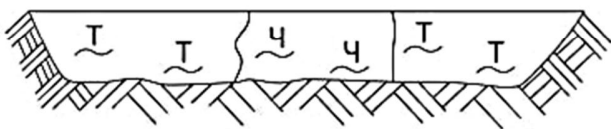
Для дослідження були взято зразки ґрунту із археологічного об'єкта пам'ятки Могриця-Зольники, що розташована на території Сумської області. Розкопки було проведено Археологічною експедицією Національного Університету «Києво-Могилянська академія» у 2021 році.

	Проби
1.	Об'єкт 3
2.	Об'єкт 4
3.	Об'єкт 6
4.	CD 11 дерн
5.	CD 11 лісовий ґрунт
6.	Передматериковий пісок
7.	CD 11 чорнозолистий ґрунт

8.	CD 11 темно-золистий ґрунт
9.	В 11\12 темно-золистий ґрунт
10.	Е3 пд профіль
11.	Е8 вугілля
12.	Квадрат Е7
13.	Квадрат С7

Досліджувані об'єкти, представлені декількома шарами ґрунтів, основним типом яких є лісовий та темно-каштановий лісовий ґрунт.

Об'єкт 3 (пн. профіль)



Об'єкт 4 (пн. профіль)

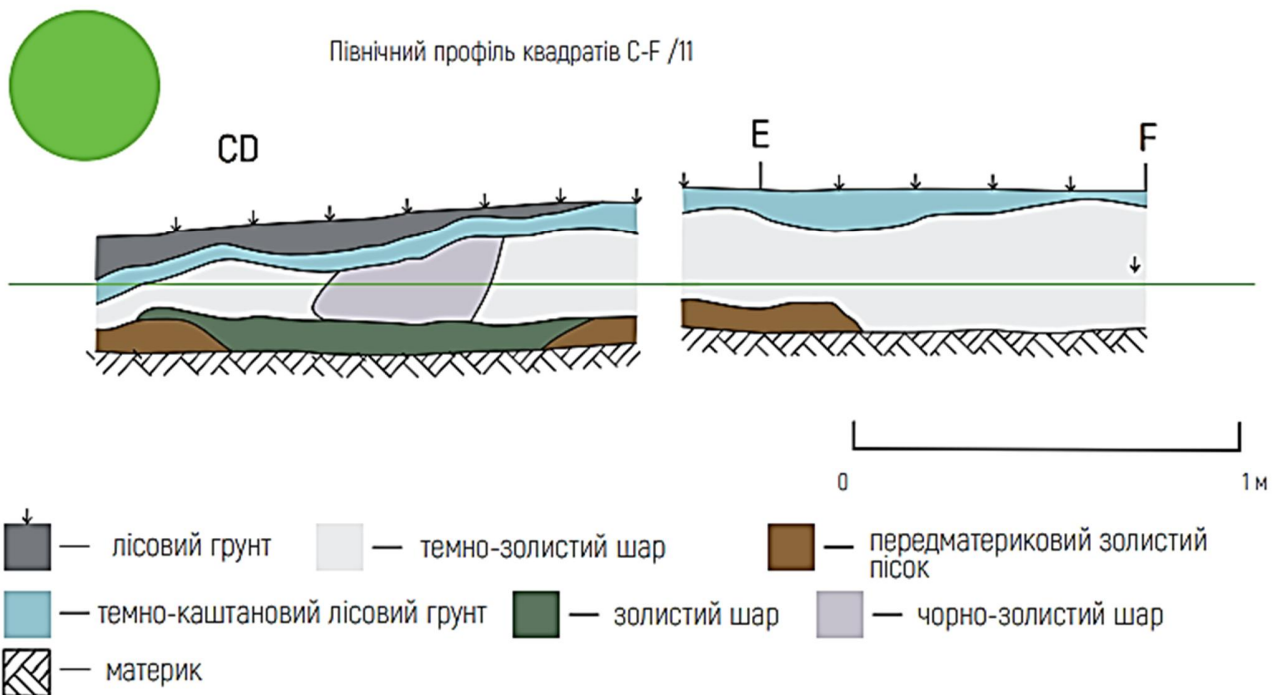
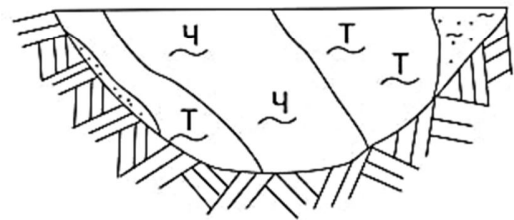


Рис. 2.1. Профілі ґрунтів із археологічного об'єкту Могриця-Зольники

Зольники – це курганоподібні насипи до 3 м висотою, які характеризуються значною насиченістю культурного шару керамікою та побутовими відходами і золою. Вони не належать, ані до поховальних, ані до поселенських пам'яток, ймовірно являють собою культові споруди. До сьогодні їх функціональне призначення точно не відоме. Ця категорія об'єктів виявлена на території басейну Псла не так давно, тому є новою для археології цієї території [3].

Для спектроскопічних досліджень використовували інфрачервоний спектрометр фірми Shimadzu, Японія (IRAffinity-1S з приставкою The Quest Single Reflection ATR Accessory P/NGS10800). Діапазон вимірювання $4000-400\text{ см}^{-1}$, роздільна здатність 4 см^{-1} . Ґрунт є оптично гетерогенним середовищем. Для нівелювання ефекту неоднорідного розсіювання світла гетерогенною системою було застосовано модель Кубелка-Мунк для дифузного поширення світла. Модель Кубелка-Мунк є однією із моделей для опису проходження світла в неоднорідному середовищі та застосовується для пористих чи гетерогенних середовищ. Обробка спектральних даних при аналізі властивостей пропускання світла для таких середовищ викликає проблеми через розсіювання світла, що спричинює послаблення чи зникнення деяких смуг у спектрах. У даній моделі особливості поширення світла через неоднорідні середовища нівелюється за допомогою введення коефіцієнту розсіяння – s та обробки спектрів за допомогою функції Кубелка-Мунк [4].

У літературних джерелах пропонуються методи, що включають обробку зразків ґрунту лугами чи органічними розчинниками. При цьому, органічні сполуки ґрунту можуть вступити у взаємодію із цими речовинами. Також самі розчинники можуть залишитись у зразку та викривити результати, адже FT-IR як метод дослідження є дуже чутливим. У подальшому, як один зі способів, планується розділяти зразки ґрунту на декілька фракцій та використовувати різні специфічні розчинники для кожної з них. Таким чином можна буде окремо екстрагувати різні класи

сполук та провести спектроскопічне дослідження таких зразків. FTIR є методикою, що чутлива до вологи у зразках, яка попри висушування може залишатись у зразках. Для нівелювання цього ефекту та підвищення точності методу, зразки ґрунту досліджували із застосуванням додаткового обладнання ATR, яке дозволяє знімати спектри в умовах порушеного повного відбиття та використовується для неоднорідних порошкоподібних зразків, а також, що є актуальним питанням у цій роботі, при дослідженні зразків, що можуть містити воду. Саме цей спосіб дозволяє додатково зменшити вплив наявності вологи на результати вимірювання [5].

2.3. Дослідження ґрунту з місць розкопок на території Національного заповідника «Софія Київська» (м. Київ)

Для дослідження було відібрано зразки ґрунту з 6-х різних точок, по 3 повторності для кожної.

Було зібрано по 3 точкових проби з кожної ділянки. Надалі було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Проби	Місце, звідки взято проби
1,2,3	Сірий шар ґрунту, південна стінка розкопу.
4,5,6	Жовтий шар ґрунту, південна стінка розкопу.
7,8,9	Чорний шар ґрунту, південна стінка розкопу.
10,11,12	Сірий шар ґрунту, східна стінка розкопу.
13,14,15	Жовтий шар ґрунту, східна стінка розкопу.
16,17,18	Чорний шар ґрунту, східна стінка розкопу.

Задля порівняння ґрунту із культурних шарів зі зразками ґрунту, які не зазнавали антропогенного впливу, було виміряно спектри зразків ґрунту материнської породи. У таких спектрах було ідентифіковано тільки піки, що розглядаються як притаманні мінеральним компонентам: 634 см⁻¹, 2350 см⁻¹ [6]. Тож із цих даних можна припустити, що піки поглинання, які були отримані при спектроскопії зразків ґрунту культурного шару, є результатом антропогенного навантаження.

2.4. Елементний аналіз ґрунту методом протонно-індукованої рентгенівської емісії

Елементний аналіз ґрунту було проведено на базі Центру колективного користування "Прискорювальний мас-спектрометр" в Інституті Прикладної фізики НАН України, м. Суми. Вимірювання виходу рентгенівського випромінювання здійснювалось в камері магнітного спектрометру (рис. 2.2), що входить до складу аналітичного прискорювального комплексу (АПК) ІФ НАН України.

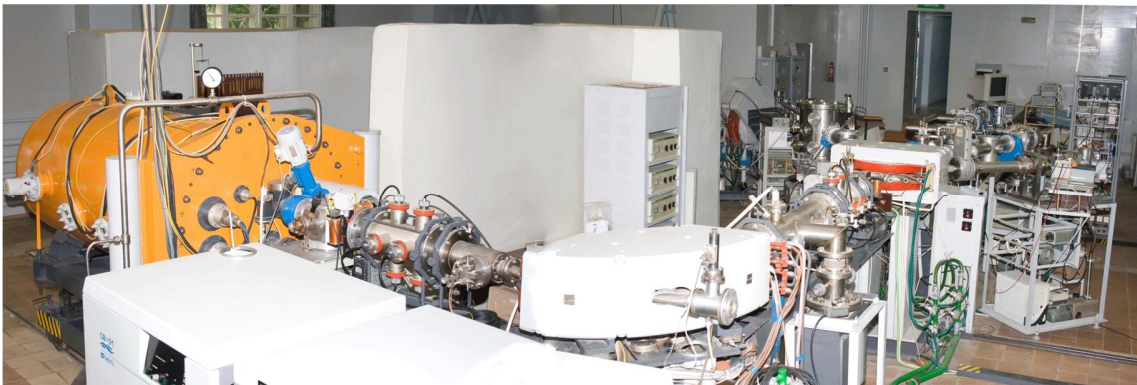


Рис. 2.2. Аналітичний прискорювальний комплекс

Пучок протонів падає по нормалі до поверхні мішені, кут між напрямком на детектор та нормаллю до поверхні мішені складає 45 градусів. Для проведення вимірювань в камеру магнітного спектрометру

був встановлений детектор рентгенівського випромінювання Amptek XR-100SDD SUPER Silicon Drift Detector з енергетичною роздільною здатністю близько 0.2 кеВ (FWHM – повна ширина на половині висоти) за лінією $\text{CuK}\alpha$ 8.05 кеВ [7].

Детектор має Be вікно товщиною 12.5 мікрон і побудований на основі кристала з площею 25 мм^2 та товщиною 500 мікрон. Коліматор, розташований перед кристалом детектора, має діаметр 5.23 мм. Відстань від поверхні мішені до Be вікна детектора складає 65 мм, а від Be вікна до кристалу – 0.06 дюйма. Кристал детектора охолоджується елементом Пельть'є до температури приблизно $-55 \text{ }^\circ\text{C}$. Були також виготовлені джерела живлення для роботи попереднього підсилювача та системи охолодження детектора.

Під час проведення вимірювань спектрів застосовувався інтегратор струму, за допомогою якого вимірювався заряд, який створювався пучком протонів на мішені. Для запобігання впливу явища вторинної електронної емісії на результати вимірювання заряду перед мішенню був встановлений електрод, на який був поданий потенціал -300 В. При проведенні вимірювань до уваги брався мертвий час АЦП. Усі вимірювання спектрів ХРВ проводилися з використанням електронного обладнання виробництва фірми ORTEC [8-9].

Реєстрацію характеристичних спектрів з детектора відбувається за допомогою програмного забезпечення фірми Amptek, а саме DppMCA. Дане програмне забезпечення дозволяє, крім запису спектру в цифровому вигляді та його візуалізації, виділяти конкретні характеристичні лінії та використовуючи бібліотеки елементів та калібрування спектру автоматично визначати елемент.

Розрахунок концентрації елементів відбувається в програмному забезпеченні GUPIXWIN (рис. 2.3)

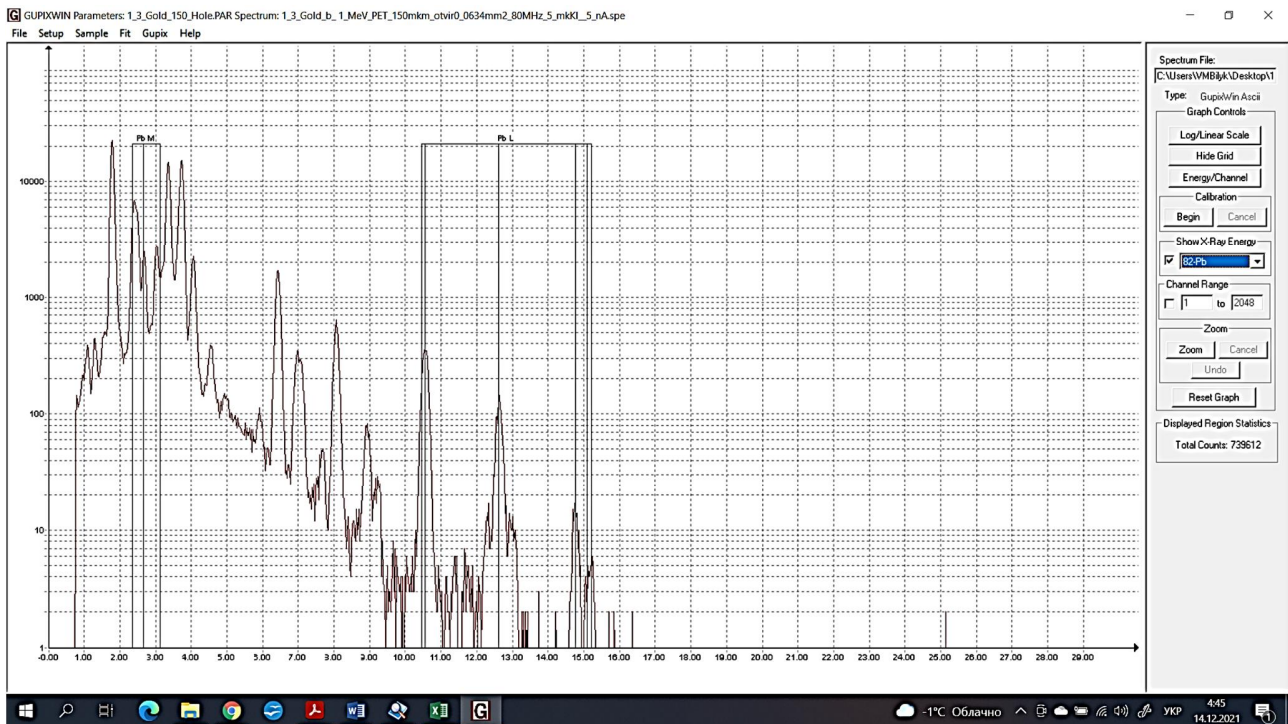


Рис. 2.3. Інтерфейс програми GUPIXWIN

Дана програма дозволяє характеризувати кожну лінію на характеристичному спектрі і автоматично розраховувати концентрації елементів. Крім того програма дозволяє розраховувати концентрації як в чистих елементах так і в оксидах.

2.5. Статистична обробка результатів

Статистична обробка результатів здійснювалась за допомогою програми Excel для Windows. Для кількісних показників розраховували середнє арифметичне (M) і стандартну помилку середнього (m), середнє квадратичне відхилення. Статистична оцінка проводилась за t – критерієм Стюдента на рівні значимості $p \leq 0,05$.

РОЗДІЛ 3

ОЦІНКА СКЛАДУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ҐРУНТАХ З МІСЦЬ АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК

3.1. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок м. Новгород-Сіверський

При візуальному дослідженні зразків ґрунту у зразках, взятих із місця №2 було виявлено рештки деревного вугілля. При мікроскопіюванні цих зразків ґрунту також було виявлено зразки деревного вугілля (лінійні розміри близько 1 мм). При мікроскопіюванні зразків ґрунту було встановлено, що піщинки, взяті із місця №3 (канава) мають округлу та гладку форму, порівняно зі зразками з місця № 1 та № 2 (рис. 3.1.). Наявність піщинок заокругленої форми, виявлених в зразку № 3, може вказувати на тривалий контакт ґрунту з водою, який призвів до механічної обробки ґрунту [1]. Так як зразки для дослідження було відібрано точково, і піщинки заокругленої форми спостерігались у всіх пробах із цього місця, отримані результати характеризують не окрему точку, а весь об'єкт, що досліджувався.

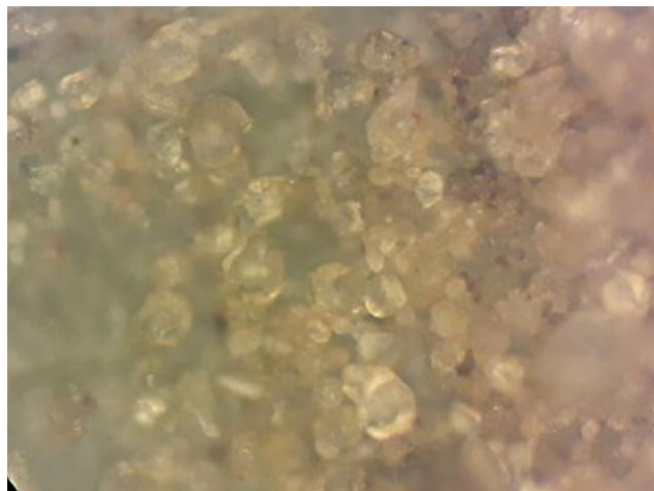


Рис. 3.1. Заокруглені піщинки із місця №3. Збільшення 40x

При дослідженні рН зібраного ґрунту було визначено актуальну та потенційну кислотність. При цьому актуальна або активна кислотність зумовлена підвищеною концентрацією йонів водню, у порівнянні з гідроксид-йонами та визначається наявністю у ґрунті водорозчинних органічних кислот – лимонної, щавлевої, фульвокислот, гідролітично кислих солей та вугільної кислоти. Потенційна кислотність зумовлена йонами водню та алюмінію та пов'язана з наявністю глинистих мінералів. Результати дослідження актуальної та потенційної кислотності представлені у таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

***Значення актуальної та потенційної кислотності
у досліджуваних зразках***

Місце збору проби	Актуальна кислотність	Потенційна кислотність
1	7,50 ±0,01	6,93±0,01
2	7,61±0,02	7,19±0,02
3	7,10±0,01	6,57±0,01
Материнська порода (глина)	8,15±0,01	-

Згідно до отриманих значень рН, зразки ґрунту мають слабко кисле та нейтральне середовище. Для зразка глини (материнської породи) характерне лужне середовище. Загалом не спостерігається великої розбіжності у показниках рН для культурного шару та материнської породи. Для розширення картини потрібно вимірювати рН у кожному із стратиграфічних шарів. Особливий інтерес становитимуть великі розбіжності у значеннях рН, які можуть вказувати на наявність поховань, або великої кількості тваринних решток [2].

В результаті спектроскопічного дослідження зразків ґрунту було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні (4000-400 cm^{-1}). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання органічних молекул (ДНК, білків, ліпідів).

Основні піки поглинання у діапазоні (3800-3600 cm^{-1}) відповідають частотам валентних коливань молекул води, тому не становлять інтересу. У спектрі зразка ґрунту №1 було визначено піки поглинання, що відповідають можуть відповідати молекулам ДНК (1077 cm^{-1}). Піки у діапазоні 1104-1097 cm^{-1} та 1030-1039 cm^{-1} , можуть належати до піків поглинання молекул ДНК, а також і до коливань мінеральної компоненти ґрунту, а саме оксиду кремнію та його модифікацій. У подальшому порівнювали спектри зразків ґрунту, взятих із культурних шарів та спектри, отримані зі зразків материнської породи. У результаті, у зразках материнської породи піків у діапазоні 1104-1097 cm^{-1} та 1030-1039 cm^{-1} піків не було виявлено. У зразку ґрунту, взятого із місця № 1 було ідентифіковано також пік, що характерний для молекул білків (1650 cm^{-1}), і пік поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Fe-O – 542 cm^{-1} [3].

У спектрі зразка №2 було встановлено піки поглинання, що, імовірно, відповідають молекулам ДНК (1097 cm^{-1}), білків (1653 cm^{-1}), ліпідів (1734 та 1745 cm^{-1}) та низку мінеральних компонентів (1039 cm^{-1} – Si-O) (рис. 3.2).

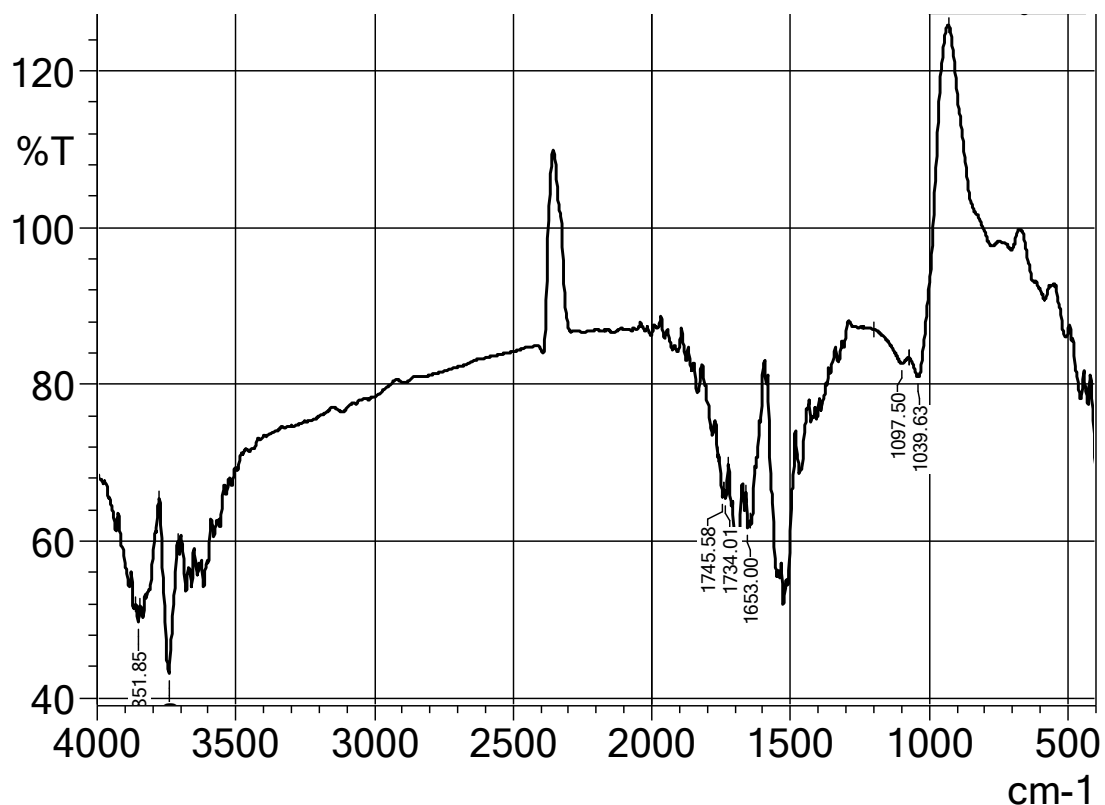


Рис. 3.2. FTIR спектр зразка ґрунту, відібраного із місця № 2

У спектрі, отриманому зі зразка №3 було виявлено піки поглинання, що відповідають молекулам білків (1674 cm^{-1}).

Таблиця 3.2

Характеристика піків поглинання

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки	Посилання
1	2	3	4
№ 1 (споруда)	1077 cm^{-1}	ДНК\мінеральні компоненти	[1, 5-6]

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4
	1650 cm^{-1}	Амідний пік (білки)	
	542 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Fe-O	
№ 2 (споруда)	1097 cm^{-1}	ДНК\мінеральні компоненти	[1, 5-7]
	1653 cm^{-1}	Амідний пік (білки)	
	1734 та 1745 cm^{-1}	Ліпіди	
	1039 cm^{-1}	мінеральні компоненти Si-O	
№ 3 (канава)	1674 cm^{-1}	Амідний пік (білки)	[7]
Материнська порода	634 cm^{-1}	Мінеральні компоненти	[6,8]

Було досліджено ґрунт трьох об'єктів із місця розкопок у м. Новгород-Сіверський. Проводились дослідження фізико-хімічних властивостей ґрунту та наявності органічних решток методом інфрачервоної спектроскопії. У результаті було виявлено наявність білків та, імовірно, ДНК у зразках, а в зразку зі споруди №2 залишки ліпідів, що, наряду з наявністю видимих та мікроскопічних решток деревного вугілля, може

вказувати на місце термічної обробки тваринних матеріалів, зокрема, приготування їжі. При мікроскопіюванні зразків ґрунту у зразку №3 (канава) було виявлено, що піщинки мають округлу форму, яка характерна для ґрунтів, що мали тривалий контакт із водою.

Під час дослідження ґрунту із місць археологічних розкопок вимірювання вмісту загального органічного вуглецю та гумусових речовин не проводилось. У цій роботі увага була зосереджена на спектроскопічні дослідження зразків ґрунту, первинний підбір та апробацію методу. Крім того, дослідження гумусового профілю не є ключовим при аналізі ґрунту з місця археологічних розкопок, бо гумус є верхнім шаром ґрунту, а розкопки сягали вглиб на 1,5-2 метри до материнської породи. У подальших дослідженнях, вже ж таки, планується включати вимірювання вмісту загального органічного вуглецю та гумусових речовин у матеріалі. Під час роботи не було складено профілю ґрунту, що також буде включено до наступних досліджень.

У літературних даних представлено принаймні 2 піки, що проявляються при наявності ліпідів у зразках. Перший пік, що припадає на діапазон 1710–1760 cm^{-1} (характерний для тваринних ліпідів) та пік, що припадає на 2870-2935, який також характерний для ліпідів. У деяких роботах доведення наявності ліпідної фракції відбувається тільки за одним із цих піків [9]. У спектрі, отриманому зі зразків ґрунту із досліджуваного археологічного об'єкту, присутній пік 2905 cm^{-1} , що відповідає такому для ліпідів. Візуально він справді виглядає меншим, ніж пік 1734 cm^{-1} , що може пояснюватись накладанням піку карбонових кислот, які також мають характеристичні піки у цих областях. З іншого боку, для детального дослідження необхідний кількісний чи напівкількісний аналіз. Крім цих двох зазначених піків, характерних для ліпідів, виділяють ще піки валентних коливань -C-H при 3010 cm^{-1} ; коливання CH_2 (1460 cm^{-1}), розтягування C-O-C (1070–1250 cm^{-1}) та деформаційні коливання CH_2 (пік 720 cm^{-1}) [10]. В отриманих спектрах присутні піки, що відповідають 1460

cm^{-1} , та менш інтенсивний пік, що відповідає 3010 cm^{-1} . Внаслідок того, що метод інфрачервоної спектроскопії є чутливим, а, разом з тим, включає можливість неоднозначної інтерпретації отриманих спектрів неоднорідних зразків, є потреба у подальших дослідженнях використати, зокрема, такі методи як мас-спектрометрія, ЯМР та рентгенофлуоресцентний аналіз.

На даному етапі роботи було випробувано методи дослідження ґрунту та здійснено підбір оптимальних способів пробопідготовки зразків. У літературних джерелах пропонуються методи, що включають обробку зразків ґрунту лугами чи органічними розчинниками. При цьому, органічні сполуки ґрунту можуть вступити у взаємодію із цими речовинами. Також самі розчинники можуть залишитись у зразку та викривити результати, адже FT-IR як метод дослідження є дуже чутливим. У подальшому, як один зі способів, планується розділяти зразки ґрунту на декілька фракцій та використовувати різні специфічні розчинники для кожної з них. Таким чином можна буде окремо екстрагувати різні класи сполук та провести спектроскопічне дослідження таких зразків. FTIR є методикою, що чутлива до вологи у зразках, яка попри висушування може залишатись у зразках. Для нівелювання цього ефекту та підвищення точності методу, зразки ґрунту досліджували із застосуванням додаткового обладнання ATR, яке дозволяє знімати спектри в умовах порушеного повного відбиття та використовується для неоднорідних порошкоподібних зразків, а також, що є актуальним питанням у цій роботі, при дослідженні зразків, що можуть містити воду. Саме цей спосіб дозволяє додатково зменшити вплив наявності вологи на результати вимірювання [11-12].

Основні задачі першого етапу роботи полягали також у підборі оптимальних способах інтерпретації спектрів та їхньої математичної обробки. Тому задля порівняння ґрунту із культурних шарів зі зразками ґрунту, які не зазнавали антропогенного впливу, було виміряно спектри зразків ґрунту материнської породи (рис. 3.3).

У таких спектрах було ідентифіковано тільки піки, що розглядаються як притаманні мінеральним компонентам: 634 см⁻¹, 2350 см⁻¹ [13]. Тож із цих даних можна припустити, що піки поглинання, які були отримані при спектроскопії зразків ґрунту культурного шару, є результатом антропогенного навантаження.

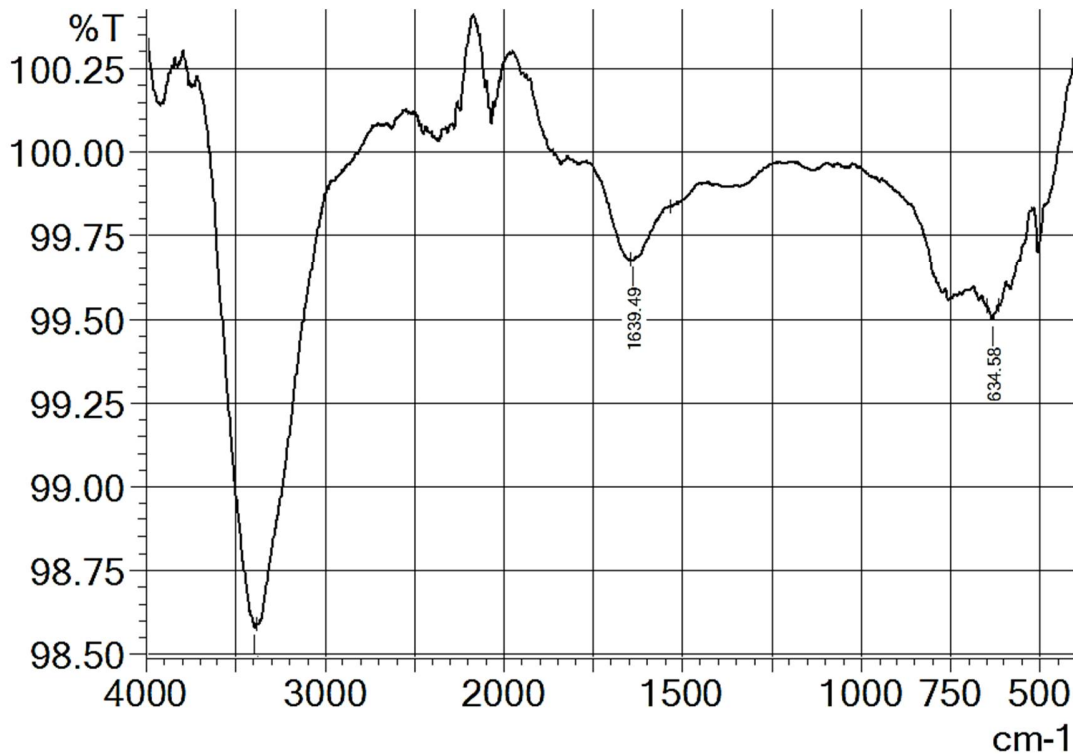


Рис. 3.3. FTIR спектр зразка ґрунту материнської породи

Дослідження складу ґрунту методом інфрачервоної спектроскопії часто використовують для визначення придатності ґрунту для аграрної промисловості. Зокрема, є роботи, у яких фокус зосереджено на дослідженні органічної різноманітності ґрунтів (гумінові кислоти, фульвокислоти) [5].

Аналіз таких досліджень можуть бути корисними для порівняння та інтерпретації результатів дослідження ґрунту з об'єктів археологічних розкопок, бо, хоч дослідження і мають різну мету, всі вони спрямовані на пошук органічних молекул у ґрунті. Дослідження археологічних об'єктів

та артефактів представлені у іноземних джерелах. Так, наприклад, за допомогою інфрачервоної спектроскопії було досліджено хімічний склад вмісту керамічних посудин із етрусського поховання [9]. Дослідниками було визначено, що це імовірні рештки давніх косметичних засобів. Це дослідження було спрямоване на пошук органічних молекул не у ґрунті, а на керамічних виробах, тому у ньому також проводилась інтерпретація FTIR спектрів та їх порівняння [10]. Важливим є також спосіб пробопідготовки, адже на меті, як і при дослідженнях з ґрунтами, було якісне визначення надзвичайно малої кількості органічних молекул серед масиву речовини мінеральної природи. Також, наприклад, у роботах [14-15] було досліджено вміст амфор затонулого корабля. Так, підхід із застосування інфрачервоної спектроскопії дозволив встановити, що у амфорах зберігалось вино, маркерною органічною сполукою слугувала тартарова кислота. Отже, застосування інфрачервоної спектроскопії є перспективними для застосування у археології і доповнення історичної реконструкції.

3.2. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок об'єкту Могриця-Зольники

В результаті спектроскопічного дослідження зразків ґрунту було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні (4000-400 cm^{-1}). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Si-O – 1100 cm^{-1} та Fe-O – 542 cm^{-1} а також піки, притаманні оксидам Алюмінію.

Алюміній, який піддався окисленню, часто демонструє характерні смуги поглинання, пов'язані з різними хімічними сполуками, присутніми в оксидному шарі, в його FTIR спектрі. Найпоширенішим типом окисленого

алюмінію є оксид алюмінію (Al_2O_3), і його спектр FTIR може демонструвати декілька спектральних характеристик. Вібрація розтягування металу й кисню є найпомітнішим компонентом спектру FTIR оксиду алюмінію. Часто це відбувається в діапазоні від 400 до 800 cm^{-1} . Залежно від конкретного типу оксиду алюмінію (наприклад, альфа-, гамма- або аморфний оксид алюмінію) точне розташування цієї смуги може змінюватися. Згинальні коливання зв'язків алюміній-кисень-алюміній складають ще одну важливу смугу. Ці смуги утворюються між 700 і 1100 cm^{-1} , що можна спостерігати на досліджуваних спектрах при 1006 cm^{-1} . В залежності від міри зволоженості ґрунту або інших речовин у спектрі інтенсивність та широта піків, що відповідають гідроксильним групам, може змінюватись. Так, розтягування -ОН спричинюють утворення смуг розміром від 3000 до 3700 cm^{-1} .

В отриманих спектрах також були присутні піки, притаманні кремнезему. Коливання розтягування зв'язків Si-O-Si відповідають за більшість смуг у спектрі FTIR SiO_2 . Вони знаходяться у діапазоні від 1000 до 1200 cm^{-1} . Основна смуга розтягування Si-O-Si знаходиться в діапазоні 1000–1100 cm^{-1} .

Піки, що відповідають згинальним коливанням знаходяться у діапазоні 450 до 800 cm^{-1} . Групи силанолу (Si-OH): валентні коливання O-H можуть викликати видимість смуг у діапазоні 3200–3700 cm^{-1} , якщо поверхня діоксиду кремнію містить групи силанолу (Si-OH). Додаткові смуги в спектрі FTIR можуть бути результатом домішок зразка діоксиду кремнію або інших хімічних речовин. Наприклад, смуги, що відповідають карбонатам або іншим домішкам, можуть бути видимими, якщо кремнезем містить ці речовини. Залежно від того, чи є діоксид кремнію аморфним чи кристалічним, точний спектр може змінюватися. Кварц та інші кристалічні форми SiO_2 мають більш організовані та впорядковані спектри. В отриманому спектрі, основним характеристичним піком, що відповідає коливанням розтягнення Si-O-Si зв'язків є піки у діапазоні 1050-1078 cm^{-1} .

Такі результати є передбачуваними з огляду на природу досліджуваного матеріалу. При цьому для різних ґрунтів спостерігається різниця вмісту оксиду Силіцію та оксиду Феруму, що виявляється у різній інтенсивності піків пропускання, а також було підтверджено елементним аналізом. В отриманих спектрах пропускання було також визначено наявність піків, що притаманні карбонату Кальцію (CaCO_3) [15].

Про наявність органічних речовин, крім основних характеристичних піків, притаманних певним молекулам, можуть свідчити піки, що відповідають 2970 см^{-1} та 2860 см^{-1} , і належать до симетричних та антисиметричних валентних коливань CH_2 -груп, характерних для органічних сполук. У зразках №1 (Об'єкт 3), №2 (Об'єкт 4), №3 (Об'єкт 6), №5 (CD 11 дерн), №11 (В 11\12), №13 (Е3 PD профіль), №15 (квадрат Е7) та №16 (квадрат С7) було виявлено залишки органічних речовин (рис. 3.4). При цьому у зразку №11 (В11\12) велика кількість органічних сполук, із записів про даний зразок, зумовлена, імовірно, всього, частинами пошкодженого кореня рослини [16].

Для зразка №3 (Об'єкт 6) характерна набагато більша кількість органічних сполук, порівняно із іншими зразками ґрунту. У порівнянні, піки такої інтенсивності, притаманні речовинам сучасного походження. При цьому ідентифіковано характеристичні піки для рослинних смол. Зважаючи на поширення соснових дерев у місці розкопок та вміст органічних речовин, зокрема дитерпенових смол, які характерні саме для хвойних рослин, можна припустити, що велика кількість органічних речовин у даному зразку спричинена наявністю рослинних решток сучасних хвойних рослин [16-17].

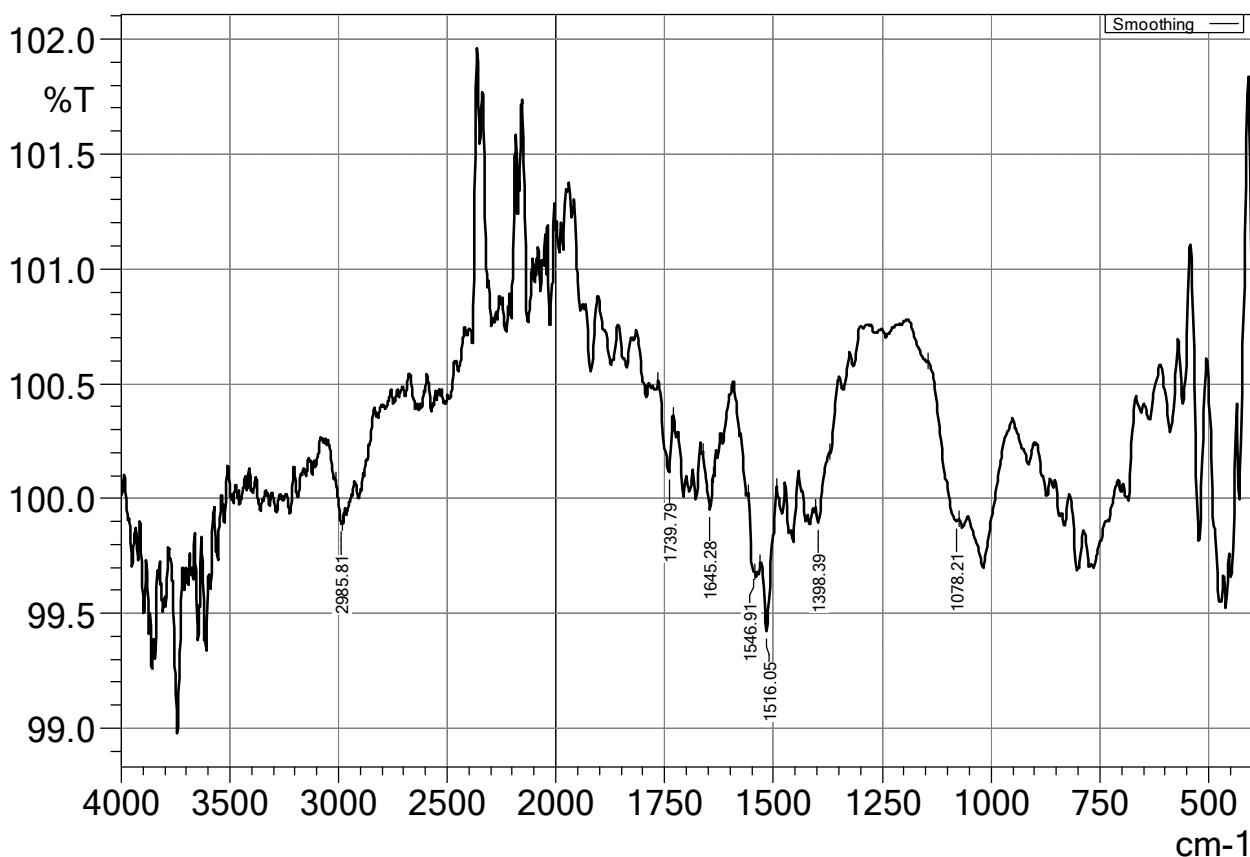


Рис. 3.4. FTIR спектр зразка ґрунту №13 (Е3 PD профіль)

Для зразків №5 (CD 11 дерн), №13 (Е3 PD профіль), №15 (квадрат Е7) та №16 (квадрат С7) було встановлено кількості органічних речовин, зокрема було ідентифіковано піки поглинання, що відповідають таким для молекул протеїнів. Для зразку №13 (Е3 PD профіль) характерна наявність піків поглинання, що притаманні органічним речовинам, зокрема смолам рослинного походження, а саме хвойних рослин. Так, наприклад, для цього зразка характерні піки при 1450 та 1355 cm^{-1} , що зумовлені розтягненням С–Н у метильних та метиленових групах у структурі аліфатичних карбонових кислот. Також для цього зразка притаманні піки при 2870 та 2,930 cm^{-1} , що відповідають розтягненню С–Н у метильних та метиленових групах ароматичних кілець у структурі дитерпенів.

У таких спектрах було отримано широкі піки при 3500 см^{-1} , які вказують на коливання груп -ОН та утворення водневих зв'язків (табл. 3.3). Також було отримано піки при 1460 см^{-1} через асиметричну деформацію С-Н та вузький пік при 1690 см^{-1} , що притаманно карбоновим кислотам рослинних смол. Піки при 550 см^{-1} і 1240 см^{-1} характерні для зв'язків С-О, а вузький пік при 829 см^{-1} , що відповідає вібрації С-О. Розтягнення -ОН груп в ароматичному кільці спричинює появу 650 і 820 см^{-1} смуг. Із наявних результатів спектроскопічного аналізу можна припустити, що у зразку присутні смоли хвойних рослин сучасного походження [17].

Таблиця 3.3

Характеристика піків поглинання

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки
1	2	3
Всі зразки	$540\text{-}545\text{ см}^{-1}$	Мінеральні компоненти Fe-O
Всі зразки	$1015\text{-}1039\text{ см}^{-1}$	Мінеральні компоненти Si-O
Всі зразки	$1000\text{-}1080$	Мінеральні компоненти Al(OH) ₃
Зразок № 15	Область $2985\text{ – }2865\text{ см}^{-1}$	Коливання CH ₂ групи (присутність органічних речовин)
Зразки № 16-18	$2866\text{-}2871\text{ см}^{-1}$	Коливання CH ₂ групи (присутність органічних речовин)
Об'єкт 3,4	2720 см^{-1}	Є слідові залишки органічних речовин, піки при 2720 см^{-1} .

Продовження таблиці 3.3

1	2	3
Об'єкт 6		Органічні речовини представлені у великій кількості, зокрема рослинні олії, смоли – дитерпенові сполуки (смоли хвойних рослин).
CD 11 дерн		Слідові кількості органічних речовин. Характеристичні піки, що притаманні білкам слабкої інтенсивності.
CD 11 лісовий ґрунт, передматериковий пісок, CD 11 чорнозолистий ґрунт, CD 11 темно-золистий ґрунт		Органічних речовин не ідентифіковано.
В 11\12 темно-золистий ґрунт		Велика кількість сучасних органічних речовин, згідно до опису зразка, частини кореня сучасних рослин.
E3 PD профіль	2870 та 2,930 см ⁻¹ 1450 та 1355 см ⁻¹	Характеристичні піки для протеїнів, рослинних олій, тваринних жирів представлені високо інтенсивними піками. У зразку наявні органічні речовини. При порівнянні із зразками, із забрудненням органікою

Продовження таблиці 3.3

1	2	3
		сучасного походження, у цьому зразку кількість органічних речовин є помірною, імовірно, має антропогенне походження.
Е8 вугілля		Органічних речовин не ідентифіковано. Для зразків, що піддавались обробці вогнем відсутність органічних речовин при спектроскопічному дослідженні є характерною. Органічні речовини рослинного та тваринного походження руйнуються під дією високих температур.
Квадрат Е7	Область 2985 – 2865 cm^{-1}	Слідові залишки органічних речовин (протеїнів), велика кількість CaCO_3 .
Квадрат С7	Область 2985 – 2865 cm^{-1}	Характеристичні піки для протеїнів, рослинних олій представлені високо інтенсивними піками. У зразку наявні органічні речовини. При порівнянні із зразками, із забрудненням органікою сучасного походження, у цьому зразку кількість органічних речовин є помірною, імовірно, має антропогенне походження.

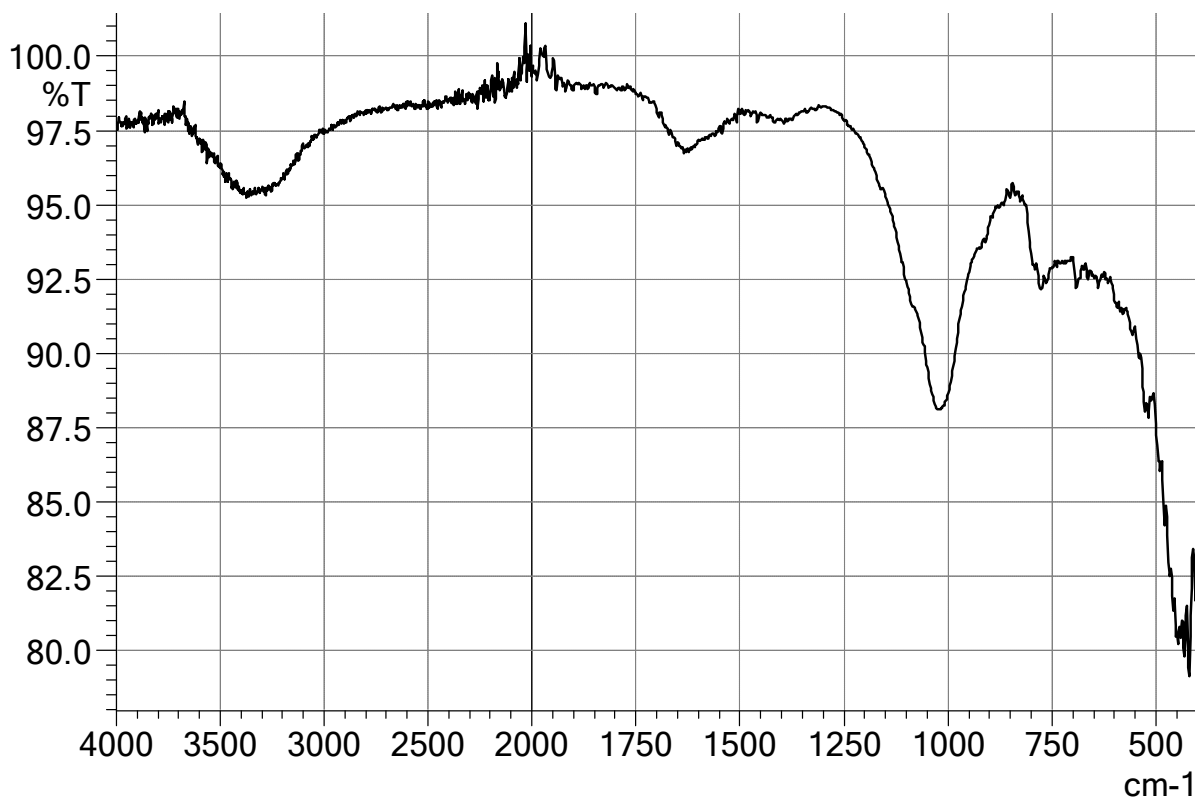


Рис. 3.5. FTIR спектр чорнозolistого ґрунту

Після спектроскопічного дослідження для зразків №2 (Об'єкт 4), №4 (CD 11 дерн), № 7 (CD 11 чорнозolistий ґрунт), №8 (CD 11 темнозolistий ґрунт), №10 (ЕЗ PD профіль) та зразок №13 (Квадрат С7) було проведено елементний аналіз (рис. 3.5).

Елементний аналіз – точний інструмент, який дозволяє визначити елементний склад досліджуваного ґрунту та, за присутністю певних елементів ідентифікувати тип та інтенсивність антропогенного впливу. Так, наприклад, присутність у ґрунті одночасно елементів Р, Мп, Zn у підвищених концентраціях, характерна для зольників, елементів Р, К, Mg – для вогнищ, Р, К – для кухонних та побутових ям, одночасна наявність елементів Cr та V притаманна для місць обробки рослин, наявність Са, Р, Sr може бути індикатором наявності органічних решток. А Sr окремо, визначає місця, в яких можуть міститись (або містились) кісткові відходи.

При цьому, у всіх випадках, де мова йде про органічні рештки, характерна наявність Р у підвищених концентраціях. Загалом, вміст у ґрунтах хімічних елементів та їх сполук може варіюватись в залежності від типів ґрунтів, значення рН (кислотності) та антропогенного навантаження. Проте дослідження елементного складу в межах одного археологічного об'єкту може бути точним для встановлення різниці складу між шарами [18-19].

Так, при дослідженні елементного складу ґрунтів із місця розкопок було встановлено, що у зразках №2 (Об'єкт 4), № 7 (CD 11 чорнозолистий ґрунт), №10 (ЕЗ PD профіль) та зразок №13 (Квадрат С7) наявний Фосфор, у кількостях, які перевищують середні значення вмісту Фосфору у ґрунтах. Для Фосфору (Р) характерний валовий вміст у ґрунті в межах 0,1-0,2 %. Результати, отримані у цьому дослідженні складають більший відсоток, так, наприклад, для зразка №13 (Квадрат С7) вміст Фосфору складає $1,31 \pm 0,01$ %. Результати елементного аналізу для зразків ґрунту представлені у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Вміст елементів у зразках ґрунту

Зразок	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SrO
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Норма для ґрунтів	0,1-0,2%	0,05 і 0,5 %	2-3%	1-3%	0,009	0,0014-0,007%	0,06%	0,5-1,0, 8-10%	0,00-74%	До 0,06 %
№2 (Об'єкт 4)	1,34	0,5	1,21	2,2	0	0	0,13	0,88	0	0,01
№4 (CD 11 дерн)	0,54	0	1,02	0,46	0,04	0	0,12	0,9	0,01	0

Продовження таблиці 3.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
№ 7 (CD 11 чорно-золистий ґрунт)	0,77	0	1	2,72	0,05	0	0,13	0,87	0,01	0
№8 (CD 11 темно-золистий ґрунт)	0	0	1,1	2,97	0	0,01	0,1	0,9	0,01	0,01
№10 (E3 PD профіль)	0,23	1,41	3,9	53,1	0,5	0	1,36	11,1	0,18	0,25
№13 (Квадрат С7)	1,31	0,12	2,54	64,28	0,38	0	1,57	11,0	0,24	0,31

Так, найвищий вміст Фосфору, Кальцію, Калію та Стронцію характерний для об'єктів №10 (E3 PD профіль) та №13 (Квадрат С7). Одночасне підвищення концентрацій цих елементів у зразках спричинене наявністю органічних речовин у ґрунті. При цьому поєднання таких елементів як Фосфор, Кальцій, Стронцій характерне для органічних решток, а Фосфор, Манган та Цинк – для золи [20]. Отже, у зразках ґрунтів №10 та №13 присутні рештки органічного походження, кісткові рештки та зола тваринного і рослинного походження. Зола тваринних організмів представлена Кальцієм і Фосфором, для рослинних зольних компонентів характерний високий вміст Калію (як це спостерігається в результаті проведення елементного аналізу). Крім того, наявність органічних молекул було отримано під час першого етапу дослідження ґрунтів – FTIR спектроскопії, де було ідентифіковано наявність молекул білків у зразках [21].

Згідно до опису об'єкту дослідження, ґрунт із об'єктів №7 та №8 мав би містити органічні рештки та елементи, що характерні для золи, але ні

при спектроскопічному, ні при елементному аналізі цих речовин ідентифіковано не було. Можна було би припустити, що спектроскопічний аналіз є неточним для визначення компонентів золи, адже фокус пошуку був зосередженим на високомолекулярних сполуках, які піддаються руйнуванню під дією високих температур (згоряння). При цьому, завдяки елементному аналізу, який дозволяє виявити окремі елементи та низькомолекулярні мінеральні речовини, також не було ідентифіковано наявності органічних речовин поза межами норми, крім незначного підвищення вмісту Фосфору та Мангану (для зразка №7).

Отже, у результаті роботи було проаналізовано якісний склад ґрунтів з місць археологічних розкопок методами FTIR спектроскопії та визначено елементний склад досліджуваних ґрунтів. Первинною метою було визначення наявності органічних решток у зразках. При аналізі результатів спектроскопічного дослідження встановлено, що частина зразків містить слідові залишки органічних речовин, зокрема білків, карбонових кислот. При цьому в одному зі зразків було ідентифіковано велику кількість органічних речовин рослинного походження: смол хвойних рослин, дитерпенових сполук. Таким чином встановлено, що така велика, порівняно з іншими зразками, кількість органічних речовин та висока їх кількість, що було визначено при аналізі інтенсивності піків пропускання, є результатом сучасного походження цих речовин у даному зразку. Дані згодом підтвердились згідно записів археологічної експедиції, встановлено, що це залишки смоли сосни, які забруднили зразок. Така розбіжність у отриманих даних сучасних та давніх зразків також вказує на високу чутливість методу інфрачервоної спектроскопії та показує доцільність її застосування в дослідженнях гетерогенних зразків із низьким вмістом активного компонента.

У результаті роботи було додатково проаналізовано рештки деревного вугілля, обпалених насінин та твердих конкрецій, що траплялись у зразках. При цьому зразки, що піддавались обробці вогнем, не містили

органічних речовин, незважаючи на їхнє біологічне походження, що можна пояснити розкладанням органічних речовин при високій температурі [22].

Частину зразків ґрунту було в подальшому направлено на здійснення елементного аналізу і визначення точного мінерального складу. Для зразків ґрунту було встановлено, що певна частина зразків містила підвищений рівень Кальцію, Калію, Фосфору та Стронцію, що дозволило припустити види антропогенного впливу, що здійснювались на даній території. Так як частина досліджуваних зразків була відібрана із археологічного об'єкту, що представляє зольники - насипи із решками кераміки та побутових відходів, що були перепалені, то імовірно була відсутність органічних речовин у зразках такого ґрунту через температурну обробку. При цьому, при елементному аналізі такі ґрунти мали б містити вищий вміст елементів, що притаманні культурним шарам. У результаті виявлено, що серед зразків зольного ґрунту не визначено присутності органічних речовин методом FTIR і не встановлено наявності мінеральної складової за допомогою елементного аналізу.

У результаті роботи було також здійснено порівняння результатів спектроскопічного та елементного аналізу і отримано підтвердження і відтворення результатів одного методу дослідження, іншим. Ця мета була однією із ключових для подальшого впровадження інфрачервоної спектроскопії як рутинної процедури первинного дослідження культурних шарів в археології.

Таким чином, встановлено, що метод інфрачервоної спектроскопії для аналізу археологічних ґрунтів має доцільність і дозволяє отримати достовірні результати.

3.3. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок у Національному заповіднику «Софія Київська» (м. Київ)

Для дослідження було відібрано зразки ґрунту з 6-х різних точок, по 3 повторності для кожної [24].

Проби	Місце, звідки взято проби
1,2,3	Сірий шар ґрунту, південна стінка розкопу.
4,5,6	Жовтий шар ґрунту, південна стінка розкопу.
7,8,9	Чорний шар ґрунту, південна стінка розкопу.
10,11,12	Сірий шар ґрунту, східна стінка розкопу.
13,14,15	Жовтий шар ґрунту, східна стінка розкопу.
16,17,18	Чорний шар ґрунту, східна стінка розкопу.

При візуальному дослідженні зразків ґрунту у зразках № 6,7 було виявлено рештки мінерального походження (фрагменти кераміки \ фундаменту тощо). Для підтвердження мінеральної природи ідентифікованого фрагменту було проведено спектроскопічні дослідження. У результаті досліджень складу фрагмента органічних складових знайдено не було.

В результаті спектроскопічного дослідження зразків ґрунту було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні (4000-400 см⁻¹). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було

встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання мінеральних компонентів.

Основні піки поглинання у діапазоні ($3800\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ та 1637 см^{-1}) відповідають частотам валентних коливань зв'язаних молекул води, тому не становлять інтересу. У всіх зразках ґрунту було визначено піки поглинання, що відповідають поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Si-O – 1006 см^{-1} та Fe-O – 542 см^{-1} (рис. 3.5). У зразках ґрунту №1-14 не було виявлено піків поглинання органічних сполук, відповідно можна зробити висновок, що у відповідних зразках ґрунту відсутні органічні рештки.

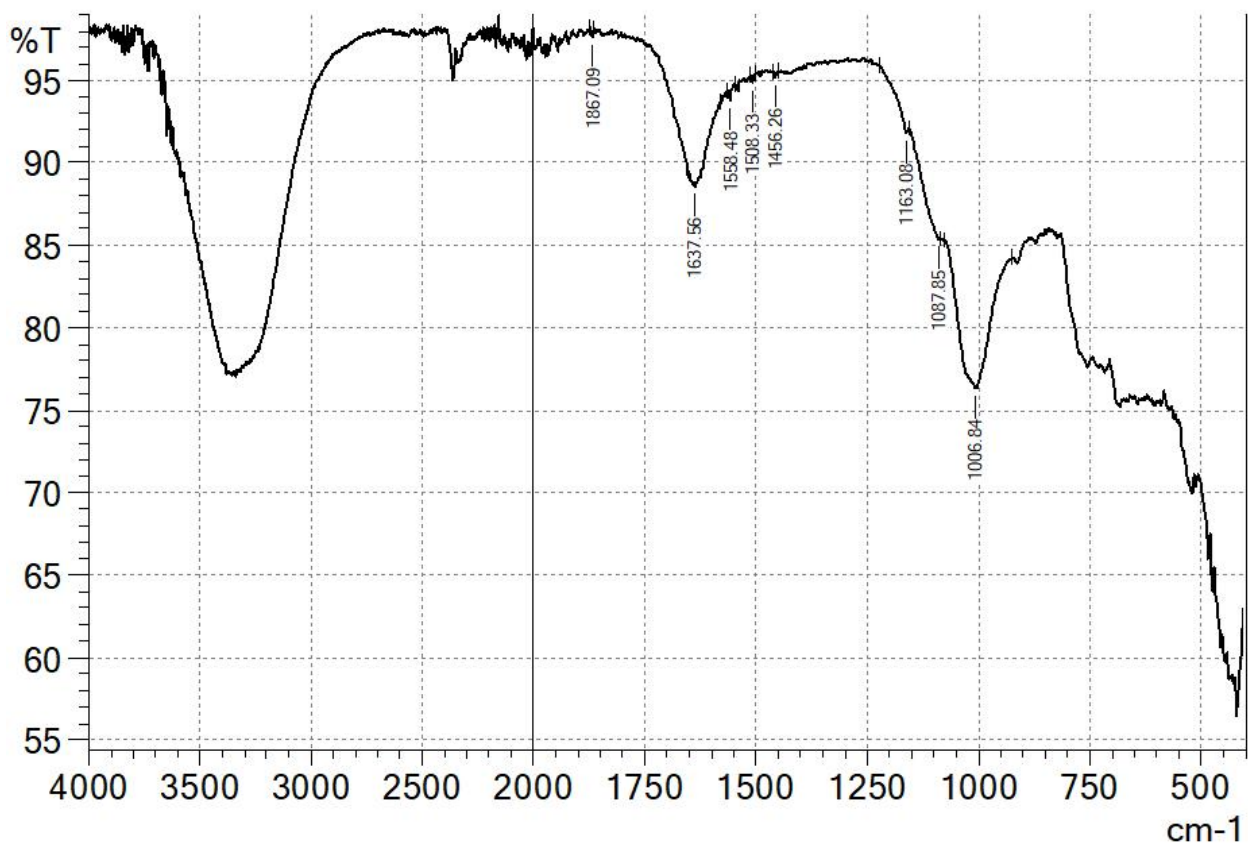


Рис. 3.5. FTIR спектр зразка ґрунту № 3.

Про наявність органічних речовин, крім основних характеристичних піків, притаманних певним молекулам, можуть свідчити піки, що відповідають 2970 см^{-1} та 2860 см^{-1} , і належать до симетричних та

антисиметричних валентних коливань CH_2 -груп, характерних для органічних сполук. У зразках № 15-18 не виявлено характеристичних піків органічних речовин, проте виявлено залишкові піки, що відповідають $2865\text{-}2871\text{ см}^{-1}$ (табл 3.5). Відповідно, можна зробити висновок, що у зразках № 15-18 можуть бути слідові залишки органічних речовин. Це може бути пов'язано із похованням, що розміщувалось у цій ділянці ґрунту.

Смуга поглинання, із піком близько 3400 см^{-1} відповідає коливанням ОН-груп, що задіяні у внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язках. Зміщення цих піків у низькочастотну область (зсув максимуму у ділянку, ближчу до 400 см^{-1}) може свідчити про зменшення кількості вільних гідроксильних груп та утворення водневих зв'язків. Разом із наявністю ідентифікованих органічних решток у зразках, такий зсув може мати значення для інтерпретації, наприклад, підтверджувати наявність білків. У випадку зразків ґрунту № 1-12, де органічних решток не було виявлено, зсув піку поглинання ОН-груп, імовірно, пов'язаний з утворенням водневих зв'язків із мінеральними компонентами ґрунту [25].

Таблиця 3.5

Характеристика піків поглинання

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки
1	2	3
Всі зразки	$540\text{-}545\text{ см}^{-1}$	Мінеральні компоненти Fe-O
Всі зразки	$1015\text{-}1039\text{ см}^{-1}$	Мінеральні компоненти Si-O

Продовження таблиці 3.5

1	2	3
Зразок № 15	2865 cm^{-1}	Коливання CH_2 групи (присутність органічних речовин)
Зразки № 16-18	2866-2871 cm^{-1}	Коливання CH_2 групи (присутність органічних речовин)

Отже, у результаті дослідження зразків ґрунту із розкопок у м. Києві (Національний заповідник «Софія Київська») у зразках №1-14 не було ідентифіковано органічних сполук, у зразках ґрунту із жовтого шару зі східної стінки розкопу та чорного шару східної стінки розкопу було виявлено слідові залишки органічних речовин, що може бути пов'язано із розміщенням поховання у цій ділянці. При цьому, така закономірність може підтверджувати доцільність застосування методу інфрачервоної спектроскопії як чутливого та точного методу. Виявлення слідової кількості органічних речовин є наслідком розміщеного поховання у даній ділянці археологічного об'єкту, що дозволяє використовувати FTIR спектроскопію як первинний інструмент аналізу в польових умовах, що особливо доцільно, якщо мова йде про прилади такого розміру, що їх можна використовувати на місці розкопок [26]. Такі дослідження можуть дати первинні дані і спрямувати подальші напрямки роботи.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО ВСТУПУ:

1. Kasotia, Amrita, Ajit Varma, and D. K. Choudhary. "Deployment of Benign Bacterial Strains to Improve Soil Productivity Under Drought Stress." *Climate Change and the Microbiome: Sustenance of the Ecosphere* (2021): 477-489.. https://doi.org/10.1007/978-3-030-76863-8_25
2. Haluschak, P. "Laboratory methods of soil analysis." *Canada-Manitoba soil survey* (2006): 3-133.
3. Sangwan P, Nain T, Singal K, Hooda N, Sharma N. Soil as a tool of revelation in forensic science: a review. *Anal Methods*. 2020 Nov 21;12(43):5150-5159. doi: 10.1039/d0ay01634a. Epub 2020 Nov 2. PMID: 33135702.
4. Li, Donglin, et al. "Distribution and health-ecological risk assessment of heavy metals: an endemic disease case study in southwestern China." *Environmental Science and Pollution Research* 29.3 (2022): 4260-4275. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15591-x>
5. Bekiaris, Georgios, et al. "Using FTIR-photoacoustic spectroscopy for phosphorus speciation analysis of biochars." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 168 (2016): 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.05.049>
6. Sangwan, Preeti, et al. "Soil as a tool of revelation in forensic science: a review." *Analytical methods* 12.43 (2020): 5150-5159. doi: 10.1039/d0ay01634a. Epub 2020 Nov 2. PMID: 33135702.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 1:

1. Mando, Pier Andrea. "Advantages and limitations of external beams in applications to arts & archeology, geology and environmental problems." *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 85.1-4 (1994): 815-823. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)95930-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)95930-7)

2. Vranová, Valerie, Theodore Danso Marfo, and Klement Rejšek. "Soil scientific research methods used in archaeology—promising soil biochemistry: a mini-review." *Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis* 63.4 (2015): 1417-1426. \ DOI: 10.11118/actaun201563041417
3. Ghimire, Rajan, Stephen Machado, and Prakriti Bista. "Soil pH, soil organic matter, and crop yields in winter wheat—summer fallow systems." *Agronomy Journal* 109.2 (2017): 706-717. \ <https://doi.org/10.2134/agronj2016.08.0462>
4. Gelman, Faina, Ruth Binstock, and Ludwik Halicz. "Application of the Walkley–Black titration for the organic carbon quantification in organic rich sedimentary rocks." *Fuel* 96 (2012): 608-610. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.12.053>
5. Davidson, J. M., et al. "Field measurement and use of soil □ water properties." *Water Resources Research* 5.6 (1969): 1312-1321. \ <https://doi.org/10.1029/WR005i006p01312>
6. Greber, Nicolas D., and Kirsten Van Zuilen. "Multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry: new developments and basic concepts for high-precision measurements of mass-dependent isotope signatures." *Chimia* 76.1-2 (2022): 18-18. DOI: <https://doi.org/10.2533/chimia.2022.18>
7. Poma, Anna, et al. "Analysis of ancient mtDNA from the medieval archeological site of Amiternum (L'Aquila), central Italy." *Heliyon* 5.10 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02586>
8. Williams, Rhys, David Errickson, and Gillian Taylor. "Mapping an archaeological site: Interpreting portable X-ray fluorescence (pXRF) soil analysis at Boroughgate, Skelton, UK." *Journal of Archaeological Science: Reports* 38 (2021): 103109. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2021.103109>
9. Scharl, Sylviane, et al. "Earliest archeological evidence of fertilization in Central Europe." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 186.4 (2023): 375-382 <https://doi.org/10.1002/jpln.202300150>

10. Milek, Karen, et al. "Geochemical Prospection and the Identification of Site Activity Areas." *Handbook of Archaeological Sciences* 2 (2023): 1025-1044. <https://doi.org/10.1002/9781119592112.ch51>
11. Bintliff, John, and Patrick Degryse. "A review of soil geochemistry in archaeology." *Journal of Archaeological Science: Reports* 43 (2022): 103419. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2022.103419>
12. Khanaeva, T.A., Suslova, M.Y., Zemskaya, T.I. *et al.* Microbial diversity in the samples from archeological complexes of the Pazyryk culture (IV–III centuries BC) in northwestern Mongolia. *Microbiology* 82, 43–51 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0026261713010037>
13. Guy, Paul L. "Prospects for analyzing ancient RNA in preserved materials." *Wiley Interdisciplinary Reviews: RNA* 5.1 (2014): 87-94. <https://doi.org/10.1002/wrna.1199>
14. Philips, Anna, et al. "Comprehensive analysis of microorganisms accompanying human archaeological remains." *GigaScience* 6.7 (2017): gix044 <https://doi.org/10.1093/gigascience/gix044>
15. Martin, Nicolas F., and Francis Martin. "Editorial: From Galactic Archeology to Soil Metagenomics — Surfing on Massive Data Streams." *The New Phytologist*, vol. 185, no. 2, 2010, pp. 343–48. JSTOR, <http://www.jstor.org/stable/25609618>. Accessed 11 Nov. 2023.
16. Bergaust, Linda, Lars R. Bakken, and Åsa Frostegård. "Denitrification regulatory phenotype, a new term for the characterization of denitrifying bacteria." (2011): 207-212. <https://doi.org/10.1042/BST0390207>
17. Dodd, Emlyn. "The archaeology of wine production in roman and pre-roman Italy." *American Journal of Archaeology* 126.3 (2022): 443-480 <https://doi.org/10.1086/719697>
18. Pini, Roberta, et al. "Effects of stepped-combustion on fresh pollen grains: Morphoscopic, thermogravimetric, and chemical proxies for the interpretation of archeological charred assemblages." *Review of Palaeobotany and*

- Palynology* 259 (2018): 142-158.
<https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2018.10.005>
19. Zhang, X., Yang, W., Xin, X. *et al.* Poor physical structural components restrict soil fertility and crop productivity for wheat–maize cropping. *Nutr Cycl Agroecosyst* **117**, 169–184 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10705-020-10063-z>
 20. Monnier, G., Frahm, E., Luo, B. *et al.* Developing FTIR Microspectroscopy for the Analysis of Animal-Tissue Residues on Stone Tools. *J Archaeol Method Theory* **25**, 1–44 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10816-017-9325-3>
 21. [Linford, Neil. "The application of geophysical methods to archaeological prospection." *Reports on progress in physics* 69.7 (2006): 2205. DOI 10.1088/0034-4885/69/7/R04
 22. Křivánek, R. Comparison Study to the Use of Geophysical Methods at Archaeological Sites Observed by Various Remote Sensing Techniques in the Czech Republic. *Geosciences* 2017, 7, 81. <https://doi.org/10.3390/geosciences7030081>
 23. Mastrolonardo, G., Francioso, O., Di Foggia, M. *et al.* Soil pyrogenic organic matter characterisation by spectroscopic analysis: a study on combustion and pyrolysis residues. *J Soils Sediments* **15**, 769–780 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11368-014-1034-x>
 24. Edelmann, A., Diewok, J., Baena, J.R. *et al.* High-performance liquid chromatography with diamond ATR–FTIR detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in red wine. *Anal Bioanal Chem* **376**, 92–97 (2003). <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1879-0>
 25. Hamilton, D.L. Conservation of Cultural Materials from Underwater Sites. *Archives and Museum Informatics* **13**, 291–323 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1012420510516>

26. Rizzo, A. Progress in the application of ATR-FTIR microscopy to the study of multi-layered cross-sections from works of art. *Anal Bioanal Chem* 392, 47–55 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2064-2>
27. Silva, L.G., Péres, A.F.S., Freitas, D.L.D. et al. ATR-FTIR spectroscopy in blood plasma combined with multivariate analysis to detect HIV infection in pregnant women. *Sci Rep* 10, 20156 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-77378-3>
28. Abdullahi, S. S., Güner, S., Musa, Y. K. I. M., Adamu, B. I., & Abdulhamid, M. I. (2016). Simple method for the determination of band gap of a nanopowdered sample using Kubelka Munk theory. *NAMP J*, 35, 241-246
29. Guirado, Salvador, Francisco J. Fortes, and J. Javier Laserna. "Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system." *Talanta* 137 (2015): 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.033>
30. Lindgren, F.T., Stevens, G.R. & Jensen, L.C. Elemental C, H and N microanalysis of crushed rock and soil samples. *J Am Oil Chem Soc* 49, 208–214 (1972). <https://doi.org/10.1007/BF02582579>

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 2:

1. Tatzber, M., et al. "An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy." *Environmental Chemistry Letters* 5.1 (2007): 9-12. DOI:10.1007/s10311-006-0079-5.
2. Архів «Києво-Могилянської Академії». «Науковий звіт про комплексні дослідження Зольника-2 та прилеглої території розташованої поруч із с. Могриця Сумського району Сумської області в 2021 році» // на кафедрі археології НаУКМА. Київ, 2021
3. Kabanov, Dmitriy, and Oleh Bilynskyi. “Пам’ятки скіфського часу у верхів’ях Псла (Scythian Time Sites on the Upper Psel).”

Www.academia.edu, vol. 4, no. ISSN 2227-4952, 2015, www.academia.edu/.
Accessed 19 Feb. 2023

4. Lettieri, M., and M. T. Giannotta. "Investigations by Ft-Ir Spectroscopy on Residues in Pottery Cosmetic Vases from Archaeological Sites in the Mediterranean Basin." *Int J Exp Spectroscopic Tech* 2.009 (2017). DOI:[10.35840/2631-505X/8509](https://doi.org/10.35840/2631-505X/8509)
5. Linker, Raphael, et al. "Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy." *Chemosphere* 61.5 (2005): 652-658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.034>.
6. Lettieri, M., and M. T. Giannotta. "Investigations by Ft-Ir Spectroscopy on Residues in Pottery Cosmetic Vases from Archaeological Sites in the Mediterranean Basin." *Int J Exp Spectroscopic Tech* 2.009 (2017). DOI:[10.35840/2631-505X/8509](https://doi.org/10.35840/2631-505X/8509)
7. Delion, D. S., R. J. Liotta, and Ramon Wyss. "Theories of proton emission." *Physics reports* 424.3 (2006): 113-174. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.11.001>
8. Folkmann, F., et al. "Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis." *Nuclear Instruments and Methods* 116.3 (1974): 487-499. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(74\)90831-3](https://doi.org/10.1016/0029-554X(74)90831-3)
9. Chebakova, Kristina A., et al. "X-ray fluorescence spectroscopy features of micro-and nanoscale copper and nickel particle compositions." *Nanomaterials* 11.9 (2021): 2388. doi: [10.3390/nano11092388](https://doi.org/10.3390/nano11092388)

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 3:

1. Rentier, E. S., and L. H. Cammeraat. "The environmental impacts of river sand mining." *Science of The Total Environment* 838 (2022): 155877. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155877>

2. Msimbira, Levini A., and Donald L. Smith. "The roles of plant growth promoting microbes in enhancing plant tolerance to acidity and alkalinity stresses." *Frontiers in Sustainable Food Systems* 4 (2020): 106. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.00106>
3. Oyebanjo OM, Ekosse GE, Odiyo JO. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the Parikh SJ, Goyne KW, Margenot AJ, Mukome FND, Calderón FJ. Chapter One – Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. In: Sparks DL, editor. *Advances in Agronomy*. Volume Academic Press; 2014. 1–148 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800132-5.00001-8>
4. Kasem MA, Yousef I, Alrowaili ZA, Zedan M, El-Hussein A. Investigating Egyptian archeological bone diagenesis using ATR-FTIR microspectroscopy. *J Radiat Res Appl Sci*. 2020;13(1):515–27. <https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1752480>
5. Trykoz L, Borziak O, Savchuk V. Study of interaction of clay-contained materials by infrared-spectroscopy method. *Collected scientific works of Ukrainian State University of Railway Transport*. 2017;171(1):44–52. <https://doi.org/10.18664/1994-7852.171.2017.111402>
6. Ferro, Lorenza, et al. "Statistical Methods for Rapid Quantification of Proteins, Lipids, and Carbohydrates in Nordic Microalgal Species Using ATR–FTIR Spectroscopy." *Molecules* 24.18 (2019): 3237. DOI:10.3390/molecules24183237.
7. Forfang, Kristin, et al. "FTIR spectroscopy for evaluation and monitoring of lipid extraction efficiency for oleaginous fungi." *PloS one* 12.1 (2017): e0170611. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0170611>
8. Linker, Raphael, et al. "Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy." *Chemosphere* 61.5 (2005): 652-658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.034>

9. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis D. Peak, in Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2013.
10. Morales, Nidia A., et al. "Total and bioaccessible arsenic and lead in soils impacted by mining exploitation of Fe-oxide-rich ore deposit at Cerro de Mercado, Durango, Mexico." *Environmental Earth Sciences* 73.7 (2015): 3249-3261. DOI:[10.1007/s12665-014-3617-7](https://doi.org/10.1007/s12665-014-3617-7)
11. Dodd, Emlyn. "The archaeology of wine production in roman and pre-roman Italy." *American Journal of Archaeology* 126.3 (2022): 443-480 <https://doi.org/10.1086/719697>
12. Mastrolonardo, G., Francioso, O., Di Foggia, M. *et al.* Soil pyrogenic organic matter characterisation by spectroscopic analysis: a study on combustion and pyrolysis residues. *J Soils Sediments* 15, 769–780 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11368-014-1034-x>
13. Edelmann, A., Diewok, J., Baena, J.R. *et al.* High-performance liquid chromatography with diamond ATR–FTIR detection for the determination of carbohydrates, alcohols and organic acids in red wine. *Anal Bioanal Chem* 376, 92–97 (2003). <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1879-0>
14. Hamilton, D.L. Conservation of Cultural Materials from Underwater Sites. *Archives and Museum Informatics* 13, 291–323 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1012420510516>
15. Lettieri, M., and M. T. Giannotta. "Investigations by Ft-Ir Spectroscopy on Residues in Pottery Cosmetic Vases from Archaeological Sites in the Mediterranean Basin." *Int J Exp Spectroscopic Tech* 2.009 (2017). DOI:[10.35840/2631-505X/8509](https://doi.org/10.35840/2631-505X/8509)
16. Linker, Raphael, et al. "Soil identification and chemometrics for direct determination of nitrate in soils using FTIR-ATR mid-infrared spectroscopy." *Chemosphere* 61.5 (2005): 652-658. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.034>.

17. Kasem, Mohamed A., Richard E. Russo, and Mohamed Abdel Harith. "Influence of biological degradation and environmental effects on the interpretation of archeological bone samples with laser-induced breakdown spectroscopy." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26.9 (2011): 1733-1739 <https://doi.org/10.1039/C1JA10057B>
18. Guirado, Salvador, Francisco J. Fortes, and J. Javier Laserna. "Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system." *Talanta* 137 (2015): 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.033>
19. Lindgren, F.T., Stevens, G.R. & Jensen, L.C. Elemental C, H and N microanalysis of crushed rock and soil samples. *J Am Oil Chem Soc* 49, 208–214 (1972). <https://doi.org/10.1007/BF02582579>
20. Morales, Nidia A., et al. "Total and bioaccessible arsenic and lead in soils impacted by mining exploitation of Fe-oxide-rich ore deposit at Cerro de Mercado, Durango, Mexico." *Environmental Earth Sciences* 73.7 (2015): 3249-3261. DOI:[10.1007/s12665-014-3617-7](https://doi.org/10.1007/s12665-014-3617-7)
21. Mastandrea, Adelaide et al. "The Characterisation of Sedimentary Organic Matter in Carbonates with Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy." (2011). *Lecture Notes in Earth Sciences* 131:331-342 DOI:[10.1007/978-3-642-10415-2_21](https://doi.org/10.1007/978-3-642-10415-2_21) In book: *Advances in Stromatolite Geobiology* (pp.331-342)
22. Kasem MA, Yousef I, Alrowaili ZA, Zedan M, El-Hussein A. Investigating Egyptian archeological bone diagenesis using ATR-FTIR microspectroscopy. *J Radiat Res Appl Sci* [Internet]. 2020;13(1):515–27. Available from: <https://doi.org/10.1080/16878507.2020.1752480>
23. Wu, H., Chen, W., Rong, X. *et al.* In situ ATR-FTIR study on the adhesion of *Pseudomonas putida* to Red soil colloids. *J Soils Sediments* 14, 504–514 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0817-9>
24. Т. Бобровський та ін. «Дослідження у садибі Софійського собору». *Археологічні дослідження в Україні* (2020), с. 74-83.

25. Tunega, Daniel, et al. "Hydrogen bonds and solvent effects in soil processes: a theoretical view." *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules: Computational Methods and Applications* (2008): 321-347.
26. Dudek, Michał, et al. "Mid-infrared spectroscopy supports identification of the origin of organic matter in soils." *Land* 10.2 (2021): 215. <https://doi.org/10.3390/land10020215>

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ.....	6
1.1. Біологічні та фізико-хімічні методи дослідження ґрунтів.....	6
1.2. Використання інфрачервоної спектроскопії в дослідженні ґрунтів.....	14
1.3. Дослідження елементного складу ґрунтів	17
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	20
2.1. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок м. Новгород-Сіверський	20
2.2. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок Могриця-Зольники.....	21
2.3. Дослідження ґрунту з місць розкопок на території Національного заповідника «Софія Київська» (м. Київ).....	24
2.4. Елементний аналіз ґрунту методом протонно-індукованої рентгенівської емісії	25
2.5. Методи статистичної обробки результатів дослідження.....	27
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА СКЛАДУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ҐРУНТАХ З МІСЦЬ АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК.....	28
3.1. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок м. Новгород-Сіверський	28
3.2. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок об'єкту Могриця-Зольники	36

3.3. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок у Національному заповіднику «Софія Київська» (м. Київ)	48
--	----

Список використаних джерел	52
----------------------------------	----

Навчальне видання

О. В. ПИХОВА

**БІОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ
ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ**

Монографія

Технічний редактор – І. П. Борис
Верстка, макетування – О. В. Борщ

Книга друкується в авторському редагуванні.

Підписано до друку 21.11.23 р.	Формат 60x84/16	Папір офсетний
Гарнітура Times	Обл.-вид. арк. 2,24	Тираж 100 прим.
Замовлення № 874	Ум. друк. арк. 3,72	



Ніжинський державний університет
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3^А
(04631) 7–19–72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net
www.ndu.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.