

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Пихова Ольга Володимирівна

УДК 577.1:[543.38:631.4]:902.2(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

**БІОЛОГІЧНІ ПІДХОДИ ДО ОЦІНКИ СКЛАДУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН
В ҐРУНТАХ ТА АРХЕОЛОГІЧНИХ АРТЕФАКТАХ З МІСЦЬ
АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК**

Спеціальність 091 – Біологія та біохімія

Галузь знань 09 – Біологія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Пихова Ольга Володимирівна

Науковий керівник: Кучменко Олена Борисівна, доктор біологічних наук,
професор

Ніжин – 2023

АНОТАЦІЯ

Пихова О.В. Біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 091 – Біологія та біохімія. – Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя, Ніжин, 2023.

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. 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. 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. 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. На відміну від традиційних колориметричних методів, аналіз вмісту фосфору за допомогою інфрачервоної спектроскопії забезпечує швидкий і точний результат.

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. 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 та археологічних артефактах біологічного походження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження було виконане в рамках комплексної науково-дослідної теми кафедри біології Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя «Методи біологічних досліджень в суміжних дисциплінах» (реєстраційний номер 0121U108190).

Об'єкт дослідження – біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та артефактах біологічного походження з місць археологічних розкопок.

Предмет дослідження – склад органічних речовин біологічного походження в ґрунтах, бурштині, деревині, та на кераміці.

Мета дослідження – обґрунтувати використання біологічних підходів до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання**:

1. дослідити наявність органічних компонентів в ґрунтах з місць археологічних розкопок та ідентифікувати їх;
2. провести елементний аналіз ґрунтів з місць археологічних розкопок;
3. дослідити склад органічних речовин в бурштині з місць археологічних розкопок та визначити його походження;
4. дослідити склад органічних речовин у деревині з місць археологічних розкопок, визначити породу деревини та оцінити ступінь її деградації;
5. дослідити склад органічних речовин з кераміки з місць археологічних розкопок.

Методи дослідження: теоретичні (аналіз та систематизація літературних, наукових, методичних та інших джерел з досліджуваної теми), біофізичні методи (інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є), елементний аналіз, мікроскопія, рН-метрія, методи математичної обробки результатів дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі експериментальних досліджень та аналізу отриманих результатів продемонстрована ефективність та результативність застосування біофізичних методів дослідження, зокрема FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття для дослідження ґрунтів, артефактів біологічного походження (деревини та бурштину), а також кераміки з місць археологічних розкопок.

Вперше в Україні застосовано цілісний біологічний підхід для дослідження ґрунтів, деревини та бурштину з місць археологічних розкопок, який полягає у застосуванні FTIR спектроскопії з різними підходами до математичної обробки спектрів, що підтверджено шляхом проведення елементного аналізу.

Вперше в Україні застосовано біофізичний метод FTIR спектроскопію для дослідження кристалічної структури целюлози у складі деревини, а також для

оцінки ступеня її деградації, що необхідно для обрання оптимального методу її консервування задля збереження археологічних артефактів, що становлять культурну спадщину України.

Вперше досліджено склад археологічного бурштину, що може бути початком створення каталогу біохімічних маркерів українського бурштину, як археологічного, так і сучасного.

Практичне значення отриманих результатів дослідження. Отримані в даній роботі результати мають важливе практичне значення у галузях біології, біофізики, археології та сфері реставрації та консервації історичної спадщини. В результаті роботи сформовано теоретичну та практичну базу для застосування біофізичних методів дослідження, зокрема, FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття, у дослідженні складу ґрунтів, що важливо для оцінки їх стану, зокрема, родючості та забруднення, а також при археологічних дослідженнях.

Отримані результати є передумовою для створення каталогу українських бурштинів за ознакою їхнього біохімічного складу.

Результати щодо визначення біохімічного складу та ступеню деградації археологічної деревини впроваджені у діяльність Комунального закладу «Центр консервації предметів археології» (Київська міська державна адміністрація, м. Київ) при розробці методики консервації деревини із застосуванням поліетиленгліколю, що підтверджено відповідним Актом про впровадження.

Отримані результати впроваджені в навчальний процес при викладанні дисциплін фахової підготовки здобувачів освітніх ступенів Бакалавр і Магістр Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, що підтверджується відповідною Довідкою про впровадження.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійною завершеною науковою працею, для виконання якої здобувачкою було проаналізовано та систематизовано дані з відповідних наукових джерел. Разом із науковою керівницею було сформульовано мету, завдання та план дослідження, узгоджено методи і методики проведення дослідження. Здобувачкою самостійно здійснено збір зразків для аналізу, етапи пробопідготовки, спектроскопічного

дослідження та інтерпретації результатів, написано усі розділи дисертаційної роботи. Разом із науковою керівницею проведено узагальнення основних результатів, обговорено висновки.

Апробація результатів дисертації. Основні теоретичні та практичні результати дослідження апробовано на науково-практичних конференціях:

міжнародних: VII Міжнародна заочна науково-практична конференція «Актуальні питання біологічної науки» (Ніжин, 2021);

всеукраїнських: V, VI Всеукраїнська конференція молодих вчених „Сучасні проблеми природничих і точних наук” (Ніжин, 2020, 2021), II Всеукраїнські науково-практичні читання пам’яті професора І.І. Гордієнка (Ніжин, 2022).

Публікації. Результати досліджень висвітлено у наукових працях, з яких: 1 стаття у фаховому науковому виданні України, 1 одноосібна монографія, 1 одноосібний розділ в колективній монографії, 1 стаття у нефарховому науковому виданні України та 4 тези доповідей у збірниках матеріалів наукових міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Ключові слова: ґрунти, структура ґрунту, класифікація, біорізноманіття та збереження ґрунтів, якість ґрунтів, органічні речовини, біологічні методи, спектроскопічні методи, біологічні рештки, елементний аналіз, фосфор, калій, кальцій, натрій, концентраційний фактор, інфрачервона спектроскопія, FTIR.

ABSTRACT

Pykhova O.V. **Biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and archaeological artifacts from archaeological sites.**

- Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in specialty 091 – Biology and biochemistry. – Nizhyn Mykola Gogol State University, Nizhyn, 2023.

Today, the problem of soil research is extremely relevant for many branches of the national economy. Soil productivity depends on a number of variable factors, in particular, temperature, composition, processing methods and fertility, which, in turn, is determined by the content of inorganic and organic components. Soils with a large amount of organic matter and an optimal content of mineral substances are considered the most productive. Organic substances in the soil can be of plant, animal, microorganism or anthropogenic origin. Various chemical methods are often used to determine the chemical composition of soils, but they have a number of disadvantages, in particular, they require the destruction of the sample, the use of a significant number of reagents and, as a result, give results based on individual indicators. Today, biophysical methods, particularly infrared spectroscopy, are promising methods of soil composition research. This method is sensitive and multifunctional and allows identification of the soil's mineral and organic composition.

Today, soil contamination with heavy metals, as well as excessive content of certain elements in it, is an extremely urgent problem in biology, ecology, medicine, and agriculture. For example, phosphorus is one of the most important macroelements, which is part of nucleic acids, phospholipids, etc., and is necessary for the normal life of both plant and animal organisms and humans. However, an excessive amount of phosphorus in the soil and water, which can be a consequence of both irrational farming and military actions, can have negative consequences for living organisms, in particular, contribute to the development of pathological conditions in humans. Unlike traditional colorimetric methods, the analysis of phosphorus content using infrared spectroscopy provides a quick and accurate result.

The method of infrared spectroscopy is used in the study of biological samples (blood, tissues, extracellular vesicles, etc.). By precisely determining the molecular conformations, bond types, functional groups, and intermolecular interactions that make up a sample, infrared spectroscopy detects biochemical components including nucleic acids, proteins, lipids, and carbohydrates in biological materials. Infrared spectroscopy creates a characteristic spectral imprint of absorption peaks for various parameters of the genome, lipidome, proteome, and metabolome in the sample being studied, since each molecule has a separate spectrum that depends on the wavelength and amount of infrared radiation absorbed. Biochemical modifications are specific for different states of the body and express important diagnostic data for the state of health of each person.

Also, one of the most promising directions of research today is the study of soil from archaeological excavation sites. Soils are material that has been in direct contact with the cultural layer and contains the remains of human activity. Yes, biophysical methods can be used to investigate the presence of organic remains in the soil and determine burial sites, and identify remains of food, human economic activity, and places of industrial importance. In addition to soils, infrared spectroscopy can be used to study various artifacts, including those of biological origin. To study the qualitative and quantitative composition of valuable artifacts, it is necessary to use sufficiently sensitive, but non-destructive methods of analysis, which is infrared spectroscopy. A feature of this method is the possibility of using adjacent devices to avoid destruction and high sensitivity of measurements, which allows detecting extremely small amounts of organic matter.

In addition to determining the composition of the soil, which allows you to determine the territorial boundaries of settlements, the location of craft objects, burials, and economic objects, biophysical research methods allow you to study objects of biological origin, such as amber and wood, which allows you to establish the place of origin of raw materials. Amber as an organic substance of natural origin can be studied by other methods, in particular, chromatography, mass spectrometry. However, these methods require destruction of the sample or part of it, which is unacceptable for valuable archaeological artifacts.

An important practical application of biophysical research methods is the conservation of artifacts of biological origin. However, it should be noted that the method of infrared spectroscopy is still not widely used in Ukraine. Preservation of wood is a direction that requires a preliminary study of the structure of wood and an assessment of the degree of its degradation, because the choice of methods of preservation of this material depends on this. Thus, it is infrared spectroscopy that is a convenient and accurate tool for determining the degree of wood degradation and selecting the optimal mode of its preservation.

Therefore, biophysical research methods, in particular, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), are a promising method for researching ultra-small amounts of organic substances and a non-destructive method of analysis of biological and archaeological samples, so it can also be used for the study of soils and artifacts from archaeological excavation sites.

Thus, the relevance of this work lies in the application of biological approaches, namely the biophysical method of infrared spectroscopy, to assess the content of organic substances in soils and archaeological artifacts of biological origin.

Connection of work with scientific programs, plans, and topics. The study was carried out within the framework of the comprehensive research topic of the Department of Biology of Mykola Gogol Nizhyn State University "Methods of biological research in related disciplines" (registration number 0121U108190).

The object of research is biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and artifacts of biological origin from archaeological excavation sites.

The subject of research is the composition of organic substances of biological origin in soils, amber, wood, and ceramics.

The purpose of the study is to substantiate the use of biological approaches to the assessment of the composition of organic substances in soils and archaeological artifacts from archaeological excavation sites.

To achieve the goal, the following **tasks** were set:

1. to investigate the presence of organic components in soils from archaeological excavation sites and to identify them;

2. to conduct an elemental analysis of soils from archaeological excavation sites;
3. to investigate the composition of organic substances in amber from archaeological sites and determine its origin;
4. to investigate the composition of organic substances in wood from archaeological sites, to determine the type of wood and to assess the degree of its degradation;
5. to investigate the composition of organic substances from ceramics from archaeological sites.

Research methods: theoretical (analysis and systematization of literary, scientific, methodical and other sources on the research topic), biophysical methods (infrared spectroscopy with Fourier transform), elemental analysis, microscopy, pH-metry, methods of mathematical processing of research results.

Scientific novelty of the obtained results. On the basis of experimental studies and analysis of the obtained results, the effectiveness and efficiency of the application of biophysical research methods, in particular FTIR spectroscopy of disturbed total internal reflection for the study of soils, artifacts of biological origin (wood and amber), as well as ceramics from archaeological excavation sites, have been demonstrated.

For the first time in Ukraine, a holistic biological approach was applied to the study of soils, wood and amber from archaeological sites, which consists in the application of FTIR spectroscopy with various approaches to mathematical processing of spectra, which was confirmed by elemental analysis.

For the first time in Ukraine, the biophysical method of FTIR spectroscopy was applied to study the crystalline structure of cellulose in the composition of wood, as well as to assess the degree of its degradation, which is necessary for choosing the optimal method of its conservation for the preservation of archaeological artifacts that constitute the cultural heritage of Ukraine.

The composition of archaeological amber was investigated for the first time, which may be the beginning of creating a catalog of biochemical markers of Ukrainian amber, both archaeological and modern.

Practical significance of the obtained research results. The results obtained in this work have important practical significance in the fields of biology, biophysics,

archeology and the field of restoration and conservation of historical heritage. As a result of the work, a theoretical and practical basis was formed for the application of biophysical research methods, in particular, FTIR spectroscopy of disturbed total internal reflection, in the study of the composition of soils, which is important for assessing their condition, in particular, fertility and pollution, as well as in archaeological research.

The obtained results are a prerequisite for creating a catalog of Ukrainian ambers based on their biochemical composition.

The results regarding the determination of the biochemical composition and the degree of degradation of archaeological wood are implemented in the activities of the Municipal Institution "Center for the Conservation of Archeological Objects" (Kyiv City State Administration, Kyiv) during the development of wood conservation methods using polyethylene glycol, which is confirmed by the relevant Implementation Act.

The obtained results are implemented in the educational process when teaching the disciplines of professional training of bachelor and master degrees of the Mykola Gogol Nizhny State University, which is confirmed by the relevant Certificate of implementation.

Personal contribution of the acquirer. The dissertation is an independently completed scientific work, for the implementation of which data from relevant scientific sources were analyzed and systematized. Together with the scientific director, the goal, task and plan of the research were formulated, the methods and techniques of the research were agreed upon. The collector independently carried out the collection of samples for analysis, stages of sample preparation, spectroscopic research and interpretation of results, wrote all sections of the dissertation p clothes Together with the scientific supervisor, the main results were summarized, the conclusions were discussed.

Approbation of the results of the work. The main theoretical and practical results of the research were tested at scientific and practical conferences:

international: VII International extramural scientific and practical conference "Actual issues of biological science" (Nizhin, 2021);

All-Ukrainian: V, VI All-Ukrainian conference of young scientists "Modern problems of natural and exact sciences" (Nizhyn, 2020, 2021), II All-Ukrainian scientific and practical readings in memory of Professor I.I. Hordienko (Nizhyn, 2022).

Publications. The results of the research are highlighted in scientific works, including: 1 article in a specialized scientific publication of Ukraine, 1 individual monograph, 1 individual chapter in a collective monograph, 1 article in a non-specialist scientific publication of Ukraine and 4 abstracts of reports in collections of materials of scientific international and all-Ukrainian conferences.

Key words: soils, soil structure, organic substances, soil classification, biodiversity and conservation, soil quality, biological methods, spectroscopic methods, biological remains, elemental analysis, phosphorus, potassium, calcium, sodium, concentration factor, infrared spectroscopy, FTIR.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА:

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Пихова О., Кучменко О. FT-IR дослідження наявності органічних та біогенних компонентів у ґрунті з об'єктів міста Новгород-Сіверського. *Біофізичний вісник*, вип. 44 (2021): 26-34. doi:10.26565/2075-3810-2020-44-03
2. Rykhova O. V. The use of elemental analysis and FTIR spectroscopy for investigation the qualitative composition of soils from archaeological excavation sites. *Innovations in the Educational of the Future: Integration of Humanities, Technical and Natural Sciences*: International collective monograph, FIT CTU in Prague, 2023: 505-516. doi:10.5281/zenodo.10260940
3. Пихова О. В. Біологічні підходи до дослідження ґрунтів: монографія. Ніжин, 2023: 63. <http://lib.ndu.edu.ua/dspace/handle/123456789/3105>
4. Бугай О., Пихова О. Дослідження та консервація вологої деревини археологічних об'єктів Поштової площі. *Київські збірники історії, археології, мистецтва та побуту*, III (2022): 54-60. doi: 10.55389/2786-5797.2022.01.06

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

5. Пихова О.В., Кучменко О. Б. FT-IR дослідження ґрунту з археологічних об'єктів м. Новгород-Сіверський. VII Міжнародна заочна науково-практична конференція «Актуальні питання біологічної науки»: Збірник статей – Ніжин: НДУ імені Миколи Гоголя, 2020. С.129-131.
6. Пихова О.В., Кучменко О.Б. Дослідження культурного шару археологічних пам'яток методами природничих та точних наук. V Всеукраїнська конференція молодих науковців „Сучасні проблеми природничих наук”: Матеріали конференції – Ніжин: НДУ імені Миколи Гоголя, 2020. С. 29.
7. Пихова О.В., Кучменко О.Б. FT-IR дослідження ґрунту з археологічних об'єктів м. Новгород-Сіверський. Матеріали VI Всеукраїнської онлайн-конференції молодих науковців „Сучасні проблеми природничих і точних наук”. – Ніжин: “Наука-сервіс”, 2021. С. 15-16.

8. Пихова О., Кучменко О., Використання FTIR спектроскопії для дослідження бурштину та смол. II Всеукраїнські науково-практичні читання пам'яті професора І.І. Гордієнка: Збірник статей – Ніжин: НДУ імені Миколи Гоголя, 2022. С.12-15.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	18
ВСТУП	19
Список використаних джерел для вступу	24
РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ҐРУНТІВ ТА АРХЕОЛОГІЧНИХ АРТЕФАКТІВ БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	
1.1. Біологічні та фізико-хімічні методи дослідження ґрунтів	26
1.2. Використання інфрачервоної спектроскопії в дослідженні ґрунтів	33
1.3. Дослідження елементного складу ґрунтів	36
1.4. Дослідження археологічного та геологічного бурштину	38
1.5. Дослідження деревини методом інфрачервоної спектроскопії	41
1.6. Дослідження кераміки на наявність органічних речовин методом FTIR спектроскопії	43
Висновки до розділу 1	45
Список використаних джерел до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1. Дослідження зразків ґрунту з місць археологічних розкопок	54
2.1.1. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок м. Новгород- Сіверський	54
2.1.2. Дослідження ґрунту з місць археологічних розкопок Могриця-Зольники	55
2.1.3. Дослідження ґрунту з місць розкопок на території Національного заповідника «Софія Київська» (м. Київ)	58
2.1.4. Елементний аналіз ґрунтів методом протонно-індукованої рентгенівської емісії	60
2.2. Дослідження археологічних артефактів біологічного походження з місць археологічних розкопок	62
2.2.1. Дослідження археологічних артефактів із бурштину	62
2.2.2. Дослідження археологічної деревини методом FTIR спектроскопії	63

	17
2.2.3. Дослідження кераміки на наявність органічних речовин	65
2.3. Методи статистичної обробки результатів дослідження	65
Список використаних джерел до розділу 2	65
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	68
3.2. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок об'єкту Могриця-Зольники	75
3.3. Дослідження наявності органічних та біогенних компонентів в ґрунті з місць археологічних розкопок у Національному заповіднику «Софія Київська» (м. Київ)	85
Висновки до розділу 3	88
Список використаних джерел до розділу 3	88
РОЗДІЛ 4. ОЦІНКА СКЛАДУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В АРХЕОЛОГІЧНИХ АРТЕФАКТАХ З МІСЦЬ АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК	
4.1. Дослідження наявності органічних компонентів в археологічному бурштині	92
4.2. Дослідження ступеня деградації археологічної деревини та ідентифікація хвойних та листяних порід деревини	100
4.3. Дослідження наявності органічних компонентів на археологічній кераміці	106
Висновки до розділу 4	109
Список використаних джерел до розділу 4	110
РОЗДІЛ 5. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	113
Список використаних джерел до розділу 5	116
ВИСНОВКИ	118
ДОДАТКИ	120

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

FTIR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є

ATR – порушене внутрішнє відбиття

HBI – індекс інтенсивності водневих зв'язків

TCl – загальний індекс кристалічності целюлози

LOI – індекс бічного порядку для целюлози

ВСТУП

Актуальність теми дослідження. 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 [7].

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 [8-9].

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 та археологічних артефактах біологічного походження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження було виконане в рамках комплексної науково-дослідної теми кафедри біології Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя «Методи біологічних досліджень в суміжних дисциплінах» (реєстраційний номер 0121U108190).

Об'єкт дослідження – біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та артефактах біологічного походження з місць археологічних розкопок.

Предмет дослідження – склад органічних речовин біологічного походження в ґрунтах, бурштині, деревині, та на кераміці.

Мета дослідження – обґрунтувати використання біологічних підходів до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання**:

6. дослідити наявність органічних компонентів в ґрунтах з місць археологічних розкопок та ідентифікувати їх;
7. провести елементний аналіз ґрунтів з місць археологічних розкопок;
8. дослідити склад органічних речовин в бурштині з місць археологічних розкопок та визначити його походження;
9. дослідити склад органічних речовин у деревині з місць археологічних розкопок, визначити породу деревини та оцінити ступінь її деградації;
10. дослідити склад органічних речовин з кераміки з місць археологічних розкопок.

Методи дослідження: теоретичні (аналіз та систематизація літературних, наукових, методичних та інших джерел з досліджуваної теми), біофізичні методи (інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є), елементний аналіз, мікроскопія, рН-метрія, методи математичної обробки результатів дослідження.

Наукова новизна одержаних результатів. На основі експериментальних досліджень та аналізу отриманих результатів продемонстрована ефективність та результативність застосування біофізичних методів дослідження, зокрема FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття для дослідження ґрунтів, артефактів біологічного походження (деревини та бурштину), а також кераміки з місць археологічних розкопок.

Вперше в Україні застосовано цілісний біологічний підхід для дослідження ґрунтів, деревини та бурштину з місць археологічних розкопок, який полягає у застосуванні FTIR спектроскопії з різними підходами до математичної обробки спектрів, що підтверджено шляхом проведення елементного аналізу.

Вперше в Україні застосовано біофізичний метод FTIR спектроскопію для дослідження кристалічної структури целюлози у складі деревини, а також для оцінки ступеня її деградації, що необхідно для обрання оптимального методу її

консервування задля збереження археологічних артефактів, що становлять культурну спадщину України.

Вперше досліджено склад археологічного бурштину, що може бути початком створення каталогу біохімічних маркерів українського бурштину, як археологічного, так і сучасного.

Практичне значення отриманих результатів дослідження. Отримані в даній роботі результати мають важливе практичне значення у галузях біології, біофізики, археології та сфері реставрації та консервації історичної спадщини. В результаті роботи сформовано теоретичну та практичну базу для застосування біофізичних методів дослідження, зокрема, FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття, у дослідженні складу ґрунтів, що важливо для оцінки їх стану, зокрема, родючості та забруднення, а також при археологічних дослідженнях.

Отримані результати є передумовою для створення каталогу українських бурштинів за ознакою їхнього біохімічного складу.

Результати щодо визначення біохімічного складу та ступеню деградації археологічної деревини впроваджені у діяльність Комунального закладу «Центр консервації предметів археології» (Київська міська державна адміністрація, м. Київ) при розробці методики консервації деревини із застосуванням поліетиленгліколю, що підтверджено відповідним Актом про впровадження.

Отримані результати впроваджені в навчальний процес при викладанні дисциплін фахової підготовки здобувачів освітніх ступенів Бакалавр і Магістр Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя, що підтверджується відповідною Довідкою про впровадження.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є самостійною завершеною науковою працею, для виконання якої здобувачкою було проаналізовано та систематизовано дані з відповідних наукових джерел. Разом із науковою керівницею було сформульовано мету, завдання та план дослідження, узгоджено методи і методики проведення дослідження. Здобувачкою самостійно здійснено збір зразків для аналізу, етапи пробопідготовки, спектроскопічного дослідження та інтерпретації результатів, написано усі розділи дисертаційної

роботи. Разом із науковою керівницею проведено узагальнення основних результатів, обговорено висновки.

Апробація результатів дисертації. Основні теоретичні та практичні результати дослідження апробовано на науково-практичних конференціях:

міжнародних: VII Міжнародна заочна науково-практична конференція «Актуальні питання біологічної науки» (Ніжин, 2021);

всеукраїнських: V, VI Всеукраїнська конференція молодих вчених „Сучасні проблеми природничих і точних наук” (Ніжин, 2020, 2021), II Всеукраїнські науково-практичні читання пам’яті професора І.І. Гордієнка (Ніжин, 2022).

Публікації. Результати досліджень висвітлено у наукових працях, з яких: 1 стаття у фаховому науковому виданні України, 1 одноосібна монографія, 1 одноосібний розділ в колективній монографії, 1 стаття у нефарховому науковому виданні України та 4 тези доповідей у збірниках матеріалів наукових міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг роботи. Робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел, містить 20 рисунків і 14 таблицю. Повний обсяг дисертації становить 121 сторінок, з них основного тексту – 83 сторінок.

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.
7. Glassford, Stefanie E., Bernadette Byrne, and Sergei G. Kazarian. Recent applications of ATR FTIR spectroscopy and imaging to proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Proteins and Proteomics* 1834.12 (2013): 2849-2858. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2013.07.015>
8. 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>
9. Sanford, E. Conservation of artifacts: A question of survival. *Hist Arch* 9, 55–64 (1975). <https://doi.org/10.1007/BF03373430>

РОЗДІЛ 1.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИЧНИХ ПІДХОДІВ ДО ДОСЛІДЖЕННЯ ГРУНТІВ ТА АРХЕОЛОГІЧНИХ АРТЕФАКТІВ БІОЛОГІЧНОГО ПОХОДЖЕННЯ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

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 мікроорганізмів 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 *i*-C15:0, *a*-C15:0, *i*-C16:0 вважаються маркерними для грам позитивних бактерій, C16:1(9)*cis*, C16:1(11)*cis*, *сус*C17:0, *сус*C19:0 – для грам негативних, *10me*C18:0 – 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 (пилки, 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 водню.

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 сприйнятливості 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 якість 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 [27].

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 [28].

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 [29]. 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 [30].

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 [31].

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 [32].

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 [33].

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.

1.4. Дослідження археологічного та геологічного бурштину.

Бурштин є природним матеріалом, що утворений із залишків рослинних смол під дією тиску та високої температури. Наразі вважається, що цей матеріал походить зі смоли хвойних рослин вимерлих видів родин *Araucariaceae* або *Pinaceae*. Кількість відкладеного у палеогені тільки балтійського бурштину оцінюється як 10^5 тон [34]. Це ймовірно призвело до активного використання виробів з бурштину в якості предметів розкоші. Цей матеріал ще за доби каменю використовувався людьми для виготовлення прикрас та амулетів. Ззовні схожий на натуральний камінь але набагато м'якший він легко піддавався механічній обробці, що дозволяло створювати вироби різної форми та призначення (намиста, елементи оздоби, прясла, фігурки та ін.).

За фізичними властивостями бурштин є матеріалом із низькою щільністю, що легко піддається механічній обробці та може бути різного кольору – від світло-жовтого до темно-коричневого. Іноді в ньому консервуються давні організми, що робить його джерелом унікальних біовключень.

Утворювався бурштин за механізмом радикальної полімеризації із великої кількості прекурсорів, основу яких складають смоли хвойних рослин. Хімічно, він є гетерогенною сумішшю макромолекул, мономерами яких є понад 700 різних насичених, ненасичених та ароматичних вуглеводнів, також природних терпенів, карбонових кислот та похідних від них спиртів. Зокрема, для бурштину характерні такі ароматичні сполуки як похідні нафталену, антрацену та фенантрону. Хімічний склад бурштину залежить від регіону, де він був утворений, відповідно і від рослин, які слугували джерелом утворення. Так, для балтійського характерна наявність бурштинової кислоти, її естерифікованої форми та солей – сукцинатів. Саме ці речовини слугують маркерними для визначення приналежності до певної території. Крім джерела рослинної смоли, яка утворила бурштин, важливими є умови консервування та знаходження бурштину. Так, властивість, за якою FTIR спектроскопія слугує інструментом для дослідження місця походження є ступінь окиснення речовин бурштину, що дозволяє визначити характеристичні піки пропускання, які відрізняються для бурштинів в залежності від походження та умов консервації [35].

В залежності від географічного походження та властивостей бурштин поділяють на кілька груп. Так, найбільш розповсюдженими є балтійський (сукциніт), домініканський, сицилійський (симетит), бурштин із Бірми (бурміт), бурштин із Румунських Карпат – романіт. За хімічним складом бурштин класифікують на 5 груп. Група Ia включає найбільшу кількість за масою бурштину – балтійський, у складі якого є бурштинова кислота та її похідні. Той, що відноситься до класу Ib не містить сукцинатів, проте збагачений лабданоїдами. Інші групи складають меншість та не є розповсюдженими в Європі. Більшість європейського бурштину є саме балтійським та утворена зі смоли вимерлої хвойної рослини *Pinus succinifera*, родова назва якої відображає вміст сукцинату у складі матеріалу [36].

У англійській літературі вживаються терміни «геологічний» та «археологічний» бурштин, що відображають антропогенний вплив на цей матеріал. Так, археологічним називають бурштин, який має сліди обробки та знайдений в культурному шарі археологічних пам'яток. В Україні найдавніші знахідки археологічного бурштину фіксуються на пам'ятках верхнього палеоліту [37].

Спочатку бурштин використовувався локально, у місцях залягання, а в період доби бронзи та раннього заліза став предметом торгівлі й ареал поширення виробів із нього суттєво збільшився. Через широке застосування бурштину як матеріалу для виготовлення прикрас, дослідження його складу та походження є актуальним для реконструкції культурно-історичних процесів.

Для європейського регіону найхарактернішим є бурштин з узбережжя Балтійського моря, що походить від смоли вимерлого виду дерев *Pinus succinifera*. Родовища, а відповідно, знахідки цього бурштину географічно простягаються від Північної Європи до Уралу. Сьогодні балтійський бурштин зустрічається в Литві, Латвії, Естонії, Польщі, Росії, а іноді вимивається на береги аж Данії, Норвегії та Англії. Інші світові джерела бурштину включають М'янму, Ліван, Сицилію, Румунію, Німеччину, Мексику, Домініканську Республіку та Канаду. На території України найбільше розповсюдження також має балтійський бурштин. Так, його виходи відомі поблизу Києва, Харкова, та на

території Волині. При цьому український бурштин має відносно велику глибину залягання, тому освоєння таких джерел почалось досить недавно [38].

За скіфської доби знахідки бурштинових намистин на пам'ятках України досі фіксувалися переважно у похованнях на території Лісостепового Правобережжя [39]. Пояснити їх розповсюдження тут можна тим, що на цій території пролягав відомий Бурштиновий шлях, який активно функціонував впродовж доби бронзи [40].

Серед методів ідентифікації та дослідження бурштину є більш традиційні-інвазійні методи, та такі, що є неруйнівними. Для ідентифікації бурштину досліджують його густину, здатність до флуоресценції, розчинність, температуру плавлення тощо. Усі ці дані допомагають відрізнити бурштин від копалу, смоли та синтетичних аналогів. Для встановлення походження бурштину застосовуються інструментальні методи: хроматографія, мас-спектрометрія, ЯМР та інфрачервона спектроскопія. При цьому, для проведення ЯМР необхідно використати 30-100 мг зразка, для газової мас-спектрометрії – 1-3 г зразка, що є великою кількістю та потребує фактично руйнування чи знищення археологічного артефакту. Натомість, FTIR спектроскопія, із застосуванням порушеного повного відбиття, є неруйнівним методом, що робить її використання доцільним у випадках вивчення археологічних артефактів [41]. Так, застосування інфрачервоної спектроскопії дозволяє визначити приналежність бурштину до того чи іншого типу, зокрема за допомогою цього методу можна розрізнити найпоширеніший у Європі тип бурштину – балтійський. Спектри балтійського бурштину, отримані методом інфрачервоної спектроскопії, містять характеристичні піки у діапазоні від 1160 см^{-1} до 1260 см^{-1} , мають специфічну форму та називаються «балтійське плече». Область під назвою «Балтійське плече» пояснюється наявністю естерифікованої бурштинової кислоти і використовується для ідентифікації саме бурштину балтійського походження.

Для археологічних артефактів, що візуально мають вигляд бурштину, першим етапом є ідентифікація матеріалу, з якого вони зроблені. FTIR спектроскопія дозволяє безпомилково встановити матеріал виготовлення як

бурштин та відкинути імовірні варіанти – скло, штучні полімери. Доцільність використання FTIR у дослідженні географічного походження та можливого джерела сировини артефактів із бурштину, пояснюється точністю та чутливістю даного методу.

1.5. Дослідження деревини методом інфрачервоної спектроскопії.

При аналізі спектрів деревини виділяють основні піки компонентів деревини – целюлоза, геміцелюлоза та лігнін, хімічний склад яких залежить від породи та виду рослини. Кількісно для деревини листяних порід характерний вміст лігніну на рівні 18-24%, для хвойних порід – 23-50%. Крім різниці концентрацій лігніну, для листяних та хвойних порід характерна різна хімічна будова лігніну, що слугує одним із маркерів для спектроскопічного визначення приналежності деревини до листяної чи хвойної породи [42].

Наприклад, лігнін листяних дерев за структурою є гваяцилсирінгил-лігніном. Складається із ланок, похідних від коніферилового спирту та синапілового спирту. У лігніні хвойних порід виділяють гваяциллігнін, 95% такої структури складаються із хвойного спирту коніферилу, 5 % із залишків н-кумарилового спирту (Рис. 1.1.).

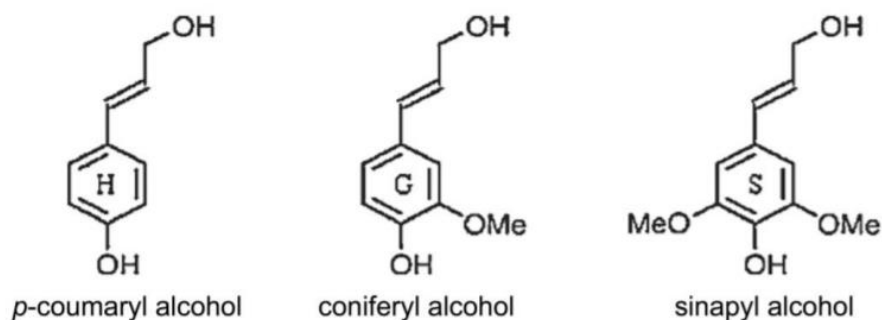


Рис. 1.1. Структурні компоненти лігніну листяних та хвойних порід дерев [42].

При деградації лігніну деревина набуває рихлої структури та стає чутливою до механічних пошкоджень.

Деревина хвойних та листяних порід характеризується різною здатністю до поглинання води та утворення міжмолекулярних водневих зв'язків. Така різниця

пояснюється хімічним складом і, як наслідок, вмістом вільних -ОН груп, що здатні включатись в утворення водневих зв'язків [43-45].

У діапазоні 3700-3100 cm^{-1} спостерігається поглинання ОН груп (валентні коливання). Для вільних -ОН груп, що включені у водневі зв'язки спостерігається поглинання на 3580 cm^{-1} , 3555 cm^{-1} , 3485 cm^{-1} . Піки при 3405 cm^{-1} , 3360 cm^{-1} , 3305 cm^{-1} , 3350 cm^{-1} характерні для -ОН груп, що задіяні в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків. В області із максимумом 1647 cm^{-1} поглинають адсорбовані молекули води [46].

Ступінь вологості деревини впливає на кількість вільних та задіяних у зв'язках -ОН груп, тому при порівнянні FTIR спектрів такої деревини можна встановити міру зволоження зразків. Крім того, аналіз міжмолекулярних взаємодій целюлоза-молекули води є важливим для встановлення ступеню кристалічності целюлози і дозволяє оцінити ступінь деформації самої деревини [47].

Водневі зв'язки в целюлозі утворюються між 3ОН та О5, 2ОН та О6. Кількість гідроксильних груп, що здатні утворювати водневі зв'язки менше, ніж атомів Оксигену, що здатні до такої взаємодії. Тому існує можливість утворення водневих зв'язків із іншими молекулами, зокрема води [48].

Для опису структури целюлози та ступеню деформації використовують низку специфічних індексів: НВІ, ТСІ, LOI. НВІ – інтенсивність водневих зв'язків. Цей індекс обчислюється як співвідношення інтенсивностей піків 3400-3000 cm^{-1} та 1320-1310 cm^{-1} . Цей індекс пов'язаний із кристалічною системою молекул целюлози. Показник збільшується при збільшенні вологості целюлози. Тобто свідчить про утворення водневих зв'язків у системі целюлоза-вода. Крім того, збільшення значення цього індексу може свідчити про розрихлення структури целюлози [49].

ТСІ – загальний кристалічний індекс. Визначається як співвідношення між піками 1370 cm^{-1} та 2900-2890 cm^{-1} . Цей індекс виражає ступінь кристалічності целюлози, тобто її цілісності. При збільшенні вологості целюлози, значення цього індексу зменшується, відбувається розрихлення структури [50].

LOI – індекс бічного порядку. Співвідношення між 1430-1420 cm^{-1} та 897 cm^{-1} . При збільшенні вологості деревини, значення цього індексу зазнає невеликого збільшення. Якщо значення TSI та HVI зростають, а LOI лишається на початковому рівні, то це свідчить про утворення водневих зв'язків у системі целюлоза-целюлоза, а не про високий вміст води. Також виділяють інші закономірності. Одночасне збільшення HVI та зменшення TSI можуть свідчити про розривлення структури целюлози [51].

1.6. Дослідження кераміки на наявність органічних речовин методом FTIR спектроскопії.

Предмети культурного шару з обпаленої глини, які використовуються для обробки, зберігання та транспортування виробів, називають археологічною керамікою [52]. Історично вони використовувалися для ідентифікації в різних культурах і є найкраще збереженим предметом в археологічних контекстах. Особливі експлуатаційні якості досягаються в кераміці шляхом поєднання відповідних глин з непластичними мінеральними та/або органічними компонентами. На якість готових посудин також впливають температура випалу, обробка поверхні та методи формування [53-54].

У процесі експлуатації керамічних виробів, на стінках посудин адсорбувалися органічні речовини [55-56]. Так, наприклад, це можуть бути полісахариди, пептиди, ліпіди та олії, терпеноїди, стерини воски рослин та бджолиний віск. Дослідження таких решток є актуальним для вивчення дієти давніх суспільств [57]. При цьому є декілька аспектів, що ускладнюють такі дослідження. По-перше, саме залишки їжі можуть не бути джерелом органічних залишків, оскільки керамічні посудини часто використовувалися для зберігання або приготування різних видів матеріалів, такі як фарби, покриття, органічні клеї та ліки [58]. Багато з них ідентичні за хімічним складом до продуктів харчування. Також, продукти часто комбінувалися, що ускладнює їх виокремлення. Крім того, багато їжі включають розповсюджені хімічні сполуки, які не є ані діагностичними для певних харчових груп, ані видоспецифічними. Тому їжу, частини якої контактували з керамікою, можна класифікувати за наявністю

органічних речовин-маркерів. Так, можна виокремити групи: овочі, олія, риб'ячий жир, молочний жир, тваринний жир або рослинний віск. Також, за характеристичними речовинами можна виділити бджолиний віск, кофеїн та теобромін, а також продукти, що містять щавелеву та тартарову кислоти [59].

Крім визначення органічних залишків їжі, дослідження мінерального та органічного складу керамічних виробів є важливим для встановлення сфери використання знайденого посуду. Так, керамічні посудини використовувались для зберігання їжі, для приготування фарб, барвників, косметики, парфумів або ліків [60]. Відповідно за маркерними сполуками, що притаманні тим чи іншим речовинам, можна встановити призначення посудин. При цьому, малі кількості речовин та часте пошкодження посудин є перешкодою для встановлення складу органічних речовин. Тому за допомогою різних методів можна ідентифікувати загальні характеристики суміші та отримати результат, що містить детальну інформацію про склад «загальної проби». Як правило, ці методи виробляють базуються на встановленні хімічних характеристичних «відбитків» [61]. Альтернативним методом є розділення проби на фракції і ретельні аналізи, проведені для кожної фракції. При цьому для способу фракціонування, для кожної фази розділення та підготовки, а також для певних процедур розділення, потрібна більша кількість зразків.

Альтернативними методами дослідження складу керамічних решток та посудин є вібраційна спектроскопія. Основою інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є є характеристики світлопоглинання різних функціональних груп або компонентів молекул [62]. Для початкового поділу органічних залишків на групи із загальною еквівалентними властивостями FTIR є швидким аналітичним методом, який добре працює та є достатньо чутливим. Широкої оцінки природи зразків можна досягти шляхом порівняння їх із еталонними спектрами. Під час аналізу залишків археологічної кераміки FT-IR використовується для класифікації органічних речовин, які контактували з посудом для зберігання та приготування їжі [63].

Сфера дослідження адсорбції біополімерів на поверхні керамічних виробів є важливою також у сфері біоінженерії. Процес адсорбції білка відбувається, коли

будь-яка біорідина вступає в контакт з твердою поверхнею. Численні біологічні, медичні та технічні застосування використовують цей феномен. Декілька типів взаємодій можуть керувати процесом адсорбції, включаючи бічні взаємодії білок-білок в адсорбційному шарі, гідрофобні та електростатичні взаємодії між білком і поверхнею, а також збільшення ентропії при розгортанні білка [64]. Заряд і рельєф поверхні, кінетичні та структурні характеристики білка і хімічне середовище впливають на ці взаємодії. Конформаційні модифікації адсорбованого білка можуть супроводжувати взаємодії з поверхнею білка. Тому дослідження адсорбції органічних речовин, зокрема, білків є важливим не тільки при дослідженні археологічних решток, а і при створенні сучасних технологічних продуктів біоінженерії та молекулярної біології. Втрата біологічної активності в імуноаналізі або застосуваннях біосенсорів, індукція коагуляції та імунологічної відповіді при контакті крові зі штучними матеріалами імплантату, зниження каталітичної активності ґрунтових ферментів та інші небажані ефекти можуть бути результатом конформаційних змін в адсорбованих білках, саме тому, вивчення цього процесу є важливим [65].

Керамічні матеріали часто використовуються як стоматологічні матеріали, або матеріали-основи для імплантів, при цьому вони контактують з біологічними рідинами, що пов'язано із їхньою механічною стабільністю, хімічною інертністю, пористістю і можливостями для стерилізації.

Висновки до розділу 1

Отже, використання фізико-хімічних та біологічних методів є перспективним напрямком дослідження у суміжних галузях. Метод FTIR спектроскопії дозволяє ідентифікувати біогенні речовини у ґрунтах з місць археологічних розкопок, археологічних артефактах, зокрема кераміці, деревині. Дослідження органічних речовин методами молекулярної біології та біохімії є перспективним для вивчення мікроорганізмового складу археологічних ґрунтів та артефактів, що є результатом людської діяльності, а, отже, містять біогенні компоненти.

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, Silvine, 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., Zemskaia, 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. Linfood, 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. Heinsch, M., Vandiver, P.B., Lyublyanovics, K. *et al.* Ceramics at the Emergence of the Silk Road: A Case of Village Potters from Southeastern Kazakhstan during

- the Late Iron Age. *MRS Online Proceedings Library* 1656, 381 (2014).
<https://doi.org/10.1557/opl.2015.841>
28. 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>.
29. Zhang, X., Wyeth, P. Using FTIR spectroscopy to detect sericin on historic silk. *Sci. China Chem.* 53, 626–631 (2010). <https://doi.org/10.1007/s11426-010-0050-y>
30. 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
31. 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>
32. 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>
33. Asare, M.O., Šmejda, L., Horák, J. et al. Human burials can affect soil elemental composition for millennia—analysis of necrosols from the Corded Ware Culture graveyard in the Czech Republic. *Archaeol Anthropol Sci* 12, 255 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12520-020-01211-1>
34. Dietz, Christian, et al. “Roman Amber Identified as Siegburgite.” *Archaeological and Anthropological Sciences*, vol. 6, no. 1, 16 Feb. 2013, pp. 63–72, <https://doi.org/10.1007/s12520-013-0129-4>. Accessed 15 Nov. 2021
35. Malanchuk, Zynovii, et al. “Physico-Mechanical and Chemical Characteristics of Amber.” *Solid State Phenomena*, vol. 277, 2018, pp. 80–89, www.scientific.net/SSP.277.80, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.277.80>. Accessed 19 Feb. 2023
36. Poulin, Jennifer, and Kate Helwig. “Inside Amber: The Structural Role of Succinic Acid in Class Ia and Class Id Resinite.” *Analytical Chemistry*, vol. 86, no. 15, 9 July 2014, pp. 7428–7435, <https://doi.org/10.1021/ac501073k>

37. Шидловський Д. та ін. Дослідження палеолітичної стоянки Семенівка III в 2004-2005 роках. *Археологічні дослідження в Україні 2004-2005 рр* С. 383-385.
38. Mänd, Kaarel, et al. “Distinct Origins for Rovno and Baltic Ambers: Evidence from Carbon and Hydrogen Stable Isotopes.” *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, vol. 505, no. ISSN : 0031-0182, Sept. 2018, pp. 265–273, <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2018.06.004>. Accessed 19 Feb. 2023
39. Klochko LS. Burshtyn u vbranni naseleння Skifii “Amber in the clothing of the population of Scythia”. *Міędzy Bałtykiem a Morzem Czarnym. Szlaki międzymorza: IV—I tys. przed Chr. T. 4. (Poznań): Archaeologia Bimaris. 2011. s.161-173. (In Ukrainian). c408*
40. Klochko LS. Burshtyn u vbranni naseleння Skifii “Amber in the clothing of the population of Scythia”. *Міędzy Bałtykiem a Morzem Czarnym. Szlaki międzymorza: IV—I tys. przed Chr. T. 4. (Poznań): Archaeologia Bimaris. 2011. s.161-173. (In Ukrainian).p. 247*
41. Angelini, Ivana, and Paolo Bellintani. Archaeological ambers from northern Italy: an FTIR–DRIFT study of provenance by comparison with the geological amber database. *Archaeometry* 47.2 (2005): 441-454. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2005.00212.x>. Accessed 1 July 2021.
42. McLean, J. Paul, et al. Using NIR and ATR-FTIR spectroscopy to rapidly detect compression wood in *Pinus radiata*. *Canadian Journal of Forest Research* 44.7 (2014): 820-830. <https://doi.org/10.1139/cjfr-2013-0329>
43. Marković, Jordan P., et al. Changes in lignin structure with maturation of alfalfa leaf and stem in relation to ruminants nutrition. *African Journal of Agricultural Research* 7.2 (2012): 257-264. DOI:10.5897/AJAR11.1485
44. Enayetullah, H.; Chasmer, L.; Hopkinson, C.; Thompson, D.; Cobbaert, D. Identifying Conifer Tree vs. Deciduous Shrub and Tree Regeneration Trajectories in a Space-for-Time Boreal Peatland Fire Chronosequence Using Multispectral Lidar. *Atmosphere* 2022, 13, 112. <https://doi.org/10.3390/atmos13010112>

45. Traoré, M., Kaal, J. & Martínez Cortizas, A. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. *Wood Sci Technol* 52, 487–504 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0967-9>
46. Durak, Tomasz, and Joanna Depciuch. Effect of plant sample preparation and measuring methods on ATR-FTIR spectra results. *Environmental and Experimental Botany* 169 (2020): 103915. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.103915>
47. Cichosz, Stefan, and Anna Masek. IR study on cellulose with the varied moisture contents: insight into the supramolecular structure. *Materials* 13.20 (2020): 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
48. Spiridon, Iuliana, et al. Development and performance of bioactive compounds-loaded Cellulose/Collagen/Polyurethane materials. *Polymers* 12.5 (2020): 1191. <https://doi.org/10.3390/polym12051191>.
49. Kruer-Zerhusen, N., Cantero-Tubilla, B. & Wilson, D.B. Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Cellulose* 25, 37–48 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1542-0>.
50. Chen, H., Ferrari, C., Angiuli, M., Yao, J., Raspi, C., & Bramanti, E. (2010). Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Carbohydrate Polymers*, 82(3), 772–778. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.05.052>
51. High, Kirsty E., and Kirsty EH Penkman. A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice. *Heritage Science* 8.1 (2020): 1-33 <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00422-y>.
52. Evans, Clifford. A ceramic study of Virginia archeology. *Bureau of American Ethnology Bulletin* (1955).
53. Vandiver, Pamela. The role of materials research in ceramics and archaeology. *Annual Review of Materials Research* 31.1 (2001): 373-385. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.373>.

54. Shoval, S., Beck, P. Thermo-FTIR spectroscopy analysis as a method of characterizing ancient ceramic technology. *J Therm Anal Calorim* (2005). <https://doi.org/10.1007/s10973-005-6915-1>
55. Doménech-Carbó, María Teresa, et al. Characterization of prehispanic cosmetics found in a burial of the ancient city of Teotihuacan (Mexico). *Journal of Archaeological Science* 39.4 (2012): 1043-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.12.001>.
56. Wu, M., Tang, Z., Bi, N. et al. Cosmetics for the non-elite 2000 years ago: affordable raw materials and a complex production process. *Archaeol Anthropol Sci* 15, 117 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12520-023-01816-2>
57. Gugora, A., Demény, A., Fóthi, E. et al. Detection of diagenetic alteration in bones and teeth for migration and dietary studies — a combined FTIR and C-N-O-Sr isotope study on tenth century CE cemeteries in northern and northeastern Hungary. *Archaeol Anthropol Sci* 14, 58 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12520-022-01532-3>.
58. Pérez-Arantegui, J. Not only wall paintings—pigments for cosmetics. *Archaeol Anthropol Sci* 13, 189 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01399-w>.
59. Teodor, E.D., Badea, G.I., Alecu, A. et al. Interdisciplinary study on pottery experimentally impregnated with wine. *Chem. Pap.* 68, 1022–1029 (2014). <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0559-1>.
60. Gliozzo, E. Pigments — Mercury-based red (cinnabar-vermilion) and white (calomel) and their degradation products. *Archaeol Anthropol Sci* 13, 210 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01402-4>.
61. Klesner, C., Stephens, J.A., Rodriguez-Alvarez, E. et al. Reconstructing the Firing and Pigment Processing Technologies of Corinthian Polychrome Ceramics, 8-6th Centuries B.C.E. *MRS Advances* 2, 1889–1909 (2017). <https://doi.org/10.1557/adv.2017.257>.
62. Nagabalasubramanian, P. B., and S. Periandy. FTIR and FT Raman, molecular geometry, vibrational assignments, ab initio and density functional theory calculations for 1, 5-methylnaphthalene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular*

- and *Biomolecular Spectroscopy* 77.5 (2010): 1099-1107.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.09.002>.
63. Cantisani, E., Cavalieri, M., Lofrumento, C. *et al.* Ceramic findings from the archaeological site at Aiano-Torraccia di Chiusi (Siena, Italy): a multi-analytical approach. *Archaeol Anthropol Sci*, 4, 29–46 (2012).
<https://doi.org/10.1007/s12520-011-0080-1>.
64. Brandes, Natascha, et al. Adsorption-induced conformational changes of proteins onto ceramic particles: differential scanning calorimetry and FTIR analysis. *Journal of colloid and interface science* 299.1 (2006): 56-69.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.065>.
65. Oudemans, Tania FM, and David Erhardt. Organic residue analysis in ceramic studies: implications for conservation treatment and collections management. *Studies in Conservation*, 41. sup1 (1996): 137-142.
<https://doi.org/10.1179/sic.1996.41.Supplement-1.137>.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Дослідження зразків ґрунту з місць археологічних розкопок.

2.1.1. 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 $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, роздільна здатність 4 cm^{-1} (рис. 2.1.). 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.

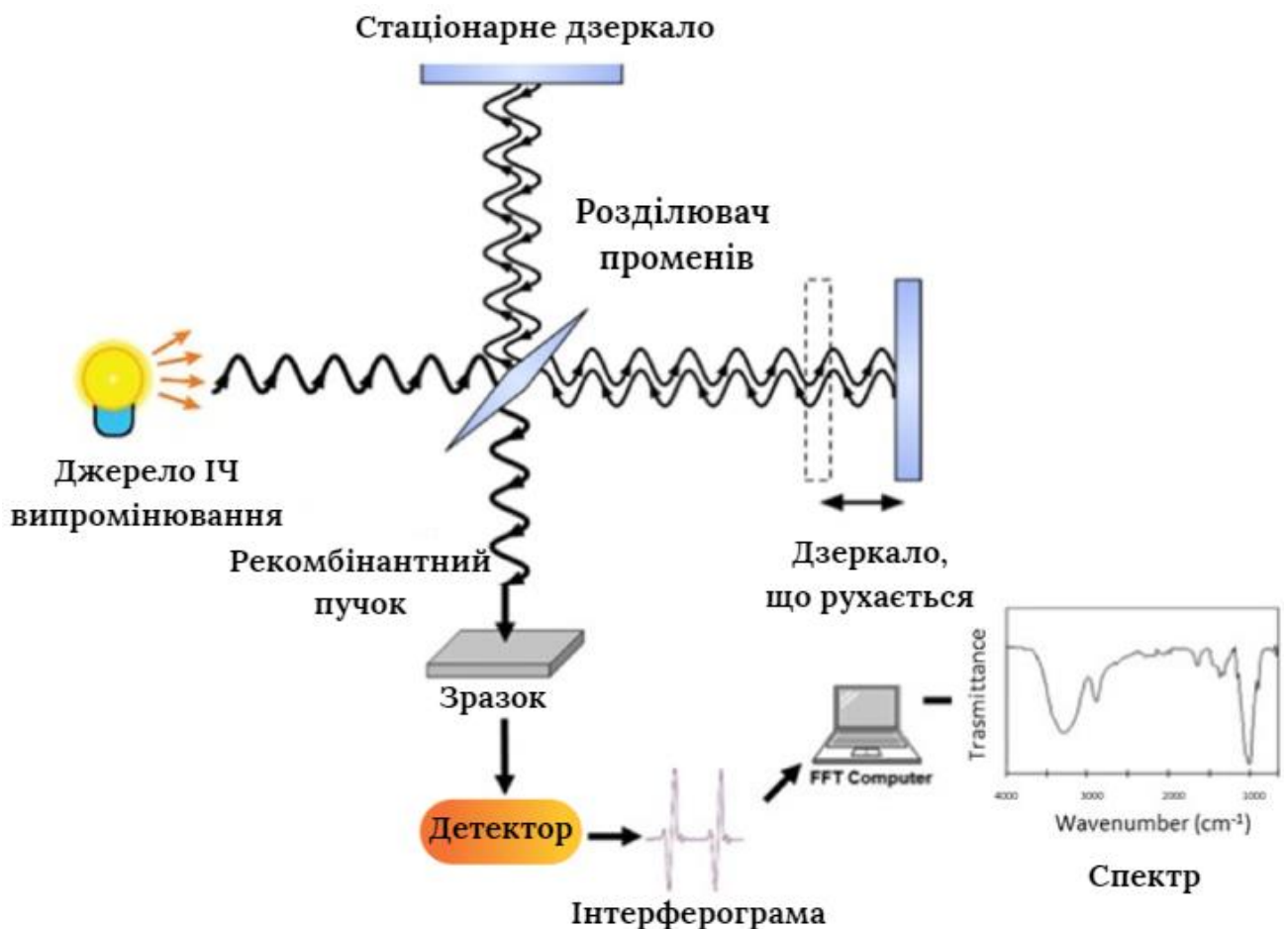


Рис. 2.1. Геометрія експерименту [2].

2.1.2. 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, керівник розкопок – Олег Білинський. Для дослідження органічного складу ґрунту було проаналізовано 13 зразків (табл. 2.1.).

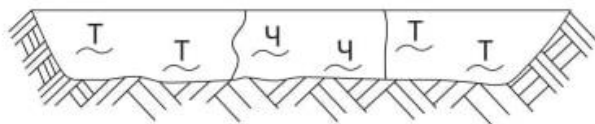
Таблиця 2.1.

**Зразки ґрунту для дослідження із місця археологічних розкопок
Могриця-Зольники**

	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 (рис. 2.2. та 2.3.).

Об'єкт 3 (пн. профіль)



Об'єкт 4 (пн. профіль)

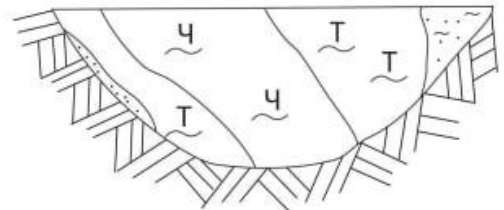


Рис. 2.2. Профілі об'єктів №3 та №4 із розкопок Могриця-Зольники.

Т – темно-золистий ґрунт, Ч – чорно-золистий ґрунт.

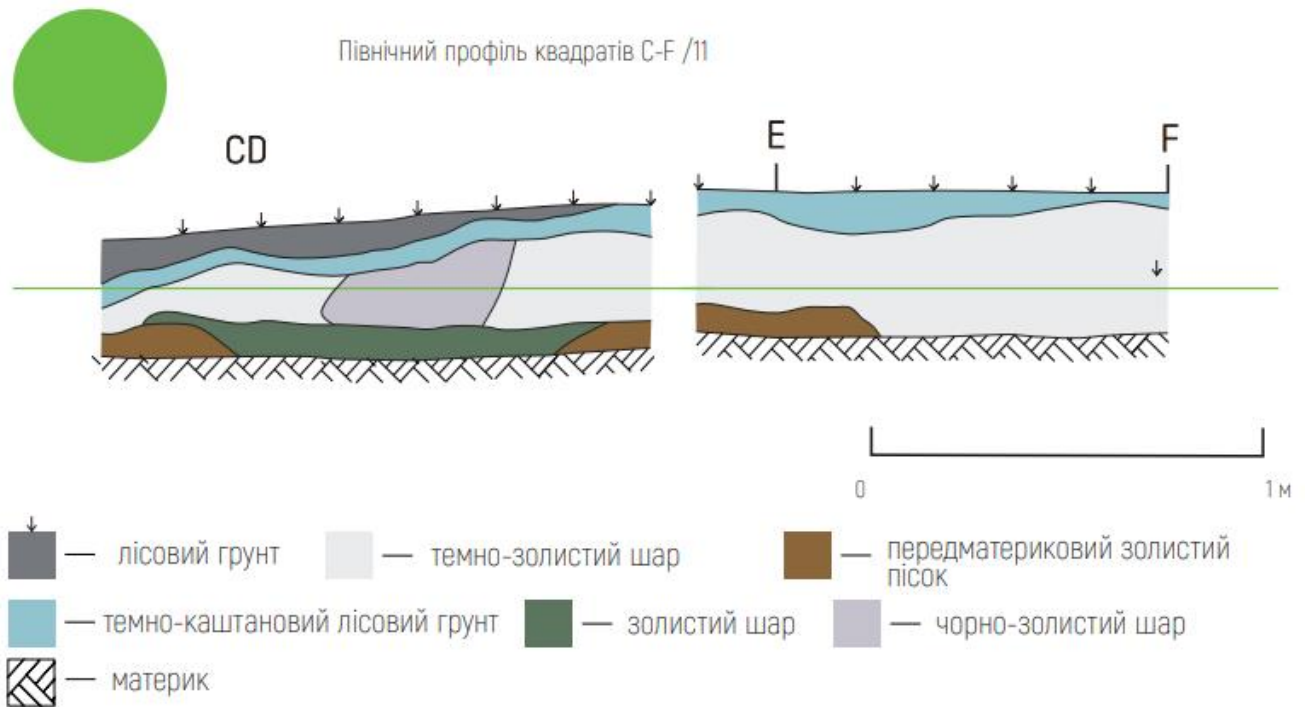


Рис. 2.3. Профілі ґрунтів із археологічного об'єкту Могриця-Зольники.

Зольники – це курганоподібні насипи до 3 м висотою, які характеризуються значною насиченістю культурного шару керамікою та побутовими відходами і золюю. 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 [3-4].

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 [5].

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 [6].

2.1.3. 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 (рис. 2.4.). Археологічний об'єкт, з якого відібрано зразки, являє собою залишки кам'яної споруди та розміщений на території заповідника «Софія-Київська», керівник розкопок Т.Бобровський.

Було зібрано по 3 проби з кожної ділянки. Для дослідження було взято зразки із шести ділянок розкопу (табл. 2.2.). Надалі було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні

дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Таблиця 2.2.

Зразки ґрунту для дослідження із місця археологічних розкопок на території Національного заповідника «Софія Київська»

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} [7]. Тож із цих даних можна припустити, що піки поглинання, які були отримані при спектроскопії зразків ґрунту культурного шару, є результатом антропогенного навантаження.

При дослідженні зразків із цього археологічного об'єкту було зібрано зразки у кількості, що була більшою, порівняно із попередніми дослідженнями. Так, було відібрано по 3 точкових проби у кількості 500 грамів кожна. Така кількість матеріалу була взята в рамках підбору оптимальних способів пробопідготовки. Для отримання зразків для спектроскопії ґрунт було гомогенізовано та, у подальшому, розділено на 3 частини. Кожна із трьох частин піддавалась різним етапам пробопідготовки. Перша частина зразків була висушена у сухожаровій шафі за температури 105°C протягом 24 годин, другу частину зразків обробляли лугом NaOH, а для третьої – зразки промивали тричі дистильованою водою, а потім висушували за умов подібних до першого

варіанту.

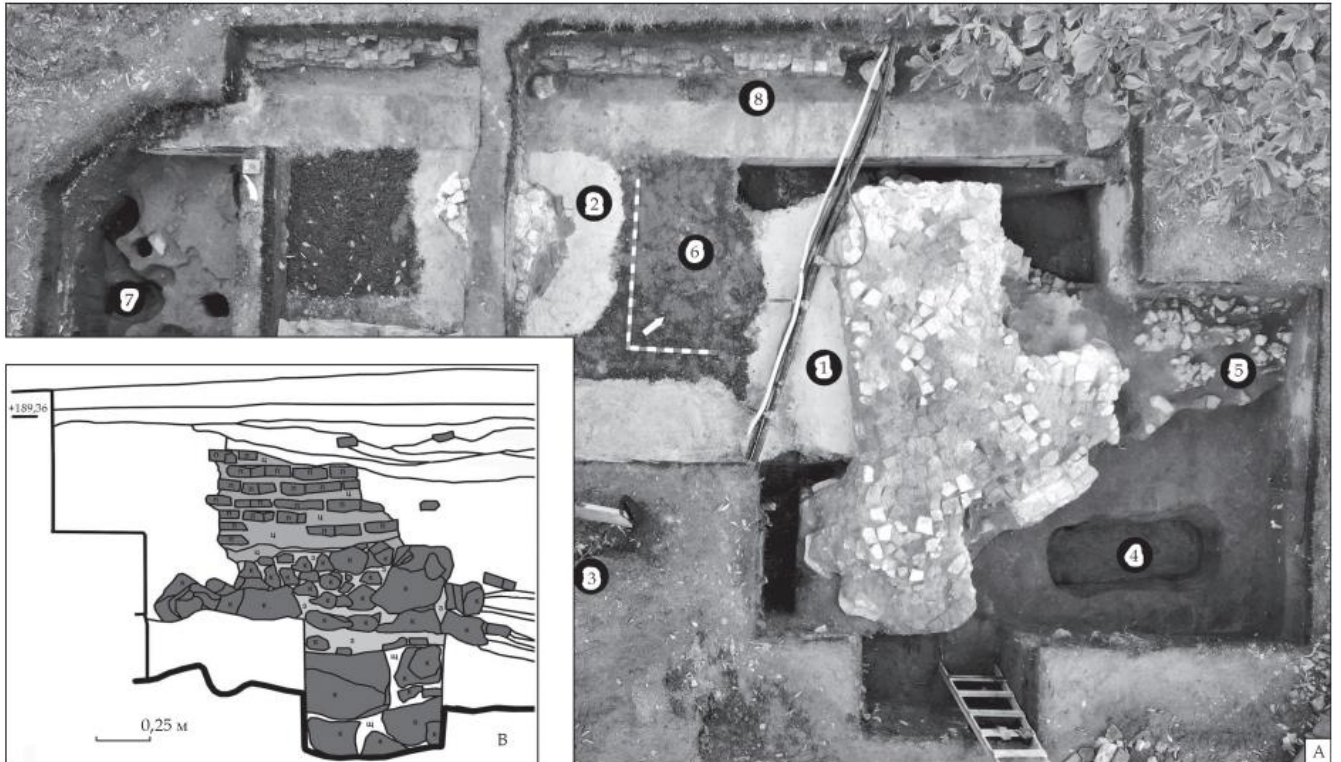


Рис.2.4. Археологічні об'єкти з розкопу 2020 р. у садибі Софійського собору: А — аерофотознімок розкопу (1 — залишки мурування апсидної частини будівлі кінця XII — початку XIII ст.; 2 — залишки північно-західного стовпа будівлі кінця XII — початку XIII ст.; 3 — місце розташування південно-західного стовпа будівлі кінця XII — початку XIII ст., 4 — поховання середини XI ст., 5 — кам'яний фундамент будівлі другої половини XI ст., 6 — місце знаходження котловану споруди кінця XI-початку XII ст., 7 — ділянка майданчику з випаленої глини другої половини-кінця XI ст., 8 — цегляний підмурок будівлі. В — стратиграфічний переріз, прокладений через залишки мурування північно-західного стовпа будівлі [8].

2.1.4. Елементний аналіз ґрунтів 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. 2.5.), що входить до складу аналітичного прискорювального комплексу (АПК) ІПФ НАН України.

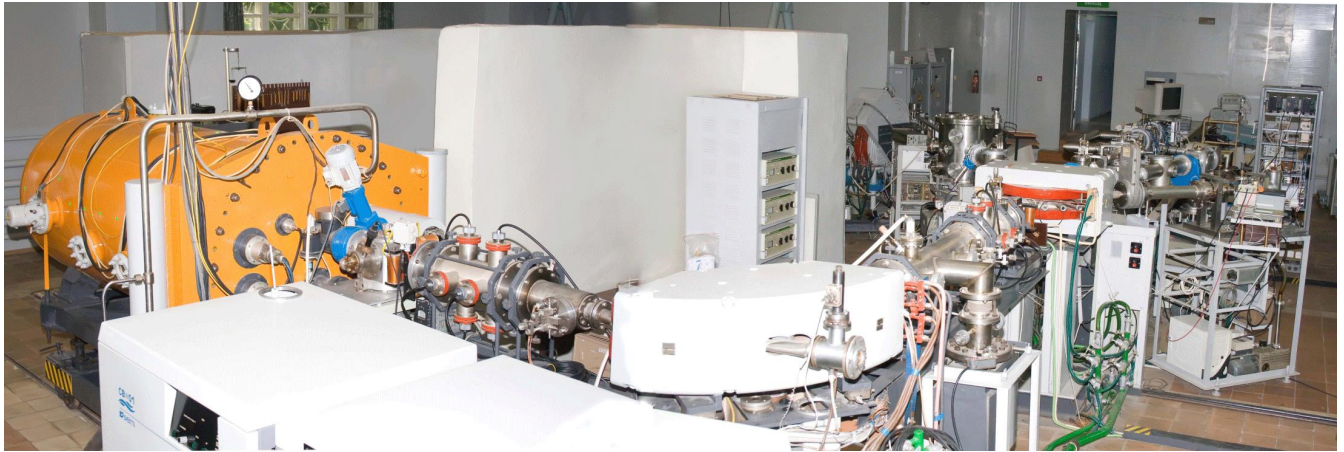


Рис. 2.5. Аналітичний прискорювальний комплекс.

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 спектрометра 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 [9].

Детектор має Be вікно товщиною 12.5 мікрон і побудований на основі кристала з площею 25 мм² 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 С. 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 [10-11].

Реєстрацію характеристикних 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 характеристикні лінії та використовуючи бібліотеки елементів та калібрування спектру автоматично визначати елемент. Розрахунок концентрації елементів відбувається в програмному забезпеченні GUIXWIN (рис.2.6.)

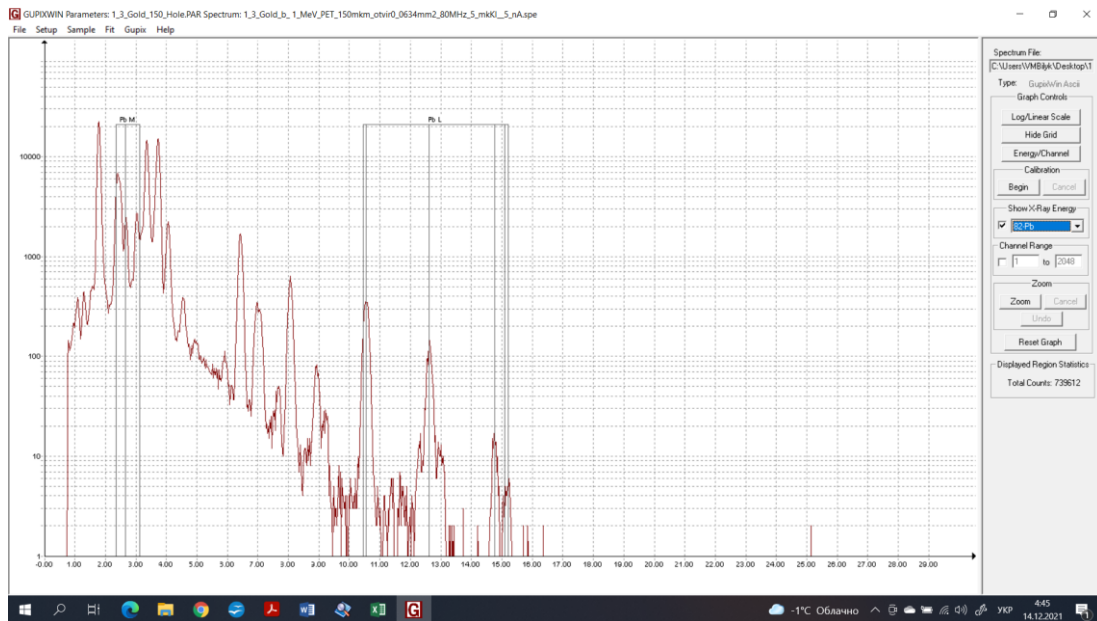


Рис. 2.6. Інтерфейс програми GUIXWIN.

Дана програма дозволяє характеризувати кожен ліній на характеристикному спектрі і автоматично розраховувати концентрації елементів. Крім того програма дозволяє розраховувати концентрації як в чистих елементах так і в оксидах.

2.2. Дослідження археологічних артефактів біологічного походження з місць археологічних розкопок.

2.2.1. Дослідження археологічних артефактів із бурштину.

Для дослідження були взяті 4 намистини із Зольника-2 пам'ятки Могриця-Зольники, що розташована на території Сумської області. Намистини були виявлені у ході розкопок Археологічної експедиції Національного Університету «Києво-Могилянська академія» у 2021 році в результаті просіювання культурного шару пам'ятки. Наявні матеріали дозволяють попередньо датувати зольник кінцем VI ст. до н.е.

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 см⁻¹, роздільна здатність 4 см⁻¹.

Бурштин є гетерогенним матеріалом також на молекулярному рівні, для нього характерні варіації в кількісному складі в різних частинах твердого зразка. Для уникнення помилок при інтерпретації спектрів, було знято по 20 спектрів із кожної намистини із різних частин намистин. Для кожного спектру було визначено характеристичні піки, інтерпретація проводилась з урахуванням усіх отриманих результатів, у роботі наведено приклади отриманих спектрів.

Відповідно метою даного дослідження було застосування FTIR спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття для визначення матеріалу виготовлення намистин, які були знайдені в процесі археологічних розкопок, як виробів із бурштину та визначення джерела його походження.

2.2.2. Дослідження археологічної деревини методом FTIR спектроскопії.

При археологічних розкопках на Поштовій площі (м. Київ) були знайдені дерев'яні об'єкти, частина яких представляють собою історичну цінність і можуть бути музеєфіковані [12]. Для дослідження було використано 4 зразки деревини (Табл. 2.3.).

Таблиця 2.3.

Зразки ґрунту археологічної деревини

Проби	Назва зразка деревини
1	Короб
2	Струмок
3	Паркан
4	Частина зрубу біля входу

Було проведено спектроскопічні дослідження зразків деревини та подальшу обробку отриманих спектрів. 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} .

Для оцінки ступеню деградації деревини використовували показники індексів НВІ, ТСІ, LOI. НВІ – інтенсивність водневих зв'язків. Цей індекс обчислюється як співвідношення інтенсивностей піків 3400-3000 cm^{-1} та 1320-1310 cm^{-1} (Табл. 2.4.). Цей індекс пов'язаний із кристалічною системою молекул целюлози. Показник збільшується при збільшенні вологості целюлози [13-14].

ТСІ – загальний кристалічний індекс. Визначається як співвідношення між піками 1370 cm^{-1} та 2900-2890 cm^{-1} . Цей індекс виражає ступінь кристалічності целюлози, тобто її цілісності. При збільшенні вологості целюлози, значення цього індексу зменшується, відбувається розрихлення структури [15].

LOI – індекс бічного порядку. Співвідношення між 1430-1420 cm^{-1} та 897 cm^{-1} . При збільшенні вологості деревини, значення цього індексу зазнає невеликого збільшення. Якщо значення ТСІ та НВІ зростають, а LOI лишається на початковому рівні, то це свідчить про утворення водневих зв'язків у системі целюлоза-целюлоза, а не про високий вміст води. Також виділяють інші закономірності. Одночасне збільшення НВІ та зменшення ТСІ можуть свідчити про розрихлення структури целюлози [16].

Таблиця 2.4.

Характеристика індексів для опису конформації целюлози

Тип індексу	Розшифровка	Співвідношення частот
НВІ	Індекс інтенсивності водневих зв'язків	3400-3000 cm^{-1} до 1320-1310 cm^{-1}
ТСІ	Загальний індекс кристалічності	1370 cm^{-1} до 2900-2890 cm^{-1}
LOI	Індекс бічного порядку	1430-1420 до 897 cm^{-1}

2.2.3. Дослідження кераміки на наявність органічних речовин.

Для дослідження було взято зчистки із керамічних виробів: «кераміка нижній шар біля житла» та «дно котла». Було проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

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 см⁻¹, роздільна здатність 4 см⁻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.

2.3. Методи статистичної обробки результатів дослідження.

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 Стьюдента на рівні значимості $p \leq 0,05$.

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. Faramarzi, Bahar, et al. A Brief Review of FT-IR Spectroscopy Studies of Sphingolipids in Human Cells. *Biophysica* 3.1 (2023): 158-180. <https://doi.org/10.3390/biophysica3010011>

3. 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
4. Kabanov, Dmitriy, and Oleh Bilynskiy. "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
5. LMasserschmidt, I., et al. Determination of organic matter in soils by FTIR/diffuse reflectance and multivariate calibration. *Journal of Chemometrics* 13.3-4 (1999): 265-273. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-128X\(199905/08\)13:3/4<265::AID-CEM552>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-128X(199905/08)13:3/4<265::AID-CEM552>3.0.CO;2-E)
6. 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>.
7. 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.
8. Бобровський Т. та ін. Дослідження у садибі Софійського собору. *Археологічні дослідження в Україні* (2020): 74-76.
9. 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>
10. 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)
11. 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
12. Spiridon, I.; Anghel, N.; Dinu, M.V.; Vlad, S.; Bele, A.; Ciubotaru, B.I.; Verestiuc, L.; Pamfil, D. Development and Performance of Bioactive Compounds-Loaded

- Cellulose/Collagen/Polyurethane Materials. *Polymers* 2020, 12, 1191.
<https://doi.org/10.3390/polym12051191>
13. High, Kirsty E., and Kirsty EH Penkman. A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice. *Heritage Science* 8.1 (2020): 1-33. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00422-y>.
14. Spiridon, Iuliana, et al. Development and performance of bioactive compounds-loaded Cellulose/Collagen/Polyurethane materials. *Polymers* 12.5 (2020): 1191. <https://doi.org/10.3390/polym12051191>
15. Kruer-Zerhusen, N., Cantero-Tubilla, B. & Wilson, D.B. Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Cellulose* 25, 37–48 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1542-0>.
16. Emandi, A. N. A., et al. Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chemistry and Technology* 45.9 (2011): 579.

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.

Першим етапом дослідження зразків ґрунту із місця розкопок Новгород-Сіверський було візуальне дослідження. Так, у ґрунті було прибрано залишки коренів сучасних рослин і гомогенізовано великі грудки. 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 подальших дослідженнях наявність залишків деревного вугілля було взято до уваги в процесі інтерпретації результатів спектроскопії. При мікроскопіюванні зразків ґрунту також 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 №2, що досліджувався.



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

На наступному етапі дослідження, було визначено рівень рН. При дослідженні рН зібраного ґрунту було встановлено 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. При цьому, згідно літературних даних [2], для ґрунтів важливе значення мають саме джерела гідроксид та йонів гідроксонію, що можуть бути мінеральними або органічними. Потенційна кислотність зумовлена йонами водню та алюмінію та пов'язана з наявністю глинистих мінералів. Результати дослідження актуальної та потенційної кислотності представлено 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 слабо 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 [3].

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 органічних молекул (ДНК, білків, ліпідів).

Основні піки поглинання у діапазоні ($3800-3600\text{ см}^{-1}$) 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 см^{-1}). Піки у діапазоні $1104-1097\text{ см}^{-1}$ та $1030-1039\text{ см}^{-1}$, 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 $1104-1097\text{ см}^{-1}$ та $1030-1039\text{ см}^{-1}$ піків не було виявлено. У зразку ґрунту, взятого із місця № 1 було ідентифіковано також пік, що характерний для молекул білків (1650 см^{-1}), і пік поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Fe-O — 542 см^{-1} [4].

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

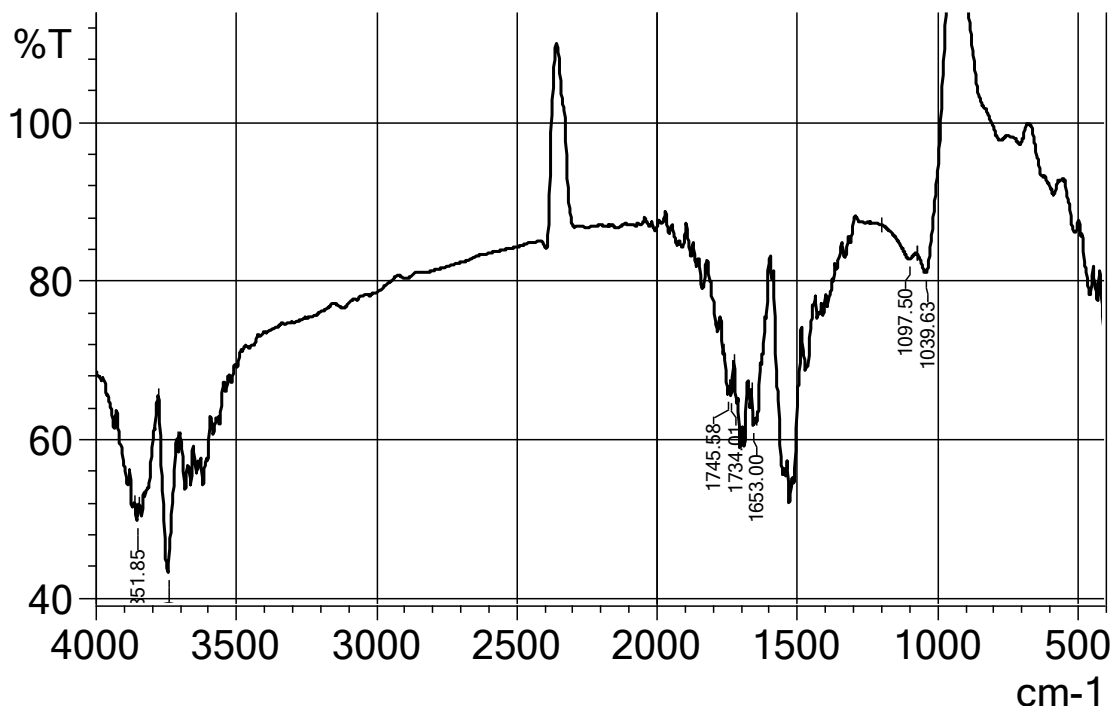


Рис. 3.2. FTIR спектр зразка ґрунту, відібраного із місця №2.

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

Таблиця 3.2.

Характеристика піків поглинання.

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки	Посилання
№1 (споруда)	1077 см^{-1}	ДНК\мінеральні компоненти	[1, 6-7]
	1650 см^{-1}	Амідний пік (білки)	
	542 см^{-1}	Мінеральні компоненти Fe-O	
№2 (споруда)	1097 см^{-1}	ДНК\мінеральні компоненти	[1, 6-7]
	1653 см^{-1}	Амідний пік (білки)	
	$1734\text{ та }1745\text{ см}^{-1}$	Ліпіди	
	1039 см^{-1}	мінеральні компоненти Si-O	
№3 (канава)	1674 см^{-1}	Амідний пік (білки)	[8]
Материнська порода	634 см^{-1}	Мінеральні компоненти	[7-9]

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 $1710\text{--}1760\text{ см}^{-1}$ (характерний для тваринних ліпідів) та пік, що припадає на $2870\text{--}2935$, який також характерний для ліпідів. У деяких роботах доведення наявності ліпідної фракції відбувається тільки за одним із цих піків [10]. У спектрі, отриманому зі зразків ґрунту із досліджуваного археологічного об'єкту, присутній пік 2905 см^{-1} , що відповідає такому для ліпідів. Візуально він справді виглядає меншим, ніж пік 1734 см^{-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 -CH при 3010 см^{-1} ; коливання CH_2 (1460 см^{-1}), розтягування C-O-C ($1070\text{--}1250\text{ см}^{-1}$) та деформаційні коливання CH_2 (пік 720 см^{-1}) [11]. В отриманих спектрах присутні піки, що відповідають 1460 см^{-1} , та менш інтенсивний пік, що відповідає 3010 см^{-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 [12-13].

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} [14]. Тож із цих даних можна припустити, що піки поглинання, які були отримані при спектроскопії зразків ґрунту культурного шару, є результатом антропогенного навантаження.

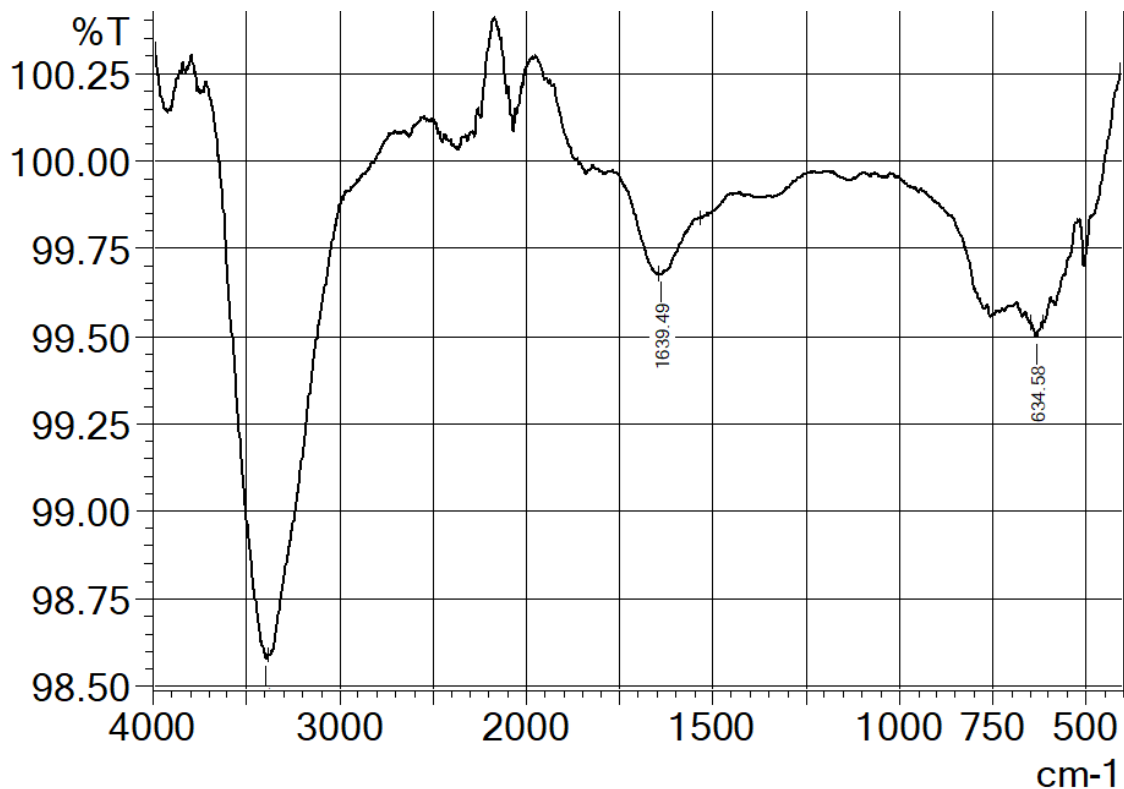


Рис. 3.3. FTIR спектр зразка ґрунту материнської породи.

Дослідження складу ґрунту методом інфрачервоної спектроскопії часто використовують для визначення придатності ґрунту для агарної промисловості. Зокрема, є роботи, у яких фокус зосереджено на дослідженні органічної різноманітності ґрунтів (гумінові кислоти, фульвокислоти) [6].

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 [10]. 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 [11]. 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 [15-16] 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 ($4000-400\text{ см}^{-1}$). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Si-O – 1100 см^{-1} та Fe-O – 542 см^{-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 см^{-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 см^{-1} , що можна спостерігати на досліджуваних спектрах при 1006 см^{-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 см^{-1} .

В отриманих спектрах також були присутні піки, притаманні кремнезему. Коливання розтягування зв'язків Si-O-Si відповідають за більшість смуг у

спектрі FTIR SiO₂. Вони знаходяться у діапазоні від 1000 до 1200 см⁻¹. Основна смуга розтягування Si-O-Si знаходиться в діапазоні 1000–1100 см⁻¹.

Піки, що відповідають згинальним коливанням знаходяться у діапазоні 450 до 800 см⁻¹. Групи силанолу (Si-OH): валентні коливання O-H можуть викликати видимість смуг у діапазоні 3200–3700 см⁻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 SiO₂ 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 см⁻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 (CaCO₃) [16].

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 СН₂-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 [17].

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 [18-19].

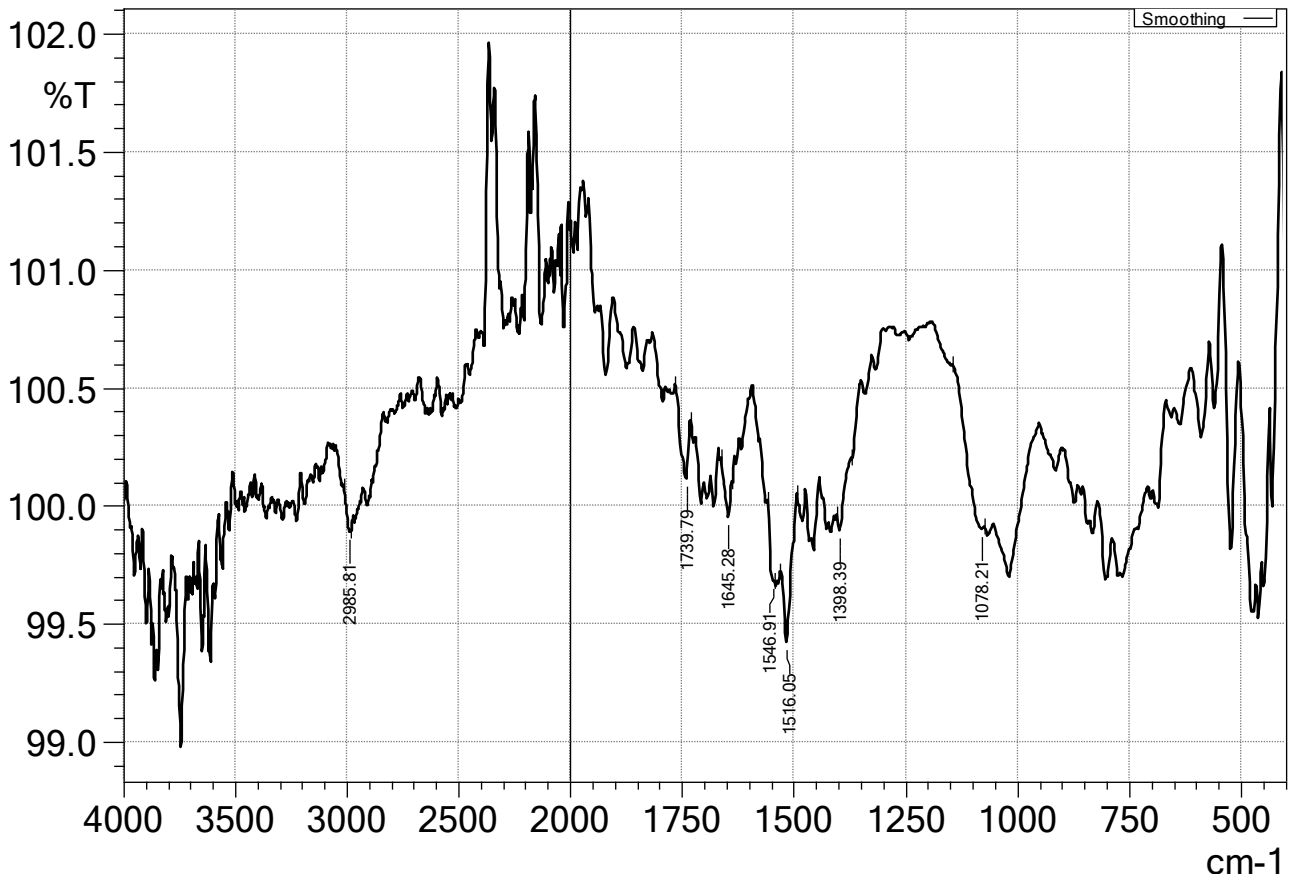


Рис. 3.4. FTIR спектр зразка ґрунту №13 (Е3 РD профіль).

Для зразків №5 (CD 11 дерн), №13 (Е3 РD профіль), №15 (квадрат Е7) та №16 (квадрат С7) було встановлено кількості органічних речовин, зокрема було ідентифіковано піки поглинання, що відповідають таким для молекул протеїнів. Наявність протеїнів було показано за рахунок аналізу спектрів поглинання, так, піки у зразках №5 (CD 11 дерн), №13 (Е3 РD профіль), №15 (квадрат Е7) та №16 (квадрат С7) між 1700^{-1} і 1500 см^{-1} у спектрах відповідають аміду I та II відповідно і зумовлені розтягуванням $\text{C}=\text{O}$ та валентними коливаннями NH у молекулах білків або пептидів. Для зразку №13 (Е3 РD 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 C–H 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 C–H у метильних та метиленових групах ароматичних кілець у структурі дитерпенів.

У таких спектрах було отримано широкі піки при 3500 cm^{-1} , які вказують на коливання груп -OH та утворення водневих зв'язків (табл. 3.3). Також було отримано піки при 1460 cm^{-1} через асиметричну деформацію C–H та вузький пік при 1690 cm^{-1} , що притаманно карбоновим кислотам рослинних смол. Піки при 550 cm^{-1} і 1240 cm^{-1} характерні для зв'язків C–O, а вузький пік при 829 cm^{-1} , що відповідає вібрації C–O. Розтягнення -OH груп в ароматичному кільці спричинює появу 650 і 820 cm^{-1} смуг. Із наявних результатів спектроскопічного аналізу можна припустити, що у зразку присутні смоли хвойних рослин сучасного походження [18].

Таблиця 3.3

Характеристика піків поглинання.

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки
Всі зразки	540-545 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Fe-O
Всі зразки	1015-1039 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Si-O
Всі зразки	1000-1080	Мінеральні компоненти Al(OH) ₃
Зразок № 15	Область 2985 – 2865 cm^{-1}	Коливання CH ₂ групи (присутність органічних речовин)
Зразки № 16-18	2866-2871 cm^{-1}	Коливання CH ₂ групи (присутність органічних речовин)
Об'єкт 3,4	2720 cm^{-1}	Є слідові залишки органічних речовин, піки при 2720 cm^{-1} .
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 темнозолистий ґрунт		Органічних речовин не ідентифіковано (Рис.3.5.).
В 11\12 темнозолистий ґрунт		Велика кількість сучасних органічних речовин, згідно до опису зразка, частини кореня сучасних рослин.
Е3 PD профіль	2870 та 2,930 cm^{-1} 1450 та 1355 cm^{-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 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.
------------	---	--

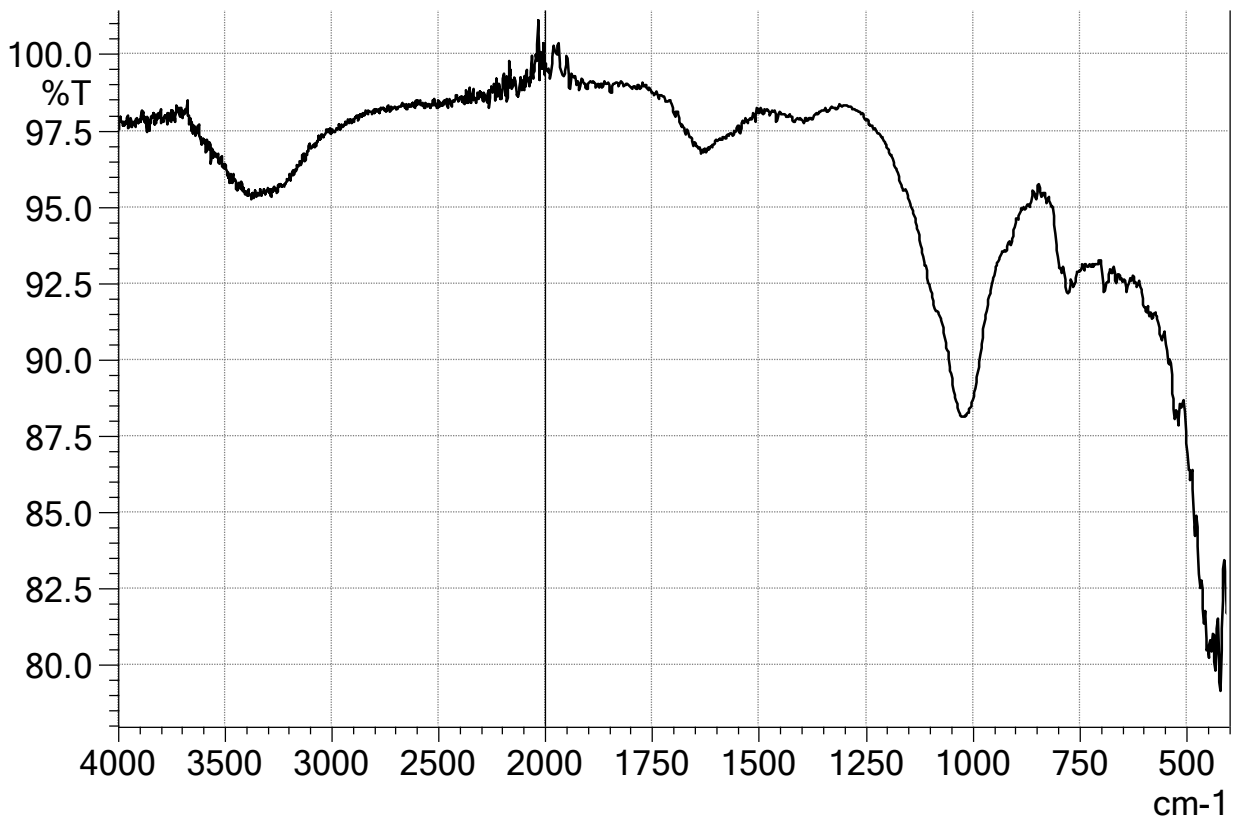


Рис. 3.5. FTIR спектр чорнозolistого ґрунту.

При аналізі отриманих результатів було встановлено, що частина зразків ґрунту містила значні кількості органічних речовин, інша – слідові. Крім того, було встановлено, що зразки ґрунту зольних шарів, що теоретично мають бути багаті на органічні залишки, показали результати відсутності навіть слідових залишків органічних речовин. Так як зольники є об'єктами господарськими, що контактували із органічними рештками рослин та тварин, виникло питання щодо

причини збідненості цих зразків органічними речовинами. Згідно літературних даних [19] та при дослідженні прогорілих решток насіння рослин і залишків деревного вугілля, високотемпературна обробка (спалювання) призводить до руйнування органічних молекул, що відображається у спектрах FTIR. При цьому, якщо ґрунт контактував із органічними речовинами антропогенного походження довготривало, то саме елементний аналіз може забезпечити результат та виявити відмінності між досліджуваними та контрольними зразками. Тому, після спектроскопічного дослідження для зразків №2 (Об'єкт 4), №4 (CD 11 дерн), №7 (CD 11 чорнозолистий ґрунт), №8 (CD 11 темно-золистий ґрунт), №10 (ЕЗ РД 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, Мn, Zn у підвищених концентраціях, характерна для зольників, елементів Р, К, Mg – для вогнищ, Р, К – для кухонних та побутових ям, одночасна наявність елементів Сг 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 [20-21].

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 РД 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
Норма для ґрунтів	0,1-0,2%	0,05 і 0,5 %	2-3%	1-3%	0,009	0,0014-0,007%	0,06%	0,5-10%	0,007-4%	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
№ 7 (CD 11 чорнозолистий 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 (ЕЗ РД 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 (ЕЗ РД 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 [22]. 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 [23].

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 [24].

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 (табл. 3.5.) [26].

Таблиця 3.5.

Зразки ґрунту із місця археологічних розкопок «Софія-Київська»

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 cm^{-1}). При обробці спектрів досліджуваних зразків ґрунтів було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання мінеральних компонентів.

Основні піки поглинання у діапазоні (3800-3600 cm^{-1} та 1637 cm^{-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 cm^{-1} та Fe-O – 542 cm^{-1} (рис. 3.6). У зразках ґрунту №1-14 не було виявлено піків поглинання органічних сполук, відповідно можна зробити висновок, що у відповідних зразках ґрунту відсутні органічні рештки.

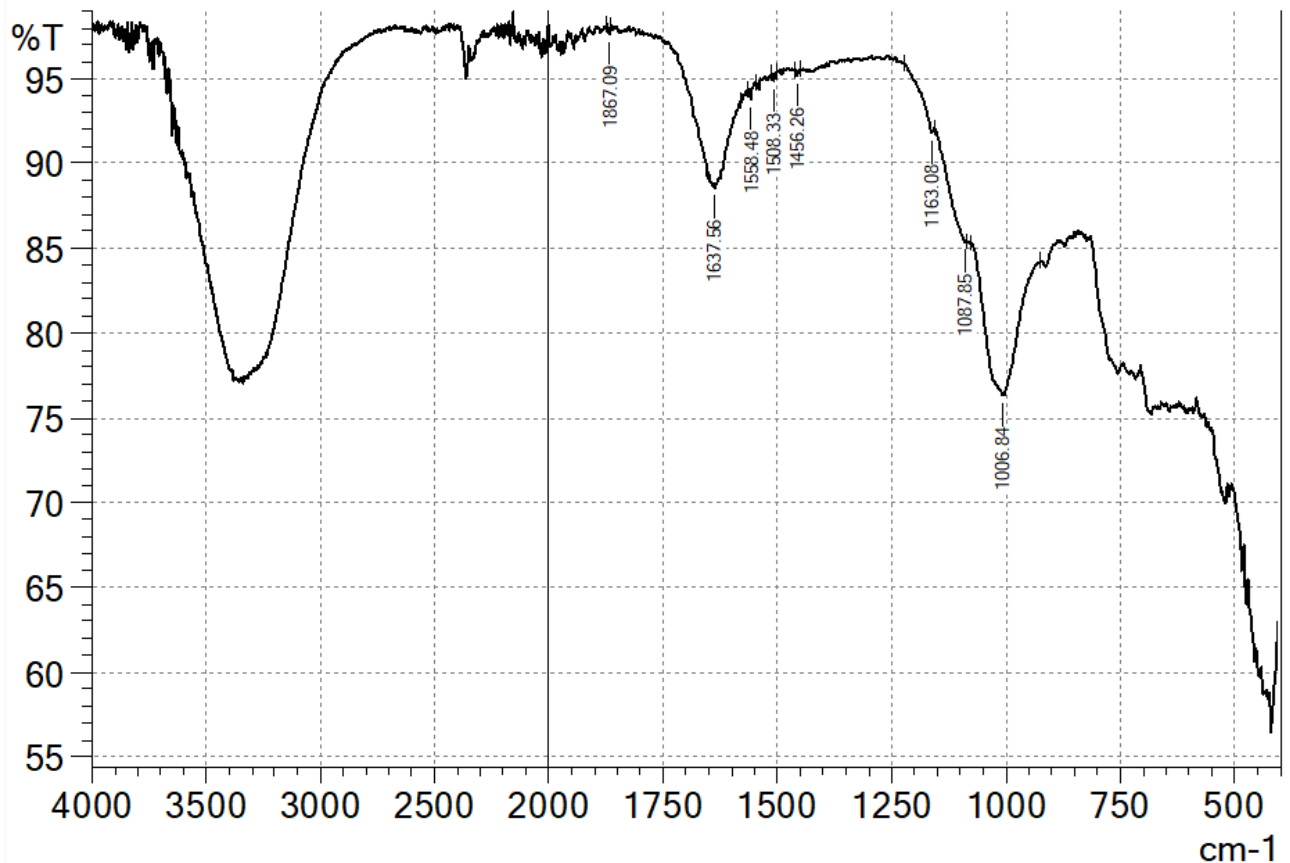


Рис. 3.6. FTIR спектр зразка ґрунту № 3.

Про наявність органічних речовин, крім основних характеристичних піків, притаманних певним молекулам, можуть свідчити піки, що відповідають 2970 cm^{-1} та 2860 cm^{-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 $2865\text{-}2871\text{ cm}^{-1}$ (табл 3.6). 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.

Смуґа поглинання, із піком близько 3400 cm^{-1} відповідає коливанням OH -груп, що задіяні у внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язках. Зміщення цих піків у низькочастотну область (зсув максимуму у ділянку, ближчу до 400 cm^{-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 [27].

Таблиця 3.6.

Характеристика піків поглинання.

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки
Всі зразки	540-545 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Fe-O
Всі зразки	1015-1039 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Si-O
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 [28]. Такі дослідження можуть дати первинні дані і спрямувати подальші напрямки роботи.

Висновки до розділу 3

Отже, у результаті дослідження біологічних решток в ґрунтах з місць розкопок, було ідентифіковано як слідову кількість органічних речовин, так, у деяких зразках, достатню для ідентифікації кількість органічної речовини. У зразках ґрунту одного з об'єктів з місць розкопок у м. Новгород-Сіверський було встановлено наявність ліпідів, що, разом із наявністю решток деревного вугілля, можна інтерпретувати як місце, що було пов'язане із обробкою чи приготуванням їжі.

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. Thomas, Grant W., and William L. Hargrove. The chemistry of soil acidity. *Soil acidity and liming* 12 (1984): 3-56. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr12.2ed.c1>
3. 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>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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.
 8. 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>
 9. 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>
 10. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Methods of Soil Analysis D. Peak, in Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, 2013.
 11. 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
 12. 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>
 13. 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>
 14. Edelman, 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>

15. 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>
16. 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
17. 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>.
18. 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>
19. Mooney, S. D., and Willy Tinner. The analysis of charcoal in peat and organic sediments. *Mires and Peat* 7.9 (2011): 1-18.
20. 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>
21. 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>
22. 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
23. 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 In book: *Advances in Stromatolite Geobiology* (pp.331-342)
24. 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>
25. 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>
26. Бобровський Т. та ін. «Дослідження у садибі Софійського собору». *Археологічні дослідження в Україні* (2020), с. 74-83
27. 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.
28. 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>

РОЗДІЛ 4

ОЦІНКА СКЛАДУ ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В АРХЕОЛОГІЧНИХ АРТЕФАКТАХ З МІСЦЬ АРХЕОЛОГІЧНИХ РОЗКОПОК

4.1. Дослідження наявності органічних компонентів в археологічному бурштині.

У результаті роботи було отримано низку спектрів пропускання археологічних артефактів – намистин. Першим завданням була ідентифікація наявних намистин як бурштину, зокрема розрізнення бурштину від скла.

За наявними характеристичними піками, що притаманні бурштині, було встановлено приналежність усіх чотирьох намистин до бурштинових виробів. Так, у спектрах пропускання було отримано характерні піки при 3450 см^{-1} , що притаманні бурштиновій кислоті у матеріалі (рис. 4.1). Крім того, в отриманих спектрах були наявні піки поглинання при 1250 см^{-1} та 1155 см^{-1} , для яких є специфічна назва «балтійське плече», саме ця ознака притаманна бурштині балтійського походження.

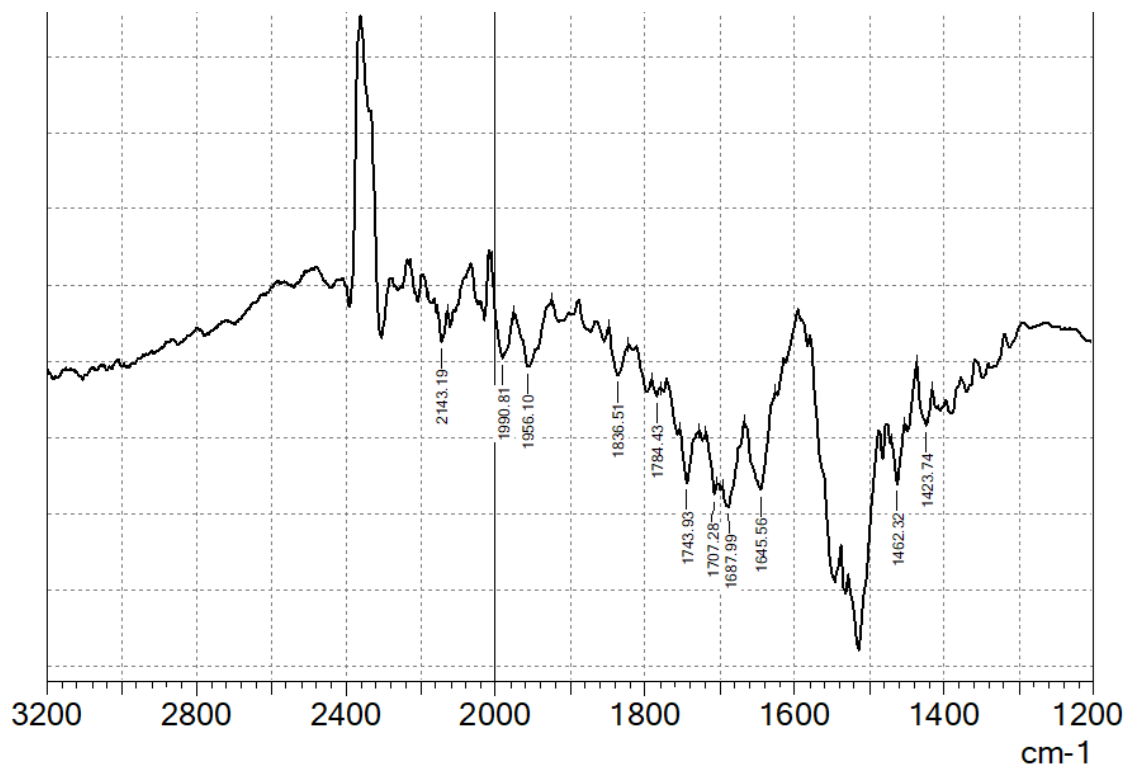


Рис. 4.1. FT-IR спектр пропускання для зразка №2.

При цьому початковою задачею була ідентифікація намистин як виробів із бурштину та відсікання скла як матеріалу виготовлення. Для скла характерна наявність меншої кількості характеристичних піків, найінтенсивніший з яких, для діапазону $4000-1100\text{ см}^{-1}$, припадає на 3436 см^{-1} . Так як скло є матеріалом мінеральної природи, то характерна область поглинання лежить у діапазоні від 1100 см^{-1} до 500 см^{-1} . Порівнюючи отримані спектри зі спектрами скла, можна зробити висновок, що дані артефакти не є виробами зі скла [1].

У спектрах, отриманих зі зразків бурштинових намистин було ідентифіковано піки, що відповідають частотним коливанням $\text{C}=\text{C}$ та $\text{C}=\text{O}$ зв'язків у ланцюгах карбонових кислот. Також пік $1600-1604\text{ см}^{-1}$, що відповідає коливанню $\text{C}=\text{O}$ - у молекулах ненасичених карбонових кислот. Піки при 1664 см^{-1} та 1687 см^{-1} можуть свідчити про наявність абіетинової кислоти - ароматичної одноосновної карбонової кислоти, що притаманна викопним бурштинам, в тому числі археологічним. В отриманих спектрах бурштину також було ідентифіковано піки при 1514 см^{-1} , що відповідають розтягуванню $\text{C}=\text{C}$ та пік при 1383 см^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням $\text{C}-\text{H}$. Піки при $1547-1423\text{ см}^{-1}$, що були ідентифіковані на спектрах пропускання досліджуваного бурштину, є специфічними для карбонових та гідроксокислот, притаманні саме румунського бурштину. При цьому піки, що відповідають тим же молекулярним структурам для балтійського бурштину зсунуті у діапазон $1547-1300\text{ см}^{-1}$. Піки при 1458 та 1385 см^{-1} , що було ідентифіковано у спектрах пропускання бурштину, відповідають деформаційним коливанням метиленої та метильної груп. Також для бурштину є характерна наявність у складі терпенів та дитерпенів (табл. 4.1). Так, в отриманих спектрах пропускання зразків бурштину було встановлено наявність деформаційних коливань при 2860 см^{-1} та 2933 см^{-1} [2].

Таблиця 4.1.

Характеристичні частоти ІЧ поглинання зразків бурштину.

1664 cm^{-1}	Розтягування $\text{C}=\text{C}$ у молекулах абієтинової кислоти.
1687 cm^{-1}	Розтягування $\text{C}=\text{C}$ у молекулах абієтинової кислоти.
1645 cm^{-1}	Розтягування $\text{C}=\text{C}$ у молекулах ізопімарової кислоти. Та абієтинової кислоти у смолах <i>Pinus halepensis</i> .
1684-1600 cm^{-1}	Коливання, що відповідають зв'язкам $\text{C}=\text{C}$; $\text{C}=\text{O}$. Деформаційні коливання $\text{C}-\text{H}-\text{C}$. Коливання $-\text{COO}$ ненасичених карбонових кислот.
1514 cm^{-1}	$\text{C} = \text{C}$ розтягування.
1383 cm^{-1}	Деформаційні коливання $\text{C}-\text{H}$.
2652, 2534 cm^{-1}	Розтягування $\text{C}-\text{H}$.
1547-1423 cm^{-1}	Піки, специфічні для карбоксильних та гідроксокислот. Пік специфічний для румунського бурштину.
1547-1300 cm^{-1}	Піки, специфічні для карбоксильних та гідроксокислот. Пік специфічний для балтійського бурштину.
2550 та 2702 cm^{-1}	Піки, характерні для розтягування карбоксильних груп.
1450 та 1355 cm^{-1}	Розтягнення $\text{C}-\text{H}$ у метильних та метиленових групах у структурі аліфатичних карбонових кислот.

2870 та 2,930 cm^{-1}	Розтягнення С–Н у метильних та метиленових групах ароматичних кілець у структурі дитерпенів.
--------------------------------	--

Отже, візуальне дослідження та аналіз отриманих спектрів пропускання дозволив встановити, що всі чотири намистини належать до матеріалу органічного походження, а саме бурштину.

Після визначення приналежності матеріалу, з якого виготовлені намистини, до бурштину, наступним завданням було визначення імовірного місця походження сировини. Саме для території Європи найхарактернішим є бурштин з узбережжя Балтійського моря, що походить від смоли вимерлого виду дерев *Pinus succinifera*. На території Європи, особливо Румунії та прилеглих до Карпат регіонів, знаходять вироби із романіту – румунського бурштину. Відповідно для бурштинових артефактів, знайдених на території України, імовірно, характерна приналежність до балтійського або румунського типів бурштину. Методом інфрачервоної спектроскопії можна розрізнити ці два типи бурштинів. У діапазоні 4000-3000 cm^{-1} відсутні значимі відмінності між романським і балтійським бурштином, проте ця область спектру має значення для інтерпретації геологічних зразків бурштину. Головною відмінністю між FTIR спектрами балтійського та румунського бурштину є наявність характеристичних піків при 1250-1060 cm^{-1} що мають назву Балтійське плече, наявність яких характерна для балтійського бурштину. Для румунського бурштину пік має іншу форму, а його максимум зміщений до приблизно до 1045-1020 cm^{-1} [3].

Важливою рисою FTIR спектрів бурштинів є наявність характеристичних піків в області 900-600 cm^{-1} . У цьому регіоні можуть бути два типи піків, в залежності від віку, відповідно і походження матеріалу. Так, відсутність різко виражених піків у цій області, або відсутність подвійного піку в області 667 cm^{-1} , характерна для більш давнього бурштину – балтійського. Для румунського бурштину характерна наявність широкого піку із максимумом, що припадає на 1045 cm^{-1} , що зберігається і при деконволюції спектра [1]. Для більш молодих бурштинів, зокрема романіту, характерна більша кількість внутрішньо

молекулярних зв'язків, наприклад, зв'язані -ОН групи, що зумовлюють зсув максимуму піку на 1595 см^{-1} , порівняно із балтійським, де максимум піку припадає на 1640 см^{-1} .

Бурштин – оптично неоднорідне середовище, яке також може містити різноманітні включення. Різниця між спектрами одного й того самого зразку може проявлятися в області, що належить до коливань метильної групи та метиленової ланки. На спектрах це проявляється коливанням інтенсивності піків при $2962\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, та специфічних для групи CH_3 коливаннях при 1375 см^{-1} .

При дослідженні намистин із бурштину для намистини №1 була встановлена приналежність її до балтійського бурштину. Так, при обробці спектрів намистини із бурштину була встановлена наявність характерних піків – «балтійського плеча» при 1145 см^{-1} (рис. 4.2). Для порівняння наведено спектр поглинання для намистини №2, який не містить характерного «балтійського плеча».

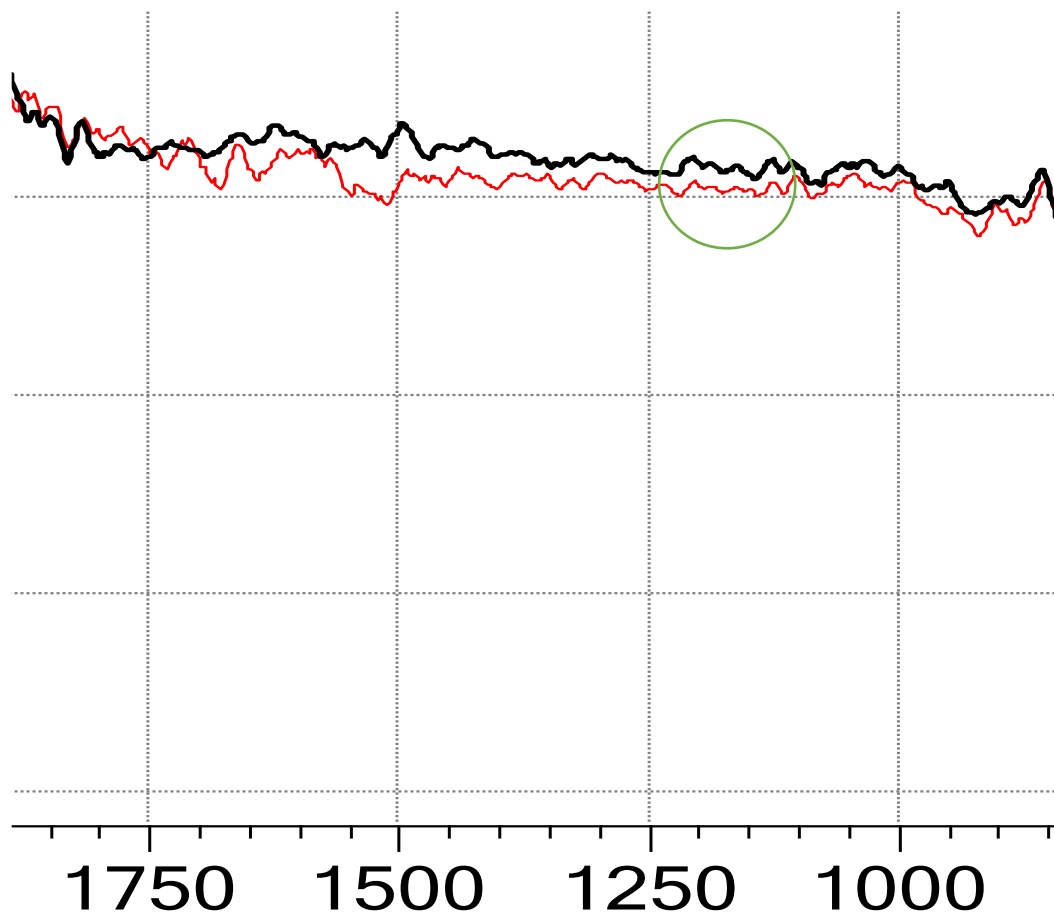


Рис. 4.2. FTIR спектри пропускання бурштинових намистин №1 (чорна крива) та №2 (червона крива).

Для бурштинових намистин №2 та № 3 було отримано низку спектрів, із піками, характерними для романіту. Так, для намистин №2 та №3 характерна відсутність «балтійського плеча» та наявні подвійні піки при 670-700 cm^{-1} . Також для зразків №2 та №3 встановлено наявність піків при 1775 cm^{-1} , 1753-1760 cm^{-1} , подвійного піка при 1510-1560 cm^{-1} та 865 cm^{-1} , що притаманні саме румунському бурштину [3].

Наявність серед зразків намистин румунського типу бурштину потребує додаткових досліджень. Якщо наявність балтійського типу бурштину є очікуваним результатом, то для румунського типу бурштину результати є непередбачуваними, тому потребують подальших досліджень із застосуванням фізико-хімічних методів та мас-спектрометрії. Подальше дослідження, підтвердження чи уточнення результатів є переважно інвазійним, тобто потребує руйнування артефактів. На етапі первинних досліджень саме FTIR спектроскопія, як неруйнівний метод, є зручним та інформативним.

Отже, використання інфрачервоної спектроскопії є потужним біофізичним інструментом, який використовують для дослідження якісного та кількісного складу матеріалів, природніх та штучних речовин, міжмолекулярної взаємодії тощо. Так, чутливість та точність цього методу дозволила ідентифікувати матеріал виготовлення для досліджуваних археологічних артефактів і встановити біохімічні особливості складу бурштину. Тому використання FTIR спектроскопії є перспективним методом у галузі археології, що в Українських дослідженнях активно розвивається. Використання інфрачервоної спектроскопії порушеного повного внутрішнього відбиття у даній роботі дозволило виконати неруйнівний аналіз біохімічного складу та визначити маркерні сполуки для бурштину.

Важливо, що знаходження виробів з бурштину є рідкістю для пам'яток скіфського часу Лісостепоного Лівобережжя, а особливо зольників, тому отримані результати не тільки важливі для демонстрації мультидисциплінарного підходу, а і мають практичне значення для археологічних досліджень.

У результаті роботи методом FTIR спектроскопії проаналізовано 4 бурштинові намистини із місць археологічних розкопок. Встановлено, що намистина №1 виготовлена із балтійського бурштину, що маніфестується

наявністю бурштинової кислоти у складі, намистини №2 та №3 – із румунського. Для намистини №4 тип бурштину встановити не вдалось. Імовірно, це пов'язано із нерівною поверхнею та пошкодженнями виробу, що не дозволила отримати якісні спектри пропускання із застосуванням методу порушеного повного відбиття. Можливо, що використання подрібненого зразку дозволить отримати спектри пропускання для такого об'єкту, хоча цей підхід передбачає руйнування артефакту.

Не менш важливим було визначення типу бурштину з якого були виготовлені намистини. За допомогою FTIR спектроскопії встановлено їх приналежність до балтійської та румунської груп. Наявність бурштину-сукциніту було очікуваним. Намистини знайдені на пам'ятках скіфського часу виготовлялися переважно саме з нього. І його наявність пояснюється функціонуванням за доби бронзи торгового шляху, про який йшлося вище. Так само не можна виключати, що якась кількість виробів походить з бурштину, який давнє населення збирало на берегах Дніпра та його притоків, що належить до тієї ж Балтійської групи. Що стосується виявленого бурштину-романіту, то шляхи його потрапляння на пам'ятку будуть досліджуватися в майбутньому.

Зважаючи на те, що опублікованих результатів спектроскопічних досліджень бурштинових виробів зі скіфських пам'яток не так багато, це дослідження можна вважати актуальним в цілому для скіфології. Враховуючи неінвазивність залученого методу, що є беззаперечним пріоритетом у роботі з археологічними матеріалами, подальші міждисциплінарні дослідження є надзвичайно перспективними.

Крім того, дослідження фізико-хімічних та оптичних властивостей українських бурштинів може бути корисним не лише для археології, історії, ювелірної справи і для фундаментальних досліджень із таксономії. Так, дослідження біохімічного складу викопних смол є ефективним інструментом у сфері палеобіології [4]. Тому перспективами подальших досліджень є вивчення археологічних артефактів із бурштину з інших пам'яток та колекцій, а також формування бази даних археологічного та геологічного бурштину України, а застосування FTIR спектроскопії при цьому є необхідним інструментом.

Сучасною тенденцією наукових досліджень є мультидисциплінарність. Зокрема, методи природничих та точних наук можуть ефективно застосовуватися при дослідженні археологічних об'єктів. Так, методом РФА (рентгенофлюоресцентний аналіз) можуть досліджуватися елементний склад артефактів, зокрема керамічних та металевих виробів. Радіовуглецевий та термілюмінісцентний методи можуть використовуватися для датування; методи світлової та електронної мікроскопії для деталізованого вивчення артефактів. У археології знайшли застосування й спектроскопічні методи (інфрачервона спектроскопія, Раман-спектроскопія), які є неруйнівними та потребують невеликої кількості матеріалу для дослідження. Інфрачервона спектроскопія – спектроскопічний метод, що базується на здатності молекул або їх окремих фрагментів поглинати світло певних довжин хвиль інфрачервоного діапазону. При цьому різним речовинам притаманні конкретні – характеристичні піки поглинання світла, відповідно за ними проводиться ідентифікація приналежності сполуки до того чи іншого класу. Інфрачервона спектроскопія є неруйнівним методом аналізу, тому широко використовується для дослідження мінерального та органічного складу різноманітних об'єктів та речовин. У археологічних дослідженнях методом інфрачервоної спектроскопії вивчають, зокрема, кераміку на наявність органічних залишків [5]. Так, наявність певних маркерних сполук може свідчити про зберігання вина (тартарова кислота) [6] та наявність тваринних чи рослинних решток (ліпіди, білки, фосфор).

Метод інфрачервоної спектроскопії може ефективно застосовуватися у археологічних дослідженнях через свою чутливість, універсальність та можливість виявляти як органічні, так і неорганічні сполуки. Висока чутливість методу дозволяє досліджувати невеликі об'єми зразків, тим самим не порушуючи цілісність артефактів. При цьому спектроскопічними методами можуть досліджуватися також ґрунти з місць розкопок. У дослідженні ґрунту ключовими складовими є вивчення елементного складу, фізико-хімічних властивостей (рН, структури, дисперсності тощо), наявності рослинних та тваринних решток. Наявність органічних решток, низько- та високомолекулярних сполук у ґрунті з

місць розкопок також є об'єктом спектроскопічних досліджень та має важливе значення у дослідженні археологічних пам'яток.

Застосування біофізичних методів у археологічних дослідженнях є актуальним, бо дозволяє доповнити чи підтвердити картину історичної реконструкції саме тому, що до уваги беруться дані про якісний і кількісний склад об'єктів дослідження: ґрунту з місць розкопок, фрагментів кераміки, кісток, прикрас та інших артефактів.

4.2. Дослідження ступеня деградації археологічної деревини та ідентифікація хвойних та листяних порід деревини.

В результаті спектроскопічного дослідження зразків деревини було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні (4000-400 cm^{-1}). При обробці спектрів досліджуваних зразків було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання основних складових деревини.

Типовий спектр деревини мають декілька смуг поглинання. Зокрема, смуги поглинання у діапазоні від 3500 cm^{-1} до 3100 cm^{-1} , що відповідає розтягуванню -ОН груп у складі лігніну. Смуги поглинання розташовані від 3100 cm^{-1} до 2800 cm^{-1} викликані вібраційними коливаннями CH_2 - і CH_3 - груп. Лігнін у складі деревини зумовлює появу піка поглинання при 1740-1710 cm^{-1} та 1462,9 cm^{-1} . Пік при 1165,2 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням CH -, пік при 1031,8 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням CH - групи у ароматичному циклі лігніну гваяцильного типу. Так само як і піки при 870,5 cm^{-1} і 722,0 cm^{-1} відповідають коливанням CH - у ароматичному скелеті складових молекул лігніну.

На всіх отриманих спектрах деревини наявні характеристичні піки, що відповідають молекулам целюлози та лігніну (рис. 4.3). Для ОН груп – 3375 cm^{-1} – 3271 cm^{-1} , для CH_2 - і CH_3 груп – 2922 cm^{-1} , характерні для лігніну – 1745 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} та 1029 cm^{-1} . Піки при 870 cm^{-1} та 722 cm^{-1} відсутні на оригінальну спектрі, проте з'являються при його математичній обробці.

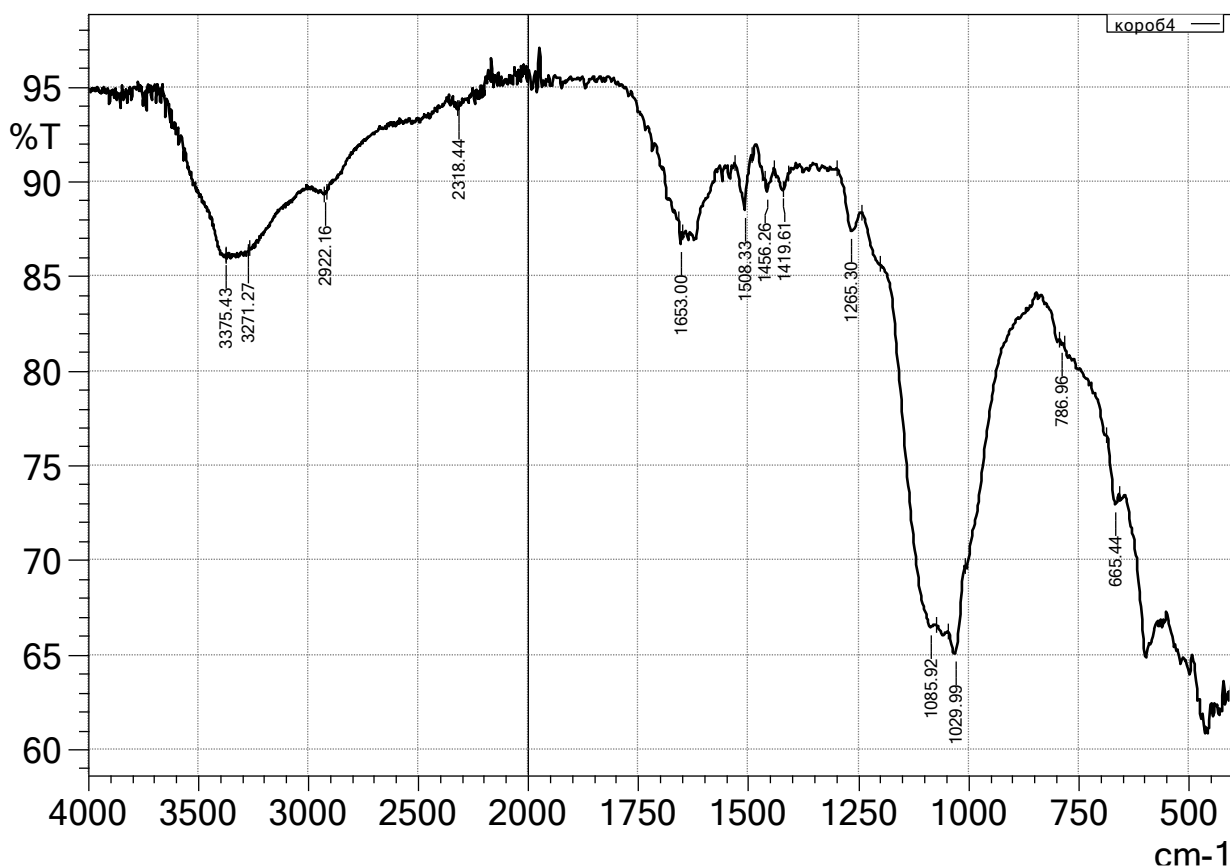


Рис. 4.3. FTIR спектр зразка деревини «Короб».

Для оцінки ступеню деградації деревини важливою є оцінка наявності та інтенсивності піків, що відповідають коливанням гідроксильних груп. Так, при порівнянні спектрів пропускання, отриманих для різних зразків, у діапазоні $3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ можна виявити різницю у кількості вільних та зв'язаних гідроксильних груп (рис. 4.4.).

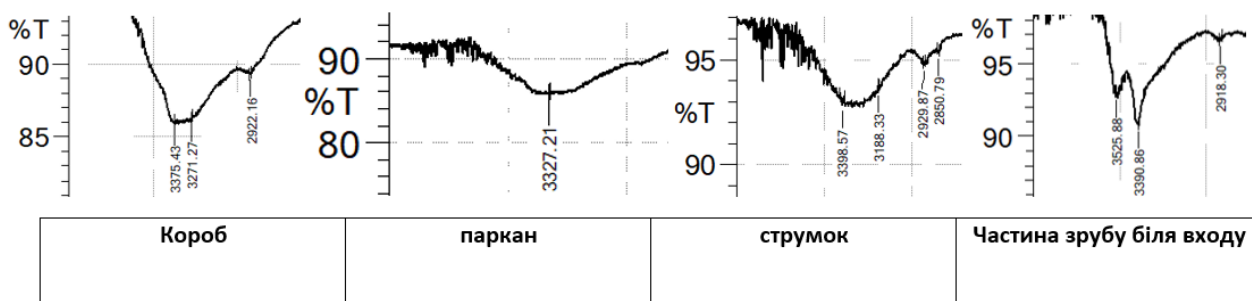


Рис. 4.4. FTIR спектри зразків деревини у діапазоні $4000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$.

Так, пік близько $3550\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ притаманний вільним -OH групам, що не задіяні в утворенні водневого зв'язку. Пік близько 3400 см^{-1} характерний для

гідроксильних груп, що залучені в утворенні водневого зв'язку. Відповідно при порівнянні таких спектрів можна зробити висновок, що зсув піку поглинання у сторону більших хвильових чисел свідчить про наявність вільних -ОН груп у молекулах. У свою чергу, виділяють закономірність: чим більше вільних -ОН груп, тим більш розрихлена структура та більше незв'язаних (ті, що розпались) волокон, отже, деревина зазнала більшої деградації. При утворенні водневих зв'язків, пік у цій області стає ширшим та зсувається в область менших хвильових чисел (рис. 4.5).

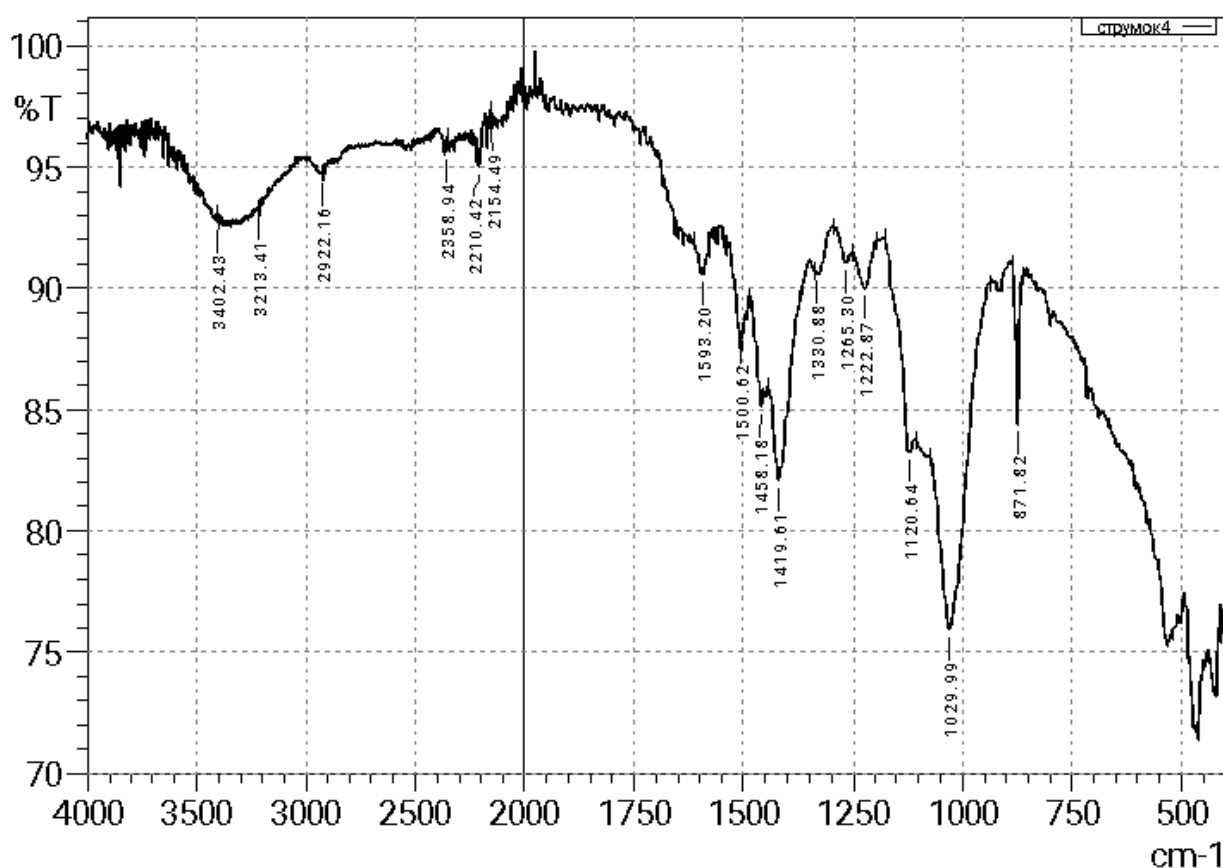


Рис. 4.5. FTIR спектр зразка деревини «Струмок».

Для лігніну зсув піку 3390-3150 cm^{-1} у бік більших хвильових чисел спостерігається при збільшенні ступеню заміщення (деградації), що пов'язано з перерозподілом та зменшенням кількості водневих зв'язків.

На отриманих спектрах із чотирьох зразків для «частина зрубу біля входу» спостерігається зсув піка у діапазон більших хвильових чисел (максимум 3525 cm^{-1}) та звуження піка, що свідчить про розрив водневих зв'язків між молекулами

та руйнування структури деревини. Крім зсуву піку поглинання для вільних гідроксильних груп, про їх співвідношення до задіяних у зв'язках -ОН груп, свідчить ступінь асиметричності піку. Для підтвердження отриманих даних, було визначено індекси НВІ, LOI та TCI.

Відповідно до літературних даних, одночасне зниження індексу кристалічності TCI та підвищення індексу НВІ свідчить про зменшення кристалічності і руйнування впорядкованої структури целюлози, отже її деградацію. Серед 4 зразків, найнижчий індекс кристалічності та, при цьому високий індекс НВІ має зразок «паркан», що може бути показником високого ступеня деградації цього зразка. Зразок «струмок» має високий індекс кристалічності TCI=2,14 та найвищий серед усіх зразків LOI=1, що вказує на найвищу структурну впорядкованість цього зразка деревини та, зважаючи на значення НВІ=0,65, найменший вміст вологи (табл. 4.2.).

Зразки «частина зрубу біля входу та «короб» мають середні значення для LOI та TCI, при цьому високі значення НВІ. Формування водневих зв'язків, яке призводить до збільшення значення індексу НВІ, можливе у системі целюлоза-вода і целюлоза-целюлоза. Для того, щоб відмежувати ці поняття, важливо оцінити інтенсивність піку близько 1647 см^{-1} , який відповідає деформаційним коливанням у молекулі води.

Таблиця 4.2.

Результати визначення індексів деградації деревини.

	НВІ	LOI	TCI
Короб	1,65	0,6	0,91
Паркан	1,7	0,9	0,83
Струмок	0,65	1	2,14
Частина зрубу біля входу	2,07	0,62	1,1

Так, для зразка «зруб» інтенсивність поглинання у діапазоні 1647 см^{-1} становить $5\pm 1\%$, а для зразка «короб» $17\pm 2\%$. Тому, при невеликій різниці НВІ, імовірно, що більший вміст вологи притаманний зразку деревини «короб». А те,

що для зразка «частина зрубу біля входу» притаманне підвищення кристалічності і, одночасно, зсув піку поглинання для гідроксильних груп в область більших хвильових чисел, може бути результатом інтенсивного розпаду лігніну.

Ідентифікація хвойних та листяних порід деревини. Визначення приналежності деревини до листяної чи хвойної породи ґрунтується на хімічному складі, різниця якого відображається на отриманих FTIR спектрах. Так, для ідентифікації породи деревини використовують дані у п'яти характеристичних областях спектра: $1665\text{--}1593\text{ см}^{-1}$, $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$, $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$, та $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$.

Для деревини хвойних порід в області $1655\text{--}1593\text{ см}^{-1}$ спостерігається три смуги середньої інтенсивності: близько 1652 см^{-1} , 1637 см^{-1} і 1600 см^{-1} . У спектрах листяних порід у цьому діапазоні є дві смуги середньої інтенсивності: близько 1644 см^{-1} і 1594 см^{-1} . В області $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$ у спектрах деревини хвойних порід спостерігається пік при $\sim 1509\text{ см}^{-1}$. У спектрах деревини листяних порід смуга поглинання $\sim 1505\text{ см}^{-1}$. Визначальними піками для ідентифікації листяних та хвойних порід є область $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$.

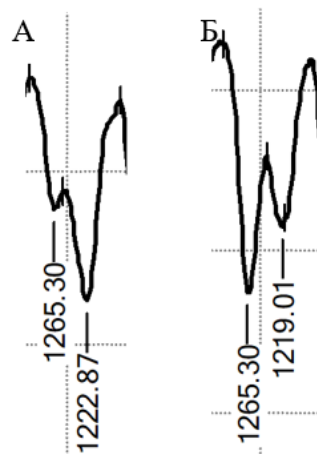


Рис. 4.6. FTIR спектри зразків «струмок» (А) та «частина зрубу біля входу» (Б).

У спектрах деревини хвойних порід у цій області присутні дві смуги середньої інтенсивності: інтенсивніша в області $\sim 1265\text{ см}^{-1}$ і приблизно вдвічі менш інтенсивна в області $\sim 1221\text{ см}^{-1}$. У спектрах листяних порід у цьому діапазоні також є дві смуги середньої інтенсивності. Співвідношення інтенсивностей

максимумів поглинання для деревини листяних порід обернене: інтенсивна смуга $\sim 1230 \text{ см}^{-1}$ і приблизно вдвічі менш інтенсивна $\sim 1265 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4.6).

Також для деревини хвойних порід спостерігається пік у діапазоні 811-809 см^{-1} , тоді як для листяних порід така смуга не притаманна.

Отже, при порівнянні спектрів зразків деревини із еталонними спектрами, притаманними хвойним чи листяним породам деревини (табл. 4.3), встановлено, що, зразки «короб», «паркан» та «струмок» виготовлені із деревини листяних порід, а зразок «зруб» - із хвойних.

Таблиця 4.3.

Порівняння характеристичних піків для листяних та хвойних порід із досліджуваними зразками.

Еталонні піки для хвойних порід	Еталонні піки для листяних порід	Короб	Паркан	Струмок	Зруб
$\sim 1644 \text{ см}^{-1}$ $\sim 1637 \text{ см}^{-1}$ $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$	$\sim 1644 \text{ см}^{-1}$ $\sim 1594 \text{ см}^{-1}$	1647 см^{-1} 1595 см^{-1}	1647 см^{-1} 1593 см^{-1}	1647 см^{-1} 1593 см^{-1}	1647 см^{-1} 1603 см^{-1}
$\sim 1509 \text{ см}^{-1}$	$\sim 1506 \text{ см}^{-1}$	1508 см^{-1}	1508 см^{-1}	1508 см^{-1}	1508 см^{-1}
$\sim 1265 \text{ см}^{-1}$ ¹ більш інтенсивний	$\sim 1265 \text{ см}^{-1}$ ¹ менш інтенсивний	1265 см^{-1} ¹ менш інтенсивний	1265 см^{-1} ¹ менш інтенсивний	1265 см^{-1} ¹ менш інтенсивний	1265 см^{-1} ¹ більш інтенсивний
$\sim 1221 \text{ см}^{-1}$ ¹ менш інтенсивний	$\sim 1221 \text{ см}^{-1}$ ¹ більш інтенсивний	1211 см^{-1} ¹ більш інтенсивний	1205 см^{-1} ¹ більш інтенсивний	1222 см^{-1} ¹ більш інтенсивний	1219 см^{-1} ¹ менш інтенсивний
Присутній пік 811-809 см^{-1}	Відсутній пік 811-809 см^{-1}	-	-	-	810 см^{-1}

Більша інтенсивність піку при 1265 см^{-1} зумовлена наявністю гваяцильного кільця у структурі лігніну хвойних порід. При цьому, для зразків листяних порід дерев, інтенсивність смуги при 1221 см^{-1} зумовлена коливаннями сирингільного кільця у структурі лігніну.

Отже, у результаті спектроскопічних досліджень зразків деревини було отримано встановлено, що найвищий ступінь структурної цілісності деревини та найнижчий вміст вологи має зразок деревини «струмок». При цьому зразок «паркан» за результатами обчислень індексів кристалічності, та впорядкованості, має найвищий ступінь деградації целюлозних волокон. При порівнянні піку поглинання гідроксильних груп із отриманими значеннями індексів кристалічності та впорядкованості, встановлено, що зразок «частина зрубу біля входу» має найвищий ступінь деградації лігніну та відносно невисокий рівень зволоженості. Також встановлено, що зразки «короб», «паркан» та «струмок» виготовлені із деревини листяних порід, а зразок «зруб» - із хвойних.

Складність дослідження ступеню деградації деревини полягає у відсутності контрольних зразків для порівняння. Проте, застосування індексів для оцінки кристалічності та інтенсивності водневих зв'язків дозволяє описати ці дані у порівнянні для зразків між собою. Ще одним показником, важливим перш за все для визначення підходів щодо збереження вологої деревини перед її консервацією, є вологість. Вологість деревини визначалася сушильно-ваговим методом. Виходячи з результатів, може бути запропонована схема консервації вологої деревини з Поштової площі шляхом просочування поліетиленгліколем [19].

4.3. Дослідження наявності органічних компонентів на археологічній кераміці.

В результаті спектроскопічного дослідження зразків ґрунту було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні ($4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$). При обробці спектрів досліджуваних зразків зчистки кераміки було встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання мінеральних компонентів.

У всіх зразках було визначено піки поглинання, що відповідають поглинанням мінеральних компонентів: каолініти близько 991 см^{-1} та Fe-O – 542 см^{-1} (рис. 4.7).

Також у зразках було виявлено слідові піки, що відповідають поглинанню молекул органічних речовин. 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.

Смуга поглинання, із піком близько 3400 см^{-1} відповідає коливанням OH-груп, що задіяні у внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язках. Зміщення цих піків у високочастотну область (зсув максимуму у ділянку, ближчу до 4000 см^{-1}) може свідчити про збільшення кількості вільних гідроксильних груп, що може бути пов'язано зі зниженим вмістом вологи у зразках. Разом із наявністю ідентифікованих органічних решток у зразках, такий зсув може мати значення для інтерпретації, наприклад, підтверджувати наявність білків.

Проаналізувавши усі наявні піки поглинання та їх співвідношення, можна припустити, що у зразку «Нижній шар біля житла» наявні залишки тваринних ліпідів. Такий висновок можна зробити на основі піків поглинання 2856 см^{-1} , 2943 см^{-1} та $1739,1763\text{ см}^{-1}$, що відповідають поглинанню молекул ліпідів (жирів тваринного походження) (табл.4.4.) . При цьому у зразку «Дно котла» наявні піки 1739 см^{-1} , 1461 см^{-1} , 1232 см^{-1} , можуть бути результатом наявності слідової кількості рослинних жирів у зразках.

При цьому для зразка «Дно котла» на основі піків 1652 см^{-1} , 1550 та 1450 можна припустити наявність білків у зразках. Усі вищезазначені піки поглинання відповідають поглинанню амідів I, II та III відповідно.

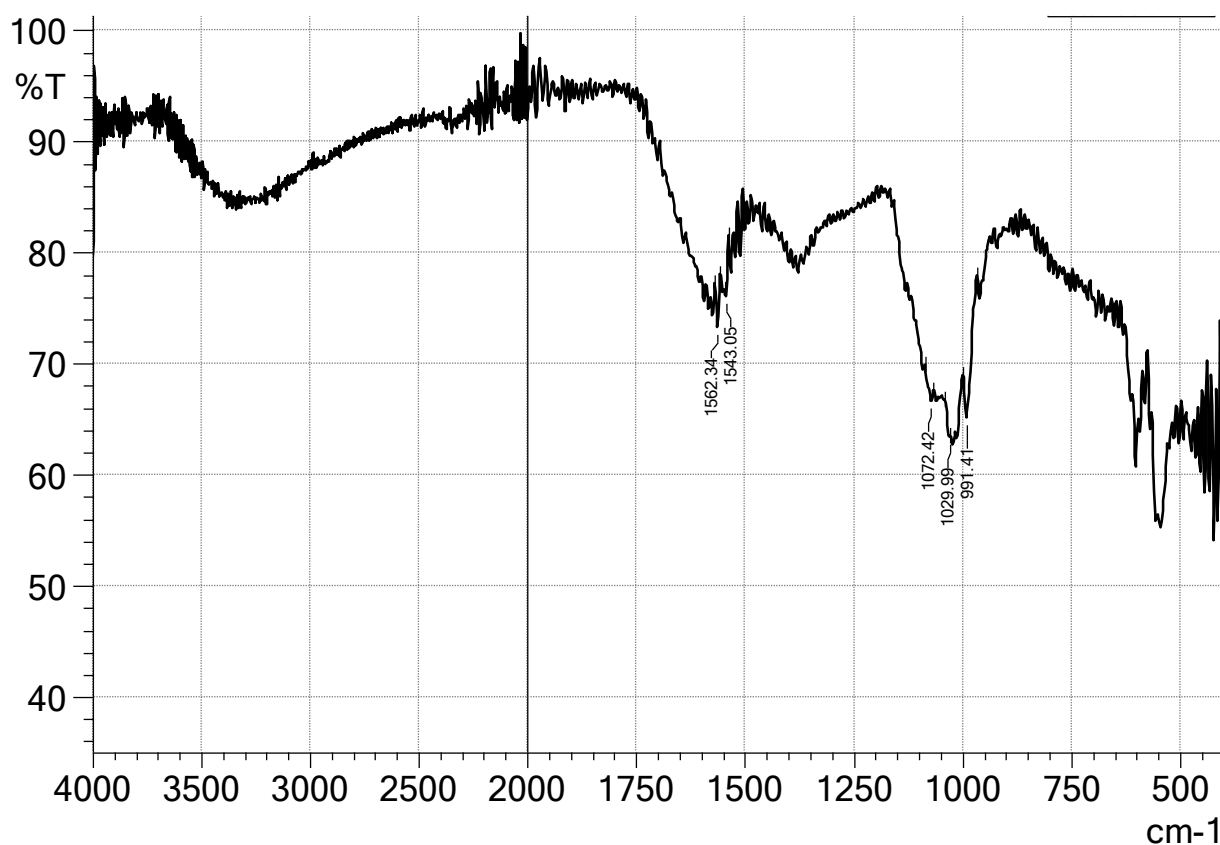


Рис. 4.7. FTIR спектр зразка кераміки «Нижній шар біля житла»,
деконволюція.

Таблиця 4.4.

Характеристика піків поглинання.

Зразок	Піки поглинання	Молекули, яким відповідають піки
Всі зразки	550-560 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Fe-O
Всі зразки	915-990 cm^{-1}	Мінеральні компоненти Si-O
Зразок «Нижній шар біля житла»	2856 cm^{-1} 2943 cm^{-1}	Коливання CH_2 групи (присутність органічних речовин).
	1739,1763 cm^{-1}	Коливання -C=O
	1450 cm^{-1}	Симетричний вигин - CH_3 , - CH_2 груп аліфатичних речовин.

Зразок «Дно котла»	2926 cm^{-1} 2852 cm^{-1}	Коливання CH_2 групи (присутність органічних речовин).
	1739 cm^{-1} 1461 cm^{-1}	Коливання -C=O
	1650 cm^{-1} 1550 cm^{-1} 1450 cm^{-1}	Симетричний вигин -CH_3 , -CH_2 груп аліфатичних речовин. Амід I, II та III відповідно
	1232 cm^{-1}	Розтягнення C-O

Отже, у результаті дослідження зразків зчистки з кераміки методом FT-IR спектроскопії було встановлено наявність органічних решток в обох зразках. У зразку «Нижній шар біля житла» було виявлено піки, що відповідають поглинанню молекул ліпідів (тваринних жирів), можна припустити, що даний зразок контактував із матеріалами тваринного походження (їжа, тваринні тканини тощо). Для зразка «Дно котла» було виявлено наявність жирів, проте, на відміну, від попереднього зразка, це можуть бути жири рослинного походження (олії). При цьому для цього зразка не можна виключати наявність залишків і тваринних жирів, імовірно, може бути суміш двох типів: рослинних та тваринних.

Висновки до розділу 4

У результаті дослідження археологічних артефактів було встановлено наявність маркерних сполук у бурштинових виробках – бурштинову кислоту та її солі. Такий результат є початковим етапом для вивчення біологічного походження українського бурштину та видів хвойних рослин, що були джерелом для його утворення. Результати, отримані при дослідженні ступеню деградації деревини та визначенні порід деревини, з яких виготовлені археологічні артефакти, також є новим напрямком для розвитку галузі консервації археологічних об'єктів біологічного походження [20]. У результаті дослідження

керамічних виробів з культурних шарів ґрунту, було встановлено наявність органічних сполук: жирів, олій, білків на їх поверхні. Що доводить, що метод інфрачервоної спектроскопії є чутливим та дозволяє виявити органічні речовини у надзвичайно невисокій концентрації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Odriozola, Carlos P., et al. Amber Imitation? Two Unusual Cases of Pinus Resin-Coated Beads in Iberian Late Prehistory (3rd and 2nd Millennia BC). *PLOS ONE*, vol. 14, no. 5, 3 May 2019, p. e0215469, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0215469>. Accessed 7 Sept. 2021.
2. Gough, L. J., and J. S. Mills. The Composition of Succinite (Baltic Amber). *Nature*, vol. 239, no. 5374, Oct. 1972, pp. 527–528, <https://doi.org/10.1038/239527a0>. Accessed 14 Apr. 2022.
3. Barbu, O., et al. Romanian Archaeological Amber Artefacts Characterisation Using Vibrational Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. www.semanticscholar.org, 2010, www.semanticscholar.org/paper/Romanian-Archaeological-Amber-Artefacts-Using-and-Barbu-Virgolici/6de124b2f09265cf3963378b181bad85523e3eaa
4. Wolfe, Alexander P., et al. A New Proposal Concerning the Botanical Origin of Baltic Amber. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 276, no. 1672, July 2009, pp. 3403–3412, www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2817186/, <https://doi.org/10.1098/rspb.2009.0806>. Accessed 27 Jan. 2020.
5. Dietz, Christian, et al. Roman Amber Identified as Siegburgite. *Archaeological and Anthropological Sciences*, vol. 6, no. 1, 16 Feb. 2013, pp. 63–72, <https://doi.org/10.1007/s12520-013-0129-4>. Accessed 15 Nov. 2021.
6. Malanchuk, Zynovii, et al. Physico-Mechanical and Chemical Characteristics of Amber. *Solid State Phenomena*, vol. 277, 2018, pp. 80–89, www.scientific.net/SSP.277.80, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.277.80>. Accessed 19 Feb. 2023.

7. Kruer-Zerhusen, N., Cantero-Tubilla, B. & Wilson, D.B. Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Cellulose* 25, 37–48 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1542-0>.
8. Kubovský, Ivan, Danica Kačíková, and František Kačík. Structural changes of oak wood main components caused by thermal modification. *Polymers* 12.2 (2020): 485.
9. Cichosz, Stefan, and Anna Masek. IR study on cellulose with the varied moisture contents: insight into the supramolecular structure. *Materials* 13.20 (2020): 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
10. Khai, Doan Minh, Phan Duc Nhan, and Trinh Duc Hoanh. An investigation of the structural characteristics of modified cellulose from acacia pulp. *Vietnam Journal of Science and Technology* 55.4 (2017): 452-452. DOI: 10.15625/2525-2518/55/4/9216.
11. Cichosz S, Masek A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. *Materials*. 2020; 13(20):4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>.
12. Spiridon, Iuliana, et al. Development and performance of bioactive compounds-loaded Cellulose/Collagen/Polyurethane materials. *Polymers* 12.5 (2020): 1191.
13. Durak, Tomasz, and Joanna Depciuch. Effect of plant sample preparation and measuring methods on ATR-FTIR spectra results. *Environmental and Experimental Botany* 169 (2020): 103915. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2019.103915>
14. Dobrică, Iuliana, et al. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions. *Analele Universității din București–Chimie* (2008): 33-37.
15. Emandi, A. N. A., et al. Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chemistry and Technology* 45.9 (2011): 579.
16. Traoré, M., Kaal, J. & Martínez Cortizas, A. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR. *Wood Sci Technol* 52, 487–504 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0967-9>

17. Mazzeo, Rocco, et al. Attenuated Total Reflection–Fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterisation of paint cross-sections. *Analytica Chimica Acta* 599.1 (2007): 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.076>
18. High, Kirsty E., and Kirsty EH Penkman. A review of analytical methods for assessing preservation in waterlogged archaeological wood and their application in practice. *Heritage Science* 8.1 (2020): 1-33. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00422-y>.
19. Бугай, О., Пихова О. Дослідження та консервація вологої деревини археологічних об'єктів Поштової площі. *Київські збірники історії, археології, мистецтва та побуту*, III (2022): 54-60. DOI: <https://doi.org/10.55389/2786-5797.2022.01.06>.
20. Pouyet, E., Fayard, B., Salomé, M. *et al.* Thin-sections of painting fragments: opportunities for combined synchrotron-based micro-spectroscopic techniques. *herit sci* 3, 3 (2015). <https://doi.org/10.1186/s40494-014-0030-1>

РОЗДІЛ 5

УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У результаті роботи було досліджено ґрунти з місць археологічних розкопок м. Новгород-Сіверський експедиції Державного Ніжинського Університету ім. М. Гоголя (керівник І. Кедун), ґрунти та бурштинові прикраси із об'єкту Могриця-Зольники експедиції Національного Університету «Києво-Могилянська академія» (керівник О. Білинський), ґрунти із місця розкопок археологічної експедиції Національного заповідника «Софія Київська» (керівник Т. Бобровський) та деревини із розкопок на Поштовій площі у м. Києві.

Дослідження матеріалів із археологічної експедиції м. Новгород-Сіверський були першим етапом та включали попередню роботу із підбору способу пробопідготовки та режиму отримання спектрів і їх подальшої математичної обробки. Для дослідження було відібрано по 3 точкові проби із 3 різних об'єктів (1, 2 об'єкти та канава) та додатково 3 проби із материнської породи – глини, яка слугувала контрольним варіантом ґрунту без слідів антропогенного навантаження. У результаті мікроскопії було встановлено, що піщинки, що склали основу зразка ґрунту із «канави» мали заокруглену форму, що характерно для матеріалу, який перебував довгий час у контакті з водою та піддався омиванню та згладжуванню країв. У зразку №2 було ідентифіковано рештки деревного вугілля, а подальші спектроскопічні дослідження дозволили ідентифікувати залишки органічних речовин, зокрема ліпідів тваринного походження. Наявність решток деревного вугілля та залишків жирів у зразках є основою для припущення про те, що у даному місці могло бути, наприклад, місце приготування їжі або інша господарча зона. У подальшому було застосовано методи пробопідготовки та режими спектроскопічних досліджень, що були отримані на цьому етапі роботи [1].

При дослідженні ґрунтів із місця розкопок Могриця-Зольники було визначено, що один зі зразків містив набагато більшу кількість органічних речовин, зокрема смол хвойних рослин, імовірно сучасного походження, частина зразків ґрунту містила слідові залишки органічних речовин, а частина – тільки

компоненти мінерального походження. Дані, отримані під час спектроскопічного дослідження підтвердились в подальшому записами археологічної експедиції, було встановлено, що зразок, багатий на рослинні смоли є сучасним і є результатом забруднення ґрунту частинами кореня сосни. На основі отриманих результатів встановлено, що метод FTIR спектроскопії є достатньо чутливим для визначення слідових залишків органічних речовин та розрізнення їх від таких речовин сучасного походження, що доводить доцільність використання цього методу в археології [2].

На наступному етапі було проведено елементний аналіз цих зразків ґрунту. Результати елементного аналізу підтвердили результати, отримані спектроскопічно. Так, зразки ґрунту, що не мали ознак антропогенного впливу і, відповідно, не відрізнялись від контрольних зразків (материкової породи) мали вміст мінеральних елементів так само в межах норми. При цьому у зразках, які мали слідові залишки органічних речовин, вміст мінеральних елементів був підвищений. Так, найвищий вміст Фосфору, Кальцію, Калію та Стронцію характерний для двох об'єктів. 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. Отже, у двох зразках ґрунтів 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 спостерігалось у результатах елементного аналізу). Таким чином результати спектроскопічних досліджень підтвердились результатами елементного аналізу.

У результаті дослідження зразків ґрунту з місць археологічних розкопок в Національному заповідника «Софія Київська» було підтверджено чутливість методу інфрачервоної спектроскопії для виявлення органічних речовин давнього походження. Так, для дослідження було відібрано по 3 точкових проби із трьох різних об'єктів та стінок розкопу. У результаті було встановлено, що у двох із трьох типів зразків були відсутні навіть слідові залишки органічних речовин, але

саме ґрунт, що було відібрано зі стінки розкопу, де містилось давнє поховання (при розкопках було знайдено рештки кісток), містив сліди органічних речовин, які вдалось ідентифікувати спектроскопічно. Таким чином доведено, що наявність антропогенного навантаження, діяльності людини веде до накопичення органічної речовини у такій кількості, що перевищує фонову, і метод FTIR спектроскопії може слугувати для первинної ідентифікації таких ділянок [3].

Одним із етапів роботи було спектроскопічне дослідження біологічних зразків – деревини та бурштину. Намистини було знайдено в ході розкопок експедиції Могриця-Зольники і першою задачею було встановлення приналежності знахідок до виробів із бурштину, бо для історичної реконструкції принципове значення мав саме матеріал виготовлення намистин. Спектроскопічне дослідження як чутливе та неруйнівне дозволило виявити біохімічні маркери, що притаманні закам'янілим рослинним смолам давного походження, таким чином доведено, що намистини виготовлені не зі скла, а з бурштину. Подальше вивчення складу намистин дозволило типувати їх за біохімічним складом, а саме за наявністю бурштинової кислоти та її солей та відсутності цього маркеру у складі. При цьому, встановлено, що для однієї із намистин характерна наявність характеристичних піків у діапазоні від 1160 см^{-1} до 1260 см^{-1} , що мають специфічну форму та називаються «балтійське плече» [3]. Інші намистини даного маркеру не містили. Питання про шляхи походження даних намистин на території археологічного об'єкту не є розв'язаним, та потребує вивчення і типування за біохімічними ознаками більшої кількості українського бурштину. Тому перспективою подальших досліджень є складання та впорядкування каталогів сучасних та археологічних бурштинів України. Цей напрям дозволить розширити уявлення про давні торгівельні шляхи, сфери діяльності давніх спільнот та буде важливим в оцінці цього матеріалу та запобіганню його підробці у розрізі сучасної ювелірної справи.

Одним із етапів роботи було дослідження археологічної деревини, встановлення ступеню її деградації спектроскопічним шляхом. Зразки деревини були отримані в результаті розкопок на Поштовій площі у м. Києві та мали бути надалі консервовані. У результаті роботи визначено, який зі зразків має найбільш

розрихлену, пошкоджену структуру, тобто лігнін як основний зв'язуючий компонент деревини є зруйнований у більшій мірі. Також у результаті дослідження встановлено приналежність одного зразка деревини до листяних порід дерев, а інших – до хвойних. Дані про породу деревини, з якої зроблено артефакт є важливими для подальшого підбору етапів консервації. Ця частина роботи має важливе значення саме для сфери збереження культурної спадщини, бо досі в Україні немає масових рутинних процедур для консервації артефактів із деревини. Тому перспективою подальших досліджень є введення FTIR спектроскопії як етапу у процедурі хімічної або фізичної консервації артефактів із деревини [4].

Отже, у результаті роботи було показано доцільність і важливість застосування фізико-хімічних, біологічних методів у археологічних дослідженнях, збереженні культурних об'єктів, дослідженні матеріалів біологічного походження. Було підібрано способи пробопідготовки для різних об'єктів та складено процедуру дослідження їхнього мінерального і органічного складу. Перспективою подальшої роботи, що є результатом даних досліджень, є впровадження спектроскопічних досліджень у рутинний аналіз археологічних матеріалів, дослідження бурштинів України та їх каталогізація за біохімічними маркерами і впровадження даних результатів у процедури консервування об'єктів культурної спадщини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Пихова О., Кучменко О. FT-IR дослідження наявності органічних та біогенних компонентів у ґрунті з об'єктів міста Новгород-Сіверського. *Біофізичний вісник*, вип. 44 (2021): 26-34. doi:10.26565/2075-3810-2020-44-03.
2. 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).

3. Angelini, Ivana, and Paolo Bellintani. Archaeological ambers from northern Italy: an FTIR–DRIFT study of provenance by comparison with the geological amber database. *Archaeometry* 47.2 (2005): 441-454. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2005.00212.x>. Accessed 1 July 2021.
4. Бугай О., Пихова О. Дослідження та консервація вологої деревини археологічних об'єктів Поштової площі. *Київські збірники історії, археології, мистецтва та побуту*, III (2022): 54-60. DOI: <https://doi.org/10.55389/2786-5797.2022.01.06>

ВИСНОВКИ

1. У результаті досліджень ґрунту із місць археологічних розкопок (м. Новгород-Сіверський) у спектрах зразків було визначено піки поглинання, що відповідають молекулам ДНК (1077 см^{-1} , 1097 см^{-1}), білків (1650 см^{-1} , 1653 см^{-1} , 1674 см^{-1}), ліпідів (1734 см^{-1} , 1745 см^{-1}), мінеральних компонентів: Fe-O (542 см^{-1}), Si-O (1039 см^{-1}). У результаті досліджень зразків ґрунту із розкопок (м. Київ, Національний заповідник «Софія Київська») у більшості зразків не було ідентифіковано органічних сполук, у деяких зразках ґрунту було виявлено слідові залишки органічних речовин, що може бути наслідком розміщеного поховання у даних ділянках археологічного об'єкту. При дослідженні ґрунтів із місць археологічних розкопок (Могриця-Зольники) було ідентифіковано органічні речовини: ДНК, білки та компоненти рослинних олій. Отримані результати дозволяють визначити склад біологічних об'єктів, що є джерелом органічних речовин у зольнику.
2. При дослідженні елементного складу ґрунтів із місця розкопок археологічного об'єкту (Могриця-Зольники) для деяких зразків було встановлено найвищий вміст Фосфору, Кальцію, Калію та Стронцію. Одночасне підвищення концентрацій цих елементів у зразках може бути 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. Зола тваринних організмів представлена Кальцієм і Фосфором, для рослинних зольних компонентів характерний високий вміст Калію, що підтверджується результатами елементного аналізу. При цьому попередні результати FTIR спектроскопії підтверджуються результатами елементного аналізу. З огляду на отримані результати можна зробити висновок, що FTIR спектроскопія є достатньо чутливим та точним методом ідентифікації органічних сполук у ґрунтах, тому може застосовуватись як рутинний аналіз визначення родючості ґрунтів та визначення міри їхнього забруднення органічними добривами.

3. При дослідженні намистин з місць археологічних розкопок методом FTIR спектроскопії було встановлено їх приналежність до балтійського бурштину (за наявністю характерних піків – «балтійського плеча» при 1145 см^{-1}) та румунського бурштину (характерна відсутність «балтійського плеча», наявність подвійних піків при $670\text{-}700\text{ см}^{-1}$, піків при 1775 см^{-1} , $1753\text{-}1760\text{ см}^{-1}$, подвійного піка при $1510\text{-}1560\text{ см}^{-1}$ та 865 см^{-1}). Отримані результати у подальшому можуть бути застосовані для каталогізації українських бурштинів та визначення видів давніх хвойних рослин як джерела походження сировини.
4. При дослідженні зразків археологічної деревини методом FTIR спектроскопії було визначено ступінь її структурної цілісності за ступенем деградації целюлозних волокон. За порівнянням піків поглинання гідроксильних груп із отриманими значеннями індексів кристалічності та впорядкованості в зразках деревини було оцінено ступінь деградації лігніну та рівень її зволоженості. Методом FTIR спектроскопії було визначено приналежність даних зразків деревини до листяних або хвойних порід. Отримані результати є важливими у підборі методів консервування вологої деревини задля її подальшого зберігання, зокрема консервування археологічної деревини є важливим для збереження історичної спадщини України.
5. Проаналізувавши методом FTIR спектроскопії усі наявні піки поглинання та їх співвідношення при дослідженні археологічної кераміки, показано наявність залишків тваринних ліпідів (на основі піків поглинання 2856 см^{-1} , 2943 см^{-1} та 1739 см^{-1} , 1763 см^{-1} , що відповідають поглинанню молекул ліпідів (жирів тваринного походження)), рослинних жирів (на основі піків 1739 см^{-1} , 1461 см^{-1} , 1232 см^{-1}), білків (на основі піків 1652 см^{-1} , 1550 см^{-1} та 1450 см^{-1}). Отримані результати доводять практичність та доцільність використання FTIR спектроскопії у дослідженні малих кількостей органічних речовин біологічного походження. Завдяки такій чутливості, інфрачервоної спектроскопії можна використовувати при вивченні живих та викопних організмів, у сільському господарстві, екологічних дослідженнях.

ДОДАТКИ*Додаток А*

Міністерство освіти і науки України
**НІЖИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ МИКОЛИ ГОГОЛЯ**

вул. Графська, 2, м. Ніжин, Чернігівська обл., 16602
тел.: (04631) 7-19-67, факс: (04631) 2-53-09
e-mail: ndu@ndu.edu.ua, код ЄДРПОУ 02125668

15.11.2023 № 01-14/869

На № _____ від _____

Акт про впровадження в навчальний процес Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя результатів дисертаційного дослідження
Пихової Ольги Володимирівни

Результати наукового дослідження в рамках виконання дисертаційної роботи за темою «Біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах та археологічних артефактах з місць археологічних розкопок» на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 091 – Біологія та біохімія були використані під час викладання навчальних курсів «Біологічні основи сільського господарства і ґрунтознавства», «Експериментальна археологія», «Основи археології», «Методики та методологія археологічних досліджень» у Ніжинському державному університеті імені Миколи Гоголя в період 2021-2023 н.р.

Використання отриманих результатів дозволяє поглибити розуміння студентами можливості застосування різних біологічних методів для дослідження ґрунту та археологічних артефактів.

Ректор університету

Олександр САМОЙЛЕНКО



ВИКОНАВЧИЙ ОРГАН КИЇВСЬКОЇ МІСЬКОЇ РАДИ
(КИЇВСЬКА МІСЬКА ДЕРЖАВНА АДМІНІСТРАЦІЯ)
ДЕПАРТАМЕНТ ОХОРОНИ КУЛЬТУРНОЇ СПАДЩИНИ
Комунальний заклад «Центр консервації предметів археології»

вул. Спаська, будинок 12, м.Київ 04070, e-mail: ccrao2021@gmail.com
Код ЄДРПОУ 44011032

№ 066/2-275 від 14.11.2023

АКТ
про впровадження в роботу
результатів дисертаційного дослідження
Пихової Ольги Володимирівни

Результати наукового дослідження в рамках виконання дисертаційної роботи за темою «Біологічні підходи до оцінки складу органічних речовин в ґрунтах з місць археологічних розкопок та археологічних артефактах» на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 091 - Біологія були використані під час робіт зі збереження археологічної деревини у Комунальному закладі «Центр консервації предметів археології» в період 2021-2022 р.р.

Використання отриманих результатів дозволило оцінити методи та підходи консервації археологічної деревини та розробити методику консервації із застосуванням поліетиленгліколю.

Виконувачка обов'язків
директора

Тетяна ОСІНЧУК