

УДК 543.544.43

<https://doi.org/10.24852/2587-6112.2023.4.90.94>

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДЫ АРХЕОЛОГИЧЕСКОЙ ДРЕВЕСИНЫ

©2023 г. В.М. Пожидаев, Я.Э. Сергеева, С.Н. Малахов, Е.Б. Яцишина

Методом ИК-спектроскопии однократного нарушенного полного внутреннего отражения исследованы 53 образца древесины хвойных пород и 77 образцов древесины лиственных пород деревьев средней полосы России. Описаны характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах, выявлены области полос поглощения, характерные для хвойных и лиственных пород древесины. Установлены характеристические различия в спектрах хвойных и лиственных пород древесины, пригодные для их идентификации. С использованием установленных характеристических различий идентифицированы породы древесины трех археологических материалов. Представлены результаты апробации предложенного ранее способа идентификации породы археологических древесных материалов методом ИК-спектроскопии однократного нарушенного полного внутреннего отражения. Показано, что для идентификации породы образцов археологической древесины наиболее перспективен диапазон 1270–1220 см⁻¹, в котором обнаружены две полосы разной интенсивности. В спектрах хвойной древесины более интенсивная полоса расположена около 1265 см⁻¹, а в спектрах лиственных пород – около 1230 см⁻¹.

Ключевые слова: археологические материалы, ИК-спектроскопия, нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО), породы древесины, идентификация.

THE POSSIBILITIES OF FTIR SPECTROSCOPY METHOD APPLICATION FOR THE ARCHAEOLOGICAL WOOD SPECIES DETERMINATION

V.M. Pozhidayev, Ya.E. Sergeeva, S.N. Malakhov, E.B. Yatsishina

FTIR spectroscopy method of a single frustrated total internal reflection was used to study 53 samples of coniferous wood and 77 samples of deciduous wood of the middle zone of Russia. Characteristic absorption bands in IR spectra were described, absorption band places characteristic for coniferous and deciduous wood were revealed. Characteristic differences in the spectra of coniferous and deciduous wood species suitable for their identification were determined. Using the established characteristic differences, the wood species of three archaeological materials were identified. The results of approbation of the previously proposed method of identification of archaeological wood species by IR spectroscopy of a single frustrated total internal reflection were presented. It is shown that the most promising diapason for identification species of archaeological wood samples is 1270-1220 cm⁻¹, where two bands of different intensity were detected. In the spectra of coniferous wood the more intensive band is located in about 1265 cm⁻¹ and in the spectra of deciduous species – about 1230 cm⁻¹.

Keywords: archaeological materials, IR spectroscopy, frustrated total internal reflection (FTIR), wood species, identification.

Древесные останки являются частыми находками при археологических раскопках, а также экспонатами в исторических музеях. Для атрибуции археологических и музейных материалов важно определение породы древесины, из которой они изготовлены. Во многих случаях найденные древесные артефакты представляют собой материалы частично или полностью лишенные своей морфологической идентичности, что лишает возмож-

ности проведения идентификации породы древесины классическими методами оптической микроскопии. В связи с этим, разработка новых методов исследования природы археологических древесных материалов достаточно актуальна.

Остатки древних предметов обычно имеют небольшие размеры и представляют большую историческую ценность, что делает предпочтительным использование неразрушающих

методов анализа. Одним из таких методов является ИК-Фурье спектроскопия – полезный аналитический метод для характеристики химии древесины с минимальной подготовкой образцов, требующий лишь небольших количеств материала (Niguchi, 1997).

ИК-Фурье спектроскопию используют для исследования структуры и природы древесины, ее качественного и количественного анализа, благодаря способности метода предоставлять информацию о количестве функциональных групп и других специфических структурных особенностях (Хвиюзов и др., 2015; Хабаров, 2008). Сведения об использовании ИК-спектроскопии для идентификации породы археологической древесины на данный момент весьма ограничены (Lin, 1992; Traore et al., 2016; Picollo et al., 2011).

Цель работы состояла в исследовании возможностей метода ИК-Фурье спектроскопии для определения породы древесины археологических и музейных объектов.

Образцы древесины основных пород отбирали в средней полосе России, образцы древесины кедра и кипариса – на юге Краснодарского края. Перечень исследуемых пород деревьев представлен в табл. 1.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5 ATR (кристалл – алмаз).

Значительное количество лигнина в древесине и разное соотношение фенилпропа-

новых структурных единиц предполагает возможности идентификации породы методом ИК-Фурье спектроскопии.

Анализ спектров образцов современной древесины позволил определить основные различия в положении максимумов поглощения хвойной и лиственной древесины в пяти областях спектра, соответствующих колебаниям различных связей гваяцильного и сирингильного колец лигнинов, которые можно использовать для идентификации породы: 1665–1593, 1515–1505, 1270–1225, 875–830 и 815–805 см⁻¹.

В спектрах хвойных пород в области 1665–1593 см⁻¹ присутствуют три полосы: 1652, 1637 и 1600 см⁻¹. В спектрах лиственных пород в этой области обнаружены две полосы: 1644 и 1594 см⁻¹. В области 1515–1505 см⁻¹ в спектрах хвойной древесины имеется полоса поглощения ~1509 см⁻¹. В спектрах лиственной древесины – полоса поглощения 1505 см⁻¹.

В спектрах древесины хвойных пород в области 1270–1225 см⁻¹ присутствуют две полосы разной интенсивности: более интенсивная в области ~1263 см⁻¹ и равная или примерно вдвое менее интенсивная в области ~1229 см⁻¹. В спектрах лиственных пород в этой области спектра также присутствуют две полосы разной интенсивности. Однако, отношение интенсивностей максимумов поглощения обратное: интенсивная полоса около 1233 см⁻¹ и примерно вдвое менее интенсивная около 1263 см⁻¹.

В области 900–830 см⁻¹ спектров хвойных пород присутствуют полосы 896 и 872 см⁻¹.

Таблица 1. Описание образцов древесины для исследования
Table 1. Description of wood samples for the study

Порода дерева	Латинское название	Количество образцов
Сосна обыкновенная	<i>Pinus sylvestris</i>	15
Ель обыкновенная или Ель европейская	<i>Picea abies</i>	12
Можжевельник обыкновенный	<i>Juniperus communis</i>	11
Лиственница европейская	<i>Larix decidua</i>	7
Кедр ливанский	<i>Cedrus libani</i>	5
Кипарис	<i>Cupressus</i>	3
Осина обыкновенная или Тополь дрожащий	<i>Populus tremula</i>	9
Клён остролистный или Клён платановидный	<i>Acer platanoides</i>	7
Липа сердцевидная или Липа мелколистная	<i>Tilia cordata</i>	12
Берёза повислая	<i>Betula pendula</i>	17
Ольха серая или Ольха белая	<i>Alnus incana</i>	7
Вяз гладкий или Вяз обыкновенный	<i>Ulmus laevis</i>	6
Дуб черешчатый или Дуб обыкновенный	<i>Quercus robur</i>	19

При этом интенсивность полосы 896 см^{-1} больше, чем полосы 872 см^{-1} . В спектрах лиственных пород в этой области также имеются две полосы: 897 и 830 см^{-1} . Интенсивность полосы при 897 см^{-1} больше, чем полосы при 830 см^{-1} .

В спектрах хвойных пород в области $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса 808 см^{-1} . В спектрах лиственных пород в этой области поглощение отсутствует.

В целях экспериментальной апробация обнаруженных закономерностей было проведено определение породы археологических древесных материалов. Образцы археологической древесины были предоставлены Институтом археологии РАН, там же проведена предварительная идентификация породы методом оптической микроскопии. Описание образцов приведено в табл. 2.

При анализе спектров основное внимание уделяли исследованию поглощения древеси-

верной. Исследования древесины в трех других областях спектра: $1515\text{--}1505$, $1270\text{--}1220$, и $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$ показали хорошую пригодность для идентификации породы.

В спектрах археологической древесины хвойных пород присутствовала полоса $811\text{--}809\text{ см}^{-1}$, а в спектрах лиственных пород в этой области полоса поглощения отсутствовала. В спектрах хвойной древесины в области $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$ присутствовала полоса 1509 см^{-1} . В спектрах лиственной древесины – 1505 см^{-1} .

Наиболее перспективной для идентификации породы археологической древесины оказалась область $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$, в которой обнаруживаются две полосы разной интенсивности. При этом в хвойной древесине полоса поглощения в области $1270\text{--}1265\text{ см}^{-1}$ примерно вдвое более интен-

Таблица 2. Описание образцов археологической древесины
Table 2. Description of archaeological wood samples

№ образца	Описание образцов	Порода древесины	Возраст
1	Лала мостовой, ПРАЭ-2018*, пл. 5, кв. 73	Дуб	XVI – XVII век
2	Лала мостовой, ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 83	Дуб	XVI – XVII век
3	Лала мостовой, ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 85	Дуб	XVI – XVII век
4	Юго-восточная стена сооружения №6 ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 76	Сосна	XVI – XVII век
5	Северо-восточная стена сооружения №6 ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 70	Сосна	XVI – XVII век
6	Плаха мостовой, ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 87	Ясень	XVI – XVII век
7	Плаха мостовой ПРАЭ-2018, пл. 4, кв. 85	Береза	XVI – XVII век
8	Плаха мостовой ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 73	Ива	XVI – XVII век
9	Доска от гроба ПРАЭ-2018, пл. 5, кв. 73	Дуб	XVI – XVII век
10	Церковь Ильи Пророка в Цыпинском погосте (восточный переруб алтаря)	Сосна	XVII век
11	Церковь Ильи Пророка в Цыпинском погосте (восточная стена южной клетки галереи)	Сосна	XVII век
12	Новгород 1959 г, Неревский раскоп (плаха мостовой на улице Великой)	Сосна	XIV– XV век
13	Новгород 1959 г, Неревский раскоп (плаха мостовой на улице Козьмодемьянской)	Сосна	XIII – XIV век
14	Новгород 1970 г, Михайловский раскоп (плаха мостовой)	Сосна	XII–XIII век

*ПРАЭ-2018 - Переяславль-Рязанская археологическая экспедиция ИА РАН, 2018 г.

ны в пяти областях, которые были обнаружены нами ранее: $1665\text{--}1593$, $1515\text{--}1505$, $1270\text{--}1220$, $875\text{--}830$ и $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$.

Идентификации породы археологической древесины в областях $1665\text{--}1593$ и $875\text{--}830\text{ см}^{-1}$ оказалась недостаточно досто-

сивная, чем полоса $1235\text{--}1220\text{ см}^{-1}$. В спектрах лиственных пород в этой области спектра соотношение интенсивностей полос обратное: более интенсивная полоса $1235\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ и примерно вдвое менее интенсивная $1270\text{--}1265\text{ см}^{-1}$.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность научным сотрудникам лаборатории естественно-научных методов Института археологии РАН Карпухину А.А. и Соловьевой Л.Н. за предоставленные для исследований образцы археологической древесины и идентификацию породы методом оптической микроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

- Боголицын К.Г., Лунин В.В. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 482 с.
- Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А. Аналитическая химия лигнина. Архангельск: Федеральное агентство по образованию, Арханг. гос. техн. ун-т, 2008. 171 с.
- Хвиюзов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-Фурье спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 9. С. 87–90.
- Higuchi T. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 362 p.
- Lin S. Y. *Methods in Lignin Chemistry C. W. Dence*. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 603 с.
- Piccolo M., Cavallo E., Macchioni N., Pignatelli O., Pizzo B., Santoni I. Spectral characterization of ancient wooden artefacts with the use of traditional IR techniques and ATR device: a methodological approach // *e-Pereservation Science*. 2011. Vol. 8. P. 23–28.
- Traore M., Kaal J., Martinez C.A. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 153. P. 63–70.

Информация об авторах:

Пожидаев Виктор Михайлович, кандидат химических наук, главный специалист, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); pojidaev2006@yandex.ru

Сергеевна Яна Эдуардовна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия); старший преподаватель, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет) (г. Долгопрудный, Россия); yanaes2005@yandex.ru

Малахов Сергей Николаевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия), s.malakhov@mail.ru

Яцишина Екатерина Борисовна, Доктор исторических наук, зам. директора по научной работе, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (г. Москва, Россия), Yatsishina_EV@nrcki.ru

REFERENCES

- Bogolitsyn, K. G., Lunin, V. V. 2010. *Fizicheskaya khimiya lignina (Physical chemistry of lignin)*. Moscow: "Akademkniga" Publ. (in Russian).
- Khabarov, Yu. G., Pes'yakova, L. A. 2008. *Analiticheskaya khimiya lignina (Analytical chemistry of lignin)*. Arkhangelsk: Arkhangelsk State Technical University (in Russian).
- Khviyuzov, S. S., Bogolitsyn, K. G., Guskova, M. A., Zubov, I. N. 2015. In *Fundamental'nye issledovaniya (Fundamental Research)* (9), 87–90 (in Russian).
- Higuchi, T. 1997. *Biochemistry and Molecular Biology of Wood*. Berlin: Springer-Verlag.
- Lin, S. Y. 1992. *Methods in Lignin Chemistry C. W. Dence*. Berlin: Springer-Verlag.
- Piccolo, M., Cavallo, E., Macchioni, N., Pignatelli, O., Pizzo, B., Santoni, I. 2011. In *e-Pereservation Science* (8), 23–28 (in English).
- Traore, M., Kaal, J., Martinez, C.A. 2016. In *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol. 153, 63–70 (in English).

About the Authors:

Pozhidaev Victor M. Candidate of Chemical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; pojidaev2006@yandex.ru

Seregeeva Yana E. Candidate of Chemical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; Moscow Institute of Physics and Technology. 9 Institutskiy per., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russian Federation

Malakhov Sergei N. Candidate of Chemical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; s.malakhov@mail.ru

Yatsishina Ekaterina B. Doctor of Chemical Sciences, National Research Center «Kurchatov Institute». Akademik Kurchatov Sq., 1, Moscow, 123182, Russian Federation; Yatsishina_EB@nrcki.ru



Статья поступила в журнал 01.06.2023 г.
Статья принята к публикации 01.08.2023 г.
Авторы внесли равноценный вклад в работу.