

УДК 543.422

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОРОДЫ ДРЕВЕСИНЫ В АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2019 г. В. М. Пожидаев^{а, *}, В. М. Ретивов^б, Е. И. Панарина^б,
Я. Э. Сергеева^а, О. А. Жданович^б, Е. Б. Яцишина^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^бИнститут химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра
“Курчатовский институт”
Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

*e-mail: pojidaev2006@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.05.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 31.05.2019 г.

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 исследованных образцов, а также 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.

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

DOI: 10.1134/S0044450219120107

Археологические артефакты являются неотъемлемой частью истории и культуры народа. Они наделены познавательными функциями, так как, будучи материализованными фактами прошедших исторических событий, содержат в себе определенную историческую информацию.

Древесные останки являются частыми находками в археологических раскопках, а также экспонатами в исторических музеях. Для атрибуции археологических и музейных материалов важно определение породы древесины, из которой они изготовлены. Разработка новых методов исследования природы археологических древесных материалов позволит получить новую историческую информацию, провести достоверную атрибуцию музейных предметов, интерпретировать связанный с ними исторический контекст, раскрыть подлинный информационный потенциал памятника, обеспечить современный уровень его хранения и реставрации.

Остатки древних предметов, найденные при археологических изысканиях, часто имеют небольшие размеры и представляют большую исто-

рическую ценность. В связи с этим предпочтительно использование неразрушающих методов анализа. Одним из таких методов является инфракрасная спектроскопия, что в приложении к археологическим артефактам представляет серьезное преимущество.

ИК-Фурье спектроскопия – полезный аналитический метод для характеристики химии древесины с минимальной подготовкой образцов, эффективный по времени, требующий для получения спектра лишь небольших количеств материала [1–5]. Большой вклад в изучение ИК-спектроскопии современной древесины и ее основных компонентов внесен коллективом авторов под руководством В.Б. Карклинь [6–11] еще во второй половине 20-го столетия, отмечены характерные особенности спектров поглощения разных пород древесины.

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 [12–21].

В работе [12] проведен анализ различий в ИК-спектрах хвойной и лиственной древесины и разработана методика количественного определения содержания лигнина методом внутреннего стандарта, апробированная на широком круге образцов хвойной и лиственной древесины.

Методом ИК-Фурье различали древесину твердых и мягких пород, а также принадлежность к семействам голосеменных и покрытосеменных [22–27]. Оказывается, основные различия обусловлены природой лигнинов и разным количеством метоксильных групп в лигнине твердой древесины по сравнению с мягкой [26, 27]. В ИК-спектрах образцов древесины лиственных пород обнаружены полосы поглощения смеси гваяцильных (1-метокси-2-гидроксифенил) и сиригильных (1,3-диметокси-2-гидроксифенил) остатков, а в лигнине хвойной древесины только лишь гваяцильные остатки [22, 25].

В работах [2, 28] метод ИК-Фурье спектроскопии был применен для оценки содержания и установления природы углеводов и лигнина в древесине эвкалипта. В работе [29] приведены результаты исследования двух археологических образцов древесины методом ИК-спектроскопии. Один из образцов – сосновая древесина (*Pinus sylvestris*), полученная из материала крыши кафедрального Собора в Сеговии (Испания). Другой образец древесины был найден во время подводных археологических изысканий в 2012 г. на месте кораблекрушения в заливе Рибалео (Испания). Затонувшее судно было изготовлено из дуба (*Quercus robur*). В спектре материала крыши собора обнаружены полосы поглощения около 1024 и 1032 см⁻¹, обычно приписываемые углеводам, но более характерные для хвойной древесины, чем для лиственной [30]. В образце дуба отчетливо прослеживаются скелетные колебания ароматических систем, типичные для сиригильных колец (1591 см⁻¹), тогда как колебания при 1419 и 1458 см⁻¹ и деформационные колебания C–H связей пирановых колец (1477 см⁻¹) более характерны для лигнина древесины сосны. Результаты исследования показали, что различия между двумя образцами обусловлены тем, что в лигнине лиственных пород присутствует смесь гваяцила и сиригила, тогда как лигнин хвойных пород состоит исключительно из гваяцильных остатков.

Недавнее исследование методом ИК-Фурье спектроскопии [17] посвящено анализу древесных остатков на каменных орудиях, используемых палеолитическими людьми. Показаны возможности метода применительно к различным категориям растительных остатков (древесная кора, сердцевина древесины, смола и др.), отнесены основные пики в спектрах и предложены спектральные стандарты ИК-Фурье спектроско-

пии для каждого исследованного растительного остатка.

Цель работы состояла в применении ИК-спектроскопии для исследования древесины основных пород деревьев средней полосы России и разработке метода идентификации породы древесины археологических и музейных объектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб. Отбирали образцы древесины основных пород деревьев, произрастающих в средней полосе России. Образцы древесины кедра и кипариса отбирали на юге Краснодарского края. С целью обеспечения максимально возможной представительности проб собирали образцы древесины разного возраста и сохранности (свежая, упавшая и пролежавшая на земле несколько лет) вне зоны влияния антропогенных факторов современной окружающей среды. Образцы отбирали от деревьев на свежих порубках путем сбора опилок после спила ближе к сердцевине ствола, исключая отбор материала коры и ближайшей к ней древесины. Размеры древесных стволов 15–65 см в диаметре. Отобранные образцы измельчали растиранием в фарфоровой ступке и высушивали на открытом воздухе при 40–45°C до остаточной влажности не более 7%. В экспериментах использовали усредненную фракцию опилок размером 1–2 мм. Перечень исследуемых пород деревьев и количество отобранных образцов представлены в табл. 1.

ИК-спектры однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) записывали путем прижатия исследуемого объекта прижимным устройством к кристаллу ZnSe, обеспечивая максимальный контакт поверхности образца с кристаллом. Измерения проводили, размещая образцы как вдоль, так и поперек расположения волокон древесины относительно кристалла НПВО.

Аппаратура и вспомогательное оборудование. Для регистрации ИК-спектров использовали программно-аппаратный комплекс ИК-Фурье спектрометра Vertex 70 (Bruker) и приставку однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) с кристаллом ZnSe при следующих условиях: разрешение: 4 см⁻¹; количество сканов фона/образца: 16 (относительно воздуха); диапазон измерений: 4000–600 см⁻¹.

Спектр фона регистрировали перед каждым измерением. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы OPUS 7.0 (Bruker Optics, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из составных частей древесины является лигнин – природный полимер, имеющий трехмерную сетчатую пространственную структуру

Таблица 1. Описание образцов древесины для исследования

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

[31]. Мономерными звеньями лигнина являются фенолпропановые структурные единицы (ФПЕ), которые подразделяются на три вида: *n*-гидрокси-

фенилпропановые (H), гваяцилпропановые (G) и сиригинилпропановые (S). Химическая структура фенолпропановых единиц представлена на схеме 1.

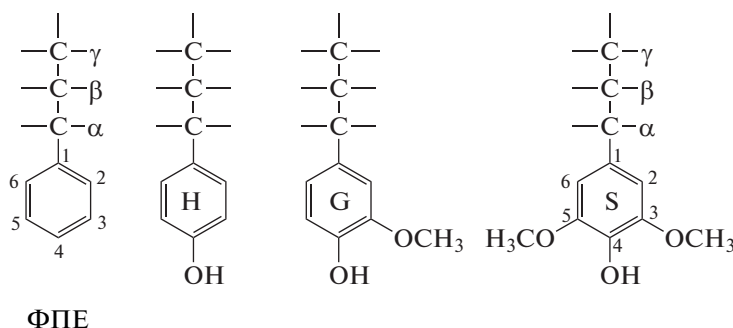


Схема 1. Химическая структура фенолпропановых единиц лигнинов древесины.

Древесина хвойных и лиственных пород различается по количественному и качественному составу лигнинов. Массовая доля лигнина в хвойной древесине достигает 30%. В лиственной древесине доля лигнина не превышает 25%. Лигнин хвойных пород в основном состоит из гваяцилпропановых структурных единиц (G). В лиственной древесине наряду с гваяцилпропановыми структурными единицами присутствует значительное количество сиригинилпропановых структурных единиц (S). Довольно значительное количество лигнина в древесине и разное соотношение ФПЕ предполагает возможность идентификации пород древесины методом ИК-спектроскопии.

Полученные спектры некоторых образцов древесины разных пород приведены на рис. 1. Сравнение спектров одного и того же образца, записанных вдоль и поперек расположения во-

локон древесины, не показало существенных различий.

Анализ полученных ИК-спектров показал наличие областей характерного поглощения и для хвойных, и для лиственных пород. Основные характеристичные полосы поглощения, выявленные в результате спектрального исследования пород древесины, представлены в табл. 2. Отнесение выявленных полос поглощения колебаниям соответствующих функциональных групп и связей, выполненное на основе данных [1, 6–16, 19–21, 32–36], иллюстрирует табл. 3. Анализ ИК-спектров позволил определить основные различия в положении максимумов поглощения хвойной и лиственной древесины в пяти характеристичных областях спектра, соответствующих колебаниям различных связей гваяцильного и сиригинилового колец лигнинов, которые можно использовать

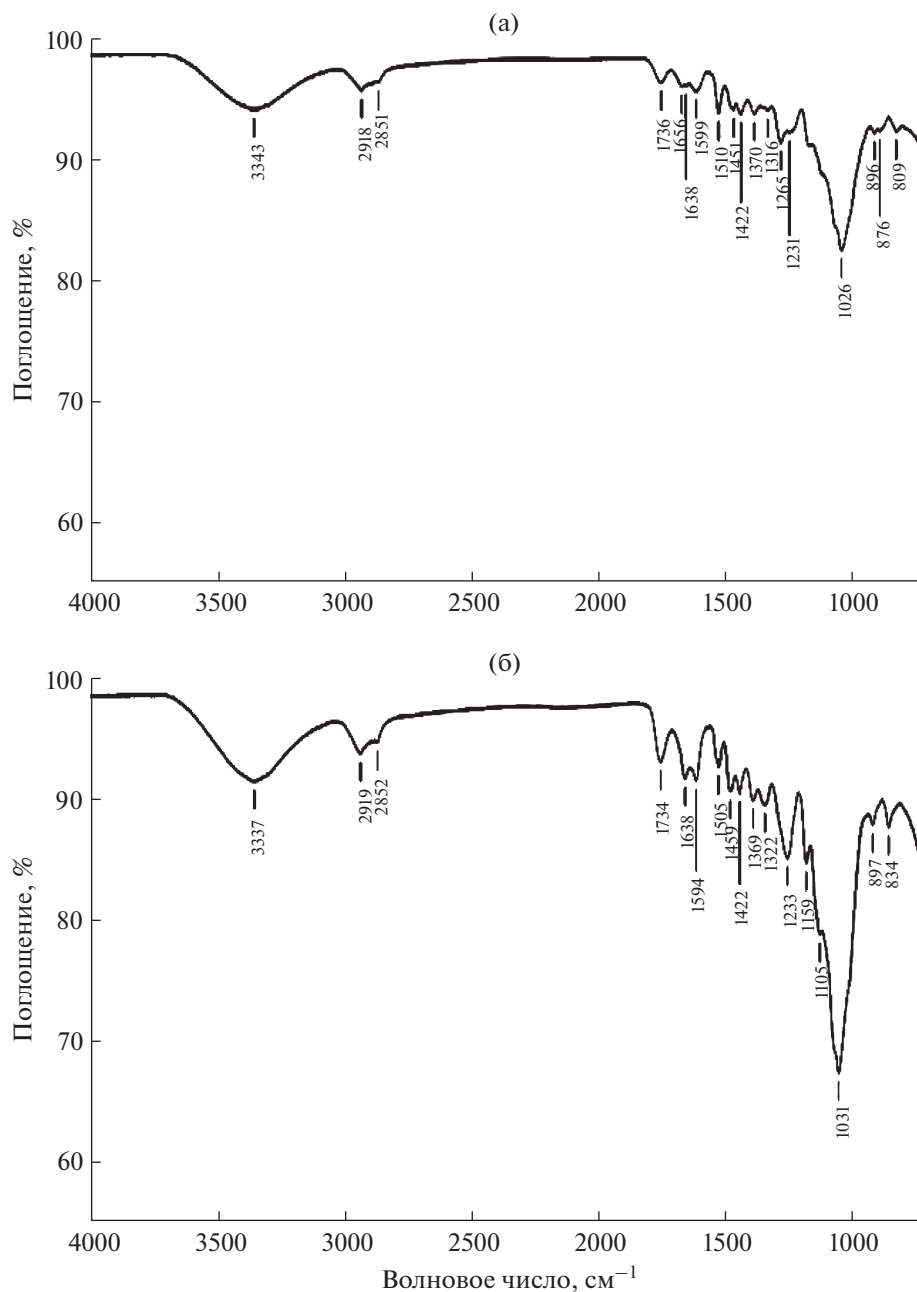


Рис. 1. ИК-спектры хвойной (ель) (а) и лиственной (осина) (б) древесины.

для идентификации породы древесины: 1665–1593, 1515–1505, 1270–1225, 875–830 и 815–805 cm^{-1} . Характерные отличия полос поглощения хвойных и лиственных пород древесины приведены в табл. 4. Как видно, в спектрах образцов хвойных пород в области 1665–1593 cm^{-1} присутствуют три полосы средней интенсивности: около 1652 (валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ *para*-замещенных фенолов Н-колец лигнинов), 1637 (валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ в *para*-замещенных кето-фенолах) и 1600 cm^{-1} (валентные колебания связи

$\text{C}=\text{O}$ *para*-замещенных фенолов G-колец лигнинов с одной группой $-\text{OCH}_3$). В спектрах же лиственных пород в этой области обнаружены две полосы средней интенсивности: около 1644 (валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ *para*-замещенных кето-фенолов лигнинов) и 1594 cm^{-1} (валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ *para*-замещенных фенолов S-колец лигнинов с двумя группами $-\text{OCH}_3$). В области 1515–1505 cm^{-1} в спектрах хвойной древесины появляется полоса поглощения $\sim 1509 \text{ cm}^{-1}$ (скелетные колебания связей $\text{C}-\text{C}$ ароматическо-

го гваяцильного кольца). В спектрах лиственной древесины обнаружена полоса поглощения около 1505 см^{-1} (скелетные колебания связей С–С ароматического сиригингильного кольца).

В спектрах древесины хвойных пород в области $1270\text{--}1225\text{ см}^{-1}$ присутствуют две полосы средней интенсивности: более интенсивная в области $\sim 1263\text{ см}^{-1}$ (скелетные колебания G-кольца плюс деформационные колебания связи С=О) и равная или примерно вдвое менее интенсивная в области $\sim 1229\text{ см}^{-1}$ (скелетные колебания связей С–С G-колец лигнинов и валентные колебания С–О в фенолах гваяцильных структурных единиц).

В спектрах лиственных пород в этой области спектра имеется одна широкая полоса средней интенсивности в области $\sim 1233\text{ см}^{-1}$ (скелетные колебания связей С–С S-колец лигнинов и валентные колебания С–О в фенолах сиригингильных структурных единиц). Возможно, ее уширение является результатом слияния двух полос, что проявляется в спектрах хвойных пород древесины. Если это так, то полоса $\sim 1263\text{ см}^{-1}$ может проявляться только как плечо на более интенсивной полосе поглощения $\sim 1229\text{ см}^{-1}$. Отношение интенсивностей максимумов поглощения для древесины лиственных пород обратное: интенсивная полоса около 1233 см^{-1} и примерно вдвое менее интенсивная около 1263 см^{-1} .

В области $900\text{--}830\text{ см}^{-1}$ ИК-спектров хвойных пород присутствуют достаточно хорошо выраженные две полосы слабой интенсивности: около 896 см^{-1} (деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в G ароматическом кольце) и $\sim 872\text{ см}^{-1}$ (деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в положениях 2, 5 и 6 ароматического G-кольца). При этом интенсивность полосы около 896 см^{-1} , как правило, больше, чем полосы $\sim 872\text{ см}^{-1}$. В спектрах лиственных пород в этой области спектра также имеются две полосы слабой интенсивности: около 897 см^{-1} (деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в S и G ароматическом кольце) и около 830 см^{-1} (деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в положениях 2 и 6 ароматического S-кольца). Интенсивность полосы при 897 см^{-1} больше, чем полосы при 830 см^{-1} .

В ИК-спектрах хвойных пород в области $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$ присутствует хорошо выраженная полоса слабой интенсивности около 808 см^{-1} (деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в позициях 2, 5 и 6 ароматического G-кольца). В спектрах лиственных пород в этой области полоса отсутствует.

Характерные отличия полос поглощения отмечены для образцов современной древесины.

Ископаемые древесные остатки подвержены значительным структурным изменениям, однако изучить влияние таких изменений на положение и интенсивность характеристичных полос в спектрах пока не представилось возможным. В связи с этим особый интерес представляет работа [13], в которой авторы исследовали изменение содержания основных компонентов древесины ели, можжевельника и осины. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что в течение $10\text{--}148$ лет содержание лигнина не только не уменьшается, но возрастает на $5\text{--}7\%$. Дополнительно следует отметить, что метод ИК-спектроскопии был успешно использован разными авторами для идентификации древней древесины эвкалипта [28], сосны и дуба [29].

С целью оценки возможности применения метода ИК-спектроскопии для идентификации породы древесины археологических предметов выбрали три образца из коллекции Государственного исторического музея (ГИМ). Образцы хорошо сохранились и предварительно были проанализированы сотрудниками биологического факультета МГУ и Государственного Эрмитажа традиционным для идентификации породы древесины методом оптической микроскопии [37]. Этот метод применим только для исследования образцов древесины, не подвергшихся значительным дегенеративным изменениям. По результатам микроскопических исследований образцов № 1 и 3 идентифицировали как Можжевельник обыкновенный (*Juniperus communis*), образец № 2 – Вяз гладкий или обыкновенный (*Ulmus laevis*). Описание археологических образцов древесины приведено в табл. 5.

Используя характеристичные полосы поглощения, представленные в табл. 4, идентифицировали породы древесины этих трех археологических образцов. ИК-спектры двух археологических образцов приведены на рис. 2. Как видно, в спектре образца 1 в области $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$ присутствует полоса слабой интенсивности 810 см^{-1} . В области $915\text{--}835\text{ см}^{-1}$ имеются полоса слабой интенсивности 870 см^{-1} и плечо около 900 см^{-1} . В области $1270\text{--}1225\text{ см}^{-1}$ присутствуют хорошо выраженные две полосы средней интенсивности: 1265 и 1225 см^{-1} . Полоса 1265 см^{-1} более интенсивна, чем полоса в области 1225 см^{-1} . В спектре имеется хорошо выраженная полоса при 1509 см^{-1} .

В ИК-спектре образца 2 в области $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$ полоса поглощения отсутствует. В области $915\text{--}835\text{ см}^{-1}$ имеются две полосы слабой интенсивности 896 и 833 см^{-1} . Полоса около 896 см^{-1} более интенсивна, чем полоса 833 см^{-1} . В области $1270\text{--}1225\text{ см}^{-1}$ присутствует интенсивная полоса около 1230 см^{-1} . В спектре присутствует полоса средней

Таблица 2. Основные характеристические полосы поглощения (см^{-1}), выявленные в результате спектрального исследования исследуемых пород древесины

Порода древесины	1655–1649	1649–1635	1600–1593	1509–1503	1328–1315	1264–1260	1235–1227	1154–1158	1108–1103	900–895	877–870	833–828	811–806
Хвойные породы													
Сосна	1655 ± 2	1639 ± 3	1600 ± 4	1508.8 ± 0.3	1315 ± 2	1263 ± 1	1230 ± 2	1155 ± 1	1104 ± 2	896 ± 2	877 ± 1		809 ± 2
Ель	1649 ± 4	1636 ± 3	1600 ± 8	1509.1 ± 0.8	1316.5 ± 0.9	1264 ± 2	1229 ± 2	1154 ± 2	1106. ± 2	895 ± 1	875 ± 2		807 ± 2
Можжевельник	1652 ± 3	1637 ± 3	1600 ± 3	1508.7 ± 0.8	1316 ± 2	1263 ± 2	1228 ± 2	1157 ± 2	1106 ± 1	895 ± 2	870 ± 2		809 ± 1
Лиственница	1654 ± 2	1635 ± 2	1599 ± 2	1508.9 ± 0.5	1316 ± 2	1263.4 ± 0.7	1227 ± 2	1156 ± 2	1105.9 ± 0.9	895 ± 2	872 ± 2		809 ± 2
Кедр	1652.2 ± 0.4	1641 ± 1	1603.3 ± 0.5	1508.6 ± 0.3	1316.7 ± 0.7	1262.7 ± 0.6	1228.5 ± 0.8	1157.1 ± 0.2	1106.0 ± 0.9	895.8 ± 0.6	868 ± 1		808.0 ± 0.8
Кипарис	1653 ± 2	1637.3 ± 0.9	1594.8 ± 0.5	1508.6 ± 0.3	1317.1 ± 0.1	1262.5 ± 0.7	1229.0 ± 0.9	1155.8 ± 0.7	1103 ± 2	896 ± 1	870 ± 3		810 ± 1
Лиственные породы													
Осина	1639 ± 1	1639 ± 1	1593.3 ± 0.6	1505 ± 1	1322 ± 2		1234 ± 2	1158 ± 1	1105 ± 2	896 ± 2		831 ± 2	
Клен	1639 ± 2	1639 ± 2	1595 ± 2	1504 ± 2	1324 ± 2		1234 ± 1	1156 ± 2	1107 ± 2	898 ± 1		830 ± 1	
Липа	1640 ± 2	1640 ± 2	1593.1 ± 0.3	1504 ± 1	1320 ± 1		1235 ± 1	1157.4 ± 0.5	1104 ± 1	897.3 ± 0.4		829 ± 2	
Береза	1643 ± 3	1643 ± 3	1595 ± 3	1505 ± 3	1321 ± 3		1233 ± 2	1158 ± 2	1104 ± 2	898 ± 2		829 ± 1	
Ольха	1648 ± 1	1648 ± 1	1593.4 ± 0.3	1505.4 ± 0.1	1328 ± 1		1233 ± 1	1155.6 ± 0.2	1105.4 ± 0.4	896.2 ± 0.4		833 ± 1	
Вяз	1648 ± 2	1648 ± 2	1593.0 ± 0.1	1505.2 ± 0.4	1327 ± 2		1235.3 ± 0.3	1158.4 ± 0.9	1104.6 ± 0.8	896 ± 1		829.4 ± 0.6	
Дуб	1649 ± 2	1649 ± 2	1595 ± 3	1505 ± 1	1326 ± 1		1230 ± 2	1155 ± 1	1105 ± 2	896 ± 1		829 ± 2	

Таблица 3. Отнесение выявленных полос поглощения колебаниям соответствующих функциональных групп и связей, проведенное по данным [1, 6–16, 19–21, 32–36]

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение полосы поглощения
3460–3300	Валентные колебания гидроксильных групп фенолов (связанных межмолекулярными водородными связями)
3000–2840	Валентные колебания связей С–Н в метильных и метиленовых группах
1740–1710	Валентные колебания связей С=О в несопряженных кетонах, карбонильных соединениях и в сложноэфирных группах (часто углеводного происхождения); сопряженные альдегиды и карбоновые кислоты поглощают около 1700 см ⁻¹
1675–1640	Валентные колебания связи С=О в сопряженных <i>para</i> -замещенных кето-фенолах; сильные электроотрицательные заместители понижают волновые числа
1660–1655	Валентные колебания связи С=О <i>para</i> -замещенных фенолов Н-колец лигнинов
1645–1640	Валентные колебания связи С=О в <i>para</i> -замещенных кето-фенолах
1605–1600	Валентные колебания связи С=О <i>para</i> -замещенных фенолов G-колец лигнинов с одной группой –ОСН ₃
1600–1593	Валентные колебания связи С=О <i>para</i> -замещенных фенолов S-колец лигнинов с двумя группами –ОСН ₃
1515–1510	Скелетные колебания связей С–С ароматического гваяцильного кольца
1510–1505	Скелетные колебания связей С–С ароматического сиригильного кольца
1470–1455	Деформационные антисимметричные колебания связей С–Н в метильных группах и деформационные ножничные колебания в метиленовых группах
1430–1420	Скелетные колебания ароматических С–С-связей в сочетании с плоскостными деформационными колебаниями связей С–Н
1370–1363	Деформационные симметричные колебания связей С–Н в СН ₃ -группах, кроме колебаний в ОСН ₃ -группах; деформационные колебания фенольного ОН
1330–1315	Скелетные колебания связей С–С S-кольца плюс колебания конденсированного G-кольца (колебания G-кольца, замещенного в положении 5)
1270–1260	Скелетные колебания G-кольца плюс деформационные колебания связи С=О
1235–1230	Скелетные колебания связей С–С S-колец лигнинов и валентные колебания С–О в фенолах сиригильных структурных единиц
1230–1225	Скелетные колебания связей С–С G-колец лигнинов и валентные колебания С–О в фенолах гваяцильных структурных единиц
1166–1155	Деформационные колебания связей С–Н HGS колец лигнинов и колебания связей С=О в сопряженных сложноэфирных группах
1128–1135	Деформационные плоскостные колебания связей С–Н в ароматическом кольце (типичные для S-колец), плюс колебания вторичных спиртов, плюс колебания связей С=О
1108–1103	Деформационные колебания С–Н ароматических соединений
1055–1045	Деформационные колебания связей С–О первичных спиртов и простых эфиров
1035–1028	Деформационные плоскостные колебания связей С–Н в ароматическом кольце более интенсивны для G-колец, чем S-колец; плюс деформационные колебания связей С–О в первичных спиртах; плюс несопряженные колебания связей С=О
915–895	Деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в S и G ароматическом кольце
875–865	Деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в положениях 2, 5 и 6 ароматического G-кольца
835–825	Деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в положениях 2 и 6 ароматического S-кольца и во всех положениях ароматического H-кольца
815–805	Деформационные внеплоскостные колебания связей С–Н в позициях 2, 5 и 6 ароматического G-кольца

Таблица 4. Характеристичные полосы поглощения (см^{-1}) пригодные для идентификации породы древесины методом ИК-спектроскопии

Порода древесины	1675–1593	1515–1505	1270–1225	900–830	815–805
Хвойные	3 полосы: 1652 \pm 3, 1637 \pm 2, 1600 \pm 3	Полоса 1509 \pm 2	2 полосы: 1263 \pm 2, 1229 \pm 2. Интенсивность полосы 1263 больше, чем полосы 1229	2 полосы: 896 \pm 2, 872 \pm 4. Интенсивность полосы 896 больше, чем полосы 872	Полоса 808 \pm 2
Лиственные	2 полосы: 1644 \pm 4, 1594 \pm 2	Полоса 1505 \pm 2	1 полоса 1233 \pm 2	2 полосы: 897 \pm 2 830 \pm 3 Интенсивность полосы 897 больше, чем полосы 830	Полоса отсутствует

Таблица 5. Археологические объекты для исследования

Шифр образца	Описание образца
Образец 1	Труха от деревянной шкатулки. Регистрационный номер – ГИМ 25118. Первая половина 2 в. н.э. Некрополь Пантикапея, Керчь, Крым. Раскопки Ю.А. Кулаковского, 1890 г.
Образец 2	Образец фрагмента дерева с остатками ткани. Регистрационный номер – ГИМ 98658, XVII–XIII вв. до н.э. Борисо-Глебовский курганный могильник, Владимирская область, Муромский район, д. Борисо-Глебово, Курган 2. Раскопки экспедиции ГИМ под руководством Т.Б. Поповой, 1963 г.
Образец 3	Образцы фрагментов деревянных украшений мужской верхней одежды (“Катандинского халата”). Регистрационный номер – ГИМ 54746, IV–III вв. до н.э. Томская губерния, Барнаульский округ, д. Катандинская, “Большой Катандинский курган”. Раскопки В.В. Радлова, 1865 г.

интенсивности $\sim 1503 \text{ см}^{-1}$. Также обнаружены две полосы поглощения ~ 1643 и 1593 см^{-1} .

В спектре образца 3 в области 815–805 см^{-1} присутствует хорошо выраженная полоса слабой интенсивности при 813 см^{-1} . В области спектра 915–835 см^{-1} присутствуют две полосы слабой интенсивности: 897 и 869 см^{-1} . В области 1270–1225 см^{-1} обнаружена полоса поглощения 1265 см^{-1} , а также слабая полоса поглощения в области 1227 см^{-1} . Полоса 1265 см^{-1} более интенсивная,

чем полоса в области 1227 см^{-1} . Имеется полоса поглощения в области 1509 см^{-1} .

Следовательно, на основании анализа ИК-спектров можно утверждать, что идентифицированы древесина хвойной породы в образцах № 1 и № 3 и лиственной породы в образце № 2. Полученные результаты совпадают с предварительной идентификацией, проведенной методом оптической микроскопии, что предполагает хорошие перспективы использования метода ИК-спек-

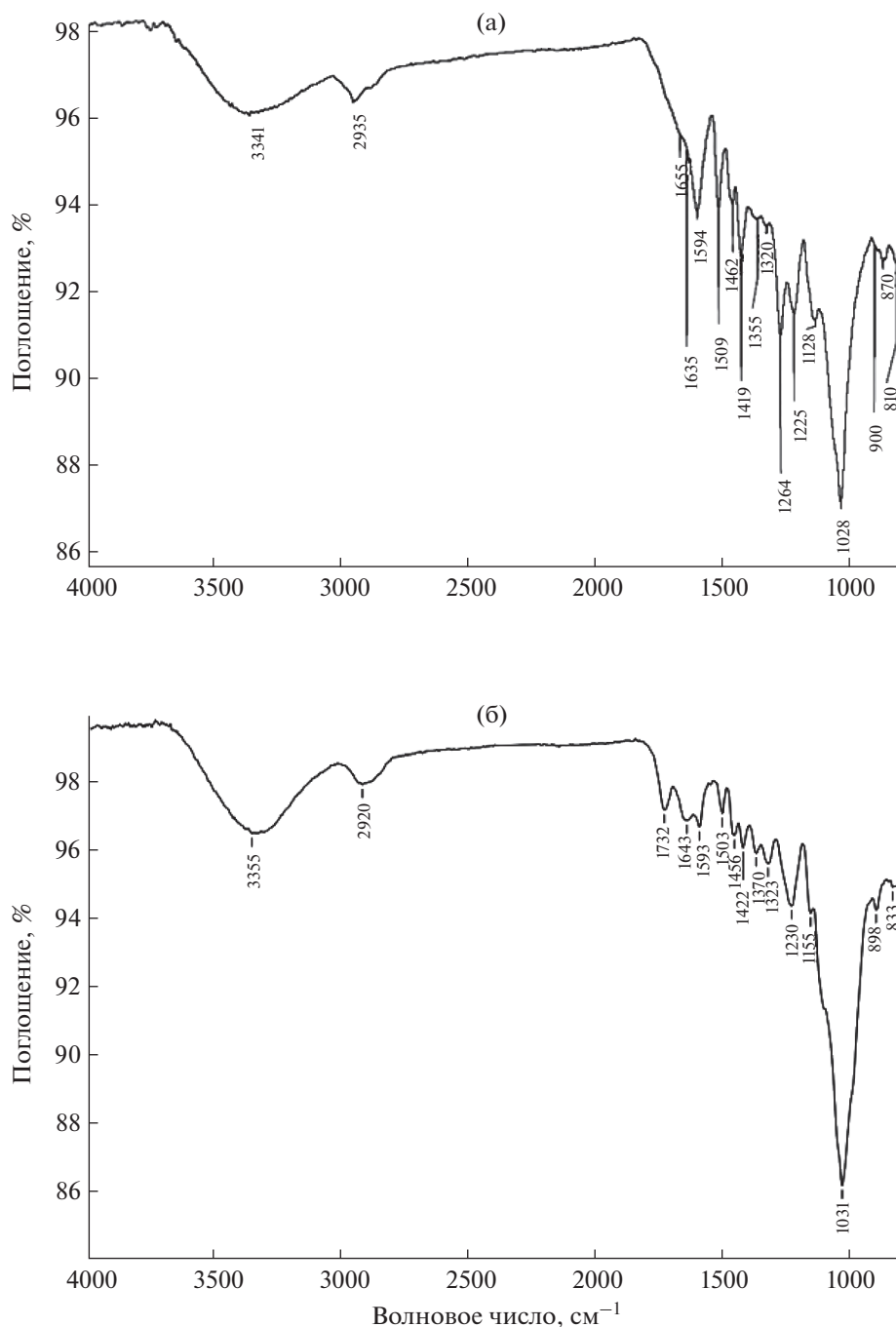


Рис. 2. ИК-спектры археологических образцов: (а) – образец 1; (б) – образец 2.

троскопии для объективной идентификации пород древесины археологических образцов.

* * *

Таким образом, метод ИК-спектроскопии однократного нарушенного полного внутреннего отражения представляется перспективным для сравнительного исследования образцов древеси-

ны разных пород. Выявлены характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах образцов, соответствующие им функциональные группы. На основании анализа полученных ИК-спектров определены области поглощения, характерные для хвойных и лиственных пород древесины. Основные различия в спектрах представленных образцов отмечены в пяти характеристичных областях поглощения, которые можно использовать для

идентификации породы: 1665–1593, 1515–1505, 1270–1225, 875–830 и 815–805 см⁻¹. Установлены различия в ИК-спектрах хвойных и лиственных пород древесины, пригодные для их идентификации. С использованием выявленных характеристических полос поглощения идентифицированы породы древесины трех археологических образцов.

ИК-спектры были записаны на оборудовании ЦКП “Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт”-ИРЕА”.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Государственного исторического музея Н.И. Шишлиной и Е.С. Азарову за предоставленные для исследования археологические материалы, а также сотруднику Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии НИЦ “Курчатовский институт” С.Н. Малахову за помощь в интерпретации ИК-спектров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-29-04100 офи-м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faix O., Bottcher J.H. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood // Holz. Roh. Werkst. 1992. V. 50. № 1. P. 221
2. Popescu C.M., Popescu M.C., Singurel G., Vasile C., Argypopoulos D.S., Willfor S. // Appl. Spectrosc. 2007. V. 61. № 11. P. 1168.
3. Banks W.B., Owen N.L. FTIR studies of hydrophobic layers on wood // Spectrochim. Acta A. 1987. V. 43. № 12. P. 1527.
4. Moore A.K., Owen N.L. Infrared spectroscopic studies of solid wood // Appl. Spectrosc. Rev. 2001. V. 36. № 1. P. 65.
5. Higuchi T. Biochemistry and Molecular Biology of Wood. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 362 p.
6. Карклин В.Б., Трейманис А.П., Громов В.С. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 2. С. 45.
7. Карклин В.Б., Якобсон М.К., Столдере И.А. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 3. С. 100.
8. Карклин В.Б., Охерина Е.Э. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1975. № 4. С. 49.
9. Карклин В.Б., Эйбус Я.А., Крейцберг З.Н. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов // Химия древесины. 1977. № 4. С. 86.
10. Карклин В.Д. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. V. количественное сравнение ИК-спектров древесины на основе внешнего стандарта –гексаферрицианида калия // Химия древесины. 1975. № 1. С. 56.
11. Карклин В.Б., Крейцберг З.Н., Екабсоне М.Я. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. VII. Определение по ИК-спектрам содержания лигнина в препаратах березовой древесины, разрушенной грибом *Fomitopsis pinicola* // Химия древесины. 1975. № 2. С. 53.
12. Хвиузов С.С., Боголицын К.Г., Гусакова М.А., Зубов И.Н. Оценка содержания лигнина в древесине методом ИК-Фурье спектроскопии // Фундаментальные исследования. 2015. № 9 (часть 1). С. 87.
13. Пустынная М.А., Гусакова М.А., Боголицын К.Г. Региональные и возрастные изменения химического состава лигноуглеводной матрицы лиственной древесины (на примере осины *Populus tremula*) // Лесной журн. 2015. № 1. С. 133.
14. Хабаров Ю.Г., Песьякова Л.А. Аналитическая химия лигнина. Архангельск: АГТУ, 2008. 172 с.
15. Derkacheva O., Sukhov D. Investigation of lignins by FTIR spectroscopy // Macromol. Symposia. 2008. V. 265. № 1. P. 61.
16. Lin S.Y., Dence C.W. Methods in Lignin Chemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578 p.
17. Monnier G., Frahm E., Luo B., Missal K. Developing FTIR microspectroscopy for analysis of plant residues on stone tools // J. Arch. Sci. 2017. V. 78. P. 158.
18. Bodirlau R., Teaca C.A. Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides // Rom. J. Phys. 2009. V. 54. № 1. P. 93.
19. Chen H., Ferrari C., Angiuli M., Yao J., Raspi C., Bramanti E. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis // Carbohydr. Polym. 2010. V. 82. № 3. P. 772.
20. Esteves B., Marques A.V., Domingos I., Pereira H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR // Maderas. Cienc. Tecnol. 2013. V. 15. № 2. P. 245.
21. Popescu C.M., Popescu M.C., Singurel G., Vasile C. Structural changes in biodegraded lime wood // Carbohydr. Polym. 2010. V. 79. № 2. P. 362.
22. Colom X., Carrillo F. Comparative study of wood samples of the northern area of Catalonia by FTIR // J. Wood Chem. Technol. 2005. V. 25. № 1–2. P. 1.
23. Evans P.A. Differentiating “hard” from “soft” woods using Fourier transform infrared and Fourier transform Raman spectroscopy // Spectrochim. Acta A: Mol. Spectrosc. 1991. V. 47. № 9–10. P. 1441.
24. Müller G., Schöpfer C., Vos H., Kharazipour A., Polle A. FTIR–ATR spectroscopic analyses of changes in wood properties during particle- and fiberboard production of hard- and softwood trees // BioRes. 2009. V. 4. № 1. P. 49.
25. Pandey K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. № 12. P. 1969.
26. Colom X., Carrillo F., Nogués F., Garriga P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 80. № 3. P. 543.
27. Zhao J., Xiuwen W., Hu J., Liu Q., Shen D., Xiao R. Thermal degradation of wood lignin and hardwood lignin by TG–FTIR and Py–GC/MS // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 108. P. 133.

28. *Popescu C.M., Popescu M.C., Singurel G., Vasile C., Argypoulos D.S., Willfor S.* Spectral characterization of eucalyptus wood // *Appl. Spectrosc.* 2007. V. 61. № 11. P. 1168.
29. *Traoré M., Kaal J., MartínezCortizas A.* Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archaeological wood // *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2016. V. 153. P. 63.
30. *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-PRESERVATION Sci.* 2011. V. 8. P. 23.
31. *Боголицын К.Г., Лунин В.В.* Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с.
32. *Herrera R., Erdocia X., Llano-Ponte R., Labidi J.* Characterization of hydrothermally treated wood in relation to changes on its chemical composition and physical properties // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 107. P. 256.
33. *Lojewska J., Miskowiec P., Lojewski T., Proniewicz L.M.* Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: in situ FTIR approach // *Polym. Degrad. Stab.* 2005. V. 88. № 3. P. 512.
34. *Sills D.L., Gossett J.M.* Using FTIR to predict saccharification from enzymatic hydrolysis of alkali pretreated biomasses // *Biotechnol. Bioeng.* 2012. V. 109. № 2. P. 353.
35. *Zhao J., Xiuwen W., Hu J., Liu Q., Shen D., Xiao R.* Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG–FTIR and Py–GC/MS // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. V. 108. P. 133.
36. *Methods in Lignin Chemistry* / Eds. Lin S.Y., Dence C.W. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. 578 p.
37. *Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А.* Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие. Ч. 2. СПб: СПбГТУРП, 2015. 83 с.