



УДК 902.3:691.11(477-25)

DOI <https://doi.org/10.55389/2786-5797.2022.01.06>

Олександр БУГАЙ,

к.ф.-м.н, завідувач сектору, Інститут прикладної фізики НАН України
(м. Суми);

Комунальний заклад «Центр консервації предметів археології»
(м. Київ), Україна

alex.buhay@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6813-0413>

Ольга ПИХОВА,

аспірантка, Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
(м. Київ), Україна

olga.pykhova@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4078-4714>

54

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА КОНСЕРВАЦІЯ ВОЛОГОЇ ДЕРЕВИНИ АРХЕОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ ПОШТОВОЇ ПЛОЩІ

АНОТАЦІЯ. Археологічні знахідки з деревини, що були у зволоженому гумусованому середовищі, потребують подальшої консервації. Будь-яка зміна фізико-хімічних умов призводить до пришвидшення деградації деревини внаслідок різних факторів, що може завершитися повною втратою об'єкта. Метою роботи є фізико-хімічні дослідження вологої деревини археологічних об'єктів з Поштової площі методами інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є та планування схеми консервації вказаної археологічної деревини. У результаті спектроскопічного дослідження зразків деревини було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні. При обробці отриманих спектрів встановлено наявність піків, що відповідають пікам поглинання основних складових деревини. Дослідження зразків вологої деревини показали, що найвищий ступінь структурної цілісності деревини та найнижчий вміст води має деревина з об'єктів, візуально схожих на палі укріплення берегу струмка. Деревина з об'єкта, візуально схожого на паркан, за результатами обчислень індексів кристалічності та впорядкованості, має найвищий ступінь деградації целюлозних волокон. При порівнянні спектрів зразків деревини із еталонними спектрами, притаманними хвойним чи листяним породам деревини, встановлено, що зразки «Короб», «Паркан» і «Струмок» виготовлені з деревини листяних порід, а зразок «Зруб» – із хвойних. Виходячи з результатів дослідження деградації вологої деревини з Поштової площі та спираючись на спілкування зі спеціалістами з лабораторії Arc-Nucleart (м. Гренобль, Франція), запропоновано схему консервації вологої деревини з Поштової площі шляхом просочування поліетиленгліколем. Схема консервації передбачає послідовність таких дій: очищення об'єкта від поверхневих забруднень, максимальне вологонасичення деревини дистильованою або глибокого очищення водою, занурення об'єкта в розчин поліетиленгліколю з поетапним підвищенням концентрації просочувального розчину, сушка об'єкта, фотофіксація об'єкта до, у процесі та після консервації.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: метод інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є, поліетиленгліколь, волога деревина, консервація.

Вступ. Археологічні знахідки з деревини, що була у зволоженому гумусованому середовищі, вимагають особливого поводження та подальшої консервації. Будь-яка зміна вологості призводить до пришвидшення деградації деревини внаслідок різних факторів, що може завершитися повною втратою об'єкта. Запобігання руйнації деревини на клітинному рівні є пріоритетом при збереженні та консервації. У той же час артефакти із вологої деревини є чи не найскладнішими з точки зору консервації та потребують особливих підходів. У ході робіт археологи постійно стикаються з проблемами, пов'язаними з методиками консервації знахідок із вологої деревини. Прикладом цього можуть бути об'єкти, знайдені під час науково-рятивних робіт на одному з найдавніших районів київського Подолу – Поштової площі.

Метою роботи є фізико-хімічні дослідження вологої деревини археологічних об'єктів з Поштової площі та планування схеми консервації зазначеної деревини.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктами дослідження були зразки вологої деревини, узяті безпосередньо на місці розкопок (рис. 1). При візуальному огляді було визначено археологічні знахідки, що потенційно можуть бути цікавими для подальшої консервації. Такими об'єктами були: 1) деревина з частини зрубу будівлі (далі – «Зруб»); 2) деревина з об'єкту, візуально схожого на паркан (далі – «Паркан»); 3) деревина з об'єктів, візуально схожих на палі укріплення берегу струмка (далі – «Струмок»); 4) деревина з об'єкту незрозумілого призначення, візуально схожого на короб (далі – «Короб»).

Після забору зразки герметично упаковувалися для запобігання втрати вологи та передавалися в лабораторії для дослідження.

Головними показниками для визначення підходів та методів консервації вологої деревини є вологість та ступінь деградації. Вологість деревини визначалася сушильно-ваговим методом. Відібрані зразки зважувались і поміщались у сушильну шафу з температурою (103 ± 2) °C. Через 5 годин виконувалося перше зважування висушених зразків. Повторні зважування виконувалися через кожні 2 години. Висушування вважалося закінченим, коли різниця між результатами двох останніх зважувань становила не більше 0,01 г.

Вологість зразків обчислювалася за формулою:

$$W = (m_1 - m_2) / m_2 \cdot 100\%$$

де m_1 – маса зразка до висушування, г;

m_2 – маса зразка після висушування, г.

Ступінь деградації, а також породи деревини оцінювалися методом інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є. 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} . При обробці спектрів, для нівелювання ефекту неоднорідного розсіювання світла гетерогенною системою, додатково було застосовано модель Кубелка-Мунк для дифузного поширення світла.

Результати досліджень. Результати визначення вологості зразків вологої деревини з Поштової площі наведено в таблиці 1. Найвищу вологість має зразок «Паркан», найменшу – зразок «Струмок».

Табл. 1. Результати визначення вологості зразків вологої деревини

Назва	Маса перед сушкою, г	Маса після сушки, г	Вологість, %
Паркан	341,31	198,39	41,87396
Короб	41,067	28,868	29,70512
Зруб	147,26	118,14	19,77455
Струмок	26,317	22,137	15,88327





У результаті спектроскопічного дослідження зразків деревини було отримано низку спектрів пропускання в інфрачервоному діапазоні ($4000-400\text{ см}^{-1}$). 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 см^{-1} до 3100 см^{-1} , що відповідає розтягуванню -ОН груп у складі лігніну. Смуги поглинання, розташовані від 3100 см^{-1} до 2800 см^{-1} , викликані вібраційними коливаннями СН₂- і СН₃- груп. Лігнін у складі деревини зумовлює появу піка поглинання при $1740-1710\text{ см}^{-1}$ та $1462,9\text{ см}^{-1}$. Пік при $1165,2\text{ см}^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням СН-, пік при $1031,8\text{ см}^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням СН- групи в ароматичному циклі лігніну гваяцильного типу, так само, як і піки при $870,5\text{ см}^{-1}$ і $722,0\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням СН- в ароматичному скелеті складових молекул лігніну.

На всіх отриманих спектрах деревини наявні характеристичні піки, що відповідають молекулам целюлози та лігніну (рис. 2). Для ОН груп – 3375 см^{-1} – 3271 см^{-1} , для СН₂- і СН₃ груп – 2922 см^{-1} , характерні для лігніну – 1745 см^{-1} , 1456 см^{-1} та 1029 см^{-1} . Піки при 870 см^{-1} та 722 см^{-1} відсутні на оригінальну спектрі, проте з'являються при його математичній обробці.

Для оцінки ступеня деградації деревини важливою є оцінка наявності та інтенсивності піків, що відповідають коливанням гідроксильних груп. Для опису структури целюлози та ступеня деформації використовують низку специфічних індексів: НВІ, ТСІ, LOI: 1) НВІ – інтенсивність водневих зв'язків. Цей індекс обчислюється як співвідношення інтенсивностей піків $3400-3000\text{ см}^{-1}$ та $1320-1310\text{ см}^{-1}$. 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; 2) ТСІ – загальний кристалічний індекс. Визначається як співвідношення між піками 1370 см^{-1} та $2900-2890\text{ см}^{-1}$. Цей індекс виражає ступінь кристалічності целюлози, тобто її цілісності. При збільшенні вологості целюлози значення цього індексу зменшується, відбувається розрихлення структури; 3) LOI – індекс бічного порядку. Співвідношення між $1430-1420$ та 897 . При збільшенні вологості деревини значення цього індексу зазнає невеликого збільшення¹.

Якщо значення ТСІ та НВІ зростають, а LOI залишається на початковому рівні, то це свідчить про утворення водневих зв'язків у системі целюлоза-целюлоза, а не про високий вміст вологи. Також виділяють інші закономірності. Одночасне збільшення НВІ та зменшення ТСІ можуть свідчити про розрихлення структури целюлози².

На отриманих спектрах із чотирьох зразків для зразка «Частина зрубу» спостерігається зсув та звуження піка (максимум 3525 см^{-1}) у діапазон більших хвильових чисел 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 ТСІ (табл. 2). Відповідно до літературних даних³, одночасне зниження індексу кристалічності ТСІ та підвищення індексу НВІ свідчить про зменшення кристалічності і руйнування впорядкованої структури целюлози, отже – її деградацію. Серед

¹ Poletto M., Ornaghi H., & Zattera A. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. Materials (Basel). 2014. 7(9). Pp. 6105–6119.

² Cichosz S., & Masek A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. Materials. 2020. 13(20). P. 4573; Poletto M., Ornaghi H., & Zattera A. Native Cellulose: Structure... Pp. 6105–6119.

³ Cichosz S., & Masek A. IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. Materials. 2020. 13(20). P. 4573; Poletto M., Ornaghi H., & Zattera A. Native Cellulose: Structure... Pp. 6105–6119.

чотирьох 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 $TCl=2,14$ та найвищий серед усіх зразків $LOI=1$, що вказує на найвищу структурну впорядкованість цього зразка деревини та, зважаючи на значення $HVI=0,65$, найменший вміст вологи.

Зразки «Частина зрубу» та «Короб» мають середні значення для LOI та TCl , 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.

Табл. 2. Експериментально визначені індекси НВІ, TCl , LOI

Назва	HVI	LOI	TCl
Короб	1,65	0,6	0,91
Паркан	1,7	0,9	0,83
Струмок	0,65	1	2,14
Частина зрубу	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» притаманне підвищення кристалічності та одночасно зсув піку поглинання для гідроксильних груп у ділянку більших хвильових чисел, може бути результатом інтенсивного розпаду лігніну.

Для ідентифікації хвойних та листяних порід деревини при аналізі спектрів деревини виділяють основні піки компонентів деревини – целюлоза, геміцелюлоза та лігнін, хімічний склад яких залежить від породи і виду рослини. Кількісно для деревини листяних порід характерний вміст лігніну на рівні $18\text{--}24\%$, для хвойних порід – $23\text{--}50\%$. 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. Наприклад, лігнін листяних дерев за структурою є гваяцилсирінгил-лігніном та складається із ланок, похідних від коніферилового спирту і синапілового спирту. У лігніні хвойних порід виділяють гваяциллігнін, 95% такої структури складаються із хвойного спирту коніферилу, 5% – із залишків н-кумарилового спирту⁴.

Для ідентифікації породи деревини використовують дані у чотирьох характеристичних сферах спектра⁵: $1665\text{--}1593\text{ см}^{-1}$, $1515\text{--}1505\text{ см}^{-1}$, $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ та $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$. При порівнянні спектрів зразків деревини з еталонними спектрами, притаманними хвойним чи листяним породам деревини, було встановлено, що зразки «Короб», «Паркан» і «Струмок» виготовлені з деревини листяних порід, а зразок «Зруб» – із хвойних.

Схема консервації мокрої археологічної деревини. Жоден із методів консервації археологічної деревини не отримав такого широкого поширення, як метод консервації археологічної деревини поліетиленгліколем. Методики з використанням поліетиленгліколей досить повно висвітлені в літературі і застосовуються вже не одне десятиліття. Різні марки поліетиленгліколей (ПЕГ) позначаються за їхньою середньою молекулярною масою: низькомолекулярні рідини (молекуляр-



⁴ Jordan P. Marković. Changes in lignin structure with maturation of alfalfa leaf and stem in relation to ruminants nutrition. AFRICAN JOURNAL OF AGRICULTURAL RESEARCH. 2012. Vol. 7(2). Pp. 257–264.

⁵ Пожидаев В. М., Сергеева Я. Э., Малахов С. Н., Яцишина Е. Б. Идентификация породы археологической древесины методом ИК спектроскопии. Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76. № 5. С. 408–412.



на маса (м.м. 200–600), середньомолекулярні (м.м. 1000–1500), високомолекулярні (м.м. 3600–6000). Наразі найменування марок змінилося: ПЕГ-3200 (раніше 4000); ПЕГ-1500 (раніше 1540); ПЕГ-540 (суміш ПЕГ-300 і ПЕГ-1500)⁶.

Існує велика кількість методик, які істотно розрізняються за технологічними прийомами консервації. Однак загальною їх можна поділити на одностадійні та двохстадійні. Одностадійні методики передбачають консервацію однією маркою поліетиленгліколю, двохстадійні – двома марками. Спочатку низькомолекулярними ПЕГ, потім – високомолекулярними. Просочування сумішшю ПЕГ виявилось неприйнятним, бо суміш не тверділа при висиханні і залишалася пастоподібною та гігроскопічною⁷.

Опираючись на дослідження деградації вологої деревини з Поштової площі та на спілкування зі спеціалістами з лабораторії Arc-Nucleart (м. Гренобль, Франція), консервацію об'єктів з Поштової площі планується проводити за такою схемою:

1. Очищення об'єкта від поверхневих забруднень.
2. Витримка об'єкта в дистильованій або глибокого очищення воді з метою видалення з деревини дрібнодисперсних частинок і водорозчинних речовин. Витримка об'єкта у воді проводиться до максимального вологонасичення деревини.
3. Занурення об'єкта в розчин ПЕГ із початковою концентрацією 1–5 % мас. Автори⁸ стверджують, що експериментально було встановлено таке: ПЕГ з низькою м.м. (200–400) дуже добре стабілізує мало зруйновану деревину (із максимальним вмістом води $V_{\max} < 250$ %), а високомолекулярний ПЕГ вельми успішно зміцнює сильно зруйновану деревину (із максимальним вмістом води $V_{\max} > 250$ %). ПЕГ середньої молекулярної маси (600 і 1500) погано працює при будь-якому стані деревини. У той же час досвід лабораторії Arc-Nucleart (м. Гренобль, Франція) показує, що використання ПЕГ із молекулярною масою вище 2000 неефективне. Опираючись на це, планується застосування ПЕГ-1500 або ПЕГ-2000.
4. Поетапне підвищення концентрації просочувального розчину до концентрації 35–40 %.
5. Контроль за процесом просочення деревини на певному етапі консервації та перехід на наступний етап консервації визначається за вмістом ПЕГ в деревині. Процес просочення деревини вважається завершеним, якщо розрахована у процесі просочення маса ПЕГ у деревині відповідає раніше запланованій витраті.
6. Сушка об'єкта.
7. Фотофіксація об'єктів проводиться до, у процесі та після консервації.

Висновки. Складність дослідження ступеня 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. Дослідження вологої деревини показали, що найвищий ступінь структурної цілісності деревини та найнижчий вміст вологи має деревина з об'єктів, візуально схожих на палі укріплення берега струмка. Деревина з об'єкта, візуально схожого на паркан, за результатами обчислень індексів кристалічності та впорядкованості, має найвищий ступінь деградації целюлозних волокон. Визначено, що зразки «Короб», «Паркан» і «Струмок» виготовлені із деревини листяних порід, а зразок «Зруб» – із хвойних. Виходячи з результатів, запропоновано схему консервації вологої деревини з Поштової площі шляхом просочування поліетиленгліколем.

⁶ Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites | Semantic Scholar. (n.d.-b). URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Methods-for-Conserving-Archaeological-Material-from/be84fd4b5008263a82b997898a65943c47719287> (дата звернення: 24.10.2022).

⁷ Hoffman P. A Waterlogged Medieval River Craft from the Rhine Stabilized in a Two-Step Polyethylene Glycol Treatment 9-th Triennial Meeting ICOM. 1990. Vol. I. Pp. 229–233.

⁸ Ibid.

Oleksandr BUHAI,

Ph. D. in Physics & Mathematics, Head of Sector, NASU Institute of Applied Physics (Sumy)

Municipal Institution «Center for Conservation of Archaeological Objects» (Kyiv), Ukraine

alex.buhay@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6813-0413>

Olha PYKHOVA,

PhD Student, Nizhyn Gogol State University (Kyiv), Ukraine

olga.pykhova@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4078-4714>

STUDIES AND CONSERVATION OF WATERLOGGED WOOD OF ARCHEOLOGICAL OBJECTS FROM POSHTOVA SQUARE

ABSTRACT. *Wooden archeological artifacts that were in a moist humus environment require further conservation. Any change in physical and chemical conditions leads to acceleration of wood degradation due to various factors, which can result in the complete loss of the object. The purpose of the work is the physico-chemical research of wet wood archaeological objects from Poshtova Square using the methods of Fourier transform infrared spectrometry and the planning of its conservation scheme. As a result of the spectroscopic study of wood samples, a series of transmission spectra in the infrared range was obtained. When processing the obtained spectra, it is determined the presence of peaks corresponding to the absorption peaks of the main components of wood. Studies of waterlogged wood have shown that the highest degree of structural integrity of the wood and the lowest moisture content have wood from objects visually similar to stream bank fortification piles. Wood from an object is visually similar to a fence, according to the results of calculations of indices of crystallinity and orderliness, and has the highest degree of degradation of cellulose fibers. Comparing the spectra of the wood samples with the reference spectra of coniferous or deciduous species of wood, it was determined that the «Box», «Fence» and «Stream» samples were made of hardwood, and the «Log house» sample was made of coniferous wood. Based on the results of the study of the degradation of wet wood from Poshtova Square and based on communication with specialists from the Arc-Nucleart laboratory (Grenoble, France), a scheme for the conservation of wet wood by impregnation with polyethylene glycol is proposed. The conservation scheme involves the following sequence of actions: cleaning the object from surface contamination, maximum moisture saturation of the wood with distilled or deep purified water, immersion of the object in a solution of polyethylene glycol with a gradual increase in the concentration of the impregnation solution, drying of the object, photo fixation of the object to, in process and after conservation.*

KEYWORDS: *Fourier transform infrared spectrometry, polyethylene glycol, waterlogged wood, conservation.*

REFERENCES

1. Cichosz, S., & Masek, A. (2020). IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure. *Materials*, 13(20), 4573. <https://doi.org/10.3390/ma13204573>. [in English].
2. Hoffman P. (1990). A Waterlogged Medieval River Craft from the Rhine Stabilized in a Two-Step Polyethylene Glycol Treatment. *9-th Triennial Meeting ICOM, I*, 229-233. [in English].
3. Jordan P. Marković. (2012). Changes in lignin structure with maturation of alfalfa leaf and stem in relation to ruminants nutrition. *AFRICAN JOURNAL OF AGRICULTURAL RESEARCH*, 7(2), 257–264. <https://doi.org/10.5897/ajar11.1485>. [in English].
4. Methods for Conserving Archaeological Material from Underwater Sites | Semantic Scholar. (n.d.-b). Retrieved October 24, 2022, from <https://www.semanticscholar.org/paper/Methods-for-Conserving-Archaeological-Material-from/be84fd4b5008263a82b997898a65943c47719287>. [in English].
5. Poletto, M., Ornaghi, H., & Zattera, A. (2014). Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties. *Materials (Basel)*, 7(9), 6105–6119. <https://doi.org/10.3390/ma7096105>. [in English].
6. Pozhidaev, Sergeeva, Malahov, & Jacishina. (2021). Identifikacija porody arheologicheskoy drevesiny metodom IK-spektroskopii. *Zhurnal Analiticheskoy Himii*, 76(5), 408–412. [in Russian].





Рис. 1. Забір зразків вологої археологічної деревини, розкоп на Поштової площі в м. Києві, 2021 р.

60

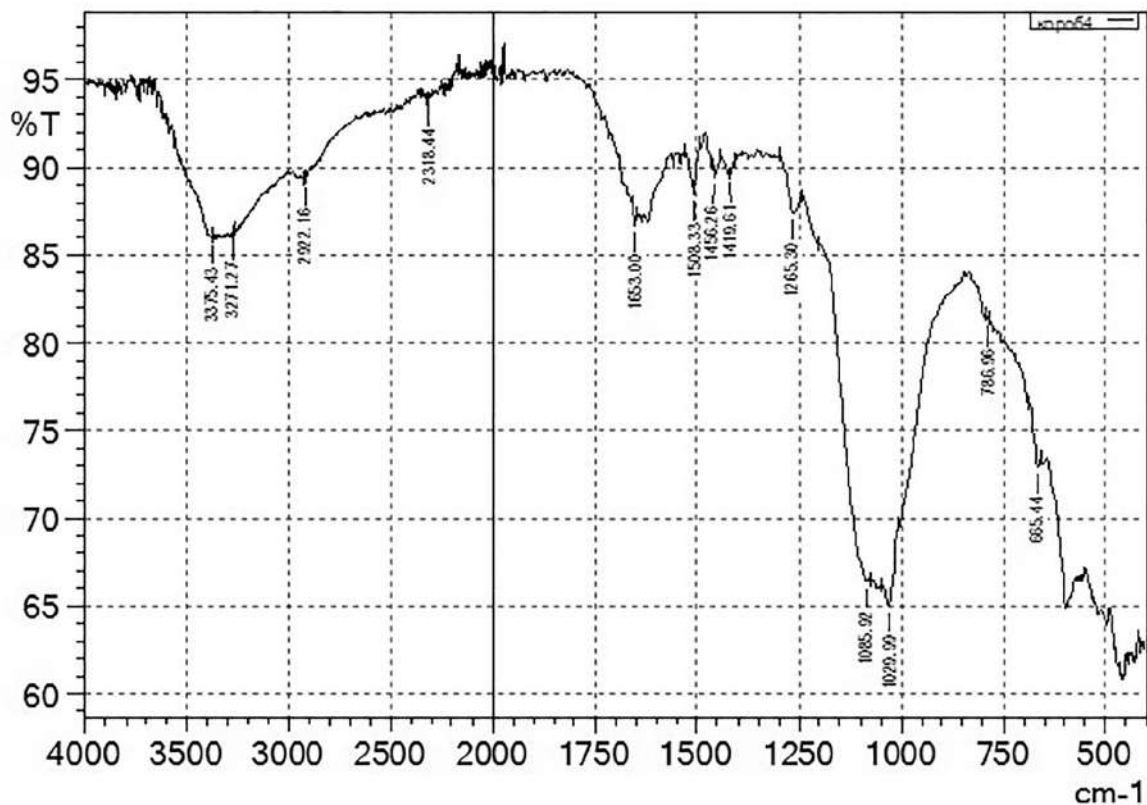


Рис. 2. Спектри деревини з характерними піками, що відповідають молекулам целюлози та лігніну.