

Оригінальна стаття

<https://doi.org/10.26565/2075-3810-2020-44-03>

УДК 577.3+902+543.4+543.5

FT-IR ДОСЛІДЖЕННЯ НАЯВНОСТІ ОРГАНІЧНИХ ТА БІОГЕННИХ КОМПОНЕНТІВ У ҐРУНТІ З ОБ'ЄКТІВ МІСТА НОВГОРОД-СІВЕРСЬКОГО

О. В. Пихова, О. Б. Кучменко

*Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя, вул. Графська, 2, м. Ніжин,
Чернігівська область, 16600, Україна
e-mail: olga.pykhova@gmail.com*

Надійшла до редакції 10 грудня 2020 р.

Прийнята 25 грудня 2020 р.

Актуальність. Біофізичні методи дослідження як потужний інструмент для вивчення малих кількостей зразків, успішно застосовуються в суміжних галузях — судовій медицині, сільському господарстві, археології. Фізико-хімічні, зокрема спектроскопічні методи, застосовуються для датування, дослідження кераміки та складу артефактів з археологічних об'єктів. Використання інфрачервоної спектроскопії у археологічних дослідженнях зумовлене можливістю неруйнівного аналізу артефактів, легкою пробою підготовкою та високою чутливістю й дозволяють доповнити історичну реконструкцію. Завдяки тому, що антропогенні процеси, які відбувались у відповідному місці, відображаються у складі ґрунту, є актуальним дослідження ґрунту з об'єктів розкопок.

Мета роботи — встановлення наявності органічних решток в ґрунті з об'єкту археологічних розкопок та ідентифікація органічних молекул.

Матеріали і методи. Об'єкт дослідження — ґрунт з 3-х різних об'єктів (2 споруди та канава), що були ідентифіковані у межах одного розкопу міста Новгород-Сіверський Чернігівської області. Об'єкти за попередніми даними є давньоруськими. Було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

Результати. Було визначено, що рівень рН досліджуваних зразків коливається від слабко кислого до лужного. При цьому рН материнської породи має слабко лужне значення. Методом FT-IR спектроскопії у зразках ґрунту із місця 1 та 2 (споруди) виявлено ДНК, протеїни, а у місці №2 ще й ліпіди. У канаві (№3) наявні тільки білки. Натомість у материнській породі спостерігались лише мінеральні компоненти. При мікроскопіюванні зразків ґрунту було виявлено, що піщинки із канави (№3) мають заокруглену форму. Також при мікроскопіюванні у зразках із місця №2 було виявлено рештки деревного вугілля.

Висновки. Наявність органічних компонентів у досліджуваних ґрунтах може бути результатом проживання та тривалої діяльності людей. Наявність у зразках №2 решток деревного вугілля та ідентифікованих молекул ліпідів може свідчити про те, що це місце було пов'язане з приготуванням їжі. При цьому, ґрунт із місця № 3 (канави) є збідненим на органічні рештки, а піщинки, що мають заокруглену форму, можуть вказувати на те, що у цьому місці тривалий час був контакт із водою.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: інфрачервона спектроскопія; ґрунт; археологічні дослідження; органічні рештки; біогенні компоненти.

FT-IR DETECTION OF ORGANIC AND BIOGENIC COMPONENTS IN THE SOILS FROM ARCHAEOLOGICAL SITE NOVGOROD-SIVERSKY

O. V. Pykhova, O. B. Kuchmenko

Nizhyn Mykola Gogol State University, 2 Grafaska Str., Nizhyn, Chernihiv region, Ukraine, 16600

Background: Biophysical research methods as a powerful tool for studying small quantities of samples, are successfully used in related fields — forensic medicine, agriculture, archeology. The use of infrared spectroscopy is a progressive method due to the possibility of non-destructive analysis, easy sample preparation and high sensitivity, allowing to supplement historical reconstruction. It is possible to identify individual organic molecules by infrared spectroscopy. It is important to study the soil from the excavation site because all the anthropogenic processes that took place in the appropriate place are reflected in the composition of the soil.

Objectives: Discover of organic remains in the soil from the object of archeological site and to identify organic molecules.

Materials and methods: The object of research is the soil from 3 different objects (2 buildings and a ditch), which were identified within one excavation, Novgorod-Siversky, Chernihiv region. According to preliminary data, the objects are ancient Russian. For the study, 3 incremental samples were collected from each object. Further, the physicochemical properties of the selected soil were studied and spectroscopic studies were performed to determine the presence of low- and high-molecular compounds in the material.

Results: It was determined that the pH level of the test samples ranges from weakly acidic to alkaline. The pH of the parent breed is slightly alkaline. FT-IR spectroscopy revealed DNA molecules, proteins, and lipids at the second site in soil samples from sites 1 and 2 (buildings). Only proteins are present in the ditch (№3). Instead, only mineral components were observed in the parent rock. Microscopy of soil samples revealed that the grains of sand from the ditch (№3) have a rounded shape, which is typical for places that have been in prolonged contact with water. Also, microscopy revealed traces of charcoal from the second site.

Conclusions: The presence of organic components in the studied soils may be the result of human habitation and long-term activity. The presence of charcoal residues and identified lipid molecules in the №2 samples may indicate that this site was associated with cooking. In this case, the soil from place № 3 (ditch) is depleted of organic residues and sand grains, which have a rounded shape, may indicate that this place has been in contact with water for a long time.

KEY WORDS: infrared spectroscopy; soil; archaeological research; organic remains; biogenic components.

FT-IR ИССЛЕДОВАНИЕ НАЛИЧИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И БИОГЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПОЧВЕ ИЗ ОБЪЕКТОВ ГОРОДА НОВГОРОД-СЕВЕРСКИЙ

О. В. Пыхова, Е. Б. Кучменко

Нежинский государственный университет имени Николая Гоголя, ул. Графская, 2, г. Нежин, Черниговская область, 16600, Украина

Актуальность. Биофизические методы исследования как мощный инструмент для изучения малых количеств образцов, успешно применяются в смежных отраслях - судебной медицине, сельском хозяйстве, археологии. Физико-химические, в частности спектроскопические методы, применяют для датировки, исследования керамики и состава артефактов из археологических объектов, позволяют дополнить историческую реконструкцию. Использование инфракрасной спектроскопии в археологических исследованиях обусловлено возможностью неразрушающего анализа артефактов, легкой пробо-подготовкой и высокой чувствительностью. Благодаря тому, что антропогенные процессы, которые происходили в соответствующем месте, отражаются на составе почвы, актуальным является исследование грунта с объектов раскопок.

Цель работы — установить наличие органических остатков в грунте с объекта археологических раскопок и идентифицировать органические молекулы.

Материалы и методы. Объект исследования — почва с 3-х различных объектов (2 сооружения и канава), которые были идентифицированы в пределах одного раскопа города Новгород-Северский Черниговской области. Объекты по предварительным данным является древнерусскими. В дальнейшем были исследованы физико-химические свойства отобранной почвы и проведены спектроскопические исследования с целью установления наличия низко- и высокомолекулярных соединений в материале.

Результаты. Было установлено, что уровень pH исследуемых образцов колеблется от слабокислого до щелочного. При этом pH материнской породы имеет слабо щелочное значение. Методом FT-IR спектроскопии в образцах почвы с места 1 и 2 (сооружения) обнаружено молекулы ДНК, протеинов, а в месте №2 еще и липидов. В канаве (№3) были обнаружены только белки. При этом в материнской породе наблюдались только минеральные компоненты. При микроскопировании образцов почвы было обнаружено, что песчинки из канавы (№3) имеют закругленную форму. Также при микроскопировании в образцах из места №2 были обнаружены остатки древесного угля.

Выводы. Наличие органических компонентов в исследуемых почвах может быть результатом проживания и длительной деятельности людей. Наличие в образцах №2 остатков древесного угля и идентифицированных молекул липидов может свидетельствовать о том, что это место было связано с приготовлением пищи. При этом грунт с места № 3 (канавы) является обедненным на органические остатки, а песчинки, имеющие закругленную форму, могут указывать на длительный контакт грунта с водой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: инфракрасная спектроскопия; почва; археология; органические остатки; биогенные компоненты.

Сучасною тенденцією наукових досліджень є мультидисциплінарність. Зокрема, методи природничих та точних наук можуть ефективно застосовуватися при дослідженні археологічних об'єктів. Так, методом РФА (рентгено-флюоресцентний 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 якими 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 [1]. Так, наявність певних маркерних сполук може свідчити про зберігання вина (тартарова кислота) [2] 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 фізико-хімічних 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.

Метою даного дослідження було встановити наявність органічних решток у ґрунті з об'єкту археологічних розкопок та ідентифікувати органічні молекули.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Для дослідження було відібрано зразки ґрунту з 3-х різних об'єктів (2 споруди та канава), що були ідентифіковані у межах одного розкопу міста Новгород-Сіверський Чернігівської області. Об'єкти за попередніми даними є давньоруськими. Було зібрано по 3 точкових проби з кожного з об'єктів, проби відбирались з придонної частини кожного об'єкту. Надалі було досліджено фізико-хімічні властивості відібраного ґрунту та проведено спектроскопічні дослідження з метою встановлення наявності низько- та високомолекулярних сполук у матеріалі.

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 спектроскопічних дослідженнях зразків ґрунту, первинному підборі та апробації методу.

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 105°C протягом 24 годин [3].

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 16 разів. Мікроскопіювання зразків додатково проводили за допомогою поляризаційного мікроскопа LEICA DM4500 P.

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

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

При візуальному дослідженні зразків ґрунту у зразках, взятих із місця №2 було виявлено рештки деревного вугілля. При мікроскопіюванні цих зразків ґрунту також було виявлено зразки деревного вугілля (лінійні розміри близько 1 мм). При мікроскопіюванні зразків ґрунту було встановлено, що піщинки, взяті із місця №3 (канава) мають округлу та гладку форму, порівняно зі зразками з місця №1 та №2 (Рис. 1.). Наявність піщинок заокругленої форми, виявлених в зразку №3, може вказувати на тривалий контакт ґрунту з водою, який призвів до механічної обробки ґрунту [4]. Так як зразки для дослідження було відібрано точково, і піщинки заокругленої форми спостерігались у всіх пробах із цього місця, отримані результати характеризують не окрему точку, а весь об'єкт, що досліджувався.



Рис. 1. Заокруглені піщинки із місця №3. Збільшення 40х.

При дослідженні рН зібраного ґрунту було визначено актуальну та потенційну кислотність. При цьому актуальна або активна кислотність зумовлена підвищеною концентрацією йонів водню, у порівнянні з гідроксид-йонами, та визначається наявністю у ґрунті водорозчинних органічних кислот — лимонної, щавлевої, фульвокислот, гідролітично кислих солей та вугільної кислоти. Потенційна кислотність зумовлена йонами водню та алюмінію та пов'язана з наявністю глинистих мінералів. Результати дослідження актуальної та потенційної кислотності представлено у таблиці 1.

Таблиця 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.

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

У спектрах зразків материнської породи (Рис. 3) було виявлено піки 634 cm^{-1} та 966 cm^{-1} , що відповідає мінеральній компоненті, та пік 1674 cm^{-1} .

Основні піки поглинання у діапазоні 3800–3600 cm^{-1} відповідають частотам валентних коливань молекул води і не становлять інтересу для інтерпретації. У спектрі зразка ґрунту №1 було визначено піки поглинання 1077 cm^{-1} , що можуть відповідати молекулам ДНК. Піки у діапазоні 1104–1097 cm^{-1} та 1030–1039 cm^{-1} , можуть належати до піків поглинання молекул ДНК, а також і до коливань мінеральної компоненти ґрунту, а саме оксиду кремнію та його модифікацій. У подальшому порівнювали спектри зразків ґрунту, взятих із культурних шарів та спектри, отримані зі зразків материнської породи. Зразки материнської породи піків у діапазонах 1104-1097 cm^{-1} та 1030–1039 cm^{-1} не мали. У зразку ґрунту, взятого із місця № 1, було ідентифіковано також піки, характерні для молекул білків (1650 cm^{-1} та 1506 cm^{-1}), і пік поглинання мінеральних компонентів ґрунту: Fe-O — 542 cm^{-1} .

У спектрі зразка №2 було встановлено піки поглинання, що, імовірно, відповідають молекулам ДНК (1097 cm^{-1}), білків (1653 cm^{-1} та 1510 cm^{-1}), ліпідів (1734 та 1745 cm^{-1}) та низці мінеральних компонентів (1039 cm^{-1} — Si-O) (Рис. 2.).

У спектрі, отриманому зі зразка №3, було виявлено піки поглинання, що відповідають молекулам білків (1674 cm^{-1} та 1529 cm^{-1}).

В таблиці 2 представлено характеристичні частоти ІЧ поглинання досліджуваних зразків.

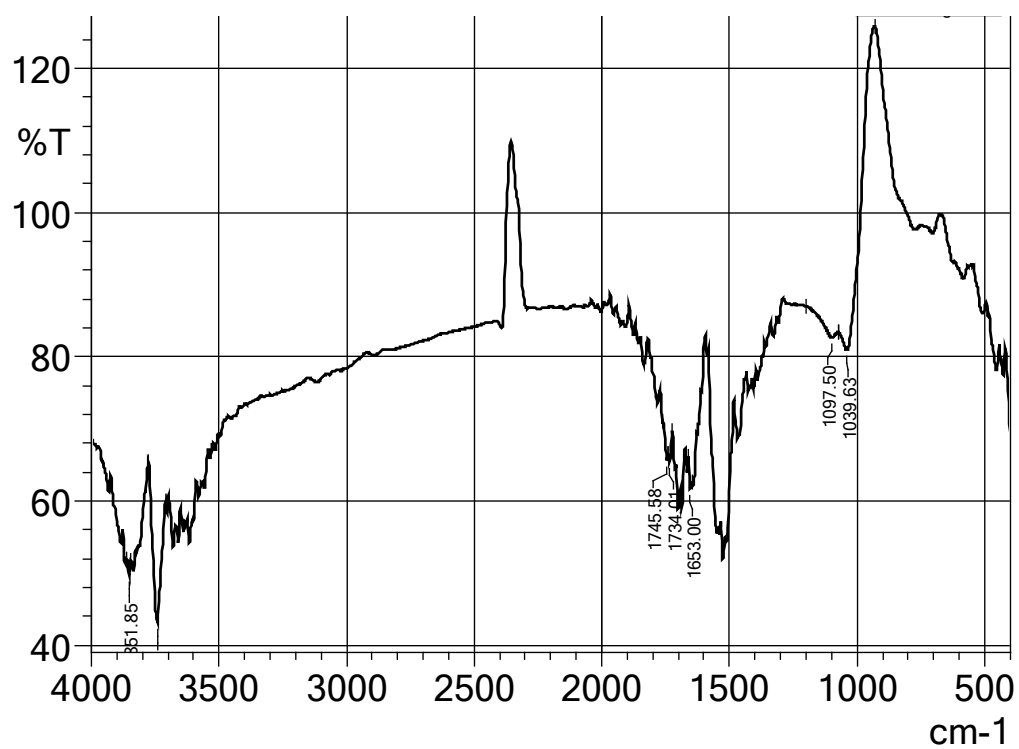


Рис. 2. FTIR спектр зразка ґрунту, відібраного із місця №2.

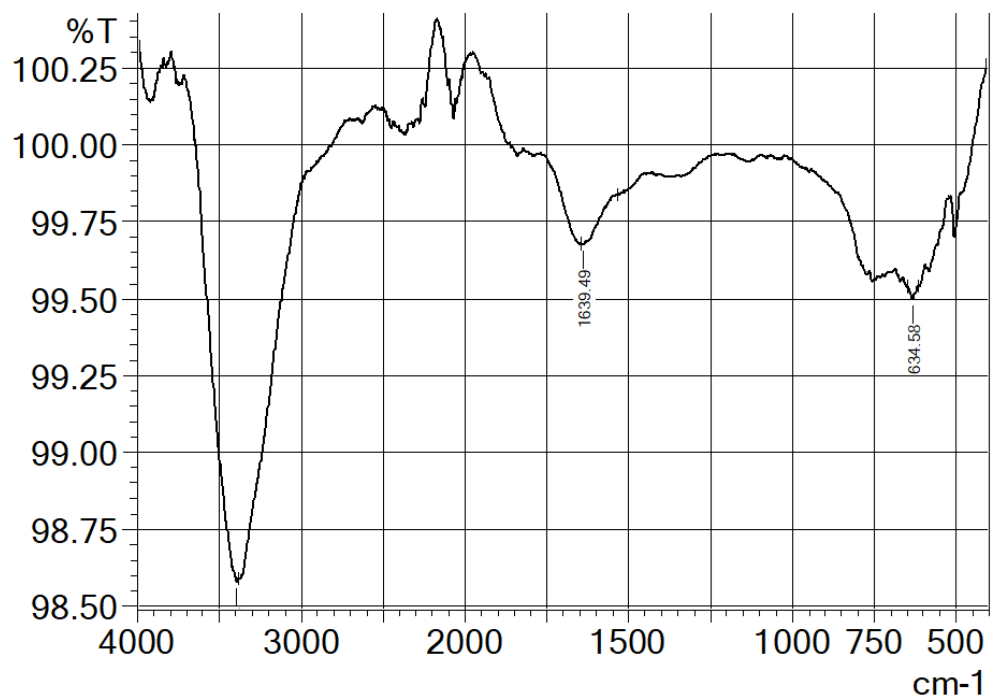


Рис. 3. FTIR спектр зразка ґрунту материнської породи.

Таблиця 2. Характеристичні частоти ІЧ поглинання зразків ґрунту

Зразок	Частоти поглинання, см ⁻¹	Групи, яким відповідають піки	Посилання
№1 (споруда)	1077	ДНК/мінеральні компоненти	[1, 5–6]
	1650 1506	Амідний пік (білки) Амідний пік (білки)	
	542	Мінеральні компоненти Fe-O	
№2 (споруда)	1097	ДНК/мінеральні компоненти	[1, 5–7]
	1653	Амідний пік (білки)	
	1510	Амідний пік (білки)	
	1734 та 1745 1460, 3010	Ліпіди	
№3 (канава)	1674 1529	Амідний пік (білки) Амідний пік (білки)	[7]
	966 та 634 1674	Мінеральні компоненти Амідний пік	

Наявність ліпідів у зразках підтверджується принаймні 2 піками. Перший пік припадає на діапазон 1710–1760 см⁻¹ та другий пік, що припадає на 2870–2935 см⁻¹. Обидва ці піки характерні для тваринних ліпідів. Крім цих двох основних піків, до ліпідів відносять піки валентних коливань -CH (3010 см⁻¹); коливання -CH₂- (1460 см⁻¹), розтягування C-O-C (1070–1250 см⁻¹) та деформаційні коливання CH₂ (пік 720 см⁻¹) [9]. У спектрі, отриманому зі зразків ґрунту із досліджуваного археологічного об'єкту із місця №2, присутні 4 піки: 1734 та 1745 см⁻¹, 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 та ЯМР.

Подальшими перспективами досліджень ґрунтів є використання методу мас-спектрометрії для якісного визначення макромолекул. Цей метод, на відміну від інфрачервоної спектроскопії, дозволяє визначити хімічний та фазовий склад, а також встановити молекулярну структуру речовини. Крім того, перспективним напрямком подальших досліджень є впровадження елементного аналізу ґрунту з різних ділянок археологічного об'єкту та артефактів. Елементний склад артефактів потрібен для

встановлення місця походження сировини, наприклад, для керамічних чи металевих виробів.

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

Аналіз таких досліджень можуть бути корисними для порівняння та інтерпретації результатів дослідження ґрунту з об'єктів археологічних розкопок, бо, хоч дослідження і мають різну мету, всі вони спрямовані на пошук органічних молекул у ґрунті. Дослідження археологічних об'єктів та артефактів представлені у іноземних джерелах. Так, наприклад, за допомогою інфрачервоної спектроскопії було досліджено хімічний склад вмісту керамічних посудин із етрусського поховання [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 виробках, 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 роботі [2] 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.

ВИСНОВКИ

Методом інфрачервоної спектроскопії досліджено фізико-хімічні властивості ґрунту на наявність органічних решток серед трьох об'єктів із місця розкопок у Новгород-Сіверському. 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.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів.

Authors' ORCID ID

О. В. Pykhova  <https://orcid.org/0000-0002-4078-4714>

О. В. Kuchmenko  <https://orcid.org/0000-0002-3021-8583>

REFERENCES

1. Lettieri M, Giannotta MT. Investigations by Ft-Ir Spectroscopy on Residues in Pottery Cosmetic Vases from Archaeological Sites in the Mediterranean Basin. *Int J Exp Spectrosc Tech.* 2017;2(1):1–10. <https://doi.org/10.35840/2631-505X/8509>
2. McGovern PE, Hall GR. Charting a Future Course for Organic Residue Analysis in Archaeology. *J Archaeol Method Theory.* 2016;23(2):592–622. <https://doi.org/10.1007/s10816-015-9253-z>
3. Tatzber M., Stemmer M., Spiegel H., Katzlberger C, Haberhauer G and Gerzabek M. An alternative method to measure carbonate in soils by FT-IR spectroscopy. *Environ Chem Lett.* 2006;5(1):9–12. <https://doi.org/10.1007/s10311-006-0079-5>.
4. Andreeva AV, Davydova NN, Burenina ON. Mechanical activation processing of a filler for fine-grained concrete quality improvement. *Scientific Journal of KubSAU.* 2014;101(07):413–423. Available from: <http://sj.kubsau.ru/2014/07/23.pdf>

5. Parikh SJ, Goynes KW, Margenot AJ, Mukome FND, Calderón FJ. Chapter One – Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. In: Sparks DL, editor. *Advances in Agronomy*. Volume 126. Academic Press; 2014. 1–148 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800132-5.00001-8>
6. Oyebanjo OM, Ekosse GE, Odiyo JO. Mineral Constituents and Kaolinite Crystallinity of the <2 μm Fraction of Cretaceous-Paleogene/Neogene Kaolins from Eastern Dahomey and Niger Delta Basins, Nigeria. *Open Geosci*. 2018;10(1):157–66. <https://doi.org/10.1515/geo-2018-0012>
7. 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>
8. 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>
9. Ferro L, Gojkovic Z, Gorzsás A, Funk C. Statistical Methods for Rapid Quantification of Proteins, Lipids, and Carbohydrates in Nordic Microalgal Species Using ATR-FTIR Spectroscopy. *Molecules*. 2019;24(18):3237. <https://doi.org/10.3390/molecules24183237>
10. Colombini MP, Giachi G, Iozzo M, Ribechini E. An Etruscan ointment from Chiusi (Tuscany, Italy): its chemical characterization. *J Archaeol Sci*. 2009;36(7):1488–95. <http://doi.org/10.1016/j.jas.2009.02.011>
11. Papakosta V, Lopez-Costas O, Isaksson S. Multi-method (FTIR, XRD, PXRF) analysis of Ertebølle pottery ceramics from Scania, southern Sweden. *Archaeometry*. 2020;62(4):677–93. <https://doi.org/10.1111/arc.12554>