

УДК 549.892.1:549.091.5

Флуоресцентные методы исследования янтаря

Н. А. Колтовой¹, В. М. Мацуй²

¹ Фирма «Лабметод» (Москва, Россия)

² Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины (Киев, Украина)

Fluorescence Methods for Studying Amber. — Koltovoi, N. A.¹ Matsui, V. M.² — The results of the study of amber-succinite and fossil resin samples by fluorescence spectroscopy are presented. Higher information value of fluorescence spectroscopy method compared to the method of infrared spectroscopy is shown. The fluorescence spectrum reflects the chemical composition of the samples and is very sensitive to the presence of trace impurities. The fluorescence spectra were recorded at excitation by lasers with different wavelengths. The high information content and the effectiveness of this method in the study of museum exhibits is shown. The defining of the deposit of the amber sample is possible without its destruction. It is also very easy to determine whether a sample of amber is natural or imitation.

Keywords: *fossil resin, amber-succinite, fluorescence, optical properties, spectra, wavelength.*

Address: ¹ Firm "Labmetod" Str. Timoshenko, 19, Moscow, 121359 Russia; e-mail: koltovoi@mail.ru; ² National Museum of Natural History of NAS of Ukraine, Bohdan Khmelnytsky St. 15, Kyiv, 01030 Ukraine; e-mail: v_matsui@ukr.net

Введение

Для аналитических исследований использовались образцы ископаемых смол (ИС), собранные авторами из различных регионов (Карпаты, Сахалин, Япония, Германия, Бирма и др.), янтаря-сукцинита (ЯС) из месторождений и янтарепроявлений Украины, частично Прибалтики, копал из Колумбии, современная смола араукариевого дерева из Египта. Кроме того, нами изучались образцы ИС и ЯС из фондов отдела «Геологический музей» ННПМ НАН Украины и археологических раскопок на территории Киевщины.

При исследовании оптических свойств ископаемых смол, в том числе и янтаря-сукцинита, необходимо учитывать некоторые особенности:

- Образцы из одного месторождения могут обладать различными свойствами, обусловленными неоднородностями среды фоссилизации растительных смол на различных этапах диagenеза и эпигенеза.
- Неоднородность свойств в образце. Часто на поверхности кусков ИС образуется корка выветривания, которая обладает принципиально иными свойствами относительно основной массы образца. Представляется целесообразным изучать свойства центральной части образцов.
- Влияние молекулярных и макромолекулярных структур на оптические свойства.
- Изменение свойств ИС в случае их предварительной обработки (например, автоклавирование).

Структура ИС определяется прежде всего их составом. Примерное процентное соотношение важнейших компонент: углерод (78,6 %), кислород (10,5 %), водород (10,5 %), сера (0,4 %). ИС имеют аморфное строение и внутреннюю структуру нескольких типов:

1. Молекулярные структуры, изначально присутствующие в исходной вытекающей смоле.
2. Надмолекулярные структуры, образующиеся в результате различных химических реакций в процессе фоссилизации.
3. Микроструктуры, образующиеся в результате процессов полимеризации при фоссилизации. Микроструктуры, размерами от 0,1 до 1 мм, имеют вид нитей или плоскостей. Они выявляются при изучении сколов в виде веерообразных плоских слоёв.

4. Макроструктуры, образующиеся в результате физических процессов:

- перемешивание различных неоднородных частей исходной смолы при затвердевании;
- натекание новой смолы на ранее вытекшую и уже затвердевшую смолу. Макроструктуры ИС выявляются различными способами и проявляются в виде неоднородностей. Мелкие пузырьки образуют завихрения. При флуоресцентном методе исследования проявляются неоднородности свечения. В поляризационном свете видны неоднородности и зоны напряжения даже в совершенно прозрачной и однородной пластинке образца.

Результаты и обсуждение

При ультрафиолетовом освещении ИС светятся слабым светом, имеющим оттенки от голубовато-белой до желтовато-зелёной. При исследовании полировок выявляются области повышенной флуоресценции. Так как интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации флуорофора (светящегося вещества), то можно оценить степень неоднородности распределения данного вещества в образце. С помощью флуоресценции можно выделить распределение двух компонент:

- 1 — первый флуорохром светит слабым зеленым светом и заполняет всю массу образца;
- 2 — второй флуорохром светит красно-коричневым светом и находится в поверхностном слое (выветренная корочка). В поверхностном слое происходят процессы окисления с образованием перекисей и гидроперекисей. Эти вещества определяют красный цвет флуоресценции.

Флуоресцентные исследования образцов янтаря производили с помощью флуоресцентного микроскопа фирмы Nikon модель Eclipse 80i.

Спектры флуоресценции

Флуоресцентные методы исследования ИС применялись различными исследователями [1, 2]. Однако в последнее время появились мощные и недорогие источники излучения — полупроводниковые лазеры с различными длинами волн. Также появились высокочувствительные приёмники излучения с широким спектральным диапазоном. Это позволило получить принципиально новую информацию о свойствах ИС. Флуоресцентный метод является неразрушающим и не требует специальной пробоподготовки. В связи с этим он в настоящее время становится более эффективным, чем метод ИК спектроскопии. Рассмотрим некоторые результаты, полученные с помощью флуоресцентного метода. Регистрацию спектров в диапазоне от 400 нм до 800 нм производили с помощью спектрофотометра USB4000 фирмы Ocean Optics (USA), Регистрацию спектров в диапазоне от 800 нм до 1700 нм производилась с помощью спектрофотометра IRSF фирмы Avesta (Россия).

Возбуждение лазером с длиной волны 400 нм

Доминиканский янтарь имеет два пика флуоресценции с длинами волн 470 и 500 нм (рис. 1). Этим объясняется голубой цвет янтаря, если его рассматривать при ярком солнечном свете. В спектре излучения солнца присутствует ультрафиолетовая компонента, которая вызывает флуоресценцию.

Балтийский янтарь-сукцинит имеет широкий пик флуоресценции с максимумом на длине волны 540 нм. Этим объясняется жёлто-зелёный цвет флуоресценции прибалтийского янтаря.

Украинский янтарь-сукцинит из месторождений Клёсово можно разбить на две группы. В первой группе имеется основной максимум на длине волны 540 нм и дополнительные максимумы на длинах волн 520, 580 и 620 нм (рис. 2). Во второй группе имеется основной максимум на длине волны 580 нм и дополнительный максимум на длине волны 620 нм.

Янтарь-сукцинит из месторождения Могиляны характеризуется широким пиком флуоресценции. Основной максимум находится на длине волны 580 нм и дополнительный максимум на длине волны 620 нм.

Янтарь-сукцинит из месторождения Владимирец-Восточный имеет широкий пик флуоресценции, но максимум находится на длине волны 510 нм. Небольшой пик на длине волны 540 нм.

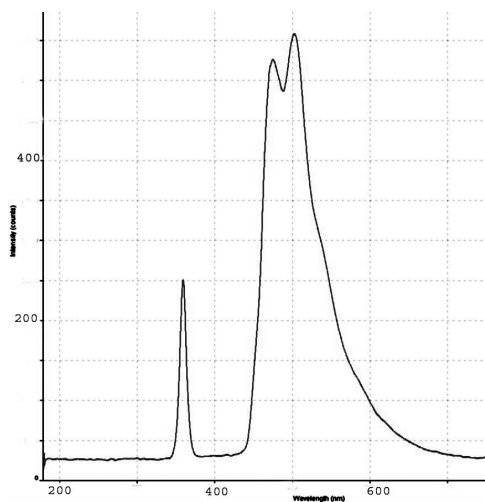


Рис. 1. Спектр флуоресценції домініканського янтаря, возбуждення — 365 нм, максимум — 500 нм.

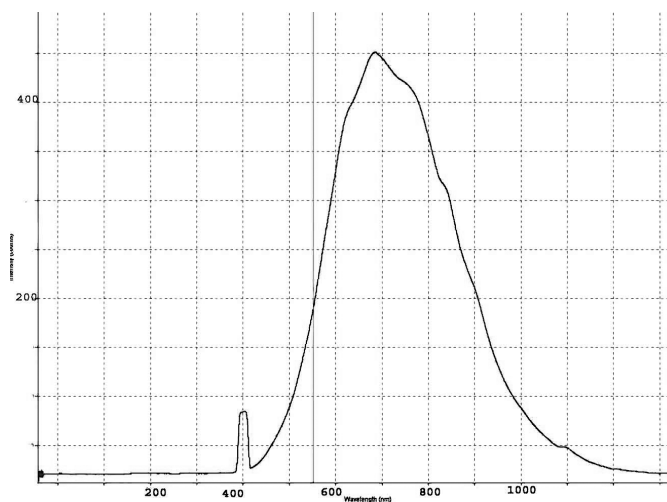


Рис. 2. Спектр флуоресценції українського янтаря (Клєсово), возбуждення — 400 нм, максимум — 540 нм.

Янтарь-сукциніт із місцезнаходження Вольне має широкий пік флуоресценції, максимум знаходиться на одній із наступних довжин волн: 540, 580, 620 нм.

Балтійський і український ЯС можна розбити на дві групи. В першій групі має основний максимум на довжині волни 540 нм і додаткові максимуми на довжині волни 520 нм, 580 нм і 620 нм. Во другій групі основний максимум знаходиться на довжині волни 580 нм і додатковий максимум на довжині волни 620 нм. Різниця в спектрах можна пояснити різною ступенем окислення. В зразках з більш вираженою коркою переважає випромінювання на довжині волни 580 нм. При реєстрації спектра зразка із різних областей максимум випромінювання змінюється, то 540, то 580, в залежності від того, присутня чи відсутня зовнішня окиснена поверхня зразка.

Сахалінський янтарь має пік 510 нм.

Копал із Колумбії має пік флуоресценції на довжині волни 540 нм.

Сучасна смола араукарії (Єгипет) має піки 510, 550, 580, 650 нм — містить всі основні піки, зустрічаються в ЯС із Прибалтики і України.

Бірман (Бірма) має основний пік 580 і додатковий пік 620 нм.

При збудженні флуоресценції лазером з довжиною волни 400 нм можна виділити наступні характерні довжини волн для флуоресценції: 510, 540, 580, 620, 650 нм.

Янтарна кислота має широкий пік флуоресценції з максимумом 507 нм.

Возбуждение лазером с длиной волны 935 нм

Балтійський янтарь-сукциніт при збудженні лазером з довжиною волни 935 нм має пік флуоресценції з довжиною волни 1017 нм.

Український янтарь-сукциніт, місцезнаходження Вольне, при збудженні лазером з довжиною волни 935 нм має складний спектр з основним піком 935 нм і додатковими піками 944, 962, 972, 985 нм.

Український янтарь-сукциніт, місцезнаходження Могиляни, при збудженні лазером з довжиною волни 935 нм має складний спектр з основним піком 935 нм і додатковими піками 962, 985, 1033 нм.

Український янтарь-сукциніт, місцезнаходження Клєсово 2, при збудженні лазером з довжиною волни 935 нм має пік флуоресценції з довжиною волни 1008 нм.

Український янтарь-сукциніт, місцезнаходження Клєсово 1, при збудженні лазером з довжиною волни 935 нм має основний пік флуоресценції з довжиною волни 1027 нм. Додаткові піки — 970, 985 нм.

Украинский янтарь-сукцинит, месторождение Владимирец-Восточный, при возбуждении лазером с длиной волны 935 нм имеет основной пик на длине волны 1034 и дополнительные пики с длинами волн 968 и 1006 нм.

Доминиканский янтарь имеет пики 980 и 1035 нм.

Сахалинский янтарь имеет пики 935 и 1022 нм

Копал из Колумбии при возбуждении лазером с длиной волны 1039 нм имеет пики флуоресценции с длиной волны 935 и 1000 нм.

Современная смола Араукарии (Египет) имеет пики 935, 980, 1025 нм.

Бирмит (Бирма) имеет основной пик 935 и дополнительный пик 1025 нм.

Янтарная кислота имеет слабый пик флуоресценции с длиной волны 1028 нм.

При возбуждении флуоресценции лазером с длиной волны 935 нм можно выделить следующие характерные длины волн для флуоресценции: 944, 962, 972, 985, 1017, 1033 нм.

Полученные экспериментальные данные сведены в единую таблицу (табл. 1), которая позволяет проводить идентификацию месторождения, в котором найден исследуемый образец янтаря.

Наиболее эффективным методом исследования флуоресценции ИС является метод двумерной флуоресценции. В этом случае регистрируется не один спектр флуоресценции, а целая серия спектров флуоресценции, получаемая при возбуждении излучением с различными длинами волн. Получается двумерная функция интенсивности флуоресценции. Интенсивность флуоресценции зависит от длины волны возбуждения и от длины волны регистрации. На основе анализа функций двумерной флуоресценции может быть проведена более точная идентификация образцов ИС.

Таблица 1. Длины волн флуоресценции при возбуждении лазерами 400 нм, 800 нм, 935 нм

Месторождение	400 нм	800 нм	935 нм
Балтийский	540	858, 1011, 1031, 1050, 1109, 1127	1017
Владимирец-Восточный	510	1008, 1022, 1040	1034, 968, 1006
Клёсово 1	540, 620	858, 1026, 1044, 1059, 1078, 1095, 1106, 1112	1027, 970, 985
Клёсово 2	580, 620	858, 1053, 1066, 1105	935, 1008
Могиляны	580, 620	858, 1032, 1046, 1064, 1105	1017, 962, 985, 1033
Вольное	540, 580, 620	858, 1016, 1034, 1060, 1077, 1114, 1131	1017, 944, 962, 972, 985
Сахалин	510	1031, 1043, 1084, 1100, 1113, 1129	935, 1022
Доминиканский	470, 500	1081, 1108	980, 1035
Колумбия, копал	540	1016, 1038, 1070, 1097	935, 1070, 1000
Египет, араукария	510, 550, 580, 650	1042, 1059, 1104	935, 980, 1025
Бирмит	580, 620	1015, 1028, 1045, 1058, 1075, 1112	935, 1025
Янтарная кислота	507	852, 1111, 1129	935, 1035

На цвет ИС влияет степень прозрачности образцов, наличие мелких пузырьков. На флуоресценцию наличие пузырьков не влияет. Таким образом, получаем, что цвет флуоресценции ИС является более стабильной характеристикой. Важным преимуществом флуоресцентного метода исследования ИС является то, что можно исследовать изделия без их разрушения. Ультрафиолетовым светом освещается образец и регистрируется спектр флуоресцентного свечения. Таким образом, данный метод можно использовать для идентификации музейных и выставочных экспонатов ИС.

Задача идентификации ИС

Рассмотренные ранее методы исследования оптических свойств ИС позволяют сформировать некоторое многомерное признаковое пространство. Измерение значений для некоторой зоны на образце ИС позволяет получить соответствующую точку в признаковом пространстве. Положение этой точки характеризует свойства образца. В связи с неоднородным строением образцов ИС измерения в различных точках будут давать несколько отличающиеся

значення. Таким образом, конкретному образцу будет соответствовать не точка, а некоторая область в признаковом пространстве. Для полноты исследования необходимо измерять свойства не одного образца из конкретного месторождения, а нескольких образцов. В этом случае мы получим некоторую более широкую область, соответствующую различным образцам из данного месторождения. Если мы исследуем образцы из разных месторождений, то получим область в признаковом пространстве для каждого месторождения. Теоретически эти области могут перекрываться. Это означает, что в различных месторождениях могут найтись два образца с одинаковыми оптическими свойствами. Это говорит только о том, что в разных месторождениях могут существовать места со сходными условиями образования ИС. Понимается, не существует метода, который бы со 100 %-ной гарантией производил идентификацию месторождения по одному образцу. Наиболее эффективна комплексная диагностика, когда для идентификации одновременно используется несколько различных методов. В этом случае достоверность идентификации можно довести до 90 %.

Предложенный метод был использован для идентификации образцов ЯС, обнаруженных при археологических раскопках древнего Киева в 2008 г. Было показано, что образцы, найденные из различных горизонтов, можно чётко разделить на две группы, резко различающиеся по свойствам (по месторождениям). Более ранний янтарь-сукцинит аналогичен прибалтийскому, а более поздний — украинскому.

Выводы

1. Полученные данные являются, понимается, предварительными, поскольку анализировались спектры лишь нескольких образцов из того или иного месторождения. Для получения более достоверных данных необходимо провести более тщательные исследования. Необходимо, по крайней мере, с каждого месторождения проанализировать десяток образцов, и из каждого образца зарегистрировать десяток спектров.
2. Однако полученные данные позволяют сделать вывод, что предложенный флуоресцентный метод является информативным и отражает реальные свойства и состав образцов ИС.
3. Высокая достоверность идентификации месторождений достигается при исследовании спектров флуоресценции при возбуждении лазером с длиной волны 400 нм.
4. При возбуждении флуоресценции лазером с длиной волны 800 нм чётко выявляется янтарная кислота (пик 858 нм), которая присутствует исключительно в прибалтийском и украинском янтаре-сукцините. В других исследуемых нами образцах ИС янтарная кислота не обнаружена.
5. При возбуждении флуоресценции лазером с длиной волны 400 нм чётко выявляется доминиканский янтарь, который имеет интенсивную линию флуоресценции на длине волны 403 нм. Никакие другие образцы не имеют свечения на этой длине волны.

Литература

1. Савкевич С. С. Янтарь. — Л. : Недра, 1970. — 191 с.
2. Богдасаров М. А. Янтарь и другие ископаемые смолы Евразии. — Брест : Изд-во БрГУ, 2010. — 264 с.

Флуоресцентні методи дослідження бурштину. — Колтовой Н. А.¹, Мацуй В. М.² — Надаються результати дослідження зразків бурштину-сукциніту та викопних смол методом флуоресцентної спектроскопії. Обґрунтована більш висока інформативність методу флуоресцентної спектроскопії в порівнянні з методом інфрачервоної спектроскопії. Спектр флуоресценції відображає хімічний склад зразків і дуже чутливий до наявності мікродомішок. Спектри флуоресценції реєструвалися при збудженні лазерами з різними довжинами хвиль. Встановлена висока інформативність та ефективність цього методу при дослідженні музейних експонатів. Стала можливою діагностика зразка бурштину без його руйнування. Так само дуже просто визначається, чи є зразок бурштину натуральним, або підделкою.

Ключові слова: викопні смоли, бурштин-сукцинит, флуоресценція, оптичні властивості, спектри, довжина хвилі.

Адреса: ¹ Фірма «Лабметод», вул. Маршала Тимошенка, 19, Москва, 121359 Росія; e-mail: koltovoi@mail.ru; ² Національний науково-природничий музей НАН України, вул. Б. Хмельницького, 15, Київ, 01030 Україна; e-mail: v_matsui@ukr.net

Флуоресцентные методы исследования янтаря. — Колтовой Н. А.¹, Мацуи В. М.² — Приводятся результаты исследования образцов янтаря-сукцинита и ископаемых смол методом флуоресцентной спектроскопии. Показана более высокая информативность метода флуоресцентной спектроскопии по сравнению с методом инфракрасной спектроскопии. Спектр флуоресценции отражает химический состав образцов и очень чувствителен к наличию микропримесей. Спектры флуоресценции регистрировались при возбуждении лазерами с различными длинами волн. Показана высокая информативность и эффективность данного метода при исследовании музейных экспонатов. Стала возможной диагностика образца янтаря без его разрушения. Так же очень просто определяется, является ли образец янтаря натуральным или подделкой.

Ключевые слова: *ископаемые смолы, янтарь-сукцинит, флуоресценция, оптические свойства, спектры, длина волны.*

Адрес: ¹ Фирма «Лабметод», ул. Маршала Тимошенко, 19, Москва, 121359 Россия; e-mail: koltovoi@mail.ru; ² Национальный научно-природоведческий музей НАН Украины, ул. Б. Хмельницкого, 15, Киев, 01030 Украина; e-mail: v_matsui@ukr.net