

УДК 549.892:544.174

О.П. БЄЛІЧЕНКО, кандидат геологічних наук
Ю.Д. ГАЄВСЬКИЙ
ДГЦУ



Дослідження бурштину методом інфрачервоної спектроскопії

Изучение возможностей использования инфракрасной спектроскопии для исследования янтаря, проведенное в лаборатории Государственного геммологического центра Украины, свидетельствует о большом потенциале этого метода в первую очередь для идентификации природного янтаря и его заменителей.

Study on the use of infrared spectroscopy for the research of amber, done in the laboratory of the State Gemmological Centre of Ukraine, has demonstrated the potential of this method for the identification of natural amber and its substitutes.

Вивчення бурштину (сукциніту) та інших викопних смол методом інфрачервоної спектроскопії (далі – ІЧ-спектроскопії) почалося в 60-их роках ХХ сторіччя, коли майже одночасно з'явилися наукові праці в Росії [1], Німеччині [5] і США [4]. На той час осно-

вними методами діагностики викопних смол було вивчення хімічного складу, твердості та крихкості, густини, показника заломлення, реакції з розчинниками. Спочатку метод використовували для ідентифікації сукциніту, та як допоміжний під час дослідження інших ви-

копних смол, класифікація яких базувалася на хімічному аналізі та палеоботаничних даних. З часом ІЧ-спектроскопія стала головним методом дослідження викопних смол, і зараз, наприклад, каталог ІЧ-спектрів сукциніту, інших викопних смол, копалів, оброблених смол та замінників, складений відділом бурштину Музею Землі Польської Академії Наук (далі – МЗ ПАН), налічує близько 800 спектрів [7, 8].

Крім ІЧ-спектроскопії, для точної ідентифікації викопних смол також використовують інші складні наукові методи – раманівську спектроскопію, тонкошарову хроматографію, мас-спектрометрію, диференціальний термічний аналіз тощо з застосуванням складної апаратури, наявної лише в спеціально оснащених лабораторіях. Використання таких методів у комплексі дозволяє ідентифікувати смоли за видом. Проте не один метод не є універсальним, і використання кожного залежить від конкретного завдання. Необхідно підкреслити, що основний принцип гемологічних досліджень – вивчення об'єкта експертизи неруйнівними методами – обмежує можливості експертів, і такі методи досліджень, як тонкошарова хроматографія, мас-спектрометрія, диференціальний термічний аналіз та інші руйнівні методи не можуть бути використаними в експрес-діагностиці. Отже, особливо важливого

значення набувають методи інфрачервоної і раманівської спектроскопії. Поява на ринку наукового обладнання, а саме портативних ІЧ-спектрометрів нового покоління, що дозволяють аналізувати зразки без їх попередньої підготовки, підвищує якість експертизи викопних смол. Необхідно зауважити, що ІЧ-спектрометрами обладнано більшість гемологічних лабораторій і наукових установ, на той час як застосування раманівських спектрометрів обмежене через їх високу вартість.

Викопні смоли вивчають у широкому спектральному діапазоні $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, проте найінформативнішою для діагностики і класифікації викопних смол є короткохвильова область спектра в діапазоні $1900\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Численні дослідження дозволили виявити специфічну конфігурацію інфрачервоних спектрів сукциніту, зумовлену певним поєднанням основних смуг поглинання та близьким до постійного співвідношенням їх інтенсивності. Смуги поглинання, які розташовані у короткохвильовій частині спектра між 1270 см^{-1} і 1120 см^{-1} , для сукциніту є діагностичними, оскільки унікальною характеристикою цього виду смол є наявність широкого горизонтального плеча в діапазоні $1250\text{--}1195\text{ см}^{-1}$ («балтійське плече») в поєднанні з гострим піком, так званим «балтійським зубцем» – $1250 < 1160\text{ см}^{-1}$, що досягає макси-

мальної інтенсивності близько $1170\text{--}1160\text{ см}^{-1}$, після чого поглинання зменшується дуже швидко (рис. 1) [2, 3].

Метою цього дослідження було вивчення діагностичних можливостей ІЧ-спектроскопії бурштину.

Об'єкти досліджень – природний бурштин з родовищ України та Росії, термооброблений і пресований бурштин та копали, які широко використовують як замінники бурштину. Зразки для досліджень було люб'язно надано відділом бурштину МЗ ПАН, Геологічним музеєм Національного науково-природничого музею НАН України, музеєм бурштину ДП «Бурштин України», ТОВ «Центр «Сонячне ремесло», а також приватними колекціонерами.

Підготовка зразків. Зразки до досліджень готували шляхом пресування $1,0\text{ мг}$ смоли з оптично чистим калій бромом у прес-формі діаметром 15 мм в лабораторії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.Н. Семениченка НАН України (далі – ІГМР НАНУ).

Методи досліджень. ІЧ-спектри поглинання було отримано на спектрометрі моделі «Nicolet 6700» виробництва «ThermoFisher Scientific» в лабораторії ДГЦУ.

Результати та їх обговорення

Ідентифікація бурштину. Порівняння спектрів сукциніту з родовищ України (Клесівське, Володимирець-Східний, Вільне) та Росії (Приморське (Пальнікенське), Калінінградська область) свідчить про подібність форми спектра як в діапазоні «балтійського плеча», так і у всьому діапазоні (рис. 2). Така подібність дає можливість ідентифікувати сукциніт незалежно від географічного походження і визначає діагностичні можливості методу досліджень, в першу чергу віднесення вивчених смол до групи сукциніту або до інших видів смол згідно з класичним поділом. Так, наприклад, окремі знахідки ІЧ-спектрів сукциніту були помічені в Чарльстоні (Південна Кароліна, США), на Камчатці (Росія), а також у Канаді, де сукциніт був знайдений разом із селадитом на острові Сомерсет [6].

Вивчення термообробленого та пресованого бурштину. Термічну обробку бурштину використовують для поліпшення декоративних властивостей: освітлення, поглиблення та зміни ко-

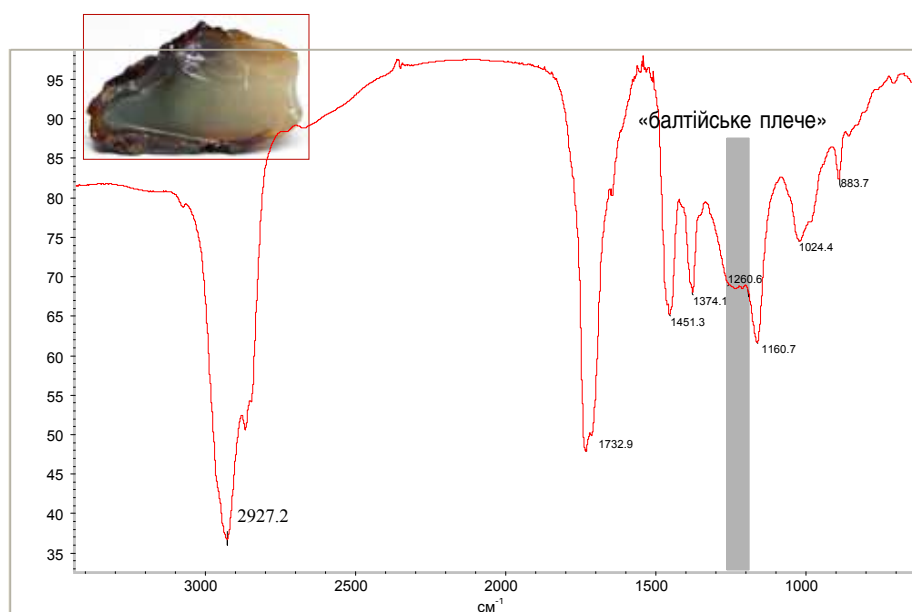


Рисунок 1. ІЧ-спектр сукциніту (родовище Володимирець-Східний)

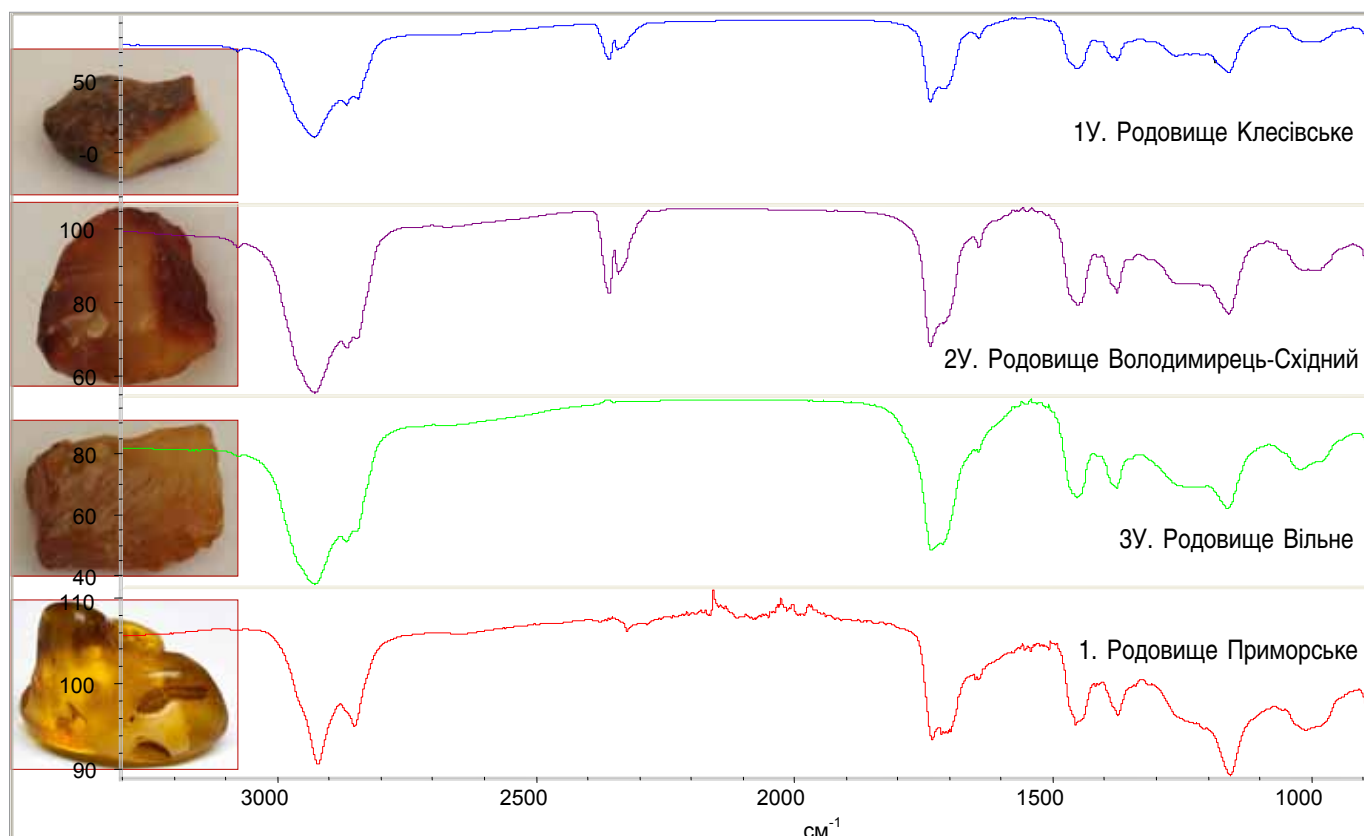


Рисунок 2. Порівняння ІЧ-спектрів сукциніту з родовищ України (1У, 2У, 3У) та Росії (1)



Рисунок 3. Бурштин термооброблений



Рисунок 4. Бурштин пресований

льору, ступеня прозорості та навіть для виготовлення чорного бурштину. В автоклаві бурштин обробляють у середовищі очищеного азоту чи аргону за температури до 250°C і тиску 25–40 атмосфер. У результаті змінюються його фізичні властивості, включаючи ступінь прозорості і колір (рис. 3).

Пресований бурштин виготовляють з попередньо очищеного від окисненої кірочки дрібного бурштину, який розмелюють і поміщають в спеціальні прес-форми. Під тиском понад 1000 атмосфер за температури 180–220°C порошок перетворюється на тягучу масу.

Після охолодження вона твердне у формах різної конфігурації. Додатки спеціальних барвників і особливий режим тиску дають можливість отримувати пресований бурштин різного забарвлення і структури. В останні роки, у зв'язку з різким підвищення вартості бурштину в сировині, пресований бурштин набув широкого застосування в ювелірній справі. Необхідно підкреслити, що, як свідчить досвід роботи автора як експерта на міжнародних виставках, у більшості випадках продавці не надає інформацію покупцю про те, що бурштин

є пресованим. Якість же пресованого бурштину зростає з кожним роком, і в окремих випадках визначити, чи є бурштин пресованим, без додаткових досліджень дуже важко (рис. 4).

Порівняння ІЧ-спектрів незмінених смол, оброблених в автоклаві та пресованих, показано на прикладі сукциніту. Як видно на рисунках 5 і 6, термооброблений і пресований бурштин в цілому зберігає характерну форму спектра «балтійського плеча», в той час як помітно зменшується інтенсивність смуги 888 cm^{-1} .

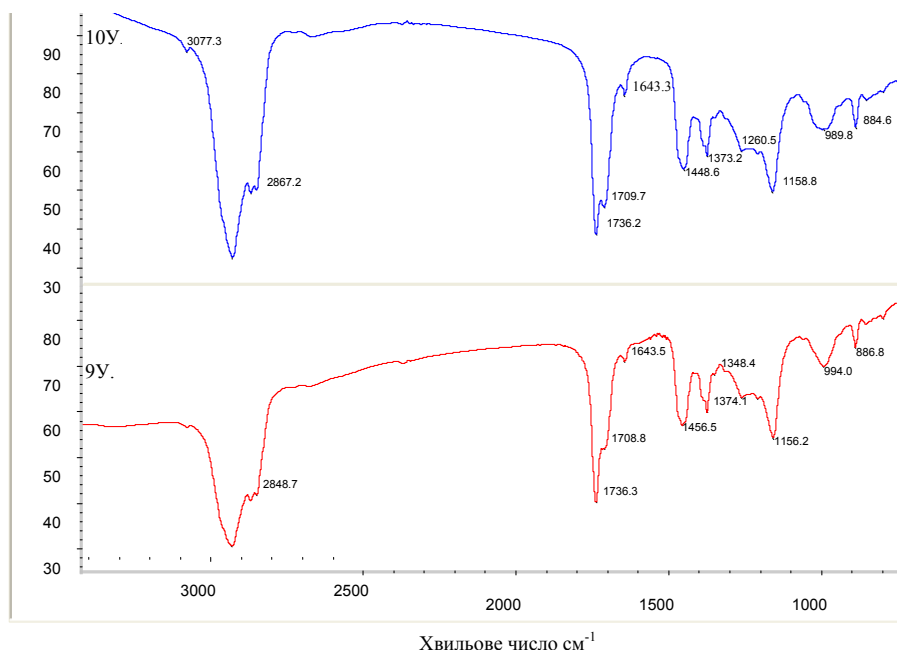


Рисунок 5. Порівняння ІЧ-спектрів сукциніту українського до (10У) та після обробки в автоклаві (9У)

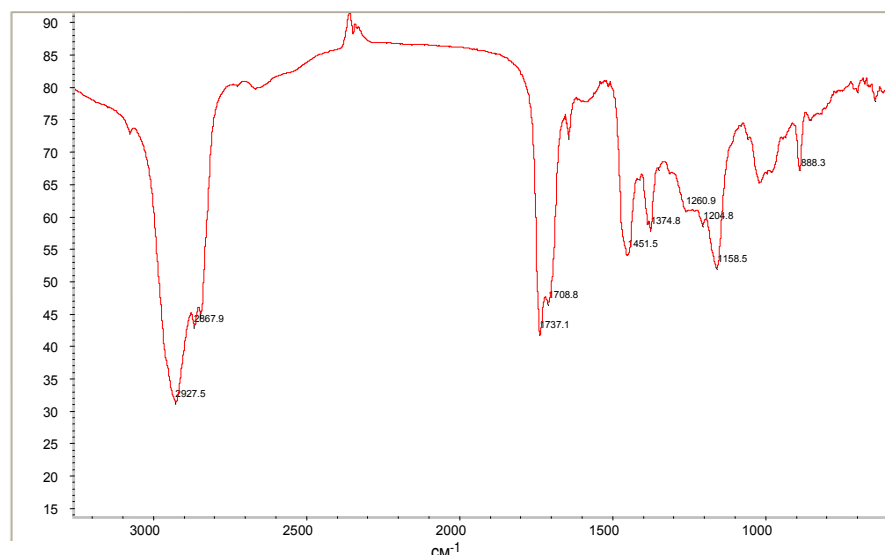


Рисунок 6. ІЧ-спектр пресованого бурштину

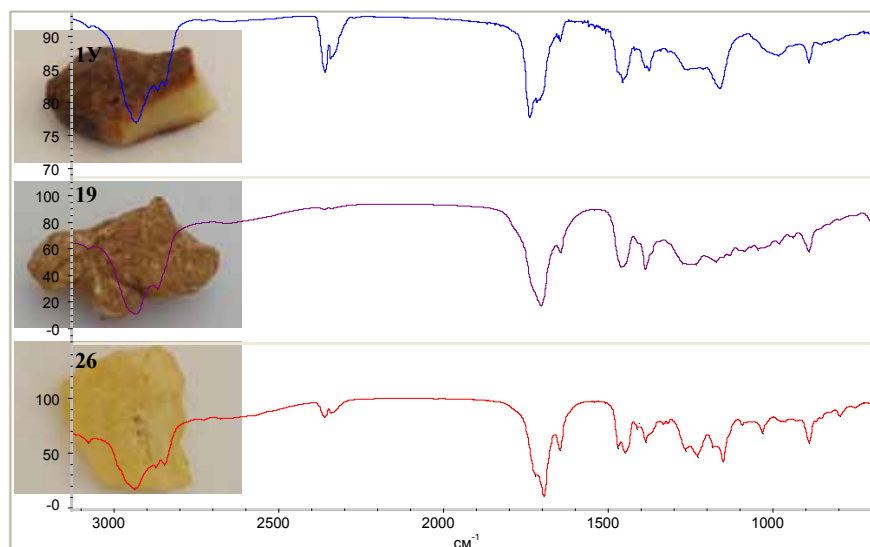


Рисунок 7. Порівняння інфрачервоних спектрів сукциніту (Україна), копалу домініканського (19) та копалу Lembeh філіппінського (26)



Рисунок 8. «Зелений бурштин» – термооброблений копал

Важливим діагностичним завданням є визначення замінників бурштину, в першу чергу природних, таких як копал та сучасні смоли. На рисунку 7 наведено спектри природного сукциніту та копалів колумбійського, домініканського та філіппінського, які найчастіше використовують для виготовлення замінників. Порівняння ІЧ-спектрів сукциніту і копалів чітко показує різницю в спектрах. Загалом, спектр копалів характеризується великою кількістю інтенсивних смуг поглинання в діапазоні «балтійського плеча».

У 2006 році на ювелірному ринку з'явився яскравий жовтувато-зелений до зеленого ювелірний матеріал, названий «зеленим бурштином» (рис. 8). На відміну від пофарбованого матеріалу, він є результатом багатостадійної термообробки природних смол. Колір цього різновиду значно більш насичений, ніж у рідкісного природного зеленого бурштину з Мексики.

Згідно з [4], «зелений бурштин» отримують з будь-якого природного бурштину або копалу в результаті тривалого двостадійного відпалу за контрольованих умов. Бурштин нагрівається до температури 150°C, при цьому поступово підвищується тиск до ~1,4 МПа в умовах вакууму, потім в автоклав вводиться невелика кількість азоту. Після 30-годинного нагрівання температуру і тиск дуже повільно знижують до початкових значень. Далі, не виймаючи зразок і не відкриваючи авто-

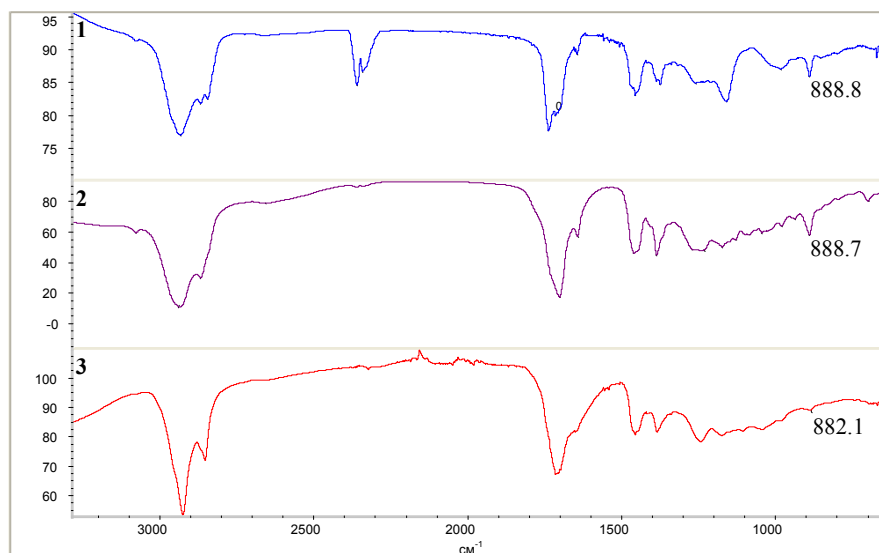


Рисунок 9. Порівняння ІЧ-спектрів сукциніту (1), копалу домініканського (2), «зеленого бурштину» (3)

клав, повторюють процес: нагрівають зразки до 200°C при тиску ~2,2 МПа протягом 20 годин, а потім повільно охолоджують. Автоклав відкривають тільки після повного охолодження. Під час обробки матеріал стає твердішим і стабільнішим, оскільки зникають леткі компоненти. Дослідження спектрів «зеленого бурштину», проведене на ювелірній виставці «Amberif», свідчить про схожість спектрів досліджуваних зразків із спектрами копалів (рис. 9). Таким чином, «зелений бурштин» здебільшого є термообробленим копалом.

Отже, вивчення можливостей ІЧ-спектроскопії для дослідження бурштину, проведене в рамках виконання науково-дослідної роботи «Інструментальна діагностика бурштину, викопних смол та їх замінників методом ІЧ-Фур'є спектроскопії», свідчить про великий потенціал методу досліджень, насамперед для ідентифікації природного, термообробленого і пресованого бурштину. Не менш важливим є дослідження ІЧ-спектра під час розпізнавання природних чи штучних фальсифікатів. Окремим важливим напрямом є наукове дослідження ІЧ-спектра смол невідомого походження. В останньому випадку порівняння форми спектрів дає можливість для зіставлення невідомих смол за подібністю спектрів.

Ефективність застосування ІЧ-спектрометрів для експрес-діагностики бурштину та його замінників підтвердив досвід роботи автора статті Белі-

ченко О.П. в експертній комісії, що контролює якість представленого бурштину під час міжнародних виставок «Amberif» і «Ambermart», які проходять щороку в м. Гданську (Польща). У «Лабораторії бурштину», що працює протягом цих міжнародних виставок, проводиться експрес-діагностика бурштину з використанням комплексу гемологічних методів дослідження. Якість і швидкість експертизи значно підвищилась після обладнання лабораторії портативним ІЧ Фур'є-спектрометром виробництва компанії «Thermo Scientific». Отже, практичний досвід свідчить про широкі можливості застосування ІЧ-

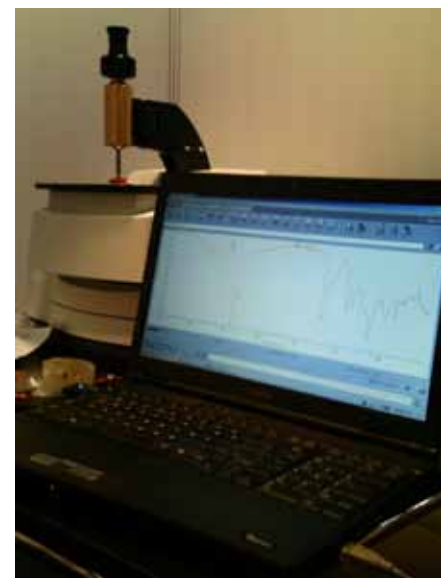


Рисунок 10. Експрес-експертиза бурштину на міжнародній виставці «Amberif» (Польща)

спектроскопії для діагностики викопних смол не лише в наукових дослідженнях, а й для експрес-діагностики під час проведення гемологічної експертизи (рис. 10).

Окрема подяка Ємельянову І.О. та Кормаковій К.Є. за допомогу в підготовці статті.

Використана література

1. Савкевич С.С., Шакс І.А. Инфракрасные спектры поглощения балтийского янтаря // ЖПХ. – 1964. – Т. 37. – № 4, 5, 12.
2. Савкевич С.С. Янтарь. – Л.: Недра, ленинград. отдел, 1970. – 191 с.
3. Сребродольский Б.И. Янтарь Украины. – К.: Наукова думка, 1980. – 124 с.
4. Abduriyim A. Green Amber – characteristics and Treatments // InColor. – 2009. – № 12. – P. 26–31.
5. C.W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, D. Kossove, K. Kermani. The infrared spectra of amber and identification of Baltic amber. // Archeometry. – 1965. – № 8. – P. 96–109
6. Langenheim J. M., Beck, C. W. Catalogue of infrared spectra of fossil resin (Ambers) in North and South America. // Harvard Univ. Bot. Museum Leaflets. – 1968. – № 22 (3). – P. 65–120.
7. Kosmowska-Ceranowicz B. Succinite and some other fossil resins in poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS) // Est. Mils. Cienc. Nat. de Alava. – 1999. – № 14 (Niini. Espec. 2). – P. 73–117.
8. Kosmowska-Ceranowicz B. Bursztyn w Polsce i na świecie. – 2012. – Warszawa – 299 s.