

УДК 535-1/-3

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-3-335-345

## ДЕФЕКТОСКОПИЯ БАЛТИЙСКОГО ЯНТАРЯ: ОПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ

Я.И. Верховская<sup>a,b</sup>, В.Т. Прокопенко<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, 190005, Российская Федерация

<sup>b</sup> Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация  
 Адрес для переписки: yana\_rus@inbox.ru

### Информация о статье

Поступила в редакцию 04.03.20, принята к печати 15.05.20  
 Язык статьи — русский

**Ссылка для цитирования:** Верховская Я.И., Прокопенко В.Т. Дефектоскопия балтийского янтаря: оптический анализ макро- и микроструктуры // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 3. С. 335–345. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-3-335-345

### Аннотация

**Предмет исследования.** Предложено решение проблемы дефектоскопии макро- и микроструктуры балтийского янтаря методом оптического анализа. Рассмотренный способ позволяет получить качественные характеристики материалов и изделий из янтаря. **Метод.** Предлагаемый подход основан на анализе спектров флюоресценции с помощью анализатора «Флюорат-02-Панорама». Микроструктура образцов исследована с применением конфокального микроскопа Leica DMLM с разрешением менее 1 мкм, входящего в комплекс лабораторного оборудования Renishaw InVia Reflex. Для изучения макроструктуры предложен универсальный видеоспектральный компаратор «Регула» 4305М/МН с просмотровой лупой «Регула» 100X. Исследованы образцы обработанного и необработанного янтаря Пальмникенского месторождения (города Калининграда Российской Федерации) различной прозрачности. **Основные результаты.** Представлены спектры флюоресценции балтийского янтаря различной прозрачности. Установлено, что менее прозрачные образцы характеризуются более низкой интенсивностью флюоресценции. Выявлено, что спектры флюоресценции янтаря с прозрачностью до 75 % имеют вид широкой каскадной полосы с тремя вершинами на пике интенсивности в диапазоне 650–800 нм. Отмечено, что качественные цветовые характеристики флюоресценции янтаря имеют аддитивный характер. Показано, что деградация янтаря позволяет выявить внутренние и внешние дефекты, установить степень прозрачности и характер распределения непрозрачных участков в исходном материале и изделиях из него. **Практическая значимость.** Предложенный способ может представлять интерес в области материаловедения, исследованиях, связанных с процессами идентификации, обработки изготовления продукции из янтаря. Выполненные исследования могут найти применение при синтезе высокомолекулярных соединений, исследовании широкого класса материалов органического происхождения, а также при проектировании органических светоизлучающих диодов.

### Ключевые слова

спектры флюоресценции, янтарь, дефектоскопия

### Благодарности

Авторы выражают благодарность за привнесенный вклад и всестороннюю поддержку при подготовке и проведении настоящего исследования: директору Института декоративно-прикладного искусства Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, д.т.н., профессору Л.Т. Жуковой; заведующему кафедрой приборостроения Санкт-Петербургского горного университета, д.т.н., профессору А.И. Потапову.

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-3-335-345

## NONDESTRUCTIVE TESTING OF BALTIC AMBER: OPTICAL ANALYSIS OF MACRO-AND MICROSTRUCTURE

Ia.I. Verkhovskaia<sup>a,b</sup>, V.T. Prokopenko<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint Petersburg, 190005, Russian Federation

<sup>b</sup> ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation  
 Corresponding author: yana\_rus@inbox.ru

### Article info

Received 04.03.20, accepted 15.05.20  
 Article in Russian

**For citation:** Verkhovskaia Ia.I., Prokopenko V.T. Nondestructive testing of Baltic amber: optical analysis of macro- and microstructure. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 335–345 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-3-335-345

#### Abstract

**Subject of Research.** We propose a solution to the problem of nondestructive testing of macro- and microstructure of Baltic amber by optical analysis. The considered method provides for high-quality characteristics of materials and amber-made products. **Method.** The proposed approach was based on the analysis of fluorescence spectra using the “Fluorat-02-Panorama” analyzer. Microstructure study was carried out using Leica DMLM confocal microscope with a resolution less than 1  $\mu\text{m}$  included in Renishaw InVia Reflex laboratory equipment. For macrostructure study, we proposed “Regula” 4305M/MH universal video spectral comparator with “Regula” 100X viewing magnifier. Samples of processed and unprocessed amber from the Palmniken Deposit (Kaliningrad, Russian Federation) with different transparency were studied. **Main Results.** The fluorescence spectra of Baltic amber with different transparency are presented. It is found that the less transparent samples are characterized by lower fluorescence intensity. We make it clear that the fluorescence spectra of transparent amber with transparency up to 75 % have the form of a wide cascade band with three peaks at the peak of intensity in the range of 650–800 nm. It is noted that the qualitative color characteristics of amber fluorescence have an additive character. It is shown that the destruction of amber can reveal internal and external defects, establish the degree of transparency and distribution of opaque areas in the source material and products made of it. **Practical Relevance.** The proposed method may be of interest in the field of materials science, research related to identification processes, processing of manufacturing amber-made products. The performed research can be used in the synthesis of high-molecular compounds, in the study of a wide class of organic materials and in the design of organic light emitting diodes.

#### Keywords

fluorescence spectra, amber, nondestructive testing

#### Acknowledgements

The authors are grateful to Professor L.T. Zhukova, Director of the Institute of Decorative and Applied Arts and Professor A.I. Potapov, D.Sc., Head of the Instrument Engineering Chair of Mining University for their contribution and comprehensive support in the preparation and carrying out of this study.

### Введение

Янтарь — уникальный материал ископаемой смолы, возраст которого составляет несколько миллионов лет [1]. Во многих областях науки и техники янтарь ценится особенностью сочетания физических, химических и технологических свойств, в декоративно-прикладном искусстве славится разнообразием окраса, текстуры, которые способствуют выделению художественной выразительности и получению неповторимости изделий.

В настоящее время известны различные классификации янтаря, например, по месторождению, по морфологии строения [2], по особенностям макромолекулярной структуры [3–5], по степени прозрачности [6], по цвету, по форме естественного происхождения, по сорту, по областям применения и др. В зависимости от целей и поставленных задач все методы исследования можно условно разделить на разрушающие и неразрушающие, с применением различного лабораторного оборудования для проведения макро- и микроструктурного анализа.

Янтарь является материалом, прозрачным в оптической области спектра, поэтому одними из наиболее предпочтительных направлений исследований выступают оптические методы анализа (ОМА), в которых информационными параметрами служат спектральные и интегральные фотометрические характеристики.

К дефектам макро- и микроструктуры, обнаруживаемым неразрушающими ОМА, относятся пустоты, т. е. нарушения сплошности, расслоения, поры, трещины, включения инородных тел, внутренние напряжения, изменения структуры материалов и их физико-химических свойств, отклонения от заданной геометрической формы и т. д.

Контроль с использованием ОМА проводится в зависимости от конкретной задачи и специфики объекта различными методами: темного или светлого поля, в различных спектральных диапазонах (ультрафиолетовом, инфракрасном и видимом диапазонах излучения), в поляризованном или естественном свете, при стационарном, модулированном или импульсном режиме излучения источника (лазер, коллиматор, лампа с диффузором).

Важной задачей оптической структуроскопии является определение по изображению основных показателей (концентрация, размеры, форма и другие параметры) различных объектов, составляющих в общем случае неоднородную структуру. Количественная оценка структуры изображения, прежде всего, предполагает вычисление таких геометрических параметров объектов как площадь, периметр, ориентации главной оси и т. д., а также морфологический анализ, который позволяет выделять на изображении связанные области и проследивать контур объектов, что является необходимым этапом для проведения количественного анализа.

Как правило, анализ макро- и микроструктуры янтаря проводится с целью обнаружения включений с дальнейшим их изучением. Известны исследования морфологии, направленные на получение данных о микрометрических изображениях поверхности методами атомно-силовой микроскопии, при этом в работе [7] отмечается структурный признак двулучепреломляющего поведения, иногда наблюдаемого с образцами янтаря.

Изучение морфологии янтаря является важным для понимания своеобразия материала, в частности точности структуры, способствующей образованию различных текстурных и структурных форм, когда формируются интересные характеристики оптических свойств, например, двулучепреломление. Особенности

химического строения объясняют флюоресценцию, прозрачность в ультрафиолетовом диапазоне, сочетание механической и химической стойкостей [8, 9]. При этом известно, что янтарь имеет несколько внешних и внутренних типов формирования и, как следствие, различные цветовые характеристики и прозрачность.

При проведении качественного анализа макро- и микроструктуры янтаря с учетом характерных особенностей материала, возможно проанализировать условия образования, созревания и затвердевания янтарной смолы, в частности получить данные о микроклимате во время фоссилизации.

Важной отличительной особенностью янтаря является наличие выветренной поверхности — «корки». Корка образуется в результате деструктивного процесса и реструктуризации строения, при этом со временем толщина деструкции увеличивается от периферии к центру и оказывает влияние на физические, в том числе оптические характеристики. Например, коэффициент преломления уменьшается от центра образца к его периферии. Максимальная толщина деструкции может составлять по разным данным до 2–4 мм, а скорость этого процесса зависит от условий. Такой процесс является конечным и не приводит к утрате или разложению материала. Образование корки возобновляется при уменьшении ее толщины, например, при механической обработке поверхности янтаря. Подобные изменения не заметны в течение пяти лет, а обнаруживаются часто лишь через 10–15 лет.

Гипотеза исследования представлена следующим утверждением: если условия окружающей среды оказывают воздействие на поверхность материала янтаря, вызывая процессы деструкции (окисление, выветривание и т. д.), которая имеет направление роста от периферии к центру, то цвет и интенсивность флюоресценции деструктивной поверхности и основного материала янтаря будут разными. Таким образом, при проведении анализа флюоресценции необработанного янтаря необходимо учитывать аддитивный характер флюоресценции на поверхности.

Основная идея исследования заключается в получении новых научных знаний о макро- и микроструктуре органических материалов методами оптического анализа, учитывающих характерные особенности выбранного материала. Предлагается авторская методика исследования дефектоскопии янтаря по интенсивности цвета флюоресценции различных участков материала, которая, в свою очередь, является признаком и характерной, отличительной особенностью конкретных образцов, и может быть использована при проведении экспертной оценки подлинности янтарных изделий. Полученные данные в дальнейшем будут положены в основу методики определения датирования материалов янтаря по толщине и по скорости роста корки деструкции.

Целью работы является исследование макро- и микроструктуры янтаря методом люминесценции.

В процессе исследования решались следующие задачи:

- изучение особенностей структурного строения янтаря методами электронной микроскопии;
- получение спектров флюоресценции янтаря;

— сопоставление данных о цвете и интенсивности флюоресценции янтаря на поверхности деструкции и в объеме материала.

Исследованы образцы обработанного и необработанного янтаря Пальмникенского месторождения с различной прозрачностью.

Теоретической основой исследования стали научные труды С.С. Савкевич [1], W. Beck [10] и других [11–14]. В основе люминесцентного анализа физических, химических свойств и структуры материалов лежит заключение, что оптические свойства люминесцирующих материалов можно описать с помощью вариаций параметров интенсивности и форм спектров люминесценции, а также электронной микроскопии, позволяющих провести исследования структуры материалов.

Для анализа экспериментальных данных предложено использование методов: математической статистики, одномерного, двумерного описательного и регрессионного анализа [15–18].

## Материалы и методы

Известно, что янтарь является высоко полимеризованной ископаемой смолой резенового типа с примесью измененных первичных смоляных кислот, содержащей до 8 % янтарной кислоты. Он оптически изотропен, но показатель преломления его непостоянен и варьируется в пределах 1,535–1,561. В частности, при изучении химической природы янтареподобных смол минералогами Г. Агриколом и Н. Лемери, а также химиком Я. Берцелиусом установлены характерные особенности, а именно, наличие летучих ароматических (эфирных) масел, янтарной кислоты и 90 % нерастворимого остатка, включающие соли янтарной кислоты — сукцинатов, входящих в состав сложного эфира сукциносильвиновой кислоты  $C_4H_{26}O_2$ , поэтому янтарь часто именуют сукцинитом, подразумевая под ним высококачественный янтарь (балтийский, киевский сукциниты).

Исследованиями К. Плонайтом и О. Гельмом при изучении морфологии янтаря установлено, что увеличение количества янтарной кислоты влияет на формирование поверхностной корки, при этом дальнейшее изучение химического состава у разных образцов позволило установить фактор зависимости от географической принадлежности. В настоящее время установлено более сотни месторождений ископаемых янтареподобных смол, а также похожих на него современных образований, около 90 % всех мировых запасов которых находится в месторождении Калининградской области Российской Федерации.

Известно, что характерной особенностью янтаря является флюоресценция различного цвета и интенсивности свечения, по которым проводится идентификация подлинности [19–22]. Широко распространено утверждение, что у прозрачного янтаря — голубое свечение, у дымчатого — бледно-голубое, у бастарда — матово-белое с заметным желтоватым оттенком, у костяного и пенистого — белое, матово-белое с легким голубоватым оттенком или голубовато-белое, реже

желтовато-белое. Однако в различных справочниках и источниках цвет подлинного материала янтаря трактуется по-разному. Например, утверждается [23], что янтарь имеет беловатый цвет свечения флюоресценции благодаря органическим флюорофорам в своем составе, а в работе [7, 8] – голубой.

Исследования проводились на механически обработанных образцах размером  $10 \times 50$  мм различной степени прозрачности (табл. 1) и необработанных образцах – сколах янтаря (табл. 2). Отобраны экземпляры материалов различной степени прозрачности: прозрачный, дымчатый, бастард, костяной, пенистый [16, 24]. Специальная пробоподготовка одних и те же образцов выполнялась для изучения морфологии и микроструктуры поверхности, цвета, интенсивности флюоресценции основного материала и поверхности деструкции в поперечном срезе необработанного янтаря.

На первом этапе проведены исследования цвета и интенсивности флюоресценции различных участков материала образцов, макро- и микроструктуры обработанных образцов и качества их поверхности.

Исследование проводилось с помощью универсального видеоспектрального компаратора «Регула»

4305M/MH с просмотровой лупой «Регула» 100X. Для возбуждения фотолюминесценции использованы светодиодные источники света в полосе частот 420–1100 нм с фильтрами в видимых областях спектра: 390–410 нм; 440–460 нм; 460–490 нм; 490–520 нм; 520–550 нм; 580–600 нм; 605–620 нм; 615–645 нм, а также в ультрафиолетовой области спектра с отсекающими фильтрами: 870 нм, 940 нм. Регистрация и обработка результатов проводилась с использованием специализированного адаптированного программного обеспечения, интегрированного с программным обеспечением «Regula Forensics Studio». Образцы в ходе исследования находились в идентичных условиях и имели фиксированное положение в установке.

На втором этапе проведен анализ микроструктуры янтаря на механических сколах толщиной не более 1,5 мм. Сколы выполнены на исходных образцах 1, 3, 5, 6 (табл. 1), что позволило сохранить морфологию и структуру исходного материала. Исследование выполнено в отраженном свете с объективами  $5\times$ ,  $20\times$ ,  $50\times$  и  $100\times$  конфокального микроскопа Leica DMLM с разрешением менее 1 мкм, входящего в лабораторное оборудование Renishaw InVia Reflex.

Таблица 1. Описание и морфология обработанных образцов балтийского янтаря, размеры в мм

Номер образца	Описание	размеры, мм	Изображение образцов
1	Прямоугольной формы, с одной стороны имеется срез, поверхность полированная, желтый, медовый, прозрачный	$400 \times 10 \times 10$	
2	Прямоугольной формы, поверхность полированная, наблюдаются внутренние частые разнонаправленные трещины, желтый, медовый, прозрачный	$35 \times 10 \times 10$	
3	Прямоугольной формы, поверхность полированная, желтый, дымчатый	$450 \times 10 \times 4$	
4	Прямоугольной формы, поверхность полированная, желтый, дымчатый	$400 \times 10 \times 10$	
5	Прямоугольной формы, одна сторона полированная, остальная поверхность покрыта коркой, желтый, медовый, дымчатый	$450 \times 10 \times 4$	
6	Прямоугольной формы, светло-желтый, непрозрачный, на корке – матовый, бастард	$550 \times 10 \times 4$	
7	Прямоугольной формы, поверхность полированная, светло-желтый, медовый, костяной	$350 \times 10 \times 10$	
8	Прямоугольной формы, поверхность полированная, светло-желтый, костяной	$250 \times 10 \times 4$	
9	Прямоугольной формы, скол на боковой стороне, неравномерная светло-желтая окраска, пенистый	$400 \times 10 \times 10$	



Таблица 2. Сколы материалов балтийского янтаря

Номер образца	Описание и морфология				Изображение образцов
	описание	размеры, мм	цвет	прозрачность, блеск	
1	Необработанный осколок, прозрачный, равномерная прозрачность	3 × 3 × 1	Желтый	Прозрачный, скол глянцевый	
3	Необработанный осколок, прозрачный, мутный	3 × 8 × 1	Желтый	Мутный, скол глянцевый	
5	Необработанный осколок, полупрозрачный, облачный	3 × 5 × 1	Желтый	Полупрозрачный, скол глянцевый	
6	Необработанный осколок, непрозрачный, бастард	9 × 9 × 1	Светло-желтый	Непрозрачный, скол глянцевый	

На третьем этапе проведено исследование зависимости интенсивности спектров флюоресценции от прозрачности материалов янтаря. Исследования проводились с использованием анализатора «Флюорат-02-Панорама». Возбуждение выполнялось с использованием ксеноновой лампы высокого давления в режиме коротких импульсов (около 1 мкс) с частотой 25 Гц в спектральном диапазоне 200–600 нм. Регистрация флюоресценции проводилась на длине волны 600 нм с разрешением 12 нм. Обработка результатов выполнена с использованием специализированного программного обеспечения Panorama Pro.

### Результаты исследования

**Люминесцентный анализ макроструктуры янтаря.** Результаты наблюдений и исследования макро- и микроструктуры обработанного и необработанного балтийского янтаря приведены в табл. 3.

Исследование выявило наличие кристаллической структуры на поверхности (рис. 1). Необходимо отметить, что процесс деструкции протекает неравномерно и имеет центры локации формирования (рис. 1, а, б), при этом распространение — рост протекает в разных направлениях. При исследовании поверхности балтийского янтаря различной степени прозрачности отмечается различная степень и интенсивность концентрации локаций роста (рис. 1, в), при этом у образцов прозрачного янтаря наблюдается наименьшая концентрация центров, но больше выраженная интенсивность роста к периферии (рис. 1, а). При микроанализе структуры янтаря оказалось возможным установить характер и направление натечности, а также толщину слоев (рис. 1, г).

При исследовании интенсивности флюоресценции на необработанных образцах янтаря (рис. 2), имеющих с одной стороны механический срез, установлено визуальное различие характера свечения корки и основного материала (рис. 2, а). В срезе образцов на прозрачных

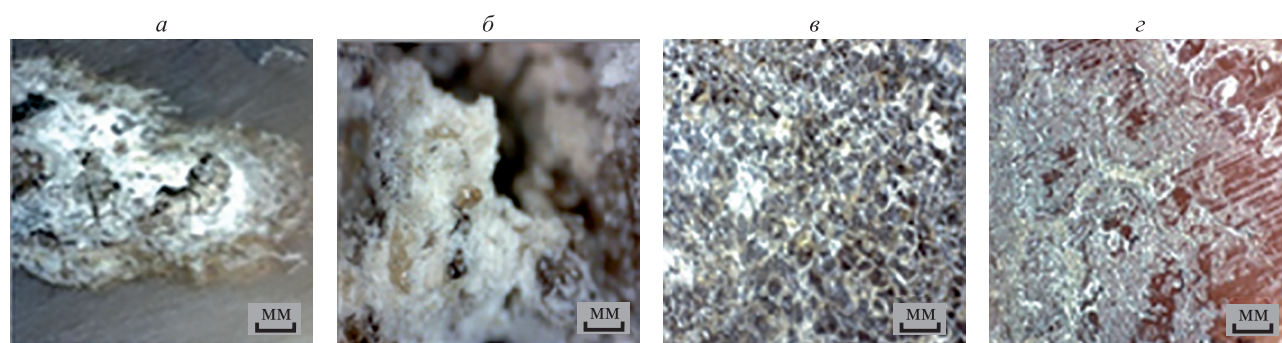


Рис. 1. Микрофотографии поверхности деструкции янтаря: центр (а); характер (б); локация (в); натечность структуры (г)

Таблица 3. Результаты наблюдений



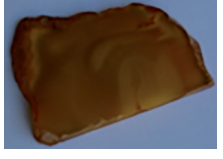
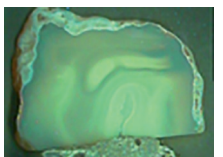
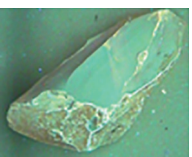



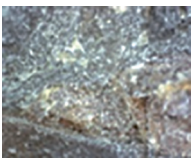



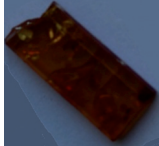
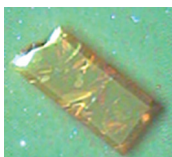
Номер образца	Описание					Фото образцов	Результаты флюоресценции	
	морфология						цвет свечения	фото результатов исследования
	описание	размеры, мм	цвет	прозрачность, блеск	увеличение в 248 раз			
1	Неправильной формы, с одной стороны имеется срез, поверхность полированная, остальная поверхность покрыта коркой	100 × 64 × 35	Светло-желтый	Облачный, стеклянный, блеск восковой, на корке отсутствует		—	Зеленое, желтое, коричневое	
2	Плоский, неправильной формы, поверхность полированная, торцы покрыты коркой	70 × 55 × 5	Желтый, медовый	Облачный, местами прозрачный, блеск стеклянный, на корке отсутствует			Голубое, бледно-голубое, желтое, коричневое	
3	Неправильной формы, на двух смежных сторонах имеются срезы с полированными поверхностями, остальная поверхность покрыта коркой	56 × 45 × 28	Светло-желтый	Облачный, стеклянный, блеск восковой, на корке отсутствует		—	Голубое, бледно-голубое, коричневое	
4	Неправильной формы, с одной стороны имеется срез, поверхность полированная, остальная поверхность покрыта коркой	60 × 30 × 50	Желтый, медовый	Облачный, местами прозрачный, стеклянный, блеск восковой, на корке отсутствует			Голубое, бледно-голубое, желтое, коричневое	

Таблица 3. (продолжение)

Номер образца	Описание						Результаты флюоресценции	
	морфология			увеличение в 248 раз	Фото образцов	цвет свечения	фото результатов исследования	
	описание	размеры, мм	цвет					прозрачность, блеск
5	Неправильной острой формы, наблюдаются внутренние частые разнонаправленные трещины, в местах разлома наблюдается блеск, остальная поверхность подвержена грубой шлифовке и покрыта коркой	30 × 20 × 16	Желтый, медовый	Прозрачный, блеск на корке матовый			Голубое, бледно-голубое, желтое	
6	Неправильной формы, по всей поверхности корка	55 × 40 × 30	Светло-коричневый	Непрозрачный, на корке матовый			Голубое, бледно-голубое, коричневое	
7	Форма параллелепипеда с фасками по периметру лицевой стороны, поверхность полированная, неравномерная прозрачность, наблюдаются внутренние чешуйчатые трещины в разных направлениях около 3 мм в диаметре, без внешних повреждений и следов окиси	25 × 10 × 3	Насыщенный желтый, равномерный	Прозрачный, стеклянный блеск			Зеленоватый, желтый в местах трещин, красный	



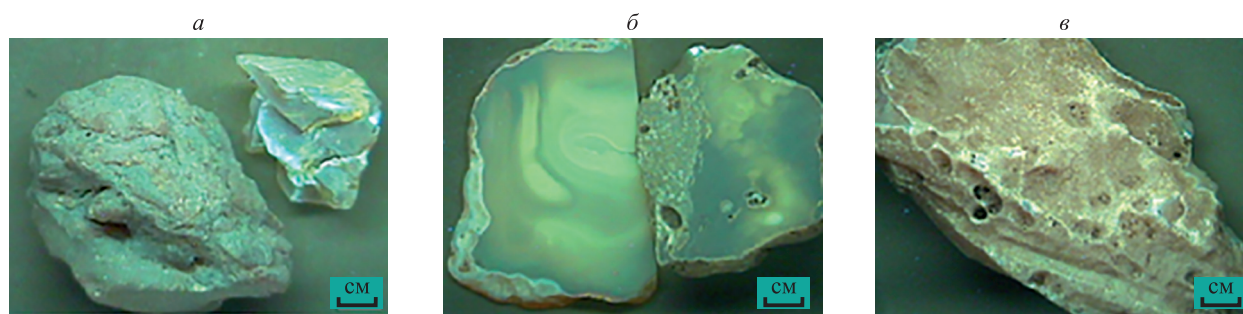


Рис. 2. Флуоресцентное свечение янтаря: поверхность необработанного прозрачного янтаря (а); непрозрачных участков облачного янтаря (б); поверхность необработанного облачного янтаря (в)

участках наблюдалось свечение синего цвета (рис. 2, б). На менее прозрачных зонах изменяются интенсивность флуоресценции и цвет до бледно-желтого и почти белого. Визуально отчетливо выделяется окисный слой с цветом от бледно-желтого до почти белого (рис. 2, в). Подобное наблюдение объясняется аддитивным характером сложения цветов флуоресценции и ее цветовой вариативностью.

Исследование флуоресценции янтаря позволило визуально выявить наличие дефектов в структуре материала, интенсивность и цвет свечения на поверхности которых значительно отличается от интенсивности свечения основного материала (рис. 3). Подобный эффект выявлен и при изучении структуры прозрачного янтаря (рис. 3, б): положение, характер и направление распределения непрозрачных участков определяются визуально. При этом по интенсивности свечения можно судить и о пространственной локализации. Подобный факт обусловлен тем, что при нарушении сплошности материала на поверхности пустот, расслоений, пор, трещин образуется рост деструктивной поверхности, интенсивность и цвет флуоресценции изменяются. Тем самым появляется возможность выявить структурные изменения в материале.

Необходимо отметить, что при дневном освещении у образца (рис. 3, б) визуально наблюдалась однородная равномерная структура желтого цвета без дефектов и внутренних включений. При проведении исследования на основе флуоресценции обнаружены внутренние

трещины и изломы, на поверхности которых свечение имело белесый вид. В дальнейшем образец разрушился в местах выявленных дефектов, что объясняется образованием и ростом деструкции на поверхностях разломов.

**Микроструктурный анализ образцов.** Микроструктурный анализ образцов балтийского янтаря (рис. 4) позволил выявить тот факт, что степень прозрачности янтаря в большей степени зависит не столько от количества, размеров и плотности пузырьков воздуха, сколько от характера образования и затвердевания янтарной живицы. Натечность в виде наплывов формирует неоднородную анизотропную структуру, тем самым уменьшая прозрачность материала.

Таким образом, можно предположить, что прозрачная структура янтаря образовалась в более прохладное время года при малой скорости формирования янтарной живицы (рис. 4, а). При увеличении температуры среды увеличивалась скорость течения смолы – таким образом, структура получалась слоистой (рис. 4, б) с образованием пузырьков воздуха (рис. 4, в).

Исследование позволило установить, что при механической обработке янтаря пузырьки воздуха в структуре материала приводят к образованию трещин (рис. 4, з), которые вызывают нарушения целостности структуры материала и запускают процесс деструкции в виде образования непрозрачной корки.

**Люминесцентный спектральный анализ балтийского янтаря.** Спектры флуоресценции обработаны

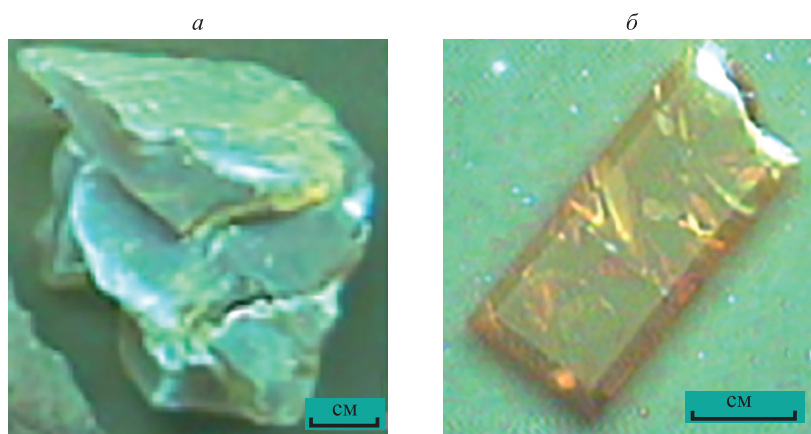


Рис. 3. Флуоресценция поверхности дефектов в структуре балтийского янтаря



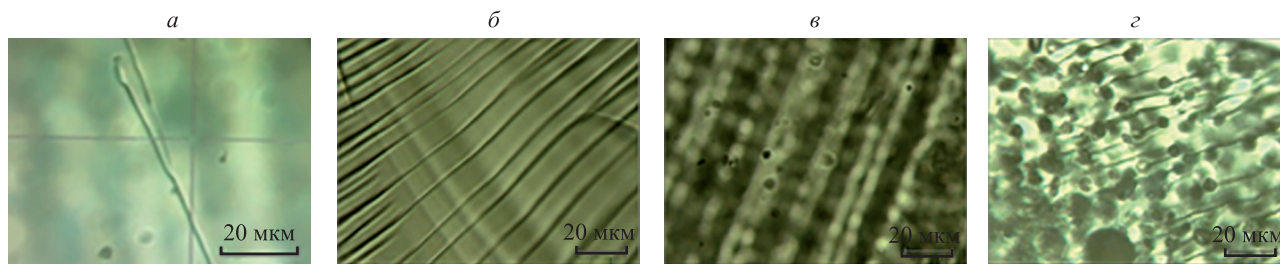


Рис. 4. Микрофотографии структуры балтийского янтаря следующих образцов: 1 (а); 3 (б); 5 (в); 6 (г) (из табл. 1)

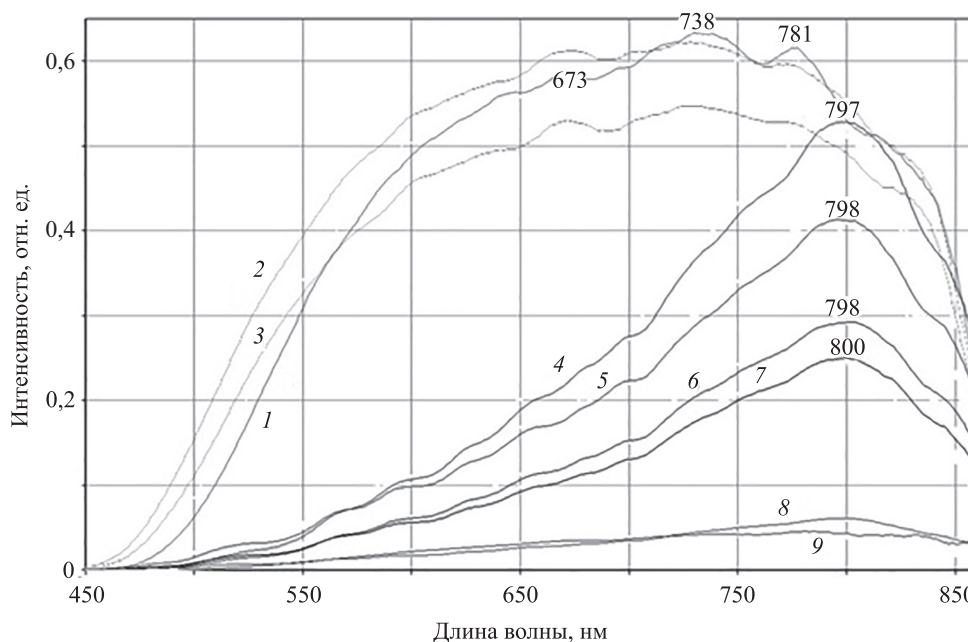


Рис. 5. Спектры флюоресценции янтаря (г. Калининграда Российской Федерации) различной прозрачности: 1, 2 — прозрачный (85 %, 76 %); 3, 4 — дымчатый (75 %, 61 %); 5, 6 — облачный (60 %, 50 %); 7, 8 — бастард (50 %, 15 %); 9 — костяной (до 1 %)

методами математической статистики, аппроксимированы по методу наименьших квадратов с 96 % доверительным интервалом. Результаты обработки представлены на графике (рис. 5).

Спектры флюоресценции образцов различной прозрачности свидетельствуют о зависимости интенсивности флюоресценции от прозрачности янтаря – интенсивность флюоресценции снижается при уменьшении прозрачности.

Можно заключить, что в составе янтаря присутствуют элементы, концентрация которых существенно различна в зависимости от прозрачности. Это наиболее выражено в диапазоне длин волн 781–800 нм. На длинах волн 673 и 738 нм эта зависимость выражена слабо или сводится к минимуму.

Спектры флюоресценции янтаря позволяют выявить взаимосвязь интенсивности флюоресценции от прозрачности. Спектры с прозрачностью до 75 % имеют широкую каскадную полосу с тремя вершинами на пике интенсивности в диапазоне 650–800 нм и свидетельствуют о наличии веществ, концентрация которых существенно отличается у образцов с различной прозрачностью.

Для проверки предложенной гипотезы выполнен корреляционный анализ. Эмпирические данные объединены в девять условных групп по степени прозрачности янтаря – от 85 % до 1 %. В каждой группе вычислены наибольшие значения интенсивности флюоресценции и соответствующая им длина волны. Полученные результаты (рис. 6) свидетельствуют о

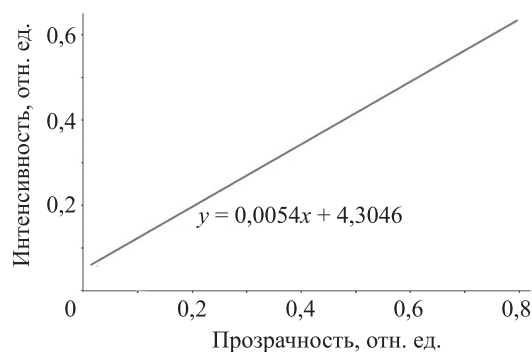


Рис. 6. Зависимость интенсивности флюоресценции от прозрачности янтаря

прямой сильной взаимосвязи интенсивности флюоресценции и прозрачности янтаря.

### Заключение

При анализе подлинности обработанного и необработанного балтийского янтаря методами анализа спектра флюоресценции необходимо учитывать, что поверхность деструкции имеет различные с основным материалом цвет и интенсивность флюоресценции. Цвет флюоресценции имеет аддитивный характер в широком цветовом диапазоне с различной интенсивностью свечения, таким образом необходим дополнительный контрольный метод анализа при определении подлинности янтаря.

Процесс деструкции протекает не только на внешней поверхности янтаря, но и в объеме на поверхностях

пустот, в трещинах, разломах во внутренней структуре материала. Различия интенсивности флюоресценции позволяют выявить макро- и микродефекты в структуре материала (пористость, макро- и микротрещины, неоднородность структуры и строения, наличие включений, механические повреждения, дефекты при сборке изделий и др.). Анализ флюоресценции позволяет установить расположение, характер и направления распределения непрозрачных участков в материале и изделиях, определить по толщине выветренной поверхности давность ее формирования, следовательно, провести расчет возраста материалов и изделий из янтаря. Предложенный способ позволяет идентифицировать подлинность материалов янтаря по характеру интенсивности флюоресценции.

### Литература

1. Савкевич С.С. Янтарь. Л.: Недра, 1970. 192 с.
2. Орлов Н.А., Успенский В.А. Минералогия каустобиолитов. М.: АН СССР, 1936. 198 с.
3. Anderson K.B. The nature and fate of natural resins in the geosphere—VII. A radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) age scale for description of immature natural resins: an invitation to scientific debate // *Organic Geochemistry*. 1996. V. 25. N 3-4. P. 251–253. doi: 10.1016/S0146-6380(96)00137-4
4. Amber, Resinite, and Fossil Resins / ed. by K.B. Anderson, J.C. Crelling. Washington, American Chemical Society, 1995. P. 170–192. (ACS Symposium Series, V. 617). doi: 10.1021/bk-1995-0617.fw001
5. Stout E.C., Beck C.W., Anderson K.B. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber) // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2000. V. 27. N 9. P. 665–678. doi: 10.1007/s002690000111
6. Янтарь. Геологический словарь: в 2-х томах / под ред. К.Н. Паффенгольца и др. М.: Недра, 1978.
7. Barletta E., Wandelt K. High resolution UHV-AFM surface analysis on polymeric materials: Baltic Amber // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. N 5. P. 1473–1478. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.039
8. Chugunov K.V., Parzinger H., Nagler A. An elite burial of the period of early nomads in Tyva // *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*. 2002. V. 10. N 2. P. 115.
9. Shedrinskaya A.M., Wamplerb T.P., Chugunov K.V. The examination of amber beads from the collection of the state hermitage museum found in Arzhan-2 burial memorial site // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004. V. 71. N 1. P. 69–81. doi: 10.1016/S0165-2370(03)00099-8
10. Beck C.W. Spectroscopic investigations of amber // *Applied Spectroscopy Reviews*. 1986. V. 22. N 1. P. 57–110. doi: 10.1080/05704928608060438
11. Shi G., Grimaldi D.A., Harlow G.E., Wang J., Wang J., Yang M., Lei W., Li Q., Li X. Age constraint on Burmese amber based on U–Pb dating of zircons // *Cretaceous Research*. 2012. V. 37. P. 155–163. doi: 10.1016/j.cretres.2012.03.014
12. Liu Y., Shi G., Wang S. Color phenomena of blue amber // *Gems and Gemology*. 2014. V. 50. N 2. P. 134–140. doi: 10.5741/GEMS.50.2.134
13. Bechtel A., Chekryzhov I.Y., Nechaev V. P., Kononov V.V. Hydrocarbon composition of Russian amber from the Voznovo lignite deposit and Sakhalin Island // *International Journal of Coal Geology*. 2016. V. 167. P. 176–183. doi: 10.1016/j.coal.2016.10.005
14. Mills J.S., White R., Gough L.J. The chemical composition of Baltic amber // *Chemical Geology*. 1984. V. 47. N 1-2. P. 15–39. doi: 10.1016/0009-2541(84)90097-4
15. Галанин М.Д. Люминесценция молекул и кристаллов. М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева, 1999.
16. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: Молекулярная люминесценция. М.: МГУ, 1989. 277 с.
17. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 510 с.
18. Горобец Б.С., Рогожин А.А. Спектры люминесценции минералов. Справочник. М.: ВИМС, 2001. 312 с.

### References

1. Savkevich S.S. *Amber*. Leningrad, Nedra Publ., 1970, 192 p. (in Russian)
2. Orlov N.A., Uspenskii V.A. *Mineralogy of Caustobioliths*. Moscow, Leningrad, AS USSR Publ., 1936, 198 p. (in Russian)
3. Anderson K.B. The nature and fate of natural resins in the geosphere—VII. A radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ ) age scale for description of immature natural resins: an invitation to scientific debate. *Organic Geochemistry*, 1996, vol. 25, no. 3-4, pp. 251–253. doi: 10.1016/S0146-6380(96)00137-4
4. *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. Ed. by K.B. Anderson, J.C. Crelling. Washington, American Chemical Society, 1995, pp. 170–192, ACS Symposium Series, vol. 617. doi: 10.1021/bk-1995-0617.fw001
5. Stout E.C., Beck C.W., Anderson K.B. Identification of rumanite (Romanian amber) as thermally altered succinite (Baltic amber). *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, vol. 27, no. 9, pp. 665–678. doi: 10.1007/s002690000111
6. *Amber: Geological Dictionary*. 2 volumes. Ed. by K.N. Paffengolt's et al. Moscow, Nedra Publ., 1978. (in Russian)
7. Barletta E., Wandelt K. High resolution UHV-AFM surface analysis on polymeric materials: Baltic Amber. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, no. 5, pp. 1473–1478. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.039
8. Chugunov K.V., Parzinger H., Nagler A. An elite burial of the period of early nomads in Tyva. *Archaeology, Ethnology and Anthropology of Eurasia*, 2002, vol. 10, no. 2, pp. 115.
9. Shedrinskaya A.M., Wamplerb T.P., Chugunov K.V. The examination of amber beads from the collection of the state hermitage museum found in Arzhan-2 burial memorial site. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, vol. 71, no. 1, pp. 69–81. doi: 10.1016/S0165-2370(03)00099-8
10. Beck C.W. Spectroscopic investigations of amber. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1986, vol. 22, no. 1, pp. 57–110. doi: 10.1080/05704928608060438
11. Shi G., Grimaldi D.A., Harlow G.E., Wang J., Wang J., Yang M., Lei W., Li Q., Li X. Age constraint on Burmese amber based on U–Pb dating of zircons. *Cretaceous Research*, 2012, vol. 37, pp. 155–163. doi: 10.1016/j.cretres.2012.03.014
12. Liu Y., Shi G., Wang S. Color phenomena of blue amber. *Gems and Gemology*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 134–140. doi: 10.5741/GEMS.50.2.134
13. Bechtel A., Chekryzhov I.Y., Nechaev V. P., Kononov V.V. Hydrocarbon composition of Russian amber from the Voznovo lignite deposit and Sakhalin Island. *International Journal of Coal Geology*, 2016, vol. 167, pp. 176–183. doi: 10.1016/j.coal.2016.10.005
14. Mills J.S., White R., Gough L.J. The chemical composition of Baltic amber. *Chemical Geology*, 1984, vol. 47, no. 1-2, pp. 15–39. doi: 10.1016/0009-2541(84)90097-4
15. Galanin M.D. *Luminescence of Molecules and Crystals*. Moscow, Lebedev Physical Institute, 1999. (in Russian)
16. Levshin L.V., Saletckii A.M. *Luminescence and its Measuring Methods. Molecular Luminescence*. Moscow, MSU, 1989, 277 p. (in Russian)

19. Anderson K.B., Winans R.E., Botto R.E. The nature and fate of natural resins in the geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinates // *Organic Geochemistry*. 1992. V. 18. N 6. P. 829–841. doi: 10.1016/0146-6380(92)90051-X
20. Grimaldi D.A. *Amber: Window to the Past*. New York: Harry N. Abrams, 2003. 216 p.
21. Matuszewska A., Czaja M. Aromatic compounds in molecular phase of Baltic amber-synchronous luminescence analysis // *Talanta*. 2002. V. 56. N 6. P. 1049–1059. doi: 10.1016/S0039-9140(01)00610-5
22. Wert C.A., Weller M., Schlee D., Ledbetter H. The macromolecular character of amber // *Journal of Applied Physics*. 1989. V. 65. N 6. P. 2493–2499. doi: 10.1063/1.342795
23. Alekseeva A.V., Samarina L.A. The question of the chemical structure of amber // *Chemistry of Natural Compounds*. 1966. V. 2. N 6. P. 351–356. doi: 10.1007/BF00564222
24. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. 304 с.
17. Parker C.A. *Photoluminescence of Solutions*. Elsevier Publishing Company, 1968, 544 p.
18. Gorobets B.S., Rogojine A.A. *Luminescent Spectra of Minerals*. Reference-book. Moscow, 2002, 302 p.
19. Anderson K.B., Winans R.E., Botto R.E. The nature and fate of natural resins in the geosphere-II. Identification, classification and nomenclature of resinates. *Organic Geochemistry*, 1992, vol. 18, no. 6, pp. 829–841. doi: 10.1016/0146-6380(92)90051-X
20. Grimaldi D.A. *Amber: Window to the Past*. New York, Harry N. Abrams, 2003, 216 p.
21. Matuszewska A., Czaja M. Aromatic compounds in molecular phase of Baltic amber-synchronous luminescence analysis. *Talanta*, 2002, vol. 56, no. 6, pp. 1049–1059. doi: 10.1016/S0039-9140(01)00610-5
22. Wert C.A., Weller M., Schlee D., Ledbetter H. The macromolecular character of amber. *Journal of Applied Physics*, 1989, vol. 65, no. 6, pp. 2493–2499. doi: 10.1063/1.342795
23. Alekseeva A.V., Samarina L.A. The question of the chemical structure of amber. *Chemistry of Natural Compounds*, 1966, vol. 2, no. 6, pp. 351–356. doi: 10.1007/BF00564222
24. Kariakin A.V., Gribovskaia I.F. *Optical Spectroscopy and Luminescence Methods in Analysis of Natural and Waste Waters*. Moscow, Chemistry Publ., 1987, 304 p. (in Russian)

#### Авторы

**Верховская Яна Ивановна** — начальник управления научной работой, Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, 190005, Российская Федерация; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57212552994, ORCID ID: 0000-0002-6521-8196, yana\_rus@inbox.ru

**Прокопенко Виктор Трофимович** — доктор технических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru

#### Authors

**Iana I. Verkhovskaia** — Department Head for Science, Saint Petersburg State University of Architecture and Civil Engineering, Saint Petersburg, 190005, Russian Federation; Postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57212552994, ORCID ID: 0000-0002-6521-8196, yana\_rus@inbox.ru

**Victor T. Prokopenko** — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7102390810, ORCID ID: 0000-0001-5037-4252, prokopenko@mail.ifmo.ru