I/İTMO

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ ноябрь-декабрь 2024 Tom 24 № 6 http://ntv.ifmo.ru/ SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL OF INFORMATION TECHNOLOGIES, MECHANICS AND OPTICS November-December 2024 Vol. 24 No 6 http://ntv.ifmo.ru/en/ ISSN 2226-1494 (print) ISSN 2500-0373 (online)

ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-880-891 УДК 543.4, 551

От триасового периода к современности: спектроскопия комбинационного рассеяния света для дифференциации ископаемых смол различного возраста Андрей Юрьевич Зюбин^{1⊠}, Анна Анатольевна Кундалевич², Александр Сергеевич Зозуля³, Максим Альбертович Богдасаров⁴, Елизавета Александровна Демишкевич⁵, Илья Геннадьевич Самусев⁶

1,2,3,5,6 Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация

⁴ Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина, Брест, 224016, Республика Беларусь

¹ azubin@mail.ru^{\Box}, https://orcid.org/0000-0002-9766-1408

² AKundalevich@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-7428-6441

³ zozul97@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5717-8625

⁴ bogdasarov73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2039-679X

⁵ LDemishkevich@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-9481-1549

⁶ ISamusev@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-5026-7510

Аннотация

Введение. Представлены результаты исследований ископаемых смол различного геологического возраста и географического происхождения. Предложен новый метод спектрального анализа для дифференциации ископаемых смол по возрасту от триасового периода до современности, позволяющий спектрально отличить ископаемые смолы друг от друга. Впервые получены спектры комбинационного рассеяния света для ископаемой смолы позднего триасового периода. Показана возможность применения метода для дифференциации смол от позднего триасового периода до современности. Метод. Исследования выполнены методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектры получены с использованием спектрометра Renishaw Virsa (Великобритания) для длины волны 785 нм и портативного спектрометра комбинационного рассеяния света Raport 1064 (Россия) для 1064 нм. Диапазон исследованных спектров 400-3200 см⁻¹. Изучено 27 образцов ископаемых смол Евразии, Африки, Америки, Австралии. Основные результаты. По результатам исследований образцов ископаемых смол различного географического местоположения и возраста установлены различия в величинах отношения колебательных мод валентного скелетного колебания (v(C=C)) и деформационного колебания группы CH₂ (σ(CH₂)) в диапазонах волновых чисел 1650–1600 см⁻¹ и 1440–1460 см⁻¹ соответственно у ископаемых смол в возрасте от триасового периода до современности. Установлено, что с увеличением возраста смолы, степень их полимеризации уменьшается. Для смолы возраста триасового периода показано отсутствие сигналов v(CH₂, CH₃) в высокочастотной области для лабданового каркаса, что свидетельствует о крайне низкой степени полимеризации структуры. Обсуждение. Полученные результаты потенциально позволяют применять метод комбинационного рассеяния света для дополнительной дифференциации возраста ископаемых смол, в случае ограничения применения метода радиоуглеродного анализа по возрасту (40 000 лет). Преимуществом предложенного метода является возможность быстрого, с минимальной пробоподготовкой определения возраста ископаемой смолы возрастов триасового и раннего мелового периодов и современности. Вместе с точностью дифференциация возрастов ископаемых смол в диапазоне возрастов от позднего мелового периода до олигоценмиоцен пока остается низкой, что требует дополнительных исследований. Также на данном этапе развития метод не учитывает влияние условия окружающей среды: климата, растительности, условий фоссилизации, при которых происходили превращения живицы в смолу.

Ключевые слова

комбинационное рассеяние света, спектр, ископаемые смолы, геологический возраст

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-22-10023 «Фундаментальные основы разработки нового метода оценки относительного возраста и географического происхождения ископаемых смол мира на примере балтийского янтаря».

© Зюбин А.Ю., Кундалевич А.А., Зозуля А.С., Богдасаров М.А., Демишкевич Е.А., Самусев И.Г., 2024

Ссылка для цитирования: Зюбин А.Ю., Кундалевич А.А., Зозуля А.С., Богдасаров М.А., Демишкевич Е.А., Самусев И.Г. От триасового периода к современности: спектроскопия комбинационного рассеяния света для дифференциации ископаемых смол различного возраста // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2024. Т. 24, № 6. С. 880–891. doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-880-891

From Triassic to moderinity: Raman spectroscopy for differentiation of fossil resins age by age

Andrey Yu. Zyubin^{1⊠}, Anna A. Kundalevich², Aleksandr S. Zozulya³, Maksim A. Bahdasarau⁴, Elizaveta A. Demishkevich⁵, Ilia G. Samusev⁶

1,2,3,5,6 Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation

⁴ Brest State A.S. Pushkin University, Brest, 224016, Belarus

¹ azubin@mail.ru^{\equiv}, https://orcid.org/0000-0002-9766-1408

² AKundalevich@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-7428-6441

³ zozul97@mail.ru, https://orcid.org/0000-0001-5717-8625

⁴ bogdasarov73@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-2039-679X

⁵ LDemishkevich@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-9481-1549

⁶ ISamusev@kantiana.ru, https://orcid.org/0000-0001-5026-7510

Abstract

The results of studies of fossil resins of different geological ages and geographic origins are presented. A new method of spectral analysis for differentiation of fossil resins by age from the Triassic period to Modernity is developed. Raman spectra of fossil resin of the late Triassic period are obtained for the first time. The possibility of using the method for differentiation of resin from the late Triassic period to the Moderiny is shown. The studies were carried out using Raman spectroscopy. The spectra were obtained using a Renishaw Virsa spectrometer (UK) with an excitation wavelength of 785 nm and a Raport 1064 portable Raman spectrometer (Russia) with an excitation wavelength of 1064 nm. The range of the studied spectra was 400-3200 cm⁻¹. 27 samples of fossil resins from Eurasia, Africa, America, and Australia were studied. Based on the results of studies of fossil resin samples from different geographic locations and ages, differences were found in the values of the ratio of vibrational modes of the valence skeletal vibrations (v(C=C)) and the deformation vibration of the CH₂ bond (σ (CH₂)) in the wavenumber ranges of 1650–1600 cm⁻¹ and 1440–1460 cm⁻¹ in fossil resins aged from late Triassic to Modernity. It was found that with increasing age of amber, the degree of their polymerization decreases. For amber of age Triassic, the absence of $v(CH_2, CH_3)$ signals in the high-frequency region for the labdanum skeleton of the resin structure was shown, which indicates an extremely low degree of polymerization of it structure. The obtained results potentially allow using the Raman scattering method for additional differentiation of the age of fossil resins, in case of limitation of the application of the radiocarbon analysis method by age (40,000 years). The advantage of the proposed method is the possibility of rapid, with minimal sample preparation, determination of the age of fossil resin of ages Triassic, Cretaceous, Modernity. At the same time, the accuracy of differentiation of the ages of fossil resins in the age range from Cretaceous to Oligocene to Middle Miocene still remains low, which requires additional research. Also, at the current stage of development, the method does not take into account the influence of environmental conditions: climate, fossilization conditions under which the oleoresin was transformed into resin.

Keywords

Raman scattering, spectrum, fossil resins, geological age

Acknowledgements

This research was supported with the 23-22-10023 RSF Project "Fundamental bases for the development of a new method for estimating the relative age and geographical origin of fossil resins of the world on the example of Baltic amber".

For citation: Zyubin A.Yu., Kundalevich A.A., Zozulya A.S., Bahdasarau M.A., Demishkevich E.A., Samusev I.G. From Triassic to moderinity: Raman spectroscopy for differentiation of fossil resins age by age. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2024, vol. 24, no. 6, pp. 880–891 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2024-24-6-880-891

Введение

В настоящее время для исследований химического состава янтареподобных ископаемых смол (далее ископаемые смолы) используются неразрушающие оптические методы флуоресцентной и колебательной спектроскопии. Методы колебательной спектроскопии инфракрасной (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) являются наиболее подходящими для анализа сложной химической структуры ископаемых смол в связи с тем, что с их помощью можно получить точный спектр и соотнести его с химической структурой ископаемой смолы. ИК спектроскопия на настоящее время является наиболее используемым методом проведения спектрального анализа ископаемых смол и получения информации о его структуре и возможных изменениях. На базе методов ИК-Фурье спектроскопии решаются задачи дифференциации различных видов смол, выявления спектральных особенностей в средне- и высокочастотном диапазонах для дифференциации смол и сравнения их между собой [1–6]. С помощью ИК-Фурье спектроскопии изучаются проблемы окисления поверхности смолы при искусственном термическом старении. В работе [7] показано, что зона окисления смолы находится на поверхности смолы, и с течением времени распространяется внутрь смолы. В основе применяемых методов лежит различение химической структуры ископаемых смол [8–13]. В последние годы исследователи применяют комбинацию ИК-Фурье спектроскопии и методик газовой хроматографии, пиролиза и масс-спектрометрии для проведения исследований наличия ископаемых смол в археологических образцах, а также выявления особенностей химической структуры различных ископаемых смол [14-16]. Также используются расширенные подходы в ИК исследованиях ископаемых смол, такие как методы нарушенного внутреннего полного отражения [17], их комбинации со спектроскопией ядерного магнитного резонанса, спектроскопией поглощения, методами квантово-химического моделирования [18, 19]. Такие подходы представляются достаточно гибкими для оценки химической структуры исследуемых соединений. В последнее время акцент в исследованиях также делается на комбинации исследовательских методик, дополненных методами математического моделирования для выявления различий ископаемых смол [16, 20-24]. Метод спектроскопии КРС также является эффективной аналитической методикой для анализа смол, позволяющей точно идентифицировать химическую структуру и изменения. Впервые метод был применен в 2013 году для анализа колебательной структуры смол из Мексики и сравнении их со смолами побережья Балтийского моря [25], а также для анализа ископаемых смол [26]. С помощью спектроскопии КРС исследуются вопросы деградации и фрагментации поверхности смолы [27], проблемы дифференциации соединений (смола/не смола) в археологии [28]. В последние годы, как и в ИК-спектроскопии, применяются комплексные подходы на базе спектроскопии КРС, хроматографических методов исследования [29-31]. Самые последние работы направлены на моделирование спектральных составляющих смолы [32], исследование химического состава смол различного географического происхождения [33], исследование проблем окисления ископаемых смол [34] и изменения их структуры при термическом воздействии [35]. Колебательная спектроскопия используется для определения сложных ароматических компонент [36], а также молекулярных колебаний, из которых состоит молекулярный каркас природной смолы [37]. Например, с помощью ИК-спектроскопии изучены стабильные изотопы (H, C, S) балтийского янтаря и сделаны попытки коррелировать отношение изотопов с палеоклиматическими данными [38]. Для дифференциации и изучения свойств активно применяется ИКспектроскопия [39, 40]. Спектрометрия применяется и для определения растений-источников смол. Так, недавно были изучены смолы мелового периода из Канады. ИК-Фурье спектроскопия, применяемая для их изучения, позволила предположить, что растением-продуцентом этих смол являлись представители семейства Cupressaceae — кипарисовых [41]. По результатам анализа научных работ найдены единичные работы, посвященные подходам соотнесения колебательных спектров смол и их возраста. В работах [7, 42, 43] приведены модельные эксперименты по термическому старению смолы и выполнена оценка колебательных мод в зависимости от времени термического воздействия на смолу методом ИК-Фурье спектроскопии. В работе [29] применены методы ИК-Фурье спектроскопии и статистические методы анализа для дифференциации образцов ископаемых смол Моравии для трех различных возрастов. Подобный подход применен в работе [16], где также использована статистическая дифференциация спектров ископаемых смол. Соотнесение колебательных мод с применением спектроскопии КРС рассмотрено только в одной работе [44]. В [44] предложен подход, основанный на отношениях интенсивности колебательных мод одинаковой частоты как индикатора геологического возраста и географического происхождения ископаемых смол.

В настоящей работе приводятся результаты по определению спектральных маркеров старения ископаемых смол в сравнении с возрастом вмещающих их отложений. Исследованы 27 видов смол, имеющих разный возраст и происхождение: от позднего триасового периода (T_3) до современности (Q_4). Продемонстрированы подходы к определению возраста ископаемых смол различных эпох.

Используемые материалы и методы

Для исследования выбрано 27 образцов ископаемых смол различного географического местоположения и возраста. Диапазон возраста составлял от Т₃ до Q₄. Для получения спектров КРС ископаемых смол использованы спектрометр КРС Virsa (Великобритания) и портативный спектрометр Raport 1064 нм (Россия). На первом этапе проведения эксперимента выполнен подбор оптимальных условий съемки. Спектральная съемка осложнялась наличием у некоторых образцов оксидной пленки, вследствие чего проведение эксперимента не представлялось возможным. Для решения этой проблемы поверхность ископаемых смол очищалась с помощью пилки с абразивностью 100 мкм или исследуемые образцы раскалывались, для последующего проведения спектральной съемки участков без оксидной пленки (рис. 1).

Далее осуществлен подбор экспериментальных условий. В результате подбора определено, что все исследуемые ископаемые смолы обладают различными цветовыми свойствами: светлостью, цветовым тоном и насыщенностью и поэтому подобрать одну длину волны излучения не представлялось возможным. В ходе эксперимента были использованы источники с длинами волн возбуждения 785 и 1064 нм, что позволило не регистрировать флуоресценцию ископаемых смол при проведении измерений, и при этом получить спектральную картину практически без засветки или шумов. При съемке образцов значения мощности варьировались от 10 мВт до 60 мВт, а время накопления сигнала с помощью прибора с зарядовой связью (ПЗС-матрица) от 10 с до 45 с в зависимости от участка съемки. Таким образом, были получены достоверные спектры. Результаты были сохранены в формате .txt.

Обработка данных проводилась в программе Origin 2022. Поскольку образцы были получены при разных условиях была проведена корректировка базовой ли-



Рис. 1. Поверхность образца морского янтаря-сукцинита, покрытая оксидной пленкой (*a*) и скол поверхности образца, подготовленный для проведения спектральной съемки (*b*)

Fig. 1. Surface of a sample of marine amber-succinite covered with oxide film (*a*) and chipped surface of the sample prepared for spectral imaging (*b*)

нии и нормировка полученных спектров на максимум интенсивности. В программе Origin 2022 выполнено сглаживание спектров методом быстрого преобразования Фурье (FFT фильтр) с частотой среза 0,0112. Подобный метод и частота среза были выбраны для удаления лишних шумов, получаемых при съемке и сохранения максимумов интенсивностей, характерных для исследуемых образцов. По результатам съемки получены разрешенные спектры всех образцов.

Для образца T₃ получен спектр с низкой величиной отношения сигнал/шум, в результате для его съемки использован портативный спектрометр Raport 1064 (Россия), имеющий источник лазерного излучения λ = 1064 нм. Время экспозиции и количество повторений регистрации сигнала составило — 1000 мс. Это позволило не использовать флуоресценцию смолы, зарегистрировать колебательные спектры групп v(C=C) и $\sigma(CH_2)$ в диапазонах волновых чисел 1650–1600 см⁻¹ и 1440-1460 см⁻¹ соответственно, необходимых для анализа степени полимеризации ископаемой смолы. Низкочастотная область спектра регистрировалась на спектрометре Virsa с λ =785 нм. Отношение сигнал/шум для спектрометра определялось как разница интенсивности пикового и фонового сигналов выделенной моды спектра, разделенной на квадратный корень интенсивности фонового сигнала. Искомое отношение мод для реализации методики определялась как отношение интенсивностей колебаний v(C=C) и σ(CH₂), после чего полученное число ставилось в соответствие геологическому возрасту вмещающей породы и заносилось в таблицу.

Таблица представляет результаты, содержащие отношение v(C=C)/ σ (CH₂) для образцов, ранжированных по периодам возрастов смол: T₃, ранний (K₁) и поздний (K₂) меловые, палеогеновый (Pg), ранний эоцен (Pg₂), эоцен-олигоцен (Pg₂₋₃), олигоцен-миоцен (Pg₃-N₁), четвертичный (Q) и современность (Q₄).

Результаты исследования

Известно [43], что структура смолы деградирует благодаря окислению, воздействию солнечного излучения, температуре, давлению. В процессе окаменения смолы выполняется множество процессов, среди которых ароматизация, полимеризация и деполимеризация (рис. 2) [44]. В результате получается распад цепей полимерной структуры, составляющей смолу [45], что приводит к образованию компонент C=C. Но затем происходит уменьшение количества v(C=C) связей в структуре смолы, что вызвано процессом окисления и образованием C=O связей [27].

В настоящей работе выполнена оценка степени полимеризации смолы путем вычисления соотношения интенсивности максимумов v(C=C)/ σ (CH₂) 1650–1600 см⁻¹ и 1440–1440 см⁻¹ соответственно. Учтена интенсивность колебания v(C=C), которое от-





Номер образца	Происхождение образца	Возраст вмещающей породы	Фотография образца	Отношение ν(C=C)/σ(CH ₂)
1	Доломитовые Альпы (Северная Италия)	T ₃	0	0,22
2	Ливан (40 км к северо-западу от Дамаска)	K ₁		0,44
3	Чоши (Хонсю, Япония)	K ₁		0,63
4	Хета (Хатанга, Таймыр, Россия)	K ₁ -K ₂		0,60
5	Гресси Лейк (Альберта, Канада)	K ₂		0,84
6	Жданиха (Хатанга)	K ₂		0,78
7	Кудзи (Хонсю, Япония)	K ₂		0,80

Таблица. Перечень и характеристики исследуемых образцов *Table*. List and characteristics of the samples studied

Номер образца	Происхождение образца	Возраст вмещающей породы	Фотография образца	Отношение ν(C=C)/σ(CH ₂)
8	Лямпушка (Якутия)	K ₂		0,89
9	Нью-Джерси (США)	K ₂		0,76
10	Опока-Хая (Якутия)	K ₂		1,07
11	Стародубское (Сахалин)	Pg		0,51
12	Уаза (Северная Франция)	Pg ₂		0,88
13	Найба (Сахалин)	Pg ₂		0,83
14	Клесов (Украина)	Pg ₂₋₃		0,83
15	Доминиканская Республика	Pg ₃		0,84

Таблица. Продолжение

Номер образца	Происхождение образца	Возраст вмещающей породы	Фотография образца	Отношение ν(C=C)/σ(CH ₂)
16	Чиапас (Мексика)	Pg ₃		0,78
17	Гойтше (глессит) (Биттерфилд, Германия)	Pg ₃ –N ₁		0,80
18	Гойтше (сукцинит) (Биттерфилд, Германия)	Pg ₃ –N ₁		0,70
19	Мадагаскар (копал)	Q		1,17
20	Сукцинит (морской янтарь)	Q		1,03
21	Agathis australis (Новая Зеландия)	Q ₄		1,42
22	Callitris (род) (Лонсестон, Тасмания), Австралия (восток Квинсленда и Новый Южный Уэльс)	Q ₄		1,11
23	Picea ajanensis MB-038, Австралия (восток Квинсленда и Новый Южный Уэльс)	Q ₄		1,25

Таблица. Продолжение

Номер образца	Происхождение образца	Возраст вмещающей породы	Фотография образца	Отношение ν(C=C)/σ(CH ₂)
24	Picea ajanensis MB-39	Q ₄		2,27
25	Pinus nigra Австралия (восток Квинсленда и Новый Южный Уэльс)	Q ₄		1,28
26	Pinus pallasiana MB-037	Q ₄		1,49
27	Pinus sibirica МБ-035, Австралия (восток Квинсленда и Новый Южный Уэльс)	Q ₄		1,05

Таблица. Продолжение

ражает степень полимеризации при старении смолы. Установлено, что для диапазона периодов T_3 - K_1 , отношение лежит в диапазоне 0,44–0,60, а для K_2 , Pg, Pg₂, Pg₃, Pg-N₁ — 0,7–0,84. Для диапазона периодов Q и Q₄ наблюдается повышение соотношения до 1,03–2,27. Это связано с тем, что в результате деполимеризации сначала происходит образование двойных C=C связей. Но со временем эти связи подверглись окислению, что привело к уменьшению интенсивности v(C=C) [27].

В результате оценки для всех смол периода Q_4 получено отношение интенсивностей больше единицы, а для смол периодов K_1 - K_2 — меньше единицы. На рис. 3 изображена кривая, отражающая величину отношения v(C=C)/ σ (CH₂) для диапазонов волновых чисел 1650–1600 см⁻¹ и 1440–1460 см⁻¹.

Из рис. 3 и таблицы видны различия величин отношений интенсивностей для групп периодов T_3 - K_1 и Q-Q₄. Установлено, что использованное отношение не различает диапазон периодов K_2 -Pg₃-N₁, для чего необходимы дальнейшие исследования и увеличение выборки образцов. Полученные данные согласуются с работой [44] по изучению ископаемых смол Чехии и Моравии и работой [46] в части балтийского янтаря сукцинита.

Установлено, что в высокочастотном диапазоне длин волн 2600–3100 см⁻¹ спектры похожи. В образцах наблюдались явно выраженные спектральные полосы 2930 см⁻¹, 2873 см⁻¹. Также в спектрах наблюдался выраженный максимум на 2852 см⁻¹. Интенсивность сигналов высокочастотной области от $T_3 \kappa Q_4$ увеличивалась. Отдельно стоит отметить, что в образце T_3 сигналов высокочастотной области не регистрировалось, что может быть связано с низкой степенью полимеризации смолы и отсутствием колебаний лабданового каркаса ее структуры [46]. В области «отпечатка пальца» анализировалось отношение $v(C=C)/\sigma(CH_2)$ для диапазонов 1650–1600 см⁻¹ и 1440–1460 см⁻¹, выбран-





Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики, 2024, том 24, № 6 Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics, 2024, vol. 24, no 6

ное в качестве индикатора старения ископаемых смол. Окисление и процессы старения привели к уменьшению C=C компонент спектра в окаменевшей смоле. Колебательная мода, отсутствующая в образце T_3 , соответствующая v(C=C) на 720 см⁻¹ также наблюдалась в образцах выборки, однако связать ее интенсивность с возрастом смол пока не удалось.

Заключение

В работе были проведены исследования 27 образцов ископаемых смол различного географического местоположения и возраста методом комбинационного рассеяния света. Диапазон возраста составлял от позднего триасового периода до современности. Были установлены различия в величинах соотношения v(C=C)/ σ (CH₂) 1650–1600 см⁻¹ и 1440–1460 см⁻¹ в различии смол триасового, раннего мелового и четвертичного периодов и современности. Было установлено, что с увеличением возраста смолы, степень полимеризации смол

Литература

- Truică G., Teodor E., Litescu S., Radu G. LC-MS and FT-IR characterization of amber artifacts // Open Chemistry. 2012. V. 10. N 6. P. 1882–1889. https://doi.org/10.2478/s11532-012-0103-5
- Xing Q.Y., Yang M., Yang H.X., Zu E.D. Study on the gemological characteristics of amber from Myanmar and Chinese Fushun // Key Engineering Materials. 2013. V. 544. P. 172–177. https://doi. org/10.4028/www.scientific.net/kem.544.172
- Chen D., Zeng Q., Yuan Y., Cui B., Luo W. Baltic amber or Burmese amber: FTIR studies on amber artifacts of Eastern Han Dynasty unearthed from Nanyang // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. V. 222. P. 117270. https://doi. org/10.1016/j.saa.2019.117270
- Broughton P.L. Conceptual frameworks for geographic-botanical affinities of fossil resins // Canadian Journal of Earth Sciences. 1974. V. 11. N 4. P. 583–594. https://doi.org/10.1139/e74-053
- Cunningham A., Gay I.D., Oehlschlager A.C., Langenheim J.H. 13C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers // Phytochemistry. 1983. V. 22. N 4. P. 965–968. https://doi.org/10.1016/0031-9422(83)85031-6
- Langenheim J.H., Beck C.W. Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber // Science. 1965. V. 149. N 3679. P. 52–54. https://doi.org/10.1126/science.149.3679.52
- Pastorelli G., Richter J., Shashoua Y. Evidence concerning oxidation as a surface reaction in Baltic amber // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2012. V. 89. P. 268–269. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.003
- Riquelme F., Ruvalcaba-Sil J.L., Alvarado-Ortega J., Estrada-Ruiz E., Galicia-Chávez M., Porras-Múzquiz H., Stojanoff V., Siddons P.D., Miller L. Amber from México: Coahuilite, Simojovelite and Bacalite // MRS Online Proceedings Library (OPL). 2014. V. 1618. P. 169–180. https://doi.org/10.1557/opl.2014.466
- Sonibare O.O., Agbaje O.B., Jacob D.E., Faithfull J., Hoffmann T., Foley S.F. Terpenoid composition and origin of amber from the Cape York Peninsula, Australia // Australian Journal of Earth Sciences. 2014. V. 61. N 7. P. 979–985. https://doi.org/10.1080/08120099.201 4.960897
- Chekryzhov I.Y., Nechaev V.P., Kononov V.V. Blue-fluorescing amber from Cenozoic lignite, eastern Sikhote-Alin, Far East Russia: preliminary results // International Journal of Coal Geology. 2014. V. 132. P. 6–12. https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.013
- Poulin J., Helwig K. Inside amber: New insights into the macromolecular structure of Class Ib resinite // Organic Geochemistry. 2015. V. 86. P. 94–106. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2015.05.009
- Karolina D., Maja M.S., Magdalena D.S., Grażyna Ż. Identification of treated Baltic amber by FTIR and FT-Raman–a feasibility study //

уменьшалась. Для смол возраста позднего триасового периода было зарегистрировано отсутствие сигналов v(CH₂,CH₃) в высокочастотной области, характерных для лабданового каркаса структуры смол, что свидетельствует о высокой степени деполимперизации структуры смол. Представлен новый метод спектрального анализа для дифференциации ископаемых смол по возрасту от триасового периода до современности, позволяющий спектрально отличить ископаемые смолы друг от друга. Впервые получены спектры комбинационного рассеяния света для ископаемой смолы позднего триасового периода. Показана возможность применения метода для дифференциации смол от позднего триасового периода до современности. Однако для возрастов К₂-Рg-N₁ существенных различий величинах соотношения мод выявлено не было, в связи с чем смолы данного возраста нуждаются в дальнейших исследованиях, проясняющих влияние условия окружающей среды: климата, растительности условий фоссилизации, при которых происходили превращения живицы в смолу.

References

- Truică G., Teodor E., Litescu S., Radu G. LC-MS and FT-IR characterization of amber artifacts. *Open Chemistry*, 2012, vol. 10, no. 6, pp. 1882–1889. https://doi.org/10.2478/s11532-012-0103-5
- Xing Q.Y., Yang M., Yang H.X., Zu E.D. Study on the gemological characteristics of amber from Myanmar and Chinese Fushun. *Key Engineering Materials*, 2013, vol. 544, pp. 172–177. https://doi. org/10.4028/www.scientific.net/kem.544.172
- Chen D., Zeng Q., Yuan Y., Cui B., Luo W. Baltic amber or Burmese amber: FTIR studies on amber artifacts of Eastern Han Dynasty unearthed from Nanyang. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, vol. 222, pp. 117270. https://doi. org/10.1016/j.saa.2019.117270
- Broughton P.L. Conceptual frameworks for geographic-botanical affinities of fossil resins. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1974, vol. 11, no. 4, pp. 583–594. https://doi.org/10.1139/e74-053
- Cunningham A., Gay I.D., Oehlschlager A.C., Langenheim J.H. 13C NMR and IR analyses of structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers. *Phytochemistry*, 1983, vol. 22, no. 4, pp. 965–968. https://doi.org/10.1016/0031-9422(83)85031-6
- Langenheim J.H., Beck C.W. Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. *Science*, 1965, vol. 149, no. 3679, pp. 52–54. https://doi.org/10.1126/science.149.3679.52
- Pastorelli G., Richter J., Shashoua Y. Evidence concerning oxidation as a surface reaction in Baltic amber. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, vol. 89, pp. 268– 269. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.003
- Riquelme F., Ruvalcaba-Sil J.L., Alvarado-Ortega J., Estrada-Ruiz E., Galicia-Chávez M., Porras-Múzquiz H., Stojanoff V., Siddons P.D., Miller L. Amber from México: Coahuilite, Simojovelite and Bacalite. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 2014, vol. 1618, pp. 169– 180. https://doi.org/10.1557/opl.2014.466
- Sonibare O.O., Agbaje O.B., Jacob D.E., Faithfull J., Hoffmann T., Foley S.F. Terpenoid composition and origin of amber from the Cape York Peninsula, Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 2014, vol. 61, no. 7, pp. 979–985. https://doi.org/10.1080/08120099 .2014.960897
- Chekryzhov I.Y., Nechaev V.P., Kononov V.V. Blue-fluorescing amber from Cenozoic lignite, eastern Sikhote-Alin, Far East Russia: preliminary results. *International Journal of Coal Geology*, 2014, vol. 132, pp. 6–12. https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.07.013
- Poulin J., Helwig K. Inside amber: New insights into the macromolecular structure of Class Ib resinite. Organic Geochemistry, 2015, vol. 86, pp. 94–106. https://doi.org/10.1016/j. orggeochem.2015.05.009
- 12. Karolina D., Maja M.S., Magdalena D.S., Grażyna Ż. Identification of treated Baltic amber by FTIR and FT-Raman–a feasibility study.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2022. V. 279. P. 121404. https://doi.org/10.1016/j. saa.2022.121404

- Xing Y.Y. Application of attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR) for amber identification and research // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis. 2016. V. 36. N 7. P. 2066–2070. (in Chinese). https://doi. org/10.3964/j.issn.1000-0593(2016)07-2066-05
- Park J., Yun E., Kang H., Ahn J., Kim G. IR and py/GC/MS examination of amber relics excavated from 6th century royal tomb in Korean Peninsula // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2016. V. 165. P. 114–119. https://doi. org/10.1016/j.saa.2016.04.015
- Wolfe A.P., McKellar R.C., Tappert R., Sodhi R.N., Muehlenbachs K. Bitterfeld amber is not Baltic amber: Three geochemical tests and further constraints on the botanical affinities of succinite // Review of Palaeobotany and Palynology. 2016. V. 225. P. 21–32. https://doi. org/10.1016/j.revpalbo.2015.11.002
- Havelcová M., Machovič V., Špaldoňová A., Lapčák L., Hendrych J., Adam M. Characterization of Eocene fossil resin from Moravia, Czech Republic: Insights into macromolecular structure // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2019. V. 215. P. 176–186. https://doi.org/10.1016/j. saa.2019.02.058
- Cotton L.J., Vollrath F., Brasier M.D., Dicko C. Chemical relationships of ambers using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy // Geological Society Special Publication. 2017. V. 448. N 1. P. 413–424. https://doi.org/10.1144/ sp448.22
- Sroczyński D., Malinowski Z. Spectroscopic investigations (FT-IR, UV, 1H and 13C NMR) and DFT/TD-DFT calculations of potential analgesic drug 2-[2-(dimethylamino) ethyl]-6-methoxy-4-(pyridin-2yl)-1 (2H)-phthalazinone // Journal of Molecular Structure. 2017. V. 1150. P. 614–628. https://doi.org/10.1016/j. molstruc.2017.09.020
- Montoro O.R., Tortajada J., Lobato Á., Baonza V.G., Taravillo M. Theoretical (DFT) and experimental (Raman and FTIR) spectroscopic study on communic acids, main components of fossil resins // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. V. 224. P. 117405. https://doi.org/10.1016/j. saa.2019.117405
- Kocsis L., Usman A., Jourdan A.L., Hassan S.H., Jumat N., Daud D., Briguglio A., Slik F., Rinyu L., Futó I. The Bruneian record of "Borneo Amber": A regional review of fossil tree resins in the Indo-Australian Archipelago // Earth-Science Reviews. 2020. V. 201. P. 103005. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103005
- Odriozola C.P., Garrido-Cordero J.A., Daura Luján J., Sanz M. Resincoated beads in Iberian Late Prehistory (3rd–2nd millennia BCE) // Materials and Manufacturing Processes. 2020. V. 35. N 13. P. 1420– 1423. https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1750634
- Zhao T., Wang Y., Liu L., Li Y. Gemological and spectral characteristics of Mexican red blue amber // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis. 2021. V. 41. N 8. P. 2618–2625. (in Chinese). https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2618-08
- 23. Cockx P., Tappert R., Muehlenbachs K., Somers C., McKellar R.C. Amber from a Tyrannosaurus rex bonebed (Saskatchewan, Canada) with implications for paleoenvironment and paleoecology // Cretaceous Research. 2021. V. 125. P. 104865. https://doi. org/10.1016/j.cretres.2021.104865
- Musa M., Kaye T.G., Bieri W., Peretti A. Burmese amber compared using micro-attenuated total reflection infrared spectroscopy and ultraviolet imaging // Applied Spectroscopy. 2021. V. 75. N 7. P. 839– 845. https://doi.org/10.1177/0003702820986880
- López-Morales G., Espinosa-Luna R., Frausto-Reyes C. Optical characterization of amber from Chiapas, Mexico // Proceedings of SPIE. 2013. V. 8873. P. 887311. https://doi.org/10.1117/12.2024701
- Rao Z., Dong K., Yang X., Lin J., Cui X., Zhou R., Deng Q. Natural amber, copal resin and colophony investigated by UV-VIS, infrared and Raman spectrum // Science China Physics, Mechanics and Astronomy. 2013. V. 56. N 8. P. 1598–1602. https://doi.org/10.1007/ s11433-013-5144-z
- Pastorelli G., Shashoua Y., Richter J. Surface yellowing and fragmentation as warning signs of depolymerisation in Baltic amber // Polymer Degradation and Stability. 2013. V. 98. N 11. P. 2317–2322. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.009

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, vol. 279, pp. 121404. https://doi.org/10.1016/j. saa.2022.121404

- Xing Y.Y. Application of attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-FTIR) for amber identification and research. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, vol. 36, no. 7, pp. 2066–2070. (in Chinese). https:// doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2016)07-2066-05
- Park J., Yun E., Kang H., Ahn J., Kim G. IR and py/GC/MS examination of amber relics excavated from 6th century royal tomb in Korean Peninsula. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, vol. 165, pp. 114–119. https://doi. org/10.1016/j.saa.2016.04.015
- Wolfe A.P., McKellar R.C., Tappert R., Sodhi R.N., Muehlenbachs K. Bitterfeld amber is not Baltic amber: Three geochemical tests and further constraints on the botanical affinities of succinite. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 2016, vol. 225, pp. 21–32. https://doi. org/10.1016/j.revpalbo.2015.11.002
- Havelcová M., Machovič V., Špaldoňová A., Lapčák L., Hendrych J., Adam M. Characterization of Eocene fossil resin from Moravia, Czech Republic: Insights into macromolecular structure. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, vol. 215, pp. 176–186. https://doi.org/10.1016/j. saa.2019.02.058
- Cotton L.J., Vollrath F., Brasier M.D., Dicko C. Chemical relationships of ambers using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Geological Society Special Publication*, 2017, vol. 448, no. 1, pp. 413–424. https://doi. org/10.1144/sp448.22
- Sroczyński D., Malinowski Z. Spectroscopic investigations (FT-IR, UV, 1H and 13C NMR) and DFT/TD-DFT calculations of potential analgesic drug 2-[2-(dimethylamino) ethyl]-6-methoxy-4-(pyridin-2yl)-1 (2H)-phthalazinone. *Journal of Molecular Structure*, 2017, vol. 1150, pp. 614–628. https://doi.org/10.1016/j. molstruc.2017.09.020
- Montoro O.R., Tortajada J., Lobato Á., Baonza V.G., Taravillo M. Theoretical (DFT) and experimental (Raman and FTIR) spectroscopic study on communic acids, main components of fossil resins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, vol. 224, pp. 117405. https://doi.org/10.1016/j. saa.2019.117405
- Kocsis L., Usman A., Jourdan A.L., Hassan S.H., Jumat N., Daud D., Briguglio A., Slik F., Rinyu L., Futó I. The Bruneian record of "Borneo Amber": A regional review of fossil tree resins in the Indo-Australian Archipelago. *Earth-Science Reviews*, 2020, vol. 201, pp. 103005. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.103005
- Odriozola C.P., Garrido-Cordero J.A., Daura Luján J., Sanz M. Resincoated beads in Iberian Late Prehistory (3rd–2nd millennia BCE). *Materials and Manufacturing Processes*, 2020, vol. 35, no. 13, pp. 1420–1423. https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1750634
- Zhao T., Wang Y., Liu L., Li Y. Gemological and spectral characteristics of Mexican red blue amber. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, vol. 41, no. 8, pp. 2618–2625. (in Chinese). https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2618-08
- Cockx P., Tappert R., Muehlenbachs K., Somers C., McKellar R.C. Amber from a Tyrannosaurus rex bonebed (Saskatchewan, Canada) with implications for paleoenvironment and paleoecology. *Cretaceous Research*, 2021, vol. 125, pp. 104865. https://doi.org/10.1016/j. cretres.2021.104865
- Musa M., Kaye T.G., Bieri W., Peretti A. Burmese amber compared using micro-attenuated total reflection infrared spectroscopy and ultraviolet imaging. *Applied Spectroscopy*, 2021, vol. 75, no. 7, pp. 839–845. https://doi.org/10.1177/0003702820986880
- López-Morales G., Espinosa-Luna R., Frausto-Reyes C. Optical characterization of amber from Chiapas, Mexico. *Proceedings of SPIE*, 2013, vol. 8873, pp. 887311. https://doi.org/10.1117/12.2024701
- 26. Rao Z., Dong K., Yang X., Lin J., Cui X., Zhou R., Deng Q. Natural amber, copal resin and colophony investigated by UV-VIS, infrared and Raman spectrum. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2013, vol. 56, no. 8, pp. 1598–1602. https://doi. org/10.1007/s11433-013-5144-z
- Pastorelli G., Shashoua Y., Richter J. Surface yellowing and fragmentation as warning signs of depolymerisation in Baltic amber. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, vol. 98, no. 11, pp. 2317– 2322. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.009

- Truică G., Ditaranto N., Caggiani M., Mangone A., Liţescu S., Teodor E., Sabbatini L., Radu G. A multi-analytical approach to amber characterisation // Chemical Papers. 2014. V. 68. N 1. P. 15–21. https://doi.org/10.2478/s11696-013-0415-8
- Havelcová M., Machovič V., Linhartová M., Lapčák L., Přichystal A., Dvořák Z. Vibrational spectroscopy with chromatographic methods in molecular analyses of Moravian amber samples (Czech Republic) // Microchemical Journal. 2016. V. 128. P. 153–160. https://doi. org/10.1016/j.microc.2016.04.010
- Cai L., Wang Y., Liu X., Huang Y. Spectroscopic characteristics of amber, copal resin and the improved derivatives // Huadong Ligong Daxue Xuebao/Journal of East China University of Science and Technology. 2020. V. 46. N 2. P. 227–233. (in Chinese). https://doi. org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190107002
- Colomban P., Franci G.S., Koleini F. On-site Raman spectroscopic study of beads from the necropolis of Vohemar, Northern Madagascar (>13th C.) // Heritage. 2021. V. 4. N 1. P. 524–540. https://doi. org/10.3390/heritage4010031
- Rygula A., Klisińska-Kopacz A., Krupska P., Kuraś E., del Hoyo-Meléndez J.M. The surface degradation of Baltic amber: The depthprofiling analysis and its application to historical object // Journal of Raman Spectroscopy. 2021. V. 52. N 1. P. 123–129. https://doi. org/10.1002/jrs.5942
- Dai L.-L., Shi G.H., Yuan Y., Jiang X., Liu W.Q. Influences on baltic amber spectral characteristics under thermal optimization with multiple conditions // Spectroscopy and Spectral Analysis. 2021. V. 41. N 4. P. 1300–1305. (in Chinese). https://doi.org/10.3964/j. issn.1000-0593(2021)04-1300-06
- Jehlička J., Edwards H.G.M., Villar S.E.J., Frank O. Raman spectroscopic study of the complex aromatic mineral idrialite // Journal of Raman Spectroscopy. 2006. V. 37. N 7. P. 771–776. https:// doi.org/10.1002/jrs.1497
- 35. Wang Y., Shi G.H., Shi W., Wu R.H. Infrared spectral characteristics of ambers from three main sources (Baltic, Dominica and Myanmar) // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis. 2015. V. 35. N 8. P. 2164–2169. (in Chinese). https://doi. org/10.3964/j.issn.1000-0593(2015)08-2164-06
- Gaigalas A., Halas S. Stable isotopes (H, C, S) and the origin of Baltic amber // Geochronometria. 2009. V. 33. N 1. P. 33–36. https://doi. org/10.2478/v10003-009-0001-9
- 37. Богдасаров М.А., Богдасаров А.А., Мартиросян О.В. Инфракрасная спектрометрия ископаемых смол из меловых отложений Болгарии // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2011. № 4(196). С. 15–17.
- 38. Мартиросян О.В., Богдасаров М.А. Ископаемые смолы: диагностика, классификация и структурные преобразования в условиях термального воздействия // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2014. № 4(232). С. 10–15.
- 39. Cockx P., Tappert R., Muehlenbachs K., Somers C., McKellar R.C. Amber from a Tyrannosaurus rex bonebed (Saskatchewan, Canada) with implications for paleoenvironment and paleoecology // Cretaceous Research. 2021. V. 125. P. 104865. https://doi. org/10.1016/j.cretres.2021.104865
- Pastorelli G., Shashoua Y., Richter J. Hydrolysis of Baltic amber during thermal ageing — An infrared spectroscopic approach // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2013. V. 106. P. 124–128. https://doi.org/10.1016/j. saa.2012.12.072
- Pagacz J., Stach P., Natkaniec-Nowak L., Naglik B., Drzewicz P. Preliminary thermal characterization of natural resins from different botanical sources and geological environments // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2019. V. 138. N 6. P. 4279–4288. https:// doi.org/10.1007/s10973-019-08157-0
- Peris-Díaz M.D., Łydżba-Kopczyńska B., Sentandreu E. Raman spectroscopy coupled to chemometrics to discriminate provenance and geological age of amber // Journal of Raman Spectroscopy. 2018. V. 49. N 5. P. 842–851. https://doi.org/10.1002/jrs.5357
- Naglik B., Mroczkowska-Szerszeń M., Dumańska-Słowik M., Natkaniec-Nowak L., Drzewicz P., Stach P., Żukowska G. Fossil resins–constraints from portable and laboratory near-infrared raman spectrometers // Minerals. 2020. V. 10. N 2. P. 104. https://doi. org/10.3390/min10020104
- Jehlička J., Jorge Villar S.E., Edwards H.G.M. Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater

- Truică G., Ditaranto N., Caggiani M., Mangone A., Liţescu S., Teodor E., Sabbatini L., Radu G. A multi-analytical approach to amber characterisation. *Chemical Papers*, 2014, vol. 68, no. 1, pp. 15–21. https://doi.org/10.2478/s11696-013-0415-8
- Havelcová M., Machovič V., Linhartová M., Lapčák L., Přichystal A., Dvořák Z. Vibrational spectroscopy with chromatographic methods in molecular analyses of Moravian amber samples (Czech Republic). *Microchemical Journal*, 2016, vol. 128, pp. 153–160. https://doi. org/10.1016/j.microc.2016.04.010
- Cai L., Wang Y., Liu X., Huang Y. Spectroscopic characteristics of amber, copal resin and the improved derivatives. *Huadong Ligong Daxue Xuebao/Journal of East China University of Science and Technology*, 2020, vol. 46, no. 2, pp. 227–233. (in Chinese). https:// doi.org/10.14135/j.cnki.1006-3080.20190107002
- Colomban P., Franci G.S., Koleini F. On-site Raman spectroscopic study of beads from the necropolis of Vohemar, Northern Madagascar (>13th C.). *Heritage*, 2021, vol. 4, no. 1, pp. 524–540. https://doi. org/10.3390/heritage4010031
- Rygula A., Klisińska-Kopacz A., Krupska P., Kuraś E., del Hoyo-Meléndez J.M. The surface degradation of Baltic amber: The depthprofiling analysis and its application to historical object. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2021, vol. 52, no. 1, pp. 123–129. https://doi. org/10.1002/jrs.5942
- Dai L.-L., Shi G.H., Yuan Y., Jiang X., Liu W.Q. Influences on baltic amber spectral characteristics under thermal optimization with multiple conditions. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, vol. 41, no. 4, pp. 1300–1305. (in Chinese). https://doi.org/10.3964/j. issn.1000-0593(2021)04-1300-06
- Jehlička J., Edwards H.G.M., Villar S.E.J., Frank O. Raman spectroscopic study of the complex aromatic mineral idrialite. *Journal* of Raman Spectroscopy, 2006, vol. 37, no. 7, pp. 771–776. https://doi. org/10.1002/jrs.1497
- 35. Wang Y., Shi G.H., Shi W., Wu R.H. Infrared spectral characteristics of ambers from three main sources (Baltic, Dominica and Myanmar). *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi/Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, vol. 35, no. 8, pp. 2164–2169. (in Chinese). https:// doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2015)08-2164-06
- Gaigalas A., Halas S. Stable isotopes (H, C, S) and the origin of Baltic amber. *Geochronometria*, 2009, vol. 33, no. 1, pp. 33–36. https://doi. org/10.2478/v10003-009-0001-9
- Bogdasarov M.A., Bogdasarov A.A., Martirosyan O.V. Infrared spectrometry of fossil resins from cretaceous deposits of Bulgaria. *Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2011, no. 4(196), pp. 15–17. (in Russian)
- Martirosyan O.V., Bogdasarov M.A. Fossil resins: diagnostics, classification and structural transformation under the thermal influence. Vestnik of the Institute of Geology of the Komi Science Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2014, no. 4(232), pp. 10–15. (in Russian)
- Cockx P., Tappert R., Muehlenbachs K., Somers C., McKellar R.C. Amber from a Tyrannosaurus rex bonebed (Saskatchewan, Canada) with implications for paleoenvironment and paleoecology. *Cretaceous Research*, 2021, vol. 125, pp. 104865. https://doi.org/10.1016/j. cretres.2021.104865
- Pastorelli G., Shashoua Y., Richter J. Hydrolysis of Baltic amber during thermal ageing — An infrared spectroscopic approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, vol. 106, pp. 124–128. https://doi.org/10.1016/j. saa.2012.12.072
- Pagacz J., Stach P., Natkaniec-Nowak L., Naglik B., Drzewicz P. Preliminary thermal characterization of natural resins from different botanical sources and geological environments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, vol. 138, no. 6, pp. 4279–4288. https://doi.org/10.1007/s10973-019-08157-0
- Peris-Díaz M.D., Łydżba-Kopczyńska B., Sentandreu E. Raman spectroscopy coupled to chemometrics to discriminate provenance and geological age of amber. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018, vol. 49, no. 5, pp. 842–851. https://doi.org/10.1002/jrs.5357
- Naglik B., Mroczkowska-Szerszeń M., Dumańska-Słowik M., Natkaniec-Nowak L., Drzewicz P., Stach P., Żukowska G. Fossil resins–constraints from portable and laboratory near-infrared raman spectrometers. *Minerals*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 104. https://doi. org/10.3390/min10020104
- Jehlička J., Jorge Villar S.E., Edwards H.G.M. Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater

sediments // Journal of Raman Spectroscopy. 2004. V. 35. N 8-9. P. 761–767. https://doi.org/10.1002/jrs.1191

- 45. Li X., Wang Y., Shi G., Lu R., Li Y. Evaluation of natural ageing responses on Burmese amber durability by FTIR spectroscopy with PLSR and ANN models // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2023. V. 285. P. 121936. https://doi. org/10.1016/j.saa.2022.121936
- 46. Brody R.H., Edwards H.G.M., Pollard A.M. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2001. V. 57. N 6. P. 1325–1338. https://doi.org/10.1016/s1386-1425(01)00387-0

Авторы

Зюбин Андрей Юрьевич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, sc 57193159520, https://orcid.org/0000-0002-9766-1408, azubin@mail.ru

Кундалевич Анна Анатольевна — младший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, 💽 57219604837, https:// orcid.org/0000-0001-7428-6441, AKundalevich@kantiana.ru

Зозуля Александр Сергеевич — младший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, вс 57193159520, https:// orcid.org/0000-0001-5717-8625, zozul97@mail.ru

Богдасаров Максим Альбертович — доктор геолого-минералогических наук, профессор, проректор по научной работе, Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина, Брест, 224016, Республика Беларусь, sc 57191968270, https://orcid.org/0000-0002-2039-679X, bogdasarov73@mail.ru

Демишкевич Елизавета Александровна — младший научный сотрудник, Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, SC 57219605515, https://orcid.org/0000-0001-9481-1549, LDemishkevich@kantiana.ru

Самусев Илья Геннадьевич — кандидат физико-математических наук, директор Научно-образовательного центра «Фундаментальная и прикладная фотоника. Нанофотоника», Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, 236041, Российская Федерация, sc 12779220200, https://orcid.org/0000-0001-5026-7510, ISamusev@kantiana.ru

Статья поступила в редакцию 23.07.2024 Одобрена после рецензирования 20.09.2024 Принята к печати 15.11.2024 sediments. Journal of Raman Spectroscopy, 2004, vol. 35, no. 8-9, pp. 761–767. https://doi.org/10.1002/jrs.1191

- 45. Li X., Wang Y., Shi G., Lu R., Li Y. Evaluation of natural ageing responses on Burmese amber durability by FTIR spectroscopy with PLSR and ANN models. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, vol. 285, pp. 121936. https://doi. org/10.1016/j.saa.2022.121936
- Brody R.H., Edwards H.G.M., Pollard A.M. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2001, vol. 57, no. 6, pp. 1325–1338. https://doi.org/10.1016/s1386-1425(01)00387-0

Authors

Andrey Yu. Zyubin — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, Sc 57193159520, https://orcid.org/0000-0002-9766-1408, azubin@mail.ru

Anna A. Kundalevich — Junior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, SC 57219604837, https://orcid.org/0000-0001-7428-6441, AKundalevich@kantiana.ru

Aleksandr S. Zozulya — Junior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, SC 57193159520, https://orcid.org/0000-0001-5717-8625, zozul97@ mail.ru

Maksim A. Bahdasarau — D.Sc. (Geology and Mineralogy), Professor, Vice-Rector for Science, Brest State A.S. Pushkin University, Brest, 224016, Belarus, SS 57191968270, https://orcid.org/0000-0002-2039-679X, bogdasarov73@mail.ru

Elizaveta A. Demishkevich — Junior Researcher, Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, SC 57219605515, https://orcid.org/0000-0001-9481-1549, LDemishkevich@kantiana.ru

Ilia G. Samusev — PhD (Physics & Mathematics), Head of the Research & Educational Center "Fundamental and Applied Photonics. Nanophotonics", Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236041, Russian Federation, sc 12779220200, https://orcid.org/0000-0001-5026-7510, ISamusev@kantiana.ru

Received 23.07.2024 Approved after reviewing 20.09.2024 Accepted 15.11.2024



Работа доступна по лицензии Creative Commons «Attribution-NonCommercial»