

# UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta  
Katedra analytické chemie

## **Chemická analýza unikátních jantarových náhrdelníků z lokality Mikulovice**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Autor:

Vojtěch Zemek

Studijní obor:

Analytická chemie

Vedoucí práce:

RNDr. Lukáš Kučera, Ph.D.

Olomouc 2022

## **Bibliografická identifikace:**

Jméno a příjmení autora: Vojtěch Zemek

Název práce: Chemická analýza unikátních jantarových náhrdelníků z lokality Mikulovice

Typ práce: diplomová

Pracoviště: Katedra analytické chemie

Vedoucí práce: RNDr. Lukáš Kučera, Ph. D.

Rok odevzdání práce: 2022

Anotace:

V diplomové práci byl jantarový náhrdelník z doby bronzové nalezený v Mikulovicích u Pardubic analyzován pomocí infračervené spektroskopie, rentgenofluorescenční analýzy a Ramanovy spektroskopie. Na základě charakteristických znaků v infračerveném spektru byly vzorky rozděleny do několika skupin. Pomocí rentgenofluorescenční analýzy byla v několika kusech jantarových korálek detekována měď a s využitím Ramanovy spektroskopie podpořena hypotéza, že vybrané vzorky jantaru (s a bez přítomnosti mědi) jsou přibližně stejného stáří. To poukazuje na absorpci mědi z okolních měděných, anebo bronzových předmětů. Byl proveden i experiment simulující stárnutí, pozorovány byly charakteristické změny provázející stárnutí jantaru.

Klíčová slova: Jantar, Archeologický jantar, Mikulovice u Pardubic, FTIR, RFA, Ramanova spektroskopie

Počet stran: 48

Počet příloh: 0

Jazyk: Čeština

## **Bibliographical identification:**

Author's first name and surname: Vojtěch Zemek

Title: Chemical analysis of unique amber necklaces from Mikulovice site

Type of thesis: master's

Department: Department of Analytical Chemistry

Supervisor: RNDr. Lukáš Kučera, Ph. D.

The year of submission: 2022

Annotation:

In this diploma thesis, Bronze age amber necklace found in Mikulovice site near Pardubice was analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and Raman spectroscopy. Based on results from infrared spectroscopy, amber artefacts were divided into several groups. Through the X-ray fluorescence spectroscopy, copper was detected in some amber bead. Use of Raman spectroscopy supported the premise of selected amber samples (with or without copper) being approximately the same age. This indicates absorption of copper from surrounding copper or bronze objects. Experiment simulating ageing was also conducted, characteristic changes were observed.

Keywords: Amber, Archeological amber, Mikulovice u Pardubic, FTIR, XRF, Raman spectroscopy

Number of pages: 48

Number of appendices: 0

Language: Czech

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Souhlasím s tím, aby má práce byla zpřístupněna v knihovně Katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci a v informačním systému Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci 21. 4. 2022 .....

Podpis

**Poděkování:**

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu práce RNDr. Lukáši Kučerovi Ph.D. za čas a ochotu, kterou mi projevoval během práce, pomoc s vyhodnocením výsledků a nápady, bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Dále děkuji Anně Kalábkové, která odebrala vzorky z náhrdelníků a změřila část rentgenofluorescenčních spekter. Velké díky patří mé rodině, která mě nejen při psaní této práce, ale při celém studiu velmi podporovala.

# Obsah:

Seznam použitých zkratk:	6
1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
2.1. Jantar	8
2.2. Využití jantaru člověkem a naleziště Mikulovice	11
2.3. Možnosti analýzy jantaru a jantarových výrobků	13
2.3.1. Metody vibrační spektrometrie, fluorescenční a metody využívající rentgenové záření	13
2.3.2. Hmotnostní spektrometrie	20
2.3.3. Separační techniky	22
2.3.4. Spektroskopie nukleární magnetické rezonance	25
3. Praktická část	28
3.1. Infračervená spektroskopie	28
3.2. Ramanova spektroskopie	28
3.3. Rentgeno-fluorescenční analýza	28
3.4. Experiment simulující stárnutí jantaru	28
4. Výsledky a diskuze	29
4.1. Infračervená spektroskopie	29
4.2. Rentgenofluorescenční analýza	34
4.3. Ramanova spektroskopie	37
4.4. Experiment simulující stárnutí jantaru	39
5. Závěr	42
6. Seznam použité literatury:	43

## Seznam použitých zkratek:

APCI: Chemická ionizace za atmosférického tlaku

APPI: Fotoionizace za atmosférického tlaku

ATR-FTIR: Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací využívající zeslabeného úplného odrazu

CE: Kapilární elektroforéza

ESI-MS: Hmotnostní spektrometrie s elektrosprejovou ionizací

FTIR: Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

GC/MS: Plynová chromatografie s hmotnostní spektrometrií

HPLC-MS: Vysokoučinná kapalinová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií

HS-SPME: Headspace mikroextrakce tuhou fází

LDI: Laserová desorpce-ionizace

LDI-MS: Hmotnostní spektrometrie s laserovou desorpcí-ionizací

MS: Hmotnostní spektrometrie

NMR: Spektroskopie nukleární magnetické rezonance

PCA: Analýza hlavních komponent

PIXE: Částicově indukovaná emise rentgenového záření

PLS-DA: Projekce do latentních struktur-diskriminační analýza

Py/GC-MS: Pyrolýza spojená s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií

RFA: Rentgenofluorescenční analýza

SEM/EDX: Skenovací elektronová mikroskopie spojená s energiově disperzní rentgenovou spektroskopií

TLC: Chromatografie na tenké vrstvě

VAR-FTIR: Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací využívající variabilního úhlu odrazu

XPS: Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XRD: Rentgenová difrakce

# 1. Úvod

Pokud navštívíte obec Mikulovice u Pardubic, část v Loučkách, uvidíte čtvrt nově postavených rodinných domků. Během archeologického průzkumu předcházejícího výstavbě těchto rodinných domů byly objeveny artefakty dokládající osídlení místa z doby před přibližně 2300 – 1700 lety před Kristem. Jednalo se o hroby starší doby bronzové, přesněji tzv. Únětické kultury s velkým množstvím archeologických nálezů. Unikátnost této lokality spočívala zejména ve velkém množství nálezů z jantaru, včetně jantarových náhrdelníků, jejichž estetické kvality byly nadčasové. [1,2] Na jeden z těchto náhrdelníků byla zaměřena pozornost, jejíž výsledky jsou sepsány v této práci. Určení původu jantaru, ze kterého byly vyrobeny korálky, a obecně zjištění dalších informací, které by mohly pomoci s pochopením tehdejších Mikulovic a ostatně i celé epochy doby bronzové na území Česka, bylo našim vytyčeným cílem. Pro průzkum jantarových náhrdelníků byly zvoleny instrumentální metody analytické chemie, zejména infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), rentgenofluorescenční analýza (RFA) a Ramanova spektroskopie. Do současnosti bylo publikováno značné množství prací zabývajících se jantarem, zejména s využitím infračervené spektroskopie. [3] Existují databáze spekter fosilních pryskyřic, čímž se naše práce se sledováním možného původu jantaru do velké míry zjednodušila. [4] Právě s využitím velkého množství publikací z této oblasti a pokročilých statistických metod byla vedena praktická část této diplomové práce. Další směr našeho zkoumání představuje využití rentgenové fluorescenční analýzy pro detekci mědi v kouscích jantaru. Očekávání, se kterým jsme do této části práce vstupovali, byl zvýšený obsah mědi v jantaru v situaci, kdy jsou měděné, či bronzové předměty v blízkosti artefaktů z jantaru. A tak tedy nejen jantar, ale i možné okolní předměty v náhrdelníku, případně hrobě byly tématem, kterému se tato práce věnuje.



## 2. Teoretická část

### 2.1. Jantar

Baltské zlato, hořící kámen (*Bernstein*), anebo zářící Slunce (volný překlad z řeckého *elektron*) jsou jen některá pojmenování substance, kterou v češtině známe jako jantar. Použití těchto termínů evokuje význam v rozličných kulturách, ostatně již od pravěku z něj byly vyráběny šperky, sošky, či jiná umělecká díla. Jako příklad z relativně novodobých dějin můžeme zmínit např. famózní Jantarovou komnatu. S významem tohoto výjimečného materiálu byla spojena mnohdy i velká finanční hodnota, ostatně nebylo neobvyklé, že byl srovnáván se zlatem. [5,6,7,8]

Materiál nazývaný jantarem můžeme charakterizovat jako fosilizovanou pryskyřici jehličnanů. Jedná se o látky s přibližným obsahem 80 % uhlíku, 10 % vodíku a 10 % kyslíku. [3] Jedná se o látku s hustotou 1,05 – 1,096 g/cm<sup>3</sup>, která se vyskytuje v různých barevných variantách, od odstínu kosti, přes medovou až po načervenalou nebo tmavě hnědou. Známé jsou i další možnosti zabarvení, jako modrá či zelená. [9] Je možné se setkat i s jantarem v barvě, která se v přírodě nevyskytuje. Tato variace je vyrobena uměle v autoklávu za přítomnosti požadovaného prostředí pro jejich vznik. Autoklávováním lze docílit např. zprůhlednění jantaru, pokud je prováděno v atmosféře kyslíku, lze získat „červený jantar“, stejně tak, je-li proces prováděn za přítomnosti vody, výsledkem může být jantar mléčné barvy. Tyto procesy mohou být technologicky poměrně náročné a někdy je voleno prosté potahování jantaru polymerovou fólií. [10] Vyskytují i pryskyřice mladší, zvané kopály (Tab. I).

**Tab. I** – Rozdělení současných a fosilních pryskyřic [11]

Typ pryskyřice	Věk na základě radiokarbonové metody (roky)
Současná pryskyřice	0 – 250
Stará pryskyřice	250 – 5 000
Subfosilní pryskyřice	5 000 – 40 000
Fosilní pryskyřice (Jantar)	více než 40 000

Oproti jantaru se vyznačují například menší tvrdostí, nižším bodem tání a lepší rozpustností. [11] Pravý jantar při zkoušce čichem zapáchá po pryskyřici borovic, pokud je zapálen, hoří čadivým plamenem. Rozlišit od syntetických napodobenin lze přiložením horké

jehly, kdy dojde pouze k vytvoření mělkého důlku, zatímco u plastové imitace se obvykle dostaneme mnohem hlouběji, případně jehla projde skrz. U přírodních jantarů, oproti syntetickým náhražkám a kopálům, nedochází k nalepení na horkou jehlu. Další zkouškou je ponoření do slané vody, kde vhodné množství soli pro upravení hustoty, v případě Baltského jantaru je doporučeno 23 g soli na 200 ml vody, zajistí, že jantar bude plavat, zatímco syntetické náhražky by měly klesat ke dnu, nicméně v případě polystyrenu či polyethylenu je hustota nízká a tato zkouška může zmást. Většina typů je charakteristická nerozpustností v acetonu, což je může pomoci rozlišit od kopálů. [9,12]

Celý proces vzniku jantaru má několik charakteristických kroků. Po tom, co je pryskyřice vyloučena, dojde k naakumulování v oblasti dutin stromu, pod kůrou, vedle rostliny, případně při jejích kořenech. Následně je vodou, ať už se stromem, nebo zvlášť, přenesena a usazena. V místech usazení začne probíhat diagenese pryskyřice do fosilie, následně s erozí prostředí může být materiál uvolněn zpět do moře a usazen na jiném místě, přičemž tyto procesy se mohou do doby vyzvednutí několikrát opakovat. Jejich výsledkem je polymerizace, síťování polymerů a oxidace. [6,13] Vedle hlavní polymerizované části (polymerní řetězec se liší v závislosti na typu jantaru) se v jantarech nacházejí také volné organické látky, kterých bylo doposud identifikováno více než 100 druhů. Dále obsahuje jantar také v malé míře anorganickou složku. [10] Vliv na složení jantaru má mnoho faktorů, jako podmínky prostředí, ve kterém se strom produkující pryskyřici nacházel, jak vzniklá pryskyřice fosilizovala a zrála, věk jantaru a v neposlední řadě následující vytěžení a případnou úpravu lidskou činností. [14]

Patrně nejznámějším jantarem je jantar baltský, Sukcinit. Jeho vznik se datuje do doby třetihor – Paleogénu, resp. Eocénu (56 až 33,9 milionů let) [15]. Poznamenejme jen, že odhad o množství vyprodukovaného Baltského jantaru činí  $10^5$  tun. [16] Jedním ze znaků Sukcinitu je vyšší obsah kyseliny sukcinové (jantarové), avšak tato látka se v nemalém množství vyskytuje i u dalších fosilních pryskyřic. [17] Dlouho se mělo za to, že původcem pryskyřice, ze které vznikl, byl dnes již vyhynutý druh jehličnanu *Pinus Succinifera*. Poměrně nedávno byla představena hypotéza, že přinejmenším v procesu jeho vzniku, se vyskytly stromy z čeledi pajehličníkovitých (*sciadopityaceae*), ze kterých dnes žijoucím je pouze Pajehličník přeslenitý (*Sciadopitys verticillata*), japonský endemit (Obr. 1). [16]



**Obr. 1** – Pajehličník přeslenitý – příbuzný možného původce Baltského jantaru [18]

Budeme-li se soustředit celkově na oblast Evropy, najdeme mimo baltského několik dalších variant jantaru. Za zmínku stojí např. Goitzschit (Německo) [19], Simitit (Itálie) [14], Gedanit (Polsko) [20], Romanit (Rumunsko) [17], anebo český Valchovit a Študlovit [15]. Jantar zvaný Goitzschit se vyskytuje poblíž Bitterfeldu (Německo) v dole Goitzsche, stejně jako Baltský je možno najít mnoho barevných variant, oproti předchozímu je však mladší dobou svého vzniku, jedná se o fosilní pryskyřici starou přibližně 23,6 až 25 milionů let, která byla mezi roky 1975 až 1993 komerčně těžena. Podobně jako v Sukcinitu, i zde se vyskytuje kyselina jantarová. [19,21] Oproti tomu jantar zvaný Gedanit, s nalezišti okolo polského Gdaňsku má jen velmi malý obsah této sloučeniny. Existuje i varianta zvaná Gedano-sukcinit, mající menší zastoupení kyseliny jantarové než Sukcinit, ale výrazně větší než Gedanit. [4,20] Chemicky podobný Baltskému jantaru, kterým byl někdy nahrazován, je jantar z oblasti Rumunska zvaný Romanit, stejně jako baltská varianta obsahuje kyselinu jantarovou. [17,22] V oblasti České Republiky, okolo obce Študlov, se vyskytuje fosilní pryskyřice zvaná Študlovit, náležící do stejné geologické epochy jako Baltský jantar, avšak je chemicky odlišný, např. neobsahuje kyselinu jantarovou, stejně tak lze v naší zemi nalézt další oblasti výskytu jantaru, například Valchovit, poblíž Boskovic, který je však starší, 93,9 až 105 milionů let, náležící tedy do období křídy (druháohory). [15]

## **2.2. Využití jantaru člověkem a naleziště Mikulovice**

Zájem lidí o baltský jantar sahá nejméně třináct tisíc let do minulosti. [23] Od té doby z něj byly vyráběny nejrůznější předměty dokládající tvořivost tehdejších kultur. V určitých časových obdobích se vyskytovaly charakteristické podoby výrobků, anebo způsoby zhotovení, podle kterých je můžeme datovat. Není divu, že některá stará umělecká díla stála za inspirací moderních následovníků. [21]

S jantarem byly spojeny obchodní trasy, zvané jantarové stezky, kterými tato surovina či produkty z ní proudily, zejména z oblasti Baltu směrem na jih, stejně jako odlišné komodity opačným směrem. [24] Ačkoliv povědomí o tomto fenoménu trvá relativně dlouhou dobu, v moderní době problematiku těchto stezek, kde byl transportován jantar, podrobněji rozpracoval De Navarro roku 1925, ve studii, která se z velké části se opírala o vyšší zastoupení kyseliny jantarové v Baltském jantaru. Již z této práce je zřejmý význam chemických analýz jantaru, byť provedených s omezenými technickými možnostmi. [25] Za dobu téměř jednoho století od De Navarrovy studie došlo výraznému rozšíření možností chemie, která je nyní nepostradatelnou podporou při konstrukci teorií ohledně původu a

dalšího osudu jantaru. Nesmíme opomenout ani novější archeologické nálezy, jejich zkoumání, a úhly pohledu z nich vycházející, díky čemuž můžeme lépe porozumět využití jantaru našimi předky. [3,26]

V českých zemích pochází většina nálezů jantarových šperků z hrobů datovaných do starší doby bronzové. [24] V nejvíce případech je jedná o baltské jantary, avšak v malé části byly nálezy identifikovány jako Romanit [24], mimo to byl nalezen kus, u kterého bylo určeno, že pocházel ze Sicílie. [27] Jedním z nejvýznamnějších nalezišť jantarových výrobků v Čechách je obec Mikulovice poblíž Pardubic. Obyvatelstvo, které zanechalo tyto prameny, náleželo do Únětické kultury. V hrobech z období přibližně 2200 až 1700 let před Kristem, řadících se tedy do období starší doby bronzové, byly nalezeny unikátní předměty z pohřebních výbav, mimo jiné jantar. [1] O významnosti Mikulovic jakožto naleziště jantarových výrobků ze starší doby bronzové svědčí i to, že zde bylo nalezeno minimálně 882 předmětů z jantaru ve 27 hrobech z celkového počtu 96 prozkoumaných hrobů. Z této sumy poukážme zejména na unikátní jantarové náhrdelníky (Obr. 2), které jsou předmětem této práce. Jeden z nich je tvořen z nejméně 416 artefaktů, druhý pak obsahuje minimálně 160 kusů. [28]



Obr. 2 – Repliky jantarových náhrdelníků z Mikulovic [1]

## 2.3. Možnosti analýzy jantaru a jantarových výrobků

### 2.3.1. Metody vibrační spektrometrie, fluorescenční a metody využívající rentgenové záření

Spektrální metody dovolují ve vhodných provedeních nedestruktivně analyzovat výrobky z jantaru. Byly prováděny experimenty s infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR), Ramanovou spektroskopií, metodami využívajícími rentgenové záření [29,30] a fluorescenční spektrometrií [12]. Kombinací metod lze nastínit možný původ fosilizované pryskyřice, stejně tak pozorovat děje následující po vytěžení a eventuálním zpracování lidmi. [31]

Z výše zmíněných technik je pro analýzu jantaru nejrozšířenější infračervená spektrometrie. [3,5] Práce zaměřující se na identifikaci jantaru pomocí IČ spektrometrie pocházejí již z 60. let, přičemž za několik desetiletí se tato metoda etablovala. [16]

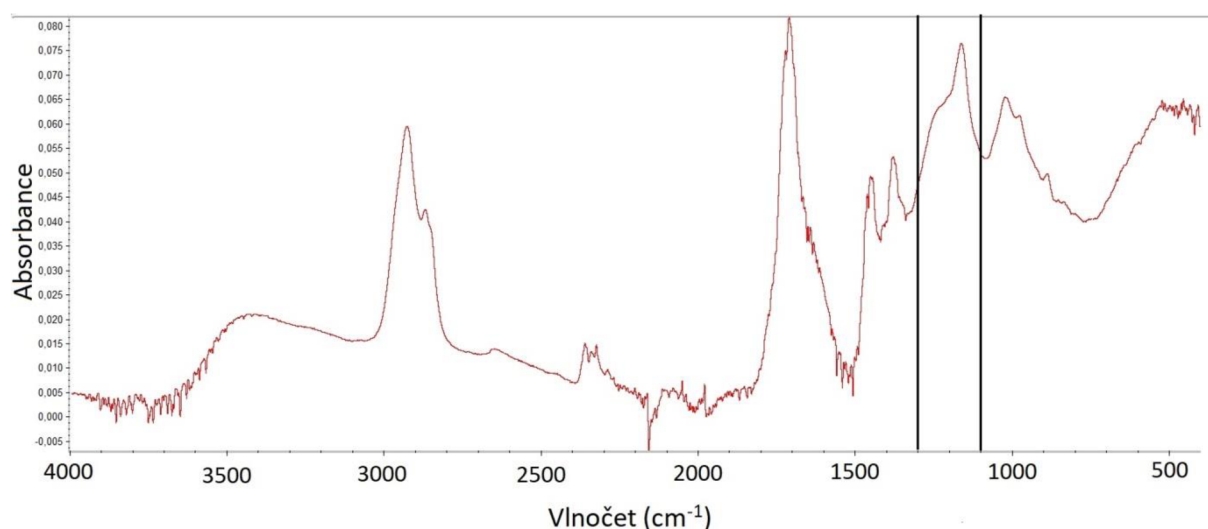
Infračervené záření způsobí při interakci s fosilizovanou pryskyřicí změnu vibračních a rotačních stavů, přičemž charakteristické vlnočty poklesu transmitance odpovídají konkrétním vazbám mezi jednotlivými atomy. Z technik infračervené spektrometrie je již po dlouhou dobu používána zejména infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací. [5,32,33] Pro nedestruktivní analýzu historicky, i jinak cenných pevných vzorků je využívána metoda zeslabené úplné reflektance (ATR-FTIR). Tato metoda však v nedestruktivním provedení může způsobovat zkreslení v důsledku chemických změn na povrchu vzorku. [10] Jiná popsaná varianta infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací využívá variabilního úhlu odrazu (VAR-FTIR). [31] Ačkoliv zdaleka nejčtenější jsou práce ve střední oblasti, byly publikovány i studie pracující se vzdálenou oblastí infračerveného záření. Užitečné může být i využití blízké oblasti infračerveného záření ve formě reflekční techniky. I v této technice není nutná předúprava vzorku, ale jelikož zde jsou měřeny kombinované vibrace a overtóny, jsou zaznamenané pásy široké a obtížněji interpretovatelné, což může být řešeno pokročilými statistickými metodami a databází předchozích výsledků. [34,35]

Infračervená spektrometrie je využívána jak k určení původu výskytu fosilní pryskyřice, tak i dokonce rostlin pryskyřici produkujících, ostatně s využitím IČ spekter pryskyřic současných jehličnanů a jantaru byla představena hypotéza o jeho původu z čeledi pajehličníkovitých. [16] Při zaměření na doménu archeologie se můžeme setkat s úskalím v podobě chemických přípravků ošetřujících povrch předmětů. Jelikož archeologické vzorky jsou křehké, bývá na ně aplikována ke stabilizaci např. akrylátová pryskyřice, která má za následek ochranu vzorku, vedlejším účinkem je pak projev v infračerveném spektru komplikující identifikaci samotného jantaru. [10,24] Stejně tak dlouhodobý pobyt artefaktů v zemi vede k určitým chemickým změnám, které mohou vést k nejednoznačným výsledkům. [31] Signály, které vidíme v infračerveném spektru jantaru (Tab. II) mohou vést k identifikaci lokality původu, případně zhodnocení oxidace vzorku.

**Tab. II** – Přiřazení funkčních skupin k vlnočtům ve střední oblasti infračerveného spektra [36]

Vlnočť signálu ( $\text{cm}^{-1}$ )	Skupina	Typ vibrace
3700 – 3100	-OH	O-H valenční
3095	RHC=CH <sub>2</sub> a R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (terminální olefiny)	C-H valenční
2930 ± 10 a 2853 ± 10	>CH <sub>2</sub>	C-H valenční
2962 a 2861 ± 20	-CH <sub>3</sub>	C-H valenční
1735 – 1700	>C=O	C=O valenční
1650 – 1600	>C=C<	C=C valenční
1450 ± 20	>CH <sub>2</sub> a -CH <sub>3</sub>	C-H deformační
1375 ± 5	-CH <sub>3</sub>	C-H deformační
1250 – 1010	-CO-O- (sukcináty)	C-O valenční
995 ± 15	>CH <sub>2</sub> (cykloalkany)	C-H deformační
888 ± 1	RHC=CH <sub>2</sub> a R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> (terminální olefiny)	C-H deformační mimorovinná

Pro určení, zda se jedná o Baltský jantar je využíváno rozmezí vlnočtů 1100 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , nacházející se v oblasti otisku palce. Typickým znakem baltského jantaru v IČ spektru je signál v oblasti 1235 – 1175  $\text{cm}^{-1}$ , tzv. „Baltské raménko“ (Obr. 3).



**Obr. 3** – Infračervené spektrum jantaru s vyznačením oblasti Baltského raménka

Jedná se o přibližně horizontální pás přidružený k píku u cca 1150 ± 15  $\text{cm}^{-1}$ . [36]  
Tento signál odpovídá esterům kyseliny jantarové, které se charakteristicky vyskytují ve větší



míře právě v baltských jantarech, např. diethyl sukcinát se ve spektru projevuje velmi podobně. [15,37] Poznamenejme, že signál vypadající jako Baltské raménko se objevuje i ve spektrech fosilních pryskyřic z Asie a Severní Ameriky, nicméně z pohledu archeologického jantaru nalezeného v Evropě můžeme možnost amerického a asijského jantaru vyloučit. [38] Se zvyšující oxidací jantaru se zvyšuje sklon tohoto charakteristického signálu. [36] V případě, že se jedná o archeologické vzorky s aplikovanou konzervací, může mít akrylátová pryskyřice Paraloid, jelikož hlavní pásy této látky překrývají Baltské raménko, za následek znemožnění identifikace na základě tohoto vlnočtu. [10]

Mimo větší sklon Baltského raménka se vyskytují další projevy oxidace archeologických vzorků. Jedná se o poklesy vlnočtů  $1650 - 1600$  a  $888 \text{ cm}^{-1}$ , naopak můžeme pozorovat zvýšení intenzity u signálu odpovídající karbonylovým skupinám ( $1735 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ ). Stejně tak může docházet ke zvýšení intenzity signálu u  $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  (OH skupina) v důsledku adsorpce vody. [36] Vzhledem k velké finanční hodnotě některých variant jantarů je žádoucí jejich odlišení od těch modifikovaných autoklávováním. Odhlédneme-li od snadno odhalitelného jantaru potaženého barevnou fólií, je možné ve většině případů pomocí infračervené spektrometrie dobře odlišit i autoklávovaný jantar od přírodního jantaru těchto barev. Například u „červeného“ jantaru vzniklého autoklávováním v atmosféře kyslíku je opačný sklon Baltského raménka, projevující se téměř jako dva signály, taky byl u mnohých vzorků pozorován signál okolo  $1100 \text{ cm}^{-1}$  autory vysvětlený jako skupina  $-O-O-$  u vznikajících peroxidů. [10]

Při porovnání Gedanitu a Gedano-sukcinitu je v oblasti spektra  $1100$  až  $1300 \text{ cm}^{-1}$  oproti Sukcinitu patrný rozdíl ve formě dvou rozlišených signálů, místo jednoho píku a přidruženého raménka. [39] Mimo Baltského raménka obsahuje FTIR spektrum také další charakteristické pásy, které mohou být použity pro diagnostiku původu. Při porovnání Baltského jantaru s Goitzschitem bylo možné pozorovat u Baltského jantaru intenzivnější signál v oblasti vlnočtů  $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá karbonylu v celkových karboxylových kyselinách, větší intenzitu vykazoval i signál u vlnočtu  $1170 - 1280 \text{ cm}^{-1}$ , což poukazuje na již zmíněné sukcináty. Mimo tyto vibrace byla ve spektru Baltského jantaru pozorována intenzivnější odezva u  $870 - 900 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající mimorovinným vibracím C-H skupiny v aromátech. Kromě vyššího obsahu kyseliny jantarové se tedy předpokládá, že Baltský jantar obsahuje také vyšší obsah kyseliny komunové v porovnání s Goitzschitem. [40] Další druh jantaru, Romanit, vykazuje v transmittančních spektrech při používané oblasti vlnočtů  $1100 - 1300 \text{ cm}^{-1}$  oproti Sukcinitu dva dobře rozlišené píky okolo  $1160$  a  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . [31] Oproti transmittanční technice dosáhla srovnatelných výsledků nedestruktivní technika

FTIR-VAR. Odlišnosti byly pozorovány v několika oblastech vlnočtů, zatímco mezi signály 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  nebyly významnější změny, nižší oblasti poskytují kritéria, na základě nichž lze tyto rozlišit. Deformační vibrace C-C je u Romanitu viditelná u 1595  $\text{cm}^{-1}$  oproti 1642  $\text{cm}^{-1}$  u baltského jantaru. Pás známý jako Baltské raménko je v FTIR-VAR spektrech u Romanitu posunut k 1045 – 1020  $\text{cm}^{-1}$ , oproti sukcinitu nebyl při 667  $\text{cm}^{-1}$  pozorován dvojitý signál, patrně z důvodu vyššího stupně síťování. Při porovnání Romanitu pocházejícího z archeologických nalezišť a Romanitu surového jsou patrné změny, které se vyskytují archeologických nálezů. Charakteristickým případem je dehydratace archeologických vzorků a z toho plynoucí nižší intenzita signálu v oblasti 3600 – 3000  $\text{cm}^{-1}$ , dalším významným znakem je vyšší stupeň methylace u archeologických vzorků a z toho plynoucí intenzivnější signál v oblasti 3000 – 2800  $\text{cm}^{-1}$ . [17,31] Jiný jantar z Evropy, Simetit, se v oblasti infračerveného spektra, ve které se u Sukcinitu vyskytuje Baltské raménko, projevuje dvěma relativně ostrými píky, s jedním u 1170  $\text{cm}^{-1}$  a druhým při 1230  $\text{cm}^{-1}$ , oproti Sukcinitu je signál u vyššího vlnočtu intenzivnější. Překvapivé byly výsledky analýz jantaru z archeologických nálezů z oblasti Česka uložených v Národním muzeu, které ve své disertační práci prezentovala M. Tisucká. Vzorky archeologických jantaru, které nebyly zasaženy konzervačními prostředky, porovnávala se standardy Baltského jantaru z Kaliningradu (Rusko), Klaipeda (Litva), Haliče a Lvova (Ukrajina), Polského pobřeží Baltu, Francie Lobsann (Francie), Romanitu (Ploješť, Rumunsko) a Simetitu, použity byly i jantary z Česka (Nové sedlo, Habartov, Chrudim a Leštinka u Skutče). U drtivé většiny nalezených jantaru byla na základě infračervené spektrometrie určena jako původ oblast Baltu, nicméně část byla identifikována jako Romanity, případně jako patrně Romanit. Jantar z Rumunska byl zjištěn v lokalitách Dřínov, Holubice a Tursko, jeden kus z Malých Čičovic vykazoval spektrum podobné Romanitu, avšak ne tak zjevné jako předchozí. [24] Jiná práce porovnávala 3 archeologické jantary z Moravy (Kralice na Hané) zařazenými do starší doby železné (Halštat) se standardy Sukcinitu, Valchovitu a Študlovitu. Autoři dospěli k závěru, že se ve všech případech jedná o Sukcinit. [15] Ojedinelý nález pochází z vykopávek lokality Hoštice, kde byl na základě infračerveného spektra a porovnání se standardy identifikován jeden jantarový korálek jako Simetit. [27] Zkoumáním 41 exemplářů jantaru z jediné lokality, Mikulovic, byly pomocí IČ spektrometrie všechny vzorky na základě přítomnosti „Baltského raménka“ přiřazeny k oblasti okolo Baltského moře. [3]

Další metodou je Ramanova spektrometrie. Ramanův jev je založen na nepružném rozptylu fotonů. Při jejich interakci s molekulami dojde k přestupu na vyšší vibrační hladinu, přičemž po následném poklesu na nižší hladinu je vyzářen foton. Jelikož je tento rozptyl

nepružný a vibrační hladina je vyšší nebo nižší než původní, bude energie fotonu odlišná (nižší - Stokesovy linie; vyšší - Anti-Stokesovy linie). Nálezy jantarových artefaktů jsou velmi často pokryty degradační vrstvou, důsledkem čehož vzniká silná fluorescence. Jelikož fotony z fluorescence, stejně jako fotony Stokesovy, mají nižší energii než fotony z excitačního laseru, může docházet k interferenci. Tento problém je možné řešit měřením při liniích Anti-Stokesových, které ale dosahují nižší intenzity. [35,41] Aplikací Ramanovy spektrometrie lze pomocí poměru intenzit  $I_{1645}/I_{1450}$  studovat zrání fosilních pryskyřic. Signál při vlnové délce  $1645\text{ cm}^{-1}$  odpovídá (C=C) valenční vibraci, zatímco vlnová délka  $1450\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro (C-H) deformační vibraci. Zráním se snižuje počet dvojných vazeb a tento poměr klesá. Analýzami baltských jantarů byl zjištěn průměrně 0,72 (rozmezí 0,65–0,78), v případě moravských pryskyřic, Valchovitu a Študlovitu, činil 0,48 (rozmezí 0,46–0,53), respektive 0,3. Zajímavým zjištěním je nižší poměr u Študlovitu, ačkoliv je geologicky mladší než Valchovit, toto poukazuje na důležitost rozdílných podmínek působících na fosilizující pryskyřici a eventuálně jantar během procesu po jeho vzniku. [15] Jiná práce uvádí poměry 0,57 u Valchovitu, 0,63 u jantaru z dolu Jantarnaja, 0,64 u Simetitu a 0,81 u Romanitu. [42] Přestože zrání má souvislost se stářím exemplářů, nemělo by na něj být pohlíženo jako na jeho jediný původ, vyskytují se i další jevy, které mohou výsledek zkreslit a při interpretaci věku fosilizovaných pryskyřic by měly být brány do úvahy. [43] Například ve studii zaměřené na fosilizované pryskyřice pocházející z oblasti Indonésie byly pozorovány pryskyřice, u kterých na základě poměru  $I_{1645}/I_{1450}$  vycházelo mnohem vyšší stáří, které spíše než Indonéským odpovídalo jantarům z oblasti Baltského moře. Nicméně jejich vlastnosti byly odlišné – např. vyznačovaly se mnohem nižší tvrdostí. Výše zmíněný nízký poměr pravděpodobně odpovídal oxidaci, nejspíše v důsledku tepla pocházejícího z vulkanické činnosti. [44] Vzhledem k problematičnosti fluorescence v Ramanově spektroskopii a tedy i dopadu na zmíněný poměr  $I_{1645}/I_{1450}$  je vhodné použití více druhů instrumentálních metod. Pro účel komplementární techniky dosahuje dobrých výsledků spektrometrie pozitronové anihilace (PAS). Tato metoda využívající anihilaci pozitronů a elektronů umožňuje určit nanoporozitu materiálu, která má souvislost se stářím jantaru. [45]

Jantary obsahují aromatické látky, které lze dobře identifikovat fluorescenční spektrometrií a eventuálně rozlišit Baltský jantar od napodobenin a kopálů. U jantarů z Dominikánské republiky a ruského dálného východu se vyskytuje jev, kdy pod UV světlem modře nebo zeleně luminiskují, zatímco za umělého světla ve viditelné oblasti mají žlutou či hnědou barvu. Na základě fluorescenční spektrometrie byly jako možný původce uváděny perylen nebo azulen. [12]

Ve fosilizovaných pryskyřicích je možné najít malé množství zemin a anorganických materiálů, které jsou specifické pro jednotlivé lokality, a lze tak přispět k lokalizaci konkrétních exemplářů. Pro tyto účely jsou s úspěchem využívány metody pracující s jinou oblastí elektromagnetického spektra – rentgenovým zářením. Byly publikovány práce s metodami částicově indukované emise rentgenového záření (PIXE)[46], rentgenofluorescenční analýzy (RFA), rentgenové fotoelektronové spektrometrie (XPS)[30] a rentgenové difrakce (XRD)[29].

Metoda PIXE využívá urychlených částic ( $H^+$ , příp.  $\alpha$  částice), které způsobí vyražení elektronu z vnitřní vrstvy, následovaným zaplněním vakance elektronem z vnější vrstvy, přičemž je přebytečná energie vyzářena ve formě charakteristického záření. [47] S využitím PIXE byl například o poměr Fe/S přiřazen konkrétním lokalitám výskytu jantaru. [46] Jiná metoda na bázi rentgenového záření, rentgenofluorescenční analýza (RFA), funguje na principu podobném jako PIXE. Oproti PIXE využívá jako zdroj rentgenové záření, které taktéž způsobí ionizaci vyražením elektronu z vnitřní vrstvy atomu, následně dojde k zaplnění díry elektronem z vnější vrstvy a emisi charakteristického záření. [48] RFA byla aplikována na vzorky jantaru Baltského a Rumunského přičemž vyšší hodnoty síry i železa autoři našli v jantaru z Rumunska. [30] Sledování anorganických materiálů lze provádět i s využitím energiově disperzní spektrometrie spojené se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM/EDX). Mechanismus vzniku charakteristického záření je podobný jako u RFA a PIXE, oproti nim je zde ionizace z vnitřní vrstvy dosaženo elektronem. [49] SEM/EDX byla aplikována na prvky ve dvou vzorcích Študlovitu, alespoň v jednom ze vzorků byly detekovány Fe, Cu, Na, Mg, Al, Si, P, Pb a K. Velká část z nich mohla pocházet z půdy, ze které čerpala živiny rostlina produkující pryskyřici, čímž lze částečně rekonstruovat půdní podmínky. Značné rozdíly byly patrné v případě Fe, Mg, Al, Si. U druhého vzorku byla detekována měď (0,22 %) a olovo (2,89 %), jako možné vysvětlení vysokého obsahu olova uvádějí autoři jeho silnou afinitu k organickým ligandům a z toho vyústivší silnou sorpci k některým složkám pryskyřice. [50] S úspěchem byla aplikována další metoda využívající rentgenové záření, Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). [30] Principem XPS je snímání elektronů emitovaných v důsledku ozáření vzorku rentgenovým zářením. Kinetické energie elektronů odpovídají prvkům, ze kterých jsou vyraženy, XPS tímto způsobem umožňuje až na vodík detekovat a stanovit všechny prvky. [51] Zajímavé výsledky dává srovnání Romanitu a Sukcinitu, bohužel provedené na pouze na dvou vzorcích jantaru z Rumunska a třech Baltského jantaru. Ve vzorcích Romanitu v této studii měřených i s pomocí RFA byl taktéž pozorován rozdíl v obsahu síry, kde Romanit vykazoval spíše vyšší

hodnoty (0,4 a 0,5) oproti Baltskému jantaru s (0,2; 0,3 a 0,4 %). Mimo to XPS umožnila speciaci sloučenin síry, kde bylo zjištěno, že Sukcinit obsahuje 100 % síry ve formě síranového anionu, oproti tomu Romanit ho obsahoval jen 50 %, kde zbytek byl z jedné poloviny sulfidový ion a z druhé poloviny siřičitanový ion. V oblasti organických sloučenin je s ohledem na často studovaný obsah kyseliny jantarové zajímavé srovnání jednotlivých funkčních skupin obsahujících uhlík, kde Sukcinit obsahoval 2,3 a 8 % karboxylových kyselin a Romanit v obou případech 2 %. Ve dvou exemplářích Sukcinitu byly stanoveny ketony a estery karboxylových kyselin v zastoupení 4 a 8 % oproti Romanitu s 1 a 2 %. [30] Pro identifikaci krystalických sloučenin může být aplikována metoda rentgenové difrakce (XRD). Rentgenová difrakce využívá interakce rentgenového záření s atomy umístěnými v krystalické mřížce. Atomy jsou zde od sebe vzdáleny přibližně stejně, jako má rentgenové záření vlnovou délku, následkem čehož dojde k difrakci paprsků, tyto spolu konstruktivně i destruktivně interferují. Z výsledků těchto interferencí je následně určena struktura krystalu. [52] Pakutinskiene a kol. pomocí XRD detekovali v jednotlivých vzorcích Baltského jantaru inkluze oxidu křemičitého. Oxid křemičitý může být identifikován i pomocí FTIR, nicméně jeho absorpční vlnočty ( $1160, 1082$  a  $512 \text{ cm}^{-1}$ ) se vyskytují poblíž vlnočtů charakteristických pro organické komponenty jantaru a jsou jimi překryty. [53]

### 2.3.2. Hmotnostní spektrometrie

Principem hmotnostní spektrometrie (MS) je separace iontů dle poměru hmotnosti ku náboji ( $m/z$ ). Rozmach aplikací hmotnostní spektrometrie se nevyhnul ani oblasti fosilizovaných pryskyřic, včetně historicky cenných výrobků jantaru. Některé metody využívající hmotnostní spektrometrii vyvinuté pro analýzu jantaru používají množství vzorku pouze v oblasti jednotek miligramů, jejich destruktivnost pro archeologické vzorky je tak minimální [3]. Pro ionizaci jantaru byly popsány techniky jako laserová desorpce – ionizace (LDI) [3,14], chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) a fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) [14] a ionizace elektrosprejem (ESI) [37]. Častou situací je, že výstupem z MS anebo jejího spojení s jinými metodami analýzy jantaru je velké množství dat, která je komplikované zhodnotit. Tento problém lze řešit vhodnými statistickými metodami, které sníží počet dimenzí dat, jako je například analýza hlavních komponent (PCA) nebo projekce do latentních struktur – diskriminační analýza (PLS-DA). [3,15,29,54]

S využitím hmotnostní spektrometrie s laserovou desorpcí – ionizací byly artefakty nalezené v Mikulovicích porovnávány se vzorky jantaru ze čtyř lokalit – polský Gdaňsk,

povrchový důl Jantarnyj v Kaliningradském zálivu, ruské Donskoe a litevská Palanga poblíž Kurského zálivu. Z nálezů z Mikulovic bylo 85 % vzorků zařazeno do oblasti Gdaňského/Kaliningradského zálivu, zbylých 15 % náleželo nejspíše k lokalitám nacházejícím se v Kurském zálivu. [3] Při porovnání Baltského jantaru s fosilními pryskyřicemi nedosahujícími vysokého stupně polymerizace můžeme v LDI-MS spektrech Sukcinitu pozorovat poměrně malé množství signálů, tomu je patrně tak, že Baltský jantar má velký stupeň polymerizace a molekuly s velkou molekulovou hmotností jsou obtížněji ionizovatelné a desorbovatelné. V analýze LDI-MS pevných vzorků i extraktů jantarů z osmi lokalit (baltský, Simeitit, dominikánský, mexický, libanonský, jantar z Dolomitů, z New Jersey, z Cedar Lake) byl největší počet nízkomolekulárních složek pozorován u jantaru Mexického, následované skupinkou sestávající se ze Simeititu, jantaru z Cedar Lake a jantaru Dominikánského. Zbylé, zejména baltský, jich měly mnohem menší počet. Mimo analýzu pevného vzorku jantaru pomocí LDI byly zkoumány i nízkomolekulární složky z extrakce pomocí směsi dichlormethanu a diethyletheru (1:1, v/v), které byly podrobeny ionizačním technikám LDI, APCI a APPI. V případě LDI-MS extraktu Baltského jantaru pak bylo oproti LDI-MS samotného jantaru výsledkem spektrum s relativně velkým množstvím signálů. V oblasti určení geologického původu jednotlivých fosilních pryskyřic bylo z těchto ionizačních technik dosaženo nejlepších výsledků pomocí APPI, která jako jediná umožnila přijatelné rozdělení na základě geologického věku. [14] Experimenty na stanovení volné kyseliny jantarové po extrakci jantaru směsí MeOH/voda provedené pomocí ESI-MS ukázaly na možnost snadného rozlišení Baltského jantarů z Dominikánské republiky, Mexika, Cedar Lake, New Jersey a Dolomitů právě na základě množství extrahovatelné kyseliny jantarové. Zatímco v případě Sukcinitu se obsah této látky pohyboval mezi 0,04 a 0,005 %, u ostatních fosilních pryskyřic nebyla tato látka detekována (mez detekce metody byla 0,0001 %). Zajímavostí jsou i nízké hodnoty této látky v Baltském jantaru, které svědčí o tom, že kyselina jantarová je zde zejména vázaná. [37]

Jinou hmotnostně spektrometrickou možností určení lokality, ze které pochází jantar, představuje analýza izotopů uhlíku, vodíku, případně kyslíku. [40,55,56] Během různých období planety se měnila ekofyziologická zátěž působící na rostliny, které byly v obdobích s vyšší zátěží tlačeny k méně efektivnímu rozlišení  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$ , čehož následkem byl vyšší obsah druhého jmenovaného izotopu v nich. Stejně tak se měnil poměr izotopů uhlíku v samotném oxidu uhličitém z atmosféry. Dle charakteristických poměrů  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  a jejich porovnání se současností lze získat další informace vedoucí k potvrzení, případně vyvrácení lokality původu jantarů. [40] V případě analyzovaných jantarů z Litvy se lišil poměr  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

oproti současnosti o  $-2,533$  až  $-2,376$  %. Při zkoumání jantarů z jiné oblasti Baltského moře, Estonského ostrova Saaremaa, činil poměr zmíněných izotopů uhlíku  $-2,415$  až  $-2,266$  %. [55] Další informace z hlediska rekonstrukce původu jsou i ty o zastoupení izotopů vodíku (protia a deuteria), jejich poměr může reflektovat teplotu podnebí, ve které se rostlina produkující jantar nacházela. Ve zmíněné studii zabývající se porovnáním jantary z okolí Baltského moře a z Bitterfeldu byla aplikována jak metoda vycházející z poměrů izotopů uhlíku, tak i vodíku, zatímco v případě první bylo obtížné dva druhy jantaru rozlišit, druhá s využitím porovnání klimatu v oblastech produkce Baltského jantaru a Bitterfeldského se ukázala více užitečná pro přiřazení vzorků k jednotlivým lokalitám. [40]

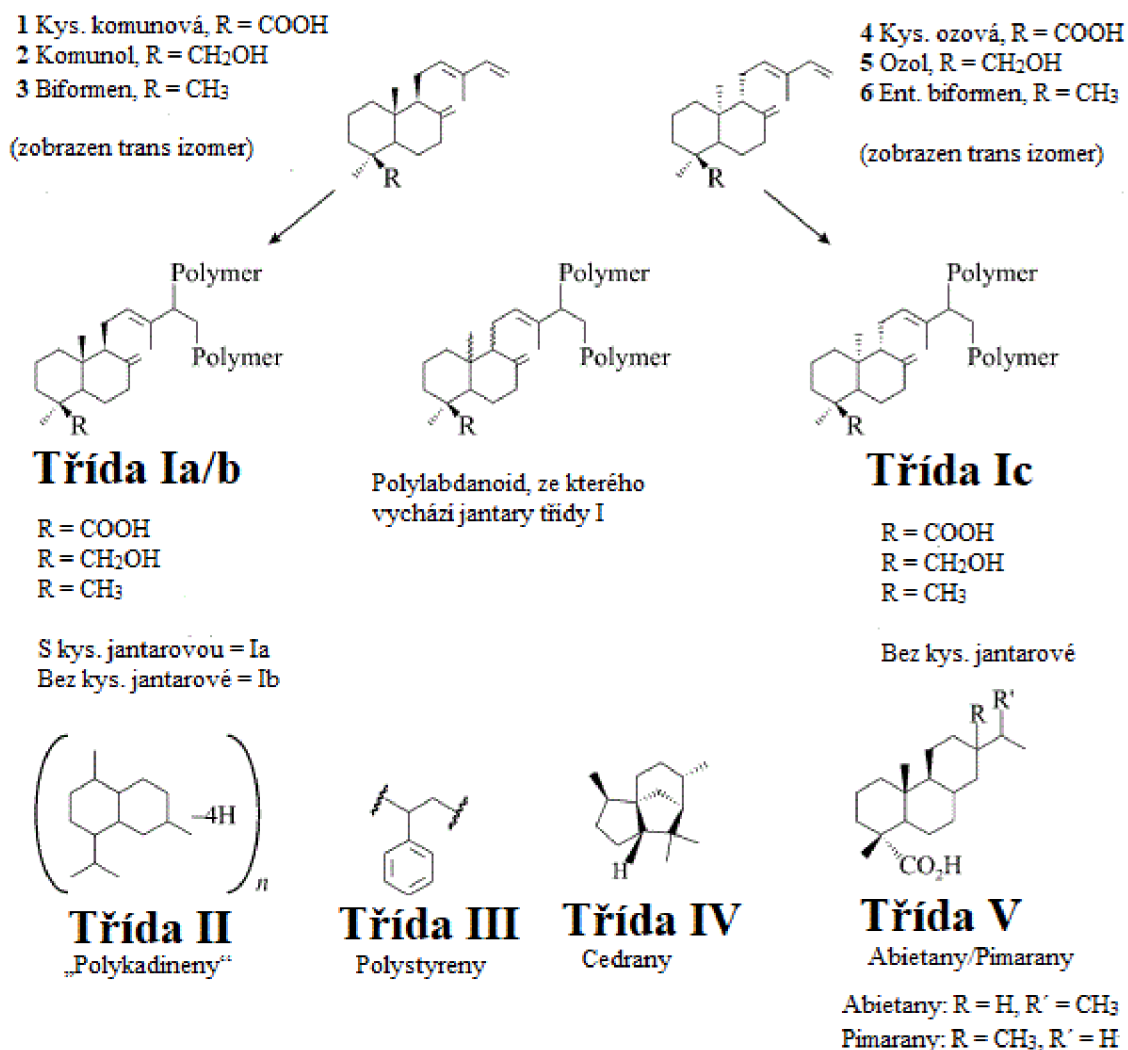
### 2.3.3. Separační techniky

Nejčastěji využívanou separační technikou pro analýzy jantaru je chromatografie. [19,57] Principem chromatografie je separace látek na základě interakcí složek vzorku se stacionární (nepohyblivou) a mobilní (pohyblivou) fází. [32]

Pro analýzu jantaru bylo popsáno využití plynové chromatografie v kombinaci s pyrolýzou a s hmotnostně spektrometrickou detekcí (py/GC-MS), navržené na přelomu 80. a 90. let. [58] Použití hmotnostní spektrometrie k detekci vyřešilo problém vyskytující se u dříve aplikované metody, pyrolýzy následované plynovou chromatografií bez hmotnostně spektrometrické detekce, který spočíval v problematickém fingerprintingu vzorků. Hmotnostně spektrometrická detekce umožnila předmětné vzorky bezpečněji přiřadit k určitým lokalitám. [59] Zkoumání fosilních pryskyřic pomocí GC/MS, kde je vzorek připravován extrakcí organickým rozpouštědlem následovanou derivatizací polárních látek, případně modifikací tohoto způsobu mikroextrakcí, vyžaduje poměrně velké množství vzorku, typicky 10 a více mg, což může být při analýzách hodnotných historických předmětů problém. [60] Jako zcela nedostačující se ukázal experiment s použitím 150  $\mu\text{g}$  jantaru. [5] Na druhou stranu využití GC/MS po extrakci jantaru rozpouštědlem poskytuje možnost dobrého pozorování charakteristických biomarkerů. [19] Oproti tomu provedení pyrolýzy před separací plynovou chromatografií umožňuje využití mnohem menšího množství jantaru. Spojení py/GC-MS postačuje 200-500  $\mu\text{g}$  vzorku. [29,60] Další výhodou metody s pyrolýzou je minimální úprava vzorku před vlastní analýzou. [61] Provedení s pyrolýzou dává též možnost rozložení polymerů, anebo pouze oddestilování vstřebaných látek. Spojení py/GC-

MS je vhodnou technikou pro hledání markerů umožňujících přiřazení jantaru k jednotlivým oblastem, případně konkrétní druhům rostlin, ze kterých pocházela pryskyřice. [29,60] Například u Baltského jantaru byly identifikovány jako typické produkty pyrolýzy kromě kyseliny jantarové kamfen a borneol, d-fenchyl alkohol a kyselina isopimarová. [29] Vhodné je použití in-situ derivatizace. Polární produkty pyrolýzy jsou převedeny na méně polární a těkavější látky. Používaná činidla pro tento proces jsou tetramethylamonium hydroxid a hexamethyldisilazan. [12] Vyvinuta byla i kvazi nedestruktivní technika spočívající v Head-space mikroextrakci tuhou fází (HS-SPME) a následně analýzou pomocí GC-MS. Ze vzorku jantaru jsou extrahovány těkavé látky, přičemž je zachována jeho integrita. Ve spojení s analýzou hlavních komponent a klastrovou analýzou autoři rozlišili Baltský a Rumunský jantar. [22] Na základě výsledků z py/GC-MS představil Anderson a kol. kategorizaci fosilních pryskyřic na třídy I až IV, kde třída I obsahovala 3 podtřídy. [58] Toto rozdělení bylo později rozšířeno o třídu V a Id. V této podobě se jedná patrně nejrozšířenější klasifikaci fosilních pryskyřic (Obr. 4).





Obr. 4 – Rozdělení tříd jantaru, převzato z cit. [60], přeloženo

Struktura tříd Ia a Ib je společná, stejně jako v případě Ic a Id, avšak jednotlivé dvojice se liší tak, že Ia a Id obsahují kyselinu jantarovou, na rozdíl od jantarů třídy Ib a Ic. [58,60,62] Do podtřídy Ia patří snad nejznámější typ jantaru – jantar baltský (Sukcinit) – vyskytující se v oblasti okolo baltského moře. Charakteristickým znakem je vyšší obsah kyseliny jantarové (přibližně 3-8 hm. %), avšak zejména vázané ve formě esterů. [37,60] Podtřída Ib je nejvíce zastoupena v geosféře, jako příklad můžeme uvést moravský Valchovit, oproti další podtřídě bez kyseliny jantarové, Ic, se liší strukturou (Obr. 3). [15,58,60] Příkladem fosilní pryskyřice zařazené do skupiny Ic je italský Simetit. [63] Byl zaznamenán i výskyt Ic jantarů, u kterých však byla kyselina jantarová přítomna, v literatuře jsou uváděny jako podtřída Id, tento typ byl nicméně nalezen pouze v Kanadě. Jak u jantarů Ia, tak i Id bylo zjištěno, že kyselina jantarová zprostředkovává síťování řetězců polymeru. [60,62] Ze všech pěti tříd jantarů

dosahují nejvyššího výskytu jantary první třídy, následované třídou druhou, opakem jsou třídy III, IV a V, jejichž výskyt je nejmenší. Poslední dvě třídy mají strukturu typu, která neumožňuje spontánní polymerizaci, a nejedná se tedy o makromolekulární látky. [58,60]

Kromě plynové chromatografie byla aplikována i vysokoúčinná kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (HPLC-MS) pro kvantifikaci kyseliny jantarové po extrakci acetonitrem okyseleným kyselinou mravenčí na pH 3. Hmotnostně spektrometrická detekce pro tento účel je výrazně citlivější než detekce na bázi ultrafialového záření (UV-detekce). Autorům se podařilo z baltského jantaru vyextrahovat menší množství kyseliny jantarové ( $0,27-1,11 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) než z jantaru z Rumunska ( $1,66-7,75 \mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ , Romanit). Jako možné vysvětlení uvádějí pevnější strukturu Sukcinitu a snazší extrahovatelnost látek z Romanitu. [57] Popsány jsou i separace složek molekulární fáze jantaru chromatografií na tenké vrstvě (TLC). [64]

Navrženo bylo i využití elektromigrační metody, kapilární elektroforézy (CE). [65] Jedná se o metodu, která využívá odlišné rychlosti migrace iontů v elektrickém poli pro jejich separaci [66]. Buchberger a kol. aplikoval CE pro stanovení amonných, sodných, draselných, hořečnatých a vápenatých kationtů, stejně tak chloridových, bromidových, síranových a dusičnanových acetátových a sukcinátových aniontů v inkluzích vody ve 4 vzorcích Baltského jantaru. Autoři uvedli jako možný původ přítomnosti amonných iontů bílkoviny pocházející buďto v okolní vody, anebo mízy stromů. [65]

#### **2.3.4. Spektroskopie nukleární magnetické rezonance**

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR) je metoda vhodná pro charakterizaci molekul. Rezonance nastává pouze u jader, která mají nenulový spin, snad nejvíce používaná v NMR jsou  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$ . Při NMR experimentu je vzorek vystaven silnému magnetickému poli, které způsobí, že původně náhodně nasměřované spiny budou podélně naorientovány do dvou směrů – ve směru magnetického pole (kterých je více) a proti směru magnetického pole. Spiny kromě toho budou konat precesní pohyb. Při ozáření radiofrekvenčním zářením pak dojde k vyrovnání populací jader s odlišnými spiny a je dosaženo koherence precesního pohybu. Výsledkem je příčná magnetizace indukující elektrické napětí v cívce. Po zastavení ozařování dochází k relaxaci, tento doznívající signál je matematicky upraven pomocí Fourierovy transformace a přinese tak analytické informace. S přítomností okolních atomů dochází ke změně energie, kterou musíme dodat

k přeorientování spinu – chemickému posunu  $\delta$  vyjadřovaném v ppm, tento posun záleží na chemickém okolí a umožňuje tak určení struktury molekuly. [67] Oblasti chemických posunů odpovídajících jednotlivým skupinám sloučenin v  $^1\text{H}$  NMR spektru jsou v Tab. III. [68]

**Tab. III** – Charakteristické chemické posuny v  $^1\text{H}$  NMR spektru

Chemický posun (ppm)	Odpovídající sloučeniny
0,8-1,9	Alkany
1,8-2,5	Allyly, benzyly, ketony
2,5-3,5	Alkyny
3,5-5,5	Etery, alkoholy, estery
4,5-7	Alkeny
6,5-9,5	Aromáty
9-10	Aldehydy
9,5	Karboxylové kyseliny

Při  $^{13}\text{C}$  NMR horní hranice chemických posunů překračuje 200 ppm. Této variantě NMR spektroskopie můžeme ve spektru jantaru pozorovat charakteristické znaky umožňující určit jeho lokalitu v oblastech chemických posunů uvedených v Tab. IV. [6,69]

**Tab. IV** – Charakteristické chemické posuny v  $^{13}\text{C}$  NMR spektru

Chemický posun (ppm)	Odpovídající sloučeniny
0-60	Nasycené uhlovodíky
60-110	Nasycené uhlovodíky s elektrony odčerpávajícím substituentem
100-160	Nenasycené uhlovodíky
165-190	Karboxylové kyseliny a jejich deriváty, kys. jantarová 170 ppm

Vzhledem ke svému organickému původu je jantar vhodným materiálem jak pro  $^1\text{H}$ , tak i  $^{13}\text{C}$  spektroskopii nukleární magnetické rezonance (NMR). [70] Oproti hmotnostní spektrometrii, která používá identifikaci molekul, vychází zkoumání pomocí NMR spíše ze spektrálních obálek, jedná se tedy o fenomenologickou metodu. [60] Vzhledem k obsahu značného množství různých sloučenin je počet signálů získaný pomocí NMR poměrně velký a stejně

jako u většiny ostatních technik, i zde je užitečné zapojení PCA. [71] Rané experimenty s analyzováním jantaru pomocí  $^1\text{H}$  NMR pocházejí z poloviny 70. let, nicméně nebyly příliš úspěšné. První výsledky přineslo zkoumání tohoto materiálu pomocí  $^{13}\text{C}$  NMR v pevném stavu. S přístupností pokročilejších přístrojů pro  $^1\text{H}$  NMR bylo možné využívat výhody této variace pro analýzu jantaru, jako menší množství vzorku (1 mg oproti 50 mg u  $^{13}\text{C}$  NMR), dostupnost přístrojů a větší citlivost proti druhé variantě. [70]

Rozsáhlé výzkumy jantaru s využitím NMR prováděl J. B. Lambert, který na základě těchto výsledků představil kategorizaci jantaru na 5 tříd (A-E) vycházejících z jejich paleobotanického původu, které pak dal dohromady s kategorizací pomocí GC/MS: [6,60]

A) blahočetovité (*araucariaceae*), odpovídá GC/MS skupině Ib

B) dvojkřídláčovité (*dipterocarpaceae*), odpovídá GC/MS skupině II

C) patrně pajehličníkovité (*sciadopityaceae*), odpovídá GC/MS skupině Ia

D) bobovité (*fabaceae*), zejména rod kurbaryl (*hymenea*), možná vyhynutý *hymenea protera*, odpovídají GC/MS skupině Ic

E) neznámé, vysoký obsah polystyrenů a odpovídá GC/MS skupině III

Dále byly pomocí NMR a  $\mu$ -Ramanovy spektrometrie italskými autory zkoumány fosilní pryskyřice ze Sicílie spolu s Baltským a Dominikánským jantarem. Vyhodnocením dat pomocí PCA postihly první dvě komponenty 68,8 % dat, z nichž PC1 charakterizovala 51 % a dobře rozlišila Baltský jantar a Simerit, PC2 je pak rozlišila na základě maturace. Zpracování výstupů z Ramanovy spektrometrie pomocí PCA vedlo lepšímu rozlišení pomocí prvních dvou komponent, které obsáhly 85,1 % dat, z nichž z 69,8 % byla zodpovědná PC1. Oproti výsledkům z NMR, PC2 neposkytla rozlišení vzorků na základě vyžrání. [71]

## 3. Praktická část

Z jantarových korálek bylo odebráno zrnko nebo několik zrněk. Po změření na ATR-FTIR byly kousky jantaru přilepeny na podložní sklíčko pomocí oboustranné lepicí pásky.

### 3.1. Infračervená spektroskopie

Ke změření infračervených spekter jantaru byl použit infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (iS50-FT-IR, Thermo-Nicolet) za využití techniky ATR, zvolena byla střední oblast se spektrálním rozsahem  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . Finální spektra byla získána akumulací 25 měřených spekter. Spektra byla zpracována programem Omnic 9 (Nicolet Instrument). Získaná data byla vyhodnocována pomocí statistického programu R software. [72]

### 3.2. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektra byla naměřena pomocí Ramanova mikroskopu DRX, za použití laseru s vlnovou délkou 785 nanometrů, výkon byl 10 mW. Spektra složena z 60 skenů, trvajících 1 s. U každého měření bylo provedeno 6 opakování. U spekter byla následně provedena polynomická korekce na fluorescenci do šestého řádu. Data byla zobrazována ve formě krabicových grafů pomocí programu R software. [72]

### 3.3. Rentgeno-fluorescenční analýza

RFA analýza byla provedena energiově disperzním rentgenofluorescenčním spektrometrem Vanta (Olympus, MA, USA) v analytickém módu s rozsahem excitační energie 8 – 40 keV, doba měření byla 40 s a použit byl křemíkový driftový detektor. Data byla zobrazována ve formě krabicových grafů pomocí programu R software. [72]

### 3.4. Experiment simulující stárnutí jantaru

Vzorky byly umístěny do přístroje Solarbox 1500 RH (výrobce COFOMEGRA, Milán, Itálie). Podmínky: hodnota UV záření byla  $500 \text{ W/m}^2$ , teplota činila  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , vlhkost byla 20 %. Jantary byly v tomto přístroji umístěny po dobu 12 dní. Vzorky byly následně změřeny infračerveným spektrometrem s Fourierovou transformací (iS50-FT-IR, Thermo-Nicolet) za využití techniky ATR, zvolena byla střední oblast se spektrálním rozsahem  $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ . Finální spektra byla získána akumulací 25 měřených spekter a vizuálně

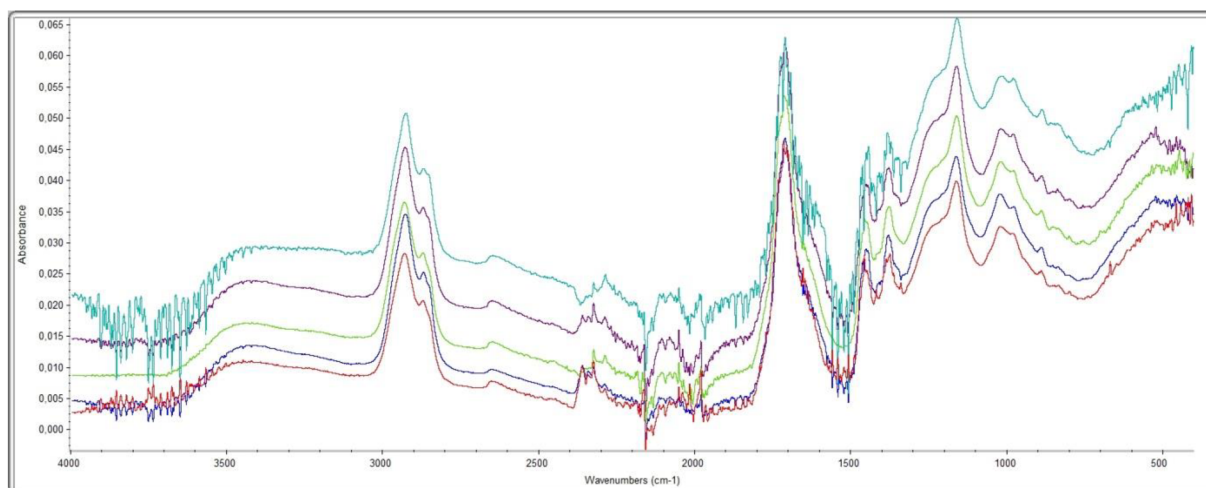
vyhodnocena. Spektra byla zpracována programem Omnic 9 (Nicolet Instrument). Ramanova spektra byla změřena na Ramanově mikroskopu DRX, laser měl vlnovou délku 785 nm, energie laseru byla 10 mW, byla použita 4 opakování po 60 skenech o jedné vteřině. Pak byla provedena polynomická korekce na fluorescenci do šestého řádu, a data vyhodnocena do krabicových grafů pomocí programu R software. [72]

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1. Infračervená spektroskopie

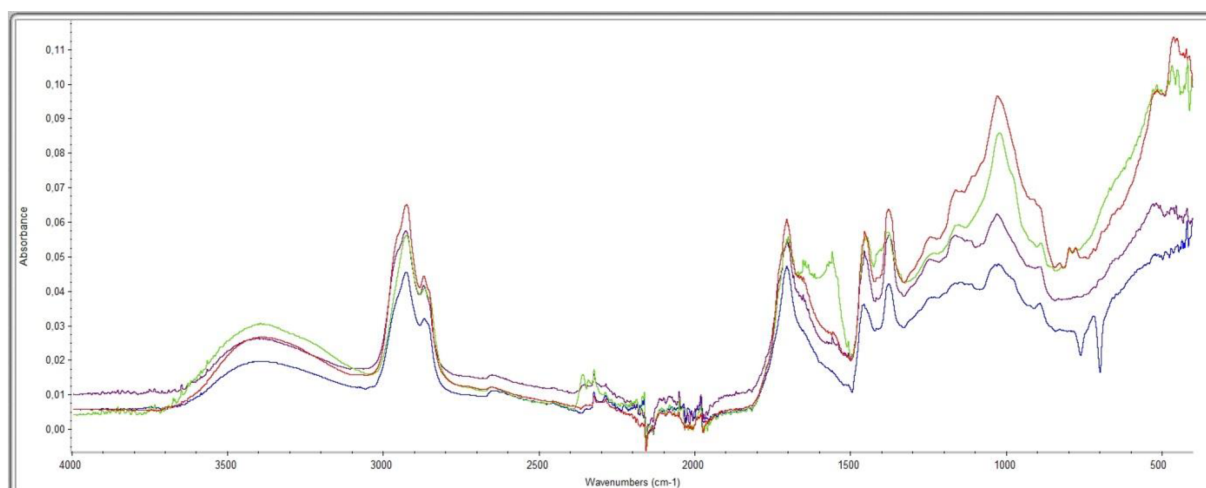
Při porovnání vzorků z Mikulovic bylo využito spekter jantarů se známým geologickým původem (Ukrajina, Litva, Polsko, severní Německo, Dánsko, Česko a Rusko) změřených dříve při přípravě kapitoly v editované knize [3]. Všechny standardy mimo Študlovitu vykazovaly Baltské raménko, stejně tak lze pozorovat u některých vzorků (zejména vzorek z Litvy) menší signál při  $889\text{ cm}^{-1}$ , což může svědčit o oxidaci vzorku, v souladu s tím je nižší, v případě vzorku z Litvy téměř nepatrný signál u  $1600 - 1650\text{ cm}^{-1}$ . Taky je u některých vzorků vidět široký pás, jehož vrchol se nachází okolo hodnoty  $3400\text{ cm}^{-1}$  (signál adsorbované vody).

Pro určení původu na základě spekter bylo použito atlasu spekter [4]. Na základě vizuálního vyhodnocení spekter vzorků z Mikulovic se standardy (oblast  $1160 - 1250\text{ cm}^{-1}$ ), byly jantary z náhrdelníku ve většině případů zařazeny jako Sukcinit. Téměř všechny takto identifikované artefakty vykazují při porovnání se standardy stopy oxidace projevující se jako větší sklon Baltského raménka a nižší signály při  $889\text{ cm}^{-1}$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Stejně tak je vidět široký pás s vrcholem okolo  $3400\text{ cm}^{-1}$  v důsledku adsorpce vody. Ve vzorcích byly patrné 3 výrazné skupiny, první z nich jsou klasické „baltské“ jantary, v zastoupení okolo 90 % (Obr. 5).



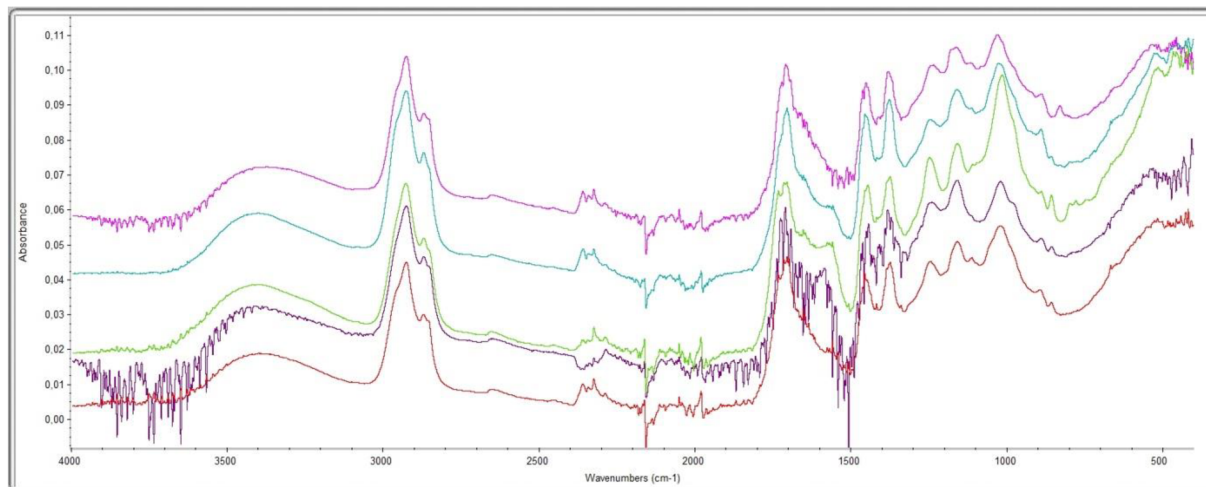
**Obr. 5** – FTIR spektra vybraných vzorků zařazených jako Sukcinit (odspodu 9-A-I-9 – červená, 11-A-I-11 – tmavě modrá, 17-A-I-17 – zelená, 15-A-I-15 – fialová, 4-A-I-4 – světle modrá)

Malá část vykazuje odlišné chování (Obr. 6). Typický je výrazný pík u  $1020\text{ cm}^{-1}$  (odpovídající deformační vibraci  $>\text{CH}_2$  skupin), na rozdíl od Sukcinitu, kde je při stejném vlnočtu intenzita obvykle nižší a v oblasti  $980\text{ cm}^{-1}$  je přítomen poměrně intenzivní druhý pík (odpovídá deformační vibraci  $=\text{CH}_2$  skupin). Dále je vidět nárůst signálů u  $1380\text{ cm}^{-1}$  (deformační vibrace  $\text{CH}_3$ ) a  $1460\text{ cm}^{-1}$  (deformační vibrace  $>\text{CH}_2$  a  $\text{CH}_3$ ). Oproti tomu karbonyl (valenční vibrace  $\text{C}=\text{O}$  při  $1700\text{ cm}^{-1}$ ), který je ve spektrech Sukcinitu mnohdy nejvyšší signál, vykazuje relativní intenzitu v porovnání s ostatními signály nižší.



**Obr. 6** – FTIR spektra odlišná od Sukcinitu s méně výrazným rozdělením signálů u  $1160$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (odspodu 55-B1-II-5 – modrá, 79-B1-III-16 – fialová, 106-B1-V-8 – zelená, 123-B2 – červená)

Některá spektra mají v oblasti, kde je u Sukcinitu pík u  $1160\text{ cm}^{-1}$  a raménko směřující k  $1250\text{ cm}^{-1}$ , signály dva (Obr. 7).



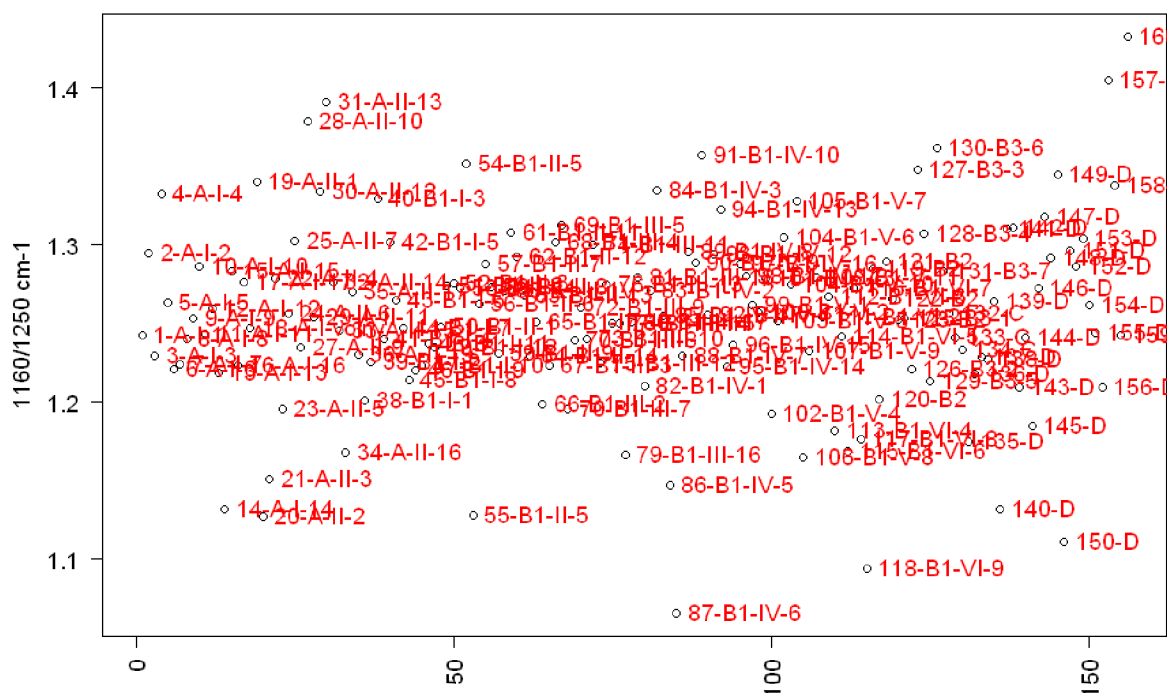
**Obr. 7** – FTIR spektra odlišná od Sukcinitu s výrazným rozdělením signálů u  $1160$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  (14-A-I-14 – červená, 86-B1-IV-5 – tmavě fialová, 87-B1-IV-6 – zelená, 113-B1-VI-4 – modrá a 140-D – světle fialová)

Na základě již dříve publikovaných studií z oblasti analýzy jantaru na území České republiky, lze očekávat mimo Sukcinitu taky Romanit, případně Simetit. Standardy Romanitu a Simetitu nebyly bohužel k dispozici a srovnání tedy probíhalo pouze s literaturou. V případě Simetitu, který byl nalezen na území Česka jen v jednom případě, bývá signál u  $1240\text{ cm}^{-1}$  obvykle intenzivnější než signál u nižšího vlnočtu ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ), stejně tak signál u  $1020\text{ cm}^{-1}$  bývá rozštěpený a výrazně nižší než ten u  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Jelikož v našich vzorcích je intenzita signálů u  $1250\text{ cm}^{-1}$  vždy nižší a jsou přítomny výrazné signály u  $1020\text{ cm}^{-1}$ , pravděpodobnost, že by se někdy jednalo o Simetit, je malá. Další jantar nebaltského původu, Romanit, má v rozmezí vlnočtů  $1160 - 1250\text{ cm}^{-1}$  dosti podobná spektra jako skupina vzorků z Mikulovic, od nich se dosti liší v případě píku u  $1020\text{ cm}^{-1}$ . U Romanitu je nižší než u vzorků z Mikulovic, stejně tak je oproti nim přítomen výrazný pík u  $980\text{ cm}^{-1}$ . Poměrně velkou podobnost vykazuje jantar Glessit, tato vzácná varianta se vyskytuje v ložiskách spolu se Sukcinitem, hojnější je v Německu (Sasko) [11]. Od našich vzorků se odlišuje velkým množstvím drobných signálů v oblasti mezi  $1000$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , které vycházejí z hlavních píků. Taky údolí mezi signály  $1160$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$  je méně hluboké než u našich vzorků a Romanitu. Poměrně velká podobnost se ukázala s českým jantarem, konkrétně Valchovitem, jehož spektra jsou publikovaná v [15] a [4]. Charakteristické projevy ve spektru u vyčleněné skupiny vzorků jsou stejné i u Valchovitu, oproti Glessitu je signál v oblasti mezi  $1020$  a  $1300$



cm<sup>-1</sup> více „uhlazený“, tak jako u našich vzorků. Avšak oproti našim vzorkům je údolí mezi 1160 a 1250 cm<sup>-1</sup> méně hluboké. Možné použití Valchovitu podporuje i geografická blízkost lokality výskytu s Mikulovicemi (vzdušnou čarou 90 km) [2]. Vzhledem k podobnosti některých spekter s Glessitem nemůžeme vyloučit možnost, že by náhrdelník byl vyroben z kombinace Sukcinit/Valchovit/Glessit, případně Sukcinit/Romanit/Glessit, anebo jinou variantou jantaru vyskytující se na nalezištích spolu se Sukcinitem.

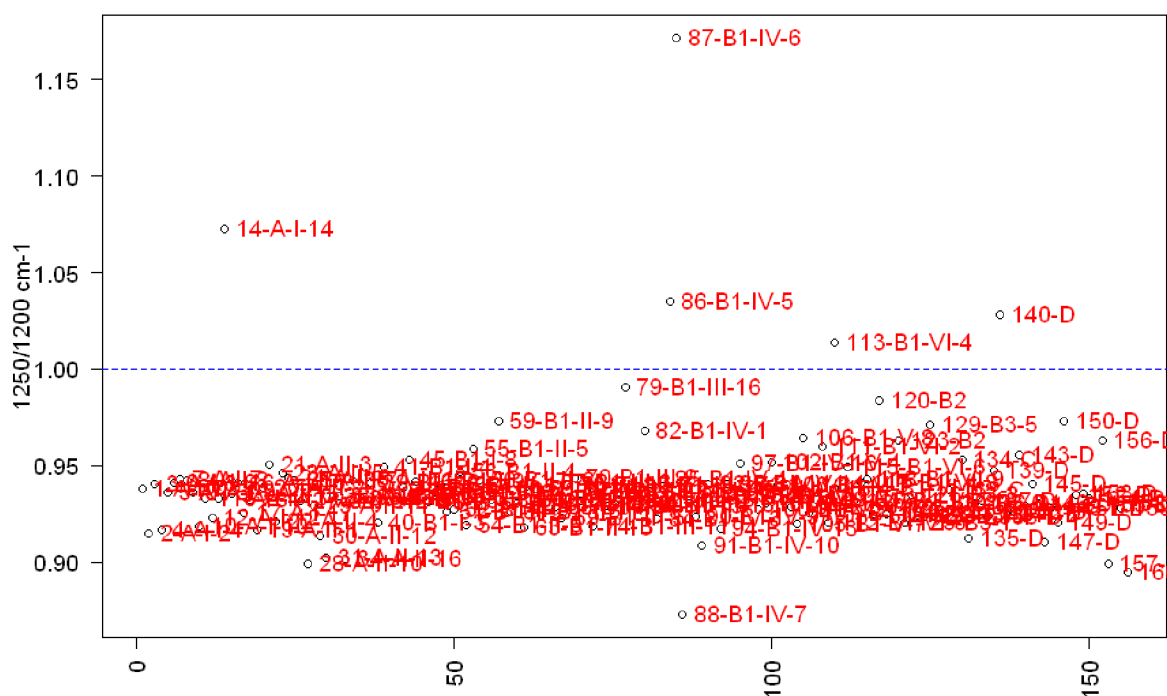
Pro lepší klasifikaci vzorků byl sledován poměr intenzit signálů v oblasti vlnočtů mezi 1100 až 1300 cm<sup>-1</sup>. Nejprve byl zvolen poměr intenzit 1160/1250 cm<sup>-1</sup> (Obr. 8). Pomocí tohoto způsobu bylo možno vyčlenit část vzorků, které byly vytipovány jako nebaltské, avšak mezi těmito vzorky byly i některé, které se projevily charakteristickým raménkem typickým pro Sukcinit. Vlnočet 1160 cm<sup>-1</sup> je hlavním signálem „baltského raménka“ a u vzorků Sukcinitu je intenzivnější než signál 1250 cm<sup>-1</sup>. Čím vyšší je tedy poměr 1160/1250 cm<sup>-1</sup>, tím je pravděpodobnější, že se jedná o baltský jantar.



**Obr. 8** – Poměr intenzit 1160/1250 cm<sup>-1</sup>

Jelikož je předchozí výpočet pouze velmi orientační, byl dále sledován poměr intenzit 1250/1200 cm<sup>-1</sup>. Signál baltského jantaru má v oblasti mezi 1200 až 1250 rovný, případně

(zejména u zoxidovaných vzorků) klesající průběh. Pro porovnání byl tento poměr intenzit změřen u známých jantarů geologického původu. Zde byl 1, případně těsně pod hodnotu 1. Oproti tomu u vzorků z Mikulovic (Obr. 9) byla většina artefaktů mezi poměrem 0,90 a 0,95, což lze vysvětlit oxidací archeologických vzorků projevující se jako vyšší sklon baltského raménka. Další důvod mající vliv na tento faktor může být lokalita, ze které byly jantary pro jantarové náhrdelníky použity. Naproti tomu vzorky podle spektra zařazené jako ne-sukcinit vykazovaly tento poměr výrazně vyšší, konkrétně v pěti případech nad 1.



**Obr. 9** – Rozdělení vzorků podle poměrů intenzit  $1250/1200 \text{ cm}^{-1}$

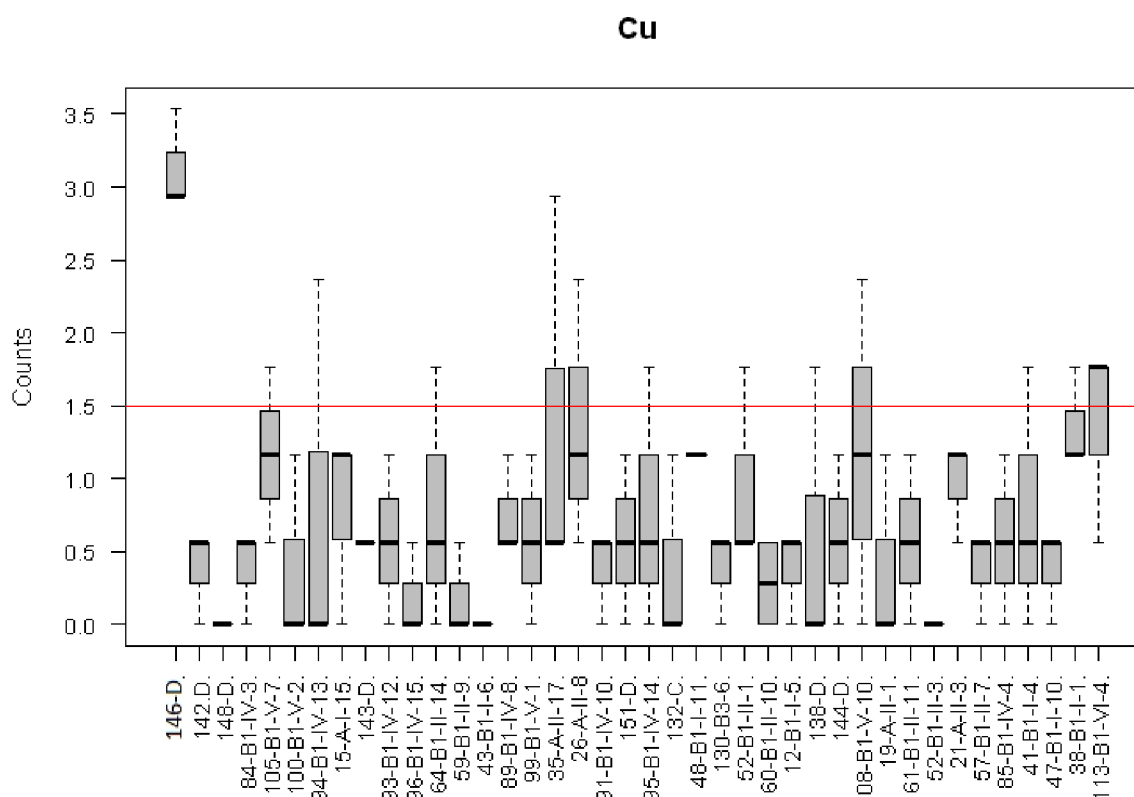
Zajímavé je srovnání výsledků našich FTIR analýz 160 kusů artefaktů z jediného náhrdelníku Mikulovic a jantarových archeologických artefaktů z různých archeologických nalezišť z oblasti Česka nacházejících se v Národním muzeu, které pomoci FTIR změřila a diskutovala ve své disertační práci M. Tisucká [24]. Ve většině případů určila, stejně jako my, že se jedná o Baltský jantar. Avšak v několika případech určila jantar jako Romanit a spektra ve své práci publikovala. Zde uvedená spektra vykazují velkou podobnost s těmi, která jsme

v naší práci označili jako ne-baltský jantar (14-A-I-14, 86-B1-IV-5, 87-B1-IV-6, 113-B1-VI-4 a 140-D), přičemž by se mohlo jednat o Romanit, Valchovit nebo Glessit. Domníváme se, že naše vzorky i několik případů v práci M. Tisucké jsou s velkou pravděpodobností jantary totožného geologického původu.

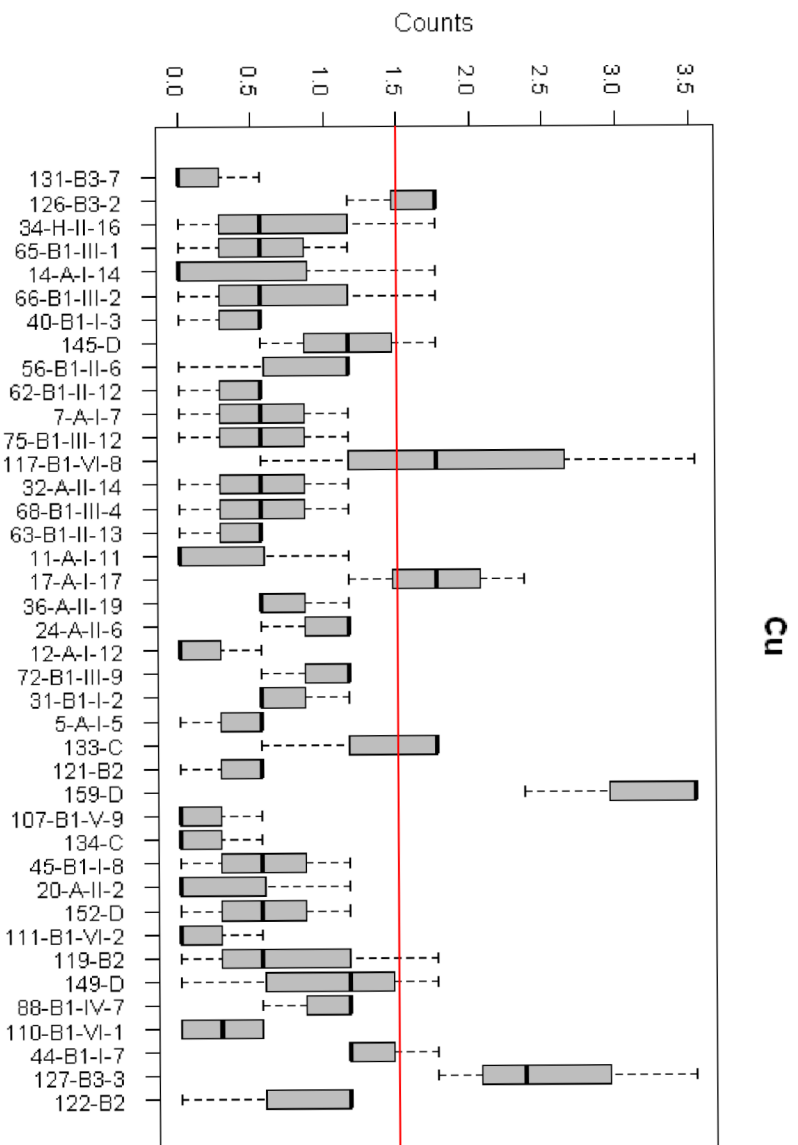
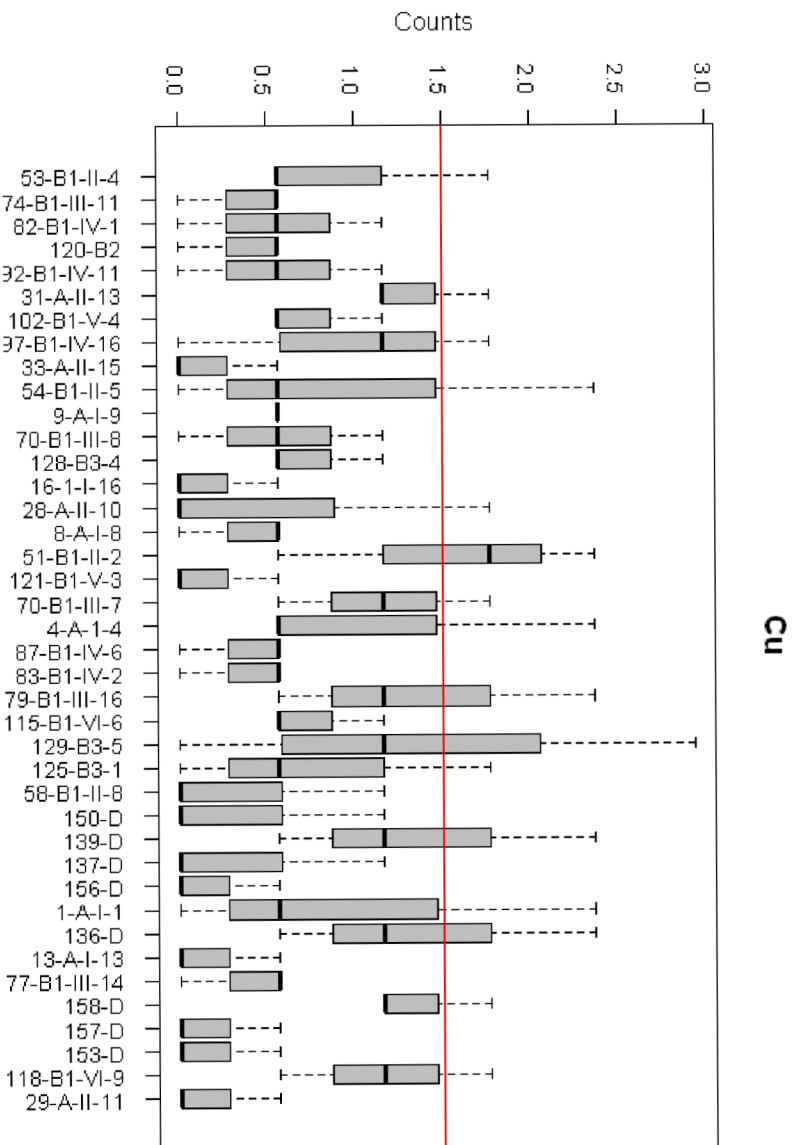
Jelikož jsme neměli k dispozici standardy Romanitu a Valchovitu, případně jantarů z dalších lokalit, nemůžeme s jistotou odhadnout původ našeho jantaru. V našich případech (archeologické nálezy) se vyskytuje oxidace (větší sklon Baltského raménka a nižší signály při  $889\text{ cm}^{-1}$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$ ), následkem které jsou odlišná spektra. V případě, že bychom tyto standardy měli, mohli bychom provést simulaci stárnutí jantaru a podepřít tímto naše tvrzení o lokalitě původu jantaru.

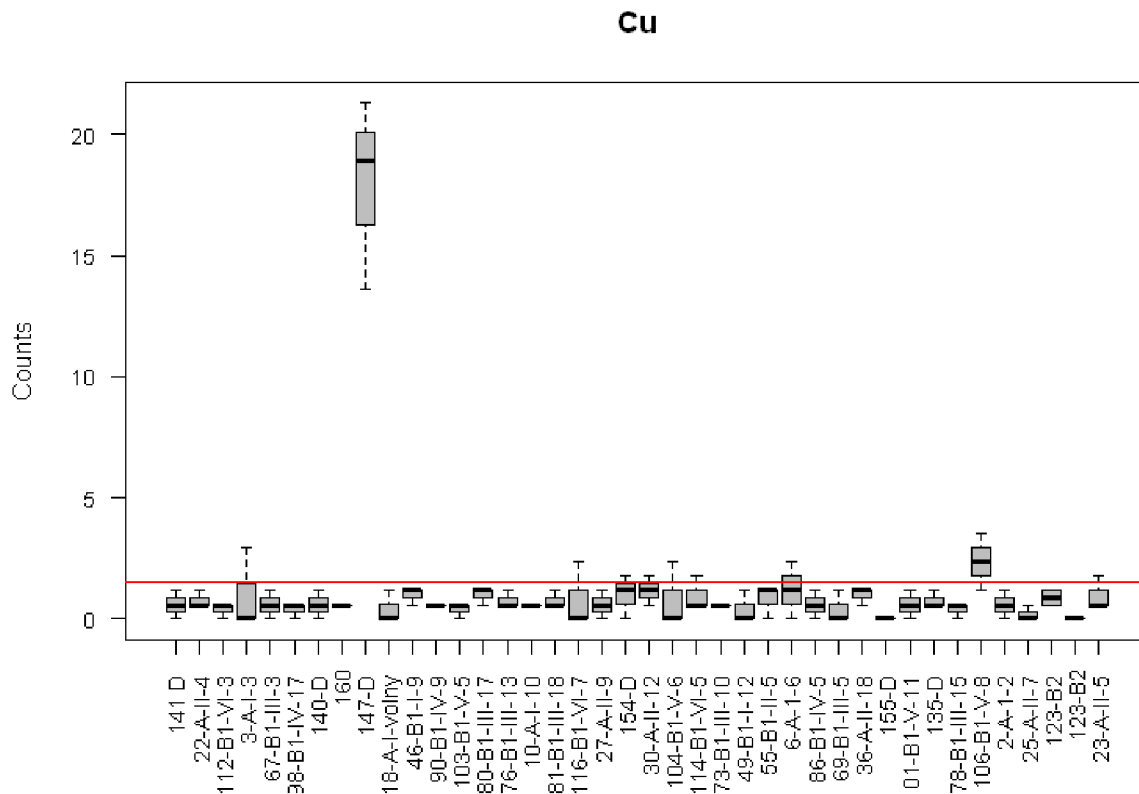
## 4.2. Rentgenofluorescenční analýza

Vyhodnocování RFA spekter bylo směřováno na detekci mědi ve vzorcích jantaru, které by mohlo poukazovat na blízkost měděných či bronzových prvků náhrdelníků. Výsledky byly pro lepší orientaci rozděleny do 4 skupin náhodně vybraných vzorků (Obr. 10–13).



**Obr. 10** – Krabicový graf z výsledků, část 1



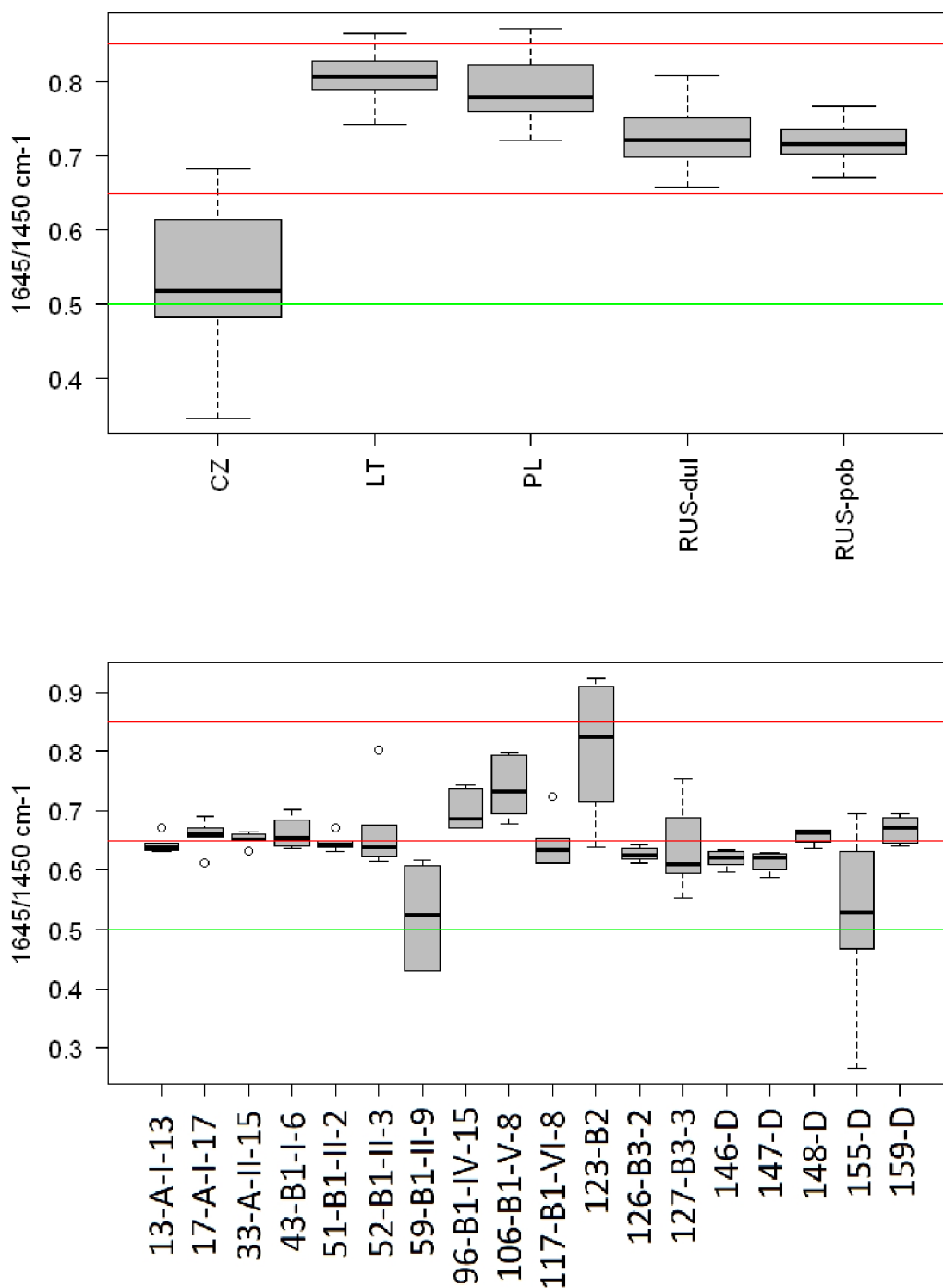


**Obr. 13** – Krabicový graf z výsledků, část 4

Ze spekter byla určena hodnota šumu 0,5 countu. Jako vzorky, kdy byla měď detekována, byly považovány ty, kde byla větší část krabicového grafu nad hodnotou 1,5 countu (označeno červenou linií). Jednalo se o korálky 146-D, 51-B1-II-2, 117-B1-VI-8, 126-B3-2, 17-A-I-17, 159-D, 127-B3-3, 147-D, 106-B1-V-8. Vyšší hodnoty mohou poukazovat na blízkost měděného či bronzového předmětu, jako například komponent náhrdelníku.

### 4.3. Ramanova spektroskopie

Pro Ramanovu spektroskopii byly vybrány 2 skupiny vzorků. V první bylo 9 artefaktů s detekovanou mědí (17-A-I-17, 51-B1-II-2, 106-B1-V-8, 117-B1-VI-8, 126-B3-2, 127-B3-3, 146-D, 147-D, 159-D) a v druhé 9 bez detekované mědi (13-A-I-13, 33-A-II-15, 43-B1-I-6, 52-B1-II-3, 59-B1-II-9, 96-B1-IV-15, 123-B2, 148-D, 155-D). Cíleno bylo sledování poměru intenzit  $I_{1645}/I_{1450} \text{ cm}^{-1}$ , na základě kterého bychom mohli podpořit tvrzení, že pryskyřice pocházejí z blízkých lokalit (stejně období vzniku) a vyšší obsah mědi mohl být způsoben měděnými či bronzovými předměty v okolí jantaru. Spektra byla vynesena do boxplotů (Obr. 14).



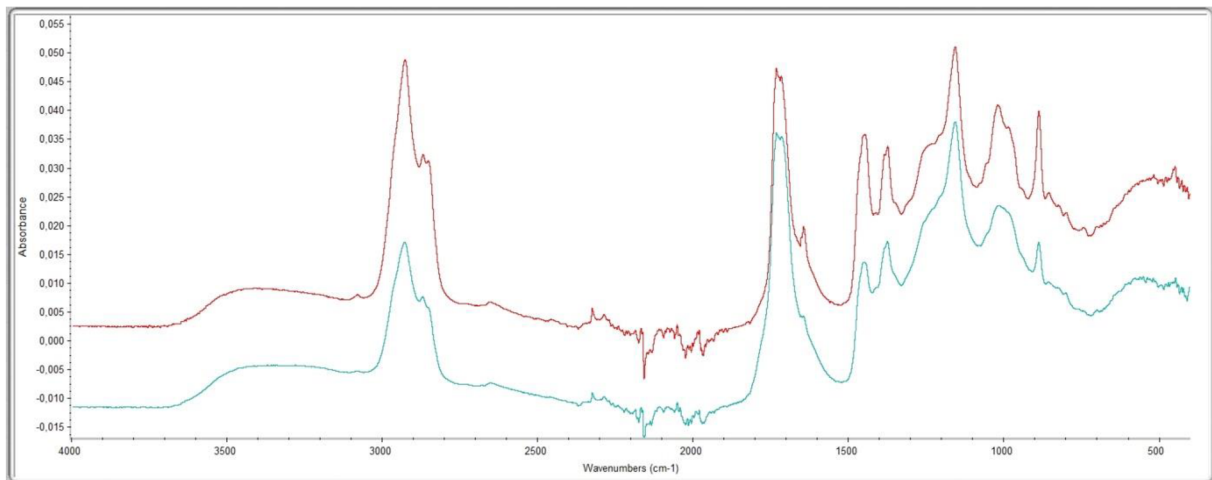
**Obr. 14** – Krabicové grafy z vzorků z Mikulovic a standardů se známým geologickým původem (CZ – Študlovit, LT – pobřeží Litvy: Klaipeda, PL – pobřeží Polska: Gdaňsk, RUS-dul – Kalinigradský povrchový důl: Jantarnyj, RUS-pob – pobřeží Ruska: Donskoe)

Výsledky, které se výrazněji liší od těch ostatních, náleží ke skupině vzorků, které byly vybrány jako porovnávací skupina bez obsahu mědi. Dva ze vzorků bez mědi měly poměr okolo 0,5, u jednoho vzorku byl medián na 0,8. Poměr 0,5 byl blízký českému Študlovitu, nicméně infračervená spektra oba zařadila jako Sukcinit. Naproti tomu vzorky, kde byla detekována měď, se podle středů krabicových grafů všechny pohybovaly v oblasti mezi 0,6 a 0,8. Tyto výsledky naznačují, že vzorky jantaru se zvýšeným obsahem mědi jsou pravděpodobně podobného stáří jako jantar bez obsahu mědi, což podporuje naše tvrzení, že zvýšený obsah mědi mohl být způsobený blízkými měděnými či bronzovými předměty v hrobě. Poměr signálů v porovnání s jantary se známými lokalitami příslušely nejbliže k Rusku. Nicméně je nutné zohlednit také možnost oxidace archeologických vzorků.

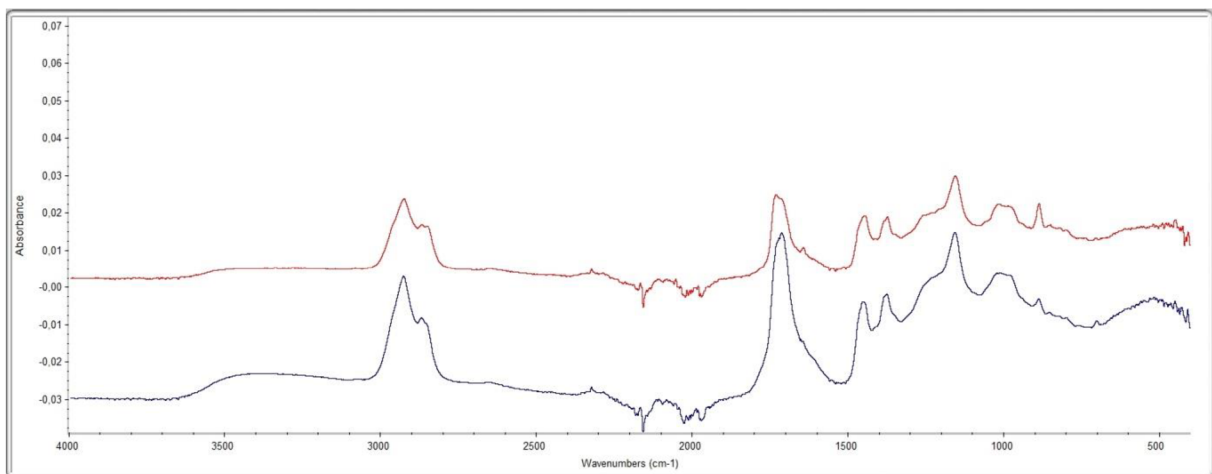
#### **4.4. Experiment simulující stárnutí jantaru**

Pro experimentální ověření procesů vedoucích k oxidačním změnám jantaru bylo provedeno staření jantaru z pobřeží Baltského moře v Německu (G-SHS-3) a povrchového dolu Jantarnyj (Rusko). V infračervených spektrech jantaru (Obr. 15 – 16) jsou patrné ve větší či menší míře změny popsané v literatuře. Jedná se o zvětšení sklonu „Baltského raménka“, snížení signálů u 890 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . V experimentu bylo zjištěno, že staření během krátké doby nevede k výrazným změnám infračervených spekter, aby měly z původně Baltského raménka dva dobře rozlišené signály, jako to bylo v případě několika vzorků z Mikulovic. Spektra z Ramanovy spektroskopie jsou zobrazena na (Obr. 17). Výsledky měření naznačují, že poměr intenzit 1645/1450  $\text{cm}^{-1}$  se u jantaru z dolu Jantarnyj prakticky nezměnil (lehký posun střední hodnoty), oproti tomu jantar u G-SHS-3 vykazoval po staření výrazné snížení tohoto poměru. Jako možné vysvětlení je vyšší míra staření na povrchu vzorku, kde povrch byl více měřen u G-SHS-3 než u vzorku z dolu Jantarnyj. Tyto výsledky mohou vysvětlit nízké poměry u dvou vzorků (z celé série korálků) analyzovaných Ramanovou spektroskopií (okolo 0,5; pozn. dle infračervených spekter se jednalo o Baltské jantary). Některé z nich patrně byly více zestařeny (oxidovány) po opracování lidmi a pobytem v zemi.

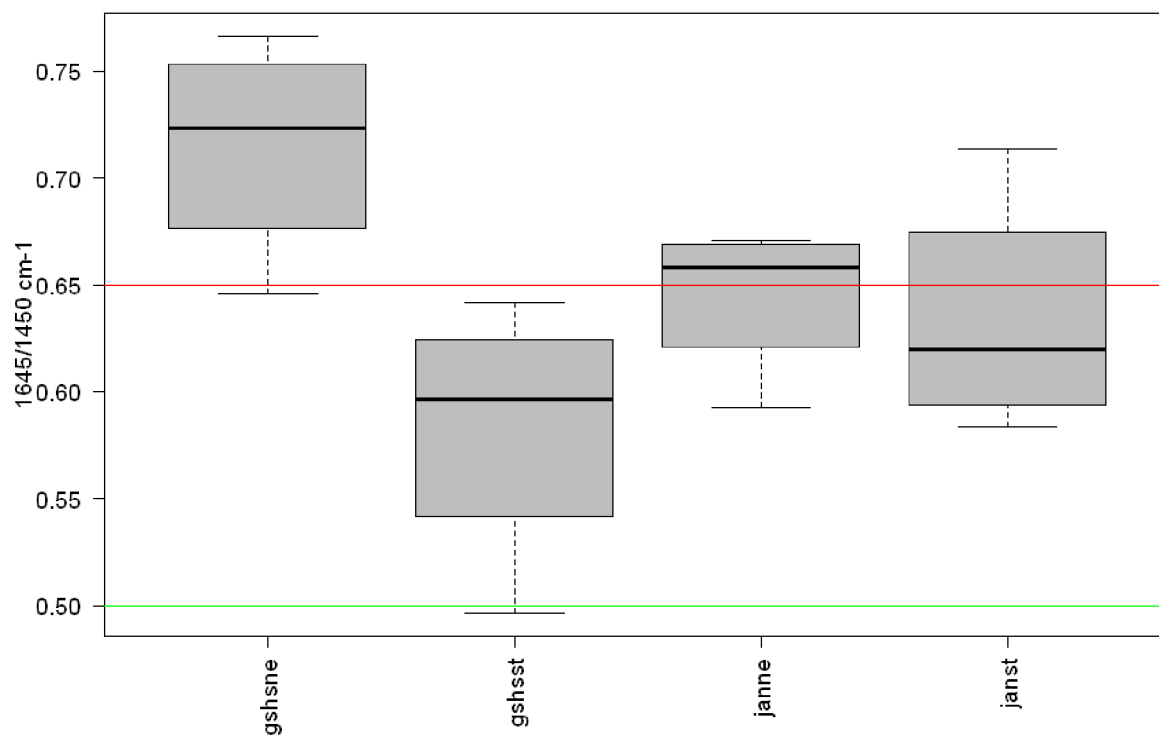




**Obr. 15** – IČ spektrum jantaru G-SHS-3, stařelý (zelená) a nestařený (červená)



**Obr. 16** – IČ spektrum jantaru z dolu Jantarnyj, stařený (modrá) a nestařený (červená)



**Obr. 17** – Ramanova spektra po staření (gshsne: G-SHS-3 nestařený, gshsst: G-SHS-3 stařený, janne: Jantarnyj nestařený, janst: Jantarnyj stařený)

## 5. Závěr

Výsledkem našich analýz jantaru pomocí infračervené spektrometrie bylo zařazení většiny exemplářů jantaru jako Sukcinit. Tato zjištění jsou v dobrém souladu s dříve publikovanými studiiemi zmíněnými v teoretické části práce. Velmi zajímavých je několik spekter, která jsme zařadili jako ne-baltský jantar. Z důvodu nedostupných referenčních vzorků byla tato identifikace založena pouze na srovnání s literaturou. Tyto vzorky jsou zajímavým materiálem k dalšímu zkoumání, i s využitím archeologického pohledu na problematiku jantarových nálezů. Jako užitečná se v našem případě ukázala metoda pro diskriminaci jantaru podle poměrů intenzit signálů na baltský jantar a nebaltský.

Zajímavé jsou i výsledky z pohledu rentgenofluorescenční analýzy. Zvýšený obsah mědi v 9 ze 160 je pravděpodobně z důvodu blízkosti měděných, či bronzových předmětů, Malý počet takových korálek může svědčit o přítomnosti několika bronzových součástek v náhrdelníku, avšak zde, pravděpodobně v ještě větší míře než v případě teorií o možném původu jantaru, by byl vhodný i pohled odborníků z oblasti archeologie.

Ramanovou spektroskopií bylo zjištěno, že vzorky s obsahem mědi i bez něj jsou přibližně stejného stáří. Z časových důvodů nebylo provedeno měření Ramanových spekter u všech vzorků jantaru. Tyto analýzy by mohly pomoci zpřesnit zařazení ne-baltských jantarů. Tyto analýzy jsou v plánu v rámci dalšího výzkumu.

Experiment simulující stárnutí jantaru ukázal změny v infračervených spektrech, které byly dříve popsány v literatuře, pozorovat šlo taky projevy v Ramanově spektru, které naznačují větší míru stárnutí

## 6. Seznam použité literatury:

- [1] <https://gacr.cz/mikulovice-u-pardubic-pohrebiste-z-pocatku-doby-bronzove-na-jantarove-stezce/>, staženo 21. 12. 2021
- [2] <https://mapy.cz/>, staženo 9. 4. 2022
- [3] L. Kučera, P. Bednář, 13.5. Chemická analýza vzorků jantaru, v knize: M. Ernée, M. Langová (ed.) Mikulovice – pohřebiště starší doby bronzové na jantarové stezce, Památky archeologické Supplementum 21, Institut archeologie, ČSAV, Praha 2020, str. 414-417
- [4] B. Kosmowska-Ceranowicz, Infrared spectra atlas of fossil resins, subfossil resins and selected imitations of Amber, Polska akademia nauk Muzeum ziemi w Warszawie, Varšava 2015
- [5] D. Chen, Q. Zeng, Y. Yuan, B. Cui, W. Luo, Baltic amber or Burmese amber: FTIR studies on amber artifacts of Eastern Han Dynasty unearthed from Nanyang, Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc. 222 (2019) 117270
- [6] J. B. Lambert, J. A. Santiago-Blay, Y. Wu, A. J. Levy, Examination of amber and related materials by NMR spectroscopy, Magn. Reson. Chem. 53 (2015) 2-8
- [7] <https://www.aljazeera.com/features/2014/10/28/illegally-mining-russias-baltic-gold>, staženo 24. 12. 2020
- [8] [https://www.ambermuseum.ru/en/home/about\\_amber/amber\\_room](https://www.ambermuseum.ru/en/home/about_amber/amber_room), staženo 24. 12. 2020
- [9] R. Makauskienė, Baltic Amber, Lithuanian Art Museum, Vilnius
- [10] E. Wagner-Wysiecka, Mid-infrared spectroscopy for characterization of Baltic amber (succinite), Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 196 (2018) 418-431
- [11] N. Vávra, Amber, fossil resins, and copal – contributions to the terminology of fossil plant resins, Denisia 26, zugleich Kataloge der oberösterreichischen Landesmuseen Neue Serie 86 (2009) 213–222
- [12] P. Drzewicz, L. Natkaniec-Nowak, D. Czapla, Analytical approaches for studies of fossil resins, Trends Anal. Chem. 85 (2016) 75-84
- [13] L. J. Seyfullah, C. Beimforde, J. D. Corso, V. Perrichot, J. Rikkinen, A. R. Schmidt, Production and preservation of resins – past and present, Biol. Rev. 93 (2018) 1684-1714
- [14] L. Tonidandel, E. Ragazzi, G. Roghi, P. Traldi, Mass spectrometry in the characterization of ambers. I. Studies of amber samples of different origin and ages by laser desorption ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom. 22 (2008) 630-638.

- [15] M. Havelcová, V. Machovič, M. Linhartová, L. Lapčák, A. Přichystal, Z. Dvořák, Vibrational spectroscopy with chromatographic methods in molecular analyses of Moravian amber samples (Czech Republic), *Microchem. J.* 128 (2016) 153-160
- [16] A. P. Wolfe, R. Tappert, K. Muehlenbachs, M. Boudreau, R. C. McKellar, J. F. Basinger, A. Garrett, A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber, *Proc. R. Soc. B* 276 (2009) 3403–3412
- [17] G. I. Truică, E. D. Teodor, S. C. Litescu, G. L. Radu, LC-MS and FT-IR characterization of amber artefacts, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 1882-1889
- [18] [https://cs.wikipedia.org/wiki/Pajehli%C4%8Dn%C3%ADk\\_p%C5%99eslenat%C3%BD#/media/Soubor:Sciadopitys\\_verticillata\\_scottzona.jpg](https://cs.wikipedia.org/wiki/Pajehli%C4%8Dn%C3%ADk_p%C5%99eslenat%C3%BD#/media/Soubor:Sciadopitys_verticillata_scottzona.jpg), autor scott.zona na Flickr, staženo 12. 7. 2021
- [19] S. Yamamoto, A. Otto, G. Krumbiegel, G. Simoneit, The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany, *Rev. Palaeobot. Palyno.* 140 (2006) 27–49.
- [20] <https://www.mindat.org/min-10237.html>, staženo 3. 1. 2022
- [21] B. Kosmowska-Ceranowicz, J. Kupryjanowicz, K. Kwiatkowska, K. Leciejewicz, A. Pielnińska, Bursztyn, Muzeum Ziemi PAN w Warszawie, Warszawa 2011
- [22] I. D. van der Welf, A. Aresta, G. I. Truică, G. L. Radu, F. Palmisano, L. Sabbatini, A quasi non-destructive approach for amber geological provenance assessment based on head space solid-phase microextraction gas chromatography–mass spektrometry, *Talanta* 119 (2014) 435-439
- [23] D. Grimaldi, Pushing Back Amber Production, *Sci.* 326 (2009) 51-53
- [24] M. Tisucká, Jantar doby bronzové v Čechách, Dizertační práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2015
- [25] J. M. De Navarro, Prehistoric Routes between Northern Europe and Italy Defined by the Amber Trade, *Geogr J.* 66 (1925) 481-503
- [26] M. Ernée, Úvod v knize: Chemická analýza vzorků jantaru, v knize: M. Ernée, M. Langová (ed.) Mikulovice – pohřebiště starší doby bronzové na jantarové stezce, *Památky archeologické Supplementum 21*, Institut archeologie, ČSAV, Praha 2020, str. 17-19
- [27] M. Novotná, Analýza vzorků jantarových pohárů z období KZP na Moravě v: Pravěk, supplementum 24, svazek 1, Ústav archeologické památkové péče Brno, Brno 2012
- [28] M. Langová, K. Moravcová, 11. 3. Jantar, v knize: M. Ernée, M. Langová (ed.) Mikulovice – pohřebiště starší doby bronzové na jantarové stezce, *Památky archeologické Supplementum 21*, Institut archeologie, ČSAV, Praha 2020, str. 218-237

- [29] J. Park, E. Yun, H. Kang, J. Ahn, G. Kim, IR and py/GC/MS examination of amber relics excavated from 6th century royal tomb in Korean Peninsula, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 165 (2016) 114-119
- [30] G. I. Truică, N. Ditarando, M. C. Caggiani, A. Mangone, S. C. Litescu, E. D. Teodor, L. Sabbatini, G. L. Radu, A multi-analytical approach to amber characterisation, *Chem. Pap.* 68 (2014) 15-21
- [31] E. S. Teodor, E. D. Teodor, M. Virgolici, M. M. Manea, G. Truică, S. C. Lițescu, Non-destructive analysis of amber artefacts from the prehistoric Cioclovina hoard (Romania), *J. Archaeol. Sci.* 37 (2010) 2386-2396
- [32] D. A. Skoog, D. M. West, J. F. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, český překlad VŠCHT vydavatelství, 2019
- [33] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Supplemental\\_Modules\\_\(Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy/Infrared\\_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy), staženo 12. 4. 2022
- [34] AMBERIF 2018, 78 I. D. van der Welf, Recent developments in amber investigation: succinite vs. simerite, *Amberif 2018*, Gdaňsk, 22-23 března 2018, Gdaňsk international Fair Co. (2018) 78-80
- [35] AMBERIF 2018, B. Łydzba-Kopczyńska, A. Mendys, Versatile spectroscopic approach in the investigation of cultural heritage objects, *Amberif 2018*, Gdaňsk, 22-23 března 2018, Gdaňsk international Fair Co. (2018) 86-87
- [36] G. Pastorelli, *ARCHAEOLOGICAL BALTIC AMBER: DEGRADATION MECHANISMS AND CONSERVATION MEASURES*, Dizertační práce, Boloňská univerzita, Bologna 2009
- [37] L. Tonidandel, E. Ragazzi, P. Traldi, Mass spectrometry in the characterization of ambers. II. Free succinic acid in fossil resins of different origin, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 403–408
- [38] M. Murillo-Barroso, M. Martinon-Torres, Amber Sources and Trade in the Prehistory of Iberian Peninsula, *Eur. J. Archeol.* 15 (2012) 187-216
- [39] E. C. Stout, C. W. Beck, B. Kosmowska-Ceranowicz, *Gedanite and Gedano-Succinite*, v knize: K. Anderson, J. C. Crelling., *Amber, Resinite and Fossil Resins*, ACS Symposium series, American Chemical Society, Washington, DC, 1995, str. 130-148
- [40] A. P. Wolfe, R. C. McKellar, R. Tappert, R.N.S. Sodhi, K. Muehlenbachs, Bitterfeld amber is not Baltic amber: Three geochemical tests and further constraints on the botanical affinities of succinite, *Rev. Palaeobot. Palyno.* 225 (2016) 21-32

- [41] <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/raman-technology.html>, staženo 9. 1. 2022
- [42] J. Jehlička, S. E. Jorge Villar, H. G. M. Edwards, Fourier transform Raman spectra of Czech and Moravian fossil resins from freshwater sediments, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 761-767
- [43] J. Pagacz, P. Stach, L- Natkaniec-Nowak, B. Naglik, P. Drzewicz, Preliminary thermal characterization of natural resins from different botanical sources and geological environments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 4279-4288
- [44] B. Naglik, B. Kosmowska-Ceranowicz, L. Natkaniec-Nowak, P. Drzewicz, M. Dumańska-Słowik, J. Matusik, M. Wagner, R. Milovsky, P. Stach, A. Szyszka, Fossilization History of Fossil Resin from Jambi Province (Sumatra, Indonesia) Based on Physico-Chemical Studies, *Minerals* 8 (2018) 95
- [45] B. I. Łydźba-Kopczyńska, B. Gediga, J. Chojcan, M. Sachanbiński, Provenance investigations of amber jewelry excavated in Lower Silesia (Poland) and dated back to Early Iron Age, *J. Raman Spectrosc.* 43 (2012) 1839-1844
- [46] J. L. Ruvalcada Sil, PIXE Analysis of Pre-Hispanic Items from Ancient America v knize: M. Uda, G. Demortier, I. Nakai (ed.), *X-rays for Archeology*, Springer, 2005, str. 123-149
- [47] <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/particle-induced-x-ray-emission-pixe/>, staženo 28. 12. 2021
- [48] <https://www.thermofisher.com/blog/ask-a-scientist/what-is-xrf-x-ray-fluorescence-and-how-does-it-work/>, staženo 28. 12. 2021
- [49] <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>, staženo 31. 12. 2021
- [50] M. Havelcová, V. Machovič, A. Špaldoňová, L. Lapčák, J. Hendrych, M. Adam, Characterization of Eocene fossil resin from Moravia, Czech Republic: Insights into macromolecular structure, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 215 (2019) 176-186
- [51] <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/xps-technology.html>, staženo 28. 12. 2021
- [52] <https://www.cif.iastate.edu/services/acide/xrd-tutorial/xrd>, staženo 29. 12. 2021
- [53] I. Pakutinskiene, J. Kiuberis, P. Bezdicka, J. Senvaitiene, A. Kareiva, Analytical characterization of Baltic Amber by FTIR, XRD and SEM, *Can J Anal Sci Spectr* 52 (2007) 297-304

- [54] D. Ruiz-Perez, H. Guan, P. Madhivanan, K. Mathee, G. Narasimhan, So you think you can PLS-DA, *BMC Bioinform* 21 (2020) 2
- [55] T. Nirgi, A. Rosentau, M. Ots, S. Vahur, A. Kriiska, Buried amber finds in the coastal deposits of Saaremaa Island, eastern Baltic Sea – their sedimentary environment and possible use by Bronze Age islanders, *Boreas* 46 (2017) 725-736.
- [56] A. Nissenbaum, D. Yakir, J. H. Langenheim, Bulk carbon, oxygen, and hydrogen stable isotope composition of recent resins from amber-producing *Hymenaea*, *Sci. Nat.* 92 (2005) 26-29
- [57] E. D. Teodor, S. C. Lițescu, A. Neacșu, G. Truică, C. Albu, Analytical methods to differentiate Romanian amber and Baltic amber for archaeological applications, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 560-568
- [58] K. B. Anderson, R. E. Winans, R. E. Botto, The nature and fate of natural resins in the geosphere II.\* Identification, classification and nomenclature of resinites, *Org. Geoch.* 18-6 (1992) 829-841
- [59] A. M. Shedrinsky, T. P. Wampler, The examination of amber beads from the collection of the state hermitage museum found in Arzhan-2 burial memorial site, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 69-81
- [60] J. B. Lambert, J. A. Santiago-Blay, K. B. Anderson, Chemical Signatures of Fossilized Resins and Recent Plant Exudates, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9608-9616
- [61] G. C. Galletti, R. Mazzeo, Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Amber, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 7 (1993) 646-650
- [62] J. Poulin, K. Helwig, Inside Amber: The Structural Role of Succinic Acid in Class Ia and Class Id Resinite, *Anal. Chem.* 86 (2014) 7428-7435
- [63] I. D. van der Welf, A. Monno, D. Fico, G. Germinario, G. E. De Benedetto, L. Sabbatini, A multi-analytical approach for the assessment of the provenience of geological amber: the collection of the Earth Sciences Museum of Bari (Italy), *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24 (2017) 2182–2196
- [64] A. Matuszewska, A. John, Some possibilities of thin layer chromatographic analysis of the molecular phase of Baltic amber and other natural resins, *Acta Chromatogr.* 14 (2004) 82-91
- [65] W. Buchberger, H. Falk, M. U. Katzmayr, A. E. Richter, On the Chemistry of Baltic Amber Inclusion Droplets, *Monatsch. Chem.* 128 (1997) 177-181



- [66] H. H. Lauer, G. P. Rozing, High Performance Capillary Electrophoresis, Agilent Technologies, 2014
- [67] J. Brus, J. Kříž, MINULOST A SOUČASNOST NMR SPEKTROMETRIE – POHLED DO NITRA MOLEKUL A ČLOVĚKA, Chem. Listy 101 (2007) 122-130
- [68]<https://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH335/Chapter10/ChemicalShift.htm> , staženo 13. 4. 2022
- [69]<https://sites.science.oregonstate.edu/~gablek/CH335/Chapter10/CarbonChemicalShift.htm> , staženo 13. 4. 2022
- [70] J. B. Lambert, C.Y.-H. Tsai, M. C. Shah, A. E. Hurtley, J. A. Santiago-Blay, Distinguishing amber and copal classes by proton magnetic resonance spectroscopy, Archaeometry 54 (2012) 334-348
- [71] G. Barone, D. Capitani, P. Mazzoleni, N. Proietti, S. Raneri, U. Longobardo, V. Di Tullio, <sup>13</sup>C Solid State Nuclear Magnetic Resonance and μ-Raman Spectroscopic Characterization of Sicilian Amber, Appl. Spectrosc. 70 (2016) 1346-1355
- [72] R Core Team (2021). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.