BARBARA KOSMOWSKA-CERANOWICZ, ZDZISŁAW MIGASZEWSKI

Muzeum Ziemi, Państwowy Instytut Geologiczny

O CZARNYM BURSZTYNIE I GAGACIE*

UKD 549.892+552.575]:549.091

Dwa całkowicie różne pojęcia, określające w pierwszym wypadku kopalną żywicę, w drugim natomiast – żywiconośną odmianę węgla brunatnego – humusowego, w historii jubilerstwa czasem splatały się w jedno. Również w podręczniku Tschermaka (16) w opisie gagatu jest użyta w nawiasie druga jego nazwa "czarny bursztyn", chociaż już J. Haczewski (4) wyjaśnił w pierwszej połowie XIX w.: "że ambrę, kopal i gagat wzięto błędnie za bursztyn". Źródła tej pomyłki, czy też niefortunnie używanego synonimu możemy doszukać się już w XVI-wiecznej literaturze, wśród której notatka z 1584 r. zapoznaje czytelnika z bogatym nazewnictwem bursztynu, m.in. z nazwą "gagat – czarny bursztyn".

Autorzy podjęli badania czarnych żywic kopalnych (s.s. czarnego bursztynu) nie tylko w celu ostatecznego wyjaśnienia zadomowionej już błędnej terminologii, ale również w celu zebrania materiału dla potrzeb stale niezadowalającej klasyfikacji bursztynu i dla rozważań nad genezą tych szczególnie ciekawych rodzajów czarnych żywic. Przedstawiono wyniki badań petrograficznych oraz badań metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni 2 próbek stantienitu z kopalni w Palmnikach (ZSRR), 4 próbek czarnej żywicy kopalnej z Bytowa (z Polski), z Ukrainy (ZSRR), i Bitterfeldu (NRD), 1 próbki gagatu z Odrowąża oraz czarnych paciorków bursztynu prasowanego wg metody Mieczysława Elisa ze Spółdzielni Rzemieślniczej "Wielobranżowa" w Garwolinie (ryc. 1). Badane okazy żywic kopalnych oraz próbka gagatu pochodzą ze zbiorów Muzeum Ziemi PAN w Warszawie z lat 1966–1987. Dodatkowo wykorzystano również wyniki badań petrograficznych 12 próbek gagatu przeprowadzonych przez Z. Migaszewskiego w 1975 r., ze zbiorów Przedsiębiorstwa Geologicznego w Kielcach.

Badania mikroskopowe wykonano na zgładach polerowych przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego AMPLIVAL pol u (obiektyw IM 40–0,65), z zastosowaniem optyki immersyjnej – gliceryny. Terminologię oparto na zaleceniach ICCP (Internacional Committee for Coal Petrology). W wypadku gagatu użyto dodatkowo terminu kolinit "plamisty" (propozycja Z. Migaszewskiego, 11 s. 34) dla oznaczenia kolinitu, zawierającego dyfuzyjne, o nieostrych granicach wtrącenia rezynitu.

Analizę planimetryczną próbek gagatu z wydzieleniem macerałów i minerałów wykonano metodą punktową (minimum 1000 punktów pomiarowych dla każdego preparatu) na zautomatyzowanym stoliku integracyjnym ELTI-

413

^{*} Nazwę bursztyn autorzy stosują jako synonim żywic kopalnych.



Ryc. 1. Lokalizacja opracowanych czarnych żywic kopalnych i gagatu

Fig. 1. Location of elaborated black fossil resins and jet

NOR 4. Ze względu na zawartość kolinitu "plamistego" przyjęto w trakcie planimetrowania następującą zasadę: na 5 punktów kolinitu "plamistego" – 4 zaliczono do kolinitu a 1 do rezynitu *sensu stricto*. W ramach badań petrograficznych dokonano również pomiaru mikrotwardości zarówno żywic kopalnych, jak i gagatu (kolinitu). Wykonano 5–20 (średnio 10) pomiarów dla każdego preparatu (mikrotwardościomierz PMT-3), stosując obciążenie 20 g, niekiedy 10 g oraz czas nacisku 10 sekund. Wartość mikrotwardości podano w megapaskalach (Kg/ /cm² × 10).

Badania żywic kopalnych i gagatu w podczerwieni wykonano na spektrometrze Perkin-Elmer model 577 w Politechnice Warszawskiej (mgr Maria Bender). Zastosowana metoda, używana w badaniach żywic kopalnych od lat sześćdziesiątych (2, 5, 15), dostarczyła bogatego materiału porównawczego, który pozwala na ciekawe kompilacje i interpretacje. Wyrażona w formie krzywej (IRS) wielkość absorpcji monochromatycznego światła przechodzącego przez przygotowaną pastylkę KBr z bursztynem czy inną substancją organiczną (tylko 1,5-2,0 mg badanego materiału wystarcza do analizy!), zmienia się wraz ze zmianą długości fali określonej za pomocą liczby falowej w cm⁻¹. Absorpcja jest związana z drganiem wiązań w poszczególnych cząsteczkach związków organicznych. Światło przechodzące jest wyrażone procentową wartością transmisji, która określa stosunek wiązki światła przechodzącego do padającego.

NATURALNE CZARNE ŻYWICE KOPALNE

Stantienit z kopalni bursztynu w Palmnikach na Półwyspie Sambijskim (ZSRR) – opisany po raz pierwszy przez-E. Pieszczka (12) – nazwano na cześć jednego z właścicieli firmy Stantien i Becker, która w tym czasie zajmowała się eksploatacją i obróbką bursztynu. Stantienit – określany również synonimem czarna żywica – opisano jako bardzo ciemny, nieprzezroczysty – w cienkiej płytce czerwonobrązowy – łatwo dający się sproszkować. Nieobtoczone kostkowe bryłki odznaczają się muszlowym przełamem i szklistym połyskiem. Według Klebsa (cyt. z 8) zawiera 0,0003% kwasu bursztynowego. Występuje rzadko – podobnie jak bekeryt, gedanit i glessyt – jako minerał towarzyszący w górnoeoceńskich bursztynonośnych osadach "niebieskiej ziemi".

Badane okazy stantienitu (ryc. 2) znaleziono w różnych okresach historycznych, stanowią więc całkowicie odrębne próbki analityczne. Okaz nr 17242 uzyskano w 1979 r. jako dar S. Sawkiewicza, a okaz nr 20692 pochodzi z kolekcji W. Simona z Królewca z Muzeum Przyrodniczego



Ryc. 2. Okazy stantienitu z Sambii (od lewej nr inw. 20692, ni inw. 17242)

Fig. 2. The specimens of stantienite from Sambian Peninsula (from left inv. No 20692, 17242)



Ryc. 3. Stantienit z Sambii (nr inw. 17242). Masę podstawową stanowi bezstrukturalna żywica (jasnoszara), sporadycznie z wrostkami pirytu (biały). Światło odbite, obiektyw immersyjny, 1 nikol

Fig. 3. Stantienite Groundmass is composed of structureless resin (lightgray), occasionally with pyrite inclusions (white) Reflected light, immersion, 1 nicol

Uniwersytetu im. Humboldta w Berlinie. Oznaczony przez S. Sawkiewicza stantienit o wymiarach $1,5 \times 1,0 \times 1,0$ cm ma barwę aksamitnoczarną, wzdłuż spękań brunatnoszarą oraz rysę brunatną. Na wypolerowanej powierzchni odznacza się silnym połyskiem. W obrazie mikroskopowym (ryc. 3) żywica (rezynit) stanowi jednorodną masę barwy ciemnoszarej z nielicznymi pomarańczowo-krwistoczerwonymi refleksami wewnętrznymi (szczególnie na brzegach spękań) oraz pirytu w postaci pojedynczych wpryśnięć (średnicy ok. $1-22 \,\mu$ m) i żyłek (grubości do 30 μ m). Mikrotwardość okazała się trudna do ustalenia, ponieważ możliwy był tylko jeden pomiar, wynoszący 230 MPa.

Uzyskana krzywa IR (ryc. 4, krzywa 1) jest podobna do publikowanych (7, 14) krzywych stantienitu z rejonu południowego obrzeżenia Bałtyku. Jakkolwiek krzywa stantienitu jest różna od krzywej sukcynitu (ryc. 5, krzywa 2), analizując maksymalną absorpcję w pasmach 1260 i 1175 cm⁻¹, można zauważyć, że kształt jej na tym odcinku



Ryc. 4. Zestawienie krzywych IR różnych czarnych żywic kopalnych i gagatu

1 – stantienit z Sambii (nr inw. 17242), 2 – czarna żywica kopalna (miękka) z Ukrainy (nr inw. 17221) i 3 – z Bitterfeldu (nr inw. 21237), 4 – czarny bursztyn z Bitterfeldu (nr S-60) i 5 – z Bytowa (nr inw. 2710), 6 – gagat z Sołtykowa (nr inw. II-10-77)

Fig. 4. Comparison of infrared (IR) spectra of various black fossil resins and jet

1 - stantienite from Sambian Peninsula (inv. No 17242), 2 - black fossil resin (soft) from Ukraine (inv. No 17221) and 3 - from Bitterfeld (inv. No 21237), 4 - black amber from Bitterfeld (inv. No S-60) and 5 - from Bytów (inv. No 2710), 6 - jet from Sołtyków near Odrowąż (inv. No II-10-77)

przypomina "ramię bałtyckie", typowe dla bursztynu bałtyckiego (sukcynitu). Stantienit z kolekcji Simona o wymiarach $2.5 \times 1.2 \times 1.3$ cm makroskopowo jest podobny do poprzednio opisanego okazu, różniąc się jedynie nieco jaśniejsza rysa. W obrazie mikroskopowym stanowi niejednorodną masę barwy od żółtawojasnoszarej (przeświecającej) do ciemnoszarej. Dominują mikrostrefy barwy szarej badź ciemnoszarej z licznymi mikropasemkami zawierającymi żółtopomarańczowe i krwistoczerwone refleksy wewnetrzne. W ilościach całkowicie podrzednych występują fragmenty pokruszonej tkanki roślinnej (inertodetrynitu) oraz wpryśnięcia pirytu średnicy $1-20 \mu m$. Pomiary mikrotwardości dały wartość w przedziale 210-270 MPa, średnio 240 MPa. Mimo różnic w obrazie mikroskopowym, krzywa IR stantienitu z kolekcji W. Simona jest typowa dla tego rodzaju żywicy, a jej bogatszy relief wskazuje na mniejszy stopień zwietrzenia tej próbki.

Diametralnie odmienny rodzaj czarnej żywicy stanowią 2 próbki z Ukrainy i Bitterfeldu (ryc. 6). Pierwszy z wymienionych (nr 17221), dar od I. Jarockiej, znaleziony razem z bursztynem ukraińskim – sukcynitem, został zidentyfikowany przez ofiarodawcę jako "gagat" (?). Szczegółowej jego lokalizacji niestety nie wskazano. W zagłębieniach i szczelinach próbki zachował się osad piaszczysto-ilasty o dobrze obtoczonych ziarnach kwarcu, w towarzystwie bardzo drobnych okruchów żółtego bursztynu. Nie stwierdzono obecności glaukonitu. Okruchy bursztynu wskazują



Ryc. 5. Krzywe IR czarnego paciorka z prasowanego bursztynu bałtyckiego (krzywa 1) i naturalnego sukcynitu z Możdżanowa (nr inw. 16835, krzywa 2)

Fig. 5. Infrared spectra of "black amber" jewellery (pressed succinite) (curve No 1) and natural succinite from Możdżanowo (N Poland) (curve 2, inv. No 16835)



Ryc. 6. Czarna żywica kopalna (miękka) z Bitterfeldu (z lewej, nr inw. 21237) i Ukrainy (nr inw. 17221)

Fig. 6. Black fossil resin (soft) from Bitterfeld (from left, inv. No 21237) and Ukraine (inv. No 17221)

na to, że badana bryła pochodzi z bliżej nie określonego złoża, a nie z pojedynczego znaleziska. Obecnie eksploatowane jest złoże w Klesowie, choć i w Jazowie znaleziska nie należą do rzadkości. Okaz o wymiarach $13,0 \times 6,0 \times$ 2,5 cm jest fragmentem naturalnej, nieco większej bryły, częściowo obtoczonej w trakcie transportu. Forma dwustronnie wypukła wskazuje na jej powstanie w szczelinie pnia drzewa. Na powierzchni odłupanej zaznacza się przełam muszlowy.

Makroskopowo jest to żywica bezstrukturalna barwy czarnej, o połysku matowym i rysie ciemnoszarobrunatnej. W obrazie mikroskopowym masę podstawową stanowi żywica porowata barwy szarej, wykazująca obecność żółtopomarańczowych i krwistoczerwonych refleksów wewnetrznych, w obrębie której "flotują" pojedyncze fragmenty pokruszonej tkanki roślinnej o średnicy do 40 µm (poniżej 1% objętości masy podstawowej). W ilościach akcesorycznych występują: piryt (wpryśnięcia i agregaty ziarniste średnicy do 25 µm) oraz skupienia uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza. Pomiary mikrotwardości masy podstawowej dały wartość w przedziale 60-80 MPa, średnio 70 MPa. Uzyskana krzywa z badania w podczerwieni czarnego bursztynu ukraińskiego (ryc. 4, krzywa 2) różni się na tyle od krzywej stantienitu bałtyckiego, że nie może być uznany za jego odmianę. Jest to niewątpliwie żywica powstała z innego rodzaju drzewa. Podobnie do krzywej glessytu (9), ta krzywa odznacza się mniejszą intensywnością grupy karbonylowej (C = 0), charakterystycznej dla kwasów i estrów (pasma ok. 1700 cm⁻¹).

Drugą próbkę nieomal identycznej żywicy znaleziono w kopalni odkrywkowej bursztynu Goitsche w Bitterfeldzie koło Halle (NRD). Bursztyn bitterfeldzki - podobnie jak wiekszość sukcynitu w złożu sambijskim - jest eksploatowany od 1975 r. z morskich osadów dolnomioceńskich z głębokości ok. 60 m. Pojedyncze znaleziska były notowane już w XVIII wieku. Dziś złoże w Bitterfeldzie ma już ciekawą literaturę - również w zakresie badań bursztynu w podczerwieni (1, 3, 9, 13). Okaz ma formę płaskiego otoczaka (nr 21237) o wygładzonych powierzchniach i o wymiarach $6,5 \times 4,0 \times 1,5$ cm. Na ścianie odłupanej zaznacza się przełam muszlowy. Makroskopowo, podobnie jak okaz z Ukrainy, można go określić jako żywicę bezstrukturalną, spękaną, barwy czarnej, o połysku matowym i rysie ciemnoszarobrunatnej. Obraz mikroskopowy jest identyczny jak dla żywicy z Ukrainy (ryc. 7). Podobnie również występują akcesorycznie piryt oraz uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza. Piryt tworzy wtrącenia i agregaty ziarniste średnicy 1-250 µm. Pomiary mikrotwardości masy podstawowej dały wyjątkowo niskie wartości w przedziale 60-80 MPa, średnio 70 MPa. Niezwykłe podobieństwo petrograficzne okazów z Ukrainy i Bitterfeldu potwierdził również nieomal identyczny przebieg krzywej IR (ryc. 4, krzywa 3).

Podobną krzywą dla czarnego bursztynu z kopalni Goitsche opublikowali R. Fuhrmann i R. Borsdorf (3), nadając znalezionej żywicy nazwę pseudostantienitu. Wymienieni autorzy nie tylko nie nawiązali do stantienitu klasycznego, za jaki należy uznać stantienit z rejonu Sambii o publikowanych spektrach, ale dodatkowo podają "własną" krzywą stantienitu z Bitterfeldu – nieco podobną do nowo kreowanego przez siebie pseudostantienitu. W ujęciu Furhmana i Borsdorfa pseudostantienit różni się od stantienitu delikatnym warstwowaniem, widocznym tylko na powierzchniach zwietrzałych. W wymienionej publikacji (3) powołano się również na "starych autorów", według których w obrębie obszaru występowania bursztynu bałtyckiego znajdowano także różne odmiany stantienitu, choć nie wyróżnione żadną nazwą. Praca Fuhrmana i Borsdorfa wprowadziła niepotrzebnie zamieszanie, ze względu na niepowoływanie się na spektra stantienitu z rejonu



Ryc. 7. Czarna żywica kopalna (miękka) z Bitterfeldu. Masę podstawową stanowi porowata żywica (ciemnoszara/szara) z licznymi refleksami wewnętrznymi (jasnoszare) oraz fragmentami tkanki roślinnej (białe), podrzędnie pirytu (owalny-biały). Światło odbite, obiektyw immersyjny, 1 nikol

Fig. 7. Black fossil resin (soft) from Bitterfeld. Groundmass is composed of porous resin (dark gray/gray) with numerous inner reflections (lightgray) and fragments of plant tissue (white), occassionally pyrite (oval-shaped/white). Reflected light, immersion, 1 nicol Sambii, skąd pochodzi kreowany przez E. Pieszczka holotyp (12).

Odmienną pzycję zajmują dwie pojedyncze próbki czarnego bursztynu – okruch z Bitterfeldu i okaz z Bytowa. Pierwsza z wymienionych o wymiarach $1 \times 1 \times 1$ cm (S-60) ma barwę aksamitnoczarną wzdłuż spękań brunatnoszarą oraz rysę brunatną. Wypolerowana powierzchnia ujawnia wyjątkowo silny połysk. W obrazie mikroskopowym żywica stanowi jednorodną masę barwy szarej bez refleksów wewnętrznych. W ilościach śladowych występuje piryt w postaci wpryśnięć średnicy $1-20 \ \mu m$ oraz żyłek. Pomiary mikrotwardości dały wartości w przedziale 250– 300 MPa, średnio 280 MPa. Krzywa IR (ryc. 4, krzywa 4) nie jest podobna ani do krzywej stantienitu ani pseudostantienitu (sensu Fuhrmann i Borsdorf).

Okaz czarnej żywicy z Bytowa (ryc. 8) o wymiarach $5 \times 4, 5 \times 2$ cm (30 g), został zakupiony (jako krancyt?) do zbiorów Muzeum Ziemi w 1966 r. (nr inw. 2710) od Tadeusza Kadeli – znanego bursztyniarza, trudniącego się już od lat trzydziestych obróbką bursztynu. W okolicy Bytowa na przełomie XIX i XX wieku kopalnictwo bursztynu było bardzo rozwinięte i niewykluczone, że bursztyn wydobywano tam nie tylko z osadów czwartorzędowych, ale również z "niebieskiej ziemi" (górny eocen), tkwiącej w postaci kier w lodowcowych osadach plejstoceńskich (10).



Ryc. 8. Okaz czarnego bursztynu z Bytowa (nr inw. 2710)

Fig. 8. The specimen of black amber from Bytów (inv. No 2710)

Badana bryłka odznacza się formą sugerującą gromadzenie się żywicy wewnątrz pnia drzewa, naturalna wygładzona powierzchnia wskazuje na przebyty transport. Żywica ma barwę i rysę czarną dość dobry połysk na wypolerowanej powierzchni, miejscami ujawnia niewielką porowatość. W obrazie mikroskopowym żywica stanowi jednorodną, choć jednocześnie lekko porowatą masę, barwy czarnej z żółtopomarańczowymi i krwistoczerwonymi refleksami wewnętrznymi. W ilościach śladowych występują wrostki pirytu średnicy ok. kilku µm (do 22 µm) oraz fragmenty pokruszonej tkanki roślinnej. Pomiary mikrotwardości dały wartość w przedziale 180–230 MPa, średnio 210 MPa.

Krzywa IR (5 na ryc. 4) próbki z Bytowa jest podobna do krzywej żywicy z Bitterfeldu, choć nie w takim stopniu,

a	b	e	1	а	Ι

MIKROTWARDOŚĆ ŻYWIC KOPALNYCH I GAGATU W MEGAPASKALACH

Nazwa	Miejsce pochodzenia	Nr inw.	MPa	
stantienit	Sambia	17242 20692	230 240	
czarny bursztyn	Ukraina Bitterfeld Bitterfeld Bytów	17221 21237 S-60 2710	70 70 280 210	
bursztyn prasowany	-	(czarny pacio- rek b. nr)	270	
sukcynit (kropla)	z Bałtyku (Mikoszewo)	21276	290	
gagat	Odrowąż	-	290	

w jakim podobne są do siebie krzywe czarnych żywic miękkich (tab. I). Wykazują również pewne podobieństwo do jednej z krzywych uzyskanych w badaniach żywic kopalnych z okolic Salzburga, z dolnokredowych osadów formacji Rossfeldschichten (17).

GAGAT

Gagat (ryc. 9), którego geneza nie jest jeszcze jednoznacznie określona, występuje w Polsce w okolicy Odrowąża koło Końskich w osadach serii zagajskiej, datowanej na dolny hetang (jura dolna). Tschermak (16) podaje, iż gagat znajdowano również w Zameczku w rejonie Opoczna. W. Karaszewski (6), podając miejsca występowania gagatu na świecie, wymienia także gagat z trzeciorzędu spotykany "między innymi na Syberii". Badania mikroskopowe próbek gagatu z Odrowąża, wykonane na czterech preparatach ziarnowych i 8 kawałkowych, pozwoliły na wydzielenie co najmniej trzech odmian petrograficznych, różniących się zawartością poszczególnych macerałów i minerałów (tab. II, III).

Odmianę pierwszą reprezentują okruchy gagatu barwy smełowoczarnej, o połysku tłusto-jedwabistym, partiami matowym, przełamie nierównym, niekiedy muszlowym i strukturze zbitej, miejscami smugowej (szeregowo ułożone komórki telinitu impregnowane rezynitem oraz mikrowkładki semifuzynitu). W obrazie mikroskopowym tej odmiany gagatu dominuje kolinit barwy jasnoszarej do szarej, wykształcony najczęściej jako tzw. kolinit "plamisty", zawierający liczne dyfuzyjne wtrącenia rezynitu (ryc. 10). Partiami notuje się obecność telinitu – macerału o delikatnej budowie komórkowej oraz o barwie jasnoszarej. Wnętrza komórek impregnowane są rezynitem,



Ryc. 9. Gagat z Odrowąża ze zbiorów Z. Migaszewskiego

Fig. 9. Specimen of jet from Odrowąż. From Migaszewski's collection

Tabela II ZAWARTOŚĆ MACERAŁÓW I MINERAŁÓW W WYDZIELONYCH ODMIANACH PETROGRAFICZNYCH GAGATU

Maceral/mineral	Zawartość w %					
Water all mineral	Odmiana 1	Zawartość w % dmiana 1 Odmiana 2 Odmiana 57 88 21 23 6 14 11 3 10 8 - - 1 + + + 3 50 + - - - - 5 + + +	Odmiana 3			
kolinit telinit rezynit semifuzynit minerały ilaste piryt kalcyt syderyt uwodnione tlenki i wo- dorotlenki żelaza	57 23 11 8 1 + + -	88 6 3 - + 3 - + 4	21 14 10 - + 50 - 5 +			
suma	100	100	100			

ANALIZA GAGATU

Т	a	b	e	1	а	III

	Stan powietrzno-ruchowy					Stan bezwodny i bezpopiołowy	
Nr próbki	W ^a	Aª	Va	O^{a}_{c}	O^{a}_{w}	Vb	O^{b}_{c}
	wilgoć	popiół	cześci lotne	ciepło spala- nia	wartość opało- wa	części lotne	ciepło spala- nia
2562/75	5,07	5,05	41,63	7460	7176	46,32	8300

który z kolei wykazuje barwę szarą do ciemnoszarej i zawiera niekiedy żółte, pomarańczowe i czerwone refleksy wewnętrzne. Semifuzynit (dominuje odmiana pustokomórkowa) występuje w postaci mikrowkładek, tworząc niekiedy przejścia w stronę telinitu. Ma on barwę jasnoszarą, często wyraźny relief oraz budowę komórkową, Opisane komórki są niekiedy impregnowane pirytem. Substancja mineralna reprezentowana jest głównie przez minerały ilaste, a sporadycznie przez piryt, kalcyt oraz uwodnione tlenki i wodorotlenki żelaza. Występują one na ogół w postaci mikroprzerostów lub wtraceń w kolinicie, jak również impregnacji komórek semifuzynitu (piryt) lub telinitu (minerały ilaste z domieszką rezynitu). Pomiary



Ryc. 10 Gagat z Odrowąża. Telinit impregnowany rezynitem przechodzi w kolinit "plamisty" (strzałki). Światło odbite, obiektyw immersyjny, 1 nikol

Fig. 10. Jet from Odrowąż. Telinite impregnated by resinite passed into "mottled" collinite (arrows). Reflected light, immersion, 1 nicol mikrotwardości kolinitu dały wartość w przedziale 230-310 MPa, średnio 250 MPa.

Gagat odmiany drugiej nie różni się makroskopowo od opisanej odmiany pierwszej, poza tym, iż część spękań wypełniona jest pirytem. Podstawowym składnikiem w obrazie mikroskopowym jest kolinit. W omawianym wypadku tworzy on bezstrukturalną masę podstawową barwy najczęściej jasnoszarej. W niewielkich ilościach pojawia się kolinit "plamisty". Telinit w przeciwieństwie do kolinitu ujawnia delikatną budowę komórkową, przy czym komórki te impregnowane są rezynitem, sporadycznie pirytem. Podobnie jak w odmianie pierwszej, rezynit wykazuje niekiedy obecność refleksów wewnętrznych. Piryt występuje w postaci wpryśnięć i agregatów ziarnistych w masie węglowej oraz częściowo w formie wypełnień spękań w węglu. Pomiar mikrotwardości kolinitu wykazał wartości w przedziale 190–280 MPa, średnio 210 MPa.

Gagat odmiany trzeciej jest silnie zmineralizowany pirytem. Ma on barwę smołowoczarną, połysk tłusto--jedwabisty, miejscami matowy, przełam nierówny oraz strukturę zbitą, niekiedy smugową. Mineralizacja pirytowa rozwinięta jest głównie wzdłuż spękań i tylko częściowo reprezentowana jest przez mikrokonkrecje. Partiami rejestruje się domieszkę syderytu. W obrazie mikroskopowym wyróżnia się trzy podstawowe składniki węglowe: kolinit, telinit i rezynit. Kolinit wykazuje barwę przeważnie jasnoszarą i dominuje zdecydowanie nad kolinitem "plamistym". Komórki telinitu impregnowane są rezynitem, rzadziej pirytem lub produktami jego rozpadu. Rezynit wykazuje niekiedy obecność refleksów wewnętrznych. Jak wspomniano, substancja mineralna reprezentowana jest głównie przez piryt, podrzędnie syderyt. Pierwszy z wymienionych składników występuje w postaci wrostków oraz agregatów ziarnistych średnicy od kilku µm do kilku mm. W środkowych częściach skupień konkrecyjnych występuje syderyt drobno- grubokrystaliczny, co świadczy o tym, iż syderytyzacja poprzedziła w tym wypadku etap pirytyzacji. Pomiary mikrotwardości kolinitu dały wartości w przedziale 190-320 MPa, średnio 260 MPa.

Gagat ze zbiorów Muzeum Ziemi (nr II-10-77) z Sołtykowa koło Odrowąża zbadano po raz pierwszy w podczerwieni, aby uzyskać dodatkowe dane dla porównań z czarnym bursztynem. Uzyskana krzywa (ryc. 4, krzywa 6) wykazuje brak grupy karbonylowej w obrębie fal długości ok. 1700 cm⁻¹, która jest typowa dla wszystkich żywic kopalnych (por. ryc. 2 i 4). Przebiegu krzywej nie udało się również porównać z innymi dostępnymi w literaturze spektrami żywic kopalnych.

CZARNA BIŻUTERIA BURSZTYNOWA

Całkowicie odmienny od opisanych żywic kopalnych



Ryc. 11. Różańce mahometańskie – czarny i żółty z prasowanego bursztynu bałtyckiego (ze zbiorów Muzeum Ziemi)

Fig. 11. The Mahammedan rosaries – black and yellow of a pressed baltic amber (from Museum of the Earth collection) oraz gagatu jest dostępny dziś na rynku bursztyn prasowany w kolorze czarnym (ryc. 11). Nie ma on nic wspólnego ani ze stantienitem, ani pseudostantienitem, ani też z gagatem. Pierwsze dwa minerały występują poza tym w przyrodzie w tak znikomych ilościach, że nie mogą stanowić surowca do produkcji czarnej biżuterii, na którą panuje obecnie ogromne zapotrzebowanie. Jak wynika z technologii przygotowania surowców, jest to sukcynit, a więc może to być bursztyn bałtycki, ukraiński czy też bitterfeldzki zamieniony na pył w bębnach kulowych, a następnie prasowany w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury od 180 do 200°C. Najczystszą czarną barwę uzyskuje się przy proszkowaniu sukcynitu okorowanego, możliwie najmniej zwietrzałego. Przy znacznych zabrudzeniach czerń ma odcień zielonawy.

Prasowanie bursztynu znane jest już od XIX wieku, kiedy zapotrzebowanie na biżuterię bursztynową przekraczało wydobycie nadających się do obróbki dużych bryłek, a drobne okruchy zalegały bezużytecznie w magazynach firmy Stantien i Becker. Bursztyn tak przetworzony nie zmieniał jednak koloru – pozostawał żółty w różnych odcieniach. Obecnie obok bursztynu prasowanego czarnego, mamy w sprzedaży bursztyn prasowanego czarnego, mamy w sprzedaży bursztyn prasowany żółty, bądź tak zwany koniak – czasem z "błyszczkami", czyli wewnętrznymi spękaniami (rzekomo dodającymi urody wyrabianej biżuterii!). W procesie prasowania, czy też wygrzewania, można ponadto wywołać klarowanie bursztynu nieprzezroczystego, a właśnie całkowicie przezroczysty jest dziś w modzie.

Bursztyn prasowany, poza odmianą czarną, trudno nieraz odróżnić makroskopowo od bursztynu naturalnego – jest nadal "prawdziwy". Wymieniona odmiana czarna jest natomiast nieprzezroczysta, daje rysę czarną, a wypolerowana powierzchnia ujawnia dobry połysk. W obrazie mikroskopowym (ryc. 12) żywica wykazuje mikrostrukturę brekcjową – okruchy barwy ciemnoszarej o średnicy do 260 µm cementuje substancja jasnoszara ziarnista (o średnicy ziarn do 1 µm). Mikrotwardość waha się w granicach 210–310 MPa, przy czym wartość średnia wynosi 270 MPa. Czarny bursztyn poddany badaniom w podczerwieni daje klasyczną krzywą sukcynitu (ryc. 2, krzywa 1). Nie zmienia on więc swoich wartości strukturalnych poza zmianą swej wspaniałej słonecznej barwy naturalnego bursztynu bałtyckiego.



Ryc. 12. Czarna biżuteria bursztynowa (Polska). Półobtoczone fragmenty (ciemnoszare) zcementowane substancją krypto/mikroziarnistą (jasnoszara/biała). Światło odbite, obiektyw immersyjny, 1 nokol

Fig. 12. Black amber jewellery (Poland). Subrounded particles (dark gray) cemented by crypto/micro-grained substance (lightgray/white). Reflected light, immersion, 1 nicol

ZAKOŃCZENIE

W obrębie zbadanej kolekcji, złożonej z 6 okazów czarnych żywic kopalnych, wyróżniono 3 rodzaje różniące się między sobą twardością i przebiegiem krzywej IR. Są to: 1) stantienit z rejonu obrzeżenia Bałtyku, 2) miękka. czarna żywica kopalna z Bitterfeldu (wg Fuhrmanna i Borsdorfa nazwana pseudostantienitem) i z Ukrainy, 3) czarna żywica o wyjątkowo silnym polerze z Bitterfeldu oraz czarna żywica z Bytowa. Wykonane badania mineralogiczno-petrograficzne, chociaż ustaliły różne stopnie jednorodności badanych żywic, nie wyjaśniły tego zróżnicowania.

Krzywe IR potwierdzają obecność w kopalnych żywicach różnych grup funkcyjnych i podwójnych wiazań a tym samym możliwość zmian strukturalnych w jakichś określonych (?) może ostatecznych ramach. Można zate n w obrębie opisanych rodzajów, dopatrzyć się przechodnich stadiów jakiegoś szerzej pojętego typu żywic. Podobieństwo krzywych IR 4 i 5 (wyróżniony przez autorów trzeci rodzaj) do krzywych dolnokredowych żywic z okolic Salzburga (17) też nie jest przypadkowe. Należą one do typu żywic - nie wykluczone, że wraz z glessytem (3, 9) – o całkowicie innej konfiguracji choćby w obrębie podwójnych wiązań wegla i tlenu czy samego wegla (pasma 1705 - 1597 cm⁻¹). Jest jeszcze zbyt mało materiału, aby snuć dalsze przypuszczenia, zarysowana jednak odrębność rodzajów w obrębie typów żywic kopalnych jest nadal przedmiotem badań objętych planem Muzeun Ziemi PAN, w celu opracowania klasyfikacji ninerałów pochodzenia organicznego, a także ich genezy.

Genezę czarnego bursztynu starał się już wyjaśnić J. Haczewski (4): "pochodzić musi z pomieszania się z dymem powstałego przypadkiem ognia pod drzewem i to wtenczas, gdy jeszcze był ciekłą żywicą". Pożar jako przyczyne tworzenia się i różnicowania odmian bursztynu znajdujemy nie tylko w literaturze, ale i dziś w różnie brzmiących dyskusjach. Autorzy są skłonni wiązać powstanie czarnego bursztynu raczej z uderzeniami pioruna, co dodatkowo tłumaczy niezwykle rzadkie występowanie tego rodzaju żywic. Bardzo wysoka temperatura pioruna mogła prowadzić do zmiany barwy (potwierdza to proces technologiczny czarnej biżuterii, w którym podstawa jest wysoka temperatura i ciśnienie), natomiast zwiazana z nim jonizacja - do przebudowy struktur żywicy ujawniającej się na krzywej IR. W teorii sformułowanej przez Haczewskiego jest pewne to, że "dym" (w sensie jakiegoś procesu) działał na żywice jeszcze nie stwardniała. Dzieki temu wpłynał na szczególną budowę szkieletu ulegającej polimeryzacji substancji żywicznej, która w normalnych warunkach doprowadziłaby do utworzenia sukcynitu o odmiennej krzywej IR.

Jest oczywiście i inna możliwość, przy założeniu, że czarna żywica jest wytworem innego drzewa macierzystego. Sugeruje to nawet pewne podobieństwo do krzywych glessytu (9), który pochodzi z drzew o liściach pierzastych *Bursera bipinnata* strefy tropikalnej. Ponieważ jednak nie znamy czarnej żywicy współczesnej, musimy odrzucić możliwość pochodzenia czarnego bursztynu z jakiegoś szczególnego drzewa, a szukać dróg jego powstania w różnicowaniu się przed ostatecznym spolimeryzowaniem tej samej żywicy, której pochodne występują w przewadze na danym terenie.

Wykonane badania potwierdziły ponadto odrębną pozycję gagatu – nierzadko określanego niewłaściwą nazwą "czarny bursztyn". Gagat stanowi zywiconośną odmianę węgla brunatnego – humusowego. Badania mikroskopowe ujawniły obecność co najmniej trzech odmian petrograficznych gagatu, różniących się zawartością kolinitu, telinitu oraz substancji mineralnej. Przebieg krzywej IR potwierdził również odmienność gagatu w stosunku do żywic kopalnych, brakiem charakterystycznych dla żywic kopalnych pasm w przedziale ok. 1700 cm⁻¹, określających grupę karbonylową.

LITERATURA

- Barthel M., Hetzer H. Bernstein-Inclusen aus dem Miozän des Bitterfelder Raumes. 1982 Z. Angew. Geol. Berlin Bd. 28 H. 7.
- 2. Beck C., Wilburg E., Meret S. Infra red spectra and the origin of Amber. Nature 1964 no. 201 (256).
- 3. Fuhrmann R., Borsdorf R. Des Bernsteinarten des Untermiozäns von Bitterfeld. Z. Angew. Geol. Berlin 1986 Bd 32 H. 12.
- 4. Haczewski J. O bursztynie. Sylwan 1838 nr 1/2, 3/4.
- 5. Hummel D., Scholl F. Infrared analysis of polymers, resins and additives. An Atlas 1969.
- 6. Karaszewski W. Gagat (dżet) krajowy surowiec jubilersko-złotniczy. Prz. Geol. 1975 nr 8.
- 7. Katinas V. Baltijos gintaras. Vilnius 1983.
- Kaunhowen F. Bernstein. [W:] Die nutzbaren Mineralien. Stuttgart 1914 Bd 2.
- Kosmowska-Ceranowicz B., Krumbiegel G.-Geologie und Geschichte des Bitterfelder Benrsteins und anderer fossiler Harze. Hall. Jb. Geowiss. Gotha Bd 14 (w druku).
- Kosmowska-Ceranowicz B., Pietrzak T. – Znaleziska i dawne kopalnie bursztynu w Polsce. Warszawa 1982.
- M i g a s z e w s k i Z. Charakterystyka petrograficzna węgli kamiennych z obszaru Lubelskiego Zagłębia Węglowego, Biul. Inst. Geol. 1981 nr 330.
- Pieszczek E. Über einige neue harzähnliche Fossilien des ostpeussischen Samlandes. Arch. Pharmacie N. F. 1880 Bd 14 H. 6.
- Priese O. Infrarotspektrographie an pleistozänen und tertiären Bernsteinfunden des Halle-Leipziger Raumes. Herzynia N. F. Leipzig 1977 Bd 14 H. 3.
- 14. S a w k i e w i c z S.S. Nowoje w minierałogiczeskim izuczenii jantara i niekotorych drugich iskopajemych smoł. Nauka Leningrad 1980.
- Sawkiewicz S.S., Szaks I.A. Infrakrasnyje spiektry pogłoszczenija bałtijskogo jantara (sukcynita). ZPH 1964 nr 4.
- 16. Tschermak Podręcznik mineralogii. 1931.
- 17. V à v r a N. Bernstein und andere fossile Harze. Z. Dt. Gemmol. Ges. Jg. 1982 Bd 31 H. 4.

SUMMARY

The preliminary mineralogic and petrographic investigation performed on natural fossil black resins, jets and black amber jewellery (often defined as "black ambers") indicated the presence of numerous differences in mineral (structural composition, physicochemical properties etc).

1. Natural fossil black resins are represented by three types, as follows:

1.1. The first type includes 2 samples of stantienite (black amber *sensu stricto*) derived from Palmniki deposite (near Kaliningrad – USRR). They have a velvet black colour (Fig. 2), a brown to light brown streak (the latter

from Simon's collection) and a strong lustar on polished surface. Under microscope the resin is a structureless groundmass of dark gray colour containing yellow orange and blood red inner reflections (Fig. 3). The both varieties reveal the same shape of the infra-red curve (refer to Fig. 4) and almost identical mean values of microhardness (230 and 240 MPa).

1.2. The second type is represented by 2 samples (Fig. 6) of soft fossil resin from the Miocene deposits of Ukraine (USRR) and Bitterfeld (in the vicinity of Halle, GDR). They display unique similarity in mineral (structural) composition, partly depicted by the shape of the IR curve (see Fig. 4), as well as by identical, through exceptionally low mean values of microhardness (70 MPa each). Macroscopically, it is a structureless, porous cracked and lusterless resin, of black color yielding a dark grayish brown streak. Under microscope the resin is a homogenous, through somewhat porous, groundmass of gray colour with numerous yellow orange and blood red inner reflections. In addition, it contains scattered fragments of crushed plant tissue (Fig. 7).

1.3. The third type represented a small lump of resin found within the Miocene deposite in Bitterfeld, where it was found along with the second type mentioned above. The resin has a velvet black colour, a brown streak and a very luster. Under microscope the resin is a homogenous groundmass of gray colour, deprived of inner reflections. It has the highest mean value of microhardness, which is 280 MPa, exceeding the analogous value for all fossil black resins. Though resembling stantienit *sensu stricto* in many ways it displays quite a different shape of the IR curve (see Fig. 4)

1.4. To the same type belongs a sample (Fig. 8), from Bytów (some 80 km southwest of Gdańsk in Poland). It reveals black colour and black streak, as well as good luster on polished surface. Microscopically, the resin is a gray homogeneous groundmass, somewhat porous, containing yellow orange and blood red inner reflections. The mean microhardness amounts to 210 MPa. The shape of the IR curve is almost identical of that for the type from Bitterfeld (variety).

2. Jet from Odrowąż (some 25 km north of Kielce, Poland) assigned to the lower Jurassic is the resin-bearing variety of brown-humic coal (Fig. 9). The jet in question is represented at least by three petrographic varieties of different mineral (structural) composition. Macroscopically, it is pitchblack, semi-gloss, sometimes lusterless, displaying earthy, occassionally conchoidal fracture and massive, sporadically streaky structure. Under microscope, lightgray - gray collinite (primarily "mottled"), sometimes lightgray - darkgray telinite impregnated with resinite are predominant. Mineral substance composed primarily of pyrite, sporadically of syderite is encountered in various proportions (Fig. 10). The mean values of microhardness range from 210 to 260 MPa. The IR curve (refer to Fig. 4) reveals the lack of the carboxyl group within a 1700 cm⁻¹ absorption band, which is characteristic of that for the fossil resins.

3. Black amber jewellary is represented on Polish market (Fig. 11), by fine-grained Baltic amber (succinite) pressed under high pressure and temperature. Such pre-fabricated resin reveals black colour and black streak, and good luster on polished surface. Under microscope, it resembles the breccia composed of dark gray particles cemented by crypto/micro-grained, light gray substance (Fig. 12). The IR curve is characteristic of that for succinite (see Fig. 5). The mean value of microhardness amounts to 270 MPa, being within the values for typical ambers (240 through 280 MPa).

As indicated by preliminary mineralogic and petrografic examinations the most interesting and mysterious group are fossil black resins (black ambers *sensu stricto*). In the authors' view, the genesis of the black ambers seems to be connected with the strokes of thunderbolts. The investigation performed did not explain the main cause of such differentiation within the group mentioned above (various entry chemical composition of resins, influence of different physico-chemical conditions on polimeryzation, oxidation etc.). New data in this respect may be obtained from fluorescence, chemical and reflection testings. Considering this, the problem of the genesis of black ambers still remains an open question.

Translated by Z. Migaszewski

РЕЗЮМЕ

Предварительные минералого-петрографические исследования природных ископаемых черных смол, гагата и ювелирных изделий из черного янтаря, определяемых часто заменимо как "черный янтарь", указывают на существование ряда отличий их минеральноструктурного состава, физико-механических свойств и так далее.

1. Имеются три вида ископаемых природных черных смол:

Первый вид представляют два образца верхнеэоценового стантьенита из Пальмник (Земландия). Им присущи бархатно-черный цвет (рис. 2), бурая или светло-коричневая черта (коллекция В. Симона), а также сильный блеск полированной поверхности. В микроскопической картине смола представляет собой однородную бесструктурную массу темно-серого цвета с различным количеством желто-оранжевых и кровавокрасных внутренних рефлексов (рис. 3). Обе разновидности имеют сближенный характер ИК-кривой (рис. 4), а также почти тождественные значения микротвердости (230 и 240 МПа).

Второй вид представляют 2 образца мягких смол из миоценовых отложений Украины и Биттерфельда (рис. 6). Они обнаруживают исключительное сходство как минерально-структурного состава, частично подтвержденное характером ИК-спектра (рис. 4), так и тождественных, хотя исключительно низких (!), средних значений микротвердости (по 70 МПа). Макроскопически это бесструктурная, пористая, потресканная смола черного цвета с темно-серо-бурой чертой, а также со слабым (матовым) блеском полированной поверхности. В микроскопической картине смола представляет однородную слегка пористую массу серого цвета с многочисленными желто-оранжевыми и кроваво-красными внутренними рефлексами, внутри которой ,,флотируют" единичные фрагменты раздробленной растительной ткани (рис. 7).

Третий вид представляет небольшой обламок смолы миоценового возраста из Биттерфельда, сопутствующий вышеописанному второму виду. Упомянутая смола бархатно-черного цвета с бурой чертой, а также с исключительно сильным блеском полированной поверхности. В микроскопе смола представляет однородное вещество серого цвета без внутренних рефлексов. Среднее значение микротвердости самое высокое среди черных ископаемых смол и гагатов составляет 280 МПа. Описанная смола, хотя макро- и микроскопически, а также значениями микротвардости немного сближена к первому виду (стантьениту в узком смысле), имеет иной характер ИК-спектра (рис. 4).