

BADANIA MIKROSTRUKTURY BURSZTYNÓW BAŁTYCKICH O RÓŻNYM STOPNIU PRZEZROCZYSTOŚCI *

UKD 552.579.086:535.345:537.533:620.187.5

Tabela I

CHARAKTERYSTYKA BUDOWY ZASADNICZYCH TYPOW
BURSZTYNY WG KATINASZA (3)

Typ bursztyny	Liczba	Średnica	Udział
	pecherzyków na mm ²	pecherzyków mm	pecherzyków w objętości bursztyny %
Przezroczysty	—	0,05—1,0	do 10
Nieprzezroczysty,	600—2500	0,05—0,0025	10—25
żółty			
Nieprzezroczysty,			
biały	do 900 000	0,001—0,0008	42—52

Bursztyń jest substancją znaną ludzkości od tysięcy lat. Spośród wielu cech, jakimi można bursztyń charakteryzować lub opisywać, pierwszą bywa wygląd zewnętrzny. Od dawna znane są bursztyńy przezroczyste, częściowo przejrzyste, czyli przeświecające, oraz całkowicie nieprzezroczyste. Również barwa bursztyńy bywa rozmaita: żółtawa, przez różne odcienie brązowo-czerwonawe aż do czarnej, biała, bardzo rzadko niebieskawą itd., przy czym bryłka lub bryła może mieć barwę jednorodną albo mieszaną, może też zawierać wtrącenia obce.

Ludowa klasyfikacja bursztyńów opierała się niegdyś na miejscu wydobycia (np. morski, rzeczny, jeziorny, gruntowy) oraz barwie (np. cacko — przezroczysty jak szkło; miodowy; kościany — biały; nieprzezroczysty; płomyk — czerwono-żółty itp.) (1). Również współcześnie używana nomenklatura uwzględnia wygląd i barwę bursztyńy, aczkolwiek brak jednoznacznej i przez wszystkich akceptowanej systematyki tej żywicy naturalnej.

Nieprzezroczystość bursztyńy świadczy o jego niejednorodności optycznej, wynikającej z obecności obszarów charakteryzujących się różną wartością współczynnika załamania światła, obszarów o różnej gęstości, obecnością produktów przemian masy bursztyńowej, pecherzyków gazu, wtrąceń obcych itp. Możliwa jest też ziarnista budowa bursztyńy. Starsi autorzy, podobnie jak i współcześni (3), cechą nieprzezroczystości bursztyńy łączą z obecnością porów (pecherzy), w sposób wskazany w tabeli I.

Według V. Katinasa (3) bursztyń nieprzezroczysty zawiera większą liczbę i objętość porów o mniejszych wymiarach jednostkowych niż spotykane w bursztyńie przezroczystym. W bursztyńie spotyka się też pory o średnicy większej niż wskazane w tab. I. Pory takie, podobnie zresztą jak pory o średnicach poniżej 1 mm, mogą być wypełnione wodą, która może opuszczać lub napełniać masę żywicy (3). Jest to zgodne ze spostrzeżeniem autorów, iż w czasie ciśnieniowego ogrzewania bursztyńy w środowisku wodnym następuje wyraźne zmętnienie bryłek przezroczystych, mimo iż temperatura (ok. 120°C) jest zbyt niska, by substancja żywiczna ulegała istotniejszym zmianom.

Na obecność wolnych, połączonych ze sobą porów wskazują też wcześniejsze doniesienia. Na przykład J. Freyer (2) podaje, że Ch. Parschinen z Królewca w 1691 r. nadawał przezroczystość bursztyńowi, trzymając go w ograniczonym oleju lnianym. Olej wypełnia pory wypierając ośrodek o innym współczynniku załamania światła (np. powietrze, wodę), co może doprowadzić do uzyskania optycznej przezroczystości.

Możliwość wnikiwania cieczy w głąb ciała żywicznego wymaga obecności porów połączonych, przy czym średnica kanalików łączących pory musi być tak duża, by siły kapilarne nie przeciwdziałały ruchom cieczy i gazów.

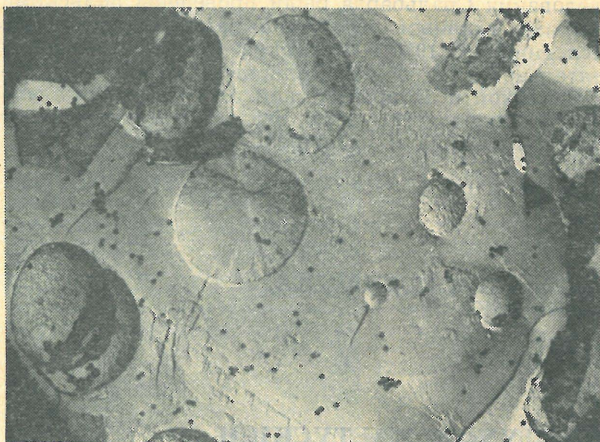
Ogrzewając bursztyń przeświecający (półprzejrzysty), można w sprzyjających warunkach otrzymać żywicę całkowicie przezroczystą. W trakcie ogrzewania mniejsze kawałki bursztyńy często klarują się w środku, pozostawiając bliżej krawędzi mętną otoczkę różnej grubości, natomiast kawałki duże klarują się raczej przy brzegach, a jądro ich pozostaje mętne (mało przejrzyste). Brak powtarzalności danych może wynikać z faktu istnienia różnych bursztyńów, podobnych wizualnie, lecz różniących się pochodzeniem, wiekiem czy warunkami powstawania. Różnice mogą wynikać też z różnej przewodności cieplnej surowca, który tylko w określonym zakresie temperatur umożliwia ruch gazów lub par w swej masie.

Brak logicznych korelacji między obserwacjami własnymi oraz spostrzeżeniami innych autorów skłonił nas do podjęcia prac mających wyjaśnić, jakie pory występują w bursztyńie, czy istnieje system porów połączonych, jak zmienia się struktura surowca w trakcie wygrzewania oraz czy istnieją inne — poza ponowatością — przyczyny nieprzezroczystości bursztyńy.

METODY BADAŃ I OTRZYMANE WYNIKI

Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu elektronowego firmy Tesla BS 613, porównując próbki bursztyńy o różnym stopniu przezroczystości i rozmaitej masie właściwej (tab. II). Ze względu na zróżnicowanie surowca, dla stwierdzenia rzeczywistych zmian spowodowanych wygrzewaniem, kontrolowano

* Artykuł zawiera wyniki badań, przedstawione przez autorów na naradzie poświęconej problematyce bursztyńy bałtyckiej, zorganizowanej przez Muzeum Ziemi PAN w dniu 6 III 1978 r. (por. sprawozdanie z przebiegu narady bursztyńiarzkiej, Prz. Geol. 1978 nr 6).



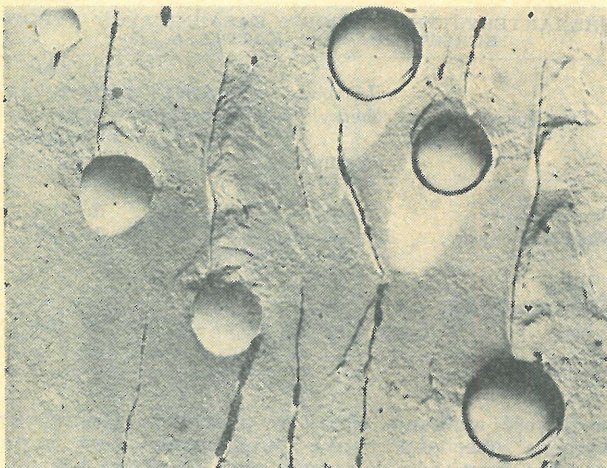
Ryc. 1. Bursztyn nieprzezroczysty, biały, lżejszy od wody.

Fig. 1. Opaque, white amber, lighter than water.



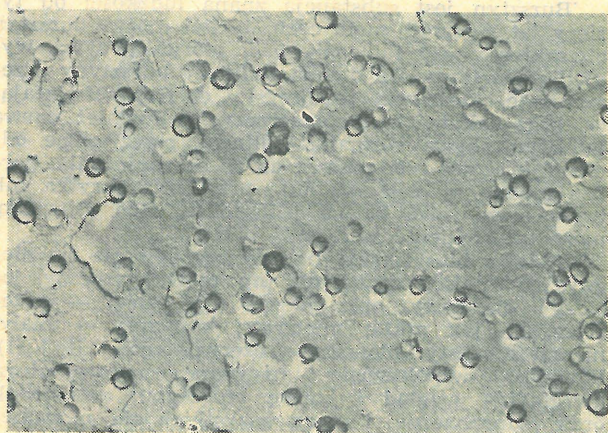
Ryc. 2. Bursztyn nieprzezroczysty, biały, $d = 1,02 - 1,04$.

Fig. 2. Opaque, white amber, $d = 1,02 - 1,04$.



Ryc. 3. Bursztyn przeświecający, symbol próbki „II A”.

Fig. 3. Translucent amber, the sample's symbol „II A”.



Ryc. 4. Bursztyn przeświecający, symbol próbki „III A”.

Fig. 4. Translucent amber, the sample's symbol „III A”.

obraz próbki przed i po ogrzewaniu, pobierając materiał badawczy z tego samego kawałka.

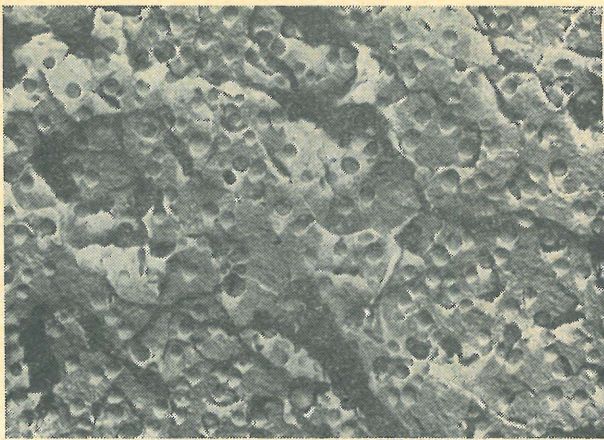
Preparaty elektronomikroskopowe przygotowano metodą replik z kruchych przełamów, otrzymanych w ciekłym azocie. Na świeżą i suchą powierzchnię przełamu nakładano roztwór alkoholu poliwinylowego. Po odparowaniu rozpuszczalnika (wody), powstała matrycę z utrwalonym reliefem (obrazem powierzchni) zdejmowano z powierzchni bursztynu i odtwarzano, napylając platynę pod kątem ostrym i węgiel pod kątem prostym. Uzyskiwano warstwę o grubości 50—100 nm, ściśle przylegającą do matrycy. Po ostrożnym rozpuszczeniu matrycy uzyskiwano replikę powierzchni bursztynu, którą obserwowano w mikroskopie elektronowym fotografując bardziej charakterystyczne fragmenty. W celu dokładniejszego wyrażenia wymiarów obserwowanych elementów, niektóre obrazy zostały napylone lateksem polistyrenowym o znanej średnicy 0,3 μm (czarne kropki na ryc. 1).

W tabeli II oraz na rycinach 1—9 nie ma bursztynu przezroczystego. Wynika to z braku charakterystycznych elementów na bardzo jednorodnym obrazie powierzchni. Repliki zdjęte z przełamów bursztynu przezroczystego są identyczne z obrazem tła bursztynu przeświecającego (ryc. 3 i 4) oraz podobne do tła lekkiego bursztynu nieprzezroczystego (ryc. 1).

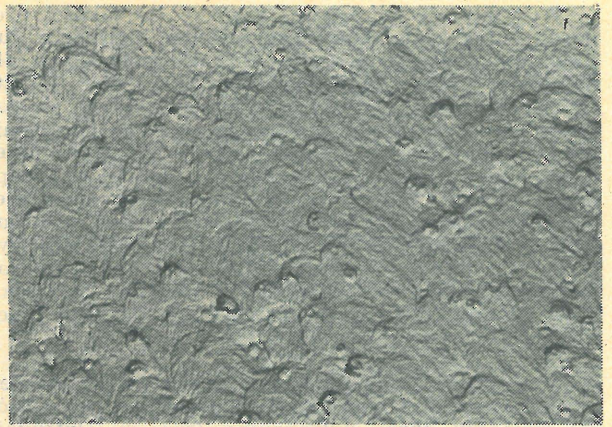
Najbardziej urozmaicony jest obraz bursztynu nieprzezroczystego. W bursztynie o mniejszej gęstości (ryc. 1) widać większe wypukłości o ziarnistej budo-

Tabela II
CHARAKTERYSTYKA BADANYCH PROBEK

Ryc. nr	Opis próbki bursztynu	Powiększenie \times
1	nieprzezroczysty, biały (kościany) masa właściwa poniżej 1	1900
2	nieprzezroczysty, biały (kościany) masa właściwa 1,02—1,04	1900
3	przeświecający	4200
4	przeświecający	4200
5	przeświecający	4200
6	próbka nr 4, ogrzewana przez 10 godzin w 140°C	4200
7	próbka nr 3, ogrzewana przez 10 godzin w 120°C	4200
8	przeświecający, ogrzewany przez 96 godzin w 140 °C	1900
9	obraz dyfrakcyjny wtrąceń z próbki nr 2	



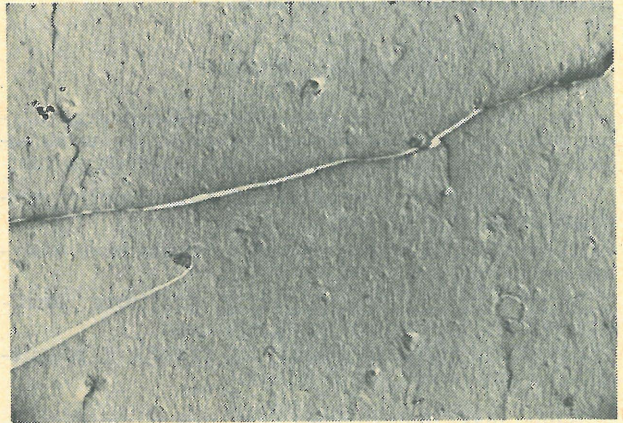
Ryc. 5. Bursztyn przeświecający „III A”, inne ujęcie.
Fig. 5. Translucent amber, sample „III A”, different hold.



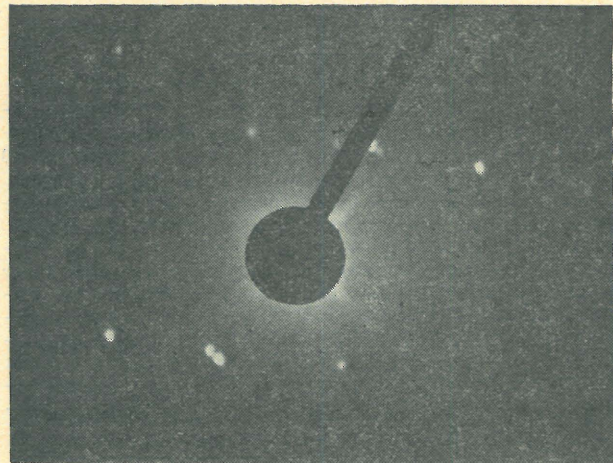
Ryc. 6. Próbką „III A” po wygrzaniu w 140°C.
Fig. 6. Sample „III A” after warming in 140°C.



Ryc. 7. Próbką „II A” po wygrzaniu w 120°C.
Fig. 7. Sample „II A” after warming in 120°C.



Ryc. 8. Bursztyn przeświecający, wygrzewany długo-
trwale w 140°C.
Fig. 8. Translucent amber, warmed for a long time
in 140°C.



Ryc. 9. Zdjęcie dyfrakcyjne bursztynu z ryc. 2.
Fig. 9. Diffraction pattern of opaque amber from
fig. 2.

wie i średnicy około 7 μm . W podobnym wizualnie bursztynie o nieco większej gęstości (ryc. 2) podobne wypukłości mają gładką powierzchnię. W bursztynie nieprzezroczystym występują również sferolito- podobne elementy o promienistej budowie, wymiarach ok. 7 μm , lecz bardziej płaskie. W jednym z badanych preparatów (ryc. 2) zaobserwowano pewne ukierunkowanie struktury w postaci łańcuchów (wiązek, wstęg) o długości ok. 0,2 μm i średnicy 0,02 μm . Jest to struktura charakterystyczna dla niektórych postaci polimerów. Próbką ta wykazuje również pew-

ną blokowość, jakby masa bursztynowa składała się z poszczególnych ziarn o średnicy ok. 25 μm . W obrębie jednego ziarna obserwuje się zgodne ukierunkowanie łańcuchowych (wstęgowych) elementów struktury.

Pomijając wspomniane wyżej duże elementy, w bursztynie nieprzezroczystym spotyka się także chaotycznie rozmieszczone kuliste elementy o średnicy ok. 0,22 μm , zaznaczone strzałkami na ryc. 1 i 2. Wszystkie wymienione elementy struktury, z wyjątkiem ziarnistych wypukłości widocznych na ryc. 1, stwierdzono również w bursztynie przeświecającym. Tło masy bursztynowej (ryc. 1) przypomina preparaty bursztynu przezroczystego, stanowiąc jednorodną powierzchnię.

W bursztynie przeświecającym powierzchnia wykazuje charakterystyczne cechy, przedstawione na ryc. 3–5. Na zdjęciu (ryc. 3) widać drobnoziarnistą powierzchnię z dużymi, okrągłymi elementami bez struktury wewnętrznej, o średnicy od 0,7 do 2,5 μm . W bursztynie tym występują również rzadkie, pojedynczo spotykane (na zdjęciu brak ich) struktury sferoidalne o średnicy ok. 7 μm , podobne do opisanych na ryc. 1. Na dalszych zdjęciach (ryc. 4) widać chaotycznie rozmieszczone obszary kuliste o średnicy ok. 0,4 μm , natomiast na ryc. 5 obserwuje się obszary o pewnej ziarnistości i jakby ukierunkowaniu masy bursztynowej. Ziarna są tu drobniejsze niż znalezione w bursztynie nieprzezroczystym, gdyż mają średnicę ok. 3–4 μm . Na ryc. 5 widać, że powierzchnia bursztynu przeświecającego może być nieco zorientowana. Występują w niej liczne, okrągłe wypukłości o średnicy ok. 0,4 μm .

Wyrzewanie bursztynu, zależnie od jakości preparatu oraz warunków wygrzewania, ogranicza lub likwiduje obecność struktur charakterystycznych dla bursztynu przeświecającego. Zanikają więc kuliste lub sferolitopodobne pory (elementy), pojawia się zaś struktura masy rzadko obserwowana w bursztynie naturalnym. Masa bursztynu zastyga w postaci ukierunkowanej, nabierając struktury podobnej do krzepnięcia płynącej masy (ryc. 7). W tańk ukierunkowanej masie można znaleźć resztki struktur kulistych o małych wymiarach (np. ryc. 6). Wizualnym efektem wygrzewania jest zmniejszenie lub nawet całkowite zanikanie struktur rozpraszających światło, co powoduje, że próbka wygrzewana staje się bardziej przezroczysta.

Wszystkie badane bursztyny miały jeszcze pewien element wspólny: obecność fazy krystalicznej, o której świadczy obraz dyfrakcyjny (ryc. 9). Dyfrakcję wykonano na niewielkich obszarach bursztynu, które w formie wtrąceń były zdejmowane z powierzchni bursztynu łącznie z repliką. Dyfraktogramy podobne do przedstawionego na ryc. 9 otrzymano dla każdego z badanych bursztynów.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie badań, przeprowadzonych przy użyciu mikroskopu elektronowego, stwierdzono występowanie następujących struktur charakterystycznych:

- 1) bardzo drobne pęcherze (niby pęcherze?) o wymiarach ok. 0,2—0,6 μm ,
- 2) owalne lub kuliste obszary bezpostaciowe o wymiarach (średnicach) ok. 2—7 μm ,
- 3) podobne jak w p. 2, lecz o strukturze ziarnistej obszary o średnicy od 3 do 7 μm ,
- 4) sferolitopodobne obszary o strukturze promienistej i wymiarach ok. 6—7 μm .

Sama masa bursztynowa jest różnie zróżnicowana:

- a) jednorodna, prawie gładka struktura występuje w bursztynach przezroczystych, większości przeświecających i jednym nieprzezroczystym;
- b) zorientowana, szczególnie charakterystyczna dla bursztynu wygrzewanego struktura, spotykana jest też w bursztynie nieprzezroczystym;
- c) sporadycznie spotykana jest struktura blokowa, w której masa bursztynu składa się z różnej wielkości, nieforemnych bloków lub obszarów.

Badania nie potwierdziły danych zawartych w literaturze (3), iż stopień nieprzezroczystości jest związany ze średnicą porów w sposób odwrotnie proporcjonalny. Przeciwnie, bursztyn nieprzezroczysty biały zawiera liczne elementy o wymiarach znacznie większych niż powszechnie znajdowane w bursztynie przeświecającym. W bursztynie przezroczystym nie znaleziono w ogóle struktury porowatej, pomijając pojedyncze i rzadko rozmieszczone pory (pęcherze) przypadkowego pochodzenia. Nie stwierdzono też obecności kanałów łączących poszczególne pory (pęcherze), gdyż znalezione struktury są wyłącznie okrągłe lub kuliste z ewentualnymi zniekształceniami, lecz rozmieszczone są pojedynczo.

Nieprzezroczystość bursztynu wynika zapewne z obecności charakterystycznych elementów struktury, dających się zaobserwować w mikroskopie elektronowym. Nie bez wpływu pozostaje również blokowość niektórych preparatów.

Zebrany materiał doświadczalny jest zbyt niski, by przedstawione wyniki traktować jako uogólniające, odnoszące się do wszystkich bursztynów. Zaobserwowane przez nas zależności pozwalają jednak

na stwierdzenie, że obraz elektronomikroskopowy przełamania bursztynu może być jednym z elementów klasyfikacji obiektywnej bursztynu, jednak pod warunkiem przeprowadzenia obszerniejszych badań różnych próbek.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie Spółdzielni Pracy Rękodziela Artystycznego „Bursztyn” w Gdańsku za próbki bursztynów oraz subwencjonowanie badań.

LITERATURA

1. Chętnik A. — O bursztynie w Polsce. Kopalnictwo bursztynu i przemysł bursztyniarki w dorzeczu środkowej Narwi. Wiad. Muzeum Ziemi 1951 vol. 5.
2. Freyer J. — O bursztynie. Kraków 1833.
3. Katinas V. — Jantar i jantarienosnyje otloženiya jużnoj Pribaltiki. Vilnius 1971.

SUMMARY

Electronic microscope pictures of fresh breaks of Baltic ambers of different transparency have been compared using the replica method. Numerous characteristic structures were found. After warming up to 120—140°C, most of those structures disappear and the amber is taking on a regular form.

The studies did not confirm earlier statements that the degree of transparency is reversely proportional to pore diameter in the amber mass (table no. 1). The canals (links) between the characteristic elements (pores) had not been found too, although macroscopic observations and the literature data suggest that such links should appear.

(Translated by the authors.)

РЕЗЮМЕ

Образцы балтийского янтаря с разной прозрачностью были подвергнуты наблюдениям в электронном микроскопе. Препараты были получены из свежих изломов в жидком азоте методом реплик.

Установлено, что поверхность излома прозрачного янтаря однородна. Просвечивающий янтарь содержит немногочисленные сфероидальные структуры больших размеров и многие шаровидные области диаметром около 0,4 μm . Непрозрачный янтарь характеризуется очень разнообразным строением, он содержит структуры: зернистые, сферолитопохожие диаметром около 7 μm и много мелких структур расположенных случайно или в определенном порядке. Встречается тоже некоторая блочность.

Прогревание янтаря вызывает исчезновение большинства характеристических структур, а масса янтаря принимает направленную форму. Исследованиями не были подтверждены литературные положения, что степень непрозрачности янтаря обратно пропорциональный к диаметру пор находящихся в массе янтаря (таб. I). Не были также найдены каналы (соединения) между отдельными характеристическими элементами (порами), хотя как макроскопические наблюдения, так и литературные данные внушают, что такие соединения должны существовать.