

Pożytek z badań żywic kopalnych świata metodą spektroskopii w podczerwieni (IR)

Barbara Kosmowska-Ceranowicz¹



The benefit of investigating fossil resins of the world using the IRS method. Prz. Geol., 65: 505–510.

Abstract. Infrared absorption spectroscopy was introduced at the Museum of the Earth of the Polish Academy of Sciences in Warsaw in 1985 for research on fossil and subfossil resins of the world. As new reports on previously unknown findings have been made, a collection of resins from across the world has been developed according to the identifications based on the preliminary IRS method, documented by a catalogue of about 1200 IR spectra, of which 344 are presented in the published ATLAS. The results of research, conducted with the participation of various teams, are presented. These include very useful activities that organize the terminology to protect against counterfeiting, and indications of the areas of differentiation of highly resin-producing forest communities, both in time and with regard to their migration over considerable distances. In search for the source tree of succinite, *Pseudolarix vehri* has been indicated based on both the IR spectra from Axel Heiberg (Canada) and the Paleogene paleogeography. In the studies of Indonesian glessites, the hypothesis of the contribution of volcanic processes to increased production of resin by trees has been proved. In amber (= succinite) with a solid foam structure, SEM investigations revealed the presence of succinellite microcrystals (= succinic acid), hitherto known only as one of the components of dry distillation of the Baltic amber.

Keywords: amber, fossil and subfossil resins of the world, infrared spectroscopy, terminology

Badania bursztynu bałtyckiego (sukcynitu) prowadzone w Muzeum Ziemi w Warszawie od powstania Działu Bursztynu w 1951 r., rozszerzone zostały przez autorkę w 1985 r. na inne żywice kopalne świata metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (*Infra Red Spectroscopy* – IRS). Metodę tę Grupa do Badań Mineralów Organicznych Międzynarodowego Towarzystwa Mineralogicznego (WGOM IMA) zaliczyła do podstawowych w badaniach bursztynu (Kosmowska-Ceranowicz, 1986).

Celem artykułu jest przybliżenie czytelnikom metody polegającej na badaniach spektrometrycznych, jak i wskazanie na kilku przykładach jakie uzyskuje się wyniki dzięki jej stosowaniu. Badania bursztynu i innych żywic kopalnych świata – m.in. przedstawioną metodą IRS – sprawiły, że powstała wiedza toruje sobie dziś drogi na wyższe uczelnie, na wydziały geologii i mineralogii. Już z początkiem lat 50. XX w. prof. Jan Samsonowicz na jednej z konferencji wskazał potrzebę zajęcia się bursztykiem wobec zmiany granic, a tym samym upadku centrów badawczych, których prymat należał do Niemców.

HISTORIA BADAŃ ŻYVIC KOPALNYCH I SUBFOSYLNICH METODĄ IRS

Badania w podczerwieni zastosowano do żywic kopalnych w latach 50.–60. XX w. (Hummel, 1958, 1969; Schwochau i in., 1963). Światosław S. Sawkiewicz w ówczesnym ZSRR tę metodę wprowadził do badań podstawowych bursztynu, chcąc określić zasięg rozprzestrzenienia sukcynitu, a następnie ukierunkował na potrzeby przemysłu i gospodarki. Badania C. Becka w USA – podobnie jak K. Schwochau’a, Th.E. Haevernicka, i D. Anknera w Niemczech – były prowadzone na potrzeby archeologów i służyły do identyfikacji wyrobów znajdujących w muzeach oraz na wykopaliskach. W pierwszych latach badań archeolodzy oznaczenia wyrobów z sukcynitu utożsamiali z określeniem

nie tylko rodzaju żywicy, ale mylnie z jego bałtyckim pochodzeniem.

Początkowo badania metodą IRS służyły identyfikacji wyłącznie sukcynitu. Z czasem dalsze badania wykazały, że widma mogą być pomocne do identyfikacji również innych rodzajów żywic zarówno kopalnych, jak i subfosylnych. W Atlasie sztucznych żywic z 1969 r. (*Plastics, elastomers, fibers and resins*) Hummel umieścił poza kilkoma widmami sukcynitu zaledwie parę innych naturalnych żywic, jeszcze bez albo z błędną ich identyfikacją. W materiałach ze spotkania IMA w Nowosybirsku w 1979 r. S.S. Sawkiewicz (Savkevich, 1980) przedstawił 17 widm już nie sukcynitu lecz żywic kopalnych z Chatangi, Alaski, Archangielska (porównując z krzywą żywicy ze stanu Waszyngton USA), z Zakaukazia, Rumunii i Sachalinu. Zaprezentował również widma IR innych żywic kopalnych objętych wspólną nazwą „żywice towarzyszące”, które znajdujemy w paleogeńskich złożach sukcynitu. Ich nazwy zostały wykreowane przez badaczy niemieckich częściowo już w XIX w. (Vávra, 2015). Są to gedanit, stantienit, beckerit, glessyt, zygburgit, goitschit (Kosmowska-Ceranowicz, 2012).

Analizy walchowitu i neudorfitu przeprowadził Ratajczak (1968). W latach 1976–1988 badaniami w podczerwieni na potrzeby archeologii (choć wybór okazów miał raczej charakter kolekcji przypadkowej) zajmował się zespół kierowany przez Tadeusza Dziekońskiego w Centralnym Laboratorium IHKM PAN (dziś Instytut Archeologii i Etnologii PAN), w ramach projektu „Studi e ricerche sulla problematica dell’ambra”, w 1975 prowadzonego przez W. Hensela i G. Donato. Z badań 20 okazów metodą IRS, 8 widm IR zamieszczono w opracowaniach dotyczących także i innych metod (Gwiazda, 1975; Kotarski, 1975). Są to widma IR bursztynu: bałtyckiego z wybrzeża z 1972 r., pochodzącego z Głogowa, z Magdeburga z kolekcji Websky’ego z 1871; znalezione w Jugosławii, pochodzącego z Namysłowa z kol. Goeperta, znalezione

¹ Polska Akademia Nauk, Muzeum Ziemi w Warszawie, aleja Na Skarpie 20/26, 27, 00-488 Warszawa; mzamber@poczta.onet.pl.

w delcie rzeki Simeto na Sycylii, pochodzącego z Taiganos z kol. Goeperta oraz kopal z Zanzibaru też z kol. Goeperta.

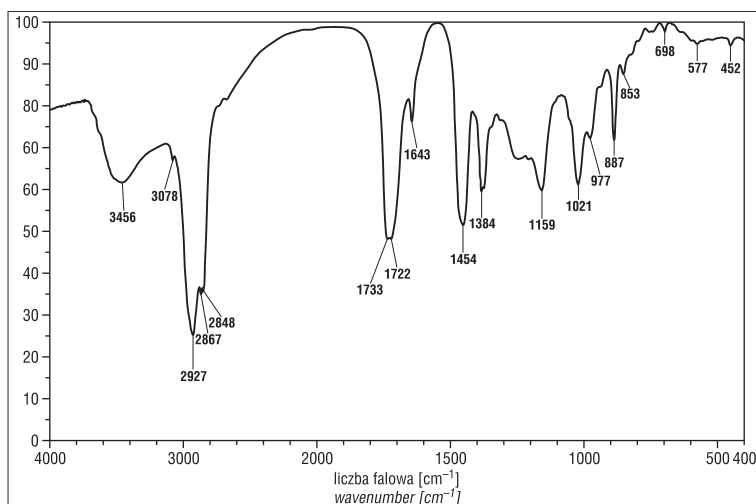
Pod koniec lat 70. XX w. podobne badania były prowadzone na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, na materiale m.in. z kolekcji Muzeum Ziemi PAN w Warszawie. Były one przedmiotem rozprawy doktorskiej, która dotyczyła poszukiwania metod badawczych, pod kątem zależności pomiędzy właściwościami bursztynu a jego budową chemiczną – autorstwa M. Kucharskiej, która nie była publikowana. Wyszła natomiast praca we współautorstwie (Kucharska, Kwiatkowski, 1978), gdzie zwrócono także uwagę na konieczność stosowania innych metod poza metodą IRS i spektroskopii w zakresie średniej podczerwieni, spektrometrię jądrowego rezonansu magnetycznego, metodę rentgenograficzną czy choćby cienkowarstwową chromatografię cieczową, chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas oraz metody analizy termicznej.

Duży zbiór żywic kopalnych w zbiorach Działu Bursztynu Muzeum Ziemi PAN (MZ PAN) w Warszawie stał się w 1985 r. podstawą do przeprowadzenia licznych badań metodą IRS. Początkowe dociekania dotyczyły 50 okazów identyfikowanych w latach 50.–70. XX w. jedynie zgodnie z ówczesnym stanem wiedzy na temat innych rodzajów żywic i ich opisów w dostępnej literaturze. Kolejny etap był związany z badaniami geologicznymi osadów bursztynowych w Saksonii-Anhalt, które autorka prowadziła we współpracy z Güntherem Krumbiegelem w latach 1988–2007.

W czasie wieloletniej pracy w Dziale Bursztynu MZ PAN i ustawicznego uzupełniania kolekcji żywic świata, pozyskano i przeanalizowano ok. 1100 widm IRS, z których wybór 344 opracowany i wydany, jako „Atlas Infrared spectra of the World's resins / Holotype characteristics; Widma IR żywic świata / Charakterystyka ich holotypów” (Atlas, 2015), może służyć do dalszych prac badawczych, istotnych dla wiedzy o minerałach organicznych z grupy żywic kopalnych (Kosmowska-Ceranowicz, 2015; Vávra, 2015).

WYBRANE ZASTOSOWANIA METODY IRS W BADANIACH ŻYVIC KOPALNYCH – ZAGADNIENIA TERMINOLOGICZNE

Podstawowym celem Atlasu było przedstawienie widm IR najważniejszych żywic kopalnych świata, jakie są dostępne w zbiorach Działu Bursztynu PAN w Warszawie z podziałem ich na: 1) żywice kopalne o nazwach mineralogicznych; 2) żywice kopalne określane nazwą geograficzną; 3) żywice subfosylne i współczesne; 4) żywice modyfikowane; 5) widma IR sztucznych żywic (imitacje). Niestety zbyt mała jest świadomość samego znaczenia słowa bursztyn, którym określa się wszystko, co jest żywicą kopalną. Wielu nieporozumień można by choć w części uniknąć, gdyby żywicom kopalnym po ich zbadaniu nadawano nazwy, rozstrzygające o ich odrębności i wskazujące jednocześnie, że nie jest to sukcynt. Słowo bursztyn stosowane do wszystkich żywic wywołuje niepotrzebne dyskusje,



Ryc. 1. Typowe widmo IR bursztynu bałtyckiego, sukcyntu z Mikoszewa (IRS 750)

Fig. 1. Typical IR spectrum of the Baltic amber, succinite from Mikoszewo (IRS 750)

a nawet prowokuje do fałszerstw. Porozumiewanie się niejednoznacznie terminami jest niemożliwe. Zawężenie tego terminu do nazwy sukcynt, nadanej przez Breithaupta w 1920 r. dla bursztynu bałtyckiego (dziś wiemy, że ten sam rodzaj żywicy występuje również w złożach eoceńskich Ukrainy i oligoceńsko-miocenkich środkowych Niemiec), już jest trudny do zaakceptowania, a nawet niekiedy budzi sprzeciw. Jedną z najprostszych metod badawczych, która może pomóc w ograniczeniu niejednoznaczności słowa bursztyn, jest właśnie spektrometria absorpcyjna w podczerwieni omówiona, a jej wyniki prezentowane, we wspomnianym Atlasie.

Grupy funkcyjne, uzyskane w badaniach metodą IRS, które możemy odczytać jako liczby falowe widm w cm^{-1} , już dziś stanowią wystarczający *fingerprint* dla wielu rodzajów żywic (ryc. 1). I to zarówno przy identyfikacji żywic, którym zostały nadane nazwy własne przez kreatorów w XIX w. (o czym można przekonać się z drugiej części wspomnianego wyżej Atlasu; Vávra, 2015), jak i tych żywic kopalnych określanych nadal terminem bursztyn i przymiotnikiem wskazującym na ich geograficzne pochodzenie. Każdy rodzaj żywicy kopalnej w obrębie widma IR, ma inne pasma diagnostyczne mniej lub bardziej jednoznaczne.

Taka możliwość identyfikacji wielu rodzajów żywic za pomocą metody IRS ma duże znaczenie nie tylko dla badań naukowych. Nieświadomość znaczenia słowa bursztyn powoduje bowiem najczęściej kontrowersji w handlu czy w laboratoriach targowych. Kupujący chce przede wszystkim kupić „bursztyn”, np. sukcynt, a sprzedawca chce sprzedać „bursztyn”, niekoniecznie sukcynt, a nawet niekoniecznie naturalny. Każdy z nich niestety myśli więc o czym innym. Do ewidentnych fałszerstw dochodzi przy zakupie utwardzanego kopal kolumbijskiego albo żywicy kopalnej z tych samych rejonów (ryc. 2 – patrz główna okładka, pierwszy plan). Surowiec z Kolumbii polscy kolekcjonerzy czy handlowcy przywożą w bardzo dużej ilości już od 2009 r., m.in. z targów Expo Center w Tucson, USA.

ROLA IRS W POSZUKIWANIU MACIERZYSTEGO DRZEWA SUKCYNITU

Bursztyn bałtycki jest wg widm IR tożsamy z bursztynem ukraińskim, saksońskim (= bitterfeldzkim), a także z żywicą z Axel Heiberg, jednej z arktycznych wysp Kanady. W wyżej wspomnianym Atlasie (2015), na podstawie podobieństwa widm, również żywice z arktycznych wysp kanadyjskich zostały opisane pod nazwą – sukcyinit. Były one też wcześniej badane przy użyciu innych metod instrumentalnych i dokładnie opisane przez Andersona oraz LaPage'a (1995), wykazując podobieństwo do żywic sukcyinitu. Badania botaniczne szczątków organicznych towarzyszących znaleziskom żywic w środkowoeoceńskiej formacji Buchanan Lake na wyspie Axel Heiberg wykazały cechy świerka lub modrzewia (ryc. 3, 4).

Na dzisiejszym etapie wiedzy możemy więc dyskusje na temat macierzystego drzewa zakończyć, przyjmując za takowy gatunek *Pseudolarix vehri*. Według autorki (Kosmowska-Ceranowicz, 2012, 2017) za drzewem macierzystym z rodzaju *Pseudolarix* przemawiają również dane paleogeograficzne – zarówno Kanada, jak i paleogeńska Fennoskandia leżały na zbliżonej szerokości geograficznej, co mogło warunkować podobny drzewostan zbiorowisk leśnych.

Każdy inny rodzaj żywicy kopalnej ma inne pasma diagnostyczne mniej lub bardziej jednoznaczne w widmie IR. Przy identyfikacji sukcyinitu jest ugruntowane od ponad półwiecza pojęcie ramienia bałtyckiego w granicach liczb falowych 1160–1260 cm^{-1} i stanowi *fingerprint* dla tego rodzaju żywicy. Diagnostyczne np. dla naturalnego sukcyinitu są również wyraźne pasma ok. 1030 i 970–990 cm^{-1} .

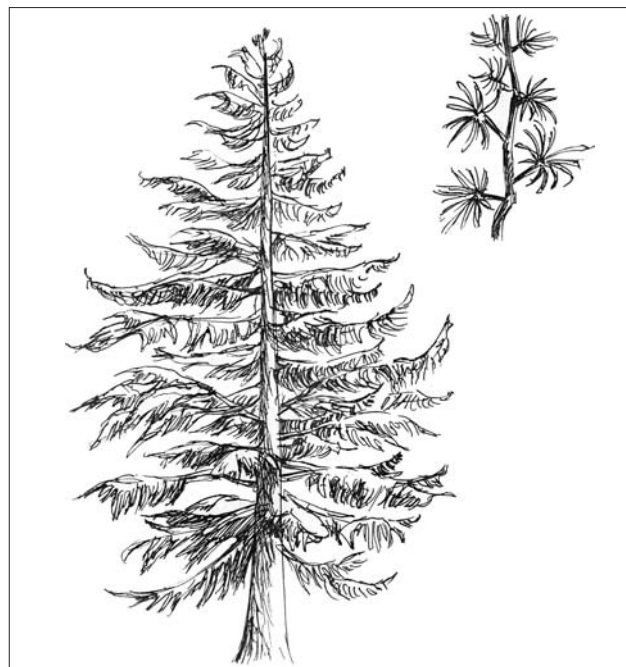
ZNACZENIE BADAŃ IRS DLA CHARAKTERYSTYKI ŻYVIC KOPALNYCH ŚWIATA

Jak wykazują badania IRS, tą metodą możemy również identyfikować inne poza sukcyinitem rodzaje żywic kopalnych i subfosylowych, znajdujące zarówno w geologicznych profilach pionowych od osadów jury górnej do pliocenu (a wiek żywic określamy jedynie wiekiem osadów, w których zostają znalezione), jak i w rozprzestrzenieniu poziomym na wszystkich kontynentach (co pomaga wskazać rodziny, a także rodzaje macierzyste drzew dla danego terenu) (Kosmowska-Ceranowicz, 2012; Atlas, 2015). W literaturze (Jarzembowski, 2015) mamy również pojedyncze opisy i kreacje żywic starszych od tych, które występują w osadach górnokarbońskich, jak dziś nie badany middletonit Jonston i settlingit Jonston z karbonu Szkocji (Vávra, 2015) oraz odkryte żywice permskie. Żywice triasowe z Dolomitów we Włoszech są nie tylko dokładnie zbadane i opisane (Roghi i in., 2006), ale dostępne już dziś w muzeach oraz u kolekcjonerów. Widmo IR triasowej żywicy z okolicy Cortina d'Ampezzo (uzyskanej dzięki uprzejmości dr. Eugenio Ragazziego) w pewnym stopniu przypomina widma rumenitu (Kosmowska-Ceranowicz, 2015), co w pracy Ragazziego znalazło wyraz w stwierdzeniu,

że „bursztyn uległ zmianom termicznym lub diagenetycznym” (Ragazzi, 2010).

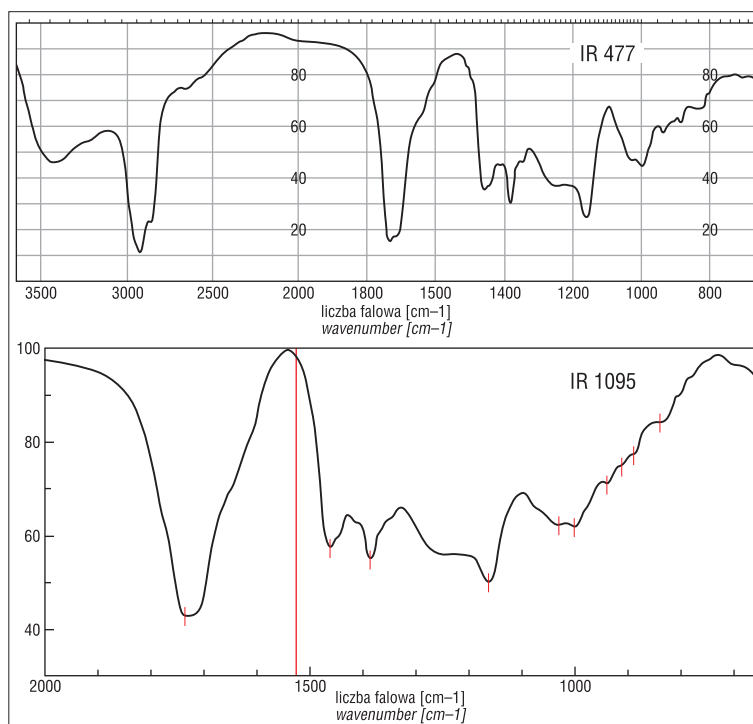
ROZPRZESTRZENIENIE ŻYVIC KOPALNYCH ŚWIATA

Konfiguracja widm IR, zależna od warunków środowiskowych towarzyszących powstawaniu żywic, odzwierciedla



Ryc. 3. *Pseudolarix* – modrzewnik. Rekonstrukcja A. Kohlman-Adamskiej (1997, 2003)

Fig. 3. *Pseudolarix*. Reconstruction by A. Kohlman-Adamska (1997, 2003)



Ryc. 4. Widma IR sukcyinitu z Axel Heiberg – jednej z arktycznych wysp Kanady (IRS 477 i IRS 1095)

Fig. 4. IR spectra of succinite from Axel Heiberg – a Canadian arctic island (IRS 477 and IRS 1095)

regionalne i wiekowe rozprzestrzenienie określonych rodzajów żywic kopalnych. Można wskazać na różnicowanie się silnie żywicujących zbiorowisk leśnych, dających się rozpoznać w badaniach IRS ich żywic, zarówno w czasie (od miocenu górnego do współczesności), jak i na ich migrację na znaczne odległości. W rozprzestrzenieniu regionalnym możemy wymienić kilka rejonów dominacji określonych rodzajów żywic kopalnych. I tak:

– dzisiejszy teren Libanu i Jemenu, gdzie identyfikacja bursztynu libańskiego w osadach kredy dolnej, a także jury górnej dochodzi już do ok. 300 lokalizacji (Azar, Gèze, 2010; Nohra i in., 2013);

– Saksonia-Anhalt, gdzie w środkowoeoceńskich osadach, w sąsiedztwie węgla brunatnych, licznie występuje krancyt, odkryty w XIX w. przez Bergemanna (1859). Krancyt doczekał się bogatych opracowań począwszy od drugiej połowy XX w. (por. Rappsilber, Krumbiegel, 2016).

– Delta Klesowa na Ukrainie, paleogeńska delta gdańska na Sambii i po zachodniej stronie zatoki Gdańskiej (Rosja, Polska), a okolice Bitterfeldu (Saksonia-Anhalt, Niemcy) w osadach z pogranicza oligocenu i miocenu to sukcynt i towarzyszące mu żywice akcesoryczne (m.in. Kosmowska-Ceranowicz, 2012).

– na wyspie Haiti bursztyn dominikański z osadów oligoceńskich, meksykański z Chiapas dzięki lasom z przewagą drzew z rodzaju *Hymenaeae* (Langenheim, Beck, 1965);

– Malezja, Indonezja to olbrzymie nagromadzenia glessytu, żywicy obficie żywicodajnych drzew z rodziny Dipterocarpaceae (Kosmowska-Ceranowicz i in., 2016).

Glessyt (ryc. 5 – patrz główna okładka, okaz wyższy; ryc. 6 – patrz str. 536) znajdujący jako żywica towarzysząca szczególnie licznie w złożu saksońskim w Niemczech, jak wykazały badania jest żywicą drzewa z rodziny Burseraceae. Powszechnie wiadomo, że rodzaje żywic kopalnych zależą w głównej mierze od drzew macierzystych, chociaż paleobotanicy rzadko badają żywice jako materiały diagnostyczne i nie korzystają w swoich badaniach z metody IRS w celu ich prawidłowej identyfikacji. Żywice te wymagają dalszych badań innymi metodami, żeby wyjaśnić to podobieństwo albo wskazać na jakies niezauważalne dotąd grupy funkcyjne w tych dwóch podobnych widmach IR.

W przypadku rumenitu, birmitu, sachalinitu, bursztynu z Alawy, a także i innych szczególnie kredowych żywic, choćby z uwagi na lokalizację ich złóż, wydaje się prawie pewne, że na konfigurację grup funkcyjnych ich widm IR, poza charakterem drzewostanu, środowiskiem i naturalnymi warunkami sedymentacji, miały wpływ dodatkowo procesy górotwórcze i niewątpliwie wiek. Rumenit – zdaniem Sawkiewicza (Savkevich, 1980) – jest ostatnim ogniwem polimeryzacji sukcyntu, który wraz z otaczającą go skałą uczestniczył w powstawaniu gór. Według autorki, rumenit, który uczestniczył w procesach orogenicznych, wydaje się być efektem raczej przemiany nie sukcyntu, a retynitów (grupa żywic kopalnych w najstarszych klasyfikacjach, obejmująca żywice, zawierające jedynie 1–3% kwasu bursztynowego) typu rumenitu (Kosmowska-Ceranowicz, 1999). Przemawiają za tym coraz liczniejsze odkrycia rumenitu, choćby w Azji, a więc w rejonach, które nie sąsiadują ze złożami, a nawet z obszarami rozprzestrzenienia sukcyntu.

UDZIAŁ BADAŃ IRS W WYJAŚNIENIU PRZYCZYN WZMOŻONEGO ŻYVICOWANIA DRZEW

Obok badań genezy bursztynu nie mniejszą wagę ma odpowiedź na pytanie o przyczynę wzmożonego żywicowania drzew. W tym przypadku również nie bez znaczenia okazały się badania przyczyn pobudzania albo wymuszania żywicowania przez zachodzące procesy wulkaniczne. Prowadzono je w Muzeum Ziemi w Warszawie na materiale zdefiniowanym metodą badań w podczerwieni. Hipoteza dotycząca tej zależności pojawiła się już na przełomie XIX i XX w. W Polsce podjęła ten temat – na przykładzie bursztynu bałtyckiego, zapisany w trzy stronicowym tekście zatytułowanym „Przejawy wulkanizmu w Danii, Szwecji i Anglii” – wybitna botanik Hanna Czebot (1888–1982). „Popioły [...] zanim opadły stwarzały niekorzystne warunki dla roślinności – ciemność – a także częściową jej zagładę. Nawet okresowy niedobór światła [...] mógł powodować zakłócenie procesu asymilacji roślin, do którego niezbędne jest światło słoneczne. [...] Inne procesy powodujące śmierć to wielka płynność lawy [...]” (Arch. MZ PAN, jednostki 89–94 – Spuścizna H. Czebot).

Instrumentalne badania fizykochemiczne i mineralogiczne, zastosowane w przypadku indonezyjskich żywic kopalnych z rodziny Dipterocarpaceae, dokumentują słusność tego tekstu (Kosmowska-Ceranowicz i in., 2016, 2017). Wśród żywic tych, zaliczanych do rodzaju glessytu, najciekawsze są odmiany mieszane żywicy przezroczystej z nieprzezroczystą białą, brudnobiałą nawet jasnobeżową.

Okazało się, że części nieprzezroczyste, ostro graniczące z przezroczystą żółtoczerwoną odmianą, nie są wynikiem struktury piany stałej, jak w przypadku białej odmiany sukcyntu. Są to mikroskopijne krople przezroczystej żywicy, o średnicach od jednego do tysięcznych części milimetra, jedynie lekko pokryte spienioną białą żywicą. Miejscami tworzą one wyraźnie ukierunkowane smugi, co świadczy o niewielkim stopniu gęstości żywicy albo o upłynięciu żywicy silnie ogrzewanej w okresach aktywności wulkanicznej. Trzy okazy dotychczas znalezione glessytu z rejonu Indonezji, o kształtach kryształów kalcytu, odsłaniają dodatkowo fragmenty nieprzezroczyste (brudnobiałe), których struktura wskazuje również na proces płynięcia żywicy. Może to świadczyć o zbursztynizowaniu kalcytu (termin por. Kosmowska-Ceranowicz, Kulicka, 1995) albo, przechodząc do terminologii mineralogicznej, mamy do czynienia z pseudomorfozą bursztynu po kalcycie (ryc. 7 – patrz str. 536). Stwierdzenie pseudomorfozy przez prof. M. Sachanbińskiego zostało poparte jego badaniami, które pozwoliły obok bogatego spectrum minerałów, na wykrycie tonsteinu (Kosmowska-Ceranowicz i in., 2016, 2017). Dalsze jego badania są prowadzone na materiale identyfikowanym przy użyciu mikroskopu elektronowego (SEM), metodą IRS, z rejonów, które wskazują na bliskość śladów działalności wulkanicznej albo obecności tonsteinów w żywicy, albo w resztkach zachowanego osadu na żywicy.

ZAKOŃCZENIE

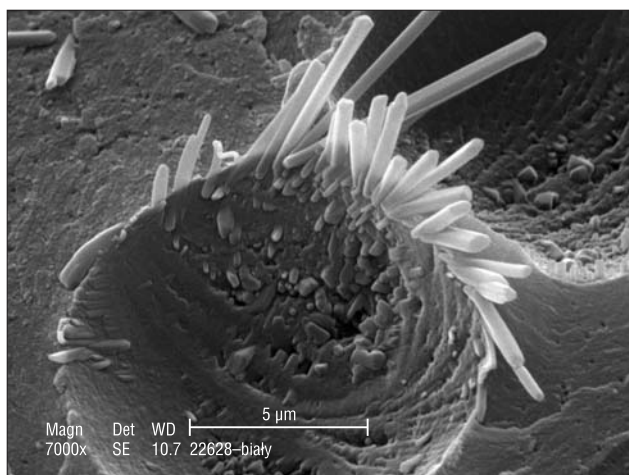
Widmo IR zostało najwcześniej zastosowane do badań bursztynu bałtyckiego, a uzyskane widmo IR, które według

jednych z jej odkrywców Sawkiewicza i Szaksa (Savkevich, Szaks, 1964) miało być przeznaczone tylko i wyłącznie do badań sukcyntu.

Tradycyjnie, na podstawie literatury, odpowiedź na pytanie: co sprawiło, że sukcynt jest najbardziej wartościowym kamieniem jubilerskim wśród żywic kopalnych – stawiamy na znaczną (3–8%) zawartość w nim kwasu bursztynowego, który już w XIX w. uzyskał nazwę mineralogiczną succinellitu (Dana, 1868) identyfikowanego już dziś również metodą IRS; co uwidoczniło w Atlasie (2015), a jego mikrokryształy udało się odkryć w mikroskopie elektronowym w białej odmianie bursztynu saksońskiego (Kosmowska-Ceranowicz, 2006; Kosmowska-Ceranowicz i in., 2008). Badania metodą IRS i innymi metodami wykazały w bursztynie bałtyckim typowy sterol roślinny, beta-sterol, którego ostatnim produktem rozkładu jest kwas bursztynowy (Szykuła i in., 1990). Najnowsze badania prowadzone przez Matuszewską (Matuszewska, Karwowski, 1999; Matuszewska, 2010; Matuszewska, Kurkiewicz, 2011) doprowadziły już do ilościowych wyników niezwiązanych form kwasu bursztynowego w bursztynie bałtyckim i saksońskim (ryc. 8).

Na podstawie analiz IR, okazało się, że modyfikowane jubilerskie kamienie bursztynu tracą kwas bursztynowy (Matuszewska, 2011; Matuszewska, Kurkiewicz, 2011). Brak jeszcze aparatury, która mogła by określić ilościową zawartość tego cennego składnika sukcyntu, podobnie jak przystawka ATR w spektrometrach, używanych w laboratoriach targowych, a nawet w galeriach, gdzie przy cennych zakupach, klienci wymagają certyfikatów. W badaniach jakie prowadzi w Dziale Bursztynu Muzeum Ziemi PAN nie posługują się prawie wcale tą metodą.

Dokonano wielkiego postępu w zakresie stosowania nowych instrumentów do badań, a synchrotronowa tomografia rentgenowska czy nawet mikrotomografy komputerowe nowej generacji (coraz bardziej precyzyjne) mogą stanowić dalszy ciąg badań, w których metoda IRS była pierwszym krokiem pozwalającym zarówno na klasyfikację żywicy, jak i na ich identyfikację.



Ryc. 8. Mikrokryształy sukcyntellitu (= kwasu bursztynowego) widoczne w mikroskopie elektronowym (SEM)

Fig. 8. Microcrystals of succinellite (= succinic acid) visible in electron microscope (SEM)

Autorka składa serdeczne podziękowania Recenzentom za wszelkie uwagi, które przyczyniły się do uzyskania większej poprawności artykułu.

LITERATURA

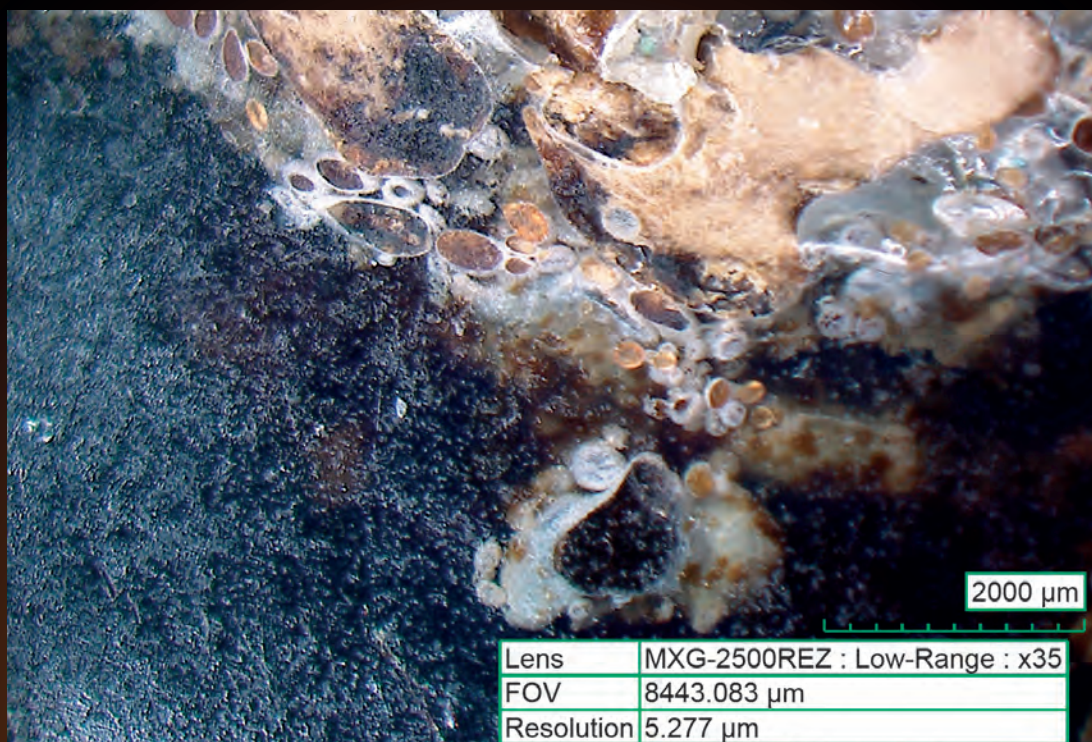
- ANDERSON K.B., LaPAGE B.K. 1995 – Analysis of fossil resins from Axel Heiberg Island. ACS (American Chemical Society) Symposium series 617: 170–192.
- ATLAS. Infrared spectra of the Worlds' resins / Holotype characteristics. Widma IR żywicy świata / Charakterystyka ich holotypów 2015. Wyd. PAN Muz. Ziemi: 1–280.
- AZAR D., GÈZE R. 2016 – Odkrycie jurajskiego bursztynu w Libanie. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Gierłowski W. (red. 2010–2014) oraz Kosmowska-Ceranowicz B., Wagner-Wysiecka E. (red. 2015), Bursztyn poglądy, opinie, t. 3. Materiały z seminariów Amberif 2010–2015 (bez 2013). Warszawa, Gdańsk: 44–46.
- BERGEMANN C. 1859 – Über ein neues fossiles Harz aus der Braunkohle (Krantzit). Journal für Praktische Chemie, 76 (2): 65–69.
- DANA E.S. 1868 – A system of mineralogy: descriptive mineralogy. 5 edition. Wiley & Sons, New York: 1–1134.
- GWIAZDA Z. 1975 – Recherches sur les specters infrarouges des échantillons d'ambre d'origine variée. Atti della cooperazione Interdisciplinare Italo-Palacca. Studi e ricerche sulla problematica dell'ambra, 1: 329–336.
- HUMMEL D. 1958 – Kunststoff-, Lack- und Gummi-Analyse. Chemische und Infrarotspektroskopische Methoden. 2 Bd., Carl Hanser München: 1–409.
- HUMMEL D.O. 1969 – Plastics, elastomers, fibers and resins. [W:] Hummel D.O., Scholl F.K. (red.), Infrared analysis of polymers, resins and additives. An Atlas. T. I, cz. 2. Wiley – Interscience.
- JARZEMBOWSKI E.A. 2015 – Żywice kopalne z Anglii. AMBERIF 2015 – XXII Seminarium „Sukcynt i wybrane żywice kopalne Europy: lokalizacja, właściwości, archeologia. Gdańsk, 27 marzec 2015. Międzynarodowe Targi Gdańskie S.A.: 16–18.
- KOHLMAN-ADAMSKA A. 1997 – Rekonstrukcja lasu „bursztynowego” na podstawie inkluzji roślinnych w bursztynie bałtyckim. Muzeum Ziemi/Konferencje naukowe/Streszczenia referatów, 8: 26–27.
- KOHLMAN-ADAMSKA A. 2003 – Bursztynodajny las trzeciorzędowy [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Bohdan-Choińska E. (red.), Z bursztynem przez tysiąclecie. Muz. Archeolog., Gdańsk: 11–13.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 1986 – Working Group on Amber. Prz. Geol., 34 (3): 181.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 1999 – Succinite and some other fossil resins in Poland and Europe (deposits, finds, features and differences in IRS). Est. Mus. Cienc. Nat. de Alava, 14: 73–118.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 2006 – Amber Microworlds. Academia. Mag. Polish Acad. Sci., 1 (9): 29–31.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 2012, 2017 (II wyd.) – Bursztyn w Polsce i na świecie / Amber in Poland and in the World. Wyd. UW, Warszawa.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 2015 – Infrared spectra of fossil, subfossil resins and selected imitations of amber; Atlas widm w podczernieni żywicy kopalnych, subfosylnych i niektórych imitacji bursztynu. [W:] ATLAS. Infrared spectra of the World's resins / Holotype characteristics; Widma IR żywicy świata / Charakterystyka ich holotypów. Wyd. PAN Muz. Ziemi w Warszawie: 1–210.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., KULICKA R. 1995 – Amber molar. Amber & Fossils, 1 (1): 38–40.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., KULICKI C., KUŹNIARSKI M. 2008 – Mikrokryształy w bursztynie. Microcrystals in amber and microstructures in amber and its imitations. Pr. Muz. Ziemi, 49: 109–132.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., ŁYDŻBA-KOPCZYŃSKA B., SACHANBIŃSKI M. 2016 – Kopalne żywice Indonezji – ich struktury wewnętrzne i formy. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Gierłowski W. (red. 2010–2014) oraz Kosmowska-Ceranowicz B., Wagner-Wysiecka E. (red. 2015), Bursztyn poglądy, opinie, t. 3. Materiały z seminariów Amberif 2010–2015 (bez 2013). Warszawa, Gdańsk: 112–118.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., SACHANBIŃSKI M., ŁYDŻBA-KOPCZYŃSKA B. 2017 – Analytical characterization of “Indonesian amber” deposits: evidence of formation from volcanic activity. Baltica, 30 (1): 55–60.
- KOTARSKI A. 1975 – Les recherches analytiques sur l'ambre. [W:] Studi e ricerche sulla problematica dell'ambra. Vol. 1. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche 1975: 349–358.

- KUCHARSKA M., KWIATKOWSKA A. 1978 – Metody badań składu chemicznego żywic kopalnych, a problemy pochodzenia bursztyanu. Pr. Muz. Ziemi, 29: 148–156.
- LANGENHEIM J.H., BECK C.W. 1965 – Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. Science, 149 (3679): 52–54. Doi: 10.1126/science.149.3679.52.
- MATUSZEWSKA A. 2010 – Bursztyn (sukcynit), inne żywice kopalne, Subfossilne i współczesne. Wyd. UŚl. i Ofic. Wyd. WW. Katowice.
- MATUSZEWSKA A. 2011 – Organische Bestandteile in Wasser aus autoklaviertem Succinit, vorläufige Ergebnisse mittels GC-MS. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Vávra N. (red.), Eigenschaften des Bernsteins und anderer fossiler Harze aus aller Welt. Proc. Conf. Scientific Centre Polish Acad. Sci. Scientific Centre in Vienna 21–22 June 2010. Conference Proceedings and Monographs, 10: 79–108.
- MATUSZEWSKA A., KARWOWSKI Ł. 1999 – Physicochemical analysis of the molecular and macromolecular phases of Baltic amber. Est. Mus. Cienc. Nat. de Alava, 14 (Num.Espec.2): 49–62.
- MATUSZEWSKA A., KURKIEWICZ S. 2011 – Bernsteinsäure in Succinit – Genese und quantitative Analyse. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Vávra N. (red.), Eigenschaften des Bernsteins und anderer fossiler Harze aus aller Welt. Proc. Conf. Scientific Centre Polish Acad. Sci. Scientific Centre in Vienna, 21–22 June 2010 Conference Proceedings and Monographs, 10: 109–119.
- NOHRA Y., AZAR D., GÈZE R., MAKSOUD S., EL-SAMRANI A., PERICHOT V. 2013 – New Jurassic amber outcrops from Lebanon. The International amber researcher symposium Amber. Deposits-Collections-the Market. Gdańsk, Poland 22–23.03.2013: 17.
- RAGAZZI E. 2010 – Złoża i znaleziska żywic kopanych we Włoszech. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Gierłowski W. (red.), Bursztyn poglądy, opinie. Materiały z seminariów Amberif 2005–2009, t. 2. Warszawa, Gdańsk: 39–47.
- RATAJCZAK T. 1968 – Investigations of copalite minerals: Neudorfite and Walchowite. Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sc. Géol. Géogr., 16 (3/4): 165–168.
- RAPPSILBER I., KRUMBIEGEL G. 2016 – Bursztyn Bitterfeldzki – bibliografia. [W:] Kosmowska-Ceranowicz B., Gierłowski W. (red. 2010–2014) oraz Kosmowska-Ceranowicz B., Wagner-Wysiecka E. (red. 2015), Bursztyn poglądy, opinie, t. 3. Materiały z seminariów Amberif 2010–2015 (bez 2013). Warszawa, Gdańsk: 165–188.
- ROGHI G., RAGAZZI E., GIANOLLA P. 2006 – Triassic Amber of the Southern Alps (Italy). SEPM Palaios, 21: 143–154.
- SAVKEVICH S.S. 1980 – New developments in amber and other fossil resins mineralogical studies [in Russian]. Gem minerals. Proc. the XI General Meeting of IMA. Novosibirsk 1978, September 4–10: 17–28.
- SAVKEVICH S.S., SZAKS I.A. 1964 – Infrakrasnyje spektry pogłoszczenija baltijskogo jantaria sukcinita. Žurn. PikiChim. T. 37.
- SCHLEE D., CHAN P.H., DORANI J., VOONG F.K. 1992 – Riesenberneine in Sarawak, Nord-Borneo. Lapis, 17 (9): 13–23.
- SCHWOCHAU K., HAEVERNICK T.H.E., ANKNER D. 1963 – Zur infrarotspektroskopischen Herkunftsbestimmung von Bernstein. Jahrb. Römisch-Germanischen Zentralmuseums Mainz, 10: 171–176.
- SZYKUŁA J., HEBDA C., ORPISZEWSKI J., AICHHOLZ R., SZYMKIEWICZ A. 1990 – Studies on neutral fraction of Baltic amber. Pr. Muz. Ziemi, 41: 15–20.
- VÁVRA N. 2015 – Mineral names used for fossil resins, subfossil resins and similar materials. [W:] Atlas. Infrared spectra of the Worlds' resins / Holotype characteristics. Widma IR żywic świata / Charakterystyka ich holotypów 2015. Wyd. PAN Muz. Ziemi: 215–280.

Praca wpłynęła do redakcji 4.05.2016 r.

Akceptowano do druku 26.10.2016 r.

**Pożytki z badań żywic kopalnych świata
metodą spektroskopii w podczerwieni (IR) (patrz str. 505)
The benefits of investigating fossil resins of the world
using the IRS method (see p. 505)**



Ryc. 6. Struktura glessytu z Indonezji. Mikrodrople przezroczystej żywicy pokryte spienioną białą żywicą. Fot. z cyfrowego mikroskopu optycznego 3D Hirox KH 8700

Fig. 6. Structure of the Indonesian glessite. Micro-drops of transparent fossil resin covered with white foamy resin. 3D Hirox KH 8700 photomicrograph



Ryc. 7. Pseudomorfoza bursztynu po kalcycie. Zbiory Muzeum Przyrodniczego ISEZ PAN W Krakowie. Fot. M. Kazubski

Fig. 7. Pseudomorph after a calcite crystal. Collection of the ISEA PAS Nature Museum, Kraków. Photo by M. Kazubski