Archeologia Polski, t. XXIX: 1984, z. 2
PL ISSN 0003-8180

LONGINA KOZIOROWSKA

BADANIA NIEORGANICZNEGO SKŁADU CHEMICZNEGO BURSZTYNU

1. WSTĘP

Na podstawie wykopalisk archeologicznych i źródeł pisanych wiadomo, że bursztyn znany był człowiekowi od tysięcy lat. Fascynował on różną przeźroczystością, barwą od białej do rubinowej, inkluzjami, specjalnymi własnościami elektrycznymi i charakterystycznym zapachem wydzielającym się podczas tarcia. Dzięki m.in. tym własnościom używany był jako surowiec do produkcji ozdób, leków, kadzidła oraz jako przedmiot kultu.

Zainteresowanie bursztynem jako substancją chemiczną datuje się od XVI w. Już G. Agricola zauważył, że bursztyn podczas ogrzewania wydziela kwas. Chemiczne badania tego minerału na większą skalę rozpoczęto dopiero na przełomie XIX i XX w. Są one kontynuowane. Badania te mają na celu określenie organicznego i nieorganicznego składu chemicznego bursztynu, budowy i struktury związków chemicznych wchodzących w jego skład i na podstawie ścisłych i obiektywnych danych ustalenie jego pochodzenia. Charakterystyczne cechy chemiczne tego minerału, jak m.in. odporność na działanie organicznych i nieorganicznych rozpuszczalników oraz niejednorodność, utrudniają badanie tej wielkocząsteczkowej i wieloskładnikowej substancji. Z tego też m. in. powodu, pomimo obfitej literatury dotyczącej badań fizykochemicznych, stan wiedzy o bursztynie jest nadal niewystarczający do jednoznacznej identyfikacji znalezisk archeologicznych. Bursztyn pochodzący z różnych obszarów geograficznych wykazuje wiele podobieństw i różnic. Wyselekcjonowano kilkanaście gatunków tego minerału. Usystematyzowanie ich jest jednak trudne ze względu na brak ścisłych i obiektywnych cech rozróżniających. I tak na przykład, podział bursztynu pochodzącego z obszaru nadbałtyckiego na sukcynit, gedanit, glessyt, krancyt i in. został dokonany na podstawie cech fizycznych, jak: barwa, gęstość, twardość, kruchość, zdolność do wydzielania kwasu bursztynowego podczas

http://rcin.org.pl

ogrzewania, które to cechy są trudne do ścisłego oznaczenia. Przydatność tego podziału do badań naukowych w archeologii jest ograniczona.

Rozwój nowoczesnych, coraz bardziej precyzyjnych metod analitycznych i wprowadzanie ich do badań nad bursztynem poszerza stan wiedzy o omawianym minerale. D. Hummel (1958) po raz pierwszy opublikował obraz widma bursztynu w podczerwieni. Stwierdził on podobieństwo tego widma do widma niektórych żywic kopalnych. Wprowadzenie przez C. W. Becka, E. Wilbur, S. Meret (1964, s. 256-257) spektrofotometrii w podczerwieni dla oznaczania organicznego składu chemicznego współczesnych żywic kopalnych i bursztynu, pochodzących z różnych terenów kuli ziemskiej, umożliwiło identyfikację tzw. bursztynu bałtyckiego, który jest szczególnie interesujący dla archeologii, tereny południowych wybrzeży Morza Bałtyckiego i Północnego bowiem uważane są od dawna za największe ze znanych źródeł bursztynu na świecie. Spektrometria masowa i inne, m. in. mikroskopia elektronowa oraz być może zmodyfikowana spektralna analiza emisyjna w ultrafiolecie zastosowana do badania nieorganicznego składu chemicznego bursztynu, przyczynią się do pogłębienia wiedzy o tym minerale.

W niniejszym artykule zaprezentowano sposób oznaczania nieorganicznych składników w surowcu bursztynowym oraz w przedmiotach zabytkowych, wykonanych z tego materiału metodą spektralnej analizy emisyjnej w ultrafiolecie. Przedstawiono również wyniki analizy surowca pochodzącego z Polski, ZSRR, NRD, Czechosłowacji, Sycylii i Dominikany, a także skład chemiczny nieorganiczny przedmiotu zabytkowego z okresu rzymskiego, który znajduje się w zbiorach muzeum w Akwilei.

2. PRZEGLĄD METOD BADANIA BURSZTYNU

2.1. WPROWADZENIE

Bursztyn jest to żywica kopalna pochodzenia roślinnego sprzed milionów lat, składająca się z wielu różnorodnych związków organicznych. Żywica ta, wytworzona przez drzewa żyjące prawdopodobnie na obszarach dzisiejszej Skandynawii, północnej Eurazji oraz na południowych terenach Ukrainy, ulegając w ciągu wieków procesom parowania, utleniania, izomeryzacji i fermentacji przekształciła się w minerał zwany bursztynem. Charakteryzuje się on następującymi własnościami [1].

twardość od 1 do 3° Mh;

mikrotwardość od 23,2 do 31,3 Hv (150G) (wg Z. Hensla 1975, s. 346);

gęstość od 0,96 do 1,09 g/cm^3;

---

[1] Dane dla różnych odmian bursztynu bałtyckiego, wg W. Katinasa cytuję za M. Kucharską, A. Kwiatkowskim 1978, s. 147-156.

http://rcin.org.pl

temperatura topnienia od 573,15 do 648,15° K;
zawartość kwasu bursztynowego od 0 do 8,2%;
rozpuszczalność w %:

w metanolu	od 4,0 do 42
w eterze etylowym	od 6,0 do 63
w chloroformie	ślady do 45
w acetonie	od 0 do 23
w benzenie	od 0 do 42
w terpentynie	ślady do 58
w oleju lnianym	od 0 do 100
w dwusiarczku węgla	ślady do 58
w alkoholanie potasu	ślady do 35
w tetrahydrofuranie	od 17 do 23

(wg T. Urbańskiego, T. Glinki, E. Wesołowskiej 1976, s. 225-229).

Na podstawie badań prowadzonych przez A. Tschirch, E. Aweng, C. De Jong, S. Herman (1923, s. 214-225), L. Schmid, A. Erdös (1933, s. 269-276), R. C. A. Rottländer (1970, s. 35-71), H. J. Eichhoff, G. Mischer (1972, s. 380-386) metodami chemicznymi lub spektrometrią masową stwierdzono, że bursztyn jest żywicą drzewa sosnowego *Pinus succinifera* z epoki trzeciorzędu. H. J. Langenheim i C. W. Beck (1965, s. 52-54; ci sami 1968, s. 65-120) badając żywice kopalne i bursztyn pochodzące z różnych obszarów geograficznych wykryli, że widmo żywicy sosnowej w podczerwieni jest odmienne od widma bursztynu. Najbardziej bliskie widmu bursztynu jest widmo żywicy drzewa kauri — rodzaj sosnowatych drzew, których przedstawicielką jest drzewo *Agathis australis*. C. W. Beck (1972, s. 294-298) potwierdził ten pogląd, badając widmo masowe żywicy libańskiej i austriackiej. Podobny pogląd reprezentują: M. Kostyniuk (1960, s. 263-266), B. R. Thomas (1969, s. 599), L. J. Gough, J. S. Mills (1972, s. 527-528), M. Kucharska i A. Kwiatkowski (1978, s. 147-156).

Ogólnie można przyjąć, że bursztyn jest wielocząsteczkowym związkiem chemicznym o powtarzających się elementach budowy. Według A. Tschircha, E. Awenga, C. de Jonga, S. Hermana (1923, s. 214-225) organiczny skład chemiczny bursztynu jest następujący:

Sukcynorezen ($C_{22}H_{36}O_2$)	65%
Kwas sukcynoabietanowy ($C_{40}H_{60}O_5$)	12%
Sukcynoabietol ($C_{40}H_{60}O_2$)	6%
Kwas sukcynosylwinowy ($C_{24}H_{36}O_2$)	4%
Sukcynorezinol ($C_{12}H_{20}O$)	3%
Kwas bursztynowy ($C_4H_6O_4$)	2%
Kwas sukcynooksyabietanowy ($C_{20}H_{30}O_4$)	0,5%
D — borneol ($C_{10}H_{18}O$)	0,2%
Wilgotność i wtrącenia	7,3%.

http://rcin.org.pl

T. Urbański, T. Glinka, E. Wesołowska (1976, s. 625-629) rozpuszczając bursztyn bałtycki w tetrahydrofuranie wykryli metodą chromatografii gazowej niżej wymienione związki chemiczne:

para cymen	ok. 49%
fenchenol	ok. 10%
1,8 cyneol	ok. 8%
borneol	ok. 6%
kamfora	ok. 3%
d^3 — karen	ok. 24%
1,4 cyneol (?)	
izoborneol	
pulegon	
orto lub para cymen	
związki niezidentyfikowane	

Części nierozpuszczone, pozostałe po ekstrakcji, to prawdopodobnie trudno rozpuszczalny polimer kwasu poliabietynowego.

2.2. METODY CHEMICZNE I FIZYKOCHEMICZNE STOSOWANE DO BADANIA SUROWCA I PRZEDMIOTÓW ZABYTKOWYCH

2.2.1. Badanie produktów suchej destylacji

O. Helm (1877, s. 229-246) badając okazy surowca pochodzące z różnych obszarów geograficznych zauważył, że bursztyn podczas suchej destylacji wydziela kwas w ilości od 2 do 8%. Kwas ten nazwał kwasem bursztynowym. Zdolność wydzielania tego kwasu przypisał tylko bursztynowi pochodzącemu z terenów nadbałtyckich, czyniąc w ten sposób próbę identyfikacji tego minerału. Pogląd ten podważył W. La Baume (1935, s. 5-48). Okazało się, że inny bursztyn: portugalski, francuski, sycylijski i rumuński wydziela także, chociaż w nieco mniejszych ilościach, kwas bursztynowy.

2.2.2. Chemiczna analiza elementarna

Jest to jedna z pierwszych metod zastosowana do badania organicznego składu chemicznego bursztynu i współczesnych żywic kopalnych. Metodą tą oznaczano zawartość węgla, wodoru, tlenu i siarki. Zagadnieniem tym zajmowali się m.in. W. Katinas (1971), O. Helm (1882, s. 9-11), W. Sanderman (1960, s. 97, tab. 30), S. S. Sawkiewicz (1970, s. 192), M. Kucharska i A. Kwiatkowski (1978, s. 147-156). Analizowano głównie bursztyn bałtycki, jego różne odmiany w postaci przeźroczystej, nieprzeźroczystej, utlenionej i nieutlenionej. Zawartość węgla w czystym bursztynie wynosiła od 67,1 do 81,0%, wodoru od 8,4 do 11,0%, tlenu od 7,5 do 19,0%, siarki od 0 do 0,46%. Otrzymane rezultaty w bardzo

http://rcin.org.pl

ogólny sposób różnicują sukcynit, gedanit i krancyt. Jednak zmienność zawartości tych pierwiastków jest tak duża, nawet w przypadku próbek pobranych z tego samego okazu, że wyniki te należy traktować z dużym przybliżeniem. M. Kucharska i A. Kwiatkowski (1978, s. 147-156) zjawisko to tłumaczą niejednorodnością tworzywa.

2.2.3. Badanie produktów termicznego rozkładu

Bursztyn podczas ogrzewania ulega częściowemu rozkładowi przechodząc w stan gazowy. Badając własności produktów tego rozkładu wykryto m.in. kwas bursztynowy, borneol i inne związki. O. Helm (1877, s. 229-246), W. La Baume (1935, s. 5-48), H. J. Eichhoff i G. Mischer (1972, s. 380-386) modyfikując tę metodę oznaczyli skład chemiczny surowca bursztynowego. Otrzymane z rozkładu termicznego produkty gazowe wprowadzili do źródła jonów. Uzyskane z 1-miligramowej próbki widmo jonizacyjne pozwoliło na rozróżnienie bursztynu bałtyckiego, rumuńskiego, kanadyjskiego i libańskiego. Inną metodę termicznego rozkładu stosował Z. Hensel (1975, s. 345-348). Polega ona na obserwacji zmian energetycznych endo- i egzotermicznych zachodzących w badanym materiale podczas ogrzewania w atmosferze argonu. Analizując te zmiany, można na ich podstawie wnioskować o rodzaju wiązań chemicznych występujących w danym tworzywie. M. Jaworski, J. Krauze, A. Lempka i S. Richter (1970, s 230-238) badali bursztyn pochodzący z wykopalisk archeologicznych w Jugosławii metodą termicznego rozkładu, prowadzonego w temperaturze powyżej 600°C w obecności pary wodnej, zwaną pirolizą. Nie zidentyfikowali jednak różnic w składzie badanych przedmiotów zabytkowych.

2.2.4. Spektrometria masowa

Analizowana substancja przekształcona uprzednio w stan gazowy lub ciekły bombardowana jest wiązką elektronów. Powoduje to powstawanie cząstek zwanych karbokationami, które są wykrywalne przez detektory i rejestrowane w spektrometrze masowym w postaci widma masowego badanego materiału. Efektem tego badania jest informacja o elementach budowy związków chemicznych występujących w danym materiale. Spektrometrię masową stosował w studiach nad bursztynem C. W. Beck (1972, s. 294-298) oraz w połączeniu z chromatografią gazową i cienkowarstwową A. Kotarski (1975, s. 349-358). A. Kotarski rozpuszczał od 50 do 300 mg bursztynu w tetrahydrofuranie i otrzymany roztwór analizował w spektrometrze masowym. Stwierdził obecność następujących związków chemicznych: kamfory, kamfenu, cymenów i fenchanolu.

http://rcin.org.pl

2.2.5. Chromatografia gazowa i cienkowarstwowa

Metody chromatograficzne wykorzystują zjawisko podziału mieszaniny na poszczególne składniki lub grupy składników. R. C. A. Rottländer (1969, s. 4128-4129; tenże 1970, s. 35-71) stosował chromatografię gazową i cienkowarstwową w badaniach organicznego składu chemicznego bursztynu i współczesnych żywic kopalnych. Jako rozpuszczalnika używał mieszaniny 85% chloroformu, 10% acetonu i 5% lodowatego kwasu octowego oraz tetrahydrofuranu. Uzyskał tak duże rozdzielenie substancji składowych bursztynu, że w połączeniu ze spektrometrią masową mógł wyodrębnić wiele związków chemicznych świadczących o pochodzeniu bursztynu z drzewa *Pinus succinifera*. D. Labez (1968, s. 544-547), analizując bursztyn bałtycki i przedmioty zabytkowe z tego tworzywa metodą chromatografii cienkowarstwowej, wydzielił wiele samodzielnych składników, które okazały się zbyt trudne do identyfikacji użytą metodą. L. J. Gough i J. S. Mills (1972, s. 527-528), posługując się chromatografią gazową, zidentyfikowali 11 związków chemicznych wchodzących w skład bursztynu, m.in. kwas komunikowy i komunol, który znaleziono również w żywicy kauri. R. Nicoletti (1975a, s. 177-180; tenże 1975b, s. 299-306) za pomocą chromatografii gazowej i spektrometrii masowej wykrył w bursztynie sycylijskim, bałtyckim i apenińskim, m.in. izoborneol, borneol, para i meta cymen. T. Urbański, T. Glinka i E. Wesołowska (1976, s. 625-629), badając składniki rozpuszczonego w tetrahydrofuranie bursztynu metodą chromatografii gazowej, stwierdzili w próbkach bursztynu bałtyckiego wiele związków organicznych, których wykaz podano w rozdz. 2.1.

2.2.6. Spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni (IR)

Metoda ta polega na obserwacji widma badanej substancji w podczerwieni. Spektrofotometrię w tym zakresie widma szeroko stosował w badaniach bursztynu i przedmiotów zabytkowych C. W. Beck. C. W. Beck, E. Wilbur i S. Meret (1964, s. 256-257) oraz C. W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, D. Kossove i K. Kermanik (1965, s. 96-109) badając różne okazy stwierdzili, że bursztyn pochodzący z kręgu bałtyckiego, ściślej — z południowego wybrzeża Bałtyku i z Morza Północnego, wykazuje charakterystyczne pasmo absorpcji w zakresie od 8,5 do 8,7μ (1180-1150 cm^{-1}). Występowanie pasm absorpcji w określonym zakresie widma związane jest ściśle z budową chemiczną związku organicznego. Według M. Kucharskiej i A. Kwiatkowskiego (1978, s. 147-156) pasmo absorpcji w podanym wyżej zakresie świadczy o obecności pojedynczych wiązań chemicznych węgla i tlenu — wiązań typu alkoholowego lub estrowego. C. W. Beck skonstruował specjalny spektrometr z poszerzoną w omawianym zakresie widmowym skalą i wraz z J. H. Langenheimem przeanalizował tysiące okazów surowca bursztynowego, pochodzących z te-

http://rcin.org.pl

renów całej kuli ziemskiej, m.in. z terenów nadbałtyckich, ZSRR, Sycylii, Ghany, Birmy, Kanady, USA, Meksyku, Dominikany, Wenezueli i Gujany (J. H. Langenheim, C. W. Beck 1965, s. 52-54; ci sami 1968, s. 65-120). Badania te potwierdziły pewną odmienność widma bursztynu bałtyckiego w zakresie widma od 8,5 do 8,7μ. Wykonując analizy przedmiotów zabytkowych odkrytych w czasie prac wykopaliskowych prowadzonych w Pylos (Grecja), dokonał podziału ich surowca na pochodzący ze strefy bałtyckiej i niebałtyckiej (C. W. Beck 1970, s. 7-11). Podobne oznaczenie przeprowadził analizując przedmioty zabytkowe z wykopalisk archeologicznych w Jugosławii (Slovenia i Novi Pazar) (C. W. Beck, T. Liu 1973, s. 133-142). Wymienieni autorzy stwierdzili, że badane przedmioty zostały wykonane z importowanego bursztynu bałtyckiego. Zalecają jednak ostrożność w wyciąganiu daleko idących wniosków, gdyż korozja i procesy wietrzenia mogły zmienić strukturę tworzywa. M. Jaworski, J. Krauze, A. Lempka i S. Richter (1970, s. 230-238) przebadali przedmioty zabytkowe z wykopalisk w Jugosławii, m.in. z miejscowości Nin koło Zadaru i Prozor w Chorwacji. Obserwując widmo w podczerwieni stwierdzili występowanie charakterystycznego pasma absorpcji w zakresie od 8,0 do 9,0μ. W ten sposób udało się im posegregować surowiec tych przedmiotów na pochodzący znad Bałtyku, z Ukrainy i z Sycylii. Podobne badania prowadził G. Guerreschi (1970, s. 235-257; tenże 1975, s. 321-327), dzieląc przedmioty zabytkowe uzyskane z wykopalisk i znajdujące się w muzeach we Włoszech na wykonane z surowca bałtyckiego i niebałtyckiego. S. S. Sawkiewicz, I. A. Szaks (1970, s. 265-267), badając surowiec bursztynowy z terenów Kaliningradu, Białorusi i Ukrainy, stwierdzili, że analizowane okazy mają identyczne widmo absorpcyjne w zakresie od 8,0 do 9,0μ, jak bursztyn bałtycki. Twierdzą więc, że gatunek ten występuje nie tylko na południowych wybrzeżach Bałtyku i Morza Północnego, ale także na Ukrainie, skąd mógł być przywożony do krajów śródziemnomorskich. Badania surowca bursztynowego wspomnianą metodą prowadzili także T. Urbański, S. Bembenek, S. Malinowski (1971, s. 227-229) i Z. Gwiazda (1975, s. 229-336), uzyskując podobne wyniki w zakresie widma 8,5-8,7μ.

2.2.7. Spektrometria jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR)

Jądra atomów badanej substancji, znajdując się w warunkach zmiennego pola magnetycznego w stałym promieniowaniu elektromagnetycznym, zachowują się inaczej w węglowodorach alifatycznych, acyklicznych, aromatycznych i olefinowych. Oceniając widmo otrzymane na spektrometrze, można określić rodzaj węglowodorów występujących w badanym materiale. C. W. Beck, C. A. Fellows i E. Mc Kennan (1974, s. 226-235) przeprowadzili analizę składu chemicznego bursztynu i kalafonii sosnowej. Stwierdzili odmienność budowy i organicznego składu chemicznego tych dwóch substancji.

http://rcin.org.pl

2.2.8. Badanie elektronowego spinu rezonansowego (ESR)

T. Urbański (1967, s. 277-279) badając natężenie sygnału elektronowego spinu rezonansowego wykrył, że natężenie to określa rodzaj i wielkość magnetyzmu, a to pozwala na stwierdzenie obecności określonego rodzaju wiązań chemicznych i konfiguracji atomów w analizowanym tworzywie. Wykonując szereg doświadczeń, m.in. z bursztynem, spostrzegł, że sygnał ESR może być różny. Natężenie sygnału było inne w próbce materiału rozdrobnionego, utartego, niż nierozdrobnionego. Materiał, na który działano mechanicznie, emitował znacznie intensywniejszy sygnał, nawet 10-krotnie. T. Urbański, S. Bembenek i S. Malinowski (1971, s. 377-381) rozwinęli dalej te badania. Pozwoliły one na stwierdzenie, że podczas ucierania bursztynu powstają związki chemiczne zwane monoterpenami. Zjawisko to, wg T. Urbańskiego, powodowane jest przez energię wytworzoną podczas mechanicznego działania na bursztyn. Energia ta powoduje rozrywanie się wiązań kowalencyjnych w molekule bursztynu i powstawanie cząstek zwanych wolnymi rodnikami, które przegrupowując się mogą tworzyć nowe związki, np. d^3 — karen. T. Urbański wysunął hipotezę dotyczącą elektryzacji bursztynu przy pocieraniu. Elektryzacja ta spowodowana jest powstawaniem wspomnianych wyżej wolnych rodników oraz działaniem na nie wysokiej temperatury, która powstaje podczas tarcia. Działanie to może powodować utratę lub zysk elektronu. T. Urbański (1977, s. 785-787) opisał badania ESR próbek surowca bursztynowego pochodzącego z różnych terenów geograficznych, m.in. z Polski (okolice Gliwic), z ZSRR (Tajgenos), oraz kalafonii i afrykańskiego kopalu. Stwierdził wyraźne wzmocnienie sygnału elektronowego spinu rezonansowego w surowcu pochodzącym z Tajgenos. Przyczyną tego wzmocnienia jest obecność w nim jonu manganowego Mn^{+2}. Spostrzeżenie to jest bardzo interesujące, gdyż badania nieorganicznego składu chemicznego próbki tego bursztynu przeprowadzone przez S. Skalską (T. Dziekoński 1975, s. 337-344) wykazały wyższą niż w innych bursztynach zawartość wymienionego pierwiastka (ok. 0,01%). Podobny wynik, tzn. wyższą zawartość manganu w surowcu z Tajgenos, uzyskała autorka niniejszej pracy (por. ryc. 2h). Cytowane badania T. Urbańskiego miały na celu określenie przydatności metody pomiaru natężenia sygnału elektronowego spinu rezonansowego (ESR) do studiów nad pochodzeniem bursztynu. Autor określa tę metodę jako pomocniczą dla badań chemicznych.

2.2.9. Badania mikroskopowe

Mikroskopia, w szczególności mikroskopia elektronowa zastosowana do badania struktury bursztynu, może przyczynić się do poznania kształtu jego makrocząsteczki, do rozpoznania ukształtowania powierzchni, przeźroczystości i nieprzeźroczystości, wtrąceń, dyfuzji składników, gru-

http://rcin.org.pl

bości skorodowanej warstwy itp. Badaniami mikroskopowymi za pomocą mikroskopu skaningowego zajmowali się A. Flamini i G. Graziani (1975, s. 309-320). Wykryli oni m.in. wtrącenia siarczku i dwusiarczku żelaza w bursztynie bałtyckim oraz siarczanu wapnia i chlorku sodu w bursztynie sycylijskim. Z. Hensel (1975, s. 345-348), posługując się mikroskopem optycznym, badał w świetle spolaryzowanym grubość skorodowanej warstwy w bursztynie bałtyckim oraz penetrację niektórych jej składników w głąb materiału.

2.2.10. Spektralna analiza emisyjna

G. Müscher, H. J. Eichhoff, T. E. Haevernick (1970, s. 111-121) badali tą metodą nieorganiczny skład chemiczny surowca bursztynowego, który pochodził ze Związku Radzieckiego (Sambia), Szwajcarii, Sycylii, Libanu i Kanady. Wykonali 81 analiz czystego, nieskorodowanego bursztynu. Ilość materiału pobranego do analizy wynosiła 50 mg. W przeanalizowanym materiale wykryli na poziomie stężenia od 10^{-3} do 10^{-4}% następujące pierwiastki: żelazo (Fe), glin (Al), wapń (Ca), magnez (Mg), krzem (Si), bor (B), mangan (Mn), tytan (Ti), miedź (Cu), chrom (Cr), i wanad (V). W konkluzji autorzy stwierdzają, że badany przez nich bursztyn bałtycki zawiera znacznie mniejsze ilości mikroelementów niż kanadyjski i kijowski. Bursztyn kijowski jest zbliżony składem do bursztynu sycylijskiego, co uniemożliwia ich wyraźne rozróżnienie. Autorzy zwracają uwagę na niebezpieczeństwo wzbogacania bursztynu w mikroelementy przez glebę lub wymywanie ich przez wodę. W 1973 r. T. Dziekoński wraz ze specjalistami z Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie zajmował się oznaczaniem metali występujących w bursztynie w ilościach śladowych (1975, s. 337-344) metodą spektrograficzną w ultrafiolecie (UV). Przeanalizowano łącznie 14 okazów surowca bursztynowego z terenów Polski, NRD, ZSRR, Sycylii i Zanzibaru. Badano części skorodowane i czysty materiał. Stwierdzono duże wzbogacenie ilościowe i jakościowe części skorodowanej w stosunku do czystego surowca, np. zawartość glinu w tej samej próbce czystego, nieskorodowanego tworzywa wynosiła 0,001%, w skorodowanej części 0,01%. Ilość materiału użytego do wykonania jednego oznaczenia wynosiła 1 g. Próbkę tę spalano na popiół i dalej analizowano na spektrografie dużej dyspersji. Autor przyznaje, że konieczność pobrania tak dużej ilości materiału do analizy wyklucza zastosowanie tego sposobu analitycznego do badania przedmiotów zabytkowych. Sugeruje wykorzystywanie do badań (w przypadku badań kompleksowych) nierozpuszczalnych pozostałości po oznaczeniach organicznych. Podobne badania metodą fluorescencji rentgenowskiej (x-fluorescencja) przeprowadziły M. C. Calvi i B. M. Stievano (1978, s. 190-203). Przeanalizowano kilka przedmiotów zabytkowych pochodzących z grobów w Padwie, Akwilei i Carcere d'Este. Stwierdzono obec-

http://rcin.org.pl

ność następujących pierwiastków: żelaza, chromu, miedzi i ołowiu. Autorki krytycznie oceniają przydatność zaprezentowanej metody do badania przedmiotów zabytkowych, m.in z powodu konieczności pobrania dużej ilości materiału do analizy i jego specjalnej preparatyki (wycięcie krążka, polerowanie powierzchni itp.).

2.2.11. Analiza aktywacyjna

Jest to metoda analizy oparta na reakcjach jądrowych zachodzących w badanym materiale pod wpływem aktywującego działania strumienia neutronów. Stosowana jest do badania nieorganicznego składu chemicznego różnych substancji bez ich chemicznego rozkładu. Metodę tę wprowadzili do badania bursztynu G. Müscher, H. J. Eichhoff i T. E. Haevernick (1970, s. 111-121). Oznaczyli zawartość złota. sodu, magnezu, skandu, żelaza, kobaltu i cynku w surowcu bursztynowym pochodzącym z ZSRR, Szwajcarii, Sycylii, Libanu i Kanady.

2.2.12. Podsumowanie

Na podstawie wyników omówionych w rozdziale 2 można stwierdzić, że nie ma metody, która by jednoznacznie i wyczerpująco określiła pochodzenie surowca bursztynowego. Każda z wymienionych metod wnosi coś nowego do problemu badania jego pochodzenia i budowy, np. spektrofotometria absorpcyjna w podczerwieni umożliwia rozróżnienie tzw. bursztynu bałtyckiego, spektralna analiza emisyjna w ultrafiolecie informuje o nieorganicznym składzie chemicznym, spektrometria masowa o składzie organicznym, a pomiar sygnału ESR o zakłóceniach w tym składzie, o wpływach zewnętrznych na skład i budowę bursztynu. Stosowanie coraz bardziej precyzyjnych metod, a także modyfikacja dotychczas stosowanych wzbogaci stan wiedzy o nim. W następnym rozdziale przedstawiony zostanie sposób modyfikacji spektralnej analizy emisyjnej w ultrafiolecie. Modyfikacja ta, poprzez podwyższenie wykrywalności metody, zmniejsza ilość materiału niezbędnego do wykonania analizy, co w przypadku badania przedmiotów zabytkowych ma istotne znaczenie.

3. ANALIZA NIEORGANICZNEGO SKŁADU CHEMICZNEGO BURSZTYNU. MODYFIKACJA METODY SPEKTROGRAFICZNEJ W ULTRAFIOLECIE (UV)

3.1. WPROWADZENIE

Według W. Grochowskiego (1976, s. 210) roślinny organizm żywy zawiera co najmniej 29 pierwiastków chemicznych, z których 16 stanowią metale, a 13 — niemetale. Autor dzieli te pierwiastki wg zawartości ich występowania na makroelementy, zaliczając do nich: węgiel, tlen, wo-

http://rcin.org.pl

dór i azot, a także sód, potas, wapń, magnez, chlor i fosfor, i na mikroelementy, czyli pierwiastki śladowe, które w organizmach roślinnych występują w bardzo małych ilościach w granicach stężeń od 10^{-2} do 10^{-11} % świeżej masy organicznej. Do mikroelementów zalicza: żelazo, miedź, cynk, kobalt, mangan, glin, molibden, wanad, siarkę, brom, jod, bor, krzem, a także (być może) arsen, ołów, cynę, tytan i nikiel. Związki mineralne utworzone z wymienionych pierwiastków są rozpuszczalne w soku komórkowym lub w płynach pozakomórkowych, bądź też występują jako nierozpuszczalne elementy tkanek. Wg W. Grochowskiego przeciętny skład surowca żywiczego w Polsce jest następujący: terpeny wraz z pochodnymi 21%, kwasy żywiczne 70%, rezeny 4%, woda i zanieczyszczenia stałe 5%.

Zakładając, że proces wegetacji żywicujących drzew sprzed milionów lat był podobny do wegetacji drzew współczesnych i że rośliny współżyły z otaczającym je środowiskiem w podobny sposób jak obecnie, czerpiąc z podłoża środki odżywcze, można przyjąć, iż mikroelementy znajdujące się w tym podłożu, być może charakterystyczne tylko dla danego terenu, były wchłaniane, przetwarzane i przekazywane przez organizm roślinny m.in. i do żywicy, która mogła wypływać na zewnątrz drzewa — zewnętrzna forma żywicowania, lub zatrzymywać się w jego wnętrzu, np. pod korą — wewnętrzna forma żywicowania. W przypadku zewnętrznego żywicowania nie wykluczony jest wzbogacający w mikroelementy wpływ środowiska otaczającego roślinę. Świeża, płynna żywica padając np. na glebę mogła wchłaniać znajdujące się w niej mikroelementy, wzbogacając w ten sposób swój nieorganiczny skład chemiczny. Stwierdzenie różnic w nieorganicznym składzie chemicznym żywic pochodzących z różnych terenów, zwłaszcza obecności lub nieobecności niektórych mikroelementów, może informować o pochodzeniu badanego okazu.

Celem pracy rozpoczętej w 1976 r. w Centralnym Laboratorium Instytutu Historii Kultury Materialnej PAN w Warszawie w ramach działalności Polsko-Włoskiej Interdyscyplinarnej Grupy Roboczej było opracowanie metody analitycznej, która umożliwiłaby wykrycie wspomnianych różnic w nieorganicznym składzie chemicznym złóż bursztynu oraz przedmiotów zabytkowych z tego minerału.

3.2. PROBLEMY ANALITYCZNE OZNACZANIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

Przystępując do oznaczania mikroskładników nieorganicznych w bursztynie, należy liczyć się ze złożonością składu tego głównie organicznego tworzywa. Materiał ten stwarza wszystkie problemy istniejące w analityce oznaczeń śladowych (J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński 1973). Dodatkową trudnością jest mała ilość materiału, którą można dysponować w pracach analitycznych (z obawy przed uszkodzeniem

http://rcin.org.pl

przedmiotu zabytkowego ilość materiału pobranego do analizy nie powinna przekraczać 10 do 20 mg czystego tworzywa). Biorąc pod uwagę te wszystkie czynniki, należało wybrać taki sposób postępowania analitycznego, który pozwoliłby uzyskać z niewielkiej próbki bursztynu maksimum informacji o jego jakościowym i w przybliżeniu ilościowym składzie (L. Koziorowska 1981, s 40-41).

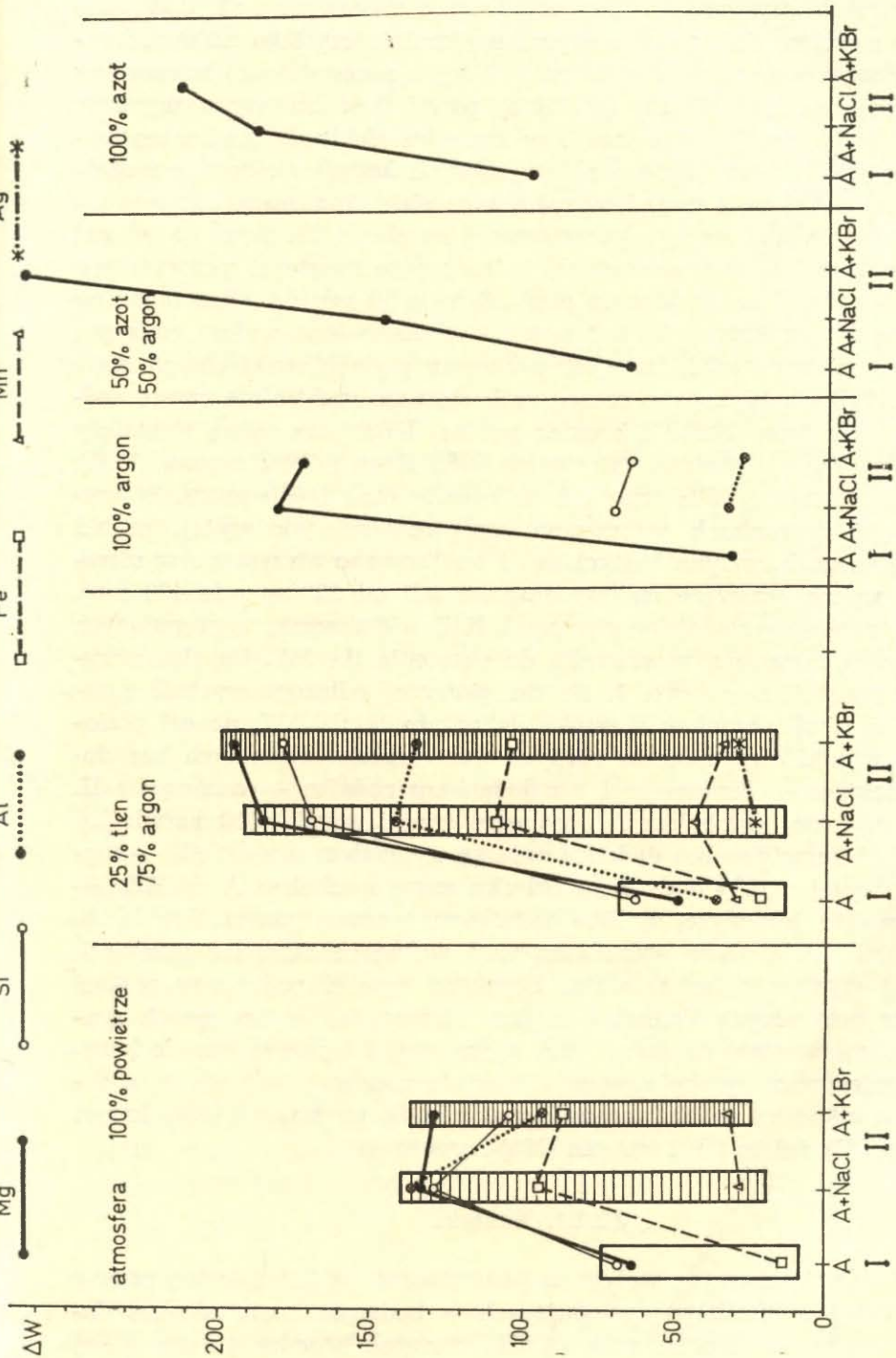
W spektralnej analizie emisyjnej źródłem informacji o składzie chemicznym badanej substancji są linie widmowe. Pojawienie się w widmie charakterystycznych linii widmowych danego pierwiastka świadczy o jego obecności w analizowanym tworzywie, natężenie tych linii informuje o jego ilości. Znajomość procesów parowania materiału w elektrodzie w określonych warunkach wzbudzenia oraz zjawisk zachodzących podczas wzbudzania próbki w przestrzeni międzyelektrodowej umożliwia analitykowi, w zależności od potrzeb, sterowanie nimi. Szczególnie jest to potrzebne w przypadku oznaczeń zawartości śladowych. W praktyce analitycznej znany jest fakt, że granice wykrywalności pierwiastków, a więc najmniejsze ich stężenie wykrywalne w danych warunkach, dla różnych pierwiastków oznaczanych tą samą metodą, różnią się często od siebie o dwa lub więcej rzędów wielkości (Zagadnienia podstawowe 1972). Wspomniane granice wykrywalności dla większości pierwiastków można osiągnąć poprzez podwyższenie natężenia linii widmowej pierwiastka oraz poprzez obniżenie tła. Zwiększenie natężenia linii analitycznej uzyskuje się dodając do badanej substancji tzw. odczynniki termochemiczne, inaczej zwane nośnikami (E. Schroll 1963, s. 198-212); tenże 1967, s. 911; B. Strzyżewska 1972, s. 227-238), które dzięki swoim własnościom chemicznym i fizycznym pełnią rolę źródła elektronów warunkujących procesy zachodzące podczas wzbudzania próbki w elektrodzie i przestrzeni międzyelektrodowej (plaźmie) oraz ułatwiają transport badanego materiału z elektrody do plazmy. Zapobiegają także tworzeniu się w elektrodzie grafitowej trudno lotnych związków, np. węglików. Takimi odczynnikami są, m.in. chlorki, bromki i siarczki.

Na zwiększenie wykrywalności metody ma wpływ skład atmosfery gazowej, w której odbywa się wzbudzenie materiału. I tak na przykład zwiększenie zawartości tlenu podwyższa temperaturę elektrod, a to wpływa dodatnio na procesy parowania, dodanie zaś argonu obniża tło i powoduje wzrost natężenia linii widmowych o wyższym potencjale wzbudzenia (linie trudniej wzbudzalne) (T. Babadag 1963, s. 207-215; W. Sokołowska 1980).

3.2.1. Badanie wpływu nośników i gazowej atmosfery ochronnej na wykrywalność wybranej metody analitycznej

Określono ten wpływ analizując w różnych warunkach wzbudzenia czysty, nieskorodowany bursztyn bałtycki pochodzący z okolic Gdańska. 4 g bursztynu, izolując od wpływów zanieczyszczeń zewnętrznych, ucie-

http://rcin.org.pl



Ryc. 1. Zmiana natężenia charakterystycznej linii widmowej pierwiastka oznaczonego w bursztynie w zależności od składu gazowej atmosfery ochronnej bez dodatku nośnika — oznaczenie I i z dodatkiem nośnika — oznaczenie II

Rys. L. Koziorowska

Fig. 1. Dependence of spectral line intensity of an element determined in amber on the gas protective atmosphere composition without a carrier — designation I, and with a carrier — designation II

http://rcin.org.pl

rano w moździerzu agatowym na drobny proszek. Proszek ten mieszano ze spektralnie czystym grafitem w stosunku wagowym 1 : 1, dodawano 10% w stosunku do ilości bursztynu, spektralnie czystego nośnika i całość homogenizowano w moździerzu. Z tej ujednorodnionej mieszaniny odważano porcje po 42 mg (w takiej porcji ilość bursztynu wynosiła 20 mg), każdą porcję umieszczano w kraterku elektrody grafitowej wysokiej czystości firmy Ringsdorff (wymiary i kształt elektrody: średnica 4 mm, głębokość 6 mm) i wzbudzano w różnych atmosferach ochronnych w łuku prądu stałego, początkowo o natężeniu 5A przez 15 sekund (etap spalania części organicznych), a następnie natężenie podwyższano do 10A i wzbudzano w dalszym ciągu, łącznie 90 sekund. Otrzymane na spektrografie siatkowym PGS-2 firmy Carl Zeiss-Jena widmo emisyjne badanych próbek zostało zarejestrowane na płytach spektralnych Agfa Gaevert 24B 50. Wykonano szereg prób stosując spektralnie czyste nośniki: chlorek sodu (NaCl) i bromek potasu (KBr) oraz różne atmosfery ochronne: 100% powietrza, mieszaninę 25% tlenu i 75% argonu, 100% argonu, mieszaninę 50% argonu i 50% azotu oraz 100% azotu. W wymienionych warunkach wzbudzano spreparowane, jak wyżej, próbki wspomnianego bursztynu bałtyckiego i analizowano otrzymane w ultrafiolecie widmo emisyjne (zakres długości fali od 220 nm do 400 nm), mierząc natężenie charakterystycznych linii widmowych, występujących w badanym materiale, w stosunku do natężenia tła ΔW. Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 1. Na osi pionowej odłożono wartość natężenia linii analitycznej w stosunku do natężenia tła ΔW, na osi poziomej — wyniki otrzymane w różnych atmosferach ochronnych bez dodatku nośnika — oznaczenie I i z dodatkiem nośnika — oznaczenie II. Na osi poziomej symbolem A oznaczono średni wynik z 10 naświetlań dla próbki bursztynu bez dodatku nośnika, symbolem A + NaCl — wynik jak wyżej z 10% dodatkiem chlorku sodu, symbolem A + KBr — średni wynik jak wyżej z 10% dodatkiem bromku potasu. Próbki A, A + NaCl, A + KBr wzbudzano w 5 rodzajach atmosfer gazowych o wyżej wymienionym składzie. Uzyskane wyniki podano w postaci punktów połączonych liniami prostymi, otrzymując w ten sposób graficzny obraz wzrostu natężenia linii widmowej. Po prawej stronie krzywych umieszczono symbole pierwiastków chemicznych wykrytych w danych warunkach w analizowanym bursztynie. Są to: magnez (Mg), krzem (Si), glin (Al), żelazo (Fe), mangan (Mn) i srebro (Ag).

3.2.1.1. Wnioski

Najbardziej korzystny wpływ na podwyższenie wykrywalności prawie wszystkich pierwiastków występujących w badanym materiale ma dodatek nośnika — chlorku sodu (NaCl). Dodatek bromku potasu (KBr)

http://rcin.org.pl

nie wprowadził korzystniejszych zmian. Najodpowiedniejszą gazową atmosferą ochronną okazała się mieszanina składająca się z 25% tlenu i 75% argonu. Zmniejsza ona wyraźnie tło, co umożliwia wykrycie bardzo słabych linii widmowych, w tym przypadku linii srebra, i wykorzystanie obszaru widma emisyjnego powyżej 350 nm, co w atmosferze powietrza i pozostałych gazów jest nieosiągalne. Obecność tlenu ułatwiła wzbudzenie pierwiastków trudniej wzbudzalnych. W atmosferze czystego argonu, mieszaniny argon—azot czy też czystego azotu jest to niemożliwe.

3.3. ZASTOSOWANIE OPRACOWANEJ METODY DO BADANIA MIKROPRÓBEK SUROWCA BURSZTYNOWEGO POCHODZĄCEGO Z RÓŻNYCH REJONÓW GEOGRAFICZNYCH

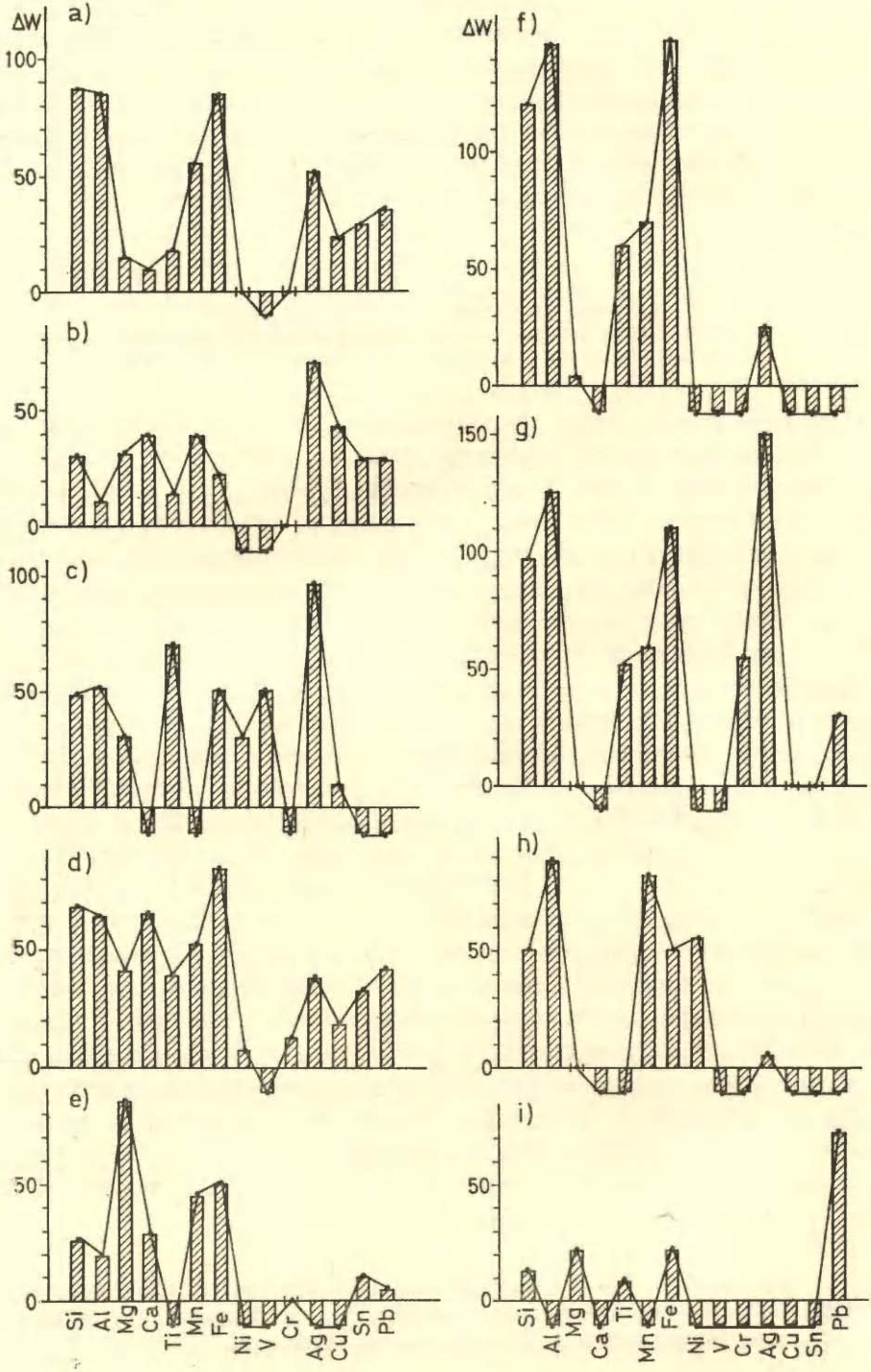
Zaprezentowany wyżej sposób analityczny zastosowano do badania nieorganicznego składu chemicznego czystego, nieskorodowanego surowca bursztynowego, pochodzącego z terenów Polski, NRD, ZSRR, Czechosłowacji [2], Sycylii i Dominikany, oraz surowca przedmiotu zabytkowego z okresu rzymskiego, który znajduje się w zbiorach muzeum w Akwilei.

Do spreparowanej 20-miligramowej próbki nieskorodowanego bursztynu (szczegóły podano w rozdziale 3.2.1.) dodano nośnik chlorek sodu (NaCl) i wzbudzano w atmosferze gazowej o składzie: 25% tlenu i 75% argonu. Zarejestrowane na kliszy spektralnej widmo emisyjne badanego okazu oceniano jakościowo, następnie mierzono natężenie charakterystycznej linii widmowej. Określono w ten sposób zawartość wykrytego pierwiastka w stosunku do pozostałych. Stwierdzono obecność następujących pierwiastków (kolejność podaję zgodnie z ryc. 2): krzemu (Si), glinu (Al), magnezu (Mg), wapnia (Ca), tytanu (Ti), manganu (Mn), żelaza (Fe), niklu (Ni), wanadu (V), chromu (Cr), srebra (Ag), miedzi (Cu), cyny (Sn), ołowiu (Pb). Otrzymane rezultaty przedstawiono na ryc. 2 i 3. Na osi poziomej umieszczono symbole chemiczne pierwiastków występujących w badanym bursztynie, na osi pionowej podano natężenie charakterystycznej linii widmowej oznaczonego pierwiastka w stosunku do tła $-\Delta W$. Punkty występujące powyżej osi poziomej określają obecność danego pierwiastka w próbce oraz jego przybliżoną zawartość w stosunku do pozostałych elementów. Punkty na osi poziomej oznaczają bardzo małą, prawie niemierzalną zawartość, punkty poniżej osi poziomej — niewystępowanie danego pierwiastka w analizowanym okazie.

---

[2] Przeanalizowane próbki surowca bursztynowego są to okazy pochodzące z Muzeum Ziemi PAN w Warszawie oraz z kolekcji Goepperta, która znajduje się w Muzeum Mineralogicznym Uniwersytetu we Wrocławiu.

http://rcin.org.pl



http://rcin.org.pl

3.3.1. Omówienie wyników

Na podstawie rezultatów analizy przebadany surowiec można podzielić na dwie grupy materiałowe różniące się ilością i jakością nieorganicznych zanieczyszczeń. Grupa przedstawiona na ryc. 2 charakteryzuje się dużą ilością zanieczyszczeń, grupa przedstawiona na ryc. 3 ma ich znacznie mniej.

Rozpatrując wyniki zaprezentowane na ryc. 2, można stwierdzić podobieństwo jakościowego i ilościowego składu nieorganicznego surowca pochodzącego z Sambii (2a), Jastrzębiej Góry (forma soplowata, zewnętrzna — 2b) i Kurpiów (2d). Próbki te zawierają (chociaż w różnych ilościach) pospolite pierwiastki, jak: krzem (Si), glin (Al), magnez (Mg), wapń (Ca), tytan (Ti), a także mangan (Mn), żelazo (Fe) i rzadziej występujące: nikiel (Ni), chrom (Cr), srebro (Ag), miedź (Cu), cyna (Sn) i ołów (Pb). Nie występuje w nich wanad (V). Surowiec bursztynowy pochodzący z Gdańska (2c) różni się jakościowym i ilościowym składem od wymienionych wyżej, zawiera jednak, podobnie jak one, znaczne ilości srebra oraz niewielkie — miedzi. Próbki surowca bursztynowego z okolic Poczdamu (2f) i Głogowa (2g) są prawie identyczne i dość zbli-

---

Ryc. 2. Nieorganiczny skład chemiczny surowca bursztynowego pochodzącego z różnych obszarów geograficznych

a — Sambia, ZSRR, nr inw. 7567[1], bursztyn bałtycki; *b* — Jastrzębia Góra, Polska, nr inw. 3361, forma soplowata, zewnętrznego żywicowania, bursztyn bałtycki; *c* — Gdańsk, Polska, bursztyn znaleziony współcześnie w okolicy Gdańska; *d* — Surowe (Kurpie), Polska, nr inw. 15, fragment formy powierzchniowego nacieku, bursztyn bałtycki; *e* — Sycylia, Włochy, bursztyn znaleziony współcześnie, przy ujściu rzeki Simeto, okaz dostarczony do IHKM przez mgr. P. Szackiego, bursztyn sycylijski; *f* — Poczdam wyspa Pfanem, NRD, okaz znaleziony w morenie, ze zbiorów Goepperta, bursztyn bałtycki; *g* — Głogów, Polska, ze zbiorów Goepperta, bursztyn bałtycki; *h* — Tajgenos (Kamczatka), ZSRR, ze zbiorów Goepperta, bursztyn syberyjski; *i* — Dominikana, okaz przekazany do IHKM przez prof. T. Urbańskiego

Rys. L. Koziorowska

Fig. 2. Non-organic chemical composition of amber raw materials coming from various geographical regions

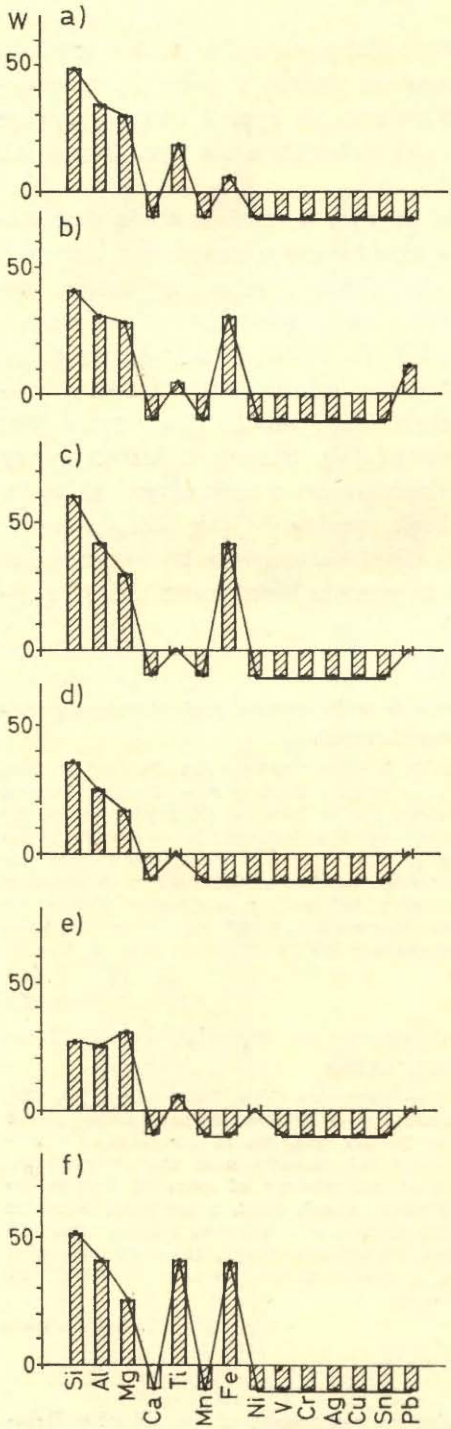
a — Sambia, USSR, inv. No. 7567[1], Baltic amber; *b* — Jastrzębia Góra, Poland, inv. No. 3361, icicle-like form of external fossilization, Baltic amber; *c* — Gdańsk, Poland, amber found recently near Gdańsk; *d* — Surowe (Kurpie region), Poland, inv. No. 15, fragment of a surface fossil, Baltic amber; *e* — Sicily, Italy, amber found recently near the Simeto river mouth. A specimen handed over to the Institute of the History of Material Culture by P. Szacki, M. A., Sicilian amber; *f* — Potsdam, Pfanem island, GDR, a specimen found in the moraine, from the collection of Goeppert, Baltic amber; *g* — Głogów, Poland, from the collection of Goeppert, Baltic amber; *h* — Taigenos, Kamchatka, USSR, from the collection of Goeppert, Siberian amber; *i* — San Domingo, a specimen handed over to IHMC, by Prof. T. Urbański

Drawn by L. Koziorowska

---

[1] Numery inwentarzowe odnoszą się do okazów pochodzących ze zbiorów Działu Bursztynu Muzeum Ziemi PAN w Warszawie.

http://rcin.org.pl



Ryc. 3. Nieorganiczny skład chemiczny różnych okazów surowca bursztynowego

a — Jastrzębia Góra, Polska, nr inw. 3361, forma wewnętrzna (wewnętrznego żywicowania), bursztyn bałtycki; *b* — okaz wyłowiony z rzeki Wieprzy, koło Słupska, Polska, nr inw. 18384. bursztyn bałtycki; *c* — bursztyn z kopalni węgla brunatnego w Weigersdorf, napis „Zur Glück" nad bramą kopalni, obecnie Wigancice Żytawskie pow. Zgorzelec, Polska, ze zbiorów Goepperta, bursztyn bałtycki; *d* — Możdżanowo, Polska, nr inw. 16835, bursztyn bałtycki; *e* — Czechosłowacja, nr inw. 2149, żywica kredowa (walchowit); *j* — Kijów, USRR, nr inw. 17215, bursztyn ukraiński

Rys. L. Koziorowska

Fig. 3. Non-organic chemical composition of various amber raw materials

a — Jastrzębia Góra, Poland, inv. No. 3361, internal fossil, Baltic amber; *b* — specimen fished out from the Wieprza river near Słupsk, Poland, inv. No. 18384, Baltic amber; *c* — amber from the brown coal mine in Weigersdorf, the inscription "Zur Glück" over the gate to the mine, at present Wigancice Żytawskie, Zgorzelec district, Poland, from the collection of Goeppert, Baltic amber; *d* — Możdżanowo, Poland, inv. No. 16835, Baltic amber; *e* — Czechoslovakia, inv. No. 2149, chalk resin (walchowit); *j* — Kiev, USSR, inv. No. 17215, Ukrainian amber

Drawn by L. Koziorowska

http://rcin.org.pl

żone do okazu z Gdańska (2c). Obok srebra występują w nich: mangan, tytan i żelazo. Surowiec z Tajgenos (2h) podobny jest do surowca pochodzącego z Poczdamu, Głogowa i Gdańska, zawiera także (choć w niewielkich ilościach) srebro, lecz charakterystyczną cechą jego składu jest wyraźna dominacja ilościowa manganu oraz znaczne ilości niklu. Bursztyn sycylijski (2e) cechuje dominacja magnezu, mierzalne zawartości żelaza i manganu oraz chrom. Nie zawiera on w swoim składzie srebra i miedzi, jedynie niewielkie ilości cyny i ołowiu. Surowiec dominikański jest w stosunku do pozostałych najmniej zanieczyszczony. W jego składzie wyróżnia się, obok występujących w niewielkich ilościach magnezu, tytanu i żelaza, ołów. Stwierdzono brak srebra, miedzi i cyny.

Ogólnie oceniając materiał przedstawiony na ryc. 2 można uznać, że bursztyn pochodzący z kręgu bałtyckiego (Sambia, Jastrzębia Góra, Gdańsk, Kurpie, Głogów, Poczdam) charakteryzuje się zbliżonym składem jakościowym i ilościowym. Każda przebadana próbka zawiera srebro, czego nie stwierdzono w surowcu z Sycylii i Dominikany. Bursztyn syberyjski (Tajgenos) ma skład zbliżony do składu bursztynu bałtyckiego, jednak dominacja manganu i znaczne ilości niklu odróżniają go od tego ostatniego (por. uwaga w podrozdziale 2.2.8.).

Na ryc. 3 przedstawiono wyniki analizy surowca o znacznie uboższym składzie, który także pochodzi z obszaru bałtyckiego. Okaz wyłowiony z rzeki Wieprzy koło Słupska (3b) i okaz ze Zgorzelca (3c) są identyczne. W obydwu przypadkach występują te same i w podobnych ilościach mikroelementy. Są to krzem, magnez, tytan, żelazo i ołów. Bardzo zbliżony składem do wymienionych dwóch jest surowiec z Jastrzębiej Góry (forma wewnętrzna — 3a) i z Możdżanowa koło Słupska (3d), chociaż w przypadku surowca z Jastrzębiej Góry nie stwierdzono obecności ołowiu, a w okazie z Możdżanowa — żelaza. Surowiec z Czechosłowacji (3e) nie zawiera żelaza, zawiera niewielkie ilości niklu. Bursztyn kijowski (3f) najbardziej swoim składem przypomina bursztyn z Jastrzębiej Góry (3a). Obydwa mają taki sam skład jakościowy, różnią się jedynie ilością tytanu i żelaza.

Omówiony wyżej materiał analityczny zestawiono w tabeli 1, podając następujące jego dane: wiek, miejsce znalezienia i inne informacje. Analiza wyników przedstawionych w tej tabeli nasuwa następujące spostrzeżenia [4]:

[4] Materiał do analizy pobierano bardzo starannie, bez jakichkolwiek zanieczyszczeń: korozją, wtrąceniami ciał stałych, a także wtrąceniami zewnętrznymi, które mogły być wniesione do materiału podczas jego preparatyki do analizy. 20-miligramową próbkę materiału pobierano czasami z dużych okazów, np. z 11-gramowego okazu z Gdańska, 6 g z Kurpi, a także z małych, Dominikana — 0,2 g, Czechosłowacja — 0,6 g, Kijów — 0,6 g. W każdym przypadku usuwano wszelkie zanieczyszczenia; jeżeli było to niemożliwe, wówczas takiego okazu nie analizowano. Każdorazowo także wykonywano i uwzględniano tzw. „ślepą próbę", badając w ten sposób czystość dodawanych odczynników.

http://rcin.org.pl

Tabela 1. Zestawienie wyników analizy nieorganicznego składu chemicznego przebadanych okazów bursztynu bałtyckiego z innymi danymi

Table 1 Comparison of the results of the analysis of the non-organic composition of the examined amber specimens with other data

Lp.	Miejsce znalezienia okazu	Wiek[5]	Nieorganiczny skład chemiczny Ilość zanieczyszczeń		Obecność srebra	Forma żywicowania			Rodzaj otaczającego środowiska			Uwagi
			mała	duża		wewn.	zewn.	nieznana	gleba	woda: rzeka	woda: morze	
1.	Czechosłowacja	kreda	+	–	–	–	–	+	+	–	–	
2.	Sambia	trzeciorzęd eocen górny	–	+	+	–	–	+	+	–	–	
3.	Gdańsk	z osadów holoceńskich	–	+	+	–	–	+	–	–	+	Brak wymywającego działania wody
4.	Kijów	trzeciorzęd	+	–	–	–	–	+	+	–	–	Brak wzbogacającego działania gleby
5.	Możdżanowo, koło Słupska	trzeciorzęd oligocen	+	–	–	–	–	+	+	–	–	jak wyżej, patrz lp. 11
6.	Surowe (Kurpie)	z osadów plejstoceńskich	–	+	+	–	+	–	+	–	–	
7.	Jastrzębia Góra	z osadów holoceńskich	–	+	+	–	+	–	–	–	+	patrz uwaga lp. 3
8.	Jastrzębia Góra	„ „	+	–	–	+	–	–	–	–	+	
9.	Poczdam	z moreny	–	+	+	–	–	+	+	–	–	
10.	Głogów	nieznana	–	+	+	–	–	+	+	–	–	
11.	Bursztyn wyłowiony z rzeki Wieprzy k/Słupska	z osadów holeceńskich	+	–	–	–	–	+	–	+	–	porównaj lp. 5
12.	Zgorzelec	nieznany	+	–	–	–	–	+	+	–	–	

[5] Dane dla okazów pochodzących ze zbiorów Działu Bursztynu Muzeum Ziemi PAN w Warszawie podaję wg informacji przekazanej przez B. Kosmowską-Ceranowicz. Dla pozostałych okazów — wg tabeli dotyczącej ważniejszych znalezisk na złożach wtórnych w okresie III- i IV-rzędu, opracowanej przez B. Kosmowską-Ceranowicz, którą cytuję za A. Pęczalską 1982, s. 53.

http://rcin.org.pl

1. Nie można stwierdzić wyraźnego wpływu na nieorganiczny skład chemiczny surowca bursztynowego, wymywającego działania wody z rzeki lub morza oraz wzbogacającego gleby. Przykłady: okaz pochodzący z Gdańska (lp. 3), wyłowiony z morza, posiada skład „bogaty" w mikroelementy, zawiera srebro; okaz wyłowiony z rzeki Wieprzy (lp. 11) — skład „ubogi" w mikroelementy, podobny do okazu wydobytego ze złoża w Możdżanowie (lp. 5); z dwóch okazów znalezionych na plaży w Jastrzębiej Górze (lp. 7 i 8) okaz lp. 7 ma skład „bogaty" w mikroelementy, a okaz lp. 8 — „ubogi"; okaz z Kijowa (lp. 4) znaleziony w osadzie ma skład „ubogi"; Czechosłowacja (lp. 1), znaleziony w skale — skład „ubogi" w mikroelementy.

2. Wiek nie ma istotnego znaczenia. W pokładach starszych znajdują się okazy zarówno o „ubogim" składzie, np. Czechosłowacja (lp. 1), Kijów (lp. 4), Możdżanowo (lp. 5), jak i „bogate", np. Sambia (lp. 2).

3. Wpływ na jakościowy i ilościowy skład nieorganiczny surowca bursztynowego ma sposób żywicowania, forma żywicowania (?). Jako przykład mogą posłużyć egzemplarze pochodzące z Jastrzębiej Góry, lp. 7 i 8, oraz z Kurpiów, lp. 6. Okaz z Jastrzębiej Góry, lp. 7 (forma soplowata zewnętrznego żywicowania), ma „bogaty" skład. Okaz znaleziony także w Jastrzębiej Górze w takich samych warunkach środowiskowych, lecz będący wynikiem wewnętrznego żywicowania, ma „ubogi" w mikroelementy nieorganiczny skład chemiczny. Kurpie, lp. 6 — okaz powstały wskutek zewnętrznego żywicowania, posiada skład „bogaty" w mikroelementy.

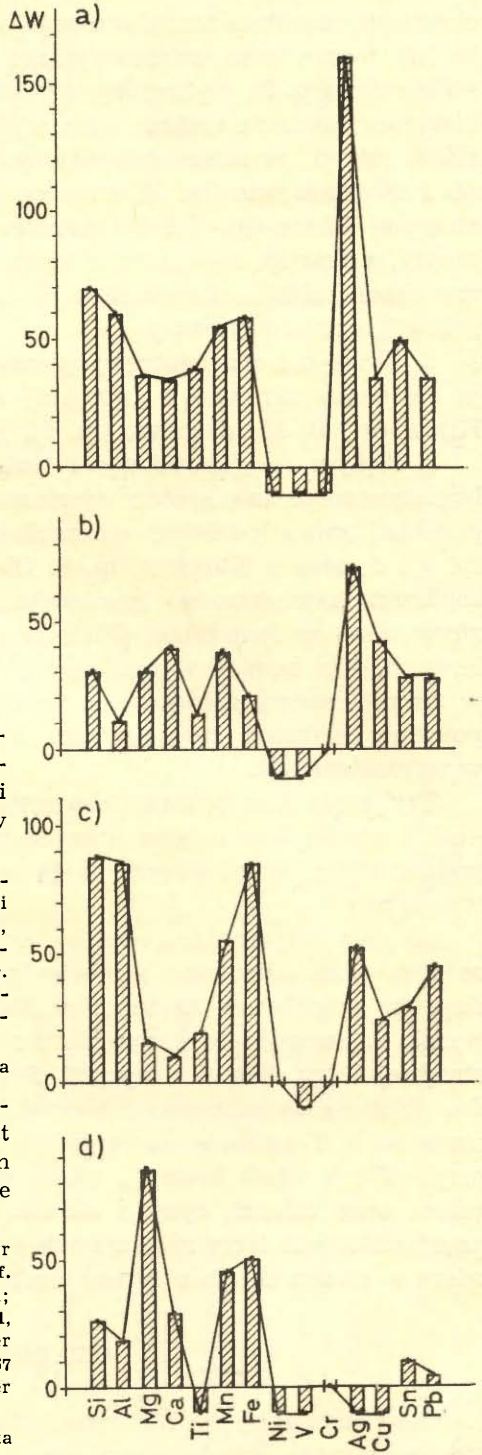
Zbyt mała ilość przeanalizowanego materiału nie upoważnia do uogólnień i wyciągania daleko idących wniosków. Niemniej wydaje się, że podane wyżej spostrzeżenia mogą być przydatne w dalszych badaniach tego typu.

Jak już wspomniano, oprócz surowca bursztynowego pochodzącego ze złóż, przeanalizowano surowiec przedmiotu zabytkowego, który znajduje się w zbiorach muzeum w Akwilei. Na ryc. 4 podano otrzymane wyniki w zestawieniu z wynikami analizy surowców pochodzących z Jastrzębiej Góry, Sambii i Sycylii. Przedmiot zabytkowy *a* ma skład bardzo zbliżony do surowca z Jastrzębiej Góry (forma zewnętrznego żywicowania *b* i surowca sambijskiego *c*). We wszystkich wymienionych przypadkach, obok krzemu, glinu, magnezu, wapnia, tytanu, manganu, żelaza oraz miedzi, cyny i ołowiu, występuje też srebro. Skład tego przedmiotu jest inny niż surowca sycylijskiego *d*. Surowiec ten nie zawiera w swoim składzie tytanu, srebra i miedzi.

4. ZAKOŃCZENIE

Zaprezentowany w niniejszej pracy sposób analityczny oznaczania nieorganicznego składu chemicznego bursztynu, dzięki małej zużywalności materiału do wykonania analizy i dobrej wykrywalności, stworzył

http://rcin.org.pl



Ryc. 4. Nieorganiczny skład chemiczny surowca przedmiotu zabytkowego, znajdującego się w zbiorach muzeum w Akwilei i surowców bursztynowych z terenów nadbałtyckich i Sycylii

a — przedmiot zabytkowy, próbka przekazana do CL IHKM przez prof. M. C. Calvi z muzeum w Akwilei; *b* — Jastrzębia Góra, Polska, nr inw. 3361, forma soplowata, zewnętrznego żywicowania (powtórzenie z ryc. 2b); *c* — Sambia, USRR, nr inw. 7567 (powtórzenie z ryc. 2a); *d* — Sycylia, Włochy (powtórzenie z ryc. 2e)

Rys. L. Koziorowska

Fig. 4. Non-organic chemical composition of the amber from a historical object from the collections of the Museum in Aquileia and of the ambers from the Baltic region and Sicily

a — historical object, a sample handed over to the Central Laboratory, IHMC, by Prof. M. C. Calvi from the museum in Aquileia; *b* — Jastrzębia Góra, Poland, inv. No. 3361, an icicle-like form, external fossil, (after Fig. 2b); *c* — Sambia, USSR, inv. No. 7567 (after Fig. 2a); *d* — Sicily, Italy, (after Fig. 2e)

Drawn by L. Koziorowska

http://rcin.org.pl

możliwości badania nie tylko surowca bursztynowego pochodzącego ze złóż, ale także surowca przedmiotów zabytkowych. Badania te, być może, przyczynią się do poznania nowych cech bursztynu. Niewątpliwym postępem w dotychczasowych fizykochemicznych badaniach tego tworzywa jest jego podział na bałtycki i niebałtycki (spektrofotometria w podczerwieni IR). Podział ten stanowi cenną informację w badaniach naukowych w archeologii. Budzi on jednak wątpliwości niektórych badaczy. D. Boškovič (1961, s. 11-12) omawiając przedmioty zabytkowe pochodzące z wykopalisk archeologicznych, m.in. w Petrova Crkva koło Novi Pazar w Jugosławii (ozdoby, figurki z głowami ludzkimi lub zwierzęcymi), opierając się na wynikach badań fizykochemicznych, przeprowadzonych przez chemików i geologa, stwierdził niebursztynowe pochodzenie tych znalezisk. Surowiec, z którego zostały one wykonane, różnił się od bursztynu bałtyckiego temperaturą topnienia, twardością, kruchością, strukturą wewnętrzną, podczas ogrzewania wydzielał inny niż bursztyn zapach, produkty suchej destylacji były także inne. Autor uważa, że jest to materiał znacznie młodszy od bursztynu bałtyckiego, pochodzący prawdopodobnie z Karpat, Sycylii lub nawet z Jugosławii. W cytowanej pracy D. Boškovič uważa, iż zróżnicowanie bursztynu na bałtycki i niebałtycki jest sztuczne i nie zawsze uzasadnione.

Z podsumowania całości przedstawionego w niniejszym artykule materiału wynika, że problem badania bursztynu, jego pochodzenia, budowy, składu chemicznego itp. jest nadal otwarty, wymagający dalszych, być może kompleksowych badań, które pozwoliłyby na jednoznaczne określenie gatunków i odmian tego tworzywa [6].

WYKAZ CYTOWANEJ LITERATURY

Wykaz skrótów

Studi — *Studi e ricerche sulla problematica dell'ambra, Consiglio Nazionale delle Ricerche,* Rzym 1975

Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim. — „Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, Série des sciences chimiques"

---

[6] Autorka pragnie serdecznie podziękować Pani doc. dr hab. Barbarze Kosmowskiej-Ceranowicz z Działu Bursztynu Muzeum Ziemi PAN w Warszawie za przekazane do badań okazy surowca bursztynowego i udzielenie wyczerpujących informacji na ich temat, Pani dr Wandzie Sokołowskiej z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie za rady i wskazówki analityczne, Pani dr Bożenie Strzyżewskiej z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie za uwagi i udostępnienie aparatury oraz Pani Barbarze Bartel, także z Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, za pomoc techniczną.

http://rcin.org.pl

Literatura

Babadag T.
1963 *Zur spektroskopischen Bestimmung schweranregbarer fluchtiger Elements,* „Zeitschrift für Analytische Chemie", t. 32B, s. 207-215.

Beck C. W.
1970 *Amber in Archaeology,* „Archaeology", t. 23, nr 1, s. 7-11.
1972 *Aus der Bernstein-Forschung,* „Naturwissenschaften", t. 59, s. 294-298.

Beck C. W., Fellows C. A., Mc Kennan E.
1974 *Nuclear resonance spectrometry in archeology,* Advances in Chemistry, Washington, nr 138, s. 226-235.

Beck C. W., Liu T.
1973 *Provenience analysis of Jugoslawian amber artifacts,* „Bulletin de l'Académie serbe des sciences et des arts. Section des sciences mathematiques", t. 7, s. 133-142.

Beck C. W., Wilbur E., Meret S.
1964 *Infra-red spectra and the origin,* „Nature", t. 201, nr 4916, s. 256-257.

Beck C. W., Wilbur E., Meret S., Kossove D., Kermanik K.
1965 *The infrared spectra of amber and the identification of Baltic amber,* „Archaeometry", t. 8, s. 96-109.

Bošković D.
1961 *De l'origine de „l'ambre" trouvé dans les localités illyro-grecques des Balkans,* „Bulletin de l'Académie serbe des sciences et des arts. Section de sciences sociales", Nouvelle série, t. 27, nr 8, s. 11-12.

Calvi M. C., Stievano B. M.
1978 *Proposte per lo studio della provienienza e della lavorazione dell'ambra,* „Aquileia Nostra", t. 49, s. 194-202.

Dziekoński T.
1975 *Utilité de la méthode de spectrographie d'emission dans les recherches sur les composants residuels de l'ambre,* [w:] Studi, t. 1, s. 337-344.

Eichhoff H. J., Mischer G.
1972 *Massenspektrometrische und Emissionsspektroskopische Untersuchungen an Bernstein zur Herkunftsbestimmung,* „Zeitschrift für Naturforschung", t. 276, s. 380-386.

Flamini A., Graziani G.
1975 *Studio preliminare di alcune ambre al microskopio elettronico a scansione,* [w:] Studi, t. 1, s. 309-320.

Gough L. J., Mills S.
1972 *The composition of succinite (Baltic Amber),* „Nature", t. 239, s. 527-528.

Grochowski W.
1976 *Uboczna produkcja leśna,* Warszawa, s. 210-211.

Guerreschi G.
1970 *Esame tecnico di reperti in ambra rinuvenuti nell'area tra Adige e Minicio,* Memorie del Museo Civico di Storia Naturale, Verona, t. 18 s. 235-257.
1975 *Relazione tecnica circa l'attivita di ricerca svolta nel settore analisi spettrofotometriche in IR di ambra provenienti da scavi archeologici,* [w:] Studi, t. 1, s. 321-327.

Gwiazda Z.
1975 *Recherches sur les spectres infrarouges des échantillons d'ambre d'origine variée,* [w:] Studi, t. 1, s. 329-336.

http://rcin.org.pl

Helm O.
1877 *Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernstein,* Archiv der Pharmacie, t. 2, s. 229-246.
1882 *Über die elementare Zusammensetzung der Osteebernsteins,* [w:] *Schriften der naturforschenden Gesellschaft,* Gdańsk, t. 5, s. 9-11.

Hensel Z.
1975 *Quelques méthodes physiques des recherches sur l'ambre,* [w:] Studi, t. 1, s. 345-348.

Hummel D.
1958 *Kunststoff-, Lach-, und Gummianalyse,* München, Monachium.

Jaworski M., Krauze J., Lempka A., Richter S.
1970 *Badania metodami chromatograficzną i spektrofotometryczną przedmiotów bursztynowych pochodzących z wykopalisk archeologicznych,* „Fontes Archaeologici Posnaniensis", t. 21, s. 230-238.

Katinas V.
1971 *Jantar' i jantarenos'nye otloženija južnoj Pribaltiki,* Vil'njus'.

Kostyniuk M.
1960 *Nowozelandzka Kauri a pochodzenie bursztynu,* „Wszechświat", z. 10, s. 263-266.

Kotarski A.
1975 *Les recherches analytiques sur l'ambre,* [w:] Studi, t. 1, s. 349-358.

Koziorowska L.
1981 *Problemy analityczne oznaczania składników nieorganicznych w mikropróbce substancji organicznej,* Materiały VI Polskiej Konferencji Spektroanalitycznej, Białowieża, s. 40-41.

Kucharska M., Kwiatkowski A.
1978 *Metody badań składu chemicznego żywic kopalnych a problemy pochodzenia bursztynu,* Prace Muzeum Ziemi PAN, z. 29, s. 147-156.

La Baume
1935 *Zur Naturkunde und Kulturgeschichte des Bernsteins,* „Schriften der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig", t. 20, nr 1 s. 5-48.

Labez D.
1968 *The analysis of archeological amber and amber from Baltic Sea by thin layer chromatography,* „Journal Chromatography", t. 33, s. 544-547.

Langenheim J. H., Beck C. W.
1965 *Infrared Spectra as a Means of Determining Botanical Sources of Amber,* „Science", t. 149, nr 3679, s. 52-54.
1968 *Catalogue of infrared spectra of fossil resins (amber). 1. North and south America, Leaflets Harvard University,* Botanical Museum, t. 22, nr 3, s. 65-120.

Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R.
1973 *Analiza śladowa,* Warszawa.

Nicoletti R.
1975a *Researches on the chemical constitution of amber,* [w:] Studi, t. 1 s. 177-180.
1975b *Analisi di ambre: Un Nuovo Approccio,* [w:] Studi, t. 1, s. 299-306.

Pęczalska A.
1982 *Złoto Północy,* Katowice, s. 53.

Rottländer R. C. A.
1969 *Bernstein durch Dimerisierung von Abietin-Saure,* „Tetrahedron Letters", t. 47, s. 4128-4129.

http://rcin.org.pl

1970 *On the formation of amber from Pinus Resin*, „Archaeometry", t. 12, s. 35-51.

Sanderman W.

1960 *Naturharze Terpentinöl-Tallöl, Chemie und Technologie*, Berlin (Göttingen), Heidelberg, s. 97, tab. 30.

Savkevič S. S.

1970 *Jantar'*, Leningrad.

Savkevič S. S., Šaks I. A.

1970 *K voprosu o vozmožnosti izpol'zovanija IR — spektrov jantarja dlja opredelenija jego proischoždenija v archeologičeskich ob'ektach*, „Sovetskaja archeologija", nr 1, s. 265-267.

Schmid L., Erdös A.

1933 *Chemische Untersuchung des Bernstein*, „Liebiegs Annalen", t. 503, s. 269-276.

Schroll E.

1963 *Über die Anvendung thermochemischer Reaktionen in der emissionsspektrographischen Spureanalyse und ihre Bedeutung für den Carrierefect*, „Zeitschrift für Analytische Chemie", t. 40, s. 198-212.

1967 *Spektrochemische Analyse mit Reisenelektroden*, Proceedings of the XIV Colloquium Spectroscopicum Internationale, Debrecen, Hungary, s. 911.

Sokołowska W.

1980 *Zastosowanie empirycznych modeli matematycznych do optymalizacji analizy spektralnej materiałów wysokiej czystości*, Praca doktorska, [w:] Biblioteka Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa.

Strzyżewska B.

1972 *The Action of Spectral Carriers in the Method of Scribner and Mulin — IV, The Application of Carriers in Spectral Analysis*, „Spectrochimica Acta", t. 27B, s. 227-238.

Thomas B. R.

1969 *Kauri resins — modern and fossils*, [w:] *Organic Geochemistry*, London s. 599.

Tschirch A., Aweng E., De Jong C., Hermann S.

1923 *Über den Bernstein*, „Helvetica Chimica Acta", t. 6, s. 214-225.

Urbański T.

1967 *Formation of Solid Tree Radicals by Mechanical Action*, „Nature", t. 216, nr 5115, s. 577-578.

1977 *On ESR Signals of Amber*, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim., t. 25, nr 10, s. 785-787.

Urbański T., Bembenek S., Malinowski S.

1971 *Analytical Data of Polish Amber from Baltic Sea*, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim., t. 19, s. 227-232.

Urbański T., Glinka T., Wesołowska E.

1976 *On Chemical Composition of Baltic Amber*, Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim., t. 24, nr 8, s. 625-629.

Zagadnienia podstawowe

1972 *Zagadnienia podstawowe spektralnej analizy atomowej*, (praca zbiorowa), Warszawa.

http://rcin.org.pl

LONGINA KOZIOROWSKA

EXAMINATION OF THE NON-ORGANIC CHEMICAL COMPOSITION OF AMBER

Summary

The interest in amber as a chemical material goes back to the end of the 19th and the beginning of the 20th centuries. Initially, amber chemical composition was examined by means of the chemical elementary analysis in order to determine the content of carbon, hydrogen, oxygen and sulphur (V. Katinas 1971; T. Urbański, S. Bembenek, S. Malinowski 1971, pp. 227-229; S. S. Šavkevič 1970, p. 192; M. Kucharska, A. Kwiatkowski 1978, pp. 145-156). The employment of other methods has enabled to acquire a better knowledge about the chemical components of amber as well as about their types and structures. These methods included: IR spectometry (C. W. Beck, E. Wilbur, S. Meret 1964, pp. 256-257; J. H. Langenheim, C. W. Beck 1965, pp. 52-54; iidem 1968, pp. 65-120), thin-layer and gas chromatography (R. C. A. Rottländer 1969, pp. 4128-4129; idem 1970, pp. 35-71; R. Nicoletti 1975b, pp. 229-306; T. Urbański, T. Glinka, E. Wesołowska 1976, pp. 625-629), mass spectrometry (C. W. Beck 1972, pp. 294-298; A. Kotarski 1975, pp. 349-358), examination of the signal electron spin resonance (ESR) (T. Urbański 1967, pp. 277-279; idem 1977, pp. 785-787), atomic emission spectrometry UV applied in the examination of amber non-organic chemical composition (G. Müscher, H. J. Eichhoff, T. E. Haevernick 1970, pp. 111-121; T. Dziekoński 1975, pp. 337-344). In spite of all these studies our knowledge about amber is still insufficient to unequivocally indentify its types and kinds. The division of the so-called Baltic amber into e.g. succinit, glessit or gedanit has been based on its properties of hardness, embrittlement, ability to aduce accid during heating, etc., that is the ones which are difficult to precisely determine. The application of this division in specifying amber origin is rather limited. Some progress in this field has been made by the amber spectre infra-red spectroscopy (IR). During the examination of amber coming from various regions of the globe (J. H. Langenheim, C. W. Beck 1965, pp. 52-54; iidem 1968, pp. 65-120) specific spectre ranges have been found, from 8.5 to 8.7μ in the amber coming from the Baltic coast (southern coast of the Baltic and the Northern Sea). A similar phenomenon has been observed by S. S. Šavkevič and A. I. Šaks (1970 pp. 265-267) in the Ukrainian amber. Basing on the obtained results a division of amber have been made into the Baltic and non-Baltic one. These names were used for instance in the examination of amber from historical objects (C. W. Beck 1971, pp. 7-11; C. Beck, T. Liu 1973, pp. 133-142).

In the article the author presents analytical problems of determination of microelements in amber by means of atomic emission spectrometry UV as well as some solutions to this problem (Fig. 1). To raise the power of detection of the method the so-called carrier (NaCl) and a gas protective atmosphere have been introduced containing 25 per cent of oxygen and 75 per cent of argon. Thus created conditions enabled to qualitatively and quantitatively determine the chemical composition of a 20-milligramme amber sample. This method of examination allows to determine the non-organic chemical composition of amber coming from deposits and from historical objects as well since the samples taken for the analysis can be very small and detectability is high.

The discussed analytical method was used in the analysis of the non-organic chemical composition of 15 non-corroded amber raw material coming from Poland,

http://rcin.org.pl

the German Democratic Republic, Czechoslovakia, Sicily and San Domingo, and of one historical object from the Roman period, being in the collections of the Museum in Aquileia. The following microelements have been found in the examined material: silicon (Si), aluminium (Al), magnesium (Mg), calcium (Ca), titanium (Ti), manganese (Mn), iron (Fe), nickel (Ni), vanadium (V), chromium (Cr), silver (Ag), copper (Cu), tin (Sn), lead (Pb). Fig. 2 shows the composition or specimens coming from the Baltic coast and containing a great number of microelements: *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g* in comparison with the composition of the amber from Sicily *e*, from Taigenos (Kamchatka) — *h*, and from San Domingo *i*. Fig. 3 also presents the composition of amber coming from the Baltic coast but containing the small quantities of microelements: *a*, *b*, *c*, *d*, from Czechoslovakia *e* and from Kiev *f*.

Fig. 4 shows the non-organic chemical composition of the amber from a historical object *a* in comparison with the composition of amber from Jastrzębia Góra (Poland) *b*, Sambia (USSR) c) and Sicily *d*. Its composition is similar to that of the amber from Jastrzębia Góra and Sambia but distinctly different from the amber from Sicily.

Basing on the obtained results we may conclude that the amber coming from the Baltic region (Poland, Sambia) is qualitatively and quantitatively different from the amber from Sicily, Taigenos and San Domingo (Fig. 2). Its characteristic feature is a great number of microelements. For instance, it contains silver which is absent in specimens coming from the above-mentioned regions. In Taigenos amber manganese and nickel predominate, in the from Sicily — calcium, manganese and iron. San Domingo amber foremostly contains lead and small quantities of manganese and iron. In Kiev amber the considerable quantities of titanium and iron have been found (Fig. 3f). A composition similar to that of the Kiev amber have: an amber from Jastrzębia Góra — *a*; a specimen fished out from the Wieprza river near Słupsk — *b* and an amber from Wygancice Żytawskie, Zgorzelec district — *c*. The results presented in Figs 2 and 3 are compared with other data, e.g. chronological ones, a place of finding and other data given in Table 1.

The data from Table 1 suggest the following conclusions:

1. No evident effect of the washing out by the river and sea waters on the amber chemical composition can be found. Neither has been the enriching activity of the soil stated. For instance, the composition of a specimen from Gdańsk (lp. 3) which was fished out from the sea is "rich" in microelements; a specimen found in the Wieprza river near Słupsk (lp. 11) is "poor" in microelements like the specimen from the deposits in Możdżanowo (lp. 5); the composition of the specimens found on the beach in Jastrzębia Góra (lp. 7 and 8): lp. 7 is "rich" and lp. 8 — "poor"; a Kiev specimen (lp. 4) found in the soil is "poor" in microelements, an amber from Czechoslovakia (lp. 1) found in the soil an also "poor".

2. Chronology is of no essential importance. In the older deposits there have been found specimens with a "rich" composition and a "poor" one as well. For instance: Gdańsk: lp. 3, Sambia: lp. 2 — "rich" composition; Czechoslovakia: lp. 1, Kiev lp. 4, Możdżanowo: lp. 5 — "poor" composition.

3. The qualititative and quantitative non-organic compositions of amber seem to be dependent of the way of fossilization. A good example of this may be the specimens from Jastrzębia Góra, lp. 7 and 8, and from the Kurpie region, lp. 6. The amber from Jastrzębia Góra, lp. 7, an icicle-like form of etxernal fossilization, is "rich" in microelements. The amber also found in Jastrzębia Góra, lp. 8, in the same environment but being the result of internal fossilization is "poor" in microelements. The amber found at Surowe, Kurpie region — lp. 6, an example of external fossilization has a "rich" chemical composition.

http://rcin.org.pl

Too scanty material that has been analysed renders it difficult to make any generalizations. However, it seems that the above observation might be useful in further studies of this type.

In the summing up of the material presented in the paper, the following conclusions may be drawn: the problem of amber origin has remained still unsolved and further, perhaps complex, studies are needed.

Translated by Izabela Rodzik

Adres Autorki:
Inż. Longina Koziorowska
Centralne Laboratorium
Instytutu Historii Kultury Materialnej PAN
ul. Długa 24, 00-238 Warszawa

http://rcin.org.pl

http://rcin.org.pl