

Wstęp do rozpoznawania imitacji i metod zmiany bursztynu

Bursztyn bałtycki (sukcynit) znany od pradziejów, po raz pierwszy został włączony do wykazów mineralogicznych przez Breithaupta w XIX w. By móc rozpoznawać bursztyn bałtycki trzeba poznać jego dane fizyko-chemiczne.

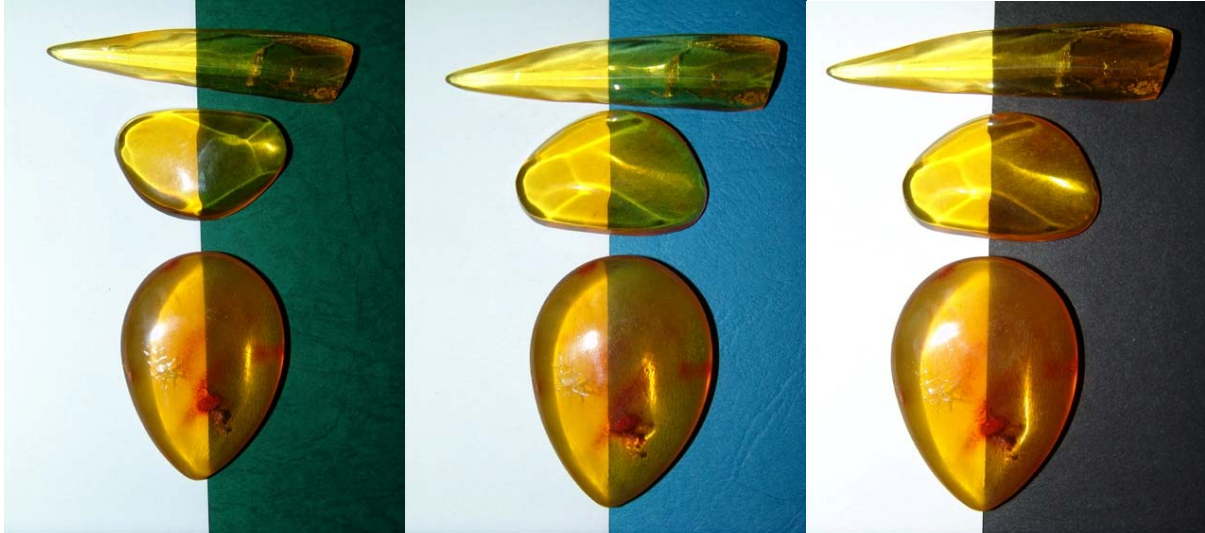
Sukcynit odznacza się zawartością kwasu bursztynowego od 3 do 8 %. Pozostałe żywice kopalne występujące w przyrodzie nie zawierają go wcale, bądź w ilości poniżej 3 %. Zawartość kwasu bursztynowego w sukcyinicie należy do jego podstawowej cechy odróżniającej od reszty naturalnych żywic kopalnych. Inne parametry sukcyinitu to: skład elementarny: węgiel 61 - 81%, wodór 8, 5 - 11%, tlen około 15%, siarka do 0, 5% (siarka jako składnik, który może występować w ilości od zera do kilku procent, np. w bursztynie ukraińskim; a w innych okazach z rejonu bałtyckiego nie przekracza 0,5%); twardość: 2, 0 - 2, 5 w skali Mohsa; mikrotwardość: 199 - 290 megapaskali; gęstość: 0, 96 - 1, 096 g/cm sześciennych; temperatura topnienia: 287 - 300 C°; współczynnik załamania światła: 1, 539 - 1, 542; słaba rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych: 20 - 25% rzadko 35%; elektryzuje się ujemnie, zapach żywiczny. Uzyskane dane wzoru chemicznego pochodzą z metod fizyko-chemicznych takich jak np. chromatografii gazowej i spektrometrii masowej. Przy ich pomocy odkryto 70 związków chemicznych wchodzących w skład różnych żywic kopalnych. Duża część tych związków pochodzi z przemiany żywicy w bursztyn. Do tej pory nauka nie uzyskała jednoznacznego modelu chemizmu tworzenia bursztynu. Wiemy, na czym polega uchodzenie ze świeżej żywicy substancji lotnych, w wyniku czego twardnieje, pojawia się porowata, lub piana struktura. Wiemy o procesach izomeryzacji i polimeryzacji, utleniania oraz o znacznym udziale w tych procesach bakterii.

Dziś już znamy drzewa macierzyste takich żywic, jak np. bursztyn dominikański, glessyt, zyburgit, natomiast co do sukcyinitu nie mamy pewności z jakiego drzewa pochodzi. Przy obecnym stanie badań wiemy tylko, że na podstawie zachowanych fragmentów roślin w sukcyinicie mogły być to drzewa iglaste jak i liściaste (informacje z roku 1961 przedstawione przez Czeczot A., są do dziś aktualne): rodzina drzew szpilkowych: 1) Pinaceae - 23 gatunki w obrębie 5 rodzajów (Pinus, Larix, Abies, Picea, Piceites) najliczniej reprezentowana jest sosny 16 gatunków; 2) Taxodiaceae - 6 gatunków w obrębie 3 rodzajów (Glyptostrobus, Sequoia, Sciadopitys); 3) Cupresaceae - 20 gatunków w obrębie 7 rodzajów (Widringtonites, Thuites, Libocedrus, Chamaecyparis, Cupressites, Cupresinanthus, Juniperus).

Oprócz sukcyinitu sklasyfikowano ponad sto pięćdziesiąt do trzystu dwudziestu innych żywic kopalnych np. rumenit - występujący w Karpatach rumuńskich jak i na Sachalinie, symetyt znany pod nazwą bursztynu sycylijskiego oraz birmitt z górnej Birmy, bursztyn dominikański (z Dominikany). Tym żywicom brak jednak bogatej barwności sukcyinitu i jego twardości. Są o wiele bardziej miękkie - można niemal pod paznokciem je zarysować. W celu utwardzenia, a tym samym upodobnić do bałtyckiej żywicy przygotowuje się je w autoklawie (działanie ciśnienia gazów i temperatury). W Bałtyku występuje też bursztyn miękki (bardzo rzadko), na którego powierzchni pojawia się identyczna jak na innych żywicach kopalnych siateczka spękań.

Bursztyn już w okresie rzymskim wykorzystywano do podrabiania innych kamieni szlachetnych. Kallistratos cytowany przez Pliniusza Starszego pisał że „bursztyn ma duże

znaczenie przy produkcji fałszywych drogich kamieni, które są przezroczyste, zwłaszcza ametystów, ponieważ jak, mówiłem można go zabarwić na wszystkie kolory”. Patrząc na witryny sklepowe wydaje się że i dzisiaj barwienie bursztynu na wszystkie kolory jest sprawą normalną nad czym trzeba ubolewać gdyż jest to tylko imitacja. Kolor przezroczystego bursztynu łatwo jest nadać. Wystarczy podłożyć skrawek kolorowego papieru np. zielonego, niebieskiego czy czarnego by uzyskać bursztyn o takim zabarwieniu.



Na wstępie opisu imitacji i metod zmiany bursztynu trzeba opisać klasyfikację bursztynu wprowadzoną przez Komisję Rzecznawców Międzynarodowego Stowarzyszenia Bursztynników w Gdańsku

Bursztyn bałtycki (sukcynit) - naturalny:

naturalny, poddany jedynie obróbce mechanicznej (szlifowanie, cięcie, toczenie, polerowanie) bez jakichkolwiek zmian naturalnych właściwości.

Bursztyn bałtycki (sukcynit) - poprawiany:

półfabrykaty lub wyroby z bursztynu bałtyckiego, w których wywołano sztucznie w obróbce termicznej zmiany właściwości fizycznych, między innymi przezroczystość i barwę.

Bursztyn bałtycki (sukcynit) - kamień łączony:

składający się z dwu (dublet), trzech (triplet) lub więcej części naturalnego, poprawianego lub prasowanego bursztynu bałtyckiego sklejonny odpowiednim bezbarwnym spoiwem. Barwienie i malowanie jest niedopuszczalne ale wolno umieścić warstwę koloru, która zmienia barwę bursztynu. Nie mogą być to bryłki czy okruchy zatopione bez regularnego układu w żywicy syntetycznej. Taki materiał zalicza się do fałszyfikatów.

Bursztyn bałtycki (sukcynit) prasowany - rekonstruowany:

z okruchów, mączki lub okruchów i mączki sprasowanych pod wpływem podwyższonej temperatury i wysokiego ciśnienia bez dodatkowych składników.

Imitacje bursztynu (sukcynitu):

surowiec, półfabrykaty lub wyroby z substancji podobnych wyglądem do bursztynu bałtyckiego (sukcynitu) ale o innych właściwościach fizyko-chemicznych (żywice kopalne lub subfosylne, syntetyczne i inne). Każda imitacja bursztynu nieopisana jest fałszyfikatem.

Na początku wykorzystywano do imitowania bursztynu szkła, ale twardsze i zimne w dotyku szkło łatwo było rozpoznać. Dlatego zaniechano imitowania bursztynu za pomocą szkła na rzecz innych substancji.

Żywice naturalne są wytwarzane przez komórki żywicorodne wielu roślin, zawierają mieszaninę kwasów organicznych, alkoholi, fenoli, estrów i węglowodorów. Na powietrzu twardnieją. W tym *kopal* - naturalna żywica kopalna o wieku od 10 tysięcy lat do 5 milionów lat. Występują w różnych miejscach świata

Żywice sztuczne otrzymuje się w reakcjach polimeryzacji różnych związków chemicznych.

Wykorzystanie żywic: naturalne w sztuce zdobniczej, w lecznictwie, w przemyśle kosmetycznym; naturalne lecz głównie sztuczne do produkcji lakierów, klejów, laminatów, wymiennicy jonowych, tworzywa izolacyjnych, części maszyn, przedmiotów codziennego użytku.

Żywice sztuczne zaczęto stosować jako imitację bursztynu już w XIX wieku. Były to tworzywa nitrocelulozowe, sztuczne tworzywa kazeinowe, żywice fenolowo-formaldehydowe, żywice fenolowe, żywice mocznikowo-formaldehydowe. Od XX wieku wprowadzono do produkcji nowoczesne żywice sztuczne, takie jak poliestry, polimetakrylan metylu (pleksiglas) i inne.

Ze względu na zachowanie przy nagrzewaniu sztuczne żywice można podzielić na:

a) tworzywa termoplastyczne zmieniające kształt pod wpływem wysokiej temperatury: celulooid, nowolak, pleksiglas, część poliestrów;

b) tworzywa termo- i chemoutwardzalne, twardniejące w sposób nieodwracalny: bakelit, resol (resolan), galalit, poliestry nienasycone.

Przykładowe żywice sztuczne wykorzystywane do wyrobu imitacji bursztynu

Celulooid - nitroceluloza, mieszana z kamforą i barwnikami. Imitował bursztyn, kość słoniową, róg. Właściwości: termoplastyczny, zmiana kształtu możliwa w wodzie o temperaturze 80°C; łatwopalny, pali się jasnym płomieniem, wydziela zapach kamfory przy wolnym spalaniu i silnym pocieraniu; rozpuszczalny w acetonie, alkoholu metylowym. Obecnie nie produkowane w tym celu ze względu na szkodliwość dla zdrowia i łatwopalność.

Acetyloceluloza - Wykorzystywany podobnie jak celulooid. Właściwości: termoplastyczny; średni stopień palności, pali się jasnym płomieniem, wydziela zapach kwasu octowego przy wolnym spalaniu i silnym pocieraniu; rozpuszczalny w acetonie, alkoholu metylowym.

Obecnie nie stosowany ze względu na szkodliwość dla zdrowia i łatwopalność.

Nowolaki - otrzymywane w środowisku kwaśnym przy niewielkim nadmiarze fenolu w stosunku do formaldehydu. Stosowane do produkcji naszyjników o pięknej wiśniowej barwie i różnym stopniu przezroczystości, naśladujące tzw. "bursztyn antyczny".

Właściwości: termoplastyczne; rozpuszczalne w alkoholach, estrach i ketonach; mała odporność na działanie światła i wody; mały stopień palności, po wyjęciu z płomienia gaśnie, wydziela zapach fenolu.

Galalit - (żywica mocznikowo-formaldehydowa - aminoplast). Tworzywo szeroko znane pod wieloma nazwami

Imitował bursztyn. Właściwości: termoutwardzalne; mały stopień palności, po wyjęciu z płomienia gaśnie, zwęglą się całkowicie, wydziela zapach palonej proteiny; pod kroplą kwasu azotowego tworzą się pęcherze lub zmętnienia.

Żywice te stosowane są w czystej postaci lub po modyfikacjach. Wykorzystywane na skalę masową przed II wojną światową w produkcji imitacji przedmiotów bursztynowych, m.in. ozdób, przyborów do palenia tytoniu.

Bakelit - wytwarzany z prasowanej mieszanki składającej się z 30-60% rezolu lub nowolaku i napelnaczy zmniejszających kruchość (np. mączka drzewna) oraz barwnikami. Dodawano do niego azbest, który poprawiał odporność mechaniczną, zaś odporność temperaturową - poprawianą mączką kamienną, grafitem lub innymi chemikaliami. Znany jako bursztyn afrykański.

Rezole - otrzymywane w środowisku zasadowym, różnią się od nowolaków obecnością wolnych grup hydroksymetylowych. Powszechnie stosowane do wyrobu biżuterii już przed II wojną światową.

Właściwości: termoutwardzalne; rozpuszczalne w alkoholach, ketonach, estrach; palne, gasną po usunięciu płomienia, pachną fenolem.

Żywiec będące mieszaniną fenolu, formaldehydu i innych substancji chemicznych były szkodliwe dla zdrowia użytkowników tych wyrobów, np. ustniki do fajek powodowały podrażnienia śluzówki. Produkcję wyrobów z tego typu tworzyw znacznie ograniczono.

Nowoczesne imitacje bursztynu wykonuje się z tworzyw takich jak:

Poliestry - Poliestry bardzo różnią się od siebie. Niemodyfikowane nasycone są polimerami termoplastycznymi nieutwardzalnymi. Nienasycone i nasycone modyfikowane można utwardzać poprzez polimeryzację kondensacyjną lub addycyjną.

Właściwości: część termoplastyczna, a część termoutwardzalna; rozpuszczają się w: acetonie, tlenku czterometylenu i benzenie; mały stopień palności, po wyjęciu z płomienia nadal się pali, wydzielając zapach styrenu.

Małe kawałki bursztynu zatapiane w żywicy poliestrowej tworzą materiał **polibern**, z którego wykonuje się wazy, abażury, ozdoby i in.

Bernat/bernit - mieszanina żywicy poliestrowej i bursztynowego pudru (naturalnego - wyroby jasnożółte, wyprażonego w powietrzu - czerwone, wyprażonego w atmosferze azotu - zielone i zachowujące przejrzystość żywicy) wykorzystywana do wyrobu kamieni jubilerskich, elementów naszyjników i bransolet.

Polimetakrylan metylu (pleksiglas, perspeks, diakon) - tworzywo szeroko rozpowszechnione. Właściwości: termoplastyczny; rozpuszcza się w acetonie; pali się niebieskawym płomieniem, wydzielając zapach owocowy lub kwiatowy.

Żywiec epoksydowe - wytwarzane najczęściej z epichlorohydryny i bisfenolu. Utwardzanie odbywa się przy udziale utwardzaczy. Wykorzystywane do tworzenia otoczki na miękkich młodych żywicach naturalnych lub kopalach w celu utwardzenia powierzchni zewnętrznej lub poprawienia właściwości stopionego bursztynu do celów przemysłowych.

Właściwości: chemoutwardzalny; mały stopień palności, po wyjęciu z płomienia gaśnie po chwili, wydzielając słodki charakterystyczny zapach.

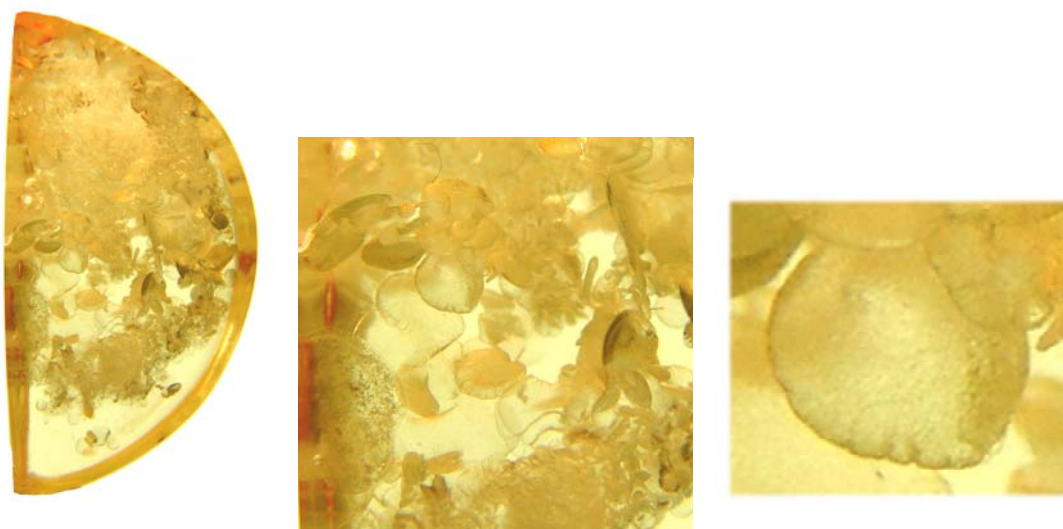
Jednak one są dziś często przeżytkiem ponieważ wystarczy nawet laikowi nadtopić małeńki punkt (dotknąć rozżarzoną do czerwoności szpilką powierzchni do przebadania) by rozszedł się nienaturalny zapach, a nie zapach żywicznego bursztynu. Można użyć rozpuszczalnika np.: aceton, alkohol, kwas azotowy, pod wpływem których imitacje rozpuszczają się lub tworzą pęcherze. Występują również żywice naturalne, ale sztucznie utwardzane co utrudnia prawidłowe rozpoznanie, gdyż zapach chemii zlewa się razem z zapachem naturalnej żywicy.

Bursztyn prasowany (rekonstruowany) – metodę prasowania wynaleziono w firmie „Stantien&Becker” w latach 70XIXw., ale wtedy uczciwie oznaczano wyroby z wyprasek określeniem „Pressbernstein”. Prasowano i prasuje się pył, wiórki bursztynowe, okruchy w celu uzyskania z nich jednolitej bryłki a dzieje się to pod wysokim ciśnieniem oraz przy udziale podwyższonych temperatur. Pierwsze prasowania były uzyskiwane pod naciskiem

400-500kg/cm² (metoda Spillera), a w metodzie Trebitscha nacisk był nie mniejszy niż 3000kg/cm². Dziś metod jest niezliczona, ilość gdyż firmy nie muszą opatentowywać swoich wynalazków. W czasie takiego procesu nieuczciwi producenci dodają inne substancje niż bursztyn by zwiększyć twardość czy nadać kolor. Prasowany bursztyn przeważnie można rozpoznać dopiero za pomocą badania np. mikroskopem skaningowym, natomiast dawniej możliwe było rozpoznawanie falsyfikatów gołym nieuzbrojonym okiem.

Bursztyny z zanieczyszczeniami organicznymi w środku są niepowtarzalne i bardzo trudne do podrobienia. Występują w małej części bryłki, w niemal całym bursztynie lub w całym. Podobnie jak płynnie przechodząca wielobarwność jest trudna do uzyskania. Kolorów i barw bursztynu naturalnego jest bardzo wiele i nadal trwa ich klasyfikowanie.

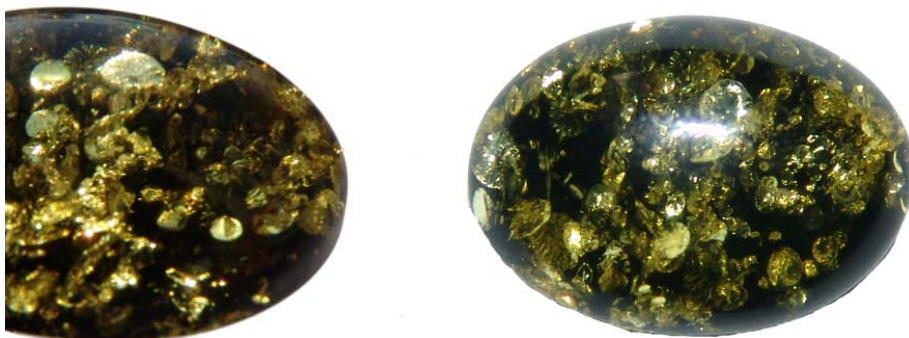
Żółty, miodowy, przezroczysty bursztyn poza naturalnymi bryłkami uzyskuje się w komorach ciśnieniowych (bursztyn poprawiany określa się na 80% zasobów rynkowych) często przy wykorzystaniu osłon gazowych i temperatury (tzw. autoklaw). Proces taki nie może być zbyt szybki gdyż spowoduje pojawienie się spękań w bursztynie i łuski.



Proces zbyt krótko trwający powoduje, że w bryłce pozostaje lekka mgiełka (obłoczek) ale mniej chmurzasta niż występująca często w bursztynie ukraińskim. Do obiegu rynkowego rzadko trafia nie do końca wyklarowany bursztyn (tylko pośpiech lub zamierzone działanie może wprowadzić go na rynek) gdyż proces klarowania powtarza się kilka razy aż do uzyskania idealnej przejrzystości (producenci tego produktu pilnują tego ponieważ wiedzą dobrze, że po autoklawie jeżeli pozostanie obłoczek specjaliści rozpoznają go gołym nieuzbrojonym okiem).

Bursztyn podrabia się też przez utwardzenie w „autoklawie”, czy przez prasowanie kopalni w osłonach gazowych. Po takim utwardzaniu badanie rozpuszczalnikami staje się mało obiektywne ponieważ zostaje ograniczone oddziaływanie ich na poprawiane żywice. Większość figurek bursztynowych (słoniki, żółwiki) jest poddawana obróbce w autoklawie aby zwiększyć twardość, a tym samym zmniejszyć ilość odpadu uszkodzeń powstałych podczas ich rzeźbienia.

Najczęściej barwi się jantary na zielono – (w przewodzie maluje się spód wyrobu; jedną z powierzchni), chcąc uzyskać kolor bardziej zbliżony do prawdziwego maluje się spód bursztynu na czarno np. flamastrem.



Obecnie zmniejsza się stosowanie tej metody z powodu zakazywania sprzedaży tak preparowanego bursztynu. Bardziej pracochłonna metoda podrabiania jest barwienie całego bursztynu. Człowiek jednak znajdzie na wszystko sposób – ten sposób znany od bardzo dawna polegał na zwęglaniu jednej powierzchni (w ten sposób uzyskuje się powierzchnię czarną).



Prawdziwy zielony bursztyn (a raczej zielonkawy) posiada ciemne zanieczyszczenia organiczne wewnątrz, w środku, na krawędzi lub posiada ciemną, korę z jednej strony. Pojawiła się też moda barwienia bursztynu na niebiesko – znam tylko metody barwienia całej bryłki lub jak zielonego jantaru malowania niebieskim pisakiem z jednej strony by uzyskać niebieski kolor.

Kolory czerwonawe z jasnych bursztynów uzyskuje się pod wpływem podwyższonej temperatury – piecze się w piekarnikach. Często w takich bryłkach występują łuski – swego czasu był to efekt uboczny a, dziś stał się modny.



W naturalnych bryłkach takie, łuski występują bardzo rzadko i pojedynczo. Bursztyn można w ten sposób preparować pod większą kontrolą w autoklawie.

Postarzanie bursztynu uzyskuje się poprzez podgrzewanie bardzo delikatne i na przestrzeni wielu dni (utrzymywanie stałej temperatury).

Biały bursztyn można uzyskać z żółtych bryłek, ale bliżej technika nie jest mi jeszcze znana mogę tylko wspomnieć, że mistrzami w podrabianiu białego bursztynu są Litwini i Rosjanie, a technologia jest znana od czasów carskich.

Odróżnienie bursztynu od imitacji w dzisiejszych czasach jest możliwe, ale tylko stu procentową pewnością daje metoda badawcza z zastosowaniem chromatografii gazowej i spektroskopii masowej ale niestety ta metoda jest niszcząca. Inną metodą spektrofotometrii w podczerwieni można przebadac odpłatnie na wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej za pośrednictwem Międzynarodowego Stowarzyszenia Bursztynników. Ta ostatnia metoda potrzebuje 200mg próbki i jest to też metoda niszcząca, ale dostępną dla każdego w odróżnieniu od pierwszej metody akademickiej. Samodzielne rozpoznanie modyfikacji jest trudne, ale możliwe do odróżnienia bursztynu poprawianego, łączonego i imitacji za pomocą rozżarzonej igły, rozpuszczalników, porównując twardość, czy dokładnie oglądając.

Bibliografia:

Ciabach J.

2001 *Właściwości żywic sztucznych stosowanych w konserwacji zabytków*, s. 194, Toruń. Czeczott H.

1961 *Skład i wiek flory bursztyków bałtyckich*, Prace Muzeum Ziemi, nr. 4, s. 119–138, Warszawa.

Ganzelewski M.

1996 *Bernstein - Ersatzstoffe und Imitationen. [w:] Bernstein Tränen der Götter*, s.475-481, Bochum.

Gierłowska G.

2002 Ład w nazewnictwie kamieni jubilerskich z bursztynu bałtyckiego, *Polski Jubiler*, nr 1 (15), s. 32-35.

2003 *Przewodnik po imitacjach bursztynu*.

Gierłowski W.

2005 Bursztyn prasowany (rekonstruowany) – zalety i zagrożenia, *Bursztyńsko* z. 23, Gdańsk, s. 15-17.

2006 Zagrożenie dla rynku bursztynowego – imitacje kamieni jubilerskich z kopalni, *Bursztyńsko*, z. 26, Gdańsk, s. 9-10.

Gierłowski G., i W.

2004 Klasyfikacja kamieni jubilerskich z bursztynu, *Bursztyńsko*, z. 21, Gdańsk, s. 11-13.

Kolendo J.

1985 *Miejsca występowania bursztynu według Pliniusza Starszego*, *Prace Muzeum Ziemi*, z. 37, s. 5-26, Warszawa.

Kosmowska-Ceranowicz B.

2001 *Bursztyn i inne żywice kopalne świata. Kopale i żywice sztuczne - imitacje lub fałszerstwa bursztynu*. *Polski Jubiler* nr 1(12), s. 24-27

Kosmowska-Ceranowicz B., Choińska-Bochdan E.

2003 *Z bursztyńskim przez tysiąclecia*, Gdańsk.

Koziorowska L.

1984 *Badania nieorganicznego składu chemicznego bursztynu*, *Archeologia Polski*, t. 29, z. 2, s. 207 – 235, Warszawa-Wrocław.

Krzemiński E. i W., Haenni J. P., Dufour C.

1993 *W bursztyńskim Pułapce*, Kraków.

Savkevicz S. S.

1970 *Jantar*, Leningrad.

Bursztynisko, z. 25, s. 2, Gdańsk, 2006

http://www.amber.com.pl/bursztyn/bursztyn_imitacje_co_wiemy.php