

Bursztyn bałtycki i inne żywice kopalne w świetle badań fizykochemicznych

Aniela Matuszewska¹



Baltic amber and other fossil resins in the light of physicochemical studies. Prz. Geol., 57: 1078–1083.

A b s t r a c t. The paper presents some problems in the studies on Baltic amber (succinite) and other fossil resins. Natural resins form a large group of fossils already known from various parts of the world. However, they markedly differ in age and origin which creates problems in their systematic nomenclature. At the beginning of this paper some definitions are presented concerning the scientific nomenclature of fossil resins as well as practical terminology. The fossil resins are the objects of interest of many scientific domains, especially as they are used for many purposes. The resins are investigated by scientists representing various natural sciences as well as archeologists and representatives of other disciplines; and in the aspect of application they are widely used in jewelry making as well as in some branches of industry (e.g. chemical and pharmaceutical). Variability of fossil resins along with complexity of their structure and composition, and broad issues of genesis and various historical aspects form a vast field of for further studies. However, the studies require the use of a multilateral approach, including instrumental analysis. The paper presents several examples of selected physicochemical methods which should be highly useful in solving questions concerning origin and composition as well as properties of fossil resins.

Keywords: amber, succinite, copal, fossil resins, IR, fluorescence, Py-GC/MS, GC/MS

Badania bursztynu bałtyckiego (sukcynitu) wydają się być szczególnie ważne w Polsce z uwagi na jego obfite występowanie w obszarze południowego wybrzeża Bałtyku, w tym też polskiego. Na obszarze Polski znajduje się on ponadto w wielu innych miejscach, w małych ilościach rozproszony przez lodowce, natomiast w większych, jak na Lubelszczyźnie, powstał prawdopodobnie niezależnie od nagromadzeń bałtyckich (np. Kosmowska-Ceranowicz, 1986; Kasiński, 1997). Sukcynit jest jedną z najszlachetniejszych żywic kopalnych nie tylko ze względu na wykorzystywaną już od wieków doskonałą przydatność jubilerską, ale też specyficzny skład chemiczny, nadający tej żywicy właściwości korzystne dla organizmu ludzkiego, nie do końca jeszcze zbadane i stosowane. Porównanie właściwości i składu sukcynitu oraz innych żywic z różnych okresów geologicznych może być źródłem wiedzy o genezie i przebiegających procesach diagenetycznych, dodatkowo zróżnicowanych w odmiennych warunkach złożowych czy zachodzących w złożu wtórnym (Matuszewska, 2004a). Liczebność gatunków żywic kopalnych jest znaczna i oceniana na 70–80 (np. Krumbiegel & Krumbiegel, 1996), a prawdopodobnie istnieje ich nawet więcej. To bogactwo odmian substancji żywicznych o wielu cechach wspólnych, ale też dużej różnorodności, np. geologicznej, geograficznej czy fizykochemicznej, stwarza problem nomenklatury, który pokrótce przedstawiono w artykule, z uwagi na ważne znaczenie dla omawianej problematyki.

Pierwotnie nazwa *bursztyn* (albo też np. *amber* czy *jan-tar*) odnosiła się tylko do eoceńskiej żywicy kopalnej pochodzącej z regionu Bałtyku, która rozsławiona przez podróżników i kupców stała się wcześniej przedmiotem ożywionego handlu Północ–Południe w dawnej Europie oraz czynnikiem przyspieszającym rozwój cywilizacji ludów nadbałtyckich.

Obecnie jednak, mimo protestów wielu specjalistów w dziedzinie badań bursztynu, m.in. tak wybitnych jak S. Sawkiewicz (1970) czy C.W. Beck (1999), coraz bardziej upowszechnia się wykorzystywanie słowa *bursztyn*

jako synonimu ogólnego określenia: *żywica kopalna*, również w piśmiennictwie naukowym, także polskim, co wydaje się być procesem nieodwracalnym.

Uważa się (Gierłowski, 2005), że wprowadzenie na rynek w latach 1950. żywicy kopalnej ze wschodniej części wyspy Hispaniola (Dominikana) pod nazwą *bursztyn dominikański* zapoczątkowało nadawanie nazwy *bursztyn* także innym żywicom kopalnym (poza kopalami, którym przypisuje się wiek do ok. 1 mln lat albo nawet do 5 mln lat), zwykle z dodaniem specyfikacji geograficznej. Obecna nazwa: *bursztyn bałtycki* jest więc uściśleniem nazwy bursztynu z rejonu Bałtyku. Jednak wobec kolejnych odkryć złóż żywicy podobnej chemicznie do bursztynu bałtyckiego (Saksonia, Lubelszczyzna, Ukraina, które miały najprawdopodobniej własne źródło zasilania, inne niż obszar obecnego Bałtyku), zaczęto dla tego typu żywic szerzej stosować nazwę *sukcynit*, uważaną dziś za naukową, a wprowadzoną jeszcze w 1820 r. przez A. Breithaupta. Nazwa ta ma przy tym dłuższą historię, sięgającą co najmniej czasów Pliniusza Starszego (ok. 23–79), którego zapiski wskazują, iż już wówczas słusznie wiązano bursztyn z zestaloną wydzieliną drzew (zob. Stojanović, 2004), z łaciny bowiem *succus* oznacza sok (*Słownik łacińsko-polski*, 1983).

Pomimo współczesnego trendu do normatywnego ustalania nazw określonych podmiotów nie zapewniono jednak prawa do nazywania bursztynem tej żywicy kopalnej, z którą nazwa ta była od początku związana. Próba taka jednak była kiedyś poczyniona, gdyż według W. Gierłowskiego (2005) zasada użycia nazwy *bursztyn* tylko w relacji do bursztynu bałtyckiego (sukcynitu) była wyrażona w prawie niemieckim — w akcie z 4 maja 1934 r. o ochronie bursztynu, z poprawkami.

Wydaje się, że zachowanie wyłącznej nazwy bursztyn dla sukcynitu byłoby możliwe, gdyby pozostać przy stosowanym już od dawna podziale żywic kopalnych na zawierające kwas bursztynowy (wg definicji 3–8% kwasu bursztynowego, oznaczonego w procesie suchej destylacji przez O. Helma, 1877) i retynity zawierające mniej kwasu bursztynowego albo zupełnie go pozbawione. W myśl tej klasyfikacji do pierwszej grupy byłby zaliczany właściwy bursztyn, teraz nazywany sukcynitem. Powstaje jednak

¹Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; anielamatuszewska@us.edu.pl

obawa, iż nazbyt już utrwalona w różnych publikacjach na świecie uniwersalna aplikacja nazwy bursztyn dla wielu żywic kopalnych jest już przesadzona.

Pojawia się czasem jeszcze jeden problem nomenklatury, związany z umieszczeniem żywic kopalnych wśród innych tworów natury. Zdarza się bowiem, iż żywice kopalne są zaliczane do minerałów. Nie spełniają one jednak definicji ogólnie przyjętej dla minerałów (np. Bolewski i in., 1981). Podkreśla się natomiast, iż niektóre naturalnie występujące stałe materiały, które nie spełniają definicji minerału z powodu braku ściśle określonego składu lub charakterystycznej struktury krystalicznej (jak bursztyn i szkło), należy nazywać *substancjami mineralnymi* albo *mineraloidami*.

Z minerałami zestawia natomiast bursztyn bardziej pojemna nazwa: *kamienie naturalne*, obejmująca minerały, skały lub substancje stałe pochodzenia organicznego występujące w przyrodzie. Według definicji zgodnej z ustaleniami międzynarodowymi zawartymi w RAL 560 A5 (1963), bursztyn jest włączony do grupy *kamieni ozdobnych*, która obejmuje minerały, skały lub substancje stałe pochodzenia organicznego, powstałe w przyrodzie w warunkach naturalnych, odznaczające się dość trwałymi cechami fizycznymi. Do bursztynu stosuje się też określenie *kamień jubilerski*, obejmujące zarówno kamienie szlachetne, jak i ozdobne, które znajdują zastosowanie w wyrobach jubilerskich (np. Heflik & Natkaniec-Nowak, 1996). Schumann (1986) z kolei, w próbie klasyfikacji kamieni szlachetnych i ozdobnych, biorąc za podstawę systematyki ich skład chemiczny, umieścił bursztyn w grupie kamieni, tworzonej przez substancje organiczne i materiały pochodzenia niemineralnego, razem z gagatem, perłami, koralami i kością słoniową.

Podobnie jak minerały, żywice kopalne można zidentyfikować na podstawie zespołu charakterystycznych właściwości makroskopowych. Opierając się na takich cechach, zestawiono tu najczęściej cytowaną w literaturze przedmiotu charakterystykę sukcyntu: barwa jasnożółta do brunatnej, czasem mlecznobiała, niebieska, zielonkawa, czerwona, czarna; połysk tłusty; przełam muszlowy; przezroczystość — przezroczysty, przeświecający, nieprzezroczysty; rysa biała; twardość w skali Mohsa 2–2,5; gęstość 0,096–1,096 g/cm³; łupliwości brak; fluorescencja niebieskawobiała do żółtozielonej.

Cel pracy, materiał badawczy i metodyka badań

W niniejszej pracy, poza przedstawioną dyskusją związaną z nomenklaturą żywic kopalnych, zaprezentowano wybrane metody fizykochemiczne stosowaną do analizy chemicznej struktury sukcyntu i innych żywic kopalnych, a także współczesnych żywic naturalnych. Dla zilustrowania niektórych problemów badawczych: fitogenetycznych, diagenetycznych oraz aplikacyjnych, omówiono zastosowanie kilku metod — spektroskopowych i chromatograficznych: podczerwień (IR), fluorescencja, chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS), pirolityczna GC-MS (Py-GC-MS).

Metody spektroskopowe. Do rejestracji widm w podczerwieni zastosowano spektrofotometr typu *Bio-Rad FTS 6000* z mikroskopem na światło podczerwone, typu *Bio-Rad UMA-500*. Przedstawione na rycinie 1 widma są zapisane techniką transmisyjną. Warto jednak podkreślić, iż sprzężony mikroskop umożliwia badanie powierzchniowo-

we próbek techniką odbiciową (np. Matuszewska i in., 2001). Jest to korzystne szczególnie podczas identyfikacji żywicy, z jakiej są wykonane drobne i cenne obiekty archeologiczne czy muzealne. Problem pojawia się jednak, gdy zabytkowe przedmioty poddano konserwacji specjalnymi preparatami, wtedy uzyskuje się widmo tychże, nie zaś samej żywicy.

Metoda fluorescencji w badaniach związków organicznych wykorzystuje łatwość wzbudzenia elektronowego, jaką wykazuje wiele połączeń nienasyconych, aromatycznych i polarnych. Badania frakcji zachowawczych ekstraktów etanolowych żywic kopalnych przeprowadzono w aparacie *Fluorolog 3-12 Spex* firmy *Jobin Yvon*, z lampą ksenonowo-ozonową. Widma wykonano techniką synchroniczną opisaną np. w pracy: Matuszewska & Czaja, 2002.

Metody chromatograficzne. Stosowana w badaniach metodą GC-MS aparatura to chromatograf *Hewlett Packard* (HP) z kolumną kapilarną *HP-5* (60 m × 0,25 mm i.d.; gaz nośny — hel), sprzężony ze spektrometrem mas (HP), źródło z jonizacją elektronami (EI), energia jonizacji — 70 eV. Spektrometr pracował w trybie zbierania pełnego widma, monitorując masy 50–700 j.m.a.

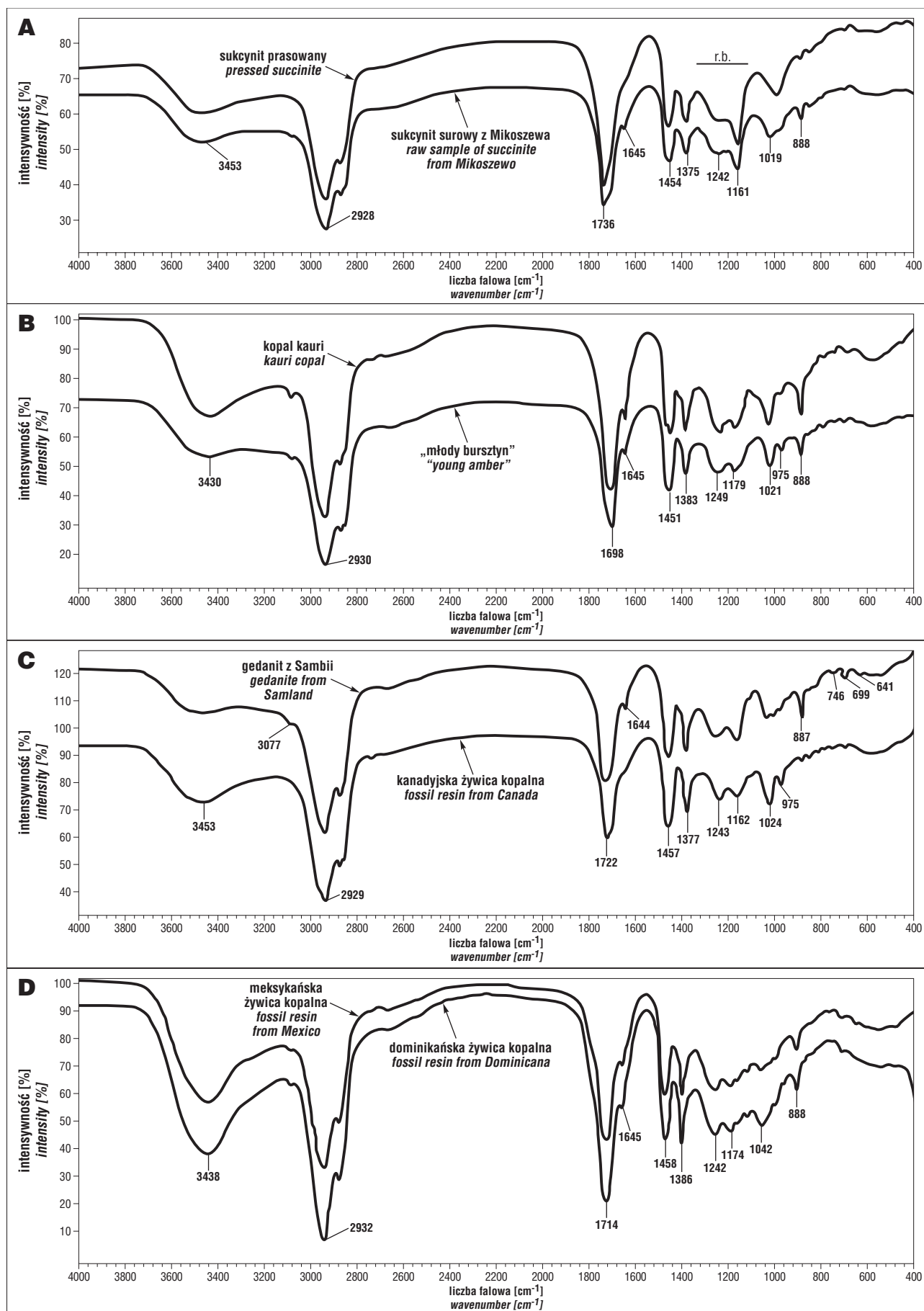
W badaniach Py-GC-MS wykorzystano pirolizer firmy *Pye-Unicam*, typ *79 5050*, sprzężony z chromatografem gazowym HP wyposażonym w kolumnę *HP-1* (60 m × 0,32 mm i.d., gaz nośny — hel), połączonym ze spektrometrem masowym HP, źródło z jonizacją elektronami (EI), energia jonizacji — 70 eV, zakres monitorowania mas 50–650 j.m.a.

Metody Py-GC-MS użyto do zilustrowania tendencji przeobrażeń składników żywiczych w kierunku tworzenia związków aromatycznych podczas diagenety. Problem ten opisywano już wcześniej (np. Matuszewska, 2004b). Proces aromatyzacji jest wprawdzie bardzo powolny w warunkach naturalnych, bywa jednak przyspieszany termicznie, np. przez pożary lasów, zjawiska wulkaniczne, w warunkach laboratoryjnych zaś przez celowe ogrzewanie.

Wyniki badań

Spektroskopia w podczerwieni (IR). Metoda IR stała się ważnym narzędziem w badaniu żywic już na wczesnym etapie rozwoju badań instrumentalnych w tej dziedzinie (Beck i in., 1964), gdyż pozwala m.in. na bezbłędną identyfikację sukcyntu, dzięki zakresowi widmowemu ok. 1150–1260 cm⁻¹ (tzw. ramię bałtyckie, ryc. 1a). Na rycinie 1 przedstawiono kilka innych zadań badawczych, w jakich rozwiązywaniu pomocna bywa metoda IR. Rycina 1a pokazuje kształt typowego widma sukcyntu (bursztyn bałtycki z Mikoszewa) (ryc. 1a — dolne widmo) oraz ilustruje fakt, iż makromolekularna sieć struktury sukcyntu nie zmienia się znacznie (ryc. 1a — górne widmo) w procesie tzw. rekonstruowania sukcyntu. Jest to proces prasowania drobnych okruszków żywicy w podwyższonej temperaturze, np. do wytwarzania większych obiektów do różnych celów praktycznych.

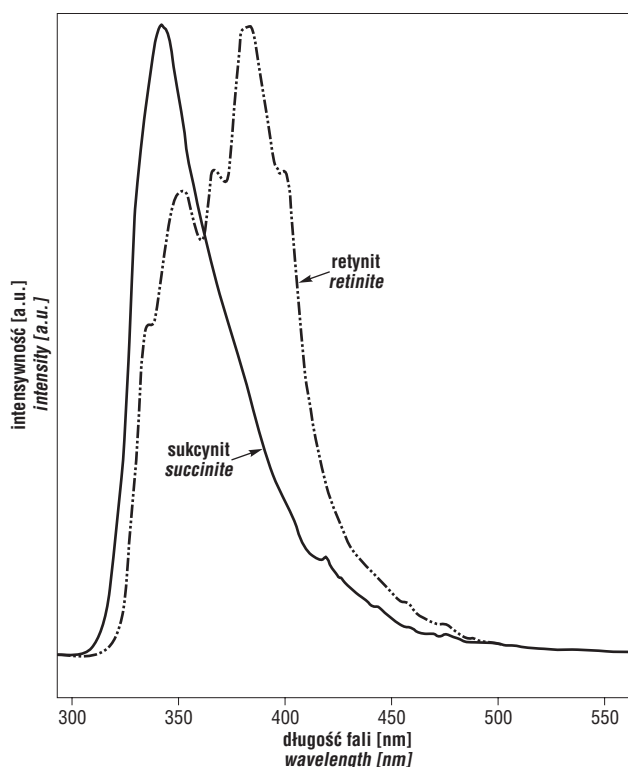
Inne zagadnienie, w którym wykorzystuje się widma IR, jest charakterystyka odmiennych niż sukcynt żywic wyławianych z Bałtyku. Tak zwany młody bursztyn według widm IR ma cechy makromolekularne zbliżone do kopalu kauri (Nowa Zelandia) (ryc. 1b). Ogólny kształt widm IR może też wskazywać na pewne związki genetyczne pomiędzy drzewami macierzystymi żywic różnego wie-



Ryc. 1. Widma w podczerwieni żywic naturalnych; r.b. — „ramię bałtyckie”
Fig. 1. Infrared spectra of natural resins; r.b. — Baltic shoulder

ku. Widma IR gedanitu (żywicy kopalnej towarzyszącej czasem w złożach sukcynitowi) i kanadyjskiej żywicy kopalnej wieku kredowego (ryc. 1c) mają zbliżony kształt, także w ważnym dla identyfikacji „estrowym” zakresie liczb falowych (przedział jak dla „ramienia bałtyckiego”). Warto zwrócić uwagę, iż oba te widma, gedanitu w szczególności, wykazują w tym obszarze znaczne podobieństwo do widm pokazanych na rycinie 1b. Sugeruje to możliwe związki genetyczne pomiędzy ich drzewami macierzystymi, ostateczne jednak rozwiązanie problemu wymaga poszerzonych studiów paleobotanicznych. Dla porównania na rycinie 1d przedstawiono wyraźnie odmienny, w dyskutowanym zakresie estrowym, kształt widm IR żywic kopalnych pochodzących z drzew liściastych (z rodzaju *Hymenea*; Kosmowska-Ceranowicz, 2000), nie zaś iglastych, tak jak inne omawiane już żywice. Pasma „estrowe”, jak widać, jest tu głównym pasmem diagnostycznym. Pozostałe fragmenty widma zaś są na ogół jakościowo podobne, z uwagi na liczne zbieżne cechy chemicznej struktury żywicy jako specyficznej grupy substancji, niezależnie od pochodzenia.

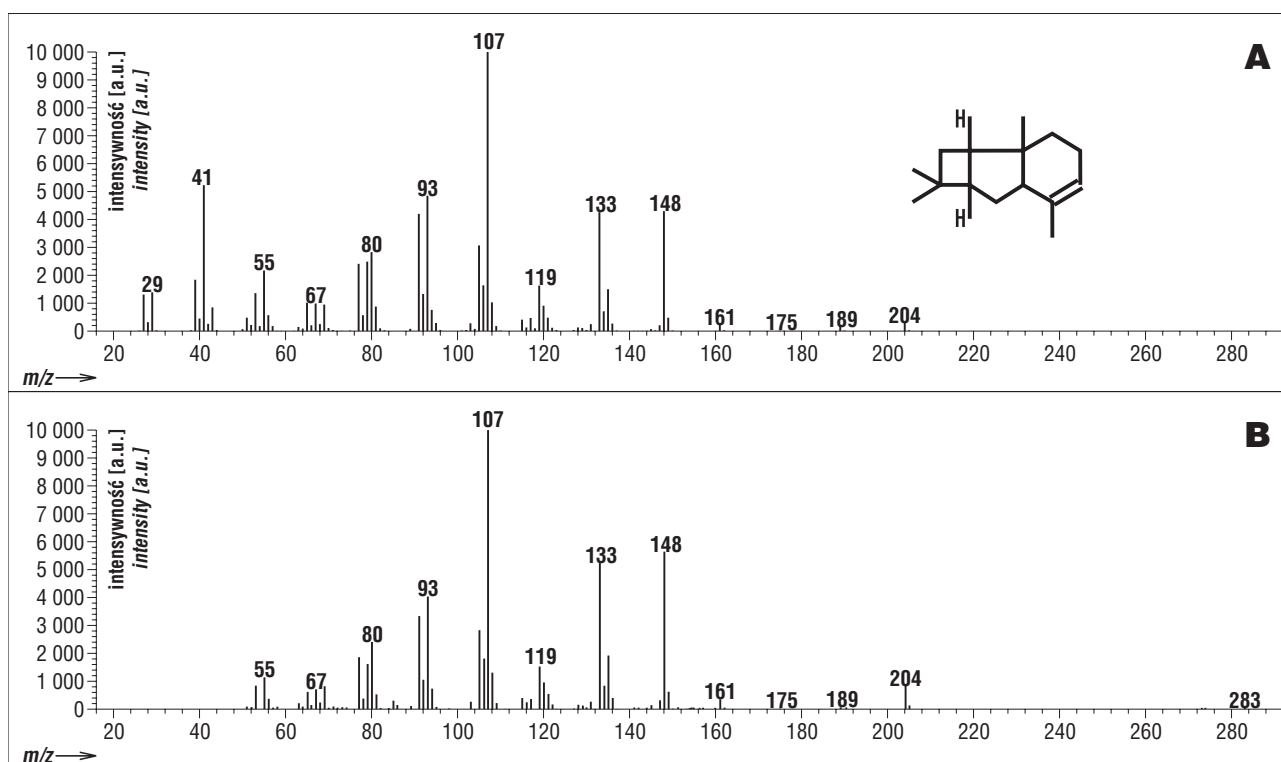
Przypisanie rodzaju *Hymenea* drzewom macierzystym żywic kopalnych z Dominikany i Meksyku (wiek oligocen–wczesny miocen) oparto m.in. na porównaniu ich widm w podczerwieni z widmami żywic pokrewnych drzew współczesnych. Badania w podczerwieni są ponadto stale wykorzystywane w próbach rozwiązywania problemu fitogenezy sukcynitu. Najnowsza hipoteza zakłada silnie żywiczujące drzewa, modrzewniki (*Pseudolarix*; monotypowy z sosnowatych *Pinaceae*). Badania te zapoczątkowali Anderson i Lepage (1995). Wśród wielu kontynuowanych badań w tym zakresie ważne miejsce znajduje także metoda IR.



Ryc. 2. Synchroniczne widma fluorescencyjne: frakcji aromatycznych ekstraktów etanolowych sukcynitu i retynitu

Fig. 2. Synchronous fluorescence spectra of the ethanol extract of succinite and retinite

Fluorescencja. Rycina 2 pokazuje wzajemne przesunięcie widm frakcji aromatycznych ekstraktu etanolowego z żywicy młodszej (sukcynit, Bałtyk — eocen), względem



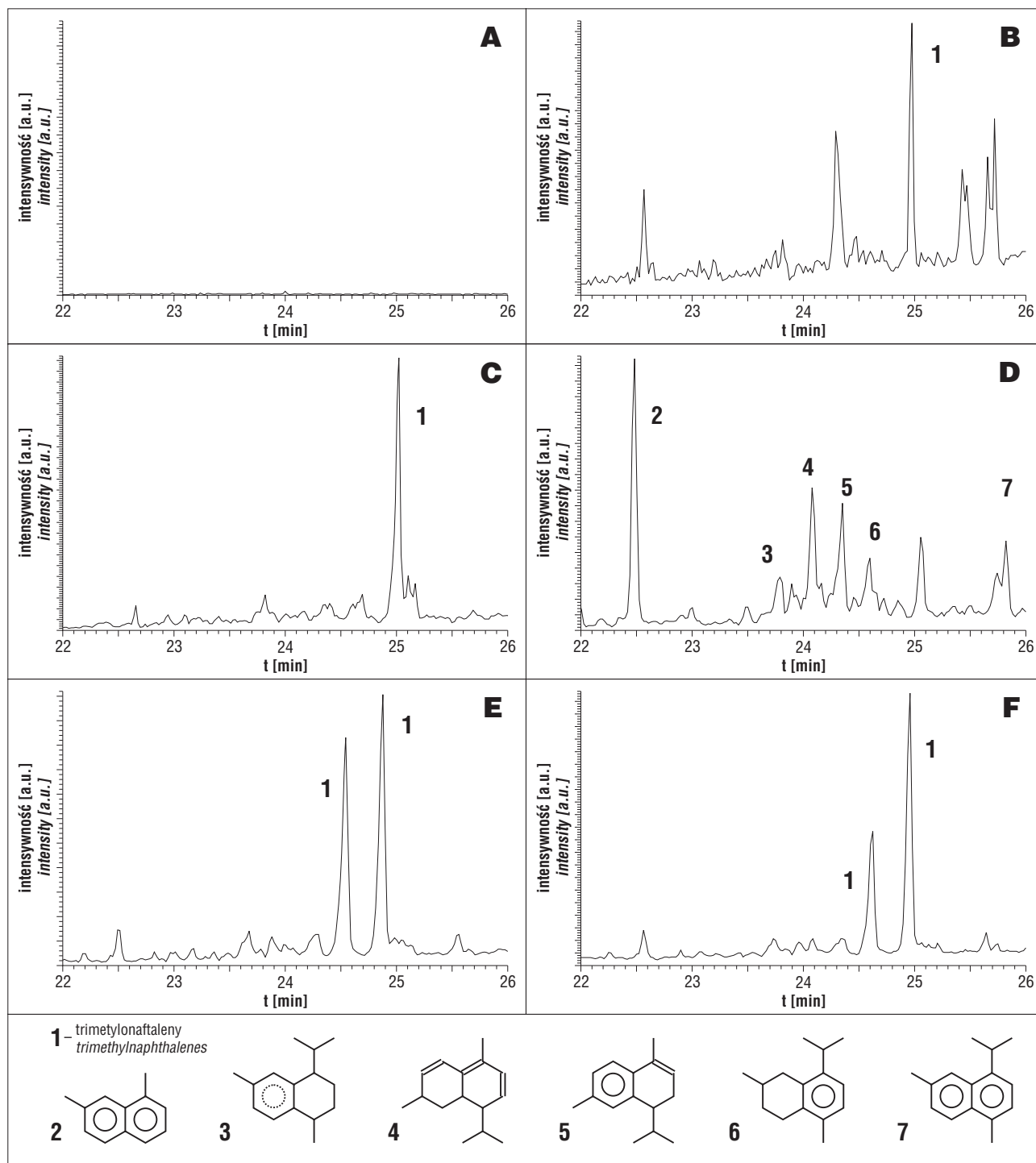
Ryc. 3. Widma masowe zapisane dla wzorca (A) {4,8,11,11-tetrametylo-tricyklo[7.2.0.0(3,8)]undecenu-4} i tego samego związku (B) zidentyfikowanego w ekstrakcie zewnętrznej, zwietrzałej warstwy zebranej z bryłki sukcynitu; m/z — stosunek masy m jonu (w daltonach) do jego ładunku z

Fig. 3. Mass spectra recorded for a standard (A) {4,8,11,11-tetramethyl-tricyclo[7.2.0.0(3,8)]undec-4-ene} and the same compound (B) identified in an extract of outer, weathered layer scrapped from a succinite piece; m/z — mass of the ion in daltons divided by its charge

starszej (retynit, Hiszpania — kreda). Maksimum pasma w widmie charakteryzującym żywicę starszą jest przesunięte ku falom dłuższym, co oznacza dominację struktury silniej przeobrażonej, prawdopodobnie w kierunku tworzenia struktur aromatycznych, co mogłyby potwierdzać wyniki badań tychże ekstraktów metodą GC-MS (Matuszewska & Karwowski, 1999).

Metoda GC-MS. Na rycinie 3 zilustrowano jeden z etapów prób chemicznej klasyfikacji żywic kopalnych

przez porównywanie składu fazy molekularnej (czyli ekstraktów, tu uzyskanych za pomocą chlorku metylenu). Zidentyfikowano m.in. trójpięścieniowy związek, potwierdzony widmem masowym wzorca z biblioteki danych. Okazało się, że występuje wyraźnie tylko w ekstrakcie z sukcyntu, przy czym niezależnie od jego gatunku (np. przezroczysty, biały). Szczególnie wyraźnie zaznaczył się jednak intensywnością względną w chromatografii masowym ekstraktu sukcyntu białego (silnie porowatego „kościaka”) oraz w chromatografii masowym



Ryc. 4. Chromatogramy masowe zapisane przy użyciu metody Py-GC/MS (610°C) przy m/z 155 dla **A** — żywicy sosnowej; **B** — kopalu kauri; **C** — sukcyntu „koniakowego”; **D, E, F** — kopalnej żywicy, odpowiednio z: Borneo, Hiszpanii, Libanu
Fig. 4. Mass chromatogram recorded using Py-GC/MS method (610°C) at m/z 155, for **A** — pine resin; **B** — kauri copal; **C** — succinite (of cognac colour); **D, E, F** — fossil resins from Borneo, Spain and Lebanon, respectively

ekstraktu zewnętrznej warstwy bryłki sukcyntu, tzw. skórki. Może to wskazywać, iż związek ten jest produktem przemian wietrzniowych składnika fazy molekularnej albo fragmentu makromolekularnej struktury żywicy, charakterystycznego tylko dla sukcyntu. Właściwości fizyczne (jak porowatość) i chemiczna struktura „kościaka” mogą służyć próbie wyjaśnienia, dlaczego w długiej historii stosowania bursztynu w medycynie ludowej właśnie bursztyn biały był uważany za mający szczególnie korzystne właściwości lecznicze.

Porównywanie żywic i próby ich klasyfikacji wymagają oczywiście przeanalizowania wystarczająco dużej statystycznie i przekonywującej chemicznej grupy związków, aby postawić wstępne założenia klasyfikacyjne na podstawie podobieństwa składu fazy molekularnej.

Wysoka czułość analityczna metody GC-MS może mieć też duże znaczenie w badaniach ekologicznych, związanych ze składem żywic współczesnych, np. podczas analizy lotnych składników żywicznych w powietrzu lasów iglastych. Może to służyć ocenie wpływu atmosfery lasu na zdrowie człowieka, może jednak też być wskaźnikiem krytycznych stężeń w przypadku zagrożenia pożarem, gdyż związki te będą sprzyjać rozprzestrzenianiu się zaprószonego ognia. Ważnym działaniem proekologicznym byłoby badanie, z udziałem biologów, wpływu określonych składników żywicy na ograniczanie zachorowań drzew czy blokowanie działania szkodników, gdyż najbardziej aktywne składniki mogłyby zostać użyte w ochronie obszarów leśnych. Problematyka ta jednocześnie wiąże się z niewyjaśnionym nadal do końca problemem intensywnego żywicowania drzew „lasów bursztynowych”.

Metoda Py-GC-MS. Uzyskane w pirolizerze produkty termolizy (w 610°C) były analizowane metodą GC-MS *on-line* (czyli produkty pirolizy bezpośrednio przechodziły do aparatury do GC-MS). W tej temperaturze związki aromatyczne powinny tworzyć się tym łatwiej, im bardziej jest zaawansowany proces diagenety. Pomimo wysokiej temperatury współczesna żywica sosnowa nie wykazała w produktach obecności naftalenów (dwupierścieniowych związków aromatycznych) (ryc. 4a). Żywica kauri (o charakterze kopalnego, a więc znacznie starsza) wykazała obecność trimetylonaftalenu (ryc. 4b). Pojedynczy, ale dominujący związek tego typu w badanym zakresie chromatogramu masowego wykazuje starszy od kopalnego bursztyn — sukcynt (eocen) (ryc. 4c). Miocenska żywica z Borneo ma natomiast odmienną charakterystykę, głównie z powodu swego pochodzenia z roślin liściastych, dwuskrzydłowych (*Dipterocarpaceae*). Także i tu pojawił się związek dwupierścieniowy w postaci wielu układów: nienasyconych, hydroaromatycznych i aromatycznych (ryc. 4d). Z uwagi jednak na różnice fitogenezy nie można bezpośrednio porównać procesu diagenety tej żywicy i innych omawianych tu żywic.

Żywice kopalne wieku kredowego z Hiszpanii i Libanu, przypisane do grupy retynitów, wykazują podobne widma IR sugerujące ich genetyczne pokrewieństwo (dla żywicy kopalnej z Libanu dane literaturowe wskazują na drzewa macierzyste z rodziny araukariowatych). Na postęp diagenety z bardziej zaawansowanym tu wiekiem geologicznym mogą wskazywać aż 2 intensywne pasma (choć o różnej proporcji intensywności) pochodnych naftalenowych na chromatogramach masowych obu tych próbek (ryc. 4e i f).

Wnioski

Przedstawiona metodyka badań żywic kopalnych z wykorzystaniem zróżnicowanych technik, zarówno spektroskopowych, jak i chromatograficznych, umożliwia szeroką interpretację, od prostej zasady *finger print* do szczegółowego określenia składu złożonej mieszaniny. Pozwala na dyskusję wieku żywicy, problemów diagenety i fitogenezy. Może być też pomocna w badaniach archeologicznych, służyć identyfikacji jakości surowca dla jubilerów, stanowić warsztat badawczy analityków, nie tylko w badaniach podstawowych, ale i do praktycznych zastosowań w różnych dziedzinach nauki (medycyna, ekologia i inne) oraz w przemyśle. Badania potwierdziły, iż złożoność składu i właściwości żywic stwarzają konieczność wielostronnego podejścia do rozwiązywania problemów analitycznych i interpretacyjnych, z których tylko część udało się tu przedstawić.

Literatura

- ANDERSON K.B. & LEPAGE B.A. 1995 — Analysis of fossil resins from Axel Heiberg Island, Canadian Arctic. [In:] Anderson K.B. & Crelling J.C. (eds.) Amber, Resinite and Fossil Resins. ACS Symp. Ser. 617, Washington, D.C.: 70–192.
- BECK C.W. 1999 — The chemistry of amber. Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava, 14, Num. Espec. 2: 33–48.
- BECK C.W., WILBUR E. & MERET S. 1964 — Infrared spectra and the origin of amber. Nature, 201: 256–257.
- BOLEWSKI A., KUBISZ A. & ŻABIŃSKI W. 1981 — Mineralogia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa: 10.
- BREITHAAPT A. 1820 — Kurze Charakteristik der Mineral-systems. Freiberg.
- GIERŁOWSKI W. 2005 — Various modifications of amber. [In:] Amberif 2005 Review, 12th International Fair of Amber, Jewellery and Gemstones, Gdańsk: 2–10.
- HEFLIK W. & NATKANIEC-NOWAK L. 1996 — Zarys gemmologii. Wyd. AGH, Kraków: 16–18.
- HELM O. 1877 — Notizen über die chemische und physikalische Beschaffenheit des Bernsteins. Arch. d. Pharmacie, 56: 209.
- KASIŃSKI J.R. 1997 — Osady bursztynonośne paleogenu południowo-wschodniej Polski. [In:] Bursztyn bałtycki i inne żywice kopalne. Międzynarodowe Interdyscyplinarne Sympozjum, Gdańsk 1997. Muzeum Ziemi PAN, Warszawa: 15–17.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 1986 — Bernsteinfunde und Bernsteinlagerstätten in Polen. Z. Dtsch. Gemmol. Ges., 35 (1/2): 21–26.
- KOSMOWSKA-CERANOWICZ B. 2000 — Bursztyn i inne żywice kopalne. Żywice kopalne Ameryki Środkowej: bursztyn meksykański i bursztyn dominikański. Polski Jubiler, 1 (9): 18–20.
- KRUMBIEGEL G. & KRUMBIEGEL B. 1996 — Bernstein. Fossile Harze aus aller Welt. Goldschneck-Verlag, Freiburg: 28.
- MATUSZEWSKA A. 2004a — Bursztyn jako liptobiolit w badaniach geo- i fizykochemicznych. Pr. Nauk. UŚI., Ser. Geol., 16: 67–120.
- MATUSZEWSKA A. 2004b — Comparison of the chemical structure of chosen fossil resins with the use of Py-GC/MS method. Pr. Muz. Ziemi, 47: 17–20.
- MATUSZEWSKA A. & CZAJA M. 2002 — Aromatic compounds in molecular phase of Baltic amber — synchronous luminescence analysis. Talanta, 56: 1049–1059.
- MATUSZEWSKA A. & KARWOWSKI Ł. 1999 — Physicochemical analysis of the molecular and macromolecular phases of Baltic amber. Estudios del Museo de Ciencias Naturales de Alava, 14 (2): 49–62.
- MATUSZEWSKA A., WRZALIK R. & HACURA A. 2001 — Reflection micro-FT IR spectroscopy of fossil resins and synthetic polymers. Pr. Muz. Ziemi, 46: 67–75.
- RAL 560 A5, 1963 — Begriffe und Bezeichnungen für Edelsteine, Schmucksteine, Perlen, Korallen sowie Synthesen, Dubletten, Imitationen und Phantasieerzeugnisse. DIN Deutsches Institut für Normung.
- SAWKIEWICZ S.S. 1970 — Jantar. Niedra, Leningrad.
- SCHUMANN W. 1986 — Edelsteine und Schmucksteine, vol. I, II, München-Wien-Zürich.
- Słownik łacińsko-polski, 1983 — Kumaniecki K. (oprac.). PWN, Warszawa: 481.
- STOJANOVIĆ M. 2004 — Kulturna uloga ćilibara: simbolička, magijska, lekovića. Timočki Medicinski Glasnik, 29, Suppl. 1: 39–45.

Praca wpłynęła do redakcji 27.08.2009 r.
Po recenzji akceptowano do druku 20.10.2009 r.