

K. SCHWOCHAU\*), TH. E. HAEVERNICK UND D. ANKNER

## ZUR INFRAROTSPEKTROSKOPISCHEN HERKUNFTSBESTIMMUNG VON BERNSTEIN

Der Bernstein beschäftigt Naturwissenschaftler und Vorgeschichtler gleicherweise schon seit langer Zeit. Den Naturwissenschaftler interessiert unter anderem die Art der Bäume, aus denen das Harz stammt, die eingeschlossenen Pflanzen- und Tierreste und die den Bernstein führende geologische Schicht. Der Vorgeschichtler möchte in erster Linie die geographische Herkunft der Fundstücke erfahren, um daraus Rückschlüsse auf den Handel ziehen zu können. So ist im Laufe der Zeit eine Fülle von Literatur entstanden, deren Angabe viele Seiten füllen würde. Schon 1818 sagte Ph. Buttmann<sup>1)</sup>: „Über den Bernstein ist in Beziehung auf die Alten von Philologen, Geschichts- und Naturforschern so viel und so gründlich geschrieben worden, daß nicht leicht eine neue lichtbringende Meinung oder Tatsache zum Vorschein kommen kann.“

Beachtenswert ist dabei, daß alle vorgeschichtlichen Studien über diesen Gegenstand von der vorgefaßten Meinung ausgehen, daß der gefundene Bernstein aus dem Nord- und Ostseeraum stammt. Man kennt den Abbau des Bernsteins in Ostpreußen, der ja in der Tat dort in außerordentlich großen Mengen vorkommt, und läßt sich offenbar von dieser Vorstellung beeinflussen. So gilt es auch als erwiesen, daß Pytheas etwa 600 v. Chr. von Marseille bis in die Ostsee gelangte und die Kunde vom Bernstein in den Süden brachte, obwohl es da doch etliche ungeklärte Fragen und Widersprüche gibt<sup>2)</sup>.

Doch schon 1885 hatten O. Helm, später O. Olshausen und F. Rathgen<sup>3)</sup> einen deutlichen Unterschied zwischen baltischem und südeuropäischem — sprich sizilianischem — Bernstein analytisch festgestellt. Die Analysen wurden sowohl an Rohmaterialien als auch an Fundstücken durchgeführt. Schon damals zeigte sich, daß Fundstücke aus dem Mittelmeerraum dem sizilianischen Roh-Bernstein entsprechen; es besteht daher eine große Wahrscheinlichkeit, daß hierfür kein Bernstein baltischen Ursprungs verwendet wurde.

Auch sonst gab es gelegentlich Stimmen, die fragend darauf hinwiesen, ob denn wirklich für die sehr zahlreichen Funde nur diese eine Quelle zur Verfügung stehe. So referiert

\*) z. Z. Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich.

1) Ph. Buttmann, *Über das Elektron*. Abhandlungen der königl. Akad. d. Wissenschaften zu Berlin, 1820, 38 ff.

2) F. Gisinger, „*Pytheas von Massalia*“ in Pauly-Wissowa, Real-Encyclopädie, 24 (1963) 314, 33-366, 56.

3) O. Helm, *Mittheilungen über Bernstein*. Schriften der Naturf. Ges. Danzig VI, 2, 1885. — O. Olshausen und F. Rathgen, *Untersuchungen über baltischen Bernstein*. Zeitschrift f. Ethnologie, 1904, 153 ff., Schriften der Naturforschenden Gesellschaft 20, 1 Danzig 1935, 5-48.

J. Mestorf<sup>4)</sup> bereits 1871 die Meinung Capellinis, daß der Bernstein in den etruskischen Nekropolen nicht aus dem Norden, sondern aus der Molasse in der Umgebung von Bologna stamme. Es mag dahinstehen, ob diese Meinung richtig ist, sie deutet aber auf die Möglichkeit anderer Vorkommen hin. Die gleiche Ansicht vertreten 1879 E. Stöhr und Bombicci<sup>5)</sup>. Bei der Besprechung der Funde von Hallstatt sagt I. Undset<sup>6)</sup>: „Ob der Bernstein aus dem Norden geholt ist oder von Süden her, ist noch nicht ermittelt.“ Wenn C. Zincken<sup>7)</sup> auch der allgemeinen Meinung zustimmt, indem er sagt: „Ich bezweifle nicht einen Augenblick, daß der Bernstein seinerzeit aus dem Norden nach den südlichen Ländern Europas gelangt ist“, so schränkt er doch sofort ein, indem er fortfährt: „Es liegt aber die Annahme nahe, daß nicht alle die diversen Bernsteinvorkommen Österreichs und Rumäniens von den Alten unentdeckt und unbenutzt geblieben sind, obschon uns nicht die geringste Kunde darüber überkommen ist.“ Er fügt eine Liste der damals bekannten Vorkommen in den von ihm behandelten Gebieten an.

Avenueau de la Grancière<sup>8)</sup> weist darauf hin, daß es an Aisne und Marne Bernsteinvorkommen gibt. Auch J. Ranke<sup>9)</sup>, der sicherlich keinerlei Zweifel an der baltischen Herkunft hatte, kann es sich nicht erklären, warum man den nördlichen Bernstein nicht gegen das südliche Eisen in der Hallstattzeit ausgetauscht hat.

Eine briefliche Mitteilung aus dem Museum Tiflis 1958 besagt, daß man zwar viele Fundstücke, aber keine Lagerstätten in der Umgebung kennt und daher mittelmeeerische Herkunft annimmt. Der große und wichtige Schatzfund von Petrova Crkva bei Novi Pazar in Jugoslawien<sup>10)</sup>, der leider immer noch nicht ausführlich publiziert ist, enthält große Mengen von Bernsteinarbeiten. Man glaubt neuerdings, auf Herkunft des Rohmaterials aus dem eigenen Lande schließen zu dürfen. Auch W. Schleiermacher<sup>11)</sup> meldet Bedenken an, ob aller in Aquileia verarbeiteter Bernstein aus der Ostsee eingeführt worden sein muß.

Das sind nur einige, willkürlich herausgegriffene Beispiele, die sich mit Zweifeln über die

4) J. Mestorf, *Der archäologische Kongreß in Bologna*. Aufzeichnungen, Hamburg Otto Meißner (1871) 19.

5) E. Stöhr, *Über den neuesten Bronzefund in Bologna und über das Vorkommen des Bernsteins in der Emilia in prähistorischer Zeit*. Correspondenzblatt d. deutschen Ges. f. Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte 10, 1879, 44. — J. Ranke, *ebenda* 13, 1882, 112.

6) I. Undset, deutsch v. J. Mestorf, *Das erste Auftreten des Eisens in Nordeuropa* (1882) 16.

7) C. Zincken, *Bernstein in Oesterreich-Ungarn und in Rumänien*. Corbl. d. dt. Ges. f. Anthr., Ethn. u. Urgesch. 15, 1884, 62.

8) Avenueau de la Grancière, *Les parures préhistoriques et antiques en grains d'enfilage et les colliers talismans celto-armoricains*. (Paris 1897) 27.

9) J. Ranke, *Erinnerung an die vorgeschichtlichen Bewohner der Ostalpen*. Zeitschrift d. deutschen und österreichischen Alpenvereine 1899, 14.

10) Dj. B., *Sur l'origine de „l'ambre“ trouvé dans les localités illyro-grecques des Balkans*. Revue Archéol. 1962, II, 85.

11) W. Schleiermacher, Besprechung v. S. Panciera, *Vita economica di Aquileia in età romana*. Gnomon 34, 1962, 842.

nördliche bzw. allein-nördliche Herkunft des Bernsteins befassen. Aber sie fallen kaum gegen die allgemein herrschende Vorstellung ins Gewicht. Zu einem gültigen Resultat werden wir aber nur dann kommen, wenn es gelingt, durch naturwissenschaftliche Methoden eine exakte Unterscheidung der verschiedenen Bernsteinarten zu erarbeiten, die dann, auf datierte Fundstücke angewendet, eine Aussage über die tatsächliche Herkunft gestattet.

In der Absicht, auf chemischem oder auch physikalischem Wege einen Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Herkunft der zum Teil rein phänomenologisch sehr verschiedenen Bernsteine zu finden, begannen wir bereits 1959 mit analytischen und infrarotspektroskopischen Untersuchungen an mehreren Rohmaterialproben der Fundgebiete „Kiew“, „Ostsee“, „Nordsee“ und „Sizilien“.

Elementaranalysen<sup>12)</sup> zur Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalts ergaben keine eindeutige Beziehung zwischen Vorkommen und Zusammensetzung. Die Kohlenstoffgehalte betragen 75,4 bis 80,6 Gew.%, die Wasserstoffgehalte 9,5 bis 10,4 Gew.% und die Schwefelgehalte 0,1 bis 0,7 Gew.%, wobei die Unterschiede in der Zusammensetzung verschiedener Stücke gleichen Vorkommens zum Teil größer waren als bei Proben verschiedenen Vorkommens.

Eine weitgehend zerstörungsfreie Untersuchungsmethode sollte bei dem komplexen Charakter des Bernsteins den Anforderungen des Problems eher gerecht werden. Die Infrarotspektroskopie erschien hier erfolgversprechend, da sie sich gerade zur Spezifizierung organischer Materialien vorzüglich eignet und außerdem der Substanzbedarf gering ist. Die Absorptionsspektren wurden am Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität in Mainz mit dem Infrarot-Spektrographen der Firma Leitz aufgenommen. Die Messungen erstreckten sich auf den Wellenlängenbereich von 1 bis 15  $\mu$  unter Verwendung eines Natriumchlorid-Prismas als Dispersionsmittel; oberhalb von 15  $\mu$  waren keine deutlich ausgeprägten Banden mehr festzustellen. Zur Präparation wurden jeweils 6 mg pulverisierter Bernsteinbruchstücke in einer Vibrationskugelmühle mit 700 mg Kaliumbromid innig vermahlen und das Gemisch unter einem Druck von 700 kp  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> zu infrarotdurchlässigen Preßlingen gepreßt. In der Abb. 1 ist je ein charakteristisches Spektrum der Bernsteine verschiedenen Vorkommens wiedergegeben.

Die Vielzahl der Absorptionsbanden, von deren Schwingungszuordnung hier abgesehen werden soll, gibt von jeder Probe einen charakteristischen „Fingerabdruck“, so daß die Infrarotspektroskopie tatsächlich eine der geeignetsten modernen Methoden zur Herkunftsbestimmung der Bernsteine sein dürfte. Die Spektren der Fundstücke „Ostsee“, „Kiew“ und „Nordsee“ zeigen bemerkenswerterweise nur geringfügige Unterschiede, die abgesehen von der Bande bei ungefähr 10  $\mu$  (1000 cm<sup>-1</sup>) auf unvollständige Reproduzier-

12) Herr Prof. Horner ließ freundlicherweise die Analysen am Institut für Organische Chemie der Universität in Mainz durchfüh-

ren, wofür wir hier unseren verbindlichen Dank sagen möchten.

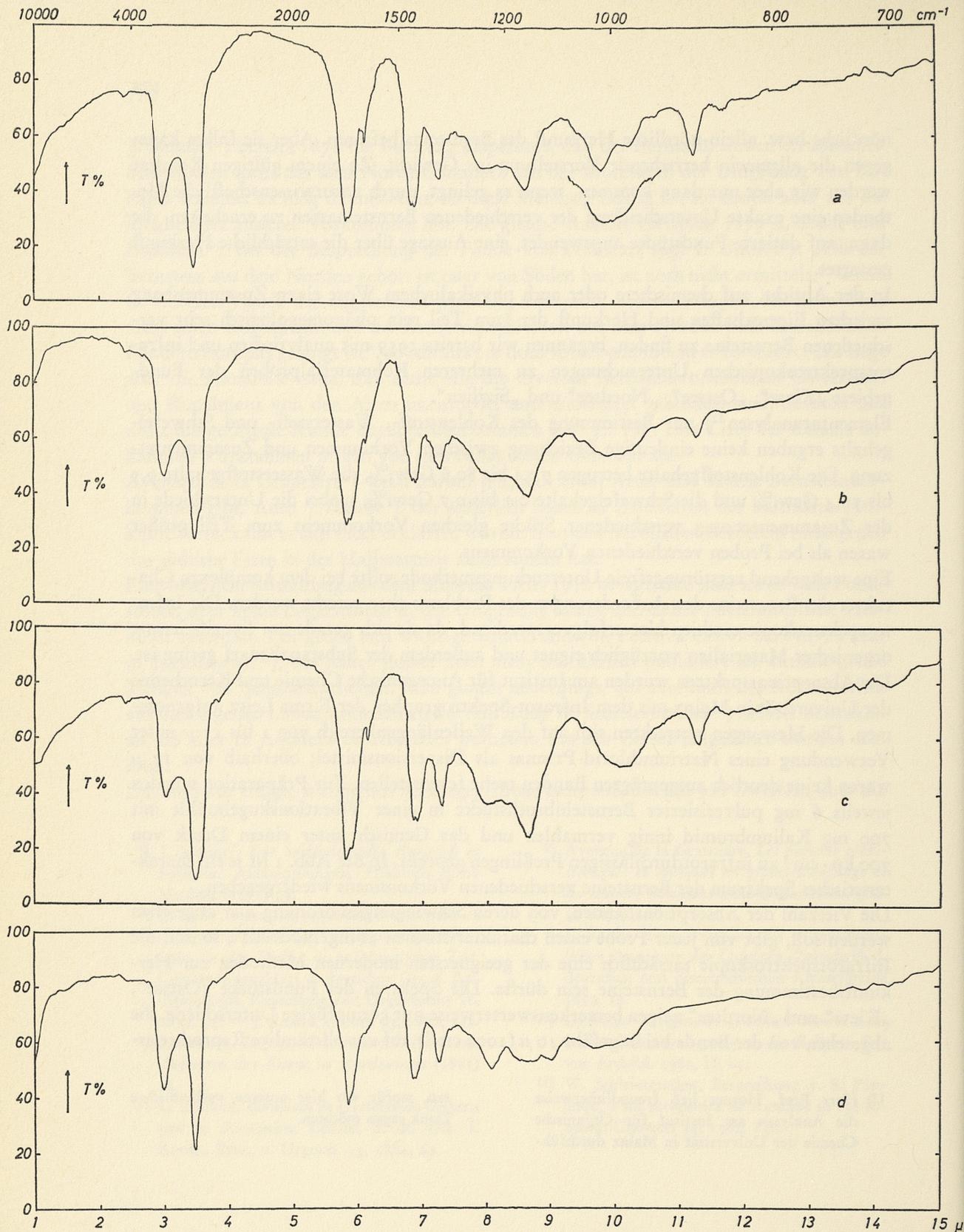


Abb. 1 Infrarot-Absorptionsspektren von Bernsteinen der Fundgebiete „Ostsee“ (a), „Kiew“ (b), „Nordsee“ (c) und „Sizilien“ (d).  $\mu$  = Wellenlänge in Mikron ( $10^{-4}$  cm),  $T\%$  = Durchlässigkeit in  $\%$ .

barkeit der Präparationsbedingungen zurückzuführen sind. Lage, Form und Intensität der Banden stimmen nahezu überein. Mehrere deutliche Abweichungen sind jedoch im längerwelligen Bereich des Spektrums des sizilianischen Bernsteins festzustellen. Besonders auffällig ist hier die völlige Abwesenheit der  $11,25 \mu$  ( $890 \text{ cm}^{-1}$ )-Bande und der zwischen  $8$  und  $9 \mu$  ( $1250$  und  $1110 \text{ cm}^{-1}$ ) gänzlich andere Durchlässigkeitsverlauf. Im kürzerwelligen Gebiet der C-H-Schwingungen war selbst bei höherer Dispersion unter Anwendung eines LiF-Prismas kein beachtenswerter Unterschied feststellbar.

Die Empfindlichkeit der infrarotspektroskopischen Methode und zugleich die Grenze ihrer Anwendbarkeit zur Herkunftsbestimmung der Bernsteine veranschaulicht die in Abb. 1 a dargestellte zweite  $10\text{-}\mu$ -Bande, die von einem anderen Fundstück „Ostsee“ aufgenommen wurde. Diese verschiedenen Bandenformen der Ostsee-Bernsteine sind reproduzierbar und haben keine meßtechnischen Gründe. Es ist danach zu berücksichtigen, daß Fundstücke gleichen Vorkommens sich im Spektrum geringfügig aber reell unterscheiden können, was wahrscheinlich auf örtlich verschiedene Lagerungsbedingungen zurückzuführen ist.

C. W. Beck, E. Wilbur und S. Meret<sup>13)</sup> berichteten kürzlich ebenfalls über infrarotspektroskopische Bernstein-Untersuchungen. Sie gelangten zu der Feststellung, daß baltischer Bernstein im Spektralbereich von  $8$  bis  $9 \mu$  einen diesem eigentümlichen Absorptionsverlauf zeigt, der eine Unterscheidung von Bernsteinen nicht-baltischer Herkunft ermöglicht. Leider ist der Veröffentlichung nicht zu entnehmen, welche nicht-baltischen Bernsteine untersucht wurden. Auch unsere Messungen ergeben einen Unterschied der Absorption zwischen  $8$  und  $9 \mu$  für baltischen gegenüber dem sizilianischen Bernstein. Daneben fehlt beim sizilianischen Bernstein noch die Bande bei  $11,25 \mu$ . Da jedoch sowohl der baltische als auch der „Nordsee“- bzw. „Kiew“-Bernstein die gleichen Spektren zeigen und nur der sizilianische Bernstein erheblich in seiner Infrarot-Absorption davon abweicht, haben wir nicht eine Unterscheidung baltisch/nicht-baltisch, sondern eine solche sizilianisch/nicht-sizilianisch feststellen können.

Der als kennzeichnend beschriebene Verlauf des Spektrums im begrenzten Wellenlängenbereich zwischen  $8$  und  $9 \mu$  ist zwar ein notwendiges, aber nicht unbedingt hinreichendes Kriterium allein für baltischen Bernstein. Auch Bernstein von der Nordsee und der Kiewer Gegend zeigt nach unseren Untersuchungen den gleichen Absorptionsverlauf.

Durch die Infrarotspektren der vorliegenden Rohmaterialien ist damit eine eindeutige Abgrenzung sizilianischen Bernsteins von dem des Nord- und Ostseeraums und der Ukraine möglich. Wenn auch die damaligen Methoden den modernen Ansprüchen kaum genügen, so sind doch Helm und Olshausen mit ihren chemisch-analytischen Untersuchungen zu ähnlichen Resultaten gekommen. Wenn nun aber eine Differenzierung von

13) C. W. Beck, E. Wilbur und S. Meret, *Infrared spectra and the origin of amber*, Nature (London) 201, 256 (1964).

sizilianischem gegenüber nicht-sizilianischem Rohbernstein möglich ist, so ist durch die infrarotspektroskopische Untersuchung von süditalienischem Fundmaterial für die dortigen Artefakte auch festzulegen, ob das Rohmaterial einheimischen Ursprungs oder importiert ist.

Vor allem aber ist herauszustellen, daß es uns nicht möglich war, Bernstein von der Ostsee, der Nordsee und der Ukraine zu unterscheiden, obwohl die Infrarotspektroskopie für die Spezifizierung organischer Stoffe eine der empfindlichsten Methoden ist. Darum liegt die Annahme nahe, daß diese Bernsteine gleichen genetischen Ursprungs sind. Wenn jedoch selbst die modernen Naturwissenschaften bis jetzt keine Auskunft über die geographische Herkunft dieser Bernsteine geben können, ist es auch nicht angängig, für durchweg jedes archäologische Fundstück eine Provenienz aus dem Baltikum zu postulieren.