

HERKUNFTSUNTERSUCHUNGEN AN BERNSTEIN MIT PHYSIKALISCHEN ANALYSENMETHODEN*)

Fritz Strassmann zum 70. Geburtstag

Schon recht lange hat man sich in der vorgeschichtlichen Archäologie mit den Problemen des Bernsteins befaßt. Vor allem bemühte man sich, mit dem Fundmaterial sogenannte „Bernsteinstraßen“ festzulegen, wobei man von der Hypothese ausging, daß der Bernstein hauptsächlich aus dem „baltischen“ Bereich komme und von dort seinen Weg nach dem Süden angetreten habe¹⁾. Auch mit chemischen Methoden versuchte man, eine Bestätigung dieser Vorstellung zu finden. Eine umfangreiche Literatur zeugt von diesem Bemühen. Dabei blieben manche Fragen offen, z. B., ob aller Bernstein von der gleichen Pflanze stamme; wo überall auf der Welt Bernsteinlagerstätten sind²⁾; welchen Einfluß Verlagerungen auf die Beschaffenheit von Rohbernstein und bearbeiteten Bernstein ausüben³⁾. Auch die Frage, ob „Depotfunde“ aus unbearbeitetem Bernstein, wie z. B. Hartlieb bei Breslau⁴⁾, Halle⁵⁾, Prenzlau⁶⁾ und Brandenburg/Havel⁷⁾, wirklich von Menschenhand zusammengetragen wurden und nicht durch natürliche Zusammenschwemmungen, bleibt bestehen⁸⁾.

*) Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

Für die großzügige Bereitstellung von Proben danken wir den Herren Dr. J. F. McAlpine, Entomology Research Institute, Central Experimental Farm, Ottawa (Ontario) Canada; Prof. Dr. W. Häntzschel, Geologisches Staatsinstitut der Universität Hamburg; Prof. Dr. O. H. Walliser, Geologisch-Paläontologisches Institut, Universität Göttingen; Dr. Sv. G. Larsson, Universitets Zoologiske Museum, Kopenhagen, Dänemark; Dr. R. C. A. Rottländer, Rheinisches Landesmuseum, Bonn; Dipl.-Geol. H. G. Dietrich, Universität Tübingen.

1) J. M. de Navarro, *Geogr. Journal* 66, 1925, 481 ff. — C. W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, *Nature* 201, 1964, 256. — K. Schwochau, Th. E. Haevernick, D. Ankner, *Jahrb. RGZM* 10, 1963 (1965), 171 ff. — C. W. Beck, E. Wilbur, S. Meret, D. Kossove, K. Kermani, *Archaeometry* 8, 1965, 96 ff. — C. W. Beck, *Greek, Roman and Byzantine Studies* 7, 1966,

191 ff. — C. W. Beck, *Jahrb. RGZM* 13, 1966, 292 ff. — D. Ankner, *Jahrb. RGZM* 13, 1966, 296 ff. — J. Jensen, *Kuml* 1968, 93 ff.

2) Einen Teil nennt W. La Baume, *Die Kunde* N.F. 20, 1969, 3 ff. — C. W. Beck, *Archaeology* 23, 1970, 7 ff.

3) Eine Arbeit dazu ist in Vorbereitung.

4) H. Seger, *Altschlesien* 3, 1931, 171 f. und weitere Literatur dazu.

5) Halle, Am Mühlweg; T. Voigt, *Die frühgeschichtliche Besiedlung des Stadtgebietes Halle (Saale). Arbeiten aus dem Inst. f. Vor- und Frühgeschichte, Halle*, Nr. 11, 1961.

6) *Märkischer Kurier*, 7. 2. 1890: „Weit über einen Zentner . . .“.

7) Um 1850 wurde bei Brandenburg/Havel ein „Bernsteindepot“ gefunden und bergmännisch ausgebeutet. Ebenso wurden in Berlin bei Ausschachtungen, z. B. Ackerstraße und Lützowstraße, „Bernsteindepots“ gefunden. Notiz P. Reinecke.

8) Freundliche briefliche Mitteilung von Herrn Prof. K. Gripp, Kiel: „Inmitten der Schmelz-

Bevor man Analysen der Fundstücke mit einer wissenschaftlichen Methode beginnt, ist es unbedingt erforderlich, die verschiedenen Arten des Rohmaterials voneinander unterscheiden zu lernen und deren Herkunft aufzuspüren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Fundort des Rohbernsteins nicht mit der „primären Lagerstätte“, also dem Entstehungsort des Bernsteins identisch ist. Darüber hinaus ist bei archäologischen Bernsteinfunden das Rohmaterial von seinem Fundort zur Bearbeitung und Verwendung dann noch einmal an eine andere Stelle gelangt. Eine Vielzahl von Untersuchungen⁹⁾ hatte zum Ziel, die Beziehungen vom Fundort des bearbeiteten Bernsteins, Herkunftsort des Rohbernsteins und ursprünglichem Entstehungsort aufzuzeigen.

Wir haben daher 81 einwandfrei lokalisierte Rohbernsteinproben untersucht. Dabei wurden folgende Methoden angewandt:

1. Die Massenspektrometrie
2. Die Emissionsspektral-Analyse
3. Die Pyrolyse-Gaschromatographie
4. Die Differential-Thermo-Analyse

Dabei ergab sich, daß die beiden letzten Methoden, die Pyrolyse-Gaschromatographie und die Differential-Thermo-Analyse, nicht geeignet sind, Bernstein im Hinblick auf eine geographische Zuordnung zu klassifizieren.

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen wurden zwei Methoden angewandt: das Elektronenstoßverfahren und das Feldionisationsverfahren¹⁰⁾. Das zweite Verfahren ist wesentlich schonender für das Molekül, während der Elektronenstoß die Bruchstückbildung begünstigt.

Die Verringerung der Bruchstückbildung ist gerade bei den Bernsteinuntersuchungen von Wichtigkeit, da Bernstein nicht eine einheitliche Verbindung, sondern ein Vielkompo-

wasser-Absätze sind an Orten mit schwachfließendem Wasser große Mengen von Bernstein mit Lignit zusammengeschwemmt worden. Zur Zeit (1968) wird bei Harburg/Elbe aus einem Kiesloch viel Bernstein hochgezogen, weit über ein Zentner ist zu Tage gekommen. In den Schwarzen Bergen bei Harburg wurde nach dem 1. Weltkrieg Bernstein und Lignit aus Schmelzwassersanden bergmännisch gewonnen und in den Gummiwerken als Feuerung verbraucht, Bernstein kommt somit örtlich angereichert in Schmelzwassersanden vor. Eine natürliche sekundäre Lagerstätte

von Bernstein und Lignit, kleine und kleinste Bernsteinstücke neben größeren in Sand eingelagert. Ein „Bernsteindepot“ müßte frei von Lignitstücken sein und nur größere Stücke von Bernstein enthalten.“

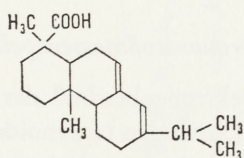
⁹⁾ Eine umfassende Literaturzusammenstellung dazu bei: C. W. Beck, M. Gerving, E. Wilbur, *Art and Archeology Technical Abstracts* 6 (2), 1966, 215 und 6 (3), 1967, 205.

¹⁰⁾ H. D. Beckey, *Angew. Chemie* 81, 1969, 662. — Brunnee-Voshage, *Massenspektrometrie* (1964).

nentengemisch ist. Ein Vorzug der Massenspektrometrie liegt darin, daß der Probenbedarf sehr gering ist. Zur Untersuchung genügen in der Regel Mengen ≤ 1 mg.

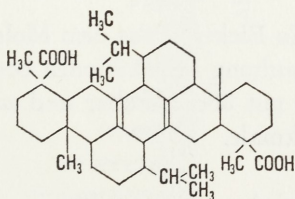
Da Bernstein praktisch keinen Dampfdruck besitzt, muß er, um für massenspektrometrische Untersuchungen zugänglich zu sein, erhitzt und verdampft werden. Dies geschieht im evakuierten Teil des Massenspektrometers. Die dabei erforderliche Temperatur liegt, je nach Art der Probe, bei einem Druck von ca. 10^{-6} Torr., bei etwa 200°C . Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen ist davon auszugehen, daß der Bernstein als fossiles Harz starke chemische Differenzierungen aufweist, die sowohl durch die Entstehung aus verschiedenen Stammpflanzen bedingt sein können wie auch durch Alterungsvorgänge, welche auf Oligo- bzw. Polymerisationsvorgänge zurückzuführen sind.

Die Frage der Chemie des Bernsteins soll hier nur kurz erörtert werden. – Bernstein ist als fossiles Harz zu betrachten, wobei Schubert¹¹⁾ aufgrund sehr umfangreicher Untersuchungen für den „baltischen“ Bernstein die Art *Pinus succinifera* Conwentz als Harzlieferant angibt. Für die Pinus-Arten ist der Gehalt an Abietinsäure (I) kennzeichnend bzw. der Gehalt an deren Isomeren.



I Abietinsäure
 $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$
 (Molekulargewicht: 302)

Rottländer und Mischer¹²⁾ konnten nachweisen, daß die Abietinsäure bei UV-Bestrahlung von Kolophonium, das die Abietinsäure enthält, dimerisiert. Die dabei erhaltene dimere Abietinsäure (II) kann im Bernstein nachgewiesen werden und stimmt mit dem von Brus u. a.¹³⁾ synthetisierten Produkt überein.



II Diabetinsäure
 $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_4$
 (Molekulargewicht: 604)

¹¹⁾ K. Schubert, *Beihefte zu Geol. Jahrbuch, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung* (1961).

¹²⁾ R. C. A. Rottländer, G. Mischer, *Tetrahedron Letters* (im Druck).

¹³⁾ G. Brus, Le VanThoi, Mlle. Francois, *Peintures, Pigments, Vernis* 29, 1953, 36.

Neben diesen Verbindungen und den entsprechenden Reduktions- und Oxydationsprodukten¹⁴⁾ lassen sich eine Vielzahl weiterer Verbindungen im Massenspektrum nachweisen, die zum größten Teil nicht identifiziert werden können. Wegen der destruktiven Untersuchungsmethode muß jedoch berücksichtigt werden, daß auch solche Verbindungen entstehen, die als Pyrolyse-Produkte aufzufassen sind.

In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Bernsteinproben nach Anzahl und Herkunft zusammengefaßt.

Tab. 1 Herkunftgebiete und Anzahl der untersuchten Bernsteinproben.

Herkunftsgebiet	Anzahl
Baltischer Raum	40
Libanon	12
Schweiz	2
Sizilien	6
Rumänien	6
Kanada	15

Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstoßmassenspektrometrie

Wie vorher schon angedeutet, bewirkt der Elektronenbeschuß der Moleküle eine Verstärkung der Tendenz zur Bruchstückbildung. Durch den terpenoiden bzw. alicyclischen Charakter der Harzbestandteile entsteht ein relativ kompliziertes Spektrum, das nur eine geringe Aussagekraft im Hinblick auf die Zuordnung des Bernsteins besitzt. Abb. 1 gibt ein solches Spektrum wieder, doch soll im weiteren darauf verzichtet werden, für alle Herkunftgebiete die Elektronenstoßspektren zu zeigen.

In Tabelle 2 sind die Unterscheidungsmerkmale dieser Methode aufgeführt.

Untersuchungen mit Hilfe der Feldionisationsmassenspektrometrie

Bei dieser Methode wird in der Regel nur ein Elektron aus dem Molekül eliminiert, so daß im Gegensatz zur Elektronenstoßuntersuchung Molekülionen bevorzugt auftreten. Die Spektren, die so entstehen, sind relativ gut überschaubar und zeigen im Hinblick auf die Zuordnung gute Unterscheidungsmerkmale.

Samländischer Bernstein („baltischer“ Bernstein)

Bei relativ niedrigen Temperaturen (um 100°C) erscheint im Spektrum ein Peak der Masse 74, der jedoch bei Temperatursteigerung an Intensität rasch abnimmt und sich dann (150°C) nicht mehr wesentlich vom Untergrund abhebt.

¹⁴⁾ R. C. A. Rottländer, *Tetrahedron Letters* 47, 1969, 4129.

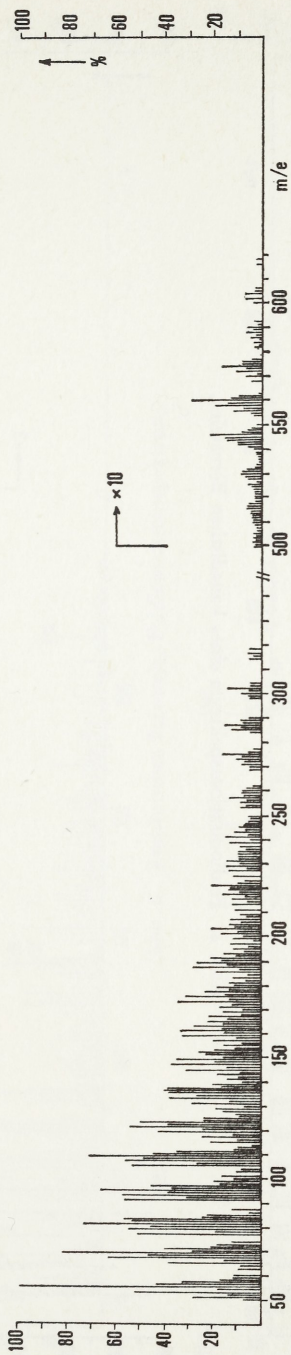


Abb. 1 Elektronstoßspektrum eines „baltischen“ Bernstein.

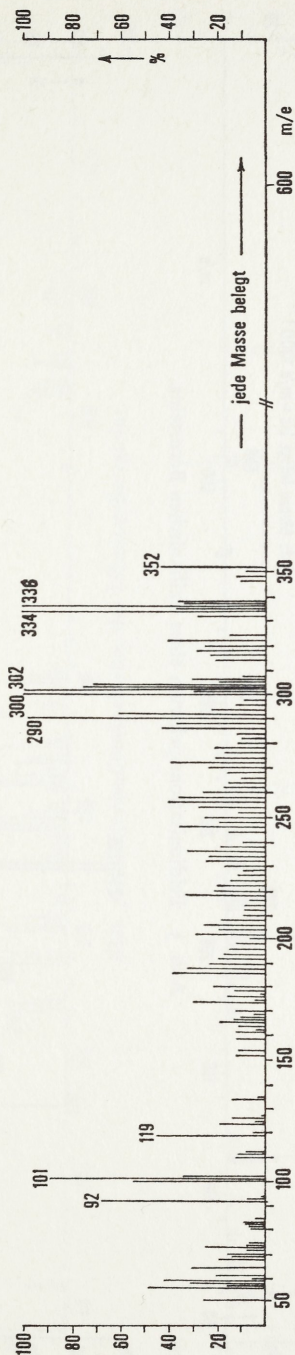


Abb. 2 Feldionisationspektrum eines „baltischen“ Bernstein.

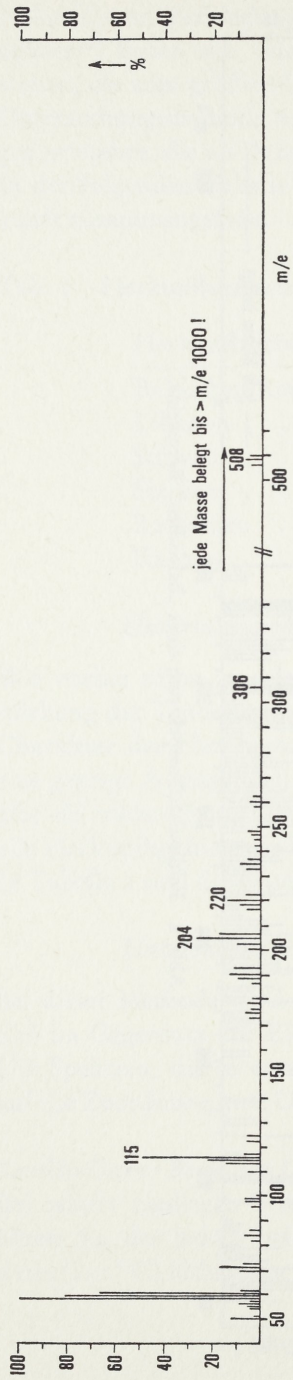


Abb. 3 Feldionisationsspektrum eines sizilianischen Bernstein.

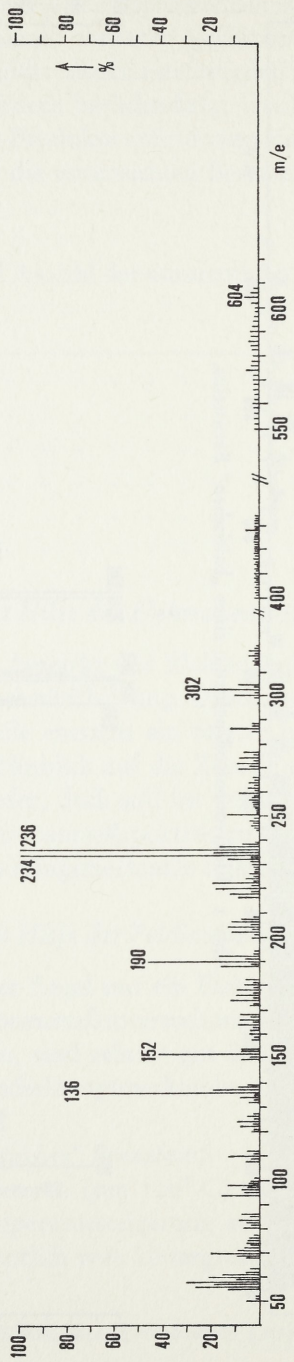


Abb. 4 Feldionisationsspektrum eines kanadischen Bernstein.

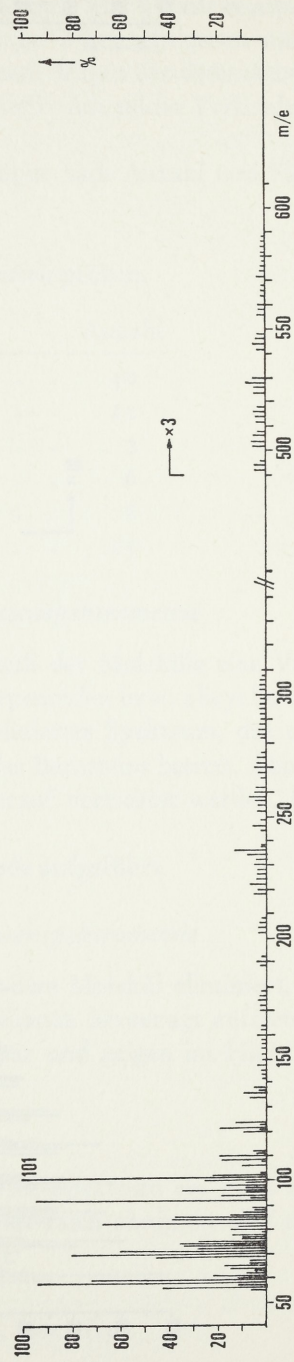


Abb. 5 Bernsteinfund aus Rumänien (Probe „Perle“), Feldionisationsspektrum.

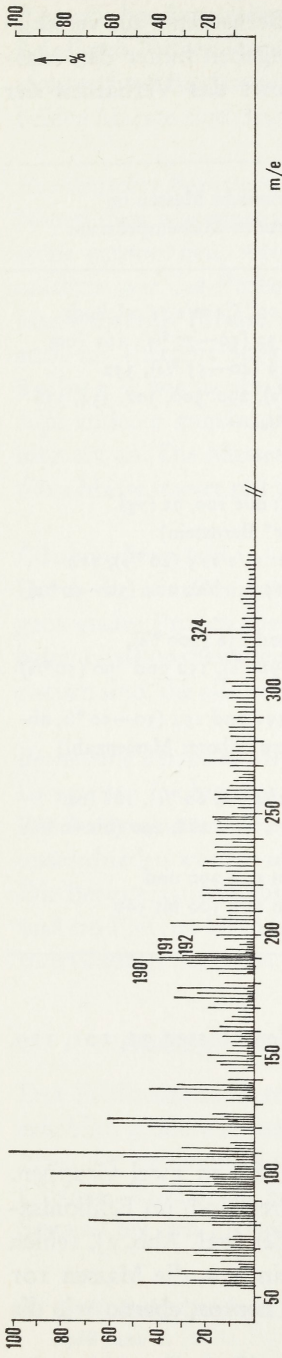


Abb. 6 Rumänischer Bernstein, Feldionisationspektrum.

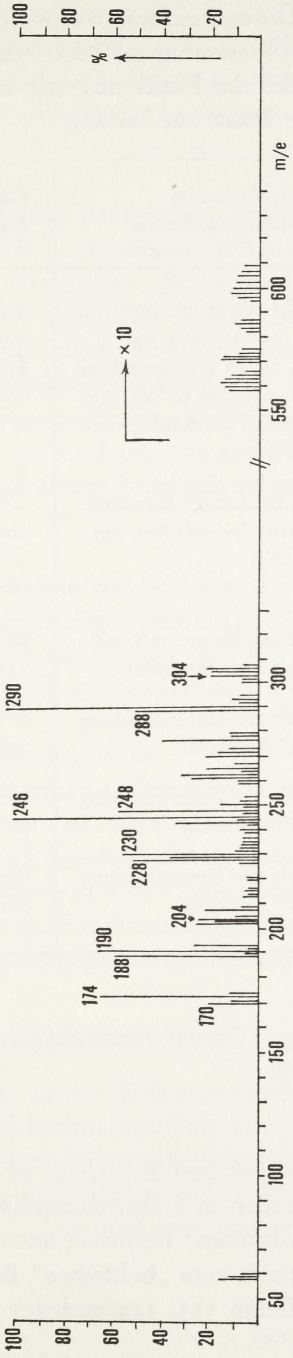


Abb. 7 Feldionisationspektrum des Libanon-Bernsteins.

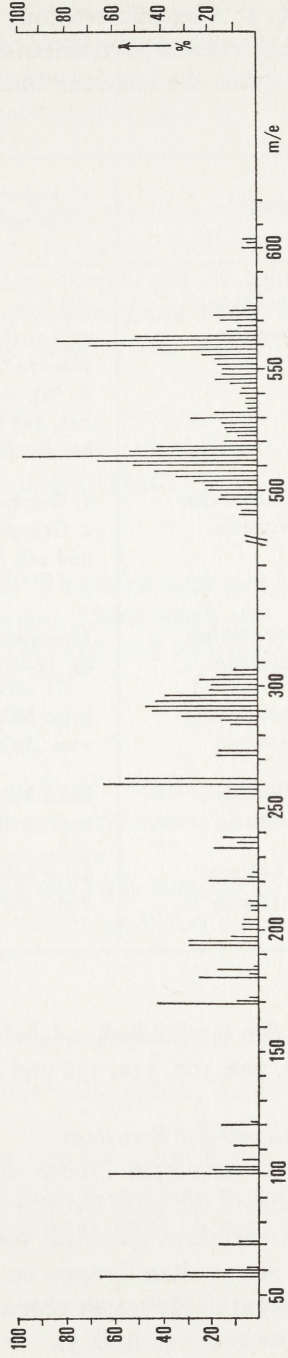


Abb. 8 Feldionisationspektrum der Bernsteinprobe aus der Schweiz.

Tab. 2 Gegenüberstellung der Unterscheidungsmerkmale von Bernsteinen aus verschiedenen massenspektrometrischen Untersuchungen (die Prozentangaben hinter den Massen geben die relativen Intensitäten der Peaks an: m/e bezeichnet das Verhältnis der Masse zur Ladung).

Herkunft	Charakteristische Massen im Elektronenstoß-Massenspektrum	Charakteristische Massen im Feldionisations-Massenspektrum
1. „Baltischer“ Bernstein	Bei T = 100° C: m/e 60 rel. hoch m/e 55 (immer 100 %), 67 u. 69 (60–70 %), 77, 79, 81 (variierend um 60 %), 105, 107, 109 (um 50 %), 119, 121, 123 (um 50 %), 302 häufig vor- handen (15 %)	Bei T = 100° C: m/e 74 rel. hoch sonst m/e 92 (50–70 %), 101 (um 85 %), 119 (40–55 %), 352 (30–60 %), 290, 300, 302, 334, 336 z. T. 100 %
2. Sizilianischer Bernstein	1. Gruppe wie „baltischer“ Bernstein 2. Gruppe: m/e 191 (75–85 %), 249 und 265 (30–40 %)	1. Gruppe: m/e 100, 92 (vgl. „baltischer“ Bernstein) 2. Gruppe: m/e 113 (20 %), 114 (20 %), 115 (50 %), 204 (30–40 %)
3. Kanadischer Bernstein	Massenanhäufungen bis 900 m/e mit ca. 10–15 % relativer Intensität	m/e 234 und 236 (100 %), 136 (70–90 %), 152 und 190 (50 %)
4. Rumänischer Bernstein	keine Möglichkeit zur Unterscheidung vom „baltischen“ Bernstein	m/e 190, 191 und 192 (30–50 %, ab- nehmend zu höherer Massenzahl)
5. Libanon- Bernstein	keine Möglichkeit zur Unterscheidung vom „baltischen“ Bernstein	m/e 170, 174 (ca. 60 %), 188 (ca. 70 %), 190, 246, 288, 290 (bis 60 %)
6. Schweizer Bernstein	keine Möglichkeit zur Unterscheidung vom „baltischen“ Bernstein	Bereich um m/e 290 und Bereich um m/e 500 bis 560

Bei den samländischen („baltischen“) Proben treten Signale bei den Massen 92, 101, 119, 290, 300, 302, 334, 336 und 352 auf.

Sizilianischer Bernstein

Die untersuchten Proben des sizilianischen Bernsteins gliedern sich in zwei Gruppen. Während die erste Gruppe sich weder im Elektronenstoßverfahren noch im Feldionisationsverfahren spezifisch vom „baltischen“ Bernstein unterscheidet (vgl. Abb. 2), fehlen bei der zweiten Gruppe im Vergleich zum „baltischen“ Bernstein u. a. die Massen 101 und 92; dafür treten aber die Massen 113, 114 und 115 stark hervor, ebenso wie die Masse 204 (vgl. Abb. 3).

Kanadischer Bernstein

Bei diesen Proben kommen sehr signifikante Unterschiede im Vergleich zu allen anderen untersuchten Bernsteinen vor. Die intensivsten Massen treten bei 234 und 236 auf. Diese beiden Massen sind charakteristisch für den kanadischen Bernstein (Abb. 4).

Rumänischer Bernstein

Neben dem wie sonst untersuchten Rohmaterial wurde eine Probe aus einem Schmuckstück entnommen, welches sich in Rumänien gefunden hat. In diesem Falle (Abb. 5) möchten wir die Probe dem „baltischen“ Bernstein zuordnen, obwohl nur im unteren Massenbereich (Masse < 150) wesentliche Signale übereinstimmen. Diese Probe zeigt auch im Infrarot-Spektrum die charakteristische „baltische Schulter“ im Bereich von 8μ bis 9μ , wie sie von Beck¹⁵⁾ beschrieben wurde.

Alle anderen rumänischen Bernsteinproben zeigen die Massen 190, 191 und 192 recht intensiv an. Die Massen 300, 302 und 304 sind gegenüber der Masse 324 niedrig, wobei diese Masse immer mit ungewöhnlicher Intensität gefunden wurde (Abb. 6).

Libanon-Bernstein

Durch die neuesten genauen Funde von Schlee und Dietrich¹⁶⁾ konnten auch gesicherte geologische Proben dieses Herkunftsgebietes untersucht werden. Dabei ergab sich, daß beim Libanon-Bernstein die Massen 170, 174, 188, 190, 246, 288 und 290 charakteristisch sind, die alle in relativ großer Intensität auftreten (Abb. 7).

Bernsteine verschiedener Herkunftsgebiete

Es wurden Proben aus dem Kaukasus, dem Kiewer Raum und der Schweiz untersucht. Die Bernsteine aus den beiden ersten Gebieten konnten nicht vom „baltischen“ Bernstein unterschieden werden und werden deshalb diesem Gebiet zugeordnet.

Die Bernsteinprobe aus der Schweiz (Abb. 8), die in petrifiziertem Holz eingebettet war, und ein Plaffett können nicht als charakteristisch angesehen werden, da bisher keine weiteren Proben vorliegen. Die Massenspektren stimmen überein.

Diskussion der massenspektrometrischen Untersuchungen von Bernstein

Das Feldionisationsverfahren ist der Elektronenstoßmethode vorzuziehen, da es eine erheblich größere Aussagekraft besitzt (vgl. Tab. 2).

Nach der Feldionisationsmethode können die Bernsteine aus dem baltischen Raum, dem Libanon, Rumänien, Kanada und Sizilien mit großer Sicherheit unterschieden werden. Speziell bei den Proben aus Sizilien muß eine weitere Präzisierung durch Untersuchung

15) C. W. Beck, *Quaderni di Merceologia* 7 (1),
1968 fasc. 1.

16) D. Schlee, H. G. Dietrich, *N. Jahrbuch für*

Geologie und Paläontologie. Monatshefte
1970, H. 1, 40.

einer Vielzahl von Rohmaterial erfolgen, da das gleichzeitige Auftreten zweier verschiedener Gruppen im gleichen Gebiet bisher nicht geklärt werden konnte.

Tabelle 2 enthält eine Gegenüberstellung der Feldionisations- und der Elektronenstoßmethode im Hinblick auf charakteristische Unterschiede. Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen Rinde und Kern der Probe besteht.

Untersuchungen an verschiedenen rezenten Harzen haben charakteristische Unterschiede der Spektren aufgewiesen¹⁷⁾. Da sich herausstellte, daß die verschiedenen Bernsteinarten jeweils unterschiedliche Spektren ergeben, liegen in den einzelnen Fällen offenbar verschiedene Stammpflanzen zugrunde.

Aus der Übereinstimmung von Spektren von Bernsteinen aus dem Kaukasus und dem Kiewer Raum mit den Spektren des samländischen Bernsteins muß gefolgert werden, daß der Begriff des „baltischen“ Bernsteins sowohl für Proben aus dem Kaukasus und dem Gebiet von Kiew als auch für solche aus dem Nord- und Ostseeraum zutrifft¹⁸⁾. Alle diese Proben zeigen im Infrarot-Spektrum die „baltische Schulter“ zwischen 8μ und 9μ .

EMISSIONSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Der durch pathologischen Harzfluß entstandene Bernstein, wie ihn Schubert¹¹⁾ beschrieben hat, enthält als pflanzliches Material zahlreiche Elemente, welche allgemein in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzenteilen nachgewiesen werden können¹⁹⁾.

An- bzw. Abreicherungen an bestimmten Elementen können sowohl durch den Transport des Bernsteins im Wasser als auch durch Einflüsse im Bereich der Lagerstätten entstanden sein.

H. A. Das²⁰⁾ hat aktivierungsanalytisch die Elemente Gold, Natrium, Magnesium, Scandium, Eisen, Kobalt und Zink in sizilianischem und „baltischem“ Bernstein nachweisen können und eine quantitative Analyse von Gold und Natrium durchgeführt. Dabei wurde Gold in Mengen von 20 ppb im „baltischen“ und von 600 ppb im sizilianischen Bernstein nachgewiesen, während der Natrium-Gehalt im „baltischen“ Bernstein 10 ppm und im sizilianischen Bernstein 1500 ppm betrug.

Mit Hilfe der emissionsspektroskopischen Untersuchungen konnten wir bei einer Probenmenge von 50 mg folgende Elemente nachweisen: Eisen, Natrium, Bor, Calcium, Mangan, Aluminium, Titan, Kupfer, Chrom, Vanadium und Silizium. Es wurde jeweils der Kern der Probe untersucht, da bei der Rinde die Kontaminierung mit Bodenpartikeln zu einem sicherlich falschen Ergebnis geführt hätte.

¹⁷⁾ H.-J. Eichhoff, G. Mischer, *Zeitschr. für die Naturforschung, Teil B.*

¹⁸⁾ C. W. Beck, *Jahrb. RGZM* 13, 1966, 292 ff.
— D. Ankner, *Jahrb. RGZM* 13, 1966, 296 ff.

¹⁹⁾ *Vitalstoffe, Zivilisationskrankheiten* Bd. VIII, Heft 2, 50 ff.

²⁰⁾ H. A. Das, *Radiochem. Radioanal. Letters* 1/4, 1969, 289.

Aus den Gehalten der einzelnen Proben ergaben sich als Mittelwerte (M) für die Elemente nach Herkunftsgebieten geordnet folgende Konzentrationen (in ‰):

	(M) Samland	(M) Sizilien	(M) Libanon	(M) Kanada
Fe	8.3×10^{-3}	63.0×10^{-3}	1000.0×10^{-3}	1.45×10^{-3}
Cu	5.28×10^{-3}	1.33×10^{-3}	36.80×10^{-3}	30.20×10^{-3}
Mn	3.04×10^{-4}	13.3×10^{-4}	39.0×10^{-4}	189.0×10^{-4}
Ti	9.54×10^{-4}	472.0×10^{-4}	743.0×10^{-4}	20.3×10^{-4}
Ca	1.07×10^{-3}	1000.0×10^{-3}	69.5×10^{-3}	52.2×10^{-3}
Al	1.52×10^{-3}	67.3×10^{-3}	1000.0×10^{-3}	69.3×10^{-3}
Mg	9.87×10^{-4}	411.0×10^{-4}	685.0×10^{-4}	520.0×10^{-4}

Da nur vom „baltischen“, sizilianischen, libanesischen und kanadischen Bernstein eine ausreichende Menge zur Verfügung stand, wurden nur die Element-Gehalte dieser Proben bestimmt. Der Gehalt an Bor war allgemein sehr gering, während der Silizium-Gehalt grundsätzlich größer als 0,1‰ war. Auf die Wiedergabe dieser Werte wird demzufolge verzichtet.

Diskussion der Ergebnisse der Emissionsspektral-Analyse

Die halbquantitative Bestimmung der anorganischen Bestandteile im Bernstein ergab, daß der „baltische“ Bernstein im Vergleich mit den Bernsteinproben anderer Herkunftsgebiete einen erheblich geringeren Anteil der Elemente, Cu, Mn, Fe, Ti, Ca, Al und Mg besitzt. Der kanadische Bernstein weist einen erheblich höheren Mangan Gehalt auf.

Bei den „baltischen“ Bernsteinproben ist festzustellen, daß solche aus dem Kiewer Raum und dem Kaukasus durch einen höheren Gehalt an Spurenelementen auffallen, so daß deren Unterscheidung von Proben aus Sizilien nicht möglich ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Bernsteine verschiedener Herkunft wurden mit Hilfe der Massenspektrometrie, der Emissionsspektral-Analyse, der Pyrolysen-Gaschromatographie und der Differential-Thermo-Analyse im Hinblick auf eine Herkunftsbestimmung für archäologische Proben untersucht.

Dabei zeigte es sich, daß die beiden letztgenannten Methoden nicht geeignet sind, Bernsteine verschiedener Herkunft zu klassifizieren.

Bei den massenspektrometrischen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Feldionisationsmethode der Elektronenstoßmethode unbedingt vorzuziehen ist. Die Feldionisationsmethode läßt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Unterscheidung von Bernsteinproben verschiedener geographischer Herkunft zu. So können Bernsteine aus dem baltischen Raum¹⁸⁾, Rumänien, Sizilien, Kanada und dem Libanon voneinander unterschieden werden. Mit dem Elektronenstoßverfahren lassen sich zwar auch einige typische Unterschiede feststellen, doch ist die Aussagekraft sehr viel geringer.

Die Emissionsuntersuchungen ergaben, daß der Bernstein aus dem baltischen Raum mit Ausnahme des südrussischen Bernsteins einen durchweg um eine Zehner-Potenz geringeren Gehalt an Eisen, Kupfer, Mangan, Magnesium, Calcium, Titan und Aluminium aufweist. Der kanadische Bernstein hat im Gegensatz zu allen anderen Proben einen erhöhten Mangangehalt.

Durch Kombination der beiden Methoden erscheint es möglich, bei gleichem massenspektrometrischem Verhalten, aber verschiedenem emissionspektroskopischem Ergebnis die Herkunft innerhalb eines geographischen Bereiches noch genauer zu bestimmen (vgl. die Resultate beim Bernstein aus dem südrussischen Raum)²¹⁾.

21) Zur Erweiterung der erreichten Ergebnisse wäre es von Vorteil, wenn Proben von Rohbernstein oder aus vor- und frühgeschichtlichen Funden dem Institut für Anorgani-

sche Chemie und Kernchemie, Spektrochemische Abteilung, Universität Mainz, zur Verfügung gestellt werden könnten. Zur Untersuchung werden 0,05 g benötigt.