

**UNTERSUCHUNGEN AN FOSSILEN UND REZENTEN HARZEN
MITTELS RAMAN-SPEKTROSKOPIE**

von

W. Winkler¹, E.Ch. Kirchner¹, M. Musso² & J.A. Asenbaum²

MinPet 98

¹Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg

²Institut für Physik und Biophysik, Abteilung Experimentalphysik
Universität Salzburg, Hellbrunnerstraße 34, A-5020 Salzburg

Harze sind Mischungen aus Mono-, Sesqui, Di- und Triterpenoiden, die in speziellen Harzkanälen der Pflanzen produziert werden und entweder aufließen an der Borke herabfließen, in sogenannten Harztaschen, oder als Riß- und Wundfüllungen unterhalb der Borke gesammelt werden. Das frische Harz mit seinen volatilen und nicht-volatilen Anteilen kann zum fossilen Harz werden, wenn die volatilen Anteile verdunsten und die nicht-volatilen Anteile den passenden Bedingungen zur Fossilisation ausgesetzt sind (GANZELEWSKI, 1996; KRUMBIEGEL & KRUMBIEGEL, 1994; LANGENHEIM, 1969, 1990).

Die Begriffe Bernstein, fossile Harze und Retinit werden in der Literatur speziell definiert, aber immer wieder als Synonyme verwendet. Der Begriff Bernstein an sich wird auch entweder generell für alle fossilen Harze verwendet, oder im engeren Sinn für die Bernsteine aus dem Baltischen Raum (GANZELEWSKI, 1996, KRUMBIEGEL & KRUMBIEGEL, 1994). Um nicht eine bestimmte Herkunft zu klassifizieren soll hier der Begriff fossile Harze für alle untersuchten Objekte stehen, die ein Alter von mehreren Millionen Jahren aufweisen. Alle jüngeren Harze mit einem Alter von einigen Jahrzehnten bis einigen tausend Jahren werden - meist unter Hinzufügung der geographischen Herkunft - als Kopale bezeichnet (vgl. HEVERS, 1996), im Handel aber auch oft als Kopal-Bernsteine deklariert. Fossile Harze werden als pflanzliches Produkt zu den organischen Mineralien und damit als Liptobiolithe zusammengefaßt bzw. unter dem Oberbegriff Kaustolithe eingereiht (PACLT, 1953).

IR-Spektroskopie ist über viele Jahre schon erfolgreich für die Untersuchung von fossilen und rezenten Harzen verwendet worden (LANGENHEIM, 1969, 1990). Nun soll auch die Raman-Spektroskopie zu diesem Zweck eingesetzt werden, da sie den großen Vorteil der Zerstörungsfreiheit bietet (EDWARDS & FARWELL, 1996; EDWARDS & FALK, 1997; WINKLER et al., 1998).

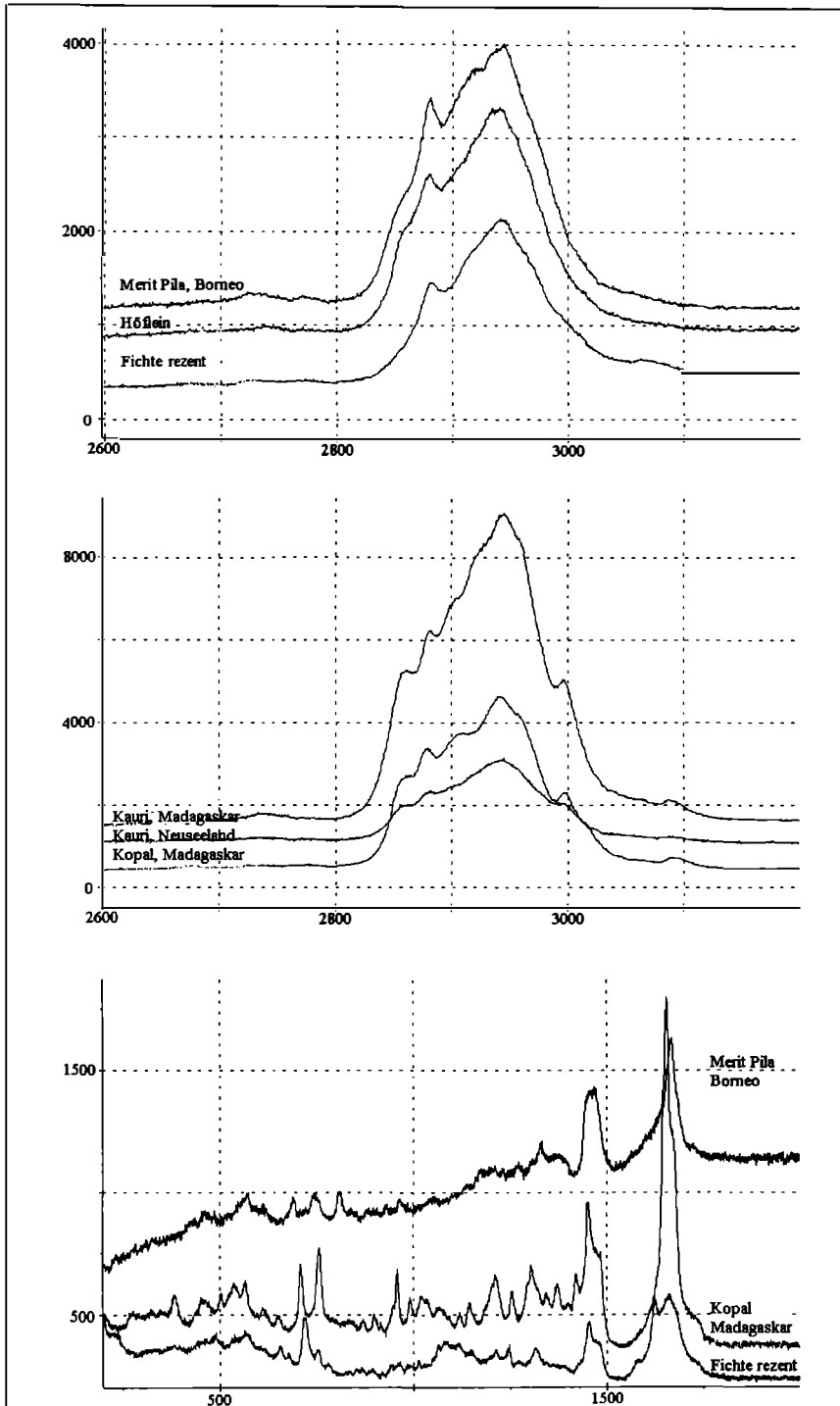


Abb. 1
 Ausgewählte Ramanspektren fossiler und rezenter Harze
 (x-Achse: Wellenzahl in cm^{-1} , y-Achse: Raman Intensität)

Proben von Höflein an der Donau, aus Merit Pila (Sarawak, Borneo), Marokko, Neuseeland, Kolumbien, Madagaskar und versuchsweise aus der Dominikanischen Republik sowie diverse rezente Baumharze wurden mit einem DILOR XY Raman Spektrometer unter Verwendung eines frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers (532 nm) mit ca. 10 mW Leistung auf der Probe gemessen. Das Raman-Licht wird über den Standard-Mikroskop-Eingang dem Spektrometer zugeführt, als Detektor fungiert eine stickstoffgekühlte CCD-Kamera.

Proben, die höhere Fluoreszenz bei 532 nm zeigten (z.B. Baltischer, Mexikanischer und Dominikanischer Bernstein) wurden mit 647 nm (Kr⁺-Laser) bei ca. 20 mW Leistung auf der Probe bestrahlt. Das Raman-Licht gelangt durch ein konfokales Mikroskop in das DILOR OMARS 89 Raman-Spektrometer, das ebenfalls mit einer stickstoffgekühlten CCD-Kamera ausgestattet ist. Dabei konnten gute Meßergebnisse erzielt werden. Für Proben mit noch stärkerer Fluoreszenz ist der vorhandene Laser nicht mehr geeignet, es wäre dann ein Infrarot-Laser notwendig.

Die aussagekräftigen Meßbereiche liegen zwischen 200 und 2000 cm⁻¹ sowie zwischen 2500 und 3500 cm⁻¹. Im Bereich zwischen 2500 und 3500 cm⁻¹ fallen zwei Gruppen von Spektren auf. Eine Gruppe (Fichtenharze, diverse Pinusharze, fossiles Harz aus Marokko, Borneo und Höflein) weist einen Doppelpeak (Hauptpeak bei ca. 2940 cm⁻¹, Nebenpeak bei ca. 2880 cm⁻¹) auf, die zweite Gruppe (Dominikanischer Bernstein, Kauri-Harz aus Neuseeland, Kopal aus Kolumbien, Kauri-Harz und Kopal aus Madagaskar) einen mehrfach gegliederten Peak.

Im Meßbereich zwischen 200 und 2000 cm⁻¹ fallen zwei starke Peaks zwischen 1400 und 1700 cm⁻¹ neben vielen kleineren im unteren Bereich zwischen 200 und 1400 cm⁻¹ auf.

Die rezenten Harze sowie das Fossile Harz aus Marokko zeigen einen Doppelpeak (bei ca. 1620 und ca. 1656 cm⁻¹) und einen zweiten starken Peak bei ca. 1450 cm⁻¹ mit einer relativ ausgeprägten Schulter.

Der Kopal aus Madagaskar und aus Kolumbien sowie Kauri aus Neuseeland und Madagaskar zeigen keinen Doppelpeak bei ca. 1620 und ca. 1656 cm⁻¹ sondern nur einen Einfachpeak zwischen ca. 1645 und 1652 cm⁻¹. Der Retinit aus Borneo zeigt ebenfalls einen Einfachpeak bei ca. 1665 cm⁻¹, aber keine stark ausgeprägten Intensitätsunterschiede zwischen ca. 1450 und ca. 1665 cm⁻¹ wie obige Proben. EDWARDS & FARWELL (1996) und EDWARDS & FALK (1997) deuten eine Intensitätssteigerung bei Peak 1450 cm⁻¹ in Relation zu 1646 cm⁻¹ in älteren Harzen als eine Alterungserscheinung. Beim Kolumbianischen Kopal kann der Peak bei ca. 1450 aber auch wesentlich höher sein als der bei ca. 1650 cm⁻¹ und umgekehrt. Er kann sogar als Doppelpeak bei ca. 1447 und ca. 1480 cm⁻¹ ausgebildet sein, was einen Widerspruch zu den obigen Beobachtungen darstellt und in weiteren Messungen erkundet werden muß.

Der Baltische, Mexikanische und Dominikanische Bernstein zeigen zwei sehr ausgeprägte Peaks bei ca. 1645 cm⁻¹ und 1400 cm⁻¹ mit ähnlichen Intensitäten. Beim Dominikanischen Bernstein fällt bei beiden Peaks eine kleine Schulter auf, beim Mexikanischen Bernstein weist nur der Peak bei ca. 1400 cm⁻¹ eine schwache Schulter auf. Bei diesen drei Proben zeigt auch der Meßbereich zwischen 200 und 1400 cm⁻¹ einen sehr deutlichen Unterschied im „fingerprint“ und läßt somit eine Unterscheidung zu.

Das Ziel aller dieser Untersuchungen soll sein, eine Möglichkeit zu finden, die Erzeugerpflanzen der fossilen Harze mittels Raman-Spektroskopie zu identifizieren, sowie einen Alterungsprozess der Harze anhand der unterschiedlichen Spektren nachzuvollziehen, wie es teilweise schon von LANGENHEIM (1969, 1990), EDWARDS & FARWELL (1996) und EDWARDS & FALK (1997) vorgeschlagen wurde.

Danksagung: Die Autoren danken P. Knoll, Universität Graz, Institut für Experimentalphysik, für die Meßzeit und freundliche Hilfe am DILOR OMARS 89-Raman Spektrometer.

Literatur

- EDWARDS, H.G.M. & FALK, M. J. (1997): Fourier Transform Raman Spectroscopic Study of Ancient Resins: a Feasibility Study of Application to Archaeological Artefacts. - *J. Raman Spectrosc.*, 28, 211-218.
- EDWARDS, H.G.M. & FARWELL, D.W. (1996): Fourier transform-Raman spectroscopy of amber. - *Spectrochim. Acta, Part A*, 52, 1119-1125.
- GANZELEWSKI, M. (1996): Aussehen und Eigenschaften von Bernstein. In: *Bernstein - Tränen der Götter* (Hrsg.: GANZELEWSKI, M. & SLOTTA, R.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, 19-26.
- HEVERS, J. (1996): Gewinnung und Verarbeitung von Harz und Kopal. In: *Bernstein - Tränen der Götter* (Hrsg.: GANZELEWSKI, M. & SLOTTA, R.), Deutsches Bergbau-Museum, Bochum, 65-76.
- KRUMBIEGEL, G. & KRUMBIEGEL, B. (1994): *Bernstein - Fossile Harze aus aller Welt. Fossilien, Sonderband 7*, Goldschneck Verlag, Weinstadt.
- LANGENHEIM, J.H. (1969): Amber: A Botanical Inquiry. - *Science*, 163, 1157-1169.
- LANGENHEIM, J.H. (1990): Plant Resins. - *American Scientist*, 78, 16-24.
- PACLT, J. (1953): A System of Caustolites. - *Tschermaks Mineral. Petr. Mitt.*, 3(4), 332- 347.
- WINKLER, W., MUSSO, M. KIRCHNER, E.CH. & ASENBAUM, A. (1998): Raman spectroscopic studies of various fossil and recent resin samples. - *XVIth International Conference on Raman Spectroscopy, Kapstadt, Südafrika.* (in Druck)