

Charakterisierung und Klassifikation von fossilen Harzen

**Der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Duisburg-Essen
(Campus Duisburg)
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

Christoph Lühr

aus Krefeld

Duisburg 2004

Berichtersteller:

Prof. Dr. rer. nat. Alfred Golloch

Prof. Dr. rer. nat. Karl Molt

Tag der mündlichen Prüfung:

28.07.2004

Für Ute, Ben, Leonie und Hannah.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Dezember 2000 im Fachgebiet Instrumentelle Analytische Chemie der Gerhard-Mercator-Universität-GH Duisburg angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Alfred Golloch für die Überlassung des interessanten Themas, seine stets freundliche Unterstützung, seine fortwährende Diskussionsbereitschaft und die zugleich gewährten Freiheitsgrade bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Prof. Dr. K. Molt danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Dr. Uwe Großpietsch vom Fachgebiet Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Durchführung der SEC-Messungen und seine wertvollen Hinweise bei der Auswertung. Dr. Michael Maskos vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz danke ich für die Durchführung der MALDI-TOF-Messungen. Ebenso danke ich Dr. Wolfgang Schrader und Herrn Joppek vom MPI für Kohlenforschung in Mülheim für die Durchführung der APCI-MS-Messungen und die Hilfe bei der Spektreninterpretation.

Dr. Pascal Jablonski vom Fachgebiet Angewandte Physikalische Chemie danke ich für die Durchführung der Messung an der DSC-2C.

Dr. Wolfgang Laarz danke ich für die großzügige Hilfestellung bei der technischen Umsetzung der Isoformierungsversuche im Glashohlzylinder.

Dank sagen möchte ich Herrn Michael Meier für seinen Einsatz während des Forschungspraktikums, sowie Koovila Govender und vor allem Shuping Huang, die mich im Rahmen ihrer Gastaufenthalte im Fachgebiet Instrumentelle Analytische Chemie unterstützt haben.

Dr. Lutz Benninghoff danke ich für die Hilfe bei der Excel-Programmierung und Dr. Oliver Mandal danke ich für das Korrekturlesen von Kap. 5.2.

Allen Mitarbeitern des Fachgebietes Instrumentelle Analytische Chemie danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre. Besonders erwähnen möchte ich die Kollegen aus MF 149, Dr. Hudson Angeyo Kalambuka und Dr. Stefan Brockes sowie Dr. habil. Evelin Denkhäus, Dipl.-Ing. Gerd Fischer und Dr. Frank Wilgmann.

Desweiteren möchte ich den zahlreichen Harzgebern (die Liste ist im Anhang 9.1 aufgeführt) außerordentlich danken, die mir zum Aufbau eines geeigneten Probensatzes Material bereitgestellt haben.

Dr. Jochen Knecht, Büchi Labortechnik GmbH, danke ich für das Verständnis, das er mir bei der Erstellung der Dissertation fortwährend entgegengebracht hat und die 6 Wochen zusätzlichen Urlaub in 2003.

Meinen Eltern danke ich an dieser Stelle von Herzen für das ermöglichte Studium und die Unterstützung auch aus der Ferne. Meinen Schwiegereltern danke ich von Herzen für die Unterstützung vor Ort insbesondere ihren großen Einsatz bei der Betreuung der Kinder.

Bei Ben, Leonie und Hannah möchte ich mich bedanken, dass sie mich trotz zahlreicher Entbehrungen an Wochenenden und Feierabenden trotzdem noch Papa schimpfen.

Aber mein Dank gilt vor allem Ute, die mir trotz Auslastung in Beruf und mit unseren Kindern stets genügend Freiräume für die Erstellung der Dissertation geschaffen hat.

1	Einleitung.....	1
2	Bernsteinanalytik	2
3	Problemstellung	19
4	Material und Methoden	21
4.1	Material	21
4.2	Methoden der Probenvorbereitung und Messung	22
4.2.1	Pyrolyse-GC-MS	22
4.2.2	Infrarotspektroskopie	26
4.2.3	Thermische Untersuchungen	28
4.2.4	Größenverteilungen	31
4.2.5	Isoformierung im Glashohlzylinder	36
4.3	Methoden der Auswertung	37
4.3.1	Fenstersummierung	37
4.3.2	Hauptkomponentenanalyse (PCA)	39
4.3.3	Hierarchische Clusteranalyse (HCA)	42
4.3.4	Lineare Diskriminanzanalyse (LDA)	44
4.3.5	Partial Least Squares-(PLS)-Regression	46
5	Charakterisierung und Klassifikation von Harzen	49
5.1	Pyrolyse-GC-MS)	49
5.1.1	Einflussgrößen auf die Pyrogramme	49
5.1.2	Charakterisierung der fossilen Harztypen	56
5.1.3	Klassifikation der fossilen Harztypen auf Basis multivariater Verfahren	80
5.2	Infrarotspektroskopie	87
5.2.1	Spektraler Vergleich der fossilen Harztypen	87
5.2.2	Klassifikation der fossilen Harztypen auf Basis multivariater Verfahren	102
5.3	Thermische Analyseverfahren	111
5.3.1	Einflussgrößen auf die Thermogramme	111
5.3.2	Charakterisierung des thermischen Verhaltens der fossilen Harztypen	113
5.3.3	Multivariate Klassifikation der Harztypen auf Basis von Thermogramm-Daten	130
5.4	Multivariate Klassifikation durch Kombination von Merkmalen unterschiedlicher Abstammung	138
5.5	Untersuchungen zu Größenverteilungen an Harzextrakten	142
5.5.1	Extraktionen	143
5.5.2	Größenausschlusschromatographie	144
5.5.3	Massenspektroskopie	153
6	Chemische Datierung von Harzen	165
6.1	Asiatische Dammarharze	165
6.2	Dominikanischer Bernstein	174
6.3	Fossile Araukariaceen-Harze	178
6.4	Klasse I - Harze	181
7	Zusammenfassung und Ausblick	184
8	Literaturverzeichnis	189
9	Anhang	198
9.1	Probenverzeichnis	198
9.2	Datenanhang	204
9.2.1	Py-GC-MS-Daten	204
9.2.2	FTIR-Daten	211
9.2.3	DTA-TG-Daten	217
9.2.4	SEC-Daten	233
9.2.5	Chemische Datierung	234
9.3	Strukturformeltabelle	237

Verzeichnis der Abbildungen

		Seite
Abb. 2.1	Typische Terpeneide unterschiedlicher Naturharze	3
Abb. 2.2	FTIR-Transmissionsspektren von Harzen der Atlas-Zeder (<i>Cedrus atlantica</i>) unterschiedlicher Klimate.	12
Abb. 4.1	Übersicht über die Herkunftsregionen des verwendeten Proben-materials	21
Abb. 4.2	Schema der verwendeten Py-GC-MS-Apparatur	23
Abb. 4.3	Prinzip-Schema eines FT-IR-Spektrometers	26
Abb. 4.4	Prinzip-Schema der DTA-TG-Apparatur	29
Abb. 4.5	Schema der SEC-Apparatur	33
Abb. 4.6	Apparatur zum Befüllen der Glashohlzylinder	36
Abb. 4.7	Darstellung der Fenstersummierung	38
Abb. 4.8	Schema zur Extraktion der Hauptkomponenten	40
Abb. 4.9	Berechnung der Faktorenwerte bei der PCA	41
Abb. 4.10	Distanzmaße bei der HCA	42
Abb. 4.11	Entstehung von Dendrogrammen bei Anwendung unterschiedlicher Fusionierungsalgorithmen	44
Abb. 4.12	Modell zur Wirkungsweise der LDA	45
Abb. 4.13	Vorgehen bei der PLS	47
Abb. 5.1	Pyrogramme von Succinit für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen	50
Abb. 5.2	Pyrogramme von Borneo-Bernstein für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen	50
Abb. 5.3	Pyrogramme des Succinits bei unterschiedlichen Pyrolysezeiten	51
Abb. 5.4	Pyrogramme von Borneo-Bernstein für unterschiedliche Split-Verhältnisse	52
Abb. 5.5	Pyrogramme des Succinits basierend auf unterschiedlichen Derivatisierungsverfahren	53
Abb. 5.6	Pyrogramme von Succinit zur Ermittlung der Wiederholpräzision bei Derivatisierung mit TMAH	55
Abb. 5.7 bis Abb. 5.9	Pyrogramme von Dammarharzen	57, 58
Abb. 5.10	Vergleich des natürlichen rezenten Dammarharzes mit dem isoformierten Harz	62
Abb. 5.11 und Abb. 5.12	Pyrogramme von jordanischem, birmesischem und österreichischem Bernstein	63, 64

0 Verzeichnisse

Abb. 5.13	Pyrogramme von österreichischem Bernstein	68
Abb. 5.14	Pyrogramme von Krantzit	70
Abb. 5.15	Pyrogramme des Rückstands einer Lösemittelextraktion und der Krantzit-Ausgangsprobe	72
Abb. 5.16	Strukturkomponenten des Krantzit-Polymergerüstes	73
Abb. 5.17 und Abb. 5.18	Pyrogramme von dominikanischem Bernstein	74, 75
Abb. 5.19	Pyrogramme von Succinit	78
Abb. 5.20	Charakteristische Hüllkurven fenstersummierter Pyrogramm Daten	81
Abb. 5.21	Hauptkomponenten-Modell der fenstersummierten Py-GC-MS-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen	82
Abb. 5.22	HCA-Modell der fenstersummierten Py-GC-MS-Daten	83
Abb. 5.23	Darstellung von Häufigkeitsverteilungen für verschiedene Intervalle der fenstersummierten Pyrogramm Daten	84
Abb. 5.24	LDA-Modell der fenstersummierten Pyrogramm Daten	86
Abb. 5.25	FTIR-Absorbanzspektren von Borneo-Bernstein und philippinischem Bernstein	87
Abb. 5.26	FTIR-Absorbanzspektren von Copalin und Krantzit	89
Abb. 5.27	FTIR-Absorbanzspektren von Copalin und Golling-Bernstein	91
Abb. 5.28	FTIR-Absorbanzspektren von birmesischem und jordanischem Bernstein	92
Abb. 5.29	FTIR-Absorbanzspektren von dominikanischem Bernstein unterschiedlicher Lagerstätten	94
Abb. 5.30	FTIR-Absorbanzspektren von Bitterfelder und Baltischem Succinit	96
Abb. 5.31	FTIR-Absorbanzspektren von isoformiertem Succinit	98
Abb. 5.32	FTIR-Absorbanzspektren von isoformiertem jordanischem Bernstein	100
Abb. 5.33	Ähnlichkeit der gemittelten FTIR-Absorbanzspektren auf Basis eines einfachen Spektrenvergleichs	101
Abb. 5.34	FTIR-Derivativspektrenausschnitt als Fingerprintbereich für die chemometrische Klassifikation	103
Abb. 5.35	Hauptkomponenten-Modell der FTIR-Daten	104
Abb. 5.36	HCA-Modell der FTIR-Daten zur	105

	Klassifikation von fossilen Harztypen	
Abb. 5.37	Vergleich von FTIR-Derivativspektren-Ausschnitten von Madagaskar-Kopal und dominikanischem Bernstein	109
Abb. 5.38	Einfluss der Gasatmosphäre auf den Signalverlauf der DTA-Kurven von Borneo-Bernstein	110
Abb. 5.39	Einfluss von Messignalhöhe und Auflösung von der Heizrate bei DTA-Messungen eines Borneo-Bernsteins	111
Abb. 5.40	Thermogramme der gemessenen Krantzit-Proben	112
Abb. 5.41	Thermogramme der Krantzit-Probe CL181 bei unterschiedlicher Atmosphäre	115
Abb. 5.42	Thermogramme des philippinischen Bernsteins CL21 bei unterschiedlicher Atmosphäre.	116
Abb. 5.43	Thermogramme des isoformierten Borneo-Bernsteins BA27 im Vergleich mit der natürlichen Ausgangsprobe	118
Abb. 5.44	Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des rezenten Dammarharzes CL54 und nach Isoformierung	120
Abb. 5.45	Thermogramme des birmesischen Bernsteins AG10 bei unterschiedlicher Atmosphäre	121
Abb. 5.46	Thermogramme des jordanischen Bernsteins CL145 bei unterschiedlicher Atmosphäre	122
Abb. 5.47	Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des jordanischen Bernsteins CL141 und nach Isoformierung	123
Abb. 5.48	Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des dominikanischen Bernsteins CL45 und nach Isoformierung	124
Abb. 5.49	Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des Madagaskar-Kopals CL2e und nach Isoformierung	126
Abb. 5.50	Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des Kauri-Kopals und nach Isoformierung	128
Abb. 5.51	Hauptkomponenten-Modell der TG-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen	130
Abb. 5.52	HCA-Modell der TG-Daten zur Klassifikation von fossilen Harztypen	131
Abb. 5.53	Hauptkomponenten-Modell der DTA-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen	133

Abb. 5.54	HCA-Modell der fenstersummierten DTA-Kurven zur Klassifikation von fossilen Harztypen	134
Abb. 5.55	PCA-Ladungsplots für die ersten 6 Hauptkomponenten des FTIR-Modells	138
Abb. 5.56	Diskriminierung unterschiedlicher Harztypen auf Basis eines LDA-Modells kombinierter Daten	140
Abb. 5.57	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten unterschiedlicher Borneobernsteine	145
Abb. 5.58	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten unterschiedlicher philippinischer Bernsteine	145
Abb. 5.59	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten rezenter Dammarharze	146
Abb. 5.60	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines Baltischen Succinits und eines österreichischen Golling-Bernsteins	147
Abb. 5.61	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines dominikanischen Bernsteins	148
Abb. 5.62	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines jordanischen und eines birmesischen Bernsteins	149
Abb. 5.63	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines philippinischen Bernsteins (Ausgangsprobe) und nach Isoformierung	151
Abb. 5.64	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines österreichischen Golling-Bernsteins und nach Isoformierung	152
Abb. 5.65	Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines birmesischen Bernsteins und nach Isoformierung	152
Abb. 5.66	Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms und eines MALDI-MS-Spektrums für philippinischen Bernstein	154
Abb. 5.67	MALDI-MS-Spektren für einen philippinischen Bernstein ohne sowie mit Vorpyrolyseschritt	155
Abb. 5.68	Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms und eines MALDI-MS-Spektrums für philippinischen Bernstein nach Vorpyrolyse	156
Abb. 5.69	Vergleich eines adaptierten	157

0 Verzeichnisse

	Größenausschlusschromatogramms und eines MALDI-MS-Spektrums für Golling-Bernstein	
Abb. 5.70	Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms und eines MALDI-MS-Spektrums für birmesischen Bernstein	157
Abb. 5.71	Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms und eines MALDI-MS-Spektrums für jordanischen Bernstein	158
Abb. 5.72	APCI-Massenspektren von THF-Extrakten eines Borneo-Bernsteins und eines jordanischen Bernsteins	159
Abb. 5.73	FTIR-Absorbanzspektren jordanischer Bernsteine	160
Abb. 5.74	Schema zur Oligomerisierung/ Polymerisierung von Harzen mit diterpenoiden Monomereinheiten	161
Abb. 5.75	Massenspektren-Ausschnitte von Extrakten verschiedener Araukariaceen-Harze unter dem Einfluss unterschiedlicher Ionisationstechniken	163
Abb. 6.1	Verbindungen mit Cadalan-Gerüst	165
Abb. 6.2	Ionenchromatogramm m/z 159 von rezentem, pliozänem und miozänem Dammarharz im Retentionszeitbereich von 15 bis 25 min	166
Abb. 6.3	PLS-Kalibration zur Alterskorrelation von Dammarharzen	168
Abb. 6.4	Temperaturprogramm und TG-Kurvenverlauf für die quasistationären TG-Messungen	170
Abb. 6.5	Gewichtsverluste bei den quasistationären Messungen für Dammarharze unterschiedlichen Alters	171
Abb. 6.6	TG-Kurven-Ausschnitt für die PLS-Modellierung und PLS-Korrelationsplot für die Altersvorhersage von Dammarharzen	172
Abb. 6.7	Reifung von Harzen der Klasse 1c. Pyrogramme des natürlichen und isoformierten Madagaskarkopals und von Palo-Alto-Bernstein	173
Abb. 6.8	Univariate Regression zur Korrelation von Pyrogrammdaten mit dem Alter von Harzen der Klasse 1c	174
Abb. 6.9	Reifung von Harzen der Klasse 1a,b. Pyrogramme von rezentem australischem Kopal, semifossilem australischem Harz und baltischem	177

	Succinit	
Abb. 6.10	Univariate Regression zur Korrelation von Pyrogramm Daten mit dem Alter von Harzen der Klasse Ia,b	179
Abb. 6.11	Univariate Regressionsmodelle zur chemischen Datierung von Harzen der Klasse I	181
Verzeichnis der Tabellen		
Tab. 2.1	Klassifikationssystem für fossile Harze	4
Tab. 2.2	Wichtige Entscheidungsparameter für einen Einsatz von Kernresonanz- oder Infrarotspektroskopie	6
Tab. 5.1	Wiederhol- und Vergleichspräzision von Peak-Intensitäten von Pyrogrammen mit und ohne Vorderivatisierung	55
Tab. 5.2	Peaks aus den Pyrogrammen von Dammarharzen	59
Tab. 5.3	Hinweise auf bestimmte Gruppierungen in Triterpenoiden mit Dammaran -, Oleanan - und Ursangerüst	61
Tab. 5.4	Peaks aus den Pyrogrammen von jordanischem, birmesischem und österreichischem Bernstein	65
Tab. 5.5	Peaks aus den Pyrogrammen von österreichischem Bernstein	69
Tab. 5.6	Peaks aus den Pyrogrammen von Krantzit	71
Tab. 5.7	Peaks aus den Pyrogrammen von dominikanischem Bernstein	76
Tab. 5.8	Peaks aus den Pyrogrammen von Succinit	79
Tab. 5.9	Charakteristische IR-Absorptionsbanden von asiatischen Bernsteinen	88
Tab. 5.10	Absorptionsbanden-Verhältnisse als mögliche Reifungsindikatoren	92
Tab. 5.11	Vorhersageergebnisse für die mehrheitlich rezenten und isoformierten Harze auf Grundlage der überwachten Klassifikation	107
Tab. 5.12	Kurvencharakteristika der Mittelwert-Thermogramme von unterschiedlichen fossilen Harzen	113
Tab. 5.13	Vorhersageergebnisse für die rezenten und isoformierten Harze auf Grundlage der überwachten Klassifikation	135
Tab. 5.14	Variablenauswahl zur LDA-Modellierung	139

0 Verzeichnisse

	kombinierter Datensätze	
Tab. 5.15	Ergebnisse der Harzextraktion mit THF	143
Tab. 5.16	Interpretation der Massenpeaks anhand eines vereinfachten Modells zur Trimerisierung	162

Verzeichnis der Abkürzungen

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation
CP	Cross Polarization
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DRI	Differential Refraction Index
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenzthermoanalyse
FAB	Fast Atom Bombardment
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fourier Transform
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GVR	Gewichtsverlustrate
HCA	Hierarchical Cluster Analysis
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IR	Infrared
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
MAS	Magic Angle Spinning
MS	Massenspektrometrie
PB	Pyrenbutanol
PBM	Propability Based Match
PC	Principal Component
PCA	Principal Component Analysis
PLS	Partial Least Squares
Py	Pyrolyse
RSD	Relative Standardabweichung
RT	Retention Time
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEE	Standard Error of Estimation
SEP	Standard Error of Prediction
SPM	Simultane Pyrolyse-Methylierung
TA	Thermische Analyse
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOF	Time of Flight
TXRF	Totalreflexionsröntgenfluoreszenz
u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
ZPD	Zero Point of Detection

1 Einleitung

Es ist mehreren Phänomenen zuzuschreiben, dass sich die moderne Wissenschaft mit Bernstein auseinandersetzt. So ist Bernstein offenbar wie kein anderes Medium in der Lage, verschiedenartige Einflüsse und Ereignisse über geologische Zeiträume zu konservieren. Die pflanzlichen Stoffwechselprodukte, aus denen Bernstein hervorgegangen ist, sind noch teilweise original erhalten. Tiere, Pflanzenteile, aus dem damaligen Ökosystem sind als Inkluden im Bernstein konserviert – und das in teilweise so perfektem Zustand, dass sich Einzelheiten wie Facettenaugen von Fliegen oder Details von Libellenflügeln oder Vogelfedern unter dem Mikroskop beobachten lassen [1]. Sogar DNA lässt sich isolieren [2] – eine Tatsache, die Michael Crichton dazu veranlasste, in seinem Bestseller „Jurassic Park“ aus einer Mücke einen Dinosaurier werden zu lassen. Bernsteinfunde archäologischer Ausgrabungen - beispielsweise aus Grabkammern in Südeuropa [3] – unterstreichen den hohen Stellenwert, den Bernstein bereits in der Bronzezeit hatte und werfen die Frage auf, ob der Bernstein aus regionalen Quellen stammte oder über Handelswege aus weiter entfernten Regionen herangezogen wurde. Bernstein ist bis in die heutige Zeit hinein ein begehrter Schmuckstein geblieben, was sich auch darin widerspiegelt, dass die Mengen an Bernsteinimitationen, die auf den Markt drängen, ungebrochen hoch sind. Die Fähigkeit der Fälscher, Bernstein zu imitieren, hat sich über die letzten Jahre und Jahrzehnte vielfach zu einer Kunst entwickelt [4].

Häufig ungeklärt ist neben der botanischen Abstammung eines Harzfundes auch das Alter seiner Entstehung, da Bernsteine im Laufe ihrer geologischen Reifungsgeschichte mehrfach umgelagert wurden. So kann zwar das Alter der Lagerstätte relativ präzise bestimmt werden, aber deshalb nicht zwangsläufig auch das Alter des Bernsteins.

2 Bernsteinanalytik

Bernstein ist in den Jahrmillionen seit seiner Ausscheidung als klebriges Harz aus Baumöffnungen polymerisiert, erstarrt und durch Bedingungen seiner Lagerung in unterschiedlichen Sedimenten verändert worden. Somit trägt jedes Bernsteinstück Informationen über die biologische Erzeugerpflanze und lauter Spuren über die Historie seiner Jahrmillionen währenden Lagerung in fossilen Sedimenten. Der Name „Bernstein“ (mittelhochdeutsch: „Börnsten“, brennbarer Stein) ist ganz allgemein die anschauliche Bezeichnung für die präzisere naturwissenschaftliche Bezeichnung „fossile Harze“. Die Nomenklatur von fossilen Harzen ist relativ undurchsichtig. Neben Bezeichnungen wie Baltischer Bernstein, Dominikanischer Bernstein, Jordanischer Bernstein, aus denen direkt die regionale Herkunft hervorgeht, gibt es eine Reihe von fossilen Harzen, die – wie in der Mineralogie üblich – auf der Silbe „it“ enden und nach ihrem Entdecker (z.B. Krantzit, Beckerit), der Region (z.B. Rumanit, Simitit), oder bestimmten Merkmalen (Succinit, Retinit) benannt wurden. Weitere fossile Harze wie der österreichische „Copalin“ aus dem Greifensteiner Sandstein sind außerhalb dieser Nomenklatur benannt worden.

Für die in dieser Arbeit vorkommenden fossilen Harze werden die gebräuchlichen Bezeichnungen synonym verwendet.

Der molekulare Aufbau von (fossilen) Harzen geht hauptsächlich auf terpenoide Bestandteile zurück, die teilweise original aus den Pflanzenbalsamen überdauert haben, zu einem Großteil aber erst durch Polymersierungs-, Umlagerungs- und Zersetzungsreaktionen aus dem ursprünglichen Material hervorgegangen sind. Nach der Größe des Kohlenstoffgerüsts wird zwischen Mono- (C_{10}), Sesqui- (C_{15}), Di- (C_{20}), Tri- (C_{30}), usw. –terpenen unterschieden. Die funktionalisierten Abkömmlinge der Terpene werden als Terpenoide bezeichnet. Desweiteren sind n-Alkane, Säureester und mitunter auch Phytosterole in den Harzen enthalten.

Typische Terpenoide sind in Abb. 2.1 aufgeführt.

Die Matrix der (fossilen) Harze stellt eine Überlagerung unterschiedlicher Anteile dar: ein Großteil liegt in polymerisierter Form vor. Je nach Polymertyp und Vernetzungsgrad resultieren unterschiedliche Löslichkeiten in gängigen organischen Lösungsmitteln. Der bekannte Baltische Bernstein (auch Succinit genannt) weist aufgrund des stark verzweigten Netzwerkes nur eine Löslichkeit von rund 20 bis 25 % in gängigen organischen Lösungsmitteln auf [3].

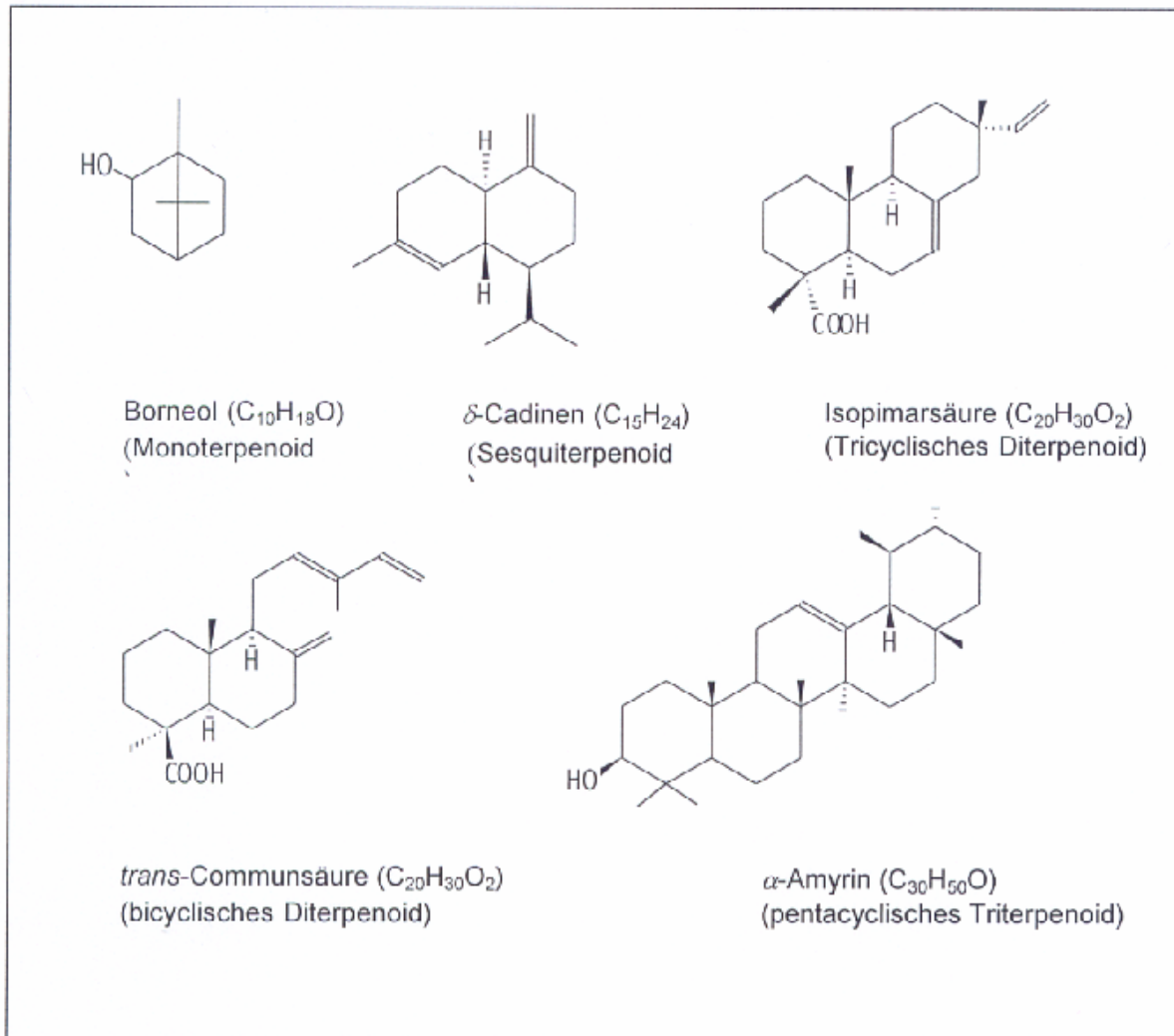


Abb. 2.1: Typische Terpenoide unterschiedlicher Naturharze

Die angegebenen Werte sind als Orientierungswerte für einen durchschnittlichen Succinit zu sehen. Sie hängen im einzelnen von der Probenbeschaffenheit und den Extraktionsbedingungen ab. Eine Reihe anderer fossiler Harztypen deren Polymere Netzwerkstrukturen ausgebildet haben, zeigen ein ähnliches Löslichkeitsverhalten. Extrahierbare Anteile sind vor allem die verbliebenen nicht polymerisationsfähigen mono- bis oligomeren Bestandteile, die mehr oder weniger locker an das Polymergerüst gebunden sind und aufgrund der extrem niedrigen Diffusionskoeffizienten [5] über Jahrtausende nicht aus dem Polymer entweichen konnten. Zu ihnen gehören die Mono- und Sesquiterpenoide, die in frischen Harzen als Weichmacher fungieren und damit einen wichtigen Einfluss auf deren Viskosität haben. Zu den weiteren Anteilen in (fossilen) Harzen gehören die Einschlüsse von Gasen, Wasser, organischem Material (tierische und pflanzliche Inkluden), anorganischen Salzen, die aus dem umgebenden Sediment durch Mikrorisse eindringen sowie

2 Bernsteinanalytik

Bernsteinsäure. Ein eher historischer Ansatz unterteilt die (fossilen) Harze nach Bernsteinsäuregehalt in Retinite (Gehalt zwischen 0 und 3 %) und Succinite (Gehalt zwischen 3 und 8 %).

Ein inzwischen sehr bewährter Klassifikationsansatz unterscheidet die fossilen Harztypen ausschließlich nach den Monomereinheiten, die den Polymergerüsten zugrundeliegen [8-11]. Das Klassifikationssystem für fossile Harze ist in Tab. 2.1 aufgeführt. Danach werden 5 Klassen unterschieden. Besonders zahlreich sind die Vertreter der Klasse I, zu denen neben dem Baltischen Succinit auch der dominikanische Bernstein gezählt wird.

Tab. 2.1: Klassifikationssystem für fossile Harze [8-11]

Klasse I	Makromolekulare Strukturen, die auf bicyklischen Diterpenen mit Labdangerüst basieren
Klasse Ia	Polymere/ Co-Polymere labdanoider Diterpene mit [1S,4aR, 5S, 8aR]-Konfiguration (typisch sind: Communinsäure, Communol und signifikante Mengen an Bernsteinsäure)
Klasse Ib	Polymere/ Co-Polymere labdanoider Diterpene mit [1S,4aR, 5S, 8aR]-Konfiguration (typisch sind: Communinsäure, Communol, Biformen. Bernsteinsäure ist nicht nachweisbar)
Klasse Ic	Polymere/ Co-Polymere labdanoider Diterpene in enantiomer [1S,4aS, 5R, 8aS]-Konfiguration (typisch sind: Ozsäure, Ozol, Biformen (enantiomere Form zu Ib))
Klasse II	Makromolekulare Strukturen, die auf bicyklischen Sesquiterpenoiden, bes. mit Cadinangerüst, basieren
Klasse III	Natürliches (fossiles) Polystyrol
Klasse IV	hauptsächlich nicht-polymerer Aufbau, typischerweise mit Anteilen an Sesquiterpenen mit Cedran-Gerüst
Klasse V	nicht-polymere Mischungen diterpenoider Harzsäuren, die auf dem trizyklischen Abietan-, Pimarane- und Isopimarangerüst basieren

Fossile Harze sind für unterschiedliche Disziplinen der modernen Naturwissenschaften von Interesse:

Die regionale Herkunft von fossilen Harzen ist besonders für archäologische Fragestellungen interessant. Die Frage nach der botanischen Herkunft wird von Paläontologen gestellt, um einen evolutionären Zusammenhang zwischen den damaligen Lebensformen und rezenten Vertretern herstellen zu können und jahrmillionenalte Ökosysteme möglichst detailliert zu erfassen. Die Bestimmung des Alters von fossilen Harzen ist aus geologischer Sicht von Interesse, da fossile Harze

2 Bernsteinanalytik

häufig nicht am Ort der Entstehung (autochthon) sondern nach einmaliger oder gar mehrmaliger Umlagerung in sekundärer, tertiärer,.. Lagerstätte gefunden wurden. Molekularbiologen und Gentechniker unternehmen Versuche, fossile DNA-Anteile aus pflanzlichen oder tierischen Einschlüssen zu extrahieren [1].

Aus Sicht der Archäologie bieten fossile Harze ein interessantes Medium, da sie seit der Steinzeit als Schmuckstein immer wieder Eingang in diverse Kulturen erhalten haben. Beispielsweise war Bernstein mitunter Währung und ebenso Bestandteil der Grabbeigaben bei den Ägyptern, Römern, Griechen, Kelten. Im europäischen Raum dominiert seit jeher der baltische Bernstein (Succinit) gegenüber anderen fossilen Harzen, was Größe und Ausbreitung des Vorkommens betrifft. Über eine eindeutige Bestimmung der geographischen Herkunft archäologischer Fundstücke durch Generierung und Vergleich chemisch-analytischer Fingerprints lassen sich antike Handelswege aufdecken.

Die Herkunftsbestimmung von fossilen Harzen ist auch für die Zuordnung von teilweise äußerst wertvollen pflanzlichen oder tierischen Einschlüssen wichtig.

IR-Spektren von Baltischem Bernstein (Succinit) enthalten einen spezifischen Absorptionsbereich bei Wellenzahlen zwischen 1250 und 1110 cm^{-1} , die sogenannte „Baltische Schulter“ [12, 13]. Der Name geht auf die Ergebnisse umfassender Studien an Succiniten aus dem baltischen Raum zurück, die allesamt dieses Charakteristikum aufweisen. Daneben zeigen auch andere Succinite etwa auf ukrainischem, weissrussischem und norddeutschem Gebiet sowie einige nordamerikanische fossile Harze diese Schulter [14, 15]. Sie ist derart charakteristisch für diese Typen von Bernstein, dass ihr Auftreten als hinreichendes Kriterium für eine Zuordnung von Proben unbekannter Herkunft, beispielsweise archäologischer Bernsteinfunde in Südeuropa [16, 17], anzusehen ist. Da baltischer Bernstein mindestens seit dem Neolithikum bekannt und begehrt ist [18], ließ sich über die „Baltische Schulter“ die sukzessive Verbreitung von Succinit durch den Menschen und dessen Eingang in verschiedene Kulturen aufzeigen. Andere Bernstein Typen (Retinite) ergaben teilweise zu unspezifische Fingerprints, um gesicherte geographische Zuordnungen anhand von IR-Spektren zu gewährleisten [3] – besonders, wenn diese Zuordnungen auf visuellen Vergleichen basierten. Erste Mustererkennungsversuche durch Vergleich von Steigungssequenzen von

2 Bernsteinanalytik

Spektrenintervallen führten dazu, dass 97,5 % aller Succinite, die zur Validierung eingesetzt wurden, korrekt als solche erkannt wurden. Von allen Retinit-Proben wurde keine fälschlicherweise als Succinit eingeordnet. Eine Unterscheidung der Retinite nach Typen war auf Grundlage dieses Mustererkennungs-Verfahrens nicht möglich [19].

Nach Carlsen et al. [20] wurde eine geographische Klassifikation unter Anwendung multivariater statistischer Methoden durchgeführt – allerdings mit nur insgesamt 14 Proben aus neun unterschiedlichen Regionen. Dabei wurden 18 ausgewählte IR-Wellenzahlen nach Standardisierung und Kompensation von Basislinienunterschieden und gerätebedingten Wellenlängenungenauigkeiten mittels Hauptkomponenten-analyse (PCA) und hierarchischer Clusteranalyse (HCA) ausgewertet. So konnte beispielsweise die Ähnlichkeit von dominikanischem und mexikanischem Bernstein chemometrisch unterstrichen werden. Es resultierten aber auch unschlüssige Klassifikationsergebnisse.

Entwicklungen auf dem Gebiet der Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie machen den unlöslichen polymeren Anteil im Bernstein für Kernresonanzmessungen zugänglich. Über ¹³C-CP-MAS –Mustervergleiche ließen sich archäologische Funde eindeutig als Succinit identifizieren, bei denen aufgrund starker Verwitterung das charakteristische Merkmal (im FTIR-Spektrum) – die „Baltische Schulter“ nicht nachweisbar war [21].

Häufig kommen in der Bernsteinanalytik Infrarotspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie parallel zum Einsatz, um bessere Absicherungen bei der Strukturaufklärung und Herkunftsbestimmung zu erzielen und weil sich teilweise komplementäre Ergebnisse erzielen lassen [21].

Mitunter stellt der Substanzbedarf das entscheidende Auswahlkriterium für die Wahl der Analysenmethode dar - besonders bei wertvollen (archäologischen, inklusionhaltigen, gemmologisch bedeutsamen) und/ oder kleinen Bernsteinobjekten.

Tab. 2.2. Wichtige Entscheidungsparameter für einen Einsatz von Kernresonanz- oder Infrarotspektroskopie

	NMR	IR
quantitative Aussagen	relativ gut	quasi unmöglich
qualitative Aussagen	hoher Informationsgehalt	teilweise hoher Informationsgehalt (Stw. Balt. Schulter, exocycl. Doppelbindung)
selektive Einflußnahme	charakteristische Fingerprints sehr gut möglich (Stw. Entkopplungstechniken)	charakteristische Fingerprints quasi unmöglich
Apparate-/ Bedienungsaufwand	hoch	relativ gering
Substanzbedarf	relativ hoch	gering bis zerstörungsfrei
Zeitbedarf	hoch, oft mehrere Stunden	gering, wenige Minuten

2 Bernsteinanalytik

Der Massenspektroskopie kommt innerhalb der Bernsteinanalytik ein großer Stellenwert zu. Zum einen haben sich unterschiedliche Ionisierungsmethoden etabliert und zum anderen erweist sich eine größere Anzahl von Kopplungstechniken als sehr leistungsfähig. Für die Herkunftsbestimmung von Bernstein ist bei der Wahl der geeigneten Ionisierungsmethode zu fordern, dass charakteristische Spektren mit einer hinreichenden Anzahl von Schlüsselfragmenten erzeugt werden. Außerdem sollte eine gute Reproduzierbarkeit der Spektren sowie Robustheit und Routinefähigkeit der Methode gewährleistet sein. Die Elektronenstoß-Ionisation hat sich für Herkunftsunterscheidungen bewährt.

Bei einem auf Py-GC-MS mit anschließendem Bibliotheksvergleich basierenden Verfahren wurden von fossilen Harzen aus dem Baltikum und Italien zunächst jeweils gemittelte Bibliotheksmassenspektren hinterlegt. Die Mittelung erfolgte quasi über das gesamte Pyrogramm. Anschließend wurden Museumsproben fossiler Harze aus archäologischen Ausgrabungen in Italien über Bibliothekssuche klassifiziert [22]. Dabei zeigte sich, dass die archäologischen Proben allesamt als Succinit-Proben eingestuft wurden. Die Resultate standen auch im Einklang mit den Ergebnissen eines visuellen Vergleichs von FTIR-Spektren. Da insgesamt nur sechs Proben in der Bibliothek hinterlegt waren, ist das Potential dieser auf einfachem Spektrenvergleich basierenden Klassifizierung schwierig abzuschätzen.

Pyrolyse-MS-Untersuchungen an Bernsteinen und rezenten Harzen 20 verschiedener Lokalitäten lieferten - unter EI bei niedrigen Elektronenenergien (14 eV) generiert - eine Herkunftsunterscheidung über multivariate Analyse [23]. Um die Separation zu optimieren, wurde jeder Peak eines Massenspektrums gewichtet, indem charakteristische Werte - das Verhältnis zwischen Between-Samples-Abweichung und gemittelter Within-Samples-Abweichung berechnet wurden. Die 20 m/z-Verhältnisse mit den höchsten charakteristischen Werten wurden für die multivariate Auswertung herangezogen. Zu berücksichtigen ist, dass einerseits nur jeweils zwei Proben pro Lokalität berücksichtigt wurden, andererseits aber eine beachtliche Reproduzierbarkeit der Fingerprints erzielt wurde.

Elektronenstoß-Ionisation bei höheren Elektronenenergien (70 eV) wurde - bei stärkerer Fragmentierung - für geographische Klassifizierungen ebenfalls mit Erfolg - allerdings an einem kleinen Probensatz von nur 14 Proben - eingesetzt [20]. Dabei wurden 18 charakteristische Pyrolyse-Produkte (u.a. Benzol, Xylol-Derivate, drei Monoterpenoide, nicht-identifizierte Fragmente) in die multivariate Auswertung (PCA,

HCA) einbezogen. Obgleich sich zeigte, dass dominikanischer und mexikanischer Bernstein einerseits, sowie die neuseeländischen und australischen Harze andererseits große Ähnlichkeiten in den Score-Werten (PCA) und im Minkowski-Abstand (HCA) aufwiesen und also spezifische Sub-Klassen unterschieden werden konnten, ist die generelle Anwendbarkeit dieses Verfahrens fraglich. Das hängt damit zusammen, dass nicht alle Harztypen in diese spezifischen Merkmale fragmentieren. Dominikanischer oder mexikanischer Bernstein als Vertreter von Harzen der Klasse I [11] oder auch Harze der Klasse II enthalten z.B. kein Borneol oder Campher, so dass hier Nullwerte resultieren würden, die in größerer Zahl ein Problem für die multivariate Auswertung darstellten.

Durch die hohe Empfindlichkeit der Flammenionisationsdetektion liefert die GC-FID-Kombination charakteristische Fingerprints. Mitunter ließen sich auf Basis dieser Fingerprints Harztypen unterscheiden, deren FTIR-Spektren zu unspezifisch waren [24, 25].

Ein Ansatz, eine größere Anzahl von fossilen Harztypen nach deren Herkunft zu unterscheiden und eine auf visuellem Wege durchgeführte Unterteilung in Sub-Klassen vorzunehmen, basiert auf Pyrolyse-GC-FID-generierten Fingerprints [26, 27]. Ausgewertet wurden die 20 höchsten Peaks von jedem Pyrogramm. Aufgrund der unvermeidbaren Peakhöhenschwankungen in den Pyrogrammen, führte dieser lediglich auf einen Bruchteil von Peaks fokussierende Ansatz dazu, dass die beiden aufgeführten Succinitproben deutlich unterschiedliche Fingerprints aufwiesen. Da keine einheitliche Festlegung auf Peaks erfolgte, eignet sich dieser Ansatz auch nicht für eine chemometrische Auswertung. Dennoch zeichneten sich auch visuell gewisse Gruppierungen ab, beispielsweise die Ähnlichkeit von drei fossilen Harzproben aus Grönland, Kamschatka und dem Ural.

Eine einheitliche Festlegung auf Merkmale erfolgte bei Pyrolyse-GC-FID-Untersuchungen, bei denen n-Alkan-Retentionszeiten für einen visuellen Vergleich herangezogen wurden [28]. Dabei wurde die Anzahl Verbindungen bei den jeweiligen n-Alkan-Retentionszeiten ausgewertet. Da noch nicht mit GC-Kapillarsäulen gearbeitet wurde und die Auflösung der Peaks damit deutlich schlechter war als bei heutigen Systemen, war mit einer gewissen Fehlerbehaftung der ermittelten Anzahl von Verbindungen zu rechnen. Auch aufgrund der wiederum geringen Gesamtzahl von nur 8 Proben ergaben sich letztendlich keine anwendbaren Resultate. Dennoch erlaubt dieser methodische Ansatz bei entsprechender Ausdehnung des Proben-

2 Bernsteinanalytik

satzes und Kapillarsäulentchnik eine chemometrische Auswertung, die auch auf deutlich unterschiedliche Harztypen anwendbar ist, da keine Festlegung auf spezifische Pyrolysefragmente erfolgt.

Für archäologische Fragestellungen kommen auch Metallgehalte im Bernstein in Betracht, sofern sich charakteristische Elementprofile für die unterschiedlichen Bernsteinarten ableiten lassen.

Die Atomemissionsspektrometrie bietet sich aufgrund ihrer Nachweisstärke und ihres Multielementcharakters zur Bestimmung von Metallgehalten in Bernstein an. Erste Untersuchungen mit einem elektrischen Lichtbogen als Anregungsquelle (Bernstein-Graphitpulver als Probe) zeigten, dass bei den Elementen Fe, Mg, B, Ca, Mn, Al, Ti, Cu, Cr, V und Si in einem begrenzten Probensatz beträchtliche Abweichungen innerhalb einzelner Bernsteinarten auftreten [29]. Moderne Methoden der Plasmaspektrometrie und anderer Verfahren wie ICP/MS sollten sich besonders zur Spurenanalytik von Bernstein eignen.

Die Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) eignet sich aufgrund ihres geringen Substanzverbrauchs, ihrer Multielementfähigkeit und ihrer niedrigen Nachweisgrenzen zur Bestimmung von Metallgehalten im Bernstein. Insgesamt 28 Proben unterschiedlicher regionaler Herkunft wurden nach Vorveraschung analysiert. Die Konzentrationen von Ti, Ca, Fe, Mn und Sr ($RSD_{(n=3)} < 6\%$) wurden für eine multivariate Klassifikation (PCA) verwendet. Für die untersuchten fossilen Harze Krantzit, Myanmar-Bernstein, Succinit und jordanischer Bernstein resultierten relativ spezifische Metallgehalte. Für fossile Harze aus Borneo und den Philippinen war die Schwankungsbreite deutlich größer. Die Mehrheit der untersuchten fossilen Harzarten ließ sich mittels PCA-Modell separieren [30].

Die Anwendungen thermischer Methoden auf Bernstein sind relativ selten und stammen hauptsächlich aus den frühen 70er Jahren [31, 32]. Zum einen hat sich der Kenntnisstand über Bernstein seitdem beträchtlich erweitert. Zum anderen stehen Computer für die Messung und Auswertung thermischer Analysen sowie interessante Kopplungsvarianten zur Verfügung. Deshalb ist die Perspektive, durch die Anwendung thermischer Methoden zu weiterführenden Erkenntnissen über Bernstein zu gelangen, aussichtsreich.

Über Mustervergleiche ließen sich nordamerikanische Ostküstenharze von anderen Harzarten über die Anzahl und Ausprägung von Peakminima und -maxima im

2 Bernsteinanalytik

Thermogramm unterscheiden [32]. Ein generelles Problem derartiger Fingerprints besteht darin, dass eine Vergleichbarkeit der DTA-Muster wesentlich schwieriger zu gewährleisten ist als beispielsweise bei FTIR-Messungen, bei denen die Versuchsparameter innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken dürfen.

Neben der Herkunftsbestimmung ist auch die Echtheitsbestimmung von Bernsteinschmuck und Inklusionen von Interesse, da ein nicht unerheblicher Teil des auf dem Markt kursierenden Bernsteinschmucks und auch teilweise authentisch anmutende Inklusionen gefälscht sind [33].

IR-Spektroskopie im mittleren und nahen Infrarot kann bei Echtheitsbestimmungen eingesetzt werden, um zwischen Bernstein und Bernsteinimitationen aus Kunststoff zu unterscheiden [34].

Besonders die NIR-Reflexionsspektroskopie bietet enorme Vorteile, da sie ohne Probenvorbereitung auskommt, völlig zerstörungsfrei ist und innerhalb weniger Sekunden Spektren generieren kann. Die Absorptionen im betrachteten Spektralbereich beruhen vorwiegend auf Oberton- und Kombinationsschwingungen von C-H-, N-H- und O-H-Gruppierungen. Die Absorptionskoeffizienten sind viel niedriger als bei den Grundschwingungen im MIR-Bereich, wodurch wesentlich größere Schichtdicken erfasst werden. Die generierten Reflexionspektren weisen sehr breite Banden auf, die sich nicht für strukturelle Aussagen eignen. Für Bernsteine ergibt sich ein charakteristischer Spektrenverlauf. Einen charakteristischen Verlauf der Spektren zeigen auch die üblichen Kunststoffmaterialien, die für Bernsteinimitationen verwendet werden (Phenolharze, Polyester, Polystyrole, Polymethylmethacrylate). Bereits über die Lage von Reflexionsminima und –maxima waren Bernsteine und Kunststoffimitationen identifizierbar [34]. Über chemometrische Auswertung lassen sich detailliertere Separationen vornehmen.

Eine Abgrenzung von Bernsteinen gegenüber Imitationen ist über Pyrolyse-GC-FID-Fingerprints unproblematisch. Übliche Kunststoffmaterialien (Phenolharze, Polyester, Polystyrole, Polymethylmethacrylate) ergeben Fingerprints, die sehr viel peakärmer sind als Bernstein-Fingerprints [35].

Die Bestimmung der botanischen Herkunft von fossilen Harzen ist von außerordentlichem Interesse für taxonomische Fragestellungen und das Verständnis evolutionärer Aspekte im Mesozoikum und Neozoikum.

2 Bernsteinanalytik

Als Bernsteinlieferanten gelten nach heutigem Verständnis eine Reihe von Pflanzenfamilien [36] mit durchaus sehr unterschiedlicher Morphologie und Anatomie. Sie werden allesamt zu den Samenpflanzen (Spermatophyten) gezählt und in Angiospermen (Bedecktsamer, z.B. Blütenpflanzen wie Kirsche) und Gymnospermen (Nacktsamer, z.B. Nadelbäume wie Kiefer, Tanne) unterteilt [37]. Eine Übersicht über Pflanzenfamilien, die als Harzbildner gelten, ist in [36] aufgeführt.

Die Einordnung von Pflanzen in Systematiken und die Aufklärung von natürlichen Verwandtschaftsverhältnissen folgt möglichst umfassenden Merkmalsanalysen. Die Chemotaxonomie, eine Unterscheidungsvariante auf molekularer Ebene, leistet dabei wertvolle Dienste. Dabei sind besonders Terpenoide für chemosystematische Zuordnungen geeignet. Am Beispiel rezenter (heutiger) Koniferenharze (Gymnospermen) konnte gezeigt werden, dass einige Terpenoidklassen (z.B. Cadinane, Pimarane) unspezifisch unter allen Koniferenharzen verbreitet sind, während andere auf die Gattung einer einzigen Koniferenfamilie beschränkt sind (z.B. Cuparane bei Cupressaceae s.str.) [38].

Um die Ähnlichkeit zwischen fossilen und rezenten Pflanzenarten abzuleiten, ist eine Analyse der Harzzusammensetzung häufig ein entscheidendes Kriterium, vor allem, wenn in den fossilen Harzen ursprüngliche Merkmale; sog. Biomarker, überdauert haben. Diese Vergleiche sind sinnvoll, weil die chemische Zusammensetzung von Harzen im Stadium ihrer Abscheidung genetisch-physiologisch festgelegt ist [15, 39]. Überlagert sind diese quasi unverändert vorliegenden Anteile von Komponenten, die erst im Laufe der Jahrmillionen durch geochemische Einflüsse entstanden sind, sog. Geomarker [38,40]. Desweiteren können drastischere Analysebedingungen (z.B. höhere Temperaturen bei der Py-GCMS oder bei Extraktionsverfahren) dazu führen, dass zusätzlich Analytmarker (durch die Analyse hervorgerufene Produkte) gebildet werden, die die Resultate verfälschen. Häufig bleiben dabei aber zumindest wesentliche Teile der Gerüststruktur der Terpenoide erhalten.

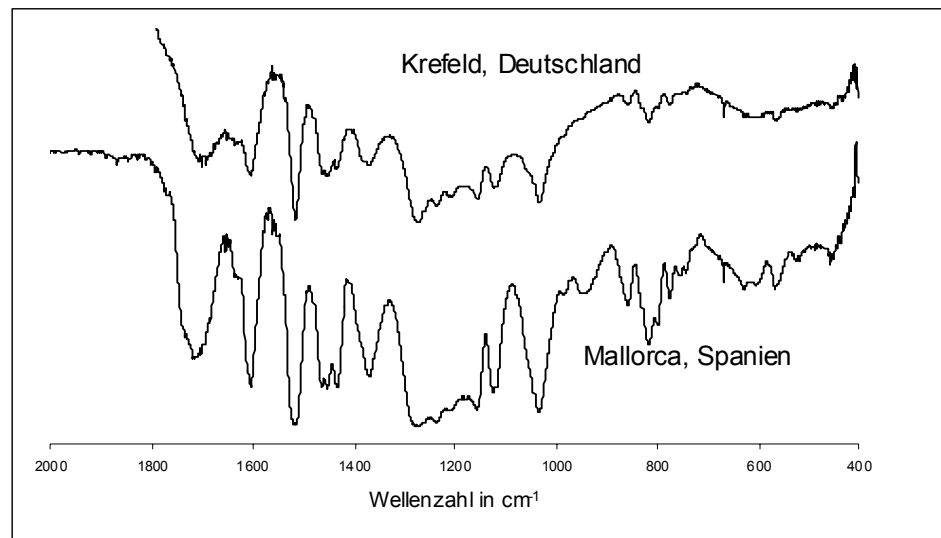
Über IR-Spektrenvergleiche lassen sich Bernsteine mit rezenten (modernen) Pflanzenfamilien in Beziehung bringen und damit botanisch klassifizieren.

Der IR-Spektrenvergleich von Atlas-Zedern (*Cedrus atlantica*) unterschiedlicher Klimate zeigt auch als Fingerprint die genetische Nähe zwischen beiden Harzbildnern

2 Bernsteinanalytik

(siehe Abb. 2.2). Unter Nutzung der KBr-Technik sind inzwischen größere

Abb. 2.2: FTIR-Transmissionspektren von Harzen der Atlas-Zeder (*Cedrus atlantica*) unterschiedlicher Klimate.



Spektrensammlungen [41], auch Datenbanken [3] erstellt worden.

Mit den Entwicklungen und der Diversifikation der Kernresonanzspektroskopie auch in den Bereich nahezu unlöslicher Bio-/Polymere steht der Bestimmung der botanischen Herkunft ein sehr leistungsfähiges Instrumentarium zur Verfügung. ¹³C-CP-MAS-NMR unter Anwendung unterschiedlicher Entkopplungsstrategien lieferte beispielsweise bei der Untersuchung von dominikanischem Bernstein strukturelle Details, die im Einklang mit IR-Resultaten vermuten ließen, dass eine enge botanische Verwandtschaft zu rezenten afrikanischen Hymenaea-Harzen besteht [42]. Ein Vergleich rezenter und fossiler Harze Neuseelands und Australiens zeigte, dass die Produzenten der fossilen Harze zur Familie der Araucariaceen gehörten und dort speziell zu Spezies, die den Arten der rezenteren Gattung Agathis nahestehen [43].

Die UV-Spektroskopie kommt gelegentlich zur Absicherung qualitativer Ergebnisse zur Anwendung, die mit anderen spektroskopischen Methoden (IR, NMR) erzielt wurden [44].

Auch die Röntgenbeugung wird angewendet, um botanische Verwandtschaften zwischen Bernstein und rezenten Harzen aufzuzeigen. In Ausnahmefällen sind in Bernstein größere kristalline Anteile enthalten. Die Identifizierung von α -Amyrin, einem pentacyclischen Triterpen (vgl. Abb. 2.1), in einigen rezenten und fossilen Harzen wird als Indiz für eine genetische Beziehung dieser Harztypen angesehen [45, 46].

2 Bernsteinanalytik

Die Anwendung der Röntgenbeugung auf die Bernsteinanalytik ist dadurch begrenzt, dass der kristalline Anteil in Bernsteinen häufig unterrepräsentiert ist. Außerdem ist die Bereitstellung von Referenzsubstanzen aufwendig.

Die Massenspektroskopie leistet – vor allem in kombinierten Verfahren wie HPLC-MS und GC-MS mit und ohne Pyrolyse einen wichtigen Beitrag zur botanischen Herkunftsbestimmung von fossilen Harzen. Durch die unterschiedlichen Ionisierungs- und Massenanalysetechniken [47] lässt sich ein breites Spektrum von Harzbestandteilen analytisch erfassen. Für die Identifizierung einzelner Komponenten sind, sofern keine authentischen Standards vorlagen, neben universellen Datenbanken wie der Wiley-Massenspektrenbibliothek auch spezielle Bibliotheken mit Schwerpunkt auf Terpenspektren [48] herangezogen worden.

Die Sesquiterpenoide alpha-Cedren, Cedran, Cuparen, Cuparensäure und Ketonderivate mit Cedrangerüst wurden in fossilen Harzen oligozäner Schichten (England) sowie pliozäner Schichten (USA, Californien) nachgewiesen. Die Identifizierung erfolgte durch Übereinstimmung von Retentionszeiten für Säulen unterschiedlicher Polarität sowie durch Massenspektrenvergleiche mit Standards. Auf Basis dieser charakteristischen Sesquiterpenoide – alpha-Cedren ist typischer Bestandteil rezenter Cupressaceen-Harze (Biomarker) - wurde auf eine botanische Verwandtschaft zur Familie der Cupressaceae (Zederngewächse) geschlossen [49]. Da die identifizierten Ketonderivate in modernen Cupressaceen-Harzen nicht nachweisbar sind, könnten geochemische Prozesse ihre Bildung hervorgerufen haben (Geomarker).

Auch die GC-MS-Studien an drei fossilen Koniferenharzen aus der Kreide bzw. dem Tertiär deuteten aufgrund der Terpenoid-Muster auf eine botanische Verwandtschaft zu Cupressaceen-Harzen hin [50].

Der etherlösliche Anteil von Succinit enthält eine Reihe von Terpenoiden, die auch in (fossilen) australisch-neuseeländischen Kauri-Harzen (Gattung *Agathis*, Familie *Araucariaceae*) nachweisbar sind. Dazu gehören neben Monoterpenoiden auch charakteristische Agathsäurederivate [51] sowie weitere Diterpenoide. Da sich auch für einige rezente Kieferngewächse (Gattung *Pinus*, Familie *Pinaceae*) teilweise übereinstimmende terpenoide Bestandteile identifizieren ließen [52, 168], gab es eine langandauernde Kontroverse über die botanische Verwandtschaft des Succinit

2 Bernsteinanalytik

mit rezenten Harzproduzenten [3, 14, 53]. In den letzten Jahren hat sich gestützt auf eine Reihe von Studien, u.a. von Anderson [8-11, 43, 54] die Auffassung durchgesetzt, dass die Harzproduzenten des Succinits botanisch eher den rezenten Agathis-Gewächsen nahestehen als den rezenten Vertretern der Pinaceen.

GC-MS-Studien an einem österreichischen fossilen Harz [55] unterstreichen aufgrund der identifizierten Komponenten alpha- und beta-Amyrin die botanische Nähe zu Elemi-Harzen (Familie Burseraceae).

Der vorherrschende Baumbestand rezenter südostasiatischer Regenwälder gehört zur Familie der Dipterocarpaceae. Fossile Harze aus Sumatra wurden u.a. auf Basis von (Py)-GC-MS-Messungen mit der rezenten Dipterocarpaceen-Gattung Shorea in Verbindung gebracht [56, 57].

Auch das in Tab. 2.1 aufgeführte Klassifikationssystem für fossile Harze [8-11] basiert neben FTIR- und NMR- vor allem auf Pyrolyse-GC-MS-Untersuchungen. Dabei orientierte man sich bei der Einteilung an den kompositorischen und strukturellen Details, die auf den prinzipiellen Aufbau des ursprünglichen Polymergerüsts hinweisen.

Im Gegensatz zur Gaschromatographie lassen sich über HPLC-Techniken auch lösliche nichtflüchtige Bernsteinkomponenten und sehr polare Komponenten auftrennen.

Untersuchungen an triterpenoiden indonesischen Harzen zeigten, dass HPLC-FAB (Fast Atom Bombardment) -MS [58] und HPLC-APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionisation) -MS [59] sich vielversprechend zur Strukturaufklärung von Bernstein einsetzen lassen. Auch die Entwicklungen auf dem Gebiet der Laser-Desorptions-Massenspektroskopie [60-62] zeigen, dass diese Verfahren für die Bernsteinanalytik von Interesse sind.

Ein interessantes Forschungsgebiet befasst sich mit in Bernstein konservierten DNA- und Geweberesten, die in Form pflanzlicher und tierischer Inkluden sowie durch Mikroorganismen in das Harzmaterial inkorporiert sind.

Reversed-Phase-HPLC wurde genutzt, um die zuvor hydrolysierten Polypeptide in die zugrundeliegenden Aminosäuren aufzutrennen [63]. Über eine Vorderivatisierung der Aminosäuren mit *o*-Phthaldialdehyd/ N-Acetyl-L-Cystein wurde eine Enantiomeren-trennung und zusätzlich der Einsatz von (hochempfindlichen)

2 Bernsteinanalytik

Fluoreszenzdetektoren ermöglicht. (Der Aminosäuregesamtgehalt in Bernsteinen ohne Makroinklusen lag nur bei wenigen ppm!)

So konnte durch einen Vergleich von Gewebematerial einer eozänen (rund 40 Mio Jahre alten) und einer rezenten Fliege gezeigt werden, dass über den betrachteten geologischen Zeitraum eine Abnahme des Aminosäuregesamtgehalts im Gewebe erfolgte, aber unter fast unveränderten D/L-Verhältnissen (Racemisierungs-grad).

Reversed-Phase-HPLC wurde auch erfolgreich zur Auftrennung komplexer triterpenoider Gemische eingesetzt [59, 64].

Ausschlusschromatographie (SEC) eignet sich in besonderem Maße zur Analyse des löslichen, aber nicht unzersetzt verdampfbaren Anteils im Bernstein ab einem Molekulargewicht von einigen 100 Dalton und kann günstigstenfalls Komponenten bis zu Molekulargewichten von 1×10^7 Dalton auftrennen [65].

Die Molekulargewichtsverteilungen der bisher untersuchten fossilen Harze zeigten einen näherungsweise bimodalen Verlauf - ein ausgeprägtes breites Maximum im hochmolekularen Bereich und wenige, kaum aufgelöste Maxima im niederoligomeren Bereich [56, 66].

SEC-Untersuchungen an THF-Extrakten von Succinit und Kauri-Kopal zeigten relativ weite Molekulargewichtsverteilungen, die interpretiert wurden als Überlagerung eines gelösten und eines suspendierten höhermolekulargewichtigen Anteils [67].

Durch Pyrolyse konnte die Molekulargewichtsverteilung erheblich eingeengt werden. An Extrakten eines fossilen indonesischen Harzes ließ sich zeigen, dass der ausgeprägte hochmolekulare Anteil (bis 300.000 Dalton) nach einer halbstündigen Pyrolyse vollständig in niederoligomere Terpenoide fragmentiert war [56].

Die Anwendungen thermischer Methoden auf Bernstein sind vergleichsweise selten [31] zitiert in [155], [32, 68, 69]. An etwa 200 fossilen osteuropäisch-asiatischen Harzproben wurde das Temperaturverhalten bei Übergängen vom Zustand des festen, glasartig erstarrten Polymers bis in den Zustand der Schmelze und die Zersetzung verfolgt [31] zitiert in [155]. Dabei zeigten sich Unterschiede zwischen spröden und nicht-spröden Harztypen anhand der Lage und Intervallbreite von Phasenübergängen. Broughton [32] erkannte bei seinen DTA-Untersuchungen eine mit der Fossilierung fortschreitende Abnahme flüchtiger Anteile. In [68] wurden DTA-

TG-Verbrennungsprofile von insgesamt 12 Agathis-Harzproben (rezent bis fossil) erzielt. Unterschiede zwischen den Profilen rezenter und fossiler Harze wurden auf eine mit zunehmendem Alter zu beobachtende Abnahme ungesättigter Anteile, eine fortschreitende Defunktionalisierung und einen zunehmenden Aromatisierungsgrad zurückgeführt. Unterschiede zwischen Agathis-Harzproben und baltischem Succinit wurden auf diagenetische Unterschiede zurückgeführt. Die bisherigen thermischen Untersuchungen fossiler Harze wurden entweder mit aus heutiger Sicht veralteten Apparaturen [31] (zitiert in [155]), [32] oder aber mit einem sehr begrenzten Probensatz [68, 69] durchgeführt. Heutzutage stehen Computer für die Ansteuerung der Geräte und für die Auswertung thermischer Analysen sowie interessante Kopplungsvarianten wie DTA-TG, TG-MS [70] oder TG-FTIR [97] zur Verfügung. Auch die temperaturlösten in-source-Pyrolyse-MS-Untersuchungen an fossilen Harzen [71], die zu einer sukzessiven Detektion des molekularen und polymeren Anteils führten, sind in diesem Zusammenhang zu nennen. Deshalb ist die Perspektive, durch die Anwendung thermischer Methoden zu weiterführenden Erkenntnissen über Bernstein zu gelangen, aussichtsreich. Auch die Anwendung chemometrischer Verfahren wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA) – die bei thermischen Analysen zur Qualitätskontrolle von Rapsölen [72] oder zur Charakterisierung historischer Mörtel [73] erfolgreich eingesetzt wurden, bieten weiteres Potential für geographische und botanische Herkunftsunterscheidungen von fossilen Harzen.

Die Altersbestimmung von fossilen Harzen ist aus paläontologischer, paläobiologischer und geologischer Sicht interessant, da genau datierte Inkluden einen tiefen Einblick geben können in biogeographische und evolutionäre Zusammenhänge und sogar zum Verständnis der Kontinentaldrift beitragen können [74]. Die Altersbestimmung von fossilen Harzen ist nach wie vor ein Problem, da viele Harztypen nicht am Ort ihrer Entstehung (in autochthoner Lagerstätte) sondern aufgrund von geographischen Umlagerungen parautochthon (in sekundärer, tertiärer, usw. Lagerstätte) gefunden werden. Selbst im autochthonen Falle ist die genaue Altersbestimmung häufig schwierig und davon abhängig, inwieweit sich die Lagerstätte stratigraphisch einwandfrei bestimmen lässt und welche Datierungsmethode in dem Zusammenhang zum Einsatz kommt. Geochronologische Verfahren basieren auf Isotopenzusammensetzungen und deren Änderung durch radioaktive Prozesse. Als Analysetechniken kommen häufig hochauflösende Massenspektrometer [75],

2 Bernsteinanalytik

spezielle nachweisempfindliche Teilchenbeschleuniger-Massenspektrometer (AMS) [76] für Radionuklide mit langen Halbwertszeiten und die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) [77] zum Einsatz. Da die interessanten Radioisotope allenfalls im Mikrospurenen- oder Nanospuren-Gehaltsbereich in den fossilen Harzen enthalten sind, erfolgt die Altersbestimmung über die Datierung der harzföhrenden Schichten. Für kaliumhaltige (Ton)mineralien wie z.B. die Glaukonite der „Blauen Erde“ lässt sich die $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ -Methode erfolgreich anwenden [78]. Einen umfassenden Überblick über die unterschiedlichen Datierungsmöglichkeiten geben Geyh und Schleicher [76]. Eine Datierungsmöglichkeit für organische Materialien ist mit der ^{14}C -Radiocarbonatierung [79] auch für pflanzliche Harzproben [80, 81] gegeben. Die relativ geringe Halbwertszeit von ^{14}C föhrt dazu, dass die Altersspanne der über ^{14}C bestimmbaren Harzproben nur bis ins Pleistozän (max. 50000 Jahre) zurückreicht. Von den kosmogenetischen Radionukliden deckt ^{129}I das Zeitfenster zwischen Jungtertiär und Oberkreide (3 bis 80 Mio Jahre) ab. Das natürliche $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ -Verhältnis liegt allerdings in der Größenordnung 10^{-12} bis 10^{-13} . Parry et al. [77] konnten zeigen, dass unter aufwendigen experimentellen Bedingungen und einer Probenmenge im Kilogramm-Bereich ^{129}I in Milch und Grasproben nachweisbar sind. Eine Anwendung auf fossile Harze kommt aufgrund der benötigten Probenmenge nur in Ausnahmefällen in Betracht.

Relative Datierungen, die auf Basis von Leitfossilien in den bernsteinföhrenden Schichten eine biostratigraphische Einstufung vornehmen, werden seit Jahrzehnten auf dem Gebiet der sogenannten Palynologie („Lehre vom ausgestreuten Staub“) durchgeföhrt. Die Charakterisierung erfolgt auf Basis von Mikrofossilien (Pollen, Sporen, Algen) und ist auf absolute Zeitskalen abgeglichen [82].

Relatives Datieren basierend auf Inkluden [74] orientiert sich an der evolutionären Stellung beispielsweise von Insekten und setzt voraus, dass andere fossile Harze aus autochthoner Lagerstätte vergleichbare Lebensformen eingeschlossen haben.

Chemische Datierungsmethoden gehen hauptsächlich von der Vermutung aus, dass sich Prozesse während der Diagenese annähernd mit konstanter Geschwindigkeit vollziehen, z.B. Diffusionsprozesse, oxidative Prozesse, Umlagerungen. Diese Vermutung ist teilweise Ausdruck einer gewissen Hilfslosigkeit, die daraus resultiert,

2 Bernsteinanalytik

komplexe Phänomene wie über Jahrmillionen andauernde Diagenese mit einem sehr begrenzten Probensatz angehen zu müssen.

Die Aminosäure-Racemisierung (AAR) basiert auf einem mit zunehmendem Alter steigenden D/L-Quotienten bei stereoisomeren Aminosäure-Formen. Die in Organismen synthetisierten Aminosäuren sind L-Isomere. In einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung wird die optische Aktivität herabgesetzt bis zur vollständigen Racematbildung. Diese Art der Datierung lässt sich nach [76] und der dort zitierten Literatur über eine Zeitspanne von einigen Tausend bis zu einigen Millionen Jahren (Miozän) anwenden, wobei u.a. Temperatureffekte einen größeren Einfluss auf die Präzision der Datierung haben. Wang et al. [63] konnten zeigen, dass der durchschnittliche Aminosäuregehalt in fossilen Harzproben ohne Makro-Inklusen bei 5 ppm und für eingeschlossene Insekten bei etwa 0,1 bis 1 % Aminosäuren liegt. Eine Datierung von fossilen Harzen erwies sich als nicht möglich, da die Racematbildung offenbar durch Dehydratisierung gehemmt/ verzögert ist.

Mittels ^{13}C -CP-MAS-NMR wurde anhand der Intensitätsabnahme von exozyklischen (terminalen) olefinischen Resonanzen, die aus den labdanoiden Monomerbausteinen des Polymergerüsts resultierten, eine Datierung von dominikanischen Bernsteinen und rezenten Hymenaea-Harzen vorgenommen [83]. Dabei wurde von einer linearen Abnahme ausgegangen. Korrelationsversuche basierend auf Exomethylenresonanzen wurden auch für rezente und fossile Agathis-Harze durchgeführt [43]. Die Vorhersageergebnisse deckten sich nicht mit weiter oben beschriebenen Methoden des relativen Datierens [74].

Eigene Ansätze für chemisches Datieren sind im Kapitel 6 aufgeführt.

3 Problemstellung

In den zurückliegenden Jahrzehnten wurden immer wieder Klassifikationsversuche an fossilen Harzen unternommen, die zunächst gestützt waren auf phänomenologische Betrachtungen (z.B. Farbe, Aussehen), makroskopische und mikroskopische biologische Einschlüsse (taxonomische, palynologische Fragestellungen), physikalische Eigenschaften (z.B. Härte) oder chemische Eigenschaften (Bernsteinsäuregehalt, Elementgehalte, Vorhandensein von Bio- oder Geomarkern). Das bewährte und im Rahmen dieser Arbeit mehrfach zitierte Klassifikationsschema nach Anderson et al. [8-11] hat sich als sehr tragfähig erwiesen, wenn es um den Polymeraufbau geht.

Relevante einzelne Merkmale der untersuchten Harze wurden häufig zur Klassifikation verwendet. In anderen Fällen wurden multivariate Daten als Fingerprints auf visueller Basis verglichen, da chemometrische Methoden sich noch nicht allgemein durchgesetzt hatten. Zwar ist der Mensch ein guter Mustererkenner, aber nicht in der Lage, mit modernen chemometrischen Klassifikationsverfahren mitzuhalten. Die wenigen chemometrischen Ansätze zur Klassifikation fossiler Harze waren entweder auf nur einen Typ Fingerprint [23] oder aber auf nur äußerst wenige Proben beschränkt [20].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen 10 fossile Harztypen aus unterschiedlichen Lagerstätten auf möglichst breiter Basis und unter Anwendung von chemometrischen Methoden klassifiziert werden (s. Kap. 5).

Dabei sollen mehrere alternative Fingerprints erzielt werden, um unterschiedliche Anteile der Harzproben zu erfassen (a) polymerer und b) molekularer, thermisch extrahierbarer Anteil). Durch Kombination von relevanten Bereichen der alternativen Fingerprints soll zugleich die Sicherheit des Klassifikationsergebnisses bei unbekanntem Proben erhöht werden. Das geschieht vor dem Hintergrund, dass viele Harztypen noch unerschlossen in ihren Lagerstätten ruhen und eine 100 - prozentige Sicherheit bei der Zuordnung unbekannter Proben deshalb nicht gegeben ist.

Möglichst milde Analysebedingungen sollen die noch vorhandenen Biomarker und zahlreichen Geomarker weitestgehend erhalten, um auch botanische Zusammenhänge zwischen Harzen chemotaxonomisch zu erfassen.

3 Problemstellung

Um der Frage nachzugehen, inwieweit die chemische Zusammensetzung für botanische Zuordnungen von (fossilen) Harzen hilfreich ist, werden Isoformierungen (künstliche Reifungen bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur) durchgeführt.

Die Isoformierung von rezenten Harzen bekannter botanischer Herkunft soll dazu dienen, Trends bei der Alterung von Harzen aufzuzeigen und damit zugleich Anhaltspunkte für eine chemische Datierung zu liefern. Eine hohe Anfälligkeit der Fingerprints gegenüber wechselnden Reifungsbedingungen würde die Fingerprints als ungeeignet für eine chemische Datierung entlarven.

Für die zur Verfügung stehenden Harzproben sollen chemische Datierungsversuche unternommen werden, um deren prinzipielle Machbarkeit abzuschätzen (s. Kap. 6).

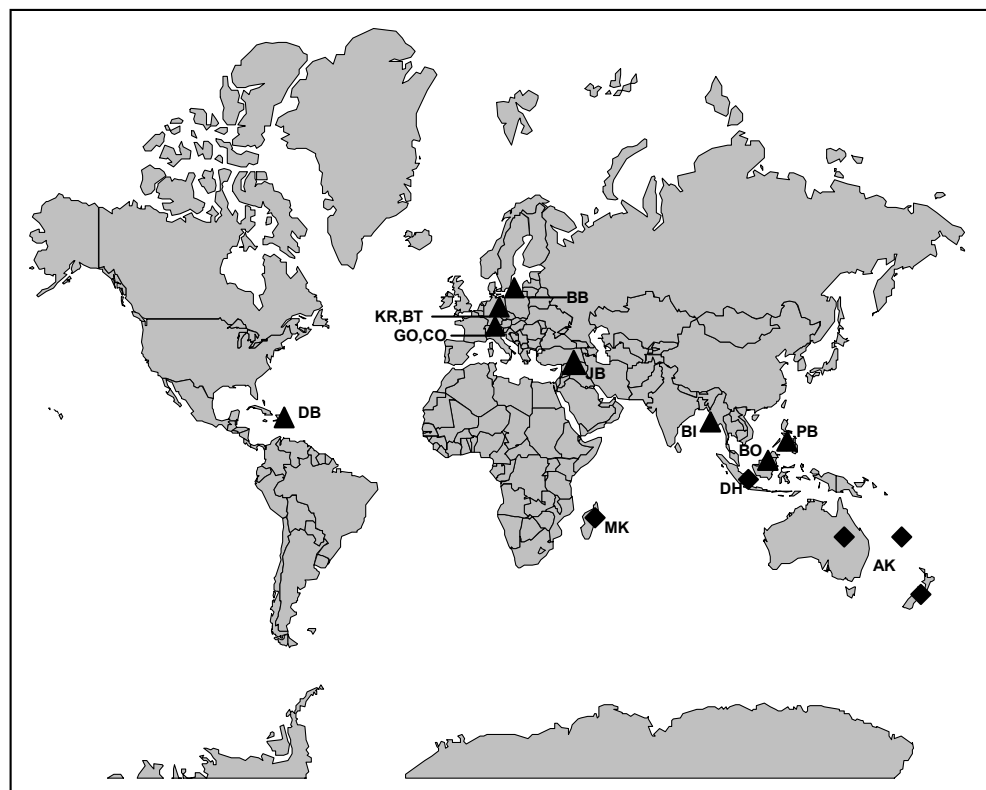
4 Material und Methoden

4.1 Material

Insgesamt wurden 203 Harzproben (13 rezente bis semi-fossile sowie 190 fossile Proben) für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen herangezogen. Eine Probenübersicht ist in Anhang 9.1 aufgeführt. Die verwendeten fossilen Harze entstammen 10 unterschiedlichen Regionen, die auf der Weltkarte markiert sind (s. Abb. 4.1).

Neben europäischen fossilen Harzen aus dem Baltikum (Baltischer Succinit, BB), aus der Bitterfelder Lagerstätte (Bitterfelder Succinit, BT) und aus dem östlichen Harzvorland (Krantzit, KR) wurden auch europäische fossile Harze aus österreichischen Lagerstätten (Golling-Harz, GO, und Gablitzer Harz, CO) untersucht. Desweiteren wurden Harze aus dem Vorderen Orient (Jordanischer Bernstein, JB), aus Mittelamerika (Dominikanischer Bernstein, DB) sowie aus Süd-Ost-Asien (Myanmar-Bernstein, ehemaliges Birma, BI, Philippinischer Bernstein, PB, und Borneo-Bernstein, BO) mit in die Untersuchungen einbezogen.

Abb. 4.1:
Übersicht über
die Herkunfts-
regionen des
verwendeten
Proben-
materials
(◆ rezent
bis semifossil,
▲ fossil)



4 Material und Methoden

Bei den rezenten bis semifossilen Harzen handelt es sich um Madagaskar-Kopale (MK), australisch-neuseeländische Kopalharze (AK) und indonesische Dammarharze (DH).

Die Harzproben - mit Ausnahme einiger fast unbearbeiteter birmesischer Schmuck-Kettensegmente – sind durchweg Naturharzproben, die größtenteils von Institutionen, teilweise auch aus privaten Sammlungen stammen. Allen Gebern, die im Anhang 9.1 aufgeführt sind, sei an dieser Stelle nochmals ein herzlicher Dank ausgesprochen.

4.2 Methoden der Probenvorbereitung und Messung

4.2.1 Pyrolyse-GC-MS

Durch Vorschaltung eines Pyrolyseschrittes wird der Einsatzbereich der GC-MS-Kopplung auch auf Proben, die nicht durch Desorption aus einer Matrix oder durch unzersetzte Verdampfung für eine gaschromatographische Trennung zugänglich sind, ausgedehnt. Durch die spezielle Art der Energieübertragung können dabei in reproduzierbarer Weise Fragmente entstehen.

Unter Pyrolyse allgemein versteht man eine chemische Abbaureaktion, die allein durch thermische Energie ausgelöst ist und in definierter Gasatmosphäre stattfindet. Abbaureaktionen, die z.B. in synthetischer Luft oder Sauerstoffatmosphäre stattfinden, bezeichnet man als oxidative Pyrolyse [84]. Bei kommerziell erhältlichen Pyrolysatoren erfolgt die Aufheizung durch Übertragung eines Energiestoßes auf die zu untersuchende Substanz. Dabei kann die Energieübertragung nach elektrischer Beheizung bzw. Kondensatorentladung (Hitzdrahtpyrolyse) oder durch Hochfrequenzinduktion (Curie-Punkt-Pyrolyse) erfolgen [85]. Die Curie-Punkt-Pyrolyse nutzt die Eigenschaften eines ferromagnetischen Leiters aus. Jede ferromagnetische Legierung zeigt jeweils ab einer spezifischen Temperatur (Curie-Temperatur) paramagnetische Eigenschaften. An diesem Punkt tritt ein plötzlicher Abfall der relativen Permeabilität ein, der ferromagnetische Zustand geht in einen paramagnetischen Zustand über. Dadurch sinkt die vom Leiter aufgenommene Heizleistung rasch ab, und die Temperatur bleibt konstant. Der große Vorteil der Methode besteht darin, dass bei sehr kurzen Aufheizzeiten reproduzierbar immer die gleiche Endtemperatur erreicht werden kann [86, 87].

4 Material und Methoden

Die Pyrolyse kommt vor allem in Verbindung mit GC-MS-Systemen zum Einsatz, die sich dadurch auszeichnen, dass die hohe Trenneffizienz kapillargaschromatographischer Trennung mit einer hochspezifischen massenspektrometrischen Detektion kombiniert wird. In Abb. 4.2 ist das Schema der verwendeten Py-GC-MS-Apparatur dargestellt.

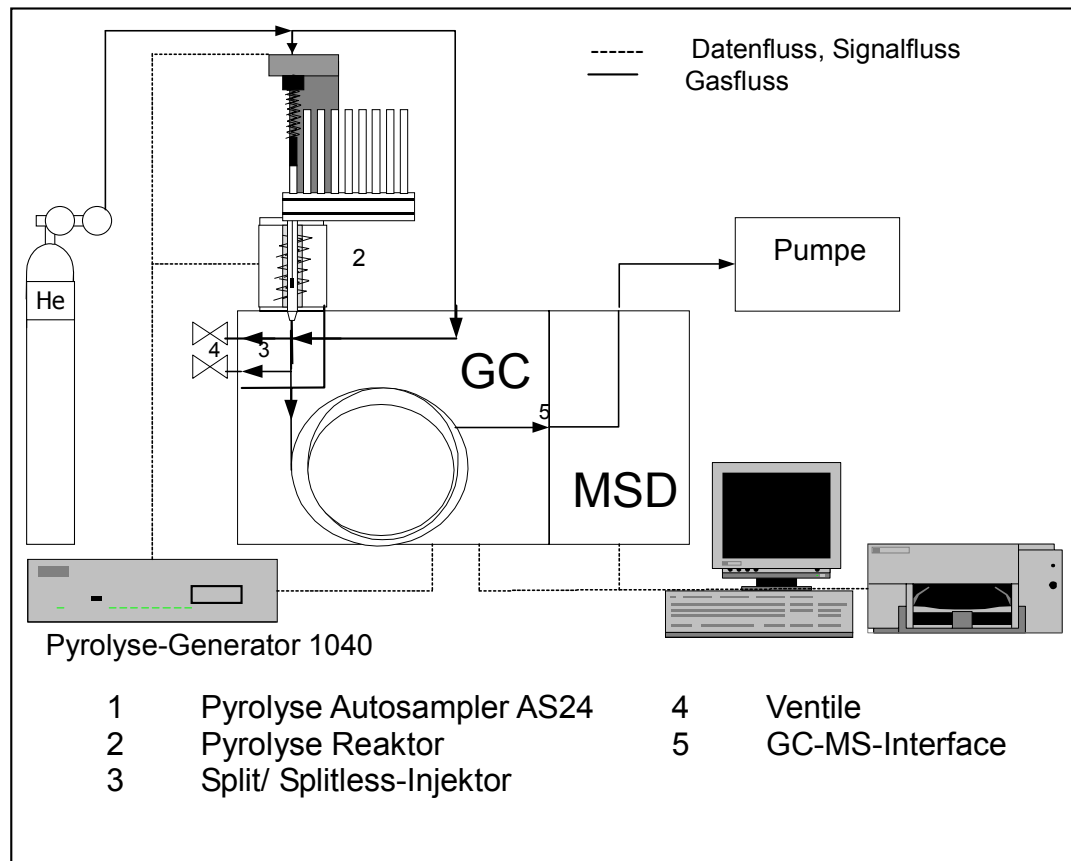


Abb. 4.2: Schema der verwendeten Py-GC-MS-Apparatur

Zylindrische Probenröhrchen ferromagnetischer Legierungen mit Curie-Temperaturen zwischen 235°C und 920°C werden im Hochfrequenzfeld des Pyrolysereaktors (2) erhitzt und das entstehende Pyrolysat im Heliumträgergasstrom in den Split/ Splitless-Injektor (3) des Gaschromatographen überführt. Nach gaschromatographischer Trennung auf einer unpolaren Fused-Silica SE 54-Kapillarsäule werden die Pyrolysefragmente über ein GC-MS-Interface (5) in das Vakuum eines massenselektiven Detektors (Quadrupol-Analysator) überführt und durch Elektronenstoß-Ionisation (70 eV) in Bruchstücke mit mehr oder weniger spezifischen m/z -Verhältnissen fragmentiert.

Py-GC-MS-Messungen

Die praktische Ausführung erfolgte mit dem Curie-Punkt-Pyrolysegenerator 1040 PSC mit

4 Material und Methoden

automatischem Probengeber AS 24 der Firma Fischer Technology (Meckenheim), dem Gaschromatographen HP-5890 Series II (Hewlett Packard) ausgestattet mit einer FS-SE 54 (25m x 0,25 ID/ 0,5 µm Film, CS GmbH), in Kopplung mit dem massenselektiven Detektor MSD HP-5971A (Hewlett Packard). Als Pyrolysebedingungen wurden verwendet: Vorspülzeit von 30 Sekunden, Pyrolysezeiten zwischen 6 und 15 Sekunden, Nachspülzeit von 30 Sekunden. Um Kondensationseffekte weitestgehend zu minimieren, wurde die Pyrolysekammer auf 100°C und das Übergangsstück zwischen Injektionsnadel und GC-Injektor auf die maximale Temperatur von 200°C beheizt. Um Memory-Effekte zu erkennen und weitestgehend auszuschließen, wurde nach jedem zweiten Probendurchlauf, teilweise sogar nach jedem Lauf eine Blindwertmessung durchgeführt und gegebenenfalls die Injektionsnadel ausgebaut und gereinigt. Die Helium - Trägergasströmung betrug rund 0,9 ml/ min. Am Split/ Splitless-Injektor wurden die Splitverhältnisse 1:30, 1:50, 1:90 und 1:185 eingestellt. Das GC-Temperaturprogramm unterteilte sich in zwei Aufheizraten (50 bis 90°C mit 4°C/ min, anschließend bis 280°C mit 8°C/ min). Die Endtemperatur wurde für 40 min gehalten, um spät eluierende Substanzen von der Säule zu bekommen. GC-Inlet und GC-MSD-Interface wurden kontinuierlich auf 280°C geheizt. Als Massenscan-Bereich wurde m/z 50 bis 550 gewählt.

Entsprechend den Ausführungen in Kap. 5.1.1 wurden für die Peakidentifizierungen (Kap. 5.1.3) und den Fingerprintvergleich (Kap. 5.1.4) Pyrogramme generiert, die mit der Probenträger-Legierung Ni/Cr/Fe (51/1/48 %; Curie-Temperatur 423°C) durchgeführt wurden und auf einer Pyrolysezeit von 10 Sekunden und einem Splitverhältnis von 1:50 basierten.

Simultane Pyrolyse-Methylierung (SPM)

Um die Trenneigenschaften der unpolaren Kapillarsäule für Harzsäuren zu verbessern, erfolgte im allgemeinen eine Vorderivatisierung durch in-situ-Methylierung der Carboxylgruppen unter Co-Pyrolyse mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) [88] zitiert in [89], (vgl.[6-7]). Dabei wurde ein Überschuss an TMAH-Pulver (7 mg +/- 1 mg) mit pulverisiertem Bernstein (1,5 mg +/- 0,1 mg) in die Probenträger eingewogen und nach 30 Sekunden Vorspülzeit pyrolysiert. Generell wurde Pyrenbutanol als interner Standard mitpyrolysiert.

Diazomethylierung

Zum Vergleich wurden Harzextrakte auf herkömmliche Weise mittels Diazomethan methyliert, um bei weitgehender Übereinstimmung mit den SPM-Resultaten die Präferenz der weit weniger aufwendigen Co-Pyrolyse mit TMAH zu unterstreichen (s. Kap. 5.1.2). Die Harzextrakte wurden nach Extraktion des gepulverten Bernsteins (200mg) im Ultraschallbad unter Rückfluss (2x 24 h) mit jeweils 2 mL Methanol/Dichlormethan-Gemisch (3/1) und anschließend jeweils 2 mL Aceton (2x 24 h) bei 50°C erhalten. Die vereinigten Extrakte wurden anschließend nach Einengung mit frisch hergestelltem Diazomethan methyliert [90].

Zur Herstellung von Diazomethan wurde eine Lösung von N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazogen, 99 %) in Diethylether mit ethanolischer KOH umgesetzt. Diazomethan gelöst in Diethylether wurde anschließend nach Destillation erhalten [91].

Auswertung der GC-MS-Daten

Zur Substanzidentifizierung wurde auf Massenspektrenbibliotheken zugegriffen – in erster Linie auf die Wiley-Bibliothek (6.Ed. 1994, Palisade) aber außerdem auf die Massenspektrenbibliothek des MPI Mühlheim mit etwa 14000 Spektren (davon vielen Terpenen). Das Suchverfahren basiert auf dem sogenannten PBM (Probability Based Match) -Algorithmus, der von Mc Lafferty et al. (vgl. [92]) seit den 70er Jahren entwickelt und verfeinert wurde. Ansonsten wurden auch die Retentionszeiten herangezogen. Da kaum Referenzsubstanzen zur Verfügung standen, wurden auch publizierte Daten berücksichtigt. Ein wichtiger Anhaltspunkt war die Sammlung von Terpenspektren [93], eine Sammlung von Massenspektren von rund 600 Verbindungen mit Angaben von Retentionszeiten, die u.a. auf einer unpolaren DB-5-Säule (einem SE-54-Analogon, s.o.) erzielt wurden. Um die publizierten Daten mit den in dieser Arbeit generierten Daten zu korrelieren, wurden Referenzsubstanzen (n-Decan, Campher, n-Tetradecan, beta-Caryophyllen, Valencen, und n-Tetracosan) unter den allgemein in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen (s.o.) und unter Angleichung der Versuchsbedingungen an die Adams-Arbeit analysiert. Die Injektion ins GC erfolgte nach Auftragung der Referenzsubstanzen auf einen mit

4 Material und Methoden

gereinigtem Quarzsand gefüllten Probenträger durch anschließende Pyrolyse/thermische Extraktion. Auch ausgewählte Harzproben der untersuchten Harztypen wurden parallel unter den Versuchsbedingungen der Adams-Arbeit (Temperaturprogramm 60 - 240°C mit Aufheizrate 3°C/min) analysiert. Als grober Anhaltspunkt für die Substanzidentifizierung diente die resultierende Korrelation der Retentionszeiten nach Adams [93] mit den Retentionszeiten dieser Arbeit. Auch wurde das Polynom 2. Ordnung herangezogen, das für philippinischen Bernstein bei der Auftragung der Retentionszeiten beider Temperaturprogramme resultiert. Die Korrelationen wurden verwendet, um ein zusätzliches Kriterium für die Ablehnung oder Akzeptanz der PBM-Suchergebnisse zu haben. Die Korrelationsplots sind im Anhang 9.2.1.1 und 9.2.1.2 aufgeführt.

4.2.2 Infrarotspektroskopie

Die Spektroskopie im mittleren Infrarot (MIR-Bereich: 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}) erfasst die Grundschwingungen in Molekülen, bei denen sich das Dipolmoment während der Schwingung verändert. Die Absorptionsbanden zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Selektivität aus, so dass IR-Spektren häufig zur Strukturaufklärung herangezogen werden. Heutzutage kommen in erster Linie Fourier-Transform – (FT)-Spektrometer zum Einsatz, da diese gegenüber dispersiven Spektrometern drei entscheidende Vorteile haben: eine hohe Empfindlichkeit, Schnelligkeit und Wellenzahlpräzision [94]. Ein Prinzipschema ist in Abb. 4.3 aufgeführt.

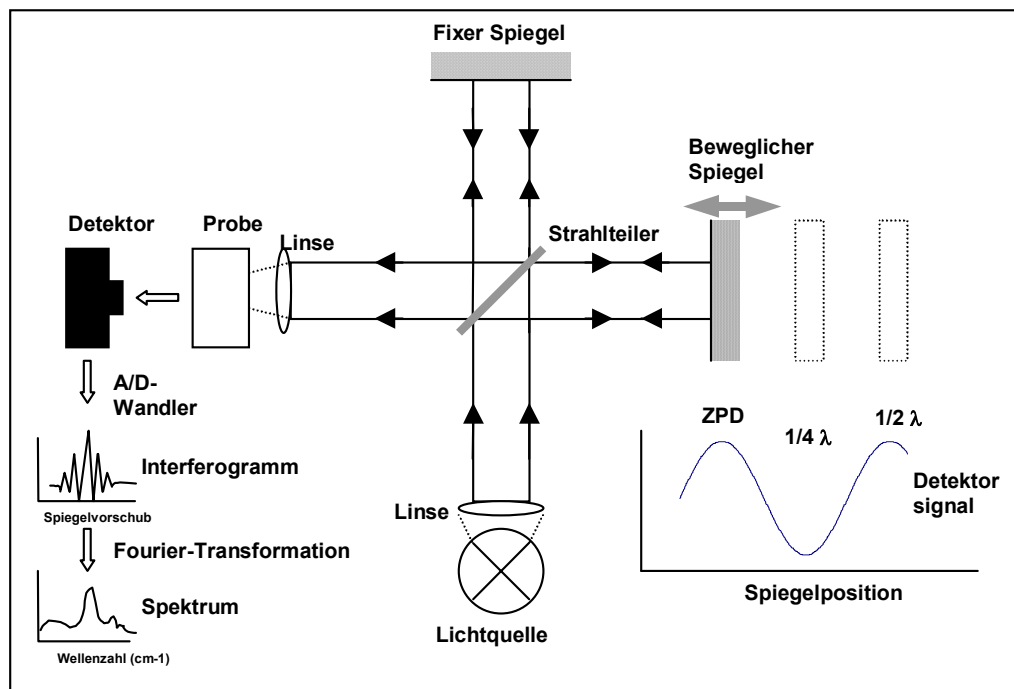


Abb. 4.3:
Prinzip-
Schema
eines FT-IR-
Spektrometers

Das von der Lichtquelle ausgestrahlte Licht wird auf einen Strahlteiler gebracht, der ca. 50 % der Strahlung reflektiert und auf einen beweglichen Spiegel leitet. Der zweite Anteil trifft auf einen fest montierten Spiegel. Die rücklaufende Strahlung beider Teilstrahlen interferiert im Strahlteiler. Mit der Bewegung des Spiegels ändert sich die Phasenverschiebung zwischen beiden Teilstrahlen kontinuierlich. Drei Spiegelpositionen sind in Abb. 4.3 dargestellt.

Am „Zero Point of Detection“ (ZPD) resultiert kein Gangunterschied zwischen den Teilstrahlen. Das Ergebnis sind Cosinus-Wellen für die einzelnen Wellenzahlen, die sich durch mehr oder weniger konstruktive bzw. destruktive Interferenz zu einem Gesamtbild, dem Interferogramm, überlagern. Das Interferogramm erfasst die Gesamtintensität als Funktion des Spiegelvorschubs (Zeit- bzw. Wegdomäne) und wird durch Fourier-Transformation in ein konventionelles Spektrum (Frequenzdomäne) umgerechnet.

FT-IR-Messungen

Für die praktischen Arbeiten stand ein Midac/ Polytec -FT-IR-Spektrometer (Serie M) zur Verfügung. Bei einer optischen Auflösung von 2 cm^{-1} wurden Messungen mit jeweils 20 Scans durchgeführt. Gemessen wurde in KBr-Technik. Dazu wurden die pulverisierten Harze mit dem 100-fachen an KBr vermischt und in einer hydraulischen Presse gesintert. Als Referenzspektren dienten KBr-Leerpresslinge.

Für die Spektrenaufnahme und Verwaltung wurde die Spectrafile plus-Software (Fa. Polytec) verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der chemometrischen Software NIRCal 4.21 (Fa. Büchi Labortechnik).

Künstliche Alterung /Isoformierung

Fossile Harze wurden als KBr-Presslinge unter Anwendung definierter Temperaturprogramme im Ofen unter Stickstoffatmosphäre pyrolysiert, um den Einfluss höherer Temperaturen auf die Harzreifung in den Lagerstätten zu simulieren. Die Aufheizrate von Raumtemperatur (RT) auf das Pyrolyseplateau betrug $25^\circ\text{C}/\text{min}$. Die jeweilige Pyrolysetemperatur wurde für 120 min gehalten. Anschließend erfolgte Abkühlung auf RT mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Als Pyrolysetemperaturen wurde der Bereich zwischen 100°C und 450°C in 50°C -Schritten verwendet. Von den auf diese Weise

4 Material und Methoden

isoformierten Proben wurden anschließend bei Raumtemperatur FT-IR-Spektren mit den weiter oben beschriebenen Einstellungen aufgenommen (siehe Kap. 5.2.1, Abb. 5.31 und Abb. 5.32).

4.2.3 Thermische Untersuchungen

Die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) gehören zu den weitverbreiteten Methoden der Thermischen Analyse (TA). Nach DIN 51005 [95] definiert man die Thermische Analyse als Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/ oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen wird.

Bei der Thermogravimetrie wird die Gewichtsänderung einer Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Bei der Differenzthermoanalyse wird die Temperaturdifferenz zwischen einer Probe und einer inerten Vergleichsprobe gemessen, während die Proben einem festgelegten Temperatur-Zeit-Programm in definierter Atmosphäre unterworfen werden. Eine Abweichung der Temperaturdifferenz von der Grundlinie zeigt eine Veränderung im thermischen Verhalten an. Bei exothermen Prozessen kommt es zu einer Erwärmung der Probe gegenüber der Vergleichsprobe, wodurch eine positive Abweichung von der Grundlinie registriert wird. Umgekehrt kommt es zu einer negativen Abweichung von der Grundlinie, wenn sich die Probe gegenüber der Vergleichsprobe abkühlt (endothermer Prozess) [96].

Kombinationen bzw. Kopplungsvarianten wie DTA-TG, TG-MS [70] oder TG-FTIR [97] erhöhen den Aussagewert der Analysen erheblich.

Zur Durchführung der praktischen Arbeiten stand eine kombinierte DTA-TG Typ STA 501 (Fa. Bähr) zur Verfügung. Eine Prinzipskizze ist in Abb. 4.4 aufgeführt.

Die Messzelle der STA 501 ist mit einem Scheibenofen ausgestattet, der durch die räumliche Teilung ein homogenes Temperaturfeld generiert. Die Thermoelemente zur Überwachung der Regeltemperaturen (Ofentemperatur, Probenraumtemperatur) sind Drähte aus Pt/ Rh-Pt 10 %. Die Messung der Differenztemperatur zwischen Proben- (P) und Referenzmaterial (R) erfolgt durch die als Thermoelement ausgeführte Tiegelplattform selbst. Die Plattform besteht aus Platin und die Anschlussleitungen aus Pt/Rh.

4 Material und Methoden

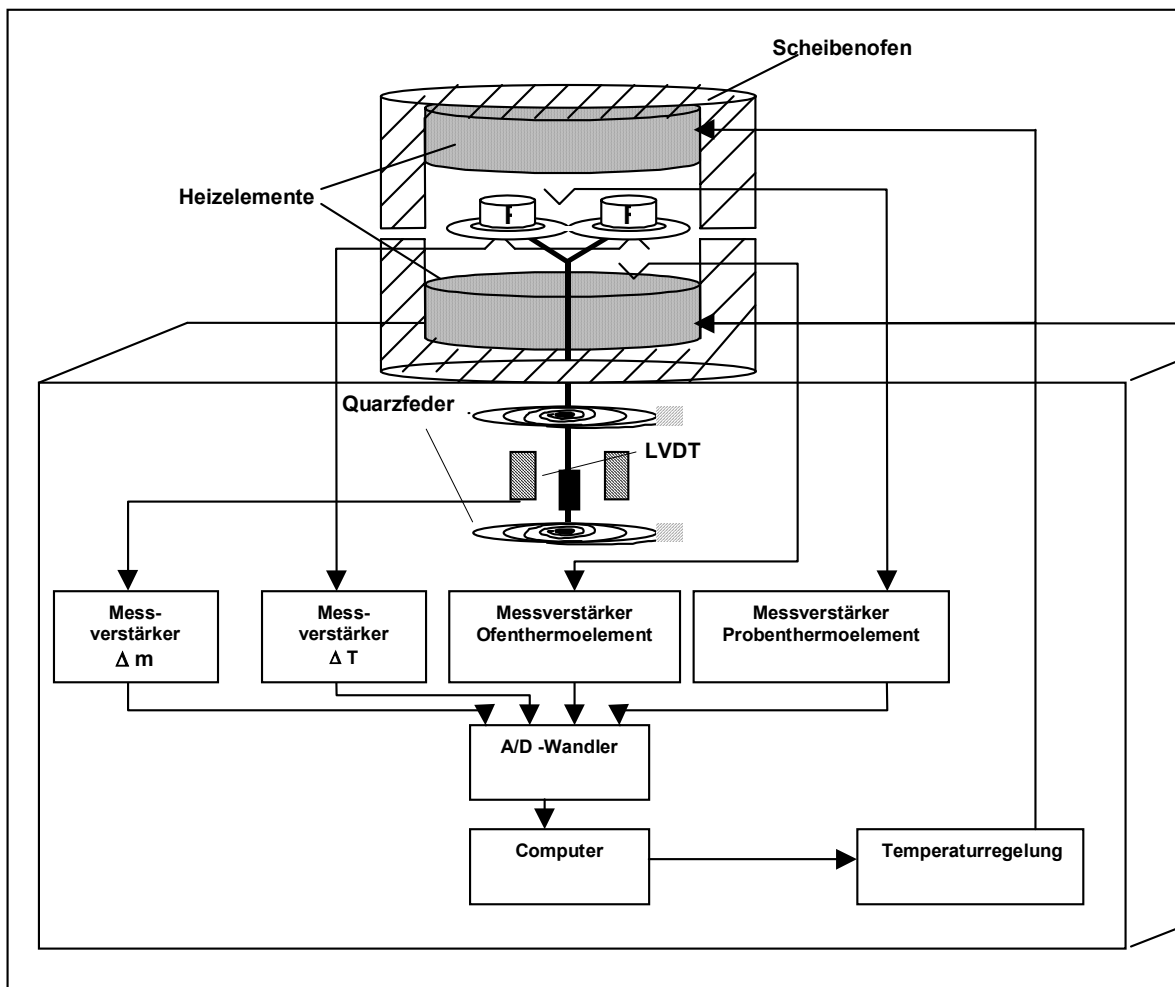


Abb. 4.4: Prinzipschema der verwendeten DTA-TG-Apparatur

Die simultane Messung der Gewichtsabnahme wird erzielt, indem der STA-Sensor zugleich Teil einer Wägezelle ist, die unterhalb des Ofenraumes angeordnet ist und nach dem Prinzip vorgeht, dass eine Gewichtsänderung eine proportionale Längenänderung bewirkt, die in Form einer Auslenkung mit einem induktiven Sensor (linear-variabler Differenztransformer, LVDT) erfasst wird. Die so generierten elektrischen Signale werden anschließend verstärkt, A/D-gewandelt und am PC weiterverarbeitet [98]. Die Temperrauflösung beträgt nach Herstellerangaben ΔT 0,2 μV (für Temperaturänderungen) und ΔG 5 μg (für Massenänderungen).

DTA-TG-Messungen

Als Gasatmosphären wurden Argon, Stickstoff und synthetische Luft verwendet. Die Heizraten wurden im Rahmen der Optimierung zwischen 5°C/min und 25°C/min variiert. Nach einer kurzen Spülzeit von 15 min wurde linear von RT auf 600°C aufgeheizt. Für die Herkunftsunterscheidungen wurden generell 15 mg +/- 0,5 mg

4 Material und Methoden

pulverisierte Probe (< 0,18 mm) in Platin-Tiegel eingewogen. Als Vergleichsprobe wurde ein leerer Platin-Tiegel verwendet.

Temperaturkalibrierung

Aufgrund der spezifischen Positionierung der Thermoelemente und ihrer mehr oder weniger guten Ankopplung an die Probe entspricht die wahre Probertemperatur nicht der tatsächlich gemessenen. Das hängt auch mit Wärmewiderständen am Tiegelboden (Dreipunktauflage) zusammen. Um hier zu Ergebnissen zu gelangen, die geräteunabhängig vergleichbar sind, wurde eine Temperaturkalibrierung der STA 501 mit den für die Probenmessungen verwendeten Parametereinstellungen (s. oben und Kap. 5.3.1) durchgeführt. Hierzu wurden zertifizierte Standards (Kaliumnitrat, Indium, Bismut, Zinn, Zink, Cäsiumchlorid/ Netzsch Gerätebau GmbH, Kalibrierset für DSC 200/ DSC 204, 096/99) mit bekannten Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen eingesetzt. Die Ergebnisse der Temperaturkalibrierung sind in Anhang 9.2.3.1 aufgeführt. Die mit der ermittelten Peakfläche des Zinnstandards korrelierte Umwandlungswärme wurde als willkürlicher Bezug für die Integration der DTA-Kurvenintervalle (s. Kap. 5.3.2) verwendet.

Quasi-stationäre Messungen

Ein weiteres Experiment zielte darauf ab, den Anteil thermisch extrahierbarer Komponenten im (fossilen) Harz mit dem Alter der Harze zu korrelieren (s. Kap.6.1). Dazu wurden die Proben quasistationär geheizt (Plateau 1: 1 h bei 150°C; Plateau 2: 4 h bei 250°C, siehe Abb. 6.4 Kap. 6.1) und die Gewichtsänderung ΔG über den Temperaturverlauf detektiert.

Die praktischen Arbeiten wurden mit einer STA 503 (Fa. Bähr) durchgeführt. Die STA 503 ist so konzipiert, dass sich das Wägesystem in seitlicher Anordnung zum Ofen befindet. Durch die spezielle Ausführungsart mit Schneidenlagerung und elektromagnetischer Kompensation werden hohe Empfindlichkeiten (ΔG 1 μg) erzielt. Zugleich sorgt die seitliche Probenraum-Anordnung dafür, dass Störeinflüsse wie Wärmeartrieb oder thermisches Rauschen vermindert werden.

Insgesamt wurden jeweils 25 mg +/- 0,5 mg pulverisierte Harzproben (< 0,18 mm) in Platin-Tiegeln unter Argonatmosphäre (2,4 l/h) analysiert. Der Versuchsansatz

4 Material und Methoden

beschränkte sich auf rezente bis fossile südostasiatische Dammarharze, um eine Vergleichbarkeit der Harztypen zu gewährleisten.

4.2.4 Größenverteilungen

Die nachfolgend aufgeführten Verfahren Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatographie, SEC), Massenspektroskopie mit chemischer Ionisation unter Atmosphärendruck (APCI - MS) und matrixgestützte Laser-Desorptions-Massenspektroskopie (MALDI - MS) setzen voraus, dass die zu analysierenden Harzbestandteile in Lösung vorliegen.

Extraktionen

Die Beprobung erfolgte aus dem Innern der Harzstücke. Etwa 1 g Material wurde pulverisiert und die Korngrößenfraktion größer 70 Mesh ($< 0,18$ mm) anschließend extrahiert. Dazu wurden 100 mg Pulver mit 3 mL THF versetzt und unter ständigem Rückfluss im Ultraschallbad für 20 Stunden bei 50°C extrahiert. Nach Zentrifugieren wurde der Extraktionsrückstand noch dreimal unter den gleichen Bedingungen extrahiert und anschließend zentrifugiert, so dass insgesamt vier Durchläufe an jeder Probe erzielt wurden mit einer Gesamtextraktionsdauer von 80 Stunden. Die THF-Extrakte jeder Probe wurden vereinigt und membranfiltriert (degenerierte Cellulose, 0,65 μ m).

Außerdem wurden Extraktionen ohne Ultraschallbad (stattdessen Ölbad, 50°C) unter Magnetührung bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen durchgeführt.

Bei einigen Harzproben erfolgte zusätzlich vor der Extraktion eine Isoformierung. Durch einen offline-Pyrolyse-Schritt wurden diese Proben im Stickstoffstrom bei Temperaturen zwischen 320 und 370°C für 30 min pyrolysiert, um den Einfluss auf die Molekulargewichtsverteilung zu untersuchen.

Größenausschlusschromatographie (SEC)

Bei der SEC handelt es sich um eine Anwendung der Flüssigkeits-Säulenchromatographie, bei der man ein kontinuierlich strömendes Lösungsmittel (die

4 Material und Methoden

mobile Phase) durch eine oder mehrere Trennsäulen fließen lässt. Die stationäre Phase besteht dabei aus einem heteroporösen gequollenen Netzwerk, dessen Porengrößenverteilung über mehrere Größenordnungen variiert. Eine Trennung erfolgt, weil die Analytmoleküle entsprechend ihrer Größe unterschiedliche Verweildauern in der stationären Phase aufweisen und damit zeitlich getrennt detektiert werden. Im Idealfall, d.h. ohne adsorptive Effekte oder gar Ionenaustausch, werden alle kleinen, den Eluentsmolekülen hinsichtlich der Größe vergleichbaren Spezies zusammen mit dem Lösungsmittel eluiert. Sehr große Moleküle, die nicht in die Poren eindringen können, umströmen nur die Partikel des Füllmaterials und verlassen die Säule als erstes. Das Elutionsvolumen mittlerer Moleküle liegt zwischen diesen Grenzwerten und hängt u.a. von der mittleren Porengröße und von der Porengrößenverteilung des Packungsmaterials ab. Um aus dem Elutionsvolumen, das die Probe zum Passieren des chromatographischen Systems benötigt, auf das den Molekülen zugrundeliegende molare Masse zu schließen, ist das Kalibrieren mit Standards bekannter molarer Masse und definierter Struktur erforderlich (Polystyrol-Kalibrierung, siehe Anhang 9.2.4.2) [65, 99]. Außerhalb des linearen Kalibrationsbereichs lassen sich die Molmassen der zu messenden Proben nicht über die Kalibriergerade $\log M = m V_e + b$ bestimmen. Durch Hintereinanderschalten einer größeren Anzahl geeigneter Trenn-Säulen und den Einsatz einer größeren Anzahl Standards lässt sich der lineare Bereich verbreitern bzw. lassen sich auch Bereiche getrennt voneinander kalibrieren.

Da bei der Ausschlusschromatographie das hydrodynamische Volumen der zu messenden Teilchen deren Elutionsvolumen bestimmt, ist dieses nicht nur vom Packungsmaterial und von der Molmasse der Analyten, sondern auch von der Struktur und Form der Probe abhängig. Moleküle gleicher Molmasse können unterschiedliche Strukturen (linear, verzweigt, vernetzt), Quellungseigenschaften oder Formen (z.B. statistisches Knäuel, Scheibchen, Stäbchen) aufweisen und besitzen demnach unterschiedliche hydrodynamische Volumina. Somit lassen sich streng genommen nur dann genaue Aussagen über die molaren Massen der Proben aus den Chromatogrammen ableiten, wenn sie in dem vorliegenden Lösemittel in der gleichen Struktur vorliegen wie die zur Kalibration verwendeten Standards [100].

Die Molmassen der zu messenden Harzextrakte lassen sich nur grob - bezogen auf Polystyrol - bestimmen, da für diese Proben keine geeigneten monodispersen Standards zur Verfügung stehen. Aus dem gleichen Grund lässt sich auch eine

4 Material und Methoden

universelle Kalibrierung über die Grenzviskosität mit Hilfe der Mark-Houwink-Beziehung [101] schlecht zur Molmassenbestimmung der Harzextrakte heranziehen. Dennoch können beim Vergleich der Chromatogramme unterschiedlicher Harze quantitative Aussagen über deren Molmasse und Molmassenverteilung getroffen werden.

SEC-Messungen

Verwendet wurde ein System bestehend aus isokratischer HPLC-Pumpe S 1000 (Fa. Sykam), Probenaufgabeeventil 7125 (Fa. Rheodyn), Probenaufgabevolumen 100 μL , SEC-Säulen vom Typ HEMA 40, 100 und 1000 (Fa. MZ Analysentechnik). Als Detektor wurde das Differentialrefraktometer Optilab Multiref 902b (Fa. Wyatt Technology) verwendet. Die Elution erfolgte mit unstabilmisiertem THF (Fließgeschwindigkeit: 1 mL/min). Das System wurde bei Raumtemperatur betrieben. Ein Schema der experimentellen Anordnung ist in Abb. 4.5 gegeben. Die Kalibration erfolgte mit Polystyrolstandards im Massenbereich von 800 bis $1,8 \cdot 10^6$ Da (Polystyrol-Kalibrierung, siehe Anhang 9.2.4.2). Als Auswertesoftware wurde Astra 2.02 (Fa. Wyatt Technology) verwendet.

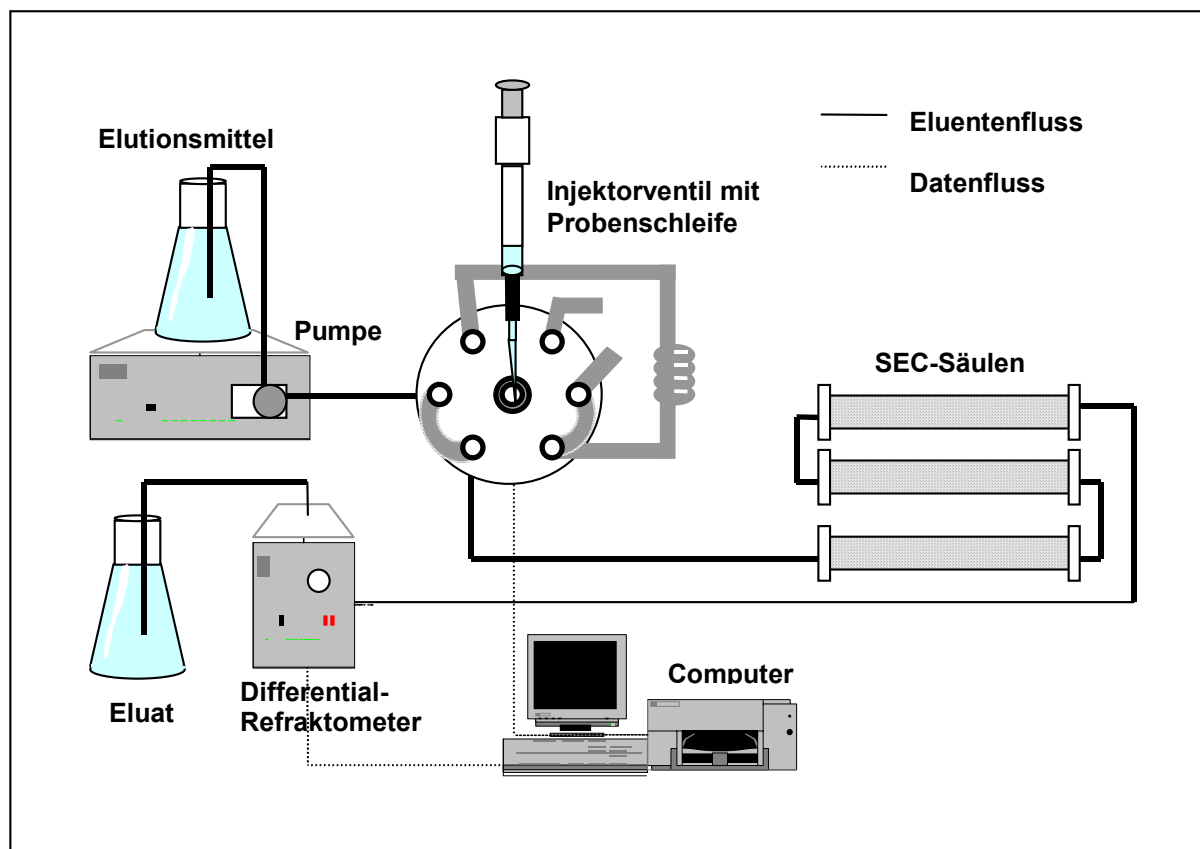


Abb. 4.5: Schema der SEC-Anlage zur Bestimmung von Verteilungen der molaren Massen

4 Material und Methoden

MALDI-TOF- (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time of Flight)- MS

Mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie ist es möglich, Polymere schonend quasi ohne Fragmentierung bis in Bereiche hoher molarer Massen ($> 10^5$ Da) zu detektieren [60, 61].

Damit liegt eine leistungsfähige absolute Methodik zur Charakterisierung synthetischer Polymere und Biopolymere vor, die es einerseits gestattet, intakte Molekülonen zu erhalten und die andererseits – sofern Strukturen bekannt sind, wie es bei synthetischen Polymeren häufig der Fall ist – Endgruppenanalytik ermöglicht (bis etwa 10^4 Da). Ein weiteres wichtiges Anwendungsfeld ist die Bestimmung von Verteilungen der molaren Masse. Bei Analyten mit niedriger Polydispersität (enge Massenverteilungen) ist die MALDI-TOF die exakteste Methode, wohingegen bei großer Polydispersität unzutreffende Verteilungen erzielt werden, da das Desorptionsverhalten höhermolekulargewichtiger Teilchen durch die gleichzeitige Präsenz niedermolekulargewichtiger Teilchen negativ beeinflusst wird und die hochmolekulare Fraktion damit unterrepräsentiert ist. In Kombination mit der SEC ist MALDI-TOF aber auch für weite Molmassenverteilungen äußerst hilfreich. Zum einen kann durch eine vorgeschaltete SEC-Fraktionierung die Polydispersität vermindert werden. Zum anderen handelt es sich bei MALDI-TOF um eine Absolutbestimmung mit der man die SEC-Resultate kalibrieren kann [60].

Das Auffinden einer geeigneten Matrix und die Probenvorbereitung stellt eine große Herausforderung bei der MALDI-TOF-Analytik dar.

MALDI-TOF-Messungen

Vorversuche mit 5-Chlorsalicylsäure, 3- β -Indolacrylsäure, Hydroxybenzol und α -Cyanozimtsäure als Matrix lieferten für die untersuchten Harzextrakte keine brauchbaren Ergebnisse [102].

Im Rahmen der hier durchgeführten Untersuchungen wurde Dithranol (1,3,5-Trihydroxyanthracen) mit der Polymerlösung vermischt und im Bedarfsfall mit einem Additiv (Silbersalz oder Kaliumsalz) versetzt, welches die Bildung kationischer Addukte fördert. Dabei war zu beachten, dass die Hydrophobizität der Metallkationen unterschiedlich ist und deren Wahl Einfluss auf die Desorptionseigenschaften der Molekel hat. Die Mischung aus Matrix (im Überschuss zugesetzt), Additiv und Harzextrakt wurde auf spezielle Probenräger aufgebracht, getrocknet und im

4 Material und Methoden

Massenspektrometer (TOF Spec E, Micromass) unter Hochvakuum (10^{-7} bar) mit kurzen Laserpulsen (4 ns Puls, 337 nm) bestrahlt.

Die Dithranol-Moleküle absorbieren das Licht, werden zerstört und befördern den Analyten nahezu unfragmentiert in die Gasphase. Nach der schonenden Ionisation werden die Ionen im elektrischen Feld beschleunigt und anschließend detektiert.

Als Detektionsart wurde der reflectron-Modus gewählt, da er eine gegenüber dem linearen Modus größere Auflösung aufweist und bevorzugt bei engeren Molekulargewichtsverteilungen und für Endgruppenanalytik zum Einsatz kommt, während der lineare Modus eine größere Empfindlichkeit für große Moleküle aufweist. Letzterer kommt bevorzugt zur Bestimmung von Massenverteilungen im Bereich größer 10000 Da zum Einsatz [60].

APCI-(Atmospheric Pressure Chemical Ionisation)-MS

Wie die MALDI-TOF-MS ermöglicht auch die APCI-MS, die zu den Ionisationstechniken unter Atmosphärendruck zählt, quasi intakte hochmolekulare Teilchen bis in einen Massenbereich von einigen Hunderttausend Dalton zu analysieren. Sie kann auch zur Bestimmung von Molmassenverteilungen herangezogen werden. Da sie aber teilweise mehrfach geladene Ionen erzeugt, ist – besonders bei größeren Polydispersitäten - keine einfache Interpretation der erhaltenen Verteilungen möglich. Mittels APCI-MS werden verhältnismäßig unpolare Analyten vermessen.

Das Prinzip des APCI-Verfahrens besteht darin, dass eine Analytlösung über einen Zerstäuber in die Ionenquelle gesprüht wird, die unter Atmosphärendruck steht. Aus dem Aerosol werden in einer beheizten Region zunächst neutrale Lösungsmittelmoleküle verdampft. In der Plasmaregion werden die Lösungsmittelmoleküle von einer Glimmentladungsquelle, an der eine hohe Spannung anliegt, ionisiert. Analytmoleküle, die ins Plasma gelangen, werden durch Protonentransfer $[M-H]^+$ $[M-H]^-$ ionisiert. Neben Protonentransferreaktionen finden in gewissem Umfang auch Fragmentierungen statt [103], wenn die Analytionen den Analysator erreichen und zunächst bei vergleichsweise mäßigem Vakuum beschleunigt mit Gasmolekülen kollidieren. Der Übergang ins Hochvakuum wird über ein Skimmersystem realisiert.

4 Material und Methoden

APCI-MS-Messungen

Die Massenspektren wurden aufgenommen mit einem HP Massenspektrometer 5989 B (Fa. Hewlett Packard, Waldbronn, Germany) ausgestattet mit einer APCI-Ionenquelle (Fa. Analytica of Brandford, Brandford, CT, USA). Die Analytlösung (20 μL) wurde mittels Probenaufgabeeventil (Fa. Rheodyne, CS Langerwehe, Germany) in einen THF-Strom (Flussrate: 40 $\mu\text{L}/\text{min}$) injiziert.

4.2.5 Isoformierung im Glashohlzylinder (Bombenrohr)

Während der bei fossilen Harzen Jahrtausenden währenden Reifung finden Prozesse statt, die durch eine mehrmonatige Isoformierung bei 130°C und einem Druck von 23 bar (Argon) in Glashohlzylindern an rezenten Harzen simuliert wurden. Insgesamt wurden 10 pulverisierte Harzproben in dickwandigen Glashohlzylindern abgeschmolzen, in verschraubbaren Stahlzylindern eingemantelt und anschließend im Trockenschrank unter speziellen Sicherheitsvorkehrungen gelagert. Die Apparatur zum Befüllen mit einer definierten Argonmenge ist in Abb. 4.6 skizziert.

Die erste Reifungsphase war nach 4080 Stunden beendet, die zweite Reifungsphase nach weiteren 2720 Stunden. Ein Aliquot der pulverisierten Proben wurde während der Reifungsphasen unter Argon (1,5 bar) im Kühlschrank aufbewahrt.

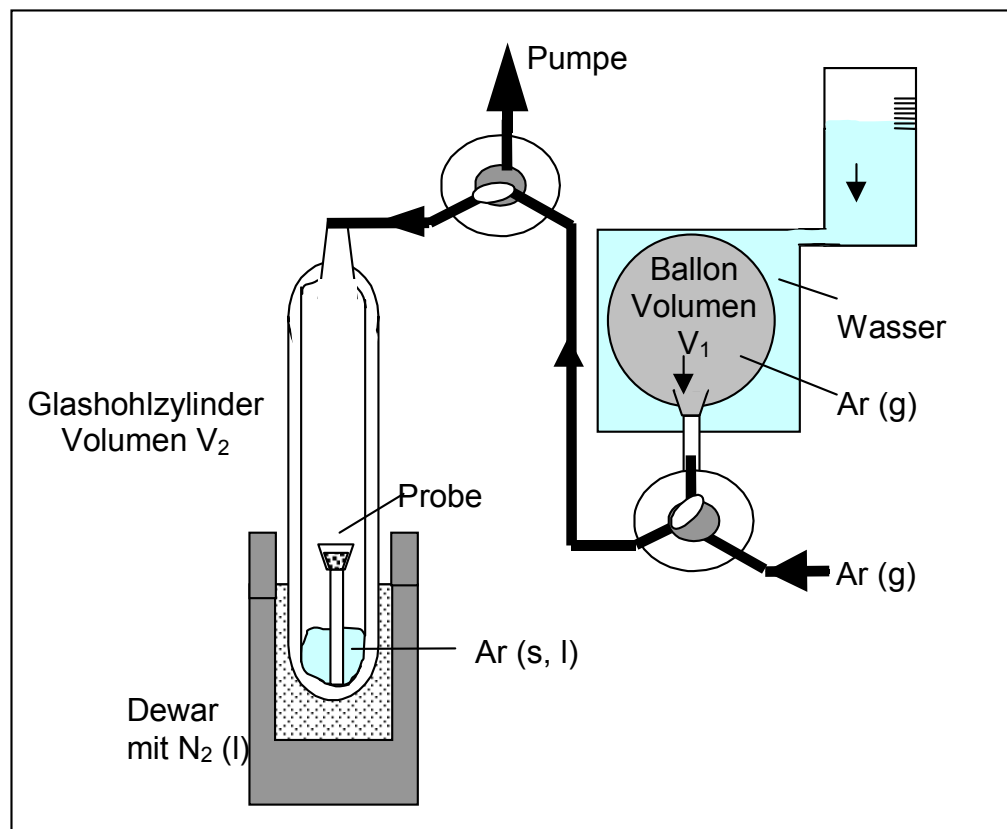


Abb. 4.6: Apparatur zum Befüllen der Glashohlzylinder

4 Material und Methoden

Die isoformierten Harze wurden anschließend wie andere Harzproben auch entsprechend den Ausführungen in Kap. 4.2.1 bis 4.2.3 analysiert.

4.3 Methoden der Auswertung

Die generierten Daten der Py-GC-MS-, FTIR- und DTA-TG-Messungen wurden für eine Herkunftsunterscheidung auf Basis multivariater Verfahren wie Hauptkomponentenanalyse (PCA), hierarchische Clusteranalyse (HCA) und lineare Diskriminanzanalyse (LDA) herangezogen. Die Pyrogramme und DTA-Thermogramme wurden im Rahmen der Datenvorbehandlung fenstersummiert, um geeignete Fingerprints für die Herkunftsunterscheidung zu erhalten (s. Kap. 5.1 - 5.4). Das Partial Least Squares - (PLS) Regressionsverfahren wurde eingesetzt, um chemische Datierungsansätze für eine Altersbestimmung von Dammarharzen zu etablieren (s. Kap.6.1).

Als Software-Pakete für die multivariate Auswertung wurden NIRCal 4.21 (Fa. Büchi Labortechnik AG, Switzerland [112]) und Statgraphics Plus 2 (Manugistics Inc. [146]) verwendet. Die Methoden werden im folgenden diskutiert.

4.3.1 Fenstersummierung

Pyrogramme von (fossilen) Harzen enthalten eine große Anzahl von Peaks, die teilweise stark überlappen. Der primäre Fokus der Arbeit ist nicht auf eine Identifizierung der Py-GC-MS-Peaks ausgerichtet, so dass auch keine übermäßigen Anstrengungen unternommen wurden, durch Wahl von längeren Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität zu besseren Trennergebnissen zu gelangen. Einzelne Peaks können auch bei Proben eines Harztyps teilweise erheblich in ihrer Intensität schwanken oder auch fehlen. Letzteres würde bei einem Einzelpeakvergleich zu Nullwerten in der Datenmatrix und damit zu Problemen bei der multivariaten Auswertung führen.

Die Methode der Fenstersummierung unterteilt die Pyrogramme in äquidistante Retentionszeitintervalle und summiert alle Peaks, die in ein Zeitintervall fallen, zu einer Gesamtfläche auf. Dabei wird die Anzahl von Merkmalen reduziert. Das Schema in Abb. 4.7 verdeutlicht die Vorgehensweise an einem Pyrogrammausschnitt zweier Succinite. Ein Peak-für-Peak-Vergleich und damit ein mühsames manuelles Aufteilen der Peaks auf Merkmale entfällt durch die Fenstersummierung. Der Nachteil der Fenstersummierung besteht darin, dass die Auflösung der Daten künstlich verschlechtert wird und sich Variationen in den Peakflächen kleinerer Peaks kaum

4 Material und Methoden

bemerkbar machen, wenn diese gemeinsam mit einem großen Peak im selben Retentionszeitintervall vorkommen [104].

In den zurückliegenden Jahren wurden Fenstersummierungen von GC-Daten mit anschließender multivariater Auswertung im Rahmen von Mustererkennungen an Whiskey-Proben [105] und Flugstaub-Proben [106] durchgeführt.

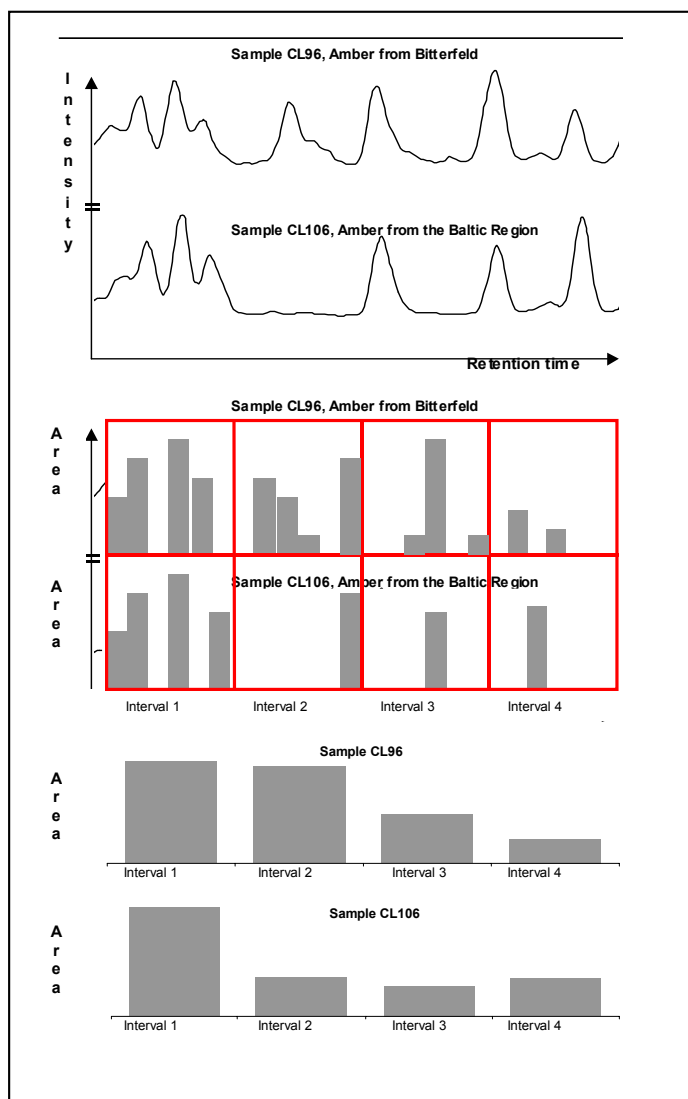


Abb. 4.7 Oben: Pyrogramm-Ausschnitte zweier Succinit-Proben. Mitte: Integrationsergebnisse der Peakflächen, Einteilung in Zeitintervalle. Unten: Darstellung der fenstersummierten Intervallflächen.

Aufbereitung der Py-GC-MS-Rohdaten für eine multivariate Auswertung

Die Peaks zwischen RT 5min (Detektionsbeginn bei Co-Pyrolyse mit TMAH) und RT 34min (vor der Elution des internen Standards Pyrenbutanol), die sich signifikant vom Rauschen abhoben, wurden zunächst mittels HP-G1034 C-Software (MSChemStation, Fa. Hewlett Packard) integriert. Anschließend wurde auf den jeweils größten Peak des integrierten Pyrogramms normiert. Die Daten wurden nachfolgend in Microsoft EXCEL synchronisiert, indem die Retentionszeiten der unterschiedlichen Messungen durch Verschiebungen entlang der Abszisse angeglichen wurden.

Als Bezugspeaks dienten neben dem internen Standard Pyrenbutanol auch in Klasse I – Harzen omniprärente Harzkomponenten wie Naphthalen-tetrahydro-trimethyl-

4 Material und Methoden

Derivate (siehe z.B. Peak 57, Strukturformeltabelle Kap.9.3) und Cyclo-Siloxane wie Oktamethyl-Cyclotetrasiloxan, die durch die Wechselwirkung von TMAH mit dem Siliconfett aus dem GC-Septum gebildet werden (vgl.[107]) und charakteristische Massenspektren aufweisen. Die Störpeaks wurden nach der Angleichung der Retentionszeiten aus dem Datensatz entfernt.

Die jeweils zwei Wiederholmessungen pro Probe wurden gemittelt. Anschließend erfolgte die Aufteilung der integrierten Peaks auf Fenster von 0,3 min Intervallbreite und die Aufsummierung der Peakflächen innerhalb der Fenster. Die derart aufbereiteten Daten wurden als Merkmalsätze dann einer weiteren multivariaten Auswertung unterzogen (s. Kap.5.1.3).

Aufbereitung der DTA-Kurven für eine multivariate Auswertung

Die Temperaturskala der DTA-Kurven wurde anhand der Ergebnisse der Temperaturkalibrierung korrigiert (s. Anhang 9.2.3.1). Die Datenaufbereitung erfolgte mit der Software WinTA 6.0 (Fa. Bähr). Anschließend wurde der Bereich zwischen 150°C und 600°C in Temperaturbereiche mit einer Intervallbreite von 50°C unterteilt und integriert. Die integrierten Kurvenabschnitte wurden auf die Schmelzwärme eines Zinnstandards bezogen. Die derart aufbereiteten Daten wurden dann einer weiteren multivariaten Auswertung unterzogen (s. Kap. 5.3.3).

4.3.2 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Das grundlegende Ziel der PCA besteht darin, die p Variablen der ursprünglichen Datenmatrix durch eine geringere Zahl ($d < p$) von untereinander unkorrelierten Hauptkomponenten darzustellen, ohne dabei einen erheblichen Informationsverlust zu verursachen. Ein FTIR-Spektrum ist als Vektor mit beispielsweise 3600 Variablen (Vektorkomponenten) aufzufassen und lässt sich als Punkt im 3600 - dimensionalen Variablenraum beschreiben. Durch die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse wird die Varianz, die in den Variablenwerten der n Objekte im Variablenraum vorliegt in ein Koordinatensystem transformiert, welches von Hauptkomponenten aufgespannt wird. Diese Hauptkomponenten resultieren aus einer Linearkombination der ursprünglichen Variablen, bei der nach dem Prinzip der größten erklärten Varianz vorgegangen wird. Die Hauptkomponenten sind orthogonal zueinander und damit unkorreliert. Häufig erklären bereits drei Hauptkomponenten deutlich mehr als 90 %

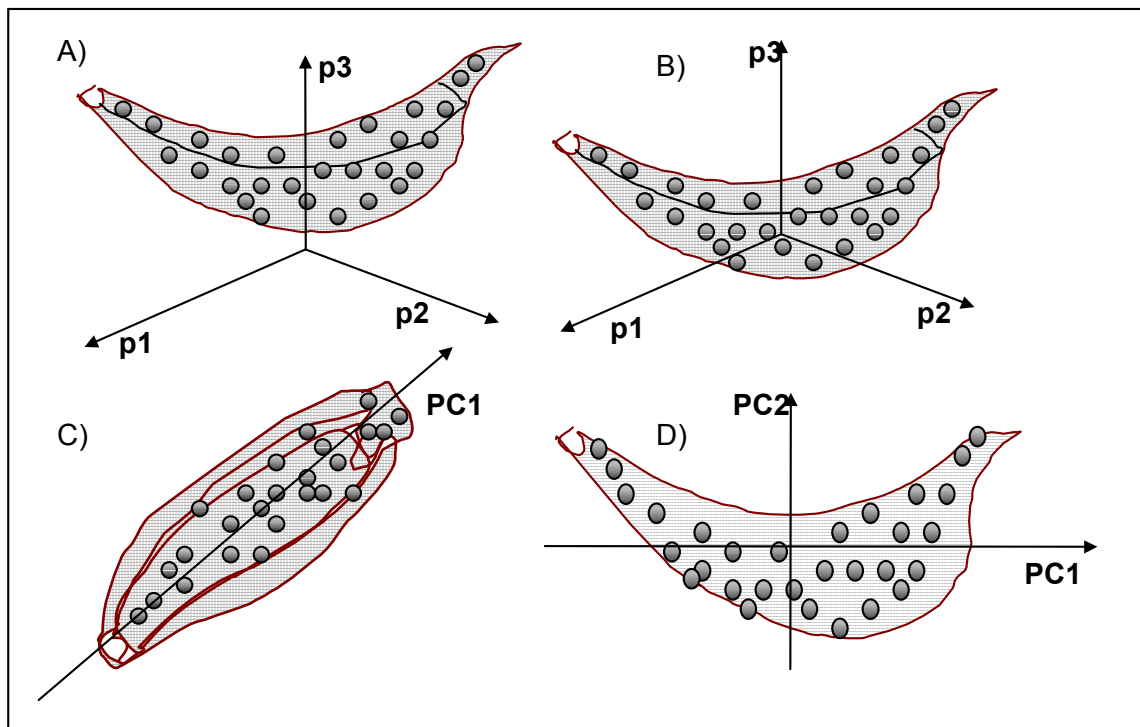


Abb. 4.8: Schema zur Extraktion der Hauptkomponenten. A): Objekte als Punkte im ursprünglichen Merkmalsraum B): Zentrierung der Daten C): Extraktion der ersten Hauptkomponente (PC1) D): Extraktion der zweiten Hauptkomponente (PC2)

der Varianz in den Daten. Somit wird eine sehr effiziente Dimensionsreduzierung erreicht, die es auch für multivariate Daten ermöglicht, Objektgruppierungen graphisch darstellbar zu machen. Eine graphische Veranschaulichung der Funktionsweise der Hauptkomponentenanalyse ist in Abb. 4.8 aufgeführt. Zur Vereinfachung sei hier angenommen, dass der ursprüngliche Variablenraum sich nur aus drei Variablen P_1 bis P_3 zusammensetzt. Die Objekte lassen sich somit exakt als Punkte im dreidimensionalen Variablenraum darstellen (A). Nach einer Zentrierung der Objekte (B) wird in Richtung der größten Varianz die erste Hauptkomponente (PC1) bestimmt (C). Orthogonal dazu wird die zweite Hauptkomponente (PC2) in Richtung der größten verbliebenen Varianz extrahiert (D). Die dritte Hauptkomponente würde den Rest der noch in den Objekten enthaltenen Varianz erfassen und in (C) in der Projektionsebene senkrecht zur Richtung der Hauptkomponente 1 angeordnet sein. Die maximale Anzahl Hauptkomponenten d entspricht der Anzahl Variablen p im Merkmalsraum ($d = p$), wobei d jedoch nicht größer sein kann als die Anzahl Objekte n der Datenmatrix X . Die faktorielle Zerlegung der Datenmatrix X in die Matrix der Faktorenwerte (Scores) F und die Matrix der Ladungen (Loadings) L ist fundamentaler Bestandteil der Hauptkomponentenanalyse. Abb. 4.9 zeigt die Matrixschreibweise zur Berechnung der Faktorenwerte (Scores). Die eigentliche

4 Material und Methoden

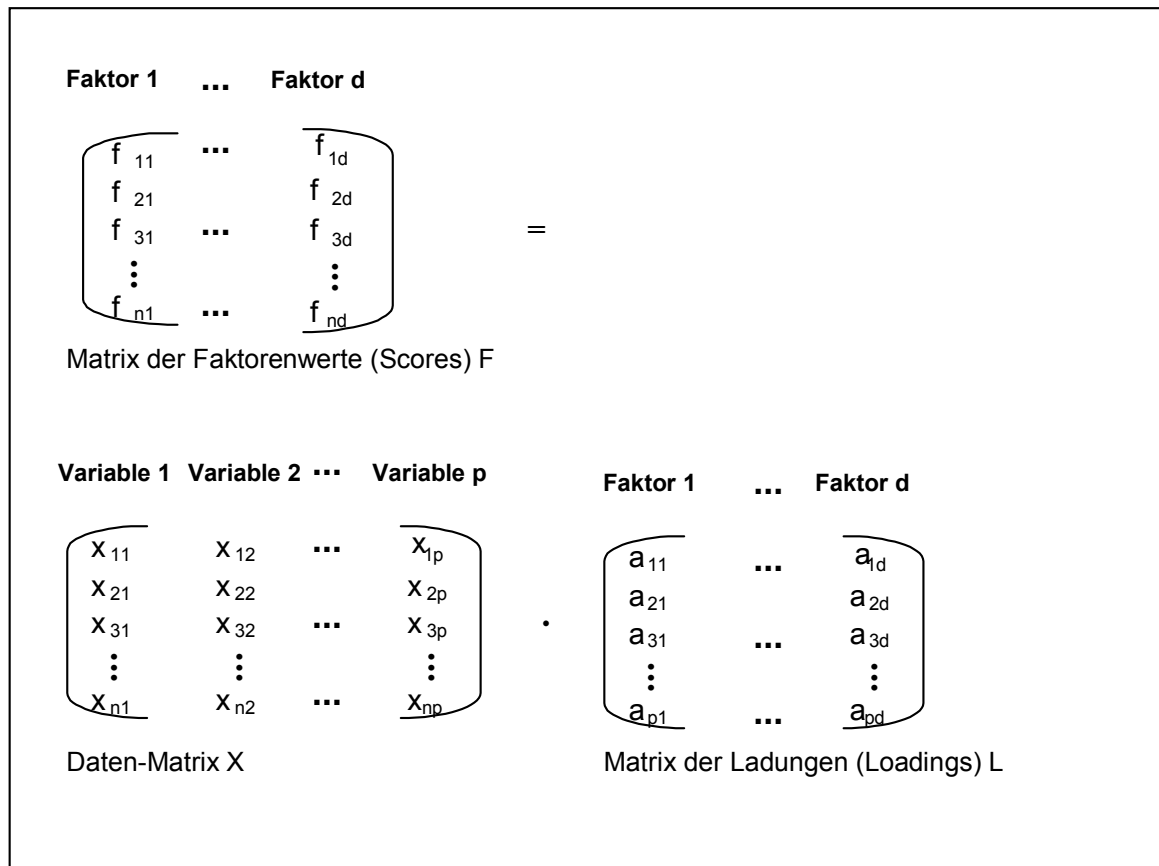


Abb. 4.9: Berechnung der Faktorenwerte bei der Hauptkomponentenanalyse (für $d = p$). Mit n: Objekten, p: Variablen, d: Faktoren

Dimensionsreduzierung wird dadurch erzielt, dass nur die dominanten Hauptkomponenten in die Auswertung einfließen und höhere Hauptkomponenten, die nur sehr geringen Anteil an der erklärten Varianz haben und hauptsächlich Rauschen erfassen, ausgeklammert werden. Bei einer Reduzierung der Dimensionalität (für $d < p$) resultiert zusätzlich eine Matrix der Residualwerte E, die den Informationsverlust erfasst [108-110].

Der mathematische Algorithmus zur Zerlegung der Datenmatrix startet mit der Berechnung der Kovarianz-Matrix (Korrelations-Matrix bei ungleicher Metrik, [110]) und umfasst die Lösung eines Eigenwert-Problems, die letztendlich zur Extraktion von Eigenwerten und normierten Eigenvektoren führt (vgl. [111], zitiert in [109]). Die Komponenten der normierten Eigenvektoren enthalten die gesuchten Loadings zu den Ausgangsvariablen.

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) wird wie auch die hierarchische Clusteranalyse (HCA) zu den Methoden des unüberwachten Lernens [108] gezählt, da keine

4 Material und Methoden

Vorinformation über Objektklassen-Zugehörigkeiten benötigt wird und eher eine Strukturierung des Datensatzes vorgenommen wird.

Da im Rahmen dieser Arbeit die geographische Herkunft der Objekte bekannt war, konnten die PCA-Modelle in einem zusätzlichen Schritt mit einem unabhängigen Test-Set validiert werden, nachdem Toleranzbereiche für die Faktorenwerte (Scores) definiert worden waren.

Die Festlegung der Toleranzbereiche erfolgt über die Berechnung von Distanzen zwischen Objekten im Hauptkomponentenraum [112]. Zum einen werden die Abstände innerhalb einer Objektklasse, zum anderen auch zwischen benachbarten Objektklassen für jeden einzelnen Faktor berechnet. Aus den Abstandswerten wird dann für jede Hauptkomponente ein Toleranzbereich errechnet.

Das Test-Set wurde aus willkürlich ausgewählten Objekten der Datenmatrix X rekrutiert.

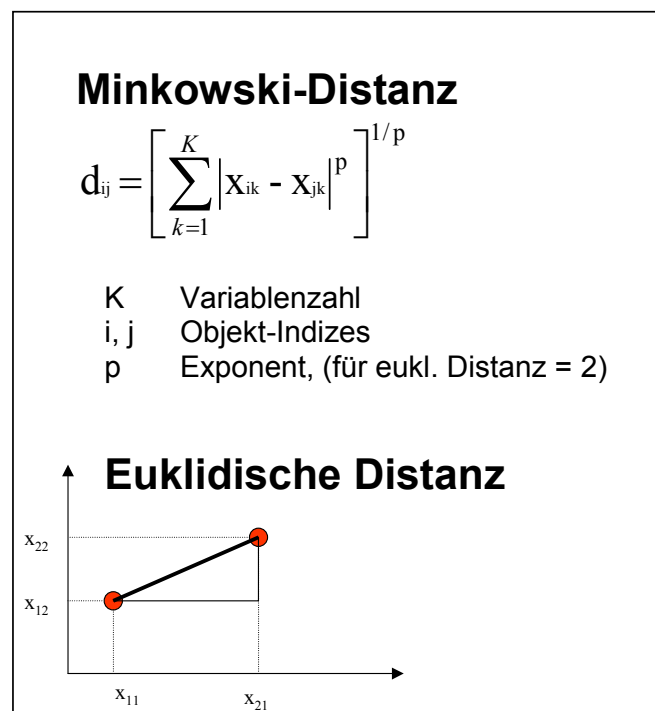
4.3.3 Hierarchische Clusteranalyse (HCA)

Bei der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten hierarchischen Clusteranalyse handelt es sich um ein agglomeratives Verfahren, bei dem schrittweise Objekte zu Gruppen zusammengefasst werden. Auf Basis von Ähnlichkeitsmaßen werden die Gruppen so aggregiert, dass die Distanzen von Objekten innerhalb eines Clusters möglichst

gering, die Distanzen zwischen den Clustern dagegen möglichst groß sind.

Die Ähnlichkeit von Variablenmustern wird über Distanzmaße ermittelt, die sich allgemein über die Minkowski-Distanz (siehe Abb. 4.10) formulieren lassen.

Abb. 4.10: Distanzmaße zur Bestimmung der Ähnlichkeit von Objekten bei der HCA



4 Material und Methoden

Ein weit verbreitetes Distanzmaß ist die euklidische Distanz, die sich für $p = 2$ aus der Minkowski-Distanz ergibt. Ein Weglassen der Wurzel führt zur quadrierten euklidischen Distanz, bei der sich größere Differenzen stärker auswirken als bei der einfachen euklidischen Distanz [113].

Die paarweisen Distanzen zwischen Objekten sind in der symmetrischen Distanzmatrix

$$D = \begin{bmatrix} 0 & d_{2,1} & \cdots & d_{n,1} \\ d_{1,2} & 0 & \cdots & d_{n,2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{1,n} & d_{2,n} & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{Gleichung 4.1})$$

(n:Objekte) erfasst.

Die Objekte werden schrittweise entsprechend dem jeweils geringsten multivariaten Abstand zu immer größeren Clustern vereinigt. Zu Beginn bildet jedes Objekt ein eigenes Cluster. Im nächsten Schritt werden jeweils die beiden Cluster mit der geringsten Distanz fusioniert. Damit verringert sich die Zahl der Cluster um eins. Anschließend wird die reduzierte Distanzmatrix für die verbleibenden Cluster berechnet, indem Zeilen und Spalten der zusammengefassten Cluster aus der Distanzmatrix durch die Distanzen zum neuen Cluster ersetzt werden. Der Prozess wird fortgesetzt, bis alle Objekte fusioniert sind. Es werden unterschiedliche Fusionierungsalgorithmen eingesetzt. Sie unterscheiden sich in der Art der Abstandsaktualisierung. Ein relativ simples Verfahren berücksichtigt die kürzeste Distanz zweier Objekte (Nearest Neighbour), die vor der Fusion unterschiedlichen Clustern angehört haben. Sie führt zu großen Clustern, die häufig relativ lose verknüpft sind. Demgegenüber wird bei der Ward-Methode derart aggregiert, dass ein minimales Anwachsen der Fehlerquadratsumme innerhalb eines Clusters resultiert. Dabei wird meistens die reale Struktur des Datensatzes gut wiedergegeben, sofern die Cluster eine vergleichbare Größe besitzen [113]. Das Ergebnis der Clusterung ist ein Dendrogramm – eine Art Stammbaum zur Visualisierung von Objekthierarchien.

Abb. 4.11 zeigt Dendrogramme, die mit der Nearest-Neighbour- bzw. Ward's-Methode für den aufgeführten Datensatz (13 Objekte, 2 Variablen) erhalten wurden.

Die Höhe des Zusammenfassungsniveaus kann als Maß für die Ähnlichkeit von Objekten interpretiert werden.

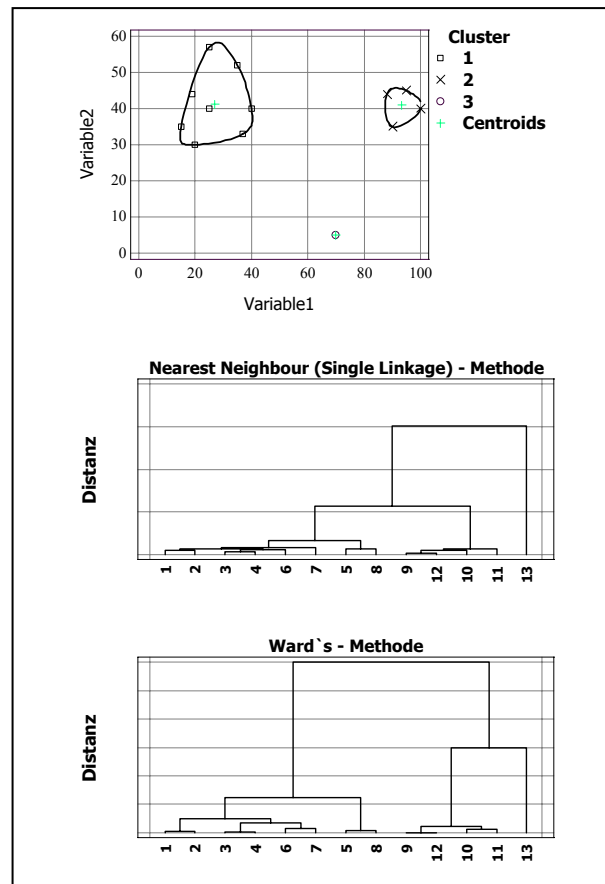
4 Material und Methoden

Abb. 4.11: Entstehung von Dendrogrammen bei Anwendung unterschiedlicher Fusionierungsalgorithmen

Oben: Visualisierung des Abstandes der drei Cluster

Mitte: Fusionierung nach der Nearest-Neighbour-Methode

Unten: Fusionierung nach der Ward`s-Methode



4.3.4 Lineare Diskriminanzanalyse (LDA)

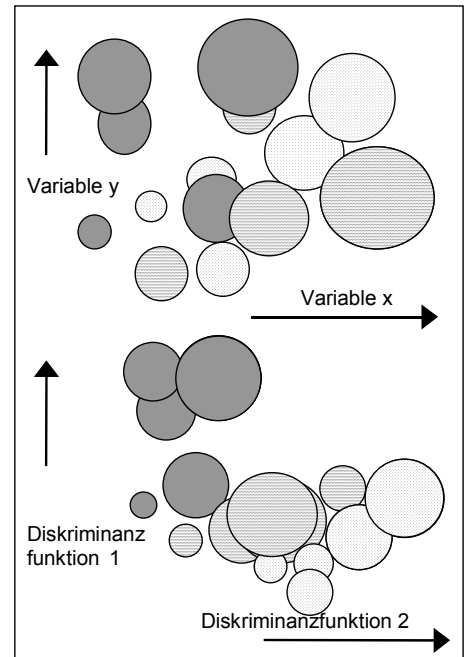
Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Methoden PCA und HCA, die Objekte automatisch klassifizieren, ohne dass eine Vorinformation über die Zugehörigkeit der Objekte zu Klassen vorliegt (nicht-überwachtes Lernen), gehört die LDA zu den Methoden, die auf Basis von bekannten Klassenzugehörigkeiten der Objekte ein Klassifikationsmodell erstellen (überwachtes Lernen) [108]. Das Klassifikationsmodell wird anhand eines Kalibrier-Sets erstellt und anschließend mit unabhängigen Test-Set-Objekten (mit bekannter Klassenzugehörigkeit) validiert. Die Klassendefinition erfolgt über einen Klassifizierungsvektor.

Vergleichbar mit anderen faktoriellen Methoden werden aus den ursprünglichen Variablen der Datenmatrix X durch Linearkombination neue künstliche Variablen erzeugt. Der Unterschied zur Hauptkomponentenanalyse liegt im Zielkriterium, welches bei der LDA auf eine möglichst gute Separation der Klassen fokussiert ist. Diese wird erreicht, wenn der Quotient aus der Varianz zwischen den Klassen („Between“) und der Varianz innerhalb der Klassen („Within“) maximiert wird.

4 Material und Methoden

Abb. 4.12: Modell zur Wirkungsweise der LDA
 Oben: Anordnung der Objekte im Variablenraum, keine erkennbare Separation der Klassen

Unten: Auftragung der Diskriminanzfunktionen, durch geeignete Linearkombination der ursprünglichen Variablen wird eine Separation der Klassen erzielt.



In Abb. 4.12 ist die Wirkungsweise der LDA schematisch veranschaulicht. Objektklassen, die in Projektionsebenen des Variablenraums keine optimalen Trennungen aufweisen, werden durch lineare Transformation auf Ebenen projiziert,

die eine Separation ermöglichen und von den sogenannten Diskriminanzfunktionen aufgespannt werden.

Die Extraktion der Diskriminanzfunktionen hängt wie auch die Hauptkomponentenanalyse mit der Lösung eines Eigenwertproblems zusammen. Die Datenmatrix X für n Objekte in g_{nj} unterschiedlichen Klassen lautet:

$$\left[\begin{array}{cccc} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ x_{31} & x_{32} & \cdots & x_{3p} \\ x_{41} & x_{42} & \cdots & x_{4p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{array} \right] \begin{array}{l} \left. \vphantom{\begin{array}{c} x_{11} \\ x_{21} \\ x_{31} \\ x_{41} \\ \vdots \\ x_{n1} \end{array}} \right\} g_1 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} x_{21} \\ x_{31} \\ x_{41} \\ \vdots \\ x_{n1} \end{array}} \right\} g_2 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} x_{31} \\ x_{41} \\ \vdots \\ x_{n1} \end{array}} \right\} g_{n_i} \end{array} \quad \text{(Gleichung 4.2)}$$

Daraus lassen sich B und W , die symmetrischen Matrizen der Abweichungsquadrate zwischen den Klassen („**B**etween“) und innerhalb der Klassen („**W**ithin“) berechnen:

$$B = \sum_{j=1}^{j_{total}} n_j (\bar{x}_j - \bar{x})(\bar{x}_j - \bar{x})^T \quad \text{(Gleichung 4.3)}$$

$$W = \sum_{j=1}^{j_{total}} \sum_{n=1}^{n_j} (x_{jn} - \bar{x}_j)(x_{jn} - \bar{x}_j)^T \quad \text{(Gleichung 4.4)}$$

mit	j_{total}	Anzahl der Klassen	n_j	Anzahl Objekte in Klasse j
	\bar{x}	Gesamtmittelwert über alle Klassen	\bar{x}_j	Gruppenmittelwerte

4 Material und Methoden

Der Quotient aus B und W wird zur Extraktion der Eigenwerte und Eigenvektoren benötigt. Eine allgemeine Lösung des Eigenwertproblems wird u.a. in [109] und [110] beschrieben.

Die Transformation der Objekte auf das Koordinatensystem, das bei j Klassen von den $(j - 1)$ Diskriminanzfunktionen aufgespannt wird, liefert analog zur PCA Score-Plots, die die Separation visualisieren.

Die Diskriminanzfunktionen Z sind von der Form

$$Z = \omega_{11} \cdot x_1 + \omega_{12} \cdot x_2 + \omega_{13} \cdot x_3 + \dots + \omega_{1p} \cdot x_p \quad (\text{Gleichung 4.5})$$

wobei ω_{iv} die Gewichtungskoeffizienten darstellen und x die Variablen. Die standardisierten Gewichtungskoeffizienten liefern als Aussage, inwieweit die einzelnen Variablen zur Trennung der Klassen beitragen.

Die Klassifikation unbekannter Objekte wird durch Einsetzen der Variablenwerte in die Diskriminanzfunktionen erreicht. Das unbekannte Objekt wird dann der Klasse zugeordnet, deren Klassenschwerpunkt den kürzesten euklidischen Abstand zum betrachteten Objekt aufweist.

Es sollten gewisse Grundvoraussetzungen bei der Anwendung der LDA erfüllt sein wie die multivariate Normalverteilung der Variablen, das Vorhandensein unterschiedlicher Klassenschwerpunkte sowie die gleiche Streuung der Variablen in den einzelnen Gruppen. Eine Verletzung dieser Annahmen wirkt sich in der Praxis innerhalb gewisser Grenzen aber nur selten auf die Klassifikationsergebnisse aus [114].

4.3.5 Partial Least Squares-(PLS)-Regression

Anders als bei den bisher diskutierten multivariaten Methoden PCA, HCA und LDA, die primär angewendet werden, um Objekte zu klassifizieren, zielt die PLS darauf ab, einen linearen Zusammenhang zwischen einer zu modellierenden Größe (z.B. das geologische Alter der Harzproben) und chemisch-analytischen multivariaten Messdaten (z.B. spektrale, chromatographische oder thermoanalytische Information) herzustellen. Wie auch bei der PCA oder LDA handelt es sich bei der PLS um eine faktorielle Methode, die die ursprünglichen Daten in Faktorenwerte (Scores) und Ladungen (Loadings) zerlegt. Die faktorielle Zerlegung geschieht als iterativer

4 Material und Methoden

Prozess, in den die Korrelation zwischen zu modellierender Größe und den Messvariablen simultan mit einbezogen wird, so dass kein separater Regressionsschritt erfolgt. Als Resultat werden einige Faktoren (Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen) erhalten, die die für das Regressionsproblem relevanten Daten umfassen, während eine größere Anzahl Faktoren nur irrelevante Information und Rauschen beschreiben. Somit wird wiederum eine sehr effiziente Datenkompression erzielt, wenn nur die relevanten Faktoren modelliert werden [115].

Abb. 4.13 beschreibt das Vorgehen bei der PLS.

Das Auffinden geeigneter Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen x_1, x_2, \dots, x_p kann durch eine Auftragung der zentrierten Variablenwerte für die Objekte veranschaulicht werden. Die Korrelation zwischen diesen Variablen führt zur Extraktion der t-Achsen, auf die die Variablenwerte für die Objekte projiziert werden. Dabei wird die ursprüngliche Datenmatrix X in Scores T und x -Loadings P sowie eine Residuenmatrix E zerlegt [115]:

$$X = T P + E \quad (\text{Gleichung 4.6})$$

Die T-Matrix wird gleichzeitig auch zur Regression der zu modellierenden Größe y verwendet:

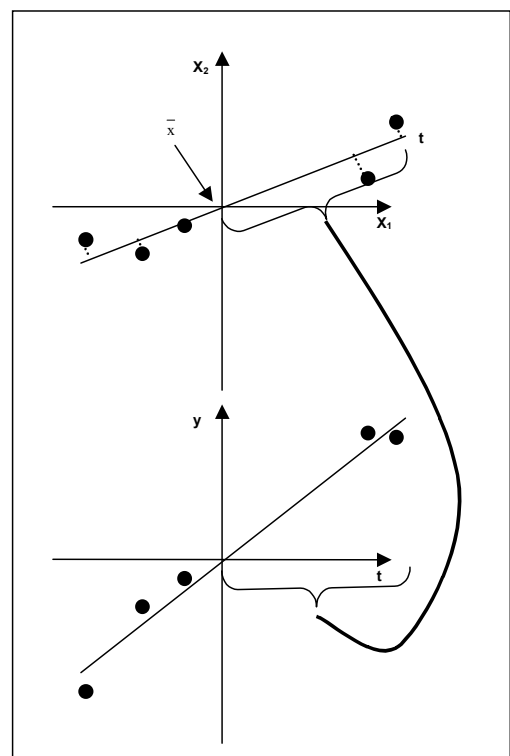
$$y = T q + f \quad (\text{Gleichung 4.7})$$

Dabei werden y -Loadings ermittelt.

f repräsentiert die Analysenfehler, die bei der Bestimmung der Größe y über die herkömmliche Methode begangen wurden.

Die Extraktion der Scores T geschieht nach dem Prinzip, die Co-Varianz zwischen y und Linearkombinationen von X zu maximieren, was dem Auffinden einer

Abb.4. 13: Vorgehen bei der PLS. Die Information in X wird durch wenige relevante Linearkombinationen der ursprünglichen Variablen erfasst. Die Faktorenwerte T dienen zur Regression der Größe y . Faktorzerlegung und Regression lassen sich als iterative Prozesse verstehen.



4 Material und Methoden

bestmöglichen Übereinstimmung der vorgegebenen Größe y_{true} und der über die q und T -Werte vorhergesagten Größe $y_{\text{predicted}}$ entspricht.

Nach Extraktion eines PLS-Faktors werden die Residuen E und f als Ausgangspunkt verwendet, um den nächsten Faktor nach demselben Prinzip zu extrahieren.

Die Güte des Kalibrationsmodells und die geeignete Anzahl PLS-Faktoren lässt sich u.a. über den Standardfehler der Vorhersage (Standard Error of Prediction, SEP) beurteilen, der die Präzision der Vorhersage beschreibt (vgl.[115]).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

5.1 Pyrolyse-GC-MS

5.1.1 Einflussgrößen auf die Pyrogramme

Ziel der Py-GC-MS-Untersuchungen ist es, spezifische Fingerprints der vorliegenden Harztypen zu gewinnen, die nach Möglichkeit auch für eine chemotaxonomische Klassifikation taugen. Als Untersuchungsmedium bieten sich neben dem polymeren Anteil auch die darin enthaltenen/ eingeschlossenen nicht-polymeren Anteile an. Bei der Pyrolyse des Polymergerüsts kommt es zur Fragmentierung und damit teilweise zur Entstehung relativ uncharakteristischer Verbindungen. Auf Basis von unspezifischen Pyrolysefragmenten wie Benzol, Toluol, Xylol, Camphen ist die geographische Unterscheidung einiger Harze aufgezeigt worden ([20], siehe Kap.2). Ein gravierender Nachteil ist, dass der Fokus bei derart unspezifischen Verbindungen nicht auf der Offenlegung *botanischer* Verwandtschaften zwischen Harzen liegen kann. Letzteres ist aber beispielsweise auch für die im späteren Verlauf dieser Arbeit aufgezeigten Datierungsversuche von Interesse. Im folgenden soll zunächst die optimale Pyrolysetemperatur bestimmt werden - und zwar optimal hinsichtlich der Generierung spezifischer Fingerprints, ohne dabei zu viele Analytmarker zu produzieren.

Pyrolyse-Temperatur

Für Succinit (s. Abb. 5.1) und Borneo-Bernstein (s. Abb. 5.2) sind die Pyrogramme für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen dargestellt. Im Retentionszeitbereich kleiner 5 min treten ab 590°C echte Pyrolysefragmente auf. Die Pyrogrammuster für die Retentionszeitbereiche größer 5 Minuten sind ab 423°C bereits relativ stabil, ohne dass signifikante Anteile an Pyrolysefragmenten gebildet werden. Für die Klassifikationsversuche werden Fingerprints deshalb bei einer Pyrolysetemperatur von 423°C generiert. Diese Pyrogramme basieren weitestgehend auf thermischer Extraktion und nicht auf Pyrolyse. Das bestätigen auch die weiter unten aufgeführten Vergleiche mit diazomethierten Harzextrakten. Die Verwendung höherer Pyrolysetemperaturen liefert über Pyrolysefragmente zusätzlich Informationen über den Aufbau des Polymergerüsts [90] und dessen thermische Stabilität.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

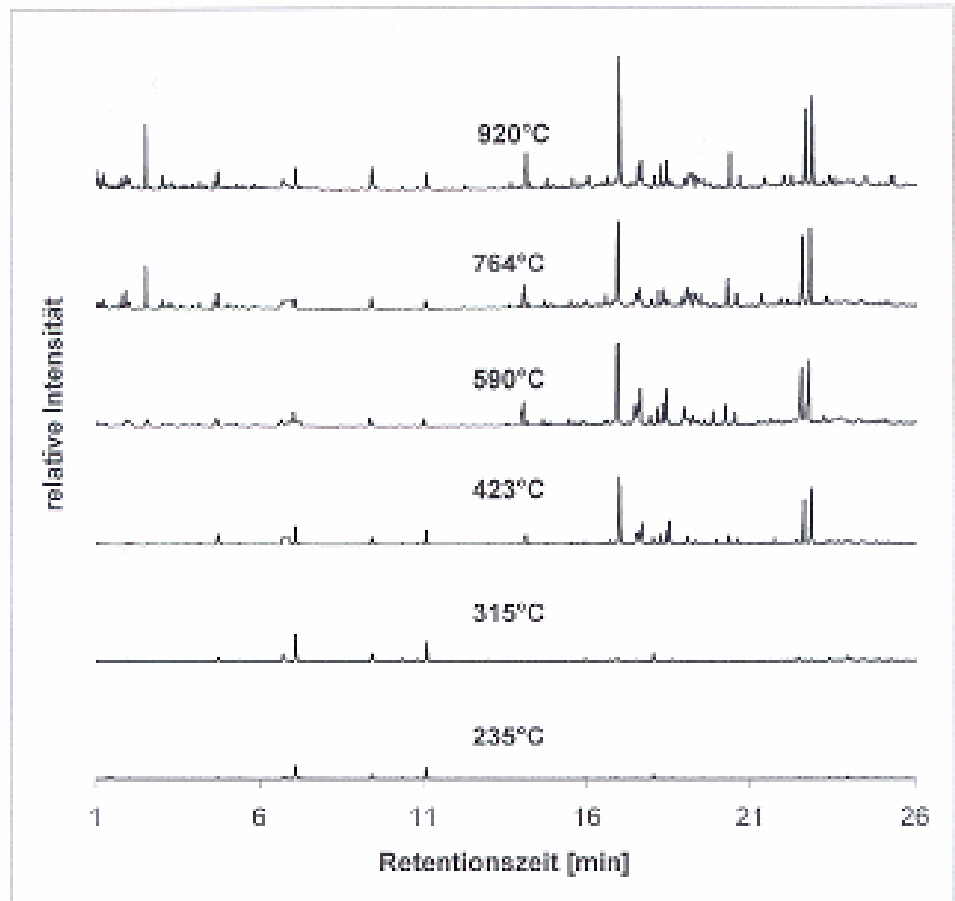


Abb. 5.1: Pyrogramme von Succinit (Bitterfeld) für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen

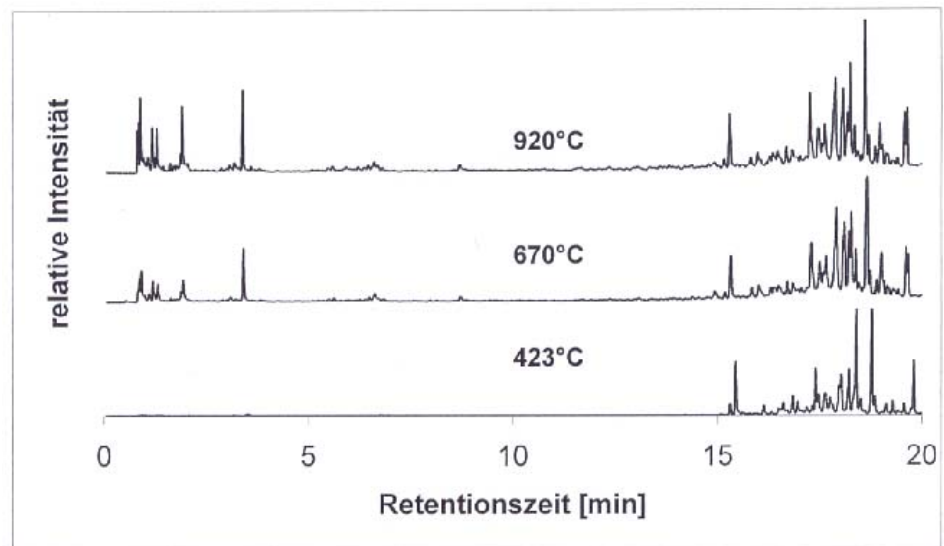


Abb. 5.2: Pyrogramme von Borneo-Bernstein für unterschiedliche Pyrolysetemperaturen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Pyrolysezeit

Ein Vergleich für unterschiedliche Pyrolysezeiten bei Succinit (s. Abb. 5.3) zeigt, dass sich bei Erhöhung der Pyrolysezeiten von 6 Sekunden auf 10 Sekunden größere Änderungen in den Pyrogrammen ergeben.

Eine weitere Erhöhung auf 15 Sekunden Pyrolysezeit hat dann quasi keine Änderungen des Fingerprints mehr zur Folge. Im Retentionszeitbereich zwischen etwa 6 und 9 min findet sich Bernsteinsäure im Pyrogramm aufgrund der äußerst schlechten Trennleistung, die (unpolare) Kapillarsäulen gegenüber Carbonsäuren aufweisen, als verschmierter, stufenförmiger Peak wieder. Die schlechte Trennleistung bei Harzsäuren gibt im übrigen- wie weiter unten erläutert – Anlass zur Derivatisierung der Harzproben (siehe auch Kap. 4.2.1). Höhere Pyrolysezeit führt dazu, dass der Anteil an Bernsteinsäure im Pyrolysat abnimmt, was offenbar eine Folge der stärkeren Fragmentierung ist. Ein ähnlicher Trend zeigt sich auch in Abb. 5.1 für höhere Temperaturen.

Um einerseits starke Fragmentierung zu vermeiden und andererseits einen über gewisse Schwankungen der Pyrolysezeit stabilen Fingerprint zu erzeugen, werden die nachfolgenden Pyrolysen mit einer Pyrolysezeit von 10 Sekunden durchgeführt.

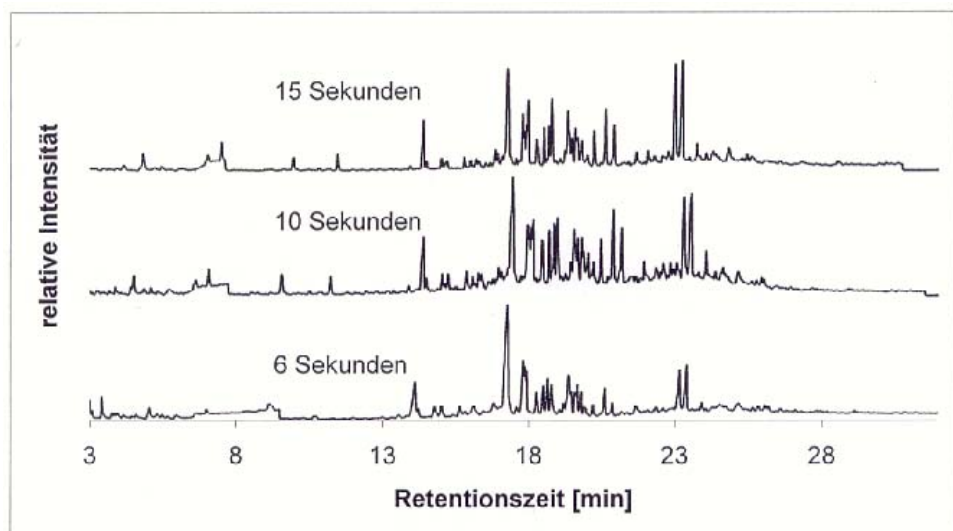


Abb. 5.3:
Pyrogramme
des Succinits
bei unterschied-
lichen Pyrolyse-
zeiten

Splitverhältnis

Das Pyrolysat, das über den Injektor auf die Säule gelangt, setzt sich aus Komponenten mit unterschiedlicher Flüchtigkeit zusammen. Für die Split-Probenaufgabe sollte ein optimales Splitverhältnis eingestellt werden, um zu

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

verhindern, dass eine Diskriminierung leichter oder schwerer flüchtiger Anteile des Pyrolysates resultiert [116].

Ein hoher Anteil des Trägergases am Split-Verhältnis geht einher mit einer hohen Geschwindigkeit des Trägergas-Pyrolysat-Gemisches im Injektorbereich und damit einer geringen Aufenthaltszeit im Liner. Niedersiedende Bestandteile des Pyrolysatgemisches werden aufgrund ihrer größeren Diffusionsgeschwindigkeit bei höherem Splitverhältnis stärker durch das Trägergas verdünnt als die weniger flüchtigen, so dass der Anteil der flüchtigeren Bestandteile auf der Säule reduziert ist [117].

Um die Diskriminanzeffekte möglichst gering zu halten, ist ein spezieller Split-Injektions-Liner (Typ S/SI, Agilent Technologies) mit silanisierter Glaswolle aufgrund seiner gegenüber herkömmlichen Linern besseren Durchmischungseigenschaften eingesetzt worden.

In Abb. 5.4 sind für einen Borneo-Bernstein (BA18) die Pyrogramme für unterschiedliche Split-Verhältnisse dargestellt.

Bei zunehmendem Anteil des Trägergases am Split-Verhältnis sinkt der Anteil an flüchtigen Bestandteilen im Pyrogramm deutlich, während der Anteil an höhermolekularen Bestandteilen (ab einer Retentionszeit von etwa 24 min) ansteigt. Für ein Split-Verhältnis von 1:50 werden hinsichtlich der relativen Peakintensitäten und der Peakbreiten die besten Resultate erzielt. Deshalb wurde für alle nachfolgenden Messungen ein Split-Verhältnis von 1:50 gewählt.

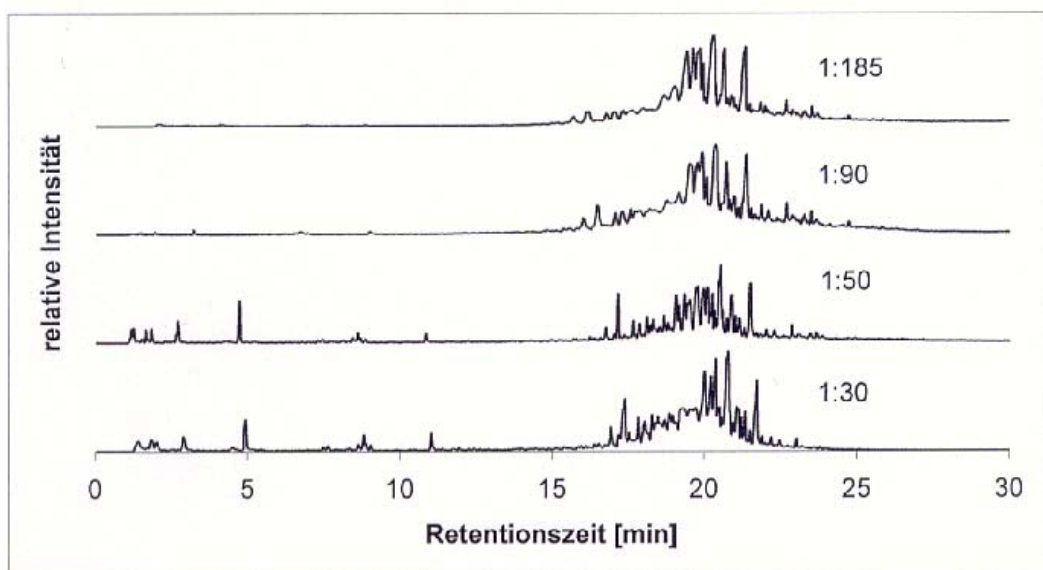


Abb. 5.4: Pyrogramme von Borneo-Bernstein für unterschiedliche Split-Verhältnisse

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Derivatisierung

Ein konventionelles Verfahren, um die Trenneigenschaften von (unpolaren) Kapillarsäulen für Säuren zu verbessern ist deren Methylierung mit Diazomethan, die aber voraussetzt, dass ein Lösemittel-extrakt der Probe vorliegt und dass die Methylierung aus relativ frisch bereitetem Methylierungsreagens erfolgt [118]. Simultane Pyrolyse-Methylierung (SPM) ist eine elegante Methode, bei der während der Co-Pyrolyse mit Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) durch Hydrolyse und in-situ-Methylierung eine Derivatisierung von Säuren und Hydroxygruppen herbeigeführt wird ([88], zitiert in [89]), [7].

Abb. 5.5 (unten) zeigt das Chromatogramm für Succinit. Der GC-Injektion ist eine 96-stündige Extraktion (Methanol : Dichlormethan = 3:1) der gepulverten Ausgangsprobe mit anschließender Methylierung (s. Kap. 4.2.1) vorausgegangen. Abb. 5.5 (oben) zeigt für dasselbe Pulver das Pyrogramm der Co-Pyrolyse mit TMAH bei einer Pyrolysetemperatur von 423°C. Es lässt sich eine weitgehende Übereinstimmung beider Verläufe aufzeigen. Demzufolge ist es gerechtfertigt, unter den vorliegenden Pyrolysebedingungen von einer thermischen Extraktion zu sprechen. Da sogar ganze Retentionszeitbereiche im Muster übereinstimmen, ist nicht davon auszugehen, dass die Verfahren zu größeren Verfälschungen der originalen Zusammensetzung der fossilen Harze führen.

Im Unterschied zu den in Abb. 5.1 (Pyrolysetemperaturen) und Abb. 5.3 (Pyrolysedauer) aufgeführten Pyrogrammen des Succinits führt die Derivatisierung

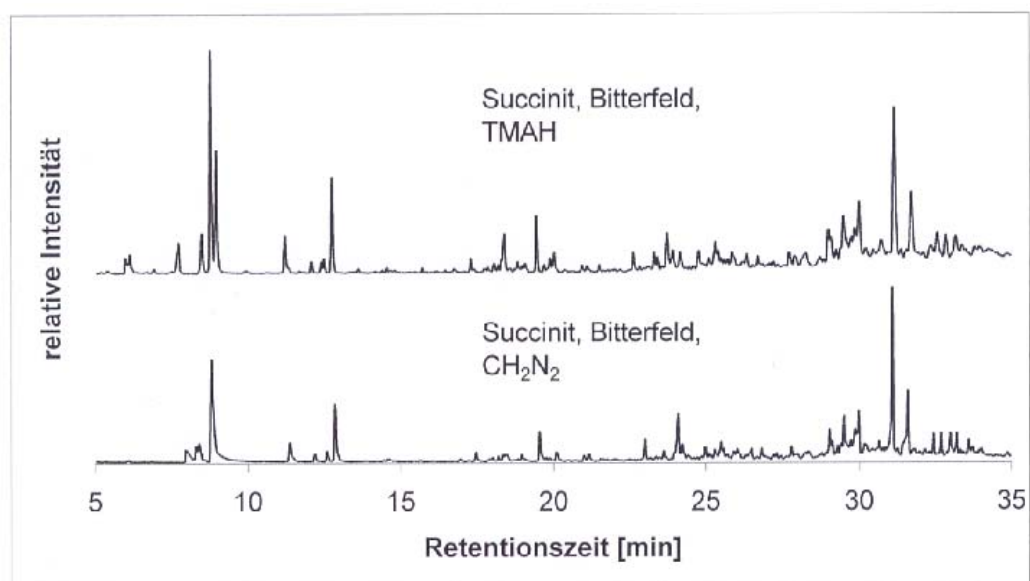


Abb. 5.5: Pyrogramme des Succinits basierend auf unterschiedlichen Derivatisierungsverfahren. Oben: Co-Pyrolyse m. TMAH. Unten: Diazomethylierung n. Lösungsmittel-extraktion.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

zum Auftreten von Harzsäuremethylestern ab einer Retentionszeit von etwa 26 min. Ohne Derivatisierung sind die Fingerprints nicht repräsentativ für die lösliche bzw. thermisch extrahierbare Fraktion, da die Harzsäuren dann unberücksichtigt bleiben. Nachteile der Derivatisierung ergeben sich aus der Tatsache, dass im Pyrolysat nicht mehr zwischen original enthaltenen Methylestern und den durch Derivatisierung generierten unterschieden werden kann. Hydrolysierbare Gruppen wie Alkylate können in Methylate umgewandelt werden und anstelle von Hydroxylgruppen können unter Dehydration Stickstoff-enhaltende Gruppen in die Moleküle aufgenommen werden [7]. Die Co-Pyrolyse mit TMAH führt durch Wechselwirkung des TMAH mit Siliconfett aus dem Septum zu Artefakten im Pyrogramm, die sich allerdings gut als Anhaltspunkt für die vor dem Mustervergleich nötige Anpassung der Retentionszeiten eignen (vgl. Aufbereitung der Py-GC-MS-Rohdaten, in Kap. 4.3.1). Durch die weitgehende Übereinstimmung von Chromatogramm und Pyrogramm (s. Abb. 5.5) kann ausgeschlossen werden, dass die Störeffekte dominant sind. Für die nachfolgenden Messungen wird eine Co-Pyrolyse mit TMAH verwendet.

Reproduzierbarkeit der Fingerprints

Neben den bisher genannten Parametern (Pyrolysetemperatur, Pyrolysezeit, Splitverhältnis, Derivatisierung) gibt es weitere Einflussgrößen, die sich auf die Reproduzierbarkeit der Fingerprints auswirken: Dazu gehört neben der Korngröße und Homogenität des Probenmaterials auch das Mischungsverhältnis Derivatisierungsmittel zu Probe und die Intensität des Kontaktes mit der ferromagnetischen Legierung.

Im folgenden sollen die Begriffe Wiederholpräzision und Vergleichspräzision am Beispiel von Py-GC-MS-Messungen an Succinit (BT, CL96) diskutiert werden.

Unter Wiederholpräzision versteht man die Güte der Übereinstimmung von Wiederholmessungen desselben Probenmaterials, die mit dem selben Verfahren, vom selben Operator, am selben Instrument innerhalb kurzer Zeit erfolgen.

Unter Vergleichspräzision (Reproduzierbarkeit) versteht man die Güte der Übereinstimmung von Wiederholmessungen, die zwar mit dem selben Verfahren und Probenmaterial, aber ansonsten wechselnden Bedingungen (Operatoren, baugleiche Instrumente, Material aus unterschiedlichen Probenvorbereitungsansätzen) über ein größeres Zeitfenster verteilt gemessen werden (vgl. [119]).

Tab. 5.1 gibt eine Übersicht über die Güte dieser statistischen Größen anhand der mittleren relativen Standardabweichungen (RSD), die sich aus den RSD-Werten für

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.1: Wiederholpräzision und Vergleichspräzision von Peak-Intensitäten von Pyrogrammen mit und ohne Vorderderivatisierung

	mittlere RSD Peak für Peak*
Wiederholpräzision (n = 8) (mit Derivatisierung)	Anhang 9.2.1.3 49%
Wiederholpräzision (n = 8) (ohne Derivatisierung)	Anhang 9.2.1.4 27%
Vergleichspräzision (n = 4) (mit Derivatisierung)	Anhang 9.2.1.5 55%

* Mittelwerte > 5% von max. Peakfläche berücksichtigt

die einzelnen Peaks (Peak-für-Peak-Vergleich) ergeben. Die einzelnen Standardabweichungen, Mittelwerte und RSD-Werte sind im Anhang 9.2.1.3 bis 9.2.1.5 aufgeführt.

Die Vergleichspräzision ist erwartungsgemäß schlechter als die Wiederholpräzision. Einen großen Einfluss auf die schlechte Präzision hat die Anwendung der Derivatisierung. Einerseits resultieren bei der Probenvorbereitung Schwankungen im

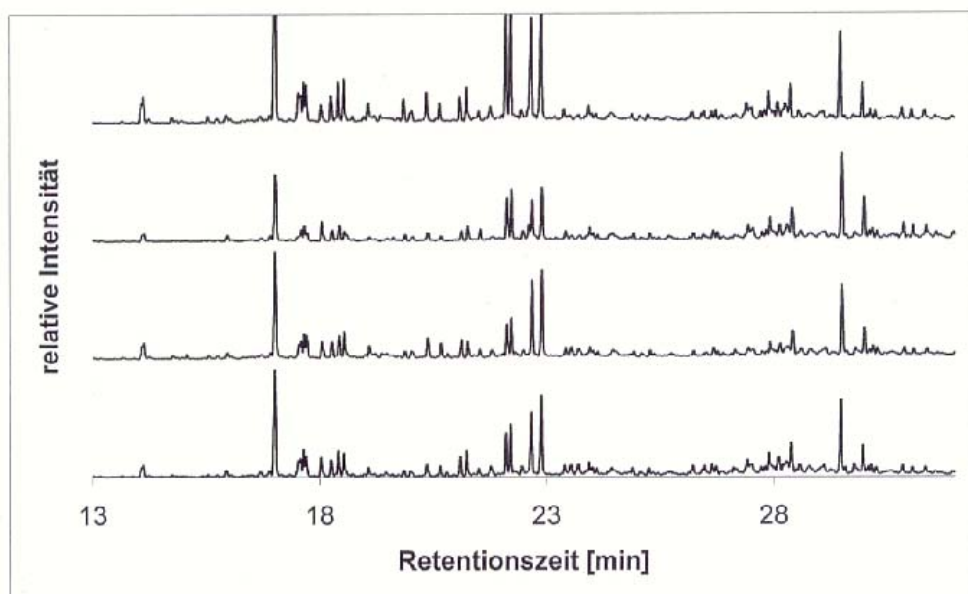


Abb. 5.6: Pyrogramme von Succinit zur Ermittlung der Wiederholpräzision bei Derivatisierung mit TMAH

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Verhältnis Harzprobe zu Derivatisierungsmittel (s. Kap. 4.2.1), andererseits ist Tetramethylammoniumhydroxid hygroskopisch, so dass sich über mehrere Analysen während eines Autosampler-Laufs durch ein Zerfließen des TMAH der Kontakt mit der Oberfläche des ferromagnetischen Probenträgers verändert.

In Abb. 5.6 sind Ausschnitte von den Pyrogrammen gezeigt, die für die Berechnung der Wiederholpräzision (mit Derivatisierung) verwendet wurden. Es lassen sich Bereiche in den Pyrogrammen erkennen, die eine hohe Übereinstimmung in den Peakmustern aufweisen. Die mittlere relative Standardabweichung (RSD) von 49 % resultiert teilweise aus dem Derivatisierungsschritt bei der Pyrolyse, aus der Inhomogenität des Probenmaterials und auch aus dem Normierungsschritt während der Anpassung der Pyrogramm Daten für den Mustervergleich. Da generell auf den größten Peak im Pyrogramm normiert wird, haben Schwankungen dieses Peaks großen Einfluss auf das Ergebnis der Normierung.

Diskriminanzeffekte (s.o.) lassen sich auch bei einem optimierten Splitverhältnis nicht ausschalten. Leider unterliegen diese Diskriminanzeffekte, die sich auf Teilbereiche des Pyrogramms stärker auswirken, auch gewissen Schwankungen, so dass zwar bestimmte Musterbereiche bei Wiederholmessungen quasi identisch sind, insgesamt aber nur mäßige Wiederholpräzisionen resultieren.

Für die chemischen Datierungsversuche, die auf den Pyrogramm Daten basieren, werden nur enge Retentionszeitbereiche verwendet (s. Kap.6.1), so dass Diskriminanzeffekte dort weniger ins Gewicht fallen. Außerdem werden für jedes Pyrogramm Quotienten von Retentionsintervallen berechnet (s. Kap.6.2 bis 6.4), so dass dort der störende Effekt eines stark schwankenden größten Peaks im Pyrogramm nicht so gravierend ist.

5.1.2 Charakterisierung der fossilen Harztypen

Dass Dammarharze sich in erster Linie aus einem Gemisch von sesqui- und triterpenoiden Bestandteilen zusammensetzen, ist mehrfach publiziert worden [56,57,59], [120-125].

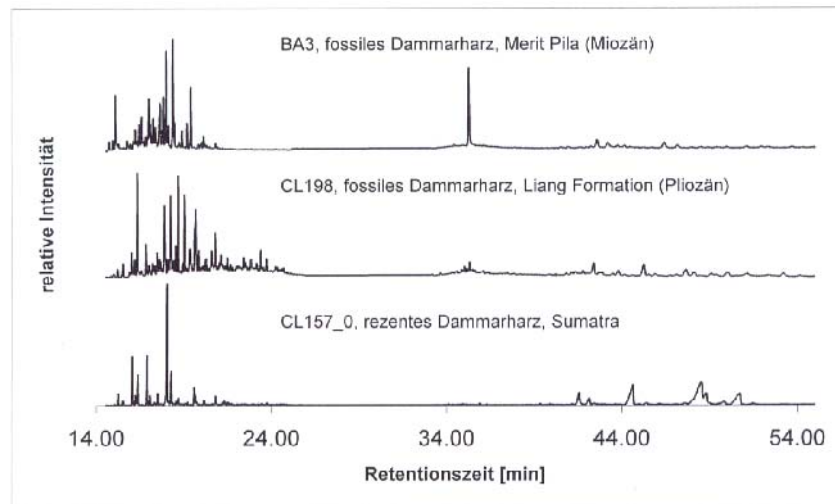
Die Ergebnisse der Pyrolyse-GC-MS-Untersuchungen an fossilen und rezenten Dammarharzen sowie an isoformierten, in Glashohlzylindern gealterten rezenten Harzen (Bedingungen, s. Kap.4.2.5) sollen im folgenden aufgezeigt werden. Die Identifizierungen von Peaks aus den Pyrogrammen basieren auf der PBM-Suche innerhalb der Wiley-MS-Datenbank [126], der Massenspektrenbibliothek des

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

MPI Mülheim [48], den tabellierten Retentionszeiten nach Adams (siehe Kap. 4.2.1 [93]) sowie Literaturzitate [57,59].

Die Pyrogramme der Dammarharze sind in Abb. 5.7 dargestellt. Dabei wurde der Retentionszeitbereich bis 15 min ausgeklammert, da hier quasi nur Siloxane aus der Wechselwirkung zwischen dem Derivatisierungsreagenz TMAH und dem GC-Septum, aber keine monoterpenoiden Bestandteile aus den Harzen detektiert worden sind.

Abb. 5.7:
Pyrogramme von
Dammarharzen
(Py-Temp: 423°C,
Py-Zeit: 10 sec,
Split 1:50, mit
TMAH,
Bedingungen,
siehe Kap.4.2.1)



Es zeigt sich, dass alle Harze sowohl über einen sesquiterpenoiden als auch einen triterpenoiden Anteil verfügen, dass aber die Einzelkomponenten (siehe Tab. 5.2) und deren Konzentrationsverhältnisse teilweise sehr unterschiedlich sind.

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind die terpenoiden Anteile getrennt dargestellt.

Es zeigt sich, dass das rezente Dammarharz und das fossile Merit-Pila-Harz aus dem Miozän keine (zumindest nicht mit hoher Sicherheit übereinstimmenden) Peaks in den betrachteten Pyrogrammabschnitten aufweisen, wengleich die Massenspektren und die Retentionszeiten der Peaks auf strukturverwandte Komponenten schließen lassen. Ein Vergleich der Peaks des rezenten Dammarharzes mit dem Harz der Liang-Formation (oberes Pliozän) offenbart dagegen eine ganze Reihe von gemeinsamen Peaks. Das Harz der Liang-Formation stellt quasi ein Intermediat dar, da es neben rezenten Bestandteilen auch über sesquiterpenoide Komponenten verfügt, die im wesentlich älteren Merit-Pila-Harz nachzuweisen sind.

Alpha-Copaen (Peak 7, Tab. 5.2, Strukturformeltabelle, s. Anhang 9.3) und Caryophyllene (Peak 10, Tab.5.2, s. Anhang 9.3) sind nach Hegnauer [131] im

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

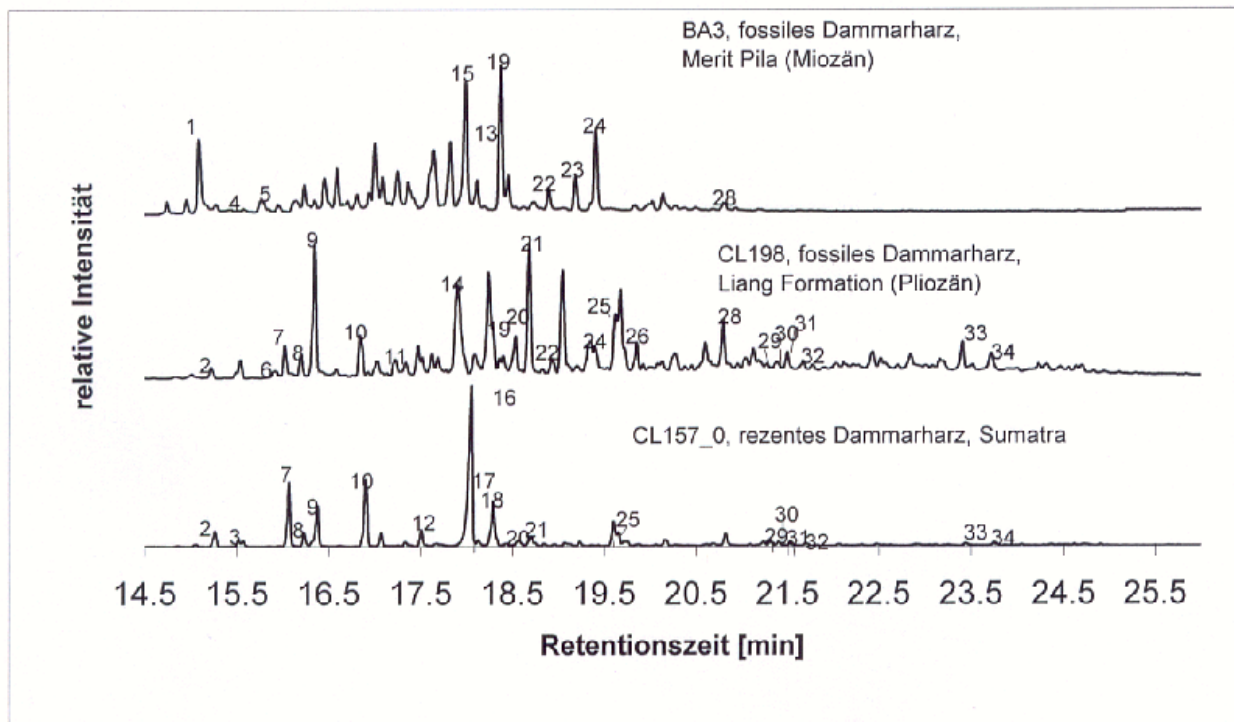


Abb. 5.8: Ausschnitte von Pyrogrammen unterschiedlicher Dammarharze (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

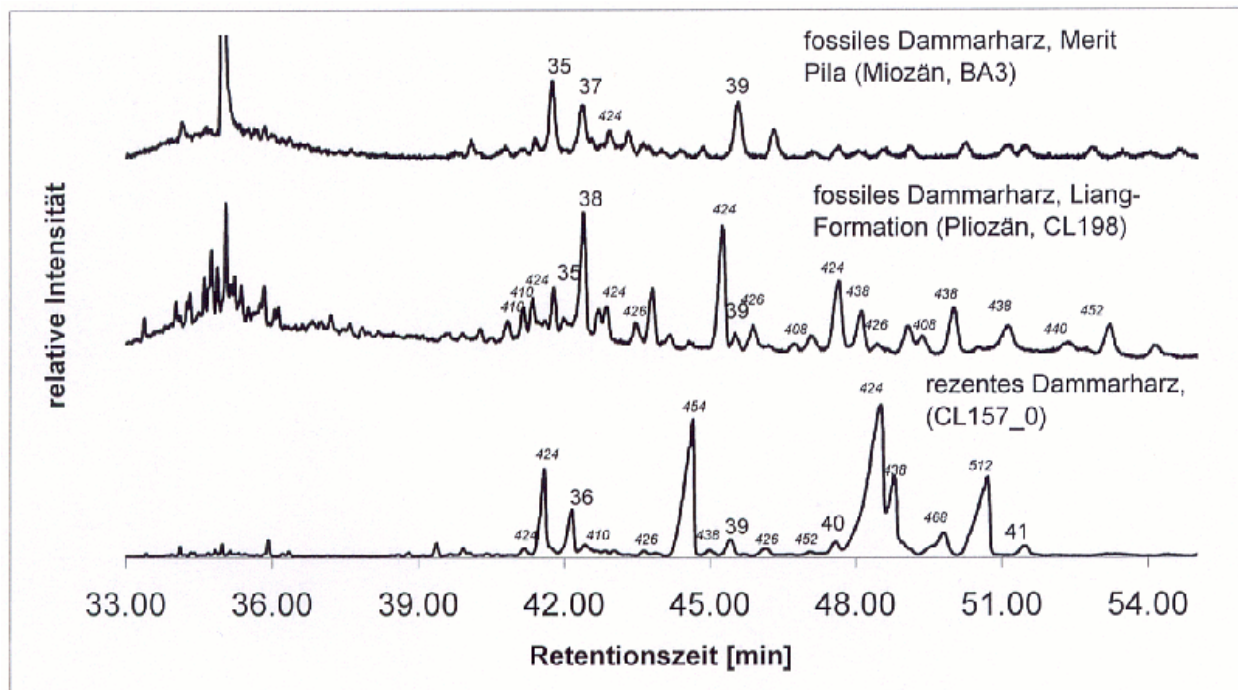


Abb. 5.9: Ausschnitte von Pyrogrammen unterschiedlicher Dammarharze (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1) Kursiv: molare Massen

Balsam von Dipterocarpaceen-Harzen enthalten. Auch wenn im folgenden ein Verweis auf Peak-Nummern erfolgt, wird Bezug genommen auf die Tabellen des Kapitels 5.1.2 und die Strukturformeltabelle im Anhang 9.3. Humulen (Peak 12) und

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.2.: Peaks aus den Pyrogrammen von Dammarharzen

Nr.	RT [min]	Komponente
1	15.08	Naphthalen, 1,2,3,4-tetrahydro-2,x-dimethyl [57,126]
2	15.23	nicht identifiziert
3	15.52	alpha-Cubeben [93,126]
4	15.57	beta-Patchoulen [93,126]
5	15.85	alpha-Gurjunen [93,126]
6	15.93	alpha-Ylangen [93,126]
7	16.04	alpha-Copaen [93,126]
8	16.23	beta-Bourbonen [93,126]
9	16.35	beta-Elementen [93,126]
10	16.9	trans-Caryophyllen [126], Caryophyllen[93]
11	17.23	Aromadendren [93,126]
12	17.51	alpha-Humulen [93,126]
13	17.83	delta-Selinen [126], Selinen [93]
14	17.91	Naphthalen, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4 [126]
15	17.98	alpha-Muurolen [93,126]
16	18.06	Bicyclo[4.4.0] Dec-1-en, 2-isopropyl-5-methyl-9-methyl [126]
17	18.13	beta-Selinen [93,126]
18	18.29	Germacren B [93,126]
19	18.38	Naphthalen-1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [57,126]
20	18.56	gamma-Cadinen[93,126]
21	18.7	delta-Cadinen[93,126]
22	18.9	nicht identifiziert
23	19.19	alpha-Caryophyllenalkohol[126]
24	19.4	Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [57,126]
25	19.66	Spathulenol[93,126]
26	19.87	Veridiflorol[93,126]
27	20.75	Naphthalen, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)[57,126]
28	20.83	alpha-Cadinol[93,126]
29	21.31	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 220 amu
30	21.4	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 232 amu
31	21.53	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 232 amu
32	21.7	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 232 amu
33	23.45	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 234 amu
34	23.76	nicht identifiziert, höchste Massenzahl 220 amu
35	41.95	3-Keto-urs-12-en [126]
36	42.17	Dammaradienol [126,182]
37	42.53	3-Hydroxy-urs-12-en [126,182]
38	42.55	beta-Amyrin [126,57]
39	45.41	epi-,psi-Taraxastanonol [126]
40	47.62	Olean-12-en-28-oic acid, 3-oxo, methyl [126,182]
41	51.45	Urs-12-en-28-al [126,182]

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Caryophyllen (Peak 10) koexistieren und lassen sich (vgl. [132]) in vitro ineinander überführen. Die genannten Komponenten sind in den Pyrogrammen des rezenten Harzes mit deutlich ausgeprägten Peaks enthalten. Die Komponenten werden offenbar mit zunehmender Diagenese verändert und sind schließlich im miozänen Harz nicht mehr als Peaks zu identifizieren.

Diese Beobachtung lässt sich damit in Einklang bringen, dass sich im Zuge der diagenetischen Veränderungen Reaktionsfolgen ergeben, die mit einer zunehmenden Aromatisierung des Ringsystems von Terpenoiden einhergehen [57], (vgl. [133]). Caryophyllen und Copaen weisen in ihren bi- bzw. trizyklischen Strukturen jeweils einen 4-Ring auf. Aufgrund sterischer Spannungen könnten hier im Laufe der Diagenese begünstigt Umlagerungen zu 6-Ring-Systemen stattfinden, die dann durch Dehydrierung aromatisieren.

Auch beta-Bourbonen (Peak 8) könnte aus dem gleichen Grund nicht mehr im Pyrogramm des Merit-Pila-Harzes enthalten sein.

Die Konzentrationen an beta-Elementen (Peak 9), delta- und gamma-Cadinen (Peak 20, 21) und Spatulanol (Peak 25) steigen vom rezenten zum pliozänen Harz an. Im miozänen Harz lassen sich diese Komponenten dagegen nicht nachweisen. Nach Newman [132] ist bekannt, dass sich Sesquiterpenoide mit Eleman-Gerüst durch Umlagerungen aus einem Germacran-Gerüst bilden. Somit ließe sich verstehen, dass Germacren (Peak 18) nur im rezenten Harz nachweisbar ist und Elementen dafür im pliozänen Harz noch stärker präsent ist. Durch weitere diagenetische Veränderungen (Dealkylierung, Umlagerungen, Aromatisierung) ist Elementen aber nicht mehr im miozänen Harz nachweisbar. Germacren D kann auch als Quelle für Cadinen und Muurolen (Peak 15) dienen [132]. Auch Depolymerisation des Polycadinengerüsts durch thermische Beanspruchung kann zur Neubildung von Cadinen-Monomeren führen [57].

Sesquiterpenoide wie Cadinen (Peak 20, 21) und alpha-Muurolen (Peak 15) weisen Strukturen auf, die durch Dehydrogenierung in aromatische (Naphthalin-)Derivate umwandelbar sind. Mit zunehmender Diagenese steigt deshalb die Konzentration an Naphthalinderivaten (Peak 1, 19, 24, Tab. 5.2) in den Harzen an.

Aus Abb. 5.8 wird auch deutlich, dass die diagenetischen Veränderungen besonders beim Übergang vom Stadium des pliozänen Harzes der Liang-Formation zum miozänen Merit-Pila-Harz zu einer Defunktionalisierung führen. Die nicht identifizierten

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Peaks (Peak 29 bis 34) ergeben Massenspektren, die auf das Vorhandensein von Hydroxy- und Aldehyd-Gruppen schließen lassen.

In Abb. 5.9 sind die Peaks dargestellt, die auf C₃₀-Komponenten und Triterpenoide zurückgeführt werden [57, 134]. Die Unterscheidung in C₃₀ und Triterpenoide soll deutlich machen, dass im Retentionszeitbereich bis 40 min hauptsächlich Dimere von Sesquiterpenen (C₃₀) vorzufinden sind und im Retentionszeitbereich größer 40 min dagegen echte Triterpenoide. Die Dimere setzen sich aus Cadalan-Einheiten (Cadinen, Muurolen) zusammen. Die Massenzahlen 408 und 365 amu (Verlust einer Isopropylgruppe) sind charakteristisch für diese C₃₀-Komponenten.

Bicadinane, die sich unter drastischeren Temperaturbedingungen durch Cyclisierung aus diesen Dimeren bilden [57, 134], weisen dagegen charakteristische Massenzahlen von 412 und 369 amu auf. In Abb. 5.9 gibt es über den gesamten Retentionszeitbereich keine Hinweise auf Bicadinane.

Die Peaks der Triterpenoid-Fraktion lassen sich mehrheitlich nicht sicher identifizieren. Deshalb wurden in Abb. 5.9 und Tab. 5.3 die M⁺-Peaks angegeben, um über Literaturdaten [57, 59] und einen Vergleich der Massenspektren zumindest auf den Typ Triterpenoid schließen zu können. Die Massenspektren lassen sich zu einem Großteil

Tab. 5.3: Hinweise auf bestimmte Gruppierungen in Triterpenoiden mit Dammaran-, Oleanan- und Ursangerüst

m/z	Literatur	Gerüsttyp	C=C	OH	C=O	COOH	CH ₃	
410	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1		1		-1	
424	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1		1			
424	[57,182]	Dammaran	2		1			
426	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1	1				
426	[57,182]	Dammaran	2	1				
438	[182]	Ursan/ Oleanan	1		2			
440	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1	1	1			
454	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1		1	1		
456	[57,182]	Ursan/ Oleanan	1	1		1		
468	[59,126]	Ursan/ Oleanan	Methylester					

auf pentazyklische Triterpenoide mit Oleanan - und Ursan-Gerüst sowie tetrazyklische Triterpenoide mit Dammaran-Gerüst (s. Tab. 5.2, Tab. 5.3) zurückführen.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Die in Tab. 5.2 (Peak 35 bis 41) aufgeführten triterpenoiden Substanzen wurden durch den PBM-Vergleich von Massenspektren quasi sicher identifiziert.

Durch Diagenese gehen Funktionalitäten wie Carboxyl- und Aldehydgruppen sukzessive verloren. Im pliozänen Harz ist der Anteil an Harzsäuren bereits deutlich geringer als im rezenten Dammarharz. Im Pyrogramm des Merit-Pila-Harzes lassen sich keine Harzsäuren mehr nachweisen.

Diagenese führt andererseits durch Umlagerungen, Abspaltungen und Zyklisierungen zu einer Diversifikation der Komponenten im Harz.

Durch künstliche Alterung im Glashohlzylinder wird der Anteil an Carboxylgruppen deutlich reduziert, was sich in Abb. 5.10 an der Verminderung des Peaks bei 44.5 min erkennen lässt und dem diagenetischen Trend bei den fossilen Harzen entspricht. Dagegen liegen die Ester bei 47.6 und 49.8 min in nahezu unveränderten Anteilen vor. Dies legt nahe, dass die Veresterung nicht durch das Methylierungsreagenz TMAH herbeigeführt wurde, sondern offenbar auf originale Harzkomponenten zurückzuführen ist.

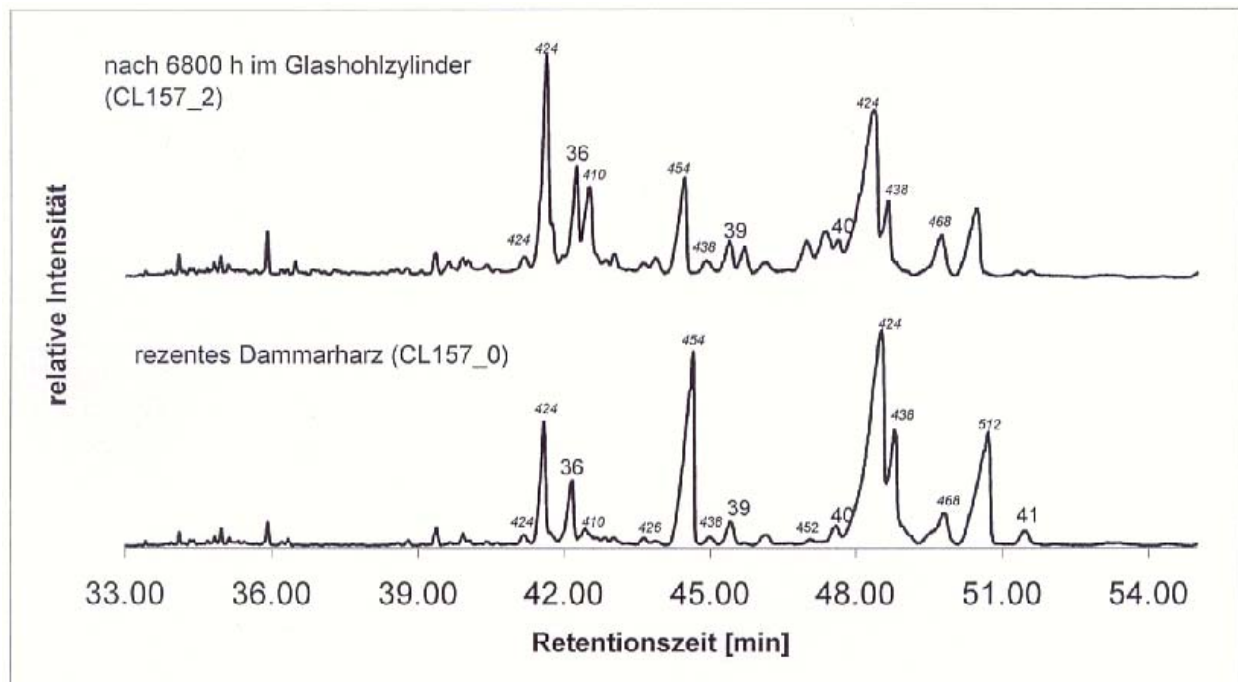
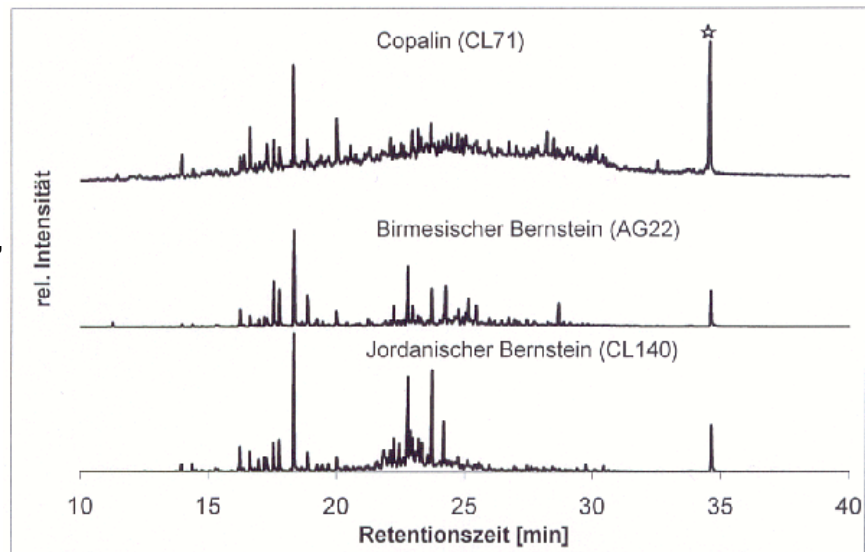


Abb. 5.10: Vergleich des natürlichen rezenten Dammarharzes (CL157_0) mit dem isoformierten Harz (CL157_2). (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1). Kursiv: molare Massen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Typische Pyrogramme von Myanmar-Bernstein (BI), Copalin (CO) und jordanischem Bernstein (JB) sind in Abb. 5.11 und Abb. 5.12 aufgeführt.

Abb. 5.11: Pyrogramme von jordanischem, birmesischem und österreichischem Bernstein (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1).
☆ interner Standard: Pyrenbutanol



Im Retentionszeitbereich zwischen 14 und 23 min finden sich besonders viele übereinstimmende Peaks (siehe auch Tab. 5.4). Hierbei handelt es sich zu einem Großteil um Naphthalen-, Benzol- und Indenderivate, die als diagenetische Fragmente aufzufassen sind, die in erster Linie von sesqui- und diterpenoiden Harzbestandteilen sowie u.a. auch von Phytosterolen abstammen. Tetrahydro-trimethyl-naphthalen (Peak 57) ist der dominanteste Peak in den Pyrogrammen. Auf Basis der Massenspektren und der tabellierten Retentionszeiten [93] gibt es auch Hinweise auf Sesquiterpenoide wie alpha-Longipinen (Peak 60) und Aromadendren (Peak 69), die typische Vertreter rezenter Koniferenharze darstellen. Aromadendran-Derivate sind u.a. Bestandteile von Araukariaceen-Harzen der Gattung Agathis [133]. Jordanischer Bernstein stammt nach Bandel und Vavra [135] von Araukariaceen ab.

Im Elutionsbereich 23 bis 31 min (siehe Abb. 5.12 und Tab. 5.4) finden sich Verbindungen mit Abietangerüst (Peak 95, 99), Pimarangerüst (Peak 98) und Isopimarangerüst (Peak 94, 97). Bei diesen trizyklischen Diterpenoiden handelt es sich um Verbindungen, die aufgrund ihrer Verbreitung relativ unspezifisch für die chemosystematische Einordnung der Koniferenharze sind.

Interessant dagegen sind Peaks, die auf tetrazyklische Verbindungen hindeuten, die sich vom Androstan bzw. Atisan ableiten (vgl. Strukturformeltabelle, Anhang 9.3, Peak 86, 93). Androstanderivate werden zu den Phytosterolen gezählt und kommen beispielsweise bei *Pinus sylvestris*, einer rezenteren Pinaceae [136] oder als

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

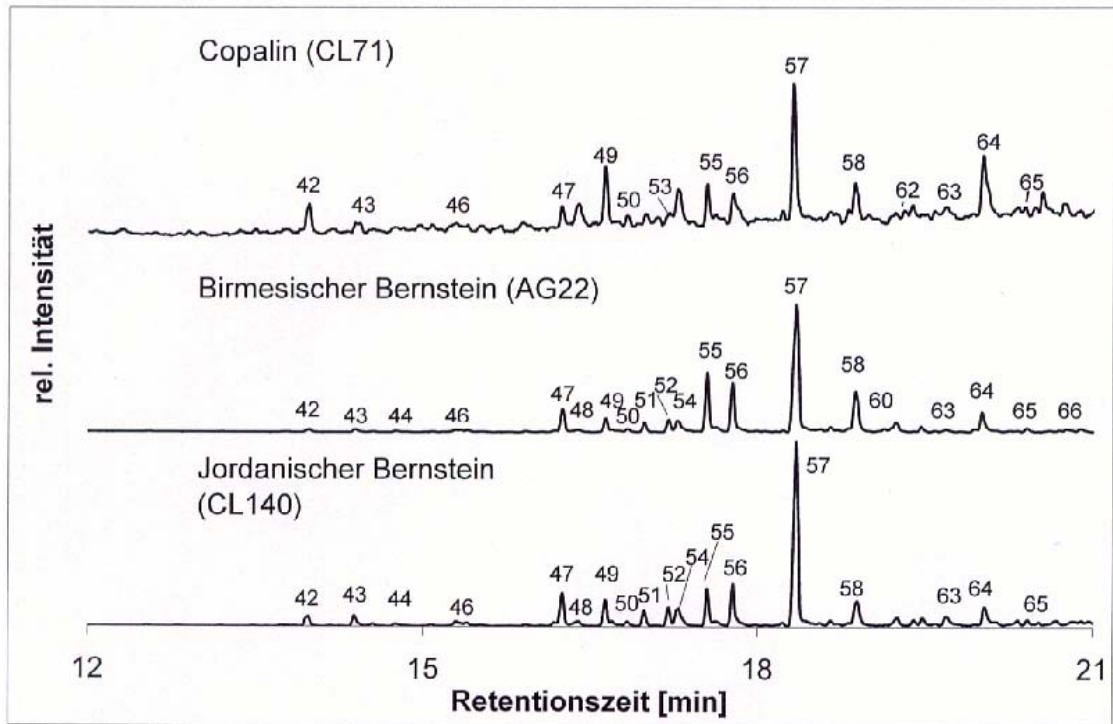


Abb. 5.12: Pyrogramme von jordanischem, birmesischem und österreichischem Bernstein (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

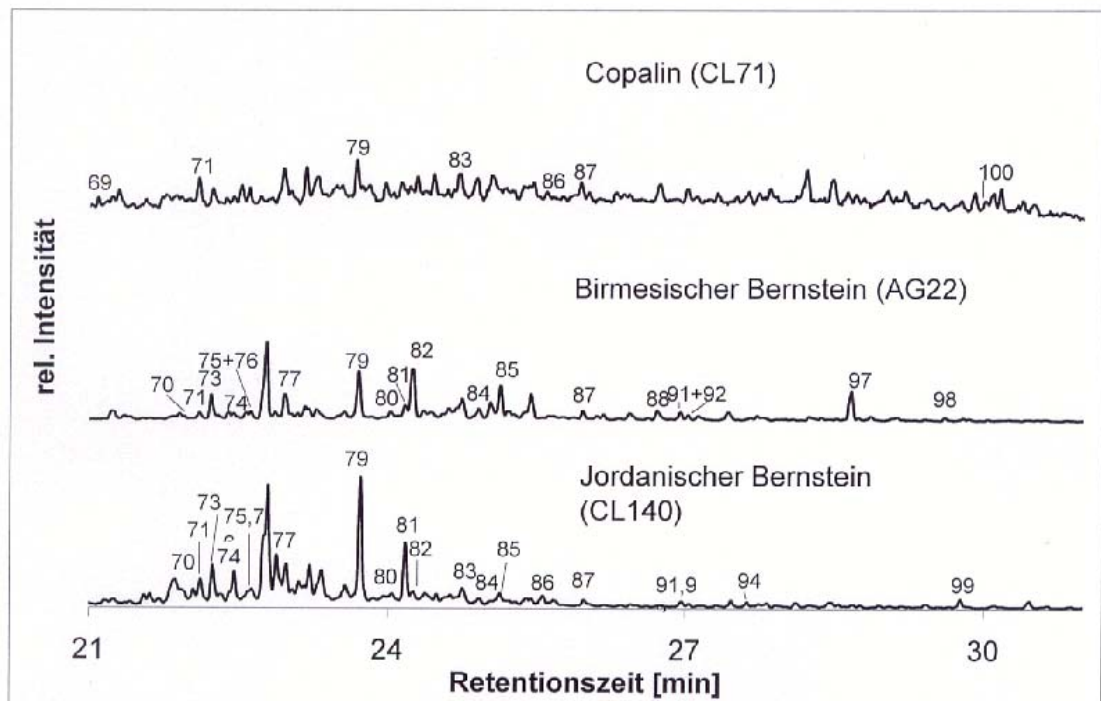


Abb. 5.12 Forts.: Pyrogramme von jordanischem, birmesischem und österreichischem Bernstein (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.4: Peaks aus den Pyrogrammen von jordanischem Bernstein (JB)¹, birmesischem (BI)² und österreichischem (CO)³ Bernstein

Nr.	RT [min]	Komponente
42	13.72	nicht identifiziert
43	14.13	nicht identifiziert
44	14.33	Heptaalkylbenzol-Isomer [126,127] ¹
45	14.41	Methyl-Naphthalen [126] ²
46	14.96	Naphthalen, tetrahydro-dimethyl [126] ¹⁻³
47	16	nicht identifiziert
48	16.14	nicht identifiziert
49	16.38	nicht identifiziert
50	16.58	nicht identifiziert
51	16.73	nicht identifiziert
52	16.95	nicht identifiziert
53	16.96	Naphthalen, -dimethyl [126] ³
54	17.04	nicht identifiziert
55	17.3	Octaalkylbenzolisomere * [126,127] ¹
56	17.53	Octaalkylbenzolisomere * [126,127] ¹
57	18.17	Naphthalen, -tetrahydro-trimethyl [126]/ "Ionene" [127] ¹⁻³
58	18.72	Pentamethyl-dihydro-inden [126] ^{1,3} / Naphthalen, -tetrahydro-tetraalkyl-Isomere [126,127] ¹⁻³
60	18.83	alpha-Longipinen [93] ¹
61	18.99	Naphthalen, -tetrahydro-dimethyl-ethyl [126], Naphthalene, -tetrahydro-tetramethyl-Isomere [127]
62	19.16	Naphthalen, dihydro-trimethyl [126] ³
63	19.55	Naphthalen, -trimethyl [126] ¹⁻³
64	19.93	Naphthalen, -trimethyl [126] ¹⁻³
65	20.2	Pentamethyl-Dihydro-Inden-Derivat (mit Methyl- u. Isopropylgruppe) [MW 246] [126] ¹⁻²
66	20.6	1-Indanon-pentamethyl/ Hexymethyl-Dihydro-Inden [126] ²
68	20.73	Benzen, 1-(5,5-dimethyl-1-1cyclopentan1-yl)-2-methoxy [126] ²
69	20.87	Aromadendren [126?] ³
70	21.67	nicht identifiziert
71	21.87	nicht identifiziert
73	21.99	nicht identifiziert
74	22.28	Benzen, 1,2,4,5-tetrakis (1-methylethyl) [126-128] ¹⁻²
75	22.34	nicht identifiziert
76	22.38	nicht identifiziert
77	22.81	verschiedene Dodecaalkylbenzol-Isomere *[126?] ²
78	23.42	Phenanthren, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,1,4a-trimethyl [126?] ²
79	23.48	nicht identifiziert
80	23.71	nicht identifiziert
81	23.93	nicht identifiziert
82	24.02	nicht identifiziert
83	24.51	nicht identifiziert
84	24.67	nicht identifiziert
85	24.88	nicht identifiziert
86	25.3	Androstan [126] ^{1,3} , Noratisan [126] ^{1,3}
87	25.73	nicht identifiziert
88	26.4	Hydroxymethyl-7-methoxy-dimethyl-octahydro-phenanthren [126?] ¹ ,

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.4: Forts.

Nr.	RT [min]	Komponente
90	26.4	Derivate mit Androstangerüst [126] ³ *
91	26.71	nicht identifiziert
92	26.79	nicht identifiziert
93	27.17	Androstan-12-on [126?] ³
94	27.39	3,16-Bisnorisopimar-7-en-15-ol-2-on [126] ¹
95	28.19	Methyl-13-beta-abiet-8-en-18-oate [126?] ²
96	28.57	Costunolid [126] ³
97	28.74	Dihydroisopimarsäuremethylester [126] ²
98	29.46	Methyl-8-Pimaren-18-oat [126] ²
99	29.53	Phenanthren-octahydro-dimethyl-isopropyl-carboxylsäure-methylester [126] ¹
100	29.85	Androstan-17-ol-1-methyl [126?] ³

* Retentionszeitbereich

diagenetische Abbauprodukte in Torf vor [137]. Androstan, C₁₉H₃₂, ist von der Summenformel her identisch mit dem tetrazyklischen Diterpenoiden Noratisan. Ein Vorhandensein von Atisanderivaten in den Harzpyrolysaten wäre ein Indiz für eine Abstammung von Araukariaceen, da Atisane auf diese Koniferenfamilie und bei rezenten Araukariaceenharzen speziell auf die Spezies *Araucaria araucana* beschränkt sind [133]. Noratisan könnte für Copalin (CO) damit den Charakter eines Biomarkers haben. Ein Auszug aus dem Massenspektrum für CL71 und zum Vergleich das Massenspektrum von ent-17-Noratisan der Wiley-PBM-Bibliothek sind in Anhang 9.2.1.6a aufgeführt. In den Pyrogrammen des jordanischen (JB) und birmesischen Bernsteins (BI) gibt es eine Reihe von kleineren Peaks mit relativ dominanten m/z-Verhältnissen bei 260, 245, 123 und 109 amu, die aber nicht zwingend mit einem Atisangerüst in Verbindung gebracht werden können. Entweder stammen die Harztypen BI und JB von anderen Spezies der Familie Araukariaceae ab, bei denen Atisanderivate als Diterpenoide keine Rolle spielen oder aber die Diagenese und das deutlich höhere Alter sind der Grund dafür, dass keine Biomarker mehr vorhanden sind.

Der Retentionszeitbereich zwischen 22 und 25 min ist bei JB zu größeren Anteilen vertreten als bei BI und CO. Es handelt sich dabei in erster Linie um Peaks, die auf defunktionalisierte, teilaromatisierte mono- bis trizyklische Verbindungen wie Phenanthren-octahydro-trimethyl, Nonylnaphthalen, Dodecaalkylbenzol, u.ä. zurückführen sind, die unter den jeweiligen diagenetischen Bedingungen gebildet werden.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Der Anteil an Peaks ab einer Retentionszeit von 25 min ist bei CO deutlich größer ausgeprägt als bei BI und JB. Das steht auch im Einklang mit dem jüngeren Alter des Copalins (vgl. Anhang 9.1) Hier werden vor allem funktionalisierte Diterpenoide mit Carboxyl-, Ester- und Ketogruppen wie beispielsweise Dihydroisopimarsäuremethylester (Peak 97) oder 3,16-Bisnorisopimar-7-en-15-ol-2-on (Peak 94) eluiert. Im Retentionszeitbereich ab 25 min sind BI, CO und JB nicht in dem Maße übereinstimmend wie zwischen 14 und 23 min. Untereinander weisen BI und JB größere Ähnlichkeiten auf, als gegenüber CO.

Da einerseits die Zugehörigkeit des JB zu Araucariaceenharzen erwiesen ist [135], die Pyrogramme untereinander abschnittsweise ähnlich sind und für Copalin andererseits auch Hinweise in den Massenspektren auf Araucariaceen-Harze gegeben sind, werden Araucariaceen für diese Harztypen als Produzenten angenommen. Das ist umso interessanter, als rezente Araucariaceen-Harze ausnahmslos auf der südlichen Hemisphäre beheimatet sind, während ihre Vorgänger aus der Kreidezeit und aus dem Tertiär auch im Gebiet des heutigen Mitteleuropa, Jordanien und Myanmar vertreten waren.

In Abb. 5.13 sind Pyrogramme der österreichischen fossilen Harze Golling-Bernstein (GO) und Copalin (CO) gegenübergestellt. Die Golling-Bernsteine CL69 und CL179 weisen untereinander sehr ähnliche Pyrogrammverläufe auf. Zwischen einer Retentionszeit von 17 und 20 min werden eine Reihe von Peaks (Peak 101, 102, 107, 109, 110, siehe Tab. 5.5), die auf bizyklischen Indan- bzw Naphthalinderivaten basieren und bei beiden Harztypen identisch sind, erhalten. Übereinstimmungen von Peaks ab einer Retentionszeit von 20 min sind dagegen nicht gegeben. Besonders dominant beim Golling-Bernstein sind die Peaks 117 und 121, die auf Indanderivate hinweisen und genauso wie Peak 119 bereits von Vavra [55] für diesen Harztyp angegeben wurden. Vavra [55] interpretiert diese charakteristischen Komponenten als Abbauprodukte von β -Sitosterol, das laut [136] als essentieller Bestandteil von Pflanzenzellmembranen gilt und in höheren Pflanzen weit verbreitet ist. Auch beim Golling-Bernstein gibt es wie bereits bei CO und JB Hinweise auf Androstanderivate im Pyrogramm (RT 23.7 min). Androstanderivate gehören ebenfalls zu den Phytosterolen und lassen sich bei höheren Pflanzen finden (s. o.). Bemerkenswert ist, dass β -Sitosterol durch mikrobiellen Abbau der Seitenkette in Androstanderivate transformierbar ist [138]. Das Vorhandensein bzw. Nicht-Vorhandensein von β -

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

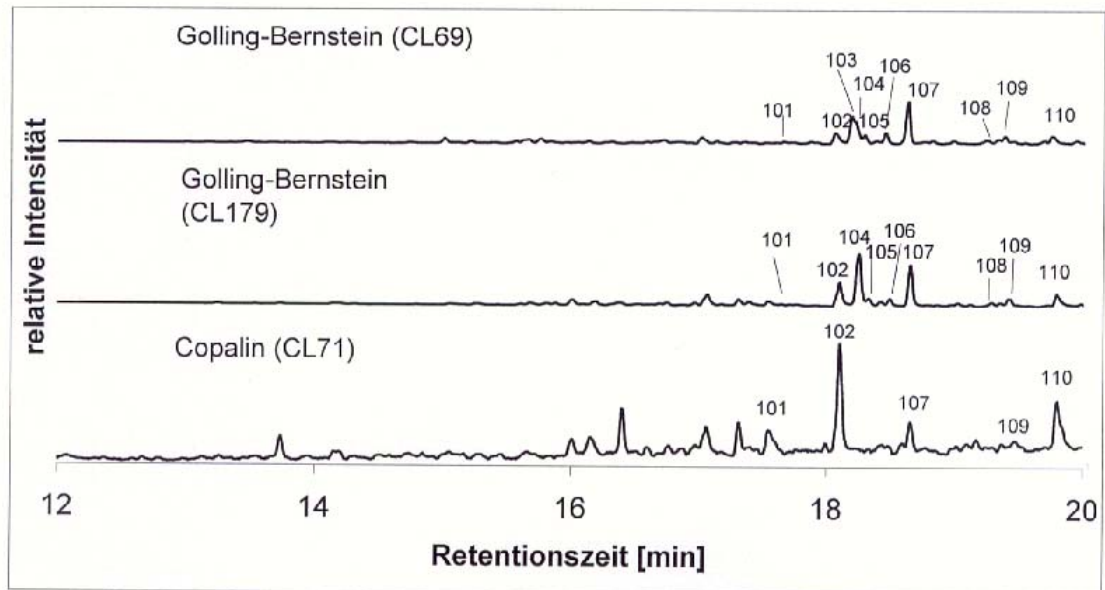


Abb. 5.13: Pyrogramme von österreichischem Bernstein (GO, CO) (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

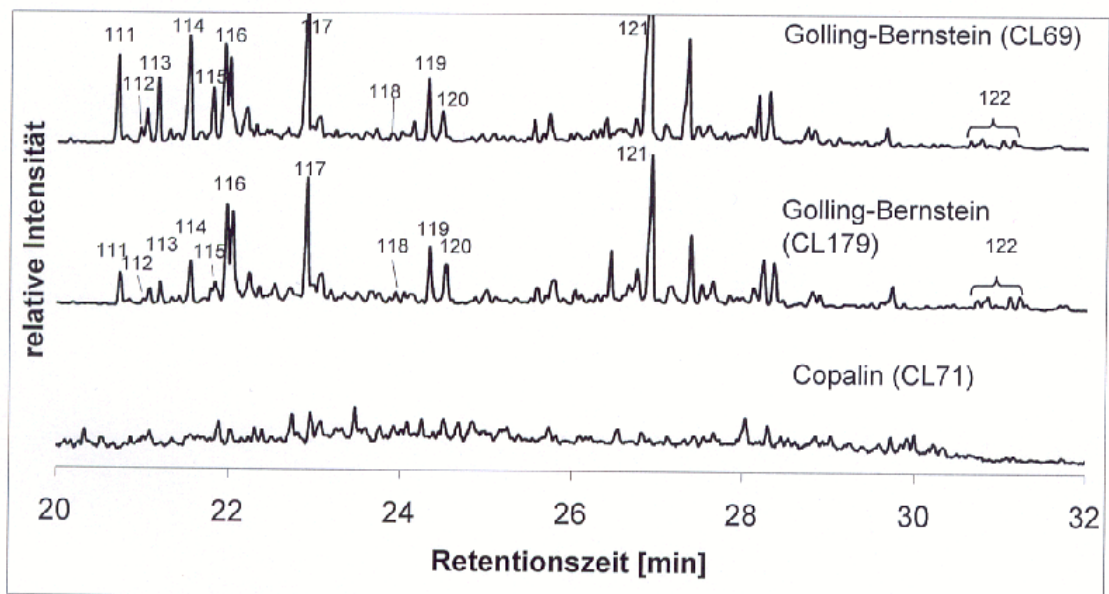


Abb. 5.13 Forts.: Pyrogramme von österreichischem Bernstein (GO, CO) (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

Sitosterol- oder Androstanderivaten bei den Araukariaceenharzen könnte somit auch mit den diagenetischen Bedingungen zusammenhängen und müsste nicht zwangsläufig auf botanischen Unterschieden basieren. So könnte auch der Peak im Pyrogramm des Myanmar-Bernsteins (AG22) bei 24.38 min auf ein Indanderivat zurückführbar sein, welches dem Peak 119 (siehe Tab.5.5) und dem von Vavra publizierten Massenspektrum weitgehend entspricht (siehe Vergleich im Anhang 9.2.1.6b). Vavra und Bandel [135] haben für Golling-Bernstein die

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Abstammung von Araukariaceen vorgeschlagen. Diese Einordnung wird durch meine Py-GC-MS-Untersuchungen weiter untermauert.

Tab. 5.5: Peaks aus den Pyrogrammen von österreichischem Bernstein

Nr.	RT [min]	Komponente
101	17.54	4-Butyl-indan-5-ol [48]
102	18.04	Naphthalen-tetrahydro-trimethyl [48, 126]/ "Ionene"
103	18.16	Naphthalen-1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-1-(1-methylethyl) [48]
104	18.19	Oktaalkylbenzol-Isomer [48, 126]
105	18.26	nicht identifiziert
106	18.42	1,1,4a-Trimethyl-5,6-dimethylen-decahydro-naphthalen [48]
107	18.6	Pentamethyl-dihydro-inden [48, 126]
108	19.26	Tetramethyl-Decalon [126]
109	19.35	nicht identifiziert
110	19.72	Naphthalen-trimethyl [48, 126]
111	20.68	Benzen-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
112	20.93	Benzen-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
113	21.14	Benzen-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
114	21.5	Benzen-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
115	21.78	Benzen-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
116	21.9	nicht identifiziert
117	22.86	Dihydroinden-Derivat (MW 244) [129]
118	23.9	8,13-Epoxy-15,16-dinorlabdan [126]
119	24.29	Indanderivat (MW 258) [129]
120	24.45	Tetramethyl-octahydro-phenanthren [48]
121	26.92	(MW 294) [129]
122	30.61 - 31.11	Hydroxy-dihydro-dimethyl-picen-Derivate [127?]

* Retentionszeitbereich

Über Krantzit gibt es bislang kaum Veröffentlichungen, die auf chemischen Untersuchungen mittels moderner instrumenteller Analyseverfahren basieren. Krantzit ist in seinem Vorkommen auf den Raum des erweiterten östlichen und nordöstlichen Harzvorlandes beschränkt und wurde von Bergemann [139] beschrieben. Es wird aufgrund seiner IR-Spektren als aromatisches Harz klassifiziert [140] und den Styraxgewächsen (Familie der Styracaceae) zugeordnet [141].

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Pyrogramme der vorliegenden Py-GC-MS-Untersuchungen von Krantzit-Proben (Abb. 5.14) zeigen deutlich übereinstimmende Peakmuster mit ausgeprägten Peaks im Retentionszeitbereich von 5 bis 25 min sowie von 40 bis 65 min. Die auf Basis der Wiley-MS-Datenbank [126] und der Terpen-Massenspektrensammlung des MPI Mülheim [48] identifizierten Peaks sind in Tab. 5.6 aufgeführt. Die nummerierten Peaks sind auch als Strichformel (Anhang 9.3) nachzuschlagen. Phenylgruppen sind in quasi allen identifizierten Verbindungen enthalten. Zu den prominenten Peaks gehören neben Styrolderivaten (Peak 123, 124) auch Zimtsäurederivate (Peak 131, 136). Diese Substanzen sind ebenfalls wichtige Bestandteile im fossilen Sieburgit und dem rezenten Harz des *Liquidambar orientalis*, die zu den Hamamelidaceae gezählt werden [66]. Somit lässt sich auch für Krantzit auf die botanische Zugehörigkeit zu Hamamelidaceae und auf eine botanische Verwandtschaft zu dem fossilen Sieburgit schließen. Daneben sind auch triterpenoide Bestandteile mit Oleanan- bzw. Ursangerüst (Peak 149 bis 151) mit sehr hoher Übereinstimmung (99 %) identifiziert worden (Massenspektrum, siehe Anhang 9.2.1.7).

Oleanonsäuremethylester (Peak 150) ist ebenfalls im Sieburgit enthalten [66].

Aufgrund der nachgewiesenen dominanten Styrolderivate wird Krantzit als Klasse III - Harz eingestuft (vgl. Tab. 2.1).

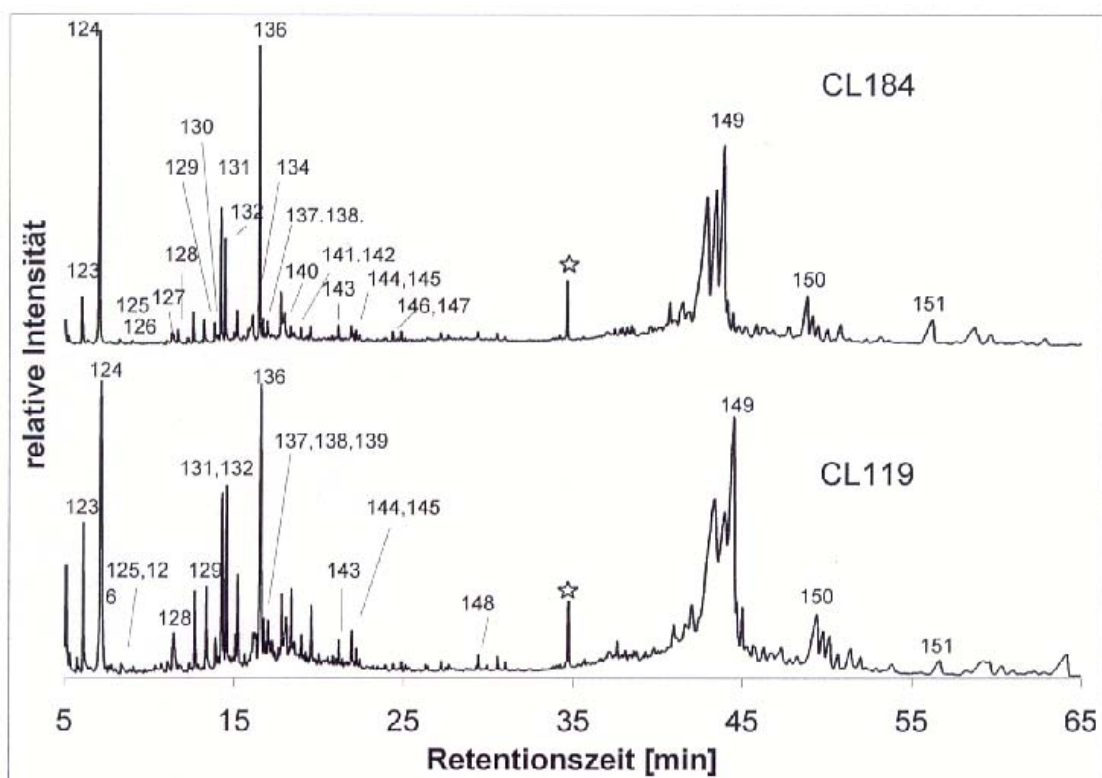


Abb. 5.14: Pyrogramme von Krantzit. (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.6: Peaks aus den Pyrogrammen von Krantzit (KR)

Nr.	RT [min]	Komponente
123	5.79	Propenylbenzen [48, 126]
124	6.82	Propenylbenzen-Isomer [48, 126]
125	8.00	Ethanon, 1-phenyl- [126]
126	8.73	Butenylbenzen [126]
127	10.75	Benzen, (1-methylen-2-propenyl)- [126]
128	11.06	Benzenpropanal [48, 126]
129	12.95	Benzenpropanol [48, 126]
130	13.58	Benzen, (2-methylthio)ethenyl- [48]
131	13.93	Benzenpropansäuremethylester [48, 126]
132	14.19	3-Phenylpropyl-mercaptan [48]
133	14.72	2-Propen-1-ol, 3-phenyl- [126]
134	15.82	Benzenpropanoic acid [48, 126]
135	15.84	Benzenpropanoic acid [48, 126]
136	16.21	Zimtsäuremethylester [48, 126]
137	16.53	Thiophene, -phenyl [126]
138	16.67	Benzen, [3-(methylthio)-1-propenyl]- [48]
139	17.04	Zimtsäure [48, 126]
140	17.70	Zimtsäure-Isomer [48, 126]
141	18.06	Naphthalen, tetrahydro-tetramethyl- [48, 126]
142	18.66	Naphthalen, tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [48, 126]
143	20.86	1,3-Butadien, 1,4-Diphenyl- [48, 126]
144	21.91	Diphenylpropen [48, 126]
145	22.12	1,3-Butadien, 1,1-Diphenyl- [48, 126]
146	24.08	o-Terphenyl [126]
147	24.57	1,5-Hexadien, 1,6-diphenyl- [126]
148	43.65	28-Norolean-17-en-3-on [126]
149	43.85	3-Keto-Urs-12-en [126]
150	48.53	Olean-12-en-28-oic acid, 3-oxo-methyl ester [48, 126]
151	55.91	Urs-12-en-28-al [48?]

Aus Elementaranalysen ist bekannt, dass Krantzit über einen sehr hohen Schwefelgehalt verfügt. Eigene Analysen haben ergeben, dass der Schwefel-Gehalt zwischen 4 und 6 % liegt. Die Peaks 130, 132, 137 und 138 weisen auf Schwefelverbindungen hin. Da sich diese Schwefelverbindungen bereits bei einer Pyrolysetemperatur von 235°C in den Pyrogrammen finden lassen, ist nahezu ausge-

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

schlossen, dass die Schwefelverbindungen erst durch Pyrolyse aus fein verteiltem Schwefel entstanden sind.

In Abb. 5.15 sind Pyrogramme gegenübergestellt, die an einer Krantzit-Ausgangssprobe (oben) und dem Rückstand nach zweistufiger Extraktion (unten) mit einem Gemisch Dichlormethan/ Methanol (1:3) und anschließend mit Aceton erzielt wurden (Extraktionsbedingungen, siehe Kap.4.2.1, Diazomethierung).

Bei der Extraktion gingen insgesamt rund 60 % des Krantzits in Lösung. Das deckt sich auch mit den Ergebnissen einer THF-Extraktion und auch einer Toluol-Extraktion, bei denen ebenfalls rund 60 % in Lösung gegangen sind. Die restlichen 40 % lassen sich auf ein Polymer mit molaren Massen zurückführen, die vermutlich noch größer sind als der größte verwendete Polystyrolstandard (1.3×10^6 g/ Mol) bei den GPC-Analysen (siehe Kap. 4.2.4, GPC-Messungen). Beim Pyrogramm des Extraktionsrückstandes stimmt das Peakmuster des Retentionszeitbereiches bis 25 min gut mit dem Pyrogramm der Ausgangssprobe überein. Das gilt nicht für den Retentionszeitbereich zwischen 40 und 65 min, in dem beim Pyrogramm des Extraktionsrückstandes quasi keine Peaks mehr detektiert werden. Das lässt den Schluss zu, dass die Substanzen des ersten Retentionszeitbereiches durch Pyrolyse wieder aus dem Polymer freigesetzt werden, während die Substanzen des zweiten Retentionszeitbereiches nicht ins Polymergerüst eingebunden wurden und damit

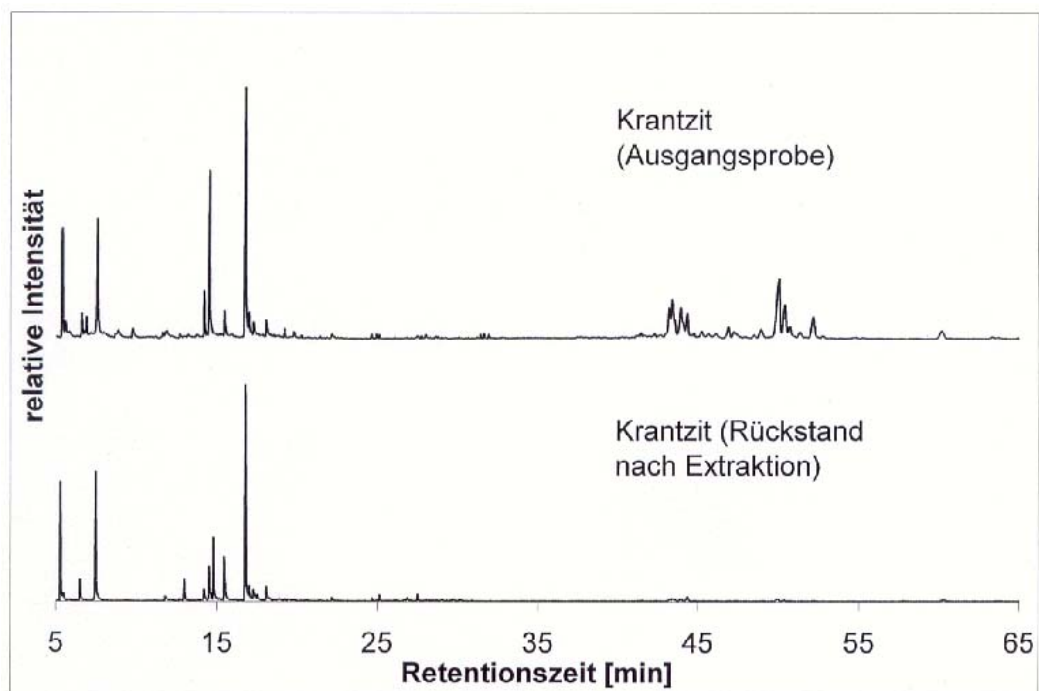


Abb. 5.15: Pyrogramme des Rückstands einer Lösemittlextraktion (Dichlormethan/ Methanol// Aceton, Extraktionsbedingungen siehe Kap.4.2.1) und der Krantzit-Ausgangssprobe

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

quasi vollständig extrahiert wurden. Zu diesen nicht ins Polymergerüst eingebundenen Substanzen gehören die Triterpenoide 150 und 151, die auch in den Dammarharzen (siehe Tab. 5.6) präsent sind.

Unter Berücksichtigung der häufigsten Peaks des ersten Retentionszeitbereiches könnte Krantzit eine Struktur aufweisen, wie sie in Abb. 5.16 angedeutet ist. Im wesentlichen sind das Polystyrolketten, die gemäß den „Kettensegmenten“ A bis D funktionalisiert sind. Durch gelegentliche Vernetzungen von benachbarten Ketten (z.B. durch Kondensationsreaktion zwischen Segmenten A und D) kann auf diese Weise ein hochmolekulares Netzwerk ausgebildet werden, welches die unvollständige Löslichkeit des Krantzits erklären würde.

Das Massenspektrum von Peak 148 (siehe Anhang 9.2.1.8) ist mit dem in [66] aufgeführten Massenspektrum von 3-Phenylpropanylcinnamate identisch. Im Sieburgit wird dieser in den Pyrogrammen nachgewiesenen Substanz eine wichtige Rolle bei der Copolymerisation zugeschrieben [66].

Krantzit ist dem Sieburgit äußerst ähnlich, was Zusammensetzung und Struktur betrifft. Damit sind beide Harze vermutlich auf die gleiche oder zumindest sehr ähnliche Erzeugerpflanzen zurückzuführen. Es sind tertiäre Harze, die aber -und darauf deuten die unterschiedlichen Löslichkeiten hin (vgl. [66] u. Kap. 5.5) - unterschiedlich stark vernetzte Polymere ausgebildet haben. Das Verhältnis von aromatischen C-H- zu C=O-Grundschiwingungen ist beim Krantzit deutlich kleiner [140], was möglicherweise auch auf unterschiedliche diagenetische Bedingungen zurückgeführt werden kann.

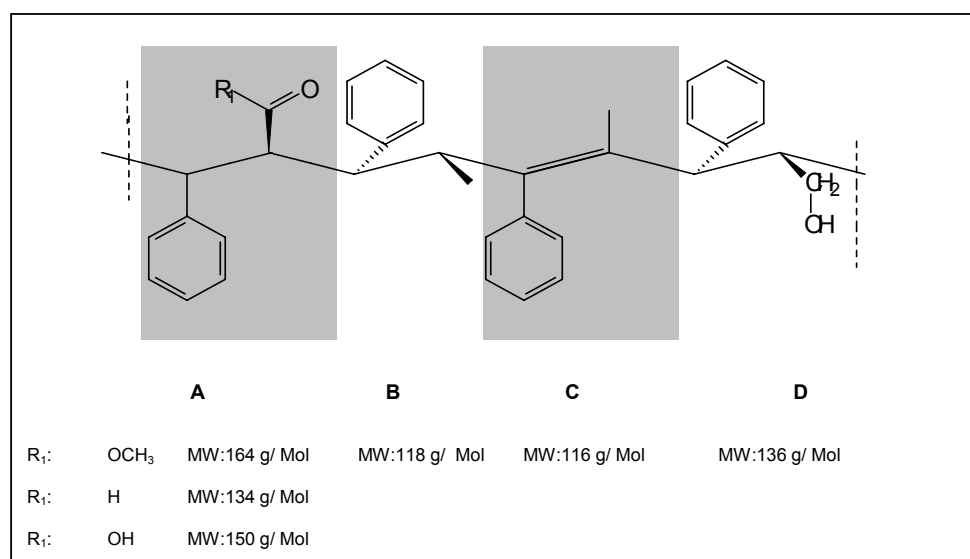


Abb. 5.16: Strukturkomponenten des Krantzit-Polymergerüsts

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Dominikanischer Bernstein hat aufgrund seiner Eigenschaften und besonderen Diagenese (häufig transparent, variantenreich), seiner paläobiologischen Entstehung (inkludenreich) und seines relativ häufigen Vorkommens als Schmuckstein eine wichtige Bedeutung erlangt. Eng damit verbunden ist auch die wissenschaftliche Auseinandersetzung mit fossilen dominikanischen Harzen. So gibt es eine größere Anzahl von chemischen Untersuchungen über dominikanische Bernsteine z. B. mittels Kernresonanzspektroskopie [42, 83], IR-Spektroskopie [41] und GC-MS [11, 127]. Nach dem Klassifikationsschema von Anderson (siehe Tab. 2.1) wird die makromolekulare Struktur des dominikanischen Bernsteins als Polyabdanoid (Klasse Ic) betrachtet. Besonders die diterpenoiden Komponenten Ozsäure, Ozol und Biformen mit spezifischer Stereochemie [1S, 4aS, 5R, 8aS] werden aufgrund von umfangreichen Py-GC-MS-Untersuchungen als Gerüstbausteine erachtet (siehe Tab. 2.1). In den Pyrogrammen von dominikanischem Bernstein lassen sich eine Reihe von bizyklischen Komponenten identifizieren, die sich auf diese Bestandteile zurückführen lassen.

In den hier vorliegenden Untersuchungen werden fossile Harze aus Palo Alto und La Toca pyrolysiert (siehe Anhang 9.1). Die in Abb. 5.17 dargestellten Pyrogramme weisen eine Vielzahl von übereinstimmenden Peaks auf (siehe auch Abb. 5.18 a,b und Tab. 5.7). Auch die Peakmuster weisen ab etwa 18 min gute Übereinstimmung auf. Peaks, die aufgrund ihrer Massenspektren mit bizyklischen Komponenten nach Anderson [11] in Verbindung gebracht werden, sind in Anhang 9.2.1.9 aufgeführt.

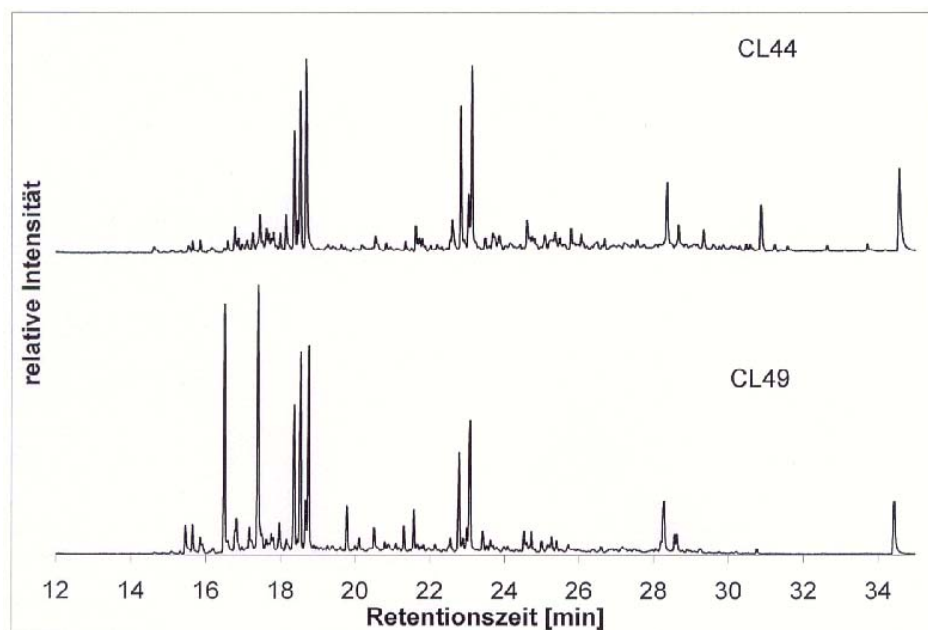


Abb. 5.17: Pyrogramme von dominikanischem Bernstein. (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Es lassen sich eine Reihe von Naphthalinderivaten identifizieren, daneben auch Sesquiterpenoide unter Bezugnahme auf tabellierte Retentionszeiten nach Adams [93] sowie funktionalisierte Diterpene mit Labdangerüst. Monoterpenoide sind nicht vorhanden. Letzteres wird u.a. daraus abgeleitet, dass unterhalb der ermittelten Elutionszeit für n-Tridecan keine Peaks in den Pyrogrammen auftreten. In den

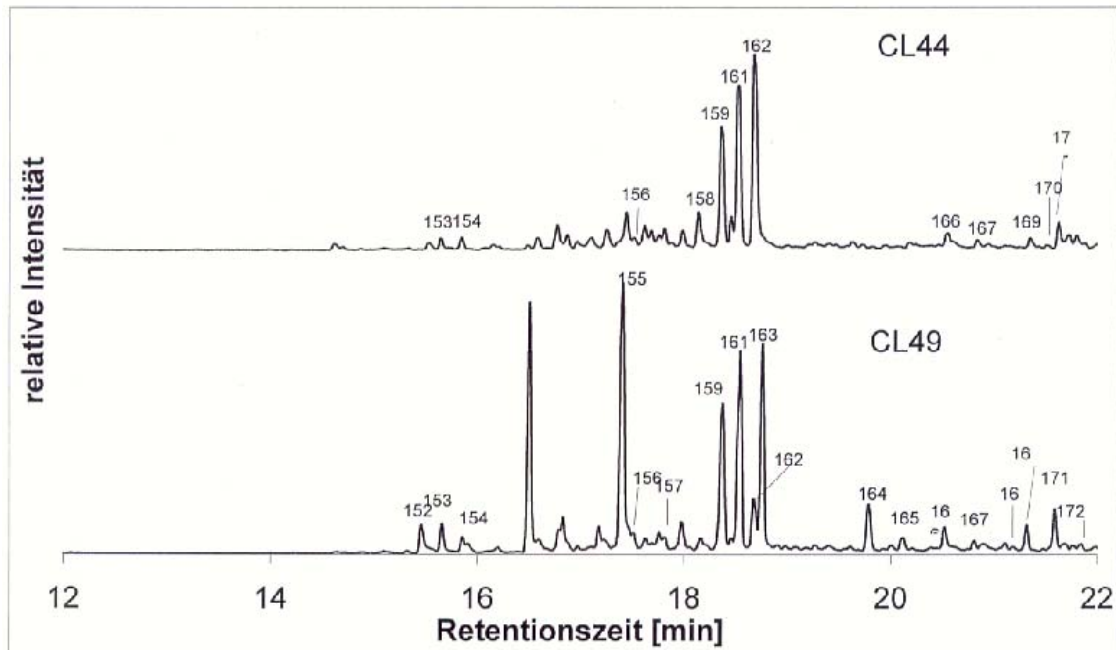


Abb. 5.18: Pyrogramme von dominikanischem Bernstein. (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

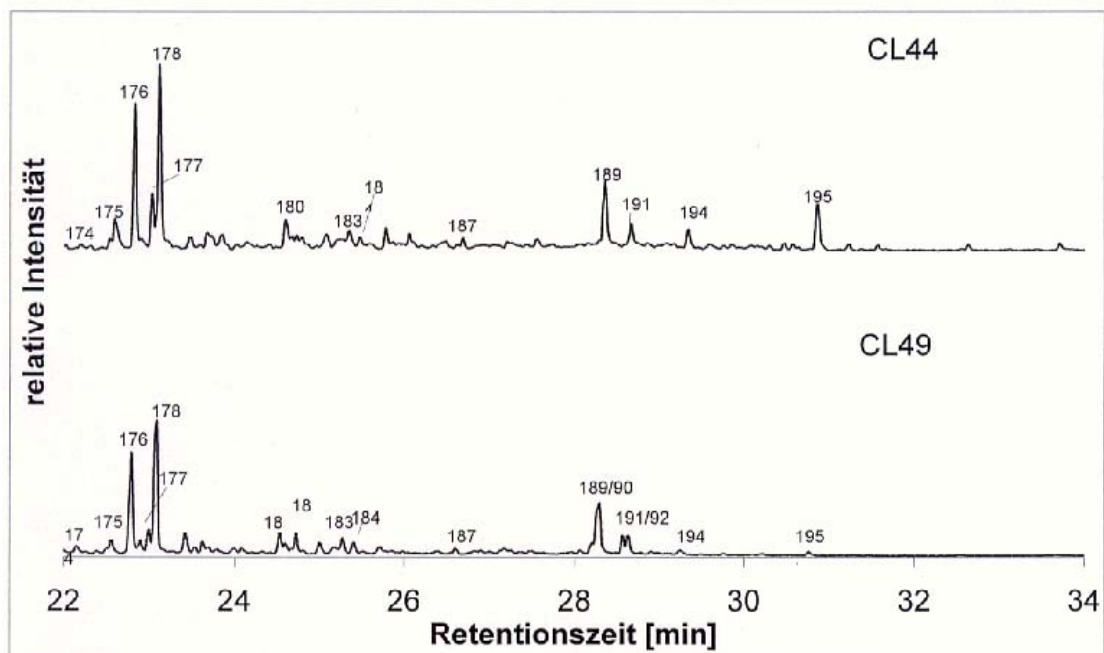


Abb. 5.18 Forts.: Pyrogramme von dominikanischem Bernstein

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.7: Peaks von Pyrogrammen von dominikanischem Bernstein

Nr.	RT [min]	Komponente
152	15.48	Naphthalen-tetrahydro-dimethyl [126]
153	15.65	nicht identifiziert
154	15.85	nicht identifiziert
155	17.43	Heptan, 6-methyl-2-p-tolyl [126]
156	17.54	nicht identifiziert
157	17.85	alpha-Longipinen [93, 126]
158	18.12	Naphthalen-tetrahydro-trimethyl [126]
159	18.39	Naphthalen-octahydro-pentamethyl [11]
160	18.45	nicht identifiziert
161	18.54	Naphthalen-octahydro-trimethyl-dimethylen [48]
162	18.71	Pentamethyl-2,3-dihydroinden [48, 126]
163	18.8	Naphthalen, tetrahydro, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126]
164	19.82	Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [126]
165	20.14	Veridiflorol [93, 126]
166	20.57	Naphthalen-carboxylic acid-octahydro-trimethyl-methylester [11]
167	20.83	1-Naphthalenemethanol-octahydro-trimethyl [11]
168	21.21	Naphthalen, tetrahydro, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126, 127]
169	21.35	nicht identifiziert
170	21.51	nicht identifiziert
171	21.62	nicht identifiziert
172	21.71	nicht identifiziert
173	21.79	nicht identifiziert
174	22.18	nicht identifiziert
175	22.6	nicht identifiziert
176	22.83	nicht identifiziert
177	23.03	Naphthalen-carboxylic acid, octahydro-trimethyl-methylen-methylester [11]
178	23.08	Naphthalenmethanol-octahydro-trimethyl-methylen [11]
179	23.6	nicht identifiziert*
180	24.57	nicht identifiziert
181	24.75	nicht identifiziert
182	24.84	Biformen [126]
183	25.31	nicht identifiziert
184	25.43	nicht identifiziert
185	25.8	Manoyloxid* [126, 127]
186	26.28	Manool* [126]
187	26.63	nicht identifiziert
188	28.23	Eperusäuremethylester [126]
189	28.3	Methylcavitat [126, 127]
190	28.33	Methylcavitat [126, 127]
191	28.6	Strukturisomer von Methylcavitat [126]
192	28.66	Strukturisomer von Methylcavitat [126]
193	28.94	nicht identifiziert* (m/z 316)
194	29.28	nicht identifiziert
195	30.8	nicht identifiziert

* im Madagaskarkopal

Retentionszeitbereichen 18,4 bis etwa 20 min sowie 22,6 bis 23,5 min werden Reifungsprodukte (vor allem Naphthalinderivate, Peak 158, 159, 161, 163, 164, 178) eluiert. Dass es sich hierbei um Reifungsindikatoren handelt, wird besonders deutlich beim Vergleich mit rezenten und in Glashohlzylindern isoformierten Harzen (siehe Abb. 6.7, Kap.6.2). Etwa ab einer Retentionszeit von 26 min, der ermittelten Elutionszeit für n-Eicosan, treten Peaks auf, die auf funktionalisierte Diterpene wie

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Methylcavitat (Peak 189, siehe Tab. 5.7) zurückgeführt werden. Bei vorgeschalteter erschöpfender Extraktion mit anschließender Pyrolyse des getrockneten Rückstandes (Extraktionsbedingungen, siehe Kap.4.2.1, Pyrogramm, siehe Anhang 9.2.1.10) zeigt sich, dass die funktionalisierten Diterpene wie Methylcavitat nicht mehr im Pyrolysat enthalten sind. Somit wird Methylcavitat nicht durch Fragmentierung aus dem Polymergerüst freigesetzt, sondern ist als Monomer im fossilen Harz eingeschlossen.

Die Pyrogramme von Succinit aus Bitterfeld (CL93) und der Blauen Erde, Jantarnyj, (CL165) sind in Abb. 5.19 aufgeführt. Im Retentionszeitbereich zwischen 6 und 14 min werden in erster Linie Monoterpene, Monoterpenoide und Succinate eluiert.

Auch wenn die Peakverhältnisse dieses Retentionszeitintervalls für beide Proben sehr unterschiedlich sind, sind zumindest die Strukturen der zugrundeliegenden Harzbestandteile vergleichbar. Dominierend sind Cyclohexan-Monoterpene mit Menthan-Gerüst (Peak 196, 197, 199, siehe Tab. 5.8, Strukturformeln, siehe Anhang 9.3) und Monoterpene mit Camphan- bzw. Fenchan-Gerüst (Peak 203, 208). Die spezifische Reifung jeder einzelnen Harzprobe erklärt die Variation innerhalb der flüchtigen Bestandteile der Harzproben.

Der Bereich der Sesquiterpene und Sesquiterpenoide erstreckt sich über einen Retentionszeitbereich von etwa 14 bis 23 min. In diesem Bereich kommen eine Reihe von bizyklischen Verbindungen mit Cadalangerüst, Indangerüst und Drimangerüst vor. Zu den Verbindungen mit Cadalangerüst zählen die Peaks 217 und 219, die auch in den Dammarharzen vorkommen. Die Carbonsäuremethylester der Peaks 225 und 226 weisen ein Drimangerüst auf. Vermutlich sind diese Verbindungen als Fragmente der labdanoiden Bausteine des Polymergerüsts (Communinsäure (Peak 237), Communol) anzusehen.

Terpenolsuccinate wie Fenchylmethylsuccinat (Peak 224) und Bornylmethylsuccinat (Peak 227), die neben anderen Succinaten bereits von Mills et al. [51] beschrieben wurden, eluieren ebenfalls in diesem Retentionszeitintervall.

Im Elutionsbereich der diterpenoiden Harzkomponenten zwischen etwa 23 bis 33 min kommen eine Reihe sehr intensiver Peaks vor, besonders ab einer Retentionszeit von 28 min. Es handelt sich dabei in erster Linie um trizyklische Diterpenoide, die sich vom Pimarane, Isopimarane, Podocarpane und Abietane ableiten lassen und die nicht ins

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

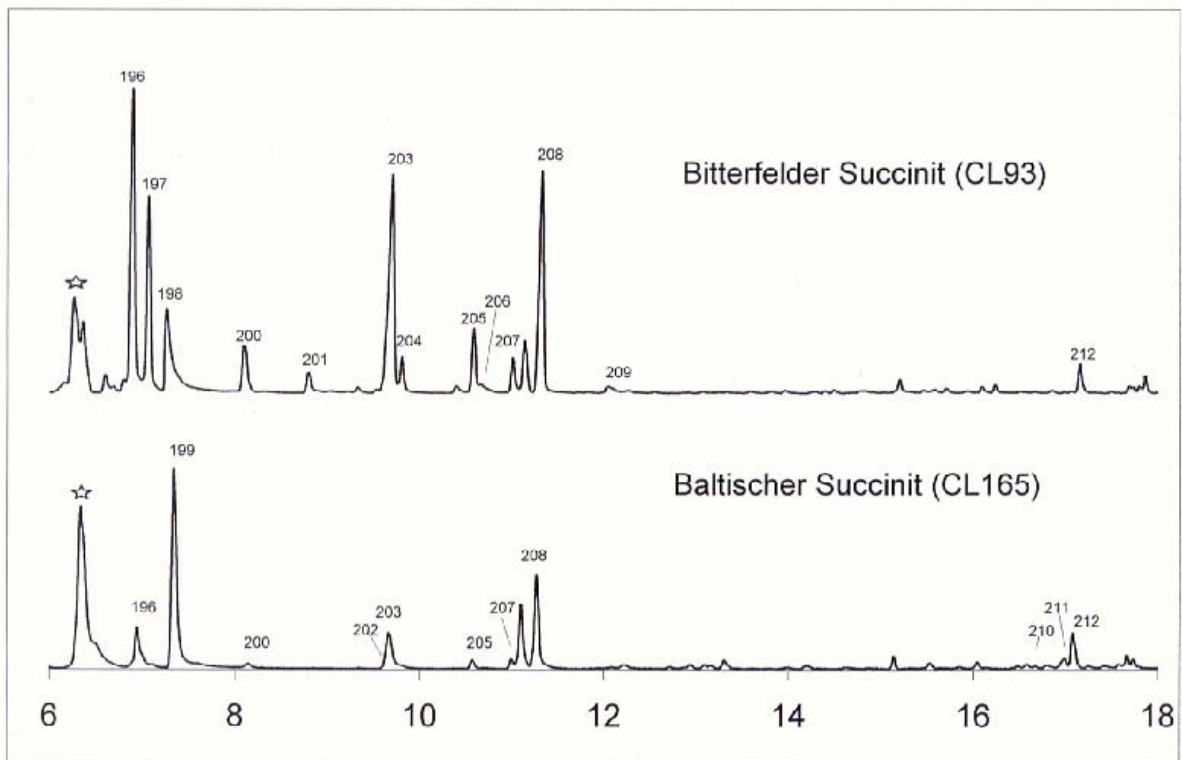


Abb. 5.19: Pyrogramme von Succinit. (Pyrolyse-Temp: 423°C, Py-Zeit: 10 sec, Split 1:50, mit TMAH, Bedingungen, siehe Kap.4.2.1)

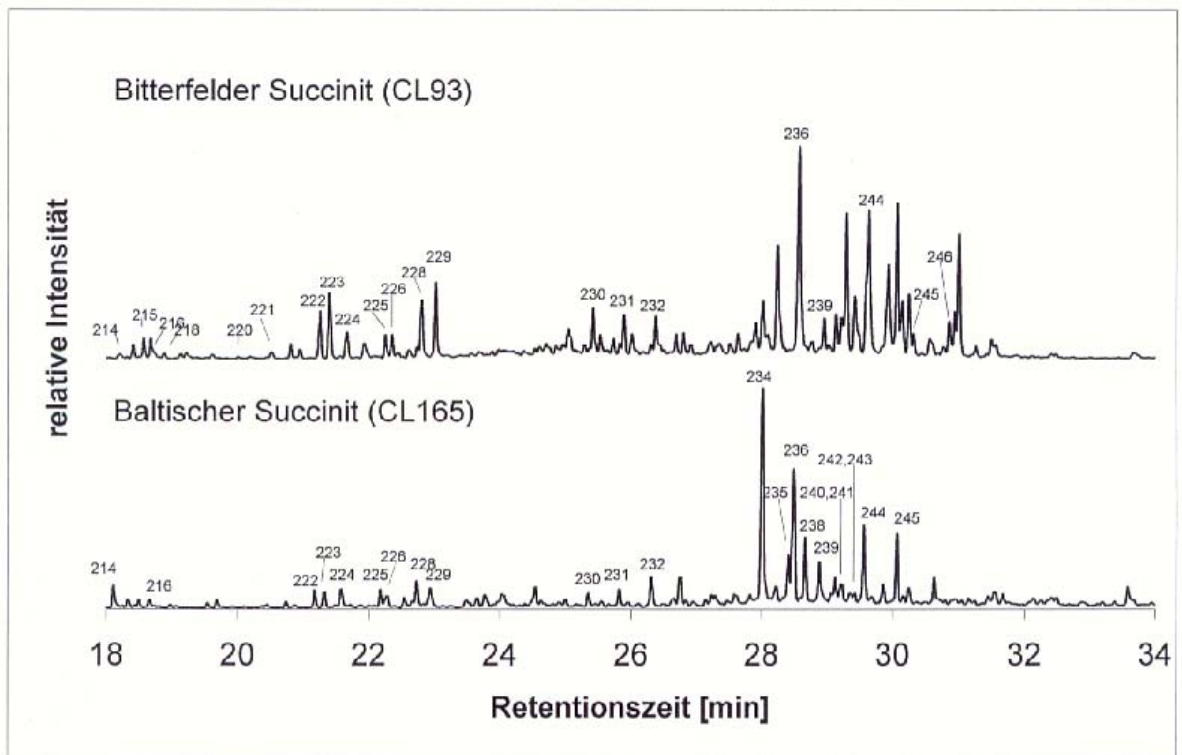


Abb. 5.19 Forts.: Pyrogramme von Succinit

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab. 5.8: Peaks aus Pyrogrammen von Succinit

Nr.	RT [min]	Komponente
196	6.93	Benzen, 1-methyl-3-(1-methylethyl) [48, 126] oder Stellungsisomer [7]
197	6.97	1,8-Cineol [7, 48, 51, 93, 126, 130]
198	7.16	Bernsteinsäuredimethylester [48, 51, 126, 130]
199	7.34	Benzen, 1-methyl-4-(1-methylethyl) [126] oder Stellungsisomer [7]
200	8.13	Methyl-alpha-Fenchyl-ether [126]
201	8.70	Fenchon [48, 51, 93, 126]
202	9.59	Methylbornylether [126]
203	9.66	endo-Fenchol [51, 126, 130]
204	9.71	exo-Fenchol [93]
205	10.57	Camphor [[7, 48, 51, 93, 126, 130]]
206	10.61	Dihydro-Terpineol [93]
207	10.99	Bicyclo [2.2.1] Heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl- [48, 126]
208	11.26	endo-Borneol [51, 126, 130]
209	11.95	1-alpha-Terpineol [93]
210	16.64	Eremophilin [126]
211	16.92	Caryophyllanoxid, (2,6) beta [126]
212	17.05	nicht identifiziert
213	17.39	Heptan, 6-methyl-2-p-tolyl [126]
214	18.09	Naphthalen-tetrahydro-trimethyl [48, 126, 130]
215	18.48	Isolongifolen [126]
216	18.65	Pentamethyl-2,3-dihydroinden [48, 126]
217	18.72	Naphthalen-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126]
218	18.80	nicht identifiziert (wie IXa in [7])
219	19.77	Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [126]
220	19.92	Naphthalen-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4,6-trimethyl, methyl ester (Xa in [7])
221	20.43	nicht identifiziert (wie IX in [7])
222	21.16	nicht identifiziert
223	21.31	nicht identifiziert
224	21.57	Fenchylmethylsuccinat [130]
225	22.16	Naphthalen-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl, methyl ester (Xia in [7])
226	22.26	Naphthalen-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4,6-trimethyl-5-methylene, methyl ester (XIIa in [7])
227	22.64	Bornylmethylsuccinat [130]
228	22.71	nicht identifiziert
229	22.93	nicht identifiziert
230	25.32	1,4a-Dimethyl-7-isopropyl-octahydrophenanthren [126], entspricht 19-nor-Abietatriene [51]
231	25.79	1,4a-Dimethyl-7-isopropyl-octahydrophenanthren [48, 126]
232	26.28	Phenanthren, octahydro-trimethyl-7-(1-methylethyl) [48, 126], Dehydroabietan
233	26.82	Methyl-Podocarpatrien-18-oat [51]
234	27.98	Methyl 8,15-pimaradien-18-oat [48]
235	28.38	Strukturisomer von Methyl 8,15-pimaradien-18-oat [48]
236	28.46	Dihydroisopimarsäuremethylester [48, 51, 126]
237	28.56	Methylcommunat [151, 126]*
238	28.64	Methyl-Sandaracopimarit [48, 51, 126]
239	28.86	nicht identifiziert
240	29.09	Phenanthrencarboxylsäure-octahydro-dimethyl-7-(1-methylethyl) methylester [126]
241	29.19	Phenanthrencarboxylsäure-octahydro-dimethyl-7-(1-methylethyl) methylester [126], Strukturisomer
242	29.33	Methyl-13-abiet-8-en-18-oat [126?]
243	29.39	Methyl 8-pimaren-18-oat [126]
244	29.53	Phenanthrencarboxylsäure-7-isopropyl-octahydro-dimethyl-methyl-ester [48, 126], Strukturisomer [48, 126]
245	30.04	Methyl abietat [48, 51, 126]
246	30.76	Dimethyl-dihydroagathat [51, 126]
247	31.63	Methyldaniellat [126]

* im australischen Kopal CL155 enthalten (s. Abb.6.9)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

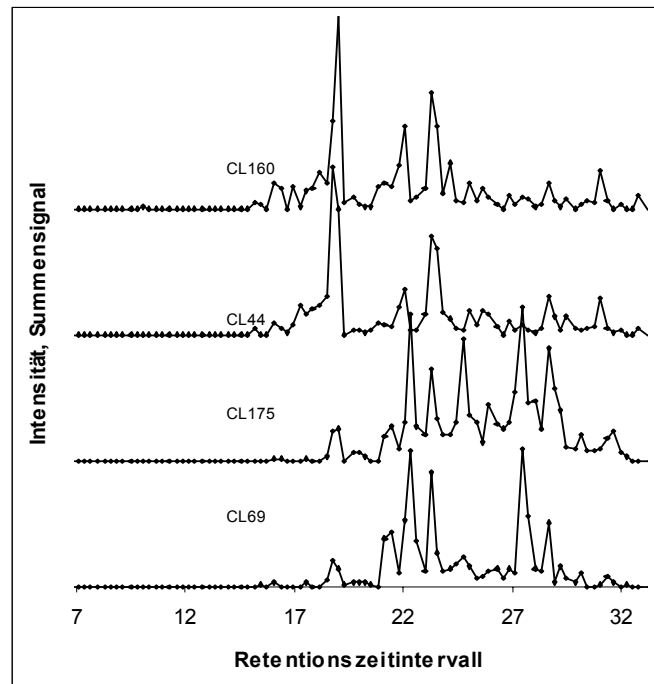
Polymergerüst eingebaut werden [7, 51]. Methyl-8,15-Pimaradien-18-olat (Peak 234) und Dihydroisopimarsäuremethylester (Peak 236) gehören zu den dominierenden Bestandteilen der thermisch extrahierbaren Fraktion.

Dimethyl-dihydro-Agathat (Peak 246) und Methyl-Daniellat (Peak 247) sind Vertreter der bicyklischen Diterpenoide. Aufgrund der zweiten Carboxylat-Gruppe in der Seitenkette kann Dimethyl-dihydro-Agathat sich nicht am Polymeraufbau beteiligen. Sowohl Agathsäure als auch Daniellsäure kommen auch in Agathis-Gewächsen des indonesisch-australischen Raums vor [54]. Das Vorhandensein im Succinit ist ein weiteres Kriterium für eine relativ enge botanische Verwandtschaft zwischen diesen Harzen. Nach Mills et al [51] sind für den Polymeraufbau in erster Linie Communinsäure- u. Communolderivate verantwortlich, die durch 1,2-Addition der Dien-Seitengruppen und anschließende Veresterung der OH-Gruppen mit Bernsteinsäure eine Netzwerkstruktur ausbilden. Communinsäurederivate werden im Pyrogramm des Succinits nicht identifiziert. Sie sind dagegen im rezenten australischen Kopalharz CL155 noch in nicht polymerisierter Form enthalten. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [54] sind aber bereits im semifossilen Kauriharz (Probe CL153) keine monomeren Communinsäurederivate mehr nachweisbar.

5.1.3 Klassifikation der fossilen Harztypen auf Basis multivariater Verfahren

Die nach Kap.4.2.1 generierten und in Kap.5.1 diskutierten Pyrogramme der Py-GC-MS-Messungen werden nach einer Datenvorbehandlungssequenz (bestehend aus Integration, Synchronisation, Mittelwertbildung und Fenstersummierung, siehe Kap.4.3.1) mittels multivariater statistischer Verfahren klassifiziert. Zunächst werden entsprechend ihrer geographischen Herkunft 10 fossile Harztypen unterschieden (siehe Kap.4.1). Abb. 5.20 zeigt für dominikanischen Bernstein aus La Toca (CL160) und Palo Alto (CL44) sowie für österreichischen Bernstein aus Golling (CL175, CL69) typische Hüllkurven der fenstersummierten Pyrogrammdateien. Weitere Kurven der übrigen fossilen Harztypen sind im Anhang (9.2.1.11 bis 9.2.1.13) aufgeführt. Die Verläufe zeigen, dass die meisten Harztypen sich in ihrem Fingerprint bereits visuell unterscheiden lassen, obgleich einzelne Retentionszeitintervalle in ihrer Intensität deutlich unterschiedlich sein können. Beim philippinischen Bernstein (CL32) und beim Borneo-Bernstein (BA11) sind die fenstersummierten Pyrogrammflächen bis 33 min auf einen engen Retentionszeitbereich beschränkt, während die Flächen beim

Abb.5.20: Charakteristische Hüllkurven fenstersummierter Pyrogramm Daten für dominikanischen Bernstein aus La Toca (CL160), Palo Alto (CL44) und für österreichischen Bernstein aus Grubach (CL69, CL175).



Succinit (CL75 u.a.) nahezu über den gesamten Retentionszeitintervallbereich von 7 bis 33 min verteilt sind. Beim birmesischen Bernstein (AG9), jordanischen Bernstein (CL4a, CL139) und beim österreichischen Copalin (CL73) werden untereinander ähnliche Verläufe deutlich (siehe Anhang 9.2.1.12). Für die chemometrische Auswertung werden nur 29 Retentionszeitintervalle zwischen 16,35 min und 24,75 min betrachtet, um Nullwerte (missing values) möglichst auszuschließen. Nach [142] (zitiert in [143]) ist die Ausklammerung von Merkmalen mit vielen Nullwerten ein übliches Verfahren. Bei Objekten, die im betrachteten Intervallbereich vereinzelt Nullwerte aufweisen, wird stattdessen der Wert $<0.01>$ verwendet, um die mathematischen Operationen (wie Logarithmierung) anwenden zu können. Bei Objekten eines Harztyps, deren Gruppenmittelwert für ein Merkmal nur unwesentlich über dem Signifikanzlevel liegt, ist das Auftreten von Nullwerten für vereinzelte Objekte sehr plausibel. 6 Objekte (CL4b, CL121, CL132, CL134, CL135 und CL104) werden nicht mit in die chemometrische Auswertung einbezogen, da deutlich abweichend vom Gruppenmittelwert Nullwerte für mehrere Merkmale vorliegen. Insgesamt werden 165 Objekte und 29 Merkmale für die chemometrische Auswertung verwendet.

In einem ersten Klassifikationsschritt wird eine Hauptkomponentenanalyse (PCA) durchgeführt (Prinzip siehe Kap.4.3.2). Als Ergebnis werden Faktorenwerte (Scores) und Ladungen (Loadings) für die Objekte erhalten. 7 Hauptkomponenten beschreiben

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

83 % der Varianz in den Daten. In Abb. 5.21 sind zweidimensionale Scoreplots für die ersten 4 Hauptkomponenten (PC1 bis PC4) und ein dreidimensionaler Scoreplot (für PC1 bis PC3) aufgeführt. Es lässt sich eine Unterteilung in 6 unterschiedliche Harzgruppen (Krantzit/KR, Golling-Bernstein/GO, Dammarbernstein/BO,PB, Succinit/BB,BT, fossile Araukariaceenharze/BI,JB,CO und dominikanischen Bernstein/DB) vornehmen. Eine Validierung des PCA-Modells (nach Festlegung der Toleranzgrenzen für die Faktorenwerte, siehe Kap.4.3.2) anhand eines unabhängigen Test-Sets (54 Objekte) zeigt, dass rund 93 % des Test-Sets den korrekten Harztypen zugeordnet wird.

Zur Beurteilung von Ausreißern wird ein zweiseitiger t-Test (vgl. [144]) durchgeführt, der auf Residual- und Leverage-Ausreißer prüft. Residual-Werte erfassen die Restinformation im Datensatz (vgl. Kap.5.2.2, [145]).

Residual-Ausreißer sind Objekte, die signifikant mehr (oder auch weniger) Restinformation tragen als die übrigen Objekte. Ursache dafür können z.B. Fehlmessungen, Artefakte oder auch verwittertes Probenmaterial sein.

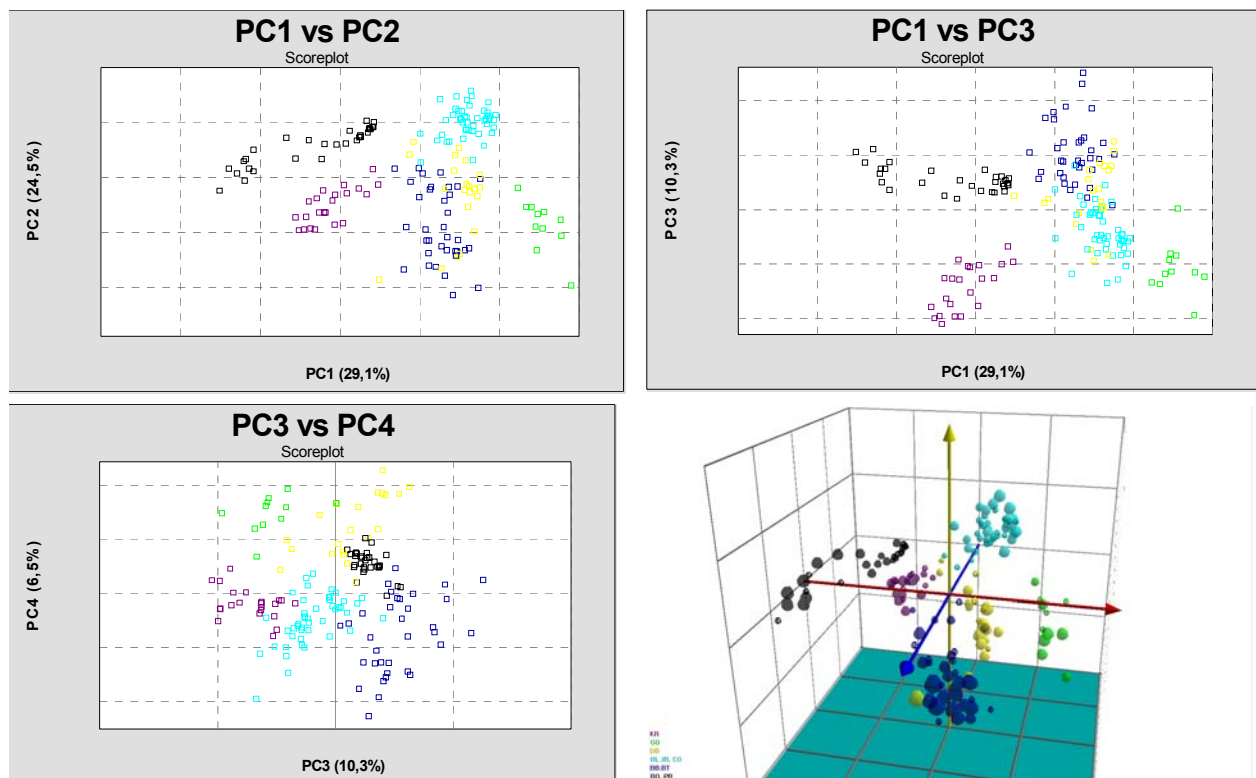


Abb. 5.21: Hauptkomponenten-Modell der fenstersummierten Py-GC-MS-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen. Das Modell unterscheidet 6 Cluster (KR: lila, GO: grün, DB: gelb, BI,JB,CO türkis, BB,BT: blau, BO,PB: schwarz). Im 3-dimensionalen PCA-Plot sind PC1 bis PC3 gegeneinander aufgetragen.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Der Leverage-Wert ist der Abstandswert jedes einzelnen Objektes zum Nullpunkt des zentrierten Hauptkomponentenmodells (vgl. [145]). Leverage-Ausreißer deuten auf Objekte hin, die in den dominierenden Hauptkomponenten signifikant größere Faktorenwerte tragen als die übrigen Objekte.

Die Durchführung der Ausreißer-Tests (P:0.99, F:111, t:2.36) ergibt 5 Residual-Ausreißer (CL97, CL77, CL72, CL201, CL101) und 3 Leverage-Ausreißer (AG10, CL51, AG18), die für die nachfolgenden Betrachtungen aus dem Modell entfernt werden.

Eine zweites Klassifikationsmodell wird mittels agglomerativer hierarchischer Clusteranalyse (HCA) erstellt. Nach den Ausführungen in Kap.4.3.3 wird als Distanzmaß die quadrierte euklidische Distanz und zur Abstandsaktualisierung die Ward-Methode verwendet. Das resultierende Dendrogramm für 165 Objekte ist in Abb. 5.22 aufgeführt.

Die Tortendiagramme verdeutlichen die Zusammensetzung der Cluster auf Höhe des Zusammenfassungsniveaus (blaue Linie). Je höher die horizontalen Linien, die die Agglomeration von Sub-Clustern verdeutlichen, über der Grundlinie positioniert sind, desto größer der Distanzwert und desto größer die Unähnlichkeit zwischen den Sub-

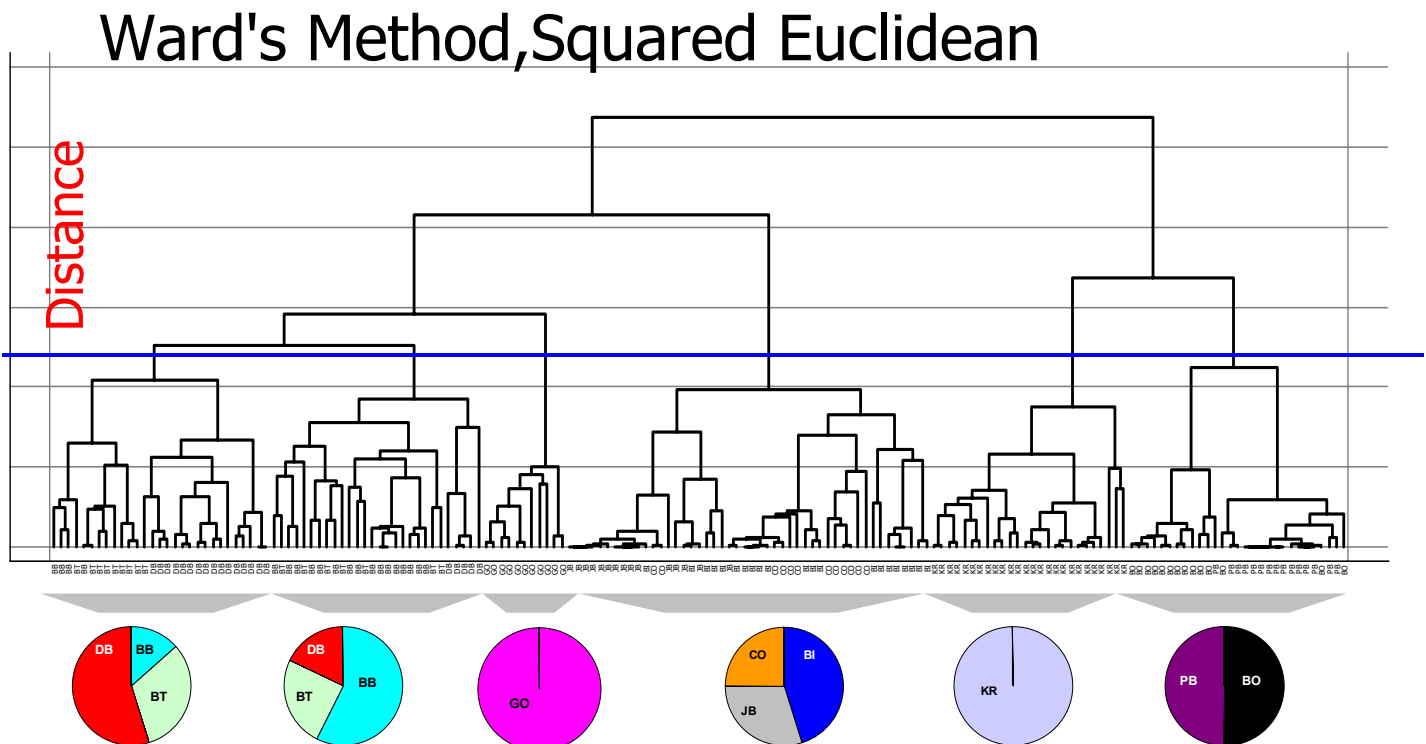


Abb. 5.22: HCA-Modell der fenstersummierten Py-GC-MS-Daten zur Klassifikation von fossilen Harztypen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Clustern. Die asiatischen Harze aus Borneo (BO) und den Philippinen (PB) sind fast vollständig in Sub-Cluster aufgetrennt. Auf einem etwas niedrigeren Zusammenfassungsniveau ließen sich also auch diese Harze fast vollständig unterscheiden. Alle Krantzit-Proben sind geschlossen in einem Cluster agglomeriert. Krantzit, das aufgrund der Peak-Identifizierungen in Kap.5.1.2 als Klasse III - Harz eingestuft wurde und die Klasse II – Harze BO und PB unterscheiden sich deutlich von den Harzen der Klasse I. Die Harze aus Myanmar (BI), Jordanien (JB) und Österreich (CO) fallen in einen gemeinsamen Cluster, obgleich ihr postuliertes Alter deutlich unterschiedlich ist (vgl. Anhang 9.1). Die Peak-Identifizierungen (Kap.5.1.2) zeigen eine Reihe von Übereinstimmungen in den Pyrogrammen, die auch auf eine botanische Verwandtschaft hindeuten. Golling-Bernstein (GO) bildet einen eigenen Cluster, der in der Ähnlichkeitsabfolge zwischen den Araukariaceen-Harzen BI, JB, CO und den restlichen Klasse I-Harzen liegt. Dominikanischer Bernstein (DB, Klasse Ic) und Succinit aus Bitterfeld (BT) und dem Baltikum (BB, beide Klasse Ia [8-11]) lassen sich nicht nach Harztypen trennen. Die Unterscheidung dieser Subtypen wurde auf Basis von Unterschieden in den Komponenten getroffen, die das Polymergerüst aufbauen.

Für die weiteren Betrachtungen wird die Lineare Diskriminanzanalyse (LDA, Prinzip siehe Kap.4.3.4) auf die fenstersummierten Pyrogrammdateien angewendet. Objekte, die Nullwerte aufweisen, werden aus der Betrachtung ausgeschlossen. Um die Anzahl der nicht-berücksichtigten Objekte möglichst gering zu halten, wird der Intervallbereich

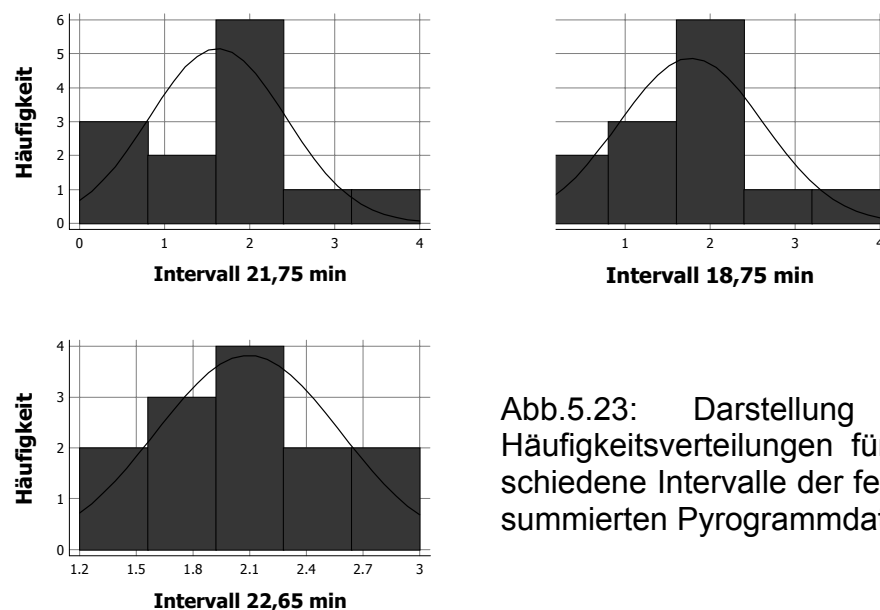


Abb.5.23: Darstellung von Häufigkeitsverteilungen für verschiedene Intervalle der fenstersummierten Pyrogrammdateien

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

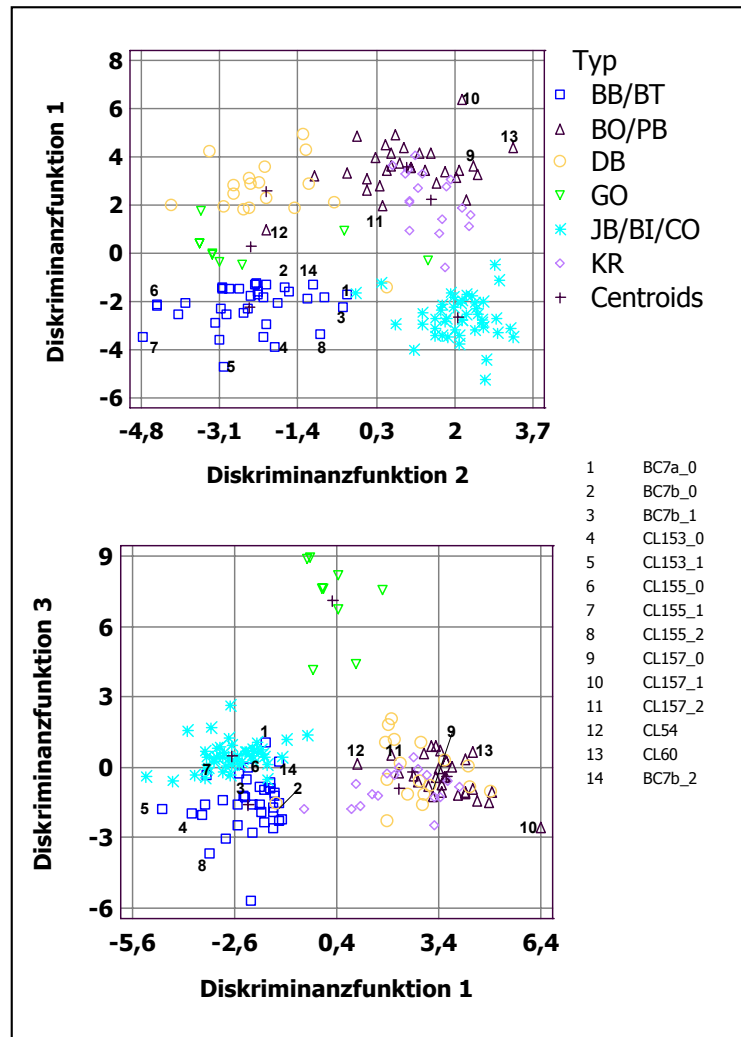
auf 10 Merkmale begrenzt. Die Histogramme der natürlich-logarithmierten Daten zeigen auf Basis der Parameter Schiefe (Skewness, [119]) und Wölbung (Kurtosis, [119]), dass von einer Normalverteilung ausgegangen werden kann. Für Succinit aus dem Baltikum sind die Histogramme für drei Retentionszeitintervalle aufgeführt (siehe Abb. 5.23). Die zugehörigen Werte für Schiefe und Wölbung für sämtliche Harztypen und alle betrachteten Intervalle sind in Anhang 9.2.1.14 aufgeführt. Für 16 % der Daten kann der Hypothese einer Normalverteilung widersprochen werden, weil die Werte für Schiefe bzw. Wölbung außerhalb des Bereiches ± 2 liegen [146]. Allgemein wird aber aufgrund der deutlichen Mehrheit von normalverteilten Daten von einer Normalverteilung ausgegangen.

Insgesamt werden 139 Objekte einer LDA unterzogen. 99 willkürlich ausgewählte Objekte werden für das Lern-Set verwendet, die restlichen 40 Objekte zur Validierung des Diskriminanzmodells. Bei Unterscheidung von 10 Harztypen liegen die Reklassifikations-Ergebnisse bei 88 % korrekter Zuordnung. 87 % des Test-Sets werden korrekt zugeordnet. Die Fehlklassifikationen umfassen nahezu ausschließlich Verwechslungen zwischen den Succiniten (BB und BT), den asiatischen fossilen Harzen (BO und PB) und den Araukariaceen-Harzen (BI, JB, CO). Bei Zusammenfassung dieser Harztypen zu einem LDA-Modell, welches 6 Typen diskriminiert, wird das Test-Set zu 97,5 % korrekt zugeordnet. Zweidimensionale Schnitte aus dem insgesamt durch 5 Diskriminanzfunktionen aufgespannten Modell für 6 Harztypen sind in Abb. 5.24 dargestellt. Die Abbildung enthält auch die Zuordnungen von 14 rezenten bis semi-fossilen Harzen aus Indonesien und dem australisch-neuseeländischen Bereich (Probenmaterial, siehe Anhang 9.1). Die Harze sind vor der Zuordnung teilweise in Glashohlzylindern für 4080 h (Endung: _1) bzw. für 6800 h (Endung: _2) isoformiert worden (siehe Kap.4.2.5). Bis auf BC7a_0, das den fossilen Araukariaceen-Harzen zugeordnet wird, werden sämtliche australisch-neuseeländischen Harze unabhängig von den Reifungsbedingungen als Succinit eingestuft. Das steht im Einklang mit von Thomas [54] und Mills et al. [51] erkannten Gemeinsamkeiten zwischen Succinit und australischen Kopalharzen.

Die rezenten Dammarharzproben werden vollständig den asiatischen Dipterocarpaceen-Harzen zugeordnet, was ebenfalls mit anderen Publikationen [36, [57] im Einklang steht.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Abb.5.24: LDA-Modell der fenstersummierten Pyrogrammdata. Auf Basis von 6 Klassen werden auch die rezente und teilweise isoformierten Harze vorhergesagt.



Thermische Extraktion/ Pyrolyse unter milden Bedingungen in Kombination mit GC-MS scheint somit ein geeignetes Verfahren zu sein, um botanische Verwandtschaften zwischen fossilen und rezente Harze auch mittels Fingerprinting aufzudecken.

In Kap.5.3.2 werden die Ergebnisse dieser botanischen Zuordnung den LDA-Ergebnissen der FT-IR und thermischen Analyse gegenübergestellt. Durch die Gegenüberstellung wird deutlich, dass das LDA-Modell der Pyrogrammdata keinen signifikanten Bezug zwischen afrikanischen Kopalharzen und dominikanischen Bernsteinen herstellen kann im Gegensatz zu den anderen Modellen.

5.2 Infrarotspektroskopie

Im Vergleich zur Py-GC-MS-Technik, bei der es naturgemäß unmöglich ist, nicht-flüchtige (oligo- bzw. polymere) Anteile zu analysieren, ohne sie zuvor durch Fragmentierung in die Gasphase überführt zu haben, liefert die FTIR-Spektroskopie auch Informationen über das „intakte“ Polymergerüst. Da eine thermische Extraktion der flüchtigen Bestandteile gegenüber einer echten Pyrolyse in Kap. 5.1 bevorzugt wurde, um möglichst unverfälschte Charakteristika aus den Harzen ableiten zu können und das Polymergerüst dabei weitgehend intakt bleibt, liefern dagegen die FTIR-Daten teilweise komplementäre Ergebnisse. In Kap. 5.2.1 werden zunächst die spektralen Unterschiede in den Harzspektren diskutiert. In Kap. 5.2.2 erfolgt eine chemometrische Auswertung der FTIR-Daten.

5.2.1 Spektraler Vergleich der fossilen Harztypen

Die gemittelten FTIR-Absorbanz-Spektren für Borneo-Bernstein (BO) und philippinischen Bernstein (PB) sind untereinander sehr ähnlich (Abb. 5.25). Kleinere Unterschiede existieren im Bereich der Carbonsäuren. Das Spektrum für BO zeigt einen größeren Anteil an Carbonsäuren, die gegenüber PB in den etwas

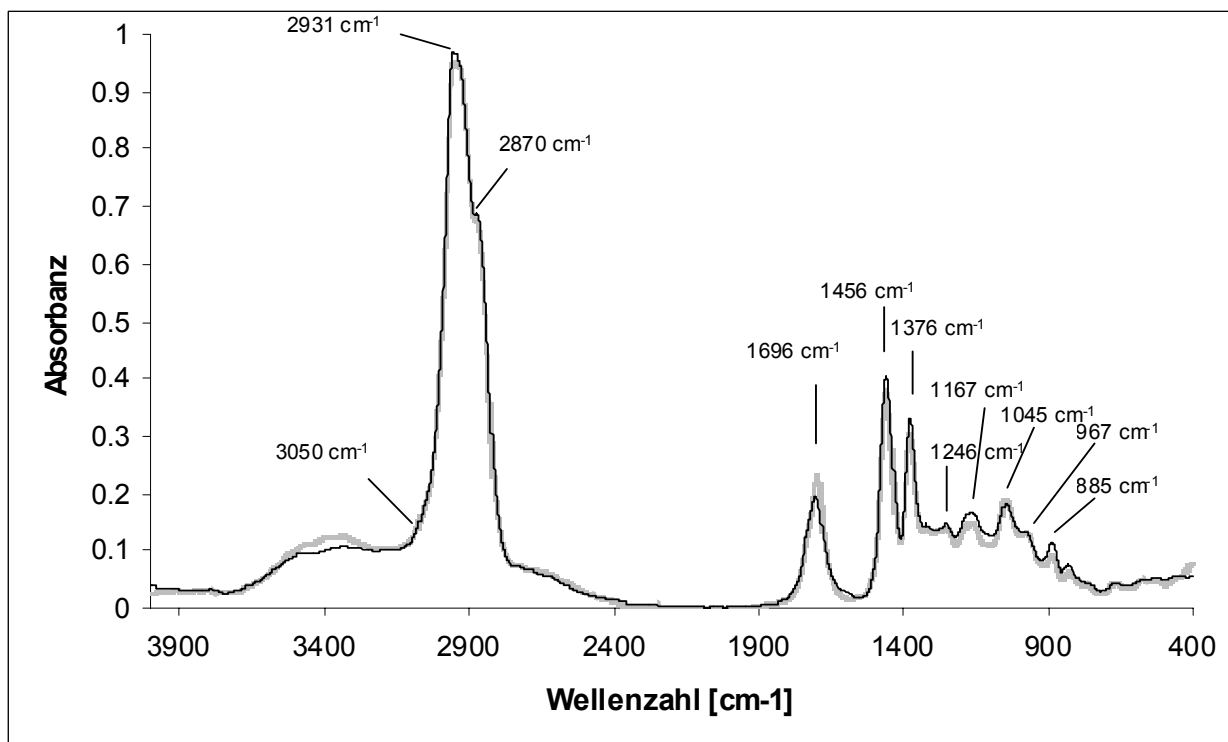


Abb. 5.25: FTIR-Absorbanzspektren von Borneo-Bernstein (grau) und philippinischem Bernstein (schwarz) (aufgenommen als KBr-Pressling).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

längerwelligeren Bereich (1693 cm^{-1}) verschoben und damit auf α,β -ungesättigte Carbonsäuren zurückzuführen sein könnten. Die charakteristischen Absorptionsbanden der asiatischen fossilen Harze sind in Tab. 5.9 aufgeführt. Weitere Tabellen mit charakteristischen Absorptionsbanden für alle anderen fossilen Harztypen sind im Anhang 9.2.2.1 bis 9.2.2.5 aufgeführt. Die Unterschiede in den Carbonsäuren könnten mit Unterschieden in den Py-GC-MS-Resultaten zusammenfallen. Auch die Py-GC-MS-Daten weisen auf ein Unterscheidungsmerkmal zwischen BO und PB hin, einen signifikant ausgeprägteren Peak beim Borneo-Bernstein bei einer Retentionszeit von etwa 55 min. Das Massenspektrum dieses Peaks enthält ein Fragment mit $m/z = 512$. Ein Vergleich des Massenspektrums [512(3), 467(5), 281(5), 262(100)249(10), 219(7), 203(85), 199(10), 173(12), 159(8), 133(60), 119(20)] mit Literaturdaten [59] und Tab. 5.3 deutet auf Ursonsäuremethylester (MW: 468) hin, in dem zusätzlich eine zweite Carboxylgruppe enthalten ist. Die Co-Pyrolyse mit TMAH könnte die ursprüngliche Dicarbonsäure erst in den Methylester überführt haben.

Dagegen weist der philippinische Bernstein neben größeren aliphatischen Anteilen offenbar etwas größere aromatische Anteile auf, wie an den Absorptionsbanden bei 1605 cm^{-1} und 826 cm^{-1} zu erkennen ist.

Tab. 5.9: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von asiatischen Bernsteinen (BO, PB)

Wellenzahl [cm^{-1}]	Verbindungs-klasse	Bindung	Literatur
3400(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
3050(vw)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Valenzschwingungen	[165]
2960(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2947(s)	Aliphaten	(C-H)-Valenzschwingungen	[165]
2931(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2870(w)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1772(w)	Lactone/ oder Ester (RCOO-C=)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1737(m)	Ester	(C=O)-Valenzschwingungen	[130]
1696(s)	Carbonsäuren (R-C=C-COOH)	(C=O)-Valenzschwingungen	[94]
1645(vw)	Wasser, Olefine	(C=C)-Valenzschwingungen	[12]
1456(s)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1376(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1315(w)	Alkohole	(O-H)-Deformationsschwingungen	[94]
1280(vw)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[94]
1246(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[94]
1167(m)	Ester, tert. Alkohole	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1045(m)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
970(m)	Olefine, Aromaten	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
885(m)	Olefine ($\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$)	(C-H)-Deformationsschwingungen	[12]
822(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
768(w)	Aliphaten (Methylen)+ Aromaten	(C-H)-Pendel-Deformationsschwingungen + (C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Das gemittelte FTIR-Spektrum für Krantzit (KR) (s. Abb.5.26) zeigt im Unterschied zu allen anderen betrachteten Harztypen sehr ausgeprägte Absorptionen, die auf aromatische Anteile zurückzuführen sind. Die Banden bei 825 cm^{-1} , 751 cm^{-1} und besonders 699 cm^{-1} (s. Anhang 9.2.2.1) sind ein deutliches Indiz dafür, daneben auch die Banden bei 1605 cm^{-1} und die Schulter bei 3060 cm^{-1} . Die Py-GC-MS-Resultate haben bereits gezeigt, dass besonders Zimtsäurederivate im Pyrogramm dominant sind (Kap.5.1.2). Ein Großteil dieser ungesättigten, aromatischen Säuren liegt unverestert im Harz vor.

Generell ist der Anteil an (C=O)-Valenzschwingungen gegenüber (C-H)-Deformationsschwingungen relativ groß.

Das gilt auch für den Copalin (CO), dessen gemitteltes FTIR-Absorbanz-Spektrum für den Vergleich mit Krantzit (KR) in Abb. 5.26 dargestellt ist.

CO hat gegenüber KR stärkere Absorptionen bei 3450 cm^{-1} und bei 1630 cm^{-1} , die in erster Linie auf unterschiedliche Wasser-Spurengehalte im KBr zurückgeführt werden. Das Absorptionsmaximum der (C=O)-Valenzschwingungen ist gegenüber KR um 8 cm^{-1} ins Kürzerwellige verschoben, ein Indiz für einen größeren Anteil an Keto- gegenüber Carboxylgruppen. Auffällig ist auch die Schulter bei 1775 cm^{-1} (siehe Anhang 9.2.2.3), die auf Lactone hinweist. Da anhand der Py-GC-MS-

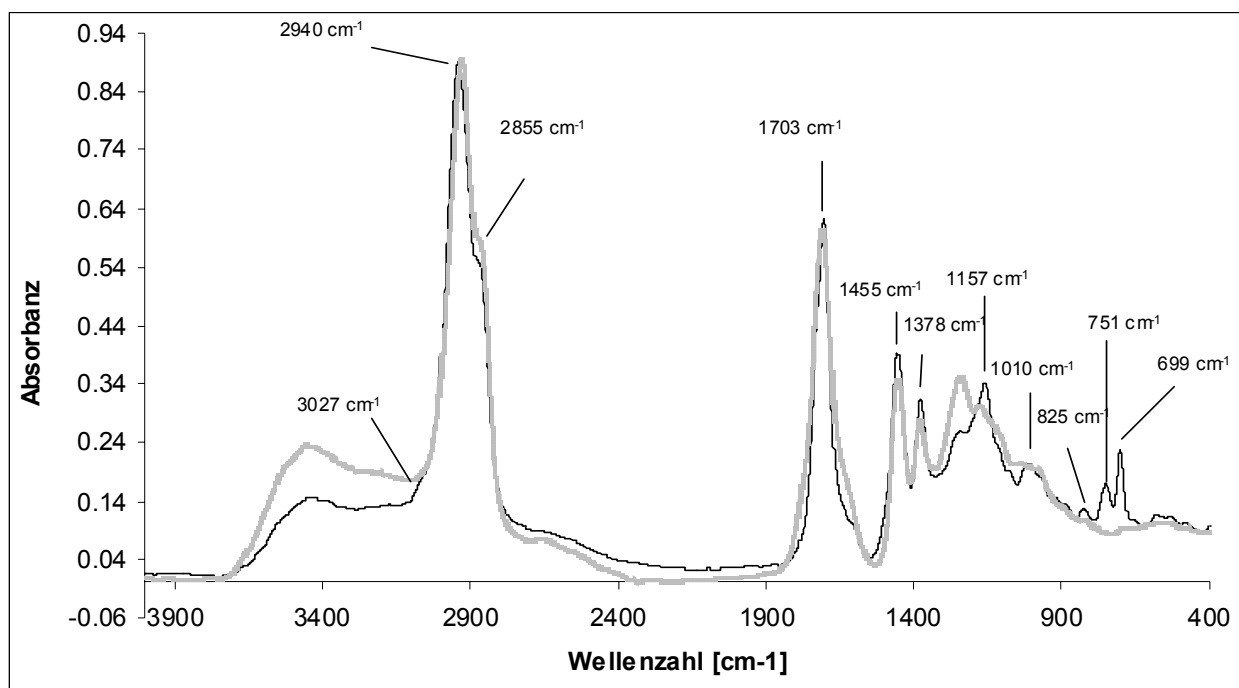


Abb. 5.26: FTIR-Absorbanzspektren von Copalin (grau) und Krantzit (schwarz) (aufgenommen als KBr-Pressling).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Resultate Indenderivate neben Naphthalinderivaten als Harzbestandteile nachgewiesen werden konnten (vgl. Tab. 5.4), ist denkbar, dass unterschiedliche Ringgrößen von Lactonen vorliegen. Der (C-O)-Valenzschwingungsbereich zwischen etwa 1260 und 1150 cm^{-1} ist für KR und CO sehr unterschiedlich von der Intensität der Esterbanden. Das kann mit der nachgewiesenen Existenz von Thioverbindungen im Krantzit zusammenhängen (siehe Tab. 5.6). Die (C=S)-Valenzschwingung absorbiert etwa im selben Wellenzahlbereich und könnte den (C-O)-Valenzschwingungen überlagert sein. Außerdem könnte eine Rolle spielen, dass beide Harze einen deutlich unterschiedlichen Anteil an aromatischen Verbindungen aufweisen. Das zeigt sich auch deutlich im Bereich der aromatischen (C-H)-Deformationsschwingungen (besonders bei 699 cm^{-1}), die bei Krantzit viel stärker ausgeprägt sind.

Aus der Zusammensetzung der Pyrolysate (vgl. Abb. 5.12 und Tab. 5.4) und aufgrund der bisherigen Klassifikationsergebnisse (siehe Kap.5.1.3) wird deutlich, dass Copalin mit dem jordanischen und birmesischen Bernstein verwandt ist.

Die harzerzeugenden Ursprungspflanzen, auf die der jordanische Bernstein zurückgeht, sind Koniferen aus der Familie der Araukariaceae und stammen aus der Unterkreide (100-135 Mio Jahre), was aus geologischen, paläobiologischen, geochemischen und palynologischen Resultaten abgeleitet wurde [135, 147-148]. Österreichischer Bernstein aus Golling (GO) wurde aufgrund von relativ gut übereinstimmenden IR-Spektren ebenfalls dieser Familie zugeordnet [135].

Abb. 5.27 zeigt die gemittelten FTIR-Spektren von Copalin (CO) und Golling-Bernstein (GO) im Vergleich. Es ist offensichtlich, dass der jüngere Copalin (siehe Probenmaterial, Anhang 9.1) über einen erheblich größeren Anteil an (C=O)-Valenzschwingungen verfügt, während der Golling-Bernstein - aufgrund seiner Diagenese/ seines Alters schon weitgehend defunktionalisiert - größere Anteile an aliphatischen (1455 cm^{-1} , 1375 cm^{-1}) und aromatischen Schwingungen (1610 cm^{-1} , 982 cm^{-1} , 812 cm^{-1}) aufweist (siehe Anhang 9.2.2.3).

Die Carbonylschwingungen bei GO basieren hauptsächlich auf Ketonen, daneben auch kleineren Anteilen an Estern und freien Säuren, während bei CO größere Anteile an Estern, Lactonen und freien Säuren vorliegen. Die Py-GC-MS-Resultate des Golling-Bernsteins geben deutlich mehr Hinweise auf Verbindungen mit Hydroxygruppen (Peak 101, 119, 121, Tab. 5.5) als die Peakidentifizierungen für Copalin (Peak 100, Tab. 5.4).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

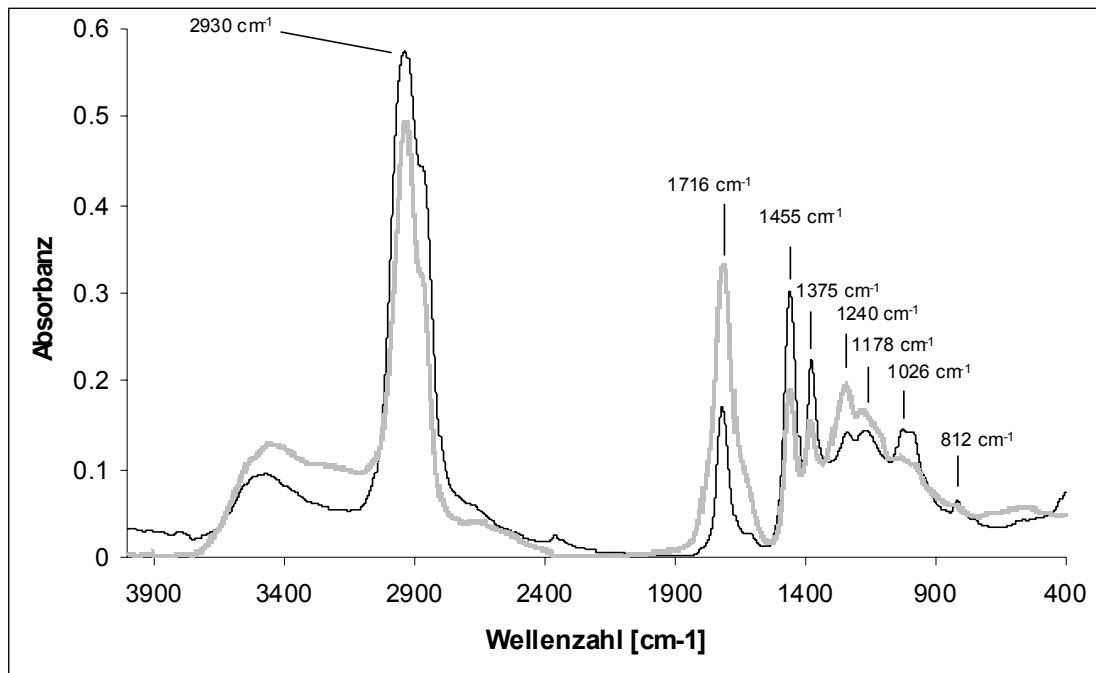


Abb. 5.27: FTIR-Absorbanzspektren von Copalin (grau) und Golling-Bernstein (schwarz) (aufgenommen als KBr-Pressling).

(C-O)-Valenzschwingungen im FTIR-Spektrum von Golling-Bernstein sind vor allem bei 1026 cm^{-1} (Absorption primärer Alkohole) sehr dominant.

Sowohl Copalin als auch Golling-Bernstein weisen einige Merkmale im Spektrum auf, die auch für jordanischen (JB) und birmesischen Bernstein (BI) typisch sind:

zum einen tritt bei keinem dieser Harztypen eine deutliche (C-H)-Deformationsschwingung bei 887 cm^{-1} auf, die auf terminale $R_1R_2C=CH_2$ -Gruppierungen hinweist, wie es bei Succinit (BB, BT), dominikanischem Bernstein (DB), den asiatischen Harzen (BO, PB) oder zahlreichen anderen Harzen [21] der Fall ist. Zum anderen sind Absorptionsbanden bei 973 cm^{-1} und 816 cm^{-1} , die typisch für jordanischen Bernstein [135] sind, in allen vier Harztypen enthalten. Eine weitere für jordanischen Bernstein charakteristische Absorption bei 852 cm^{-1} tritt nur noch im birmesischen Bernstein auf. Die gemittelten FTIR-Spektren für jordanischen und birmesischen Bernstein weisen sehr große Übereinstimmungen auf (s. Abb. 5.28). Ein Großteil der (C=O)-Valenzschwingungen treten im Bereich von Estern auf. Auch die ausgeprägten (C-O)-Valenzschwingungen zwischen 1230 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} (siehe Anhang 9.2.2.4) weisen auf Ester hin. Die hauptsächlichen Unterschiede liegen bei

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

etwa 1610 cm^{-1} und bei 973 cm^{-1} . Beide Absorptionsbereiche sind beim birmesischen etwas stärker ausgeprägt als beim jordanischen Bernstein und beruhen auf aromatischen bzw. olefinischen Anteilen.

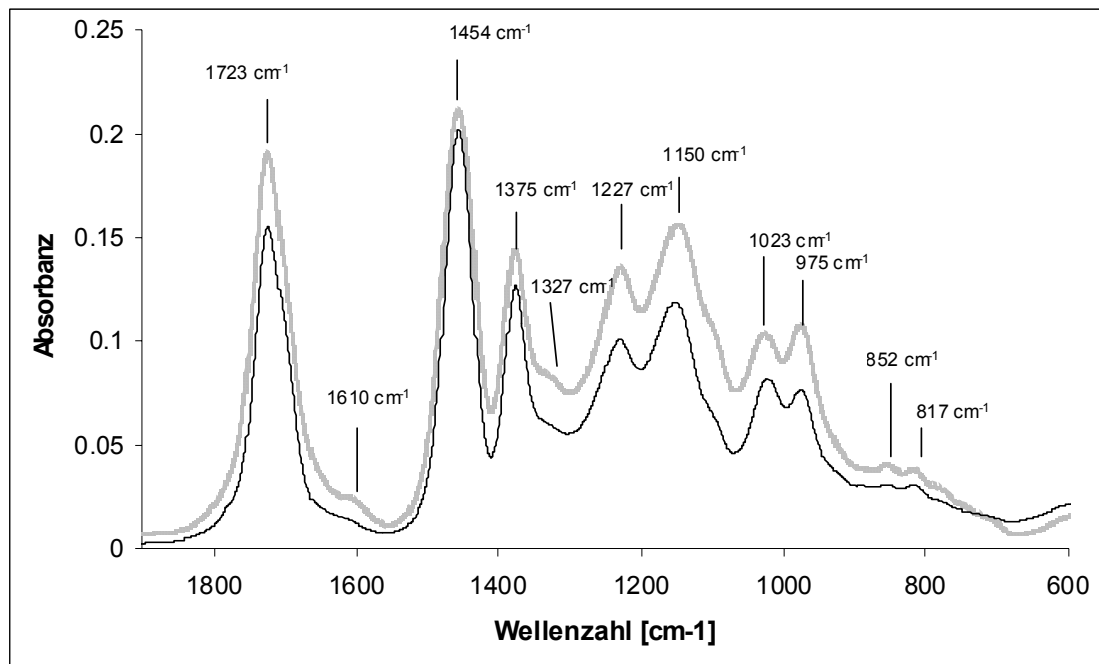


Abb. 5.28: FTIR-Absorbanzspektren von birmesischem (grau) und jordanischem Bernstein (schwarz) (aufgenommen als KBr-Pressling).

Der Quotient aus Peakhöhe der Carbonylbande und gemittelter Peakhöhe der (C-H)-Deformationsschwingungen bei 1455 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} ist für birmesischen Bernstein (1.15) und jordanischen Bernstein (1.01) relativ ähnlich verglichen mit den Quotienten für Copalin (2.23) und Golling-Bernstein (0.66) (siehe Tab. 5.10). Ein ähnlicher Quotient wurde für isoformierte japanische Harze berechnet [149], die unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt wurden. Dabei wurde festgestellt, dass

Tab.5.10: Absorptionsbanden-Verhältnisse als mögliche Reifungsindikatoren

Typ	$\nu(C=O)$	$\delta_s(C-H)$	$\delta_{as}(C-H)$	$\frac{\nu(C=O)}{(\delta_s(C-H)+\delta_{as}(C-H))/2}$
CO	0.317	0.163	0.121	2.23
BI	0.183	0.194	0.124	1.15
JB	0.137	0.172	0.098	1.01
GO	0.154	0.277	0.192	0.66

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

der Quotient unter drastischeren Reifungsbedingungen (höheren Temperaturen) kleiner wird aufgrund von Decarboxylierungen. Mit zunehmendem Alter bzw. unter drastischeren Reifungsbedingungen sollte der Quotient somit auch bei den hier vorliegenden Harzen kleiner werden. Erwartungsgemäß ist der (C=O)-Anteil im Spektrum bei Golling-Bernstein (120 Mio Jahre) deutlich kleiner als beim Copalin (50 Mio Jahre). Dass jordanischer Bernstein (120 Mio Jahre) einen deutlich größeren Quotienten aufweist als Golling-Bernstein, könnte auch mit dessen besonderer Diagenese bei der Alpenauffaltung zusammenhängen.

Für birmesischen Bernstein, über den kaum wissenschaftliche Ergebnisse vorliegen, deuten ältere botanische Studien an fossilen Harzen aus dem Hukawng-Tal eher auf Laubbaumgewächse der Familie Burseraceae hin als auf Nadelgewächse [39, 150]. Nach Nissenbaum und Yakir [75] könnten möglicherweise Laubbaumgewächse der Familie Dipterocarpaceae, die als Harzerzeuger der indonesischen Bernsteine gelten, als Stammpflanzen für birmesischen Bernstein in Frage kommen. Das Alter wird mit Eozän (35-55 Mio Jahre, [39]) bzw Miozän (6-23 Mio Jahre, [75]) angegeben. Dagegen zeigen meine eigenen, hier vorliegenden Ergebnisse redundant, dass birmesischer und jordanischer Bernstein über Mustervergleiche (Py-GC-MS, FTIR, DTA), Pyrolysat-Zusammensetzung, FTIR-Spektren und Thermogramme im Gegensatz zu anderen Harzen statistisch nicht signifikant voneinander zu unterscheiden sind. Deshalb sind auch für den birmesischen Bernstein Araukariaceen als Erzeugerpflanzen anzunehmen. Eine große Überraschung ist die Tatsache, dass beide Harze derart ähnliche Fingerprints ergeben und man deshalb von dergleichen botanischen Erzeugerpflanze ausgehen kann, obwohl sie nach der bisher verwendeten Alterseinstufung etwa 70 Mio Jahre auseinanderliegen. Die scheinbare Widersprüchlichkeit der vergleichbaren chemisch-analytischen Resultate trotz großer Altersdiskrepanz zwischen jordanischem und birmesischem Bernstein erfährt durch die paläontologischen Studien (Entomologie: Insektenkunde) von Zherikhin [151] und Rasnitsyn [152] zusätzliche Bedeutung. Danach deuten die tierischen Einschlüsse in den birmesischen Bernsteinen, die bereits Cockerell [150] untersuchte, auf ein deutlich höheres Alter (Oberkreide, 70 – 100 Mio Jahre) hin.

Drei Varianten sind denkbar:

zum einen kann der birmesische Bernstein als Importbernstein aus dem Nahen Osten nach Myanmar gelangt sein. Diese Variante ist höchst unwahrscheinlich, schon allein aufgrund der Entfernung und der in Myanmar vorhandenen Vorkommen aber vor

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

allem aufgrund der unterschiedlichen Erscheinungsform beider Harztypen (splittrig vs zäh, Unterschiede in der Härte, optische Erscheinung).

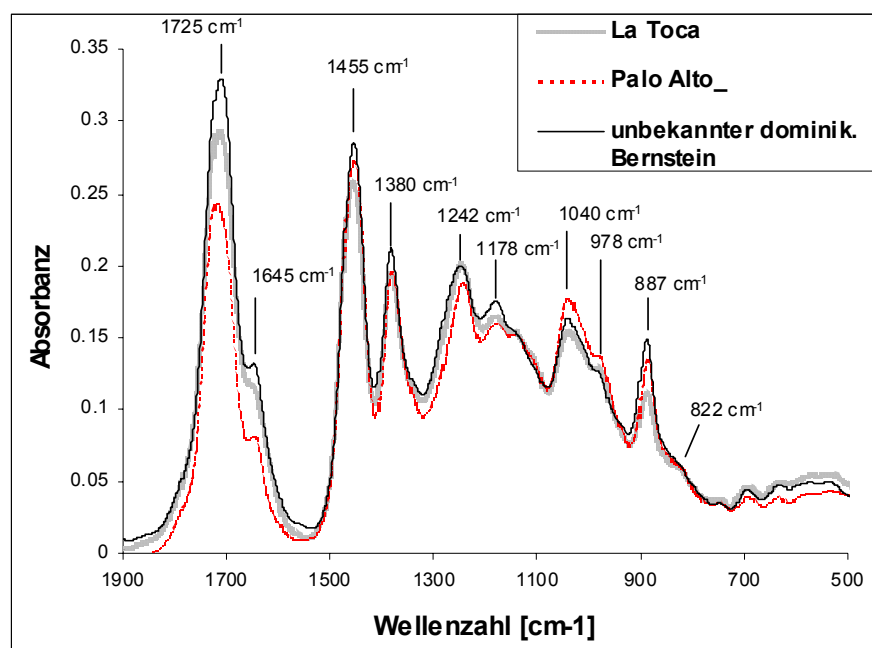
Die zweite Variante wurde aufgrund der paläontomologischen Untersuchungen aufgestellt [152]. Danach könnte birmesischer Bernstein als Relikt einer kreidezeitlichen Fauna in einer eozänen Welt angesehen werden, die sich über diese Zeiträume auf einer Insel inmitten des Tethys Ozeans gehalten hat. Dieser faszinierenden „Lost-World“-Hypothese steht aber der enorme Zeitunterschied von 70 Mio Jahren entgegen, in denen Pflanzen genetischen Änderungen unterliegen sollten.

Die wahrscheinlichste Variante ist, dass birmesischer Bernstein bislang aufgrund fehlender Leitfossilien nicht exakt eingestuft werden konnte und sich auch nicht in primärer Lagerstätte befindet, sondern zumindest in sekundärer und damit nicht wie bislang vermutet, eozänen oder gar miozänen Alters ist, sondern in der Kreidezeit entstand wie auch der jordanische und österreichische Golling-Bernstein.

Neben dem jordanischen und birmesischen Bernstein werden auch der Copalin und der Golling-Bernstein aufgrund der bisherigen Gemeinsamkeiten zu den Araukariaceen-Harzen gezählt.

Die typischen Spektrenverläufe für dominikanische Bernsteine unterschiedlicher Lagerstätten sind in Abb. 5.29 aufgeführt. Neben den Lagerstätten La Toca und

Abb.5.29: FTIR-Absorbanzspektren von dominikanischem Bernstein unterschiedlicher Lagerstätten (aufgenommen als KBr-Pressling).



5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Palo Alto wurde ein weiterer dominikanischer Harztyp untersucht, dessen Herkunft uns unbekannt war. Angaben, nach denen dieser Bernstein entweder aus La Toca oder Palo Alto stamme, erwiesen sich aufgrund der FTIR-Spektrenverläufe (aber auch schon aufgrund der unterschiedlichen Erscheinungsform und Härte) als nicht haltbar.

Pyrogramme dieses nicht deklarierten Bernsteins sind gegen das Korrelationsmodell für dominikanische Bernsteine und afrikanische Kopalharze vorhergesagt worden (s. Kap. 6.2). Dabei zeigte sich, dass diese Harzproben (mit vorhergesagten 3-6 Mio Jahren) erheblich jünger sind als Palo-Alto-Bernsteine (12-23 Mio Jahre [74]) und La-Toca Bernsteine (23-30 Mio Jahre [74]).

Auch die (C-H)-Deformationsschwingungen terminaler C=C-Doppelbindungen bei 887 cm^{-1} (siehe Anhang 9.2.2.2), deren Bedeutung für die diagenetische Abstufung von Harzen mehrfach diskutiert wurden (vgl. [8, 12, 83, 127, 149]) zeigen eine entsprechende Abstufung (s. Abb. 5.29).

Mit zunehmendem Alter bzw. zunehmendem Reifegrad nimmt die Absorptionsbande bei 887 cm^{-1} ab. Auch die Schultern bei 3073 cm^{-1} und bei 978 cm^{-1} weisen auf olefinische Anteile hin. In den Spektren gibt es - abgesehen von schwach ausgeprägten Peaks bei 822 cm^{-1} und 746 cm^{-1} - keine Hinweise auf Aromaten. Auch die Py-GC-MS-Resultate von dominikanischem Bernstein lassen keine aromatischen Anteile erkennen (vgl. Tab. 5.7), dafür aber eine Reihe von bityklichen olefinischen Verbindungen wie beispielsweise Biformen (Peak 182) Eperusäuremethylester (Peak 188) oder Methylcavitat-Isomere (Peak 189 bis 192). Im Bereich der (C=O)-Valenzschwingungen dominieren Carbonsäuren (1700 cm^{-1}) und Ester (1725 cm^{-1}). Bei 1774 cm^{-1} weist eine Schulter auf das Vorhandensein von Estern mit ungesättigten Gruppen am etherartig gebundenen Sauerstoff bzw. Lactone hin. Auf die Dominanz der Esterschwingungen weisen auch die (C-O)-Valenzschwingungen bei 1242 cm^{-1} und 1178 cm^{-1} hin. Beim Palo Alto-Bernstein ist die alkoholische (C-O)-Valenzschwingung bei 1040 cm^{-1} besonders stark ausgeprägt und könnte auf im Pyrolysat enthaltene primäre Alkohole wie Naphthalenmethanol-octahydro-trimethylmethylen (Peak 178, siehe Tab. 5.7 und Anhang 9.2.1.9) zurückgeführt werden (siehe auch [11]).

Der weiter oben diskutierte Quotient aus Peakhöhe der Carbonylbande und gemittelter Peakhöhe der (C-H)-Deformationsschwingungen bei 1455 cm^{-1} und 1375 cm^{-1} ist für La Toca-Bernstein (1.36) und den unbekanntem Bernstein (1.40) trotz

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

des postulierten unterschiedlichen Alters sehr ähnlich, während der Palo Alto-Bernstein (1.09) kleinere Anteile von Carbonylschwingungen aufweist. Anders als bei den olefinischen (C-H)-Deformationsschwingungen bei 887 cm^{-1} lässt sich aus den Quotientenwerten kein eindeutiger Trend ablesen. Der Fingerprint-Bereich stimmt bei den betrachteten dominikanischen Harztypen gut überein, so dass von einer sehr engen botanischen Verwandtschaft der Harze ausgegangen werden kann.

Succinit aus dem Baltikum (BB) und Succinit aus dem Bitterfelder Braunkohlentagebau (BT) sind nach dem Verlauf der gemittelten FTIR-Spektren (s. Abb. 5.30) quasi identisch - abgesehen von Unterschieden in der (O-H)-Deformationsbande bei 1640 cm^{-1} (Wasserspuren). Die (C=O)-Valenzschwingungsbande liegt im Bereich der Ester (Absorption bei 1734 cm^{-1} , außerdem

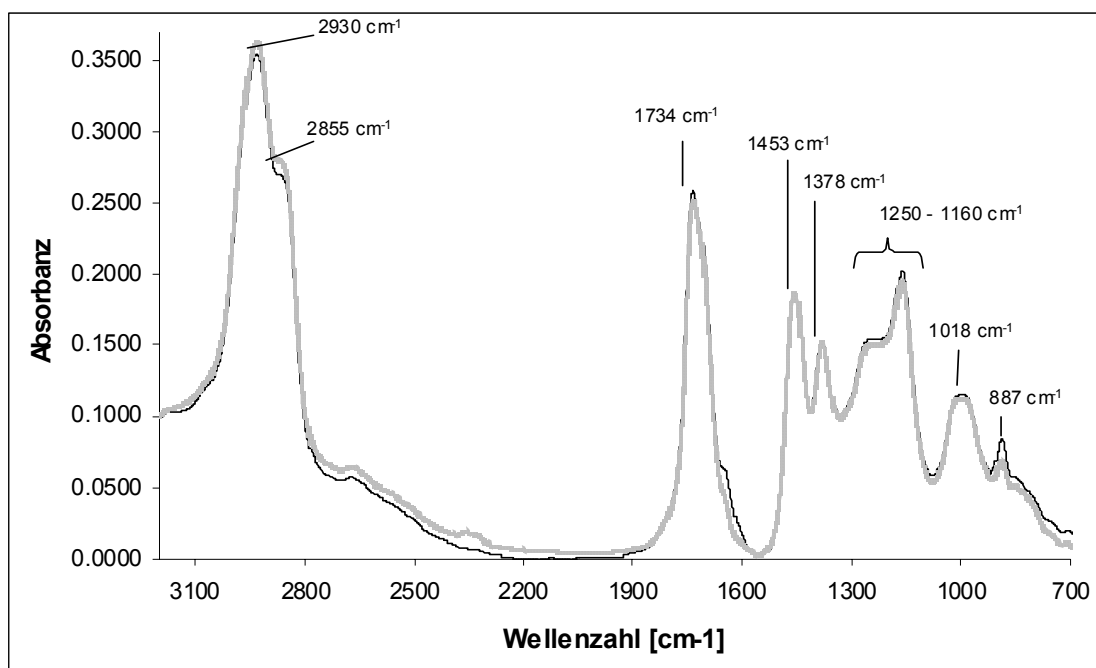


Abb. 5.30: FTIR-Absorbanzspektren von Bitterfelder (grau) und Baltischem Succinit (schwarz) (aufgenommen als KBr-Pressling).

starke (C-O)-Banden zwischen 1250 und 1100 cm^{-1} , siehe Anhang 9.2.2.5). Aber auch Ketone und Carbonsäuren (Absorption bei 1710 cm^{-1}) liegen im Succinit vor (vgl. Tab. 5.8). Der Wellenzahlbereich zwischen 1250 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} ist vom Verlauf her derart charakteristisch für Succinit, dass das Vorhandensein dieser sogenannten „Baltischen Schulter“ [12] ein hinreichendes Kriterium für eine Zuordnung unbekannter Proben zu diesem Harztyp darstellt.

Alkohole wie die monoterpenoiden Cineol, Fenchol, Borneol, Terpeneol (vgl. Tab. 5.8) und Hemisuccinate (vgl. [51]) sind im Succinit bekanntermaßen enthalten. Die

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

entsprechenden (C-O)-Valenzschwingungen bei 1018 cm^{-1} sind in den FTIR-Spektren enthalten. Es gibt eine Reihe von Hinweisen auf olefinische Anteile wie die Schulter der (C-H)-Valenzschwingung bei 3078 cm^{-1} , die Schulter im (C=C)-Valenzschwingungsbereich bei 1605 cm^{-1} bis 1590 cm^{-1} (die in einzelnen Succinit-Spektren deutlicher in Erscheinung tritt als in den gemittelten Spektren), die Peaks von (C-H)-Deformationsschwingungen bei 978 cm^{-1} und 887 cm^{-1} , sowie die schwach ausgeprägte Schulter bei 796 cm^{-1} und die Peaks bei 746 cm^{-1} und 705 cm^{-1} . Einige dieser Absorptionsbanden könnten prinzipiell auch auf aromatische Anteile zurückzuführen sein. Sowohl die Py-GC-MS-Resultate als auch das Ausbleiben weiterer typischer Absorptionen bei 825 cm^{-1} und 751 cm^{-1} (vgl. Anhang 9.2.2.5) lassen aber keine erheblichen aromatischen Anteile vermuten.

Im folgenden wird für eine Auswahl von Harztypen aufgezeigt, wie sich durch Isoformierung (Variation der Temperatur, experimentelle Bedingungen: s. Kap. 4.2.2) die Zusammensetzung der Harze ändert. Abb. 5.31 zeigt die FTIR-Spektren für Succinit (BB).

Das Verhältnis zwischen (C-H)-Valenzschwingungen (Peakmaximum um 2930 cm^{-1}) und den (C=O)-Valenzschwingungen (Peakmaximum um 1725 cm^{-1}) steigt mit steigenden Temperaturen ab 300°C deutlich an. Die in Anhang 9.2.2.5 gelisteten aliphatischen (C-H)-Valenzschwingungen bei 2960 , 2930 , 2872 und 2855 cm^{-1} zeigen ein unterschiedliches Temperaturverhalten. Bis einschließlich 350°C dominiert der Peak bei 2930 cm^{-1} (Methylenbande), ab 400°C werden dann offenbar vermehrt kürzerkettige Fragmente gebildet, da die Methylbande bei 2960 cm^{-1} hervortritt. Gleichzeitig ist die zweite Methylenbande bei 2855 cm^{-1} nicht mehr als Schulter erkennbar. Die Decarboxylierung (CO_2 -Peak bei 2340 cm^{-1}) setzt ab 150°C merklich ein. Parallel kommt es zu einer Veränderung der Carbonylbande, durch die die ohne Temperatureinwirkung überlagerten Ester- und Säurebanden (vgl. Anhang 9.2.2.5) als Komponenten sichtbar werden. Bevorzugt werden zunächst Säuregruppen decarboxyliert. Die COOH-Bande degeneriert bis 300°C sukzessive zu einer Schulter, während der Esteranteil bis 250°C relativ unverändert bleibt. Ab 300°C verändert sich dann auch die COOR-Bande durch Decarboxylierung. Das Peakmaximum bei einer

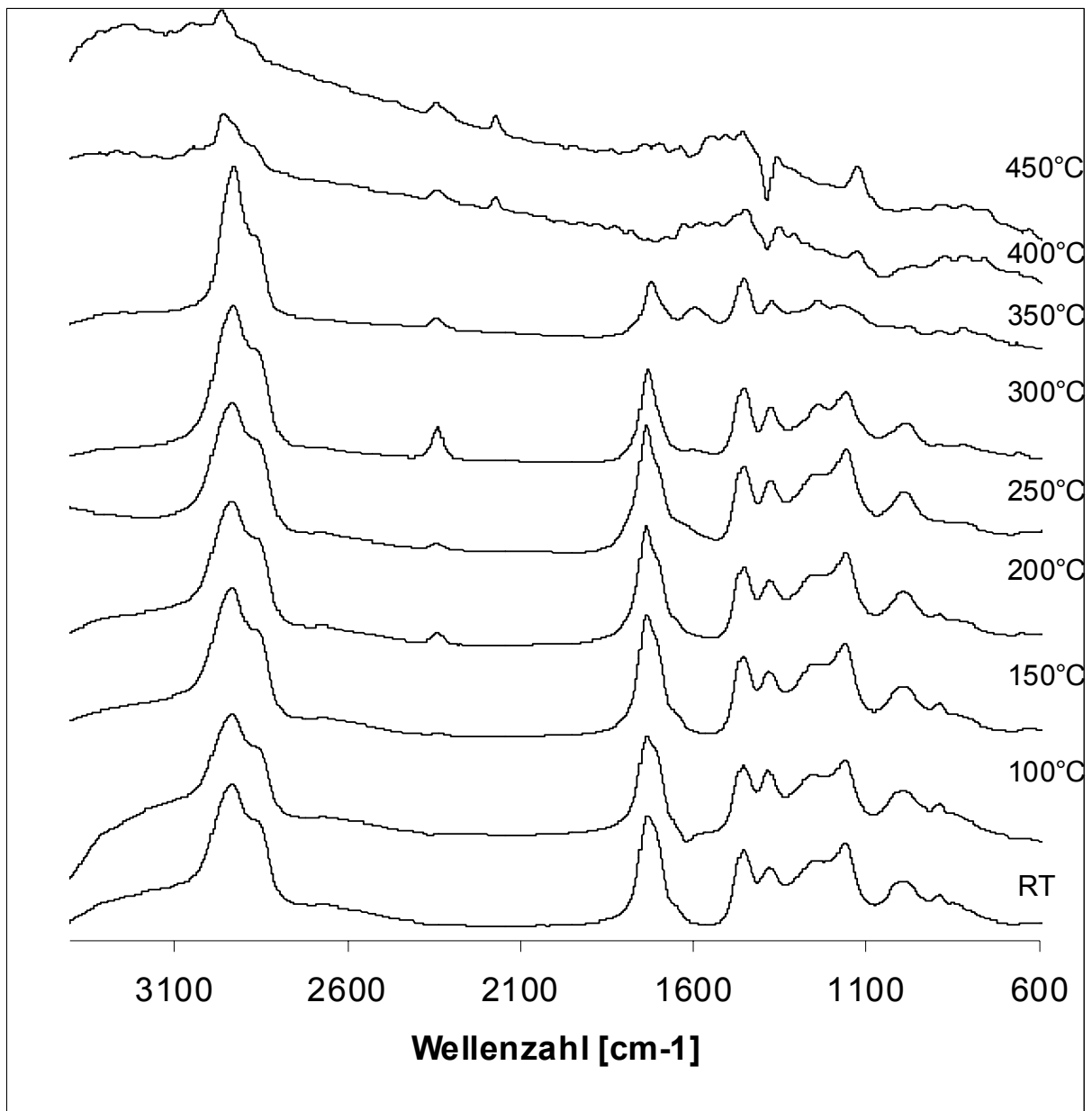


Abb. 5.31: FTIR-Absorbanzspektren von isoformiertem Succinit (BB), aufgenommen als KBr-Pressling. Die Isoformierung wurde an den Presslingen durchgeführt (experimentelle Bedingungen, siehe Kap.3.2.2)

Temperatur von 350°C ist etwas in den längerwelligen Bereich (1720 cm^{-1}) verschoben. Es ist anzunehmen, dass die verbleibenden Anteile in das Polymergerüst eingebunden sind. Entweder handelt es sich bei den noch verbliebenden C=O-Gruppen um Ketone oder aber die Ester liegen bei erhöhten Temperaturen als α,β -ungesättigte Ester oder Aryl-Ester vor. Letzteres stünde gut im Einklang mit dem Auftreten der (C=C)-Valenzschwingung bei 1590 cm^{-1} ab einer Temperatur von 300°C. Der thermische Abbau der Ester ab einer Temperatur von 300°C macht sich erwartungsgemäß auch im Bereich der (C-O)-Valenzschwingungen (1250 cm^{-1})

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

bemerkbar. Ab 300°C bis zur vollständigen Degeneration befindet sich das Peakmaximum bei 1237 cm⁻¹. Die Alkohol-Bande bei 1018 cm⁻¹ nimmt bereits bei 200°C merklich ab, während die bei Raumtemperatur mit der (C-O)-Valenzschwingung weitgehend überlagerte (C-H)-Deformationsschwingung von Olefinen oder Aromaten (978 cm⁻¹) bei höheren Temperaturen stärker hervortritt. Terminale (exocyclische) Doppelbindungen bei 887 cm⁻¹ nehmen bei höheren Temperaturen sukzessive ab, offenbar aufgrund einer Verlagerung in endocyclische Positionen (vgl. [12]). Generell wird kein großer Aromatisierungsgrad erzielt. Es sind zwei schwach ausgeprägte Peaks bei 852 und 816 cm⁻¹ in den Spektren enthalten, von denen der bei 816 cm⁻¹ der bei höheren Temperaturen beständige ist, während der bei 852 cm⁻¹ bereits bei 350°C verschwindet. Das Temperaturverhalten von Bitterfelder Succinit (BT) ist mit dem des baltischen Succinits (BB) vergleichbar.

Das Temperaturverhalten des jordanischen Bernsteins ist in Abb. 5.32 aufgeführt.

Die (C-H)-Valenzschwingungen verhalten sich bei Temperaturerhöhung quasi identisch mit dem oben beschriebenen Succinit. Auch das Verhältnis zwischen (C-H)-Valenzschwingungen und (C=O)-Valenzschwingungen erhöht sich bei 350°C sprunghaft entsprechend der Decarboxylierung. Der Anteil aliphatischer (C-H)-Valenz- und Deformationsschwingungen ist gegenüber Succinit aber deutlich größer, was mit der mit zunehmendem Alter bzw. Reifungsgrad stattfindenden Defunktionalisierung zusammenhängt. Anders als beim Succinit verhalten sich die Absorptionsbanden der (C=O)-Valenzschwingungen. Das Peakmaximum befindet sich bis zum vollständigen Abbau der carbonyltragenden Gruppen bei 1720 cm⁻¹. Die Schulter bei 1700 cm⁻¹ (COOH-Bande) wird nicht bevorzugt decarboxyliert, sondern erfährt erst eine merkliche Degeneration bei 350°C parallel zum thermischen Abbau der Ester. Das kann damit zusammenhängen, dass der Anteil nicht ins Polymergerüst eingebundener Säure- bzw. Estergruppen monomerer und damit auch flüchtiger Bestandteile aufgrund des deutlich höheren Alters im Vergleich zum Succinit deutlich reduziert ist. Auch das Peakmaximum der (C-O)-Valenzschwingung bei 1228 cm⁻¹ erfährt bei Temperaturerhöhung keine Verlagerung, da keine (erheblichen) Anteile an monomeren Estern vorhanden sind. Das steht auch im Einklang mit den Py-GC-MS-Resultaten (s. Abb. 5.12, Tab. 5.4). Auch die Alkoholbande bei 1020 cm⁻¹ bleibt

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

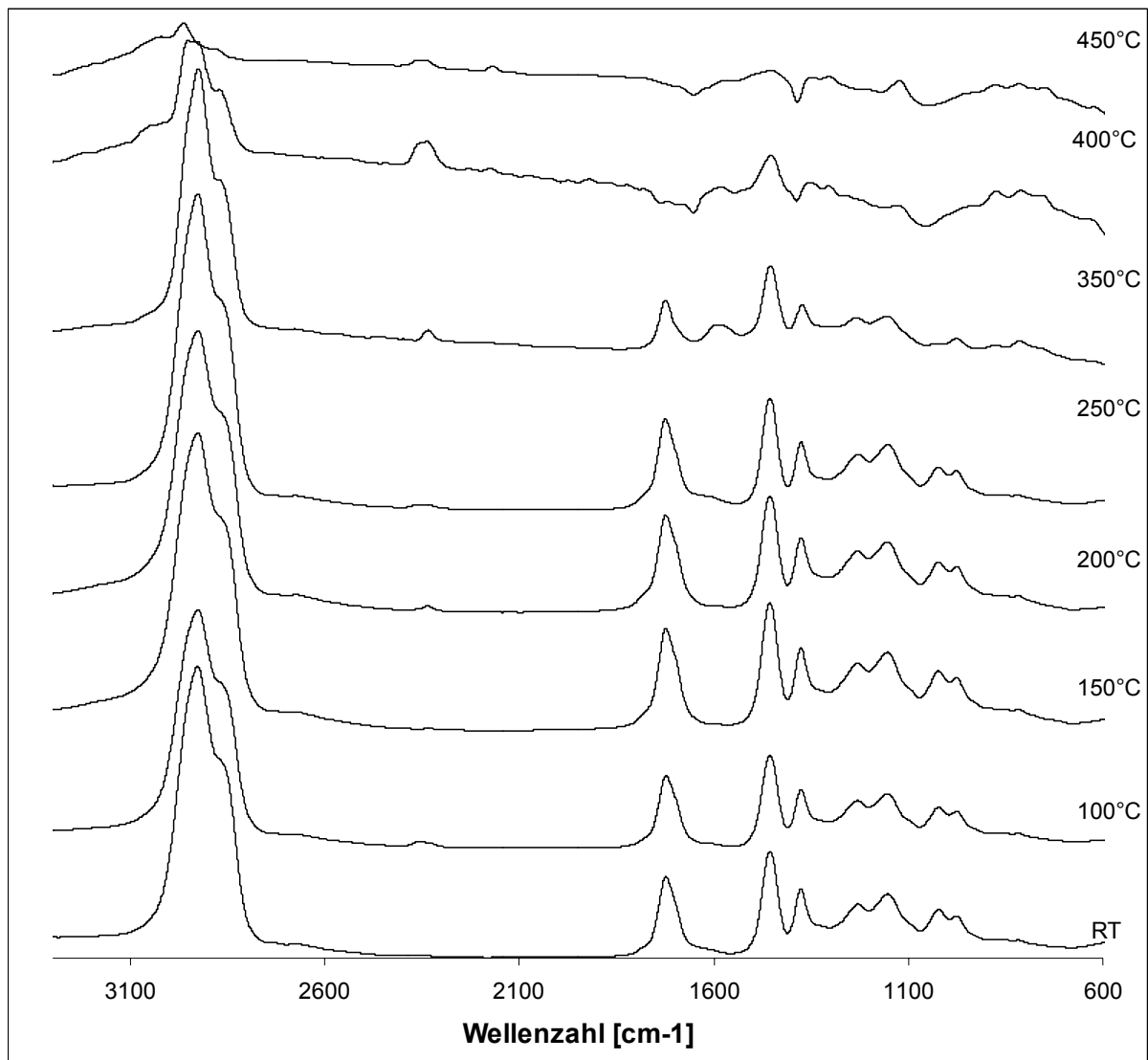
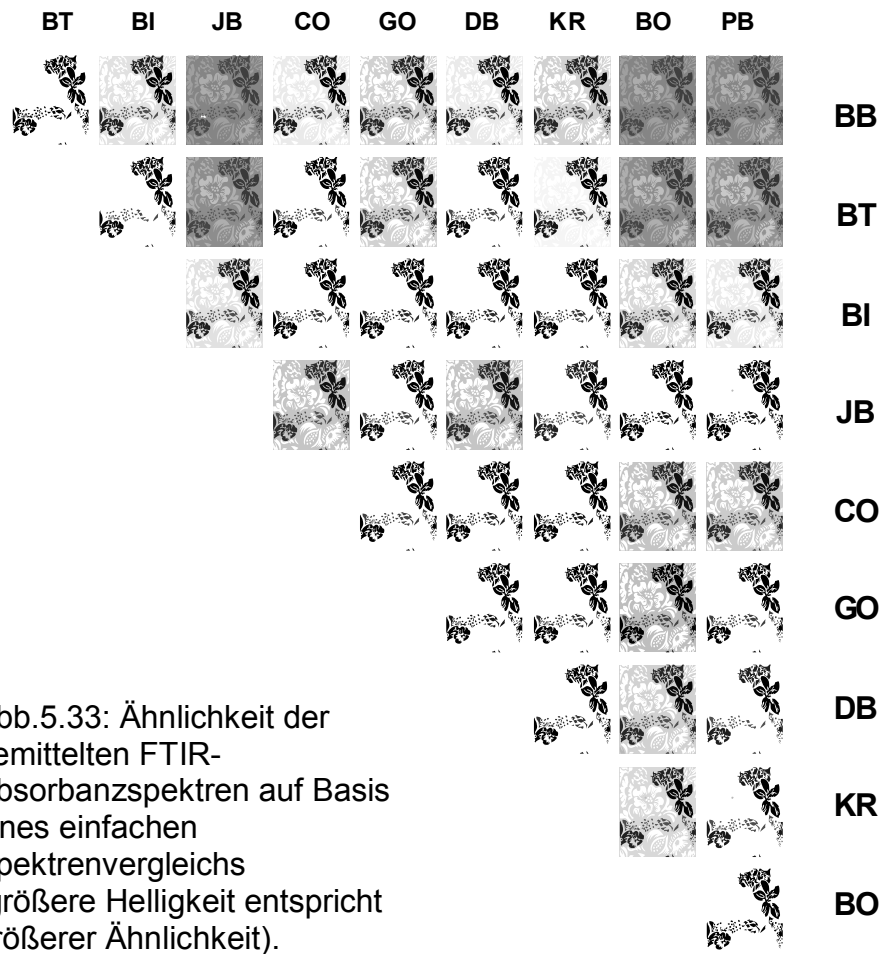


Abb. 5.32: FTIR-Absorbanzspektren von isoformiertem jordanischen Bernstein (JB), aufgenommen als KBr-Pressling. Die Isoformierung wurde an den Presslingen durchgeführt (experimentelle Bedingungen, siehe Kap.3.2.2)

möglicherweise aufgrund der verringerten monomeren/ flüchtigen Bestandteile bis 300°C erhalten und ist damit beständiger als die Alkoholbande beim Succinit.

Auf Basis eines einfachen Spektrenvergleichs aller Harztypen untereinander soll im folgenden die Ähnlichkeit zwischen Harzen aufgezeigt werden. Dazu wurden die Differenzen der normierten Mittelwertspektren quadriert und über den Wellenzahlbereich von 1800 bis 700 cm⁻¹ aufsummiert (vgl. Ähnlichkeitsmaße, [166]). Die erhaltenen Werte wurden bildlich derart umgesetzt, dass die Ähnlichkeit zwischen den Mittelwertspektren mit der Helligkeit einer willkürlich gewählten Graphik linear korreliert ist. Aus Abb. 5.33 geht hervor, dass beispielsweise jordanischer Bernstein (JB) und Succinit (BB, BT) sehr unterschiedliche Mittelwertspektren aufweisen,

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen



während philippinischer Bernstein (PB) und Borneo-Bernstein (BO) oder Golling-Bernstein (GO) und jordanischer Bernstein (JB) sich vergleichsweise ähnlich sind. Einige der Ergebnisse, die zuvor aus der Interpretation der FTIR-Absorbanzspektren abgeleitet wurden, spiegeln sich somit auch in diesem bildlichen Vergleich wieder. Andererseits finden sich in Abb. 5.33 auch genügend Beispiele für schlechte Übereinstimmungen, die nicht mit den Ergebnissen der Arbeit in Einklang zu bringen sind, wie beispielsweise die „Ähnlichkeit“ zwischen Golling-Bernstein (GO) und Krantzit (KR) oder auch Borneo-Bernstein (BO) und jordanischem Bernstein (JB). Dieser einfache Algorithmus des Spektrenvergleichs stößt – viel stärker noch als ein visueller Spektrenvergleich – an Grenzen, die daraus resultieren, dass keine optimale Berücksichtigung der Analysendaten stattfindet. Im Falle des visuellen Spektrenvergleichs hängt das mit der Fülle an Informationen/ Merkmalen zusammen, die in einem einzigen Spektrum anfallen und der zwangsläufig subjektiven Gewichtung einzelner Merkmale daraus. Im Falle des einfachen Algorithmus zum

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Spektrenvergleich hängt es mit der Tatsache zusammen, dass die zahlreichen Merkmale (Intensitäten der einzelnen Wellenzahlen) auf ein einziges Summenmerkmal reduziert wurden und somit eine sehr undifferenzierte Betrachtung der Ähnlichkeit erfolgt.

Im nächsten Kapitel soll auf Basis von chemometrischen Verfahren wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA) mit anschließendem überwachten Lernen und der linearen Diskriminanzanalyse (LDA) geeignete Modelle für eine Mustererkennung erstellt werden.

5.2.2 Klassifikation der fossilen Harztypen auf Basis multivariater Verfahren

Im folgenden werden aus den eingemessenen FTIR-Spektren Klassifikationsmodelle für die betrachteten Harztypen erstellt, welche auf multivariater Auswertung basieren. Dabei ist von Interesse, ob und inwieweit sich die in Kap. 5.1.3 erzielten Klassifikationsergebnisse der Py-GC-MS-Daten auch auf FTIR-Modelle übertragen lassen. Dabei kommt zunächst die Hauptkomponentenanalyse (PCA, vgl. Kap. 4.3.2) zum Einsatz, die die dominanten Unterscheidungsmerkmale zwischen Harztypen hervorhebt und die Spektren als Punkte im Hauptkomponentenraum darstellt. Die Daten werden im weiteren Verlauf auch mittels hierarchischer Clusteranalyse (HCA) ausgewertet. In einem weiteren Schritt geht es darum, über eine Festlegung von Toleranzgrenzen die Zugehörigkeit zu Typen zu definieren und das Klassifikationsmodell gegen unbekannte Proben zu testen. Zu diesem Zweck wird die lineare Diskriminanzanalyse (LDA) verwendet. Auf diese Weise können auch Ähnlichkeiten zu rezenten Harztypen überprüft werden und also möglicherweise botanische Verwandtschaften aufgedeckt werden.

Die FTIR-Rohspektren werden zunächst durch Glättung, 1. Ableitung und Normierungsschritte bearbeitet, um Störeffekte wie Rauschen, Korngrößeneffekte und Basislinieneffekte weitestgehend zu kompensieren.

Insgesamt werden 251 Spektren herangezogen.

Der Bereich der (C-O)-Valenzschwingungen der normierten Derivativspektren ist in Abb. 5.34 aufgeführt. Die unterschiedlichen Harztypen werden jeweils in einer eigenen Farbe dargestellt und heben sich teilweise deutlich voneinander ab. Neben dem

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Fingerprintbereich (1500 bis 700 cm^{-1}) fließt auch der (C-H)-Valenzschwingungsbereich (3100 bis 2780 cm^{-1}) und der (C=O)-Valenz-

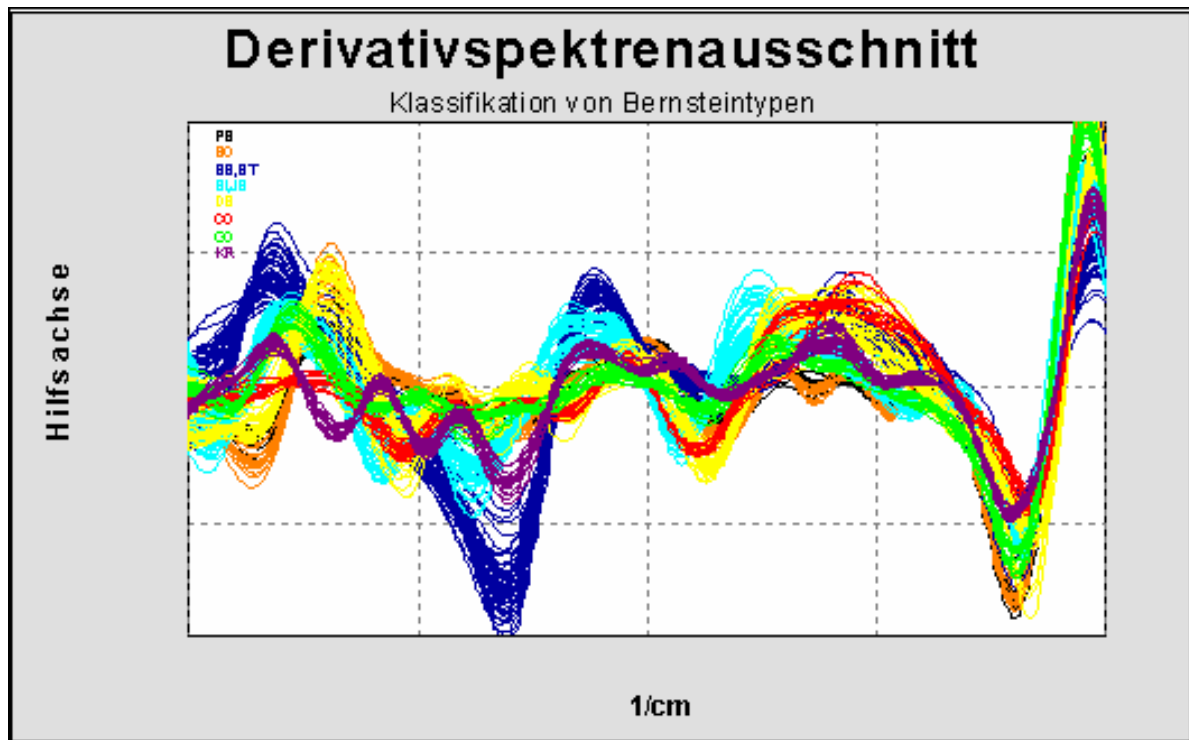


Abb. 5.34: FTIR-Derivativspektrenausschnitt als Fingerprintbereich für die chemometrische Klassifikation

schwingungsbereich (1780 bis 1590 cm^{-1}) in die Modellerstellung ein. Der Bereich der (O-H)-Valenzschwingungen wird nicht berücksichtigt, um störende Varianzen durch schwankende Feuchtegehalte auszuklammern.

Sechs Hauptkomponenten (PC`s) erklären 89.5 % der Varianz in den Daten.

Die kumulative Varianz der ersten 4 Hauptkomponenten beträgt 81.1 %. In Abb. 5.35 sind 2-dimensionale Scoreplots aufgeführt, die zeigen, dass die meisten Harztypen deutlich gegeneinander abgrenzbar sind. Der philippinische Bernstein (PB) lässt sich durch die PC-2 vom Borneo-Bernstein (BO) trennen. Succinit (BB, BT) unterscheidet sich deutlich von den anderen Harztypen in den Faktorenwerten der PC-1. Krantzit (KR) hebt sich bei PC-3 deutlich von den anderen Harzen ab. Die 2-dimensionalen Scoreplots zeigen auch, dass jordanischer und birmesischer Bernstein (BI, JB) dem Golling-Bernstein (GO) relativ ähnlich sind. Copalin (CO) war über den Py-GC-MS-Fingerprint nicht signifikant von BI und JB zu unterscheiden. Die Nähe aller Araukariaceen-Harze BI, JB, CO und GO kommt beim FTIR-Fingerprint nur in PC-3

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

zum Ausdruck. Die Auftragung der Faktorenwerte aller Hauptkomponenten des PCA-Modells (Abb. 5.35 d) zeigt, dass nur die ersten 4 Hauptkomponenten zur Separation

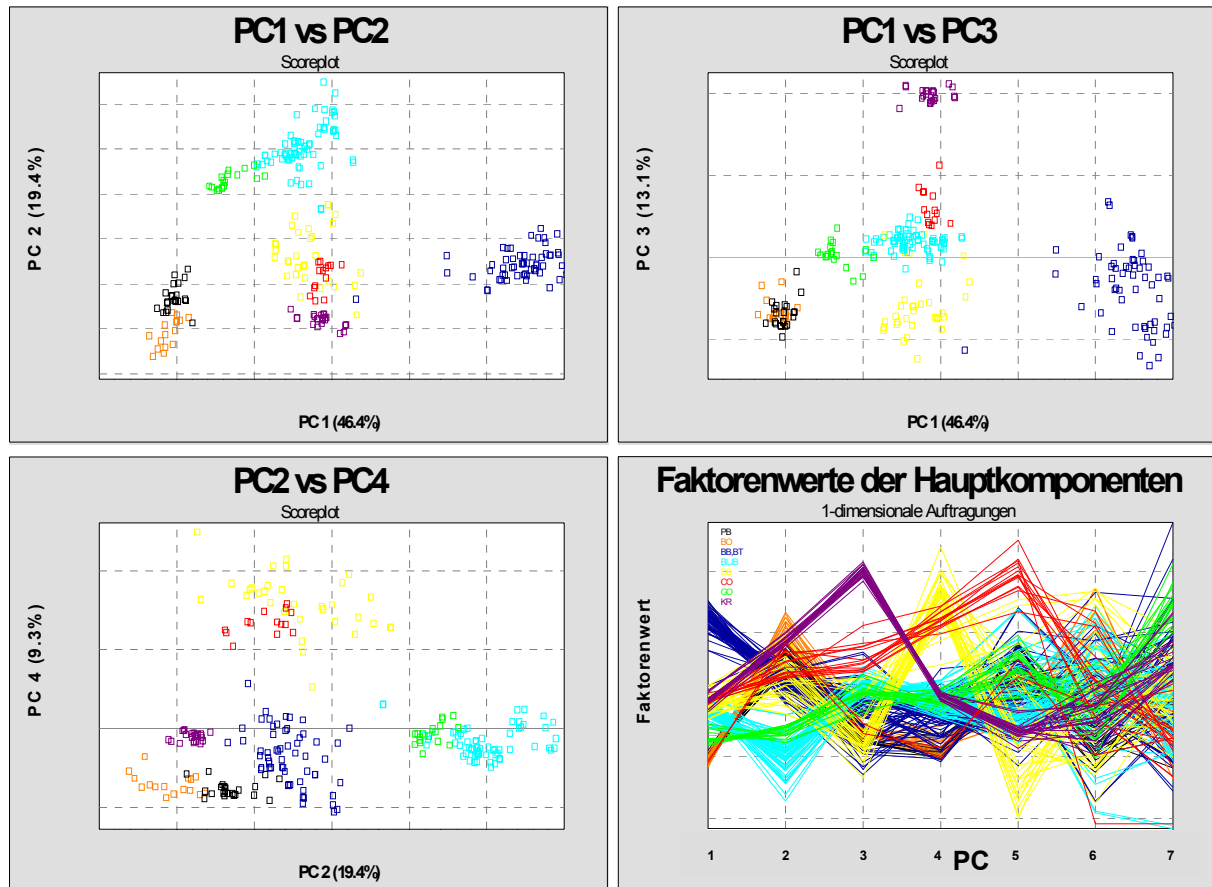


Abb. 5.35: Hauptkomponenten-Modell der FTIR-Daten. a) bis c): 2-dimensionale Score-Plots, d) Faktorenwerte für PC1 bis PC7. Das Modell unterscheidet 8 Cluster (KR: lila, GO: grün, DB: gelb, BI,JB: türkis, CO: rot, BB,BT: blau, BO: orange, PB: schwarz)

der Harztypen von Bedeutung sind. Im folgenden wird etwa ein Drittel (78 Spektren) der Objekte zur Validierung des PCA-Modells herangezogen. Die Festlegung der Toleranzbereiche (Clustergröße) um die im Hauptkomponentenraum geclusterten Spektren ist in Kap.4.3.2 erwähnt und erfolgt unter Einbeziehung der ersten 4 Hauptkomponenten. Mit der Festlegung der Toleranzbereiche kann auf Basis von Zuordnungsergebnissen der (bekannten) Test-Set-Proben zu den Harztypen die Leistungsfähigkeit des Klassifikationsmodells überprüft werden. Diese Art der Modellbeurteilung gehört zum Prinzip des überwachten Lernens (vgl. [108]).

Die Test-Set-Validierung ergibt, dass 76 von 78 dem Modell unbekannte Proben (97.4 %) korrekt klassifiziert werden. Lediglich zwei philippinische Bernsteine (CL24, CL34) liegen außerhalb des Toleranzbereiches und werden deshalb nicht identifiziert. Zur Beurteilung von Ausreißern wird wiederum ein zweiseitiger t-Test (vgl. [144]) durchgeführt, der auf Residual-Ausreißer und Leverage-Ausreißer prüft. Die Residual-

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Werte bei dem auf 6 Hauptkomponenten und 173 Spektren basierenden Modell ergeben sich aus den Informationen, die durch die für das Modell irrelevanten Hauptkomponenten (PC-7 bis PC-173) und die zugehörigen Faktorenwerten. (vgl. [110]) beschrieben werden. Residual-Werte ergeben sich durch Aufsummierung des Restspektrums über die Wellenzahlen und sollten im Idealfall vor allem Rauschanteile umfassen.

Die Durchführung der Ausreißer-Tests (P: 0.99, f: 173, t: 2,604) ergibt zwei Residual-Ausreißer (CL38, CL 88) und drei Leverage-Ausreißer (CL38, CL40, CL70), die für die nachfolgenden Betrachtungen aus dem Modell entfernt werden.

Die Klassifikation mittels HCA (Ward's Methode, quadrierte euklid. Distanz) ergibt ein Dendrogramm mit vergleichbaren Klassifikationsresultaten (Abb. 5.36): die Araukariaceen-Harze (JB, BI, GO, CO) bilden eng benachbarte Cluster. Jordanischer (JB) und birmesischer Bernstein (BI) sind wie auch bei der Klassifikation der Py-GC-MS-Daten nicht zu separieren. Das gleiche gilt auch für Succinit aus Bitterfeld (BT) und dem Baltikum (BB). Krantzit (KR) und die asiatischen Harze (PB, BO) unterscheiden sich deutlich von den anderen Harzen. Philippinischer und Borneo-Bernstein lassen sich weitestgehend separieren. Die Tortendiagramme in Abb. 5.36 basieren auf dem betrachteten Zusammenfassungsniveau (blaue Linie).

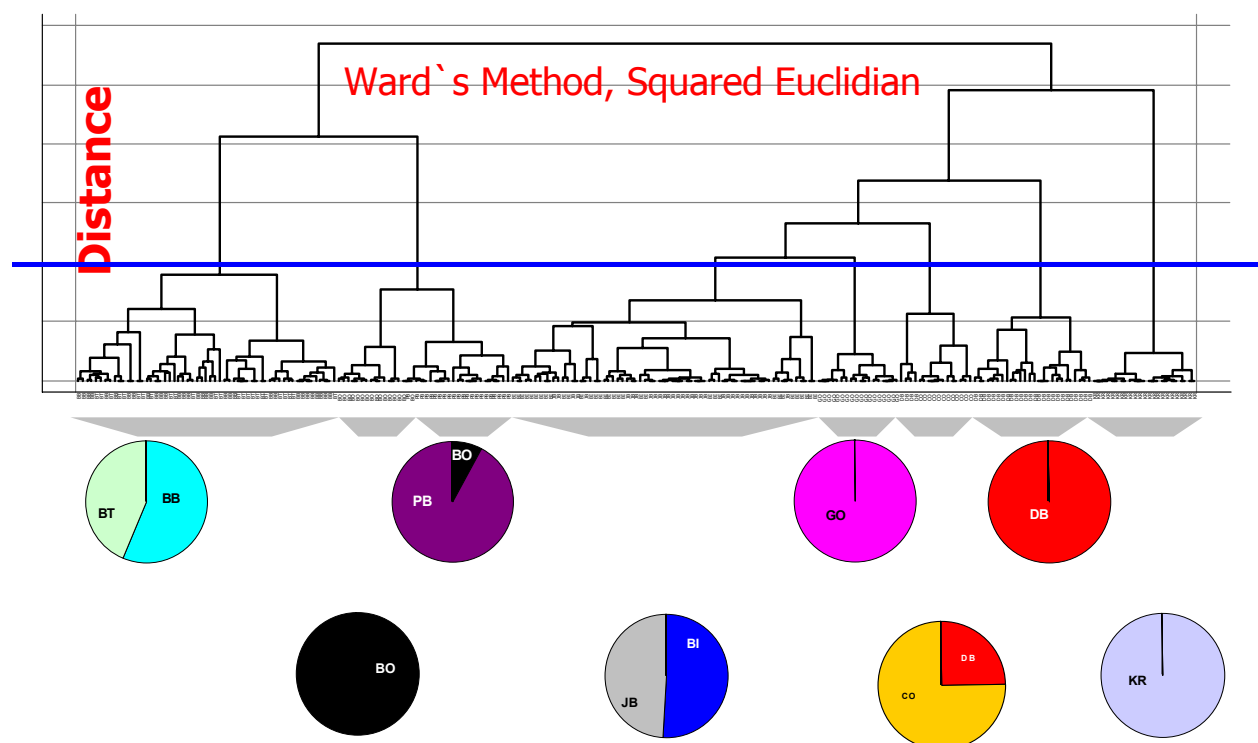


Abb.5.36: HCA-Modell der FTIR-Daten zur Klassifikation von fossilen Harztypen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Im folgenden soll die Klassifikation mittels linearer Diskriminanzanalyse (LDA) vorgenommen werden.

Anders als bei den fenstersummierten Pyrogrammen (vgl. Kap.5.1.3), wo durch die Aufsummierung und den Fokus auf einen Retentionszeitbereich eine Reduzierung der Variablenzahl herbeigeführt wurde, fallen bei den FTIR-Spektren jeweils 3600 Datenpunkte an. Eine Möglichkeit, ein LDA-Modell bei derart großer Variablenzahl zu entwickeln, besteht in einer Selektion von geeigneten Wellenzahlen für die Diskriminanzanalyse. Im folgenden werden stattdessen die extrahierten Faktorenwerte für die Hauptkomponenten genutzt, um die gesamte dominante Varianz in die Diskriminanzanalyse einfließen zu lassen.

Anschließend werden rezente Harze und isoformierte Harze gegen das Modell vorhergesagt, um auf diese Weise botanische Verwandtschaften und diagenetische Einflüsse auf die Klassifikation abzuschätzen.

Die nach den Ausführungen in Kap.4.3.4 zur Durchführung einer LDA wünschenswerte Normalverteilung der FTIR-Daten ist nach den Parametern Schiefe (Skewness, vgl. [119]) und Wölbung (Kurtosis, vgl. [119]) der Häufigkeitsverteilungen gegeben (siehe Anhang 9.2.2.6 bis 9.2.2.8).

Die Klassifikationsresultate der LDA (an 245 Objekten) sind noch überzeugender als die der bisher betrachteten Verfahren, da auch Harztypen wie BI und JB sich gut separieren lassen (rund 90 % der Vorhersagen dieser Subtypen korrekt). Werden BB und BT sowie JB und BI zu jeweils einem Harztyp zusammengefasst, werden abgesehen von zwei dominikanischen Bernsteinen (CL3b, CL3d), die fälschlicherweise als Copalin (CO) eingestuft werden, alle Proben korrekt klassifiziert.

Die Vorhersagen für die rezenten und isoformierten Harze sind in Tab.5.11 aufgeführt. Die australisch-neuseeländischen Kopalharze (AK) werden nicht erwartungsgemäß vorhergesagt. Nach [54] gehören die australischen Kopalharze der Gattung *Agathis* zu den Araukariaceen, zu denen nach den bisherigen Ergebnissen auch BI, JB, CO und GO zu zählen sind. Auch wurde die botanische Verwandtschaft von *Agathis australis* und Succinit (BB, BT) diskutiert [51, 54]. Die LDA stuft die australisch-neuseeländischen Kopalharze zwar als Harze der Klasse I ein, aber die Nähe zu den fossilen Araukariaceenharzen BI, JB, CO, GO wird allenfalls für CL153 deutlich, das als Copalin (CO) vorhergesagt wird, damit aber im Widerspruch zu den Vorhersagen des Diskriminanzmodells der Pyrogrammdaten (Kap.5.1.3) steht. Die Polymergerüste

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

von australischem Kopal und Succinit sind offenbar aufgrund des Fehlens von Bernsteinsäure als Netzbildner im Kopal zu unterschiedlich.

Tab. 5.11: Vorhersageergebnisse für die mehrheitlich rezenten und isoformierten Harze auf Grundlage der überwachten Klassifikation

Probenbezeichnung	Herkunft	LDA	PCA
BC7a_0	AK	DB	<none>
BC7b_0	AK	DB	DB
BC7b_1	AK	DB	DB
CL153_0	AK	CO	DB
CL153_1	AK	CO	BB, BT
CL155_0	AK	DB	DB
CL155_1	AK	DB	CO
CL155_2	AK	DB	<none>
CL157_0	DH	GO	<none>
CL157_1	DH	GO	DB
CL157_2	DH	GO	DB
cl54	DH	PB	<none>
cl60	DH	GO	<none>
CL198	DH*	PB	BO
CL199	DH*	PB	BO
CL200	DH*	PB	BO
CL2d_0	MK	DB	<none>
CL2d_1	MK	DB	DB
CL2e_0	MK	DB	<none>
CL2e_1	MK	DB	DB
CL2e_2	MK	DB	DB
CL2f_0	MK	DB	<none>
CL2f_1	MK	DB	DB

*Liang-Formation (Pliozän)

Von den rezenten Dammarharzen wird ausschließlich CL54 mit den fossilen Dammarharzen in Verbindung gebracht (siehe Tab. 5.11). Das ist insofern interessant, als die GPC-Kurven für CL54 (Kap.5.4, Abb. 5.59) eine Verteilung aufzeigen, die denen der fossilen Harze weit näher kommt als es für CL60 der Fall ist. Außerdem werden fossile pliozäne Dammarharze der Liang-Formation (CL198-CL200) den miozänen Dammarbersteinen (BO, PB) zugeordnet.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Der Grund für das Nicht-Erkennen eines botanischen Zusammenhangs zwischen rezenten und fossilen Dammarharzen mittels FTIR-LDA-Modell ist damit offenbar auch auf Unterschiede im Polymergerüst (Polymerisationsgrad) zurückzuführen.

Bei den Madagaskar-Kopaln (MK) wird generell die Nähe zu den dominikanischen Bernsteinen deutlich, da alle rezenten afrikanischen Kopaln – ob isoformiert oder direkt vermessen – als dominikanischer Bernstein eingestuft werden. Das entspricht auch den veröffentlichten botanischen Zuordnungen, die dominikanischen Bernstein zu den Angiospermen der Gattung *Hymenaea* zählen [42, 153] und damit in enge botanische Verwandtschaft mit afrikanischen Kopalharzen bringen.

Ein Nachteil der LDA besteht darin, dass generell Zuordnungen erfolgen, auch wenn die Unterschiede der rezenten Harze zu den einkalibrierten fossilen Harzen groß sind. Das oben beschriebene PCA-Modell (Abb. 5.35) lässt sich über eine Definition von Toleranzgrenzen, die statistisch abgesichert sind, für eine Zuordnung rezenter Harztypen verwenden. Rezente Harze, die signifikant von den Bernsteinen abweichen, werden keinem der Bernsteintypen zugeordnet. In Tab. 5.11 sind die Ergebnisse dieser Zuordnungen den LDA-Ergebnissen gegenübergestellt. Für australische Kopalharze (AK) und asiatische Dammarharze (DH) ergeben sich mittels PCA-Zuordnung keine plausibleren Ergebnisse. Dagegen zeigen die Zuordnungen der afrikanischen Kopalharze (MK), dass eine Isoformierung die Ähnlichkeit zwischen Kopal und Bernstein erhöht, da nur isoformierte Harze innerhalb des Clusters des dominikanischen Bernsteins angeordnet werden.

Das macht auch der spektrale Vergleich zwischen (isoformiertem) Madagaskarkopal (MK) und dominikanischem Bernstein (siehe Abb. 5.37) deutlich. Isoformierung führt hier zu einer Annäherung der Spektren zwischen Kopal und Bernstein. Die Pfeile deuten Trends an, die sich mit zunehmender Isoformierungsdauer vollziehen.

Eine Diskussion der Ergebnisse von Py-GC-MS-, FTIR- und DTA- und TG-Klassifikation hinsichtlich der Einstufung von rezenten Harzen erfolgt am Ende von Kap. 5.3.2.

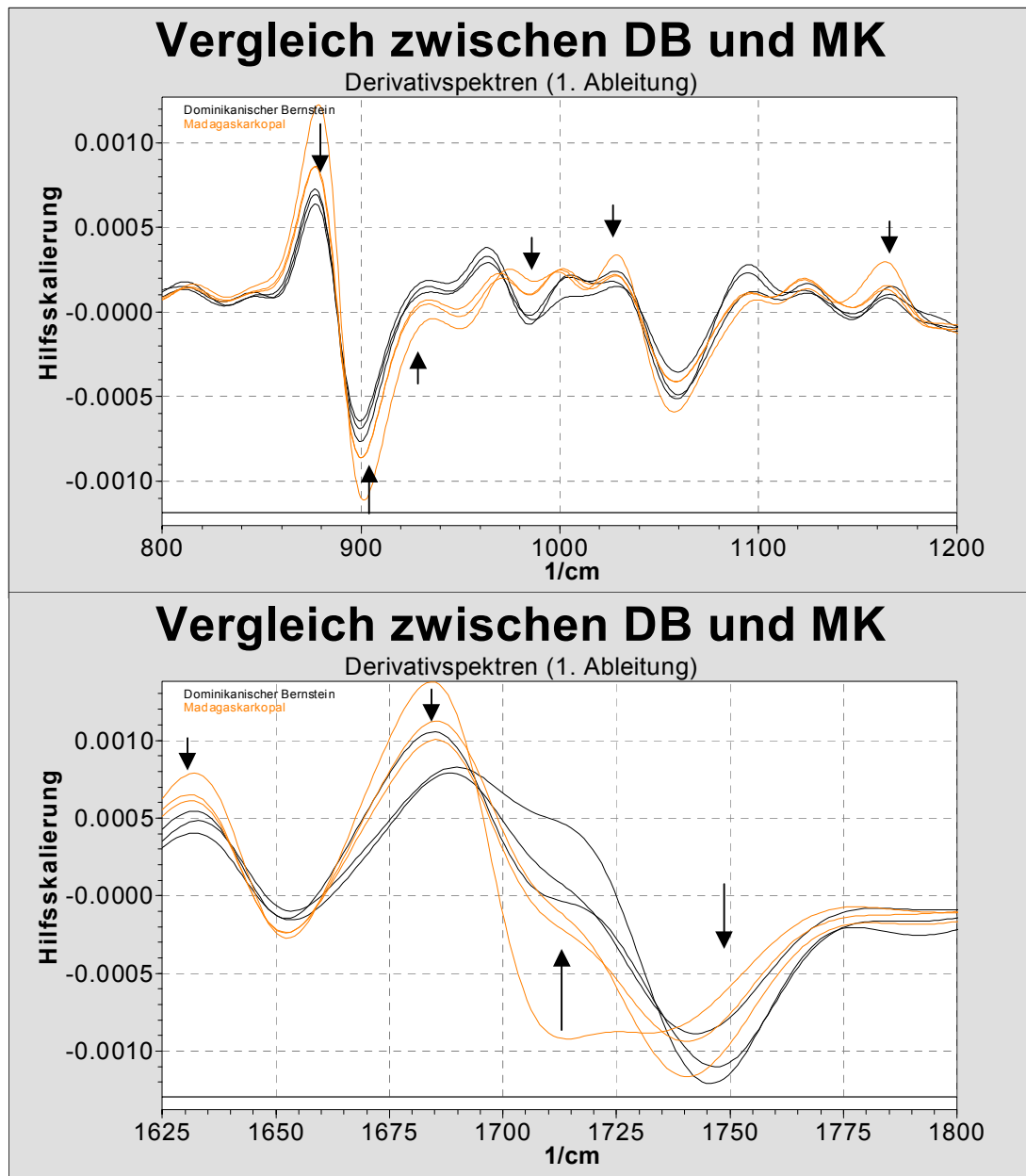


Abb. 5.37: Vergleich von FTIR-Derivativspektren-Ausschnitten von Madagaskar-Kopal und dominikanischem Bernstein. Die Pfeile weisen in Richtung zunehmender Reifungsdauer (0 h, 4080 h, 6800 h bei 403 K und 23 bar). Oben: (C-O)-Valenzschwingungs- und (C-H)-Deformationsschwingungsbereich. Unten: (C=O)- und (C=C)-Valenzschwingungsbereich.

5.3 Thermische Analyseverfahren

5.3.1 Einflussgrößen auf die Thermogramme

Gasart, Partikelgröße, Substanzmenge und Temperaturprogramm haben einen Einfluss auf den Verlauf der Thermogramme. Sie werden, um unter vertretbarem Aufwand größtmögliche Reproduzierbarkeit zu erzielen, entsprechend den Angaben in Kap.4.2.3 konstantgehalten.

Die Wahl der Gasatmosphäre kann einen großen Einfluss auf die Signalform der Thermogramme haben. In Abb. 5.38 sind DTA-Wiederholmessungen unter Argonatmosphäre und synthetischer Luft dargestellt. Die Inertgasatmosphäre lässt Temperaturbereiche erkennen, in denen endotherme Prozesse stattfinden wie die Verflüchtigung von Komponenten bzw. Pyrolysefragmenten, während in synthetischer Luft im wesentlichen signalintensivere exotherme Verbrennungsprozesse unter CO_2 -Entwicklung stattfinden.

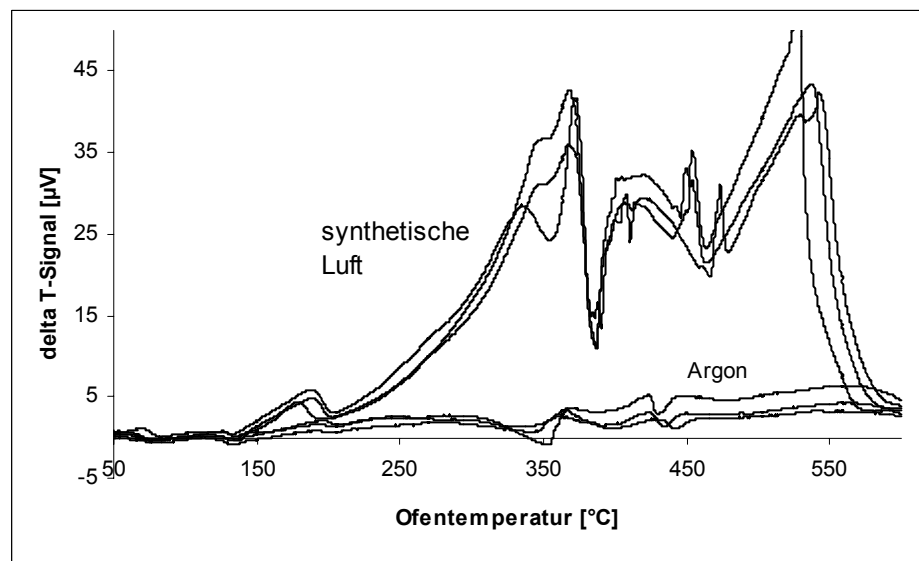


Abb. 5.38: Einfluss der Gasatmosphäre auf den Signalverlauf der DTA-Kurven von Borneo-Bernstein

Die mittlere relative Standardabweichung (RSD_{av}) für Wiederhol-Messungen unter Argonatmosphäre ist signifikant größer als für Messungen unter Luft. In Anbetracht der angestrebten multivariaten Fingerprint-Auswertung der Thermogramme wird deshalb synthetische Luft als Gas verwendet. Memory-Effekte durch Kontamination des Tiegelmaterials bzw. Ofenraums werden dadurch quasi ausgeschlossen, da die Probe bis auf einen anorganischen Rest vollständig verbrennt. In Ausnahmefällen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

werden zusätzlich Messungen unter Inertgasatmosphäre herangezogen, um die Interpretationsmöglichkeiten zu erweitern.

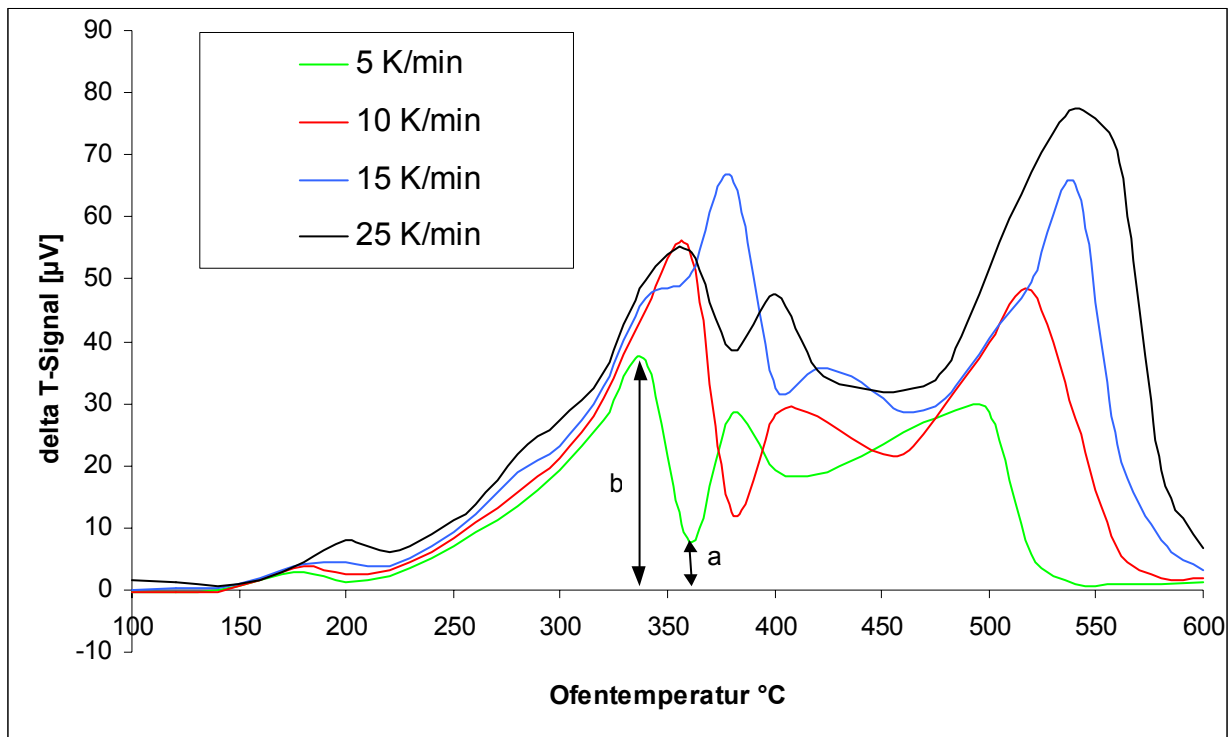


Abb. 5.39: Einfluss von Messsignalhöhe und Auflösung von der Heizrate bei DTA-Messungen eines Borneo-Bernsteins

Die Wahl der optimalen Heizrate stellt einen Kompromiss dar zwischen Messsignalhöhe (bei größeren Heizraten höher) und Auflösung (bei größeren Heizraten niedriger).

In Abb. 5.39 sind Messungen für Heizraten zwischen 5 und 25 K/ min aufgeführt. Die Zunahme der Signalhöhe und Peakbreite mit steigender Heizrate geht einher mit einer Verschiebung des Peakmaximums zu höheren Temperaturen. Der obere Messbereich für das DTA-Signal ist auf 100 µV begrenzt. Um die Wahrscheinlichkeit zu verringern, dass Peaks von stark exothermen Reaktionen bei 100 µV anschlagen, werden Heizraten von 15 K/ min und höher nicht verwendet. Die Auflösung aufeinanderfolgender Peaks errechnet sich aus dem Verhältnis des Abstands Basislinie-Sattelpunkt (a) zwischen den Peaks zur Peakhöhe des ersten Peaks (b) und wird in Prozent angegeben $[A = 100 \times (1 - (a/b))]$ [96]. Die Auflösung wird für die exothermen Peaks zwischen 300 und 450°C berechnet (siehe Abb. 5.39). Sie beträgt 80 % sowohl für 5 K/ min als auch für 10 K/ min sowie 50 % für 15 K/ min und 30 % für 25 K/ min. Für die weiteren Messungen wird eine Heizrate von 10 K/ min verwendet.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Aufgrund der spezifischen Positionierung der Thermoelemente und ihrer mehr oder weniger guten Ankopplung an die Probe entspricht die wahre Proben­temperatur nicht der tatsächlich gemessenen. Das hängt auch mit Wärmewiderständen am Tiegelboden (Dreipunktauflage) zusammen. Um hier zu Ergebnissen zu gelangen, die geräteunabhängig vergleichbar sind, wird eine Temperaturkalibrierung der STA 501 mit den für die Probenmessungen verwendeten Parametereinstellungen (siehe Kap.4.2.3) durchgeführt.

5.3.2 Charakterisierung des thermischen Verhaltens der fossilen Harztypen

Die Verläufe der TG-, DTG und DTA-Kurven lassen eine Reihe von Unterschieden zwischen den einzelnen Harztypen erkennen. Für Krantzit sind die Thermogramme in Abb. 5.40 aufgeführt. Bei den DTA-Kurven ist zusätzlich die Mittelwertkurve (rot) dargestellt. Die Verläufe der anderen Harztypen sind in den entsprechenden

Abbildungen im Anhang (9.2.3.2 bis 9.2.3.10) aufgeführt.

Dass die Unterschiede teilweise groß sind, wird beim Vergleich der Kurvencharakteristika deutlich, die sich aus den Mittelwertthermogrammen der einzelnen Harztypen ergeben (siehe Tab.5.12).

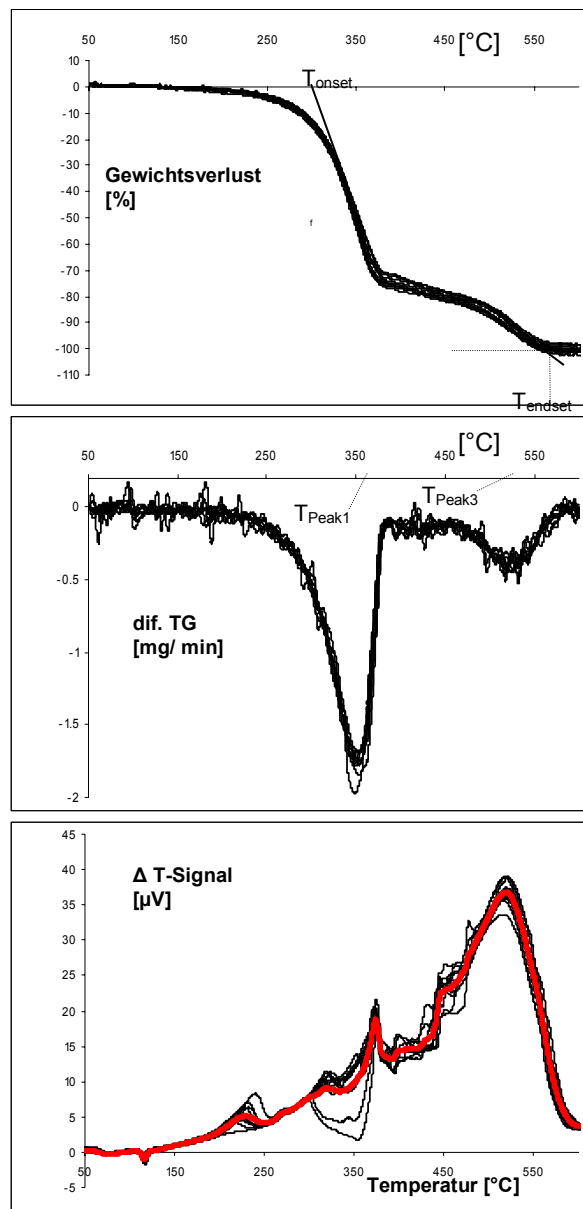


Abb.5.40: Thermogramme der gemessenen Krantzit-Proben. Oben: TG-Kurven mit T_{onset} und T_{endset} . Mitte: DTG-Kurven mit Peaktemperaturen
Unten: DTA-Kurvenverläufe mit Mittelwertkurve (rot).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Die onset-Temperaturen in den Thermogrammen, die sich aus den Schnittpunkten der extrapolierten Basislinien mit den extrapolierten Wendetangenten von thermischen Effekten ergeben [96], werden häufig als Kurvencharakteristika angegeben, da sie im Gegensatz zu Peaktemperaturen von DTG-Kurven kaum durch eine Variation von Heizrate oder Probenmenge beeinflusst werden.

Da sich einerseits die Basislinienverläufe in den TG-Kurven – abgesehen von der 0 % und 100 %-Linie – nicht mit hoher Genauigkeit festlegen lassen und andererseits sowohl Heizrate als auch Probeneinwaage während der gesamten Messreihen quasi konstantgehalten worden sind (vgl. Kap. 4.2.3), werden nachfolgend in erster Linie Peaktemperaturen von DTG-Kurven diskutiert. Darüber hinaus wird für jeden Harztyp die Temperatur angegeben, bei der der Gewichtsverlust 50 % beträgt sowie die endset-Temperatur, die sich aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Wendetangente des zuletzt vollzogenen thermischen Effektes mit der Basislinie ergibt [96]. TG-Kurven, die in relevanten Temperaturbereichen von Spikes (durch Erschütterung der Thermowaage) überlagert sind, werden nicht bei der Mittelwertberechnung berücksichtigt, da insbesondere die DTG-Kurven durch Spikes stark beeinflusst werden.

Philippinischer Bernstein (PB) und Borneo-Bernstein (BO), die in Kapitel 5.1.2 als Harztypen der Klasse II (vgl. Tab. 2.1) eingestuft worden sind und Krantzit (KR, Klasse III) zeigen ein von den übrigen Harztypen (Klasse I) sehr deutlich

Tab. 5.12: Kurvencharakteristika der Mittelwert-Thermogramme von unterschiedlichen fossilen Harzen

Typ	Kurvencharakteristika								
	T _{onset1} [°C]	T _{Peak1} [°C]	*GVR _{Peak1} [mg/min]	T _{Peak2} [°C]	*GVR _{Peak2} [mg/min]	T _{Peak3} [°C]	*GVR _{Peak3} [mg/min]	T _{50%} [°C]	T _{endset} [°C]
KR	305	355	-1.73	425**	-0.16	525	-0.42	349	560
BO	330	368	-2.10	417	-0.30	534	-0.43	365	559
PB	324	361	-1.80	411	-0.37	538	-0.60	368	551
BB	250	307	-0.52	404	-1.10	521	-0.63	410	562
BT	250	306	-0.53	402	-0.71	518	-0.68	414	559
DB	229	298	-0.36	415	-0.60	512	-0.70	424	545
GO	235	293	-0.67	393	-0.33	510	-0.79	397	552
CO	251	314	-0.44	414**	-0.39	500	-0.90	442	541
BI	269	314	-0.41	405	-1.76	512	-0.65	432	558
JB	274	313	-0.70	405	-0.30	510	-0.90	438	548
STABW***	8.70	5.66	0.05	9.43	0.05	5.00	0.13	13.31	10.10
RSD*** [%]	3.50	1.84	9.26	2.28	11.65	1.00	13.33	3.02	1.90

*GVR: Gewichtsverlustrate

**intensitätsschwach, schlecht aufgelöst

*** (n=6) Werte wurden an Thermogrammen von CO exemplarisch ermittelt

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

abweichendes Verhalten. Die T_{onset1} -Werte sind um etwa 40 bis 100°C höher als bei den übrigen Harztypen. Das äussert sich auch in den deutlich höheren Temperaturen T_{Peak1} . Der in diesen Harzen spät einsetzende Gewichtsverlust ist aber sehr stark ausgeprägt, was durch die hohen Gewichtsverlustraten ($\text{GVR}_{\text{Peak1}}$) deutlich wird. Das führt dazu, dass die $T_{50\%}$ -Werte für KR, PB und BO bei deutlich tieferen Temperaturen (um 360°C) erreicht werden als das für die Harze der Klasse I der Fall ist. Offenbar liegen für die Klassen unterschiedliche thermische Zersetzungsmechanismen vor, die mit der grundsätzlichen Polymerstruktur - Knäuel (PB, BO) oder Netzwerk (Harze der Klasse I) - zusammenhängen können. Die Typen PB und BO sind im Einklang mit den Py-GC-MS- und FTIR-Resultaten untereinander ähnlicher als gegenüber KR. Auch bei den Klasse I – Harzen lassen sich Untergruppen aufzeigen. Succinit aus dem Baltikum (BB) und aus Bitterfeld (BT) zeigen erwartungsgemäß ebenfalls übereinstimmende Kurvencharakteristika.

Ansonsten heben sich der birmesische (BI) und jordanische Bernstein (JB) noch deutlich von den anderen Harzen der Klasse I ab. Im Gegensatz zu Py-GC-MS- und FTIR-Resultaten, die kaum signifikante Unterschiede zwischen BI und JB erkennen lassen, offenbart die zweite Stufe in den TG-Kurven beider Harze interessanterweise eine signifikante Unterscheidungsmöglichkeit. Bei gleichen Werten für T_{Peak2} von 405°C ergeben sich für beide Harztypen sehr unterschiedliche $\text{GVR}_{\text{Peak2}}$ -Werte von – 1,76 mg/ min bzw. – 0,3 mg/ min (s. Tab. 5.12).

Generell lassen sich bei den fossilen Harztypen 3 Stufen in den TG-Kurven feststellen. Beim dominikanischen Bernstein (DB, siehe Anhang 9.2.3.6) ist die Varianz in den TG-Kurven am stärksten ausgeprägt. Auch die Hauptkomponentenanalyse der FTIR-Daten (s. Kap. 5.2.2) zeigte bereits eine große Varianz innerhalb des dominikanischen Bernsteins auf.

Die DTA-Kurven, die unter synthetischer Luftatmosphäre gemessen wurden, stellen im wesentlichen exotherme Verbrennungskurven dar. Durch die oxidative Zersetzung (Decarboxylierung) treten endotherme Effekte kaum in Erscheinung. Generell kommt es bei allen fossilen Harzen zum Auftreten von exothermen Peaks um 350°C bis 370°C, 400°C bis 430°C und 500°C bis 530°C (siehe Abb. 5.40 und Anhang 9.2.3.2 bis 9.2.3.10). Einige Harztypen (DB, KR, PB, BO) zeigen darüber hinaus noch exotherme Peaks oder Schultern unterhalb von 350°C. Die dominikanischen Bernsteine unterscheiden sich von den anderen Harzen der Klasse I durch die ausgeprägte exotherme Stufe um 150°C, die - noch nicht mit einem Gewichtsverlust verbunden - auf eine Nachvernetzung im Polymer zurückgeführt wird. Auch

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

mexikanischer Bernstein, der dem dominikanischen Bernstein botanisch sehr nahesteht [42], zeigt eine vergleichbare exotherme Stufe, wie sich anhand der Thermogramme einer Probe mexikanischen Bernsteins (CL187) herausgestellt hat.

Um die Interpretationsmöglichkeiten zu verbessern, wurden auch Proben unter

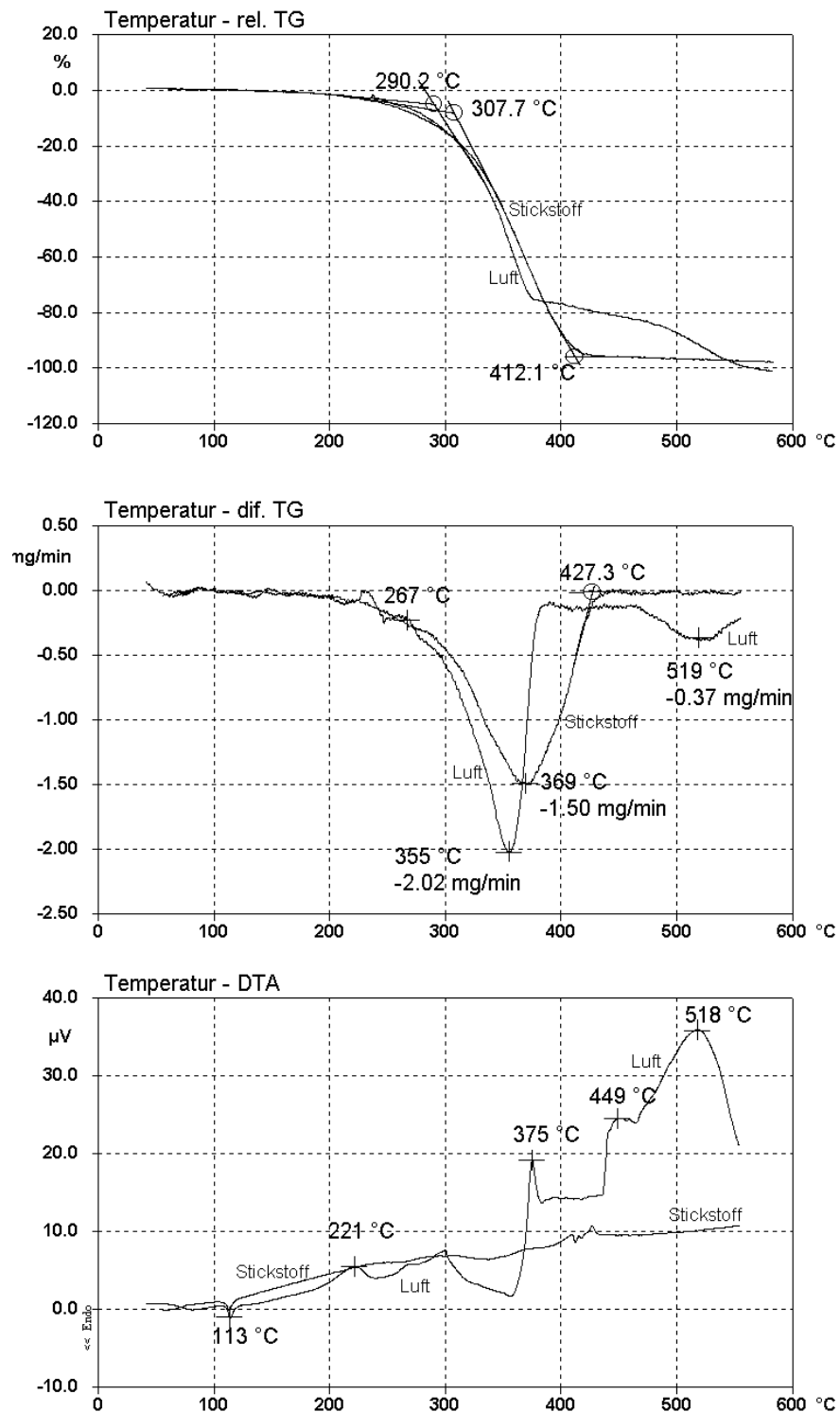


Abb. 5.41: Thermogramme der Krantzit-Probe CL181 bei unterschiedlicher Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Inertgasatmosphäre und nach Isoformierung vermessen. Interessanterweise wird die Stufe, die beim dominikanischen Bernstein um 150°C auftritt, auch durch den Isoformierungsprozess rezenter Harze der Klasse I (siehe Abb. 5.49, Abb. 5.50) hervorgerufen. Zunächst werden aber die Kurven der Harze der Klasse II und III diskutiert.

Die Abb. 5.41 und Abb. 5.42 zeigen, dass in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre unterschiedliche Zersetzungsmechanismen stattfinden. Unter Stickstoff findet eine 1-

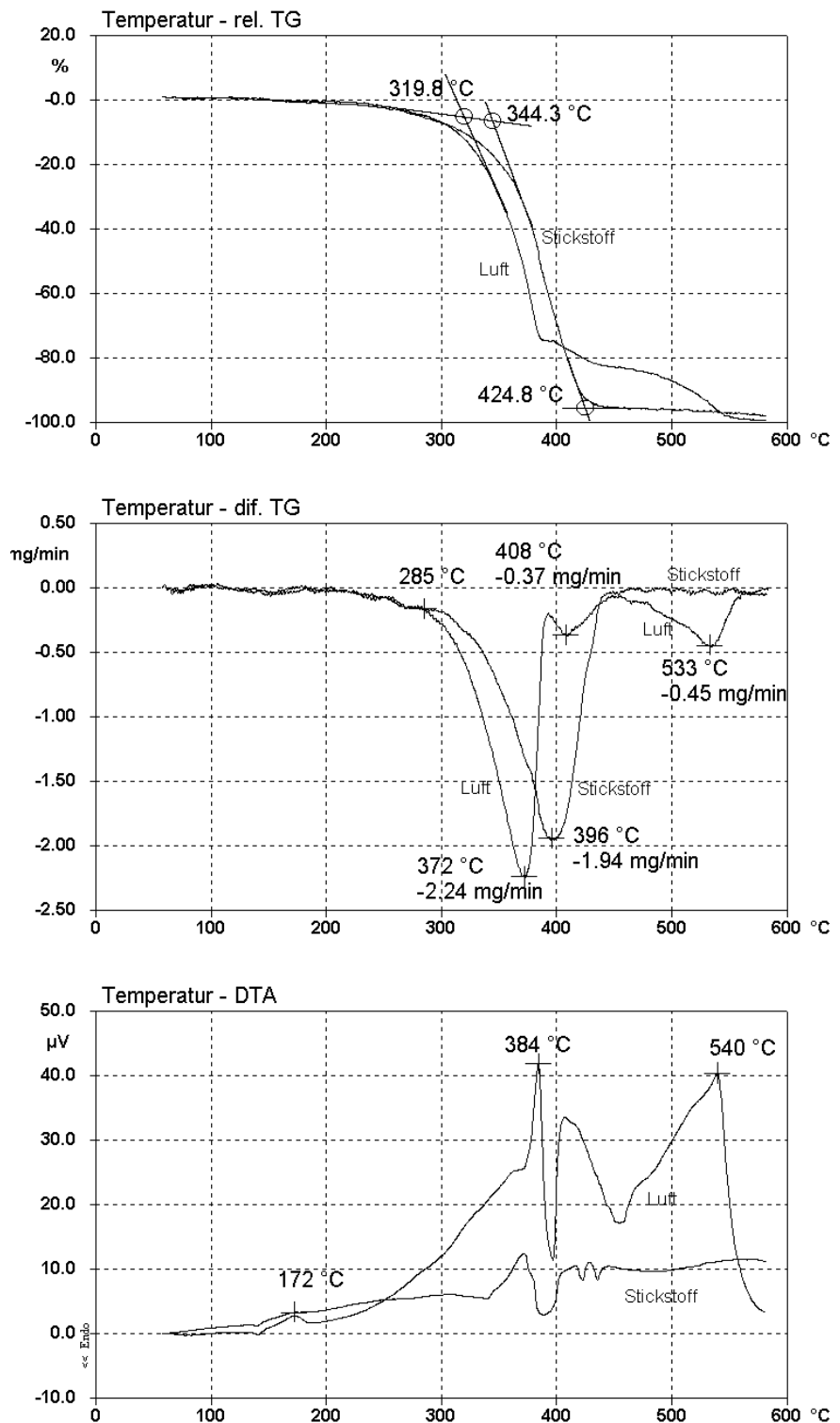


Abb.5.42:
Thermogramme des philippinischen Bernsteins CL21 bei unterschiedlicher Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

stufige Zersetzung dagegen unter synthetischer Luft eine 2-stufige (KR) bzw 3-stufige Zersetzung (PB, BO) statt.

Im Temperaturbereich bis etwa 300°C hat die Gasart quasi keinen Einfluss auf die TG-Kurvenverläufe. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von N₂ und synthetischer Luft sind übereinstimmende Effekte gerade im unteren Temperaturbereich der DTA-Kurven unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei 113°C lässt sich bei allen Krantzit-Messungen der Schmelzpeak einer kristallinen Komponente beobachten. Unter Bezug auf die Py-GC-MS-Resultate (Tab. 5.6) könnte es sich dabei um ein Zimtsäurederivat handeln (4-Methylhydrozimtsäure (98 %) hat einen Schmelzbereich von 115-117°C [154]). Die hauptsächlich amorphen Polymere erreichen bei weiter ansteigenden Temperaturen ihre Glasübergangstemperaturen T_g. Für Krantzit konnten in DSC-Messungen allerdings keine Glasübergangstemperaturen bestimmt werden. Philippinischer Bernstein (CL21) hat eine Glasübergangstemperatur von T_g = 117°C (siehe Anhang 9.2.3.11). Bei weiterer Temperaturerhöhung erhöht sich sukzessive die Beweglichkeit in den Molekeln, so dass es zu einer Erhöhung des Polymerisationsgrades/ Nachvernetzung kommen kann. Dieser exotherme Effekt hat bei Krantzit ein Peakmaximum bei 221°C. Beim philippinischen Bernstein (PB, Abb. 5.42) und Borneo-Bernstein (Abb. 5.43) liegen die Peakmaxima dieses exothermen Effektes etwa bei 170 bis 180°C. Ab etwa 130°C kommt es für alle drei Harztypen zur Verdampfung von Feuchteanteilen und flüchtigen Komponenten. In Abb. 5.44 wird deutlich, dass Isoformierung beim rezenten Dammarharz zu einer Abnahme des Anteils an flüchtigen Komponenten und damit bereits unterhalb von 300°C zu größeren Unterschieden im TG-Kurvenverlauf führt. Der exotherme Effekt beim isoformierten Dammarharz tritt gemäß DTA-Kurve erst bei höheren Temperaturen auf, da offenbar die Nachvernetzung bereits während des Isoformierungsprozesses stattgefunden hat.

Ab etwa 300°C nimmt die Gewichtsabnahme drastisch zu und erreicht je nach Harztyp und Gasart DTG-Kurven-Peakmaxima zwischen 355°C und 395°C mit Gewichtsverlusten bis zu 2,2 mg/ min (Abb. 5.41 und Anhang 9.2.3.2 bis 9.2.3.10). Unter sukzessiver Zersetzung und partieller Sublimation geht ein Teil des Polymers zwischen 300 bis 400°C in eine Schmelze über (vgl. [155]).

Bei der Pyrolyse (Stickstoffatmosphäre) werden neben flüchtigen aliphatischen und aromatischen Fragmenten vermutlich auch Gase wie CO, CO₂ und H₂S (Krantzit enthält rund 5 % Schwefel) freigesetzt. Das Aufschmelzen von Polymeranteilen ist

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

mit einem starken DTA-Kurvenabfall in endothermer Richtung verbunden. Die DTA-Minima liegen je nach Gasart für Krantzit etwa zwischen 350°C bis 360°C und für philippinischen Bernstein zwischen 380°C und 400°C. Die Gewichtsabnahme ist im Falle von Krantzit bei $T_{\text{endset}} = 412^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 5.41) und einem Rückstand von etwa 3 Gew.% quasi abgeschlossen. Die T_{endset} -Temperatur für philippinischen Bernstein (Abb. 5.42) beträgt unter Stickstoffatmosphäre 425°C. Auch hier verbleiben etwa 3 Gew.% Pyrolyse-Rückstand.

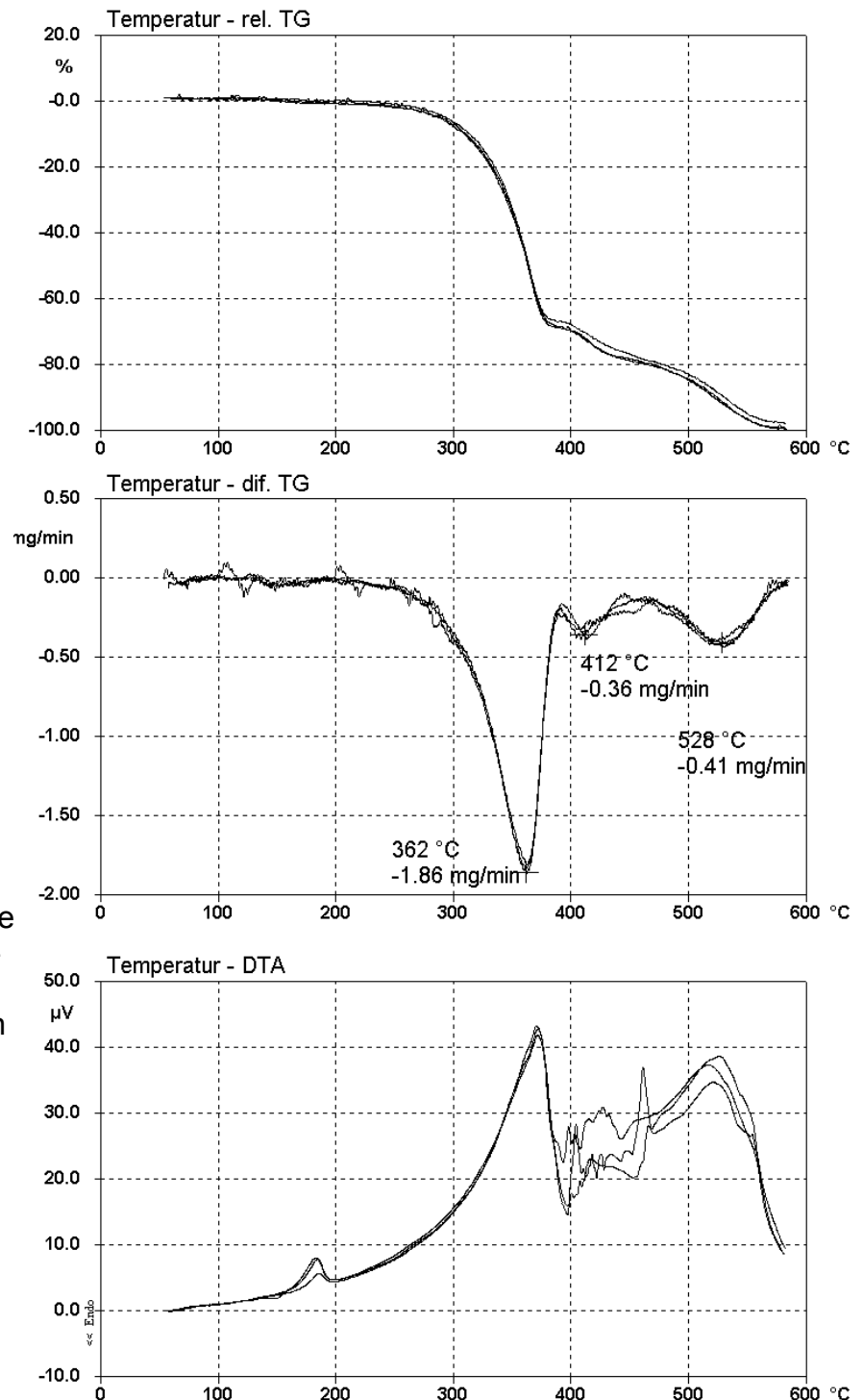


Abb. 5.43: Thermogramme des isoformierten Borneo-Bernsteins BA27 (nach 4080 h sowie nach 6800 h im Glashohlzylinder) im Vergleich mit der natürlichen Ausgangsprobe. Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

Unter Luftatmosphäre eilt die Gewichtsabnahme derjenigen unter Stickstoffatmosphäre zunächst voraus, was auch an den onset-Temperaturen für Krantzit und philippinischen Bernstein deutlich wird. Das hängt offenbar damit zusammen, dass neben thermolytischen auch thermooxidative Prozesse stattfinden. Im Bereich der Polymerschmelze geht die Gewichtsabnahmerate unter Luftatmosphäre jedoch drastisch zurück. Dieses Phänomen wird auch an ungesättigten Polyesterharzen [156] beobachtet und auf einen thermooxidativen Prozess zurückgeführt. Die oxidative Zersetzung führt zur zusätzlichen Stufenbildung in den TG-Kurven. Möglicherweise kann die starke Gasentwicklung im aufschmelzenden Polymer dazu führen, dass weitere oxidative Prozesse zunächst sehr verlangsamt stattfinden. Die endset-Temperaturen für Krantzit ($T_{\text{endset}} = 560^{\circ}\text{C}$) und philippinischen Bernstein ($T_{\text{endset}} = 559^{\circ}\text{C}$) sind deutlich höher als unter Stickstoff. Es wird quasi kein Rückstand beim oxidativen thermischen Abbau erhalten.

Abb. 5.43 zeigt, dass die Isoformierung bei fossilem Dammarbernstein auf die TG- und DTG – Kurvenverläufe keine signifikanten Auswirkungen hat. Lediglich im Temperaturbereich der oxidativen Zersetzung der Polymerschmelze oberhalb 400°C ergeben sich möglicherweise zufällige Abweichungen, die mit der heftigen Gasentwicklung und der hohen Reaktionsenthalpie zusammenhängen können.

In den Thermogrammen von (fossilen) Harzen der Klasse I unter Stickstoff- und Luftatmosphäre treten Phänomene auf, die mit denen vergleichbar sind, die weiter oben für die Harze der Klasse II und III beschrieben worden sind. Beim birmesischen Bernstein (Abb. 5.45) fällt zunächst auf, dass bis etwa 210°C keine signifikante Masseabnahme erfolgt. Ein vergleichsweise niedriger Anteil flüchtiger Bestandteile im birmesischen Bernstein deckt sich auch mit einer generell über den gesamten m/z-Bereich niedrigen Abundance der ionisierten Molekülfragmente in den Pyrogrammen der Py-GC-MS-Untersuchungen. Neben der Verdampfung der flüchtigen Bestandteile kommt es auch zum thermolytischen und thermooxidativen Abbau des Polymergerüsts. Die TG-Kurve unter Luftatmosphäre eilt dabei wiederum der Pyrolyse unter Stickstoff voraus. Unter Luftatmosphäre wird bei 315°C ein Peakmaximum erreicht (siehe Abb. 5.45). Dieses erste von drei Peakmaxima in den DTG-Kurven des birmesischen Bernsteins weist die geringsten Gewichtsverlusten auf (um $0,4 \text{ mg/min}$) und könnte mit einer Decarboxylierung von funktionalisierten Anteilen zusammenhängen. Zwischen 350°C und 390°C macht sich dann ein Aufschmelzen des Polymers in den DTA-Kurven bemerkbar gefolgt von

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

einer Zersetzung der Schmelze, die unter Luft mit Gewichtsverlusten von 1,8 mg/ min bei

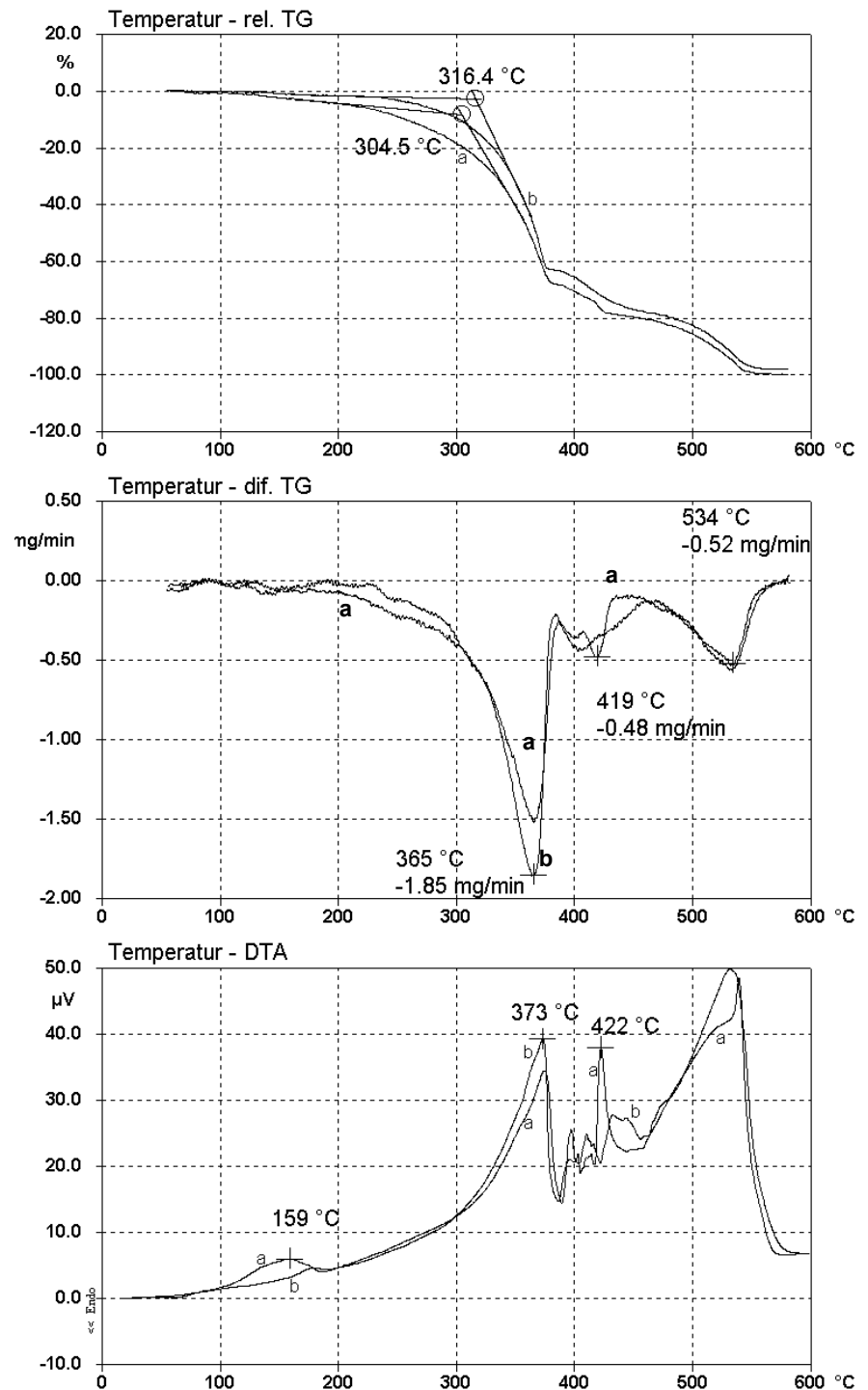


Abb. 5.44: Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des rezenten Dammarharzes CL54 (Kurve a) und nach Isoformierung (4080 h im Glashohlzylinder, Kurve b). Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

etwa 400°C sehr heftig stattfindet. Anschließend kommt es erheblich verlangsamt zum oxidativen Abbau des nicht geschmolzenen Polymerrückstandes. Die endset-Temperatur wird bei $T_{\text{endset}} = 560^\circ\text{C}$ erreicht.

Unter Stickstoffatmosphäre findet abgesehen von einer schwachen Schulter in der DTG-Kurve bei 360°C eine näherungsweise 1-stufige Zersetzung des Polymers statt

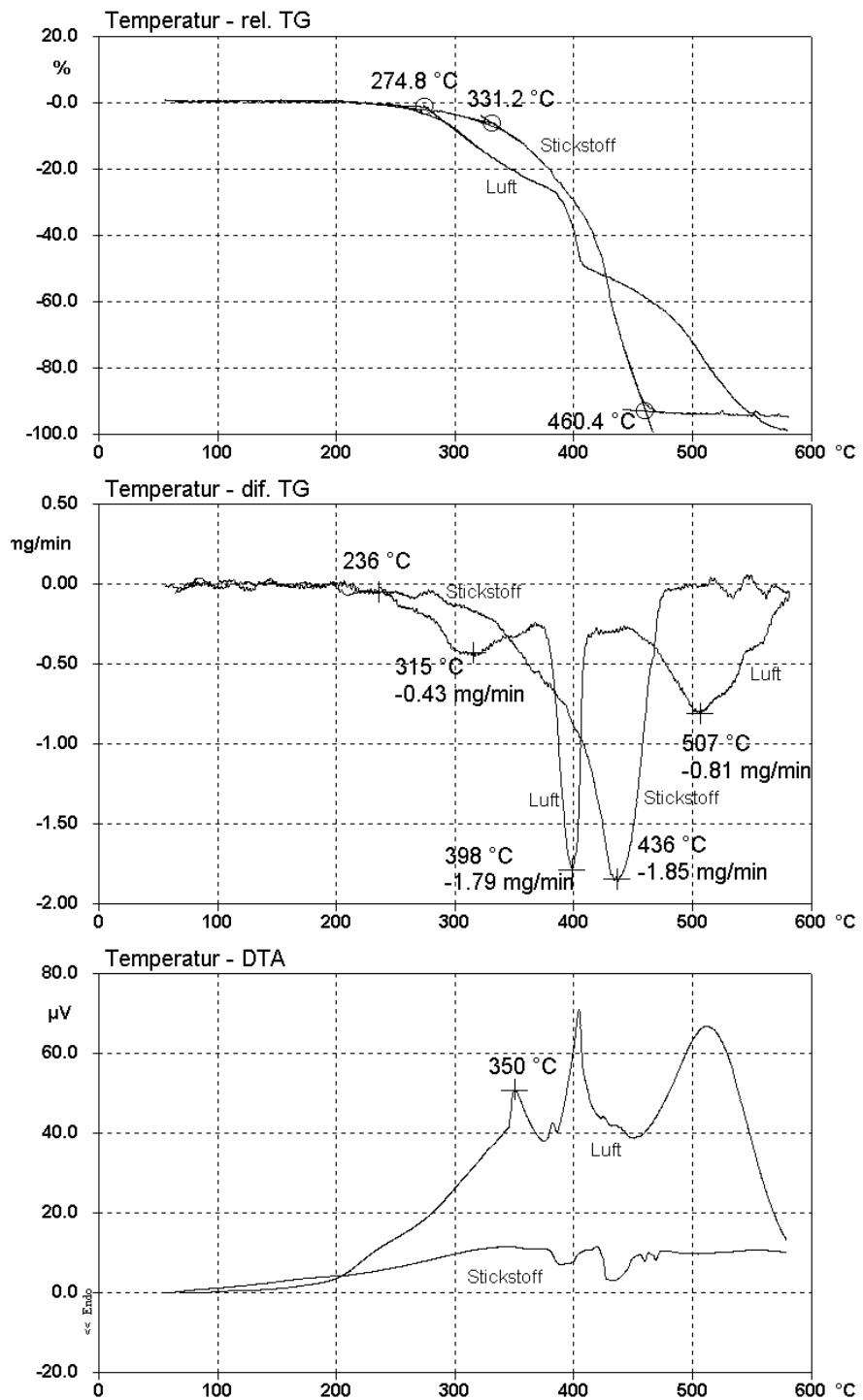


Abb. 5.45: Thermogramme des birmesischen Bernsteins AG10 bei unterschiedlicher Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

mit einer maximalen Gewichtsverlustrate von 1,85 mg/min bei 436°C. Die endset-Temperatur wird mit 460°C deutlich früher erreicht als unter Luft. Dabei verbleibt ein Pyrolyserückstand von 6 %.

Der gravierendste Unterschied zwischen birmesischem Bernstein (Abb. 5.45) und jordanischem Bernstein (Abb. 5.46) besteht in der deutlich geringer ausgeprägten Gewichtsverlustrate bei 400°C und dem damit verbundenen geringer ausgeprägten Peakmaximum in der DTA-Kurve. Über die Ursache kann nur spekuliert werden. Interessant ist, dass sich die Kurvenverläufe von JB und BI unter Stickstoff-

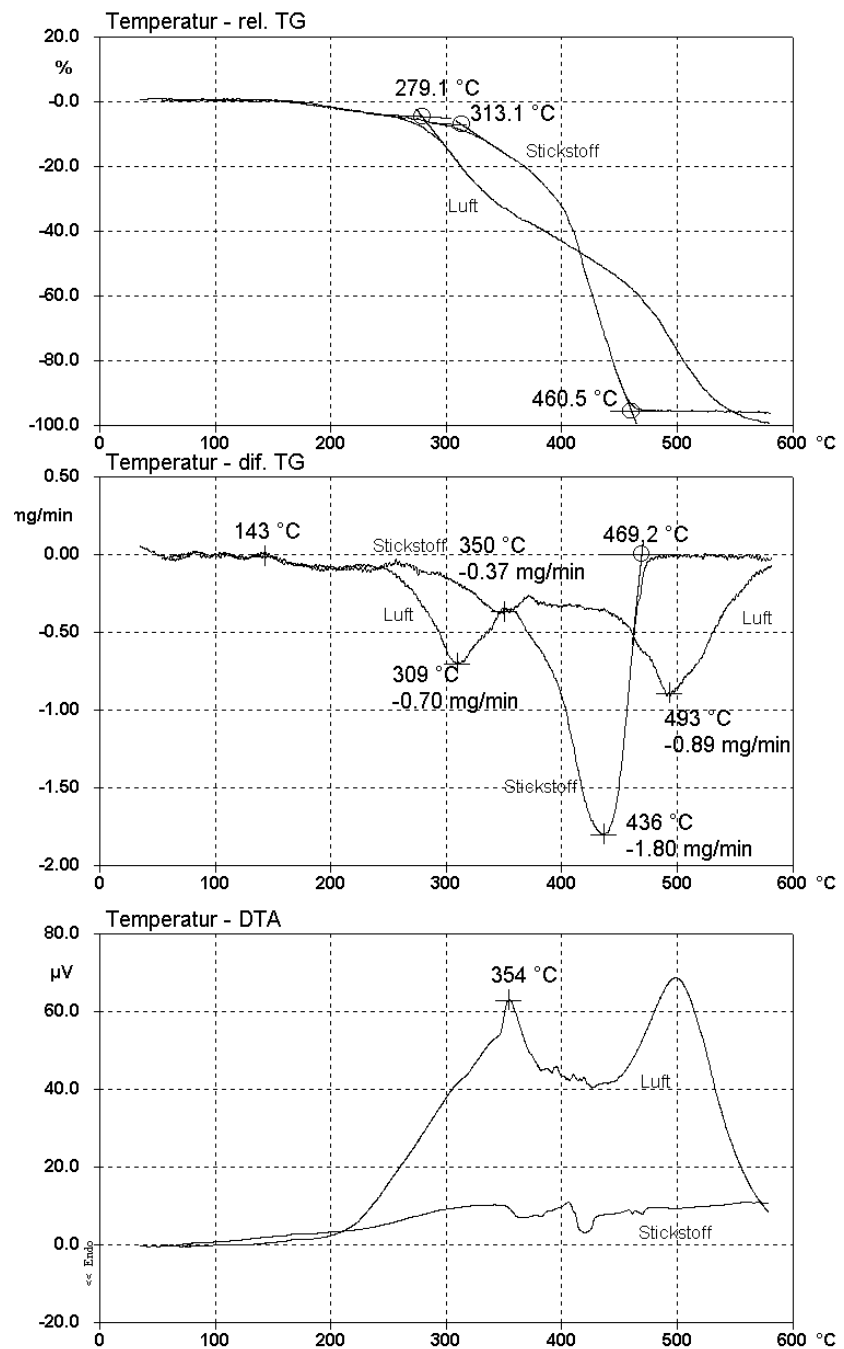


Abb. 5.46: Thermogramme des jordanischen Bernsteins CL145 bei unterschiedlicher Atmosphäre. Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

atmosphäre nicht so sehr unterscheiden. Möglicherweise ist die Polymerschmelze in beiden Harzen unterschiedlich reaktiv gegenüber thermooxidativen Prozessen.

Eine Isoformierung von jordanischem Bernstein (Abb. 5.47) führt nicht zu Änderungen des Verlaufs in den TG-, DTG- und DTA-Kurven mit Ausnahme der Gewichts-verlustrate von 400°C, die durch Isoformierung von 0,65 mg/ min auf 0,8 mg/ min ansteigt.

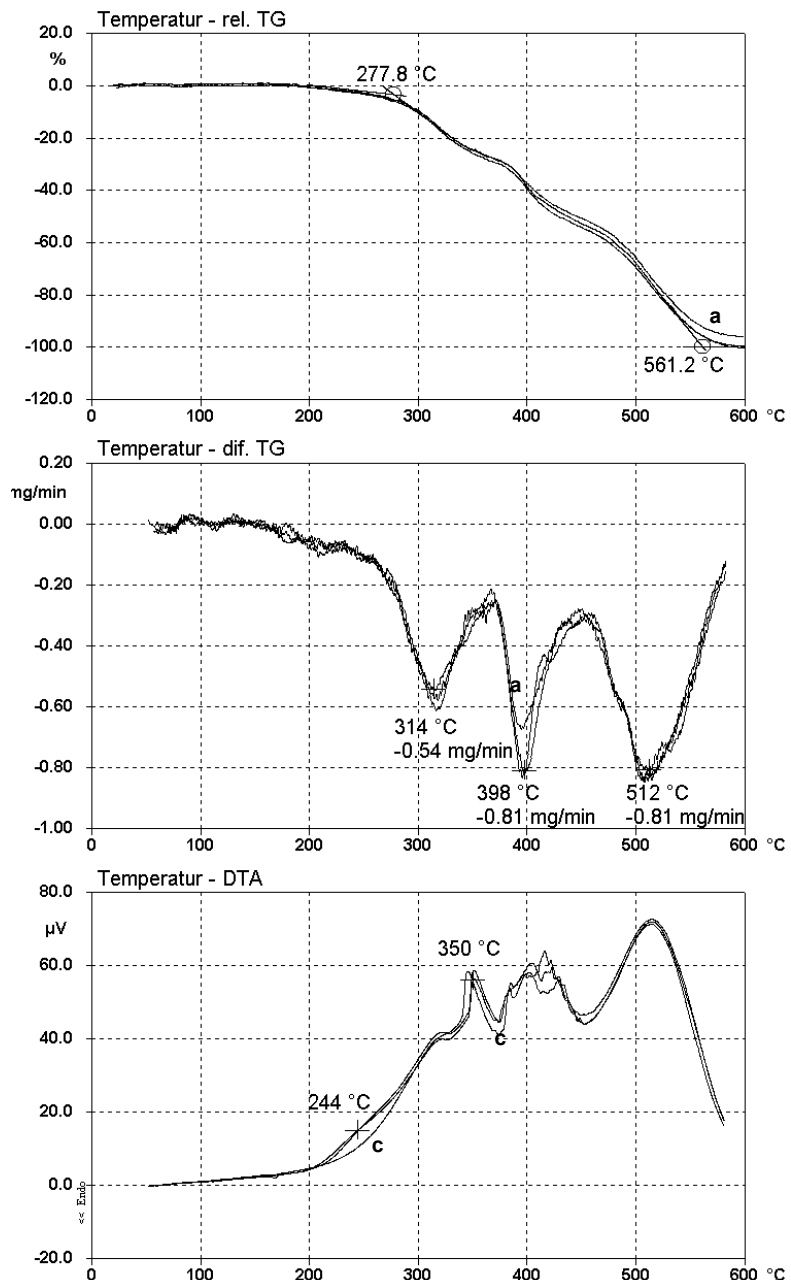


Abb. 5.47: Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des jordanischen Bernsteins (CL141, Kurve a) und nach Isoformierung (4080 h sowie 6800 h im Glashohlzylinder, Kurve b,c). Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Anders verhält es sich bei dem deutlich jüngeren dominikanischen Bernstein (Abb. 5.48), auf den die Isoformierung aufgrund des deutlich geringeren Alters und des größeren Anteils an funktionalisierten Gruppen einen deutlich größeren Einfluss hat. Die Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe weisen drei Stufen in den TG-Kurven auf. Die Peakminima der DTG-Kurve liegen bei 287°C, 421°C und 508°C.

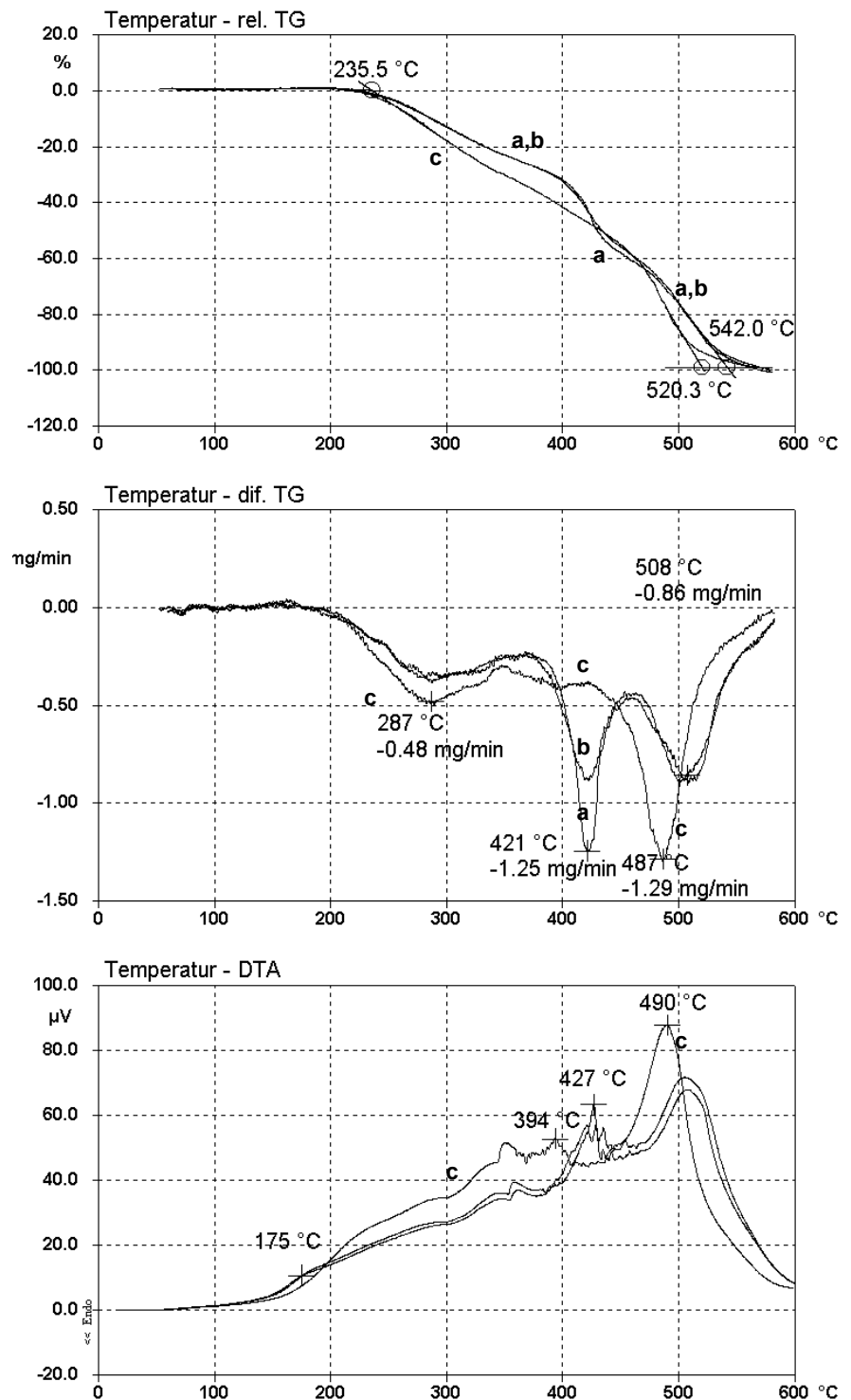


Abb. 5.48: Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des dominikanischen Bernsteins (CL45, Kurve a) und nach Isoformierung (4080 h sowie 6800 h im Glashohlzylinder, Kurve b,c). Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Nach 4080 h Isoformierung im Glashohlzylinder ist die Übereinstimmung mit der Ausgangsprobe bis auf eine Verringerung des zweiten Peakminimums sehr groß. Eine Ausdehnung der Isoformierungszeit auf 6800 h führt zu deutlichen Unterschieden. So ist in den DTA-Kurven die Schulter bei 175°C, die auf Nachvernetzung hindeutet, weniger stark ausgeprägt. Das könnte damit zusammenhängen, dass eine Nachvernetzung offensichtlich bereits während der ausgiebigen Isoformierungsphase stattgefunden hat. Bei der Isoformierung wurden durch partielle Zersetzung des Polymers Pyrolyseprodukte im Innern der Harzpartikel gebildet, die während der Aufheizung in den DTA/ TG-Experimenten freigesetzt werden, sobald der Erweichungsbereich durchlaufen wird. Das erklärt den größeren Gewichtsverlust zwischen etwa 200°C und 400°C für die TG-Kurve c (siehe Abb. 5.48) und dementsprechend auch das gegenüber den Kurven a und b ausgeprägtere Peakminimum in der DTG-Kurve bei 287°C. Durch die partielle Zersetzung während der Isoformierung wird auch die Struktur des Polymergerüsts verändert, was sich darin äussert, dass das dritte Peakminimum von 508°C nach 487°C vorverschoben ist. Auch die DTA-Kurven weisen auf diese Verschiebung hin. Offenbar weist der nicht-geschmolzene Polymerrückstand gegenüber thermooxidativen Prozessen eine größere Reaktivität auf. Der DTA-Kurvenabschnitt zwischen 350°C und 450°C macht deutlich, dass der endotherme Aufschmelzprozess gefolgt von den exothermen Zersetzungspeaks bei 430°C bei der Ausgangsprobe und nach der ersten Isoformierungsphase auftritt (Kurven a, b), nicht aber nach der zweiten Isoformierungsphase. Möglicherweise ist auch das Ausbleiben einer ausgeprägten Polymerschmelze die Ursache dafür, dass die dritte Zersetzungs-/ Oxidations-Stufe um rund 20°C vorgezogen stattfindet.

Die Untersuchung von isoformierten rezenten Harzen mittels DTA-/ TG soll im folgenden dazu dienen, aus den Thermogrammen Trends bei der Reifung von Harzen abzuleiten. Die Vergleiche zwischen Ausgangsprobe und isoformierten Proben sind nachfolgend für Madagaskar-Kopal (Abb. 5.49) und Kauri-Kopal (Abb. 5.50) aufgeführt.

Für Madagaskar-Kopal, der nach den FTIR-Ergebnissen dem dominikanischen Bernstein sehr ähnlich ist, führt die Isoformierung zu einer Verschiebung des exothermen Nachvernetzungspeaks von 114°C (Abb. 5.49, Kurve a), über 155°C (Kurve b) nach 184°C (Kurve c). Das könnte wiederum damit zusammenhängen, dass die Nachvernetzung und damit die Erhöhung des Polymerisationsgrades bereits

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

während der Isoformierung stattgefunden hat. Die Lage der Nachvernetzungspeaks der Kurven b und c liegt in etwa dem Temperaturbereich, in dem auch der exotherme

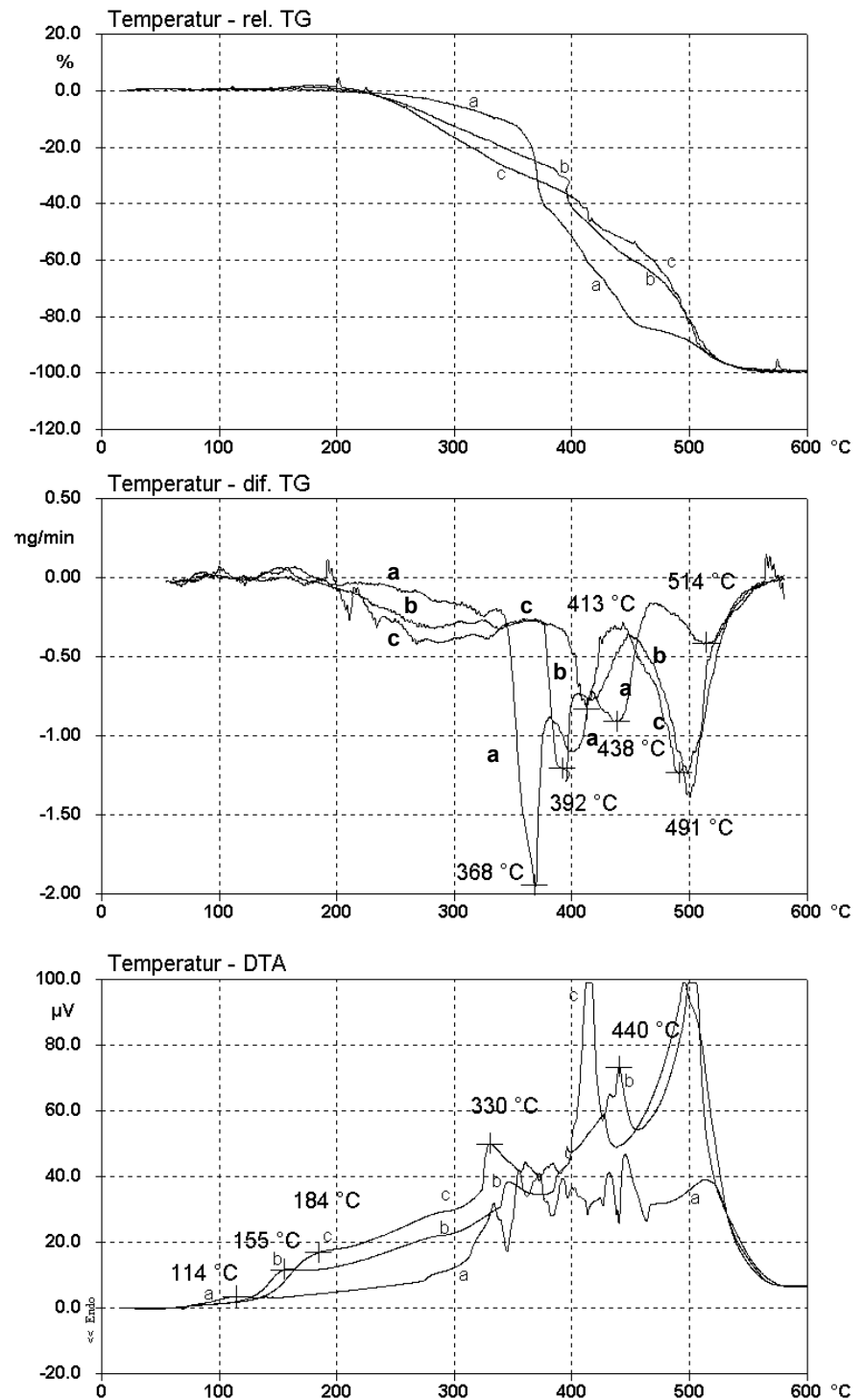


Abb. 5.49: Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des Madagaskar-Kopals (CL2e, Kurve a) und nach Isoformierung (4080 h sowie 6800 h im Glashohlzylinder, Kurve b,c). Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Peak beim dominikanischen Bernstein (s. Tab. 5.12) auftritt. Für die Änderung in den TG-Kurven wird auch hier beobachtet, dass mit zunehmender Isoformierung die Gewichtsverlustrate zunimmt, da während der Isoformierung eine partielle Zersetzung des Polymergerüsts stattgefunden hat und diese Pyrolysefragmente nun während des Aufheizens freigesetzt werden. Zwischen etwa 300°C und 450°C finden Aufschmelzvorgänge und Zersetzungen des Polymergerüsts statt. Bei der Ausgangsprobe liegt offenbar eine deutlich größere Vielfalt an aufschmelzbaren Anteilen vor, da einerseits das Netzwerk noch nicht so ausgeprägt ist wie in den fossilen Harzen und andererseits auch der Anteil an funktionellen Gruppen noch deutlich größer ist. Das macht sich in den DTA-Kurven und auch in den 5 Peakminima der DTG-Kurve der Ausgangsprobe bemerkbar (5.49). Durch die erste Isoformierungsphase wird der Polymerisationsgrad erhöht. Anteile mit (reaktiven) funktionellen Gruppen werden durch Zersetzung oder Umlagerung in stabilere Anteile umgewandelt. Dadurch werden einheitlichere Bedingungen im Polymer geschaffen, so dass im Temperaturbereich zwischen 350°C und 450°C deutlich weniger singuläre Prozesse stattfinden. Die DTA-Kurve b ähnelt bereits sehr auffällig dem DTA-Verlauf von dominikanischem Bernstein. Durch die zweite Isoformierungsphase wird dieser Trend noch weiter fortgesetzt. Die Polymerschmelze wird innerhalb eines sehr engen Temperaturbereichs umgesetzt, was zu dem starken exothermen Signal bei 415°C führt. Die Anzahl der Stufen in den TG-Kurven verringert sich von fünf in der Ausgangsprobe (Kurve a) auf drei Stufen nach der zweiten Isoformierungsphase (Abb. 5.49, Kurve c). Das wird auch aus den DTG-Kurven deutlich. Für Kurve c liegen die Peakminima bereits nah an den Werten, die in Tab. 5.12 für dominikanischen Bernstein angegeben sind. Die Gewichtsverlustraten für isoformierten Madagaskar-Kopal sind aber größer als im Bernstein.

Für Kauri-Kopal (Abb. 5.50) lassen sich nahezu dieselben Trends aufzeigen wie beim Madagaskar-Kopal. Allerdings ist die Zersetzung der Polymerschmelze bereits nach der ersten Isoformierungsphase kurz und stark exotherm und die zweite Isoformierungsstufe führt dann quasi zu einem Ausbleiben dieser Zersetzung. Dafür wird die oxidative Zersetzung des nicht-schmelzbaren Polymerrückstandes mit zunehmender Isoformierung in einen niedrigeren Temperaturbereich verschoben.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

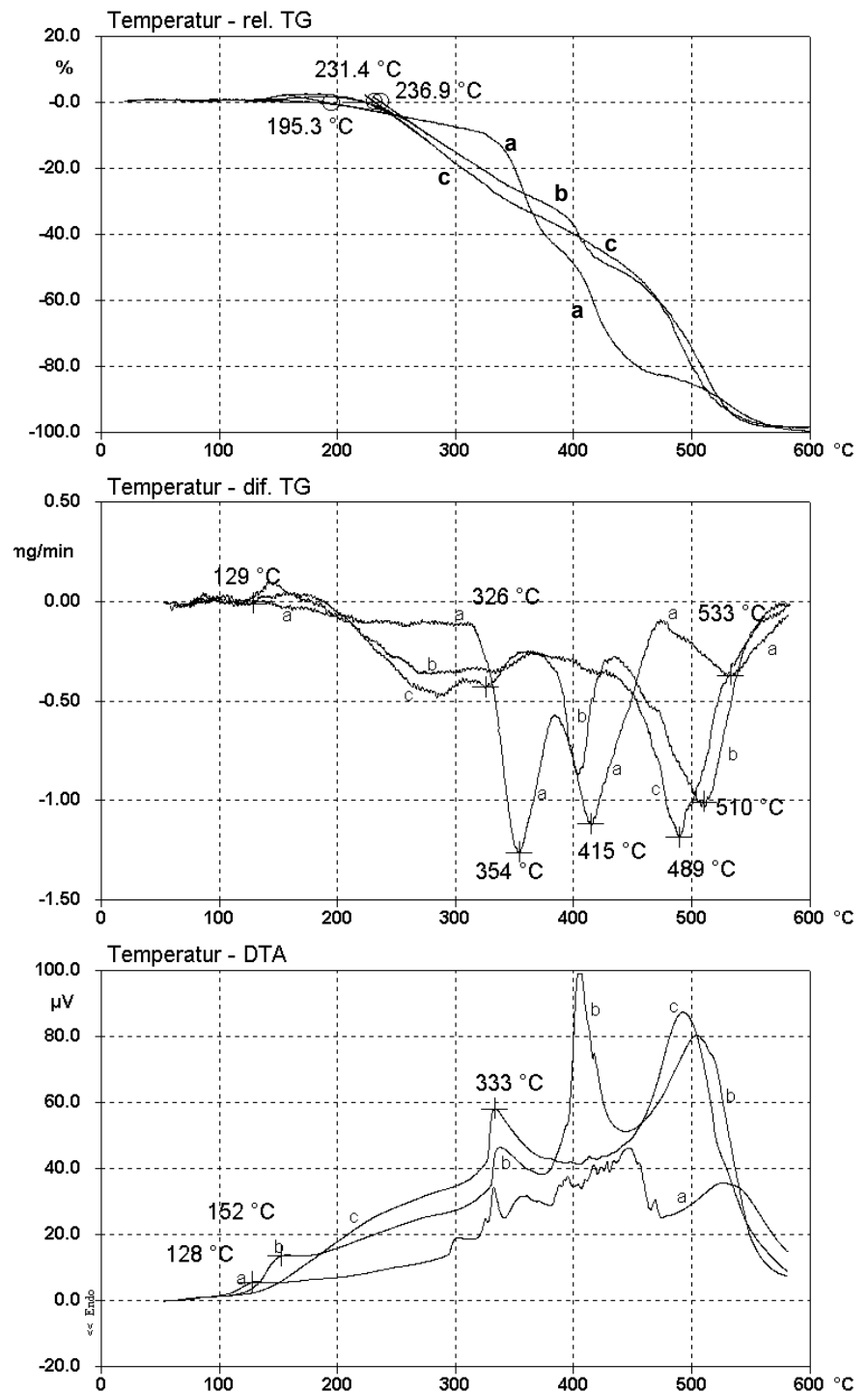


Abb. 5.50: Thermogramme der natürlichen Ausgangsprobe des Kauri-Kopals (BC7b, Kurve a) und nach Isoformierung (4080 h sowie 6800 h im Glashohlzylinder, Kurve b,c). Experimentelle Bedingungen: siehe unter DTA-TG-Messungen, Kap.4.2.3)

5.3.3 Multivariate Klassifikation der Harztypen auf Basis von Thermogramm-Daten

Der visuelle Vergleich der Thermogramm-Daten in Kap.5.3.2 hat bereits Unterschiede zwischen Harztypen aufzeigen können. Fossile Harze der Klasse I unterscheiden sich deutlich von denen der Klasse II, da unterschiedliche Strukturen (Knäuel, Netzwerke) vorliegen. Das geht einher mit deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten der fossilen Harze (vgl. Kap. 5.5).

Verglichen mit anderen Analyseverfahren gibt es nur wenige veröffentlichte Applikationen, bei denen eine multivariate Auswertung von Thermogramm-Daten erfolgt (vgl. [72, 73, 157, 172]). Das hängt damit zusammen, dass in den Softwarepaketen der thermischen Analysegeräte häufig noch keine Auswerterroutinen für multivariate Statistik enthalten sind. Die Temperaturregelung lässt sich auch nicht so reproduzierbar gestalten, dass Wiederholmessungen mit exakt der gleichen Anzahl Datenpunkte aufgenommen werden, so dass eine Nachbearbeitung der Rohdaten erforderlich wird. Hinzu kommt, dass die Thermogramme erheblich von den Randbedingungen (Heizrate, Korngröße, Gasart) abhängen. Thermoanalytische Untersuchungen an natürlichen Harzen sind bislang auch nur vereinzelt in der Literatur zu finden [32, 68, 69, 155] und verzichten alle auf multivariate Auswertung.

Insofern ist die nachfolgend durchgeführte Klassifikation auf Fingerprint-Basis ein neuer Ansatz, der die bisherigen Klassifikationsergebnisse ergänzen soll. Über Klassifikationsmodelle der alternativen Thermogramm-Fingerprints werden im folgenden auch rezente Harze eingeordnet, um so das Potential des Modells zur Vorhersage von botanischen Verwandtschaften abschätzen zu können.

Die TG-Kurven werden vor der multivariaten Auswertung noch derart adaptiert, dass eine einheitliche Anzahl von 2650 Datenpunkten (Temperaturbereich 50°C - 600°C) resultiert.

Bei der Auswertung der DTA-Kurven wird die in Kap.4.3.1 beschriebene Fenstersummierung angewendet. Dabei werden die DTA-Kurven von 150°C bis 600°C in 9 Temperaturintervalle von jeweils 50°C Intervallbreite eingeteilt und die zugehörigen Peakflächen durch manuelle Integration ermittelt (s. Kap.4.3.1).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Zunächst werden die Ergebnisse der TG-Klassifikation dargestellt. Abb. 5.51 (Scoreplots) zeigt die PCA-Scoreplots für ein Hauptkomponentenmodell von 154 Objekten, die in 9 Clustern dargestellt sind.

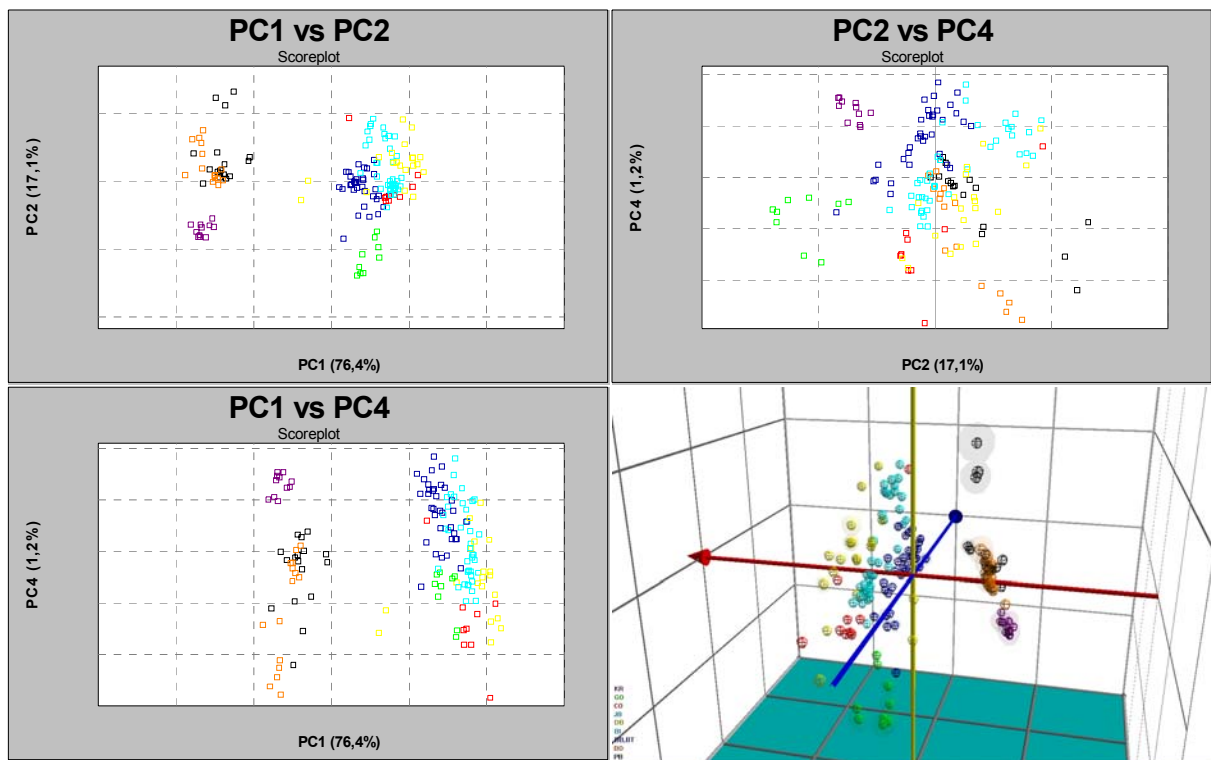


Abb. 5.51: Hauptkomponenten-Modell der TG-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen. Das Modell unterscheidet 9 Cluster (KR: lila, GO: grün, CO: rot, JB: türkis, DB: gelb, BI: türkis, BB, BT: blau, BO: orange, PB: schwarz). Im 3-dimensionalen PCA-Plot sind PC1, PC2 und PC4 gegeneinander aufgetragen.

Während die erste Hauptkomponente, die 76,4 % der Varianz erklärt, in erster Linie für die Auftrennung in Harze der Klasse I bzw. Klasse II und III verantwortlich ist, dienen die Hauptkomponenten 2 bis 4 zur Auftrennung der Unterklassen. Bei der Auftragung von PC2 gegen PC4 wird deutlich, dass sich für Borneo-Bernstein (BO) und philippinischen (PB) einerseits und birmesischen Bernstein (BI) andererseits jeweils ein zweiter Cluster bilden. Interessanterweise lassen sich die birmesischen Bernsteine, die einen zweiten Cluster bilden, auch im PCA-Modell der FTIR-Daten (vgl. Abb. 5.35) von den übrigen birmesischen Bernsteinen differenzieren. Daraus lässt sich schließen, dass diese Varianzen, die zur Ausbildung eines zweiten Sub-Clusters führen, nicht auf zufälligen oder systematischen Abweichungen beim Einmessen basieren, sondern tatsächlich auf probenspezifischen Unterschieden und damit möglicherweise auf einen zweiten Typ birmesischen Bernsteins zurückzuführen sind. Bei PB und BO dagegen lassen sich solche

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Übereinstimmungen mit den FTIR-Daten nicht aufzeigen, so dass hier als Ursache Varianzen beim Einmessen oder in der Probenvorbereitung nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden können. Die ersten vier Hauptkomponenten erklären bereits 98.3 % der Varianz in den Daten.

Die Faktoren 1,2 und 4 werden zur Festlegung der Toleranzbereiche um die geclusterten Objekte im Hauptkomponentenraum herangezogen. Die Toleranzbereiche werden festgelegt, damit jeder Harztyp gegenüber benachbarten Harztypen abgegrenzt werden kann und eine Validierung des Modells anhand von (bekannten) Test-Set-Proben möglich wird (vgl. Kap. 4.3.2). Von 54 unabhängigen Test-Set-Proben werden 37 Proben (69 %) korrekt eingeordnet. Weitere 5 Proben (9 %) befinden sich außerhalb der Toleranzgrenzen des zugehörigen Clusters und 12 Proben (22 %) werden falsch vorhergesagt. Werden JB und BI einerseits und PB und BO andererseits zu jeweils einem Harztyp zusammengefasst, verbessert sich der Vorhersagewert auf rund 80 % korrekt eingeordneter Proben. Zur Beurteilung von Leverage- und Residual-Ausreißern wird ein zweiseitiger t-Test (vgl. Kap. 5.1.3) durchgeführt. Die Durchführung der Ausreißer-Tests ($P: 0.99$, $f: 100$, $t: 2.364$) ergibt fünf Residual-Ausreißer (CL189, CL3b-d, COB1) und vier Leverage-Ausreißer (CL3d,

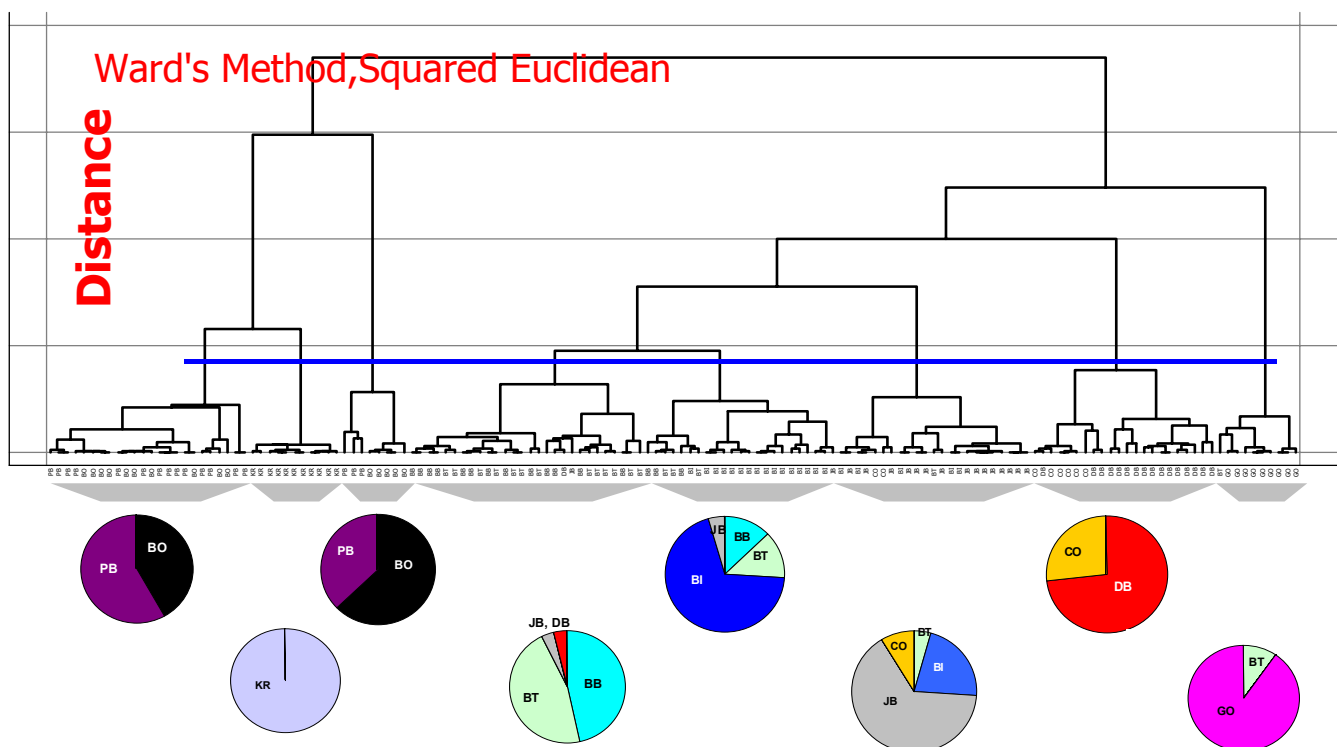


Abb.5.52: HCA-Modell der TG-Daten zur Klassifikation von fossilen Harztypen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

CL32, CL34, CL174). Die Residual-Ausreißer werden bei der nachfolgenden multivariaten Auswertung nicht mehr berücksichtigt.

In Abb. 5.52 wird das Ergebnis einer agglomerativen hierarchischen Clusteranalyse (Ward's Methode, quadrierte euklid. Distanz) dargestellt. Auf Höhe des Zusammenfassungsniveaus (blaue Linie) ergeben sich 8 Cluster. Das Ergebnis entspricht demjenigen der PCA weitestgehend. Auch mittels HCA wird die für das PCA-Modell diskutierte Abspaltung eines zweiten Clusters bei PB, BO und BI deutlich.

Die Separierung von JB und BI über das TG-Modell ist weiterführender als es bei den FTIR-Daten der Fall ist. Das deutete sich bereits anhand der signifikant unterschiedlichen Gewichtsverlusten beim zweiten Peakmaximum der DTG-Kurven (s. Kap. 5.3.2, Tab. 5.12) an.

Die Faktorenwerte der Hauptkomponentenanalyse (PC1 bis PC10) sollen im folgenden für eine lineare Diskriminanzanalyse (LDA) verwendet werden. Dabei werden die K zu unterscheidenden Harztypen von $K-1$ Diskriminanzfunktionen getrennt. Zunächst werden die Faktorenwerte für einzelne Hauptkomponenten und Harztypen auf Normalverteilung getestet. Aufgrund der Werte für Schiefe (Skewness) und Wölbung (Kurtosis) in den Histogrammen kann von einer Normalverteilung der Daten ausgegangen werden (siehe Anhang 9.2.3.12 und 9.2.3.13). Die Modellerstellung und Reklassifikation (Vorhersage der Objekte, die das Modell aufbauen) erfolgt mit insgesamt 100 Objekten der 10 unterschiedlichen (fossilen) Harztypen. Die besten Klassifikationsergebnisse werden erzielt, wenn die Faktorenwerte der Hauptkomponenten PC1 bis PC5 sowie PC7 bis PC10 in das Modell einfließen. Nach Kombination von Succinit aus Bitterfeld (BT) und dem Baltikum (BB) werden gute Reklassifikationsergebnisse (94 % korrekt klassifiziert) erhalten. Von den 49 Objekten des unabhängigen Test-Sets werden immerhin 87.8 % korrekt klassifiziert. Die Fehleinordnungen betreffen 3 Objekte von PB, die als BO vorhergesagt werden, ein Objekt von BO, das als PB vorhergesagt wird, 1 Objekt von JB, das als BI vorhergesagt wird und 1 Objekt von CO, das als DB eingestuft wird.

In Abb. 5.53 sind 2-D-Scoreplots vom PCA-Modell der DTA-Daten aufgeführt. Die Harztypen BB,BT, sowie PB, BO und JB, BI sind jeweils zu einem Cluster kombiniert worden. Insgesamt sind 169 Objekte mit ihren Faktorenwerten für die Hauptkomponenten PC1, PC2 und PC3 dargestellt, die 58.7 %, 18.3 % und 13.5 %

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

der Varianz in den Daten erklären. Die kumulative Varianz für die ersten drei Hauptkomponenten beträgt somit 90.5 %. Die Tatsache, dass für die PCA der DTA-Daten 15 Objekte mehr verwendet werden als für die PCA der TG-Daten, hängt damit zusammen, dass die 15 TG-Kurven durch Erschütterungen der STA 501 von größeren Störpeaks überlagert wurden und deshalb im Gegensatz zu den DTA-Kurven dieser simultanen Messungen nicht mehr verwendet werden konnten.

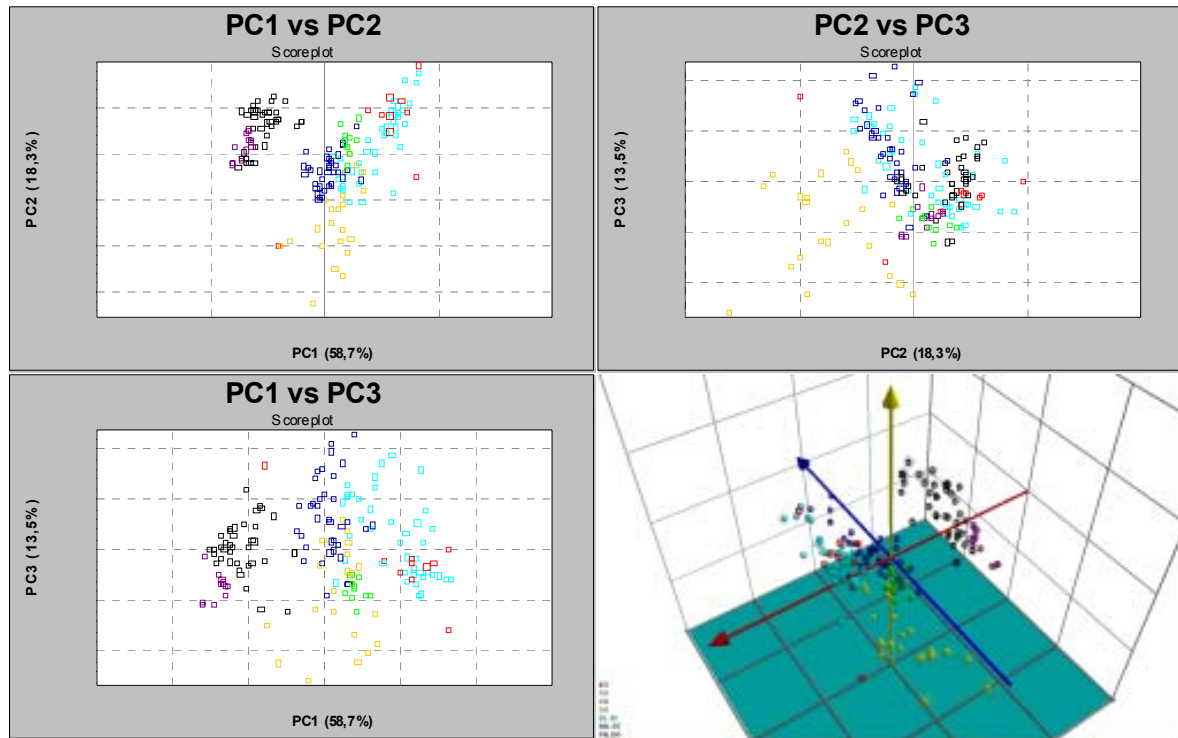


Abb. 5.53: Hauptkomponenten-Modell der DTA-Daten zur Klassifikation der unterschiedlichen fossilen Harztypen. Das Modell unterscheidet 7 Cluster (KR: lila, GO: grün, CO: rot, DB: gelb, BI, JB: türkis, BB, BT: blau, BO, PB: schwarz). Aufgetragen im 3-dimensionalen PCA-Plot sind PC1 bis PC3.

Wie bereits bei den Py-GC-MS-Ergebnissen in Kap.5.1.2 und 5.1.3 dargestellt, ist Copalin den Araukariaceen-Harzen JB und BI auch in den Thermogramm-Fingerprints sehr ähnlich (siehe Abb. 5.53). Innerhalb der Gruppe des dominikanischen Bernsteins (DB) ist die Varianz in Übereinstimmung mit den Py-GC-MS-Daten stärker ausgeprägt als bei anderen Harztypen. Das hängt unter anderem auch mit dem unbekanntem dominikanischen Bernsteintyp (Proben CL3a bis CL3e) zusammen. Über den ersten Faktor lassen sich wie auch beim thermogravimetrischen PCA-Modell die Harze der Klasse I bzw. II und III trennen. Nach Festlegung von Toleranzgrenzen werden 39 Test-Set-Objekte gegen das Modell vorhergesagt. 67 % der vorhergesagten Ergebnisse sind korrekt, 21 % außerhalb des erwarteten Clusters und 13 % werden falsch vorhergesagt.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Der Ausreißer-Test auf Basis eines zweiseitigen t-Tests ($P: 0.99$, $f: 130$, $t: 2.3554$, vgl. Kap.5.1.3) erkennt fünf Residual-Ausreißer (CL3b, CL3c, CL30, CL71, CL189) und zwei Leverage-Ausreißer (CL3d, CL71), die nach visueller Inspektion mit Ausnahme von CL30 aus dem Objekt-Datensatz entfernt werden.

Das HCA-Modell der DTA-Daten (Abb. 5.54) ist dem PCA-Modell erwartungsgemäß weitestgehend konform. Auf Höhe des festgelegten Zusammenfassungsniveaus

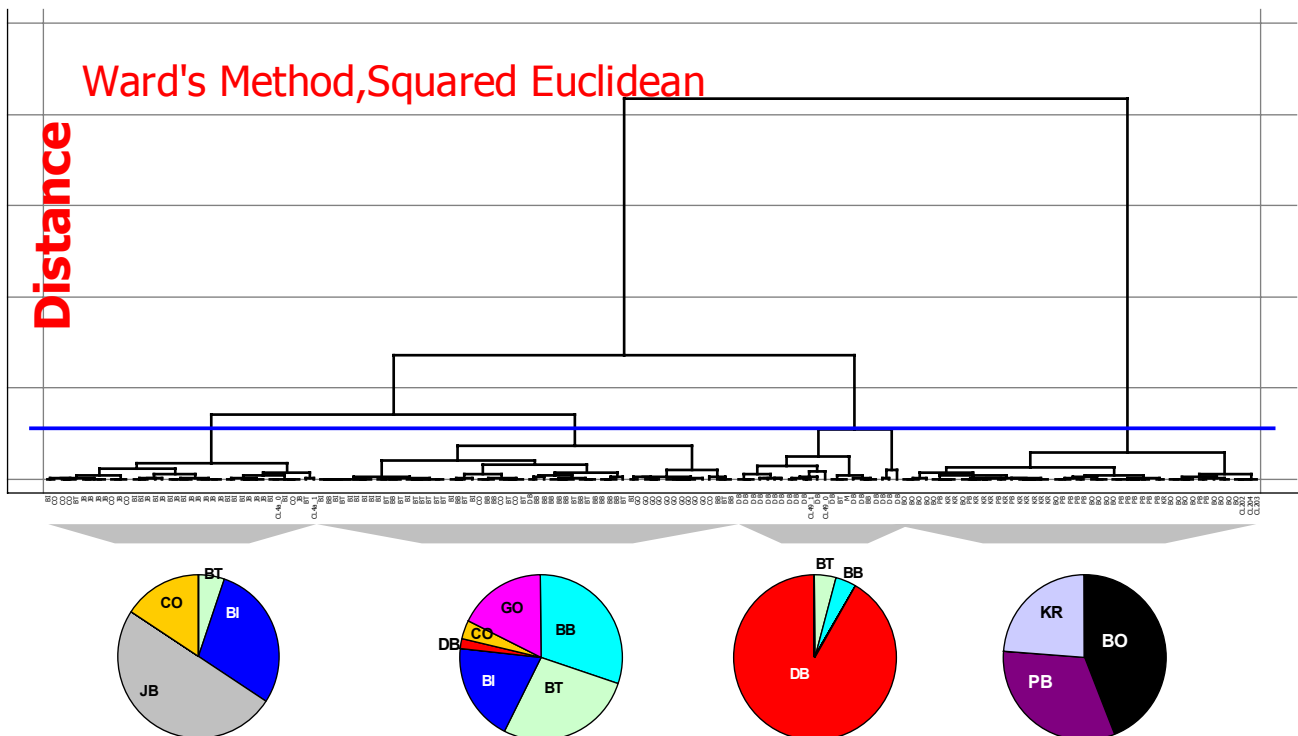


Abb. 5.54: HCA-Modell der fenstersummierten DTA-Kurven zur Klassifikation von fossilen Harztypen

ergeben sich 4 Cluster. Die Harze der Klasse II und der dominikanische Bernstein sind von den anderen Harztypen getrennt. Der Golling-Bernstein (GO) bildet einen Sub-Cluster in dem von Succinit (BB, BT) dominierten Cluster aus, ist den übrigen Araukariaceen-Harzen aber relativ ähnlich. Der birmesische Bernstein zeigt die auch bei den FTIR- und TG-Daten zu beobachtende Aufspaltung in zwei Cluster, die auf einen eigenständigen Sub-Typ hindeutet.

Die fenstersummierten DTA-Kurvenflächen der 9 Temperaturintervalle werden im folgenden mittels linearer Diskriminanzanalyse beurteilt. Die Histogramm-Daten (Schiefe, Wölbung) deuten auf eine Normalverteilung hin (siehe Anhang 9.2.3.14 und 9.2.3.15). Insgesamt fließen 116 Objekte in das Kalibrations-Set. Die Reklassifikation

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

dieser Objekte bei Diskriminierung von 10 Harztypen beträgt 87 %. Bei Kombination von BB, BT und PB, BO werden entsprechend 8 Harztypen diskriminiert und eine Reklassifikation von 94 % erzielt. Die 53 Objekte des unabhängigen Test-Sets werden bei 8 Harztypen zu 87 % korrekt eingeordnet. Bei den Fehlzugeordnungen handelt es sich um einen Succinit (BB, BT), der als BI vorhergesagt wird. Ein fossiles Dammarharz (BO, PB) wird als Krantzit (KR) und ein BI als BT eingeordnet. Die übrigen 4 Fehlzugeordnungen sind Verwechslungen der Araukariaceenharze untereinander: zwei BI werden als JB vorhergesagt, ein JB als BI sowie ein Copalin (CO) als JB. Insgesamt sind die Vorhersageergebnisse etwas schlechter als bei der linearen Diskriminanzanalyse der thermogravimetrischen Daten.

Wie in Kap. 5.1.3 bei den Py-GC-MS-Daten und in Kapitel 5.2.2 bei den FTIR-Daten sollen im folgenden die LDA-Modelle der thermogravimetrischen und differenzthermoanalytischen Daten auf rezente und isoformierte Harze angewendet werden. Zum Vergleich sind die Vorhersagen für die Py-GC-MS- und FTIR-Daten in Tab. 5.13 mit aufgeführt.

Weder das TG- noch das DTA-Modell kann einen eindeutigen Zusammenhang zwischen australischen Kopalharzen (AK) und Succinit (BB, BT) herstellen, wie er von Mills et al. [51] auf Basis spektroskopischer Untersuchungen formuliert wurde. Auch das FTIR-Modell kann diesen Zusammenhang nicht aufzeigen, wenngleich es die Spektren dieser rezenten Harze so einordnet, dass zumindest durchgehend eine Zugehörigkeit zu Harztypen der Klasse I vorhergesagt wird. Das Py-GCMS-Modell der fenstersummierten Pyrogrammdateien dagegen klassifiziert australische

Tab.5.13: Vorhersageergebnisse für die rezenten und isoformierten Harze auf Grundlage der überwachten Klassifikation. Rechts: Py-GC-MS-Modell. Nächste Seite Links: DTA-TG-Modelle. Rechts: FTIR-Modelle.

Probenbezeichnung	Herkunft	LDA
BC7a_0	AK	BI
BC7b_0	AK	BB
BC7b_1	AK	BB
CL153_0	AK	BT
CL153_1	AK	BT
CL155_0	AK	BB
CL155_1	AK	BB
CL155_2	AK	BB
CL157_0	DH	BO
CL157_1	DH	BO
CL157_2	DH	PB
cl54	DH	PB
cl60	DH	PB
CL2d_0	MK	DB
CL2d_1	MK	BO
CL2e_0	MK	BB
CL2e_1	MK	BI
CL2e_2	MK	CO
CL2f_0	MK	BB
CL2f_1	MK	BO

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Tab.5.13: Vorhersageergebnisse für die rezenten und isoformierten Harze auf Grundlage der überwachten Klassifikation. Links: DTA-TG-Modelle. Rechts: FTIR-Modelle. Unten: Py-GC-MS-Modell

Probenbezeichnung	Herkunft	LDA		Probenbezeichnung	Herkunft	LDA	PCA
		TG	DTA				
BC7a_0	AK	DB	BB	BC7a_0	AK	DB	<none>
BC7b_0	AK	PB	BO	BC7b_0	AK	DB	DB
BC7b_1	AK	DB	DB	BC7b_1	AK	DB	DB
CL153_0	AK	%	BI	CL153_0	AK	CO	DB
CL153_1	AK	BT	JB	CL153_1	AK	CO	BB, BT
CL155_0	AK	GO	KR	CL155_0	AK	DB	DB
CL155_1	AK	KR	PB	CL155_1	AK	DB	CO
CL155_2	AK	KR	BO	CL155_2	AK	DB	<none>
CL157_0	DH	KR	BO	CL157_0	DH	GO	<none>
CL157_1	DH	KR	BO	CL157_1	DH	GO	DB
CL157_2	DH	%	%	CL157_2	DH	GO	DB
cl54	DH	PB	BO	cl54	DH	PB	<none>
cl60	DH	KR	BO	cl60	DH	GO	<none>
CL2d_0	MK	PB	PB	CL2d_0	MK	DB	<none>
CL2d_1	MK	CO	DB	CL2d_1	MK	DB	DB
CL2e_0	MK	PB	BO	CL2e_0	MK	DB	<none>
CL2e_1	MK	DB	DB	CL2e_1	MK	DB	DB
CL2e_2	MK	DB	DB	CL2e_2	MK	DB	DB
CL2f_0	MK	PB	BB	CL2f_0	MK	DB	<none>
CL2f_1	MK	CO	DB	CL2f_1	MK	DB	DB

% Fehlmessung

Kopalharze eindeutig als Succinit. Während also offenbar die nicht-polymeren Anteile in AK am ehesten mit den nicht-polymeren Anteilen des Succinits übereinstimmen (zumindest von den Retentionszeiten und Peakflächenverhältnissen her), unterscheidet sich das Polymergerüst im AK (Klasse I b) durch Vernetzungsgrad und nicht zuletzt auch durch die Abwesenheit von Bernsteinsäure und –derivaten vom Succinit (Klasse I a).

Die rezenten Dammarharze (DH) werden mittels Py-GC-MS-Modell und DTA-Modell unabhängig vom Isoformierungsgrad als Dammarbernstein (BO, PB) vorhergesagt. Somit lässt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen fossilem und rezentelem Dammarharz herstellen. Auch [134] hatte auf die Ähnlichkeit zwischen rezentelem und fossilem Dammarharz hingewiesen. Das TG-Modell liefert für die rezenten Dammarharze nicht die richtige Klasse (Klasse II). Das thermogravimetrisch bestimmte Degradationsverhalten entspricht offenbar eher demjenigen des Krantzits (Klasse III). Weitere nicht einkalibrierte fossile Dammarharze der Liang-Formation (Pliozän) werden mit allen Modellen als fossile Dammarbernsteine eingestuft (Probenmaterial, siehe Anhang 9.1).

Die FTIR-Modelle (PCA mit Toleranzbereich, LDA) können dagegen keinerlei Zusammenhang zwischen rezentelem und fossilem Dammarharz aufzeigen (siehe Tab. 5.13). Sie sind aber äußerst hilfreich und eindeutig bei der Einordnung der

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

rezenten und isoformierten Madagaskar-Kopale (MK) als dominikanischer Bernstein. Das für überwachtetes Lernen adaptierte PCA-Modell mit festgelegten Toleranzgrenzen und der spektroskopische Vergleich (Abb. 5.37) zeigen, dass die Isoformierung eine Annäherung des rezenten Harzes an den Bernstein bewirkt. Das zeigt auch das DTA-Modell (siehe Tab. 5.13). Nach dem TG-Modell wird nur der isoformierte Madagaskarkopal CL2e_1 und CL2e_2 als dominikanischer Bernstein eingestuft. CL2d und CL2f werden nach Isoformierung zumindest als Klasse I-Harz vorhergesagt. Das Py-GC-MS-Modell zeigt dagegen keine plausiblen Ergebnisse für die Einordnung von Madagaskar-Kopal. Die nicht-polymeren Anteile beider Harze sind offenbar zu unterschiedlich.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass alle Modelle für die Einordnung von rezenten Kopalharzen herangezogen werden sollten, da sie teilweise komplementäre Anteile der Harze (Polymer, flüchtige, nicht-polymere Anteile) berücksichtigen. Am wenigsten hilfreich für die Einordnung der rezenten Harze ist das TG-Modell, da die Gewichtabnahmen offenbar meistens zu unspezifisch sind. Die Isoformierung von rezenten Harzen ist für die botanische Zuordnung von Kopalharzen hilfreich, da mit der Reifung eine Annäherung an die fossilen Harztypen erzielt wird.

5.4 Multivariate Klassifikation durch Kombination von Merkmalen unterschiedlicher Abstammung

Die bisherigen Klassifikationsergebnisse sind erhalten worden, indem die erzielten Py-GCMS-, FTIR-, DTA- und TG-Daten einer getrennten multivariaten Auswertung unterzogen wurden.

Im folgenden sollen für die Diskriminierung wichtige Variablen aus allen Datensätzen miteinander kombiniert ausgewertet werden. Dabei werden zur Beurteilung der Wichtigkeit von Variablen die Ladungen (Loadings, Eigenvektoren) zu den jeweiligen Hauptkomponenten herangezogen. Hauptkomponenten-Ladungen für die einzelnen Variablen beschreiben das Gewicht jeder Variable auf die jeweilige Hauptkomponente. Variablen mit einem großen Einfluss auf eine Hauptkomponente weisen große positive oder negative Ladungswerte auf. In Abb. 5.55 sind die Ladungen des FTIR-Fingerprint-Bereichs für die ersten 6 Faktoren aufgeführt. Aus den Verläufen geht signifikant hervor, dass mit steigender Hauptkomponente immer weniger Varianz der Daten repräsentiert wird und damit die Ladungsverläufe immer rauschähnlicher werden. Wellenzahlen mit größerem Einfluss sind in Tab. 5.14 berücksichtigt und werden für die Modellbildung herangezogen. Das nicht generell alle Variablen mit großen Ladungswerten für die nachfolgende Modellierung berücksichtigt werden, ist als Ergebnis eines iterativen Prozesses zu verstehen. So ist die Absorption um 1140 cm^{-1} (C-O-Valenzschwingung eines Alkohols, siehe Anhang 9.2.2.2) zwar sehr dominant in der ersten Hauptkomponente. Diese Varianz trägt aber nicht effektiv zur Auftrennung der unterschiedlichen Harztypen bei. Die Ladungsverläufe der PCA-Modelle, die auf den Py-GC-MS-, DTA- und TG-Daten basieren, sind in den Anhängen 9.2.1.15, 9.2.3.16 und 9.2.3.17 aufgeführt. Auch aus diesen Abbildungen werden in erster Linie Variablen mit großen Ladungen extrahiert. Insgesamt werden 38 Variablen für die nachfolgende finale Modellierung verwendet (siehe Tab. 5.14). Auch der zur Differenzierung von BI und JB interessante Temperaturbereich der thermogravimetrischen Daten (405°C , vgl. Kap. 5.3.2) wird ausgewählt.

Als Methode des überwachten Lernens wird eine Lineare Diskriminanzanalyse (LDA) durchgeführt. Es fließen nur Proben in die Modellierung ein, für die die kompletten Datensätze (aller analytischer Verfahren) vorliegen. Insgesamt werden 125 Proben verwendet – 26 Proben davon für die unabhängige Validierung des Modells.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

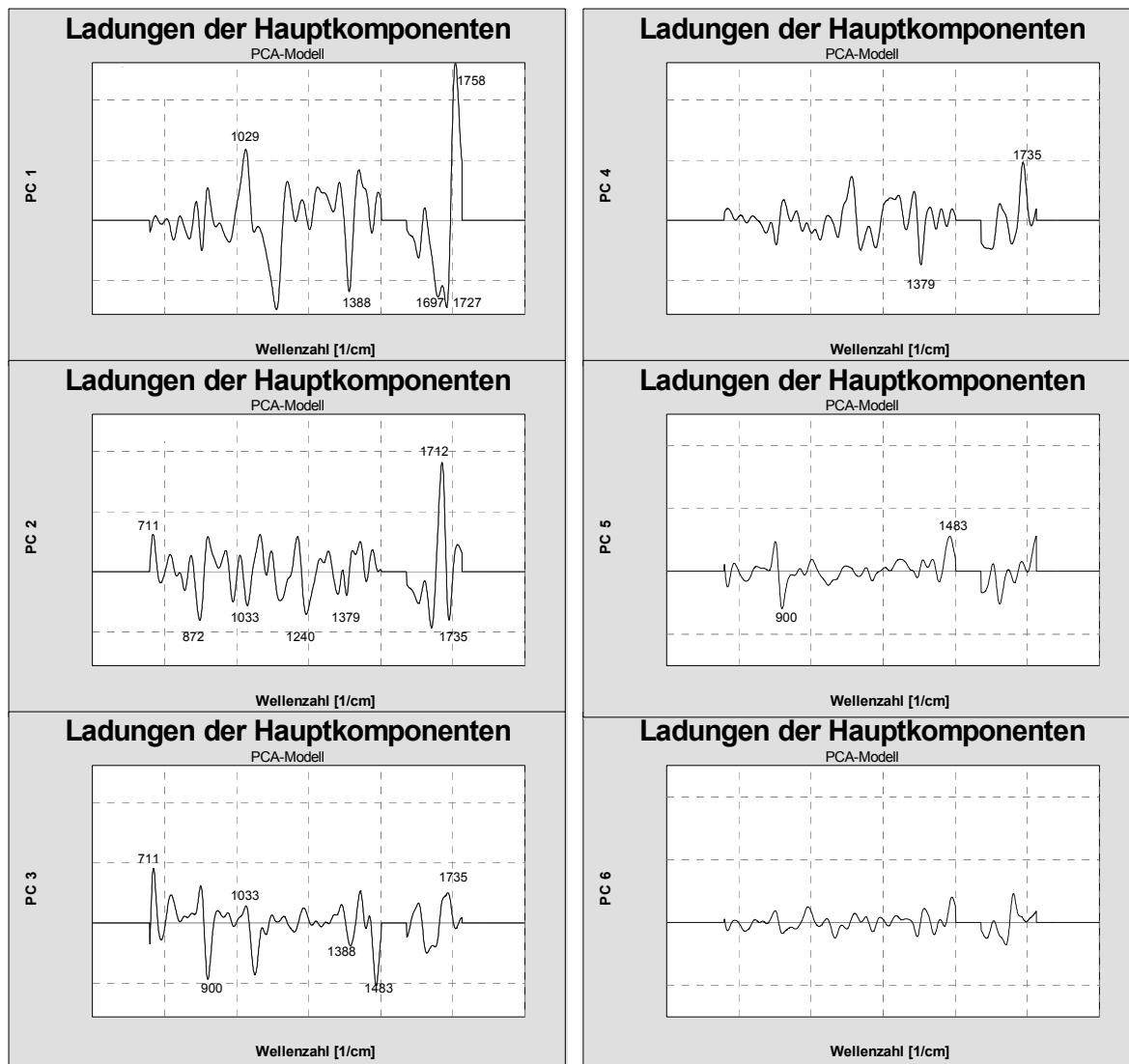


Abb. 5.55: PCA-Ladungsplots für die ersten 6 Hauptkomponenten des FTIR-Modells

Bei 9 zu unterscheidenden Harztypen (Succinite BB und BT wurden zusammengefasst) werden im Rahmen der Modellierung 8 Diskriminanzfunktionen berechnet. Die in Abb. 5.56 (LDA_Methodenkombination1) dargestellten Diagramme zeigen zweidimensionale Schnitte des insgesamt achtdimensionalen Modells. Die Funktionen, die zur Klassifizierung und Diskriminierung der unterschiedlichen Harztypen verwendet werden, sind in Anhang 9.2.3.18 und 9.2.3.19 tabelliert. Bereits die dargestellten Diskriminanzfunktionen 2, 3, 4, 6 zeigen deutlich, dass sich alle Harztypen separieren lassen. Die Araukariaceen-Harze BI, CO, GO und JB sind bei der Auftragung der Diskriminanzfunktion 2 gegen Diskriminanzfunktion 3 (mittleres Diagramm) zwar deutlich von den restlichen Harztypen getrennt, aber untereinander nicht vollständig diskriminiert. Die Diskriminanzfunktion 4 trennt den Copalin von den

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

anderen Araukariaceen-Harzen ab. Letztere werden über die Diskriminanzfunktion 6 signifikant voneinander getrennt.

Tab.5.14:
Variablenauswahl
zur LDA-Modellierung
kombinierter
Datensätze

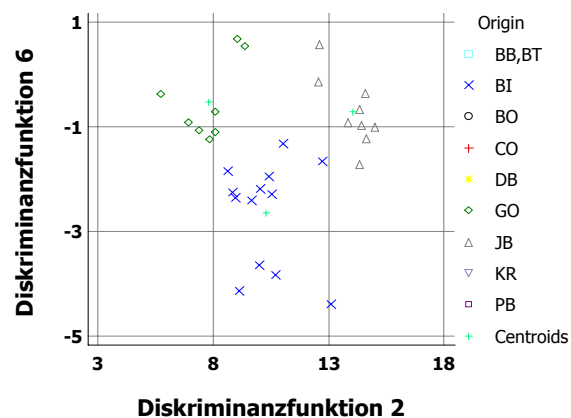
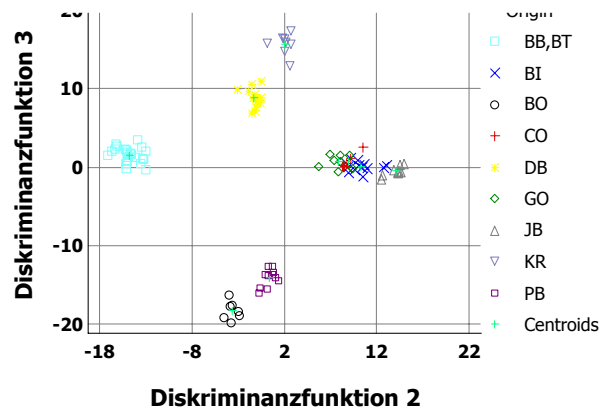
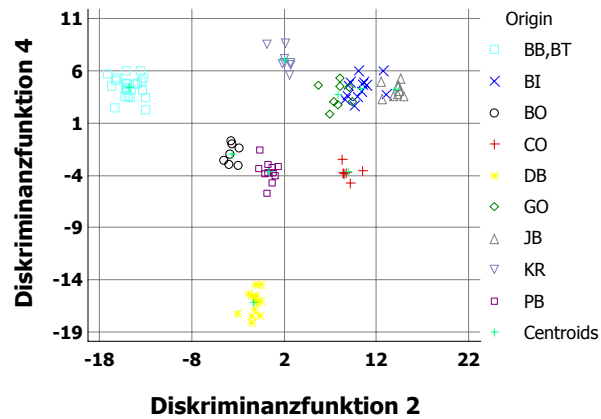
Nr.	Name	Variable	Datenursprung
1	I_711	711 cm ⁻¹	FTIR
2	I_872	872 cm ⁻¹	
3	I_889	889 cm ⁻¹	
4	I_900	900 cm ⁻¹	
5	I_1029	1029 cm ⁻¹	
6	I_1033	1033 cm ⁻¹	
7	I_1240	1240 cm ⁻¹	
8	I_1379	1379 cm ⁻¹	
9	I_1388	1388 cm ⁻¹	
10	I_1483	1483 cm ⁻¹	
11	I_1697	1697 cm ⁻¹	
12	I_1712	1712 cm ⁻¹	
13	I_1727	1727 cm ⁻¹	
14	I_1735	1735 cm ⁻¹	
15	I_1758	1758 cm ⁻¹	
16	16_65	Fenster 2 (16.65 - 16.95 min)	Py-GC-MS
17	18_15	Fenster 7 (18.15 - 18.45 min)	
18	19_35	Fenster 11 (19.35 - 19.65 min)	
19	19_65	Fenster 12 (19.65 - 19.95 min)	
20	20_25	Fenster 14 (20.25 - 20.55 min)	
21	22_65	Fenster 22 (22.65 - 22.95 min)	
22	22_95	Fenster 23 (22.95 - 23.25 min)	
23	23_25	Fenster 24 (23.25 - 23.55 min)	
24	23_55	Fenster 25 (23.55 - 23.85 min)	
25	R_150	Fenster 1 (150 - 200 °C)	DTA
26	R_250	Fenster 3 (250 - 300 °C)	
27	R_350	Fenster 5 (350 - 400 °C)	
28	R_450	Fenster 7 (450 - 500 °C)	
29	R_500	Fenster 8 (500 - 550 °C)	
30	R_550	Fenster 9 (550 - 600 °C)	
31	G_310	310 °C	TG
32	G_349	349 °C	
33	G_360	360 °C	
34	G_379	379 °C	
35	G_405	405 °C	
36	G_411	411 °C	
37	G_431	431 °C	
38	G_503	503 °C	

Das LDA-Modell ist in der Lage, sämtliche Kalibrationsproben bei einer Reklassifikation korrekt zuzuordnen. Auch die Validations-Proben werden zu 100 %

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

korrekt eingeordnet. Damit ist die Variablenkombination aus alternativen Fingerprints ein leistungsfähiges Werkzeug, dass bessere Klassifikationsergebnisse liefert als die

Abb.5.56: Diskriminierung unterschiedlicher Harztypen auf Basis eines LDA-Modells kombinierter Daten



getrennte LDA-Auswertung der Daten. Die Kombination von Variablen unterschiedlicher analytischer Herkunft ist besonders unter dem Aspekt wichtig, dass viele Harztypen aufgrund ihrer Seltenheit oder weil sie schlichtweg bis heute nicht ausgegraben wurden, noch gar nicht wissenschaftlich erfasst sind.

Deshalb lässt sich auch nicht ohne Irrtumswahrscheinlichkeit von spezifischen Fingerprints sprechen, zumindest nicht solange, bis alle in geologischen Formationen existierenden Harztypen untersucht worden sind, was praktisch unmöglich ist. Um die Wahrscheinlichkeit einer Fehlklassifikation zu minimieren, ist es deshalb sehr hilfreich, wenn Daten unterschiedlicher analytischer Herkunft in einem gemeinsamen Modell betrachtet werden.

5.5 Untersuchungen zu Größenverteilungen an Harzextrakten

Die Löslichkeit von fossilen Harzen hängt stark von der Struktur der Polymere ab. Baltischer Bernstein ist in einer Reihe organischer Lösungsmittel nur bis zu etwa 25 % löslich [3]. Ähnliche Löslichkeiten resultieren auch für einen Großteil weiterer fossiler Harze der Klasse I. Damit ist die Anwendbarkeit einer Reihe gebräuchlicher Analyseverfahren relativ eingeschränkt, da diese Lösbarkeit (UV-VIS, HPLC, $^1\text{H-NMR}$) und teilweise auch Verdampfbarkeit (GC-FID, GC-MS) voraussetzen. Py-GC-MS-Messungen erfassen einen Massenbereich bis zu wenigen 100 Da, so dass Aussagen über das Polymergerüst höchstens indirekt möglich sind.

Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) eignet sich zur Analyse des löslichen, aber nicht unzersetzt verdampfbareren Anteils im Bernstein und schließt damit an den Massenbereich an, der über GC-MS-Analyse zugänglich ist. Eine Hauptanwendung der SEC besteht darin, Verteilungen der molaren Massen offenzulegen (s. Kap.4.2.4). Desweiteren wird die SEC-Trennung als Fraktionierungsschritt massenspektroskopischen Analysen vorgeschaltet [60].

Eine Erweiterung der Möglichkeiten zur Analyse komplexer (Bio-)Polymere bieten modernste Methoden der Massenspektroskopie (wie APCI, MALDI), die sehr schonend ionisieren und damit die Bestimmung von Molekülonen bis in einen Massenbereich von einigen 10^5 Da ermöglichen [61] (s. Kap.4.2.4).

Im folgenden sollen die Ergebnisse von SEC-Analysen an Harzextrakten diskutiert werden, um anhand der erzielten Verteilungen der molaren Massen weitere Klassifizierungsmerkmale – besonders für weniger gut untersuchte fossile Harze – zu erzielen. Um auch strukturelle Grundprinzipien aus den Daten ableiten zu können, werden darüberhinaus MALDI- und auch APCI-MS-Daten mit besonderem Schwerpunkt auf den oligomeren Anteil einbezogen. Diese sollen die Interpretation der SEC-Analysen erleichtern -auch hinsichtlich der relativ groben Abschätzung von molaren Massen über die SEC-Kalibration.

Die experimentellen Details sind in Kap. 4.2.4 erläutert.

Die Proben, die für die vorliegenden Untersuchungen verwendet wurden, sind in Anhang 9.2.4.1 aufgeführt. Neben Typen- und Probenbezeichnung, Herkunfts- und Altersangaben sind der Tabelle auch Klassenzuordnungen und Klassifizierungsmerkmale zu entnehmen. Die Klassenzuordnungen basieren auf dem Klassifikationsschema nach Anderson (siehe Tab. 2.1 und [11]). Als grobe Klassifizierungskriterien können bereits im Harz vorhandene di- bzw. triterpenoide

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Bestandteile dienen, da nach Langenheim [36] keine Harze bekannt sind, die sowohl Di- als auch Triterpenoide enthalten. Die hier extrahierten fossilen Harze aus Österreich (GO), Myanmar (JB) und Jordanien (JB) werden infolge der Ergebnisse der Kap.5.1 bis 5.4 als Araukariaceen-Harze eingestuft und der Klasse I zugeordnet.

5.5.1 Extraktionen

Die Extraktionsergebnisse für Tetrahydrofuran (THF) sind in Tab. 5.15 aufgeführt. Alle Harze, die zur Klasse II (vgl. Anhang 9.2.4.1) zählen, sind quasi vollständig löslich in THF. Der unlösliche Rückstand umfasst in erster Linie anorganische Einschlüsse. Nach [174] ist im philippinischen Bernstein etwa 2 % Limonit enthalten. Unter dem löslichen Anteil sind die Molekel, die molekulardispers und damit gelöst und ebenso diejenigen, die kolloiddispers vorliegen und den 0,65 µm - Filter passieren können, zusammengefasst. Die nachfolgenden SEC-Kurven werden zeigen, dass zumindest für die fossilen Harze der Klasse I (vgl. Anhang 9.2.4.1) kaum höhermolekulare Anteile vorliegen. Somit ist auch nicht davon auszugehen, dass der kolloiddisperse Anteil im Filtrat groß ist. Das Dammarharz CL60 löst sich quasi spontan im THF auf. Das deutet darauf hin, dass die Polymerisation noch nicht in dem Maße fortgeschritten ist wie bei den fossilen Harzen der Klasse II. Auch der Madagaskar-Kopal (CL2c)

Tab. 5.15: Ergebnisse der Harzextraktion mit Tetrahydrofuran

Typ	Bezeichnung	Löslichkeit [%]	Bemerkungen***
Borneo-Bernstein	BA8	96	gelbe Lösung
	BA17	97	schwachgelbe Lösung
Philippin. Bernstein	CL21	95	braune Lösung
	CL23	94	braune Lösung
Dammarharz	CL54	96	gelbe Lösung
	CL60	96	farblose Lösung
Baltischer Bernstein	CL165	33/ 20*	milchige Lösung
	CL101	17*	milchige Lösung
Golling-Bernstein	CL68	44	milchige Lösung
Dominikanischer Bernstein	CL163	40**	gelbe trübe Lösung
Krantzit	CL180	62	trübe milchige Lösung
Madagaskar Kopal	CL2c	61	farblose Lösung
Jordanischer Bernstein	CL4g	41	gelbe trübe Lösung
	CL138	~	gelbe trübe Lösung
Birmesischer Bernstein	AG7	36	milchige Lösung

* ohne Ultraschallbad

**Substanzverlust bei Filtration

*** vor Membranfiltration

unterscheidet sich in seinem Lösungsverhalten von den fossilen Harzen der Klasse I, da etwa 20-30 % mehr in Lösung gehen. Eine prinzipielle Korrelation zwischen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Löslichkeit und Alter der Harze lässt sich aber aus den Daten nicht ableiten. Bei den unvollständig löslichen fossilen Harzen (sämtlich Vertreter der Klasse I) fällt auf, dass die unfiltrierten Extrakte milchig-trüb und also kolloidal sind, die Rückstände häufig gequollen. Letzteres spricht für das Vorhandensein ausgeprägter Netzwerke.

Die Tatsache, dass die Löslichkeit der Harze - verglichen mit Literaturwerten [3] - relativ groß ist, ist auf die Extraktion unter Ultraschall zurückzuführen. Ultraschall führt zur Erhöhung der Diffusionsrate und der Relativgeschwindigkeit, mit der Teilchen aufeinanderstoßen, so dass Reaktionen beschleunigt ablaufen können. Extraktionsergebnisse ohne Ultraschall an baltischem Bernstein erzielt (s.Tab. 5.15), demonstrieren den Unterschied in den Löslichkeiten.

Für die Extraktionen nach offline-Pyrolyse gilt, dass die Löslichkeit des Pyrolysates gegenüber der unpyrolysierten Probe erhöht ist. Bei der Pyrolyse sind Gewichtsverluste zwischen 5 und 25 % aufgetreten.

Toluol ist als Lösungsmittel in den Extraktionen und als mobile Phase beim hier vorliegenden SEC- Verfahren weniger geeignet. Einerseits werden für die Harze schlechtere Löslichkeiten erzielt als mit THF. Zum anderen resultierten für Toluol SEC-Kurven mit deutlich schlechterem Signal/ Rausch-Verhältnis (Folge des kleineren Brechungsindexinkrementes dn/dc in Toluol im Vergleich zu THF (vgl. [158])).

5.5.2 Größenausschlusschromatographie

Der Trennbereich der gewählten Säulenkombination, in dem eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Molmasse und dem Elutionsvolumen besteht, liegt bei 13,4 bis 22 mL. Dies entspricht dem Molmassenbereich von etwa $2,5 \cdot 10^5$ bis 1.000 g/ Mol für Polystyrol (siehe Polystyrolkalibrierung, Anhang 9.2.4.2). Die Ausschlussgrenze (ermittelt mit einem $1,8 \cdot 10^6$ g/ Mol Polystyrol-Standard) befindet sich bei dem Elutionsvolumen von 11,5 mL und die Permeationsgrenze (Toluol in THF) bei 28,1 mL.

Die Harze werden im folgenden entsprechend ihres Lösungsverhaltens (s. Tab. 5.15) in zwei Gruppen unterteilt:

Größenausschlusschromatographie an quasi vollständig löslichen Harzen

Das sind die fossilen und rezenten Dammarharze. Bei den Extrakten der fossilen asiatischen Harze (THF-Löslichkeiten 94-97 %) zeigen sich sehr weite Verteilungen in den Chromatogrammen (Abb. 5.57 und Abb. 5.58). Die Gesamtbreite der Verteilungen

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

ist quasi nahezu identisch. Der gesamte hochmolekulare Anteil liegt im linearen Bereich der Polystyrol-Kalibration. Danach kommen im Extrakt Molekel mit Gewichten bis zu etwa $2,5 \cdot 10^5$ g/ Mol vor. Zum Vergleich wurden nach Brackman et al. [56] für den Dichlormethan-Extrakt eines indonesischen Bernsteins (Löslichkeit 60 – 70 %) molare Massen bis $3 \cdot 10^5$ g/ Mol erhalten. Im niedermolekularen Bereich treten beim Borneo-Bernstein größere Abweichungen in den Chromatogrammen auf, beim philippinischen Bernstein zeigt sich hier eine bessere Übereinstimmung. Die Abweichungen sollten auf unterschiedliche Verhältnisse von monomeren und niederoligomeren Bestandteilen in den Harzextrakten zurückzuführen sein. Im Elutionsbereich zwischen 13.5 und 15,5 mL weisen die Borneo-Bernsteine verglichen mit den philippinischen Bernsteinen größere Anteile auf. Umgekehrt verhält es sich im Elutionsbereich 17.5 bis 19.5 mL. Als charakteristische Elutionsbereiche sind die Peaks bei etwa 16 mL, 16.5 mL, 22 mL, 24 mL sowie 27 mL zu bezeichnen, daneben auch die Schulter bei 14,5 mL. Die Intensitätsverhältnisse sind aber für die Borneo-Bernsteine und philippinischen Bernsteine teilweise deutlich unterschiedlich.

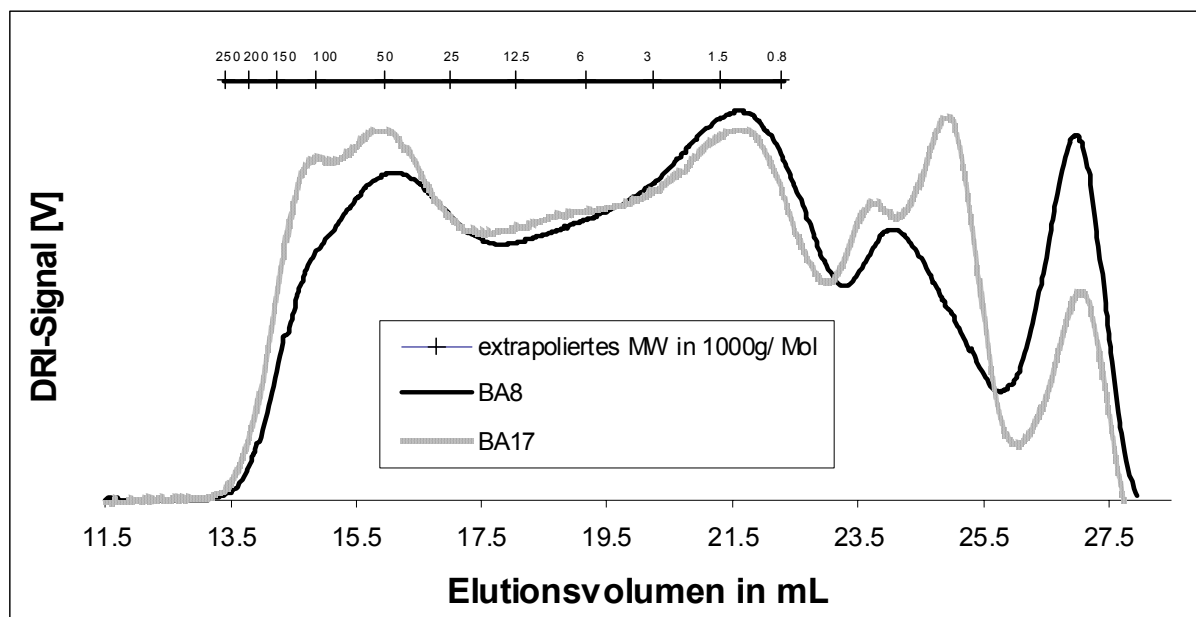


Abb. 5.57: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten unterschiedlicher Borneobernsteine (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

Die Extrakte der rezenten Dammarharze aus Indonesien (Abb. 5.59) weisen engere Chromatogramme mit molaren Massen von maximal rund 60000 g/ Mol (CL60) bzw. 150000 g/ Mol (CL54) auf. Die Elutionsvolumina von charakteristischen Peaks bzw. Schultern in den Chromatogrammen sind für beide Harze relativ gut übereinstimmend

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

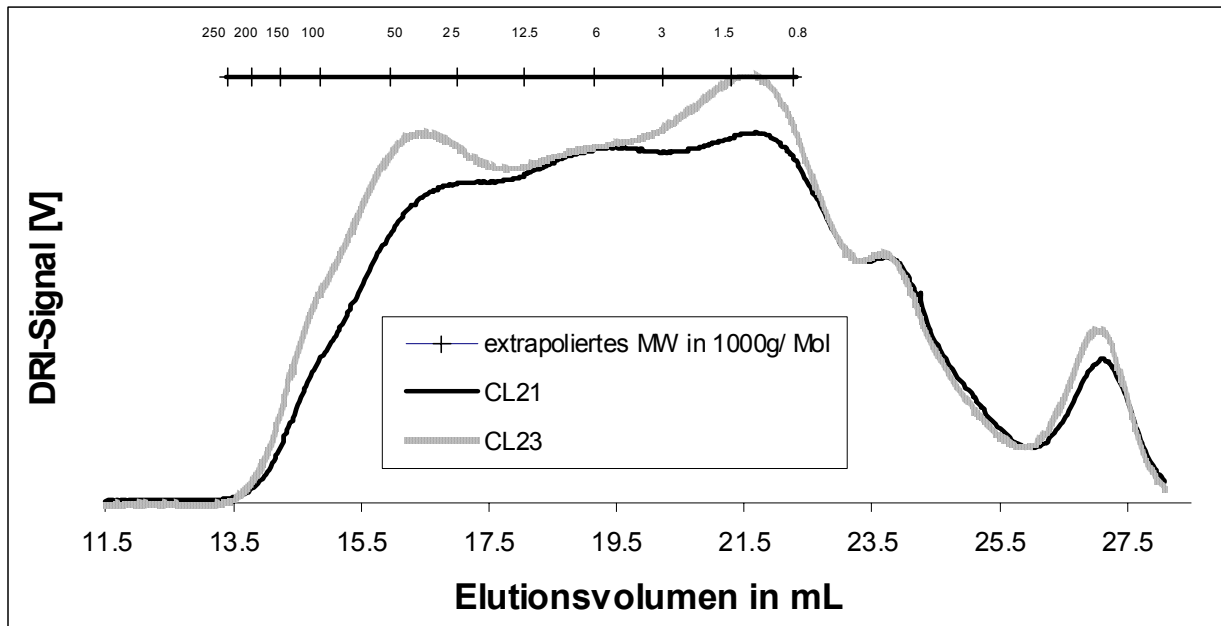


Abb. 5.58: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten unterschiedlicher philippinischer Bernsteine (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

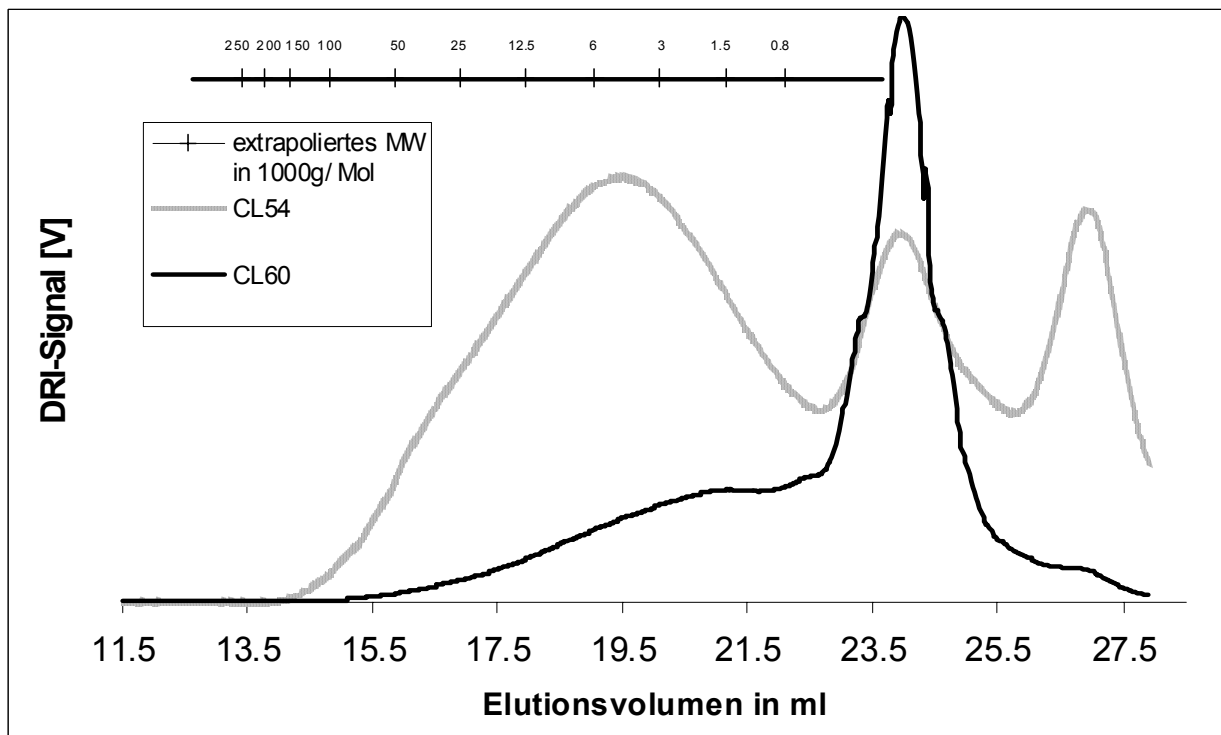


Abb. 5.59: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten rezenter Dammarharze (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

und teilweise auch mit denen vergleichbar, die bei den fossilen Harzen vorliegen. Die Intensitätsverhältnisse sind aber sehr unterschiedlich. Das Harz mit dem offenbar größeren Polymerisationsgrad (CL54) besitzt einen erheblich größeren Anteil an Komponenten mit größeren molaren Massen, bei CL60 ist im Elutionsbereich 22,5 mL bis 24 mL ein größerer Anteil an niedermolekularen Bestandteilen vorhanden. Der nicht-lineare Elutionsbereich zwischen 27 mL und 28,1 mL ist sehr nahe an der Permeationsgrenze, so dass hier ausschliesslich Bestandteile mit kleinen molaren Massen eluieren sollten, darüber hinaus aber möglicherweise auch Anteile, die aufgrund von Adsorptionseffekten spät eluieren.

Größenausschlusschromatographie an unvollständig löslichen Harzen

Gemäß den bisherigen Ausführungen handelt es sich bei diesen Harzen um Typen, die diterpenoide Komponenten enthalten. Bei baltischem und dominikanischem Bernstein sowie Madagaskar-Kopal sind die Polymere aus bityklischen Diterpenoiden (mit Labdangerüst) aufgebaut, die über Seitenketten-Doppelbindungen polymerisieren konnten und sich über geeignete Funktionalitäten 3-dimensional vernetzt haben (s. Kap.2). Entsprechend ist die Löslichkeit gegenüber Harztypen, die triterpenoide Komponenten enthalten und deren Polymer-Knäuel auf einem (sesquiterpenoiden) Polycadinengerüst basieren (Klasse II) deutlich geringer. Die Löslichkeiten liegen etwa zwischen 30 % und 65 % (siehe Tab. 5.15). Die Chromatogramme sind in den Abbildungen 5.60 bis 5.62 aufgeführt. Die Zusammenstellung der Chromatogramme erfolgte dabei nach der Ähnlichkeit ihrer Verläufe (Abb. 5.60) bzw. unter Berücksichtigung der Klassifikationsergebnisse der Kapitel 5.1 bis 5.4 (Abb. 5.61) und nach Literaturangaben [42, 147] (Abb. 5.62).

Das Chromatogramm von baltischem Bernstein (Abb. 5.60) zeigt, dass im filtrierten Extrakt hauptsächlich niedermolekulare und oligomere Bestandteile vorliegen, die im Elutionsbereich 20 mL bis 26 mL eluieren. Dies entspricht nach der Polystyrol-Kalibrierung (siehe Anhang 9.2.4.2) in etwa molaren Massen bis 3000 g/ Mol. Die Peakmaxima bei 24,3 mL und 22,7 mL können auf diterpenoide Komponenten und Dimere zurückzuführen sein. Die Schulter im Bereich zwischen 24,5 mL und 26 mL könnte auf flüchtige (mono- und sesquiterpenoide) Bestandteile hinweisen. Daneben liegt im Bereich zwischen Ausschlussgrenze und einem Extraktionsvolumen von 18 mL ein geringer hochmolekularer Anteil vor. Der zugehörige Peak im

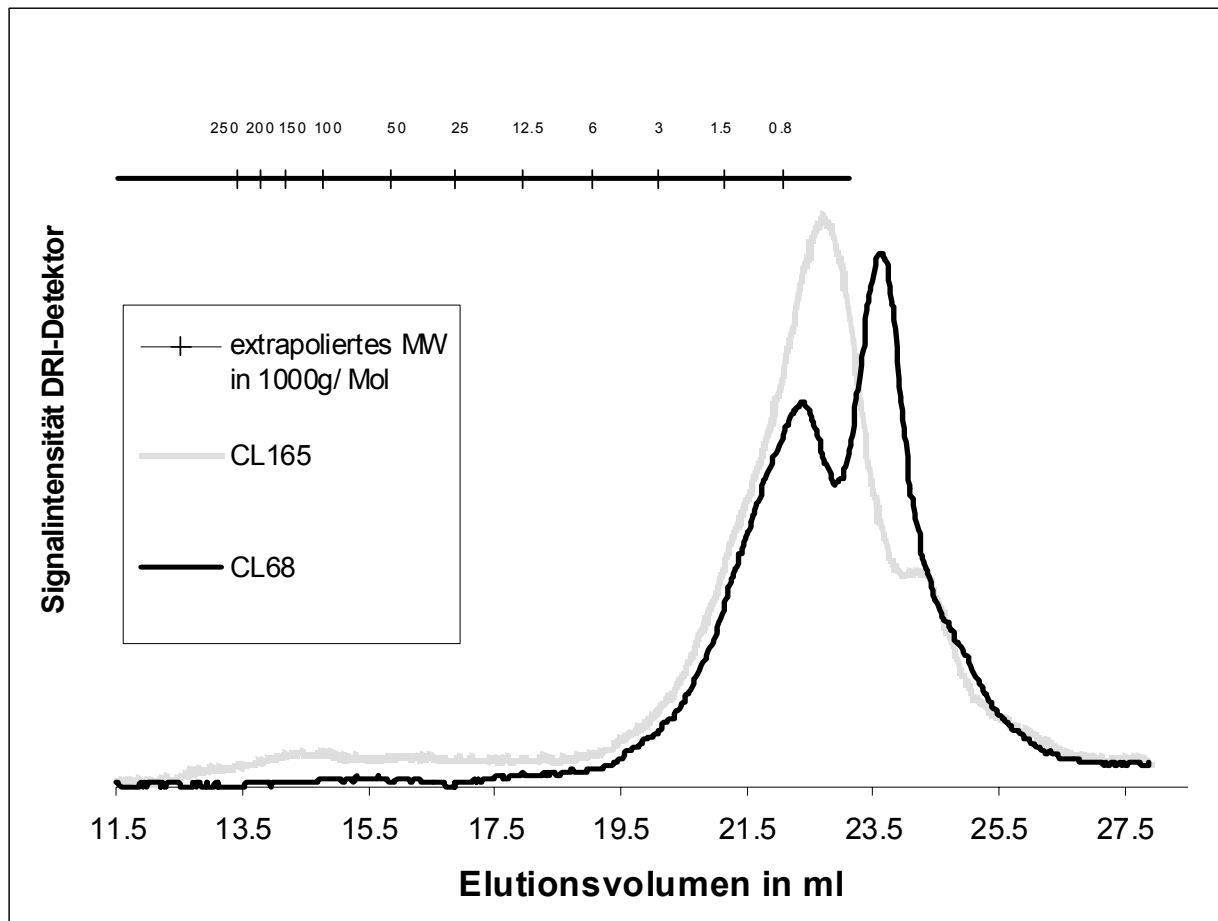


Abb. 5.60: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines Baltischen Succinits (CL165) und eines österreichischen Golling-Bernsteins (CL68) (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

Chromatogramm ist äußerst intensitätsschwach mit einem Peakmaximum bei etwa 140.000 g/ Mol. Zusätzliche parallele Streulichtmessungen mit einem Vielwinkel-laserstreulichtphotometer (Multiple Angle Laser Light Scattering, MALLS) zeigen aber deutlich, dass im Bereich der Ausschlussgrenze ein hochmolekularer Anteil vorliegt. Die MALLS-Detektion ist deutlich empfindlicher als der DRI-Detektor, allerdings aufgrund einer erforderlichen Mindestgröße der Streulichtzentren auf höhermolekulare Anteile beschränkt. Für baltischen Bernstein liegen bereits SEC-Untersuchungen vor, die mit 1-Methyl-2-Pyrrolidon [159] bzw. THF [67] als Lösungsmittel durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den dort aufgeführten Chromatogrammen ist der Peakflächenanteil des in Abb. 5.60 aufgeführten SEC-Chromatogramms im Kalibrationsbereich von 10.000 g/ Mol und im Bereich von Polystyrolstandards mit größeren molaren Massen signifikant geringer. Nach Gold et al.[67], die bei Raumtemperatur (Magnetrührer, 1-2 Tage) extrahierten, liegen neben gelösten Anteilen auch kolloiddisperse Anteile vor, die im Extrakt suspendiert sind und nach Filtration (0,45 µm) teilweise im Filtrat vorliegen.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

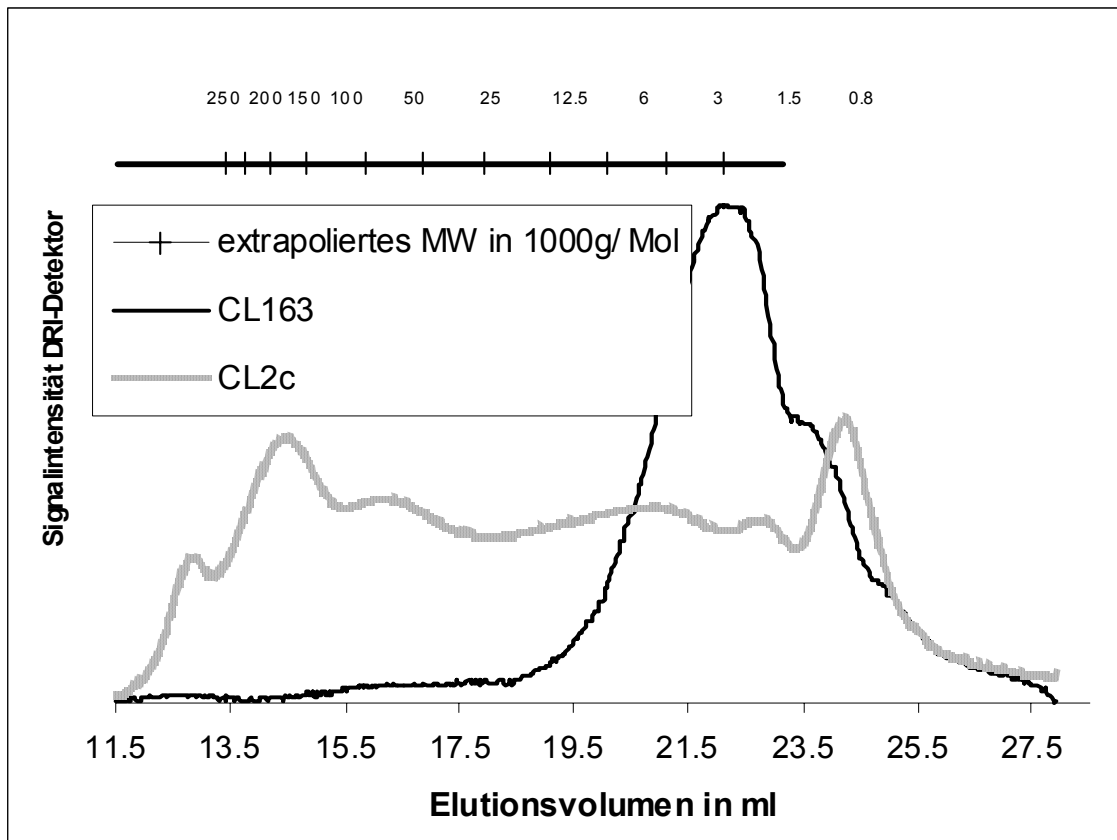


Abb. 5.61: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines dominikanischen Bernsteins (CL163) und eines Madagaskar-Kopals (CL2c) (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

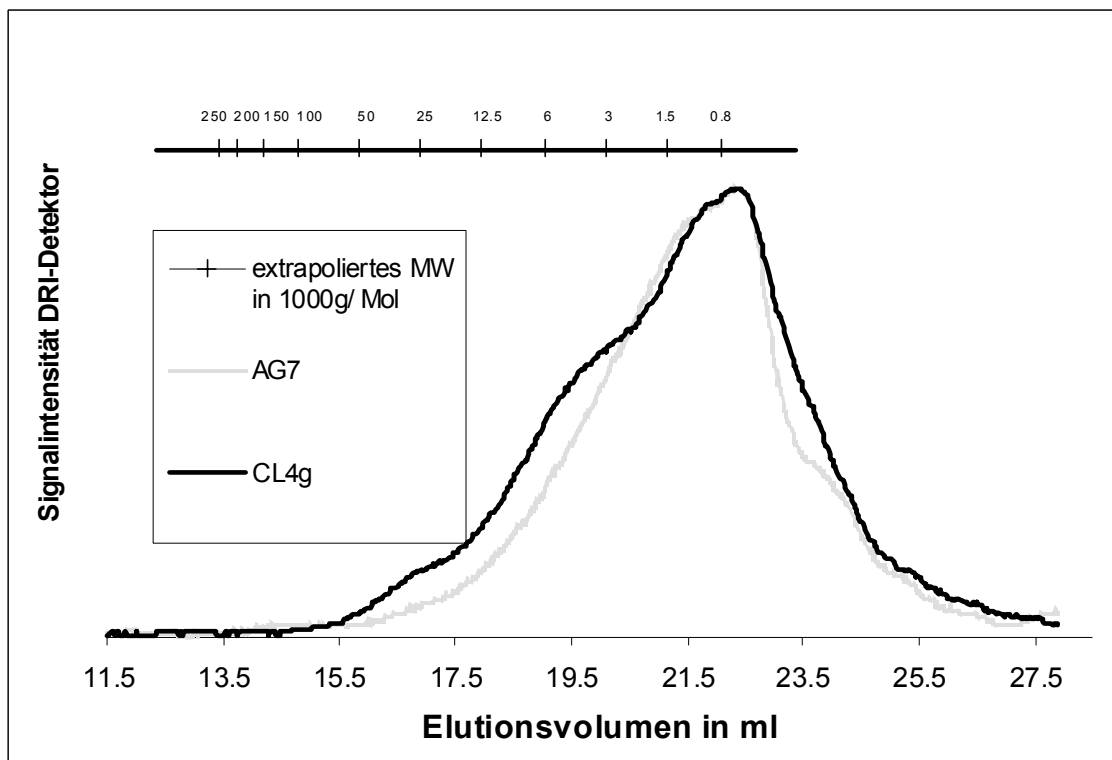


Abb. 5.62: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines jordanischen (CL4g) und eines birmesischen Bernsteins (AG7) (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Das im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführte Extraktionsverfahren (s. Kap. 4.2.4) extrahiert bei vergleichbarer Korngröße des Bernsteinpulvers einen erheblich größeren Anteil (insgesamt 33 % des Ausgangsmaterials). Eigene vergleichende Extraktionsversuche ohne Ultraschallbad mit sonst gleichen Extraktionsbedingungen (und Magnetprüher) ergeben den in den Literatur oft aufgeführten Anteil von 20 %, der in Lösung geht (s. Tab. 5.15). Offenbar wird ein Teil der kolloid dispergierten Partikel, die in [67] beschrieben werden, durch die drastischeren Extraktionsbedingungen bei der Ultraschallbad-Extraktion in Lösung gebracht. Dies würde einerseits erklären, dass statt der üblichen 20 % ein signifikant größerer Anteil in Lösung geht (Partikel, die den Filter unter „normalen“ Extraktionsbedingungen nicht passieren können, liegen jetzt feiner dispergiert oder gar gelöst vor) und andererseits auch erklären, dass der Peakflächenanteil bei kleineren Elutionsvolumina nur sehr schwach ausgeprägt ist.

Für den Golling-Bernstein lässt sich aus dem Chromatogramm kein hochmolekularer Anteil erkennen (siehe Abb. 5.60). Die Lage der Elutionspeaks im niedermolekularen/oligomeren Bereich ist etwa vergleichbar mit derjenigen des baltischen und dominikanischen Bernsteins. Der ausgeprägte Peak um 22,5 mL bei den unvollständig löslichen fossilen Harzen ist vermutlich auf Dimere von Diterpenoiden zurückzuführen. Dieser Schluss liegt nahe, weil die APCI-Massenspektren (Abb. 5.72) auf eine bevorzugte Dimerisierung in den Harzextrakten hindeuten. Der Peak im Bereich von 23,5 mL bis 24,5 mL sollte auf monomere Diterpenoide, die sich anschließende Schulter auf die sesqui- und monoterpenoiden Harzkomponenten zurückzuführen sein. Die weiter unten aufgeführten Chromatogramme nach Vorpyrolyseschritt (Abb. 5.63 - 5.65) stehen im Einklang mit diesen Vermutungen. Auffällig ist, dass das Verhältnis der Peaks für den Golling-Bernstein (Abb. 5.60) sich deutlich von denjenigen der übrigen unvollständig löslichen fossilen Harze unterscheidet. Offenbar ist der Anteil an Monomeren im Harzextrakt gegenüber den Dimeren für Golling-Bernstein deutlich höher.

In Abb. 5.61 ist aufgrund der botanischen Verwandtschaft von dominikanischem Bernstein und afrikanischen Hymenaea-Harzen (siehe Kap.5.2.2) der Harzextrakt eines Madagaskar-Kopals zum Vergleich dargestellt. Zum einen ist der Anteil an flüchtigen Komponenten erwartungsgemäß höher als bei den fossilen Harzen und zum anderen erstreckt sich die Verteilung bis in den hochmolekularen Bereich nahe der Ausschlussgrenze. Offenbar ist der Vernetzungsgrad erst in einem Maße

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

fortgeschritten, das es noch genügend detektierbare hochmolekulare kolloid- oder molekular-disperse Anteile gibt, die den Filter (0,65 µm) passieren können.

Ein Vergleich von jordanischem und birmesischem Bernstein zeigt untereinander sehr ähnliche Chromatogramme (Abb. 5.62) mit vergleichbaren charakteristischen Elutionsbereichen bei 17,1 mL, 19,8 mL, 21,8 mL, 22,4 mL sowie 24,0 mL. Der Anteil größerer molarer Massen ist beim jordanischen Bernstein stärker ausgeprägt. Der Verlauf der Chromatogramme in Abb. 5.62 verglichen mit den SEC-Kurven der quasi löslichen (Dipterocarpaceen) Harze (Abb. 5.57 – Abb. 5.58) belegt, dass Klasse I- und Klasse II-Harze unterschiedliche Polymertypen ausgebildet haben und keine botanischen Verwandtschaften zwischen den analysierten asiatischen Dammarharzen und den Araukariaceen-Harzen bestehen.

Harzextraktion und Größenausschlusschromatographie nach pyrolytischer Vorbehandlung

Für den philippinischen Bernstein wird der Effekt der Vorpyrolyse (siehe offline-Pyrolyse, Kap.4.2.4) auf die Verteilung der molaren Massen in Abb.5.63 deutlich.

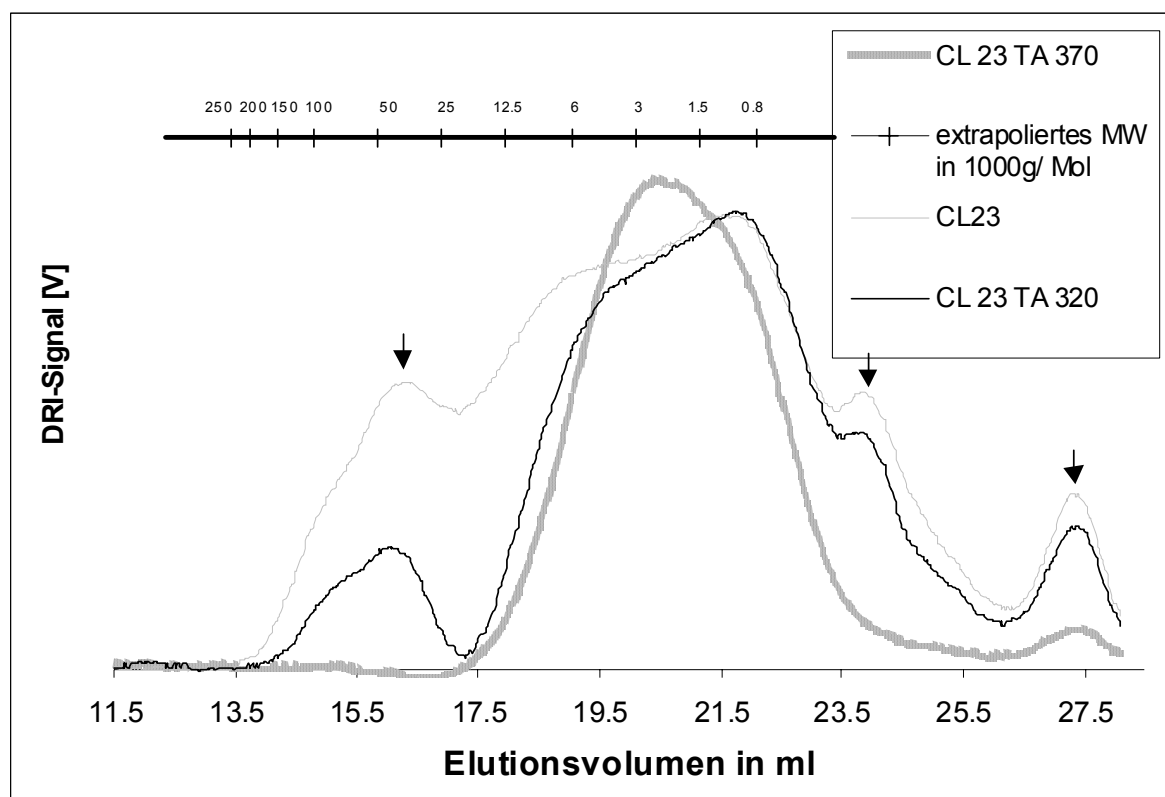


Abb. 5.63: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines philippinischen Bernsteins (Ausgangsprobe, CL23), nach Isoformierung bei 320°C (CL23 TA 320) und bei 370°C (CL23 TA 370) (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2). Die Pfeile deuten Trends bei zunehmender Isoformierungstemperatur an.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Danach verflüchtigen sich niedermolekulare Bestandteile (Mono-, Sesquiterpenoide, diagenetische Reifungsprodukte). Aufgrund der erhöhten Temperatur deutlich oberhalb des Glasübergangs [155] sollten mit der Erhöhung der Beweglichkeit der Moleküle teilweise Polymerisationsreaktionen ausgelöst werden. Aufgrund der thermischen Beanspruchung bricht das Polycadinangerüst auf, so dass der hochmolekulare Anteil mit steigender Pyrolysetemperatur abnimmt (Depolymerisation, Kettenspaltung). Die Verteilung der molaren Massen wird somit durch die Pyrolyse deutlich eingeschränkt.

Für die unvollständig löslichen Harze führt die Vorpyrolyse offenkundig zu einer Verbreiterung der Verteilung der molaren Massen im Filtrat des Extraktes (Abb. 5.64, Abb. 5.65), da größere Fragmente aus dem polymeren Netzwerk abgespalten werden. Auch bei den unvollständig löslichen Harzen lässt sich eine Verflüchtigung der niedermolekularen Bestandteile feststellen. Durch thermolytische Fragmentierung der Netzwerke werden Molekel erhalten, die molekulardispers oder kolloiddispers den

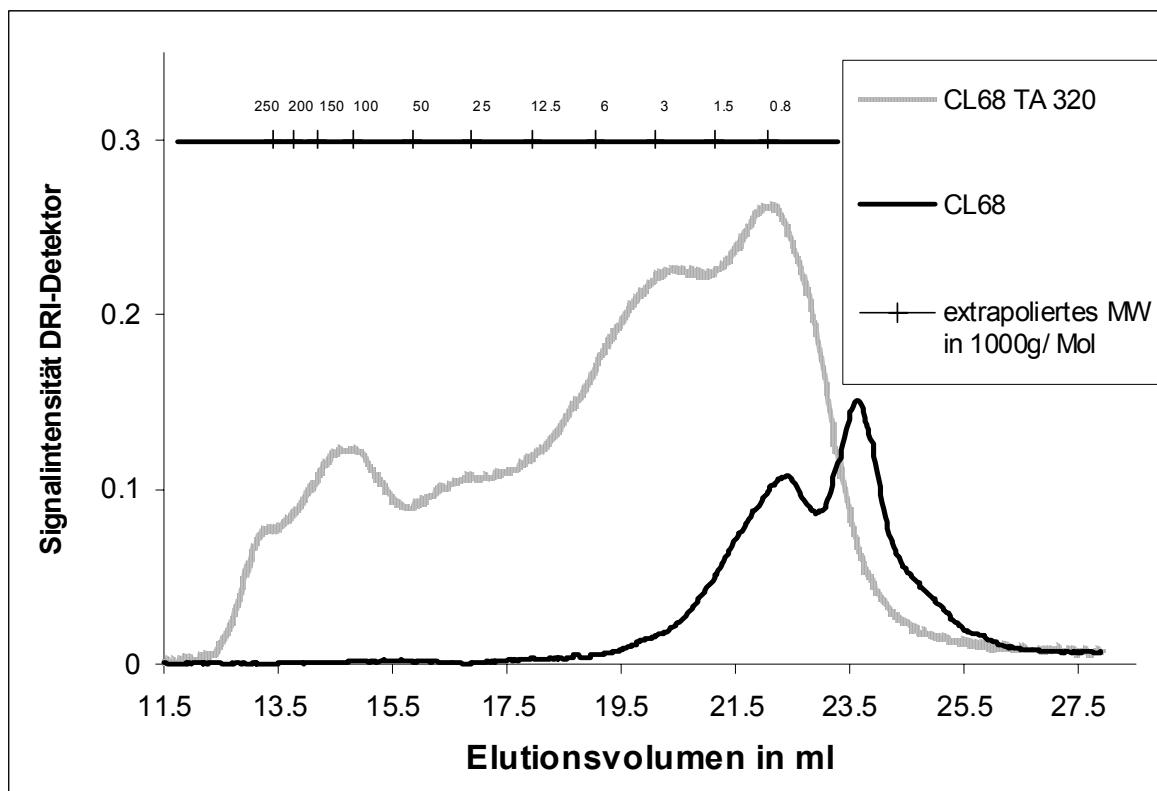


Abb. 5.64: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines österreichischen Golling-Bernsteins (Ausgangssprobe, CL68) und nach Isoformierung bei 320°C (CL68 TA 320) (log. Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

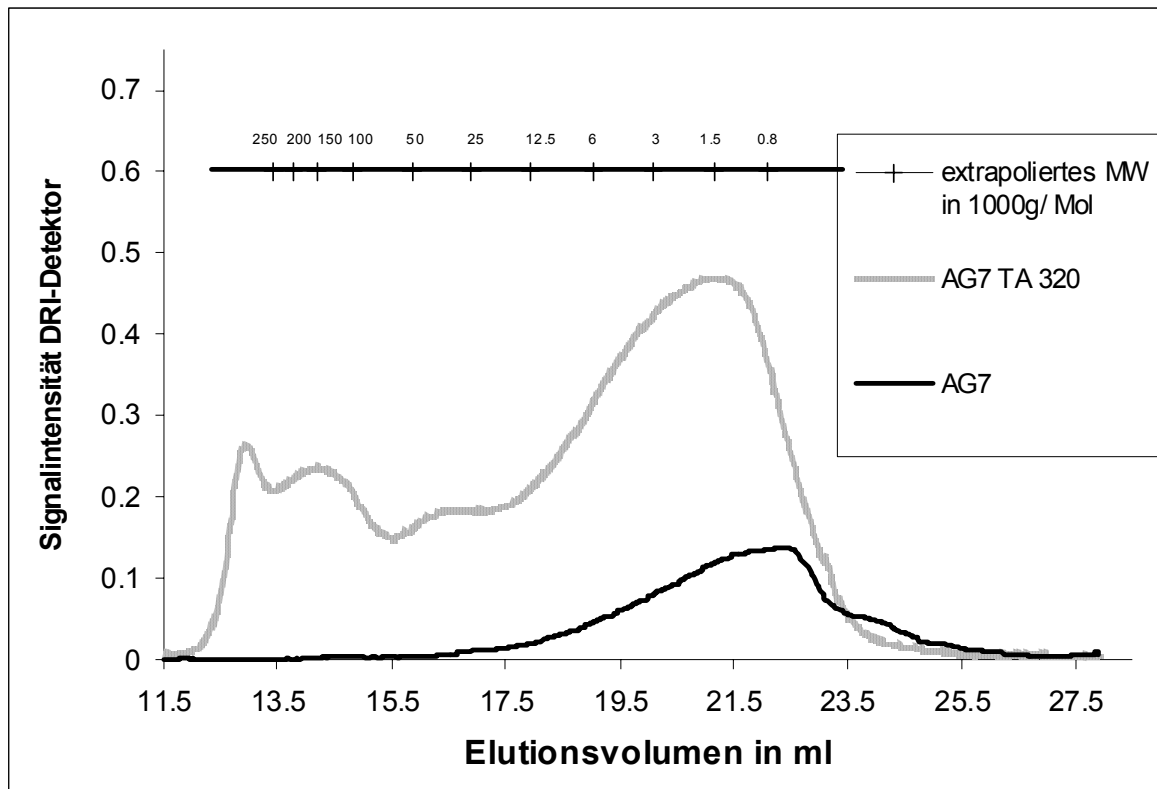


Abb. 5.65: Größenausschluss-Chromatogramme von THF-Extrakten eines birmesischen Bernsteins (Ausgangsprobe, AG7) und nach Isoformierung bei 320°C (AG7 TA 320) (logarithmische Skalierung basiert auf der Kalibrierung in Anhang 9.2.4.2).

Filter passieren können und dann größenausschlusschromatographisch getrennt werden.

5.5.3 Massenspektroskopie

MALDI-TOF- (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation-Time of Flight)-MS

Die SEC-Untersuchungen sind mit mehr oder weniger großen Ungenauigkeiten behaftet, da es sich bei der SEC nicht um eine Absolutmethode handelt und die Richtigkeit der Voraussage stark davon abhängt, inwieweit die Kalibrationsstandards den in den Harzextrakten tatsächlich vorliegenden Strukturen und Formen angenähert sind (s. Kap.4.2.4). Die nachfolgend aufgeführten MALDI-MS-Daten basieren auf einer Absolutbestimmung und liefern damit wichtige Bezugswerte für die Beurteilung der Verteilungen der molaren Massen. Es gibt aber auch hier gewisse Restriktionen für die Anwendbarkeit bzw. Verlässlichkeit.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

So ist im Falle größerer Polydispersität eine exakte Bestimmung von Verteilungen der molaren Massen möglich, sofern der Analyt zuvor mittels SEC in kleinere Fraktionen aufgetrennt wird, die dann getrennt mittels MALDI-TOF untersucht werden. Um das Problem der hohen Polydispersitäten weitestgehend zu umgehen, wird beim Harzextrakt des philippinischen Bernsteins nur die oligomere Fraktion für die MALDI-TOF-Untersuchungen verwendet. Für die unvollständig löslichen fossilen Harze ist aufgrund der deutlich engeren Verteilungen der molaren Massen (vgl. Abb. 5.60 – Abb. 5.62) kein Fraktionierungsschritt erfolgt.

In den nachfolgenden Abbildungen (Abb. 5.66 - Abb.5.71) wird ein Vergleich zwischen SEC- und MALDI-TOF-Messungen gezogen. Zu diesem Zweck werden die SEC-Kurven durch Umrechnung an die Darstellung der MALDI-TOF-Spektren angepasst. Einerseits wird durch Potenzierung die logarithmische Massenskala in eine lineare umgerechnet:

$$\log M = a \cdot V_e + b \quad \text{Polystyrol-Kalibrierung (s. Anhang 9.2.4.2)} \quad (\text{Gleichung 5.1})$$

$$M = 10^{\{a \cdot V_e + b\}} \quad (\text{Gleichung 5.2})$$

(mit M: molare Masse; V_e : Elutionsvolumen; a,b: Konstanten)

Andererseits wird die über den Brechungsindexdetektor bestimmbare Größe Gehalt (g/ L) umgerechnet in die für Massenspektren übliche Ordinatengröße Anzahl (hier bezogen auf das Analytvolumen, n/ L), indem das DRI-Signal durch M (Gleichung 5.2) dividiert wird.

In Abb. 5.66 ist der Vergleich für philippinischen Bernstein dargestellt. Das MALDI-TOF-Spektrum zeigt, dass der untere Massenbereich bis 500 Da die größten Massenhäufigkeiten aufweist. Neben flüchtigen Harzbestandteilen (Mono-, Sesquiterpenoiden, Dimeren von Sesquiterpenoiden, diagenetischen Reifungsprodukten) ist dieser Bereich auch von Peaks aus der Matrix (Dithranol) überlagert, die den Transfer der Analyten in die Gasphase ermöglicht. Einige der charakteristischen Dithranolpeaks sind in Abb. 5.67 (A+C) gekennzeichnet. Dabei wirkt sich auch der Zusatz von Metallionen auf die Lage der Peaks aus, da sich physikalische Addukte $[\text{Ag}---\text{Analyt}]^+$ bilden. Für die Vergleiche der übrigen Harzextrakte (Abb. 5.68 - Abb. 5.71) wird der Bereich bis 500 Da mit den überlagerten Massenpeaks aus der Matrix aus der Betrachtung ausgeklammert. Der prinzipielle Verlauf der Häufigkeitsverteilungen in Abb. 5.66 ist für die adaptierte SEC-Kurve und

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

die Hüllkurve der Massenpeaks annähernd vergleichbar, wenn man berücksichtigt, dass die Auflösung der MALDI-Spektren erheblich höher ist. Interessanterweise zeigen sich im MALDI-Spektrum Serien mit Massendifferenzen von 204 amu, die auch für ein Polycadinangerüst zu erwarten sind und aus EI-MS-Spektren [56] bereits für indonesischen Bernstein beschrieben wurden. Deutlicher sind die Serien für philippinischen Bernstein in Abb. 5.68 zu erkennen, bei dem die Extraktion nach vorgeschalteter Pyrolyse (offline-Pyrolyse, siehe Kap.4.2.4) erfolgt ist. Die durch die Pyrolyse bedingte Verflüchtigung der niedermolekularen Bestandteile äussert sich

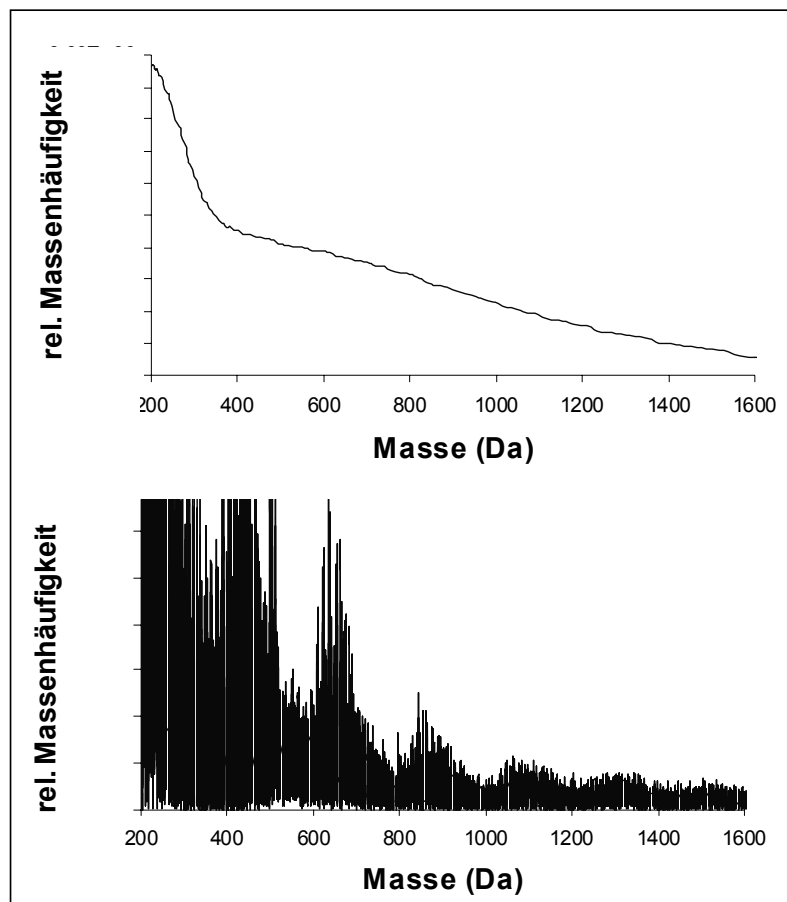


Abb. 5.66: Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms (oben) und eines MALDI-MS-Spektrums (unten) für philippinischen Bernstein (CL23).

besonders in der Gegenüberstellung der MALDI-Spektren mit und ohne Vorpyrolyse (Abb. 5.67, A+C). Durch die Wahl einer Metallsalzlösung als Additiv kann es zu einer ausgeprägten physikalischen Adduktbildung kommen. So sind die Serien in Abb. 5.67 (B+D) um die Masse des Silberions gegeneinander verschoben, da die Messung des obigen Spektrums (A+B) ohne und das untere Spektrum (C+D) unter Zusatz des Additivs aufgenommen wurden. Die SEC-Kurve in Abb. 5.68 zeigt ein ausgeprägtes Maximum für die relative Massenhäufigkeit bei etwa 710 Da, was am ehesten einem Trimer (612 Da) oder Tetramer (816 Da) einer Cadineneinheit entsprechen würde. Der Hüllkurven-Verlauf der Massenhäufigkeit für das MALDI - Spektrum zeichnet sich

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

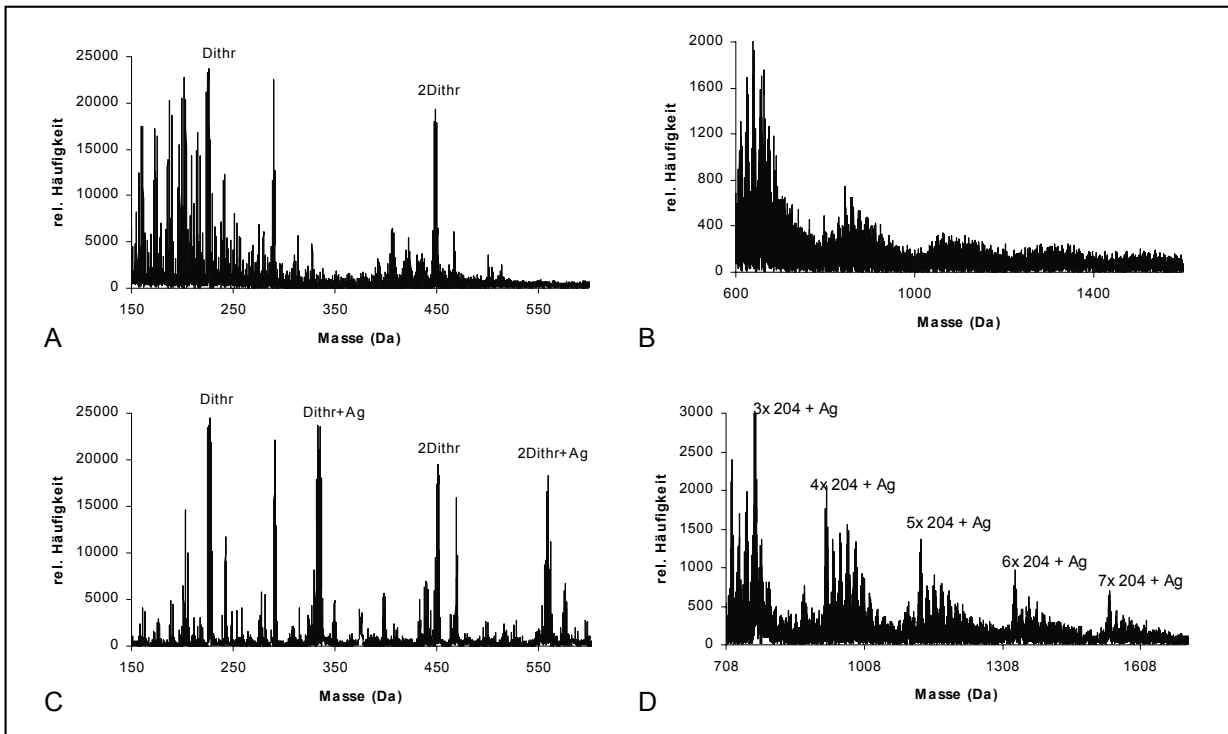


Abb. 5.67: MALDI-MS-Spektren für einen philippinischen Bernstein ohne Vorpyrolyseschritt (Dithranol, THF; Abb. A und B) sowie mit Vorpyrolyseschritt (Dithranol, Ag, THF, Abb. C und D).

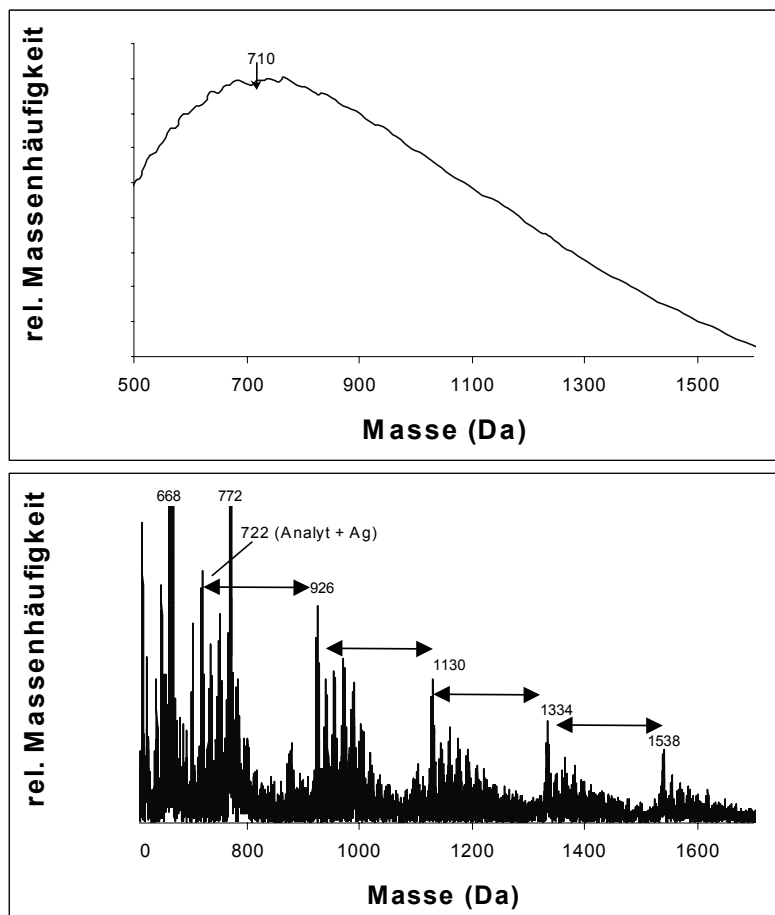


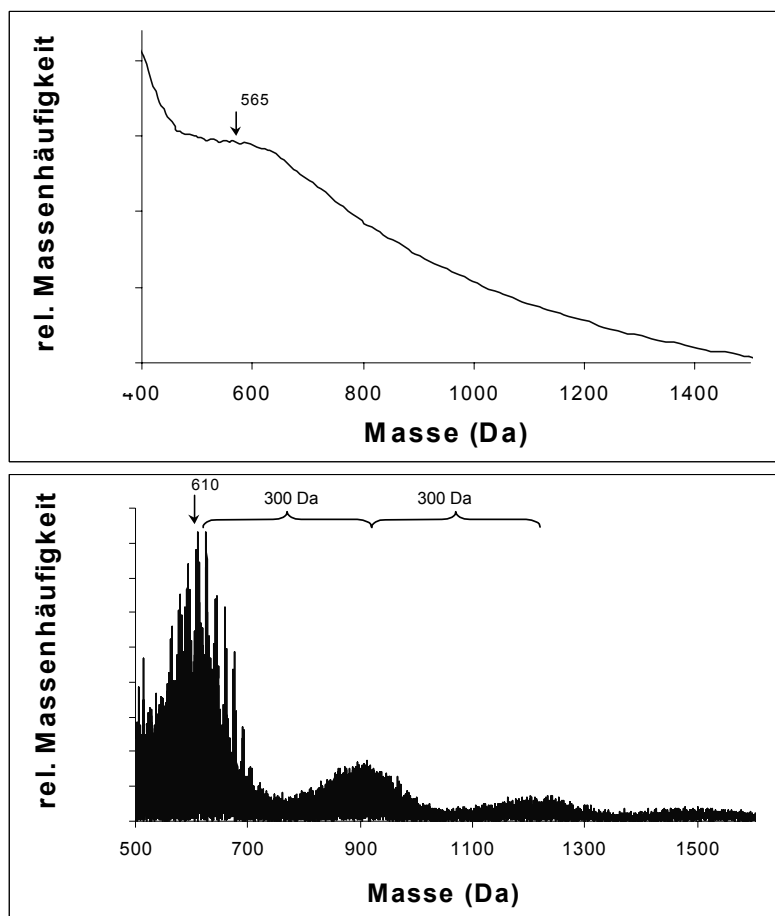
Abb. 5.68: Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms (oben) und eines MALDI-MS-Spektrums (unten) für philippinischen Bernstein nach vorgeschalteter Pyrolyse (CL23 TA 320).

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

nicht durch ein vergleichbares Maximum aus, da sich zu kleineren Massenzahlen hin die störenden Matrix-Massenpeaks überlagern. Dennoch lässt sich ableiten, dass die größten Massenhäufigkeiten der einzelnen Serien von 1528 Da bis 722 Da zunehmen. Dies könnte möglicherweise auch mit dem unterschiedlichen Desorptionsverhalten der Analytspezies zusammenhängen. Andererseits steigt die Massenhäufigkeit von 722 Da (Trimer einer Cadineneinheit+Ag⁺) nach 518 Da (Dimer einer Cadineneinheit+Ag⁺) nicht weiter an, so dass durchaus anzunehmen ist, dass das Trimer in diesem Harzextrakt das begünstigte Oligomer darstellt.

Die Vergleiche zwischen adaptierten SEC-Kurven und MALDI-TOF-Spektren für die Extrakte der unvollständig löslichen Harze sind in den Abb.5.69 - Abb.5.71 dargestellt. Es zeigt sich, dass für die betrachteten Harze Serien von Massenpeaks auftreten, die sich um etwa 300 Da unterscheiden und somit als Dimere, Trimere, Tetramere von Diterpenoiden interpretiert werden können. Die Abfolge von Serien mit 300 Dalton Differenz wird besonders für den Golling-Bernstein (Abb.5.69) deutlich. Für den

Abb. 5.69: Vergleich eines adaptierten Größenausschlusschromatogramms (oben) und eines MALDI-MS-Spektrums (unten) für Golling-Bernstein (CL68).



birmesischen Bernstein (Abb.5.70) deuten sich prinzipielle Übereinstimmungen von SEC-Kurve und MALDI-TOF-Spektrum an. Die größten relativen Massenhäufigkeiten

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Abb. 5.70: Vergleich eines adaptierten Größenausschlußchromatogramms (oben) und eines MALDI-MS-Spektrums (unten) für birmesischen Bernstein (AG7).

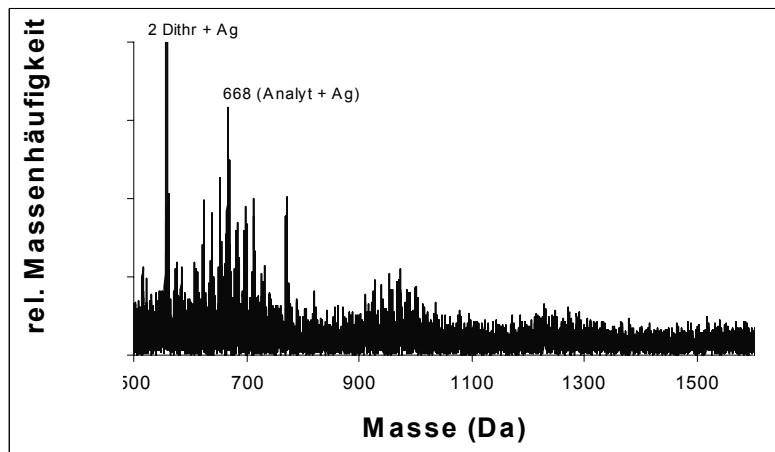
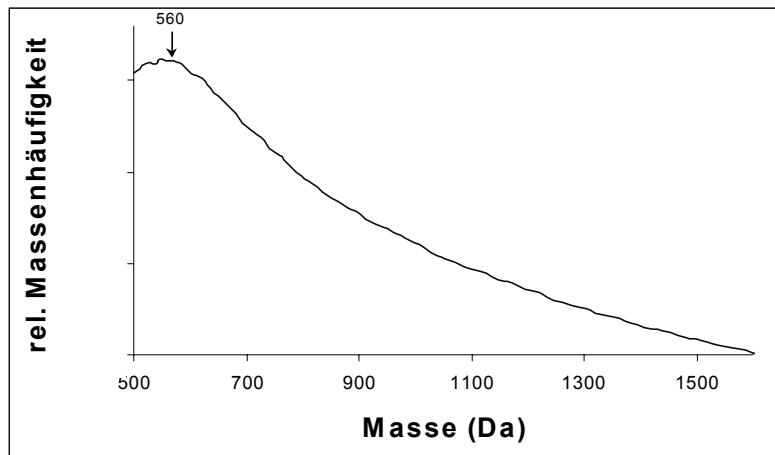
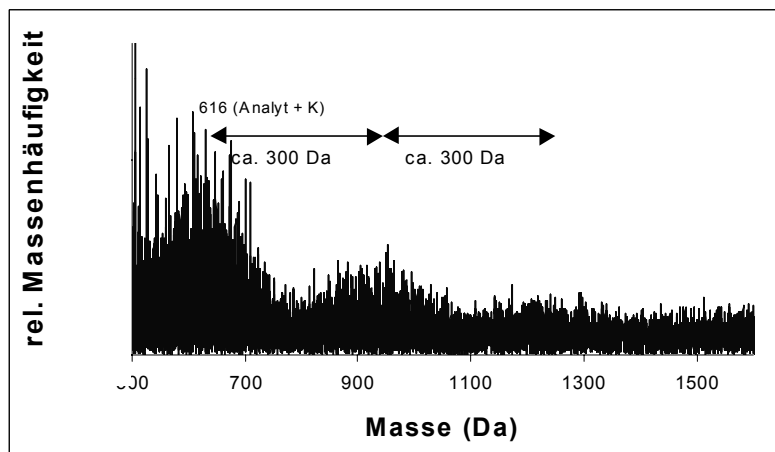
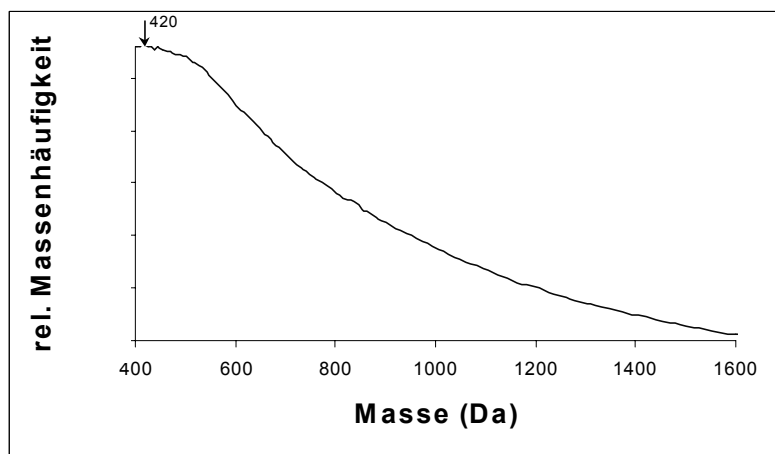


Abb. 5.71: Vergleich eines adaptierten Größenausschlußchromatogramms (oben) und eines MALDI-MS-Spektrums (unten) für jordanischen Bernstein (CL4g).



5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

stimmen unter Berücksichtigung des Additivzusatzes (m_{Ag} : 108 Da) gut überein. Beim jordanischen Bernstein (Abb. 5.71) ist der Anteil niedermolekularer Bestandteile im Extrakt etwas größer (vgl. Abb. 5.62). Bedingt durch die schlechte Auflösung der SEC tritt deshalb anders als beim Myanmar-Bernstein (BI) kein Maximum der relativen Massenhäufigkeit auf.

APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)-MS

Um die MALDI-TOF-Ergebnisse abzusichern, werden mit einem zweiten Ionisierungsverfahren, der chemischen Ionisierung unter Atmosphärendruck (APCI, siehe [160]), alternative Massenspektren von weiteren Harzextrakten aufgenommen (Prinzip und experimentelle Details, s. Kap.4.2). Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die im Vergleich zur MALDI-TOF störenden Matrixüberlagerungen in den Massenspektren entfallen und damit auch der niedermolekulare Bereich

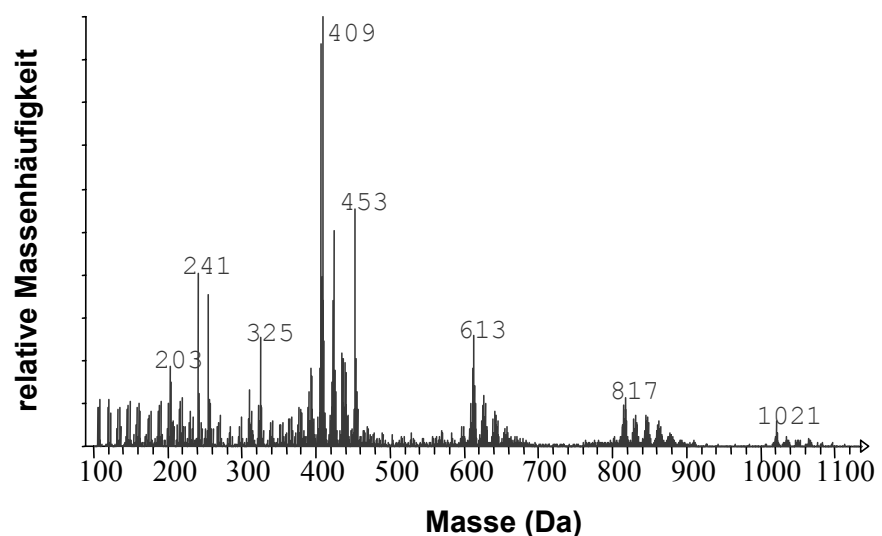
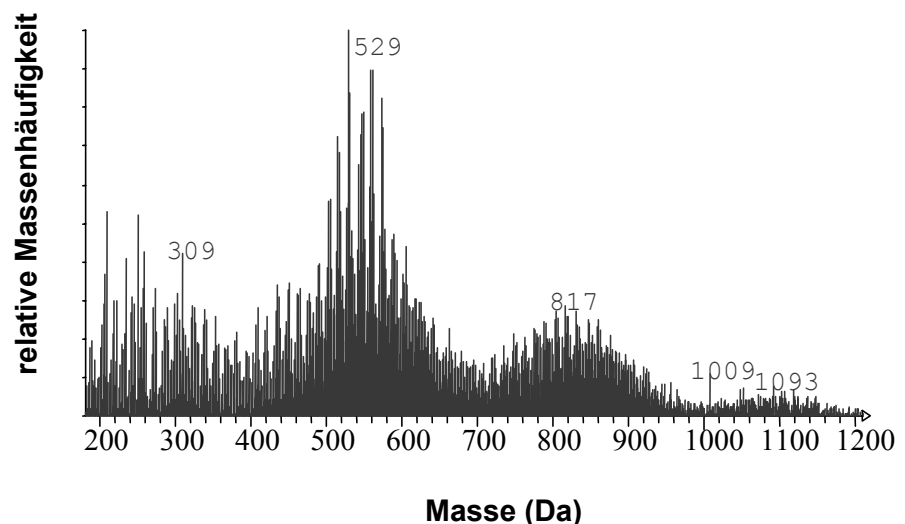


Abb. 5.72: APCI-Massenspektren von THF-Extrakten eines Borneo-Bernsteins (BA17, oben) und eines jordanischen Bernsteins (CL138, unten).



5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

interpretierbar wird. Das Massenspektrum für den Borneobernstein (Abb. 5.72, oben) bestätigt die Serien der Oligomeren, die die MALDI-Spektren für den philippinischen

Bernstein ergeben haben. Beide Harze stammen von Dipterocarpaceen ab. Aufgrund der anders gearteten Ionisierung unterscheiden sich die größten Massenhäufigkeiten in den Serien lediglich um 1 Da, entsprechend einem Protonentransfer in der APCI, die häufig zu $[M-H]^+$ führt. Es fällt auf, dass Dimere offenbar bevorzugt gebildet werden. Inwieweit die Oligomerisierung die natürlichen Verhältnisse im Harz widerspiegelt oder aber erst durch die Extraktion oder die massenspektrometrischen Randbedingungen herbeigeführt wurde, ist leider nicht aus den Daten abzuleiten.

Beim jordanischen Bernstein (Abb. 5.72, unten) werden wie beim Borneobernstein bevorzugt Dimere detektiert. Das APCI-Massenspektrum (Probe CL138) ist auf den ersten Blick mit dem MALDI-Massenspektrum des jordanischen Bernsteins (Probe CL4g, Abb. 5.71) vergleichbar. Die Abstände der größten Massenhäufigkeiten zwischen Dimer, Trimer, Tetramer usw. weisen allerdings mit etwa 270-280 Da im APCI-Spektrum und 290-300 Da im MALDI-Spektrum Unterschiede auf.

Unterschiede ergeben sich auch aus den FTIR-Transmissionsspektren beider Proben, die in Abb. 5.73 dargestellt sind. Abgesehen von (nicht relevanten) Unterschieden in den Feuchtegehalten beider KBr-Presslinge, die sich in der breiten O-H-Valenzschwingung um 3540 cm^{-1} und bei etwa $1640\text{-}1615\text{ cm}^{-1}$ zeigen, besteht der

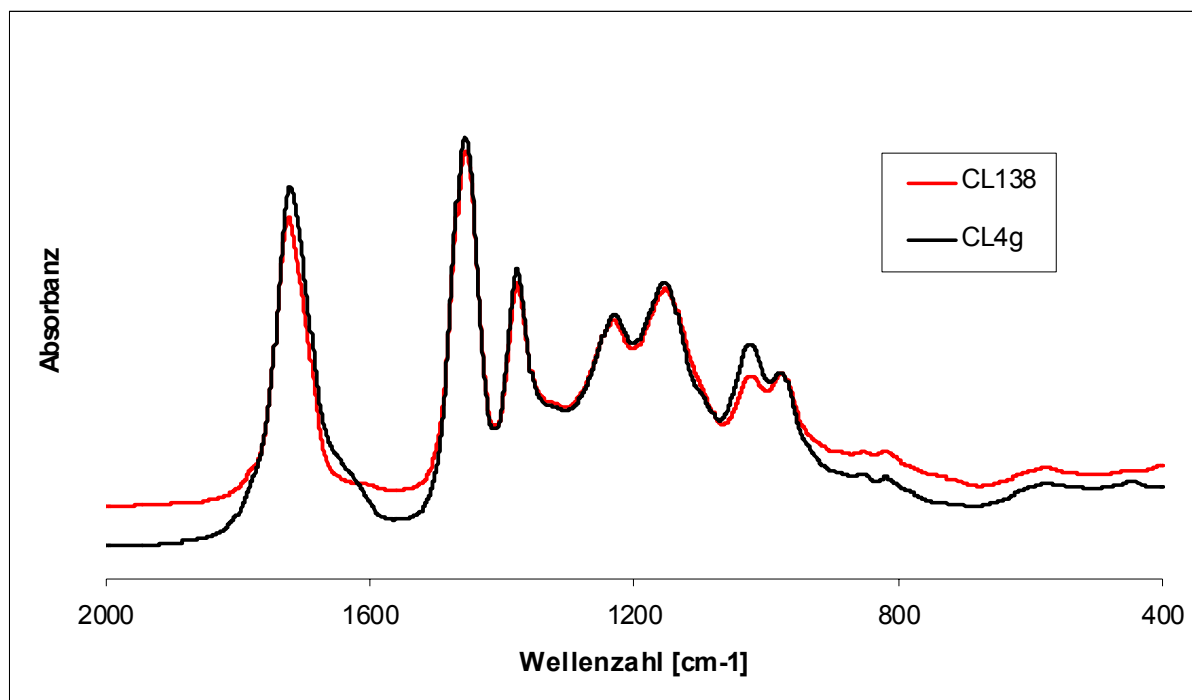


Abb. 5.73: FTIR-Absorbanzspektren jordanischer Bernsteine

gravierende Unterschied in der C-O-Valenzschwingung bei 1023 cm^{-1} , die auf Valenzschwingungen von axialen Hydroxymethylengruppen beruht (vgl.[161]). Darüber hinaus sind an Funktionalitäten neben der C=O-Bande bei 1720 cm^{-1} (und Schulter bei 1700 cm^{-1}) und C-O-Valenzschwingungen zwischen 1230 und 1150 cm^{-1} , die olefinischen bzw. aromatischen C-H-Deformationsschwingungen bei 975 cm^{-1} , 852 cm^{-1} und 817 cm^{-1} vorhanden (siehe auch Anhang 9.2.2.4).

Die Unterschiede, die sich zwischen den jordanischen Bernsteinen in den APCI- und MALDI-Massenspektren sowie in den FTIR-Transmissionsspektren äussern, sollen im folgenden über ein vereinfachtes Modell der Oligomerisierung erklärt werden:

Zahlreiche Veröffentlichungen (u.a. [8,51,127]) und auch die Py-GC-MS-Messungen in Kap.5.1.2 zeigen, dass die Harzmischungen aus einer Vielzahl von Komponenten zusammengesetzt sind. So kommen in Harzen der Klasse I [8-11] allein eine ganze Reihe von unterschiedlichen Diterpenoiden vor. Neben häufig anzutreffenden trizyklischen Diterpenoiden mit Abietan- und Pimarangerüst (siehe auch Tab. 5.4), die eher monomer vorkommen [8], liegen im frischen Harz hauptsächlich bitykliche Diterpenoide mit Labdangerüst vor, die über die Seitengruppendoppelbindungen zu Oligomerisierungen/ Polymerisationen befähigt sind (Abb. 5.74). Die Monomere werden dabei mehr oder weniger statistisch miteinander kombiniert. Hinsichtlich der großen Anzahl möglicher Komponenten soll zur Vereinfachung angenommen werden, dass nur die vier Monomertypen A bis D (Abb. 5.74) für eine Oligomerisierung in Frage kommen. Da die Massenspektren Kommutation erlauben (was die Reihenfolge der Monomertypen A bis D betrifft), ergeben sich immerhin 20 Kombinationsmöglichkeiten von Monomeren für die Trimerisierung. Durch Additivzusatz bei den MALDI-Messungen sind neben $[M+H]^+$ auch $[M+\text{Metall}]^+$ und speziell bei Carbonsäuren (Typ A) auch $[M+2\text{ Metall-H}]^+$ möglich [173]. Bei Zusatz von Kaliumsalzen ist darüberhinaus Mischkationisierung $[M+K+Na-H]^+$ anzutreffen. Generell ist in gewissem Umfang auch Fragmentierung unvermeidbar, wenngleich im Vergleich mit anderen MS-Techniken nicht besonders ausgeprägt. Insgesamt resultieren bereits für das vereinfachte Modell zur Trimerisierung diverse Massenzahlen. Jeweils 10 dominante Massenpeaks aus den MALDI- und APCI-Spektren sind (unter Berücksichtigung der Additivzusätze) in Tab. 5.16 für die Trimerisierung im Bernstein aus Jordanien und Myanmar aufgeführt.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

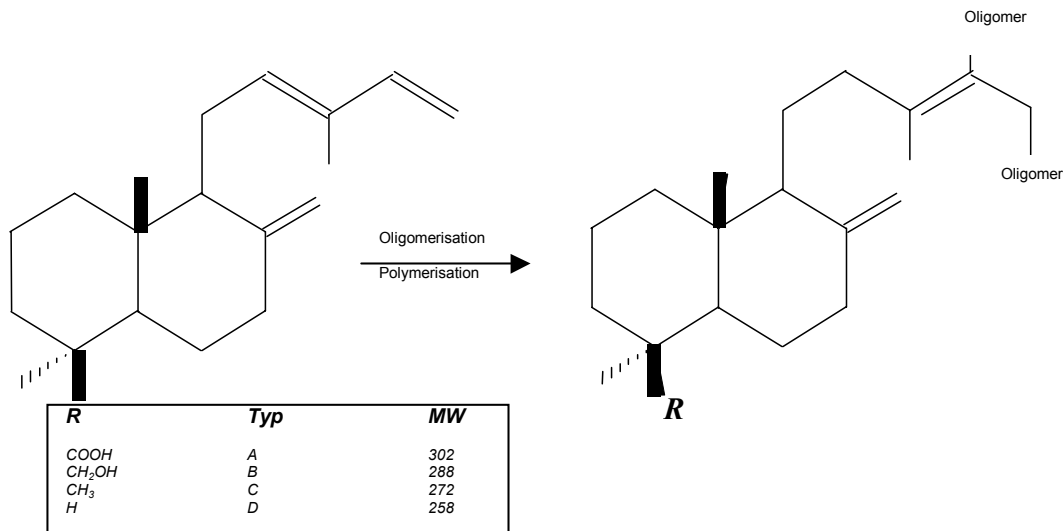


Abb. 5.74: Schema zur Oligomerisierung/ Polymerisierung von Harzen mit diterpenoiden Monomereinheiten (Klasse Ia,b)

Tab.5.16:
Interpretation der
Massenpeaks anhand
eines vereinfachten
Modells zur
Trimerisierung

Probe	Peak-Nr.	Masse (Da)	Ionen	
Jord. Bernstein (CL4g)	1	865	[B-B-B+H] ⁺	MALDI
	2	879	[A-B-B+H] ⁺	
	3	903	[B-B-B+K] ⁺	
	4	907	[A-A-A+H] ⁺	
	5	917	[A-B-B+K] ⁺	
	6	931	[A-A-B+K] ⁺	
	7	937	[A-A-C+K+Na-H] ⁺	
	8	939	[A-B-C+2K-H] ⁺	
	9	953	[A-A-C+2K-H] ⁺	
	10	983	[A-A-A+2K-H] ⁺	
Jord. Bernstein (CL138)	11	775	[D-D-D+H] ⁺	APCI
	12	789	[C-D-D+H] ⁺	
	13	803	[C-C-D+H] ⁺	
	14	817	[C-C-C+H] ⁺	
	15	833	[B-C-C+H] ⁺	
	16	847	[A-C-C+H] ⁺	
	17	863	[A-B-C+H] ⁺	
	18	877	[A-A-C+H] ⁺	
	19	893	[A-A-B+H] ⁺	
	20	907	[A-A-A+H] ⁺	
Birmes. Bernstein (AG7)	21	910	[C-C-D+Ag] ⁺	MALDI
	22	924	[C-C-C+Ag] ⁺	
	23	926	[B-C-D+Ag] ⁺	
	24	940	[B-C-C+Ag] ⁺	
	25	954	[A-C-C+Ag] ⁺	
	26	970	[A-B-C+Ag] ⁺	
	27	972	[B-B-B+Ag] ⁺	
	28	984	[A-A-C+Ag] ⁺	
	29	1000	[A-A-B+Ag] ⁺	
	30	1014	[A-A-A+Ag] ⁺	

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

Es lassen sich tatsächlich eine Reihe dominanter Massenpeaks aus den aufgeführten Monomerkombinationen konstruieren. Besonders für den jordanischen Bernstein CL4g sind außerdem eine Reihe von noch dominanteren Massenpeaks, die um 2 Da zu kleineren Massenpeaks hin verschoben sind, anzutreffen (Abb. 5.75). Dabei könnte es sich um Dehydroverbindungen handeln, deren Anteil von den Reifungsbedingungen

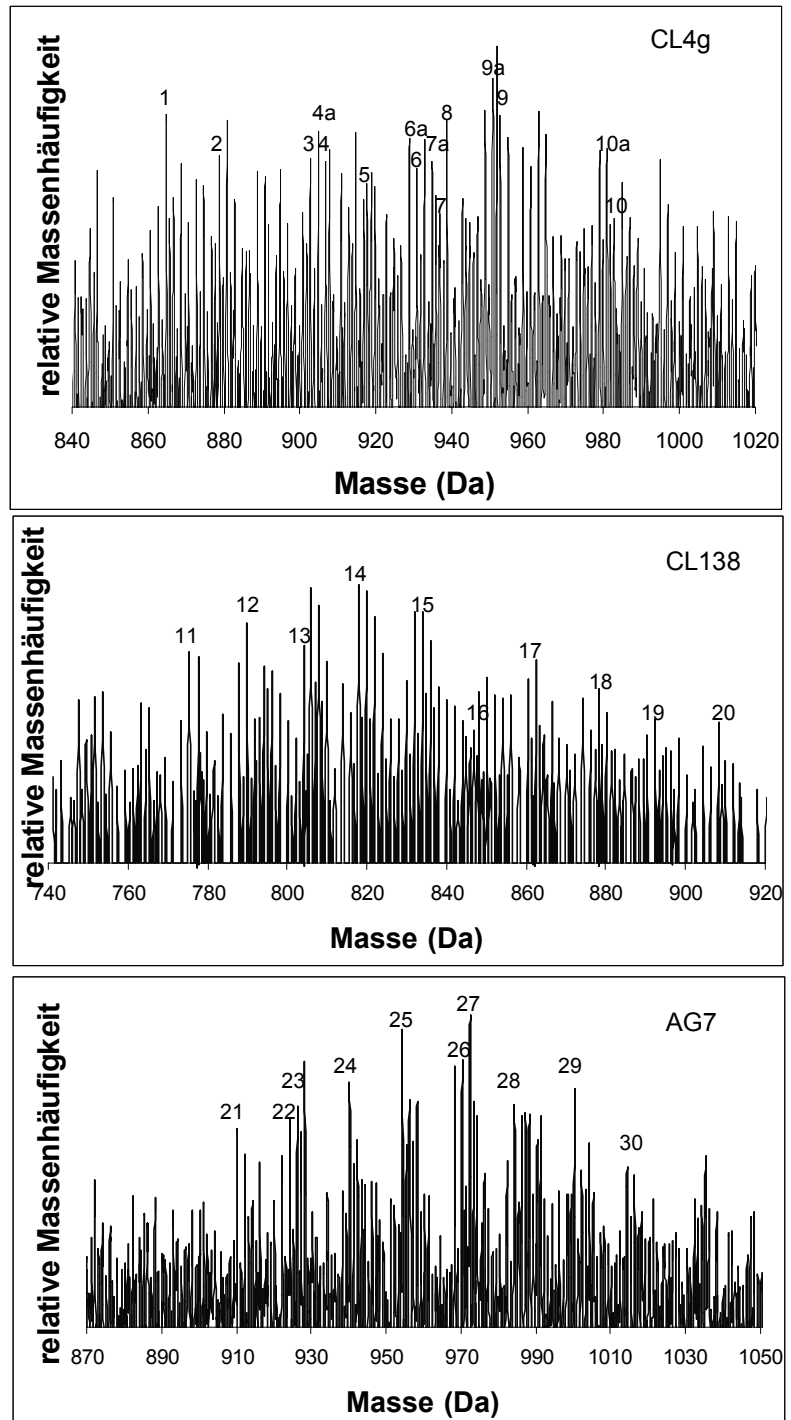


Abb. 5.75: Massenspektren-Ausschnitte von Extrakten verschiedener Araukariaceen-Harze unter dem Einfluß unterschiedlicher Ionisationstechniken. Oben: Jordanischer Bernstein CL4g mittels MALDI-TOF-MS. Mitte: Jordanischer Bernstein CL138 mittels APCI-MS. Unten: birmesischer Bernstein (AG7) mittels MALDI-TOF-MS. Die Massenpeak-Nummern sind in Tab. 5.16 beschrieben.

5 Charakterisierung und Klassifikation von Harzen

im Harz abhängig ist [127]. Die entsprechenden Massenpeaks sind in Abb. 5.75 zusätzlich mit dem Buchstaben a gekennzeichnet.

Natürlich ist das Modell aufgrund der Vielzahl der tatsächlich vorliegenden Monomere nicht in der Lage, alle Peaks im Massenspektrum zu erklären, aber es verhilft zu einer Vorstellung, wie sich die Harzextrakte im oligomeren Bereich zusammensetzen. Die Bildung physikalischer Addukte ohne kovalente Bindungen zwischen den Monomereinheiten ist nicht generell auszuschließen, da diese experimentell schwer von echten Oligomeren zu unterscheiden sind. Betrachtet man die in Tab. 5.16 formulierten Trimeren in ihrer monomeren Zusammensetzung als repräsentativ für die jeweiligen Harze, ist das Modell auch in der Lage, die Unterschiede in den FTIR-Transmissions-Spektren bei 1025 cm^{-1} verständlich zu machen. Während Monomertyp A (die Harzsäure) für den jordanischen Bernstein 1 (Probe CL4g) und Bernstein 2 (CL138) zahlenmäßig mit Anteilen von 50 bzw. 30 % an den Trimeren, die in Tab.5.16 aufgeführt sind, beteiligt ist, ist Monomertyp B (der Harzalkohol) beim jordanischen Bernstein 1 mit 40 %, dagegen beim Bernstein 2 nur mit 10 % vertreten. Für Monomertyp C ist das Verhältnis für den jordanischen Bernstein 1 und 2 genau umgekehrt verglichen mit Typ B. Die Typen C und D wirken sich auf die C-H-Schwingungen aus. Der jordanische Bernstein 1 (CL4 g) hat somit einen größeren Anteil an Hydroxymethylengruppen und wie in Abb. 5.73 dargestellt, auch eine stärkere Absorption im Infrarot bei 1025 cm^{-1} .

6 Chemische Datierung von Harzen

6.1 Asiatische Dammarharze

Korrelationen zwischen dem Alter der Dammarharze und bestimmten Harzanteilen sollen im folgenden herausgestellt werden. Zunächst zeigen die Ergebnisse nach Van Aarssen (1990), Brackman (1984) und Stout (1995), dass ein Großteil der sesquiterpenoiden Fraktion der pyrolysierten Dammarharze sich aus Komponenten mit Cadalan-Gerüst zusammensetzt. Das bestätigen auch die eigenen Ergebnisse (Abb. 5.8, Tab. 5.2). Zu den Verbindungen mit Cadalan-Gerüst zählen u.a. Cadinan- und Muurolan-Derivate [93], sowie weitere sich daraus ableitende (teilweise auch trizyklische) Sesquiterpenoide.

Im allgemeinen wird im Zuge der diagenetischen Veränderungen im Harz ein höherer Aromatisierungsgrad erzielt [57, 133]. Deshalb lässt sich beim miozänen Merit-Pila-Harz Cadalen (Peak 27, Tab. 5.2) nachweisen.

Darüberhinaus gibt es auch Doppelbindungen, die durch Diagenese hydrogeniert oder bei Zyklisierungen „verbraucht“ werden. Letzteres spielt bei der Bicadinan-

Bildung (Stout, 1995) eine Rolle. Ausgehend vom Cadalan-Gerüst resultieren somit eine Reihe von Zwischenstufen von aliphatisch bicyklischen Derivaten mit unterschiedlichem Sättigungsgrad und auch Aromaten (m/z 198 bis m/z 208), die in Abb. 6.1 aufgeführt sind.

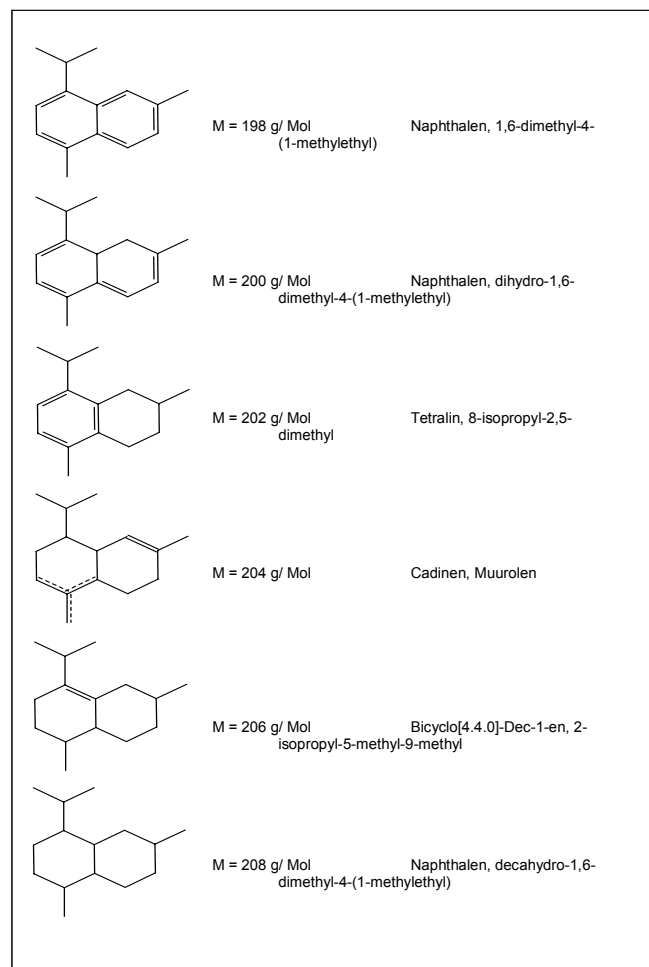


Abb. 6.1: Verbindungen mit Cadalan-Gerüst (Stellungsisomeren sind nicht aufgeführt).

6 Chemische Datierung von Harzen

Dieser Massenzahlbereich ist generell typisch für Sesquiterpenoide. Allen in Abb. 6.1 aufgeführten Substanzen gemeinsam ist aber eine Isopropylgruppe, die in den Massenspektren als prominenter $[M-43]^+$ -Peak in Erscheinung tritt. Darin unterscheiden sich diese Harzbestandteile von anderen terpenoiden Bestandteilen. Der weitere Fokus soll, um Sesquiterpenoide ohne das Isopropyl-Strukturelement weitestgehend auszuklammern, deshalb auf die Massenzahlen 155, 157, 159, 161, 163 und 165 amu gerichtet sein. In Abb. 6.2 sind die Ionenchromatogramme m/z 159 von Dammarharzen unterschiedlichen Alters dargestellt. In den Pyrogrammen des rezenten Harzes und auch im pliozänen Harz sind eine Reihe von Verbindungen enthalten, die die Massenzahl 159 amu enthalten.

Mit zunehmendem Alter bleiben die Verbindungen bevorzugt erhalten, die über aromatische Strukturen verfügen. Beim miozänen Merit-Pila-Harz sind im wesentlichen nur noch die monoaromatischen Verbindungen 19 und 24 (siehe Anhang 9.3) vertreten, neben Spuren an Verbindung 1 (siehe Abb. 6.2). Dabei ist Verbindung 19 vor Verbindung 24 begünstigt. Van Aarssen et al. [57] finden in den

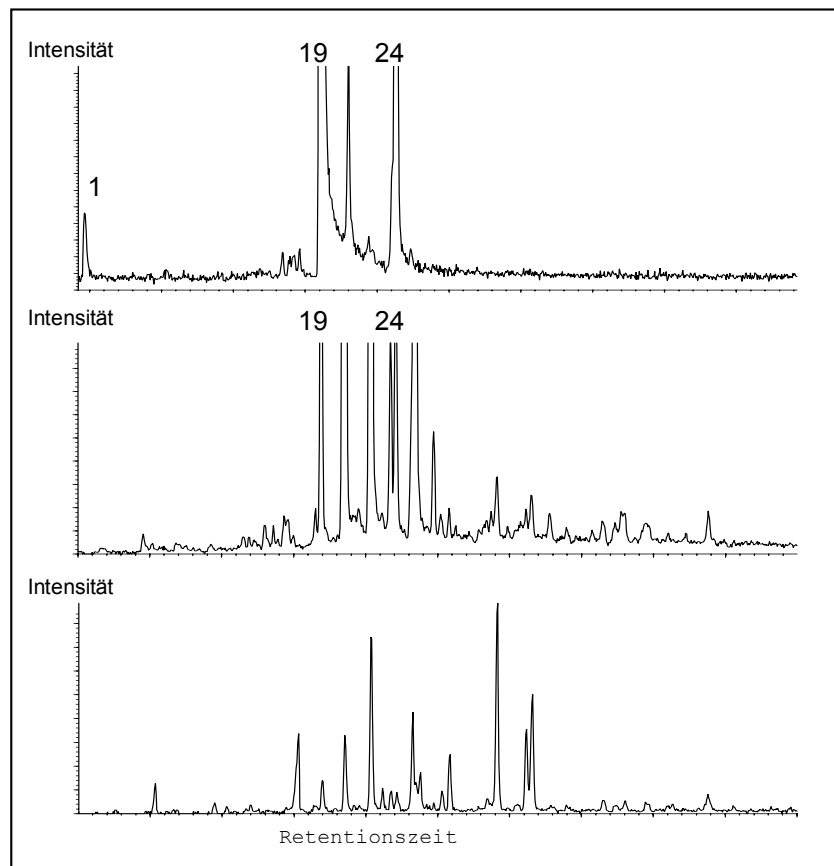


Abb. 6.2: Ionenchromatogramm m/z 159 von rezentem Dammarharz (CL157, unten), fossilem Dammarharz der Liang-Formation (Pliozän, CL198, Mitte) und fossilem Merit-Pila-Dammarharz (Miozän, BA3, oben) im Retentionszeitbereich von 15 bis 25 min (Peak-Nummern, siehe Tab. 5.2).

6 Chemische Datierung von Harzen

Pyrolysaten der Polycadinenfraktion von fossilen Dammarharzen ebenfalls ein Übergewicht der Komponente 19 gegenüber 24 und führen die Entstehung dieser monoaromatischen Verbindungen auf die Pyrolyse zurück, da ^1H - und ^{13}C -NMR auf nur eine Doppelbindung auf 15 C-Atome und keine aromatischen Anteile hinweisen. Eigene Messungen dagegen zeigen, dass bezüglich der Komponenten 19 und 24 auch dann vergleichbare Resultate erzielt werden, wenn statt des Pyrolyseschrittes eine Lösemittelextraktion mit Direktinjektion ins GC-MS-System erfolgt. Die Extraktionsbedingungen (Ultraschall, 50°C , siehe Kap.4.2.4) sind denen der Pyrolyse (423°C , 10 sec, siehe Kap.4.2.1) nicht vergleichbar. Die Komponenten verlassen die GC-Säule bei etwa $160 - 170^\circ\text{C}$. Vermutlich liegen die aromatischen Verbindungen als Produkte diagenetischer Veränderungen in den fossilen Harzen vor.

Ein Vergleich der 19/24-Peakflächenverhältnisse von 10 fossilen Dammarharzproben aus Borneo und den Philippinen im Rahmen dieser Arbeit liefert für die Quotienten Werte zwischen 4 und 8.

Ausgehend von den in Abb. 6.1 aufgeführten Substanzen mit Cadalan-Gerüst soll eine Korrelation zwischen dem Sättigungsgrad und dem Alter von 24 Dammarharzproben (vgl. Anhang 9.2.5.1) hergestellt werden.

Zu diesem Zweck werden die Ionenchromatogramme der m/z-Verhältnisse 155, 157, 159, 161, 163 und 165 amu herangezogen und zusammengefasst.

Zunächst werden die zusammengefassten Ionenchromatogramme auf den größten Massenpeak normiert. Außerdem werden die Retentionszeiten von Bezugspeaks genutzt, um die Retentionszeiten unterschiedlicher Chromatogramme durch Verschiebung anzupassen (Skalierung der Retentionszeiten, siehe Kap.4.2.1). Anschließend werden benachbarte Massenpeaks in Retentionszeitintervallen zusammengefasst (Fenstersummierung, s. Kap.4.3.1). Die Intervallbreite beträgt 0.5 min. Nach Zentrierung der Daten um das Mittelwertchromatogramm und Skalierung (Division durch die Standardabweichung) werden die Py-GC-MS-Daten mittels PLS-Verfahren (s. Kap.4.3.5) mit dem Alter der Dammarharzproben (vgl. Anhang 9.2.5.1) korreliert. Die Matrix der 24 Dammarharzproben und 13 Retentionszeitintervalle ist im Anhang 9.2.5.2 aufgeführt. Die Modellerstellung erfolgt mit den fenstersummierten Ionenchromatogrammen der fossilen Dammarharze aus dem Miozän (PB, BO jeweils 4 Proben) und den rezenten Dammarharzen. Die pliozänen Harze der Liang-Formation werden als unabhängiges Validationsset verwendet, um die Modellierung zu beurteilen. Auch die isoformierten/

6 Chemische Datierung von Harzen

bombenrohrgereiften rezenten Dammarharze werden zur Beurteilung herangezogen, fließen also nicht mit ins Modell ein. Es zeigt sich, dass eine plausible Korrelation nur erzielt wird, wenn einige der Retentionszeitintervalle nicht in die Modellierung einbezogen werden. Beispielsweise bleibt das Retentionszeitintervall von 18.45 bis 18.95 min unberücksichtigt. In dieses Retentionszeitintervall fallen γ - und δ -Cadinen (siehe Tab. 5.2) die im rezenten Dammarharz und im Harz der Liang-Formation detektiert worden sind. Nach Van Aarssen (1990) können diese Harzbestandteile aber auch durch Depolymerisation des Polycadinengerüsts nachgebildet werden. Damit ist ihre Konzentration offenbar weniger vom Alter als vielmehr von den diagenetischen Bedingungen abhängig. In die Alterskorrelation in Abb. 6.3 wurden insgesamt 8 Retentionszeitintervalle (15,95 bis 17,45 min sowie 18,95 bis 20,45 min) einbezogen. Die Modellbildung erfolgt mit 3 Faktoren, die die relevante Information für die Alterskorrelation beinhalten. Besonders die Retentionsintervalle 15,95 - 16,45 min, 17,45 - 17,95 min sowie 18,95 - 19,45 min erhalten große Ladungen. Alpha-Copaen (Peak 7, siehe Tab.5.2, Anhang 9.3) wird im Laufe der Reifung, wie oben beschrieben, abgebaut. Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl (Peak 24) wird als monoaromatische Verbindung diagenetisch gebildet. Dieser antagonistische Trend äussert sich darin, dass die Faktorladungen unterschiedliches Vorzeichen haben. Dieses trifft für den Faktor 3 zu (siehe Anhang 9.2.5.3). Da aber nur ein Bruchteil der Peaks identifiziert wurde, lassen sich die Ladungen nur begrenzt erklären. Abb. 6.3 gibt einen Eindruck über die Vorhersagequalität des Modells.

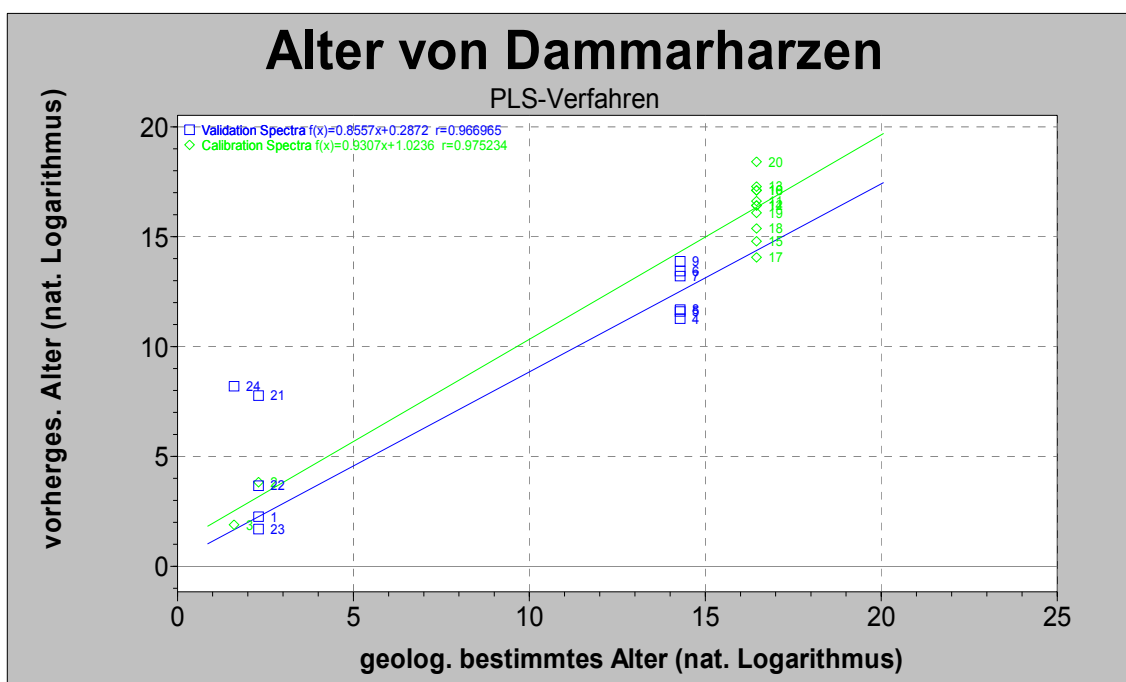


Abb. 6.3: PLS-Kalibration zur Alterskorrelation von Dammarharzen

6 Chemische Datierung von Harzen

Die Modellierung erfolgte ausschließlich mit den Proben des Kalibrations-Sets, die als Karos dargestellt sind. Das Validier-Set ist unabhängig vom Kalibrier-Set und durch Quadrate gekennzeichnet. Für die Proben 4 - 9 (Liang-Formation, Pliozän) wird ein mittleres logarithmiertes Alter von $12,51 \pm 1.12$ vorhergesagt, was einem Alter von 182000 bis 1,1 Mio Jahre entspricht und dem postulierten Alter von 1,6 Mio Jahren relativ nahe kommt. Die isoformierten Harze werden gegenüber den Ausgangsproben interessanterweise mit höherem Alter vorhergesagt, sind also in bestimmten Anteilen den fossilen Harzen ähnlicher geworden. Eine Ausnahme bildet lediglich Probe 2 (entspricht CL60), auf das die Reifung offenbar keinen signifikanten Einfluss hatte. CL157 zeigt dagegen einen in Abhängigkeit von der Isoformierungsdauer eindeutigen Trend. Die Ausgangsprobe 1 (entspricht CL157) wird auf 10 Jahre geschätzt (vgl. Anhang 9.2.5.1). Nach der ersten Isoformierungsperiode liegt die Vorhersage für Probe 22 (entspricht CL157_1) bei 40 Jahren und schließlich nach einer weiteren Isoformierungsperiode bei etwa 2400 Jahren (Probe 21, entspricht CL157_2). Auch CL54 wird nach Isoformierung (Probe 24, CL54_1) mit etwa 3600 Jahren deutlich älter vorhergesagt als die Ausgangsprobe CL54_0 (Probe 3, 5 Jahre).

Die Betrachtung von Wiederholmessungen des Borneo-Bernsteins BA18 (Proben 10 bis 13) zeigt die relativ mäßige Präzision des Modells. Die Proben werden mit einem Alter von 14 bis 31 Mio Jahre vorhergesagt, obwohl es sich um Harz derselben Ausgangsprobe handelt. Aus der Vorhersage für das Kalibrations-Set bzw. Validations-Set wird jeweils der Standardfehler abgeschätzt. Bezogen auf die Altersvorhersagen der natürlich logarithmierten Daten liegen der Standardfehler des Modells (Standard Error of Estimation, SEE) sowie der Standardfehler des Validations-Sets (Standard Error of Prediction, SEP) bei 1,21. Um hier eine deutliche Verbesserung der Vorhersagequalität zu erzielen, müssten bedeutend mehr Proben in das Modell einfließen, die auch homogener über den gesamten Kalibrationsbereich verteilt sind. Der Versuch, eine Alterskorrelation mithilfe von nichtlinearen Regressionsverfahren durchzuführen, wäre auch an einen größeren Probensatz eindeutig determinierten Alters gekoppelt. Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, mehr Proben zu aquirieren, die vom Alter her zwischen den miozänen Harzen aus Borneo und den Philippinen und rezenten Harzen liegen.

6 Chemische Datierung von Harzen

In einem weiteren Versuch werden die rezenten und fossilen Dammarharzproben thermogravimetrischen Messungen unter quasistationären Bedingungen unterzogen.

Da der Anteil an flüchtigen Komponenten in Richtung von rezenten zu fossilen Harzen abnimmt und umgekehrt der Polymerisationsgrad mit zunehmendem Alter größer werden sollte, sind thermogravimetrische Messungen auch potentiell interessant für Alterskorrelationen.

Das Temperaturprogramm der quasistationären Messungen ist in Abb. 6.4 aufgeführt. Es werden zwei Heiz-Plateaus definiert. Plateau 1 (150°C) wird so gewählt, dass die Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt, die für philippinischen Bernstein (PB) bestimmt wurde (vgl. Anhang 9.2.3.11) und also bereits eine Segmentbeweglichkeit im Polymer vorliegt. Plateau 2 (250°C) weist eine Temperatur auf, bei der ein moderater Gewichtsverlust aber noch keine massive Zersetzung des Polymergerüsts stattfindet (vgl. Kap. 5.3.2).

Der Kurvenverlauf einer quasistationären Messung ist in Abb. 6.4 für den philippinischen Bernstein CL18 aufgeführt.

Trägt man den Gewichtsverlust am Ende der Plateau-Phasen 1 und 2 für alle untersuchten rezenten und fossilen Dammarharzproben gegeneinander auf, resultiert

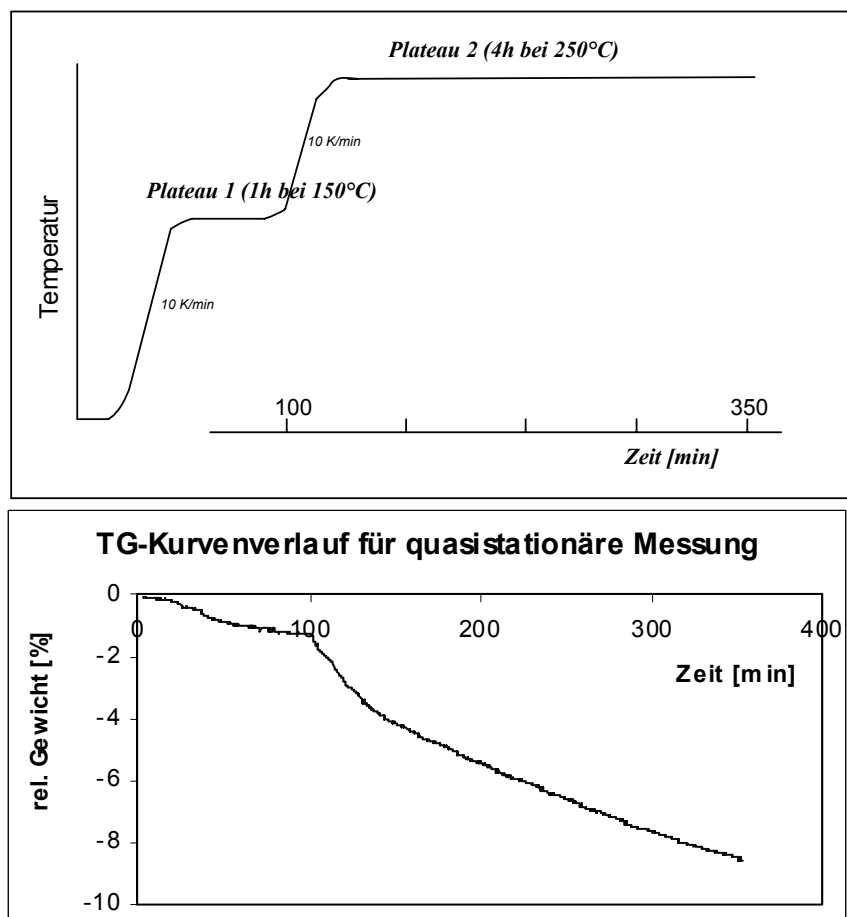
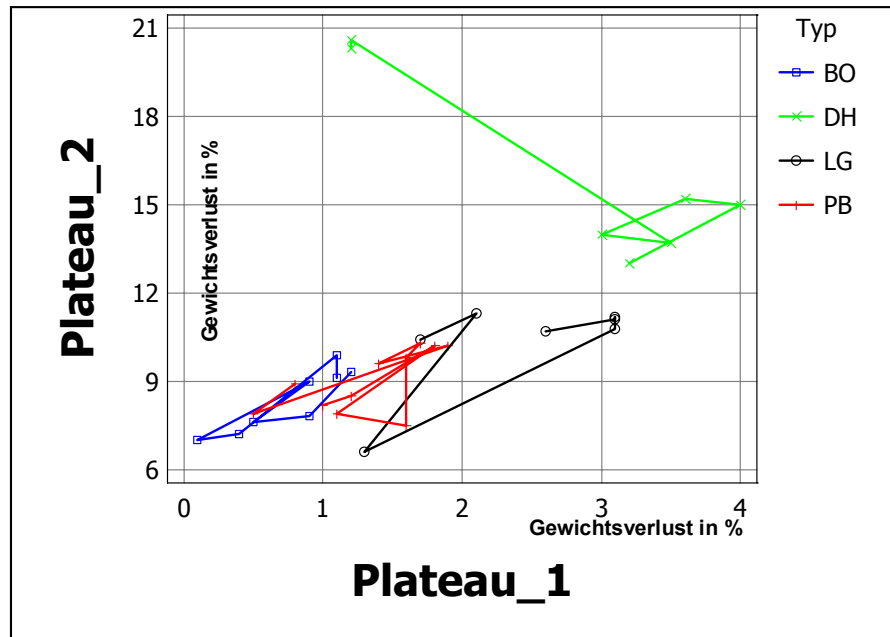


Abb.6.4:
Temperaturprogramm
und TG-Kurvenverlauf
für die quasistatio-
nären TG-Messungen.

Abb.6.5:
Gewichtsverluste bei den quasi-stationären Messungen für Dammarharze unterschiedlichen Alters.
BO: Borneo-Bernstein,
PB: Philipp. Bernstein,
LG: fossiles Harz der Liang-Formation
DH: rezentes Dammarharz



das Diagramm in Abb. 6.5. Entsprechend den Angaben in Anhang 9.2.5.1 stammen die fossilen Harze aus Borneo (BO) und den Philippinen (PB) aus dem mittleren Miozän (geschätzt 14 Mio Jahre) und die Harze aus der Liang-Formation (LG) aus dem oberen Pliozän (geschätzt 1.6 Mio Jahre). Generell zeichnet sich in Abb. 6.5 ein Trend von links unten (geringer Massenverlust) nach rechts oben (höherer Massenverlust) mit abnehmendem Alter der Harze ab. Die Harztypen unterschiedlichen Alters sind dabei nicht klar separiert. Außerdem wird durch die im Diagramm relativ eng benachbarten miozänen und pliozänen Proben deutlich, dass der Gewichtsverlust nicht linear mit dem Alter erfolgt, sondern offenbar eher einer Sättigungskurve entspricht.

Auch mit den TG-Kurven der quasistationären Messungen erfolgt ein Korrelationsversuch zwischen dem natürlich logarithmierten Alter und dem Gewichtsverlust anhand des PLS-Verfahrens. Dabei wird das Programm-Zeitfenster zwischen 100 min (Beendigung der Plateauphase 1) und 350 min (Beendigung der Plateauphase 2) herangezogen (s. Abb. 6.6 oben). Aus den geglätteten Kurven werden 3 PLS-Faktoren extrahiert. Der Korrelationsplot ist in Abb.6.6 (unten) aufgeführt. Die Proben der Liang-Formation dienen ausschließlich zur Validation des Modells. Die Altersvorhersagen liegen zwischen 0.003 und 0.016 Mio Jahren (siehe Anhang: 9.2.5.4) anstatt des geologisch geschätzten Alters von rund 1,6 Mio Jahren.

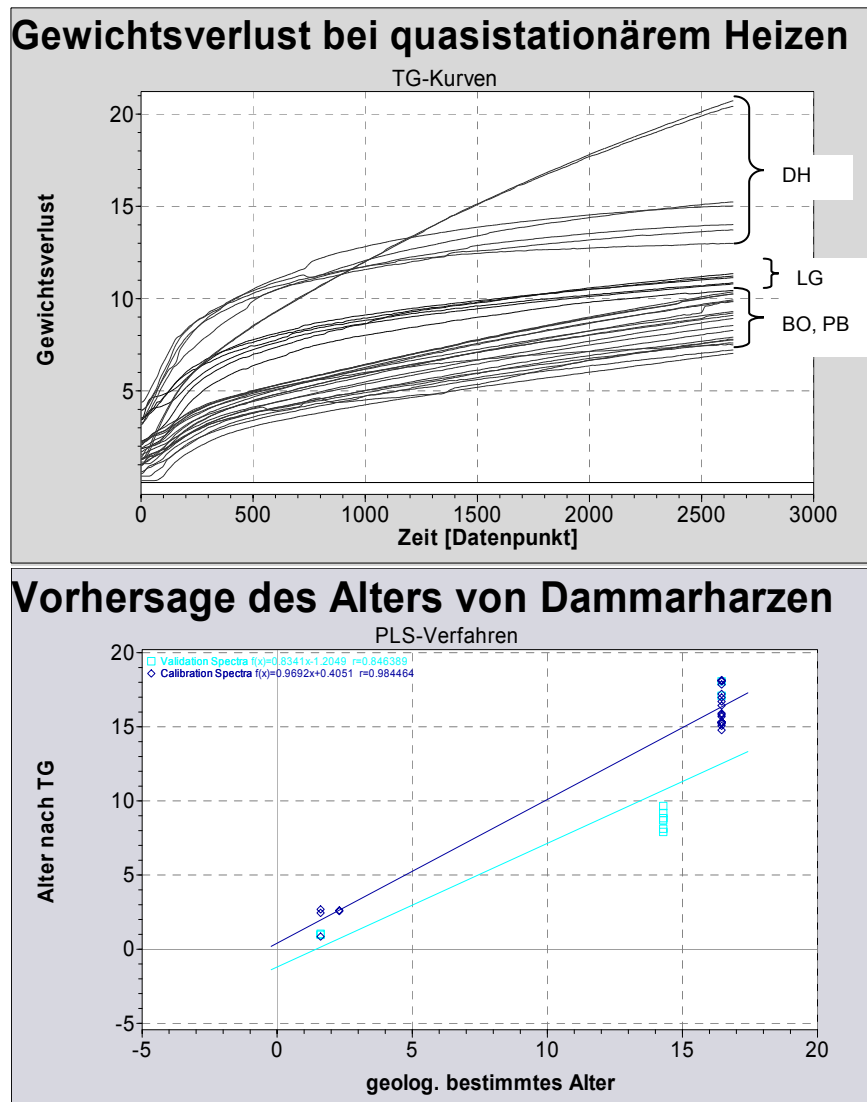


Abb. 6.6: Gewichtsverlustkurven-Ausschnitt für die PLS-Modellierung (oben). PLS-Korrelationsplot für die Altersvorhersage von Dammarharzen (unten).

Der Vorhersagebereich für Wiederholmessungen des Borneo-Bernsteins BA18 liegt zwischen rund 4 und 77 Mio Jahren anstatt des nach geologischen Kriterien geschätzten Alters von rund 14 Mio Jahren. Bezogen auf die Altersvorhersagen der natürlich logarithmierten Daten liegt der Standardfehler des Validations-Sets (SEP) bei 3,1. Das Modell ist damit deutlich unpräziser als der weiter oben aufgeführte Korrelationsversuch mit den Ionenchromatogramm-Daten.

Mehr als eine rein qualitative Unterscheidung der Harztypen unterschiedlichen Alters ist auf Basis der geringen Probenanzahl und offenbar mit einem linearen Regressionsverfahren wie der PLS nicht zu erzielen.

6.2 Dominikanischer Bernstein

Im folgenden wird ein Vergleich zwischen fossilem dominikanischem Palo Alto-Bernstein (12 bis 23 Mio Jahre) [74] und Madagaskar-Kopal vorgenommen. Die Abb. 6.7 (Reifung von Harzen) zeigt eine gewisse Übereinstimmung in den Pyrogrammen des rezenten Harzes (a) mit dem fossilen Palo Alto-Bernstein (d) ab einer Retentionszeit von 20 min. Die Peakmuster sind aber deutlich verschieden. Generell lassen sich die Pyrogramme in Abschnitte unterteilen. Der Retentionszeitbereich bis 18 min ist eher unselektiv und enthält verschiedene Bestandteile wie Sesquiterpenoide und Pyrolysefragmente. Im Retentionszeitbereich A (zwischen 18 und 19 min) eluieren vor allem Substanzen, die durch diagenetische Prozesse bei der Harzreifung entstehen. Das sind vor allem Naphthalinderivate (Peak 159 bis 163, Tab. 5.7). Es ist ein eindeutiger Trend vom natürlichen Madagaskarkopal (a) über den isoformierten Kopal (b,c) zum Bernstein (d) zu erkennen. Auch der Retentionszeitbereich B (von 22,5 bis 23,5 min, Peak 176 bis 178, Tab. 5.7) ist auf Reifungsprozesse zurückzuführen. Die Retentionszeitbereiche 19 bis 22,5 min und 23,5 bis 26 min weisen eine größere Stabilität im Peakmuster auf und zeigen keinen eindeutigen Trend von (a) nach (d).

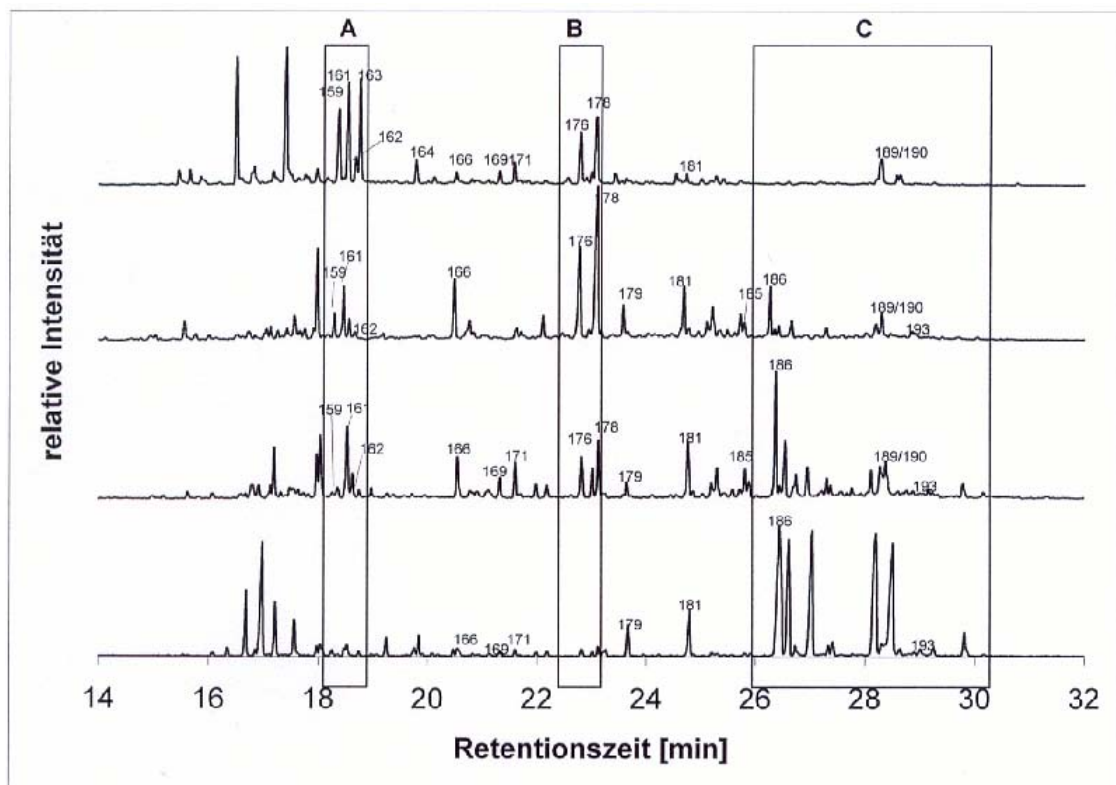


Abb. 6.7: Reifung von Harzen der Klasse Ic. Pyrogramme des natürlichen Madagaskarkopals (CL2e_0, unten), nach 4080 h Reifung im Glashohlzylinder (CL2e_1, zweites von unten), nach 6800 h Reifung im Glashohlzylinder (CL2e_2, zweites von oben), Palo Alto-Bernstein (CL49, oben).

6 Chemische Datierung von Harzen

Im Retentionszeitbereich C (von 26 bis 30,5 min) eluieren Substanzen, die in erster Linie auf funktionalisierte Diterpene/ Diterpenoide zurückzuführen sind.

Mit zunehmender Reifung der Harze sinkt der Anteil an funktionalisierten Gruppen. Zunehmender Aromatisierungsgrad und Defunktionalisierung wurden als Trend auch bei der Diagenese von Dammarharzen festgestellt (siehe Kap.5.1.2).

Im folgenden wird eine Korrelation zwischen dem Alter der Harze und seiner chemischen Zusammensetzung auf Basis der Pyrogrammdata diskutiert. Die Retentionszeitbereiche A, B und C werden in die Betrachtung einbezogen. Es werden die Pyrogrammdata von vier La Toca-Bernsteinen (23 bis 30 Mio Jahre [74]), fünf Palo Alto-Bernsteinen (12 bis 23 Mio Jahre [74]) und vier Madagaskar-Kopalen (rezent) für eine univariate, lineare Regression verwendet. Anschließend werden vier isoformierte Madagaskar-Kopale und fünf dominikanische Bernsteine aus einer Quelle nicht-deklariertes Herkunfts gegen das Modell vorhergesagt (siehe Anhang 9.2.5.5). Alle integrierten Peaks der jeweiligen Retentionszeitbereiche A, B bzw. C werden aufsummiert. Jedes Pyrogramm liefert somit eine Fläche A, B und C (siehe Anhang 9.2.5.5). Die aufgetragenen Werte ergeben sich bei den Bernsteinen durch Mittelwertbildung aus Doppelbestimmungen. Es werden Korrelationen zwischen dem Alter der (fossilen) Harze und den Quotienten A/B, A/C, B/C, (A+B)/C sowie $((A+B)/C)^{0.5}$ untersucht. Es zeigt sich anhand der Bestimmtheitsmaße, dass für

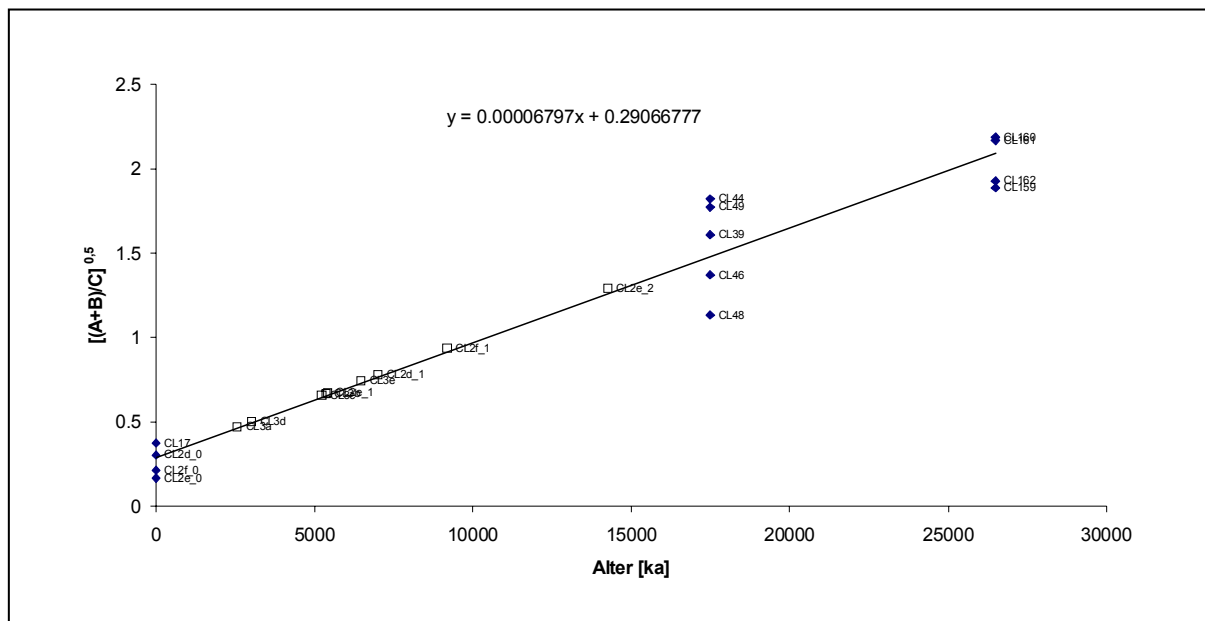


Abb. 6.8: Univariate Regression zur Korrelation von Pyrogrammdata mit dem Alter von Harzen der Klasse Ic

6 Chemische Datierung von Harzen

$((A+B)/C)^{0.5}$ die beste lineare Korrelation mit dem Alter resultiert. Die Korrelation ist in Abb. 6.8 aufgeführt. Die aus der Korrelation resultierende Geradengleichung wird zur Altersbestimmung der „Unbekannten“ verwendet. Dadurch, dass Verhältnisse unterschiedlicher Retentionszeitbereiche für jedes Pyrogramm berechnet werden, ist der negative Einfluss eines stark schwankenden größten Peaks im Pyrogramm nicht so gravierend wie in Kap.5.1.1 bei den Reproduzierbarkeitsmessungen.

Die isoformierten Madagaskar-Kopale sind durch die Einwirkung von erhöhtem Druck und Temperatur gereift. Die Kopale nach 4080 h im Bombenrohr sind um etwa 5 bis 10 Mio Jahre „gealtert“. Nach 6800 h im Bombenrohr wird ein „Alter“ von rund 14 Mio Jahren erreicht. Das Ergebnis der Vorhersage ist abhängig von der Festlegung des Alters der La Toca- und Palo Alto-Bernsteine, für die ja nur Bereiche angegeben sind (siehe Anhang 9.1). Für die Korrelation wurde hier der Mittelwert der in [74] angegebenen Zeiträume verwendet. Desweiteren ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den Altersangaben um ein Mindestalter handelt. Der dominikanische Bernstein kommt nicht autochthon vor, sondern ist in marinen Sedimenten eingebettet. Da andererseits aber keine gravierenden Spuren von abrasiven Transportvorgängen an den eher schroffen Bernsteinstücken auftreten und die enthaltenen Inkluden in einem taxonomischen Vergleich mit baltischem Bernstein ein deutlich jüngeres Alter als 40 Mio Jahre indizieren [74], ist nicht mit grundsätzlich anderen geologischen Einstufungen zu rechnen.

Gravierend auswirken auf die Qualität der Altersvorhersage kann sich dagegen die Existenz eines nichtlinearen Zusammenhangs zwischen dem mathematischen Term für A,B und C und dem geologischen Alter, wenn zugleich ein linearer Zusammenhang postuliert wird. Lambert et al. [83] hatten die Abnahme von Exomethylenresonanzen in den ^{13}C -NMR-Spektren linear mit dem Alter korreliert und sind dabei zu Aussagen über das Alter von dominikanischen Bernsteinen aus unterschiedlichen Minen gelangt. Dabei wurde für La Toca-Bernstein ein Alter von rund 40 Mio Jahren vorhergesagt. Außerdem wurden relativ junge dominikanische Harze aus Cotui und Bayaguana als 15 bis 17 Mio Jahre alt eingestuft, obgleich andere Studien für Harze dieser Regionen ein Alter von wenigen Hundert Jahren mittels Radiocarbonatierung ergeben haben [74].

Die Werte der Wiederholmessungen (s. Anhang 9.2.5.5) für $((A+B)/C)^{0.5}$ ergeben für Palo Alto-Bernstein Abweichungen zwischen 5 und 16 %. Auch diese Varianz in den Pyrogrammen führt zu einer zusätzlichen Ungenauigkeit der Altersvorhersage.

6 Chemische Datierung von Harzen

Für die Korrelationen wurden die Mittelwerte aus den Wiederholmessungen verwendet. Aus dem Modell lassen sich einige interessante Aussagen ableiten: zum einen ist die Streubreite für den Ordinatenwert innerhalb der Bernstein Typen relativ groß. Wenn diese Streubreite allein auf ein unterschiedliches Alter der Bernsteine zurückgeführt wird, lässt sich durch Verschiebung der Punkte auf die Regressionsgerade die geologische Altersvarianz abschätzen. Beim Palo Alto-Bernstein deckt die Streubreite der Mittelwerte etwa den geologischen Bereich ab, in den dieser Harztyp eingeordnet wird (12-23 Mio Jahre, [74]). Die Streubreite für den La Toca-Bernstein ist etwas geringer und entspricht dem geologischen Zeitraum von 23-28 Mio Jahre, was ebenfalls gut mit den Literaturangaben übereinstimmt (siehe Anhang 9.2.5.6).

Zum anderen werden die isoformierten Madagaskar-Kopale durch den Reifungsprozess plausibel innerhalb des Modells verschoben. Die erste Isoformierungsstufe (4080 h im Bombenrohr) führt zu einer Alterung um 5,5 bis 9 Mio Jahre. Nach der zweiten Isoformierungsstufe (nach insgesamt 6800 h im Bombenrohr) ist das Harz um rund 14 Mio Jahre gealtert. Das Modell erfasst also einen eindeutigen Trend zwischen Isoformierungsdauer und Alter der Kopalharze.

Ein weiterer Aspekt betrifft den nicht-deklarierten Bernstein dominikanischer Herkunft. Er wird mit einem Alter von 2,5 bis 6,5 Mio Jahre vorhergesagt. Diese Aussage bekommt zusätzliches Gewicht durch die Erfahrungen bei der Probenvorbereitung:

die Bernsteine CL3a bis CL3e sind deutlich weicher und heller als die Bernsteine aus La Toca und Palo Alto und damit offensichtlich jünger.

Das Modell, basierend auf einem univariaten Regressionsmodell, repräsentiert die Proben somit relativ plausibel.

Die Tatsache, dass durch Isoformierung eine teilweise Umwandlung der Kopale in Bernsteine erfolgt, bedeutet zugleich eine ernüchternde Erkenntnis für die Alterskorrelationen. Wenn nicht sichergestellt ist, dass unterschiedliche Bernsteine den gleichen Reifungsbedingungen ausgesetzt waren, kann keine auch nur halbwegs zuverlässige Altersbestimmung erfolgen. Alterskorrelationen, die nicht auf absoluten Datierungsmethoden beruhen, gelten somit allenfalls regional begrenzt und sind außerdem an eine relativ enge botanische Verwandtschaft der Harze geknüpft.

Das wird auch bei den in den Kapiteln 6.3 und 6.4 diskutierten Korrelationen deutlich.

6.3 Fossile Araukariaceen-Harze

Für Succinit kommt aufgrund spektroskopischer Untersuchungen [43, 51] eine verwandtschaftliche Nähe zu Araukariaceen-Harzen in Betracht (siehe auch Ergebnisse der LDA-Klassifikation, Kap.5.1.3). Von den rezenten Araucariaceenharzen kommen Harze der Gattung Agathis, die auf die südliche Hemisphäre, insbesondere den australisch-neuseeländischen Bereich beschränkt sind, dem Succinit von der Zusammensetzung her am nächsten [51]. Deshalb wird im nachfolgenden Abschnitt ein Vergleich zwischen dem Succinit und semifossilen bis rezenten australischen Harzen vorgenommen, um so verschiedene Stufen der Fossilierung taxonomisch verwandter Harze vergleichen zu können. In Abb. 6.9 sind die Pyrogramme von rezenten australischen Kopalharzen (CL155, Neukaledonien und BC7b, Australien), einem semifossilen Harz aus Neuseeland (CL153, Drury) und von Succinit aus der Blauen Erde (CL105, Jantarnyj) aufgeführt. Zu den jüngeren Harzen liegen die Ergebnisse von Radiocarbonatierungen vor (siehe Anhang 9.1). In den Harzen sind für Klasse I (vgl. Tab. 2.1, [8-11]) typische diterpenoide Harzsäuren mit Abietan-, Pimaran- und Labdangerüst bzw. defunktionalisierte Abkömmlinge davon enthalten.

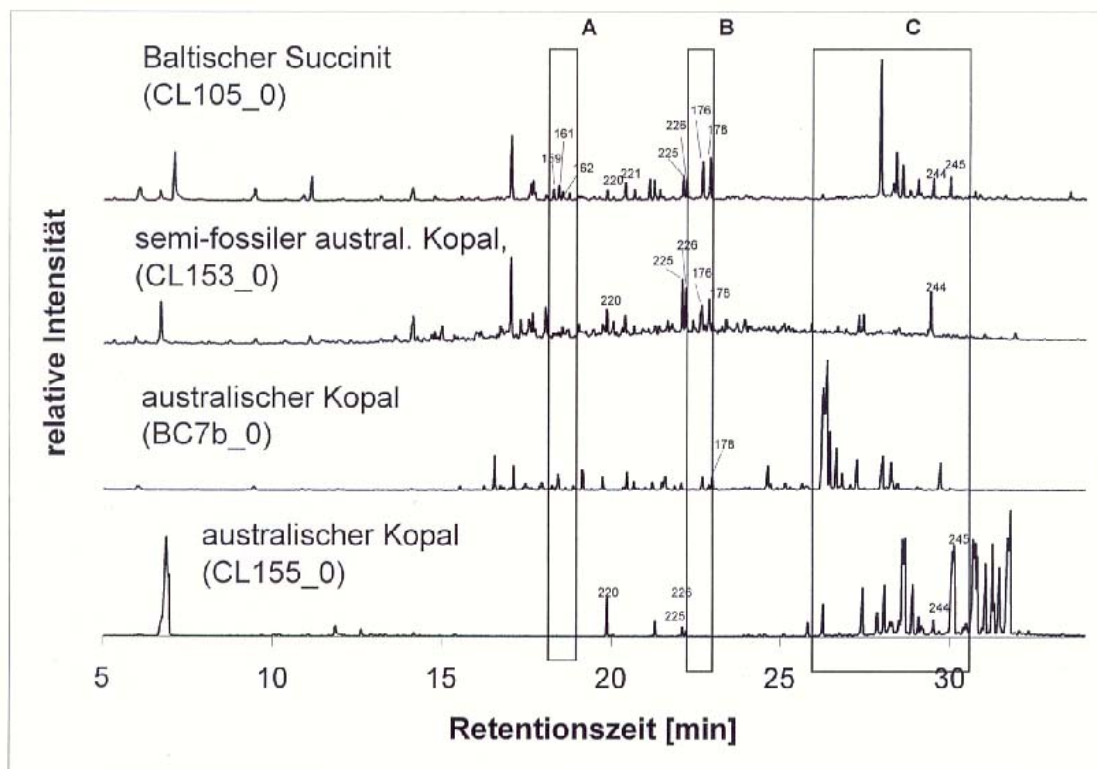


Abb. 6.9: Reifung von Harzen der Klasse Ia,b. Pyrogramme von rezentem 105_0)australischem Kopal (CL155_0, BC7b_0), semifossilem australischem Harz (CL153_0), baltischem Succinit (CL105_0).

6 Chemische Datierung von Harzen

Sandaracopimarsäure, Abietinsäure und Agathsäure (bzw. Dihydroagathsäure) sind sowohl im neukaledonischen Kopal (CL155_0) als auch im Succinit (CL105_0) enthalten. Aufgrund der in-situ-Methylierung bei der Pyrolyse lassen sich natürlich vorhandene Harzsäuremethylester und Harzsäuren vom Resultat her allerdings nicht unterscheiden (siehe Kapitel 4.2.1 und 5.1.2). Das Pyrogramm des neukaledonischen Harzes (CL155_0) enthält eine Reihe weiterer Peaks, die auch im Succinit nachweisbar sind.

Beim neukaledonischen Kopal handelt es sich offenbar um ein noch sehr junges Harz, da ein großer Anteil an Harzsäuren - u.a. auch Communinsäure und deren Derivate (Komponente 237, Anhang 9.3) - enthalten sind. Bereits nach wenigen Jahren natürlicher Reifung liegen Communinsäure und Communol nicht mehr frei vor, sondern sind unter Einwirkung von Licht und Atmosphäre mit weiteren Harzbestandteilen zu einem dreidimensionalen Netzwerk polymerisiert [44]. Typische Reifungsindikatoren, ähnlich den Peaks 159 bis 163 und 176 bis 178 (siehe Kap.6.2) sind im Pyrogramm des neukaledonischen Harzes nicht enthalten. Das Alter wird auf kaum älter als 10 Jahre geschätzt.

Beim australischen Kopal (BC7b_0) sind im Pyrogrammbereich der Harzsäuremethylester kaum noch Peaks vorhanden. Communinsäure bzw. deren Ester sind nicht mehr nachweisbar. Dagegen treten Reifungsprodukte in den Retentionszeitbereichen 18,3 bis 18,7 min und 22,7 bis 23 min auf. Monoterpenoide (Retentionszeitbereich bis etwa 13 min) sind kaum vorhanden.

Der semifossile Copalit (CL153_0) weist laut Radiocarbonatierung ein Alter von rund 36000 Jahren auf. Erhöhte Präsenz von Reifungsprodukten (Retentionszeitbereich zwischen 18,3 bis 18,7 min und 22,7 bis 23 min) und verminderte Anzahl bzw. Intensität von Harzsäuremethylesterpeaks in den Pyrogrammen setzen den Trend vom rezenten zum semifossilen Harz fort.

Ein Teil der Peaks und sogar Peakmusterbereiche ähneln dem Pyrogramm des Succinits (siehe Abb. 6.9).

Für den mehr als 1000-fach älteren Succinit ist der Anteil an Harzsäuren aber deutlich höher als bei dem semifossilen Harz. Letzteres könnte mit den eher moderaten Reifungsbedingungen zusammenhängen, denen Succinit im Laufe seiner geologischen Reifung ausgesetzt war. Im Gegensatz zu anderen Bernsteinen, z.B. aus der dominikanischen Republik oder aus Borneo, sind die Succinite nach dem

6 Chemische Datierung von Harzen

Eintrag in die Sedimente durch geologische Prozesse keinem vergleichbar hohen Druck und keiner hohen Temperaturen in der Lagerstätte ausgesetzt gewesen.

Äquivalent zu den Madagaskar-Kopalen und dem dominikanischen Bernstein soll nachfolgend eine Korrelation zwischen dem Alter und den aufsummierten Peaks der Retentionszeitbereiche A, B und C (siehe Kap. 6.2) durchgeführt werden. Dabei wird wie auch schon bei den dominikanischen Harzen der einfachste Fall, eine lineare Korrelation postuliert, da für nicht-lineare Korrelationsversuche eine viel größere Probenanzahl hätte vorhanden sein müssen. Es kann erwartet werden, dass mit zunehmendem Alter/ zunehmender Reifung ein Anstieg des Aromatisierungsgrades erzielt wird und das zeigen auch sehr gereifte geologische Proben organischen Ursprungs wie rund 300 Mio Jahre alte fossile Harze, bei denen Alkylnaphthalene zu den dominierenden Bestandteilen gehören [162, 163]. Letzteres führt dazu, dass die Retentionszeitbereiche A und B gegenüber C dominieren. Abb. 6.10 zeigt das Ergebnis. Die Werte sind in Anhang 9.2.5.7 aufgeführt. Die isoformierten Harze BC7b_1 und BC7b_2 haben keinen Einfluss auf die Regressionsgerade, sondern werden lediglich mit dem univariaten Modell vorhergesagt. Da es sich bei den Proben BC7a und b um unterschiedliche Harzproben handelt und CL153 als natürliches und isoformiertes Harz im Modell berücksichtigt wurde, liegen keine echten Wiederholmessungen vor. Deshalb lässt sich auch die Spannweite um die gemittelten Werte nur äusserst grob abschätzen. So ergibt sich für das semifossile Harz (CL153) eine geschätzte Spannweite von rund $4,2E+03$ bis $3,1E+05$ Jahren (siehe Anhang 9.2.5.8).

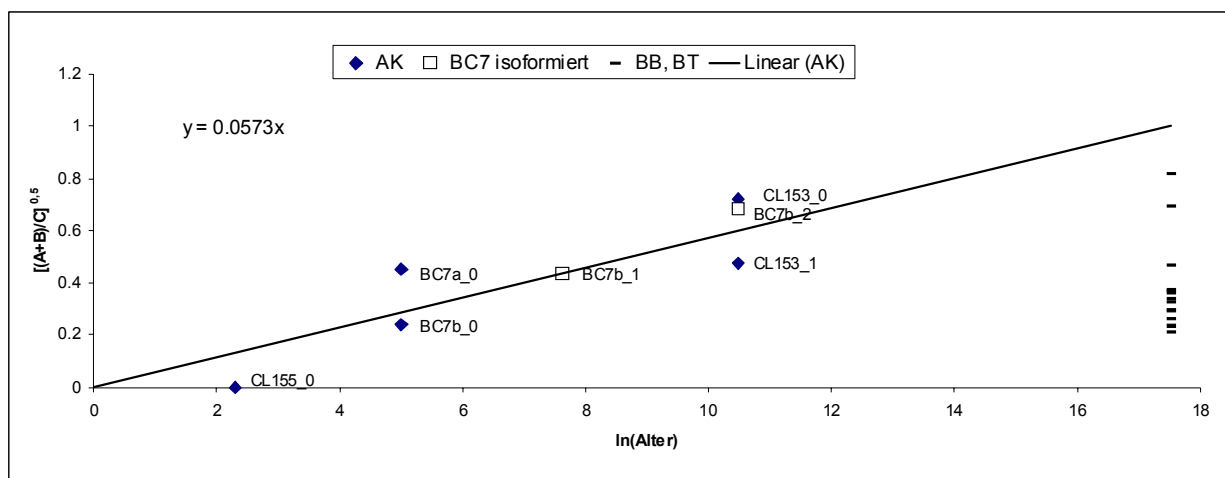


Abb. 6.10: Univariate Regression zur Korrelation von Pyrogramm Daten mit dem Alter von Harzen der Klasse Ia,b

6 Chemische Datierung von Harzen

Obgleich die Präzision relativ mäßig ist und andererseits aufgrund des geringen Datenumfanges auch keine hohe statistische Sicherheit zu erzielen ist, bestätigt sich dennoch der in Kap. 6.2 aufgezeigte Trend auch für die australischen Harze:

mit zunehmendem Alter der Harze steigen die Werte für $((A+B)/C)^{0.5}$ an.

Auch die isoformierten Harze BC7b_1 und BC7b_2 zeigen eine gegenüber BC7b_0 plausible Verschiebung zu höheren Ordinatenwerten und erfahren also eine künstliche Alterung. Bereits bei dem semifossilen Harz CL153 deutet sich eine Sättigung an, da Isoformierung (CL153_1) zu keiner weiteren Zunahme des Ordinatenwertes führt. Das sogar ein Rückgang beobachtet wird, ist vermutlich mit der mäßigen Präzision (siehe Anhang 9.2.5.8) zu erklären. Interessant ist, dass die mehr als 1000-fach älteren Succinite (BB, BT) signifikant kleinere Ordinatenwerte aufweisen. Der Succinit passt offensichtlich nicht in das lineare Regressionsmodell. Das kann mit den Reifungsbedingungen zusammenhängen, vielleicht auch mit der Tatsache, dass es sich um einen spezifischen Harztyp handelt. Es müssten für die Modellierung und Evaluierung in jedem Fall deutlich mehr Proben, auch fossile Proben aus dem australischen Tertiär vorliegen.

6.4 Klasse I - Harze

Die bisherigen Versuche, Py-GC-MS-Daten mit dem Alter von Harzen zu korrelieren, haben für dominikanische Bernsteine plausible Ergebnisse geliefert. Das lineare Regressionsmodell, was die Pyrogrammbereiche A, B und C berücksichtigt, hat auch für australische Harze gezeigt, dass sich aus dem Quotienten $((A+B)/C)^{0.5}$ eine Korrelation mit dem Alter ableiten lässt, die allerdings - nach dem bisherigen Modellumfang zu urteilen - nicht linear auf baltischen Bernstein übertragbar ist.

Da die australischen Kopalharze zur Familie der Araukariaceen gehören und die vorigen Kapitel gezeigt haben, dass auch jordanischer Bernstein (JB), birmesischer Bernstein (BI), österreichischer Copalin (CO) und Golling-Bernstein (GO) zu dieser Familie gehören, wird im folgenden das Regressionsmodell um diese Harze erweitert. Damit soll zugleich der Versuch unternommen werden, ein gesamtheitliches Regressionsmodell für alle Harztypen der Klasse I zu erstellen.

Die zugehörigen Werte sind im Anhang 9.2.5.9 aufgeführt. Abb. 6.11 zeigt das Ergebnis:

6 Chemische Datierung von Harzen

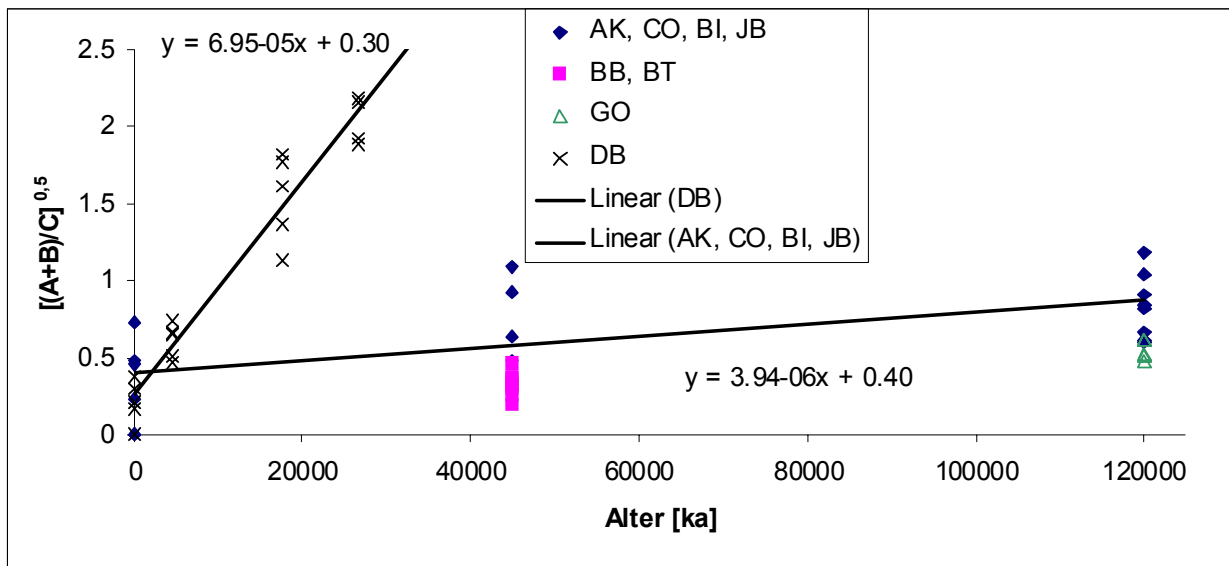


Abb. 6.11: Univariate Regressionsmodelle zur chemischen Datierung von Harzen der Klasse I

danach wird deutlich, dass die dominikanischen Harze nicht mit den anderen Bernsteinarten in einem Modell zu kombinieren sind, sondern separat korreliert werden müssen. Das kann damit zusammenhängen, dass die dominikanischen Harze wie auch die afrikanischen Kopalharze zu den Leguminosae (Unterfamilie Hymenaea [42] gehören, während es sich bei den anderen Harzen des Korrelationsversuches um Araukariaceenharze handelt. Auch die Reifungsbedingungen könnten einen größeren Einfluss haben: von dominikanischem Bernstein ist bekannt, dass er drastischem Druck und hohen Temperaturen in der Lagerstätte ausgesetzt war. Bei den fossilen Araukariaceen-Harzen sind die Reifungsbedingungen teilweise nicht so drastisch gewesen. Dies gilt insbesondere für den Succinit (BB, BT). Auch der Golling-Bernstein (GO) hebt sich signifikant von den anderen Araukariaceen-Harzen ab. Im Gegensatz zum Succinit lagen beim Golling-Bernstein im Zusammenhang mit der Alpenauffaltung aber drastische Drücke und Temperaturen in der Lagerstätte vor [164]. Bei beiden Harztypen ist das Pyrogrammintervall C deutlich stärker ausgeprägt als bei allen anderen fossilen Harzen. Hier könnte die Polymerisation des ursprünglichen Harzes (Anteil nicht polymerisationsfähiger Diterpenoide, Polymerisationsgeschwindigkeit) eine Rolle spielen

Die Alterskorrelation über die Pyrogrammintervalle A, B und C lässt sich mit unterschiedlichem Erfolg für Harze der Klasse I anwenden. Für die Hymenaea-Harze (DB, MK) ergeben sich sehr sinnvolle Altersvorhersagen. Für diese Harztypen wurde

6 Chemische Datierung von Harzen

das empirisch optimierte Regressionsmodell auch entwickelt. Neben der offenbar engen botanischen Verwandtschaft dieser Harze untereinander sind aufgrund der für die dominikanischen Bernsteinlagerstätten räumlichen Nähe zueinander auch die Reifungsbedingungen vergleichbar gewesen. Für das Modell der (fossilen) Araukariaceen-Harze fallen die Altersvorhersagen um 2 bis 3 Zehnerpotenzen zu niedrig aus. Ein Problem stellt auch die große Spannweite der Altersvorhersagen dar, verbunden mit einer noch deutlich zu kleinen Zahl an verlässlich datierten Proben.

Dennoch zeigen diese Ergebnisse gerade für das Modell der dominikanischen Harze Wege auf, wie zukünftig anhand eines größeren bzw. spezifischeren Probensatzes vorgegangen werden könnte.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Proben der vorliegenden Harztypen wurden mittels Py-GC-MS, FTIR und DTA-TG charakterisiert, um mehrere unabhängige Datensätze und viele Merkmale für eine Klassifikation der Harztypen zu generieren.

Durch die äußerst schonende Pyrolyse bei 423°C wurden charakteristische Fingerprints erhalten, die auf die flüchtigen, nicht-polymeren Anteile bis etwa C₃₀ fokussiert waren, während FTIR- und DTA-TG-Fingerprints auch die polymere Matrix erfassten. Deshalb resultierten teilweise komplementäre Ergebnisse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Mustererkennung auf Basis chemometrischer Verfahren erfolgreich zur Klassifikation von Naturharzen eingesetzt werden kann.

Durch die Fenstersummierung wurde eine chemometrische Auswertung der Pyrogrammdata auf Fingerprintbasis möglich.

Auch die FTIR- und Thermogramm-Daten wurden zur Klassifikation der Harztypen herangezogen. Die Technik der Fenstersummierung wurde dabei auch auf die DTA-Kurven angewendet, da die $\Delta T(T)$ – Kurven teilweise größere Varianzen in einzelnen Temperaturbereichen aufzeigten.

Bei den Klassifikationen wurden eine Reihe von Gruppierungen deutlich, die mit paläobotanischen und paläochemischen Untersuchungen und dem Klassifikationschema nach Anderson et al. [8-11] in Einklang stehen. Es konnte gezeigt werden, dass Succinite aus Bitterfeld und der baltischen Region keine signifikanten Unterschiede in den Fingerprints aufweisen. Bei den asiatischen Harzen aus Borneo und den Philippinen einerseits und dem jordanischen und birmesischen Bernstein andererseits kann aufgrund der zahlreichen Übereinstimmungen in den Fingerprints von einem hohen botanischen Verwandtschaftsgrad ausgegangen werden. Für den birmesischen Bernstein ergibt sich daraus als Konsequenz eine Abstammung von Araukariceen, die der Araukariaceen-Spezies des jordanischen Bernsteins nahe stehen und eine altersmäßige Einstufung in die Ober- oder sogar Unterkreide, wie es für den jordanischen Bernstein belegt ist.

Die paläontomologischen Untersuchungen von Zherikhin [151] und Rasnitsyn [152], nach denen birmesischer Bernstein aus der Kreidezeit stammt und nicht aus dem

7 Zusammenfassung und Ausblick

Eozän [150] oder Miozän [148], wurden in dieser Arbeit auf chemometrischem Wege untermauert.

Auch wurde deutlich, dass die österreichischen Harze aus Grubach und Gablitz, zwischen deren Entstehung etwa 70 Millionen Jahre liegen, den Araukariaceen-Harzen BI und JB ähnlicher sind als den restlichen Harzen. Nicht zuletzt aufgrund der identifizierten Androstan- und Atisanderivate in den Pyrogrammen und von charakteristischen Deformationsschwingungen im mittleren Infrarot - auch durch das Fehlen von (C-H)-Deformationsschwingungen bei 887 cm^{-1} , wurde die Abstammung von Araukariaceen für alle 4 Harztypen formuliert.

Die Anwendung der linearen Diskriminanzanalyse als Methode des überwachten Lernens ergab mehrere Klassen, die sich eindeutig und über alle Datensätze separieren ließen. Bei den fenstersummierten Pyrogrammdaten wurde nach Kombination von Typen zur Klasse der Succinite (BB, BT), der asiatischen Harze aus Borneo und den Philippinen (BO, PB) und der Araucariaceen-Harze aus Gablitz, Myanmar und Jordanien (BI, CO, JB) auf Basis eines 6 - Klassen-Modells sehr ordentliche Ergebnisse für die Test-Set-Zuordnung erhalten (97,5 % korrekte Zuordnung). Die fenstersummierten DTA-Daten ergaben auf Basis eines 7 - Klassen-Modells mit den kombinierten Typen BB, BT, sowie BO, PB und BI, JB Test-Set-Zuordnungen, die zu 92,5 % korrekt waren. Bei den TG-Daten wurden auf Basis derselben 7 Klassen für das Test-Set Zuordnungen erzielt, die zu 98 % korrekt waren. Die LDA-Ergebnisse für das unabhängige Test-Set der FTIR-Daten waren noch überzeugender: Hier wurden nach Kombination der Succinite BB, BT sowie der Araukariaceenharze JB, BI mit einem 8 – Klassen-Modell 97 % des Test-Sets korrekt zugeordnet.

Durch die Kombination von insgesamt 38 über die PCA-Ladungsplots selektierte Merkmale der unterschiedlichen Datensätze konnte ein LDA-Modell erstellt werden, in dem nur die Succinite BB, BT zu einer Klasse kombiniert wurden und welches das unabhängige Test-Set zu 100 % korrekt klassifizierte.

Durch die Isoformierung von rezenten Harzen wurden diese den fossilen Harzen teilweise deutlich ähnlicher. Das zeigte sich in den Py-GC-MS-, FTIR- und DTA-TG-Fingerprints besonders eindrucksvoll für afrikanischen Kopal, der sich dem dominikanischen Bernstein annäherte.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die chemometrischen Klassifikationsmodelle sind dazu geeignet, einen Zusammenhang zwischen rezenten und fossilen Harzen herzustellen. So wird australischer Kopal als Succinit eingestuft und afrikanischer Kopal - vor allem nach Isoformierung - als dominikanischer Bernstein. Auch die rezenten Dammarharze werden mit den fossilen asiatischen Harzen in Beziehung gebracht. Zum Verständnis botanischer Zusammenhänge leistet die Isoformierung somit einen wichtigen Beitrag.

Auch in den SEC-Kurven zeigten sich Übereinstimmungen in den Massenverteilungen botanisch verwandter Harze. Die Verteilungen der molaren Massen wurden durch Isoformierung stark verändert. Das wurde sowohl in den SEC-Kurven als auch den MALDI-MS-Spektren deutlich.

Die Klassifikationsergebnisse stellten - weil es keinen Sinn macht, Harze unterschiedlicher Klassen in Korrelationsversuchen zu kombinieren - einen wichtigen Ausgangspunkt für die chemischen Datierungsansätze dar.

Für die Dammarharze konnte ein Probensatz akquiriert werden, der neben rezenten Harzen auch pliozänes und miozänes Material umfasste und außerdem auf einen relativ engen geographischen Herkunftsbereich beschränkt war.

Die Isoformierung von rezenten und semi-fossilen Harzen erwies sich als sehr hilfreich, um diagenetische Trends bei der Fossilierung von Harzen aufzuzeigen und geeignete Merkmale für die chemische Datierung zu erkennen.

Das PLS-Modell der Dammarharze zeigte plausible Vorhersageresultate für die als Test-Set verwendeten pliozänen Proben. Die Varianz in den Altersvorhersagen der miozänen Dammarbernsteine machte aber deutlich, dass das Modell zu unpräzise ist.

Noch unpräziser erwies sich - für denselben Probensatz - das PLS-Modell des thermogravimetrischen Datierungsansatzes. Abhängig vom Alter oder den Reifungsbedingungen sollten unterschiedliche Anteile an flüchtigen Komponenten in den Harzen vorliegen. Das Ausmaß der Verflüchtigung von Komponenten beim quasi-stationären Heizen wurde über die Gewichtsabnahme mit dem Alter korreliert. Die schlechte Präzision der Altersvorhersage zeigte, dass dieser Ansatz sich nicht für eine chemische Datierung eignet.

Die dominikanischen Bernsteine wurden mit den afrikanischen Kopalharzen für eine Altersbestimmung kombiniert. Die Isoformierung von Madagaskar-Kopal konnte

7 Zusammenfassung und Ausblick

zeigen, dass der Anteil von diagenetischen Produkten - mono- und biaromatische Verbindungen, die sich vom Naphthalin ableiten – mit zunehmender Isoformierungsdauer steigt. Gleichzeitig erfolgte eine Abnahme der Anteile an Harzsäuren und funktionalisierten Diterpenoiden. Die Retentionszeitbereiche A, B und C der Pyrogrammdaten konnten nach Fenstersummierung und nach empirischer Gewichtung $[(A + B) / C]^{0.5}$ sinnvoll mit dem Alter der Harze korreliert werden. Auch die Vorhersagepräzision für die dominikanischen Bernsteine war innerhalb eines tolerierbaren Bereichs. Hier müssten weitere Untersuchungen an einem größeren Probensatz zeigen, inwieweit sich das Modell auch auf andere dominikanische Harztypen übertragen lässt.

Auch für die rezenten bis semi-fossilen australischen Kopalharze und weitere Harze der Klasse I wurde ein chemischer Datierungsversuch über die Pyrogrammabschnitte A, B und C vorgenommen. Hier wurde deutlich, dass sich der Modellansatz für dominikanischen Bernstein nicht auf Harztypen wie Succinit oder Golling-Bernstein übertragen lässt.

Um aussagekräftigere chemische Datierungsansätze durchzuführen, müssten erheblich mehr Proben bekannter Alters und aus vergleichbaren geographischen Regionen vorliegen, vor allem, sofern nicht-lineare Zusammenhänge zu korrelieren sind. In diesem Zusammenhang wäre auch der Einsatz von neuronalen Netzen interessant. Auch sollten Proben über die gesamte geologische Zeitspanne in ausreichender Zahl und möglichst homogen verteilt vorliegen. Das ist aufgrund der schlechten Verfügbarkeit von datierten Harzproben nahezu unmöglich.

Eine Merkmalskombination aus unterschiedlichen Datensätzen sollte auch für zukünftige Klassifikationen eingesetzt werden, um die Wahrscheinlichkeit von Fehlklassifikationen zu minimieren – vor allem unter dem Aspekt, dass der Aufbau einer globalen Klassifikations-Datenbank sicherlich einige Hundert Harztypen umfassen würde. Ein derart umfassender globaler Ansatz wäre aufgrund des enormen Aufwandes nur durch ein konzertiertes Vorgehen mehrerer beteiligter Institutionen machbar, die sich auf enge analytische Rahmenbedingungen festlegen. Gleichzeitig müsste gewährleistet sein, dass die Vergleichspräzision (interlaboratorielle Varianz) der angewendeten Analyseverfahren überhaupt globale Fingerprints zulassen. Selbst wenn die prinzipielle Machbarkeit eines derart

7 Zusammenfassung und Ausblick

umfassenden Ansatzes geklärt wäre, würde das Projekt allein aufgrund des Kostenrahmens kaum umsetzbar sein, zumal mit der Umsetzung kein unmittelbarer ökonomischer Nutzen verbunden wäre. Somit wird es auch zukünftig trotz leistungsfähiger Analytik und chemometrischer Verfahren keine mit letzter Sicherheit erzielbare Einordnung unbekannter fossiler Harzproben geben. Dennoch ist es vielversprechend, den in dieser Arbeit beschriebenen Ansatz weiterzuverfolgen.

8 Literaturverzeichnis

- 1 Ross A (1998) Amber. The natural time capsule. The Natural History Museum, London. 73pp
- 2 Cano R, Poinar, HN (1993) Biotechniques 15(3):432-36
- 3 Beck CW (1986) Applied Spectroscopy Reviews 22(1):57-110
- 4 Ganzelewski M, Slotta R (eds) (1996) Aussehen und Eigenschaften von "Bernstein". Bernstein - Tränen der Götter. Katalog der Ausstellung des Deutschen Bergbau-Museums Bochum, S 19-26
- 5 Jablonski P, Golloch A.; Borchard W (1999) Thermochemica Acta 333:87-93
- 6 Anderson KB, Winans RE (1991)a ACS Div. Fuel Chem. Prepr.36:765-73
- 7 Anderson KB, Winans RE (1991)b Analytical Chem 63:2901
- 8 Anderson KB, Winans RE (1992) Org Geochem 18(6):829-41
- 9 Anderson KB, Botto RE (1993) Org Geochem 20(7):1027-38
- 10 Anderson KB (1994) Org Geochem 21(2):209-212
- 11 Anderson KB, Crelling JC (eds) (1995) Amber, Resinite, and Fossil Resins. ACS Symposium Series 617, American Chemical Society, Washington DC, p 105-129
- 12 Beck CW, Wilbur E; Meret S, Kossove D, Kermani K (1965) Archaeometry 8:96-109
- 13 Beck, Curt W.; Wilbur, Elizabeth; Meret, Silja (1964) Nature 201:256-257
- 14 Savkevich SS (1981) Phys Chem Minerals 7:1
- 15 Langenheim JH, Beck CW (1965) Science 149:52-55
- 16 Kessissoglou M, Mirtsou E, Misaelides P, Wolf G (1989) Journal of trace and microprobe techniques 7(3):195-202
- 17 Beck CW (1966) Am J Archaeol 70:83
- 18 Rice PC (1987) Amber-the golden gem of the ages. The Kosciuszko Foundation, Inc., New York, p 289
- 19 Beck CW, Adams A, Southard G, Fellows C (1971) Science and Archeology (R.H. Brill, ed.) (4th Symposium on Arch. Chemistry, Cambridge, USA, 1968) MIT-Press, p 235-240
- 20 Carlsen L, Feldthus A, Klarskov T, Shedrinsky A (1997) Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 43:71-81

8 Literaturverzeichnis

- 21 Lambert JB, Beck CW, Frye JS (1988) *Archaeometry* 30(2):248-63
- 22 Galletti GC, Mazzeo R (1993) *Rapid communications in mass spectrometry* 7:646-50
- 23 Poinar GO, Haverkamp J (1985) *Journal of baltic studies* 16(3):210-221
- 24 Shedrinsky AM, Wampler TP, Baer NS (1988) *Wiener Ber Natwiss Kunst* 4/5:12
- 25 Shedrinsky AM, Grimaldi D, Wampler TP, Baer NS (1989/90/91) *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*
- 26 Heck G (1996) *Acta Praehistorica et Archaeologica* 28, Museum für Vor- und Frühgeschichte Berlin, p 154-65
- 27 Heck G, Hilbert GS (2002) *Restauro forum* 3:181-183
- 28 Sorg M, Krebs B (1986) *Zeitschrift für angewandte Geologie* 32(3):76-77
- 29 Eichhoff HJ, Mischer G (1972) *Z. Naturforsch* 27b:380-86
- 30 Denkhaus E, Golloch A, Lühr C, Reus U (2000) *Konferenzbeitrag*
- 31 Savkevich SS (1970) Nedra, 192c, cited in: Sokolova TH, Savkevich SS (1989) *Zap Vses Mineral O-va* 118:583
- 32 Broughton PL (1974) *Can. J. Earth Sci* 11:583-94
- 33 Grimaldi DA, Shedrinsky A, Ross A, Baer NS (1994) *Curator. The Museum Journal* 37(4):251:73
- 34 Golloch A, Heidbreder S, Lühr C (1998) *Fresenius J Anal Chem* 361
- 35 Shedrinsky AM, Grimaldi DA, Boon JJ, Baer, NS (1993) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 25:77-95
- 36 Langenheim JH (1995) In: Anderson KB, Crelling JC (eds) *Amber, resinite, and fossil resins. ACS Symposium Series 617 chap 1*
- 37 Rohweder O, Endess PK (1983) *Samenpflanzen: Morphologie u. Systematik d. Angiospermen u. Gymnospermen*, Thieme, Stuttgart, New York, p 391
- 38 Otto A, Simoneit BRT (2001) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(20):3505-3527
- 39 Langenheim JH (1969) *Science* 163:1157-1169
- 40 Koller J, Baumer U, Schmid E, Grosser D (1997) *Sandarak. 81, Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, Karl Lipp-Verlag, München, 379-94*
- 41 Langenheim JH, Beck CW (1968) *Catalogue of Infrared Spectra of Fossil Resins (Ambers) in*

8 Literaturverzeichnis

- North and South America. Botanical Museum Leaflets (Harvard University), 22(3):65-120
- 42 Cunningham A, Gay ID, Oehlschlager AC, Langenheim JH (1983) *Phytochemistry* 22(4):965-68
- 43 Lambert JB, Johnson SC, Poinar GO, Frye JS (1993) *Geoarchaeology* 8:141-55
- 44 Thomas BR (1966) *Acta Chem. Scand* 20(4):1074-81
- 45 Frondel JW (1967) *Science* 155:1411-13
- 46 Frondel JW (1967) *Nature* 215:1360-61
- 47 Chapman JR (1995) *Practical organic mass spectrometry*, 2nd edn. Wiley, Chichester, chap 2 a guide for chemical and biochemical analysis.
- 48 Bibliothek des MPI Mülheim mit 14000 Massenspektren
- 49 Grantham PJ, Douglas AG (1980) *Geochim. Cosmochim. Acta* 44:1801-1810
- 50 Otto A, Simoneit BRT, Wilde V, Kunzmann L, Püttmann W (2002) *Review of palaeobotany and palynology* 120:203-215
- 51 Mills JS, White R, Gough LJ (1984/85) *Chemical Geology* 47:15-39
- 52 Mosini V, Forcellese ML, Nicoletti R (1980) *Phytochemistry* 19:679-80
- 53 Beck CW (1982) *Phys Chem Minerals* 8:146-47
- 54 Thomas BR (1969) *Org. geochemistry- methods and results*. Eds. Eglington; Murphy, Springer-Verlag, p 599-618
- 55 Vavra N (1999) Fossil resins from austria: biomarkers detected in rosthornite (eocene, carinthia), köflachite (miocene, styria) and a resin from the lower cretaceous of salzburg. In: Kosmowska-Ceranowicz B, Paner H (eds) *Investigations into amber. Proceed. of the international interdisciplinary symposium: Baltic amber and other fossil resins*
- 56 Brackman W, Spaargaren K, Van Dongen JPCM, Couperus PA, Bakker F (1984) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48:2483-87
- 57 Van Aarssen BGK, Cox HC, Hoogendoorn P, De Leeuw JW (1990) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54:3021-31
- 58 Pastorova I, Berg van den KJ, Boon JJ (1996) *Phytochemical Analysis*, accepted for publication
- 59 Doelen van der G, Berg van den KJ, Boon JJ (1998) *Studies in Conservation* 43:249-64
- 60 Räder HJ, Schrepp W (1998) *Acta Polymer* 49:272
- 61 Overberg A, Hassenbürger A, Hillenkamp F (1992) In: Gross ML (ed) *Mass Spectrometry in*

8 Literaturverzeichnis

- the Biological Sciences: A tutorial. Kluwer Academic Publishers 181-197
- 62 Zumbühl S, Knochenmuss R, Wülfert S, Dubois F, Dale MJ, Zenobi R (1998) Analytical Chemistry 70:707
- 63 Wang XS, Poinar HN, Poinar GO, Bada JL (1995) Amino Acids in the Amber Matrix and in Entombed Insects. In: Amber, Resinite and Fossil Resins, ACS Symposium Series 617. Anderson; Crelling (ed.) chap 14
- 64 Lin LJ, Shiao MS (1987) Journal of Chromatography 410:195
- 65 Parris NA (1984) Instrumental liquid chromatography, 2nd edn Elsevier, Amsterdam, Chap 12
- 66 Pastorova I, Weeding T, Boon JJ (1998) Org Geochem 29:1381
- 67 Gold D, Hazen B, Miller WG (1999) Org Geochem 30:971
- 68 Rodgers KA, Currie S (1999) Thermochemica Acta 326:143-49
- 69 Benfell KE, Beamish BB, Rodgers KA (1997) Thermochemica Acta 298(1-2):119-22
- 70 Morelli JJ (1990) J. Anal. Appl. Pyrol 18:1-18
- 71 Boon JJ, Tom A, Pureveen J (1993) Amber in archaeology. Proceedings of the second international conference on amber in archaeology. Liblice 1990 /Praha 1993, p 9-27
- 72 Wesolowski M, Erecinska J (1998) Thermochemica Acta 323:137-143
- 73 Moropoulou A., Polikreti K, Bakolas A, Michailidis P (2003) Cement and Concrete Research 33:891-898
- 74 Grimaldi DA (1995) Amber, Resinite and Fossil Resins, Anderson; Crelling (ed.) ACS Symposium Series 617, chap 11
- 75 Nissenbaum A, Yakir D (1995) Amber, Resinite and Fossil Resins, Anderson; Crelling (ed.) ACS Symposium Series 617, chap 2
- 76 Geyh M, Schleicher H (1990) Absolute age determination: physical and chemical dating methods and their application. Springer, Berlin, Heidelberg
- 77 Parry SJ, Bennett BA, Benzing R, Lally AE, Birch CP, Fulker MJ (1995) The science of the total environment 173/174:351-360
- 78 Ritzkowski S (1997) in: Sonderheft Metalla, zum Symposium "Neue Erkenntnisse zum Bernstein", Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum 66:19-23
- 79 Geyh (1983) Clausthaler Tektonische Hefte 19:163

8 Literaturverzeichnis

- 80 Anderson KB (1996) *Org Geochem* 25(3/4):251-53
- 81 Shimada I, Anderson KB, Haas H, Langenheim JH (1997) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 462:3-18
- 82 Kosmowska-Ceranowicz BC, Kohlman-Adamska A, Grabowska I (1997) in: *Sonderheft Metalla, zum Symposium Neue Erkenntnisse zum Bernstein, Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum* 66:5-17
- 83 Lambert, J.B.; Frye, J.S.; Poinar, G.O. jr. (1985) *Archeometry* 27(1):43-51
- 84 Hübschmann HJ (1996) *Handbuch der GCMS*, VCH, Weinheim
- 85 Wampler TP (ed) (1995) *Applied pyrolysis handbook*, Marcel Dekker, New York chap 2
- 86 Fischer WG, Kusch P (1991) *GIT Fachz Lab* 35:1124-1128
- 87 Rösler, B, Gohlke, R (1997) *Labor-Praxis* 21(9):88-89
- 88 Challinor, JM (1991) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18:233-44
- 89 Wampler TP (ed) (1995) *Applied pyrolysis handbook*, Marcel Dekker, New York chap 8
- 90 Van Aarssen BGK, de Leeuw JW (1991) *ACS Div Fuel Chem Prepr* 36:774-76
- 91 Leonard J, Lygo B, Procter G (1996) In: Dyker (ed) *Praxis der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, p102
- 92 MacLafferty FW, Turecek F (1995) *Interpretation von Massenspektren*, Akademischer Verlag, Heidelberg Kap10
- 93 Adams, RP (1989) *Identification of essential oils by ion trap mass spectroscopy*. Academic Press, San Diego
- 94 Hesse M, Meier H, Zeeh B (eds) (1991) *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 4.Aufl Thieme, Stuttgart, New York, chap2
- 95 DIN 51005 (1983) *Thermische Analyse (TA), Begriffe*. Beuth Verlag, Berlin
- 96 Hemminger; Cammenga (1989) *Methoden der thermischen Analyse*. Springer, Berlin, Heidelberg
- 97 Herrera, Matuschek, Kettrup (2000) *Thermochimica Acta* 361(1):69-76
- 98 Bähr Thermoanalyse GmbH, Hüllhorst, Germany
- 99 Determann H, Brewer JE (1975) In: Heftmann E (ed) *Chromatography: a laboratory handbook of chromatographic and electrophoretic methods*, 3rd edn, Van Nostrand Reinhold Company, New York, chap 14
- 100 Poole CF, Schuette SA (eds) (1984) *Contemporary practice of chromatography*. Elsevier, chap4

8 Literaturverzeichnis

- 101 Yau WW, Bly DD (1980) In: Provdor T (ed) Size-Exclusion Chromatography. ACS, Washington 197
- 102 Karas M (2000) Universität Frankfurt, persönliche Mitteilung
- 103 Chapman JR (1995) Practical Organic Mass Spectrometry, 2nd edn. Wiley, Chichester chap2
- 104 Malmquist G, Danielsson R (1994), Journal of Chromatography A, 687: 71-88
- 105 Headley LM, Hardy JK (1992) Journal of Food Science 57(4): 980-84
- 106 Armanino C; Forina M (1993) Analytica Chimica Acta 284: 79-89
- 107 Schulte E (ed) (1983) Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie, Springer Berlin,
- 108 Otto M (1997) Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik, VCH, Weinheim
- 109 Einax J, Zwanziger HW, Geiss S (1997) Chemometrics in environmental analysis, VCH, Weinheim
- 110 Henrion R, Henrion G (1995) Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten. Springer, Berlin
- 111 Malinowski ER (1991) Factor Analysis in Chemistry, 2nd edn. Wiley, New York
- 112 Büchi Labortechnik AG, Flawil, Switzerland
- 113 Danzer K, Fischbacher C, Hobert H, Jagemann KU (2001) Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen. Springer, Berlin
- 114 Günzler H, Bahadir AM, Danzer K, Engewald W, Fresenius W, Galensa R, Huber W, Linscheid M; Schwedt G; Tölg G (eds) (1999) Analytiker Taschenbuch, Springer, Berlin, Band 19 , p19
- 115 Naes T, Isaksson T, Fearn T, Davies T (eds) (2002) Multivariate Calibration and Classification. NIRPublications, Chichester
- 116 Schomburg G (1987) Gaschromatographie: Grundlagen, Praxis, Kapillartechnik. 2.Auflage VCH, Weinheim p34
- 117 Rood D (1991) A practical guide to the care, maintenance, and troubleshooting of capillary gas chromatographic systems. Hüthig, Heidelberg
- 118 Vavra N (1982) Z. Dt. Gemmol. Ges 31(4):213-54
- 119 Florian K, Kuß HM (1998) Einführung in die Chemometrik, Gerhard-Mercator-Universität GH Duisburg, S 85
- 120 Van Aarssen BGK, de Leeuw JW, Horsfield B (1991) Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 20:125-39

8 Literaturverzeichnis

- 121 Mills JS, Werner AEA (1955) *J. Chem. Soc.*:3132-3140
- 122 Mills JS (1956) *Journal of the Chemical Society.* 2196-2202
- 123 Brewis S, Halsall TG, Harrison HR, Hodder OJR (1970) *Journal of the Chemical Society D.* 891-92
- 124 Gupta AS, Dev S (1971) *Tetrahedron* 27:823-834
- 125 Shigemoto T, Ohtani Y, Okagawa A, Sumimoto M (1987) *Cellul. Chem. Technol* 21:249
- 126 Wiley-Bibliothek (1994), 6th Ed. (Palisade)
- 127 Grimalt JO, Simoneit BRT, Hatcher PJ, Nissenbaum, A (1988) *Org. Geochemistry* 13:677-90
- 128 Vavra N, Bouska, V, Dvorak, Z (1997) *N. Jb. Geol. Paläont. Mh(4)*:223-43
- 129 Vavra N (1999) In: Kosmowska-Ceranowicz B, Paner H (eds): *Investigations into amber. Proceedings of the international interdisciplinary symposium: Baltic amber and other fossil resins, 2 - 6 September 1997, Gdansk.* p285
- 130 Czechowski F, Simoneit BRT, Sachanbinski M, Chojcan J Wolowiec S (1996) *Applied Geochemistry* 11: 811
- 131 Hegnauer (1962) *Chemotaxonomie der Pflanzen*
- 132 Newman AA (1972) *Chemistry of Terpenes and Terpenoids.* Academic Press, London. P449
- 133 Otto A, Wilde V (2001) *The Botanical Review* 67(2): 141-238
- 134 Stout SA (1995) In: Anderson KB, Crelling JC (eds) *Amber, Resinite and Fossil Resins.* ACS Symposium Series 617, chap 3
- 135 Bandel K, Vavra N (1981) *N. Jb. Geol. Paläont. Mh(1)*:19-33
- 136 Harborne JB, Baxter H, Moss GP (eds) (1999) *Phytochemical Dictionary. A Handbook of Bioactive Compounds from Plants.* 2nd ed Taylor & Francis
- 137 Avsejs LA, Nott CJ, Maswell JR, Evershed RP (1998) *Organic Geochemistry* 28(11):749-53
- 138 Sedlaczek L, Lisowska K, Korycka M, Rumijowska A, Ziolkowski A, Dlugonski J (1999) *Appl Microbiol biotechnol* 52:563-71
- 139 Bergemann C (1859) *Journal für praktische Chemie* 76:65-69
- 140 Krumbiegel G, Kosmowska-Ceranowicz B (1992) *Wiss. Z. Univ. Halle XXXXI'92 M(6)*:5-35

8 Literaturverzeichnis

- 141 Katinas V (1988) Fossil resin studies by chemical and physical methods. In: VIth Meeting: Amber and amber-bearing Sediments, Warszawa
- 142 Rubin DB, Little RJA (1987) In: Statistical Analysis with Missing Data. Wiley Series in Probability and Mathematical Statistics, Wiley & Sons, New York
- 143 Lohninger H (2001) TeachMe Data Analysis Software, Springer, Heidelberg
- 144 Sachs L (1992) Angewandte Statistik. 7. Auflage Springer, Berlin, Heidelberg, S 210
- 145 Siesler HW, Ozaki Y, Kawata S, Heise HM (eds) (2002) Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications. Wiley-VCH, Weinheim, p135-36
- 146 Manugistics Inc. (1995) Statgraphics Plus Software, Rockville, USA.
- 147 Langenheim JH (1990) American Scientist 78:16-24
- 148 Nissenbaum A, Horowitz A (1992) Journal of African Earth Sciences 14(2):295-300
- 149 Murae T, Shimokawa S, Aihara A (1995) In: Anderson KB, Crelling JC (eds) Amber, Resinite and Fossil Resins. ACS Symposium Series 617, chap 4
- 150 Cockerell TDA (1922) Nature 109:713-14
- 151 Zherikhin VV (1978) Trans Paleontol Inst Acad Sci USSR 165. Nauka Press, Moscow, p 200
- 152 Rasnitsyn AP (1996) Paleontomological Newsletter and workshop 23(358):17-21
- 153 Schlee D (1984) Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Serie C, Nr.18:63-71
- 154 Lancaster Synthesis GmbH (1999) Der 2000 Katalog
- 155 Sokolova TH, Savkevich SS (1989) Zap Vses Mineral O-va 118:84
- 156 Baudry A, Dufay J, Regnier N, Mortaigne B (1998) Polymer Degradation and Stability 61:441-452
- 157 Kokot S, Yang P (1995) Analytica Chimica Acta 304:297-305
- 158 Theisen A (1993) Dissertation, Universität Duisburg
- 159 Pipatmanomai S, Islas CA, Suelves I, Herold AA, Dugwell DR, Kandiyoti R (2001) Journ of Analytical and Applied Pyrolysis 58-59:299-313
- 160 Garcia DM, Huang SK, Stansbury WF (1996) J Am Soc Mass Spectrom 7:59-65

8 Literaturverzeichnis

- 161 Rottländer R (1970) N Jb Geol Paäont Mh (8) 452-64
- 162 Püttmann W, Villar H (1987) Geochimica et Cosmochimica Acta 51:3023-29
- 163 Bergen van PF, Collinson ME, Scott AC, de Leeuw JW (1995) In: Anderson KB, Crelling JC (eds) Amber, Resinite and Fossil Resins. ACS Symposium Series 617, chap 8
- 164 Schlee D (1984) Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Serie C, Nr.18:32
- 165 Guo Y, Bustin RM (1998) Int. J. Coal Geol 36(3-4):259-75
- 166 Günzler H, Heise M (1996) IR-Spektroskopie: Eine Einführung. 3.neu bearbeitete Auflage VCH, Weinheim
- 167 Anderson KB, Johns RB (1986) Org Geochem 9:219-24
- 168 Rottländer RCA (1974) Chemie in unserer Zeit 8(3):78-83
- 169 Brooks JD, Steven JR (1967) Fuel 46:13-18
- 170 Netzsch Gerätebau GmbH (1999) Kalibrierset für DSC 200/DSC 204, Selb, Germany
- 171 Connolly JD, Hill RA (eds) (19XX) Dictionary of terpenoids. Chapman & Hall, London
- 172 Golloch A, Fischer G (1996) N.N.,.....
- 173 Keki S, Bodnar I, Borda J, Deak G, Batta G, Zsuga M (2001) Macromolecules 34:7288
- 174 Pasgual-Alapan JC (1998) Ergebnis der Maceral-Analyse von philippinischem Bernstein, Department of Energy, Metro Manila, persönliche Mitteilung
- 175 Hillmer G, Weitschat W, Vavra N (1992) Naturwissenschaftliche Rundschau 45(2):72-74
- 176 Stengele F, Fromm R, Juni HM (1997) Z. Angew Geologie 43(1): 18
- 177 Vavra N (2000) persönliche Mitteilung
- 178 Weitschat W (1997) in: Sonderheft
Metalla, zum Symposium Neue Erkenntnisse zum Bernstein, Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbaumuseum 66:71-84
- 179 Krumbiegel G (1996) In: Ganzelewski M, Slotta R (eds): Tränen der Götter, Veröffentlichungen aus dem deutschen Bergbaumuseum, Bochum, Nr.64, S 89-101
- 180 Kosmowska-Ceranowicz B (1991/92) Spuren des Bernsteins. Ausstellungskatalog, Naturkunde-Museum Bielefeld, Museum der Erde, Warschau

8 Literaturverzeichnis

181 Geyh MA (2000) Radiocarbonatierungen beim Niedersächsischen Landesamt für Bodenforschung

182 Van der Doelen GA (1999) PhD Thesis, FOM, Amsterdam

183 Großpietsch U (2002) PhD Universität Duisburg

9 Anhang

9.1 Probenverzeichnis

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Birmesischer Bernstein				
AG7	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG8	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG9	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG10	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG11	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG12	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG13	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG14	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG15	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG16	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG17	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG18	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG19	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG20	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG21	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG22	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG23	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG24	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG25	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG28	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG29	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG30	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
AG31	BI	Myanmar	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I
Afrikanischer Kopal				
CL2d	MK	Madagaskar	rezent	II
CL2e	MK	Madagaskar	rezent	II
CL2f	MK	Madagaskar	rezent	II
CL9	MK	Madagaskar	rezent	III
CL17	MK	Madagaskar	rezent	III
Philippinischer Bernstein				
CL18	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL19	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL20	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL21	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL22	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL23	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL24	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL25	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL26	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL28	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL29	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL30	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV

9 Anhang

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Philippinischer Bernstein				
CL32	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL33	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL34	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL35	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
CL36	PB	Philippinen, Semirara Island	Miozän	IV
Dominikanischer Bernstein				
CL3a	DB	Dominikanische Republik		II
CL3b	DB	Dominikanische Republik		II
CL3c	DB	Dominikanische Republik		II
CL3d	DB	Dominikanische Republik		II
CL3e	DB	Dominikanische Republik		II
CL39	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL40	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL41	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL42	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL43	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL44	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL45	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL46	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL47	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL48	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL49	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL51	DB	Palo Alto, Dominikanische Republik	oberes Miozän-oberes Oligozän [74]	VI
CL159	DB	La Toca, Dominikanische Republik	unteres Miozän-mittleres Oligozän [74]	VII
CL160	DB	La Toca, Dominikanische Republik	unteres Miozän-mittleres Oligozän [74]	VII
CL161	DB	La Toca, Dominikanische Republik	unteres Miozän-mittleres Oligozän [74]	VII
CL162	DB	La Toca, Dominikanische Republik	unteres Miozän-mittleres Oligozän [74]	VII
CL163	DB	La Toca, Dominikanische Republik	unteres Miozän-mittleres Oligozän [74]	III
Dammarharz				
CL54	DH	Borneo	rezent	II
CL60	DH	Indonesien	rezent	VIII
CL157	DH	Sumatra	rezent	VII
CL198	DH	Liang-Formation, Mukah-Balingian, NW Borneo	oberes Pliozän [176]	IX
CL199	DH	Liang-Formation, Mukah-Balingian, NW Borneo	oberes Pliozän [176]	IX
CL200	DH	Liang-Formation, Mukah-Balingian, NW Borneo	oberes Pliozän [176]	IX
Österreichischer Bernstein				
CL68	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	X
CL69	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	X
GOB1	GO	Gemisch aus CL68, CL69	Unterkreide [177]	
CL171	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	V
CL172	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	V
CL173	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	V

9 Anhang

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Österreichischer Bernstein				
CL174	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	V
CL175	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	V
CL177	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	XI
CL178	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	XI
CL179	GO	Rossfeldschichten, Grubach, Österreich	Unterkreide [177]	XI
CL70	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL71	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL72	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL73	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL74	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CO3	CO	Gemisch aus vielen kleinen Harzstücken	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
COB1	CO	Gemisch aus vielen kleinen Harzstücken	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL188	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL189	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL190	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL191	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL192	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	X
CL201	CO	Greifensteiner Schichten, Gablitz, Österreich	unteres Eozän, Ypresian [177]	V
Succinit				
CL75	BT	Goitsche, Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	X
CL76	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	X
CL77	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	X
CL81	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL82	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL83	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL84	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL85	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL87	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL88	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL89	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL90	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL91	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL92	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL93	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL94	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL95	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL96	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
CL97	BT	Bitterfeld, Deutschland	Eozän [178], Oligozän [179]	XII
BC8a	BB	Mikoszewo, Polen	Eozän [180]	XIII
BC8b	BB	Mikoszewo, Polen	Eozän [180]	XIII
CL98	BB	Wislinka, Polen	Eozän [180]	III
CL99	BB	Wislinka, Polen	Eozän [180]	III

9 Anhang

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Succinit				
CL100	BB	Wislinka, Polen	Eozän [180]	III
CL101	BB	Wislinka, Polen	Eozän [180]	III
CL102	BB	Wislinka, Polen	Eozän [180]	III
CL103	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	III
CL104	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	III
CL105	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	III
CL106	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	III
CL107	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	III
CL164	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL165	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL166	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL167	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL168	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL169	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
CL170	BB	Blaue Erde, Jantamyj, Russland	Eozän [180]	VII
Krantzit				
BC12a	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
BC12c	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
BC12d	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL118	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL119	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL120	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL121	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL122	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL123	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL124	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL125	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL126	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL127	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL128	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL129	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL130	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL131	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL133	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL136	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL137	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL180	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL181	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL182	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL183	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL184	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
CL185	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Krantzit				
CL186	KR	Tg. Königsau, östliches Harzvorland, Deutschland	Eozän [140]	XIII
KR3	KR	Mischung aus CL 121, CL 128, CL 129	Eozän [140]	XIII
KR5	KR	Mischung aus CL 122, CL 124, CL 133	Eozän [140]	XIII
KR6	KR	Mischung aus CL 125 und weiteren kleinen Harzstücken	Eozän [140]	XIII
Krantzit1	KR	Mischung aus CL 123, CL 127, CL 131	Eozän [140]	XIII
Krantzit2	KR	Mischung aus CL 120, CL 122, CL 129	Eozän [140]	XIII
Jordanischer Bernstein				
CL138	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL139	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL140	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL141	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL142	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL143	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL144	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL145	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL146	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL147	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL148	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL149	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL150	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4a	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4b	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4c	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4d	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4e	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4f	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
CL4g	JB	Kurnub-Serie, Jordanien	Unterkreide [135]	II
Borneo-Bernstein				
BA10	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA11	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA15	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA16	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA17	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA18	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA19	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA21	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA22	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA27	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA3	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA4	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA5	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA7	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV

9 Anhang

Proben- bez.	Typ	Herkunft	geologische Epoche	Sammlung
Borneo-Bernstein				
BA8	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
BA9	BO	Merit-Pila, Borneo	Untermiozän-Mittelmiozän [175]	XIV
CL202	BO	Sarawak, Borneo		XVII
CL203	BO	Sarawak, Borneo		XVII
CL204	BO	Sarawak, Borneo		XVII
Australischer Kopal				
BC7a	AK	Australien	rezent [181]	XIII
BC7b	AK	Australien	rezent	XIII
CL117	AK	Australien ?	rezent	XV
CL153	AK	Drury, Neuseeland	Holozän [181]	XVI
CL155	AK	Neu-Kaledonien	rezent [181]	XVI

Liste der Harzgeber

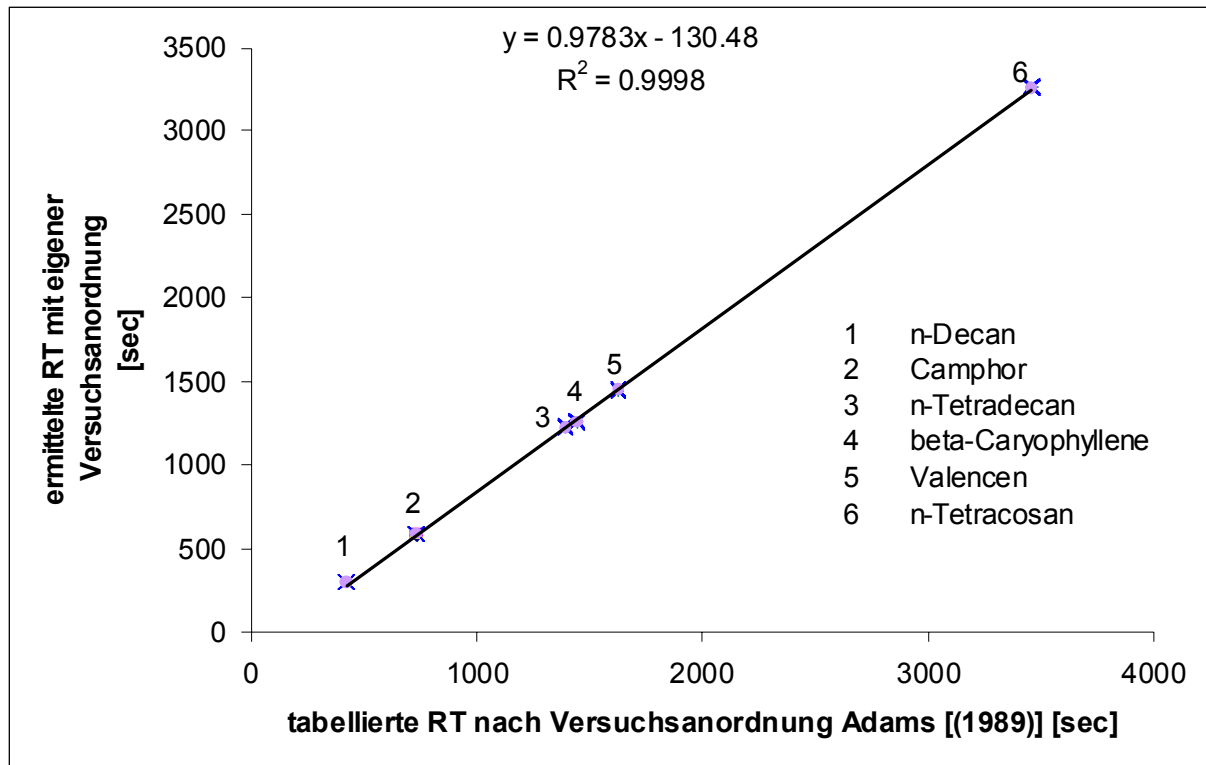
I	Golloch A, IAC, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
II	Weitschat W, Geolog.-Paläontologisches Institut u. Museum, Universität Hamburg
III	Lühr C, IAC, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg
IV	Martinez I, Coal and Nuclear Minerals Division, Department of Energy, Metro Manila, Philippines
V	Teuber D, Gütersloh
VI	Eberle W, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
VII	Ganzelewski M, Deutsches Bergbaumuseum Bochum
VIII	Ahrens M, C.E.Roeper GmbH, Hamburg
IX	Fromm R, Weilerbach und Stengele F, Karlsruhe
X	Vavra N, Institut für Paläontologie, Geozentrum, Wien
XI	Bechly G, Staatliches Museum für Naturkunde Stuttgart
XII	Bilkenroth KD, MIBRAG, Hohenmölsen
XIII	Kosmowska-Ceranowicz, B, Muzeum Ziemi Pan, Polska Akademia Nauk, Warschau
XIV	Kelter D, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover
XV	Koller J, Doerner-Institut, Bayerische Staatsgemäldesammlungen München
XVI	Niedermayr G, Naturhistorisches Museum, Wien
XVII	Dorani J, Geol. Dienst Kuching, Malaysia und Weigandt J, Lehrgeb f. Kokereiwesen, RWTH Aachen

9 Anhang

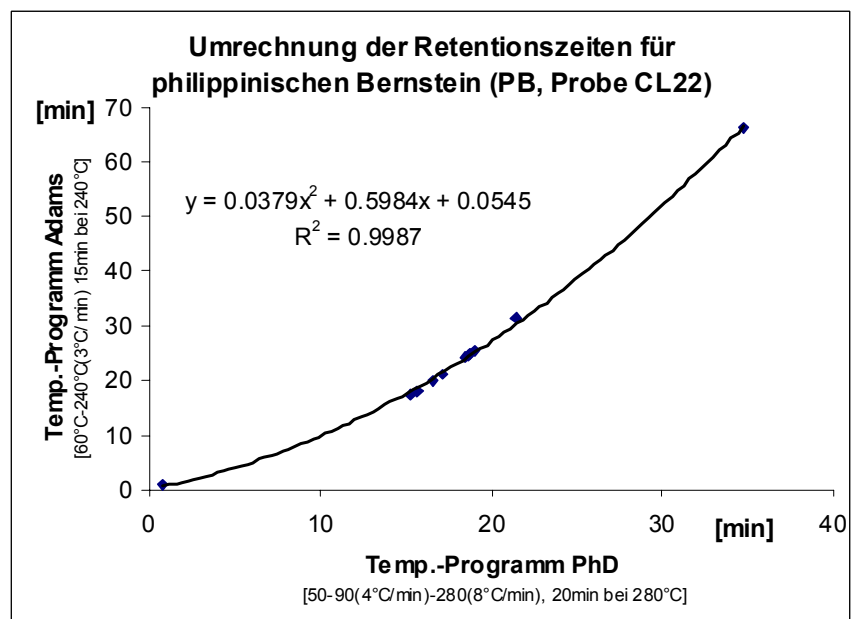
9.2 Datenanhang

9.2.1 Py-GC-MS-Daten

9.2.1.1 Korrelation der Retentionszeiten von Standards auf unterschiedlichen Systemen



9.2.1.2 Korrelation der Retentionszeiten von Standards für unterschiedliche Temperaturprogramme



9 Anhang

9.2.1.3/ 9.2.1.4 Wiederholpräzision mit/ ohne Derivatisierungsschritt

Anhang 9.2.1.3: Wiederholpräzision bei
Py-GC-MS-Resultaten (mit Derivatisierung)
für Peak to Peak-Auswertung (n = 8)

RT [min]	MW [%]	STABW [%]	RSD [%]
6.73	8.59	3.01	34.99
7.12	85.50	24.74	28.94
7.21	57.15	41.50	72.62
9.46	15.12	8.39	55.49
10.93	12.82	11.93	93.05
11.11	25.26	7.72	30.55
14.10	6.04	3.58	59.19
14.14	6.79	4.62	68.04
17.03	58.12	36.85	63.39
17.55	7.87	6.84	86.90
17.60	7.44	4.24	56.92
17.67	11.06	6.87	62.16
17.73	8.07	6.30	78.06
18.06	11.79	4.68	39.73
18.28	7.29	4.49	61.60
18.44	10.15	6.50	64.02
18.55	12.77	8.83	69.15
19.09	5.70	3.69	64.67
20.39	8.35	5.77	69.13
20.67	5.72	4.59	80.28
21.12	7.66	5.83	76.19
21.27	10.72	6.62	61.80
21.54	5.52	1.87	33.89
21.80	6.60	3.97	60.16
22.13	24.63	15.05	61.08
22.23	29.11	17.90	61.49
22.48	6.14	2.01	32.83
22.62	5.66	2.06	36.35
22.68	32.82	20.66	62.95
22.90	44.84	25.98	57.93
23.43	5.72	2.19	38.24
23.55	5.11	4.08	79.79
23.73	5.56	3.82	68.74
23.96	6.57	2.27	34.49
24.46	5.26	2.49	47.29
27.44	10.36	3.95	38.08
27.52	5.29	2.46	46.41
27.54	5.35	1.28	23.87
27.92	13.79	3.67	26.60
28.13	10.89	3.82	35.10
28.29	12.02	3.05	25.39
28.40	19.46	5.40	27.76
28.59	6.43	2.15	33.35
28.78	5.08	3.62	71.34
29.06	5.40	1.48	27.38
29.12	5.29	2.05	38.73
29.49	51.16	9.88	19.31
29.78	5.82	2.39	41.08
29.98	21.61	3.75	17.37
30.16	5.87	1.29	22.02
30.27	5.43	1.38	25.46
30.85	9.40	1.42	15.13
31.06	6.60	1.46	22.04

mittlere RSD 49.22

Anhang 9.2.1.4: Wiederholpräzision bei
Py-GC-MS-Resultaten (ohne Derivatisierung)
für Peak to Peak-Auswertung (n = 8)

RT [min]	MW [%]	STABW [%]	RSD [%]
5.34	29.49	8.41	28.52
7.42	59.08	19.63	33.23
7.85	98.44	4.41	4.48
10.28	24.21	1.54	6.36
11.16	9.19	0.64	6.91
11.85	63.14	3.98	6.30
14.75	5.83	2.64	45.33
16.60	10.23	1.18	11.55
17.35	15.49	4.97	32.07
17.49	5.45	1.12	20.54
17.55	8.17	1.43	17.46
17.64	57.11	39.88	69.83
17.80	5.51	3.20	58.00
18.11	7.52	1.08	14.37
18.17	28.23	13.06	46.28
18.22	7.76	4.90	63.16
18.29	14.25	4.62	32.41
18.35	13.85	5.91	42.66
18.67	41.05	2.78	6.77
18.90	8.88	4.70	52.96
19.06	10.45	5.53	52.95
19.17	20.03	3.16	15.75
19.22	12.64	2.43	19.22
19.71	7.15	1.58	22.04
20.11	5.75	0.79	13.76
20.64	8.37	2.09	24.96
22.44	13.14	8.73	66.41
22.99	12.66	3.98	31.39
23.10	25.76	3.41	13.23
23.31	23.95	16.10	67.24
23.51	29.42	20.62	70.09
24.06	17.83	1.44	8.05
24.38	9.60	0.61	6.39
24.53	7.60	0.79	10.36
24.60	19.31	1.93	9.97
24.68	13.33	1.20	9.01
24.77	8.90	1.24	13.89
25.11	14.77	2.81	19.04
25.18	5.72	1.22	21.28
25.39	5.16	1.13	21.82
25.57	13.75	1.14	8.26
25.92	12.42	0.77	6.22
26.39	6.11	0.61	9.92
26.88	14.07	1.43	10.14
28.81	6.44	1.54	23.97
29.26	9.40	1.80	19.11
30.27	6.78	1.47	21.67
30.45	11.24	6.80	60.52

mittlere RSD 26.58

9.2.1.5 Vergleichspräzision mit Derivatisierung

Anhang 9.2.1.5: Vergleichspräzision bei Py-GC-MS-Resultaten (mit Derivatisierung) für Peak to Peak-Auswertung (n = 4)

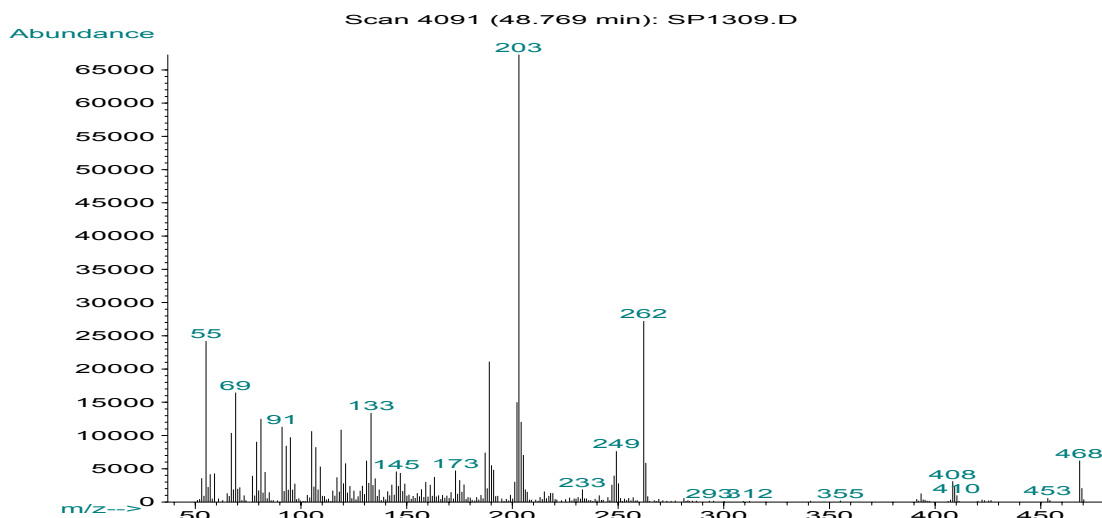
RT [min]	MW [%]	STABW [%]	RSD [%]
6.77	9.63	3.59	37.34
7.16	94.95	10.09	10.63
9.50	13.51	4.77	35.31
11.15	27.74	9.96	35.89
17.06	50.11	34.76	69.37
17.61	7.01	6.28	89.59
17.66	7.70	2.75	35.68
17.72	9.32	6.79	72.81
17.77	6.85	6.28	91.60
18.09	11.31	5.22	46.16
18.31	6.07	4.03	66.42
18.47	8.68	6.27	72.26
18.59	8.73	8.02	91.86
21.16	10.77	6.77	62.88
21.31	11.19	7.92	70.78
22.16	17.92	10.18	56.80
22.27	20.67	11.50	55.62
22.51	5.57	2.66	47.70
22.65	5.64	1.35	23.86
22.72	23.64	16.19	68.51
22.90	28.33	36.04	127.22
22.94	24.37	0.45	1.85
23.76	5.32	4.50	84.68
24.00	6.09	2.70	44.41
27.49	8.72	6.21	71.25
27.57	5.79	3.35	57.96
27.95	13.00	5.90	45.43
28.16	10.29	5.88	57.10
28.32	10.83	5.08	46.89
28.44	17.24	9.11	52.84
28.62	6.15	3.33	54.10
29.09	5.15	2.54	49.40
29.53	46.90	24.54	52.33
29.81	7.94	2.00	25.23
30.02	20.00	10.33	51.64
30.89	7.33	2.81	38.26
31.10	5.54	2.37	42.73
31.39	6.93	3.39	48.90

mittlere RSD 55.09

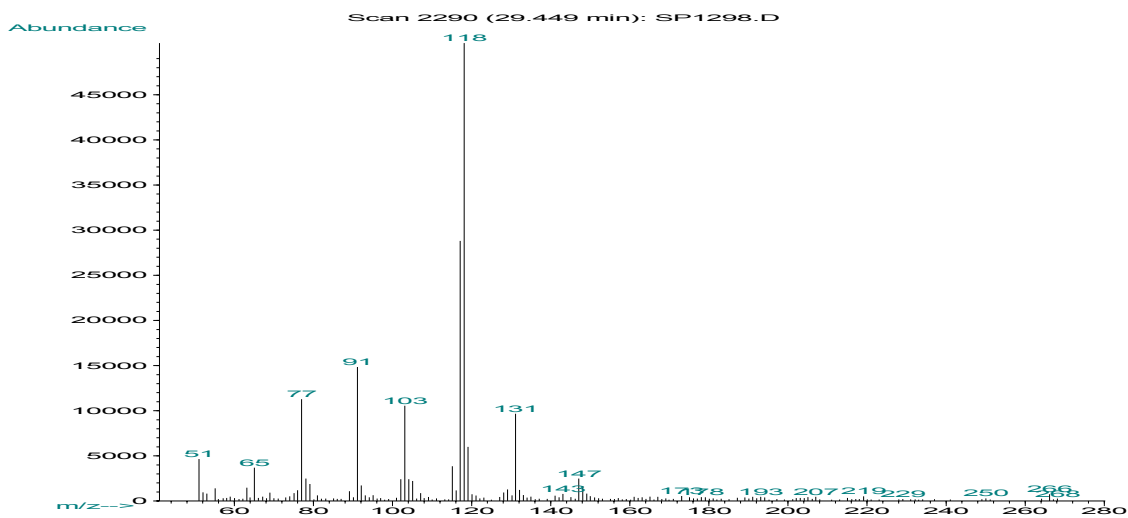
9.2.1.6 Massenspektren terpenoider Substanzen

G1035A Wiley-PBM	Ent-17-Noratisan	260(100), 245(79), 175(38), 137(27), 136(30), 135(21), 125(21), 124(46), 123(100), 109(45), 105(27), 95(48), 93(36), 79(46), 67(50)
Pyrogramm SP1359	25.3 min	260(43), 245(54), 175(36), 137(25), 136(34), 135(32), 125(20), 124(48), 123(100), 109(68), 105(41), 95(70), 93(46), 79(55), 67(64)
Vavra N (1999) [129]	Scan 1702	258(20), 244(19), 243(100), 215(1), 187(13), 173(87), 157(16), 143(16), 128(16), 105(5), 91(8), 77(4)
Pyrogramm SP1010	24.38 min	258(29), 244(31), 243(100), 215(36), 187(40), 173(78), 157(17), 143(17), 128(17), 105(17), 91(24), 77(16)

9.2.1.7 Massenspektren von Peak 150



9.2.1.8 Massenspektren von Peak 148

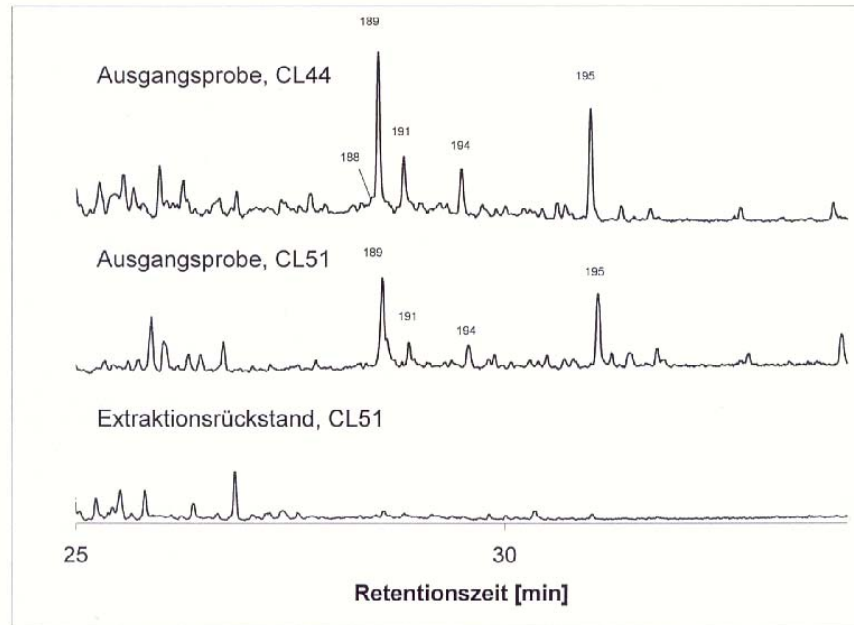


9.2.1.9 Massenspektren bizyklischer Komponenten im dominikanischen Bernstein

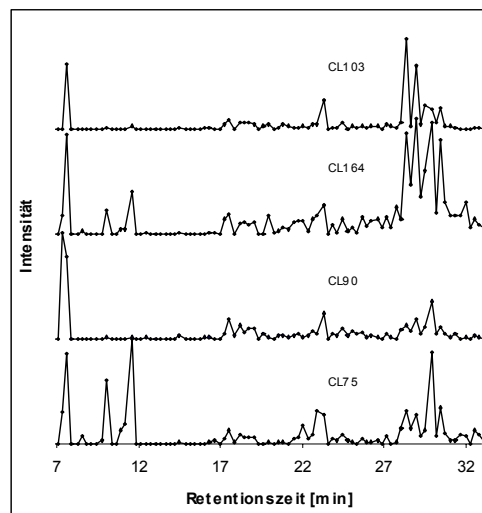
Peak 159	206(36), 191(79), 163(14), 150(20), 149(13), 135(36), 123(16), 122(17), 121(84), 109(48), 107(34), 105(50), 96(12), 95(100), 93(32), 91(39), 83(34), 81(32), 79(28), 77(25), 69(39), 67(23), 65(10), 55(34), 53(14)
Peak 166	236(9), 221(4), 204(3), 177(100), 176(20), 175(25), 161(58), 147(9), 145(4), 133(13), 121(25), 120(6), 119(20), 109(16), 107(48), 105(36), 95(51), 93(26), 91(32), 81(41), 79(30), 77(24), 69(15), 67(19), 55(29)
Peak 167	208(19), 190(29), 177(48), 175(28), 161(42), 147(11), 135(16), 133(30), 121(34), 120(42), 119(67), 109(100), 108(19), 107(62), 106(30), 105(90), 97(62), 95(95), 94(16), 93(49), 91(57), 81(68), 79(49), 67(42), 55(75)
Peak 177	248(34), 233(4), 216(5), 189(30), 188(48), 174(15), 173(100), 161(12), 159(16), 147(16), 145(25), 133(80), 132(43), 121(29), 120(24), 119(60), 117(17), 115(17), 109(53), 105(42), 95(26), 91(51), 79(29), 77(36), 55(32)
Peak 178	220(44), 189(25), 187(41), 173(34), 161(29), 159(36), 147(32), 145(51), 133(84), 132(100), 131(36), 121(61), 119(93), 117(32), 115(20), 108(42), 107(83), 105(79), 95(86), 93(57), 91(95), 79(58), 77(61), 65(24), 55(69)

9 Anhang

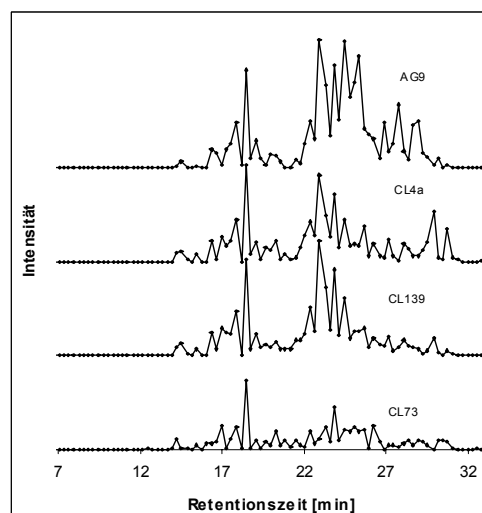
9.2.1.10 Lösungsmittel-extrahierbare Bestandteile im dominikanischen Bernstein



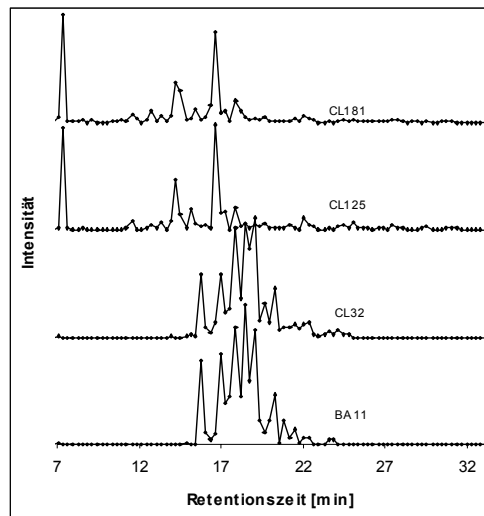
9.2.1.11 Hüllkurven der fenstersummierten Pyrogramm Daten für BB,BT



9.2.1.12 Hüllkurven der fenstersummierten Pyrogramm Daten für BI,JB,CO



9.2.1.13 Hüllkurven der fenstersummierten Pyrogramm Daten für KR,BO,PB

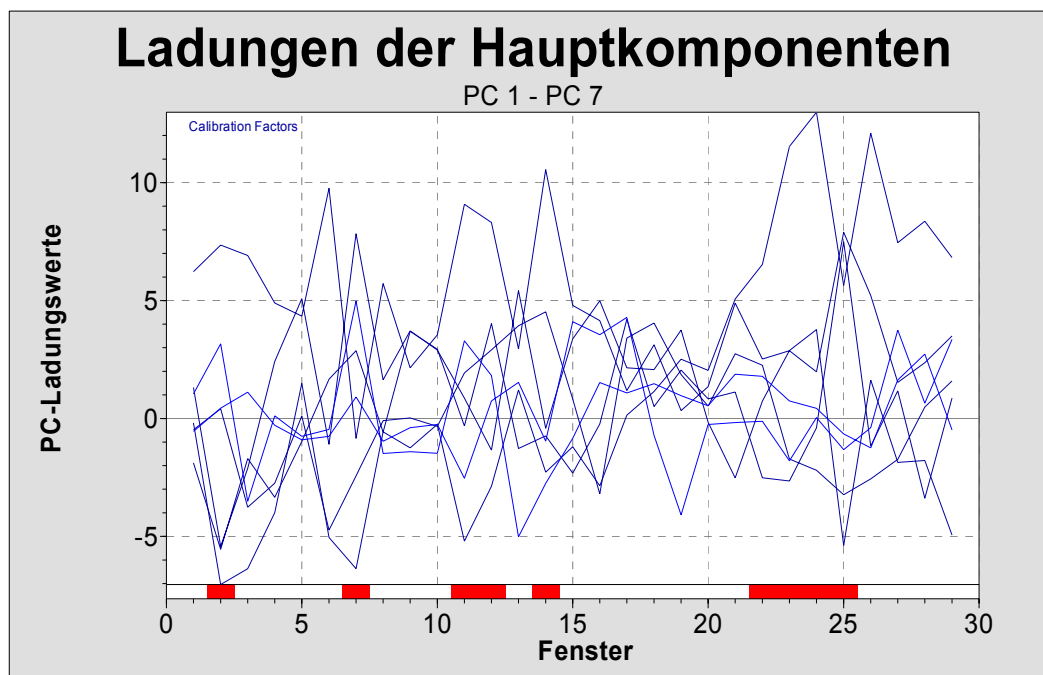


9.2.1.14 Parameter Schiefe und Wölbung für die fenstersummierten Pyrogramm Daten aller Harztypen

Typ	Variable	Variable									
		I_17_25	I_17_55	I_18_45	I_18_75	I_19_05	I_21_45	I_21_75	I_22_05	I_22_35	I_22_65
BI	Skewness	-0.35	-0.94	-5.09	1.76	2.06	0.15	-0.74	0.42	0.6	-2.1
	Kurtosis	-0.87	0.03	6.15	3.75	4.27	-1.3	-0.87	-0.69	-0.84	1.87
BO	Skewness	-0.21	-1.63	-2.88	-1.95	0.78	-0.51	0.97	0.83	-0.64	-0.39
	Kurtosis	-0.68	1.33	3.62	2.33	0.22	-0.33	0.81	0.3	-0.51	-0.55
CO*	Skewness	-0.86	-1.28	-3.06	-0.04	1.62	0.32	1.06	0.06	0.59	-0.42
	Kurtosis	-0.37	0.05	4.13	-0.64	1.22	-0.55	-1.02	0.42	-0.22	0.11
JB	Skewness	0.26	1.29	-4.25	-2.15	0.64	0.42	-2.35	-2.71	-1.83	0.4
	Kurtosis	-0.74	0.03	6.94	2.04	-0.27	-0.76	1.9	2.56	0.96	-0.85
DB	Skewness	0.15	-1.89	-2.49	-1.79	-3.31	-0.87	-0.4	-1.35	0.22	-4.54
	Kurtosis	-1.06	0.38	1.02	-0.03	2.72	0.01	-0.48	0.06	0.5	7.68
BB	Skewness	0.46	0.46	-0.17	0.48	1.67	0.51	0.22	-0.3	-3.4	0.02
	Kurtosis	-0.23	0.42	-0.5	0.3	0.9	0.16	0.03	-0.59	5.33	-0.76
BT	Skewness	-0.65	-0.59	-0.86	-0.4	-0.22	-0.39	-0.42	-1.37	0.26	0.13
	Kurtosis	-0.87	-0.84	-0.7	-0.62	-0.76	-0.48	-0.71	0.68	-1.29	-0.37
GO	Skewness	<i>Missing</i>	0.33	0.67	-0.43	-2.41	1.46	-0.57	1.1	-1.58	-1.68
	Kurtosis	<i>Values</i>	-0.51	-0.67	-0.67	2.62	0.21	-0.15	1.21	0.31	1.13
KR	Skewness	-0.15	0	-0.37	-1.19	-0.24	0.16	-1.91	-1	-0.32	-0.73
	Kurtosis	-0.78	-0.52	-0.86	1.24	-0.38	-0.44	0.75	-0.79	-0.71	-0.63
PB	Skewness	0.22	-0.9	-0.78	0.72	0.7	0.19	-1.38	0.98	-0.4	-1.76
	Kurtosis	-0.23	-0.31	-0.37	-0.72	-0.41	1.61	1.16	-0.64	-0.93	1.21

* CL73, Ausreisser nach Dean-Dixon, entfernt

9.2.1.15 Ladungsverläufe der Hauptkomponenten



Anhang 9.2.1.15: Eigenvektor-Verläufe für die Hauptkomponenten PC 1 bis PC 7 als Funktion gegen die Pyrogramm-Fenster. Die Py-GCMS-Daten wurden vor Durchführung der PCA fenstersummiert. (Die selektierten Fenster – siehe Tab.5.14 – sind rot markiert.)

9.2.2 FTIR-Daten

9.2.2.1 Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Krantzit

Anhang 9.2.2.1: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Krantzit (KR)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Verbindungsclassse	Bindung	Literatur
3450(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
3060(vw)	Aromaten, Olefine (R ₂ C=CH ₂)	(C-H)-Valenzschwingungen	[161]
3027(vw)	Aromaten, Olefine (RHC=CH ₂)	(C-H)-Valenzschwingungen	[166]
2960(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2940(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[166]
2855(m)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1730(m)	Ester	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1703(s)	Carbonsäuren	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1640(w)	Wasser, Olefine	(C=C)-Valenzschwingungen	[12]
1605(w)	Aromaten	(C=C)-Valenzschwingungen	[166]
1455(m)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1378(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1250(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1157(m)	Ester, tert. Alkohole	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1110(w)	Ether	(C-O)-Valenzschwingungen	[94]
1076(w)	Alkohole	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1010(m)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
972(w)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
885(vw)	Olefine (R ₂ C=CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen	[12]
825(w)	Aromaten	(C-H) _(o.o.p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
751(m)	Aromaten	(C-H) _(o.o.p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
699(m)	Aromaten	(C-H) _(o.o.p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[140]

9 Anhang

9.2.2.2 Charakteristische IR-Absorptionsbanden von dominikanischem Bernstein

Anhang 9.2.2.2: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von dominikanischem Bernstein (DB)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Verbindungs-klasse	Bindung	Literatur
3460(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
3073(w)	Aromaten, Olefine (R ₂ C=CH ₂)	(C-H)-Valenzschwingungen	[161]
2960(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2930(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2873(w)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2855(m)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1774(w)	Lactone, Ester (R-COO-C=)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1725(s)	Ester (R-C=C-COOR)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1700(s)	Carbonsäuren	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1645(m)	Wasser, Olefine	(C=C)-Valenzschwingungen	[12]
1455(m)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1380(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1337(w)	Alkohole	(O-H)-Deformationsschwingungen	[166]
1242(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1178(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1140(w)	Alkohole (tertiär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1103(w)	Alkohole (sekundär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
1040(m)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
978(w)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
887(m)	Olefine (R ₂ C=CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen	[12]
822(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
746(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]

9.2.2.3 Charakteristische IR-Absorptionsbanden von österreichischem Golling-Bernstein und Copalin

Anhang 9.2.2.3: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von österreich. Golling-Bernstein (GO) und Copalin (CO)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Verbindungs-klasse	Bindung	Literatur
3460(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
2961(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2930(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2871(w)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2856(vw)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1775(w)*	Lactone/ oder Ester (RCOO-C=)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1716(m)	Ketone	(C=O)-Valenzschwingungen	[94]
1700(w)	Carbonsäuren	(C=O)-Valenzschwingungen	[168]
1610(w)	Aromaten	(C=C)-Valenzschwingungen	[165]
1455(m)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1375(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1255(vw)*	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1240(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1178*(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1160**(m)	Ester, Alkohole (tertiär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1090**(vw)	Alkohole (sekundär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
1037*(vw)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1026**(m)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
982**(m)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
972*(w)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
820*(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
812**(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
*nur CO	**nur GO		

9.2.2.4 Charakteristische IR-Absorptionsbanden von birmesischem und jordanischem Bernstein

Anhang 9.2.2.4: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von birmes. Bernstein (BI) und jordan. Bernstein (JB)

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Verbindungsklasse	Bindung	Literatur
3540(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
2930(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2870(w)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1781(vw)	Lactone/ oder Ester (RCOO-C=)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1723(s)	Ester (R-C=C-COOR)	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1700(m)	Ketone, Carbonsäuren	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1610(w)	Aromaten	(C=C)-Valenzschwingungen	[165]
1454(m)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1375(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1327(w)	Alkohole	(O-H)-Deformationsschwingungen	[166]
1227(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1150(m)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[166]
1098(vw)	Alkohole (sekundär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
1023(m)	Alkohole (primär)	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
975(m)	Aromaten, Olefine	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
852(w)	wie 975, 817 cm ⁻¹ typisch für JB		[161]
817(w)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
778(w)	Aliphaten (Methylen)+ Aromaten	(C-H)-Pendel-Deformationsschwingungen + (C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]

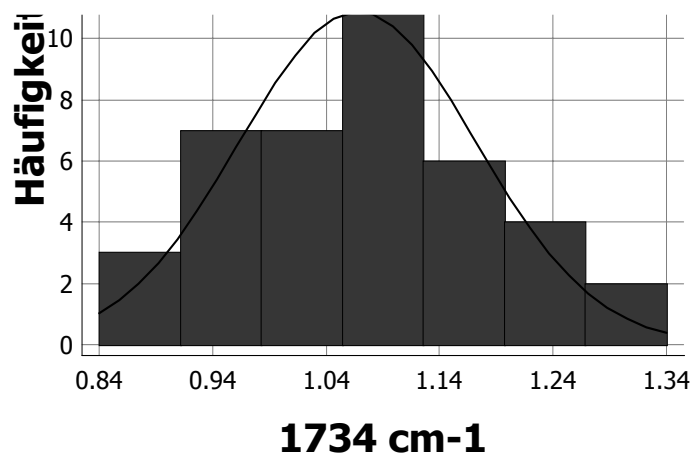
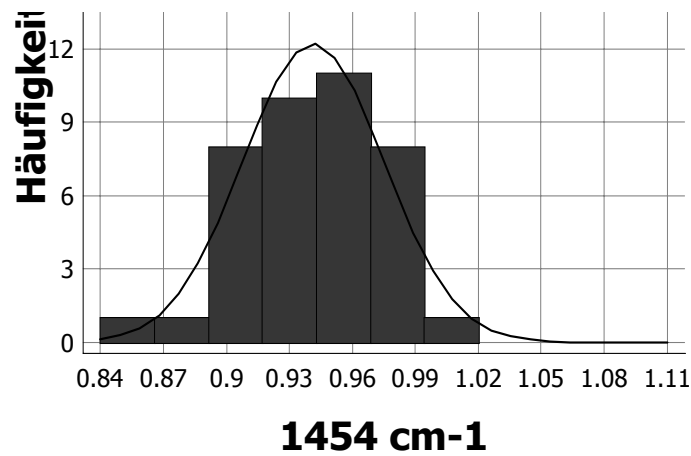
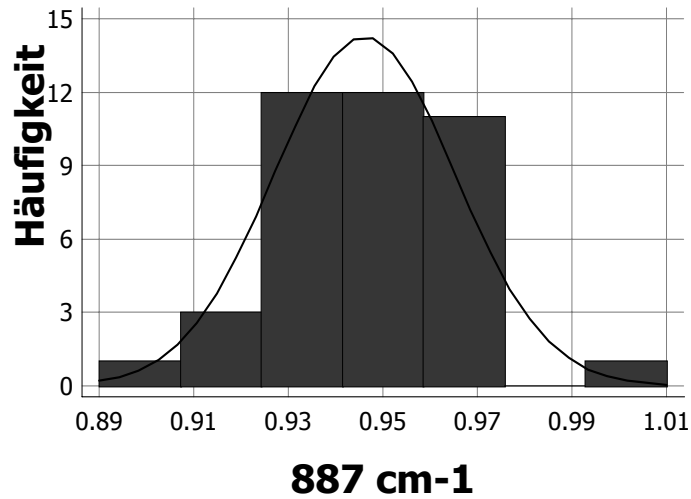
9.2.2.5 Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Succinit aus Bitterfeld und dem Baltikum

Anhang 9.2.2.5: Charakteristische IR-Absorptionsbanden von Succinit (BB, BT)

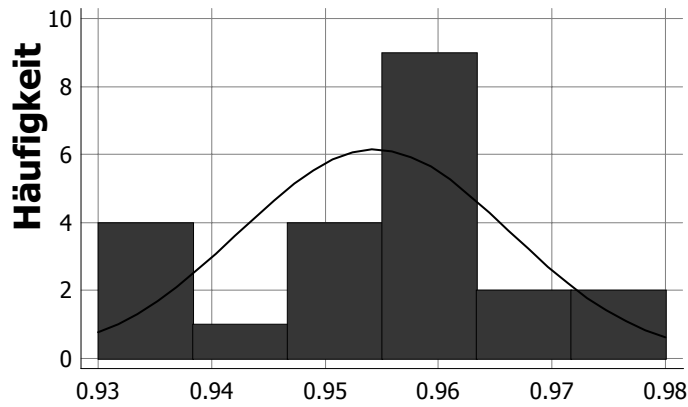
Wellenzahl [cm ⁻¹]	Verbindungsklasse	Deutung der Schwingungsformen	Literatur
3435(m)	Alkohole, Wasser	(O-H)-Valenzschwingungen	[12]
3078(w)	Olefine, Aromaten	(C-H)-Valenzschwingungen	[161]
2960(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2930(s)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2872(vw)	Aliphaten (Methyl)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
2855(w)	Aliphaten (Methylen)	(C-H)-Valenzschwingungen	[12]
1734(s)	Ester, gesättigt	(C=O)-Valenzschwingungen	[130]
1710(s)	Ketone, Carbonsäuren	(C=O)-Valenzschwingungen	[166]
1642(w)	Wasser, Olefine	(C=C)-Valenzschwingungen	[12]
1605(vw)	Aromaten	(C=C)-Valenzschwingungen	[165]
1590(vw)	Aromaten	(C=C)-Valenzschwingungen	[165]
1453(m)	Alkane (Methylen, Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1378(m)	Alkane (Methyl)	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[12]
1310(vw)	Ester	(C-O)-Valenzschwingungen	[169]
1258(m)	Alkane (Methylen)	(C-H)-Kipp-/Torsions-Deformationsschwingungen	[130]
1160(s) (bis 1250)	Ester*	(C-O)-Valenzschwingungen	[12]
1018(m)	Alkohole	(C-O)-Valenzschwingungen	[161]
978(m)	Olefine, Aromaten	(C-H)-Spreiz-Deformationsschwingungen	[130]
887(w)	Olefine (R ₂ C=CH ₂)	(C-H)-Deformationsschwingungen	[12]
796(vw)	Olefine	(C-H)-Deformationsschwingungen	[169]
746(vw)	Aromaten	(C-H) _(o,o,p) -Spreiz-Deformationsschwingungen	[167]
705(vw)	Aromaten, Olefine	(C-H) _(o,o,p) -Deformationsschwingungen	[166]

**Baltische Schulter"

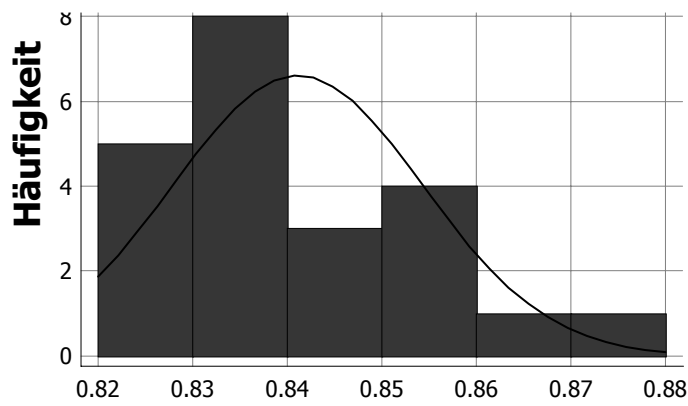
9.2.2.6 Histogramme zur Verteilung der Intensitäten von FTIR-Banden bei Succinit (BB, BT)



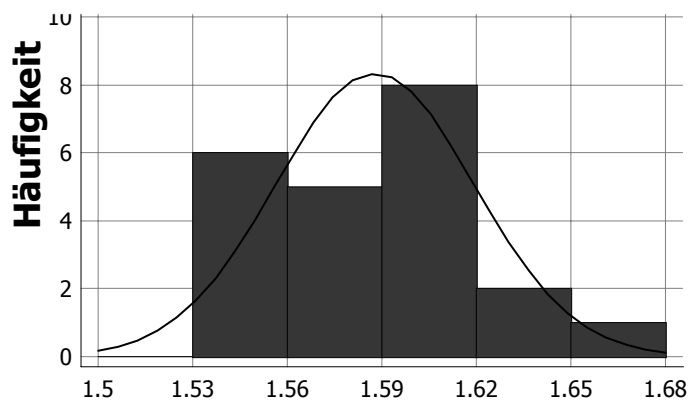
9.2.2.7 Histogramme zur Verteilung der Intensitäten von FTIR-Banden bei Krantzit (KR)



887 cm-1



1454 cm-1



1734 cm-1

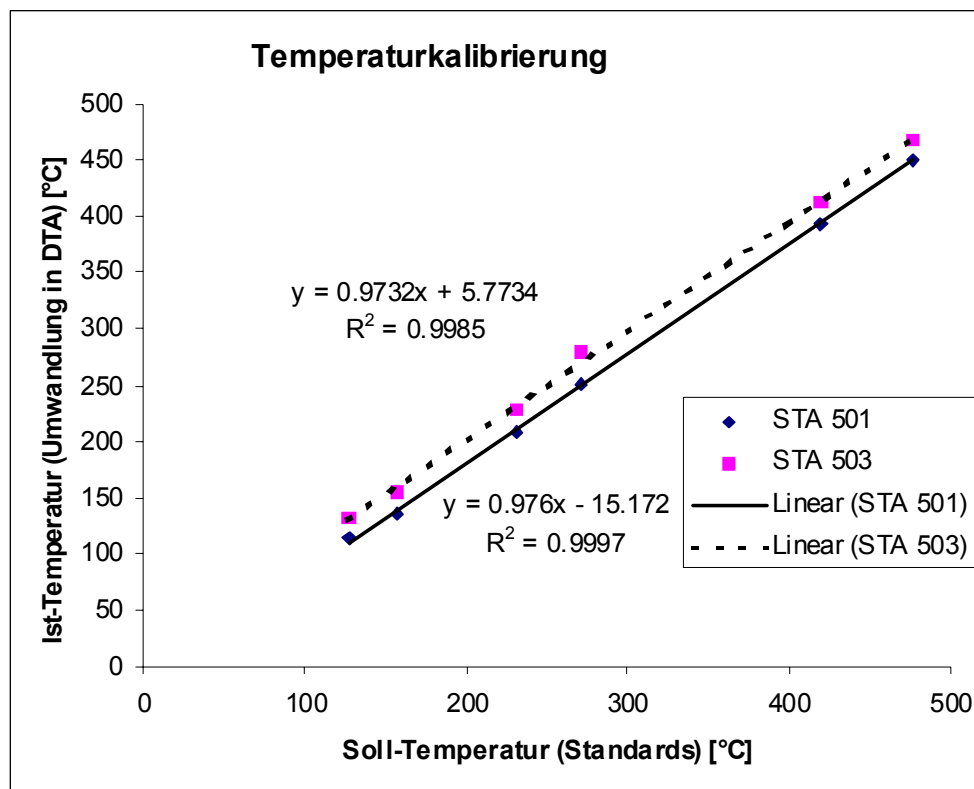
9.2.2.8 Parameter Schiefe und Wölbung für die FTIR-Daten

Anhang 9.2.2.8: Parameter zur Abschätzung der Verteilungen der FTIR-Daten für Succinit und Krantzit

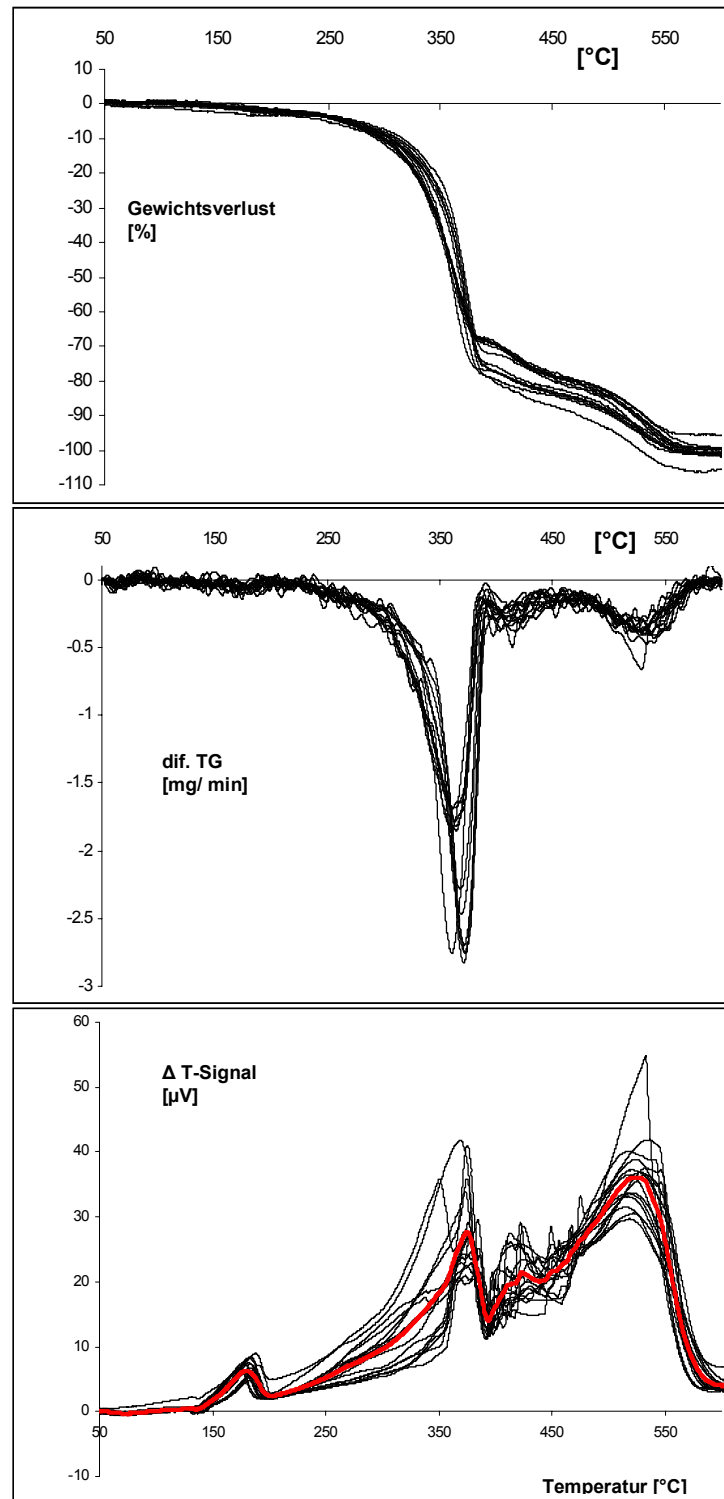
Variable	BB, BT		KR	
	Skewness	Kurtosis	Skewness	Kurtosis
887 cm ⁻¹	-0.25	0.43	-0.25	-0.61
1454 cm ⁻¹	-0.88	0.17	1.64	0.26
1734 cm ⁻¹	0.22	-0.77	1.02	-0.7

9.2.3 DTA-TG-Daten

9.2.3.1 Temperaturkalibrierung für STA 501 und STA 503

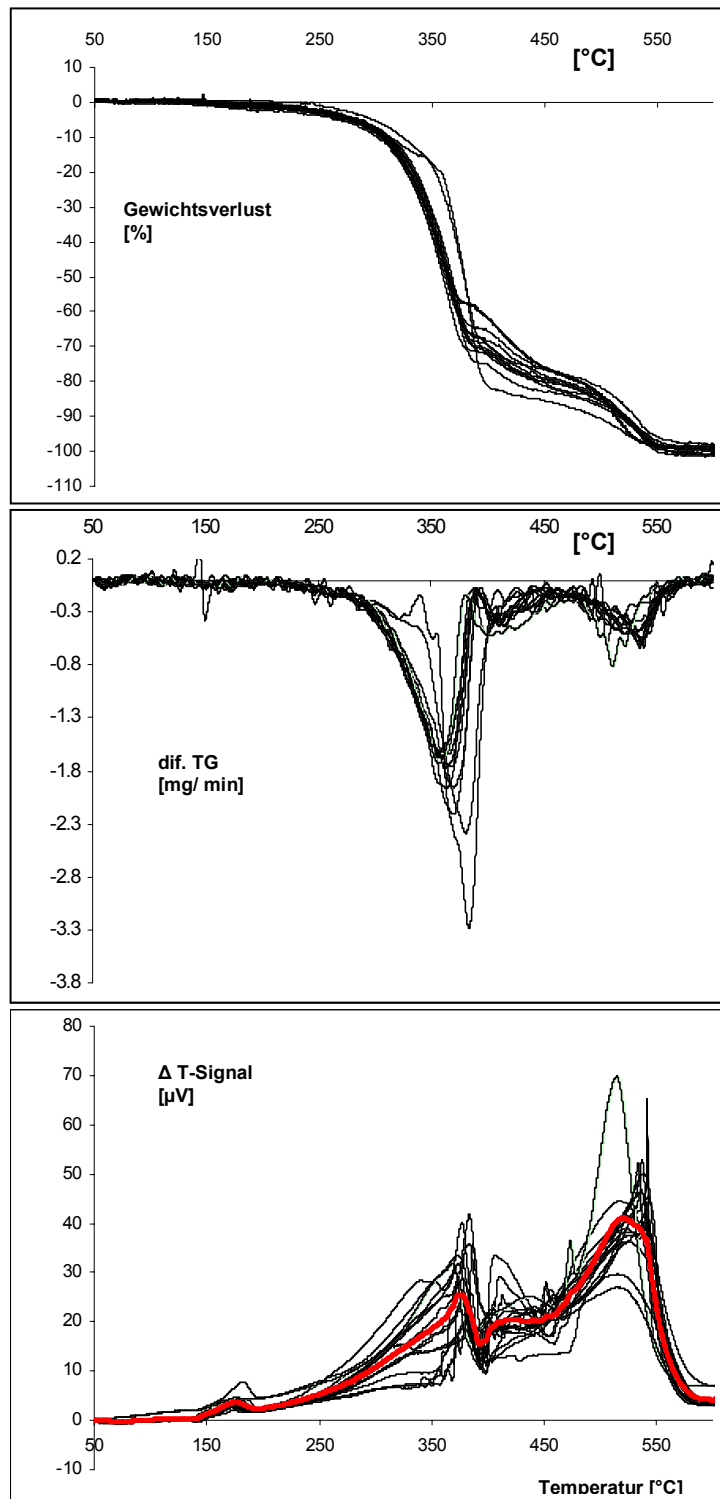


9.2.3.2 Thermogramme von Borneo-Bernstein



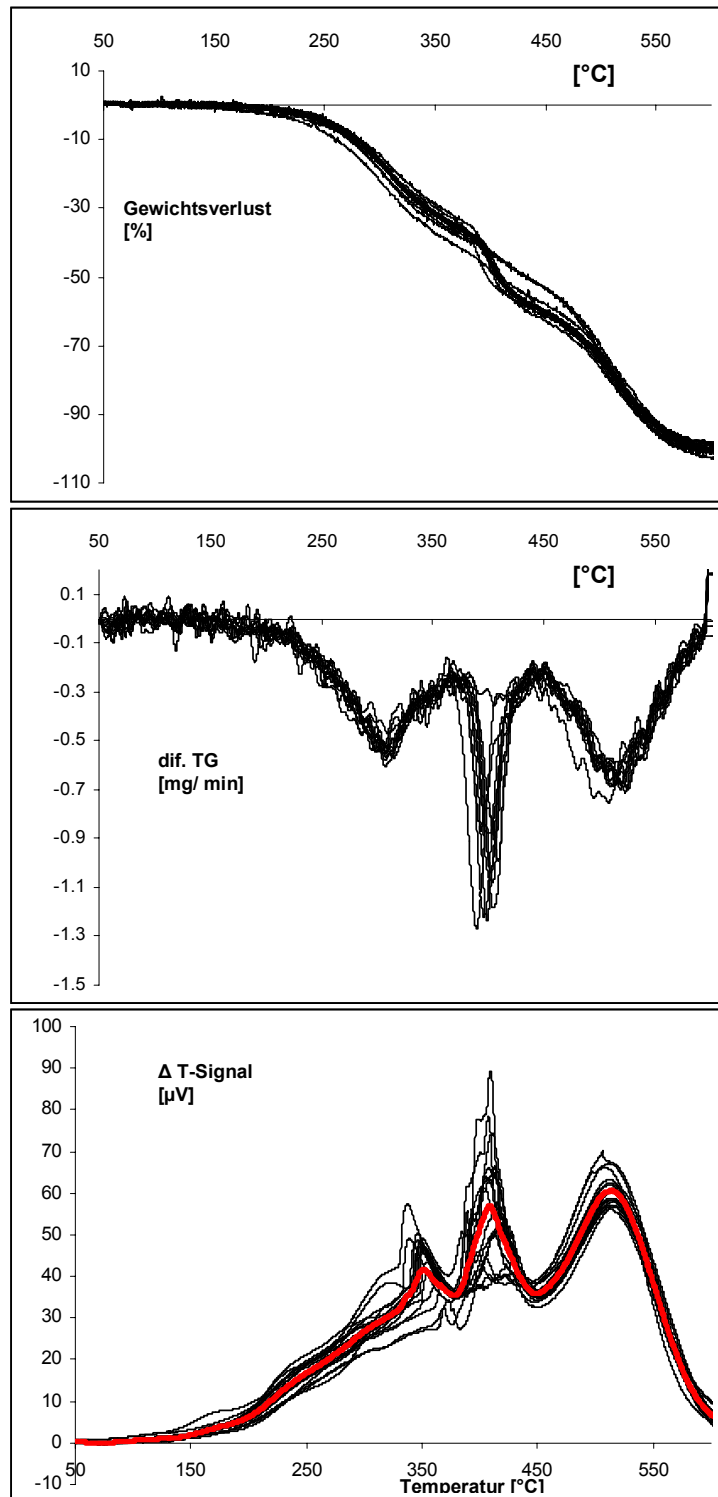
Anhang 9.2.3.2: Thermogramme von Borneo-Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.3 Thermogramme von philippinischem Bernstein



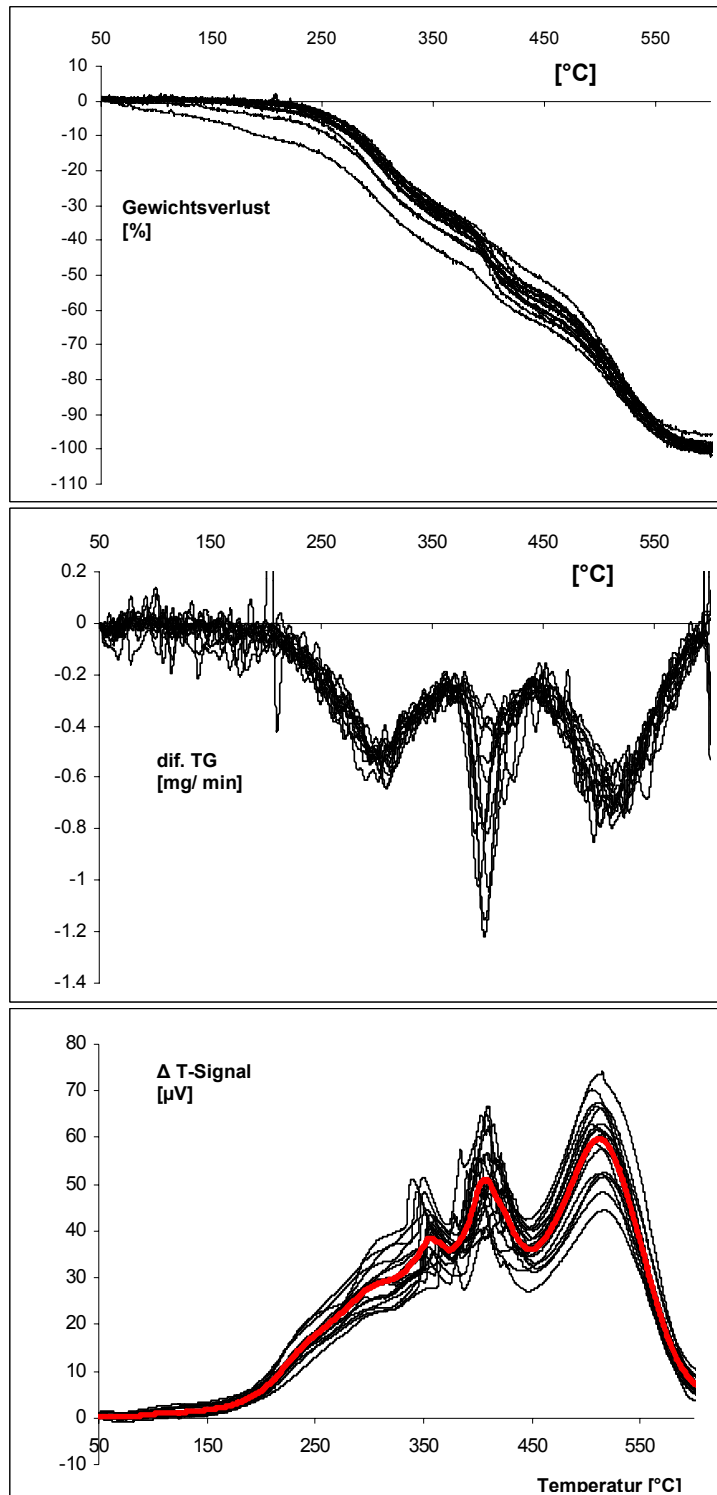
Anhang 9.2.3.3: Thermogramme von philippinischem Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.4 Thermogramme von baltischem Succinit



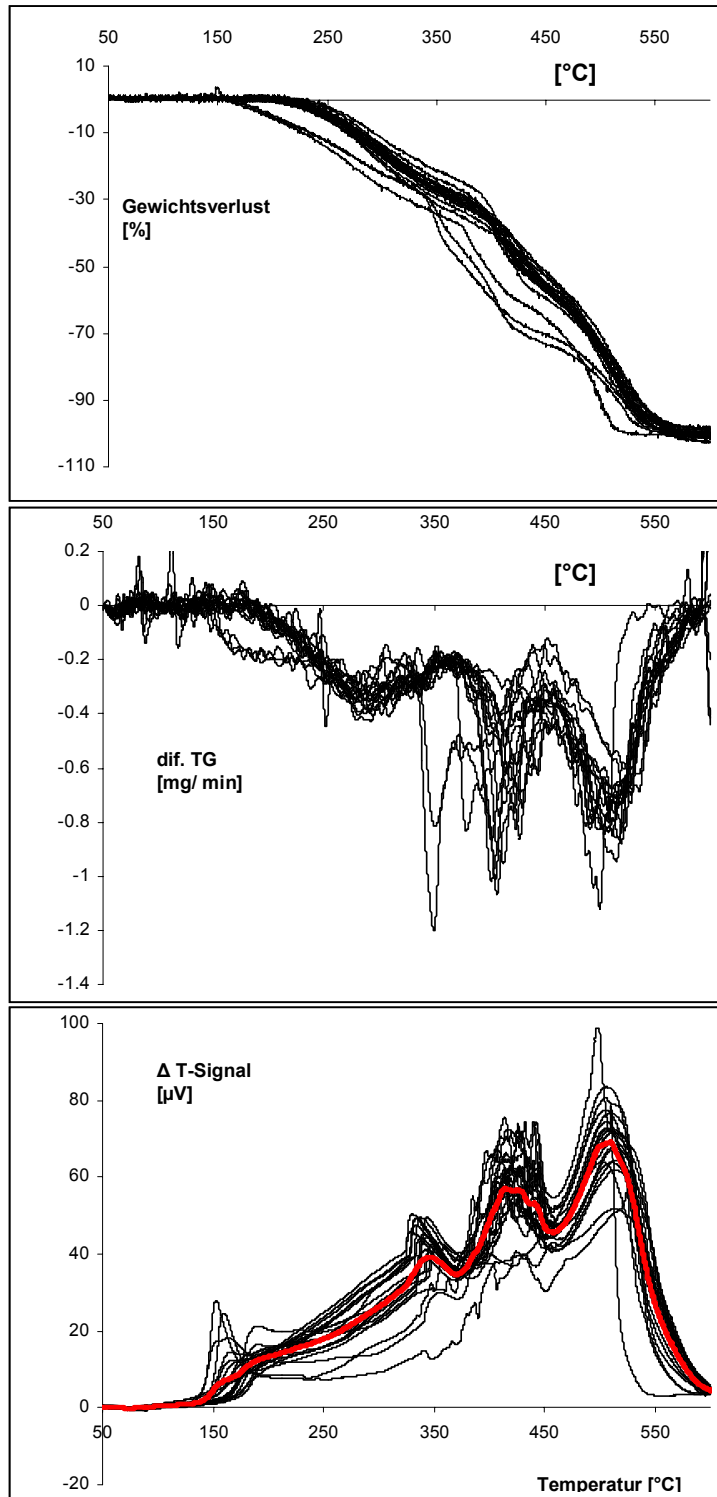
Anhang 9.2.3.4: Thermogramme von baltischem Succinit. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.5 Thermogramme von Bitterfelder Succinit



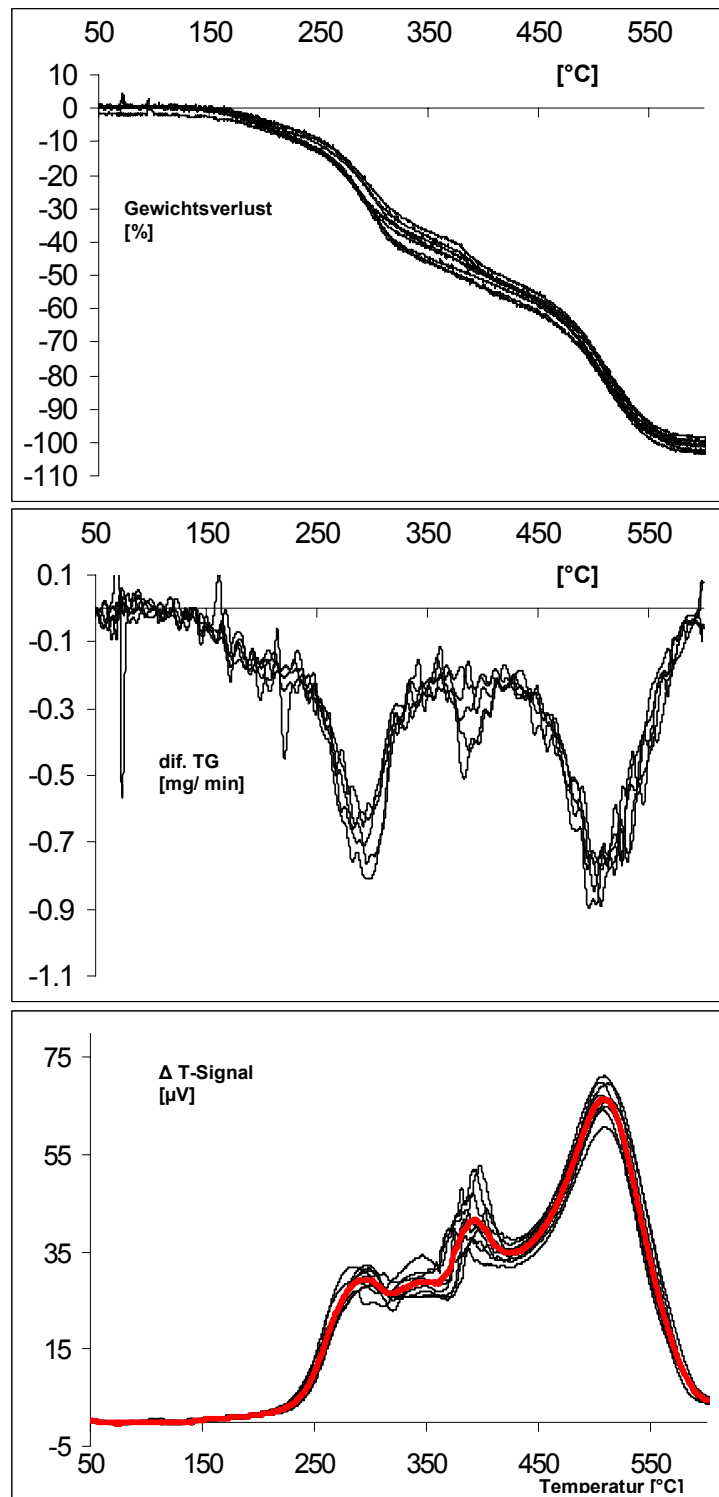
Anhang 9.2.3.5: Thermogramme von Bitterfelder Succinit. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.6 Thermogramme von dominikanischem Bernstein



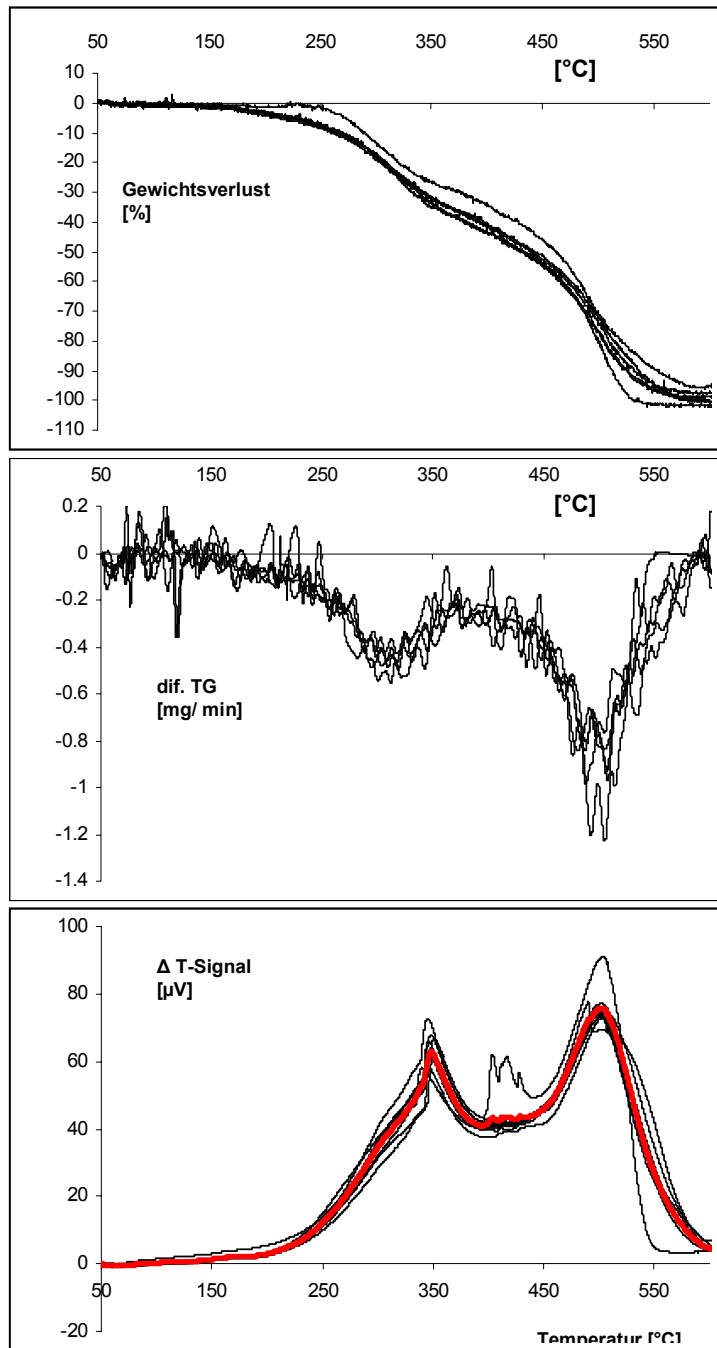
Anhang 9.2.3.6: Thermogramme von dominikanischem Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hervorgehoben.

9.2.3.7 Thermogramme von Golling-Bernstein



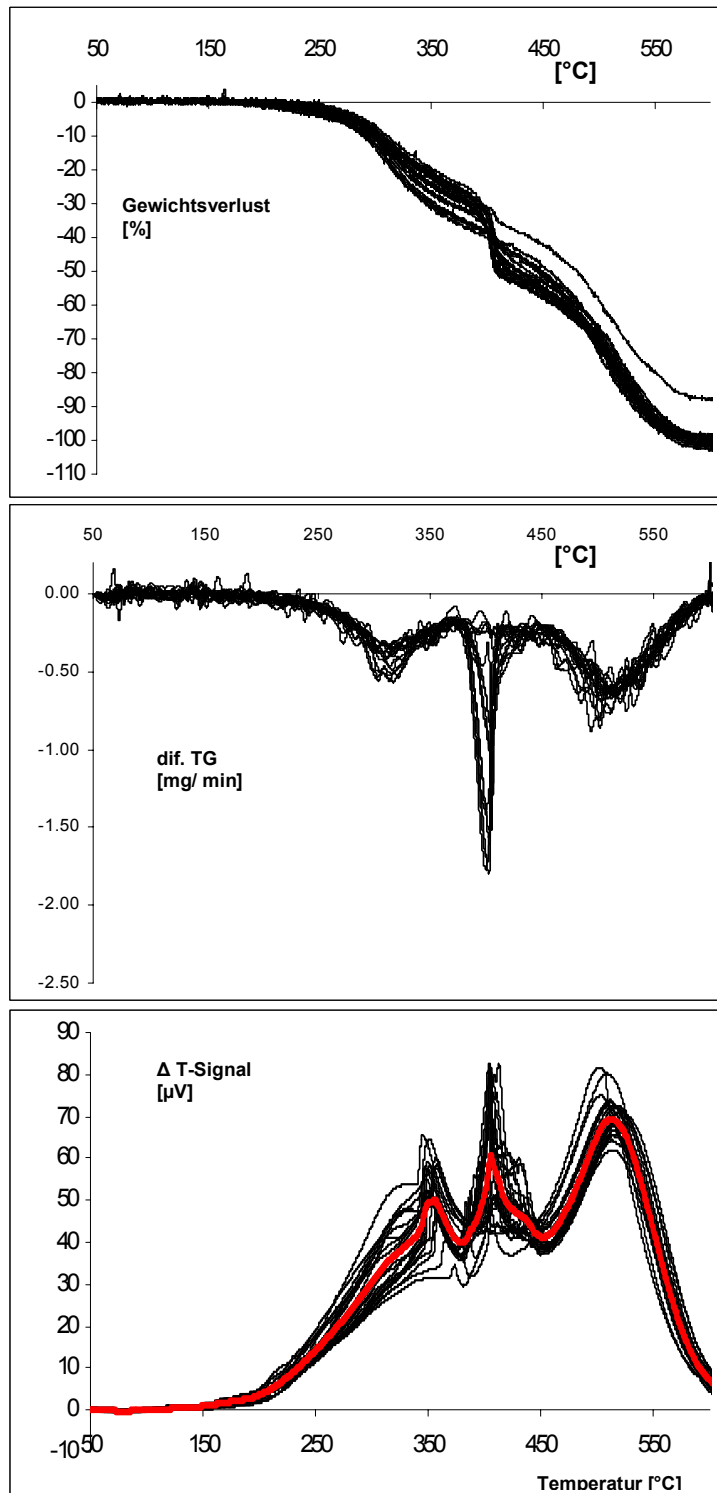
Anhang 9.2.3.7: Thermogramme von Golling-Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1. Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hervorgehoben.

9.2.3.8 Thermogramme von Copalin



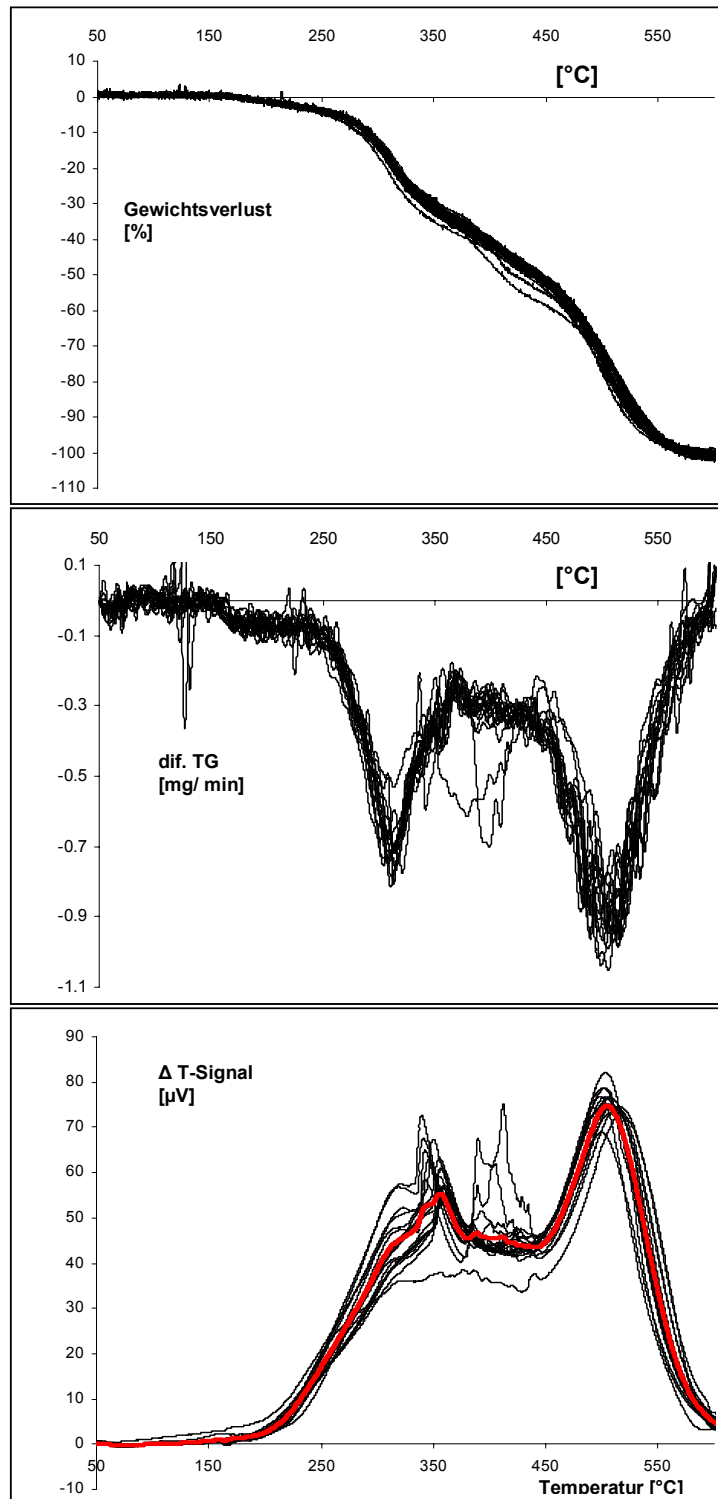
Anhang 9.2.3.8: Thermogramme von Copalin. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1. Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

Anhang 9.2.3.9 Thermogramme von birmesischem Bernstein



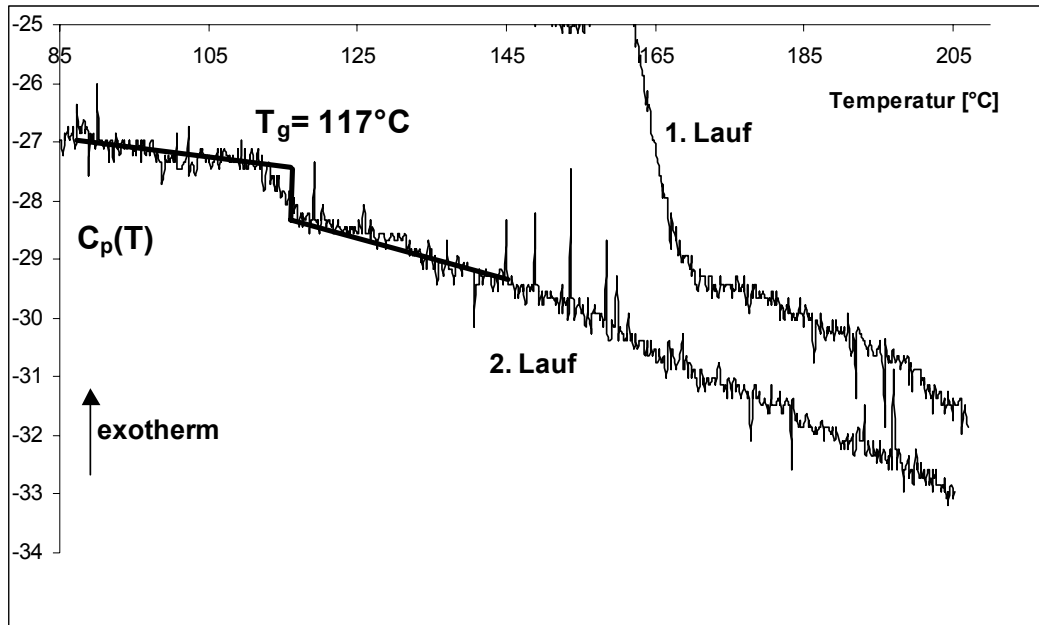
Anhang 9.2.3.9: Thermogramme von birmesischem Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1.Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.10 Thermogramme des jordanischen Bernsteins



Anhang 9.2.3.10: Thermogramme von jordanischem Bernstein. Oben: rel. Gewichtsverlust in %, Mitte: 1. Ableitung TG-Kurve (DTG) in mg/ min, Unten: DTA-Signal in μV , Mittelwertkurve rot hergehoben.

9.2.3.11 Glasübergangstemperatur bei philippinischem Bernstein (CL21)

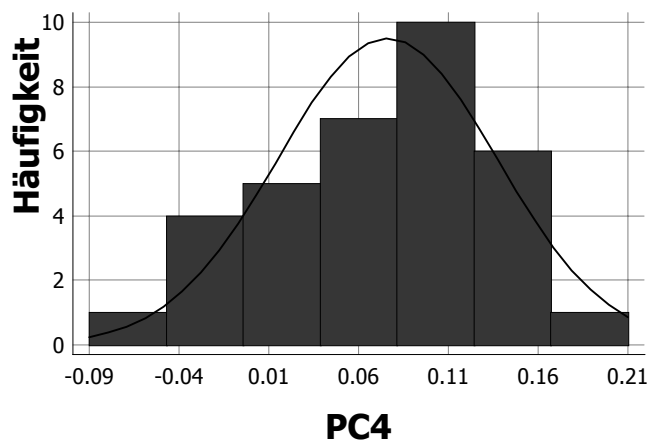
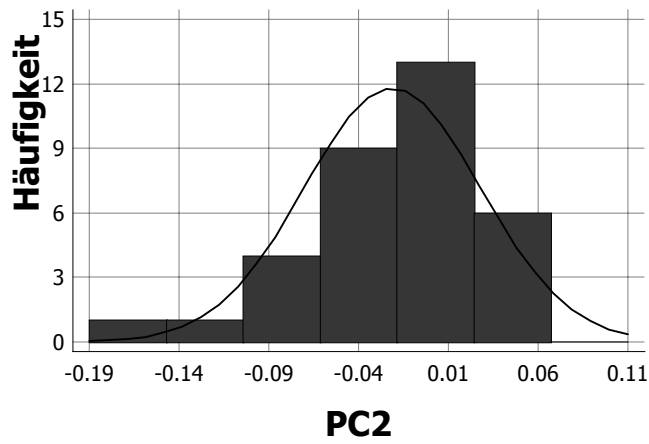
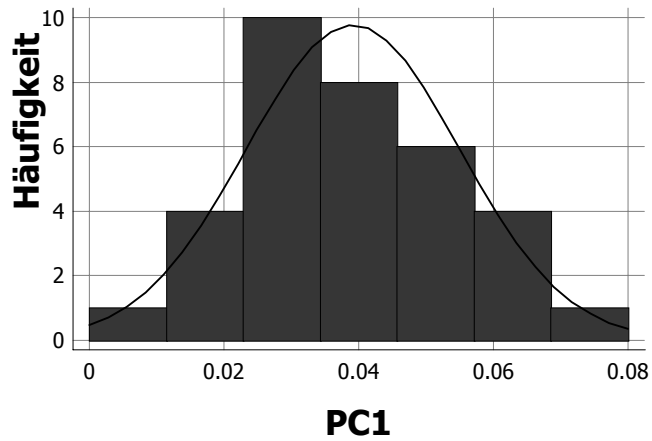


Anhang 9.2.3.11: Bestimmung der Glasübergangstemperatur aus DSC-Messungen mit der Perkin Elmer DSC-2C (Aufheizrate: 40 K/ min, Abkühlrate: 80 K/ min).

9.2.3.12 Parameter Schiefe und Wölbung zur Abschätzung der Verteilungen der TG-Daten

Variable	BB, BT		BI	
	Skewness	Kurtosis	Skewness	Kurtosis
PC-1	0.61	-0.68	-0.49	-1.37
PC-2	-2.24	1.53	-0.94	-1.09
PC-3	-0.86	2.67	0.94	-0.55
PC-4	-0.98	-0.53	-1.08	-0.04
PC-5	1.37	0.55	-0.56	-0.51
PC-7	-5.64	11.32	1.75	0.11
PC-8	-0.61	-1.07	1.17	-0.83
PC-9	3.33	2.87	0.29	-0.62
PC-10	2.44	2.79	-1.75	0.26

9.2.3.13 Histogramme zur Beurteilung der Verteilung der Thermogrammdaten

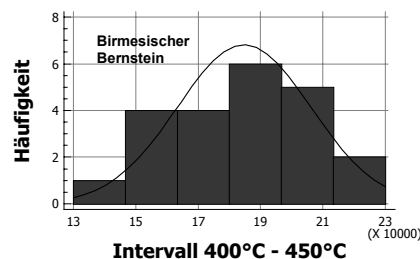
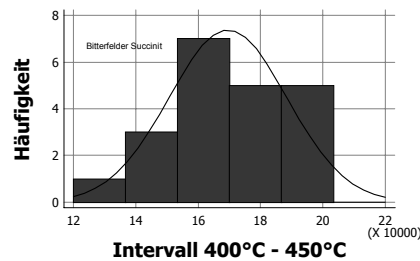
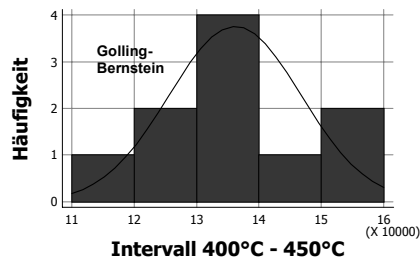


9.2.3.14 Parameter Schiefe und Wölbung der fenstersummierten DTA-Daten

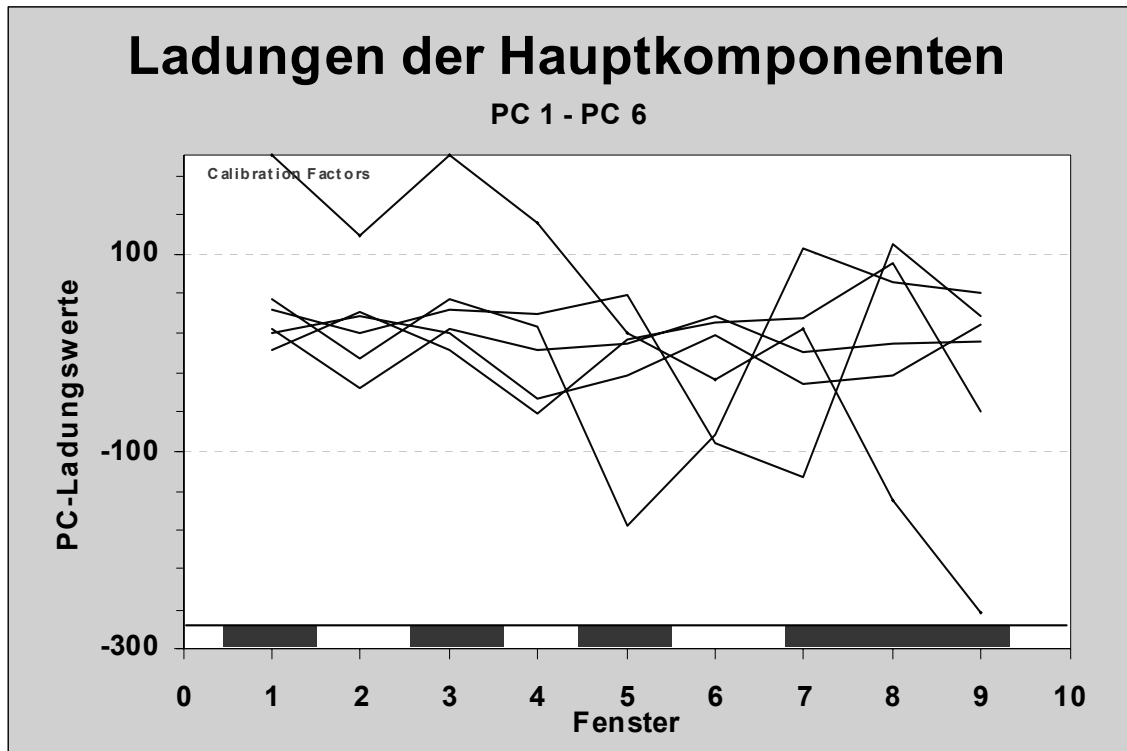
Anhang 9.2.3.14: Parameter zur Abschätzung der Verteilungen der fenstersummierten DTA-Daten der unterschiedlichen fossilen Harze

Typ		Variable								
		R_150	R_200	R_250	R_300	R_350	R_400	R_450	R_500	R_550
BI	Skewness	-0.47	-0.24	1.46	0.99	-0.77	-0.35	1.58	0.85	0.82
	Kurtosis	-1.11	0.63	-0.63	-0.86	0.16	-0.78	-0.26	0.87	0.03
BO	Skewness	0.42	1.37	-0.36	0.32	1.65	1.02	-0.48	-0.64	-1.63
	Kurtosis	-0.78	-0.58	-1.1	-0.58	-0.23	-0.11	2.38	1.25	0.45
JB	Skewness	3.51	0.99	-0.59	1.12	-1.83	2.49	-0.05	-0.98	0.25
	Kurtosis	3.39	0.08	0.51	0.01	2.77	0.28	0.6	0.56	-0.65
CO	Skewness	0.66	0.94	-1.14	1.23	0.23	1.87	0.79	-1.83	-1
	Kurtosis	-0.68	-0.66	0.83	0.15	-0.5	0.82	1.32	0.49	-0.08
DB	Skewness	1.97	-1.06	-1.61	-1.83	-3.04	-0.76	0.13	-0.93	-1.76
	Kurtosis	0.27	0.64	0.46	0.43	1.92	-0.37	-0.25	0.11	0.55
BB	Skewness	3.34	-0.49	-0.21	1.44	-1.51	-0.04	1.23	1.18	0.02
	Kurtosis	3.65	-1.08	-0.48	1.37	0.44	-0.96	-0.82	-0.01	-0.31
BT	Skewness	1.66	1.32	0.15	0.86	1	0	0.05	0.48	2.16
	Kurtosis	0.02	-0.03	0.65	0.03	-0.06	-0.53	-0.17	0.28	2.04
GO	Skewness	1.66	-0.11	0.23	-0.99	-0.15	0.58	-1.16	-0.34	0.95
	Kurtosis	0.55	-0.82	-1.12	-0.28	-1	-0.14	0.46	-0.47	0.19
KR	Skewness	-1.32	-1.71	2.67	-1.46	-1.25	1.37	-2.26	-0.42	2.91
	Kurtosis	0.97	1.54	1.65	-0.42	-0.51	0.4	2.36	-0.39	3.38
PB	Skewness	2.75	3.57	1.28	0.04	-0.63	0.62	-2.46	-0.39	0.23
	Kurtosis	3.63	3.31	-0.34	-0.2	-0.7	0.46	2.77	0.48	-0.54

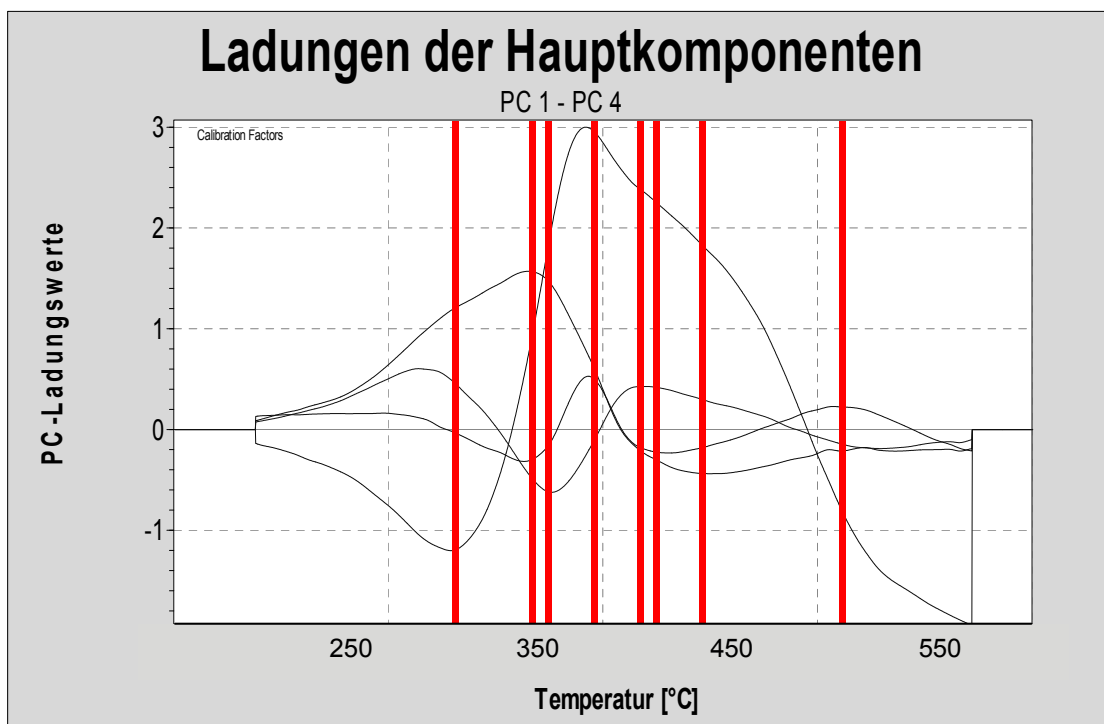
9.2.3.15 Histogramme zur Beurteilung der Verteilung der fenstersummierten DTA-Daten.



9.2.3.16 Ladungsverläufe der Hauptkomponenten aus den DTA-Daten (die schwarz markierten Bereiche weisen auf dominante Merkmale hin)



9.2.3.17 Ladungsverläufe der Hauptkomponenten aus den TG-Daten (die ausgewählten Temperaturen sind rot markiert)



9 Anhang

9.2.3.18 Diskriminanzfunktionen für das LDA-Modell aus kombinierten Merkmalen

	1	2	3	4	5	6	7	8
I_711	-1.3097	0.2828	0.8946	-0.0324	0.3211	-0.1087	-0.0739	0.0709
I_872	0.0860	0.9581	0.9948	-2.0486	-0.8076	-2.6437	1.4311	-0.9807
I_889	-1.2934	0.3005	-0.1571	1.2764	1.0207	0.8882	-0.5197	-0.1644
I_900	0.2595	0.4506	0.5331	-3.2984	-1.1431	-3.8060	0.6438	-0.8319
I_1029	-1.8908	2.4234	-1.8523	-3.1406	-3.1266	0.7134	-5.6678	-0.5344
I_1033	1.7580	-2.4919	1.9717	3.4518	2.5014	-1.0907	4.8777	0.8708
I_1240	-0.5353	0.1995	-0.0009	0.6493	-0.1830	-0.3317	-0.3640	-0.2611
I_1379	0.0633	-0.3184	-1.1970	1.0983	0.4001	-0.1126	0.0354	-0.4206
I_1388	-0.5122	0.8044	1.4211	-1.2422	-0.4688	-0.6801	-0.5524	0.0643
I_1483	0.1550	-0.6182	-0.8116	-0.3768	0.6249	0.2136	0.0030	0.0970
I_1697	1.5143	-0.1192	-1.8266	0.1148	-1.5517	-0.2945	0.1034	0.3260
I_1712	-3.4152	0.3632	2.2340	-0.5472	1.4840	-0.1664	-0.6379	0.1153
I_1727	2.8424	-1.2088	-2.4633	1.8798	-1.3353	-0.2345	0.8852	-1.5943
I_1735	-1.9402	1.5499	1.3783	-1.4577	0.3637	0.1879	-0.7161	0.8803
I_1758	1.0307	-0.9443	-0.6633	0.7648	-0.8829	0.2186	0.4973	-0.5246
16_65	-0.1356	0.5093	0.1578	0.2296	-0.0313	0.0960	0.1535	-0.0683
18_15	-0.0607	-0.2812	0.0649	-0.0121	-0.2573	0.0673	0.4056	-0.6703
19_35	-0.2695	-0.2414	0.0217	0.0027	-0.2460	-0.1216	-0.1324	-0.0143
19_65	0.0181	0.0267	-0.1113	0.4165	0.4519	0.1851	0.0912	0.3009
20_25	-0.2233	0.2956	-0.0660	-0.2902	0.1459	-0.0652	-0.0463	0.0032
22_65	-0.1675	-0.2683	0.0300	0.1551	-0.1691	-0.1797	0.0685	0.5158
23_25	0.1210	0.1067	-0.0118	-0.1864	-0.0542	0.0526	-0.6649	-0.4463
23_55	0.1659	0.4772	-0.4068	-0.3488	0.2030	0.1531	-0.2091	-0.1605
R_250	1.2195	3.8192	-1.8605	0.7348	1.3215	2.2917	-1.6211	0.2125
R_350	1.6038	4.7124	-2.0272	0.6195	2.4654	2.4468	-1.9865	0.0776
R_450	1.1217	4.8953	-2.9709	0.3905	2.0971	2.8306	-2.5243	-0.0770
R_500	-0.0800	-0.0730	0.4365	0.3629	0.0894	-0.1702	0.3979	0.1426
R_550	0.7167	3.1398	-1.5483	0.0815	1.3338	2.0728	-1.3502	-0.2487
G_310	-1.0838	0.6082	-0.2295	-0.0699	-1.6647	0.2980	-0.2809	-0.3201
G_349	2.2015	-0.6626	-1.4976	0.0688	2.5147	-0.9163	1.2646	1.9891
G_360	-1.6460	0.6815	1.5118	-0.4270	-2.5303	1.2692	-1.2599	-1.5991
G_379	0.6098	0.1514	0.1154	0.1885	0.6864	-0.4769	0.0610	-0.2514
G_405	3.1040	-2.9534	-2.2510	-0.4507	1.4944	1.1804	-0.3381	2.1686
G_411	-4.5824	4.2895	3.3239	-2.2336	-2.3400	-1.1806	0.0558	-2.5589
G_431	2.3633	-0.5303	-0.0140	2.3008	0.4350	0.5857	0.8291	0.6291

Die Trennlinien der unterschiedlichen Harztypen werden durch die Diskriminanzfunktionen definiert.

Die standardisierte Diskriminanzfunktion 1 lautet:

$$I_{711} * (-1.3097) + I_{872} * 0.0860 + I_{889} * (-1.2934) + \dots + G_{431} * 2.3633$$

9.2.3.19 Klassifikationsfunktionen für das LDA-Modell aus kombinierten Merkmalen

	BB,BT	BI	BO	CO	DB	GO	JB	KR	PB
I_711	4823.9	4950.9	5224.0	4888.0	5339.3	4982.4	4993.8	6869.1	5400.8
I_872	7449.3	7932.9	7544.1	7676.7	8298.2	7642.4	7757.9	7696.0	7586.0
I_889	1941.8	1965.5	2606.4	1969.0	1524.6	2325.2	2123.5	3723.2	2726.2
I_900	7538.7	7817.5	7651.3	7588.7	8349.2	7551.0	7684.1	7451.4	7718.1
I_1029	13983.8	15041.7	15639.8	15454.7	15551.7	14110.2	15622.7	15529.2	16609.1
I_1033	-12322.2	-13321.9	-13955.1	-13826.8	-13871.7	-12617.1	-13807.2	-13657.4	-14776.7
I_1240	4116.8	4264.2	4306.2	4006.4	3951.2	4120.2	4277.8	4823.9	4401.0
I_1379	2999.7	2862.2	3242.1	2653.2	2255.9	2973.0	2813.6	2543.5	3093.7
I_1388	-1100.8	-879.1	-1127.9	-876.5	-548.7	-989.3	-840.8	-522.9	-954.8
I_1483	1835.4	1637.3	1937.1	1725.7	1749.5	1783.6	1633.6	1497.0	1871.4
I_1697	-639.5	-585.0	-645.6	-646.1	-921.2	-813.9	-599.4	-1665.8	-768.7
I_1712	2455.8	2456.9	2734.4	2464.1	2849.8	2569.4	2498.5	3856.0	2878.9
I_1727	-1011.2	-1195.6	-1446.4	-1386.9	-1986.7	-1379.6	-1374.6	-2976.1	-1695.9
I_1735	1954.5	2347.7	2461.2	2487.7	2846.3	2357.7	2511.3	3573.2	2698.4
I_1758	-722.6	-906.7	-973.1	-943.7	-1130.1	-1017.6	-993.1	-1443.5	-1085.5
16_65	-5.3	1.4	-2.8	0.5	-3.1	0.2	1.9	4.1	-2.0
18_15	-10.2	-12.9	-11.7	-13.1	-11.9	-15.9	-16.4	-10.8	-12.7
19_35	47.7	45.3	48.7	44.3	47.1	43.2	44.9	51.8	49.0
19_65	-32.4	-33.2	-31.9	-33.2	-37.3	-29.0	-32.2	-32.5	-33.4
20_25	8.3	12.2	14.7	12.8	14.5	12.9	13.1	16.0	15.8
22_65	-15.6	-20.1	-15.3	-22.4	-19.3	-21.9	-19.9	-12.8	-17.6
23_25	78.5	80.4	74.1	82.8	82.4	80.3	82.2	73.2	81.4
23_55	12.3	20.7	20.3	24.1	19.2	23.0	22.8	7.5	22.4
R_250	-6.4	2.8	-2.0	5.3	-5.2	5.2	6.1	-8.1	-0.1
R_350	-6.5	1.9	-2.8	4.2	-4.7	5.3	4.9	-8.2	-0.9
R_450	5.9	13.9	11.5	16.3	7.7	16.5	16.9	5.1	13.4
R_500	-10.5	-10.6	-11.1	-11.0	-10.8	-10.6	-10.8	-9.8	-11.3
R_550	-14.0	-6.7	-9.4	-4.1	-11.7	-4.4	-4.2	-14.1	-7.6
G_310	1624.0	1971.8	2176.7	1926.2	1847.6	1431.9	1991.1	2573.9	2280.0
G_349	-2758.3	-2951.2	-2899.5	-2961.8	-3043.7	-2513.8	-2938.4	-3971.5	-3155.0
G_360	1677.9	1847.4	1725.7	1929.9	1973.9	1464.4	1854.7	2582.7	1953.4
G_379	-672.3	-634.6	-860.3	-697.2	-719.0	-491.5	-647.4	-968.9	-855.8
G_405	-7192.2	-8193.7	-7819.5	-7811.5	-8005.6	-7640.6	-8142.7	-9901.3	-8159.9
G_411	11833.3	13341.0	13021.3	13133.8	13833.8	12507.4	13333.7	15959.2	13630.8
G_431	-11605.0	-11865.4	-12710.6	-11952.2	-12738.5	-11623.0	-11903.2	-13430.6	-12992.0
Konstante	-21798.8	-22485.5	-24659.6	-21371.3	-22911.7	-21810.7	-22487.2	-27429.5	-25185.8

Für jeden Harztyp resultiert eine Klassifikationsfunktion. Die Funktion, die den Succinit (BB, BT) beschreibt, lautet:
 $- 21798.8 + I_{711} \cdot 4823.9 + I_{872} \cdot 7449.3 + I_{889} \cdot 1941.8 + \dots + G_{431} \cdot (-11605.0)$

Diese Klassifikations-Funktionen werden verwendet, um unbekannte Proben vorherzusagen

9 Anhang

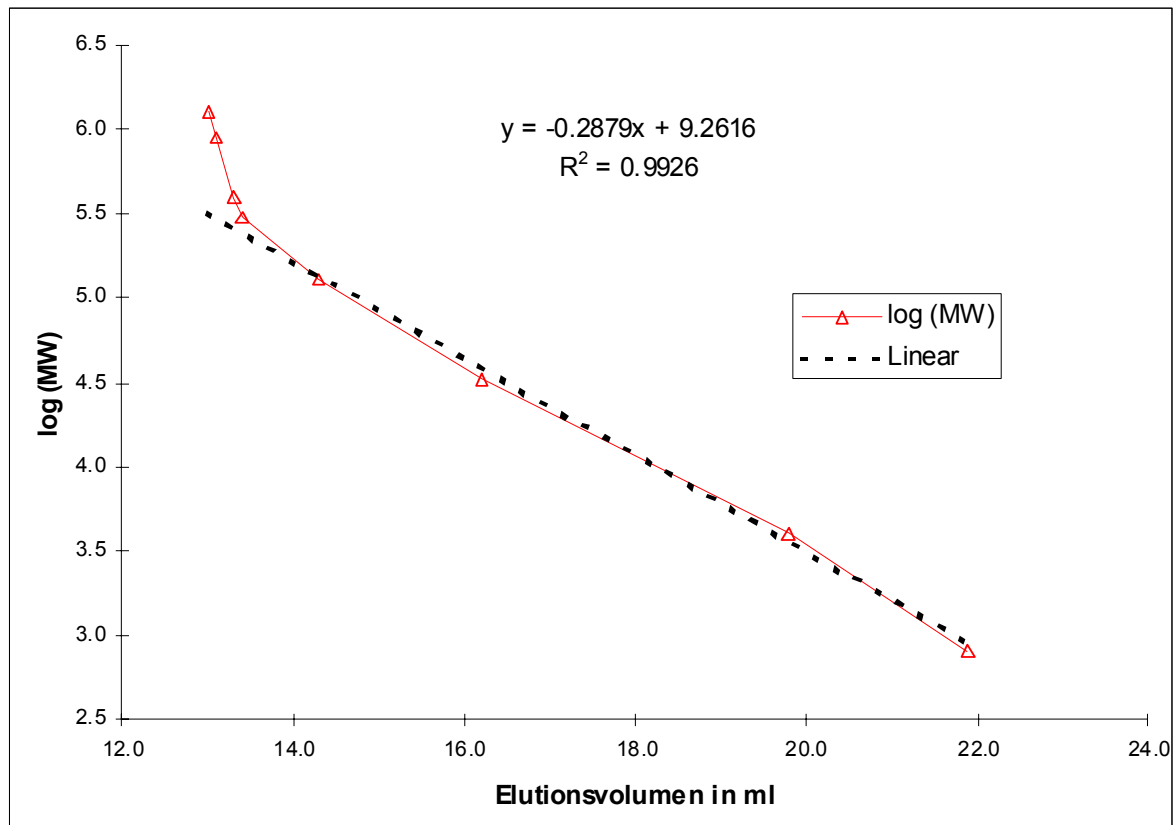
9.2.4 SEC-Daten

9.2.4.1 Probenmaterial zur Untersuchung der extrahierbaren Anteile

Typ	Herkunft	Bezeichnung	Alter	Klasse [11]	Klass.-Merkmal
Borneo-Bernstein	Borneo, Merit Pila	BA8, BA17	Miozän [175]	II	Triterpenoide
Philippin. Bernstein	Philippinen, Semirara Island	CL21, CL23	Miozän	II*	Triterpenoide
Dammarharz	Indonesien	CL54, CL60	rezent, höchstens wenige Jahrzehnte alt	II	Triterpenoide
Baltischer Bernstein	Rußland, Jantarnij, Blaue Erde	CL165, CL101	Eozän [180]	I	Diterpenoide
Golling-Bernstein	Österreich, Kuchel-Golling, Grubbach	CL68	Unterkreide, Rossfeldschichten [177]	I	Diterpenoide
Dominikanischer Bernstein	Dominikanische Republik, La Toca	CL163	Oligozän-Miozän [74]	I	Diterpenoide
Madagaskar Kopal	Madagaskar	CL2c	rezent, höchstens wenige Jahrzehnte alt	I	Diterpenoide
Jordanischer Bernstein	Jordanien	CL4g, CL138	Unterkreide [135]	I	Diterpenoide
Birmesischer Bernstein	Myanmar	AG7	Eozän [150], Oberkreide [151,152]	I*	Diterpenoide

* eigene Ergebnisse

9.2.4.2 Polystyrol-Kalibrierung zur Bestimmung der molaren Massen



Anhang 9.2.4.2: Kalibrierung der größenausschlußchromatographischen Trennungen. Korrelation zwischen Elutionsvolumina und den molaren Massen unter Verwendung von Polystyrolstandards (mit freundlicher Genehmigung von U. Großpietsch [183])

9 Anhang

9.2.5 Chemische Datierung

9.2.5.1 Probenauswahl für die chemische Datierung der Dammarharze anhand der Py-GC-MS-Daten

Nr.	Probe	Herkunft	geolog. Einordnung	Alter [ka]	LN(Alter)	LN(vorhergs. Alter)	vorhergs. Alter [ka]
1	CL157	Indonesien	rezent	0.01	2.30	2.26	0.01
2	CL60	Indonesien	rezent	0.01	2.30	3.83	0.05
3	CL54	Indonesien	rezent	0.005	1.61	1.89	0.01
4	CL198	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	11.27	78.43
5	CL198	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	11.60	108.76
6	CL199	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	13.43	681.53
7	CL199	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	13.20	542.26
8	CL200	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	11.68	118.76
9	CL200	Liang-Formation	Oberes Pliozän	1600	14.29	13.88	1067.68
10	BA18_0	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	17.11	26987.92
11	BA18_0	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	16.62	16515.34
12	BA18_0	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	16.42	13517.56
13	BA18_0	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	17.28	31918.62
14	BA22	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	16.42	13566.31
15	BA27	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	14.79	2662.30
16	BA3	Merit-Pila	Miozän	14000	16.45	17.11	26890.94
17	CL24	Semirara Isl.	Miozän	14000	16.45	14.06	1276.59
18	CL22	Semirara Isl.	Miozän	14000	16.45	15.38	4762.10
19	CL34	Semirara Isl.	Miozän	14000	16.45	16.09	9717.12
20	CL26	Semirara Isl.	Miozän	14000	16.45	18.41	99036.60
21	CL157_2	Indonesien	rezent, isoformiert	0.01	2.30	7.77	2.37
22	CL157_1	Indonesien	rezent, isoformiert	0.01	2.30	3.67	0.04
23	CL60_1	Indonesien	rezent, isoformiert	0.01	2.30	1.69	0.01
24	CL54_1	Indonesien	rezent, isoformiert	0.05	1.61	8.19	3.62

9.2.5.2 Datenmatrix für die chemische Datierung der Dammarharze auf Basis der Py-GC-MS-Daten

Probe	Retentionszeitintervall [min]												
	15.45-15.95	15.95-16.45	16.45-16.95	16.95-17.45	17.45-17.95	17.95-18.45	18.45-18.95	18.95-19.45	19.45-19.95	19.95-20.45	20.45-20.95	20.95-21.45	21.45-21.95
CL157	-0.41	0.41	-0.15	-0.23	-0.30	3.24	-0.20	-0.36	-0.38	-0.46	-0.40	-0.41	-0.37
CL60	-0.35	0.05	-0.28	-0.15	-0.35	3.31	-0.24	-0.35	-0.32	-0.33	-0.36	-0.33	-0.30
CL54	-0.87	0.04	-0.82	-0.77	-0.21	0.95	1.17	2.45	0.44	-0.53	-0.54	-0.75	-0.56
CL198	-0.77	-0.50	-0.55	-0.40	0.01	2.28	1.60	1.09	-0.21	-0.75	-0.50	-0.77	-0.53
CL198	-0.82	-0.61	-0.62	-0.54	-0.04	2.04	1.66	1.23	0.33	-0.71	-0.56	-0.76	-0.60
CL199	-0.50	-0.50	-0.29	-0.39	0.11	0.75	3.10	-0.14	-0.07	-0.55	-0.50	-0.54	-0.49
CL199	-0.50	-0.51	-0.30	-0.39	0.10	0.76	3.10	-0.08	-0.14	-0.53	-0.51	-0.53	-0.49
CL200	-0.56	-0.56	-0.33	-0.48	-0.03	0.78	3.05	0.28	-0.10	-0.45	-0.52	-0.56	-0.52
CL200	-0.64	-0.61	-0.46	-0.50	0.12	1.42	2.64	0.55	-0.12	-0.53	-0.63	-0.63	-0.61
BA18_0	-0.51	-0.56	-0.36	-0.37	0.44	1.16	2.85	-0.18	-0.08	-0.59	-0.60	-0.60	-0.60
BA18_0	-0.49	-0.53	-0.38	-0.36	0.43	1.00	2.94	-0.23	-0.09	-0.57	-0.57	-0.57	-0.58
BA18_0	-0.53	-0.57	-0.41	-0.38	0.37	1.18	2.85	-0.06	-0.08	-0.59	-0.60	-0.59	-0.60
BA18_0	-0.54	-0.58	-0.42	-0.38	0.46	1.31	2.76	-0.04	-0.14	-0.60	-0.61	-0.61	-0.61
BA22	-0.60	-0.64	-0.38	-0.31	0.30	1.80	2.44	0.07	-0.06	-0.62	-0.67	-0.65	-0.69
BA27	-0.49	-0.52	-0.28	-0.43	0.18	1.19	2.92	-0.18	-0.26	-0.56	-0.56	-0.52	-0.51
BA3	-0.54	-0.54	-0.25	-0.26	0.54	1.05	2.88	-0.34	-0.09	-0.59	-0.57	-0.65	-0.65
CL24	-0.49	-0.55	-0.39	-0.50	0.14	0.87	3.02	0.15	-0.13	-0.55	-0.55	-0.55	-0.50
CL22	-0.58	-0.58	-0.39	-0.44	0.24	1.26	2.82	0.14	-0.16	-0.57	-0.60	-0.58	-0.53
CL34	-0.56	-0.58	-0.24	-0.40	0.31	0.95	2.95	-0.03	-0.02	-0.62	-0.64	-0.58	-0.55
CL26	-0.65	-0.65	-0.25	-0.48	0.53	1.45	2.58	0.27	-0.16	-0.68	-0.69	-0.67	-0.59
CL157_2	-0.94	1.03	-0.87	-0.46	0.73	0.48	2.30	0.84	-0.17	-0.94	-0.76	-0.79	-0.46
CL157_1	-0.68	1.71	-0.59	-0.30	0.81	0.44	2.22	-0.29	-0.69	-0.79	-0.64	-0.79	-0.42
CL60_1	-0.85	0.54	-0.69	-0.35	-0.58	1.75	2.11	0.67	0.17	-0.85	-0.68	-0.85	-0.37
CL54_1	-0.77	-0.71	-0.68	-0.68	-0.31	1.00	1.79	2.00	0.61	-0.52	-0.63	-0.58	-0.53

9.2.5.3

Ladungen der Faktoren aus der PLS-Regression der Dammarharze (auf Basis der Py-GC-MS-Daten)

Retentionszeitintervall [min]	PLS-Faktor 1	PLS-Faktor 2	PLS-Faktor 3
15.95-16.45	-0.4164	0.0463	-0.4982
16.45-16.95	0.1447	0.4531	-0.0145
16.95-17.45	0.0528	0.3136	-0.214
17.45-17.95	0.4309	0.2474	0.555
18.95-19.45	-0.7609	0.0349	0.5591
19.45-19.95	-0.1274	0.2427	0.2452
19.95-20.45	-0.1069	0.5226	-0.119
20.45-20.95	-0.1025	0.5475	-0.1048

9.2.5.4

Altersvorhersage der thermogravimetrischen Daten mit dem PLS-Modell

Name	vorhergesagtes Alter [ka]	postuliertes Alter [ka]
BA18a	4024	14000
BA18b	77053	14000
BA18c	23677	14000
BA18d	4328	14000
BA4a	70470	14000
BA4b	26706	14000
BA7a	2619	14000
BA7b	3484	14000
CL18a	56582	14000
CL18b	30021	14000
CL18c	4507	14000
CL18d	73994	14000
CL194a	6	1600
CL194b	3	1600
CL198a	10	1600
CL198b	16	1600
CL24a	7373	14000
CL24c	8082	14000
CL24d	6573	14000
CL24e	18026	14000
CL24f	4484	14000
CL26a	69986	14000
CL26b	13734	14000
CL54b	0	0.005
CL54c	0	0.005
CL54d	0	0.005
CL54e	0	0.005
CL54f	0	0.005
CL60b	0	0.010
CL60c	0	0.010
CL200a	3	1600
CL200b	7	1600

9 Anhang

9.2.5.5 Probenauswahl und Auswertung von Pyrogrammbereichen für die chemische Datierung von dominikanischem Bernstein und afrikanischen Kopalharzen

Herkunft	Probe	Pyrogramm	Alter [ka]	A/C	B/C	A/B	(A+B)/C	$((A+B)/C)^{0.5}$
			(Bestimmtheitsmaß:	0.8351	0.7282	0.1507	0.8921	0.9361
Palo Alto	CL39	SP1092	17500	1.645	1.658	0.992	3.304	1.818
	CL39	SP1094	17500	1.044	0.919	1.136	1.963	1.401
Palo Alto	CL44	SP1084	17500	1.941	0.840	2.311	2.781	1.668
	CL44	SP1090	17500	2.194	1.726	1.272	3.920	1.980
Palo Alto	CL46	SP1072	17500	1.610	0.598	2.692	2.207	1.486
	CL46	SP1082	17500	0.992	0.592	1.676	1.584	1.259
Palo Alto	CL48	SP1066	17500	0.847	0.552	1.534	1.399	1.183
	CL48	SP1067	17500	0.664	0.514	1.290	1.178	1.085
Palo Alto	CL49	SP1074	17500	3.016	1.375	2.194	4.391	2.095
	CL49	SP1076	17500	2.067	0.303	6.831	2.370	1.539
	CL49	SP1664	17500	1.857	0.946	1.962	2.803	1.674
La Toca	CL159	SP1039	26500	4.231	1.222	3.463	5.453	2.335
	CL159	SP1040	26500	1.478	0.599	2.468	2.077	1.441
La Toca	CL160	SP1042	26500	2.227	1.520	1.465	3.747	1.936
	CL160	SP1043	26500	3.463	2.464	1.405	5.928	2.435
La Toca	CL161	SP1056	26500	1.125	1.076	1.046	2.201	1.483
	CL161	SP1438	26500	3.931	4.163	0.944	8.094	2.845
La Toca	CL162	SP1049	26500	1.979	2.220	0.892	4.199	2.049
	CL162	SP1050	26500	1.503	1.754	0.857	3.256	1.805
?	CL3a	SP1095	2279	0.086	0.116	0.743	0.203	0.450
?	CL3a	SP1101	2854	0.078	0.162	0.483	0.241	0.490
?	CL3b	SP1099	6038	0.120	0.389	0.309	0.509	0.713
?	CL3b	SP1103	4409	0.088	0.271	0.326	0.359	0.599
?	CL3c	SP1104	5005	0.080	0.331	0.241	0.411	0.641
?	CL3c	SP1118	5746	0.152	0.329	0.461	0.480	0.693
?	CL3d	SP1108	4643	0.152	0.227	0.669	0.379	0.616
?	CL3d	SP1110	1383	0.033	0.117	0.287	0.150	0.387
?	CL3e	SP1114	5950	0.259	0.242	1.070	0.500	0.707
?	CL3e	SP1120	7012	0.306	0.305	1.004	0.611	0.782
Madagaskar	CL2d_0	SP1657	0.1	0.028	0.065	0.429	0.092	0.304
?	CL2d_1	SP1656	7012	0.339	0.272	1.247	0.611	0.782
Madagaskar	CL2e_0	SP1654	0.1	0.017	0.012	1.442	0.029	0.169
?	CL2e_1	SP1655	5427	0.193	0.257	0.753	0.450	0.671
?	CL2e_2	SP1653	14253	0.335	1.325	0.253	1.660	1.288
Madagaskar	CL2f_0	SP1659	0.1	0.020	0.025	0.829	0.045	0.212
?	CL2f_1	SP1658	9196	0.422	0.451	0.937	0.873	0.934
Madagaskar	CL17	SP474	0.1	0.060	0.079	0.762	0.139	0.373

9.2.5.6: Altersvorhersage über das chemische Datierungsmodell von dominikanischem Bernstein und afrikanischen Kopalharzen

Probe	MW*	STABW*	RSD [%]	geschätzte Spannweite [a]
MK	0.26	0.06	23.69	0**- 1.2E+06
DB, unbekannt	0.61	0.12	20.10	2.6 - 6.5 E+06
Palo Alto	1.54	0.19	12.20	12.4 - 22.6E+06
La Toca	2.04	0.14	7.06	23.5 - 27.9E+06

*aus mehreren parallelen Messungen [Florian, Kuß (1998), S.15]

** keine negative Zeitachse

9 Anhang

9.2.5.7: Probenauswahl und Auswertung von Pyrogrammbereichen für die chemische Datierung von Araukariaceen-Harzen

Herkunft	Probe	Pyrogramm	Alter [ka]	LN Alter	A/C	B/C	A/B	(A+B)/C	$((A+B)/C)^{0.5}$
				(Bestimmtheitsmaß)	0.645	0.597	0.849	0.671	0.772
BB, Wislinka, PL	CL102	SP843	40000	17.504	0.030	0.038	0.780	0.068	0.262
BB, Wislinka, PL	CL102	SP845	40000	17.504	0.059	0.051	1.160	0.111	0.333
BB, Jantarnyj, RUS	CL164	SP1232	40000	17.504	0.028	0.050	0.551	0.078	0.280
BB, Jantarnyj, RUS	CL164	SP1234	40000	17.504	0.022	0.016	1.402	0.037	0.193
BB, Jantarnyj, RUS	CL165	SP1227	40000	17.504	0.014	0.026	0.553	0.040	0.199
BB, Jantarnyj, RUS	CL165	SP1228	40000	17.504	0.015	0.034	0.438	0.049	0.222
BB, UKR	RM33	SP1284	40000	17.504	0.048	0.131	0.362	0.179	0.423
BB, UKR	RM33	SP1285	40000	17.504	0.024	0.079	0.305	0.104	0.322
BT, Goitsche, D	CL88	SP1163	40000	17.504	0.048	0.087	0.554	0.135	0.367
BT, Goitsche, D	CL88	SP1169	40000	17.504	0.127	0.198	0.638	0.325	0.570
BT, Goitsche, D	CL94	SP1165	40000	17.504	0.222	0.312	0.712	0.534	0.731
BT, Goitsche, D	CL94	SP1170	40000	17.504	0.209	0.219	0.954	0.427	0.654
BT, Goitsche, D	CL97	SP1172	40000	17.504	0.295	0.356	0.828	0.651	0.807
BT, Goitsche, D	CL97	SP1178	40000	17.504	0.318	0.367	0.866	0.686	0.828
BT, Goitsche, D	CL75	SP1218	40000	17.504	0.050	0.077	0.647	0.127	0.357
BT, Goitsche, D	CL75	SP1220	40000	17.504	0.026	0.079	0.327	0.105	0.324
AK, AUS	BC7b_0	SP1641	0.15	5.011	0.034	0.023	1.464	0.057	0.239
AK, AUS	BC7b_1	SP1634	isoformiert*		0.107	0.084	1.262	0.191	0.437
AK, AUS	BC7b_2	SP1633	isoformiert**		0.204	0.264	0.772	0.468	0.684
AK, AUS	BC7a_0	SP1645	0.15	5.011	0.111	0.096	1.159	0.206	0.454
AK, Neu Kaledonien	CL155_0	SP1642	0.01	2.303	0.000	0.000	#DIV/0!	0.000	0.000
AK, Neu Kaledonien	CL155_1	SP1635	isoformiert*		0.000	0.000	#DIV/0!	0.000	0.000
AK, Neu Kaledonien	CL155_2	SP1638	isoformiert**		0.000	0.000	#DIV/0!	0.000	0.000
AK, Drury, NZ	CL153_0	SP1644	36	10.491	0.224	0.302	0.740	0.525	0.725
AK, Drury, NZ	CL153_1	SP1643	isoformiert*		0.103	0.126	0.823	0.229	0.479
BB, Jantarnyj, RUS	CL105_0	SP1647	40000	17.504	0.042	0.098	0.424	0.140	0.374
BB, Jantarnyj, RUS	CL105_1	SP1648	isoformiert*		0.030	0.058	0.513	0.087	0.295
BB, Jantarnyj, RUS	CL105_2	SP1646	isoformiert**		0.063	0.045	1.418	0.108	0.329
BB, Jantarnyj, RUS	CL103_0	SP1650	40000	17.504	0.075	0.057	1.313	0.132	0.363
BB, Jantarnyj, RUS	CL103_1	SP1649	isoformiert*		0.046	0.024	1.923	0.071	0.266

* 4080 h im Glashohlzylinder

** 6800 h im Glashohlzylinder

9.2.5.8 Altersvorhersage basierend auf der chemischen Datierung von Araukariaceen-Harzen

Probe	MW	STABW*	RSD [%]	geschätzte Spannweite [a]	^{14}C [a]**
CL155	0.00	0.00	#DIV/0!	0.00E+00 - 1.00E+01	4.00E+01 +/- 2.10E+02
BC7_0	0.35	0.11	31.05	6.50E+01 - 2.78E+03	1.42E+02 +/- 4.00E+00
CL153	0.60	0.12	20.45	4.25E+03 - 3.12E+05	3.60E+04
BB, BT	0.39	0.14	35.14	4.00E+01 - 1.70E+06	n.n.

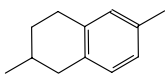
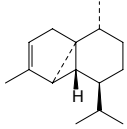
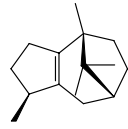
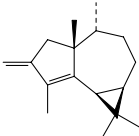
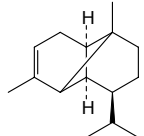
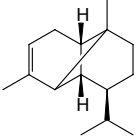
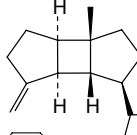
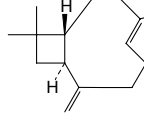
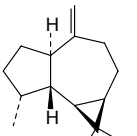
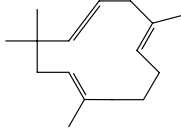
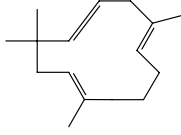
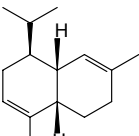
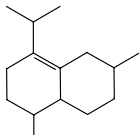
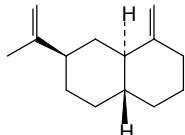
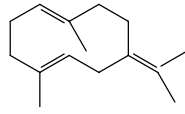
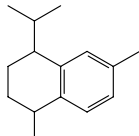
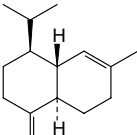
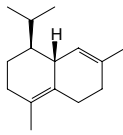
*aus mehreren parallelen Messungen [Florian, Kuß (1998), S.15]

** [Geyh, 2000]

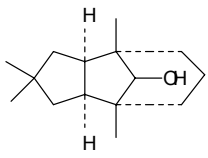
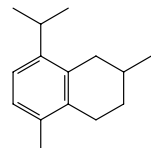
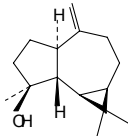
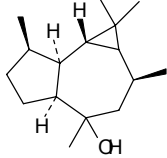
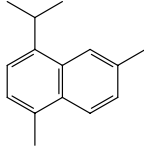
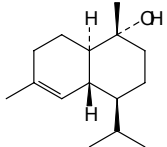
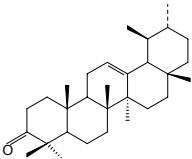
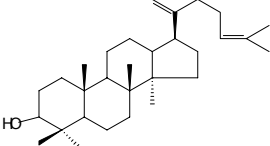
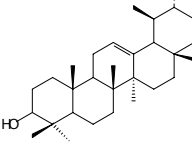
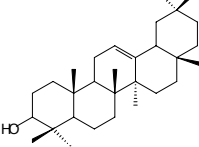
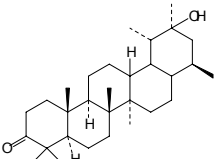
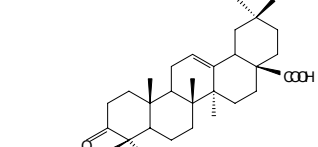
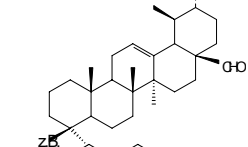
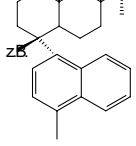
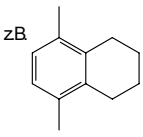
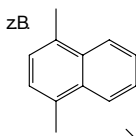
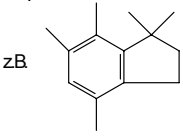
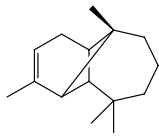
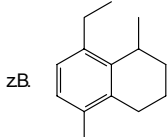
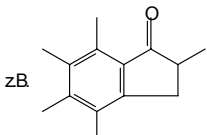
9.2.5.9 Probenauswahl und Auswertung für die chemische Datierung von Harzen der Klasse I

Herkunft	Probe	Alter [ka]	$((A+B)/C)^{0.5}$
Harz, in statu nasc.	hypothet.	0.000	0.000
AK, Neu Kaledonien	CL155_0	0.010	0.000
MK	CL2d_0	0.100	0.304
MK	CL2e_0	0.100	0.169
MK	CL2f_0	0.100	0.212
MK	CL17	0.100	0.373
AK, AUS	BC7b_0	0.150	0.239
AK, AUS	BC7a_0	0.150	0.454
AK, NZ	CL153_0	36	0.725
AK, isoformiert	CL153_1	36	0.479
DB, unbekannt	CL3a	4532	0.470
DB, unbekannt	CL3b	4532	0.656
DB, unbekannt	CL3c	4532	0.667
DB, unbekannt	CL3d	4532	0.502
DB, unbekannt	CL3e	4532	0.744
DB, Palo Alto	CL39	17500	1.609
DB, Palo Alto	CL44	17500	1.824
DB, Palo Alto	CL46	17500	1.372
DB, Palo Alto	CL48	17500	1.134
DB, Palo Alto	CL49	17500	1.770
DB, La Toca	CL159	26500	1.888
DB, La Toca	CL160	26500	2.185
DB, La Toca	CL161	26500	2.164
DB, La Toca	CL162	26500	1.927
BB	CL105_0	45000	0.374
BB, isoformiert	CL105_1	45000	0.295
BB, isoformiert	CL105_2	45000	0.329
BB	CL103_0	45000	0.363
BB, isoformiert	CL103_1	45000	0.266
BT	CL93	45000	0.321
BB	CL165	45000	0.199
BT	CL77	45000	0.463
BI	AG22	120000	0.912
BI	AG7	120000	0.666
BI	AG10	120000	1.045
BI	AG9	120000	0.605
CO	CL72	45000	0.482
CO	CL189	45000	1.094
CO	CL71	45000	0.634
CO	CL190	45000	0.921
GO	CL171	120000	0.482
GO	CL179	120000	0.525
GO	CL69	120000	0.607
GO	CL68	120000	0.513
JB	CL140	120000	1.181
JB	CL149	120000	0.815
JB	CL141_0	120000	0.608
JB	CL143	120000	0.852

9.3 Strukturformeltabelle

1		Naphthalen, 1,2,3,4-tetrahydro-2,x-dimethyl [126,57]
3		alpha-Cubeben [126,93]
4		beta-Patchoulen [126,93]
5		alpha-Gurjunen [126,93]
6		alpha-Ylangen [126,93]
7		alpha-Copaen [126,93]
8		beta-Bourbonen [126,93]
10		trans-Caryophyllen [126], Caryophyllen [93]
11		Aromadendren [126,93]
12		alpha-Humulen [126,93]
13		delta-Selinen [126], Selinen [93]
14		Naphthalen, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-7-methyl-4 [126]
15		alpha-Muurolen [126,93]
16		Bicyclo[4.4.0] Dec-1-en, 2-isopropyl-5-methyl-9-methyl [126]
17		beta-Selinen [126,93]
18		Germacren B [126],[93]
19		Naphthalen-1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126,57]
20		gamma-Cadinen [126,93]
21		delta-Cadinen [126,93]

9 Anhang

23		alpha-Caryophyllenealkohol[126]
24		Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [126],[57]
25		Spathulenol[126,93]
26		Veridiflorol[126,93]
27		Naphthalen, 1,6-dimethyl-4- (1-methylethyl)[126],[57]
28		alpha-Cadinol[126,93]
35		3-Keto-urs-12-en [126]
36		Dammaradienol [126,5]
37		3-Hydroxy-urs-12-en [126,5]
38		beta-Amyrin [126,57]
39		epi-,psi-Taraxastanonol [126]
40		Olean-12-en-28-oic acid, 3-oxo, methyl [126,5]
41		Urs-12-en-28-al [126,5]
45		Methyl-Naphthalene [126]
46		Naphthalene, tetrahydro- dimethyl [126]
53		Naphthalene, -dimethyl [126]
58		Pentamethyl-dihydro-indene [126]/
60		alpha-Longipinene [93]
61		Naphthalene, -tetrahydro- dimethyl-ethyl [126], Naphthalen-tetrahydro- 1-Indanon-pentamethyl
66		

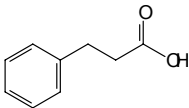
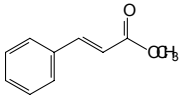
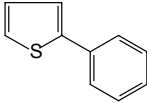
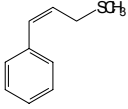
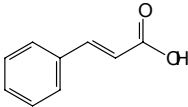
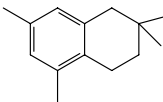
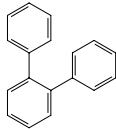
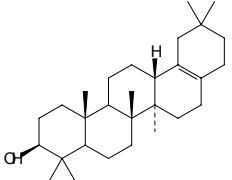
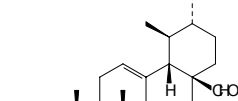
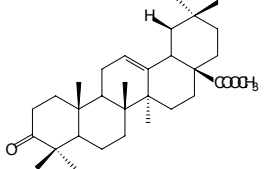
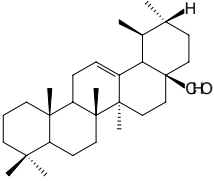
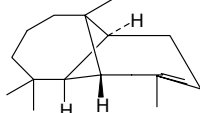
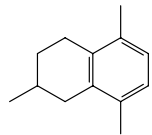
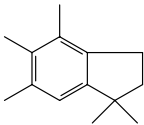
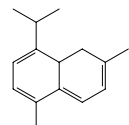
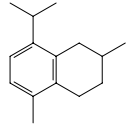
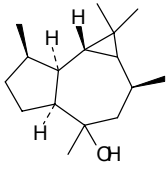
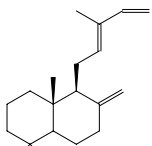
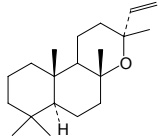
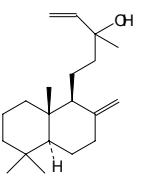
9 Anhang

67		Dehydro-Isolongifolene [126]
69		Aromadendren [126]
74		Benzene, 1,2,4,5-tetrakis (1-methylethyl) [126, 127, 129]
86		Androstan [126], Noratisan [126]
93		Androstan-12-on [126], Noratisan-1-on
94		3,16-Bisnorisopimar-7-en-15-ol-2-on [126]
95		Methyl-13-beta-abiet-8-en-18-oate [126]
96		Costunolide [126] (ist ein Germacrolid)
97		Dihydroisopimaric acid methyl ester [126]
98		Methyl-8-Pimaren-18-oate [126]
99		Phenanthren-octahydro- dimethyl-isopropyl- carboxylsäure-methylester [126]
100		Androstan-17-ol-1-methyl [126]
101		4-Butyl-indan-5-ol [48]
102		Naphthalene-tetrahydro-trimethyl [126, 48]/ "Ionene"
103		Naphthalene-1,2,3,4-tetrahydro- 5-methyl-1-(1-methylethyl) [48]
104		Oktaalkylbenzol-Isomer [126,48]
106		1,1,4a-Trimethyl-5,6- dimethylene-decahydro- naphthalene [48]
107		Pentamethyl-dihydro-indene [126,48]
108		Tetramethyl-Decalone [126]
111		Benzene-1-dodecyl-4-methyl- Derivat mit tert. Butyl-und Isopropylgruppe [48]

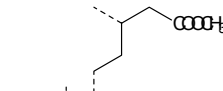
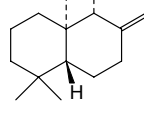
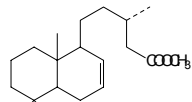
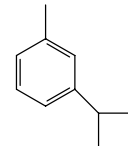
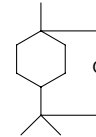
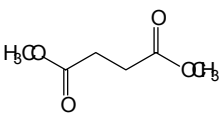
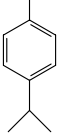
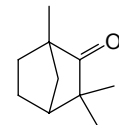
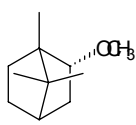
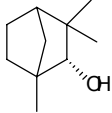
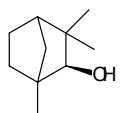
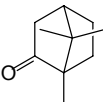
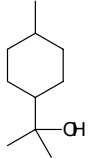
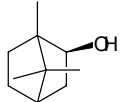
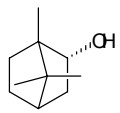
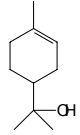
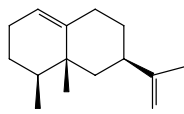
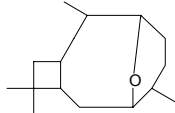
9 Anhang

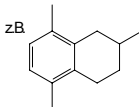
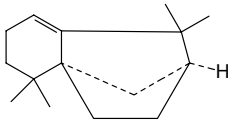
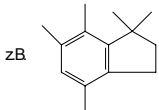
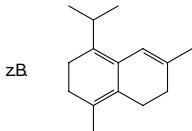
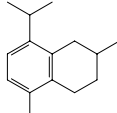
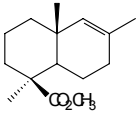
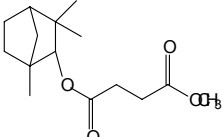
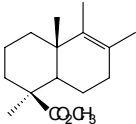
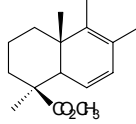
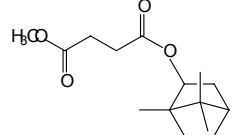
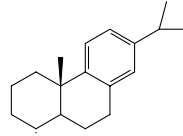
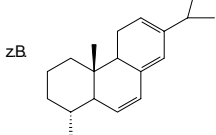
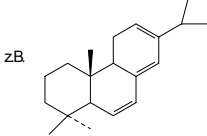
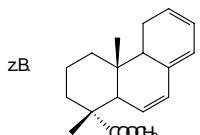
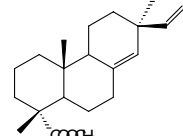
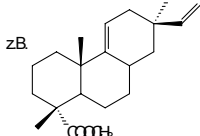
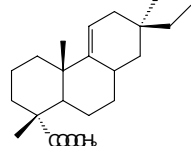
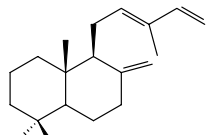
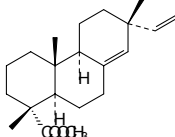
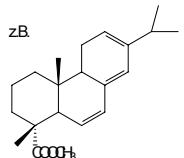
112		1-(1-Methyl-undecyl)-4-methylbenzene-Isomer [48]
113	Strukturisomer von 111	Benzene-1-Dodeca-alkyl-4-methyl-Isomere [48]
114	Strukturisomer von 111	Isomer von 4-Methyl-1-Dodecyl-Benzene mit tert. Butyl und Isopropylgruppe [48]
115	Strukturisomer von 111	Isomer von 4-Methyl-1-Dodecyl-Benzene mit tert. Butyl und Isopropylgruppe [48]
117		Dihydroindene-Derivat (MW 244) [5]
118		8,13-Epoxy-15,16-dinorlabdane [126]
119		Indanderivat (MW 258) [129]
120		Tetramethyl-octahydrophenanthrene [48]
121		Indanderivat (MW 294) [129]
122	z.B.	Hydroxy-dihydro-dimethylpicene-Derivate [127]
123		Propenylbenzene [126,48]
125		Ethanone, 1-phenyl- [126]
126		Butenylbenzene [126]
127		Benzene, (1-methylene-2-propenyl)- [126]
128		Benzenepropanal [126,48]
129		Benzenepropanol [126,48]
130		Benzene, (2-methylthio)ethenyl- [48]
131		Benzenepropanoic acid, methyl ester [126,48]
132		3-Phenylpropyl-mercaptan [48]
133		2-Propen-1-ol, 3-phenyl- [126]

9 Anhang

134			Benzenepropanoic acid [126,48]
136			Zimtsäure, ,methylester [126, 48]
137			Thiophene, -phenyl [126]
138			Benzene, [3-(methylthio)-1-propenyl]- [48]
139			Zimtsäure [126,48]
141	z.B.		Naphthalene, tetrahydro-tetramethyl- [126,48]
146			o-Terphenyl [126]
148			28-Norolean-17-en-3-one [126]
149			3-Keto-Urs-12-ene [126]
150			Olean-12-en-28-oic acid, 3-oxo-methyl ester [126,48]
151			Urs-12-en-28-al [48]
157			alpha-Longipinene [126,93]
158	z.B.		Naphthalene-tetrahydro-trimethyl [126]
162			Pentamethyl-2,3-dihydroindene [126,48]
163			Naphthalene, tetrahydro, 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126,127]
164			Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [126]
165			Veridiflorol [126,93]
182			Biformene [126]
185			Manoyloxid* [126,127]
186			Manool* [126]

9 Anhang

188			Eperusäuremethylester [126]
189			Methylcavitate [126,127]
190	Strukturisomer von 189		Methylcavitate [126,127]
191	Strukturisomer von 189		Strukturisomer von Methylcavitate [126]
192	Strukturisomer von 189		Strukturisomer von Methylcavitate [126]
196			Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl) [126,48] oder Stellungsisomer [11]
197			1,8-Cineol [126,93,48,130,7,51]
198			Bernsteinsäuredimethylester [126,48,130,51]
199			Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl) [126] oder Stellungsisomer [7]
201			Fenchon [126,93,48,51]
202			Methylbornylether [126]
203			endo-Fenchol [126,130,51]
204			exo-Fenchol [93]
205			Camphor [126,93,48,130,7,51]
206			Dihydro-Terpineol [93]
207			Bicyclo [2.2.1] Heptan-2-ol, 1,7,7-trimethyl- [126,48] (Isoborneol)
208			endo-Borneol [126,130,51]
209			1-alpha-Terpineol [93]
210			Eromophilen [126]
211			Caryophyllan-2,6-beta-oxides [126]

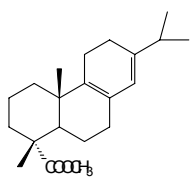
214			Naphthalene-tetrahydro-trimethyl [126,48,127]
215			Isolongifolene [126]
216			Pentamethyl-2,3-dihydroindene [126,48]
217			Naphthalene-tetrahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl) [126]
219			Tetralin, 8-isopropyl-2,5-dimethyl [126]
220			Naphthalene-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4a,6-trimethyl, methyl ester (Xa in [7])
224			Fenchylmethylsuccinate [127]
225			Naphthalene-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4a,5,6-tetramethyl, methylester (XIa in [7])
226			Naphthalen-1-Carboxylsäure-octahydro-1,4,6-trimethyl-5-methylenmethylester (XIIa [7])
227			Bornylmethylsuccinate [130]
230			1,4a-Dimethyl-7-isopropyl-octahydrophenanthrene [126], entspricht 19-nor-Abietatriene
231			1,4a-Dimethyl-7-isopropyl-octahydrophenanthrene [126,48]
232			Phenanthrene, octahydro-trimethyl-7-(1-methylethyl) [126,48], Dehydroabietan
233			Methyl-Podocarpatrien-18-oate [51]
234			Methyl 8,15-pimaradien-18-oate [48]
235			Strukturisomer von Methyl 8,15-pimaradien-18-oate [48]
236			Dihydroisopimarsäuremethylester [126,48,51]
237			Methylcommunate [126,61]*
238			Methyl-Sandaracopimarate [126,48,51]
240			Phenanthrenecarboxylic acid, octahydro-dimethyl-7-(1-methylethyl) methylester [126]

9 Anhang

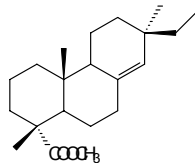
241

Stellungsisomer von 240

242



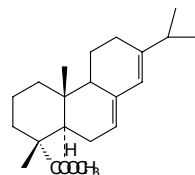
243



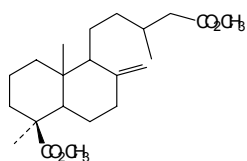
244

Stellungsisomer von 240

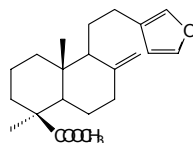
245



246



247



Phenanthrenecarboxylic acid, octahydro-dimethyl-7-(1-methylethyl) methylester [126], Methyl-13-abiet-8-en-18-oat [126]

Methyl 8-pimaren-18-oate [126]

Phenanthrenecarboxylsäure-7-isopropyl-octahydro-dimethyl-methyl-ester [126,48], Methyl abietat [126,48,51]

Dimethyl-dihydroagathate [126,51]

Methyldaniellate [126]