

Infra-roodspectrometrisch onderzoek van Barnsteen

door W.F. Anderson

SUMMARY

A description of the Slebos quarry naer Oldenzaal is presented of the locally collected amber infrared spectra have been made and compared with spectra of amber from other localities.

Tijdens het literatuuronderzoek ter voorbereiding van een artikel over Barnsteen door ons redactielid Mevr. J.A. Lap-Beerman vestigde Prof. Dr. Karl Gripp haar aandacht op het belangrijke artikel van Curt W. Beck-Mikulas Dusek 'Die Herkunft des Bernsteins vom Thrakischen Gräberfeld von Chotin' verschenen in Slovenska Archeologia XVII-1 1969. Onderstaand ontlenen wij daaraan enige gegevens: Sedert meer dan 100 jaar is het een van de onbeantwoorde vragen voor de archeologie, waar de barnsteen vandaan komt, waaruit artefakten vervaardigd zijn. Vroeger nam men zonder meer aan dat de barnsteen van Zuideuropese beschavingen uit het Noorden geïmporteerd was. Toen echter in de loop van de 2e helft van de 19e eeuw meer of minder rijke afzettingen van barnsteen en verwante fossiele harsen ook in het Zuiden van Europa gevonden werden ontstond er twijfel of niet wellicht de barnsteen van vele oudere archeologische vondsten van meer lokale oorsprong kon zijn. Het was G. Capellini, die als eerste in het jaar 1872 de mogelijkheid overwoog of het fossiele hars van de Noord-italiaanse provincie Emilia misschien het ruwe materiaal voor de Terramere en Villanova-culturen geleverd zou kunnen hebben. Dergelijke mogelijkheden bieden ook de barnsteenachtige harsen in Sicilië, Spanje, Frankrijk, de Balkanlanden en het nabije Oosten. De noodzaak baltische barnsteen van andere soorten te kunnen onderscheiden bewoog de chemici, zich met dit uit archeologisch oogpunt belangrijk onderzoek bezig te gaan houden. O. Helm een apotheker uit Danzig ontwikkelde een analysemethode waarbij door het bepalen van het barnsteen-zuurgehalte getracht zou kunnen worden, gegevens omtrent het herkomstgebied van de barnsteen te verkrijgen. Helaas vond O. Helm zelf reeds, maar ook andere onderzoekers bij een opmerkelijk aantal niet-baltische barnsteenmonsters eenzelfde hoeveelheid barnsteen-zuur als in baltische barnsteen. Het is dus niet juist de methode van O. Helm als bepalend te beschouwen, zoals in de nieuwere archaeologische literatuur steeds weer geschied is.

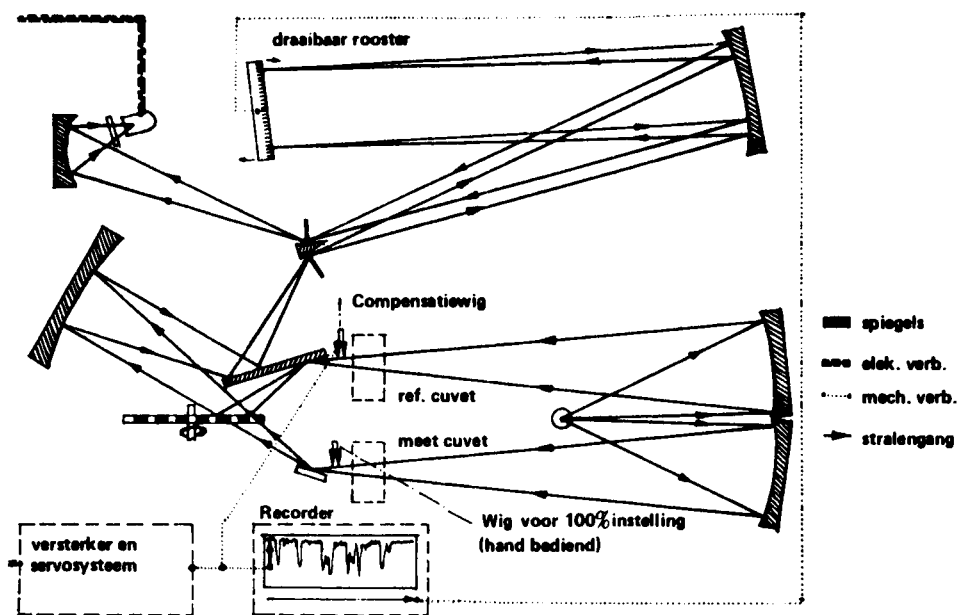
De barnsteen-zuurmethode had dus geen bewijskracht en was wetenschappelijk niet houdbaar. Een ander groot nadeel van deze methode is, dat meerdere grammen van het te onderzoeken materiaal vernield moesten worden, en dat de analyse als zodanig zeer tijdrovend is. De infraroodspectrometrie bracht hier uitkomst. De spectra van baltische barnsteen vertonen een hoogst karakteristiek verloop. In het gebied van 8 tot 9 μ (1250 tot 1110 cm^{-1}) die maar voor één uitleg vatbaar is en zich daarmee van alle fossiele harssoorten onderscheidt. Het karakteristieke spectrumverloop bestaat uit een brede horizontale 'schouder' tussen 8 tot 8.5 μ (1250 en 1180 cm^{-1}) en een intensieve absorptieband bij ongeveer 8.7 μ (1150 cm^{-1}). Het is een door 1600 spectra gesteund empirisch feit, dat geen enkel spectrum van niet-baltisch fossiel hars, met dat van baltische barnsteen

verwisseld kan worden. Evenwel kan daarentegen het ultraroodspectrum van de baltische barnsteen door atmosferische en andere verweringsinvloeden aanmerkelijk veranderd worden. Dit bleek uit twee proeven met onmiskenbaar baltische barnsteen, die zich niet meer op hun oorspronkelijke ligplaats bevonden, maar terecht waren gekomen in archaeologische monumenten. Zelfs uiterlijk gezien blijkbaar goede en onveranderde stukken, ondergaan dikwijls veranderingen waardoor de anders horizontale 'schouder' tussen 8.0 en 8.5μ een min of meer regelmatige helling tot het absorptie maximum bij 8.7μ vertonen (zie spectrum 11 en 12) Tot zover de gegevens ontleend aan het artikel van Beck & Dusek.

Het bleek mogelijk, de in ons bezit zijnde stukken aan een dergelijk onderzoek te laten onderwerpen. De uitvoering van de analyses had plaats op de Technische Hogeschool Twente door de welwillende toestemming van Prof. Dr. Ir. E.A.M.F. Dahmen en werden op enthousiaste en bekwame wijze verricht door Mej. J.M. Visser, die ik hiervoor gaarne mijn bijzondere dank betuig.

INFRA-ROOD SPECTROMETER

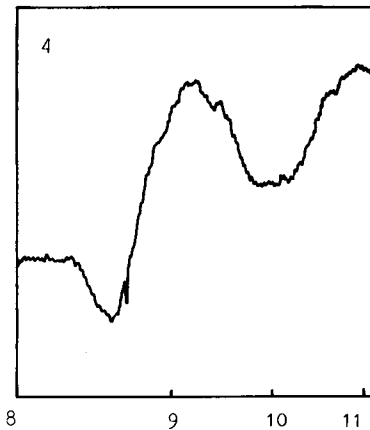
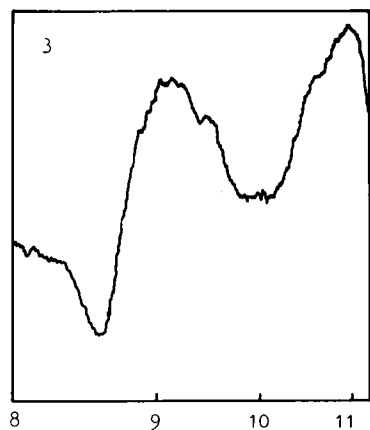
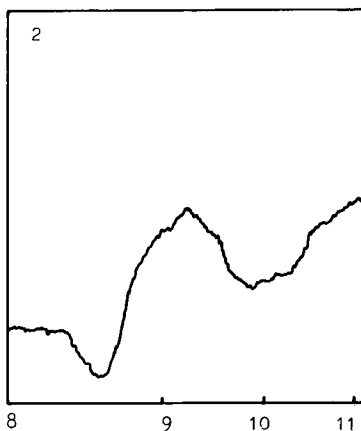
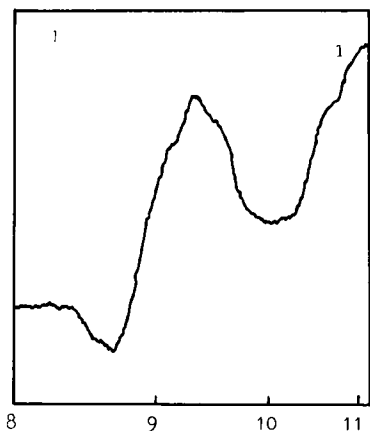
De werking van dit apparaat berust op een methode, waarbij men licht uit het infra-rode gebied laat vallen op een bepaalde hoeveelheid stof die men wil onderzoeken. Heeft men met een vloeistof te maken dan brengt men een druppeltje op een geperst NaCl plaatje, dekt dit met een tweede NaCl plaatje toe, waardoor het druppeltje zich als een filmpje tussen de beide plaatjes uitbreidt. Taai vloeibare stoffen kan men voor analyse geschikt maken door ze in een vloeistof (meestal een organische) op te lossen. Wanneer men een vaste stof wil onderzoeken, neemt men 1 milligram of minder en maalt deze intensief dooreen met KBr. Daarna wordt dit poeder tot een plaatje geperst onder een druk van 10 ton tot een plaatje van 10 mm doorsnede. Het voordeel van het gebruik van NaCl dan wel van KBr is hierin gelegen, dat deze stoffen geen eigen spectrum bezitten in het infra-rode gebied. Wanneer het aldus geprepareerde monster in het apparaat is gebracht, valt het infra-rode licht door middel van een spiegeltje op het plaatje. Het infra-rode licht wordt uitgestraald door een elektrisch verwarmde Nernst-



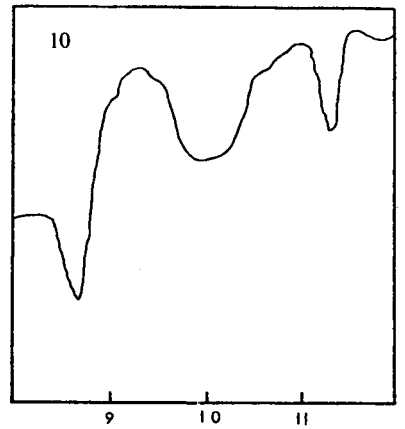
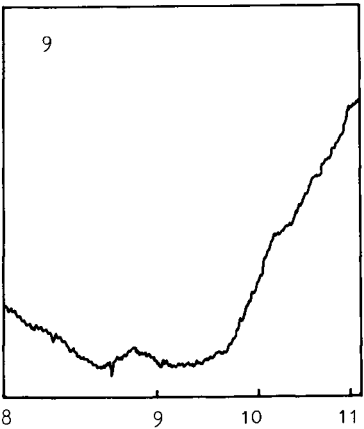
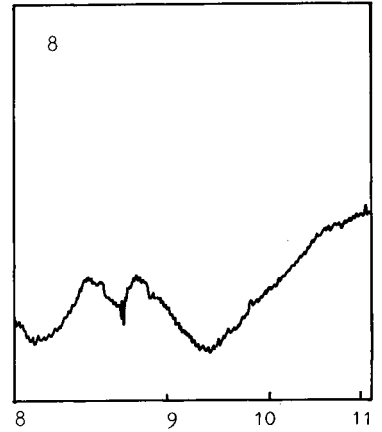
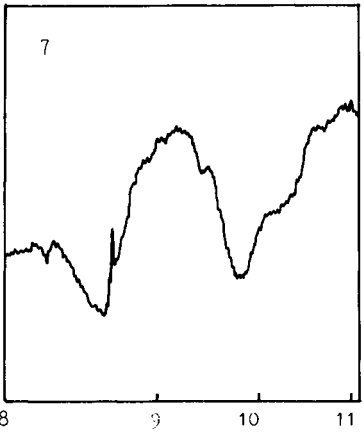
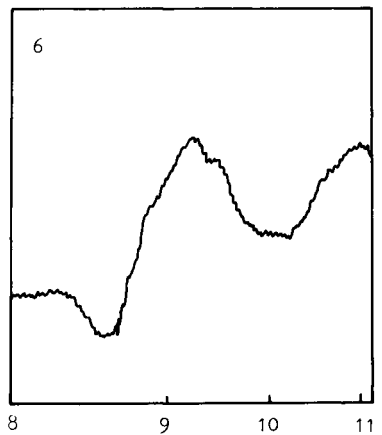
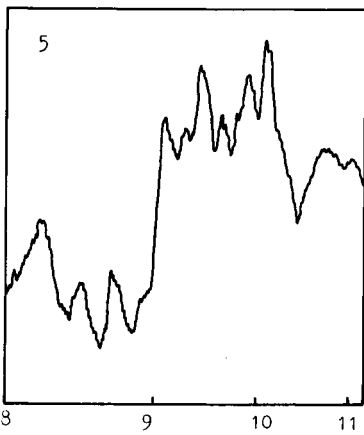
stift. Deze straling wordt via spiegels in twee bundels gesplitst, die door een referentie resp. een meetcel geleid worden. Via een sectorvormige draaiende spiegel worden om en om de referentie- en meetbundel naar een NaCl prisma geleid. Het daardoor gezonden licht wordt hierdoor in een spectrum uiteen gespreid. Vandaar gaat dit naar een thermokoppel, die de geregistreerde golflengten omzet in een bepaalde energie. De hieraan gekoppelde recorder schrijft het spectrum op een daarvoor speciaal bestemde strook. Het aldus verkregen spectrogram kan dan vergeleken worden met bekende gegevens. Er zijn op het ogenblik 50.000 spectra bekend.

UITKOMSTEN VAN HET ONDERZOEK

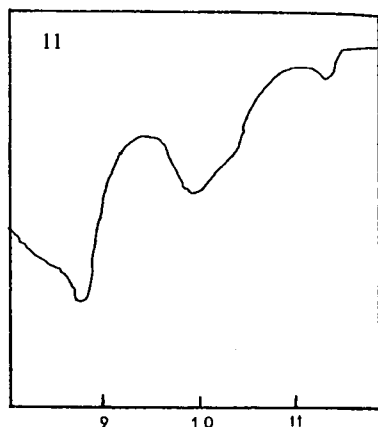
Bezien wij nu de door Mej. Visser uitgevoerde infraroodspectra van de zich in mijn bezit bevindende stukken.



- 1 Barnsteen uit de voormalige groeve Slebos bij Oldenzaal.
Een vrij goed ontwikkelde 'schouder' met absorptiemaximum.
- 2 Barnsteen uit de voormalige groeve Slebos bij Oldenzaal.
Ook hier een redelijke overeenkomst met spectrum 10.
- 3 Barnsteen uit de voormalige groeve Slebos bij Oldenzaal.
Ook hier een redelijke overeenkomst met spectrum 10.
- 4 Barnsteen uit de voormalige groeve Slebos bij Oldenzaal.
Beantwoordt nagenoeg aan het ideaalbeeld van spectrum 10.



- 5 Hars uit recent vurenhout.
Geeft geen enkele overeenkomst.
- 6 Barnsteen uit het oerstroombdal bij Hamburg-Harburg.
Goede overeenkomst met onze Oldenzaalse vondsten.
- 7 Barnsteen uit het oerstroombdal bij Hamburg-Harburg.
Idem.
- 8 Barnsteen van een collier gekocht in Indonesië.
Geen enkele overeenkomst vml afkomstig uit Birma.
- 9 Barnsteen uit het keileem van de groeve Osse te Losser.
Een mooi stuk zo te zien maar op grond van het verkregen spectrum zo veranderd dat het zelfs nog vager is dan dat van het neolithische graf (spectrum 12).
- 10 Baltische barnsteen naar C.W. Beck-M. Dusek.



11 Barnsteen van Helgoland naar C.W. Beck-M. Dusek.

12 Barnsteen uit neolithisch graf der Trechterbekercultuur. Ziesendorf in Mecklenburg naar C.W. Beck-M. Dusek.

GROEVE SLEBOS

Deze groeve, die omstreeks 1970 gesloten werd en geleidelijk dichtgeworpen was gelegen even buiten Oldenzaal aan de weg naar Losser bij de aftakking van de Postweg. De coördinaten volgens het stelsel van de Rijksdriehoeksmeting zijn:
 $x = + 105.88^\circ$
 $y = + 16.000$

Het profiel van de groeve was gemiddeld als volgt: helder wit zand, afgedekt door een keileemlaag ter dikte van 6.70 m, bestaande bovenop uit 3 m bruine keileem gevolgd door 3.70 m grijze keileem. De groeve werd in 1961 voor het eerst beschreven door J. van der Burgh (Lit. 2). De groeve werd geëxploiteerd voor het verkrijgen van metselzand. Hiertoe was het keileem door machines terzijde geschoven. Het daarop volgende zand werd aanvankelijk door graafmachines op lastwagens gestort, die het zand afvoerden. Later toen de grondwaterspiegel werd bereikt, op een diepte van 11.5 m. werd het zand door een op het grondwater drijvende zuiginstallatie gewonnen. In het zand kwamen van tijd tot tijd houtresten voor en veenachtige laagjes. Eenmaal zelfs een flinke boomstam. Een pollenanalyse uitgevoerd door Drs. H.J.W. Schalke gaf het navolgende pollen-spectrum.

Pinus spec.	29 %	Chenopodiaceae	1 %
Graminaea	17 %	Salix	2 %
Cyperaceae	26 %	Sphagnaceae	1 %
Plantago	2 %	Caryophyllacea	1 %
Fagus	1 %	Indeterminabel	1 %
Artenusia	2 %	Varia	3 %
Betula	12 %		

Van der Burgh onderzocht 39 stukjes en stukken hout en het lijkt mij dienstig in dit verband nog eens een gedeelte van zijn artikel te herhalen:

Bij de behandeling bleek, dat men het hout naar de conservatietoestand in twee groepen kan verdelen:

Conservatietoestand I

Het hout is vrij week, meest grotere stukken, tot 30 cm en meer lang, licht tot donkerbruin, niet tot vrij sterk samengedrukt, niet tot vrij sterk verweerd in die zin, dat de fijne structuren al dan niet verloren gingen. Indien samengeperst zijnde, herstelde de vorm zich bij bleken spontaan. De stukken waren weinig of in het geheel niet afgerond.

Conservatietoestand II

Het hout was hard, meest kleine stukken, donker-zwartbruin, geheel opgevuld met een donkerbruin neerslag, dat door bleken verwijderd kon worden, niet tot zeer sterk samengeperst, niet tot zeer sterk verweerd. Indien samengeperst zijnde, trad bij bleken geen spontaan structuurherstel op. De stukken waren alle sterk afgerond.

Soort	totaal aantal	conservatietoestand			
		I	II		
<i>Picea abies</i> vel <i>Larix</i>	12	12	—		
<i>Sequoia</i> sp.	7	—	7		
<i>Pinus sylvestris</i>	8	8	—		
<i>Alnus glutinosa</i>	2	2	—		
Onherkenbaar	10	—	10		
	<hr/>	<hr/>	<hr/>		
	39	=	22.	+	17

DISCUSSIE

Van deze vier houtsoorten komen er drie *Picea abies*, *Pinus sylvestris*, *Alnus glutinosa* nog van nature in N.W. Europa voor. Hiervan neemt *Picea Abies* enigszins een uitzonderingspositie in, in die zin, dat deze soort in de N. Duitse Laagvlakte en ook in Nederland in het Holoceen niet autochtoon is, wel echter in het Pleistoceen. Van de vierde soort, *Sequoia*, valt op te merken, dat dit genus in het begin van het Pleistoceen uit N.W. Europa en Midden-Europa verdwenen is, mogelijk toen al uit geheel Europa. De stukken van deze soort verkeerden alle in conservatietoestand II. Bezinnen wij ons eerst op het verschil tussen deze twee conservatietoestanden. Uit de grootte en de hoekige vorm van de stukken van conservatietoestand I blijkt, dat zij bij het transport niet zeer veel te lijden hebben gehad. Zij zullen over een vooralsnog onbekende afstand drijvend door het water vervoerd zijn, zoals dat bij hout van deze soorten gemeenlijk het geval is. Met het over de bodem van de waterstroom meegesleurde zand en grind is het dan weinig in aanraking geweest, wat in overeenstemming is met de genoemde hoekige vorm van deze houtmonsters.

Opvallend in dit verband is ook, dat deze hoekige niet afgeronde stukken in de fijnzandige afzettingen zijn gevonden, waar ze soms in laagjes van organisch gruis, soms ook volkomen willekeurig, los in het zand liggend werden aangetroffen. In het zand werden geen stukken van Conservatietoestand II gevonden.

De stukken van conservatietoestand II (*Sequoia* + ondet-monsters), zijn alle zeer sterk afgeslepen en afgerond. Dit nu zal veroorzaakt zijn door een sterke aanraking met een schuring aan het materiaal waarmee het is afgezet, te weten zand en grind. De consistentie van deze houtstukken is ook een geheel andere; zij is te vergelijken met die van lignieten uit bruinkool.

Waarschijnlijk is het volgende gebeurd: een waterstroom heeft een bruinkoollaag aangesneden en van de daarin aanwezige lignieten stukken meegenomen. Deze lignieten, geheel doorwaterd in de bruinkool, bleven niet drijven, maar werden over de bodem meegesleurd tesamen met zand en grind. Een bewijs hiervoor zijn:

- de sterke opvulling met humuszure neerslag van het hout.
- de gemiddeld kleine afmetingen. Immers lignieten zijn brozer dan vers hout en dus minder tegen transport bestand.
- de sterke afronding der stukken.

Dit hout heeft dus in Twente een secundaire ligplaats. De grindafzetting is dus jonger dan dit hout. De ouderdom van dit hout is moeilijk te bepalen. Gedurende

het Tertiair, tot in het boven Pliocéen komt deze houtsoort in N.W. Europa voor (Reid 1915, Kraüsel 1917, 1918, Zablocki 1928, Rössler 1937, 1941, Mädler 1939). Florschütz en van Someren 1950, Zagwijn 1960. Maar daarna is zij niet meer gevonden of misschien slechts in het onderste Pleistoceen van Midden Europa. Het hout is dus van Tertiaire ouderdom.

De soorten *Picea abies*, *Pinus sylvestris* en *Alnus glutinosa* zijn alle drie soorten, die ook in het Pleistoceen in de interglacialen in N.W. Europa voorkwamen. In sommige interglacialen tesamen met nog veel sterker warmtelievende soorten. Gezien het feit, dat wat conservatietoestand I betreft alleen deze drie soorten zijn gevonden en verder niet, is het niet waarschijnlijk, dat andere boomsoorten in grote getale aanwezig geweest zijn; temeer daar *Picea* en *Pinus* in de hier gegeven soortenlijst de boventoon voeren. Hieruit volgt, dat het klimaat even koel als nu of waarschijnlijk zelfs koeler geweest is, waar weer uit volgt dat de grinden, tegelijk met dit hout afgezet zijnde, niet ouder zullen zijn dan Pleistoceen. De variabiliteit van de houtelementen binnen één soort en zelfs binnen één exemplaar (Bailey 1934) bemoeilijkt het determineren. Immers kunnen hierdoor vooral bij verwante soorten of genera de variabiliteitsgrenzen elkaar overlappen, waardoor met even veel recht een houtmonster tot zowel de een als de ander gerekend kan worden. Speciaal met het hout van *Sequoia* was dit het geval, daar de grenzen tussen *Sequoia* en *Taxodium* hierdoor niet duidelijk waren. Doch door zijn overeenstemming met het type van *Sequoia* is het hiertoe gerekend. Hetzelfde gold *mutatis mutandis* voor de genera *Picea* en *Larix*.

SAMENVATTING EN CONCLUSIE

1. Het hout is naar gelang van de conservering in twee groepen te onderscheiden:
 - 1a. Een groep met gelijke ouderdom als de grindafzetting waarin het gevonden is.
 - 1b. Een groep met hogere ouderdom.
2. Van de onder 1a genoemde groep komen alle soorten ook recent in N.W. Europa van nature voor.
3. De onder 1b genoemde groep bevindt zich op een secundaire ligplaats.
4. Onder het in 1b genoemde hout bevindt zich een vertegenwoordiger van een heden ten dage nog slechts in N. Amerika voorkomend geslacht.
5. Een hogere dan Pleistocene ouderdom is voor de grindafzetting in de groeve Slebos niet waarschijnlijk.
Tot zover het artikel van Dr. van der Burgh.

In juli 1968 werden in de groeve Slebos twee interessante profielen in het witte zand onder het keileem zichtbaar. Een profiel in de Oostelijke wand ter lengte van 80 meter, bestaande uit banken van giftig groene klei, met zandlensen en veenachtige laagjes. Naar de kant van de Losserse straatweg dikker wordend, wel tot 2 m. het dieper liggend vervolg was daar door de grondwaterspiegel aan het gezicht onttrokken. Het andere profiel bevond zich aan de Noorzijde van de groeve (Foto 1).

Dit profiel was daar onvolledig omdat de bovenliggende keileemlaag reeds was verwijderd, slechts op de rechterzijde van de foto is nog wat van het keileemprofiel te zien. Dit profiel bevond zich \pm 6.50 m. onder het oorspronkelijke maai-veld. Het vertoonde zich als een opgevuuld beekdal. Een stroom van oudere datum dan de ijstijdafzetting heeft zich door het oud-pleistocene witte zand een weg gebaan waarbij afstortingstaluds zijn ontstaan van het witte zand. De geul is later door stagnatie van de afvoer weer opgevuuld. Ze heeft een breedte van 9.60 m. en een grootste diepte van 2.10 m. Een monster van 500 gr. van het basale witte zand bestond uit:



**Humeuse laagjes in de fossiele beekbedding.
Foto W.F. Anderson.**

Foto 1

> 1 mm	0.8 %
1-0.75 mm	1.2 %
0.75-0.5 mm	13.6 %
0.5 -0.25 mm	51.2 %
< 0.25 mm	33.2 %
<hr/>	
100	%

Hierop volgde hetzelfde zand maar dan roestig gekleurd. De bodem van de geul bestond uit een grasgroene kleilaag die naar rechts geheel tot bovenaan doorloopt. Samenstelling

> 1 mm	1.8 %
1-0.75 mm	0.5 %
0.75-0.5 mm	0.3 %
0.5 -0.25 mm	0.4 %
< 0.25 mm	97.0 %
<hr/>	
100	%

Plantenresten, foraminiferen en ostracoden werden in de klei niet aangetroffen. Boven de kleilaag was de geul gevuld (zie foto 2) met grofkorrelige zanden met veenstoflaagjes, afgewisseld met grindlagen. 7450 gram van de grindlaag had de volgende samenstelling;

Grind	47.4 %
Grof zand	25.4 %
0.5-0.25 mm	8.0 %
0.25	9.5 %
nog fijner	9.7 %
<hr/>	
100	%

500 gram van de grindfractie was als volgt samengesteld

Witte kwarts	52.8 %
Gekleurde kwarts	21.0 %
Graniet	1.0 %
Porfier	2.4 %
Lydiet + radiolariet	12.0 %
Zandsteen	4.0 %
Metamorf	6.8 %
<hr/>	
100.0	%

Het grind is van een typische zwart-wit combinatie en van een intens grauw uitgebleekt karakter. Het doet aride-plioceen aan en bevat geen enkel noordelijke component. 500 gram van het met organische stof verontreinigd zand had de volgende samenstelling

Grofste	11.4 %
Grof	34.0 %
Midden fractie	25.6 %
Fijne fractie	18.0 %
nog fijner	11.0 %
<hr/>	
100.0	%



Foto 2 Fossiele beekbedding Groeve Slebos 1968.
Foto W.F. Anderson.

Bij het zandzuigen in de groeve Slebos werd ook altijd barnsteen opgevoerd zodra men in de laag met hout en veenachtige substantie kwam. In Denemarken heten dergelijke lagen Rav-Pinde-Lag = Barnsteen-Kleinhoutlagen. Bij een soortelijk gewicht van 1.0-1.1 zweeft barnsteen reeds bij geringe waterbeweging (Lit. 4) en wordt op rustige plaatsen tesamen met subfossiel hout afgezet. In Sleeswijk Holstein zijn dergelijke lagen bijv. bij de bouw van de Rendsburger tunnel aangetroffen. Bij een arbeider die gedurende 6 jaar in de groeve Slebos werkzaam was geweest trof ik 2 sigarenkisten vol barnsteen aan. Het materiaal was in het algemeen donkerbruin van kleur. Enkele stukken waren kanariegeel en enkele waren doorzichtig met een kleur van bier. Organische insluitsels werden niet aangetroffen. Sommige stukken, dat kan aangenomen worden, zullen in het algemeen wel wat groter geweest zijn maar knapten in de zuigbuis uit elkaar. Er waren:

13 stuks 4 x 3 cm
123 stuks 1½ x 1½ cm
531 stuks 1 x 1 cm en wat kleiner.

In analogie met van der Burgh komt men op grond van de goede infraroodspectra tot het gevoel dat de barnsteen niet van ver gekomen kan zijn en uitgespoeld is uit bruinkoollagen. Het tot barnsteen geworden hars is afkomstig van niet ver van onze huidige omgeving gegroeide dennen, hoewel voor een deel ook Sequoia als harsvloeiende boom in aanmerking komt (Lit 5). De grote hoeveelheid barnsteen op zo'n klein plekje aanwezig is naar mijn gedachte ook een argument dat zou kunnen wijzen op een niet ver verwijderde herkomst.

LITERATUUR:

- BOEKSCHOTEN, G.J. - P. van der Lijn Het Keienboek 6e druk.
BURGH, J. van der - De ouderdom van de grindafzetting in de groeve Slebos (Oldenzaal O.Twente) 1961 Grondboor en Hamer pag. 205-215.
EICHBAUM, K. (1964) - Bernstein im Urstromtal der Elbe bei Hamburg-Harburg 'der Aufschluss' Jahrgang 15 pag. 39.
GRIPP, K. (1964) - Erdgeschichte von Schleswig-Holstein.
LANGENHEIM, J.H. (1964) - Present status of botanical studies of ambers Botanical Museum Leaflets Harvard University Vol 20 No 8.