

Phyllocladan, Simonellit und andere Chemofossilien aus Kohleproben des Korneuburger Beckens (Karpät, Miozän, Niederösterreich)

von

Norbert VÁVRA*

N. VÁVRA, 1998. Phyllocladan, Simonellit und andere Chemofossilien aus Kohleproben des Korneuburger Beckens (Karpät, Miozän, Niederösterreich) — Beitr. Paläont., 23: 57–65, 5 Fig., 2 Tab., Wien.

Zusammenfassung

Verschiedene Kohleproben ("Lignit" bzw. eine gagatartige Kohlevarietät) wurden auf ihren Gehalt an Chemofossilien untersucht: in einigen der "Lignit"-proben ließen sich dabei mehrfach Verbindungen aus der Verwandtschaft des Phyllocladan (Isophyllocladen, 16 β (H)-Phyllocladan und 16 α (H)-Phyllocladan) sowie deren Diagenese-produkte (Dehydroabietan, Simonellit) nachweisen. In der gagatartigen Kohleprobe konnten drei n-Alkane (Tricosan, Pentacosan und Heptacosan) identifiziert werden. Als botanischer Ursprung können für die Verbindungen der Phyllocladanreihe bestimmte Vertreter der Taxodiaceae (*Cryptomeria* und/oder *Sciadopitys*), für die drei erwähnten Kohlenwasserstoffe hingegen pflanzliche Wachse angenommen werden.

Abstract

Different samples of coal ("lignite" and a jet-like variety of coal) have been studied for their content of biomarkers: in some samples of "lignite" there could be identified compounds related to phyllocladane (isophyllocladane, 16 β (H)-phyllocladane, 16 α (H)-phyllocladane) as well as their products of diagenesis (dehydroabietane and simonellite). In the jet-like sample three hydrocarbons (tricosane, pentacosane and heptacosane) have been detected. As possible botanical sources special genera of the Taxodiaceae (*Cryptomeria* and/or *Sciadopitys*) may be suggested for the compounds of the phyllocladane series; the three hydrocarbons mentioned can easily be related to plant waxes.

Schlüsselwörter

Chemofossilien - Gaschromatographie Massenspektrometrie Kohle - Lignit - Miozän Korneuburg Österreich Phyllocladan Simonellit Dehydroabietan Tricosan - Pentacosan - Heptacosan - Kohlenwasserstoffe - Taxodiaceae - *Sciadopitys* - *Cryptomeria* - Wachse.

Key Words

Biomarkers - gas liquid chromatography mass spectrometry - coal - lignite - Miocene - Korneuburg - Austria -

* Anschrift d. Verf.: Ao Prof. Dr. Norbert Vávra, Institut für Paläontologie der Universität Wien, Geozentrum, Althanstraße 14, A-1090 Wien

phyllocladane - simonellite - dehydroabietane - tricosane - pentacosane - heptacosane - hydrocarbons - Taxodiaceae - *Sciadopitys* - *Cryptomeria* - waxes.

Im Verlaufe von Aufsammlungen bzw. Grabungen im Bereich des Korneuburger Beckens wurden wiederholt "lignit"-artige Kohleproben, die z.T. wohl eher als inkohlte Hölzer anzusprechen wären, sowie in einem Fall (Grabung Dr. Sovis vom 13. Oktober 1990; Teiritzberg 001/I/27-28-29-30/1990 oder Teiritzberg 001/I/13-14-15-16/1990 [leider nicht eindeutig zuzuordnen]) eine Kohle von gagatartigem Aussehen aufgesammelt. Um diese Proben näher zu charakterisieren, wurden sie auf ihren Gehalt an etwaigen Chemofossilien untersucht. Das dafür verwendete Material und seine Bezeichnung werden in Tabelle 1 zusammengefaßt; nähere Angaben zu den einzelnen Fundkomplexen finden sich bei SOVIS (1987).

Tabelle 1: Probenbezeichnungen, Herkunft aus den einzelnen Sammlungen (UWPI = Sammlung des Institutes für Paläontologie d. Universität Wien), sowie während der Analysen verwendete Filenamen, wie sie auch z.T. auf den Abbildungen dieser Arbeit aufscheinen.

Probe	Sammlung	Bezeichng.	Filename
"Lignit"	coll.Sovis	001/Z/7	SOV224.D
"Lignit"	coll.Sovis	001/Z	SOV225.D
"Lignit"	coll.Sovis	001/Z/C	SOV228.D
"Lignit"	coll.Sovis	001/Z/C	SOV229.D
"gagatartig"	UWPI	13.X.1990	TEI230.D
"Lignit"	coll.Sovis	001/Z/C	SOV231.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z	TEI235.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z	TEI236.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z/C	TEI237.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z/C	TEI238.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z/C	TEI239.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z/C	TEI240.D
"Lignit"	coll.Luft	001/Z/C	TEI241.D

Zur Isolierung von Chemofossilien wurden Extrakte der entsprechend zerkleinerten Kohleproben durch Erhitzen mit Methylenchlorid am Rückfluß hergestellt. Die so erhaltenen Lösungen wurden ohne jede weitere Vortrennung mittels computergestützter Gaschromatographie/Massenspektrometrie analysiert. Es konnten im allgemeinen recht gute Trennungen erzielt werden (Fig. 3); die Identifizierung der einzelnen Substanzen erfolgte anhand von Aufnahmen an Probenmaterial von anderen Fund-

Tabelle 2: Prozentuelle Zusammensetzung einiger Proben hinsichtlich der Verbindungen der Phyllocladangruppe: Flächenprozent, der Gesamtgehalt wurde gleich 100 gesetzt. Nur eine der angeführten Kohleproben enthielt zusätzlich noch elementaren Schwefel ("xx").

Probe	Name d.Files	Isophyll.	β -Phyll.	alpha-Ph.	Dehydroab.	Simonellit	Schwefel
001/Z/C	SOV229.D	0,53		99,38		0,09	
001/Z	TEI236.D	0,9	1,28	97,83			
001/Z/C	TEI238.D		3,31	86,6		10,09	xx
001/Z/C	TEI239.D	2,11	0,67	94,06		3,16	
001/Z/C	TEI240.D			35,53	2,23	62,24	
001/Z/C	TEI241.D	0,67	1,22	98,11			

orten, durch Vergleich mit in der einschlägigen Literatur veröffentlichten Spektren (z.B. PHILP, 1985) oder auch unter Benützung einer entsprechenden Datenbank ("Wiley-Library" der Fa. HEWLETT PACKARD). Neben den Massenspektren wurden zur Identifizierung auch die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen herangezogen, was besonders im Falle der n-Alkane in dem gagat-ähnlichen Probenmaterial wesentlich war.

Ergebnisse

Generell läßt sich feststellen, daß die vorliegenden Proben als sehr inhomogen bezeichnet werden müssen. Selbst Material aus dem gleichen Fundkomplex ergab unterschiedliche Resultate. Man könnte nach den erhaltenen Resultaten die untersuchten Proben in drei Gruppen einteilen:

- (1) "Lignite", die elementaren Schwefel enthalten.
- (2) "Lignite", die Kohlenwasserstoffe aus der Verwandtschaft des Phyllocladan aufwiesen (Isophyllocladen, β -Phyllocladan, α -Phyllocladan, sowie als Produkte der Diagenese Simonellit und in einem Fall noch zusätzlich Dehydroabietan). Vgl. hierzu Tabelle 2.
- (3) die oben erwähnte gagatartige Kohle: sie enthielt keinerlei Hinweis auf Kohlenwasserstoffe der Phyllocladengruppe, sondern langkettige n-Alkane.

Isophyllocladen (Fig. 1, Formel 4; Fig. 4, unten)

Diese Substanz ließ sich durch die Retentionszeit und durch ihr Massenspektrum, wie es auch bei PHILP (1985) wiedergegeben wird, mit hoher Sicherheit identifizieren. Die Molekülmasse (272) würde zwar prinzipiell auch noch das isomere Phyllocladen als Möglichkeit offen lassen - das total verschiedene Massenspektrum dieser Substanz (siehe PHILP) schließt jedoch diese Zuordnung mit Sicherheit aus.

Nach dem von GRIMALT et al. (1990) für die Isomerisierung von Substanzen aus der Phyllocladengruppe diskutierten Reaktionsschema stellen Isophyllocladen und Phyllocladen die beiden möglichen Zwischenprodukte bei der Umlagerung von 16α (H)-Phyllocladan zu 16β (H)-Phyllocladan dar.

16β (H)-Phyllocladan (Fig. 1, Formel 5)

Diese Substanz wäre aufgrund ihres Massenspektrums alleine vom entsprechenden α -Isomeren wohl nicht mit Sicherheit zu unterscheiden; die Lage des Peaks stützt jedoch - unter Vergleich mit Aufnahmen, wie sie z. B. bei

ALEXANDER et al. (1987) publiziert wurden diese Identifizierung.

16α (H)-Phyllocladan (Fig. 1, Formel 1; Fig. 4, oben)

Durch die Analysen von Hartit und Köflachit (VÁVRA, 1993) lagen für diese Substanz bereits eine Reihe brauchbarer Vergleichsaufnahmen vor; auch bei PHILP (1985) wird dieses Massenspektrum unter Bezugnahme auf STREIBL et al. (1972) abgebildet. Retentionszeit und Spektren zeigen beste Übereinstimmung.

PHILP (1985) gibt als Vorkommen für diese Substanz "Lignite" und Braunkohlen an; tatsächlich wurde diese Substanz bereits sehr früh auf verschiedenen Kohlelagerstätten, wo sie tw. sogar in makroskopisch erkennbaren Kristallen vorkam, gefunden. So war das Phyllocladan bereits von HAIDINGER (1841) als ein eigenes Mineral "Hartit" aus der Kohle von Oberhart bei Gloggnitz (Niederösterreich) beschrieben worden. Im Jahre 1855 folgten dann weitere Funde dieses Minerals aus der Steiermark (siehe HATLE, 1885); freilich war seine chemische Beschaffenheit nur insoweit erkannt worden, als diese weiße, auf holzartiger Braunkohle einen Anflug von oft nur sehr kleinen Kristallen bildende Substanz als "krystallisiertes Kohlenwasserstoff-Mineral" (ROLLE, 1856) angesprochen wurde. Gute Kristalle (triklin) wurden aus dem Lignit von Oberdorf (Steiermark) beschrieben (RUMPF, 1869, 1870). Erst von BRIGGS (1937) wird schließlich die genaue Strukturaufklärung publiziert: ab diesem Zeitpunkt spricht man also vom Vorkommen des Phyllocladan in verschiedenen Kohlenlagerstätten. SOLTYS (ein Mitarbeiter des Nobelpreisträgers PREGI in Graz) hatte diesen merkwürdigen Kohlenwasserstoff unter der Bezeichnung "Josen" eingehend bearbeitet (1929); dieser Name stammt offensichtlich aus einer nicht veröffentlichten Studie von K.B. HOFMANN (siehe SOLTYS, loc. cit.). Außer als Josen (auch: Iosen) wurde dieses organische Mineral auch als Bombiccit, Hofmannit, Branchit, Shetenit und Krantzil beschrieben (fide ALEXANDER et al., 1987).

Dehydroabietan (Fig. 1, Formel 2; Fig. 5, oben)

Als erstes (Zwischen-)Produkt der Aromatisierung des Phyllocladans (Fig. 1) konnte Dehydroabietan im vorliegenden Probenmaterial identifiziert werden. Massenspektrum und Retentionszeit gestatten auch hier eine sichere und einwandfreie Identifizierung. Die Bildung dieser Substanz erscheint nur auf den ersten Blick vielleicht

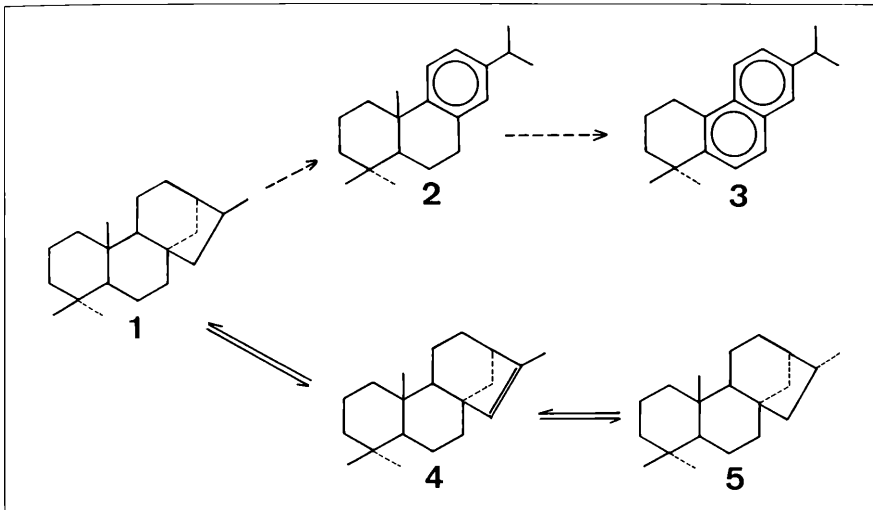


Fig. 1: Schema für einige der möglichen Reaktionswege während der Diagenese von Phyllocladan und verwandten Verbindungen: (1) 16 α (H)-Phyllocladan, (2) Dehydroabietan, (3) Simonellit, (4) Isophyllocladan, (5) 16-b(H)-Phyllocladan. Die sterischen Verhältnisse sind durch das Strichlieren der entsprechenden Bindungen einigermaßen angedeutet.

Alle diese Substanzen wurden in Proben aus dem Korneuburger Becken identifiziert.

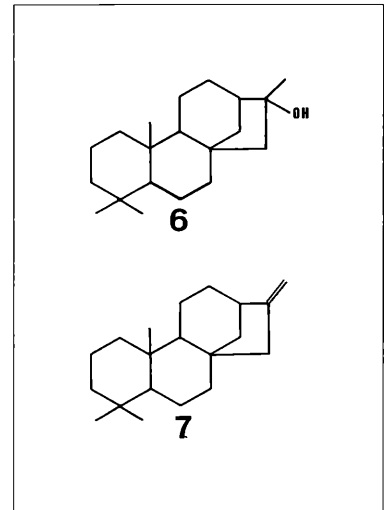


Fig. 2: Phyllocladanol (6) und Phyllocladan (7), zwei aus rezenten Pflanzen bekannte mögliche Ausgangssubstanzen für die Bildung von Phyllocladan. Auf die Darstellung der sterischen Verhältnisse wurde verzichtet.

etwas überraschend: es öffnet sich jener Ring des Moleküls, der ohnehin der am wenigsten stabile ist - ganz im Sinne eines ersten Schrittes einer Dealkylierung entsteht somit die Isopropylgruppe; außerdem wird der erste der drei Sechseringe aromatisiert. Erst im nächsten Reaktionsschritt erfolgt dann die Aromatisierung des zweiten Sechseringes und eine Demethylierung - so entsteht Simonellit. Dehydroabietan konnte auch im Köflachit aus Köflach nachgewiesen werden (VÁVRA, 1993).

Simonellit (Fig. 1, Formel 3; Fig. 5, unten)

Auch diese Substanz ist aufgrund von Massenspektrum und Retentionszeit gut identifizierbar. Sie stellt im vorliegenden Material das am weitesten aromatisierte Produkt des Phyllocladans dar. Der nächste Reaktionsschritt - der am Korneuburger Material bisher nicht nachgewiesen werden konnte - würde unter Verlust einer Methylgruppe und unter Aromatisierung des letzten der drei Sechseringe zum Reten führen (siehe das Schema bei ALEXANDER & al., 1987). Simonellit wurde gleichfalls auch im Köflachit nachgewiesen (VÁVRA, 1993); er wird sogar als eigenes Mineral klassifiziert (HEY, 1962).

Weitere Chemofossilien aus den "Lignit"-Proben

In der einen oder anderen der untersuchten "Lignit"-Proben ist zweifellos noch eine Reihe weiterer Chemofossilien vorhanden; so erwiesen sich beispielsweise einige Substanzen, die nicht identifiziert werden konnten, anhand ihres Massenspektrums als identisch mit Verbindungen, die auch im steirischen Köflachit vorkommen. In anderen Fällen schien die Identifizierung nicht wirklich zweifelsfrei möglich: dies gilt für ein mögliches Vorkom-

men des Kohlenwasserstoffs Aromadendran ebenso wie für ein (mögliches) Ferruginol aus einer der untersuchten Proben. Phthalsäureester, die gleichfalls nachweisbar waren, ließen allerdings den Verdacht einer Kontamination der entsprechenden Proben aufkommen. Diese Resultate wurden daher hier nicht weiter berücksichtigt.

n-Alkane aus einer gagatartigen Kohlenprobe

Die bereits oben erwähnte Probe einer - was Glanz, Bruch und Aussehen betrifft - als "gagatartig" anzusprechenden Kohle zeigte im Chromatogramm ihrer Extrakte das Vorhandensein einer ganzen Reihe organischer Substanzen, von denen bisher allerdings nur drei n-Alkane identifiziert werden konnten: Tricosan (C₂₃H₄₈), Pentacosan (C₂₅H₅₂) und Heptacosan (C₂₇H₅₆).

Chemotaxonomische Deutung der nachgewiesenen Chemofossilien

Phyllocladan und verwandte Verbindungen

Verbindungen mit dem Kohlenstoffgerüst des Phyllocladans wurden fast ausschließlich aus verschiedenen Vertretern der Araucariaceae, Podocarpaceae und Taxodiaceae nachgewiesen (siehe z. B. HEGNAUER, 1962 und die dort zitierte Literatur); bei diesen Vertretern der Diterpene handelt es sich allerdings nie um den gesättigten Kohlenwasserstoff Phyllocladan selbst, sondern um ungesättigte Verbindungen mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst. Aus den ätherischen Ölen verschiedener Vertreter der genannten Coniferen wurden Phyllocladan (= "Sciadopityen") sowie die mit ihm stereoisomeren Substanzen Kauren (= "Podocarpen") und Miren beschrieben. Auch Isophyllocladan sowie das stereoisomere

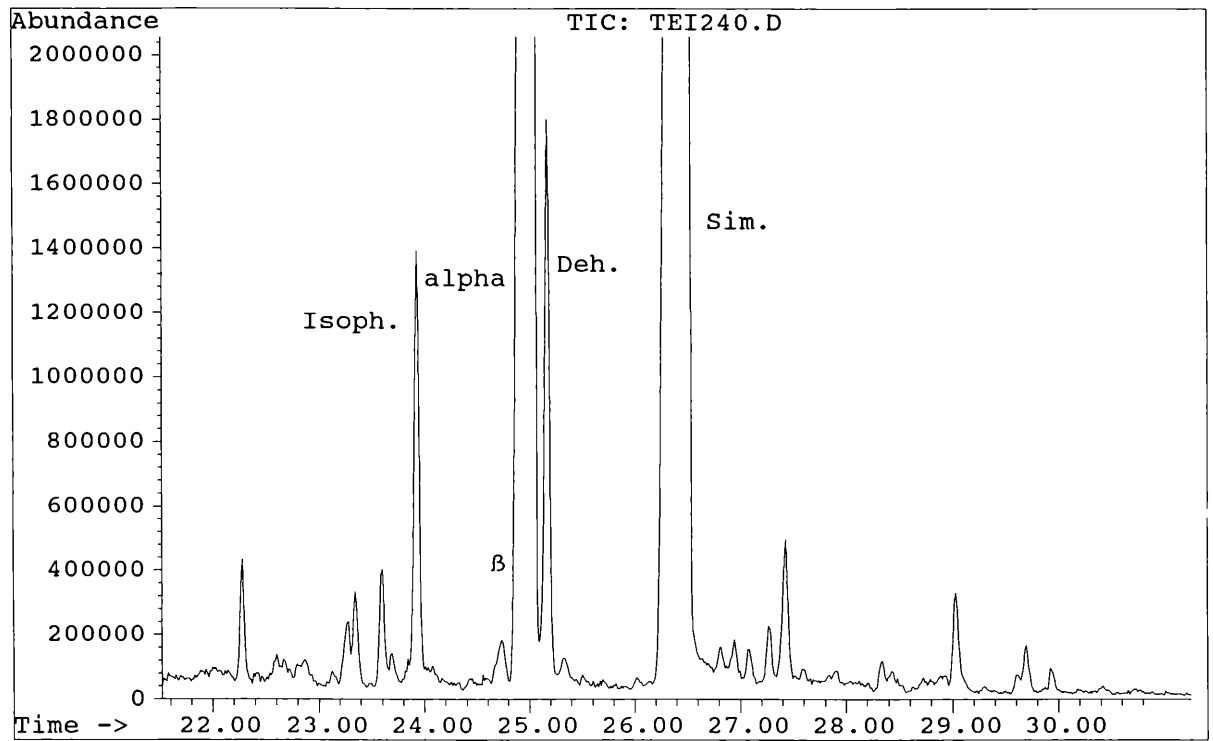
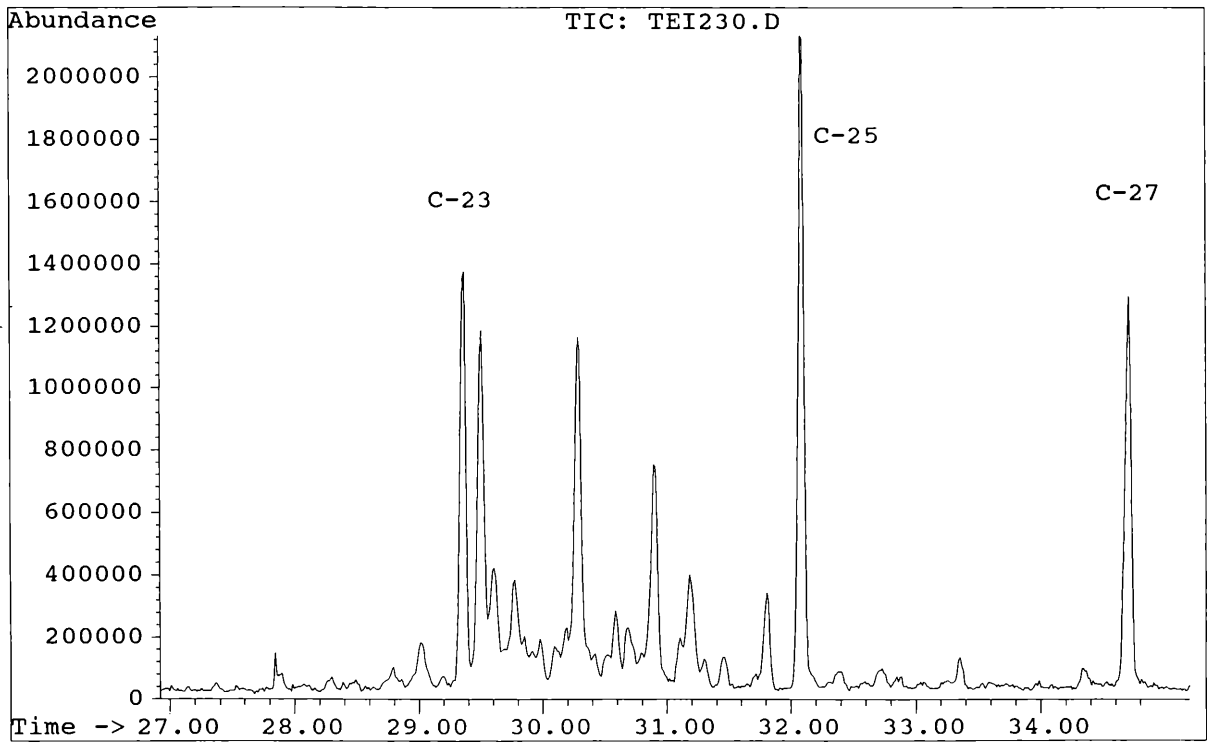


Fig. 3: Zwei Ausschnitte aus Gaschromatogrammen ("TIC", Gesamtionenchromatogramme) von "Lignit"- bzw. Kohleextrakten des Korneuburger Beckens. Gagatähnliches Material (oben) mit drei identifizierten n-Alkanen: "C-23" = Tricosan ($C_{23}H_{48}$), "C-25" = Pentacosan ($C_{25}H_{52}$), "C-27" = Heptacosan ($C_{27}H_{56}$). "Lignit" (unten) mit verschiedenen Substanzen aus der Verwandtschaft des Phyllocladan: "Isoph." = Isophyllocladan, "β" = 16β(H)-Phyllocladan, "alpha" = 16α(H)-Phyllocladan, "Deh." = Dehydroabietan, "Sim." = Simonellit. Formeln siehe Fig. 1.

Isokauren (= Cryptomeren) werden angegeben. Im einzelnen finden sich folgende Angaben über das Vorkommen dieser Verbindungen: das ätherische Öl von *Araucaria excelsa*, dem "Baum der Norfolk-Inseln", enthält etwa 19 % Phyllocladen; für die Podocarpaceae werden Kauren, Phyllocladen und Miren angegeben; beim Genus *Phyllocladus* liefern die Phyllokladien ein ätherisches Öl, das bei zwei Arten (*Ph. alpinus* und *Ph. glaucus*) Phyllocladen als Hauptbestandteil enthält, im Falle von *Ph. rhomboidalis* und *Ph. trichomanoides* wurde gleichfalls das Phyllocladen gefunden, im letzteren Falle zusammen mit Isophyllocladen. Im Falle des Genus *Dacrydium* lieferten Öle, die aus beblätterten Zweigen isoliert wurden, bei allen Arten Phyllocladen, das in zwei Fällen (*D. colensoi* und *D. laxifolium*) sogar der Hauptbestandteil war. Bei *D. colensoi* wurde außerdem noch ein geringer Anteil Isophyllocladen identifiziert. Beim Genus *Podocarpus* konnte im ätherischen Öl der Blätter gleichfalls Phyllocladen (*P. ferrugineus*, *P. nivalis*, *P. spicatus* und *P. hallii*) nachgewiesen werden. Innerhalb der Taxodiaceae sind hinsichtlich der Verbindungen der Phyllocladengruppe die beiden Genera *Sciadopitys* und *Cryptomeria* von Interesse. In einer Harzfraktion von *Cryptomeria japonica* (japanisch: "Sugi") wurde der Alkohol Phyllocladanol (Fig. 2, Formel 6) nachgewiesen, der durch Wasserabspaltung zu Phyllocladen (Fig. 2, Formel 7) reagieren kann; Phyllocladanol wurde auch zusammen mit Isophyllocladen in einem methanolischen Holzextrakt dieses Baumes identifiziert. Schließlich sei auch noch *Sciadopitys verticillata* - der Koyamaki-Baum Japans erwähnt, dessen beblätterte Zweige ein ätherisches Öl liefern, das 5 % Phyllocladen enthält.

Interpretation der nachgewiesenen Chemofossilien

Nach den soeben kurz dargestellten Literaturangaben findet sich also weder Phyllocladan noch Dehydroabietan oder Simonellit unter den aus einschlägigen Coniferengattungen beschriebenen Inhaltsstoffen. Es kann daher der Schluß gezogen werden, daß alle diese drei Verbindungen durch diagenetische Prozesse aus dem ursprünglich vorhandenen Phyllocladen und/oder Isophyllocladen - oder vielleicht auch aus Phyllocladanol während der Diagenese entstanden sind. Analog zu ähnlichen Reaktionen (z.B. Diagenese des Phytols - DIDYK et al., 1978) wäre hier als erster Schritt eine Hydrierung bzw. eine Kombination von Wasserabspaltung und Hydrierung anzunehmen; solche Vorgänge müssen in einem anoxischen Milieu erfolgt sein.

Auf jeden Fall steht aber das Phyllocladan samt seinen bei der Diagenese entstehenden Reaktionsprodukten durch die Identität bzw. enge Verwandtschaft der Kohlenstoffgerüste in engster Beziehung zu den weiter oben angeführten, in verschiedensten Vertretern der Coniferopsida vorkommenden, Verbindungen; einschränkend muß allerdings bemerkt werden, daß nach HEGNAUER (1986) Phyllocladen, Isophyllocladen etc. für die Großsystematik der Coniferen wenig interessant sind. Diese

Verbindungen sind vielmehr ein Merkmal von Coniferenblatt- und -rindenölen, sie eignen sich kaum zur Charakteristik von Familien und Gattungen.

Versucht man nunmehr, die mögliche botanische Herkunft dieses merkwürdigen Kohlenwasserstoffs zu beurteilen, kommen sowohl Vertreter der Taxodiaceae als auch der Podocarpaceae in Betracht: allein aus pflanzengeographischen Gründen und aufgrund der paläobotanischen Befunde scheiden die Podocarpaceae wohl aus. *Sciadopitys* hingegen wird z. B. als häufiger Bestandteil miozäner Braunkohlenfloren Europas bezeichnet (Lausitz, Oder, Rheingegend). Eine bestimmte Kohlenvarietät erhielt sogar - aufgrund der häufig vorkommenden, grasähnlichen Nadeln dieses Baumes die Bezeichnung "Graskohle". Andererseits ist auch palynologisch das Vorkommen von *Sciadopitys* gut abgesichert. Hinsichtlich des Belegmaterials gilt ähnliches auch für das Genus *Cryptomeria*; für Österreich sind beide Gattungen belegt (ZETTER, 1988 bzw. pers. Mitt.).

Es scheint also beim derzeitigen Kenntnisstand einigermaßen vertretbar, in Angehörigen der beiden Taxodiaceengenera *Sciadopitys* und/oder *Cryptomeria* die Lieferanten jener Ausgangsprodukte zu sehen, aus denen sich dann während der Diagenese das Phyllocladan gebildet hat. Der Nachweis von "Hartit" bzw. von Phyllocladan wäre dann als ein weiterer Hinweis auf das Vorkommen dieser Gattungen zu werten. Durch die vorliegenden Ergebnisse hätten wir für Österreich also außer für Oberhart bei Gloggnitz und für den Bereich Köflach/Voitsberg nunmehr auch für das Korneuburger Becken zumindest eine dieser beiden Gattungen anzunehmen.

Beziehungen zum Köflachit

Bei der Analyse der Kohleproben aus dem Korneuburger Becken ergaben sich wie bereits erwähnt - immer wieder Beziehungen zum Köflachit, einem gewöhnlich als Harz bezeichneten organischen Mineral aus der Steiermark. Neuere Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß Köflachit (zumindest zum Großteil) ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen darstellt (VÁVRA, 1993). Er enthält jedenfalls als einen der Hauptbestandteile Phyllocladan; drei weitere der in ihm nachweisbaren Kohlenwasserstoffe (Dehydroabietan, Simonellit und Reten) können als Diageneseprodukte dieser Verbindung gedeutet werden. Dies ist aber keineswegs zwingend; Reten kann nämlich auch von Harzsäuren (vor allem von solchen der Abietansäuregruppe) abgeleitet werden. Dies ist ein bereits seit langem bekannter Prozeß (z. B. STREIBL & HEROUT, 1969 sowie SKRIGAN, 1964). Der als weiteres Produkt der Decarboxylierung von Abietinsäure auftretende Fichtelit konnte im Köflachit allerdings nicht nachgewiesen werden. Reten ein in Torfen, Ligniten und Braunkohlen weit verbreiteter Kohlenwasserstoff konnte dagegen in den Proben aus dem Korneuburger Becken nicht nachgewiesen werden; dies kann man wohl so deuten, daß die Diagenese hier ein geringeres Ausmaß erreicht hatte als im Köflach/Voitsberger Kohlerevier.

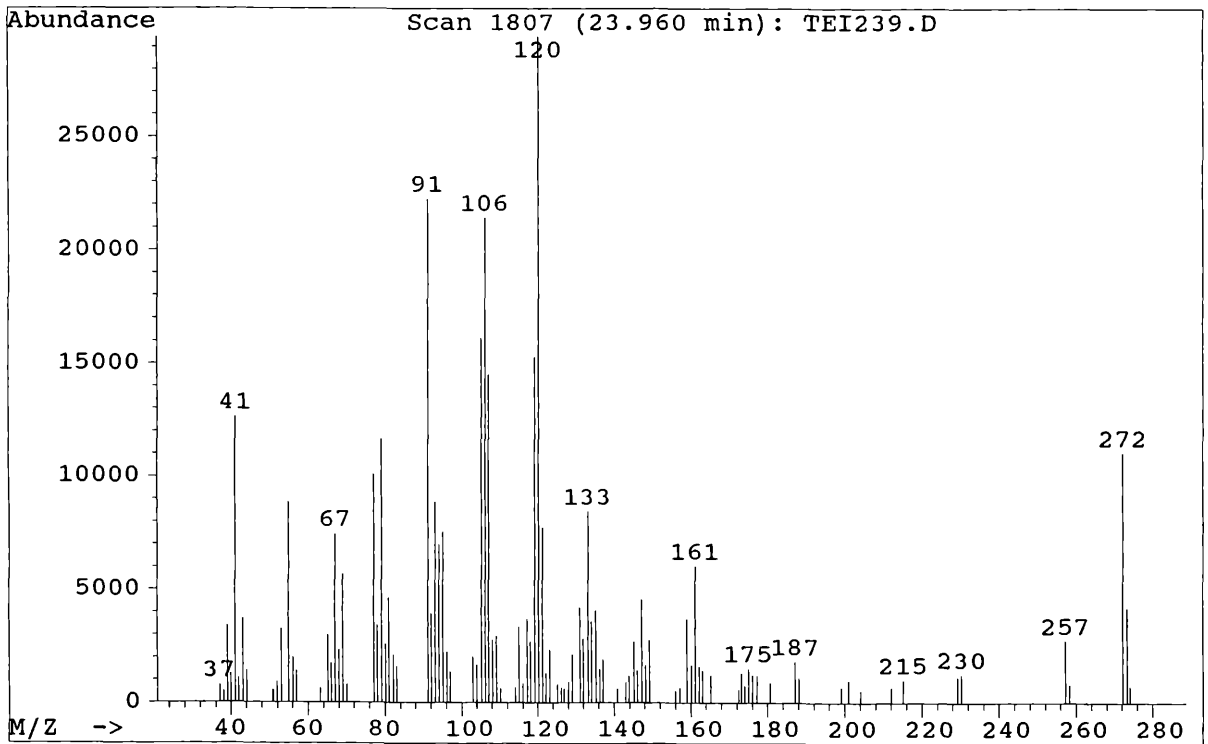
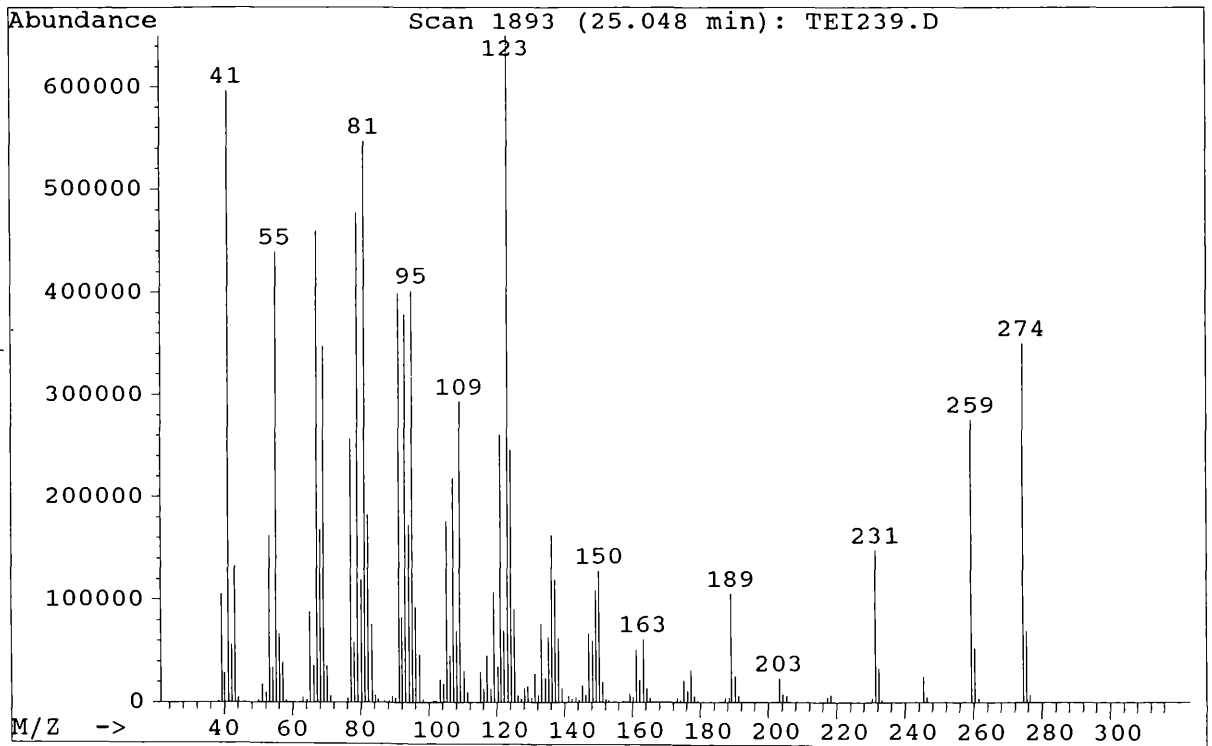


Fig. 4: Massenspektren von Phyllocladan (oben) und Isophyllocladan (unten).

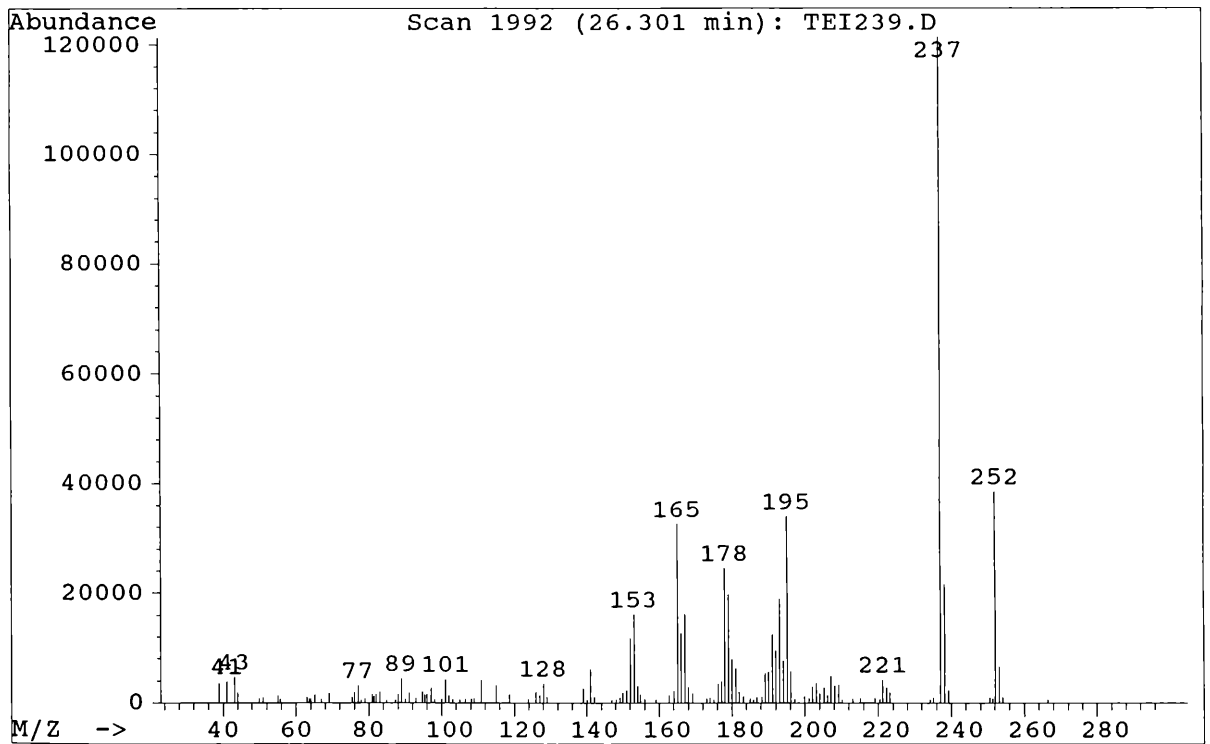
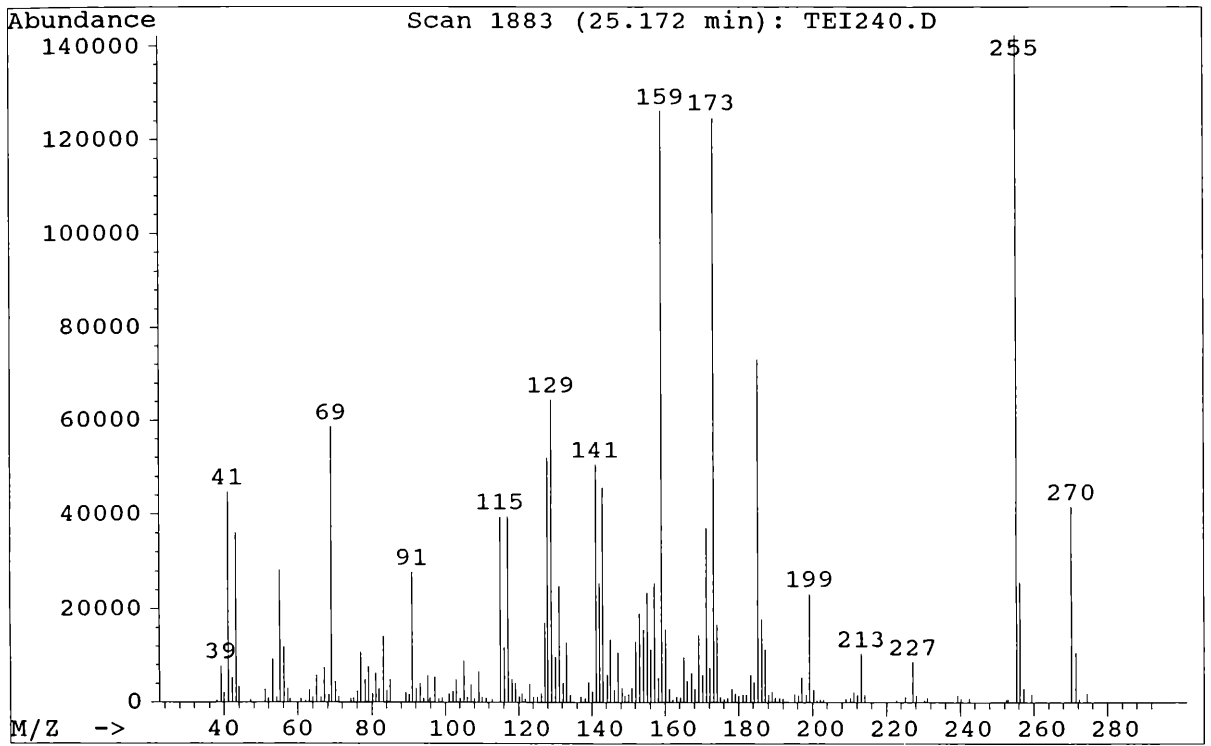


Fig. 5: Massenspektren von Dehydroabietan (oben) und Simonellit (unten).

n-Alkane aus gagatartiger Kohle

Bei den drei n-Alkanen (Tricosan, Pentacosan und Heptacosan), die aufgrund der Massenspektren und der entsprechenden Retentionszeiten aus der bereits erwähnten gagatartigen Kohleprobe identifiziert werden konnten, handelt es sich um ungeradzahlige, gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie sie für pflanzliche Wachse als typisch gelten (vgl. ENGEL & MACKO, 1993). Ob es sich dabei um bereits ursprünglich in Wachsen vorhandene Kohlenwasserstoffe handelt oder ob sie während der Diagenese etwa durch Decarboxylierung entsprechender Fettsäuren (z.B. Lignocerin- und Cerotinsäure) gebildet wurden, muß dahingestellt bleiben.

Experimentelles

Die eingewogenen Proben (meist etwa 0,4 - 3,9 g) wurden in Methylenchlorid jeweils eine Stunde am Rückfluß erhitzt und die so erhaltene Lösung filtriert und ohne jegliche Vortrennung für die Gaschromatographie verwendet. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte überwiegend unter Verwendung einer eigens angelegten Sammlung von Vergleichsspektren verschiedener Inhaltsstoffe von Harzen und Kohlen, fallweise auch unter Verwendung der "WILEY-Bibliothek" der Fa. HEWLETT PACKARD bzw. durch Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Spektren (PHILP, 1985).

Gaschromatographie

Säule: HP-1 (Methylsilikongummi, "cross-linked")
12 m x 0,2 mm x 0,33 µm Film

Trägergas: Helium (30 psi)

Einspritzblock: 250° C

Ofen: Anfangstemperatur: 60° C

Anfangszeit: 2 Minuten

Anstieg: 6° C / Minute

Endtemperatur: 250° C

Massenspektrometer

Transfer Line: 280° C

Massenbereich: 35 - 520

Sampling: 2

Threshold: 400

Gerätekonfiguration: (HEWLETT-PACKARD)

GC 5890, Series II

Automat. Probengeber: 7673

MSD: 5971 A

Rechner: Vectra QS/20

Danksagung

Herrn Dr. W. Sovis (Stockerau) sowie Herrn W. Luft (Wien) bin ich für die leihweise Überlassung des Probenmaterials zu Dank verpflichtet. Großen Dank schulde ich auch Frau Clivia Hejny für das Anlegen und den Ausbau der Sammlung von Vergleichsspektren; die

Arbeiten wurden von der Gemeinde Wien im Rahmen des Projektes "Organische Geochemie fossiler Harze und anderer organischer Minerale unter Berücksichtigung entsprechender Inhaltsstoffe einheimischer Kohlen" finanziell unterstützt.

Literaturzitate

- ALEXANDER, G., HAZAI, I., GRIMALT, J., & ALBAIGÉS, J. (1987): Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 2065 - 2073; Oxford.
- BRIGGS, L.H. (1937): The identity of dihydrophyllocladen with iosene. — *J. Chem. Soc.*, **1937**: 1035 - 1036; London.
- DIDYK, B.M., SIMONEIT, B.R.T., BRASELL, S., C., and EGLINTON, G. (1978): Organic geochemical indicators on palaeoenvironmental conditions of sedimentation. — *Nature*, **272**: 216 - 222; London.
- ENGEL, M.H. & MACKO, St.A. (1993): *Organic Geochemistry. Principles and Applications.* — 861 S. (Plenum); New York.
- GRIMALT, J.O., ALEXANDER, G., HAZAI, I. & MINK, G. (1990): The Isomerization and Aromatization of 16 α (H)-Phyllocladane in Sedimentary Environments. — *Naturwiss.*, **77**: 534 - 536; Berlin.
- HADINGER, W. (1841): Ueber den Hartit, eine neue Species aus der Ordnung der Erdharze. — *Poggendorff's Ann. Phys. Chem.*, **54**: 261 - 265; Leipzig.
- HATLE, E. (1885): Die Minerale des Herzogthums Steiermark. — 212 S. (Leuschner & Lubensky); Graz.
- HEGNAUER, R. (1962): *Chemotaxonomie der Pflanzen. Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe, Band 1, Thalophyten, Bryophyten, Pteridophyten und Gymnospermen: 5 - 517* (Birkhäuser); Basel.
- HEGNAUER, R. (1986): *Chemotaxonomie der Pflanzen. Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe, Band 7, Nachträge zu Band 1 und Band 2.* — 804 S. (Birkhäuser); Basel.
- HEY, M.H. (1962): *An Index of Mineral Species & Varieties arranged chemically.* 2nd ed. — 728 S. (British Museum); London.
- PHILP, R.P. (1985): Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra. — In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*, **23**: 1 - 294 (Elsevier); Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo.
- ROLLE, F. (1856): Die tertiären und diluvialen Ablagerungen in der Gegend zwischen Graz, Köflach, Schwanberg und Ehrenhausen in Steiermark. — *Jb. k.k. Geol. Reichsanst.*, **7**: 35 - 602; Wien.
- RUMPF, J. (1869): Ueber den Hartit aus der Kohle von Oberdorf und den angrenzenden Gebieten von Voits-

- berg und Köflach in Steiermark. — Sitzber. k. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., **60** (2): 91 - 100; Wien.
- RUMPF, J. (1870): Mineralogische Notizen aus dem steierm. Landes-Museum. Ueber neuere Mineralfunde im tertiären Kohlenbecken von Voitsberg-Lankowitz. 1. Ein flüssiges Harz aus der Kohle. 2. Hartit aus der Kohle. 3. Rotheisensteinkugeln aus dem Hangendthone. 4. Siderit in der Kohle. 5. Quarzdrusen in der Kohle. — Mitt. naturwiss. Ver. Steiermark, **1870**: 204 - 214; Graz.
- SKRIGAN, A.I. (1964): Preparation and utilisation of fichtelite and retene. — Tr. Vses. Nauchn.-Tekhn. Soveshch., **1963**: 108 - 115; [Chem. Abstr. **62**, 10664 S. (1965)].
- SOVIS, W. (1987): Projekt "Teiritzberg" Fossilien aus dem Karpat des Korneuburger Beckens. — 25 S., 14 Abb.; Stockerau.
- SOLTYS, A. (1929): Über das Josen, einen neuen Kohlenwasserstoff aus steirischen Braunkohlen. — Mh. Chem.: 53 - 54, 175 - 184; Wien.
- STREIBL, M. & HEROUT, V. (1969): Terpenoids Especially Oxygenated Mono-, Sesqui-, Di-, and Triterpenes. — In: EGLINTON, G. & MURPHY, M.T.J. (eds.). Organic Geochemistry. Methods and Results: 401 - 424 (Springer); Berlin-Heidelberg-New York.
- STREIBL, M., KRISTIN, M., KRUPCIK, J. & STRANSKY, K. (1972): Investigations of the chemical composition of Novaky brown coal. VI. On the chemical composition of brown coals. XII Occurrence of α -phyllocladane (isosene) in Slovakian lignite. — An. Quim., **68**: 879 - 882.
- VÁVRA, N. (1993): Organische Mineralien aus der Steiermark, I. (Hartit, Köflachit, Retinit, Trinkerit). — Matrixx, **2**: 24 - 38; Graz.
- ZETTER, R. (1988): Bemerkungen zur Mikroflora der Kohleschichten im Bereich der südburgenländischen Schwelle. — Biol. Forschg. stat. Burgenland Ber., **68**: 159 - 166; Illmitz.