

**EINE MINERALOGISCHE BESONDERHEIT AUS DEM LAMMERTAL, SALZBURG/ÖSTERREICH
– FOSSILE HARZE AUS DER UNTERKREIDE**

**A MINERALOGICAL SPECIALTY FROM LAMMER VALLEY, SALZBURG/AUSTRIA -
FOSSIL RESIN FROM THE LOWER CRETACEOUS**

Waltraud Winkler⁽¹⁾

ZUSAMMENFASSUNG

Fossile Harze und ihre Einschlüsse üben schon lange eine Faszination auf Wissenschaftler, Sammler und interessierte Laien gleichermaßen aus. Die Funde aus der Nähe von Golling/Salzburg sind deshalb so außergewöhnlich, weil sie zu den ältesten fossilen Harzen der Welt zählen und damit seltene Einblicke in den damaligen Lebensraum gewähren. Es existieren verschiedene Farbvarietäten mit einem Reichtum an mikroskopisch kleinen Einschlüssen. FT-Raman-Spektroskopie liefert einen neuen Aspekt in den Untersuchungen an den Gollinger Harzen.

ABSTRACT

Fossil resins and their inclusions have equally fascinated scientists, collectors and the interested public for a long time. The finds near Golling/Salzburg are exceptional as they are among the oldest fossil resins in the world and therefore provide rare insight into the past habitat. Different colour varieties with a plethora of microscopically small inclusions exist. New aspects in the research on the resins from Golling have been won by FT-Raman-spectroscopy.

I. GEOLOGISCH-PETROGRAPHISCHES UMFELD

Bereits 1885 wurden die ersten geologischen Wanderrouten zwischen Grubach und dem Lammertal beschrieben, was die geologische Besonderheit dieser Region schon damals zum Ausdruck brachte (Fugger, Kastner 1885). Plöchinger (1968) erwähnt zwar Bernsteinspuren in den Kohleschieferlagen, aber die erste Beschreibung der fossilen Harze aus Golling erfolgte erst 1968 (Strasser 1968). Im Jahr 1962 hatte er bereits die ersten Stücke des Materials geborgen, das die einheimische Bevölkerung wegen dem leicht schwefeligen Geruch als „Ölschwefel“ bezeichnete. Gefunden wurden die Harze in einem kohleführenden Mergel, der in den Sandsteinen der Roßfeld-Schichten eingebettet war. Ursprünglich wurden sie dem Jura zugeordnet, was jedoch bald auf unterkretazische Herkunft (Roßfeld-Schichten) mit einem Alter von 120 bis 130 Millionen Jahren korrigiert wurde (Plöchinger 1968, Strasser 1968, 1989).

1979 wurden für einen Güterweg nahe der Putzenkapelle am Lienbach Sprengungen durchgeführt, dabei wurden größere Mengen Gestein bewegt und somit weitere fossile Harze freigelegt. Ein intensiver Abbau erfolgte bis 1982, die Fundstelle wurde danach rekultiviert (Fischer 1982).

Die Stratigraphie der Roßfeld-Formation, im Westen vom Saalach-Tal und im Osten von der Traun begrenzt, wurde als fortschreitende Tiefseerinnenfazies beschrieben, mit Detritustransport aus dem Süden. Turbitite, syndimentäre Falten und Olistostrome dokumentieren eine Gleitbewegung (Del-Negro 1983; Faupl, Tollmann 1979; Tollmann 1985).

II. FARBVARIETÄTEN UND FUNDGRÖSSEN

Innerhalb der Fundstelle wurden verschiedene Farbvarietäten des Harzes gefunden. Die Palette reicht von ganz klaren, dunkelbraunen, fast schwarzen (Abb. 1) bis zu matten, hellbraunen und bis zu milchig-braunen Farben (Abb. 2). Weiters wurde eine kräftig rote Variante (Abb. 3) gefunden; diese war jedoch nur auf einen kleinen Bereich der Fundstelle beschränkt (pers. Mitt. Hr. Fischer). Die braunen Harze sind in kohlereiches Material eingebettet, die roten Harze jedoch in lepidokrokitreiches Material.

¹⁾ Mag. Dr. rer. nat. Waltraud Winkler, Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg, Austria (Tel.: +43-662-8044-5457; FAX: +43-662-8044-622; e-mail: waltraud.winkler@sbg.ac.at)

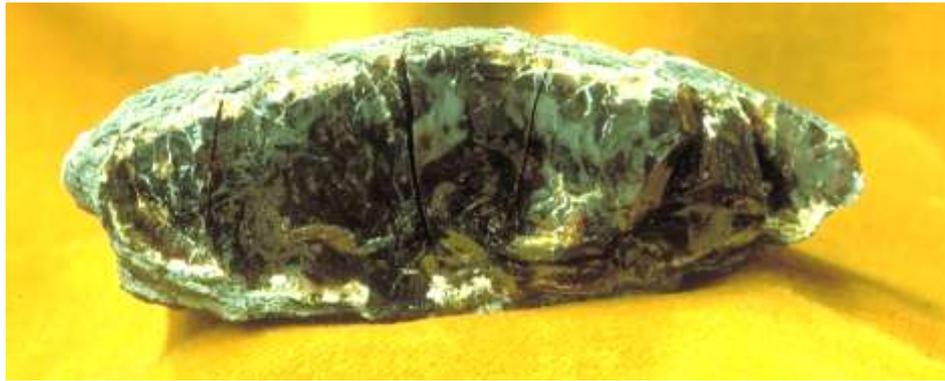


Abb. 1: Dunkelbraunes fossiles Harz aus Golling; 9 cm

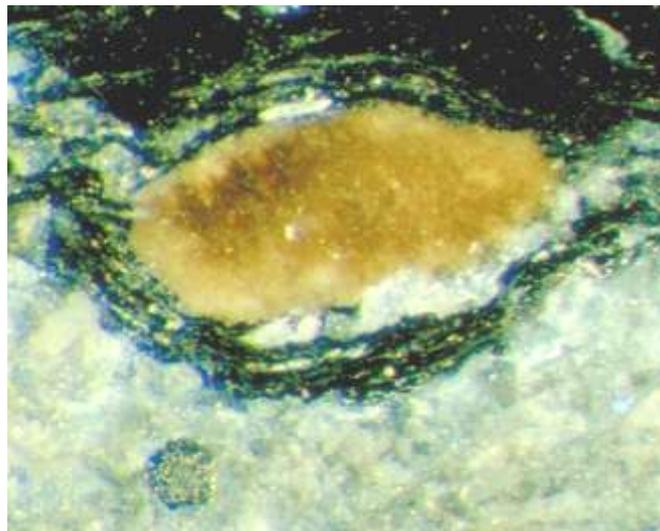


Abb. 2: Milchig-braunes Harz mit kohlereicher Umgebung; Detail aus einem Dünnschliff, 2 mm

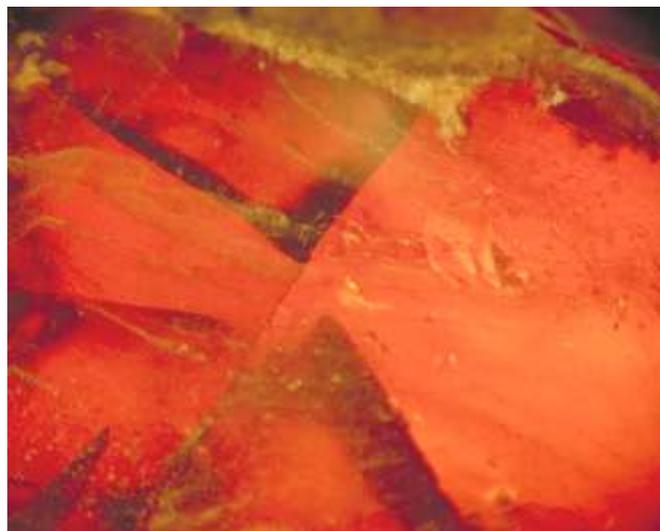


Abb. 3: Rote Harzvariante; Detailaufnahme 40-fach, Durchlicht

Die geborgenen Stücke weisen meist laibchenartige Form auf und haben Durchmesser von wenigen Zentimetern bis zu mehreren Dezimetern. Im Gegensatz dazu sind aber auch nur wenige Millimeter große Stücke, zwischen Kohleschichten im Gestein eingebettet, zu finden. Das größte in dieser Lagerstätte gefundene Stück mit einem Gewicht von 4,6 kg ist derzeit als Leihgabe im Museum Hüttau ausgestellt.

III. EINSCHLÜSSE IM FOSSILEN HARZ

Anorganische und organische Einschlüsse

Neben den anorganischen Einschlüssen (Pyrit, Calcit, aber auch Riss- und Hohlraumfüllungen aus Quarz in Form von Achat und Chalcedon) wurde besonderes Augenmerk auf die organischen Einschlüsse gelegt, weil tierische oder pflanzliche Überreste aus einem ca. 125 Millionen Jahre alten Harz wichtige Aufschlüsse über die damaligen Lebensgemeinschaften geben könnten.

Fauna des Gollinger Harzes

Sehr lange wurden nur fragmentarisch tierische Einschlüsse gefunden, was man durch einen fast explosiven Ausstoß von Harz zu erklären versuchte, bzw. nahm man an, dass sich das Harz in Taschen im Stamm ansammelte und deshalb keine Lebewesen darin gefunden werden konnten. Eine andere Theorie besagt, dass durch eine nachträgliche Erwärmung des Harzes die ursprünglich vorhandenen Einschlüsse zerstört wurden (Schlee 1984, 1985). Ganzelewski (1996) und Krumbiegel, Krumbiegel (1994) widerlegten jedoch in ihren Publikationen die Theorie des explosiven Harzausstoßes und beschreiben verschiedene andere Arten der Harzbildung, ohne dass es direkt mit der Außenwelt in Kontakt gekommen sein musste.

Aus der Tierwelt sind inzwischen einige Inklusionen dokumentiert. Ein männlicher Vertreter der *Ceratopogonidae* (0,9 mm) und ein Exemplar von *Hymenoptera* (2 mm) wurden von Schlee (1984) bestimmt.

Borkent (1997) beschreibt den Fund von Diptera, darunter ein männliches Erwachsenen von *Minyohelea casca*, das nur von der Typlokalität Golling bekannt ist. Außerdem konnte er einen Vertreter der Porricondylinae in mittelmäßigem Erhaltungszustand, einen männlichen Vertreter der Chironomidae in schlechtem Erhaltungszustand und zwei nicht zuordenbare Beinfragmente beschreiben.

Flora des Gollinger Harzes

Die Beobachtungen an verschiedenen polierten Schliffen von bisher nicht untersuchtem Harzmaterial gaben Einblick in einen großen Reichtum an Mikrofossilien, jedoch keine tierischen Einschlüsse. Die Mikrofossilien, die man in den Schliffen finden konnte, umspannen einen Größenbereich von knapp unter 10 µm bis größer als 50 µm, wobei die Vielzahl an verschiedenen Einschlussbildern bemerkenswert ist. Viele dieser kleinen Einschlüsse folgen offensichtlich einer Flussrichtung, die auch unter UV-Licht eindeutig zu erkennen ist. Entweder ist diese auf den ursprünglichen Harzfluss zurückzuführen, oder auf eine Durchbewegung des frischen Harzes bzw. eines nachträglich wieder erweichten Harzes (Abb. 4). Die Mikroeingüsse könnten als Pilzhyphen und Sporangien interpretiert werden (Abb. 5), Vergleiche mit der Wealden-Flora ergaben jedoch keine brauchbaren Resultate (vgl. Nissenbaum, Horowitz 1992, Oldham 1976). Ein Einschluss wurde als Holzfragment identifiziert (pers. Mitt. Fr. Dr. Draxler) (Abb. 6). Mit Sicherheit stammen die pflanzlichen Reste jedoch von Gymnospermen, denn die Angiospermen haben sich erst später im Lauf der Evolution entwickelt. Basierend auf verschiedenen chemischen Untersuchungen grenzt Vávra (1982, 1993, 1996) die Herkunft des Harzes auf die Araucariaceae ein.



Abb. 4: Mikrofossilien im Harzfluss, eingepoliert; Bildhöhe ca. 2 mm



Abb. 5: Mikrofossilien; Vergrößerung 100-fach

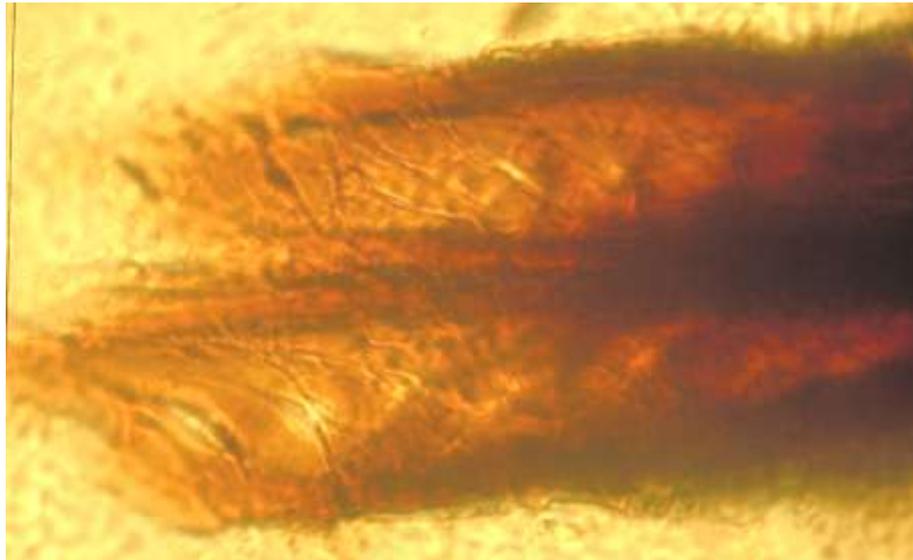


Abb. 6: Holzfragment; ca. 60 μm

IV. FT-Raman-Spektroskopie

Aktuelle ramanspektroskopische Untersuchungen haben einen weiteren Aspekt, zusätzlich zu den mikroskopischen Untersuchungen, betrachtet. Die besten Messergebnisse konnten mit FT-Raman-Spektroskopie erzielt werden, weil mit dieser Methode die sehr starke Fluoreszenz während der Lasereinstrahlung unterdrückt wird. Weitere große Vorteile der Raman-Spektroskopie sind die Zerstörungsfreiheit der Methode sowie die Möglichkeit Rohstücke oder Schlifflinien bis zu wenigen Millimeter Größe zu messen. Die Probe muss weder in irgendeiner Weise speziell vorbehandelt bzw. bedampft werden. Für die Messungen stand ein Bruker IFS66-Gerät mit FRA106 Raman-Zusatzmodul und einer Anregungswellenlänge von 1064 nm zur Verfügung.

Vergleiche des Gollinger Harzes mit anderen verschiedenen altrigen fossilen Harzen aus dem baltischen Raum, der Dominikanischen Republik, aber auch vielen kleinen, lokal sehr begrenzten in- und ausländischen Vorkommen, haben eine relative Altersdatierung möglich gemacht, die aus dem Plot von Bandenintensitäten abgelesen werden kann. Die Änderung der Bandenintensität im Bereich um 1646 cm^{-1} (eine $\nu(\text{C}=\text{C})$ Streckschwingung) in Relation zur Bande bei ca. 1440 cm^{-1} ergibt sich aus dem Grad der Polymerisation der Harze. Je älter das Harz, desto höher der Grad der Polymerisation und damit ist eine relativ niedrige Bande bei ca. 1646 cm^{-1} die Folge (Winkler et al. 1998a, b; 1999; 2000a, b, c; 2001; 2003; Winkler, Kirchner 2001). Die Aussagen, die aus der Raman-Spektroskopie für die Gollinger Harze getroffen werden konnten, stimmen sehr gut mit der stratigraphischen Zuordnung, aber auch mit der chemischen Charakterisierung der Harze überein (Abb. 7).

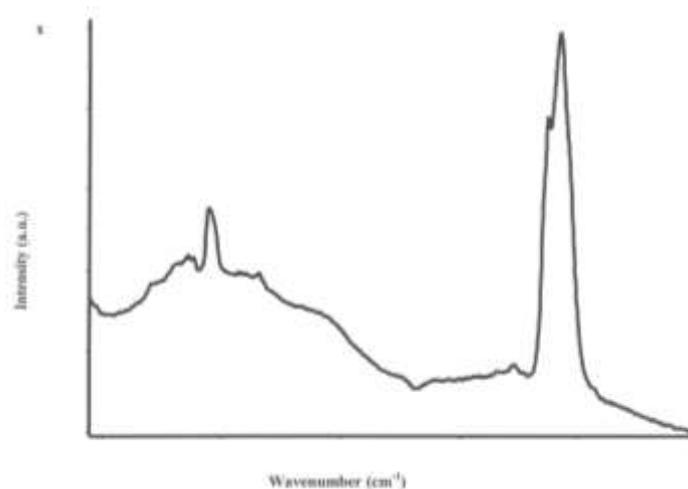


Abb. 7: FT-Raman-Spektrum eines hellbraunen Gollinger Harzes, 1000 Akkumulationen, 100 mW

V. DANK

Die Autorin dankt Herrn G. Fischer und Herrn W. Waldhör für die Überlassung von Probenmaterial. Für die Möglichkeiten der Nutzung der wissenschaftlichen Geräte ergeht der Dank an das Institut für Mineralogie und das Institut für Physik und Biophysik, Universität Salzburg.

ANHANG I: LITERATUR

- Borkent A. 1997. Upper and Lower Cretaceous Biting Midges (Ceratopogonidae: Diptera) from Hungarian and Austrian Amber and the Koonwara Fossil Bed of Australia. *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Series B* **249**, 10p.
- Del-Negro W. 1983. *Geologie des Landes Salzburg*. Salzburg: Schriftenreihe des Landespressebüros.
- Faupl P., Tollmann A. 1979. Die Roßfeldschichten: Ein Beispiel für Sedimentation im Bereich einer tektonisch aktiven Tiefseerinne aus der kalkalpinen Unterkreide. *Geologische Rundschau* **68**, 93-120; Stuttgart.
- Fischer G. 1982. Harzfunde aus der Unterkreide von Golling, Salzburg. *Pyrit* **2**, 14-16, Steyr.
- Fugger E., Kastner C. 1885. *Naturwissenschaftliche Studien und Beobachtungen aus und über Salzburg*. Salzburg: Herm Kerber.
- Ganzelewski M. 1996. Aussehen und Eigenschaften von "Bernstein". In *Bernstein – Tränen der Götter*, ed. M. Ganzelewski und R. Slotta, 19-26. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum.
- Krumbiegel G., Krumbiegel B. 1994. *Bernstein – Fossile Harze aus aller Welt. Fossilien Sonderband 7*. Weinstadt: Goldschneck, 110 p.
- Nissenbaum A., Horowitz A. 1992. The Levantine amber belt. *Journal of African Earth Sciences* **14(2)**, 296-300.
- Oldham T.C.B. 1976. Flora of the Wealden Plant Debris Beds of England. *Palaeontology* **19(3)**, 437-502.
- Plöchinger B. 1968. Die Hallstätter Deckscholle östlich von Kuchl/Salzburg und ihre in das Aptien reichende Roßfeldschichten-Unterlage. *Verh. Geol. B.-A.*, 80-86, Wien.
- Schlee D. 1984. Notizen über einige Bernsteine und Kopale aus aller Welt. In *Bernstein-Neuigkeiten*, ed. Staatliches Museum für Naturkunde in Stuttgart und Gesellschaft zur Förderung des Naturkundemuseums in Stuttgart, *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Series C, Vol. 18*, 29-37. Stuttgart: Calwer.
- Schlee D. 1985. Der österreichische Bernstein von Golling. *Goldschmiede Zeitung* **8**, 70-73.
- Strasser A. 1968. Über den Neufund eines fossilen Harzes in der Weitenau bei Golling/Salzburg. *Der Aufschluß* **19**, 17.
- Strasser A. 1989. *Die Minerale Salzburgs*. Salzburg: Druckhaus Salzburg.
- Tollmann A. 1985. *Geologie von Österreich. Band II. Außerzentralalpiner Anteil*. Deuticke, Wien.
- Vávra N. 1982. Bernstein und andere fossile Harze. *Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft* **31(4)**, 213-254.
- Vávra N. 1993. Chemical Characterization of Fossil Resins ("Amber") - A Critical Review of Methods, Problems and Possibilities: Determination of Mineral Species, Botanical Sources and Geographical Attribution. *Abh. Geol. B.-A.* **49**, 147-157, Wien.
- Vávra N. 1996. Fossile Harze aus dem alpinen Mesozoikum. In *Bernstein – Tränen der Götter*, ed. M. Ganzelewski und R. Slotta, 351-356. Bochum: Deutsches Bergbau-Museum.
- Winkler W., Kirchner E. Ch., Musso M., Asenbaum A. 2000a. Raman spectroscopic documentation of maturation processes in natural resins. *Proceedings of the Seventeenth International Conference on Raman Spectroscopy* (eds. S.-L. Zhang und B.-F. Zhu), Aug. 20-25, 2000 Beijing/China, Wiley&Sons, Chichester, 642-643.
- Winkler W., Kirchner E. Ch. 2001. Petrographical data on the Lower Cretaceous fossil resin deposit, Golling/Salzburg. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **146**, 320-322, Wien.
- Winkler W., Kirchner E. Ch., Asenbaum A., Musso M. 2001. A Raman spectroscopic approach to the maturation process of fossil resins. *Journal of Raman Spectroscopy* **32**, 59-63.
- Winkler W., Kirchner E. Ch., Musso M., Asenbaum A. 1998a. Untersuchungen an fossilen und rezenten Harzen mittels Raman-Spektroskopie. *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft* **143**, 398-401, Wien.
- Winkler W., Kirchner E. Ch., Musso M., Asenbaum A. 1999. Untersuchungen an fossilen und rezenten Harzen – erste Ergebnisse. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beihefte zum European Journal of Mineralogy* **11(1)**, 246.
- Winkler W., Kirchner E. Ch., Musso M., Asenbaum A. 2000b. Raman spectroscopic documentation of maturation processes in natural resins. *Österreichische Physikalische Gesellschaft, 50. Jahrestagung*, 25.-29. September 2000, Graz, 217.

- Winkler W., Kirchner E. Ch., Musso M., Asenbaum A. 2000c. Maturation Processes of Natural Resins – a Possible Way of Illustration. In Applied mineralogy in Research, Economy, Technology, Ecology and Culture. Proceedings of the 6th international congress ICAM 2000, (eds. D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R.B. Heimann, H. Pentinghaus), 13-21 July 2000 Göttingen, Balkema, Rotterdam, 939-942.
- Winkler W., Musso M., Kirchner E. Ch. 2003. Fourier transform Raman spectroscopic data on the fossil resin siegburgite. *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 157-162.
- Winkler W., Musso M., Kirchner E.Ch., Asenbaum, A. 1998b. Raman spectroscopic studies of various fossil and recent resin samples. In: A.M. Heyns (ed.) Proceedings of the Sixteenth International Conference on Raman Spectroscopy, September 6-11, 1998, Cape Town, South Africa. John Wiley and Sons, Chichester, 604-605.