

# **Ixolyt und Jaulingit – zwei „Mineralien“ der „Phyllocladan-Gruppe“ aus dem Neogen Österreichs**

Norbert VÁVRA<sup>1)</sup>

Die Ergebnisse einer Revision von zwei organischen „Mineralien“ aus dem Neogen Niederösterreichs (Ixolyt und Jaulingit) werden zusammenfassend dargestellt. Beide erwiesen sich als Gemische unterschiedlicher Substanzen, wobei das  $\alpha$ -Phyllocladan jeweils Hauptbestandteil war. Daher wird auch der Hartit (=  $\alpha$ -Phyllocladan) in die Untersuchungen zu Vergleichszwecken einbezogen; die Bedeutung dieser Substanz als „Chemofossil“ und ihr möglicher botanischer Ursprung werden diskutiert.

**VÁVRA N., 2013: Ixolyte and Jaulingite: two “minerals” of the “Phyllocladane group” from the Neogene in Austria.**

Results of a revision of two organic „minerals“ from the Neogene of Lower Austria (Ixolyte and Jaulingite) are summarized. Both could be shown to be mixtures of various compounds,  $\alpha$ -phyllocladane being the main constituent in each of them. Therefore Hartite (=  $\alpha$ -phyllocladane) has also been included in these studies for sake of comparison; the significance of this compound as a ‘biomarker’ and its possible botanical origin are discussed.

**Keywords:** Ixolyt (also: Ixolith, Ixolithe, Ixolythe, Ixolyth, Ixolyte), Jaulingit, Hartit, Chemofossils, Gas Chromatography, Mass Spectrometry.

## **Einleitung**

Die Feststellung, Österreich sei ein Land „reich an armen Fundstellen“ gilt unter anderem auch für die sogenannten „Organischen Mineralien“. So hat beispielsweise Hartit – ein auch im strengen Sinne als Mineral anzusprechender Kohlenwasserstoff (Phyllocladan) - im Neogen der Gegend von Gloggnitz (Niederösterreich) sein Typusgebiet und wurde erst in jüngerer Zeit gründlich revidiert (BOUŠKA et al., 1998); Ixolyt und Jaulingit, zwei des öfteren als fossile Harze erwähnte organische Materialien, die gleichfalls dem Neogen Niederösterreichs entstammen, sind zwar in jüngerer Zeit ebenfalls bereits revidiert worden, einzelne Ergebnisse sind aber bisher nur am Rande, in z. T. nicht ganz leicht zugängigen Veröffentlichungen (siehe VÁVRA, 2004, 2005) publiziert worden. Die folgende Arbeit soll daher eine gründliche, zusammenfassende Darstellung dieses Problemkreises vor einem entsprechenden, etwas erweiterten Hintergrund bringen.

HADINGER (1842) benannte eine organische Substanz aus dem Kohlebergbau von Oberhart bei Gloggnitz aufgrund ihres merkwürdigen Verhaltens beim Schmelzen („bei der Auflösung durch Wärme, zähe zu seyn“) als Ixolyt (abgeleitet von  $\lambda\omega$  – „ich löse auf“ – und  $\tau\acute{\iota}\varsigma$  – Vogelleim). Er erwähnt ferner, dass es augenscheinlich sei, dass dieses Material einst geschmolzen oder flüssig war, was er aus blasenförmigen, eingeschlossenen Hohlräumen folgerte. Er hatte diese Substanz schon ein Jahr zuvor bei seiner Beschreibung des Hartit (HADINGER, 1841) einigermaßen charakterisiert, allerdings ohne einen Mineralnamen vorzuschlagen. Er bezeichnet sie als ein weiteres Mineral „aus dem Geschlecht der Erdharze“, welche die „Längen- und Quersprünge in bituminösem Holze“ ausfüllt. Die Farbe beschreibt er als hyazinthrot, das durch Zerreiben erhaltene Pulver als ockergelb und gelblich-

1) Herrn Univ.-Prof. Dr. J. ZEMANN zum 90. Geburtstag gewidmet.

braun. Als Spezifisches Gewicht gibt er 1,008, als Härte 1,0 an; besonders hervorgehoben wird ein deutlicher Fettglanz sowie das Verhalten beim Schmelzen: es erweicht bei 76 °C, ist aber noch bei 100 °C zähe und fadenziehend. Funde dieser merkwürdigen Substanz wurden in den folgenden Jahrzehnten nur sehr selten mitgeteilt: MEIXNER (1957: 114 f.) erwähnt sie aufgrund älterer Angaben aus St. Stefan im Lavantthal (Kärnten), TAUCHER & HOLLERER (2001) berichten das Vorkommen von Ixolyt schließlich auch für die Steiermark. Andere Autoren (z. B. KAUNHOWEN (1928: 515 f.), SIGMUND, 1937; EXEL, 1993: 207 f.) bringen nur kurze Erwähnungen bzw. wiederholen ältere Angaben. Die Harz-Natur dieses Materials wurde von einer ganzen Reihe von Autoren in Zweifel gezogen: DANA (1892:1001 f), HINTZE (1933: 1441–1442 f) und HEY (1962) seien hier genannt.

Die Annahme, dass es sich beim Ixolyt um ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen handelt, konnte schließlich durch Revision von authentischem Material (VÁVRA, 2004) bestätigt werden. In diesem Gemisch stellt Phyllocladan (= Hartit) den Hauptbestandteil dar (siehe das Chromatogramm in Abb. 2). Daher wurde Ixolyt in der Folge – gemeinsam mit Hartit, Jaulingit und Köflachit – einer sog. „Phyllocladan-Gruppe“ zugeordnet (VÁVRA, 2005). Einzelheiten finden sich in den beiden Tabellen 2 und 4.

## Hartit

Da beide hier näher charakterisierten Mineralien – Ixolyt ebenso wie Jaulingit – als Hartit-haltige Gemische identifiziert werden konnten, soll hier auch der Hartit selbst kurz vorgestellt werden; noch dazu ist ja sein Typusgebiet mit dem des Ixolyt identisch. Mit dem Mineralnamen „Hartit“ bezeichnet man einen ganz bestimmten Kohlenwasserstoff, ein tetrazyklisches Diterpan, das mit einem Trivialnamen als „Phyllocladan“ (genauer:  $\alpha$ -Dihydrophyllocladan oder 16 $\alpha$ (H)-Phyllocladan) bezeichnet wird (Abb. 5, 1). Bei dieser Substanz handelt es sich um ein in neogenen Kohlelagerstätten recht weit verbreitetes „Chemofossil“ (= „biomarker“), das auch als Mineral mehrfach gefunden und beschrieben wurde (z. B. Hofmannit, Branchit, etc.). Diese z. T. auch in gut charakterisierbaren Kristallen auftretende Substanz wurde von HÄIDINGER (1841) unter der Bezeichnung „Hartit“ erstmals aus dem Lignit von Oberhart bei Gloggnitz als „scheererit-artiges“, neues Mineral beschrieben. Der Fund stammt also offensichtlich aus dem ersten Betriebsjahr dieses Kohlevorkommens und wurde als eine Substanz beschrieben, die Risse in fossilem Holz ausfüllt und in bis zu einem halben Zoll großen, tafelförmigen „Individuen“ vorlag. HÄIDINGER (loc.cit.) betont die gute Spaltbarkeit, gibt eine Härte von 1 und eine Dichte von 1,046 an; als Farbe nennt er weiß, den Glanz beschreibt er als schwach fettartig, den Bruch als muscheliger, die Durchsichtigkeit entspricht nach seiner Angabe ungefähr einem weißen Wachs. Der von ihm angegebene Schmelzpunkt (74 °C) beweist auch, dass ihm tatsächlich sehr reines Material vorgelegen hat. Weitere Literatur bzw. Angaben zur Erforschungsgeschichte dieser Substanz finden sich bei VÁVRA (2005: 271 f) und sollen hier nicht in allen ihren Einzelheiten wiederholt werden. Eine neuere Zusammenfassung des aktuellen Wissensstandes findet sich dann bei BOUŠKA et al. (1998); erwähnt sei hier lediglich noch, dass unter der Bezeichnung „Josen“ (= Iosen) eine Substanz, die durch Extraktion aus steirischen Braunkohlen isoliert worden war, beschrieben wurde (SOLTYS, 1929), über deren Identität mit dem Hartit sich auch MACHATSCHKI klar gewesen sein muss, der eine kristallographische Bearbeitung der Iosen-Kristalle durchführte (MACHATSCHKI, 1924).

Nachdem man schon sehr früh angenommen hat, dass es sich beim Hartit um einen Kohlenwasserstoff handelt, gebührt wohl SCHRÖTTER (1843) das Verdienst, ihn dann endgültig

tig als Kohlenwasserstoff erkannt zu haben. Worum es sich bei dem gleichfalls aus Hart bei Gloggnitz beschriebenen „Hartin“ handelt (SCHRÖTTER, 1843), bleibt mangels einer modernen Revision von authentischem Material (das bisher leider nicht aufzufinden war) nach wie vor offen.

## Bergbau von Oberhart bei Gloggnitz

In den Jahren von 1841 bis 1949 bestand (mit Unterbrechungen) in (Ober-)Hart bei Gloggnitz (NÖ) ein seinerzeit nicht unbedeutender Glanzkohlenbergbau. Die genaue Lage dieses Bergbaugesbietes wird einerseits mit „westlich der Ortschaft Gloggnitz, unmittelbar nördlich der Semmering-Bundesstraße“ bzw. mit „östlich der Ortschaft Gloggnitz bei Hart-Enzenreith, unmittelbar südlich der Abzweigung der Bundesstraße nach Reichenau“ angegeben (WEBER & WEISS, 1983). Schwierigkeiten bereitete die Neigung der Kohle zur Selbstentzündung: so kam es 1924 bei einem Grubenbrand zu einer Katastrophe, die 29 Tote forderte. Trotz der recht guten Qualität der hier gewonnenen Kohle, musste der Abbau schließlich nach einem wechselvollen Schicksal im Jahre 1949 endgültig eingestellt werden. Nähere Angaben samt einem Saigerriss durch die ehemalige Braunkohlenlagerstätte sowie einem Überblick über die einschlägige Literatur finden sich bei WEBER & WEISS (1983), eine stratigraphische Einstufung – als Karpat – wird von STEININGER et al. (1988/89) vorgeschlagen. Miozänes Alter war zwar bereits aufgrund von Wirbeltierfunden (*Hyotherium*, *Ursavus*, *Cordatherium*, *Anchitherium*) gesichert, jedoch war zunächst eine Unterscheidung, ob Ottningium oder Karpat nicht durchführbar.

## Jaulingit

Aus einem kleinen Bergbau 5 km SE Berndorf, S St. Veit a.d. Triesting (Niederösterreich) beschrieb ZEPHAROVICH (1855) ein fossiles, hyazinthrotes Harz, das er als Jaulingit bezeichnete. Als spezifisches Gewicht gibt er 1,098–1,111 an, für die Härte 2–3. Aufgrund von Material aus steirischen Fundorten (Kohlereviere von Voitsberg, Köflach, Lankowitz, Oberdorf und Piber) beschrieb dann RUMPF (1869) unter diesem Namen drei verschiedene „Varietäten“ (s. u.), Angaben, die von HATLE (1885) übernommen wurden. Dieses organische Material wird dann noch aus Rettenegg (bei Mürzzuschlag, Steiermark; ZEPHAROVICH, 1893: 135 f.) sowie von Göriach bei Turnau (Steiermark; SIGMUND, 1918) angegeben; BRUNLECHNER (1884) fügt dann als weiteren Fundort noch Liescha (jetzt: Leše, Slowenien) hinzu, MEIXNER (1957) berichtet schließlich auch von Funden aus Kärnten (St. Stefan bei Wolfsberg). Weitere Hinweise zum Vorkommen von Jaulingit finden sich bei TAUCHER & HOLLERER (2001).

Unbedingt zu beachten ist jedoch, dass unter der Bezeichnung „Jaulingit“ offenbar mehr oder minder unterschiedliche Substanzen zusammengefasst wurden.

So unterscheidet bereits RUMPF (1869) die drei bereits erwähnten „Varietäten“:

I. Varietät: sie fand sich zwischen Längsrissen des Lignites, in Form papierdünner, durchscheinender bis 5 mm dicker Schüppchen und Lamellen. Sie wird als hyazinthrot (nach dem Zerreiben ockergelb), sehr spröde, fettglänzend und von muscheligen Bruch beschrieben. Als Dichte wird 1,133 angegeben. Nach RUMPF (loc. cit.) entspricht diese Varietät am meisten dem Material aus Jauling.

Tab. 1: Verwendetes Probenmaterial (Abkürzungen: NHM = Mineralog. Sammlung des Naturhistorischen Museums, Wien; Joanneum: Mineralog. Sammlung des Universalmuseums Joanneum, Graz; coll. Vávra: Sammlung des Verfassers; GLC: Nummer des Gaschromatogramms). – Tab. 1: Samples studied (abbreviations: NHM = Mineralogical collection of the Museum of Natural History, Vienna; Joanneum: Mineralogical collection of the “Universalmuseum Joanneum”, Graz; coll. Vávra: author’s collection; GLC: current number of gas liquid chromatogram).

Probenbezeichnung (Sammlungsetikette)	Fundort	Sammlung und Inventar-Nummer	Proben- Nummern
Ixolith	Oberhart bei Gloggnitz	NHM 1844.II.54	GLC: 382, 387
Jaulingit	Jauling bei St.Veit a. d. Triesting,NÖ, in holzartiger Braunkohle	NHM 1855.XXVI.1	GLC 388
Jaulingit	Voitsberg, Sprung’scher Tagebau, Stmk.	Joanneum 27.468	GLC 430
Jaulingit „erdige Varietät“	Jauling bei St.Veit a. d. Triesting, NÖ	coll. Vávra Nr. 1338	GLC 454
Harz in Lignit	Jauling bei St.Veit a. d. Triesting, NÖ	coll. Vávra Nr. 1341	GLC 453

Tab. 2: In Ixolyt, Jaulingit und einigen anderen Organischen „Mineralien“ aufgrund ihrer Massenspektren identifizierte Chemofossilien (siehe auch VÁVRA et al. 1997). – Tab. 2: Biomarkers identified in Ixolyte, Jaulingite and a few other organic “minerals” by means of their mass spectra (see also VÁVRA et al. 1997).

Molekülmasse	Identifiziert als:	Vorkommen in:
194	vmtl. ein Tetramethyldekalin	Duxit, Ixolyt, Köflachit
204	$\alpha$ -Cedren	Jaulingit
206	Aromadendren	Ixolyt, Jaulingit
208	Amorphane A oder: trans-Guainane	Ixolyt
234	?	Ixolyt
252	Simonellit	Duxit, Jaulingit, Köflachit,
262	Norpimaran	Ixolyt, Köflachit
272	Isophyllocladen	Jaulingit
274	Phyllocladan	Ixolyt, Hartit, Jaulingit
276	Sandaracopimaran	Ixolyt, Köflachit
284	? Abieta-8,11,13-trien-7-on (vgl. OTTO & SIMONEIT, 2002)	Jaulingit, Köflachit

II. Varietät: diese fand sich in den Tagbauen von Oberdorf in Form mehligter, gelblichbrauner bis ockergelber „Mugeln“ von 5–8 cm Durchmesser.

III. Varietät: Diese fand sich an mehreren Orten der von RUMPF (loc. cit.) erwähnten Kohlenreviere und zwar in ziemlich beachtlichen Mengen. Es ist die Rede von 3–16 dm großen, undurchsichtigen Knollen, teils auch von schichtparallel eingelagerten Linsen, die 2–8 cm dick waren bei einem Durchmesser von 3 dm bis zu mehreren Metern (!).

Die Unterscheidbarkeit mehrerer Varietäten wird auch bei HINTZE (1933) hervorgehoben; das „gewöhnliche“ Material bezeichnet dieser Autor als  $\alpha$ -Jaulingit, eine durch Extrakt-

Tab. 3: In Jaulingit (GLC 454) identifizierte Chemofossilien, quantitative Auswertung für den Bereich 21 – 38 Min. Retentionszeit (Probe: coll. VÁVRA, Nr. 1338). – Tab. 3: Biomarkers identified in Jaulingite (GLC 454), quantitative evaluation for the range 21 – 38 min. time of retention (sample: coll. VÁVRA, Nr. 1338).

Peak-Nr.	Retentionszeit	Flächen % (ohne Eichung)	Molekülmasse	Identifiziert als
26	21,323	8 %	204	α-Cedren
29	22,111	6 %	206	Aromadendren
30	23,139	4 %	202 (?)	?
34	32,462	5 %	272	Isophyllocladen
36	33,540	49 %	274	Phyllocladan
39	34,734	13 %	252	Simonellit
41	37,754	9 %	284	? Abieta-8,11,13-trien-7-on

Tab. 4: In Ixolyt (GLC 382) identifizierte Chemofossilien, quantitative Auswertung, ohne Eichung (Probe: Naturhist. Museum Wien, NHM-1844.II.54). – Tab. 4: Biomarkers identified in Ixolyte (GLC 382), Quantitative evaluation, without calibration (sample: Museum of Natural History, Vienna NHM-1844.II.54).

Peak-Nr.	Retentionszeit	Flächen % (ohne Eichung)	Molekülmasse	Identifiziert als
2	19,943	2 %	194	? ein Tetramethyldekalin
3	21,503	2 %	208	Amorphe A oder: trans-Guainane
4	21,655	3 %	234	?
8	22,709	14 %	208	? Driman (Philp, 1985, Nr.113)
9	32,088	15	262	Norpimaran
11	32,888	14 %	276	Sandaracopimaran
12	33,358	2 %	276	Abietan (Philp, 1985, Nr.139)
13	33,498	39 %	274	Phyllocladan

tion isolierbare braungelbe, harzige Substanz wird dann als β-Jaulingit bezeichnet. Für diese wird die Summenformel  $C_{18}H_{24}O_4$  angegeben – im Gegensatz zu  $C_{29}H_{43}O_2$  für den Jaulingit als solchen. Diese Angaben sind aber wohl nur von peripherem Interesse. Erwähnenswert sind jedoch die unterschiedlichen Schmelzpunkte:

α-Jaulingit: erweicht bei 50 °C, schmilzt bei 70 °C

β-Jaulingit: erweicht bei 135 °C, schmilzt bei 160 °C.

Für einen Jaulingit aus Rettenegg findet sich wiederum ein Schmelzpunkt von 118 °C (nach ZEPHAROVICH, zitiert in HINTZE, 1933). Diese unterschiedlichen und durchaus ernstzunehmenden Angaben bezüglich des Schmelzpunktes bestätigen einmal mehr, dass es sich bei den untersuchten Proben wohl um Gemische unterschiedlicher Zusammensetzung gehandelt haben muss.

Für die hier beschriebene Bearbeitung standen dem Verfasser an authentischem Material zwar insgesamt vier unterschiedliche Proben zur Verfügung (drei aus der Jauling, eine aus

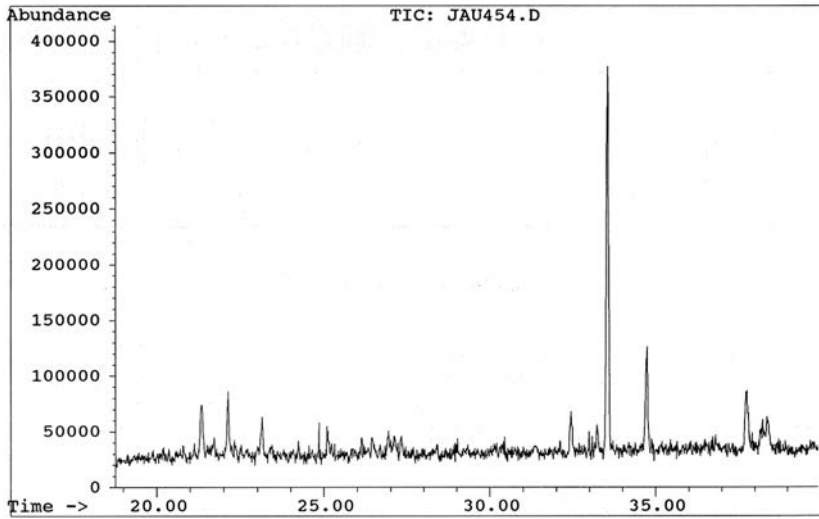


Abb. 1: Gaschromatogramm (genauer: Ausschnitt aus einem Gesamtionenchromatogramm) einer löslichen Fraktion (in Methanol) von Jaulingit (97,2 mg in 2 ml MeOH). Fundort: Jauling bei St.Veit a.d. Triesting, N.Ö. Abszisse: Retentionszeit in Minuten; Ordinate: Ionenhäufigkeit. Material: coll. VÁVRA, Nr. 1338. – Fig. 1: Gas liquid chromatogram (specifically: section from a total ion chromatogram) of a soluble fraction (in methanol) of Jaulingite (97.2 mg in 2 ml methanol). Locality: Jauling near St.Veit a.d. Triesting, Lower Austria. Time of retention in minutes versus abundance of ions. Material: coll. VÁVRA, Nr. 1338.

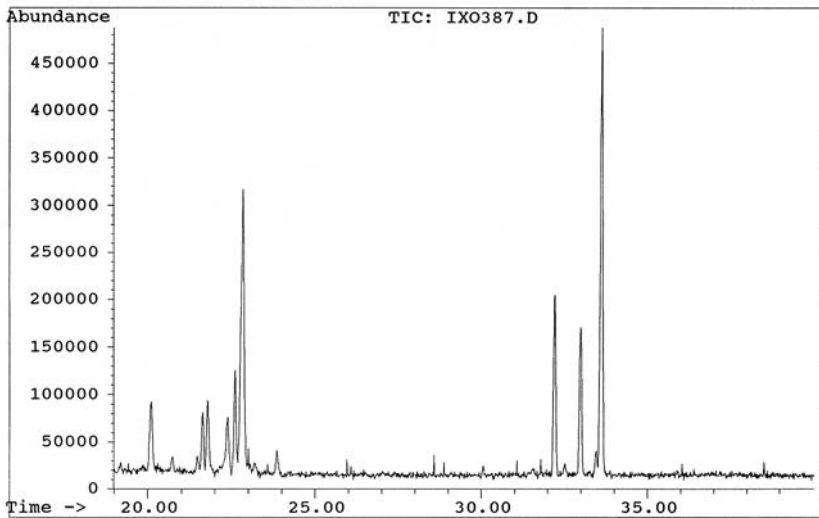


Abb. 2: Gaschromatogramm (genauer: Ausschnitt aus einem Gesamtionenchromatogramm) einer silylierten Probe von Ixolyt (17,8 mg, 1 ml Pyridin, 1 ml BSA). Fundort: Oberhart bei Gloggnitz, N.Ö. Abszisse: Retentionszeit in Minuten; Ordinate: Ionenhäufigkeit. Material: Naturhist. Museum Wien, NHM-1844.II.54. – Fig. 2: Gas liquid chromatogram (specifically: section from a total ion chromatogram) of a silylated sample of Ixolyte (17.8 mg, 1 ml pyridine, 1 ml BSA). Locality: Oberhart near Gloggnitz, Lower Austria. Time of retention in minutes versus abundance of ions. Material: Museum of Natural History, Vienna, NHM-1844.II.54.

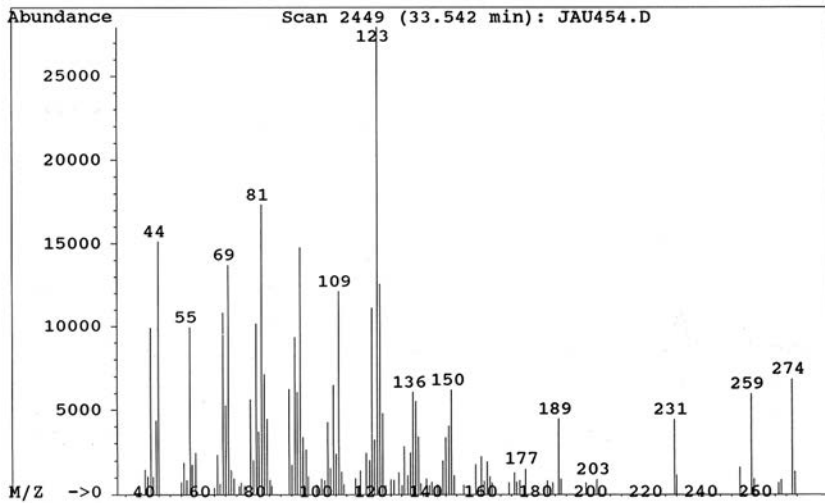


Abb. 3: Massenspektrum des Peaks bei 33,542 Min. (16 $\alpha$ (H)-Phyllocladan) aus der Aufnahme in Fig.1: lösliche Fraktion von Jaulingit (siehe oben). Abszisse: m/z, Ordinate: relative Intensität. – Fig. 3: Mass spectrum corresponding to the peak at 33.542 min. (16 $\alpha$ (H)-phyllocladane) from the chromatogram given in fig.1: soluble fraction of Jaulingite (see above); m/z versus relative intensity.

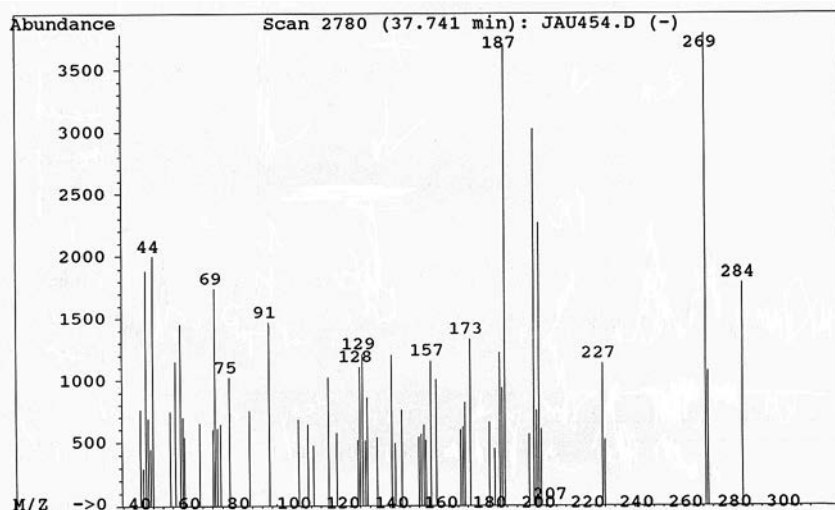


Abb. 4: Massenspektrum des Peaks bei 37,741 Min. (vmtl.: Abieta-8,11,13-trien-7-on) aus der Aufnahme in Fig.1: lösliche Fraktion von Jaulingit (siehe oben). Abszisse: m/z, Ordinate: relative Intensität. – Fig. 4: Mass spectrum corresponding to the peak at 37.741 min. (probably: abieta-8,11,13-trien-7-one) from the chromatogram given in fig.1: soluble fraction of Jaulingite (see above); m/z versus relative intensity.

Voitsberg, s. Tabelle 1), angesichts der oben aufgezeigten Unterschiede und der verschiedenen „Varietäten“ des als „Jaulingit“ bezeichneten Materials kommt aber den hier mitgeteilten Resultaten leider nur eine stichprobenartige Qualität zu.

Die Bearbeitung (Chromatogramm Abb. 1) ergab jedenfalls Phyllocladan (= Hartit) als Hauptbestandteil (Abb. 3), daneben konnte aufgrund des Massenspektrums auch noch Isophyllocladan sowie ein weiterer Kohlenwasserstoff (Molekülmasse: 206), der bereits aus dem Köflachit bekannt war, nachgewiesen werden (VÁVRA, 2004). Das Massenspektrum einer Substanz mit Molekülmasse 284, bei der es sich vermutlich um Abieta-8,11,13-trien-7-on handelt, wird in Abb. 4 wiedergegeben. Weitere Einzelheiten dazu finden sich in den Tabellen 2 und 3. Weitere Analysen bestätigten dann allerdings, dass nicht alles, was sich in alten Sammlungen unter der Bezeichnung „Jaulingit“ findet, auch wirklich identisches Material darstellt. Hier wären demnach noch zahlreiche weitere Vergleiche von Proben aus unterschiedlichen Fundbereichen erforderlich.

### Der Kohlenbergbau im Gebiet der „Jauling“

Etwa 5 km SE von Berndorf befand sich im Bereich der „Jauling“ (Flurbezeichnung) ab der Mitte des 19. Jahrhunderts ein kleiner Kohlenbergbau. In dieser Gegend (auch als „Jaulingwiese“ oder „Große Jauling“ bezeichnet) S von St. Veit a.d. Triesting war durch einen 23 m tiefen Schacht sowie durch einen 50 m langen Stollen und durch Strecken von einer Gesamtlänge von 72 m ein Kohlenflöz aufgeschlossen, für das ZEPHAROVICH (1853) eine Beschreibung des Profils geliefert hat. Von paläontologischem Interesse sind einerseits die Angaben über einen Fund von *Mastodon* [= *Gomphotherium*; Fragmente der Stoßzähne und des Schädels, sowie Molaren] und über Funde von Mollusken (*Clausilia*, *Helix*, *Melanopsis*, *Unio*). Eine neuere Beschreibung der Kohlevorkommen dieser Gegend findet sich bei WEBER & WEISS (1983).

### In den untersuchten organischen „Mineralien“ aufgrund ihrer Massenspektren identifizierte Chemofossilien (siehe Tab. 2)

#### **$\alpha$ -Cedren** (Abb. 5, Nr. 7)

Cedran findet sich entweder als Cedrol oder als Cedren bei Vertretern der Cupressaceae s. str., der Taxodiaceae, sowie beim Genus *Cedrus*; diese Verbindungen sind allerdings auch bei Gattungen der Angiospermae (*Salvia*, *Lavandula*) nachgewiesen worden (siehe z. B. OTTO & WILDE, 2001). Eine Information bezüglich einer möglichen chemotaxonomischen Auswertung dürfte jedoch in unserem Fall wohl nicht zu erwarten sein. Dies gilt wohl auch für das Aromadendren.

#### **Aromadendren** (Abb. 5, Nr. 6)

Dieser sequiterpene Kohlenwasserstoff findet sich in zahlreichen Gattungen der Coniferae: *Pinus*, *Juniperus*, *Thuja*, *Dacrydium*, *Halocarpus* und *Agathis* werden in diesem Zusammenhang genannt (OTTO & WILDE, 2001).

#### **Simonellit** (Abb. 5, Nr. 5)

Dieser Kohlenwasserstoff kann als ein Diageneseprodukt des Phyllocladans interpretiert werden: eine Ringöffnung und die beginnende Aromatisierung werden so feststellbar. Als



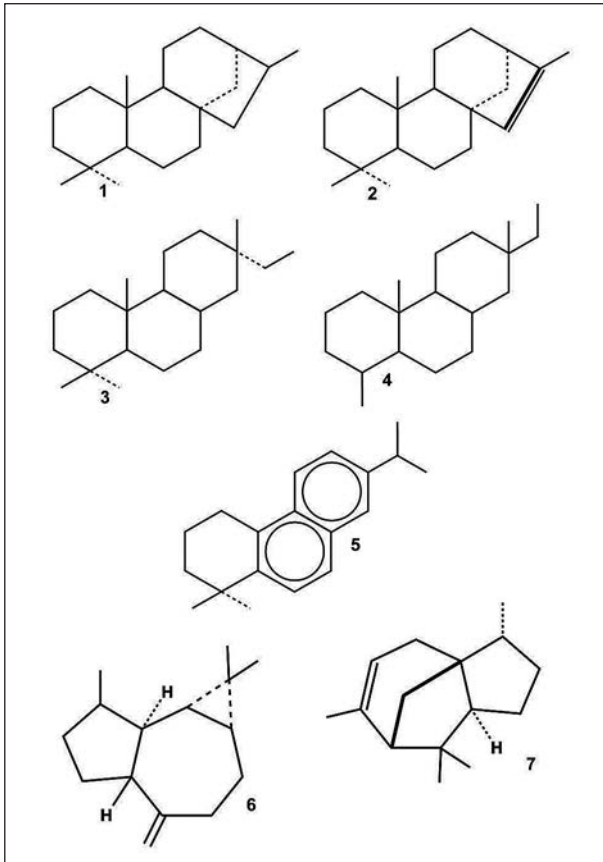


Abb. 5: Schematisierte Strukturformeln einzelner Chemo-fossilien: (1)  $\alpha$ -Phyllocladan, (2) Isophyllocladen, (3) Sandaracopimaran, (4) Norpimaran, (5) Simonellit, (6) Aromadendren, (7)  $\alpha$ -Cedren. – Fig. 5: Schematic structural formulae of single chemofossils: (1)  $\alpha$ -phyllocladane, (2) isophyllocladene, (3) sandaracopimaran, (4) norpimarane, (5) simonellite, (6) aromadendrene, (7)  $\alpha$ -cedrene.

Endprodukt wäre dann wohl Reten zu erwarten, das in den vorliegenden Proben jedoch nicht festgestellt werden konnte. Vgl hierzu auch die Angaben bei VÁVRA (1998a:443f).

### Norpimaran (Abb. 5, Nr. 4)

Die Identifizierung erfolgte aufgrund eines bei PHILP (1985:140) abgebildeten Massenspektrums; die dort zitierte Originalliteratur (CHAFFEE, 1981) war leider nicht verfügbar; als Vorkommen dieses Chemofossils werden sowohl Harze als auch Braunkohlen angegeben. Ein spezieller chemotaxonomischer Aussagewert dürfte hier nicht gegeben sein.

### Isophyllocladen (Abb. 5, Nr. 2)

Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff wird sich wohl im Verlaufe der Diagenese des  $\alpha$ -Phyllocladans gebildet haben (ALEXANDER et al. 1987, VÁVRA, 1998b).

### Phyllocladan (Abb. 5, Nr. 1)

Die Identifizierung dieses markanten Kohlenwasserstoffes erfolgte aufgrund seines Massenspektrums, das mit dem Spektrum von authentischem Material (Hartit) eine perfekte Übereinstimmung zeigte. Bei rezenten Vertretern der Coniferales sind Diterpene vom Phyllocladan-Typ weit verbreitet; insbesondere seien hier die verschiedenen Arten der Po-

docarpaceae, Araucariaceae, Cupressaceae und Taxodiaceae erwähnt. Eine eingehendere Diskussion dazu findet sich z. B. bei PEREIRA et al. (2009: 868f), eine ausführliche Zusammenstellung der Verbreitung dieser Kohlenwasserstoffe jedoch vor allem bei OTTO & WILDE (2001). Einzelne Aspekte dazu werden in den folgenden beiden Abschnitten näher erläutert.

### **Sandaracopimaran** (Abb. 5, Nr. 3)

Dieser Kohlenwasserstoff wurde seinerzeit bereits im Köflachit nachgewiesen (VÁVRA, 1993); die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich der entsprechenden Massenspektren (VÁVRA, 1993: Abb. 9; bzw. PHILP, 1985: Nr. 145). Hinsichtlich einer chemotaxonomischen Auswertung kommt dieser Substanz wohl keine besondere Bedeutung zu.

## **Verbreitung des Phyllocladans in Kohlelagerstätten**

Bei Phyllocladan – sowie einigen eng verwandten, ähnlichen Verbindungen – handelt es sich um relativ weit verbreitete „biological markers“, wie sie aus zahlreichen Kohlevorkommen in einer relativ umfangreichen Literatur beschrieben wurden (zusammenfassende sowie ergänzende Angaben siehe z. B. STREIBL & HEROUT 1969, IORDANIDIS et al. 2012, ŽIVOTIĆ et al. 2008 sowie die dort zitierte Literatur). Bezüglich der österreichischen Vorkommen ist besonders hervorzuheben, dass eine ganze Reihe von Kohlelagerstätten makroskopisch erkennbare „Minerale“ dieses Kohlenwasserstoffs geliefert haben: der Hartit aus Hart bei Gloggnitz verdient es in dieser Hinsicht besonders hervorgehoben zu werden, da für ihn eben diese Fundstelle die Typuslokalität darstellt. Wie bereits weiter oben erwähnt, wurde dieses Mineral erst vor einigen Jahren gründlich revidiert (BOUŠKA et al. 1998). Aber auch in verschiedenen Extrakten aus österreichischen Kohlen konnte dieser Kohlenwasserstoff identifiziert werden (siehe z. B. Bechtel et al., 2001, 2002, 2003; VÁVRA, 1998a, 1998b); der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, dass es sich hier um das 16 $\alpha$ (H)-Phyllocladan handelt, das andere Isomere (16 $\beta$ (H)-Phyllocladan) ist dagegen in diesen Fällen nur in Spuren nachweisbar. Einzelheiten dazu siehe z. B. bei VÁVRA (1998b). Für die Bildung des  $\beta$ -Isomeren (und anderer Produkte: Dehydroabietan, Simonellit und Isophyllocladen) wurden mögliche Reaktionen, wie sie sich wohl im Verlaufe der Diagenese abgespielt haben dürften, vorgeschlagen (siehe z. B. ALEXANDER et al. 1987, VÁVRA 1998b).

## **Bedeutung des Phyllocladans als „Chemofossil“ („biomarker“)**

Angesichts der Tatsache, dass sich das 16 $\alpha$ (H)-Phyllocladan nicht nur in Form des Minerals Hartit, sondern auch als Hauptbestandteil des Jaulingits und Ixolyts findet, sowie darüber hinaus – wie soeben vermerkt – in zahlreichen Kohlevorkommen Österreichs und auch vieler anderer Länder nachgewiesen ist, scheint eine kurze Diskussion der Bedeutung dieses Chemofossils angebracht. Zu betonen sind in diesem Zusammenhang auch die Einzelheiten der Diagenese von Phyllocladan, wie sie bereits bei ALEXANDER et al. (1987) sowie bei GRIMALT et al. (1990) diskutiert wurden. Auf die dabei mögliche Bildung nicht nur des  $\beta$ -Isomeren des Phyllocladan sowie von Simonellit und Isophyllocladen wurde ja bereits oben verwiesen.

Die Behauptung, dass Phyllocladan in rezenten Pflanzen vorkommt (STREIBL & HEROUT, 1969; zitiert bei VÁVRA, 1992) ist allerdings nicht haltbar – es handelt sich dabei vielmehr

um einen strukturell eng verwandten, ungesättigten Kohlenwasserstoff, das Phyllocladen; dieses findet sich sowohl im Genus *Phyllocladus* (Coniferopsida) als auch im Genus *Dacrydium* (Podocarpaceae). Ein Isomeres, das Kauren, wurde bei Vertretern des Genus *Podocarpus* gefunden. Im ätherischen Öl des Genus *Sciadopitys* (Taxodiaceae) beträgt der Anteil an Phyllocladen 5 % (alle Angaben nach HEGNAUER, 1962 und der dort zitierten Originalliteratur). Eine isomere Verbindung, das Isophyllocladen, findet sich ebenso wie ein entsprechender Alkohol (das Phyllocladanol) bei einigen Gattungen der Coniferopsida (z. B.: *Cryptomeria*). Er bildet nach  $\beta$ -Eliminierung durch entsprechende Wasserabspaltung das Phyllocladen, aus dem sich dann während der Diagenese durch Hydrierung das Phyllocladan bildet. Geht man von derlei Angaben und Überlegungen aus, so kommen als Lieferanten von Phyllocladen sowohl Podocarpaceae als auch Vertreter der Taxodiaceae in Betracht. Die ersteren scheiden jedoch sowohl aus Gründen der Pflanzengeographie, als auch aufgrund der paläobotanischen Fundlage aus. Die „Schirmtanne“ (= *Sciadopitys*, rezent in Japan) stellt jedoch in Europa einen häufigen Bestandteil miozäner Floren dar. Der Begriff „Graskohle“ bezeichnet sogar eine bestimmte Kohlevarietät, die durch ein gehäuftes Vorkommen der grasartigen Nadeln dieses Baumes charakterisiert wird. Auch das Genus *Cryptomeria* ist durch entsprechende Fossilfunde belegt; beide Gattungen finden sich auch in Österreich (ZETTER, pers. Mitt. bzw. 1988). Es scheint also durchaus angebracht, in den beiden Taxodiaceen-Gattung *Cryptomeria* oder/und *Sciadopitys* den Ursprung von Hartit und den anderen „Mineralien“ der Phyllocladan-Gruppe zu vermuten. Derlei Überlegungen behalten jedoch stets einen schwer kalkulierbaren, spekulativen Anteil: Diterpene vom Phyllocladan-Typ wie z. B. Phyllocladanol und Phyllocladen sind nämlich in verschiedenen Spezies der Araucariaceae, Cupressaceae, Podocarpaceae und Taxodiaceae relativ weit verbreitet; eine gewisse Vorsicht vor einer Überbewertung von Phyllocladan-Verbindungen als „Biomarker“ scheint daher ratsam (vgl. hierzu auch OTTO et al., 1997). Andererseits ergibt sich – wie bereits oben angedeutet – aus biogeographischen Gründen eine gewisse Einschränkung: sowohl Vertreter der Araucariaceae als auch der Podocarpaceae sind unter diesen Aspekten wohl auszuschließen.

## Experimentelles

Die einzelnen Proben (jeweils etwa 4–97 mg) wurden entweder in einem Lösemittel (Methanol) 1–2 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt oder am Rückfluss erhitzt oder aber mit BSA in Pyridin zu silylieren versucht (1 ml Pyridin und 1 ml BSA, Zimmertemperatur). Gaschromatographie: (HEWLETT-PACKARD, GC 5890, series II; Probengeber: 7673).

Säule: HP-1, 12 m x 0,2 mm x 0,33  $\mu$ m bzw. HP-1, 25 m.

Trägergas: Helium (30 psi)

Injektor: 250 °C

Ofen: Anfangstemperatur: 60 °C, Anfangszeit: 2 Minuten,

Temperaturanstieg: 6 °C/Min., Endtemperatur: 250 °C.

Massenspektrometer: HEWLETT-PACKARD, MSD: 5971A

Transfer Line: 280 °C, Mass range: 35–520 Dalton.

Sampling: 2, Threshold: 400.

Die Identifizierung der Massenspektren erfolgte mit Hilfe einer käuflichen WILEY-Datenbank bzw. aufgrund der Zusammenstellung von PHILP (1985) sowie einzelner Angaben der in dieser Arbeit zitierten einschlägigen Literatur.

## Dank

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Dr. F. RÖGL und Dr. R. SEEMANN (†) (Naturhistorisches Museum, Wien) und auch Dr. W. POSTL (Universalmuseum Joanneum, Graz) für die Überlassung von wertvollem Probenmaterial herzlichst danken. Meinem Sohn, Martin VÁVRA, schulde ich Dank für die Hilfe bei der Gestaltung der Abbildungen.

## Literatur

- 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.
- BECHTEL A., GRUBER W., SACHSENHOFER R. F., GRATZER R. & PÜTTMANN W., 2001: Organic geochemical and stable carbon isotopic investigation of coals formed in low-lying and raised mires within the Eastern Alps (Austria). *Org. Geochem.* 32, 1289–1310.
- BECHTEL A., SACHSENHOFER R. F., GRATZER R., LÜCKE A. & PÜTTMANN W., 2002: Parameters determining the carbon isotopic composition of coal and fossil wood in the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *Org. Geochem.* 33, 1001–1024.
- BECHTEL A., GRUBER W., SACHSENHOFER R. F., GRATZER R., LÜCKE A. & PÜTTMANN W., 2003: Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *Int. J. Coal Geol.* 53, 153–180.
- BOUŠKA V., ČÍSAŘOVÁ I., SKÁLA R., DVOŘÁK Z., ZELINKA J. & ZÁK K., 1998: Hartite from Bílina. *Amer. Mineralogist* 83, 1340–1346.
- BRUNLECHNER A., 1884: Die Minerale des Herzogthums Kärnten. pp. 130. Verlag Kleinmayr, Klagenfurt.
- CHAFFEE A. L., 1981: The organic geochemistry of Australian coals. pp. 399. PhD thesis, University of Melbourne.
- DANA E. S., 1892: The System of Mineralogy of James Dwight DANA 1837–1868. Descriptive Mineralogy. 6. Aufl. pp. 1134. Verlag Wiley & Sons, New York.
- EXEL R., 1993: Die Mineralien und Erzlagerstätten Österreichs. pp. 447. Eigenverlag des Verfassers, Wien.
- GRIMALT J.O., ALEXANDER G., HAZAI I. & MINK G., 1990: The Isomerization and Aromatization of 16 $\alpha$ (H)-Phyllocladane in Sedimentary Environments. *Naturwiss.* 77, 534–536.
- HAIDINGER W., 1841: Ueber den Hartit, eine neue Species der Ordnung der Erdharze. *Ann. Phys. Ch.* 54, 261–265.
- HAIDINGER W., 1842: Ueber den Ixolyt, ein Mineral aus dem Geschlecht der Erdharze. *Ann. Phys. Ch.* 56, 345–348.
- HATLE E., 1885: Die Minerale des Herzogthums Steiermark. pp. 212. Verlag Leuschner & Lubensky, Graz.
- HEGNAUER R., 1962 (= Chemische Reihe, 14): Chemotaxonomie der Pflanzen, Band I, Thallophyten, Bryophyten, Pteridophyten und Gymnospermen. pp. 517. Birkhäuser, Basel u. Stuttgart.
- HEY M. H., 1962: An Index of Mineral Species & Varieties arranged chemically. 2. Aufl. pp. 728. British Museum, London.
- HINTZE C., 1933: Handbuch der Mineralogie. Erster Band. Vierte Abteilung. Zweite Hälfte. 2. Teil: Arsenite und Antimonite. Organische Verbindungen. 721–1454, Verlag W. de Gruyter, Berlin u. Leipzig.
- JORDANIDIS A., SCHWARZBAUER J., GEORGAKOPOULOS A. & v. LAGEN B., 2012: Organic Geochemistry of Amynteo Lignite Deposit, Northern Greece: a Multi-Analytical Approach. *Geoch. Internat.* 50 (2), 159–178.

- KAUNHOWEN F., 1928: Bernstein. 467–535. In: DAMMER B. & TIETZE O.: Die Nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze und Kohlen. II. Band. pp 785. Verlag Enke, Stuttgart.
- MACHATSCHKI F., 1924: Über die Kristallform des Josens  $C_{18}H_{30}$ . Z. Kristallographie 60, 130–133.
- MEIXNER H., 1957: Die Minerale Kärntens. I. Teil, Systematische Übersicht und Fundorte. Carinthia II, Sonderheft 21. pp. 147, Verlag Naturwissenschaftlicher Verein für Kärnten, Klagenfurt.
- OTTO A., & SIMONEIT B. R. T., 2002: Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. Org. Geochem. 33, 1241–1251.
- OTTO A., WALTHER H. & PÜTTMANN W., 1997: Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium*-rich Oligocene oxbow lake clays, Weiselster basin, Germany. Org. Geochem. 26 (1/2), 105–115.
- OTTO A. & WILDE V., 2001: Sesqui-, Di-, and Triterpenoids as Chemosystematic Markers in Extant Conifers – A Review. The Botanical Review 67 (2), 141–238.
- PEREIRA R., CARVALHO I de S., SIMONEIT B. R. T. & AZEVEDO D. de A., 2009: Molecular composition and chemosystematic aspects of Cretaceous amber from the Amazonas, Araripe and Recôncavo basins, Brazil. Org. Geochem. 40, 863–875.
- PHILIP R. P., 1985. Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra. pp. 294. In. Methods in Geochemistry and Geophysics 23, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.
- RUMPF J., 1869: Ueber den Hartit aus der Kohle von Oberdorf und den angrenzenden Gebieten von Voitsberg und Köflach in Steiermark. Sitzg.ber. k. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. 60 (2), 91–100.
- SCHRÖTTER A., 1843: Ueber mehrere in den Braunkohlen- und Torflagern vorkommende harzige Substanzen, und deren Verhältnis zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen. Ann. Phys. Ch. 59, 37–76.
- SIGMUND A., 1918: Neue Mineralfunde in der Steiermark. Mitteilungen aus der mineralogischen Abteilung des steiermärkischen Landesmuseums Joanneum in Graz. VIII. Bericht. Mitt. Naturwiss. Ver. Steiermark 54, 225–234.
- SIGMUND A., 1937: Die Minerale Niederösterreichs. pp. 210. Verlag Deuticke, Wien.
- SOLTYS A., 1929: Über das Josen, einen neuen Kohlenwasserstoff aus steirischen Braunkohlen. Mh. Ch. 53–54, 175–184.
- STEININGER F., RÖGL F., HOCHULI P. & MÜLLER C., 1988/89: Lignite deposition and marine cycles. The Austrian Tertiary lignite deposits – A case history. Sitzg. ber. Österr. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl., Abt. I 197 (5–10), 309–332.
- STREIBL M. & HEROUT V., 1969: Terpenoids – Especially Oxygenated Mono-, Sesqui-, Di-, and Triterpenes, 401–424. In: EGLINTON G. & MURPHY M. T. J. (Hrsg.): Organic Geochemistry. Methods and Results. pp. 828, Springer, Berlin, Heidelberg u. New York.
- TAUCHER J. & HOLLERER Ch. E., 2001: Die Mineralien des Bundeslandes Steiermark in Österreich. 2 Bände. pp. 956 + 1124, Verlag Hollerer, Graz.
- VÁVRA N., 1992: Analyse einiger organischer Mineralien der Steiermark mittels kombinierter Kapillarchromatographie/Massenspektrometrie. Mitt. Österr. Min. Ges. 137 (1991): 216–218.
- VÁVRA N., 1993: Organische Mineralien aus der Steiermark, I. (Hartit, Köflachit, Retinit, Trinkerit). Matrixx 2, 24–38.
- VÁVRA N., 1998a: Chemofossils (“Biological Markers”) from the Early Miocene Lignite Opencast Mine Oberdorf (N Voitsberg, Styria, Austria). Jb. Geol. Bundesanst. 140 (4), 441–445.
- VÁVRA N., 1998b: Phyllocladan, Simonellit und andere Chemofossilien aus Kohleproben des Korneuburger Beckens (Karpát, Miozän, Niederösterreich). Beitr. Paläont. 23, 57–65.
- VÁVRA N., 2004: Some „amber-like“ organic minerals – a critical review of their chemistry and mineralogy. Prace Muzeum Ziemi 47, 9–15.

- VÁVRA N., 2005: Bernstein und verwandte Organische Minerale aus Österreich. *Beitr. Paläont.* 29, 255–280.
- VÁVRA N., BOUŠKA V. & DVOŘÁK Z., 1997: Duxite and its geochemical biomarkers („chemofossils“) from Bílina mine in the North Bohemian Basin (Miocene, Czech Republic). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 1997 (4), 223–243.
- WEBER L. & WEISS A., 1983: Bergbaugeschichte und Geologie der österreichischen Braunkohlenvorkommen. *Arch. Lagerstättenforsch. Geol. Bundesanst.* 4, 1–317.
- ZEPHAROVICH V. R. v., 1853: Die Fossilreste von Mastodon angustidens aus der Jauling nächst St. Veit an der Triesting. *Jb. Geol. Reichsanst.* 4. Jgg., 711–715.
- ZEPHAROVICH V. R. v., 1855: Jaulingit, ein neues fossiles Harz aus der Jauling nächst St. Veit a. d. Triesting in Nieder-Österreich. *Sitzg.ber. k. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl.* 16, 366–370.
- ZEPHAROVICH V. R. v., 1893: *Mineralogisches Lexikon für das Kaiserthum Österreich.* Band 3. pp. 478, Verlag Braumüller bzw. Tempsky, Wien.
- ZETTER R., 1988: Bemerkungen zur Mikroflora der Kohleschichten im Bereich der südburgenländischen Schwelle. *Biol. Forschungsstation Burgenland-Ber.* 68, 159–166.
- ŽIVOTIĆ D., WEHNER H., CVETKOVIĆ O., JOVANČIĆEVIĆ B., GRŽETIĆ J., SCHEEDER G., VIDAL A., ŠAJNOVIĆ A., ERCEGOVAC M. & SIMIĆ V., 2008: Petrological, organic geochemical and geochemical characteristics of coal from the Soko mine, Serbia. *Internat. J. Coal Geol.* 73, 285–306.

**Eingang:** 2013 04 23

**Anschrift:**

Dr. Norbert VÁVRA, Subeinheit Paläontologie, Geozentrum der Universität Wien, Althanstraße 14, 1090 Wien. E-Mail: [norbert.vavra@univie.ac.at](mailto:norbert.vavra@univie.ac.at)