

## **Araukarienharze aus Österreich – ein Beitrag zur Chemotaxonomie fossiler Harze**

Mit 4 Abbildungen

NORBERT VÁVRA

### **Abstract**

VÁVRA, N.: Austrian resins of Araucariaceae – a contribution to the chemotaxonomy of amber

On the basis of a survey concerning fossil resins described or at least discussed as possible resins of Araucariaceae, a short summary referring to the more spectacular finds of amber from the Early Cretaceous Roßfeld-strata of Golling near Salzburg is given. Whereas these finds are well established by various methods as being of Araucarian origin, the so-called ‘amber from the Vienna-Woods’, the Copalin from Gablitz, Lower Austria, is reported as a new example for an Araucarian resin. By re-interpretation of mass spectra a rather convincing proof for its probable botanical origin is given. Possible chemical relationship with Baltic amber („succinite“) is discussed.

*Keywords:* Araucariaceae, amber, chemistry, Copaline

### **Kurzfassung**

Ausgehend von einem Überblick über fossile Harze, die als Araukarienharze beschrieben oder zumindest diskutiert wurden, wird ein kurzer Überblick über die bemerkenswerten Bernsteinfunde aus der Unterkreide der Roßfeldschichten von Golling bei Salzburg gegeben. Während eine Herkunft von Araukarien für diese Funde aufgrund verschiedener Methoden als gesichert gilt, wird der „Bernstein aus dem Wienerwald“, das Copalin aus Gablitz, Niederösterreich, als neues Beispiel für ein fossiles Araukarienharz vorgestellt. Aufgrund einer neuen Deutung von Massenspektren ergibt sich ein überzeugender Hinweis auf den wahrscheinlichen botanischen Ursprung. Eine mögliche chemische Beziehung zu Baltischen Bernstein („Succinit“) wird diskutiert.

*Schlüsselwörter:* Araucariaceae, Bernstein, Chemie, Copalin

## **1 Einleitung**

Zu den „klassischen“ Problemen der Erforschung des Bernsteins zählt zweifellos die Frage nach den Harzlieferanten: welche Pflanzen haben dieses oder jenes der fossilen Harze hinterlassen? Jeder Versuch einer zusammenfassenden Darstellung müsste wohl mit Plinius beginnen: schreibt er doch im 37. Buch seiner „Naturalis historiae“, Abschnitt XI/42

ausdrücklich: „Nascitur autem defluente medulla pinei generis arboribus...“ (zitiert aus: KÖNIG & HOPP 1994). Je nach der Übersetzung des Wortes „pineus/pinus“ erhält man dann als Herkunftsangabe eine Fichte, Föhre oder Pinie. Nach einem „Umweg“ über gänzlich andere Vorstellungen („Petroleum-Theorie“ und dgl.) war es schließlich der russische Gelehrte Mikhail Vassilievitch Lomonosov, der in einer Rede vor der Akademie in St. Petersburg 1757 durch seine konsequente Ablehnung der Petroleumtheorie der Vorstellung von einem pflanzlichen Ursprung des Bernsteins zum endgültigen Durchbruch verhalf; auch der schwedische Naturforscher und Begründer der biologischen Systematik, Carl von Linné, hatte bereits diese Ansicht vertreten (RICE 1980). Umfangreich ist die Literatur, die es sich zur Aufgabe gesetzt hat, den speziellen Harzlieferanten zu ermitteln. In Bezug auf den Baltischen Bernstein sei hier nur beispielhaft auf einige ältere Arbeiten verwiesen: *Pinus succinifera* (SCHUBERT 1961), *Agathis* (GOUGH & MILLS 1972, BECK 1993), *Cedrus* (KATINAS 1987) wurden als Harzlieferanten vorgeschlagen. Das Studium der meist recht seltenen, pflanzlichen Einschlüsse in den Harzen hat hierbei leider oft nur marginalen Aussagewert; in einigen Fällen sind jedoch fossile Reste eines Harzlieferanten überliefert: als Beispiel sei hier *Hymenaea protera* aus dem Dominikanischen Bernstein genannt (POINAR 1991; POINAR & POINAR 1999). In den letzten Jahrzehnten waren es jedoch vor allem verschiedene physikalisch-chemische Methoden, denen gemeinsam mit aktuopaläontologischen Schlussfolgerungen ein hoher Stellenwert zugeschrieben wurde. An erster Stelle ist hier wohl die Infrarotspektroskopie zu nennen, die einen wesentlichen Vorteil brachte: extrem kleine Substanzmengen genügen, um das Gesamtharz nach Art eines „Fingerprinting“ zu charakterisieren. Das erste Spektrum für baltischen Bernstein wurde von HUMMEL (1958) veröffentlicht. Der Nachweis der sogenannten „Baltischen Schulter“ in einem IR-Spektrum ist nunmehr geradezu ein Nachweis für Succinit geworden (WEITSCHAT & WICHARD 1998); dieses Verfahren ermöglicht es zwar, mit relativ hoher Sicherheit Succinit zu erkennen, kann jedoch fallweise auch zu Trugschlüssen führen: identische Infrarotspektren gestatten es nur im Falle des Vorliegens von Reinstoffen auf eine Identität der vorliegenden Substanzen zu schließen. Handelt es sich jedoch um Gemische – wie es bei fossilen Harzern wohl stets der Fall sein wird – kann auch die „Baltische Schulter“ bei durchaus anderen Substanzen auftreten. Auf diese Tatsache wurde schon recht früh verwiesen (ROTTLÄNDER 1983), naheliegende Einschränkungen, die jedoch fallweise missachtet werden. Man ermittelt auch im günstigsten Fall nur das Vorliegen einer bestimmten Harzspezies, jedoch keineswegs die regionale Herkunft einer Bernsteinprobe – dies wird leider nur allzu oft übersehen! Es geht dabei schließlich nicht nur um die Ermittlung des jeweiligen Harzlieferanten, sondern sehr oft auch um die Identifizierung eines bestimmten „Harzminerals“. Eine kurze, zusammenfassende Darstellung zu derlei Überlegungen findet sich auch in einführenden Darstellungen (z.B. KRUMBIEGEL & KRUMBIEGEL 2005: 73).

## 2 Harz aus der Unterkreide von Golling (Salzburg)

Dieses überaus bemerkenswerte Vorkommen eines fossilen Harzes wurde erst vor kurzem (VÁVRA 2015) zusammenfassend dargestellt; es sollen daher im Nachfolgenden nur einige Besonderheiten näher ausgeführt werden. Diese betreffen zunächst vor allem sein hohes Geologisches Alter (Obere Roßfeldschichten, Hauterive bis Apt, 120–130, bzw. 127–130 Millionen Jahre; WINKLER 1999; BORKENT 1997) sowie die relativ große Menge an vorliegendem Material (Gesamtmenge mehr als 0,5 Tonnen) und das relativ häufige Vorkommen

von besonders großen Stücken (4,8 kg für eines der Spitzenstücke, VÁVRA 2015: Abb. 1). Dazu kommt noch der Nachweis verschiedener Inkluden (z.B. SCHLEE 1984, BORKENT 1997) sowie das Vorliegen von zum Teil einzigartigen anorganischen Mineraleinschlüssen. Als letztes soll hier schließlich noch der eher ungewöhnliche Chemismus dieses Harzfundes erwähnt werden: bereits vor zwanzig Jahren (VÁVRA 1999) wurde aufgrund massenspektroskopischer Ergebnisse das Vorkommen von niedermolekularen organischen Verbindungen mit sog. 2,3-Dihydroindenstruktur vorgeschlagen; das Vorkommen von derlei Strukturen wurde mittlerweile bestätigt (LÜHR 2004). Gerade diese Tatsache liefert möglicherweise ein weiteres Argument bezüglich der Chemotaxonomie dieses fossilen Harzes. Eine weitere chemische Besonderheit der Harzfunde aus der Gegend von Golling stellt der extrem hohe Schwefelgehalt der vorliegenden Proben dar (VÁVRA 2015); besonders sei hier noch auf die Tatsache verwiesen, dass gerade dieser Harzfund mittels unterschiedlichster chemisch-physikalischer Methoden charakterisiert wurde: Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie, Massenspektroskopie, Pyrolysegaschromatographie sowie Dämpfungsspektren und Torsionsmodulkurven seien hier genannt. Eine entsprechende Zusammenschau findet sich bei VÁVRA (2005: 259; Tab. 1).

### **3 „Copalin“ – der „Bernstein aus dem Wienerwald“**

Aus einem Steinbruch, der seit 1833 „im Rosenthale am Südostabhang des Satzberges“ nahe Hütteldorf bestand, beschrieb STARKL (1883) ein fossiles Harz unter der Bezeichnung „Copalin“; eine zusammenfassende Darstellung über dieses Vorkommen findet sich bei VÁVRA (2005). STARKL bringt eine recht detaillierte Beschreibung dieses Harzfundes und setzt ihn schließlich in nähere Beziehung zum „Highgate Resin“, das von JOHNSTON (1839) vom Highgate Hill nahe London beschrieben worden war. Aufgrund eingehender Vergleiche schließt er sogar auf eine Identität dieser beiden Harze. Dies lässt sich jedoch nach heutigem Wissensstand nicht mehr aufrechterhalten, handelt es sich doch beim eigentlichen „Copalit“ (=Highgate Resin) nach neuerer Ansicht um ein Angiospermenharz (Bursaceae; siehe FRONDEL 1967, 1969). Typusmaterial zu der Beschreibung, wie sie STARKL seinerzeit gegeben hat, befindet sich in den Sammlungen des Institutes für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien (Inv. Nr. 6959, 8105). Die winzigen vorliegenden Proben dieses Originalmaterials machen jedoch jeden Versuch einer näheren Untersuchung leider unmöglich. Neues Material aus dem in Frage kommenden Gebiet – das ehemalige Steinbruchareal ist trotz Überwachung und Rutschungen noch durchaus begehbar – war leider nicht zu finden. In jüngerer Zeit (WAGREICH 2008) wurden die erwähnten Aufschlüsse zum Typusgebiet der ‚Hütteldorf Formation‘, deren Alter mit Oberen Alb bis Turon (sog. ‚Mittelkreide‘ der älteren Literatur) angegeben wird. Vermutlich war es SIGMUND (1937), der den Mineralnamen „Copalin“ dann auf das fossile Harz aus dem Eozän aus einem Steinbruch an der Südseite des Höbersbachtals (auch: „Hebelsbachtal“) bei Gablitz übertragen hat. Bei diesen Harzfunden handelt es sich allerdings um alttertiäres Material – ganz im Gegensatz zu dem Originalmaterial von STARKL (1883). Es ist aber gerade jenes Material aus dem Eozän von Gablitz, aus dem einerseits verschiedene Inkluden beschrieben wurden (z.B. BACHMAYER 1962, 1968, 1973) andererseits aber auch immer wieder chemische Untersuchungen durchgeführt wurden: mittels Infrarotspektroskopie sowie vergleichender Dünnschichtchromatographie von Thermolyseprodukten (VÁVRA & VYČUDILIK 1976). So konnte gezeigt werden, dass das Harz aus Gablitz von baltischem Succinit

unterscheidbar ist, jedoch auffallende Ähnlichkeit mit Harzfunden aus dem Greifensteiner Sandstein von Höflein und auch mit Harz aus der Gosau (Oberkreide) von St. Gilgen zeigte. Als pflanzlicher Ursprung wurden schließlich Coniferen („vielleicht Fichtenharz“) angenommen. Weitere eingehende Vergleiche der Massenspektren verschiedener Inhaltsstoffe (GRÖBNER 1998) sowie Pyrolysegaschromatographie (Aufnahmen von Dr. G. HECK, Berlin) ergaben schließlich eine Identität des Copalin aus Gablitz mit „Schraufit“ aus Purkersdorf sowie eine gewisse Ähnlichkeit mit Material aus dem Typusgebiet des Schraufits, aus der Bukowina. Rückschlüsse auf die Erzeugerpflanzen konnten aufgrund des fortgeschrittenen Diagenesegrades jedoch nicht gezogen werden. GRÖBNER (1998: 40) vertrat schließlich die Ansicht, dass sich die erwähnten und von ihr untersuchten Harze in einem ähnlichen Entwicklungsstadium befänden („Schraufit-Stadium“). Abschließend sei jedenfalls noch hervorgehoben, dass sich das „Copalin“ aus der Kreide von Hütteldorf (Steinbruch am Satzberg) sowie das „Copalin“ aus dem Eozän von Gablitz chemisch relativ sicher unterscheiden lassen: sowohl die UV-Fluoreszenz als auch das unterschiedliche Löseverhalten in Schwefelkohlenstoff bestätigen dies. Nur am Rande sei noch erwähnt, dass die Bezeichnung „Copalin“ auch für verschiedene andere Harzfunde verwendet wurde (siehe z.B. VÁVRA 2005: 267/268).

#### 4 Experimentelles

Der Vollständigkeit halber seien hier noch einige nähere Angaben zur Gaschromatografie bzw. Massenspektrometrie eingefügt. Die jeweilige Probe wurde mit einem Lösungsmittel (z.B. Methylenchlorid) vorbehandelt, die erhaltene Lösung ohne jede weitere Vortrennung direkt für die Analyse verwendet.

Gaschromatografie:

Säule: HP-1 (Methylsilicone rubber, cross-linked),

12 m (bzw. 25 m) × 0,2 mm × 0,33 µm

Trägergas: Helium (30 psi)

Injektor: 250° C

Ofen: Starttemperatur 60° (oder 100°)

Anfangszeit: 2 Minuten

Temperaturanstieg: 6° C/min.

Endtemperatur: 250°C

Massenspektrometrie:

Transfer Line: 280°

Massenbereich (meist): 35–520 Daltons

Sampling: 2

Threshold: 400

Geräte (Hewlett-Packard):

GC 5890, Serie II

Automatic Sampler: 7673

MSD: 5971 A

## 5 Neue Ergebnisse zum Chemismus des „Copalins“ aus Gablitz

Vom Verfasser wurden im Laufe der Jahre zahlreiche Analysen verschiedener Extrakte des aus dem alten Steinbruch im Höbersbachtal bei Gablitz (NÖ) vorliegenden Harzmaterials (Abb. 1) durchgeführt. Eine gaschromatografische Trennung der meist in Alkohol oder in Methylenchlorid löslichen Anteile ergab zahlreiche Peaks, die durch ihre jeweiligen Massenspektren charakterisiert waren. Wiederholte, genaue Auswertungen dieser Aufnahmen bzw. der eingehende Vergleich der erhaltenen Massenspektren ergaben zum Teil widersprüchliche Ergebnisse, die aber nunmehr geklärt sein dürften:

- Einwandfrei identifiziert wurde im Gablitzer Copalin das Vorkommen von Bernsteinsäure. Das erhaltene Massenspektrum gestattete eine problemlose Identifizierung.
- Schwieriger gestaltete sich hingegen die Identifizierung von zwei Substanzen mit den Retentionszeiten 22,492 bzw. 23,225 Minuten; diese beiden Substanzen ergaben immerhin 29 bzw. 19 (Flächen-)Prozent, insgesamt also beinahe die Hälfte der chromatografierbaren Inhaltsstoffe. Die erste der genannten Substanzen (Abb. 2) hatte eine Molekülmasse von 174, die zweite eine Molekülmasse (früher: Molekulargewicht, MG) von 188 (Abb. 3). Suchläufe unter Verwendung einer käuflichen Datenbank (Wiley) ergaben entweder ein Derivat des Tetralin bzw. ein substituiertes 2,3-Dihydroinden (Abb. 4). Damit lag einer jener – im Allgemeinen recht seltenen – Fälle vor, wo das Massenspektrum keine sichere Unterscheidung zwischen zwei Alternativen ermöglicht.

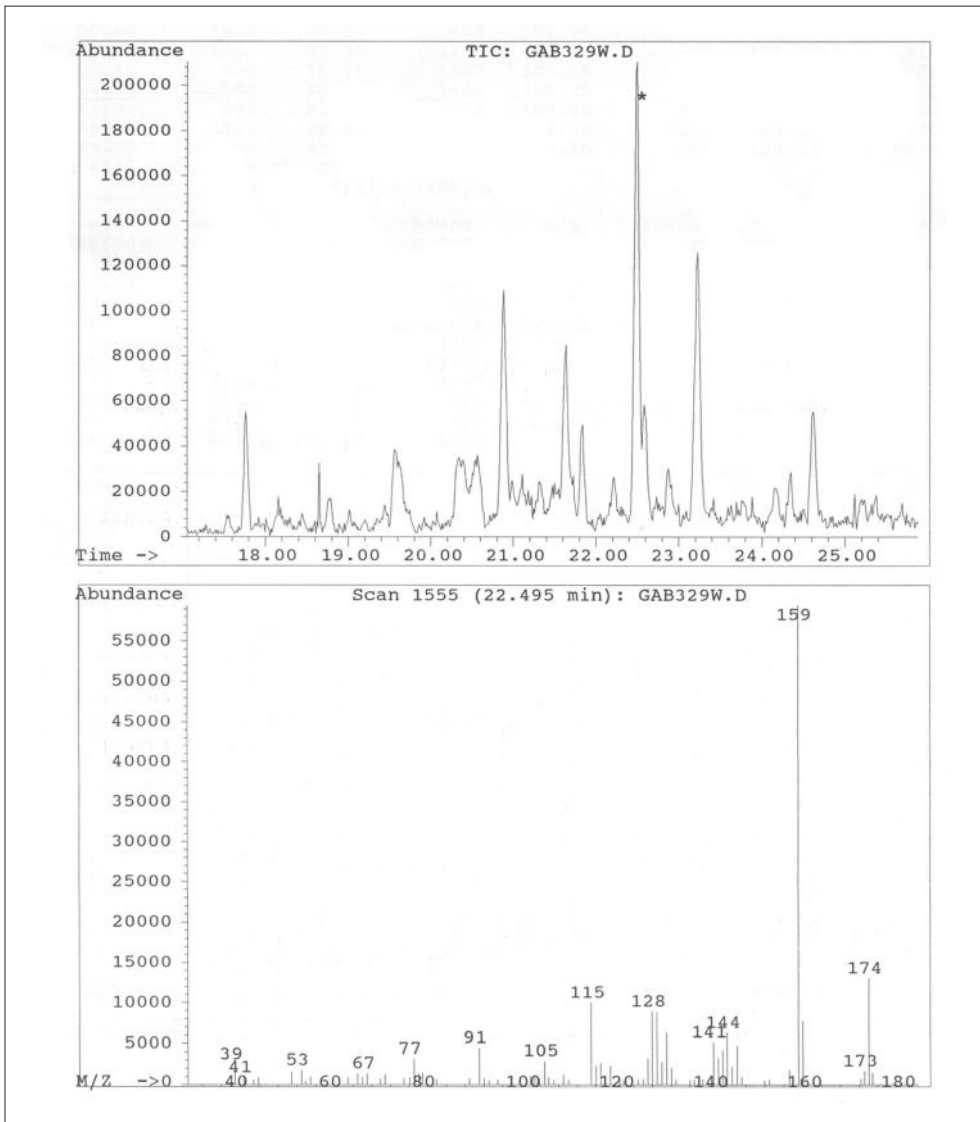
Mangels anderer experimenteller Möglichkeiten brachte schließlich die Retentionszeit einen abzeptablen Lösungsvorschlag: nach (rechnerischer) Berücksichtigung der unterschiedlichen Länge der bei den Analysen verwendeten Säulen erwies sich die Substanz mit der Masse 188 als identisch mit einem bereits aus dem Harz von Golling bekannten Inhaltsstoff (VÁVRA 1999: Fig. 5). Damit entschied sich der Autor zugunsten der beiden substituierten 2,3-Dihydroinden-Derivate; es ergab sich damit für die beiden Substanzen:

- Retentionszeit 22,492 Minuten, Molekülmasse: 174, 2,3-Dihydro-tetramethyl-1H-inden, 29 (Flächen)-% und
- Retentionszeit 23,225, Molekülmasse: 188, 2,3-Dihydro-pentamethyl-1H-inden, 19 (Flächen)-%

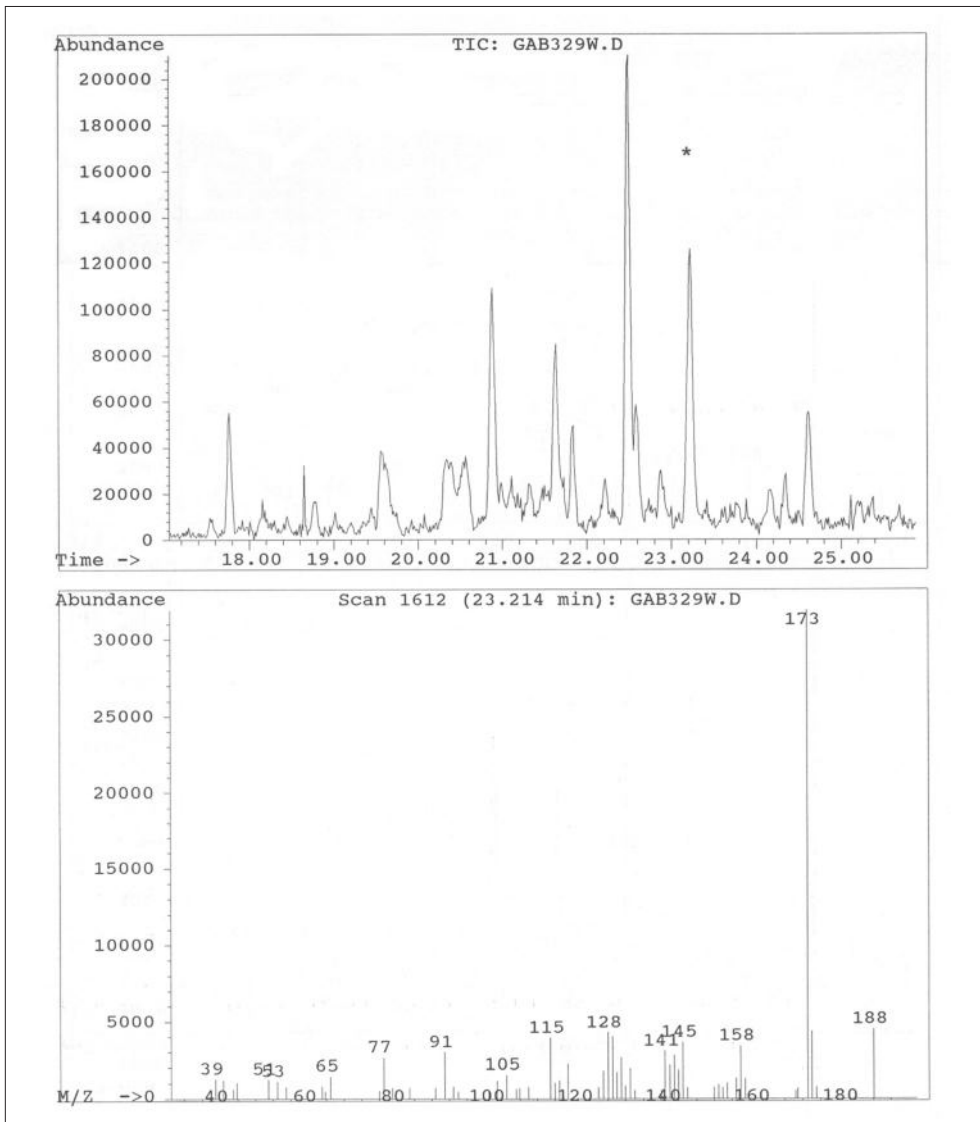
Offen bleibt dabei freilich, an welchen der verfügbaren C-Atome sich die jeweiligen Methylgruppen befinden, d.h. welches der möglichen Isomere tatsächlich vorliegt (Abb. 4).



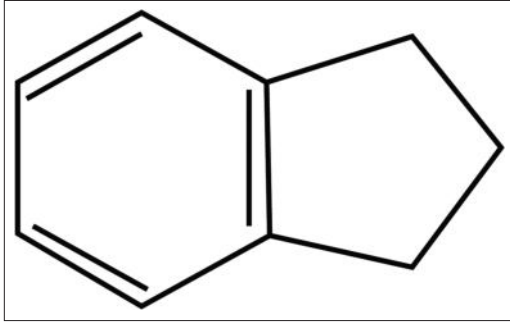
**Abb. 1:** Copalin, Eozän, Fundort: Höbersbachtal, Gablitz, Niederösterreich, ein „Bernstein aus dem Wienerwald“, (Sammlg. d. Verf., Einheit d. Maßstabes: 1 cm)



**Abb. 2:** Oberhalb: Ausschnitt aus einem Gaschromatogramm (genauer: Gesamtionenchromatogramm) einer löslichen Fraktion des Gablitzer „Copalin“ in Methylenchlorid; Ordinate: Ionenhäufigkeit, Abszisse: Retentionszeit. Unterhalb: Massenspektrum des Peaks bei 22,495 Minuten Retentionszeit, Molekülmasse 174 (Näheres sowie Interpretation im Text).



**Abb. 3:** Oberhalb: Ausschnitt aus einem Gaschromatogramm (genauer: Gesamtionenchromatogramm) einer löslichen Fraktion des Gablitzer „Copalin“ in Methylenchlorid; Ordinate: Ionenhäufigkeit, Abszisse: Retentionszeit. Unterhalb: Massenspektrum des Peaks bei 23,214 Minuten Retentionszeit, Molekülmasse 188 (Näheres sowie Interpretation im Text).



**Abb. 4:** Schematische Formel für 2,3-Dihydroindan (=Indan, =Hydroindan); die beiden in Abbildung 2 bzw. 3 durch die Massenspektren charakterisierten Verbindungen enthalten zusätzlich vier (Abb. 2) bzw. fünf Methylgruppen (Abb. 3).

## 6 Interpretation dieser Befunde

Aufgrund der Studien von LU et al. (2013; 1960) können Pentamethyldihydroindene (zusammen mit zahlreichen anderen Substanzen) in Beziehung zu Araucarienharzen gesetzt werden: mittels entsprechender Modellversuche an rezenten Harzen der Araucariaceae durch Pyrolyse wurde eine Umwandlung von Biomolekülen in entsprechende Geomoleküle simuliert, eine Vorgangsweise, die Informationen über den Verlauf der natürlichen diagenetischen Prozesse erkennen ließ. Als Ergebnis dieser Versuche wurde – zusammen mit zahlreichen anderen Substanzen – auch das Vorkommen von Pentamethyldihydroindan und verwandter Substanzen festgestellt. Daraus nunmehr bereits den Schluss zu ziehen, dass es sich beim Copalin aus dem Eozän von Gablitz um ein Araucarien-Harz handelt, wäre zumindest voreilig.

Betrachtet man die pflanzengeografische Situation gegen das Ende der Kreidezeit, so bietet sich etwa folgendes Bild: anhand von Makrofossilien und Pollen kann man bezüglich der Araucariaceae zunächst von einer praktisch weltweiten Verbreitung ab der Trias bis hin zu einem Maximum der Verbreitung in beiden Hemisphären während der Kreidezeit ausgehen (z.B. KRASSILOV 1978; KUNZMANN 2007; LU et al. 2013). Gegen Ende der Kreidezeit begann sich die Gattung *Araucaria* jedoch aus der nördlichen Hemisphäre zurückzuziehen. Die Ursachen dafür – Veränderungen im Florenbild nordamerikanischer sowie europäischer Wälder sowie Veränderungen der Umwelt an der Kreide-Tertiär-Grenze – werden diskutiert (e.g. KUNZMANN 2007). Aufgrund der chemischen Befunde, die in Richtung Araucariaceae zu deuten scheinen, jedoch ein Überleben von *Araucaria* oder verwandten Gattungen für die Nordhemisphäre anzunehmen, erscheint unglaubwürdig. Viel eher dürfte eine haltbare Interpretation dahingehen, eine längere Beibehaltung des „altmodischen“ Chemismus, wie er sich in den Harzen der Araucariaceae widerspiegelt, für das Gablitzter Copalin anzunehmen. Worin besteht nunmehr dieser araukaroide Chemismus? Einerseits wohl in der Tatsache, dass das sog. „polymer backbone“ aus einem Polymeren der „Communic acid“ bzw. dem entsprechenden Alkohol aufgebaut ist, andererseits im Vorhandensein von Bernsteinsäure. Durch beide Eigenarten werden derlei Harze zu „Resinite Ia“ im Sinne der Systematik, wie sie von ANDERSON et al. (1992) begründet wurde. Hierher gehört ja auch der klassische „Succinit“ des Baltikums: eine fossile Conifere, die noch den „altmodischen“ Chemismus von Araukarien beibehalten hatte, habe nach dieser Vorstellung den Bernstein s. str. geliefert (VÁVRA 2009: 462). Demnach wäre die rezente Gattung *Agathis* ein durchaus brauchbares Modell für einen solchen „Amber tree“, ohne dass man ein Vorkommen von Araukarien im Paläogen Europas und damit der nördlichen Hemisphäre annehmen müsste.



## 7 Weitere fossile Araukarien-Harze aus Österreich?

Ausgehend von der Tatsache, dass bisherige chemische Untersuchungen mehrfach auf bemerkenswerte Ähnlichkeiten des Gablitzer Copalins mit verschiedenen fossilen Harzen der Flyschzone sowie auch aus Ablagerungen der Gosau hingewiesen haben (GRÖBNER 1998), seien hier noch einige weitere Harzfunde erwähnt, die sich bei eingehender Bearbeitung vielleicht als weitere Araukarienharze erweisen könnten. Dies betrifft einerseits bestimmte Harze aus der Flyschzone (der sog. „Schraufit“ aus Purkersdorf, bzw. das Harz aus dem Greifensteiner Sandstein von Höflein wären hier zu nennen) oder aber Funde wie bestimmte Gosauharze (z.B. aus den Gosauschichten nahe St. Gilgen). Bedenkt man auch die angebliche Ähnlichkeit mit dem eigentlichen Schraufit aus dem Typusgebiet in der Bukowina, sowie eine nähere Bearbeitung des „Schraufit-Stadiums“, wie es von GRÖBNER (1998) angenommen wurde, so ergibt sich hier ein sehr umfangreiches, ausbaufähiges Arbeitsgebiet. Hier bietet sich noch ein weites Feld für künftige Studien, das derzeit leider nicht ernsthaft angegangen werden kann.

## 8 Harze der Araukarien „in Raum und Zeit“

Die Araucariaceae sind eigentlich eine recht kleine Familie: sie umfassen nur drei Gattungen mit etwa 40 Arten – *Araucaria*, *Agathis* sowie die erst vor relativ kurzer Zeit in einem gemäßigten Regenwald von New South Wales entdeckte *Wollemia* (JONES et al. 1995); aufgrund bestimmter morphologischer Kriterien wurde sie in der Folge von SETOGUCHI et al. (1998) als „Lebendes Fossil“ bezeichnet. Anhand von Vergleichen der NMR-Spektren ließen sich Ähnlichkeiten zwischen *Wollemia* und *Agathis* feststellen (LAMBERT et al. 1999; LANGENHEIM 2003). Der wichtigste Harzlieferant unter diesen drei Gattungen ist jedoch *Agathis*, eine Gattung, die sich im späten Jura aus *Araucaria* entwickelt haben dürfte (MILLER 1977; LANGENHEIM 2003). *Agathis* umfasst je nach Autor etwa 20 Arten, die fast alle auf den tropischen Bereich beschränkt sind; nur zwei Arten (*A. robusta* und *A. australis*) sind auch in den Subtropen beheimatet. Sowohl das Holz als auch das Harz von *Agathis* hatten bzw. haben einen Handelswert. Mit der Bezeichnung „Kauri-Kopal“ wurde ein Koniferenharz bezeichnet, das auf der Nordinsel von Neuseeland von *Agathis australis*, auf Neukaledonien von *Agathis ovata* stammt. Es findet sich im Boden (Gewinnung durch „gum-diggers“) in bis zu 50–100 kg schweren Knollen und gelangte in mehreren Sorten in den Handel, als deren Bestes das in Neuseeland gegrabene, als „rezent-fossil“ bezeichnete Material galt. Als weitere Sorte wurde der sog. „Buschkopal“ genannt, den man zwischen den Wurzeln der Bäume sammelte, eine dritte Sorte wurde schließlich durch künstliche Verwundung der Bäume gewonnen. Gepulverter Kauri gelangte als „Block-Kowri“ in den Handel (KAUNHOWEN 1928). Kopal unterschiedlichster Herkunft waren einst für die Lack- und Farbenindustrie wertvolle Rohstoffe. Seit etwa 1930 ist die Gewinnung von Kauri-Harz stark rückläufig – synthetische Alternativen machten Kopal relativ schnell zu einem Nischenprodukt. Einige wenige Spezialanwendungen sind geblieben: die Anfertigung von Souvenirs sowie eines Speziallackes für den Bau von Streichinstrumenten (ANONYM 2019). Ein als „Ambrüt“ bezeichnetes Material, das aus Kohlenlagern der Provinz Auckland, Neuseeland beschrieben wurde, stellt wohl fossilisierte Beispiele des Kauri-Kopal dar (HAUER 1861).

Die ältesten Coniferen werden aus dem Oberen Karbon angegeben; bereits für einige Gattungen aus dem Oberkarbon und Perm werden Harzkanäle angegeben (VOGELLEHNER

1965). Ob diese Pflanzen jedoch tatsächlich reichlich Harze produzierten sowie, ob diese Harze den Kriterien, die für diese Substanzen aufgestellt wurden, entsprechen, wird kontrovers diskutiert (LANGENHEIM 2003: 158). Fossile Harze triassischen Alters sind meist seltene Einzelfunde; interessant ist in diesem Zusammenhang vielleicht der Hinweis auf das Vorkommen von Harzen aus dem „Petrified Forest“ von Arizona. Aufgrund von Infrarotspektren schloss man hier auf Vertreter der Araukarien als Harzlieferanten – nahelegend, war doch das fossile Holz meist einem Vertreter dieser Gruppe zugeordnet worden (*Araucaryoxylon*). Jedoch scheint das letzte Wort in dieser Angelegenheit noch keineswegs gesprochen (siehe LANGENHEIM 2003: 158, sowie die dort angeführte Literatur). Ohne hier auf die zahlreichen Berichte über Funde – angeblicher – Araukarienharze näher einzugehen, sei hier vor allem auf die Tatsache verwiesen, dass gegen Ende der Unterkreide an verschiedenen Orten eine relativ reiche Harzproduktion einsetzte: dazu gehören neben dem Vorkommen in den Roßfeldschichten im Raume von Golling, südlich von Salzburg, vor allem die Harzfunde aus den Gebirgen des Libanon, Jordaniens und Israels. Für diese wird nicht nur ein entsprechendes Alter von 125–130 Millionen Jahren angegeben (LANGENHEIM 2003: 159), sondern auch aufgrund von Infrarotspektren und anderer Befunde wiederholt auf eine wahrscheinliche Beziehung zu Araukarien verwiesen (VÁVRA 1984, NISSENBAUM & HOROWITZ 1992, LANGENHEIM 2003). Auch für Harzfunde aus der Unterkreide Jordaniens wurden Araukarien als Harzlieferanten vorgeschlagen (BANDEL & VÁVRA 1981). Für Funde aus dem Bereich des Libanon wurde jedoch eine weitere Pflanzengruppe als Harzproduzent vorgeschlagen: die Cheirolepidaceae (*Protopodocarpoxylon*) – eine Gruppe fossiler Coniferen, deren Zuordnung sehr unterschiedlich beurteilt wird: manchmal werden sie bei den Taxodiaceae, dann wieder den Cupressaceae oder auch den Araucariaceae eingereiht. Obwohl einerseits die Diskussion der Zuordnung der Libanon-Harze aufgrund entsprechender Funde erfolgte (AZAR 2000), wurde andererseits aber das Vorkommen von Harzkanälen im Holz dieser mesozoischen Coniferen generell bestritten (LANGENHEIM 2003). Für die Unterkreide wird ein Biotop für den Bereich des Libanon angenommen, das durchaus mit den Araukarienbeständen Neuseelands verglichen wird: eine als *Agathis levantensis* bezeichnete Art übernimmt dabei die Rolle der rezenten *A. australis* (POINAR & POINAR 1994, POINAR & MILKI 2001). Ohne jetzt auf eine Diskussion bzw. Aufzählung aller möglichen oder wahrscheinlichen Funde fossiler Araukarienharze näher einzugehen, wie sie z.B. bereits bei POINAR & MILKI (2001) zusammengestellt wurden, sei hier abschließend nochmals auf einen sehr wesentlichen Aspekt bezüglich des Chemismus verwiesen.

Der des öfteren diskutierten Faustregel folgend, dass die Chemoevolution deutlich langsamer als jede morphologische Veränderung erfolgt, scheint auch der Chemismus fossiler Harze zu unterliegen. Bis weit in das Paläogen hinein zeigt der hochmolekulare Anteil (das „polymer backbone“ der englischsprachigen Literatur) noch araucaroider Merkmale: communic acid zusammen mit dem ihr entsprechenden Alkohol sind hier polymerisiert. Dazu kommt noch die Anwesenheit von Bernsteinsäure. Das Gablitzer Copalin, der sog. „Bernstein aus dem Wienerwald“, der von vergleichbarem geologischen Alter ist, liefert ein weiteres Beispiel für das Überleben des, altmodischen, araucaroiden Chemismus eines Harzes (siehe auch VÁVRA 2009). Die Bildung der Bernsteinsäure aus pflanzlichen Sterolen, wie sie von SZYKUŁA et al. (1990) nach dem positiven Nachweis von  $\beta$ -Sitosterol in einem neutralen Bernstein-Extrakt vorgeschlagen wurde, bildet dann einen weiteren, interessanten Aspekt. Immerhin war ja bereits von KIESLICH (1985) die Bernsteinsäure als letztes Abbauprodukt pflanzlicher Sterole aufgrund der Tätigkeit unterschiedlichster Mikroorganismen erkannt worden.

## 9 Literatur

- ANDERSON, K.B.; WINANS, R.E. & BOTTO, R.E. (1992): The nature and fate of natural resins in the geosphere – II. Identification, classification and nomenclature of resinites. – *Organic Geochemistry* **18**: 829–841.
- ANONYM (2018): Kauri-Harz. – [<https://de.wikipedia.org/wiki/Kauri-Harz>] angesehen: 14.07.2019.
- AZAR, D. (2000): Les ambres Mésozoïque du Libanon. – Unveröff. Dissertation, Université Paris-Sud U.F.R. Scientifique d’Orsay.
- BACHMAYER, F. (1962): Fossile Pilzhyphen im Flyschharz des Steinbruches im Höbersbachtal bei Gablitz in Niederösterreich. – *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **65**: 47–49.
- BACHMAYER, F. (1968): Ein bemerkenswerter Fund: *Myrica*-Früchte im Flyschharz. – *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **72**: 639–643.
- BACHMAYER, F. (1973): Ein *Myrica* (?) -Blatt im Flyschharz. – *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien* **77**: 59–62.
- BANDEL, K. & VÁVRA, N. (1981): Ein fossiles Harz aus der Unterkreide Jordaniens. – *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie. Monatshefte* **1981/1**: 19–33.
- BECK, C.W. (1993): Der Wissensstand über chemische Struktur und botanische Herkunft des Bernsteins. – *Miscellanea Aecheologica Thaddeae Malinowski Dedicata* **1993**: 27–38.
- BORKENT, B. (1997): Upper and Lower Cretaceous Biting Midges (Ceratopogonidae: Diptera) from Hungarian and Austrian Amber and the Koonwarra Fossil Bed of Australia. – *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde B* **249**: 1–10.
- FRONDEL, J.W. (1967): X-Ray Diffraction Study of fossil Elemis. – *Nature* **215**: 1360–1361.
- FRONDEL, J.W. (1969): Fossil *Elemi* Species Identified by Thin-Layer Chromatography. – *Naturwissenschaften* **5**: 280.
- GOUGH, L.J. & MILLS, J.S. (1972): The Composition of Succinite (Baltic Amber). – *Nature* **239**: 527–528.
- GRÖBNER, S.M. (1998): Chemische Untersuchungen von Flysch- und Gosauharzen mittels GC-MS. – Unveröff. Diplomarbeit, Universität Wien.
- HAUER, K.R.v (1861): [ohne Titel; analytische Bearbeitung von MALY, R.] – *Verhandlungen der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt* **1861**: 4–5.
- HUMMEL, D. (1958): Kunststoff-, Lack und Gummianalyse. Chemische und infrarotspektroskopische Methoden, II. – Verlag Carl Hanser, München.
- JOHNSTON, J.F.W. (1839): Ueber einige Mineralharze. – *Journal für Praktische Chemie* **17**: 107–117.
- JONES, W.G.; HILL, K.D. & ALLEN, M.J. (1995): *Wollemia nobilis*, a new living Australian genus and species in the Araucariaceae. – *Telopea* **6**: 173–176.
- KATINAS, V. (1987): [Über die Genese des Bernsteins]. – In: [Zum Geheimnis des Bernsteins]. – *Prawda* **31**: 10.
- KAUNHOWEN, F. (1928): Bernstein. – In: DAMMER, B. & TIETZE, O.: *Die Nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze und Kohlen*. II. Band. – Enke, Stuttgart: 467–534.
- KIESLICH, K. (1985): Microbial side-chain degradation of sterols. – *Journal of Basic Microbiology* **25/7**: 461–474.
- KÖNIG, R. & HOPP, J. (1994): C. PLINIUS SECUNDUS d. Ä. *Naturkunde*. Lateinisch-deutsch, Buch XXXVII, Steine: Edelsteine, Gemmen, Bernstein. – In: *Sammlung Tusculum*. – Artemis & Winkler, Zürich.
- KRASSILOV, V.A. (1978): Araucariaceae as indicators of climate and palaeolatitudes. – *Review of Palaeobotany and Palynology* **26**: 113–124.

- KRUMBIEGEL, G. & KRUMBIEGEL, B. (2005): Bernstein. Fossile Harze aus aller Welt. 3. Auflage. – Edition Goldschneck, Quelle & Meyer Verlag GmbH & Co, Wiebelsheim.
- KUNZMANN, L. (2007): Araucariaceae (Pinopsida): Aspects in palaeobiogeography and palaeobiodiversity in the Mesozoic. – *Zoologischer Anzeiger* **246**: 257–277.
- LAMBERT, J.B. & SHAWL, C.E. & POINAR, JR. G.O. & SANTIAGO-BLAY, J.A. (1999): Classification of modern resins by solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy. – *Biorganic Chemistry* **27**: 409–423.
- LANGENHEIM, J.H. (2003): Plant Resins. Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany. – Timber Press, Portland, Cambridge.
- LU, Y.; HAUTEVELLE, Y. & MICHELS, R. (2013): Determination of the molecular signature of fossil conifers by experimental palaeochemotaxonomy – Part 1: The Araucariaceae family. – *Biogeosciences* **10**: 1943–1962.
- LÜHR, C. (2004): Charakterisierung und Klassifikation von fossilen Harzen. – Unveröff. Dissertation, Universität Duisburg-Essen.
- MILLER, C.N. (1977): Mesozoic Conifers. – *Botanical Review* **43**: 217–280.
- NISSENBAUM, A. & HOROWITZ, A. (1992): The Levantine amber belt. – *Journal of African Earth Science* **14**: 295–300.
- POINAR, G.O. jr. (1991): *Hymenaea protera* sp. n. (Leguminosae, Caesalpinioideae) from Dominican amber has African affinities. – *Experientia* **47**: 1075–1082.
- POINAR, G.O. jr. & MILKI, R.K. (2001): Lebanese Amber. The Oldest Insect Ecosystem in Fossilized Resin. – Oregon State University Press, Corvallis, Oregon.
- POINAR, G.O. jr. & POINAR, R. (1994): The Quest for Life in Amber. – Addison Wesley, Reading, Massachusetts.
- POINAR, G.O. jr. & POINAR, R. (1999): The Amber Forest. A Reconstruction of a Vanished World. – Princeton University Press, Princeton.
- RICE, P.C. (1980): Amber. The Golden Gem of the Ages. – van Nostrand Reinhold Company, New York.
- ROTLÄNDER, R.C.A. (1983): Einführung in die naturwissenschaftlichen Methoden in der Archäologie. – *Archaeologica Venatoria* **6**.
- SCHLEE, D. (1984): Notizen über einige Bernsteine und Kopale aus aller Welt. – In: Bernstein-Neuigkeiten, Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde **C 18**: 29–37.
- SCHUBERT, K. (1961): Neue Untersuchungen über Bau und Leben der Bernsteinkiefer (*Pinus succinifera* (Conw.) emend. Ein Beitrag zur Paläohistologie der Pflanzen. – *Geologisches Jahrbuch, Beihefte* **45**: 1–150.
- SETOGUCHI, H.; OSAWA, T.A.; PINTAUD, J.-C. ; JAFFRÉ, T. & VEILLON, J.-M. (1998): Phylogenetic relationships within Araucariaceae based on rbcL gene sequences. – *American Journal of Botany* **85**: 1509–1516.
- SIGMUND, A. (1937): Die Minerale Niederösterreichs. – Deuticke, Wien.
- STARKL, G. (1883): Ueber neue Mineralvorkommnisse in Oesterreich. I. Copalin von Hütteldorf bei Wien. – *Jahrbuch der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt* **33**: 635–638.
- SZYKUŁA, J.; HEBDA, C.; ORPISZEWSKI, J.; AICHHOLZ, R. & SZYMKIEWICZ, A. (1990): Studies on Neutral Fraction of Baltic Amber. – *Prace Muzeum Ziemi* **41**: 15–20.
- VÁVRA, N. (1984): Reich an armen Fundstellen. Übersicht über die Fossilen Harze Österreichs. – *Stuttgarter Beiträge zur Naturkunde, Serie C* **18**: 9–14.
- VÁVRA, N. (1999): Fossil resins from Austria: biomarkers detected in Rosthornite (Eocene, Carinthia), Köflachite (Miocene, Styria) and a resin from the Lower Cretaceous of Salzburg. – In: Investigations into Amber. Proceedings of the International Interdisciplinary Symposium: Baltic Amber and other Fossil Resins. Gdańsk, 2–6 September 1997, The Archaeological Museum in Gdańsk, Gdańsk: 219–230.

- VÁVRA, N. (2005): Bernstein und verwandte organische Minerale aus Österreich. – Beiträge zur Paläontologie **29**: 255–280.
- VÁVRA, N. (2009): The Chemistry of Amber – Facts, Findings and Opinions. – Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien **111A**: 445–474.
- VÁVRA, N. (2015): Fossiles Harz aus der Unterkreide von Golling – der bisher bedeutendste Bernsteinfund aus Österreich. – Forschungen des Museums Burg Golling **1**: 21–30.
- VÁVRA, N. & VYČUDILIK, W. (1976): Chemische Untersuchungen an fossilen und subfossilen Harzen. – Beiträge zur Paläontologie Österreichs **1**: 121–135.
- VOGELLEHNER, D. (1965): Untersuchungen zur Anatomie und Systematik der verkieselten Hölzer aus dem fränkischen südthüringischen Keuper. – Erlanger Geologische Abhandlungen **59**: 3–76.
- WAGREICH, M. (2008): Lithostratigraphic definition and depositional mode of the Hütteldorf Formation (Upper Albian – Turonian, Rhenodanubian Flysch Zone, Austria). – Austrian Journal of Earth Sciences **101**: 70–80.
- WEITSCHAT, W. & WICHARD, W. (1998): Atlas der Pflanzen und Tiere im Baltischen Bernstein. – Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München.
- WINKLER, W. (1999): Fossil resins (amber) and their sedimentological environment. New investigation methods and their application in mineralogy, gemology, archaeometry, and industry. – Unveröff. Dissertation, Universität Salzburg.

Eingegangen am 15.08.2019

a.o. UP. Dr. NORBERT VÁVRA,  
Institut für Paläontologie, Geozentrum,  
Althanstraße 14,  
A-1090 Wien  
E-Mail: [norbert.vavra@univie.ac.at](mailto:norbert.vavra@univie.ac.at)