

**Analyse von organischem Material aus der Tongrube Mataschen bei Mahrendorf (Gemeinde Kapfenstein, Steiermark)**

**Analysis of Organic Matter from the Clay Pit Mataschen near Mahrendorf (municipality Kapfenstein, Styria)**

Norbert VÁVRA

4 Abbildungen und 1 Tabelle

**Zusammenfassung:** In organischem Material aus pelitischen Sedimenten (Pannonium, „Zone B“) der Tongrube Mataschen konnte Simonellit nachgewiesen werden. Insgesamt enthält das Probenmaterial fünf klar unterscheidbare Inhaltsstoffe. Neben Simonellit kann für zwei weitere nur mit Vorbehalt eine mögliche Identifizierung vorgeschlagen werden.

**Abstract:** From organic matter from pelitic sediments (Pannonian, “Zone B”) of the clay pit Mataschen Simonellite has been detected. The sampled material contains five clearly distinguishable substances. Beside Simonellite for two further ones only tentative identifications can be proposed.

**Schlüsselworte:** Organisches Material; Chemofossilien; Ober-Miozän/Unter-Pannonium; Oststeirisches Becken; Simonellit.

**Key Words:** Organic matter; Chemofossils; Upper Miocene/Lower Pannonian; Eastern Styrian Basin; Simonellit.

## 1. Untersuchtes Probenmaterial

Bei dem vorliegenden Untersuchungsmaterial handelt es sich um bräunlich-schwarze, teils mikroskopisch kleine Einschlüsse in Peliten aus dem Unter-Pannonium („Zone B“) der Tongrube Mataschen. Bei Betrachtung unter dem Binokular ergab sich bereits der Verdacht, dass es sich um harzähnliches Material handeln könnte (Abb. 1).

## 2. Experimentelles

### PC-gestützte, kombinierte Gaschromatografie/Massenspektrometrie

Ein Großteil der vorliegenden Probe konnte in Methanol/Chloroform (3 : 1) bei Zimmertemperatur gelöst werden. Diese Lösung wurde ohne weitere Vorbehandlung für die Gaschromatografie verwendet.

Säule: HP-1 (Methylsilikongummi, quervernetzt) 25 m × 0,2 mm × 0,33 µm film; Trägergas: Helium (30 psi); Einspritzblock: 250 °C; Säulenofen: Anfangstemperatur: 60 °C; Anfangszeit: 2 min.; Temperaturanstieg: 6 °C/min.; Endtemperatur: 250 °C.

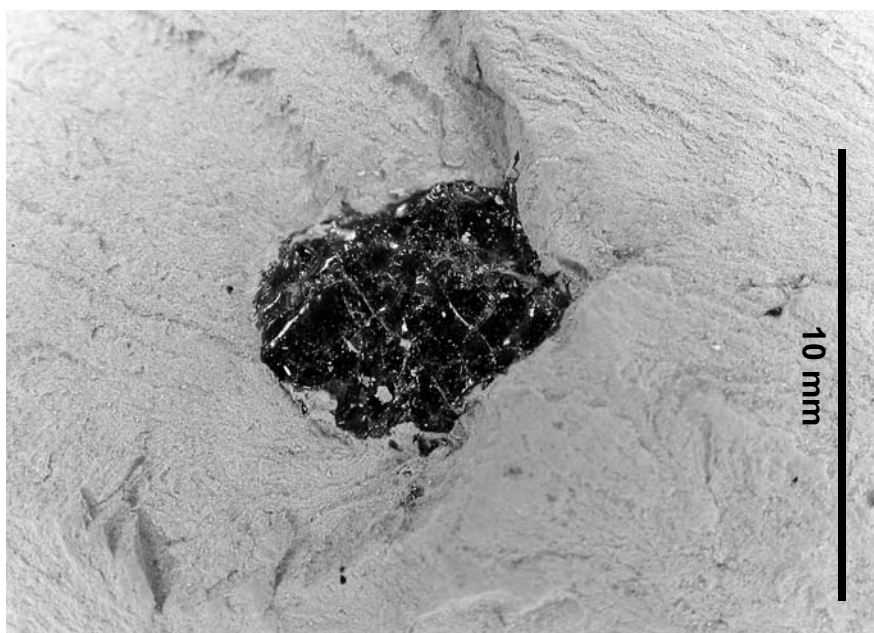


Abb. 1: Harzähnliches Material auf Pelit (Coll. SORGER, Reg.Nr. 01/04).  
Fig. 1: Resin-like substance on pelit (Coll. SORGER, Reg.No. 01/04).

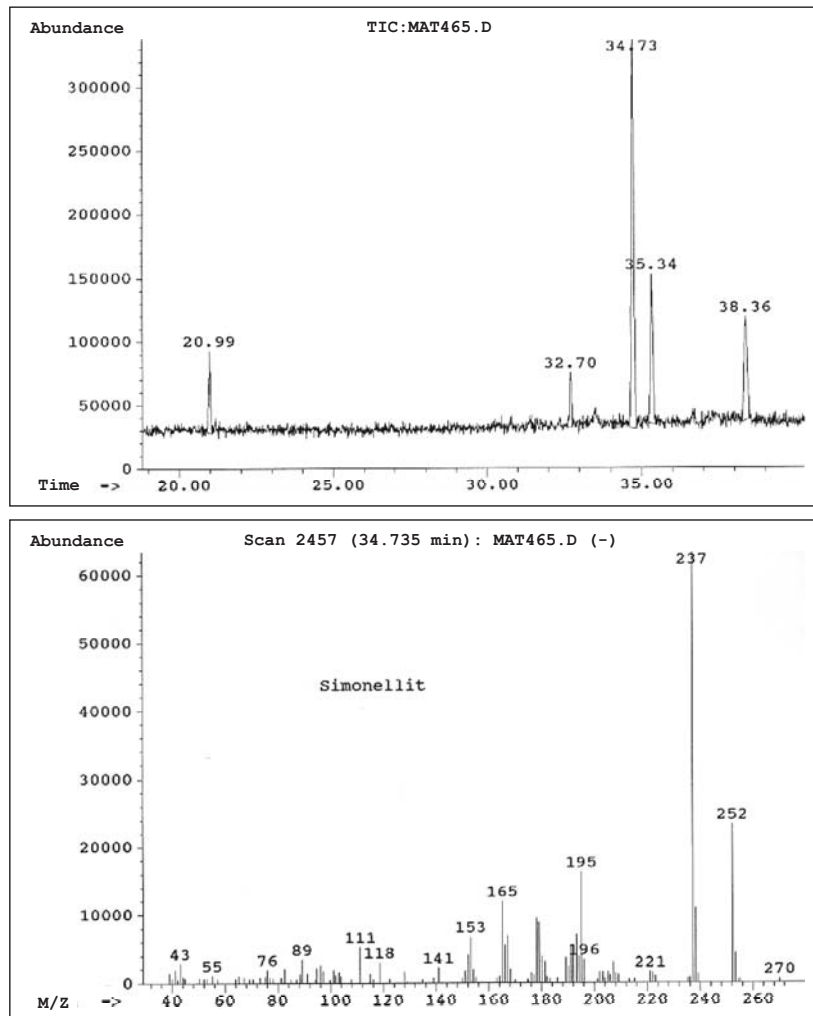


Abb. 2: Oben: Ausschnitt eines Gaschromatogrammes (Gesamtionenchromatogrammes) des gelösten Anteils der untersuchten Probe mit fünf Peaks (vgl. Tab. 1). Unten: Massenspektrum der Substanz mit der Retentionszeit 34,73 Minuten, Molekülmasse: 252. Aufgrund dieser Aufnahme lässt sich das Material als Simonellit identifizieren (Chromatogramm: Abszisse: Retentionszeit in Minuten, Ordinate: Ionenhäufigkeit; Massenspektrum: Abszisse: M/Z (= Masse / -Ladung), Ordinate: Ionenhäufigkeit).

Fig. 2: Above: Part of a gas chromatogram (total ion chromatogram) of the dissolved part of the studied sample with five peaks (cf. Tab. 1). Below: Mass spectrum of the substance with a retention time of 34.73 minutes, molecular mass: 252. This spectrum proves Simonellit (chromatogram: abscissa: retention time in minutes, ordinate: ion abundance; mass spectrum: abscissa: M/Z (= mass / charge), ordinate: ion abundance).

Retentionszeit Molekülmasse Flächenprozent Identifiziert als ..., Bemerkungen

Retentionszeit	Molekülmasse	Flächenprozent	Identifiziert als ...	Bemerkungen
20,99	192	8	?	
32,71	–	6	?	
34,73	252	49	Simonellit	
35,34	252	19	?Diaromatisches Totaran	
38,36	286	18	aus Köflachit bekannt, ?Ferruginol	

Tab. 1: Ergebnisse der chemischen Untersuchung.

Tab. 1: Results of chemical analysis.

### Massenspektrometer

Transfer Line: 280 °C; Massenbereich: 35–520 Daltons; Sampling: 2; Threshold: 400; verwendete Geräte (HEWLETT-PACKARD): GC 5890, Serie II; Automatischer Probengeber: 7673; MSD: 5971 A; PC: Vectra QS/20.

### 3. Analyse und Resultate

Das harzähnliche Probenmaterial wurde unter dem Binokular mechanisch vom umgebenden Sediment – soweit wie möglich – befreit. Auf diese Weise konnten mehr als 17 mg schwarzbrauner Splitter isoliert werden. In einem Gemisch von Methanol und Chloroform (3 : 1) ging ein Großteil des Materials relativ leicht bei Zimmertemperatur in Lösung. Diese wurde ohne weitere Vorbehandlung, Trennung oder dgl. chromatografiert. Die Aufnahmebedingungen des Chromatogramms (Abb. 2) sind weiter oben näher ausgeführt. Es wurden auf diese Weise insgesamt fünf deutliche Peaks mit den Retentionszeiten 20,99, 32,71, 34,73, 35,34 und 38,36 Minuten erhalten, die durch ihre Massenspektren charakterisiert werden konnten. Eine sichere Identifizierung war allerdings nur bei einem möglich (34,73 min.): bei dieser Substanz mit der Molekülmasse 252 handelt es sich einwandfrei um Simonellit (Formel vgl. Abb. 3a). Einzelheiten der Auswertung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

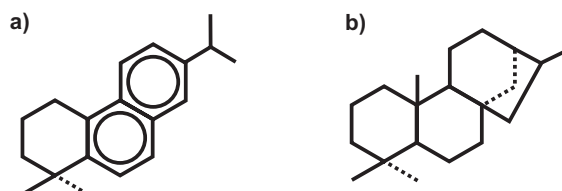


Abb. 3: Schematisierte Strukturformeln: a) Simonellit, b) 16α(H)-Phyllocladan.

Fig. 3: Schematic formulas: a) Simonellite, b) 16α(H)-Phyllocladane.

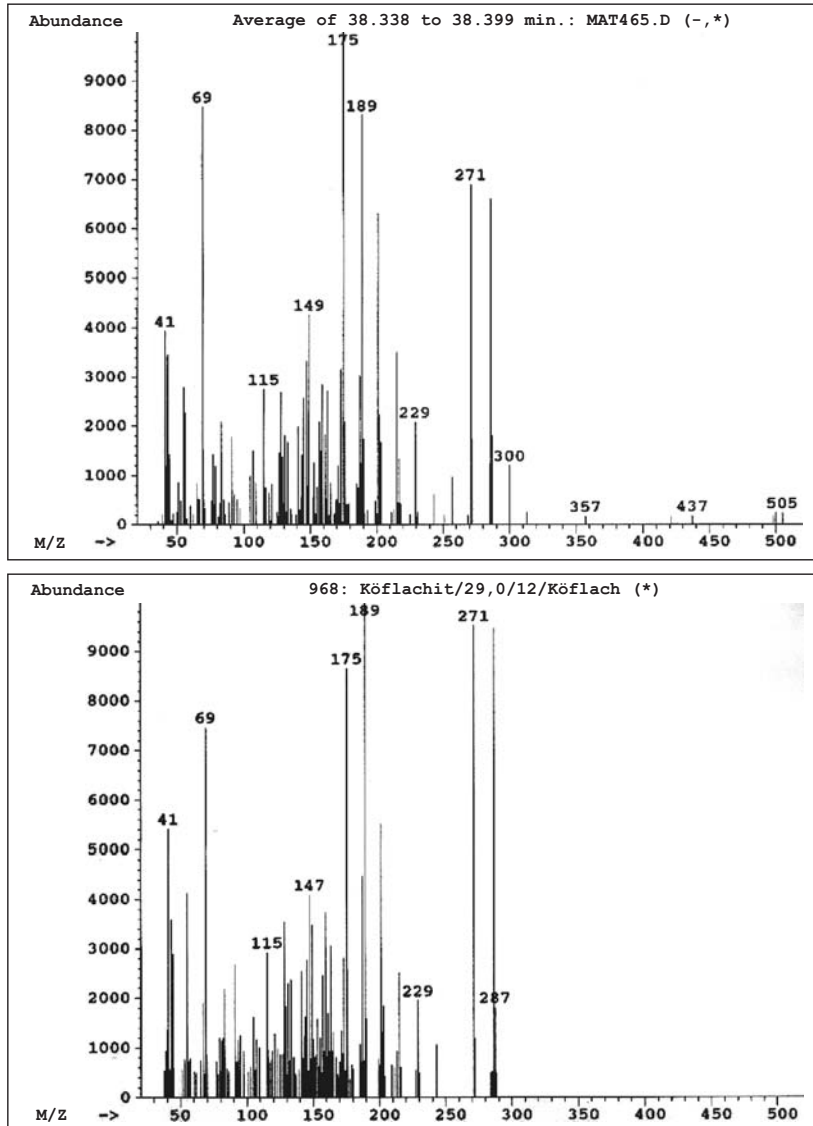


Abb. 4: Oben: Massenspektrum des Peaks mit der Retentionszeit 38,36 Minuten. Molekülmasse dieser nicht identifizierten Substanz: 286. Unten: Vergleichsspektrum einer offensichtlich identischen Substanz aus einer Probe des Köflachits (Obere Aufnahme: 25 m-Säule; untere Aufnahme: 12 m-Säule).

Fig. 4: Above: Mass spectrum of the peak with a retention time of 38.36 minutes. Molecular mass of this unidentified substance: 286. Below: Spectrum of an identical substance from a sample of Köflachit (Upper spectrum: 25 m-column; lower sepctrum: 12 m-column).

### Simonellit

Dieser Kohlenwasserstoff (Formel vgl. Abb. 3a) wurde von BOERIS (1919) als eigenes Mineral beschrieben und zwei Jahre später von CIUSA & GALIZZI (1921) chemisch charakterisiert. Der Locus typicus befindet sich in Fognano, nahe Montepulciano (Provinz Siena) in der Toskana. Die Benennung erfolgte zu Ehren von Prof. Vittorio SIMONELLI (1860–1929), einem Geologen und Paläontologen an der Universität Bologna, der diese Substanz in den dort vorkommenden Ligniten entdeckt hat. In Österreich wurde Simonellit bisher im Lignit aus Oberdorf (N Voitsberg), in einer Kohlenprobe aus dem Korneuburger Becken sowie im Köflachit, einem oft als Harz bezeichnetem Kohlenwasserstoffgemisch aus Köflach, nachgewiesen (VÁVRA 1998a, b, 1993). Es handelt sich offensichtlich um ein relativ weit verbreitetes „Chemofossil“.

Eine mögliche Herleitung dieser Substanz nimmt vom 16 $\alpha$ (H)-Phyllocladan (Abb. 3b) ihren Ausgang. ALEXANDER et al. (1987) haben einen möglichen Verlauf der Diagenese dieses weitverbreiteten Kohlenwasserstoffs aufgezeigt, als deren Endprodukte entweder das  $\beta$ -Isomere oder eben der Simonellit auftritt. Simonellit kann dann noch durch Aromatisierung des dritten Ringes und Verlust einer Methylgruppe Reten bilden – wie es z. B. auch im Köflachit gefunden wurde (VÁVRA 1993).

Im Sinne einer chemotaxonomischen Deutung können Phyllocladan und verwandte Verbindungen (wie eben auch der Simonellit!) beispielsweise mit bestimmten Vertretern der Taxodiaceae (Genera *Sciadopitys*, *Cryptomeria*) in Beziehung gebracht werden. Eine kurze Diskussion dazu findet sich u. a. bei VÁVRA (1998b).

Auch die beiden nur mit Vorbehalt identifizierbaren anderen Verbindungen (vgl. Abb. 4, Tab. 1) aus dem vorliegenden Probenmaterial („Diaromatisches Totaran“ sowie ein fragliches Ferruginol) weisen wohl auch in Richtung Coniferen. Näheres lässt sich allerdings aufgrund des derzeitigen Kenntnisstandes dazu nicht aussagen.

Alles in allem kann das vorliegende Material zwar nicht als „fossiles Harz“ angesprochen werden, stellt aber zweifellos ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen dar, die zu Terpenen und damit auch zu Harzen in enger chemischer Beziehung stehen.

---

### Dank

Der Verfasser ist Herrn Dr. I. FRITZ und Herrn Dr. M. GROSS (Landesmuseum Joanneum) für dieses interessante Probenmaterial sowie für anderweitige technische Hilfe zu Dank verpflichtet. Besonderer Dank gebührt auch Herrn Dr. K. RAUSCHER (Inst. f. Paläontologie, Univ. Wien) für die kritische Durchsicht des Manuskriptes. Der Familie SORGER (Voitsberg) sei für Untersuchungsmaterial gedankt.

## Literatur

- ALEXANDER, G., HAZAI, I., GRIMALT, J. & ALBAIGÉS, J. (1987): Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2065-2073, Amsterdam.
- BOERIS, G. (1919): Sopra un idrocarburo della lignite di Fognano. Nota preliminare. – *Rendiconto delle sessioni della Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna, N.S.*, 23(1918-1919): 83-87, Bologna.
- CIUSA, R. & GALIZZI, A. (1921): Ricerche su alcuni costituenti delle lignite. – *Gazzetta chimica italiana*, 51(1): 55-60, Roma.
- VÁVRA, N. (1993): Organische Mineralien aus der Steiermark, I. (Hartit, Köflachit, Retinit, Trinkerit). – *Matrixx*, 2: 24-38, Graz.
- VÁVRA, N. (1998a): Chemofossils ("Biological Markers") from the Early Miocene Lignite Opencast Mine Oberdorf (N Voitsberg, Styria, Austria). – *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, 140(4): 441-445, Wien.
- VÁVRA, N. (1998b): Phyllocladan, Simonellit und andere Chemofossilien aus Kohleproben des Korneuburger Beckens (Karpát, Miozän, Niederösterreich). – *Beiträge zur Paläontologie*, 23: 57-65, Wien.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Norbert Vávra  
Universität Wien  
Institut für Paläontologie  
Althanstraße 14  
A-1090 Wien  
norbert.vavra@univie.ac.at