

ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE GEOLOGIE

BAND 32 / 1986 / HEFT 12

Die Bernsteinarten des Untermiozäns von Bitterfeld

FUHRMANN, R.; BORSODORF, R., Leipzig

Seit langem sind neben dem baltischen Bernstein im engeren Sinne, unter dem landläufig nur das typisch gelbe fossile Harz verstanden wird, von diesem in ihren Eigenschaften stärker abweichende Harze bekannt. Diese sind aber sehr selten und kaum zugänglich. Sie waren im 19. Jahrhundert Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen, aber inzwischen sind sie weitgehend in Vergessenheit geraten. Durch die Nutzung des erst vor 10 Jahren aufgefundenen Bernstein-Vorkommens Bitterfeld sind auch solche Harze einer Untersuchung zugänglich geworden, und über sie soll berichtet werden.

Der Begriff „Bernstein“ wird, KLEBS (1889) und CONWENTZ (1890) folgend, als Kollektivname für alle feste Partikel bildenden fossilen Harze verstanden. Da die fossilen Harze keine Minerale im eigentlichen Sinne sind, sondern ihre Bildung durch Organismen erfolgte, werden die sich in ihren Eigenschaften unterscheidenden fossilen Harze als „Bernsteinarten“ bezeichnet. Für die Artnamen wird aber in Übereinstimmung mit älteren gültigen Namen die Endung -it verwendet. Die derzeit häufig gebrauchten Begriffe „Baltischer Bernstein“, „Dominikanischer Bernstein“ usw. können zumindest für einige nur Sammelbegriffe sein. Denn selbst wenn sie nur auf die succinit-ähnlichen Harze beschränkt werden, wären in ihnen sowohl beim baltischen als auch beim Bitterfelder Bernstein dem Succinit sehr ähnliche und nahe verwandte Harzarten vereinigt. Es ist deshalb besser, wieder zu der früher üblichen Bezeichnung zurückzukehren und den baltischen Bernstein i. e. S. Succinit zu nennen. Der Bernstein aus der Dominikanischen Republik könnte dann, da er sich im Infrarotspektrum deutlich vom Succinit unterscheidet, Dominikanit genannt werden.

Die Untersuchungen der Bitterfelder Bernsteinarten umfaßten

1. *Physikalische Eigenschaften.* Es wurden bestimmt: äußere Gestalt, Farbe, Bruchverhalten, Sprödeheit, Struktur, Verwitterungsrinde, Polierbarkeit, Dichte (mittels Aufschwimmverfahren in einer Salzlösung nach PLONAIT), Lichtbrechung (polarisationspektrometrisch, Analysator: Dr. K. Löschke, Karl-Marx-Universität Leipzig, Bereich Kristallographie) und Härte. Die Bestimmung der Mikrohärtigkeit ergab nur die in Tab. 2 aufgenommenen relativen und umgekehrt proportionalen Werte, da alle Bernsteinarten mehr oder weniger elastisch sind. Die angegebenen Werte sind die Diagonalen der Eindruckpyramide in 10^{-3} mm bei einer Belastung von 160 p.

2. *Chemische Eigenschaften.* Es wurden folgende Verfahren angewandt: Mikroanalyse der Elemente C und H, Emissionsspektrographie (Analysator: L. Fischer, Karl-Marx-Universität Leipzig, Bereich Kristallographie) und Infrarotspektrographie mit Specord IR 75 von Carl Zeiss Jena.

Die baltischen Bernsteinarten

Bei der im 19. Jahrhundert beginnenden wissenschaftlichen Untersuchung des Bernsteins, zunächst allein konzentriert auf die samländischen Vorkommen und gefördert durch deren zunehmende wirtschaftliche Nutzung, fielen bald andersartige und vom Bernstein i. e. S. stärker abweichende Harze auf. Die erste Beschreibung dieser Harzarten stammt von AYCKE (1835). Er stellte unter dem an der Ostseeküste gesammelten Bernstein, dem sogenannten „Seebernstein“, ein hellgelbes sprödes Harz fest. Auf Grund seiner Beschreibung ist es leicht, dieses als die später von HELM (1878) Gedanit genannte Bernsteinart zu identifizieren. Der Seebernstein entstammte vorwiegend der damals noch nicht bekannten unteroligozänen „Blauen Erde“. In den vor 1835 in primitiven Erd-

gräbereien zur Bernsteingewinnung allein bergbaulich genutzten miozänen braunkohleführenden „gestreiften Sanden“, der Braunkohlenformation von JENTZSCH (1909), wurden unter dem gewonnenen „Erdbernstein“ braune und graue Harzstücke gefunden, während der spröde Bernstein fehlte. Die Beschreibung von AYCKE reicht nicht aus, diese Bernsteinarten zu identifizieren.

Mit der Aufnahme der organisierten bergmännischen Gewinnung von Bernstein im Samland im Jahre 1867 stieg die Fördermenge rasch an, und der gewonnene Bernstein stammte überwiegend aus der „Blauen Erde“. Ein bestimmter Anteil aus den jüngeren miozänen Schichten war aber sicher mit enthalten. In der großen Bernsteinfördermenge (1894 500 t) wurden auch abweichende Harzstücke gefunden, und bis zur Jahrhundertwende wurden von den samländischen Vorkommen folgende Bernsteinarten beschrieben:

Succinit BREITHAUPT, 1820 (Bernstein i. e. S.)	ganz überwiegend
Gedanit HELM, 1878 (Spröder Bernstein)	nicht selten
„Mürber Succinit“ HELM, 1896	selten
Glessit HELM, 1881	sehr selten
Beckerit PIESZCZEK, 1880 (Braunharz)	sehr selten
Stantienit PIESZCZEK, 1880 (Schwarzharz)	sehr selten
Krantzit BERGEMANN, 1859 nach BERENDT, 1872	1 Stück

Die aus der Literatur entnommenen physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung dieser Bernsteinarten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für eigene Untersuchungen stand baltisches Material nicht zur Verfügung.

Von den vielen anderen Bernsteinfundstellen außerhalb des baltischen Raumes (Zusammenstellungen in SCHMID 1931; neue Funde in SCHLEE 1984) ist bisher eine ähnlich große Artenzahl nicht bekannt geworden. Ursachen dafür sind vermutlich die große Seltenheit und die für eine Erhaltung ungünstigeren physikalischen Eigenschaften. Nur bei einer industriellen Gewinnung fallen so seltene Bernsteinarten an.

Nach 1900 erlosch das wissenschaftliche Interesse an den seltenen Bernsteinarten, und trotz der weiterhin großen Bernsteinfördermenge (nach LUDWIG 1984 z. Z. etwa 1000 t pro Jahr) wurden keine Neufunde gemeldet. Es erschienen, abgesehen von Gedanit in SAVKEVIČ (1970), auch keine Veröffentlichungen über neuere Untersuchungen. In den jüngeren Arbeiten über den baltischen Bernstein (z. B. ANDREE 1937; HARDT 1954; LUDWIG 1984; PLONAIT 1935) wurden sie aber regelmäßig erwähnt.

Die Bernsteinarten des Untermiozäns von Bitterfeld

Aus dem Bitterfelder Braunkohlerevier sind seit langem fossile Harze bekannt. LINSTOW (1912) beschrieb aus der Braunkohlengrube Golpa (10 km nördlich von Bitterfeld) ein 1906 unmittelbar unter dem Braunkohleflöz in weißen Quarzsanden gefundenes 1 kg schweres Harzstück unter dem Namen Scheibeit. Er betont dessen nahe Verwandtschaft mit dem von SCHRÖTTER (1843) von Walchow (Mähren) beschriebenen Retinit. PIETZSCH (1925) bezeichnete deshalb die in der Braunkohle vorkommenden Harzaggregate, die teils erdig-pulvrige, aber auch feste gelbe bis rotbraune, spröde Partikel mit fettglänzendem Bruch sind, als Retinit, betonte aber die große Bernsteinähnlichkeit der festen Varietäten. Auch frühere Autoren (HELM 1878b; KLEBS 1889) bestimmten Harzstücke aus eozänen Braunkohlen des sächsisch-thüringischen Raumes

Tab. 1. Baltische Bernsteinarten — physikalische Eigenschaften und Chemismus

	Farbe	Pulver- farbe	Durch- sichtigkeit	Bruch	Sprödheit	Struktur	elektrische Aufladung	Verwitterungs- rinde	Polierbar- keit	Härte (Mohs)	Dichte, in g/cm ³	Licht- brechung nD	Chemismus des organischen Anteils, in %				Asche in %
													C	H	O	S	
Succinit BREITHAUPT 1820	hellgelb ¹⁾ bis bräunlich- gelb	k. A.	klar bis undurchsichtig	großmuschel- glanzend	spröde bis zäh	strukturlos	ja	dick, stark rissig, rotgelb bis rot	sehr gut	2-3	1,050 bis 1,096	1,54 (1,5388 bis 1,545)	79,0	9,9	10,7	0,4	0,2
Gedanit HELM 1878	hellweingelb	k. A.	durchsichtig	muschel- glanzend	sehr spröde	strukturlos	ja	dünn, schneeweiß, stäubend, abwischbar	gut	1,5-2	1,058 bis 1,068	k. A.	81,01	11,41	7,33	0,25 ²⁾	0,06
„Mürber Succinit“ HELM 1896	hellweingelb bis rotgelb	k. A.	klar bis halb- durchsichtig	k. A.	k. A.	strukturlos	ja	k. A.	k. A.	1,5-2	1,060 bis 1,066	k. A.	k. A.				k. A.
Glessit HELM 1881	rotbraun bis braun- schwarz	k. A.	durchscheinend bis undurch- sichtig	muschel- glanzend	spröde	sphäroidisch (sehr feinkörnig)	ja	dünn, heller als frisches Material	k. A.	2	1,015 bis 1,027	k. A.	79,36	9,48	10,72	0,44	0,1
Beckerit PIESZCZEK 1880	hellgraubraun	graubraun	undurchsichtig	eckig, matt	sehr zäh, kaum pulverisierbar	pflanzliche Reste sind häufig	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	1,126	k. A.	67,86	8,56	23,58	Sp.	5,7
Stantienit PIESZCZEK 1880	tiefschwarz	zimt- farben	undurchsichtig	muschel- glanzend	sehr spröde	k. A.	k. A.	rissig, schlacken- artig	k. A.	k. A.	1,175	k. A.	71,02	8,15	20,83	Sp.	1,715
Krantzit BERGEMANN 1859	hellhoniggelb	k. A.	durchscheinend, fast durch- sichtig	muschel- glanzend	weich, elastisch	k. A.	k. A.	dünn, braunrot, hart und spröde, bröckelig	k. A.	k. A.	0,934	k. A.	86,02	10,93	3,05	—	0,33

¹⁾ nur die Varietät „klar“; ²⁾ nach AWENG (1894) schwefelfrei; k. A. — keine Angabe, Sp — Spuren

Tab. 2. Bitterfelder Bernsteinarten — physikalische Eigenschaften

	Farbe			Durchsichtigkeit	Bruch	Sprödheit	Struktur	elek- trische Auf- ladung	Verwitterungs- rinde	Polier- barkeit	Mikro- härte relativ und umgekehrt proportional	Dichte, in g/cm ³	Licht- brechung n*	
	dicke Scheibe (10 mm)	dünne Scheibe (1 mm)	Pulver											
Succinit-Gruppe	Succinit BREITHAUPT 1820	bräunlichgelb ¹⁾ , sehr selten hellgelb	hellgelb ¹⁾	weiß	klar bis undurchsichtig trüb	großmuschel- glanzend ¹⁾	spröde bis zäh	strukturlos ¹⁾	ja	dünn, fest- haftend, rissig, rotgelb bis rot	sehr gut	47	1,069 ¹⁾ (108) ²⁾ (1,050 bis 1,084)	1,527 — 0,01 i
	Gedanit HELM 1878	hellgelb	farblos	weiß	klar	muschel- glanzend	sehr spröde	strukturlos	ja	dünn, weiß, staubend	gut	56	1,063 ((9)) (1,050 bis 1,073)	1,503 — 0,03 i
	Goitschit nov. nom.	grünlich- hellgelb	farblos	weiß	schwach trüb, selten klar	muschel- glanzend	sehr spröde	strukturlos	ja	dünn, weiß, festhaftend, talkigfettig	schlecht	61	1,035 ((9)) (1,005 bis 1,058)	1,498 — 0,04 i
Glessit-Gruppe	Glessit HELM 1881	rotbraun bis braun- schwarz	rötlichgelb	bräunlichgelb	durchscheinend klar bis un- durchsichtig	muschel- glanzend	spröde	mikroskopisch: feinkörnig, makroskopisch: sphäroidische Einsprenglinge	ja	dünn, fest- haftend, zuckerförmig, heller als frisches Material	mäßig gut	56	1,020 ((20)) (1,000 bis 1,042)	1,501 — 0,03 i
	Bitterfeldit nov. nom.	weißgrau bis rötlichgrau, selten bläulich	hellgelbgrau	bräunlichgrau	undurchsichtig trüb, selten klar durchscheinend	muschel- glanzend	sehr spröde	mikroskopisch: feinkörnig, reichlich wolkig-nebulöse Einsprenglingsmasse	ja	dick, absandend, heller als frisches Material	schlecht	68	1,017 ((30)) (1,002 bis 1,032)	1,508 — 0,04 i
	Durglessit nov. nom.	rötlichgelbgrau	gelblichweiß	weiß	durchscheinend trüb	muschel- glanzend	spröde	mikroskopisch: feinkörnig, sphäroidische Einsprenglinge	ja	dünn, fest- haftend, rotbraun	gut	49	1,015 ((1))	1,502 — 0,01 i
Beckerit- Gruppe	Beckerit PIESZCZEK 1880	klar: hellgelbgrau bis rötlichgelb trüb: graubraun	klar: farblos	graubraun	undurchsichtig bis klar (selten)	klar: schwach bogig rauh trüb: eckig, sehr rauh	besonders zäh	klar: strukturlos trüb: Holzstruktur	schwach	keine	schlecht	60	(1,010 (22)) ($< 1,000$ bis 1,055)	1,543 — 0,05 i
Stantienit- Gruppe	Stantienit PIESZCZEK 1880	lackschwarz	lackschwarz	zimtfarben	völlig undurch- sichtig	kleinmuschel- gerieft, lack- glanzend	sehr spröde	sphäroidisch (nur in der Verwitterungs- rinde sichtbar)	nein	selten, dünn, fest- haftend, rissig, dunkelrotbraun	schlecht	56	1,083 ((13)) (1,042 bis 1,098)	1,648 — 0,08 i
	Pseudostantienit nov. nom.	schwarz	schwarz	zimtfarben	völlig undurch- sichtig	muschel- glanzend	zäh	feinstschichtig (nur in der Ver- witterungsrinde sicht- bar)	schwach	dünn, nicht sel- ten, festhaftend, dunkelrotbraun, seidenschimmernd	schlecht	n. b. (stark elastisch)	1,074 ((5)) (1,058 bis 1,085)	n. b.

¹⁾ Varietät „klar“; ²⁾ in Doppelklammern Anzahl der Meßwerte; n. b. — nicht bestimmbar



1



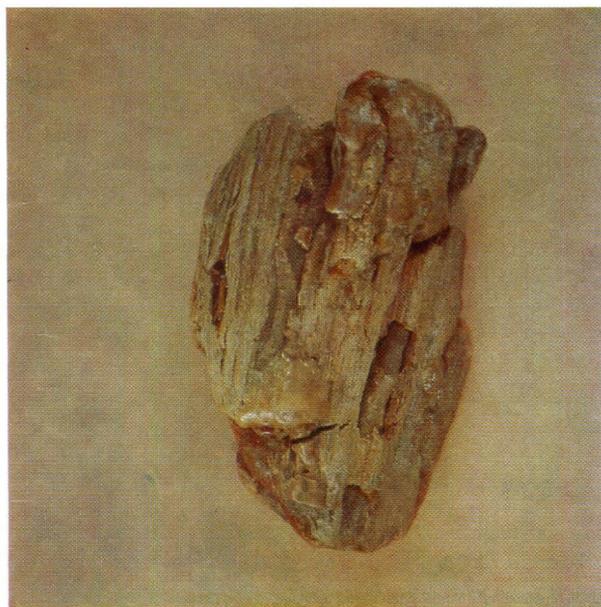
2



3



4



5



6

makroskopisch sichtbaren Einsprenglingen aus einer völlig undurchsichtigen hellgraubraunen Komponente. Diese Einschlüsse sind weicher als die Grundmasse und entweder sphäroidisch bis langgestreckt, mit scharfer Begrenzung oder wolkig-nebulös aufgelöst.

Glessit Helm, 1881

Er ist am häufigsten von den seltenen Bitterfelder Bernsteinarten. Das größte bisher gefundene Stück hat einen Durchmesser von 102 mm. Die Gestalt ist vorwiegend knollig mit abgerundeten alten Brüchen (Abb. 2). Charakteristisch sind die scharf begrenzten sphäroidischen Einsprenglinge. Fließtextur ist nicht selten. Die Variationsbreite ist relativ groß (Abb. 3), so daß möglicherweise beim Vorliegen umfangreicheren Materials eine Aufspaltung in „Unterarten“ vorgenommen werden kann. Einige Stücke mit Abdrücken von Insektenkörpern und auch Holz an der Oberfläche sowie auch der Einschluß von Detritus wurde beobachtet.

Bitterfeldit nov. nom.

Benannt nach der dem Fundort nahegelegenen Stadt. Er ist in den seltenen Bitterfelder Bernsteinarten am zweitnünftigsten. Das größte Stück mißt $92 \times 70 \times 50$ mm. Die Gestalt ist vorwiegend knollig und gut abgerundet, verursacht durch die sehr geringe Härte. Charakteristisch ist die wolkig-nebulöse Verteilung der Einsprenglingssubstanz, und häufig überwiegt sie mengenmäßig gegenüber der Grundmasse (Abb. 4). Die Mikrostruktur ist noch feinkörniger als beim Glessit. Bei Stücken mit Fließmerkmalen ist ein scherbrettartiges Gefüge typisch, die Scherbahnen bestehen aus fast klarer Grundmasse. Einige Stücke zeigen Abdrücke größerer Insektenteile an der Oberfläche.

Durglessit nov. nom.:

Benannt nach der größeren Härte gegenüber dem Glessit, die fast die des Succinitis erreicht. Bisher wurde nur 1 Stück gefunden (Abmessungen $40 \times 40 \times 20$ mm). Er zeigt sehr unterschiedlich große Sphäroide (bis 0,35 mm Durchmesser) in der gelblichgrauen Grundmasse.

Beckerit-Gruppe

Diagnose: Außerordentlich zähes graubraunes Harz; es unterscheidet sich dadurch von allen anderen Bernsteinarten. Bisher wurde nur 1 Vertreter gefunden.

Beckerit Pieszezek, 1880

Er ist unter den Bitterfelder Bernsteinarten selten und tritt meist nur in kleinen Stücken auf. Das größte Stück mißt $85 \times 55 \times 35$ mm. Es überwiegt die undurchsichtige Varietät mit deutlichen Holzeinschlüssen (Abb. 5). Charakteristisch ist die eckige, stengelige bis plattige Gestalt mit rauher Oberfläche. Abschleifspuren sind selten und eine Verwitterungsrinde wurde nicht festgestellt. Klares Material ist selten, die Oberfläche

dieser Partien zeigt die Merkmale eines sehr zähflüssigen Harzflusses bzw. Auspressung der Harzsubstanz, sie ist eckig-zackig bis blumenkohlformig. Die größeren Abweichungen in der Dichte und dem chemischen Modalbestand gegenüber dem baltischen Beckerit können erst nach der Untersuchung von Vergleichsmaterial geklärt werden.

Stantienit-Gruppe

Diagnose: Schwarze bis dunkelrotbraune, undurchsichtige Bernsteinarten. Zunächst sollen nur die beiden häufigeren Arten beschrieben werden.

Stantienit Pieszezek, 1880

Er ist selten unter den Bitterfelder Bernsteinarten. Das größte gefundene Stück hatte einen Durchmesser von 50 mm. Die Gestalt ist vorwiegend knollig mit vielen kleinschalenigen Ausbrüchen. Der Stantienit ist außerordentlich spröde und deshalb in der Kornfraktion unter 6 mm etwas häufiger. Frische Bruchflächen glänzen lackschwarz (Abb. 6). Er zeigt nur sehr selten eine Verwitterungsrinde, diese verrät die sphäroidische Struktur. Die größeren Abweichungen im chemischen Modalbestand gegenüber dem baltischen Stantienit können erst nach der Untersuchung von Vergleichsmaterial geklärt werden.

Pseudostantienit nov. nom.

Benannt nach der großen Ähnlichkeit mit dem Stantienit und etwa gleich häufig wie dieser. Das größte gefundene Stück mißt $80 \times 65 \times 18$ mm. Charakteristisch ist eine ausgeprägte Feinstschichtung, die aber nur an der Verwitterungsrinde sichtbar wird und dieser einen leichten Seidenglanz verleiht. Durch diese Schichtung wird auch die typisch plattige Gestalt verursacht. Er ist nicht spröde, sondern biegsam und weicher. Der Pseudostantienit ist das elastischste Harz unter den Bitterfelder Bernsteinarten, die Mikrohärtebestimmung scheiterte völlig. Der Bruch ist sehr rau und matt. Aus den Beschreibungen älterer Autoren deutet sich an, daß der Pseudostantienit auch im baltischen Bernstein enthalten ist, aber nicht vom Stantienit getrennt wurde.

Strukturanalytische Untersuchungen an Bitterfelder Bernsteinarten

Möglichkeiten der Strukturaufklärung

Trotz zahlreicher Bemühungen besteht über die chemische Struktur des Bernsteins auch heute noch keine Klarheit (SERGANOVA & RAFIKOV 1965; BECK 1972; ROTTLÄNDER 1974). Die Schwierigkeiten liegen vor allem darin begründet, daß der Hauptteil des Bernsteins in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist. So war man auf Untersuchungen des geringen löslichen Anteils oder der durch Hydrolyse, Reduktion und Pyrolyse erhaltenen Produkte angewiesen, die jedoch je nach den angewandten Arbeitsmethoden unterschiedlich ausfielen. Eindeutig konnten verschiedene Terpene und Sesquiterpene nachgewiesen werden.

Auch die modernen physikalischen Methoden der Strukturanalytik haben nur teilweise zu neuen Erkenntnissen geführt. Die hochauflösende NMR-Spektroskopie ist wegen der Unlöslichkeit, die konventionelle Massenspektrometrie wegen der Unverdamfbarkeit des Bernsteins nicht anwendbar.

Von EICHHOFF & MISCHER (1972) wurden zwar mit Hilfe der Feldionisationstechnik bei 200 °C Massenspektren erhalten, es muß jedoch angenommen werden, daß unter diesen Bedingungen im Massenspektrometer bereits eine Pyrolyse erfolgte.

Abb. 1. Succinit — „Schlaubenstein“ mit Inkluden (Länge 58 mm)

Abb. 2. Glessit — typisch rotbraune Varietät ohne Einsprenglinge (Länge 53 mm)

Abb. 3. Glessit — dunkelgraue Varietät (Länge 57 mm)

Abb. 4. Bitterfeldit — bläulichgraue Varietät (Länge 52 mm)

Abb. 5. Beckerit mit Holzstruktur (Länge 51 mm)

Abb. 6. Stantienit (Länge 52 mm)

Aufnahmen Abb. 1 bis 6: W. REINHOLD, Leipzig

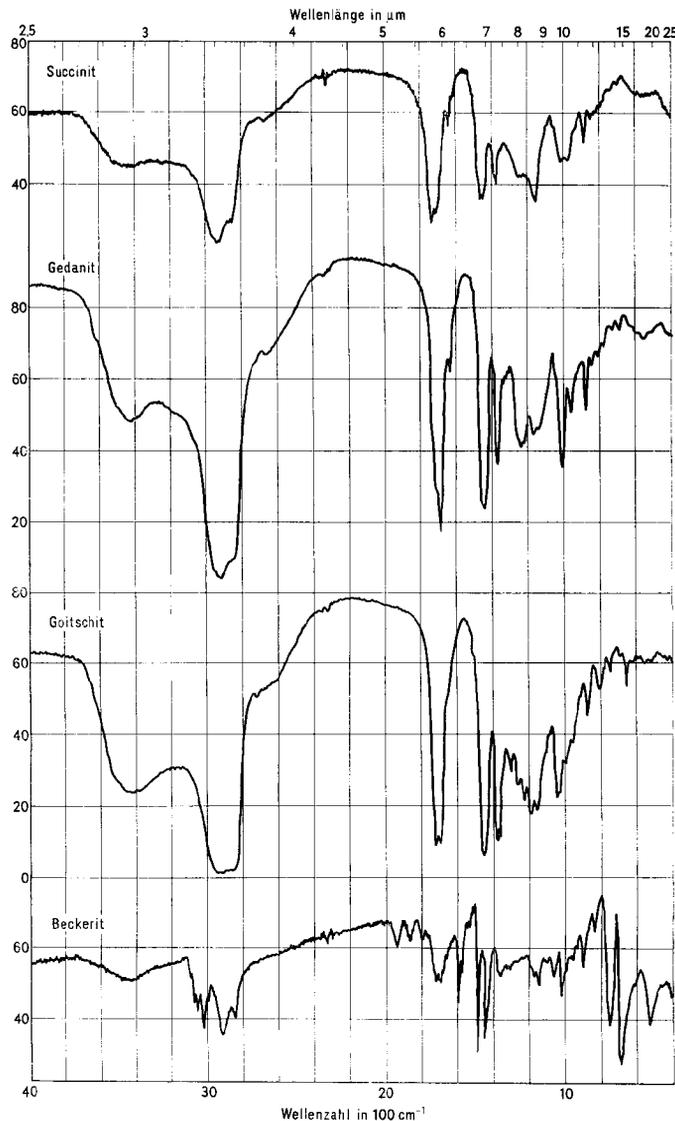


Abb. 7. Infrarotspektrogramme von Succinit, Gedanit, Goitschit und Beckerit
Ordinate – D in %

Als erfolgreichste Methode zur Untersuchung von Bernstein hat sich bisher die Infrarotspektroskopie erwiesen (BECK, WILBURG & MERET 1964; BECK, WILBURG u. a. 1965; PRIESE 1977). Sie erlaubt unter Verwendung der KBr-Preßtechnik die zerstörungsfreie Untersuchung des Bernsteins. Die erhaltenen IR-Spektren sind für die betreffende Probe charakteristisch und können als deren „Fingerabdruck“ betrachtet werden. Außerdem erlauben sie den Nachweis bestimmter im Bernstein vorkommender funktioneller Gruppen wie Säure-, Alkohol- und Esterfunktionen, exocyclische Doppelbindungen sowie Methyl- und Methylengruppen. Auf Grund dieser Ergebnisse sowie zusätzlicher Modellversuche postulierte ROTTLÄNDER (1974) für Bernstein die Struktur eines Polyesters der Diabetinolsäure mit ihren Vor- und Abbauprodukten. Vff. haben von den vorliegenden Bernsteinarten die IR-Spektren vermessen und versucht, damit chemisch ähnliche Arten in Gruppen zusammenzufassen.

Infrarotspektroskopische Ergebnisse

Succinit-Gruppe (Succinit, Gedanit, Goitschit; Abb. 7)

Das IR-Spektrum des Succinit ist mehrfach vermessen worden (HUMMEL & SCHOLL 1968). Es weist charakteristische Banden für Ester (C=O-Valenzschwingung bei 1735 cm^{-1}

sowie eine horizontale Schulter zwischen 1180 und 1250 cm^{-1} , gefolgt von einer Bande bei 1150 cm^{-1} , die C-O-Einfachbindungen aus der Estergruppe zugeordnet werden) auf. Die Unsymmetrie der Carbonylschwingung sowie die breite Absorption zwischen 2500 und 3600 cm^{-1} zeigen die Gegenwart freier Carbonsäuren an. Weitere Banden bei 885 und 1645 cm^{-1} sind typisch für exocyclische Doppelbindungen. Banden für eine Hydroxylgruppe (3450 cm^{-1}) sowie Methyl- und Methylengruppen ($3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, 1450 und 1380 cm^{-1}) vervollständigen die infrarotspektroskopischen Strukturaussagen. Weitgehende Übereinstimmung mit dem Succinit-Spektrum zeigen die Spektren des Gedanits und Goitschits, so daß für diese Proben dieselben Strukturelemente nachgewiesen werden können. Die typische „baltische Schulter“ des Succinit-Spektrums zwischen 1180 und 1250 cm^{-1} , die in der Literatur rein empirisch als Fingerabdruck für Ostseebornstein verwendet wird, tritt allerdings nicht mehr auf. Für die Erkennung von Strukturelementen ist dies jedoch ohne Bedeutung.

Glessit-Gruppe (Glessit, Durglessit, Bitterfeldit; Abb. 8)

Die IR-Spektren dieser Bernsteinarten zeichnen sich durch eine hohe Intensität der für Methyl- und Methylengruppen typischen Absorptionen (zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} , bei 1450 und 1380 cm^{-1}) aus. In allen drei Verbindungen findet man eine Aufspaltung der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe bei 1380 cm^{-1} , was auf eine geminale Anordnung von Methylgruppen hinweist. Im Gegensatz zur Succinit-Gruppe ist die Wellenzahl der Carbonylschwingung nach kleineren Werten (1690 cm^{-1}) verschoben und – das ist besonders auffällig – in ihrer Intensität stark reduziert, so daß auf eine stark verminderte Zahl von Estergruppen geschlossen werden kann. Die typischen Absorptionen für Säure- und Hydroxylgruppen sowie exocyclische Doppelbindungen sind auch in dieser Gruppe zu erkennen.

Beckerit-Gruppe (Beckerit; Abb. 7)

Beckerit unterscheidet sich in seiner Struktur deutlich von allen übrigen von den Vff. untersuchten Bernsteinarten. Typisch ist das Auftreten intensiver Schwingungen bei $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ (C-H-Valenzschwingungen), 1600 , 1580 und 1490 cm^{-1} (C=C-Valenzschwingungen) sowie 750 und 690 cm^{-1} (out-of-plane-Deformationsschwingungen), die eindeutig die Gegenwart aromatischer Ringsysteme in beträchtlicher Konzentration anzeigen. Des weiteren fehlen im Vergleich mit der Succinit- und Glessit-Gruppe im Beckerit-Spektrum die charakteristischen Methylabsorptionen bei 2960 , 2870 und 1380 cm^{-1} . Es kann daraus der Schluß gezogen werden, daß Methylgruppen nicht oder höchstens in geringer Konzentration auftreten. Auch die für Ester- bzw. für Säuregruppen typische Carbonylabsorption ist nur in geringerem Maße vorhanden. Deutlich zu erkennen sind neben den Aromatenbanden Methylengruppen (2920 , 2850 und 1450 cm^{-1}), Hydroxylgruppen (3440 cm^{-1}) sowie exocyclische Doppelbindungen (900 cm^{-1}). Die für die Entstehung des Bernsteins wichtige Frage nach der Herkunft der nachgewiesenen aromatischen Strukturen muß vorläufig offen bleiben.

Stantienit-Gruppe (Stantienit, Pseudostantienit; Abb. 8)

Für die Spektren beider Bernsteinarten ist das Fehlen der Schwingungen für Methylgruppen und exocyclische Doppelbindungen typisch. Auch die Carbonylabsorption tritt nur in untergeordnetem Maße auf (geringe Intensität der C=O-Valenzschwingung bei 1700 cm^{-1}). Dagegen sind deutlich OH-Funktionen (O-H-Valenzschwingung bei 3400 cm^{-1} , C-O-Valenzschwingung bei 1100 cm^{-1}) sowie Methylengruppen (2920 , 2850 und 1450 cm^{-1}) erkennbar.

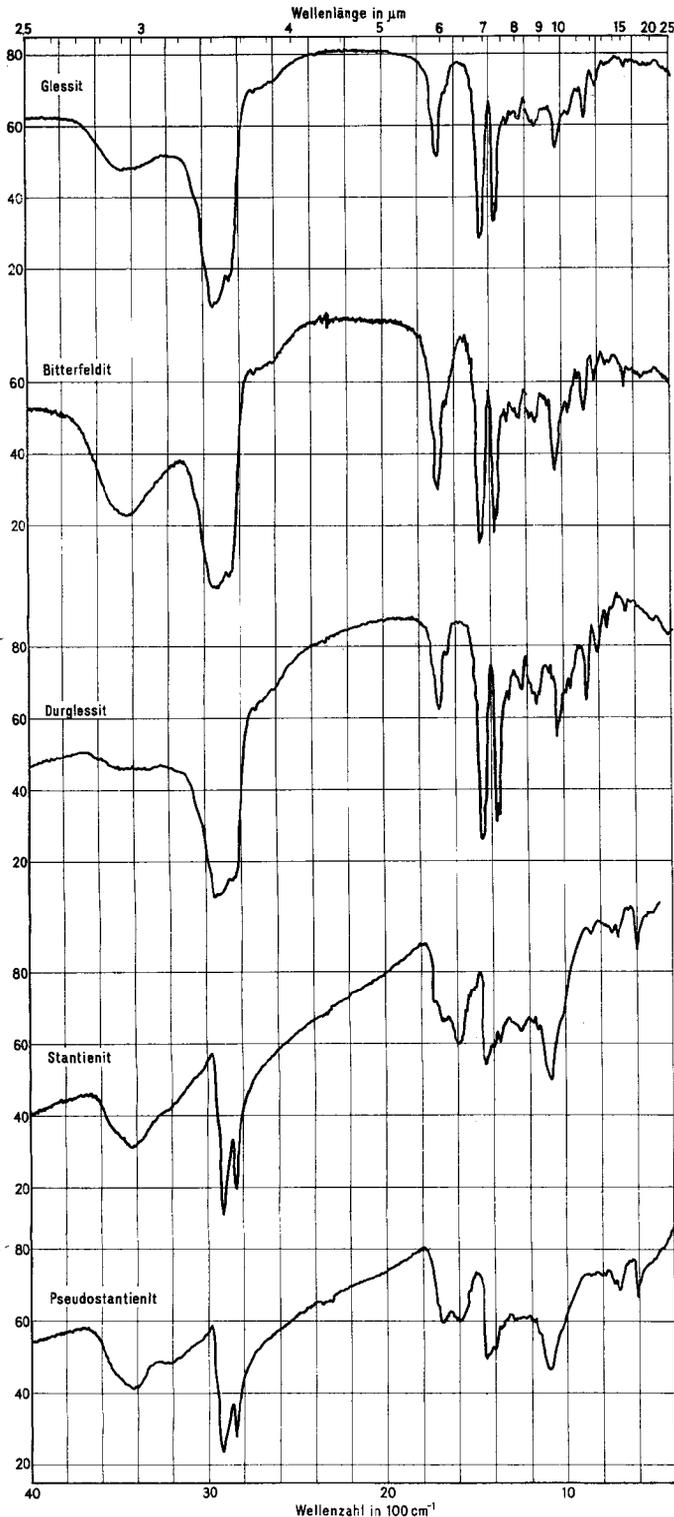


Abb. 8. Infrarotspektrogramme von Glessit, Bitterfeldit, Durglessit, Stantienit und Pseudostantienit
Ordinate – D in %

Die schwachen Absorptionen bei 700 und 750 cm^{-1} sind möglicherweise auf geringe Beimengungen aromatischer Strukturgruppen zurückzuführen.

Mikroanalysen

Zur quantitativen Ermittlung der Elementarzusammensetzung wurde der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Bernsteinproben mikroanalytisch bestimmt (Tab. 3). Da Stickstoff überhaupt nicht, Schwefel und Chlor nur in Mengen weit unter 1% nachgewiesen werden konnten, kann die Differenz der

Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte zu 100% dem Sauerstoffgehalt zugeschrieben werden.

Die gemeinsam mit Succinit in eine Gruppe eingeordneten Proben von Gedanit und Goitschit stimmen auch hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung weitgehend überein. Sie enthalten 11 bis 12% Sauerstoff, was auf die infrarotspektroskopisch nachgewiesenen Ester-, Säure- und Hydroxylfunktionen zurückgeführt werden kann. In allen anderen Gruppen ist entsprechend dem Infrarotspektrum der Gehalt an Ester- und Säurefunktionen gegenüber der Succinit-Gruppe stark herabgesetzt, was in einem erhöhten Kohlenstoffgehalt zum Ausdruck kommt. Besonders hoch ist der Kohlenstoffgehalt im Beckerit, der zusätzlich einen beträchtlichen Anteil an Aromaten enthält.

Genese des Bitterfelder Bernstein-Vorkommens und Vergleich zwischen den baltischen und den Bitterfelder Bernsteinarten

Die Altersstellung des Schichtverbandes mit dem Bitterfelder Bernstein-Vorkommen ist als gesichert anzusehen (BARTHEL & HETZER 1982). Die noch nicht veröffentlichten Ergebnisse der detaillierten geologischen Untersuchung lassen nur eine parautochthone Herkunft des Bernsteins zu, gebunden an geringmächtige Braunkohleflözchen (sogenannte „Flöze Breitenfeld“ in BARTHEL & HETZER 1982), die unter dem mächtigen Bitterfelder Flöz lückenhaft in den Bitterfelder Glimmersanden erhalten geblieben sind. Das Bernstein-Vorkommen verdankt seine Entstehung der durch marine Ingressionsphasen unterbrochenen Sedimentation organischer Massen, die „embryonale“ Vorläufer der Bildung des Bitterfelder Flözes darstellen, der marinen Aufbereitung dieser bernsteinhaltigen Rohhumusmassen und der lokalen Anreicherung des Bernsteins im Küstenbereich. In den nicht durch Abtragung zerstörten Resten der „Flöze Breitenfeld“ wurden nicht nur die an eingelagerte Zweige und Zapfen von *Cupressospermum saxonicum* MAI gebundenen pulverig-bröckeligen gelben Harzschrauben (BARTHEL & HETZER 1982) gefunden, sondern auch größere Harzmassen, die im Kern noch unveränderten Succinit enthielten, während bei allmählichem Übergang die Randzone in eine pulverige Masse umgewandelt war. Der im Rohhumus des Braunkohlenwaldes enthaltene Bernstein wurde offensichtlich durch die spätere Inkohlung strukturell zerstört und in eine pulverig-erdige Substanz umgewandelt. Nur wenn eine Zerstörung des im Entstehen begriffenen Braunkohleflözes und eine rasche Wiedereinbettung erfolgte, konnten die verwitterungsempfindlichen Bernsteine erhalten bleiben.

Es sind kühne Hypothesen entwickelt worden, um den im Bitterfelder Raum vorkommenden Bernstein unbedingt mit den baltischen Vorkommen zu verknüpfen. Die Herkunft des Bitterfelder Bernsteins aus einer Umlagerung von ehemals im Hallischen Gebiet verbreitet gewesenen Äquivalentsedimenten der unteroligozänen „Blauen Erde“ (HASENKNOFF, FUCHS & GOTHAN 1933) oder aus einer Direktverfrachtung von umgelagertem Bernstein aus dem baltischen in den Bitterfelder Raum (WUNDERLICH 1983) abzuleiten, ist auf Grund der recht gut bekannten Sedimentationsabfolge dieses Gebietes und aus paläogeographischen Gründen nicht möglich.

Ein Vergleich des baltischen mit dem Bitterfelder Vorkommen in bezug auf ihre Bernsteinarten ist zwar schwierig, aber auf der Grundlage der recht genauen Beschreibungen von AYCKE (1835) sind interessante Schlußfolgerungen möglich, denn seine Angaben stammen aus der Zeit, als der miozäne und der unteroligozäne Teil der samländischen Vorkommen getrennt genutzt wurden. In den braunkohleführenden miozänen „gestreiften Sanden“ des Samlandes fehlte der Gedanit, während er in der unteroligozänen „Blauen Erde“ nicht

selten ist. Daß im untermiozänen Bitterfelder Vorkommen der Gedanit ebenfalls sehr selten ist, wird als Beleg dafür angesehen, daß der Bernstein der samländischen miozänen Sedimente kein umgelagerter älterer Bernstein ist, sondern erst im Miozän gebildet wurde und damit etwa zeitgleich mit dem Bitterfelder Bernstein ist. Dies hatte bereits ZADDACH (1860) vermutet. Die Herkunftspflanze des Gedanits wäre dann etwas eher ausgestorben, als die des Succinits. Ein Vergleich bei den anderen seltenen Bernsteinarten ist leider weniger sicher, weil ihre Beschreibungen durch AYCKE ungenauer sind.

Da im Samland Bernstein sowohl aus unteroligozänen als auch miozänen Schichten abgebaut wurde und wie der Bernstein selbst auch die gefundenen Inklusionen nicht getrennt gehalten wurden, sind dadurch möglicherweise im „Baltischen Bernstein“ verschiedenartige Faunen vermischt worden. Die von WUNDERLICH (1983) betonten Ähnlichkeiten bei einigen Spinnenfamilien könnten damit eine Erklärung finden.

Zusammenfassung

Vom Bitterfelder Bernstein-Vorkommen werden neben dem stark überwiegender Succinit acht weitere seltene Bernsteinarten beschrieben, die zu vier Gruppen zusammengefaßt werden können. Vier dieser seltenen Bernsteinarten sind bereits von den baltischen Vorkommen bekannt. Nach den vermessenen Infrarotspektren unterscheiden sie sich in ihrer chemischen Struktur teilweise erheblich vom Succinit. Eine besondere Stellung nimmt Beckerit ein, in dem aromatische Strukturen in beträchtlichem Umfang nachgewiesen werden konnten. Beim Vergleich der Bernsteinarten des Bitterfelder und der baltischen Vorkommen wird insbesondere in der Häufigkeit des Gedanits ein Beleg dafür gesehen, daß der Bernstein der miozänen Schichten des Samlandes kein umgelagerter älterer, sondern Bernstein miozänen Alters ist.

Резюме

Среди нижнемиоценовых янтарных залежей Биттерфельда наряду с преобладающим сукцинитом описываются еще 8 редких видов янтара, которые можно объединить в 4 группы. Четыре из этих редких типов янтара уже известны по залежам Балтийского региона. В соответствии с характеристиками инфракрасного спектра они по своей химической структуре весьма значительно отличаются от сукцинита. Особое положение занимает бекерит, в котором в значительном количестве обнаружены ароматические структуры. Сравнение видов янтара Биттерфельда и янтара Балтийского региона и особенно частота встречаемости геданита позволяют предполагать, что янтарь в миоценовых слоях Самланда представляет собой не переложенный более древний янтарь, а янтарь миоценового возраста.

Summary

Supplementary to the clearly predominant succinite of the Lower Miocene amber occurrence of Bitterfeld there are described eight further rare species of amber, which may be assorted into four groups. According to the measured infrared spectra four of these species already have been known from the Baltic occurrence. The chemical structures of them partially considerable differ from succinite. A special part takes beckerite, where aromatic structures upon a considerable scale could be proved. Comparing the species

of amber of the Bitterfeld district with the amber of the Baltic occurrence especially the frequency of gedanite proves the occurrence of the Miocene layers of Samland not to be a redeposited older variety but to be amber of Miocene age.

Literatur

- ANDREE, K.: Der Bernstein und seine Bedeutung in Natur- und Geisteswissenschaften, Kunst und Kunstgewerbe, Technik, Industrie und Handel. — Königsberg 1937. 219 S.
- AWENG, E.: Ueber den Succinit. — Arch. Pharmacie, Berlin 232 (1894) 9, S. 660 bis 688
- AYCKE, J. C.: Fragmente zur Naturgeschichte des Bernsteins. — Danzig 1835. 115 S.
- BARTHEL, M.; HETZER, H.: Bernstein-Inklusionen aus dem Miozän des Bitterfelder Raumes. — Z. angew. Geol., Berlin 28 (1982) 7, S. 314—336
- BECK, C. W.: Aus der Bernsteinforschung. — Naturwissenschaften, Berlin (West) 59 (1972) S. 294—298
- BECK, C. W.; WILBURG, E.; MERET, S.: Infra-red spectra and the origin of amber. — Nature, London 201 (1964) S. 256—257
- BECK, C. W.; WILBURG, E.; MERET, S.; KOSSOVA, D.; KERMANI, K.: The infra-red spectra of amber and the identification of baltic amber. — Archaeometry, Oxford 8 (1965) S. 96—109
- BERENDE, G.: Unreifer Bernstein. — Schr. königl. phys. ökonom. Gesellsch. Königsberg, Königsberg 13 (1872) S. 133—135
- BERGEMANN, C.: Ueber ein neues fossiles Harz aus der Braunkohle (Krantzit). — J. prakt. Chemie, Leipzig 76 (1859) S. 65—69
- CONWENTZ, H.: Monographie der baltischen Bernsteinbäume. — Danzig 1890. 155 S.
- EICHHOFF, H.-J.; MISCHER, G.: Massenspektrometrische und Emissionsspektrometrische Untersuchungen am Bernstein zur Herkunftsbestimmung. — Z. Naturforsch., Tübingen 27b (1972) S. 380—386
- HARDT, H.: Der Bernstein, seine Entstehung und Verwendung. — Neue Brehm-Bücherei, Wittenberge (1954) 128. 44 S.
- HASENKNOFF, O.; FUCHS, W.; GOTHAN, W.: Über fossile Harze der Grube Golpa bei Bitterfeld. — Braunkohle, Halle 32 (1933) 19, S. 309—315, 326—329
- HELM, O.: Gedanit, ein neues fossiles Harz. — Arch. Pharmacie N. F., Halle/S. 10 (1878) 6, S. 503—507 (1878a)
- Beiträge zur Untersuchung des Asphalts und anderer Retinalithe. — Arch. Pharmacie N. F., Halle/S. 10 (1878) 6, S. 507—514 (1878b)
- Mittheilungen über Bernstein III. — Glessit, ein neues in Gemeinschaft von Bernstein vorkommendes fossiles Harz. — Schr. Naturforsch. Gesellsch. Danzig N. F., Danzig 5 (1881) 1/2, S. 291—293
- Mittheilungen über Bernstein XV. — Ueber den Succinit und ihm verwandten fossilen Harze. — Schr. Naturforsch. Gesellsch. Danzig N. F., Danzig 7 (1891) 4, S. 189—203
- Mittheilungen über Bernstein XVII. — Ueber den Gedanit, Succinit und eine Abart des letzteren, den sog. mürben Bernstein. — Schr. Naturforsch. Gesellsch. Danzig N. F., Danzig 9 (1896) 1, S. 52—57
- HUMMEL, D. O.; SCHOLL, F. K.: Atlas der Kunststoffanalyse-Spektren 29—33. — Weinheim 1968
- JENTZSCH, A.: Das Alter der Samländischen Braunkohlenformation und der Senftenberger Tertiärfloora. — Jb. Königl. Preuß. Geol. Landesanst. Berlin, Berlin 29 (1909) S. 58—61
- KLEBS, R.: Aufstellung und Katalog des Bernstein-Museums von STANTZEN & BECKER, Königsberg i. Pr. — Königsberg 1889. 103 S.
- LINSTOW, O. v.: Die geologischen Verhältnisse von Bitterfeld und Umgebung. — Neues Jb. Mineral., Geol. u. Paläont., Stuttgart, Beil.-Bd. 33 (1912) S. 754—830
- LUDWIG, G.: Sonnensteine. Eine Geschichte des Bernsteins. — Berlin: Verlag D'r Wirtschaft 1984. 192 S.
- PIESZCZEK, E.: Über einige neue harzähnliche Fossilien des ostpreussischen Samlandes. — Arch. Pharmacie N. F., Halle/S. 14 (1880) 6, S. 433—436
- PIETZSCH, K.: Die Braunkohlen Deutschlands. — Handb. Geol. Bodenschätze Deutschlands, III. Abt., 1. Bd., Berlin 1925. 488 S.
- PLONAT, C.: Entstehung, Bau und chemische Verarbeitung des Bernsteins. — Z. angew. Chemie, Berlin 48 (1935) 38, S. 605—607
- PRIESE, O.: Infrarotspektrographie an pleistozänen und tertiären Bernsteinfunden des Halle-Leipziger Raumes. — Hercynia N. F., Leipzig 14 (1977) S. 272—28
- ROTLÄNDER, R. C. A.: Die Chemie des Bernsteins. — Chemie in unserer Zeit, Weinheim 9 (1974) S. 78—83
- SAVKEVIČ, S. S.: Jantar'. — Leningrad 1970. 192 S.
- SAVKEVIČ, S. S.; ŠAKS, J. H.: Infrakrasnye spektry ogloščenija baltijskogo jantarka (sukcinita). — Z. prikl. Chim., Moskva 37 (1964) S. 930—931, 2755—2757
- SCHLEE, D.: Notizen über einige Bernsteine und Kopale aus aller Welt. — Stuttgarter Beitr. Naturkd., Ser. C, Stuttgart (1984) 18, S. 29—37
- SCHMID, L.: Bernstein. — Handb. Mineralchemie, Bd. IV, 3. Teil, Dresden/Leipzig 1931. S. 842—943
- SCHRÖTTER, A.: Ueber mehrere in den Braunkohlen und Torflagern vorkommende harzige Substanzen, und deren Verhältniß zu einigen Harzen noch lebender Pflanzen. — Poggendorffs Ann. Phys. Chem. II. R., Leipzig 29 (1843) S. 37—76
- SERGANOVA, C. K.; RAPIKOV, S. R.: Issledovanie stroenija i svojstv baltijskogo jantarka. — Z. prikl. Chim., Moskva 38 (1965) S. 1813—1818
- STEINBRECHER, H.: Die fossilen Harze der Braunkohlen. — Z. angew. Chemie, Berlin 48 (1935) 38, S. 608—610
- SÜSS, M.: Feinstratigraphische Untersuchungen zur Deutung der Flözgenese im Gebiet der Tagebaue Goitsche, Holzweißig, „Freiheit I“ und „Freiheit IV“ des Bitterfelder Reviers. — Freiburger Forsch.-H. B. C 37, Leipzig (1957) S. 109—182
- WUNDERLICH, J.: Zur Konservierung von Bernstein-Einschlüssen und über den „Bitterfelder Bernstein“. — Neue Entom. Nachr., Kelttern 4 (1983) S. 1—13
- ZADDACH, G.: Über die Bernstein- und Braunkohlenlager des Samlandes. — Schr. phys. ökonom. Gesellsch. Königsberg, Königsberg 1 (1860) S. 1—44