



**Referat wygłoszony w dniu 17 maja 2023r. na posiedzeniu
Komisji Nauk Geologicznych PAN Oddział w Krakowie**

Komisja Nauk Geologicznych
PAN oddział w Krakowie

mgr inż. Jan Pańczak

Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej
E-mail: panczak@agh.edu.pl

Żyvice kopalne jako wskaźnik zmian paleoklimatycznych i środowiskowych

Żyvice są jednymi z naturalnych produktów drzew, zarówno nago- jak i okrytonasiennych. W zapisie kopalnym znajdują się w skałach osadowych już od karbonu, ale globalnie ich największy udział przypada na cztery interwały czasowe: późny trias, wczesną kredę, eocen oraz oligocen-miocen (Seyfullah i in., 2018). Żyvice kopalne występują na całym świecie, zwykle w formie niewielkich, kilkucentymetrowych okruchów o różnorodnej kolorystyce – od białego, przez różne odcienie żółtego do czerwonego, a także różnym stopniu przezroczystości – od całkowicie przezroczystych przez prześwitujące, do nieprzezroczystych. W literaturze naukowej żyvice kopalne są rozpowszechnione pod nazwą „bursztynów”, spośród których jednym z najbardziej znanych jest bursztyn bałtycki, masowo spotykany na bałtyckich plażach polskiego wybrzeża. Oprócz tzw. „złota północy”, w Europie liczne wystąpienia żywic kopalnych stwierdzono w Hiszpanii, Francji oraz w Niemczech. Na świecie żyvice kopalne obecne są na wszystkich kontynentach. Stosunkowo dużą liczbę wystąpień odnotowano w Azji Południowo-Wschodniej – w Indiach oraz Archipelagu Malajskim. Na uwagę zasługuje także bursztyn dominikański, który jako jeden z nielicznych na świecie przybiera niebieską i zieloną barwę w świetle białym.

Popularność żywic kopalnych wśród badaczy dyktowana jest ich znakomitym potencjałem fosylizacyjnym. Żyvice, początkowo jako półpłynne ciała, są w stanie wychwytywać całe spektrum fauny i flory, by następnie zachować je do czasów współczesnych we wręcz nienaruszonym stanie. Stąd też ich badania przyciągają uwagę licznych biologów i paleontologów.

Żywice kopalne są również analizowane pod kątem różnic i podobieństw ich budowy chemicznej. Są zbudowane z terpenów, węglowodorów bazujących na cząsteczce izoprenu (C_5H_8). W składzie chemicznym żywic kopalnych dominują di- oraz triterpeny (odpowiednio $C_{20}H_{32}$ i $C_{30}H_{48}$), w mniejszym stopniu mono- i seskwiterpeny (odpowiednio $C_{10}H_{16}$ i $C_{15}H_{24}$). W początkowej fazie formowania żywic, mono- i seskwiterpeny służą jako plastyfikatory żywic, umożliwiając ich wypływ z drzewa, a w konsekwencji dalszy transport. Związki te ulegają jednak częściowemu ulotnieniu oraz różnym procesom diagenetycznym, kosztem stabilniejszych chemicznie diterpenów i triterpenów (Langenheim, 2003).

Di- oraz triterpeny mają największe znaczenie w badaniach nad odtwarzaniem paleośrodowiska od strony geochemicznej. Na przykład, wykorzystując metody chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) w badaniach nad ekstraktami z żywic kopalnych (Fig. 1) możliwe jest znalezienie biomarkerów – związków niosących informację o swoich prekursorach biologicznych.

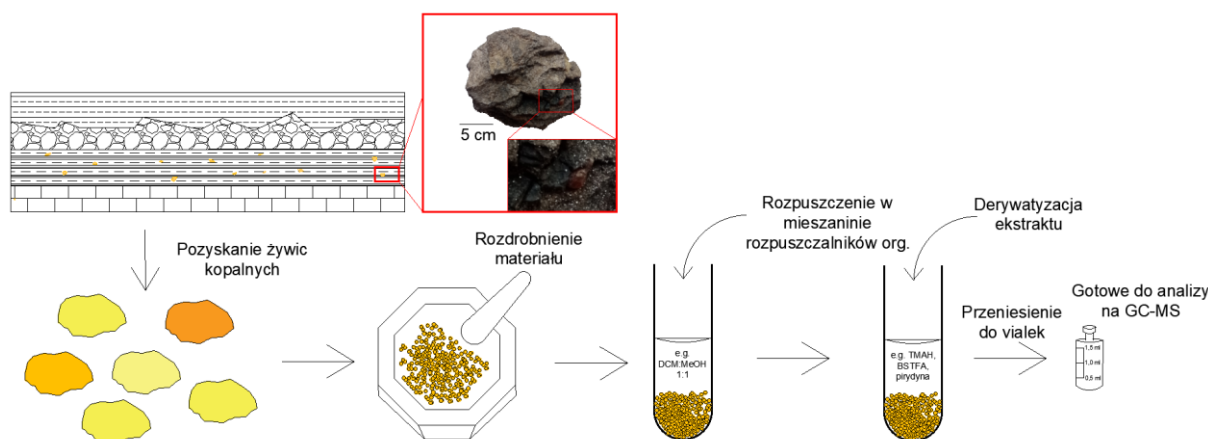


Fig. 1. Schemat przykładowej metodyki pozyskiwania ekstraktów z żywic kopalnych do analizy na GC-MS.

Dzięki temu możliwe jest wskazanie, jakie grupy drzew mogły być odpowiedzialne za powstanie analizowanej żywicy, a co za tym idzie, porastały paleokontynenty w przeszłości geologicznej. Metoda ta znana jest pod nazwą chemotaksonomii lub chemosystematyki. Jest to możliwe dzięki porównaniu współczesnych produktów (niekoniecznie żywic) różnych współczesnych drzew i znalezieniu tych samych lub zmienionych związków wskazujących na konkretną genezę.

Z reguły badacze są w stanie w dość prosty sposób określić podstawowe pochodzenie analizowanej żywicy kopalnej – tj. czy jest ona produktem drzew nago- bądź okrytonasiennych. Ekstrakty zawierające diterpeny, a niezawierające triterpenów oznaczają pochodzenie z drzew nagonasiennych, podczas gdy brak diterpenów i obecność triterpenów oznacza drzewa okrytonasienne. Istnieją oczywiście pewne wyjątki, jak chociażby w przypadku rodziny bobowatych (łac. Leguminosae), która zawiera diterpeny w charakterystycznej konfiguracji (Langenheim, 2003).

Większa precyzja w ustaleniu botanicznej genezy żywic wymaga dokładniejszej znajomości charakteru związków obecnych w analizowanych ekstraktach. Zazwyczaj badaczom udaje się zawęzić pochodzenie do grupy kilku rodzin drzew – np. cyprysowatych, araukariowatych i zastrzalinowatych (řac. Cupressaceae, Araucariaceae i Podocarpaceae). Obecność biomarkerów wskazujących precyzyjnie daną rodzinę drzew jest stosunkowo rzadka wśród żywic kopalnych ze względu na dość zaawansowany stopień diagenety ~~budowy~~ chemicznej żywic. W rzadkich przypadkach badacze są w stanie odnaleźć biomarkery wskazujące na poszczególne gatunki drzew w obrębie rodzin (np. Simoneit i in., 2021).

Oprócz wskazywania na pochodzenie botaniczne, żywice kopalne zawierają także dość pokaźną liczbę związków potwierdzających ich obronną działalność w momencie ekspulsji. Do tych związków zaliczają się głównie monoterpeny, których znaczącą koncentrację odnotowuje się w ekstraktach z bursztynu bałtyckiego (np. Czechowski i in., 1996). We współczesnych żywicach związki te znane są z działalności antyalergicznego, przeciwutleniającej czy przeciwzapalnej. Co więcej, obserwuje się ich działalność przeciwbakteryjną, przeciwwirusową czy odstraszającą dla rozmaitych roślinożerców. Ponadto pozostałe terpeny obecne w żywicach kopalnych również (choć w mniejszej skali) wykazują podobne działanie. Poprzez intensywną metamorfozę składu chemicznego żywic kopalnych, trudno jest jednoznacznie wskazywać na analogię świeżych i kopalnych żywic w tym zakresie. Niemniej jednak, obecność tych związków może stanowić o obronnym charakterze żywicowania drzew w przeszłości geologicznej (McCoy i in., 2017).

Niektóre związki obecne w ekstraktach z żywic kopalnych znajdują zastosowanie jako alternatywne źródło informacji o paleořrodowisku. Na przykład wyraźna obecność hopanów w odmianie bursztynu – stantienicie, pochodzącym z wschodnich Niemiec daje wyraźną informację o działalności bakteryjnej (Yamamoto i in., 2006). Występowanie bikadinanów jest z reguły interpretowane jako wskaźnik ciepłego i wilgotnego klimatu, ponieważ rośliny produkujące żywice zawierające te związki spotykane są wyłącznie w tym klimacie (Bera i in., 2017). Z kolei obecność rosanu, jednego z diterpenów, znajdującego się w niektórych żywicach kopalnych z Indii, została uznana za wskaźnik warunków tlenowych w řrodowisku (Paul i Dutta, 2016).

Obecność izotopów stabilnych niektórych pierwiastków chemicznych w żywicach kopalnych została również pozytywnie zweryfikowana pod kątem jej przydatności paleoklimatycznej. W przypadku tego typu pomiarów stosowane są różnice w zawartości izotopów węgla, tlenu oraz wodoru wraz z wielkością zestandaryzowaną. Przykładowo, dzięki różnicom w zawartości izotopów stabilnych wodoru ustalono, że różnice pomiędzy bursztydami bałtyckimi oraz wschodnioniemieckimi (z okolic miejscowości Bitterfeld) spowodowane są różną szerokością klimatyczną występowania żywiczujących drzew. Bursztydy te były dotychczasowo uznawane za tożsame pod względem chemicznym i

nazewniczym („bursztyn bałtycki” lub „sukcynit”), podobnie jak inne bursztyny z obszaru Europy Środkowo-Wschodniej, na co wskazywały poprzednie analizy (Anderson i Botto, 1993). Co istotne, w przytaczanym badaniu zarówno bursztyn bałtycki, jak i z rejonu Bitterfeld zawierały porównywalne wartości izotopów stabilnych węgla i zostały zinterpretowane tożsame pod kątem wieku (Wolfe i in., 2016).

Bibliografia:

Anderson, K.B., Botto, R.E., 1993. The nature and fate of natural resins in the geosphere—III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite. *Organic Geochemistry*, 20 (7), 1027-1038.

Bera, S., Dutta, S., Paul, S., Khan, M.A., Ghosh, R., 2017. Dammar resin from the Eocene lignite of Bengal Basin, eastern India: Terpenoid composition and botanical origin. *Geobios* 50, 3–8.

Czechowski, F., Simoneit, B.R.T., Sachanbinski, M., Chojcan, J., Wołowiec, S., 1996. Physicochemical structural characterization of ambers from deposits in Poland. *Applied Geochemistry* 11, 811–834.

Langenheim, J.H., 2003. *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany*. First ed. Timber Press, Portland.

McCoy, V.E., Boom, A., Solórzano-Kraemer, M.M., Gabbott, S.E., 2017. The chemistry of American and African amber, copal, and resin from the genus *Hymenaea*. *Organic Geochemistry* 113, 43-54.

Paul, S., Dutta, S., 2016. Terpenoid composition of fossil resins from western India: New insights into the occurrence of resin-producing trees in Early Paleogene equatorial rainforest of Asia. *International Journal of Coal Geology* 167, 65-74.

Seyfullah, L.J., Beimforde, C., Dal Corso, J., Perrichot, V., Rikkinen, J., Schmidt, A.R., 2018. Production and preservation of resins – past and present. *Biological Reviews* 93, 1684–1714.

Simoneit, B.R.T., Otto, A., Menor-Sálvan, C., Oros, D.R., Wilde, V., Riegel, W., 2021. Composition of resinites from the Eocene Geiseltal brown coal basin, Saxony-Anhalt, Germany and comparison to their possible botanical analogues. *Organic Geochemistry* 152, 104138.

Wolfe, A.P., McKellar, R.C., Tappert, R., Sodhi, R.N.S., Muehlenbachs, K., 2016. Bitterfeld amber is not Baltic amber: Three geochemical tests and further constraints on the botanical affinities of succinite. *Review of Palaeobotany and Palynology* 225, 21–32.

Yamamoto, S., Otto, A., Krumbiegel, G., Simoneit, B.R.T., 2006. The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany. *Review of Palaeobotany and Palynology* 140, 27–49.