

Fosilní pryskyřice duxit, její chemické složení a vlastnosti

*Mgr. Martina Havelcová, Ph.D.¹, Ing. Vladimír Machovič, CSc.^{1,2}, Mgr. Alexandra Špaldoňová, Ph.D.¹,
Ing. Ivana Sýkorová, DrSc.¹, Ing. Karel Mach, Ph.D.³, Zdeněk Dvořák³*

¹Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.; havelcova@irms.cas.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

³Severočeské doly, a.s., Doly Bílina

Přijato: 14. 1. 2019, recenzováno: 15. a 25. 2. 2019

Abstrakt

V článku jsou uvedeny poznatky o chemickém složení fosilní pryskyřice nazývané duxit. K analýze sady vzorků, nalezených většinou v mineralizovaných kmenech a uložených v miocenních sedimentech mostecké a sokolovské pánve, byly použity metody elementární analýzy, mikroskopie, chromatografie a infračervené spektroskopie. Všechny studované vzorky vykázaly podobné chemické složení, bohaté na seskviterpeny (α -cedran, cuparen) a diterpeny abietanových, pimaránových a dehydroabietanových struktur. Infračervená spektra potvrdila aromatický charakter duxitu a vyšší zralost vzorků. Přítomnost identifikovaných sloučenin dokládá, že zdrojem duxitu je pryskyřice ze stromů čeledi Cupressaceae. Rozdíly ve složení mezi jednotlivými vzorky lze vysvětlit různými podmínkami během fosilizace a post-depoziční historií materiálu, jak dokázaly laboratorní experimenty. Specifickou vlastností duxitu je jeho nízký bod měknutí a rozpustnost v organických rozpouštědlech, která dokazuje jeho - pro fosilní pryskyřice netypickou - neopolymerizovanou strukturu.

Fossil resin duxit, its chemical composition and properties

The paper provides information on chemical composition of a fossil resin called duxite. Methods of elemental analysis, microscopy, chromatography, and infrared spectroscopy were used to analyse samples mostly found in mineralized tree trunks and deposited in the Miocene sediments of the Most and Sokolov basins. All studied samples have shown similar chemical compositions, rich in sesquiterpenes (α -cedran, cuparene) and diterpenes of abietane, pimarane, and dehydroabietane structures. The infrared spectra have confirmed an aromatic character of duxite and higher maturity of the samples. The identified compounds indicate that the source of duxite was resin from conifer trees of the Cupressaceae family. Differences in composition among individual samples can be attributed to different conditions during fossilization and post-deposition history of the material, as verified by laboratory experiments. A unique feature of duxite is a low softening point and its excellent solubility in organic solvents, which supports its nonpolymerized structure, so unusual for fossil resins.

Das fossile Harz Duxit, dessen chemische Zusammensetzung und Eigenschaften

Der Artikel gibt Erkenntnisse von dem fossilen Harz, genannt Duxit, an. Zu einer Analyse des Probesatzes, die Größtenteils in mineralisierten Stämmen gefunden und in miozänen Sedimenten des Moster und Sokolover Beckens gelagert wurden, wurden Methoden der Elementaranalyse, Mikroskopie, Chromatografie und Infrarotspektroskopie eingesetzt. Alle geprüften Proben wiesen ähnliche chemische Zusammensetzung auf, reich an Sesquiterpenen (α -cedran, cuparen) und Diterpene der abietanen, pimaranen und dehydroabietanen Strukturen. Die infraroten Spektren bestätigten den aromatischen Charakter des Duxits und eine höhere Reife von Proben. Die Anwesenheit der identifizierten Verbindungen belegt, dass die Quelle des Duxites das Harz der Bäume aus der Familie Cupressaceae ist. Die Unterschiede in der Zusammensetzung unter einzelnen Proben kann durch unterschiedliche Bedingungen im Laufe des Fossilisierungsprozesses und der Postdepositions-Geschichte des Materials klar gemacht werden wie die Laborexperimenten bewiesen. Eine spezifische Eigenschaft des Duxits ist sein niedriger Erweichungspunkt und Lösbarkeit in organischen Lösungsmitteln, die seine für fossile Harze atypische nicht polymerisierte Struktur beweist.

Klíčová slova: fosilní pryskyřice, Terpeny, GC/MS, FTIR.

Keywords: Fossil resin, Terpenes, GC/MS, FTIR.

1 Úvod

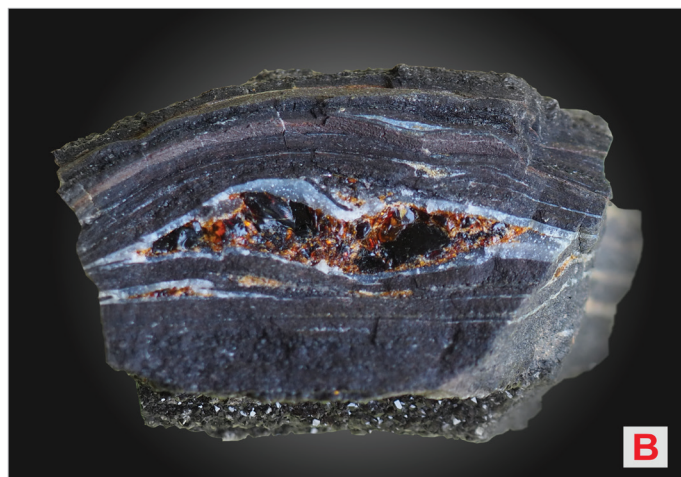
V roce 1874 se objevily první zprávy o nálezů zajímavého materiálu v uhelné sloji dolu Emeran v Duchcově [4]. Exemplář byl pojmenován „duxit“, podle německého názvu města Dux, a byl popsán jako tmavě hnědý, voskovitě lesklý, křehký, s lasturnatým lomem.

Další nálezy ve stejném regionu severočeské pánve popsal Bittner [1] a Juraský [10], kde duxit tvořil výplně vertikálních lomů ve vrstvách xylitického uhlí. Autoři nastínili i proces vzniku duxitu, stejně jako Kuhlwein [14], který popsal jeho

genezi při přeměně rostlinné pryskyřice vlivem vulkanického tepla. Stach [24] ve své studii popsal duxit jako černý jantar a rovněž předpokládal, že je produktem vulkanicko-tepelných procesů. Tyto názory na genezi duxitu vyvrátil Havlena [9] a později Zelenka [32]; tvorbu fosilních pryskyřic sice popsali jako souhru tlaku a teploty ale s tím, že k fosilizaci pryskyřice stačí pouze lokální zvýšení teploty v průběhu prouhelňovacích dějů. Murchison and Jones [19] a Murchison [18] studovali duxit pomocí infračervené spektroskopie a na základě obsahu karbonylových skupin, alifatických a aromatických strukturních jednotek popsali duxit jako tepelně metamorfovanou prysky-



Obr. 1a: Prokřemenělý kmen stromu s výskytem duxitu ve skrývce lomu Bílina. Foto: Z. Dvořák, 1992.



Obr. 1b: Prasklina v prokřemenělém kmeni stromu vyplněná duxitem z lomu Bílina. Šířka vzorku 4,5 cm. Foto: Z. Dvořák.



Obr. 1c: Kapky duxitu v křemenné dutině kmene stromu z lomu Bílina. Šířka záběru 5 mm. Foto: P. Fuchs.

řici vytvořenou během přirozené pyrolýzy. Od roku 1970 pak byly objevy duxitu zaznamenány v dutinách fosilizovaných stromů, větví a kořenů nebo v konkrétech pelokarbonátu [2,5,6,8,31,32]. Byly popsány i jiné lokality nálezů, například v lomu Medard-Libík v Sokolovské pánvi [2,3,5,6]. Zde se duxit nacházel v trhlínách sideritizovaných, zuhelnatělých stromů, na jejichž povrchu byly stopy ohně. Další poznatky shrnul ve svých studiích Vávra [29,30]. Organické extrakty duxitu

analyzoval metodou plynové chromatografie a identifikoval sloučeniny, které určil jako výsledek diagenetické přeměny terpenů z rostlinných pryskyřic. Duxit definoval jako směs pryskyřic a vosků a zařadil ho, podobně jako Paclt [22] a Krumbiegel [13], mezi pryskyřičné bitumeny.

Obecně lze k duxitu říci, že je to materiál zajímavý svým výjimečným zachováním a s největší pravděpodobností je to je-



Obr. 1d: Vrstvy a povlaky duxitu na pelosideritových vrstvách lomu Vršany. Foto: T. Novotný, 2016.

diný fosilní pryskyřičný materiál, který lze nalézt přímo in situ, tj. v částech fosilizovaného stromu. Z výše uvedených citací je zřejmé, že existují rozdíly v klasifikaci duxitu, a že k duxitu si lze položit otázky jako: Lze nazývat duxitem všechny podobné materiály nalezené v oblasti mostecké a sokolovské uhelné pánve? Jaké jsou rozdíly mezi jednotlivými nálezy a proč? Jaký botanický původ má duxit? Je možné duxit

ještě podrobněji popsat a určit procesy jeho vzniku? Mohou tyto informace pomoci při hodnocení sedimentárních nebo diagenetických podmínek prostředí? Pro odpověď na tyto otázky byla shromážděna sada vzorků označených jako duxit a k jejich analýze byla použita elementární analýza, mikroskopie, plynová chromatografie (GC/MS), pyrolyzní plynová chromatografie (Py-GC/MS), infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).

2 Studovaný materiál

Celkem bylo shromážděno 17 vzorků z oblasti mostecké a sokolovské pánve (tab. 1). Soubor zahrnoval dva vzorky z muzejních sbírek: vzorky H1 a H2 z dolu Emeran, pravděpodobně původně popsané Doeltrem [4]. Patnáct dalších vzorků byly moderní nálezy z let 1988 až 2016 z dolů Vršany, Bílina a Nástup Tušimice (M1-M14). Jeden vzorek ze sokolovské pánve pocházel z dolu Medard-Libík (S1).

Vzorky byly nalezené a odebrané buď z kmenů, jež stály ve svislé poloze, tj. in situ, v jílových vrstvách nebo ojediněle v sekundárně uložených kmenech stromů ve vrstvách písků.

Vzorek duxitu označený M8 byl použit pro laboratorní experimenty, zahrnující zahřívání na vzduchu i v inertní atmosféře dusíku při teplotách od 100 do 400 °C po dobu 48



Obr. 1e: Krystaly dolomitu obtékané duxitem v dutině fosilního kmene stromu z lomu Vršany. Šířka záběru 12 mm. Foto: P. Fuchs.



Obr. 1f: Kapka duxitu (5 mm) s bílými jehlicemi ferrieritu na prasklině sideritu z lomu Libouš. Foto: T. Novotný.

hodin, za účelem vysledovat možné změny v chemickém složení, a na jejich základě pak vysvětlit rozdíly mezi vzorky.

3 Popis míst nálezů

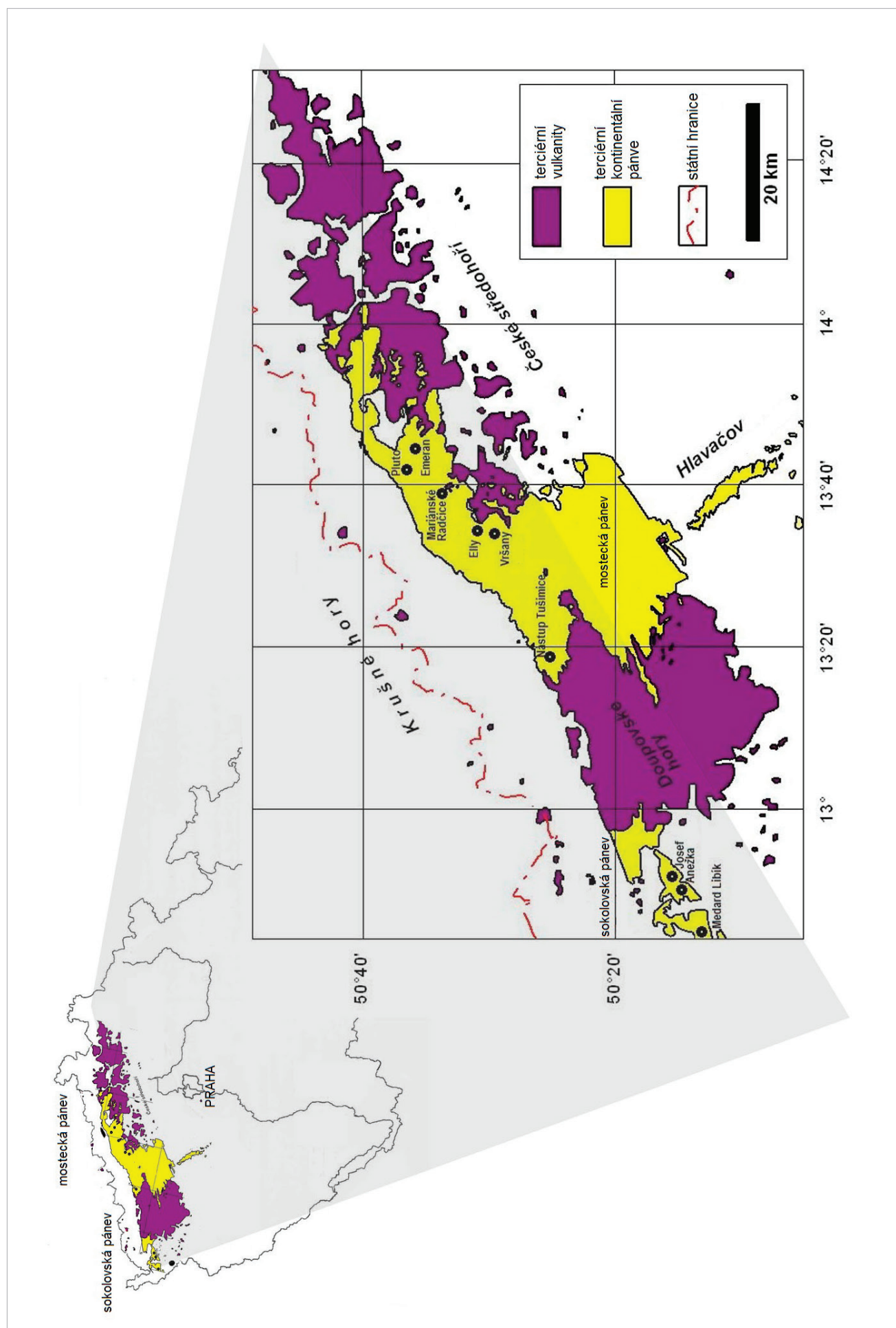
Kromě jednoho vzorku, všechny ostatní byly miocenní, nalezené v sedimentárních výplních pánví v povodí řeky Ohře - z mostecké a sokolovské pánve (obrázky č. 1a-1f). Mostecká pánev je největší a nejhlubší sedimentární kotlina v celém povodí řeky Ohře, jejíž sopečná a sedimentární výplň se formovala od období oligocénu po střední miocén. Nejstarší formace mostecké pánve, střežovské vrstvy, vznikla v období oligocénu a je převážně vulkanického původu. Další formace, pocházející z období miocénu, řadíme k mosteckým vrstvám a dělíme je na podjednotky: duchcovské vrstvy (pod hlavní uhelnou slojí), holešické vrstvy (hlavní uhelná sloj a delta aluviálních sedimentů), libkovičské vrstvy (nad uhelnou slojí, tvořena monotónními kaolinit-illit-smektitovými jíly), lomské vrstvy (uhelná slojka a jezerní jíly) a osecké vrstvy (jezerní jíly) [17]. Studované vzorky byly nalezeny v holešických vrstvách klastických sedimentů poblíž hlavní uhelné sloje. Vzorky z dolu Vršany pocházejí z aluviálního prostředí tzv. žatecké delty a jsou o něco starší než vzorky z bílinské delty. Vzorek z dolu Libík ze sokolovské kotliny pochází z období oligocénu.

4 Metody

Petrografické studium vzorků zahrnovalo makroskopický popis, mikropetrografickou analýzu macerátového složení a měření světelné odraznosti ulminitu a resinitu, vše pomocí optického mikroskopu Olympus BX51 a mikroskopu Axio Carl Zeiss. Elementární složení vzorků bylo stanoveno na CHNS mikroanalýzátoru (Thermo Finnigan Flash FA 1112) a bod měknutí určen Vicatovou metodou.

Ke vzorkům, vyextrahovaným v dichlormethanu, byl přidán vnitřní standard (5 α -androstan) a byly analyzovány plynovou chromatografií s hmotnostním spektrometrem (GC/MS Trace Ultra-DSQ II). Byla použita chromatografická kolona DB 5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m film) s teplotním programem 35 °C (výdrž 3 min) do 100 °C rychlostí 8 °C/min a poté rychlostí 4 °C/min do teploty 300 °C (výdrž 5 min). Teplota injektoru byla 230°C. Skenovány byly ionty v rozsahu 40-500 m/z. Záznamy byly zpracovány softwarem Xcalibur. Sloučeniny byly identifikovány pomocí knihovny spekter NIST a literatury [23,33], proto i jejich názvy jsou v textu uváděny v angličtině.

Vzorky byly rovněž podrobeny Py-GC/MS analýze na jednotce CDS Pyroprobe (CDS Analytical). Pyrolýza byla provedena při 610 °C po dobu 20 s. Pyrolýzní produkty byly analyzovány pomocí výše uvedeného plynového chromatografu v teplotním programu 40 °C (výdrž 3 min) do 210 °C rychlostí



Obr. 2: Mostecká a sokolovská kontinentální pánev a polohy dolů, kde byly vzorky odebrány.

Tab. 1: Popis studovaných vzorků.

Vzorek	Lokalita	Popis	Rok nálezu	Reference
muzejní vzorky				
H1	důl Emeran	vzorek z muzea v Ústí nad Labem	1874	[4]
H2		pravděpodobně původně popsany materiál	1874	[4]
mostecká pánev				
M1	lom Bílina	skrývkový řez, prokřemenělý strom	1994	
M2		strom ležící v pískách	1991	
M3		strom ležící v pískách	1988	
M4		strom ze zelených jíílů	1989	
M5		strom, stojící in situ	1994	
M6		xyliticko prokřemenělý strom stojící in situ	1994	
M7		prokřemenělý strom, kapka z křemenné dutiny	1998	
M8	lom Vršany	1cm vrstvy v pelokarbonátových konkrécích	1998	
M9		dolomitizovaný strom	1998	
M10		silicifikovaný strom	2012	
M11	Nástup Tušimice	xylit + duxit na puklinách, spodní neuhelná poloha	2013	
M12	lom Bílina	pařezové vrstvy, septáριοvé konkrce	2016	
M13		pařezové vrstvy, septáριοvé konkrce	2016	
M14		pařezové vrstvy, septáριοvé konkrce	2016	
sokolovská pánev				
S1	Medard-Libík	sideritisovaný a prouhelněný strom	1999	[3]

8 °C/min a poté rychlostí 20 °C/min do teploty 300 °C (výdrž 2 min).

FTIR spektra byla pořízena na Nicolet 6700 (Thermo Nicolet Instruments Co.) za použití Attenuated Total Reflection vybaveného diamantovým krystalem (světlo polarizované v rovině svírající úhel 45° s rovinou dopadu), na který byly naneseny extrakty vzorků po odpaření rozpouštědla. Na spektrometru bylo použito nastavení s rozsahem vlností 4 000–400 cm⁻¹, 64 skenů s rozlišením 4 cm⁻¹.

5 Výsledky

5.1 Základní charakteristiky

Vzorky H1 a H2 (z dolu Emeran), které lze považovat za původně popsany duxit, měly mírně nižší obsah uhlíku a vodíku, a vyšší obsah kyslíku než ostatní vzorky, což se dá vysvětlit zvětráním 150 let starého materiálu (tab. 2). Všechny vzorky měly velmi dobrou rozpustnost v dichlormethanu, což je pro fosilní pryskyřice neobvyklé. Body měknutí byly nízké a pohybovaly se v rozmezí od 63 do 143 °C.

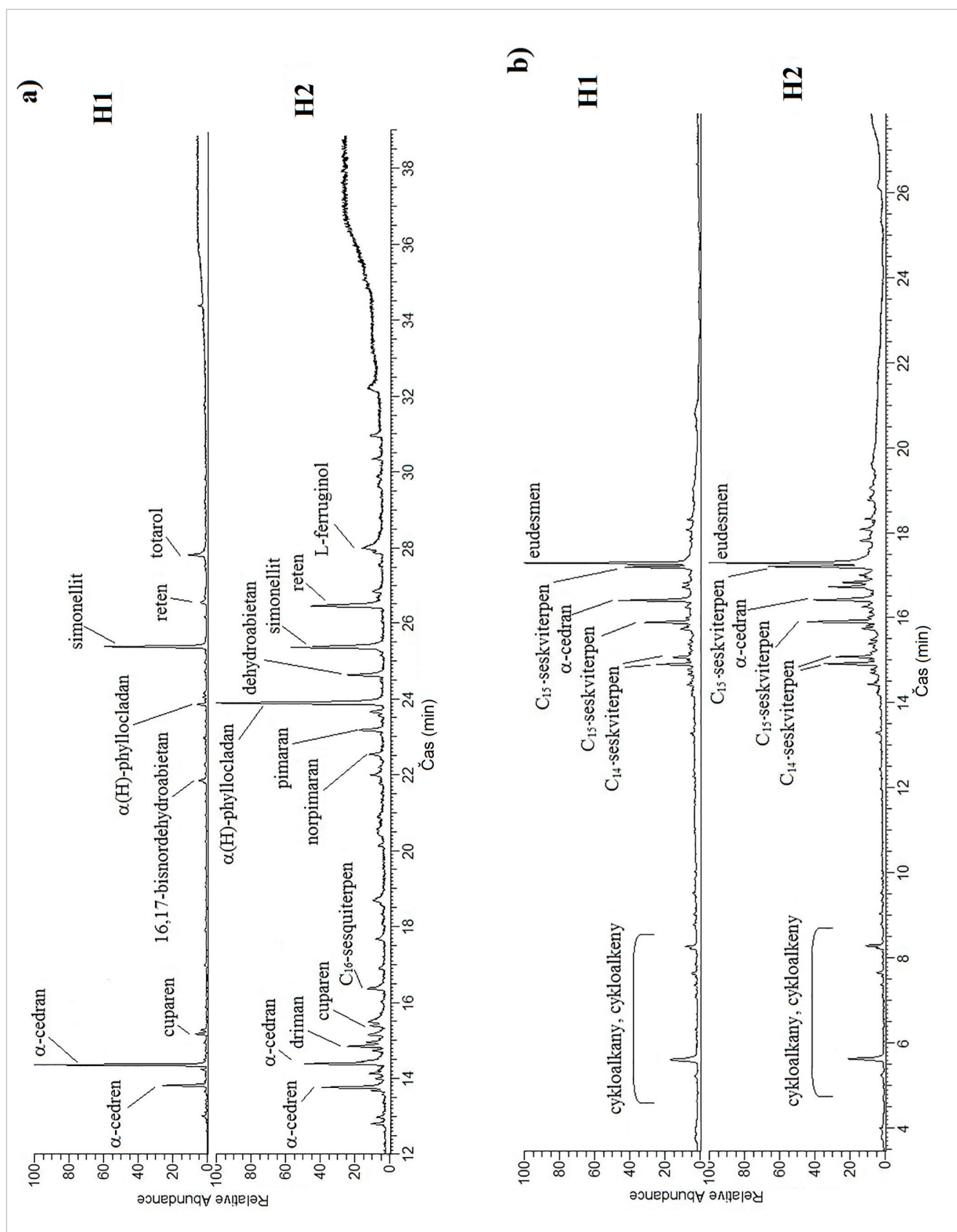
5.2 Muzejní vzorky

Vzorky H1 a H2 byly černé, s vysokým leskem, rozdílného petrografického složení. Obsahovaly směs resinitových zrn různých velikostí s lipodetrinitem a bituminitem, jež byly spojovacím materiálem pro ostatní macerály jako textinit, ulminit. Další složkou byly fragmenty buněčných stěn (attrinit), suberinit, sporinit, funginit a křemičitá zrna.

Tab. 2: Elementární složení studovaných vzorků.

Vzorek	% C ^d	% H ^d	% N ^d	% S ^d	% O ^d
muzejní vzorky					
H1	68.5	7.0	0.6	0.3	23.6
H2	76.6	8.7	1.4	0.0	13.4
mostecká pánev					
M1	83.8	10.7	1.3	0.7	3.6
M2	84.2	11.3	1.1	0.7	2.6
M3	83.4	11.0	1.9	0.5	3.3
M4	81.9	10.4	0.9	0.2	6.6
M5	83.5	11.0	0.8	0.0	4.7
M6	74.5	9.7	1.7	1.7	12.5
M7	83.4	10.9	0.7	0.0	5.1
M8	84.4	10.9	1.0	0.3	3.5
M9	77.3	9.3	0.8	0.3	12.3
M10	84.1	10.7	1.6	1.1	2.5
M11	84.2	9.7	2.3	0.0	3.8
M12	87.7	8.7	0.6	0.6	2.5
M13	87.5	8.9	0.9	0.3	2.5
M14	87.2	8.9	0.7	0.3	2.9
sokolovská pánev					
S1	85.9	10.1	0.2	0.0	3.8

^d - bezvodý stav vzorku



Obr. 2: a) GC/MS záznamy z analýz extraktů muzejních vzorků H1 a H2. Seznam sloučenin s největší koncentrací je v tabulce 3. b) Py-GC/MS záznamy z analýz muzejních vzorků H1 a H2. Seznam nejhojněji zastoupených sloučenin je v tabulce 4.

Tab. 3: Sloučeniny s největší koncentrací identifikované v extraktech.

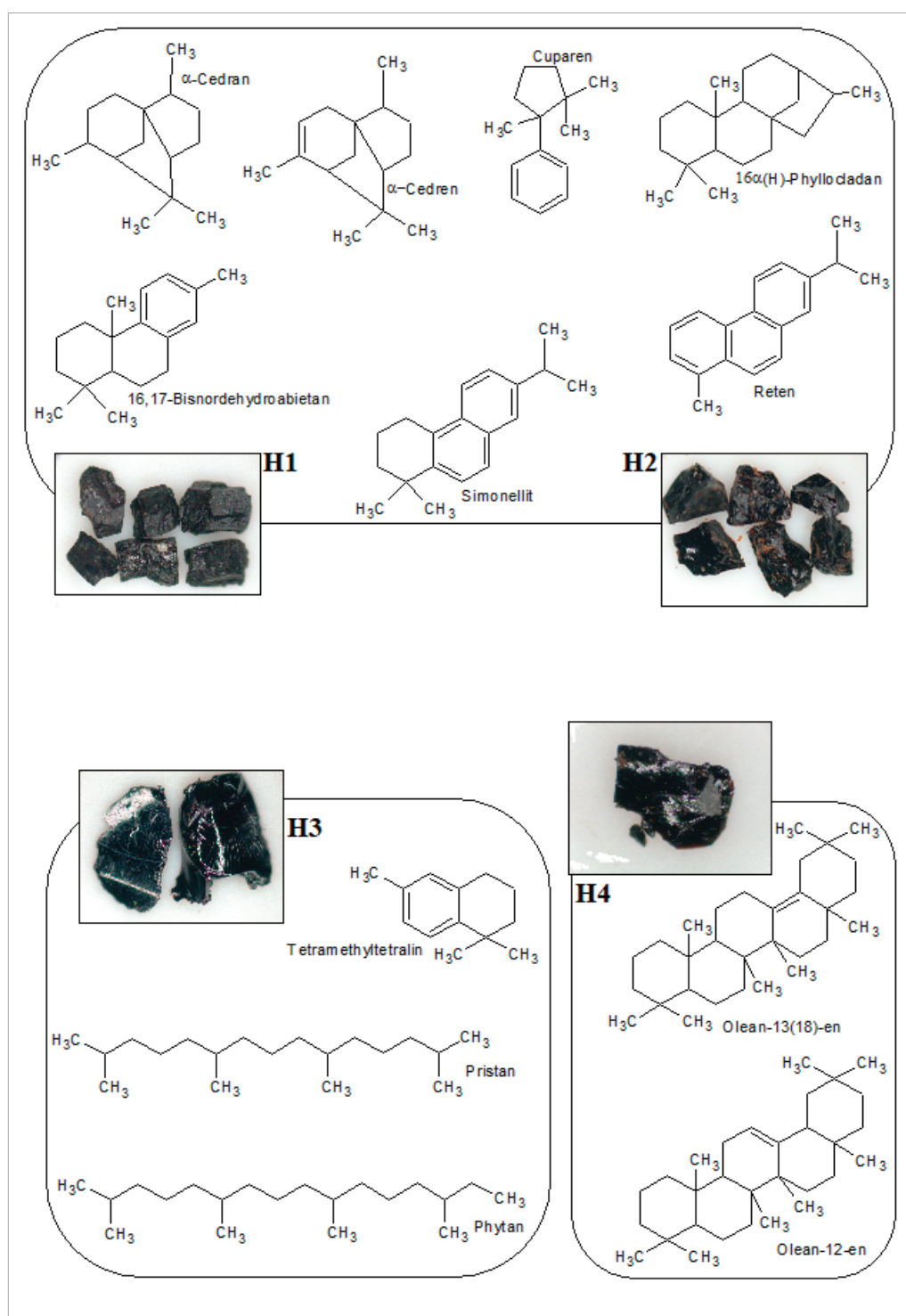
RT	MH	Sloučenina	H1	H2	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	S1
min			[µg/mg]																
13.9	204	α-cedren	0.4	1.2							1.0				1.2	0.2	0.2	0.3	
14.6	206	α-cedran	1.6	1.6	5.2		1.0	1.6	1.1	11.5	1.3	19.2	21.0	10.8	9.4	25.5	26.5	26.0	
15.2	202	cuparen	0.1	0.3												0.5	0.3	0.4	
20.2	276	C20 tricyklický terpan			8.3		4.7	14.6	19.2	13.9	0.9	1.5	4.7	4.1	0.8				28.8
20.8	248	C18 diterpan			11.1		44.1	16.2		12.4	9.0	6.3	5.1	1.7	0.5				14.8
22.2	258	18-norabieta-7,13-dien			6.0				2.7	5.4	0.7	0.8	2.3	1.4					86.3
22.5	278	labdan			41.8		24.7	14.8	1.3	23.2			3.2						
22.6	242	16,17-bisnordehydroabietan	0.1	0.2				24.5	6.7	4.1	16.4	1.5	1.4	7.7	10.8				
23.2	262	norpimarane		0.2					2.7		0.8	5.6				3.1	2.7	2.9	35.5
23.4	276	pimarane		0.4												0.5	0.4	0.4	
23.9	276	isopimarane																	25.5
24.3	276	abietan			1.2		1.0	1.1		1.6									14.7
24.6	274	α(H)-phyllocladan	0.1	3.5												36.2	33.7	32.2	19.0
24.8	270	dehydroabietan		0.7			0.6	1.0	7.4	18.5	18.1	1.6	1.2	37.9	6.0	7.8	8.3	8.5	
26.0	252	simonellit	1.0	2.2	2.2			3.4	7.5	21.8	36.2	9.8	9.8	41.7	19.1	11.0	13.0	12.7	
27.5	234	reten	0.1	1.7	38.5			0.8	12.8	28.4	8.9	66.1	50.9	11.1		0.1	0.1	0.1	
28.0	286	ferruginol		0.6															
28.6	284	6,7-dehydrototarol							3.6							0.1	0.2	0.2	
29.0	286	totalol	0.2																
34.8	406	triterpen				2.6													

RT - retenční čas, MH - molekulová hmotnost.

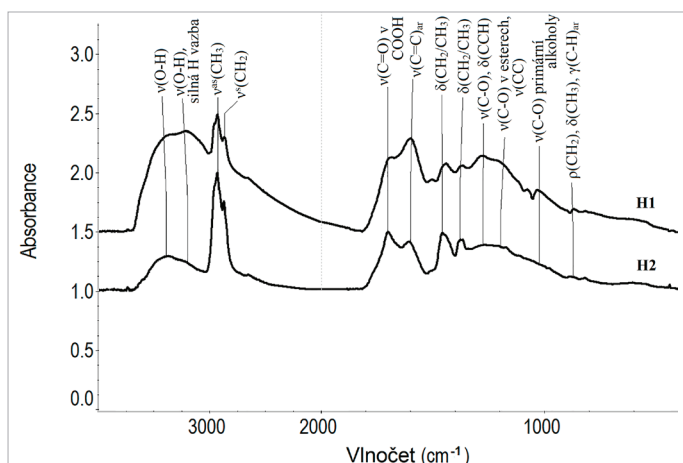
Tab. 4: Seznam nejhojněji zastoupených sloučenin zjištěných metodou Py-GC/MS.

RT	MH	Sloučenina	H1	H2	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	S1
min			relativní %																
16.6	206	α -cedran	14	11	1.2	1.5	0.1	3.2	4.2	4.9	4.6	26.1	18.4	18.5	10.8	23.1	43.0	62.8	2.4
17.3	206	C15 sesquiterpen	14	15	12.6	24.5	12.2	18.9	16.1	10.3	24.0	6.1	12.1	13.5	20.3	0.4	0.5	0.9	26.2
17.4	204	eudesmen	31	20	15.0	35.9	20.9	27.7	21.4	16.4		5.0	15.8	22.8	26.9				35.2
22.9	278	8 β (H)-labdan			3.8		1.8	6.5	2.5	1.6			0.2						
23.3	278	8 α (H)-labdan			18.7		10.6		1.7	1.1			1.5						

RT - retenční čas, MH - molekulová hmotnost



Obr. 3: Struktury chemických sloučenin identifikovaných v extraktech muzejních vzorků H1a H2.



Obr. 4: Infračervená spektra muzejních vzorků H1 a H2 fosilních pryskyřic v regionu 4 000-400 cm⁻¹. Detailnější interpretace spekter je v tabulce 5.

Tab. 5: Tabulka k interpretaci infračervených spekter.

Vlnocet [cm ⁻¹]	Přiřazení
3442-3378	ν(O-H)
3240-3207	ν(O-H) silná H-vazba
2960-2958	ν ^{as} (CH ₃)
2926-2925	ν ^{as} (CH ₃)
2868-2865	ν ^s (CH ₃)
2850-2844	ν ^s (CH ₂)
2825-2816	ν ^s (OCH ₃)
1740-1728	ν(C=O) v esterech
1707-1699	ν(C=O) v COOH
1665-1657	ν(C=O)
1606-1597	ν(C=C) _{ar}
1573-1569	ν(C=O) v -COO ⁻
1462-1458	δ(CH ₂ /CH ₃)
1441-1437	δ(CH ₂ /CH ₃)
1416-1415	δ(CH ₂) vedle COOH
1292-1285	ν(C-O), δ(CCH)
1178-1169	ν(C-O) v esterech, ν(CC)
1020-1008	ν(C-O) primární alkoholy
973-967	ρ(CH ₂ /CH ₃), γ(O-H) v COOH
919-905	ρ(CH ₂ /CH ₃), γ(O-H) v COOH
889-886	ω(C=CH ₂), exomethylen
889-886	γ(C-H) _{ar}
868-859	ρ(CH ₂), δ(CH ₃), γ(C-H) _{ar}
797-789	ρ(CH ₂), δ(CH ₃), γ(C-H) _{ar}
755-752	ρ(CH ₂), δ(CH ₃), γ(C-H) _{ar}
723-722	ρ(CH ₂), dlouhý řetězec

Typy vibrací: ν – valenční, δ – deformační, γ – mimorovinné, ρ – kývavé, ω – vějířové, ^{as} – antisymetrické, ^s – symetrické, _{ar} – aryl.

Chromatografické analýzy prokázaly podobné chemické složení vzorků H1 a H2. Chromatografie je separační metoda, která dokáže rozdělit směs sloučenin v extraktu na jednotlivé komponenty, což se projeví v chromatografickém záznamu jako píky. Jejich velikost odpovídá množství sloučeniny v původní směsi. V extraktech vzorků H1 a H2 byly zjištěny zejména sloučeniny typické pro pryskyřici stromů z čeledi Cupressaceae [20], konkrétně seskviterpeny α-cedren, α-cedran a cuparen, a diterpeny α(H)-phyllocladan, simonellit, reten a 16,17-bisnordehydroabietan (obrázky č. 2a, 3). Složení vzorků bylo určováno i metodou Py-GC/MS, při které se nepracuje s extraktem vzorku, ale přímo s originálním materiálem. Ten se zahřál v atmosféře inertního plynu na 610 °C a produkty pyrolýzy se pak opět chromatograficky analyzovaly. Jako nejintenzivnější produkty pyrolýzy vzorků byly identifikovány sloučeniny eudesmen a α-cedran, spolu s blíže neurčenými seskviterpeny a cyklickými sloučeninami (obrázek č. 2b).

Rovněž infračervená spektroskopie potvrdila podobnost vzorků H1 a H2 (obrázek č. 4). Infračervená spektroskopie je analytická metoda, která sleduje interakci infračerveného záření s analyzovaným materiálem. Průchod záření vzorkem vyvolává vibrační, rotační a deformační pohyby vazeb v chemických funkčních skupinách i v celé molekule. Spektrum je obrazem struktury molekuly a chemických vazeb, což se projevuje pásy definovanými příslušným vlnocetem, šířkou a intenzitou vyjádřenou absorbancí.

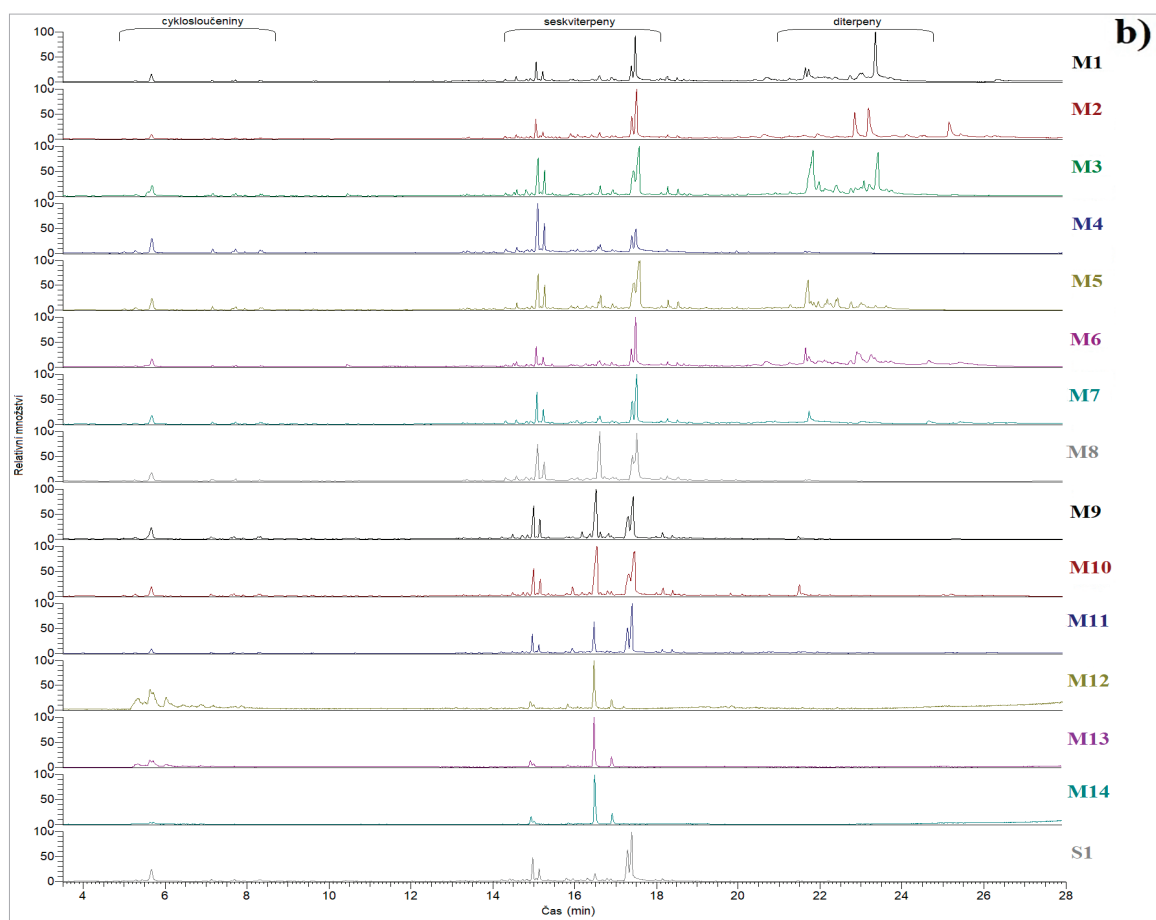
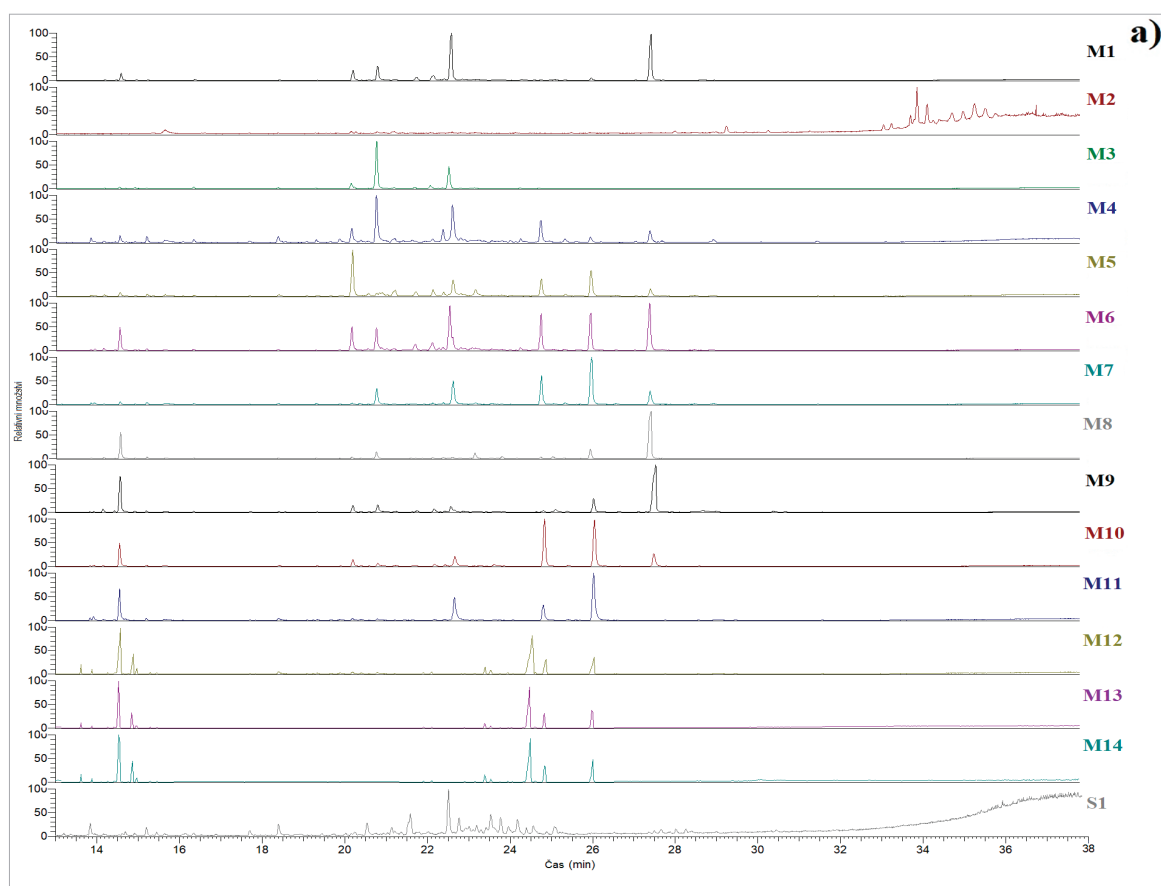
Například pozice dvou hlavních pásů při 3 400 a 3 200 cm⁻¹ ukazují u měřených vzorků na vodíkové O-H vazby (obrázek č. 4), což je v souladu s výsledky GC/MS analýz, kde byly v extraktech vzorků H1 a H2 identifikovány sloučeniny totarol a ferruginol, mající OH skupinu. Vzorek H1 obsahoval více O-H vazeb (což odpovídá vyšší koncentraci kyslíku ve vzorku). Pásky v rozmezí 1 380 a 1 360 cm⁻¹, odpovídající methylovým CH₃ skupinám, dokazují přítomnost diterpenů s abietovou strukturou (simonellit, reten, bisnordehydroabietan). Vzorek H1 byl aromatictější, jak vyplývá z pásů odpovídajících aromatickým strukturám (C=C)_{ar}, a výsledky jsou opět konzistentní s výsledky GC/MS analýz, kdy byly v extraktech identifikovány aromatické sloučeniny reten, simonellit, totarol, ferruginol.

5.3 Vzorky nashromážděné v letech 1988 až 2016

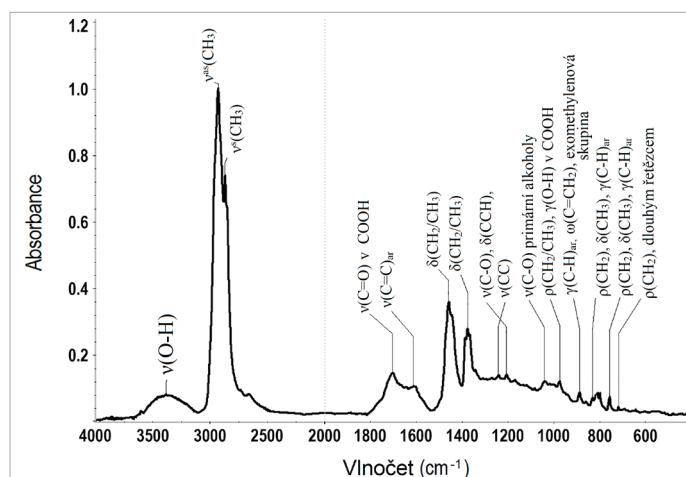
Vzorky M1-M14 a S1 byly křehké, načervenalé, hnědé, někdy až téměř černé barvy, s vysokým leskem a amorfni strukturou. Petrograficky sestávaly vzorky M1, M4, M5, M7, M8, M11, M13, M14, M15 ze 100% resinitu. U vzorků M2, M3, M6, S1 byl resinit doprovázen zbytky zpevněných rostlinných tkání, pravděpodobně jehličnatého dřeva, jak dokazuje přítomnost macerálů textinitu a ulminitu. U zbývajících vzorků se resinit vyskytoval společně s huminitovými macerály, funginitem a křemenem a jílovými minerály.

Chromatogramy extraktů vzorků se lišily jen kvantitativním obsahem jednotlivých sloučenin (obrázek č. 5a).

Výraznou složkou byl téměř u všech vzorků α-cedran a ve vyšších koncentracích byly přítomny abietanové sloučeniny (18-norabieta-7,13-dien, 16,17-bisnordehydroabietan), labdan, α(H)-phyllocladan, simonellit, reten a další blíže neurčené terpenové sloučeniny. Pouze v extraktu vzorku M2 se výše



Obr. 5: a) GC/MS záznamy z analýz extraktů vzorků nashromážděných od 1988 do 2016. Seznam sloučenin s největší koncentrací je v tabulce 3. b) Py-GC/MS záznamy z analýz vzorků nashromážděných od 1988 do 2016. Seznam nejhojněji zastoupených sloučenin je v tabulce 4.



Obr. 6: Infračervená spektra vzorku M8 v oblasti vlnových délek 4 000-400 cm^{-1} . Typy vibrací: ν - valenční, δ - deformační, γ - mimorovinné, ρ - kývavé, ω - vějířové, as - antisymetrické, a - symetrické

uvedené seskvi- a diterpeny vyskytovaly v malém množství a převládaly blíže neidentifikovatelné terpenoidní sloučeniny.

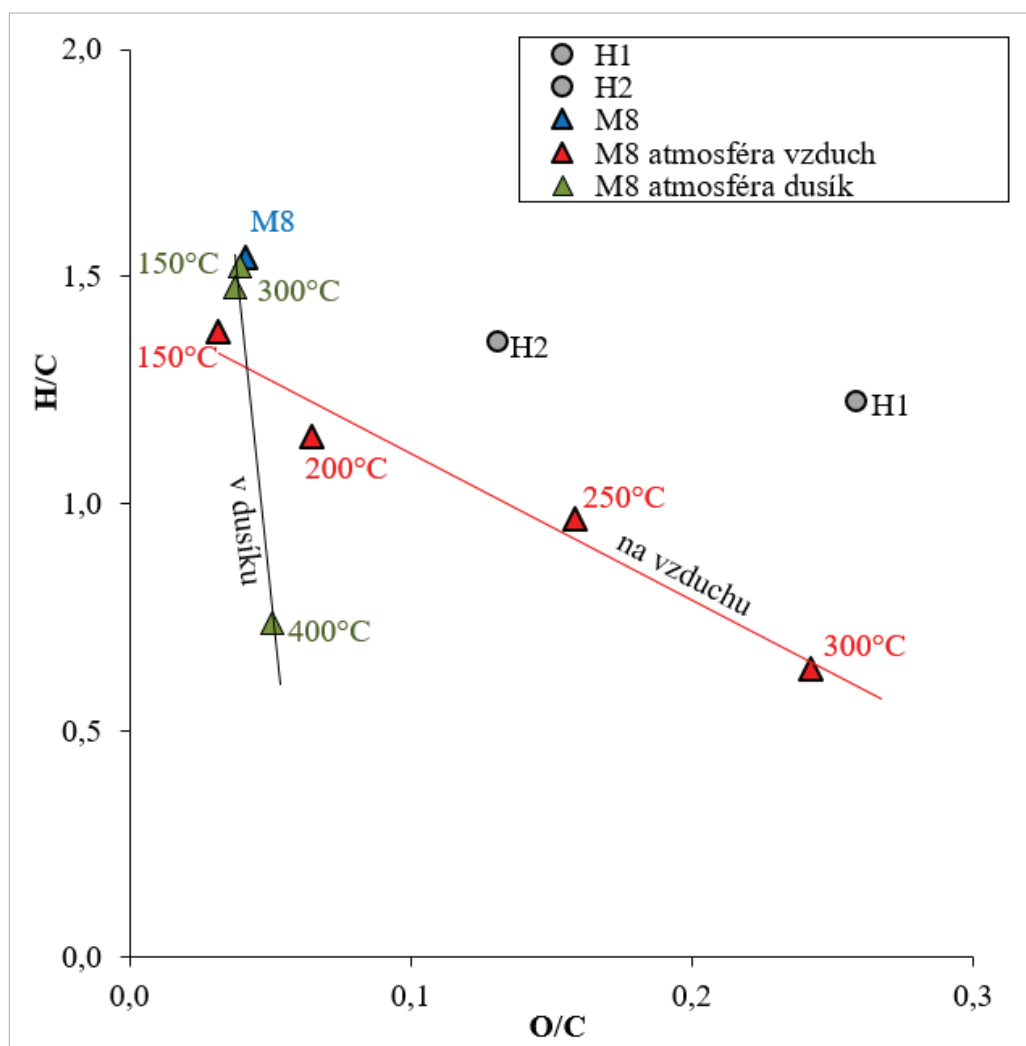
Oproti tomu výsledky pyrolyzních měření byly konzistentní pro všechny vzorky, a eudesmen, α -cedran a C15 diterpen byly sloučeniny s nejvyššími koncentracemi v pyrolyzních produktech (obrázek č. 5b).

Všechny vzorky vykazovaly podobné znaky v infračerveném spektru a lišily se pouze relativní intenzitou pásů alifatických a aromatických struktur a kyslíkových funkčních skupin OH a COOH. Spektra vzorků měla rozlišitelnější pásy než muzejní vzorky, jak je vidět na infračerveném spektru vzorku M8 (obrázek č. 6).

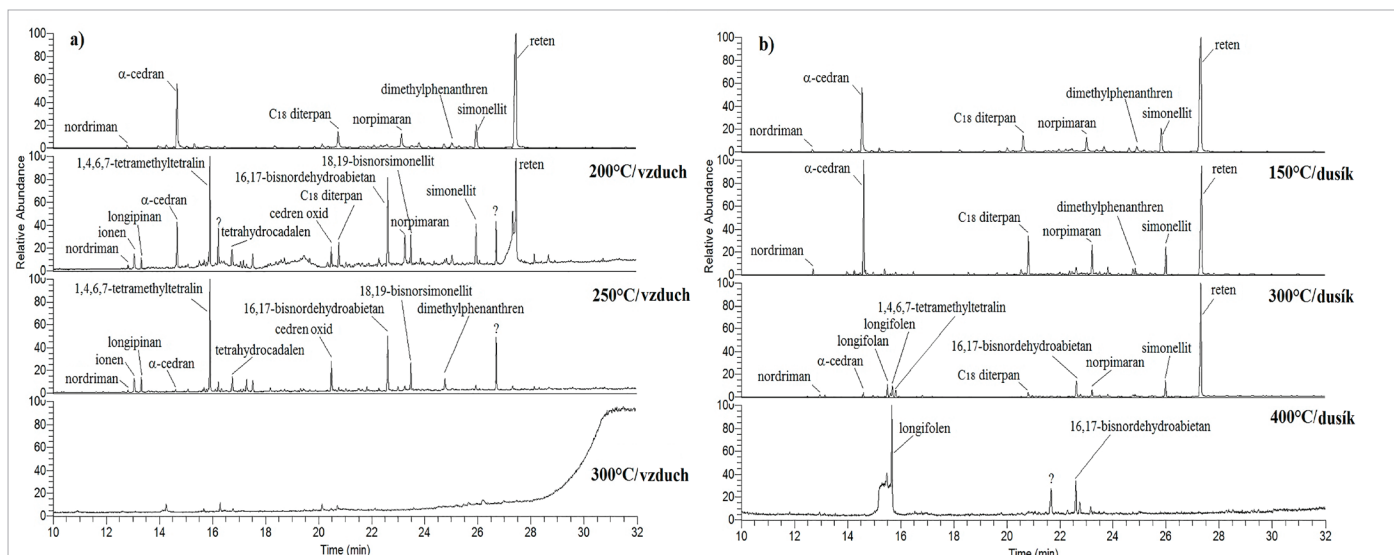
5.4 Zahřívací pokusy

Vzhledem k výše uvedeným rozdílům v množství zastoupení jednotlivých sloučenin byl vybrán vzorek M8, který byl zahříván (100-400 $^{\circ}\text{C}$) ve dvou atmosférách, s cílem zjistit jaký vliv na složení vzorku má teplota a prostředí.

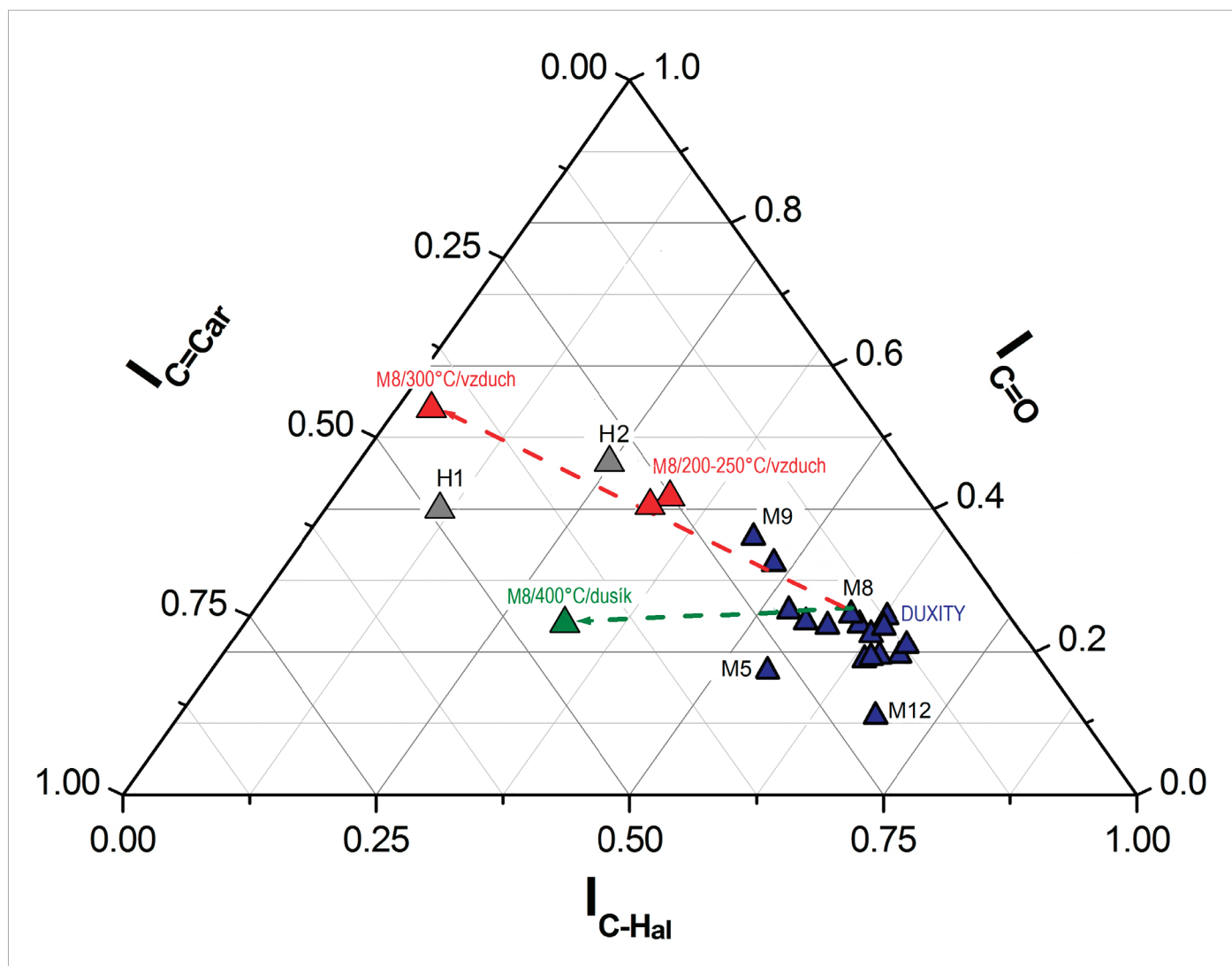
Zahřátí se projevovalo jednak ve změně elementárního složení, což je patrné z van Krevelenova diagramu, jenž ukazuje změny v poměrech H/C a O/C (obrázek č. 7).



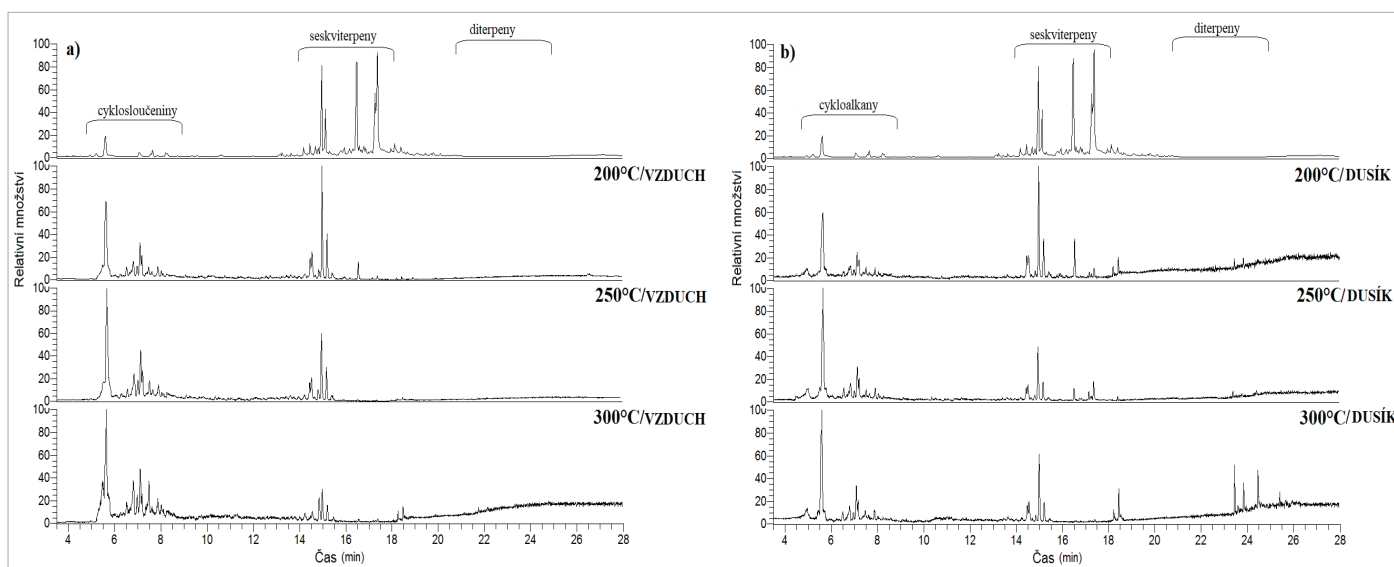
Obr. 7: van Krevelenův diagram ukazující změny v poměrech H/C a O/C po zahřátí vzorku M8 v atmosféře vzduchu a dusíku. Pro porovnání jsou v diagramu znázorněny i pozice hodnot pro vzorky H1 a H2.



Obr. 8: Chromatografické záznamy analýz extraktů vzorku M8 po jeho laboratorním zahřívání v atmosféře vzduchu (a) a dusíku (b).



Obr. 9: Ternární diagram znázorňující relativní množství alifatických C-H vazeb, karbonylových C=O a aromatických C=C vazeb ve vzorcích, a změny, které se projeví u vzorku M8 po jeho zahřívání. Zeleně jsou označeny vzorky připravené v atmosféře dusíku; červeně vzorky připravené v atmosféře vzduchu; šedou barvou jsou odlišeny muzejní vzorky H1 a H2. Šipky udávají směr změn v chemickém složení při zahřívání v jednotlivých atmosférách.



Obr. 10: Chromatografické záznamy z pyrolýzních analýz vzorku M8 po jeho laboratorním zahřívání v atmosféře vzduchu (a) a dusíku (b).

Rovněž chromatografická analýza extraktů zaznamenala změny: do teploty 300 °C v atmosféře dusíku vytěkaly labilnější seskviterpeny a snížilo se množství diterpenů. Při použité teplotě zahřívání 400 °C byly identifikovány pouze dvě sloučeniny: longifolen a 16,17-bisnordehydroabietan (obrázek č. 8).

Infračervená spektroskopie prokázala významné zvýšení stupně aromatizace beze změn v intenzitách kyslíkatých funkčních skupin, což odpovídá poklesu v poměru H/C ve van Krevelenově diagramu. Zahřívání vzorku v atmosféře vzduchu do teploty 250 °C se projevilo poklesem intenzit některých sloučenin a vznikly i sloučeniny nové (například oxid cedrenu). Aromatické sloučeniny simonellit a reten zanikly, ale objevily se nové produkty tepelných reakcí: 18,19-bisnorsimonellit a 16,17-bisnordehydroabietan. Stupeň aromatizace se zvýšil a zdvojnásobil se obsah kyslíkatých funkčních skupin, což odpovídá poměrům ve van Krevelenově diagramu (obrázek č. 7). Změny jsou patrné i z trojúhelníkového diagramu, který sumarizuje vliv teploty na přítomnost funkčních skupin u tepelně upravených vzorků (obrázek č. 9).

Zahřátí na ještě vyšší teplotu vedlo k vymizení extrahovatelných sloučenin z takto upraveného vzorku (obrázek č. 8) a změny ve složení byly rovněž prokázány pomocí Py-GC/MS (obrázek č. 10).

6 Diskuze

Z výsledků analýz vyplývá, že téměř všechny studované vzorky měly konzistentní složení, a to včetně původních vzorků H1 a H2, a lze je tak nazývat duxity. Jednotlivé vzorky duxitu se lišily v barvě, textuře i složení, což se dá vysvětlit procesy, kterými původní materiál musel projít, od výronu pryskyřice, vytěkání lehčích komponent, přes migraci a uložení v trhlinách a štěrbinách stromů či sedimentárním prostředí. Většina vzorků měla hnědou až oranžovou barvu, ale některé, a byly to duxity nalezené v uhelných vrstvách, byly zabarvené do černa, což lze vysvětlit změnami během sekundárního uložení v uhelné sloji. Rozdíly v chemickém složení, zjištěné chromatografickými metodami nebo infračervenou spektroskopií, souvisí

s místem jejich nálezu, s jejich stářím a podmínkami uložení. Obecně obsahují pryskyřice terpenoidní a/nebo fenolické sloučeniny, jejichž zastoupení a koncentrace se liší jak napříč, tak uvnitř rostlinných druhů [11,12]. Některé z těchto sloučenin za vhodných podmínek (zejména omezeného přístupu vzduchu) fosilizují, což znamená, že se sloučeniny degradačními reakcemi spojují a vytváří polymerní komplex [15]. Někdy je ale výsledkem i konzervace nepolymerovatelných terpenoidů, tak jak je tomu u duxitu, což se projevuje výbornou rozpustností v organických rozpouštědlech.

Vzorky duxitu se většinou nacházely uložené in situ v mineralizovaných stromech uložených v miocenních sedimentech, a tyto fosilizované stromové kmeny byly identifikovány jako patřící do čeledi Cupressaceae (s.l.): *Glyptostrobus europaeus*, *Quasisequoia couttsiae* a *Taxodium dubium* [28,7]. Nejintenzivnějšími složkami přírodních pryskyřic této čeledi jsou sloučeniny ze tří skupin diterpenoidních látek, a to abietanů, pimarů a dehydroabietanů [21]. V extraktech duxitů byly identifikovány zástupci všech tří uvedených skupin, spolu se seskviterpeny α -cedrenem, cuparenem a α -cedranem, což potvrzuje příslušnost k této čeledi. Rovněž infračervená spektra dokládají příslušnost k čeledi Cupressaceae díky evidenci prominentního a ostrého pásu při 2 850 cm^{-1} valenčních vibrací ve vazbě CH_2 nebo podle pásu deformačních vibrací CH_2/CH_3 při 1 450 cm^{-1} většího než je intenzita pásů methylových skupin při 1 370 cm^{-1} [26,27].

Výlučnou vlastností duxitu je již zmíněná vysoká rozpustnost, svědčící o nepolymerizovanosti materiálu, kterou doložila i nízká intenzita absorpčního pásu při 890 cm^{-1} , který je nejčastěji používaným spektroskopickým důkazem polymerace díky propojení diterpenových jednotek do polymerních řetězců exocyklickými methylenovými skupinami $=\text{CH}_2$.

Pro geologii jsou důležité, a často neznámé, informace o teplotách při diagenesi a vývoji pánve. Jedním z faktorů, které mají vliv na strukturu fosilních pryskyřic, je geotermální stres. Ovšem tepelné účinky vulkanických dějů lze v mostecké pánvi vyloučit, protože pánve začala fungovat jako

sedimentární prostředí na rozmezí oligocénu a miocénu, kdy hlavní fáze vulkanické aktivity v sousedících sopečných centrech již téměř skončila [25]. Dokumentována je pouze aktivita termálních pramenů, o čemž vypovídají syngenetické vápence [16], jejichž teplota mohla dosáhnout přibližně 45–70 °C. Body měknutí naměřené u studovaných duxitů byly vyšší (63–143 °C), a jsou to minimální teploty pro pohyb fosilní pryskyřice ve vrstvách sedimentů a mineralizovaných stromů. Z laboratorních experimentů lze odhadnout, že maximální teplota nepřekročila 250 °C za přítomnosti vzduchu. Ovšem za těchto podmínek by byly přítomny v duxitech kyslíkaté sloučeniny, tak jak ukázaly chromatografické analýzy laboratorně ohříváného duxitu. Sedimentární prostředí bylo spíše s omezeným přístupem vzduchu, takže teplota mohla dosáhnout až 300 °C. Z experimentu je patrné, že ani taková teplota neměla výraznější vliv na složení duxitu; nicméně drobné rozdíly mezi vzorky duxitu lze vysvětlit právě různými teplotami v sedimentu.

7 Závěr

Všechny studované vzorky měly podobné chemické složení, což dokazuje příbuzenský vztah mezi nimi. Lze je označit jako duxity, protože mezi nimi byly i muzejní vzorky označené jako původně popsany materiál z roku 1874. Duxit je výjimečný materiál, neboť většina jeho nálezů pochází z fosilizovaných stromů, tedy in situ. Je zcela rozpustný v organických rozpouštědlech, což dokazuje, že nemá - pro fosilní pryskyřice typickou - polymerní strukturu. Nejcharakterističtější sloučeninou v duxitu je α -cedran, který byl identifikován v chromatografických i pyrolytických záznamech. Zdrojem duxitu je pryskyřice ze stromů čeledi Cupressaceae, což bylo zjištěno na základě identifikovaných sloučenin typických právě pro tuto čeleď.

Zjištěné rozdíly v distribuci a intenzitě identifikovaných sloučenin i funkčních skupin lze přičíst rozdílným podmínkám během fosilizačních procesů a post-depoziční historii pryskyřic. Vliv zahřátí na složení materiálu byl patrný z laboratorních experimentů, a ačkoliv použité teploty byly vysoké, tak v přírodních procesech je třeba ještě započítat vyšší tlaky v zemské kůře.

Poděkování

Práce vznikla díky podpoře dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace RVO: 67985891, a byla uskutečněna v Centru texturní analýzy, vybudovaném v rámci Operačního programu Praha - Konkurenceschopnost (No.: CZ.2.16/3.1.00/21538).

Literatura

- [1] BITTNER, H.: Streifzüge im Reich der Steine und Versteinerungen. *Lotos: Zeitschrift für Naturwissenschaften*, 61, pp. 79–83, 1913.
- [2] BOUŠKA, V., DVOŘÁK, Z.: Minerals of North Bohemian Basin, Praha, pp. 88–94, 1997.
- [3] BOUŠKA, V., GALEK, R., ROJÍK, P., SÝKOROVÁ, I., VAŠÍČEK, M.: The find of duxite in the Sokolov Basin. *Bulletin Mineralogicko-Petrologického Oddělení Národního Muzea*, 7, 139–142, 1999.
- [4] DOELTER, C.: Harz aus der Braunkohle von Dux. *Verhandlungen der Kaiserlich-Königlichen Geologischen Reichsanstalt*, 24, pp. 145–146, 1874.
- [5] DVOŘÁK, Z.: Duxite - Czech fossil amber. *Minerál*, 7, pp. 366–367, 1999.
- [6] DVOŘÁK, Z., ŘEHOŘ, M.: Mineralization of fossilized trees of North-West Bohemia. *Zpravodaj Hnědé uhlí*, pp. 47–55, 1997.
- [7] HAVELCOVÁ, M., SÝKOROVÁ, I., BECHTEL, A., MACH, K., TREJTNAROVÁ, H., ŽALOUDKOVÁ, M., MATYSOVÁ, P., BLAŽEK, J., BOUDOVÁ, J., SAKALA, J.: Stump Horizon- in the Bílina Mine (Most Basin, Czech Republic) – GC-MS, optical and electron microscopy in identification of wood biological origin. *International Journal of Coal Geology*, 107, pp. 62–77, 2013.
- [8] HAVELCOVÁ, M., MACHOVIČ, V., SÝKOROVÁ, I., LAPČÁK, L., ŠPALDOŇOVÁ, A., MACH, K., DVOŘÁK, Z.: Duxite - fossil resin of Miocene age. *Organic Geochemistry*, 124, pp. 190–204, 2018.
- [9] HAVLENA, V.: *Geology of Coal Deposits*. Praha, 1964.
- [10] JURASKY, K.A.: Der Veredlungszustand der sudetenländischen Braunkohlen als Folge vulkanischer Durchwärmung. *Mitteilungen der Reichsstelle für Bodenforschung*, 20, pp. 54–75, 1940.
- [11] KEELING, C.I., BOHLMANN, J.: Diterpene resin acids in conifers. *Phytochemistry*, 67, pp. 2415–2423, 2006a.
- [12] KEELING, C.I., BOHLMANN, J.: Genes, enzymes and chemicals of terpenoid diversity in the constitutive and induced defence of conifers against insects and pathogens. *New Phytology*, 170, pp. 657–675, 2006b.
- [13] KRUMBIEGEL, G.: Duxite, fossil resin? *Przegląd Geologiczny*, 50, pp. 237–239, 2002.
- [14] KUHLEIN, F.L.: Influence of volcanic heat on the rank of Bohemian brown coal. *Fuel*, 30, pp. 25–30, 1951.
- [15] LANGENHEIM, J.H.: *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*. Timber Press Inc, pp. 141–194, 2003.
- [16] MACH, K., ŽÁK, K., TEODORIDIS, V., KVAČEK, Z.: Consequences of Lower Miocene CO₂ degassing on geological and paleoenvironmental settings of the Ahník/Merkur Mine paleontological locality (Most Basin, Czech Republic). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Abhandlungen*, 285 (3), pp. 235–266, 2017.
- [17] MATYS GRYGAR, T., MACH, K., SCHNABL, P., PRUNER, P., LAURIN, J., MARTINEZ, M.: A lacustrine record of the early stage of the Miocene Climatic Optimum in Central Europe from the Most Basin, Ohře (Eger) Graben, Czech Republic. *Geological Magazine*, 151, pp. 1013–1033, 2014.

- [18] MURCHISON, D.G.: Properties of coal macerals: infrared spectra of resinites and their carbonized and oxidized products. In: Gould, R.F. (Ed.), *Coal Science*. American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 55, pp. 307–331, 1966.
- [19] MURCHISON, D.G., JONES, J.M.: Resinite in bituminous coals. *Advances in Organic Geochemistry*, 55, pp. 49–69, 1964.
- [20] OTTO, A., SIMONEIT, B.R.T., WILDE, V., KUNZMANN, L., PÜTTMANN, W.: Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 120, pp. 203–215, 2002.
- [21] OTTO, A., WILDE, V.: Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers – a review. *The Botanical Review*, 67, pp. 141–238, 2001.
- [22] PACLT, J.: A system of caustolites. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 3, pp. 332–347, 1953.
- [23] PHILP R.P.: *Fossil fuel biomarkers*. Elsevier, 1985.
- [24] STACH, E.: Der Resinit und seine biochemische Inkohlung. *Fortschritte in der Geologie von Rheiland und Westfalen*, Krefeld, pp. 921–968, 1966.
- [25] SUHR, P.: The Bohemian Massif as a Catchment Area for the NW European Tertiary Basin. *Geolines*, 15, pp. 147–159, 2003.
- [26] TAPPERT, R., MCKELLAR, R.C., WOLFE, A.P., TAPPERT, M.C., ORTEGA-BLANCO, J., MUEHLENBACHS, K.: Stable carbon isotopes of C₃ plant resins and ambers record changes in atmospheric oxygen since the Triassic. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 121, pp. 240–262, 2013.
- [27] TAPPERT, R., WOLFE, A.P., MCKELLAR, R.C., TAPPERT, M., MUEHLENBACHS, K.: Characterizing modern and fossil gymnosperm exudates using micro-Fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Plant Sciences*, 172, pp. 120–138, 2011.
- [28] TEODORIDIS, V., SAKALA, J.: Early Miocene conifer macrofossils from the Most Basin (Czech Republic). *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Abhandlungen*, 250, pp. 287–312, 2008.
- [29] VÁVRA, N.: The chemistry of amber – facts, findings and opinions. *Annalen des Naturhistorischen Museums in Wien*, 111, pp. 445–474, 2009.
- [30] VÁVRA, N., BOUŠKA, V., DVOŘÁK, Z.: Duxite and its geochemical biomarkers (“chemofossils”) from Bilina open-cast mine in the North Bohemian Basin (Miocene, Czech Republic). *Neues Jahrbuch Für Geologie Und Palaontologie-Monatshefte*, 4, pp. 223–243, 1997.
- [31] ZELENKA, O.: Fossil resins in the North Bohemian Basin. *Zprávy a studie Okresního vlastivědného muzea Teplice*, 8, pp. 19–28, 1972.
- [32] ZELENKA, O.: The problem of the origin of duxite in the North Bohemian Brown-coal Basin. *Časopis pro Mineralogii a Geologii*, 27, pp. 295–299, 1982.
- [33] ZUBRIK, A., ŠAMAN, D., VAŠÍČKOVÁ, S., SIMONEIT, B.R.T., TURČÁNIOVÁ, L., LOVÁS, M., CVAČKA, J.: Phyllocladane in brown coal from Handlová, Slovakia: Isolation and structural characterization. *Organic Geochemistry*, 40, pp. 126–134, 2009.