

KONFERENCIE • SYMPÓZIÁ • SEMINÁRE



Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
Oddelenie geochémie životného prostredia



Univerzita Komenského v Bratislave
Prírodovedecká fakulta
Katedra geochémie



Slovenská asociácia geochemikov

GEOCHÉMIA 2019

Zborník vedeckých príspevkov z konferencie

Častá – Papiernička
3. – 4. december 2019

Editori:
Lubomír Jurkovič, Igor Slaninka a Jozef Kordík

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava 2019



FOSÍLNE BIOMARKERY V SEDIMENTOCH TATRANSKÝCH PLIES ODRÁŽAJÚ ZMENY BIOTY V HOLOCÉNE

Lucia Žatková, Rastislav Milovský

Ústav vied o Zemi SAV, Ďumbierska 1, 974 04 Banská Bystrica, zatkova @savbb.sk

ÚVOD

Organická hmota uložená v jazerných sedimentoch predstavuje cenné archívy geochemických a mikrofosílnych proxy, ktoré môžu byť následne použité k rekonštrukcii minulých environmentálnych podmienok a k vyhodnoteniu histórie klimatických zmien. Biomarkery sú molekulárne fosílie derivované z organizmov (Killops & Killops, 2013). Poskytujú informácie o organickej hmote v zdrojovej hornine, podmienkach prostredia počas depozície a diagenézy, termálnej zrelosti, stupni biodegradácie a niektorých aspektoch litológie a veku (Peters et al., 2005).

METODIKA

Metódy na analýzu biomarkerov v sedimentoch boli prispôbené nízkemu veku a premene sedimentov (Fornace et al., 2014, Freimuth et al., 2017, Bechtel et al., 2018). Vzorky zo sedimentárneho jadra boli odobraté v 10 cm intervale. Vzorky vegetácie z okolia jazier spolu so vzorkami sedimentov boli vysušené, rozdrvené a následne extrahované. Lipidy boli analyzované z totálneho extraktu získaného použitím Soxhletovej extrakcie zmesou dichlórmetánu a metanolu (9:1).

Extrakty boli rozdelené na kyslú a neutrálnu frakciu procesom saponifikácie a následne bola neutrálna frakcia rozdelená stĺpcovou chromatografiou na ďalšie štyri frakcie podľa vzrastajúcej polarity. N-alkánová frakcia bola analyzovaná metódou GC/MS (plynový chromatograf Trace GC Ultra; hmotnostný spektrometer ITQ 900 - Thermo). Zložky boli oddelené na kapilárnej kolóne ZB5 (Phenomenex) v teplotnom programe 60 - 320°C s gradientom 4°C/min.

Na základe distribúcie n-alkánov v sedimente boli vypočítané indexy CPI (carbon preference index), ACL (average chain length) a TAR (terrigenous aquatic ratio) (Bray & Evans, 1961). Molekulárne zložky boli interpretované na základe hmotnostných spektier a retenčných indexov pomocou databázy NIST.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pri interpretácii fosílnych biomarkerov v mladých holocénnych sedimentoch môžeme naplno využiť princíp aktualizmu a pomôcť si analýzami organických molekúl prítomných v dnešnej biote okolia plies. V rámci tejto štúdie sledujeme tri ciele: 1) biomarkery a ich prekursorov v dnešnej vegetácii; 2) zmeny zloženia biomarkerov v pôdotvornom procese; 3) distribúciu biomarkerov v sedimentoch Batizovského a Trojrohého plesa.

Biomarkery v dnešnej vegetácii

Zo súčasnej vegetácie sme vzorkovali pokryvné druhy/skupiny, ktoré podľa hrubého odhadu produkujú zásadné množstvo biomasy ako zdrojového materiálu sedimentov plies: kosodrevinu (*Pinus mugo*), rašelinník (*Sphagnum* sp.), trávy (*Graminae*), lišajníky (*Cetraria* sp.), brusnicu (*Vaccinium vitis-idaea*), čučoriedku (*Vaccinium myrtillus*), machy (*Ditrichaceae*). Vo všetkých skupinách sme kvantifikovali distribúciu n-alkánov ako koncentráciu vs. dĺžku uhlíkového reťazca. Všetky cievnaté rastliny majú silnú preferenciu nepárnych reťazcov a maximá od C₂₁ (rašelinník) po C₃₁ (čučoriedka, kosodrevina), výnimkou je veľmi rozšírený lišajník rodu *Cetraria* (pľuzgiernik) s maximom pri C₂₀ a bez preferencie nepárnych reťazcov. Ďalším krokom bude analýza izotopového zloženia n-alkánov.

Zmeny biomarkerov v pôdotvorbe

Druhou úlohou je sledovať dekompozíciu rastlinných prekursorov počas ich premene na pôdu na príklade ihličia kosodreviny. Vzorky sú z 1) čerstvého ihličia, 2) suchého opadu, 3) zotletého humusu a 4) vyvinutej pôdy, zbierané vždy na jednom mieste (2 m²) v zapojenom poraste kosodreviny bez inej vegetácie. V chromatogramoch v tejto postupnosti vidieť nasledovné zmeny: i) ešte pred opadom odchádzajú hydrofilné zložky napr. kyselina benzoová; ii) v ihličí a opade sú bi- a tricyklické terpenoidy (napr. deriváty kyseliny abietovej) v absolútnej prevahe nad n-alkánmi; iii) v humuse a pôde pribúdajú steroidy; iv) distribúcia n-alkánov v čerstvom ihličí má vrchol pri C₁₈ a žiadnu preferenciu nepárnych reťazcov, čo veľmi kontrastuje s distribúciou vo

zvýšku postupnosti – silnou preferenciou nepárnych a vrcholom na C31.

Zdá sa, že čerstvé ihličie obsahuje množstvo látok, ktoré sa do pôdy a sedimentov nikdy nedostanú – rastlina ich zrejme pred opadom z ihličia sťahuje, podobne ako je to u listnatých drevín. To by vysvetľovalo absenciu kyseliny benzoovej aj krátkych n-alkánov bez CPI už vo fáze opadu – zrejme ide o vnútrobunkové lipidy a nie o listové vosky. Primárny zdroj koniferových biomarkerov v sedimentoch teda skôr reprezentuje opad než čerstvá biomasa. Tento poznatok je potrebné preveriť aj u ostatných hlavných zložiek bioty.

Vývoj biomarkerov v sedimentoch plies

V sedimentárnom jadre z Trojrohého plesa sme sledovali distribúciu n-alkánov (prekurzorom sú listové vosky), 18-norabietanu a metylesteru kyseliny dehydroabietovej (živicové terpenoidy ihličnatých rastlín) a neogammaceránu (proxy - indikátor stratifikácie vodného stĺpca - marker nálevníkov živiacich sa baktériami na oxyklíne). Významný podiel abietánov s vyrovnaným profilom koncentrácie naznačuje prítomnosť ihličnatej vegetácie (kosodreviny) v celej zaznamenatej histórii plesa. V profile n-alkánov sú náznaky bimodálnej distribúcie s maximami pri C₃₁ a C₂₁, čo podľa zistení z predošlej kapitoly odzrkadľuje súčasnú situáciu, kde dominuje rašelinník a kosodrevina, a dovoľuje interpretovať variácie ACL v zmysle zmien v rozšírení týchto prvkov. Vývoj koncentrácie neogammaceránu zase indikuje zmeny v trvaní sezónnej anoxie, a teda v dĺžke zimného ľadového pokryvu – smerom nahor jeho koncentrácia klesá, čo naznačuje otepľovanie.

V profile z Batizovského plesa majú n-alkány maximá medzi C₂₁ a C₂₇, vo vegetácii zrejme dominovali trávy, machy a rašelinník, vo vrchnej časti profilu pribúdajú krátke alkány bez preferencie nepárnych reťazcov typické pre lišajníky rodu *Cetraria*. Nápadné je, že v celom profile sa nevyskytujú ani stopové množstvá ihličnatých terpenoidov – v príkrom rozpore s výsledkami peľovej analýzy (Vidhya et al., 2019), ktorá zachytila masívny výskyt rodu *Pinus*. Tento paradox vyplýva z rozdielneho transportného mechanizmu – peľové zrná sa šíria vetrom na veľkú vzdialenosť (a neobsahujú živicové terpenoidy!), zatiaľ čo molekulárne markery predovšetkým vodným znosom do blízkeho okolia. Zachytávajú tak striktné lokálny signál. Ich absencia nám prináša dôležitý poznatok, že horná hranica súvislého porastu kosodreviny (dnes vo výške cca. 1800 m n.m.) počas 10 100 rokov

sedimentácie nikdy nedosiahla úroveň Batizovského plesa (1890 m n.m.).

ZÁVER

Výskumným cieľom bolo sledovanie premien a prenosu organických molekúl diagnostických pre súčasnú vegetáciu až do sedimentov tatranských plies. Práca predstavuje chýbajúce prepojenie medzi biotou a sedimentom a môže významne prispieť pri interpretácii zastúpenia biomarkerov v sedimentoch.

Pod'akovanie: Práca bola podporená projektom APVV-15-0292 "DEPOVYT", ITMS: 2622012006 a ITMS: 26210120013.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- Bechtel, A., Oberauer, K., Kostić, A., Gratzler, R., Milisavljević, V., Aleksić, N., Stojanović, K., Groß, D., Sachsenhofer, R.F., 2018:** *Depositional environment and hydrocarbon source potential of the Lower Miocene oil shale deposit in the Aleksinac Basin (Serbia). Organic Geochemistry, 115, 93-112.*
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961:** *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 22, 1, 2-15.*
- Fornace, K.L., Hughen, K.A., Shanahan, T.M., Fritz, S.C., Baker, P.A., Sylva, S.P., 2014:** *A 60,000-year record of hydrologic variability in the Central Andes from the hydrogen isotopic composition of leaf waxes in Lake Titicaca sediments. Earth and Planetary Science Letters, 408, 263-271.*
- Freimuth, E.J., Diefendorf, A.F., Lowell, T.V., 2017:** *Hydrogen isotopes of n-alkanes and n-alkanoic acids as tracers of precipitation in a temperate forest and implications for paleorecords. Geochimica et Cosmochimica Acta, 206, 166-183.*
- Killops, S.D., Killops, V.J., 2013:** *Introduction to organic geochemistry. 2nd edn, Wiley-Blackwell, 1-408.*
- Peters, K.E., Walters, C., Moldowan, J.M., 2005:** *The Biomarker Guide, Volume 1, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2nd Edition, Cambridge University Press, 1-474.*
- Vidhya, M., Žatková L., Chamutiová T., Trnková K., Milovský, R., Starek, D., Šurka J., Dhavamani, R., Hamerlík, L., Pipík, R., Bitušík, P., 2019:** *Multiproxy study of the Early Holocene limnic deposits of the Batizovské pleso (High Tatras, Slovakia). International Conference. Lakes & Reservoirs: Hot Spots and Topics in Limnology, 17 - 20 September 2019, Mikorzyn, Poland.*