

## **Biogeniczny "odcisk palca" w przemianach fazowych węglańu wapnia (aragonitu) tworzącego szkielety organizmów**

*PROMOTORZY: prof. dr hab. Paweł Krysiński, dr hab. Maciej Mazur (Wydział Chemii U.W.) oraz prof. dr hab. Jarosław Stolarski (Instytut Paleobiologii PAN).*

Węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) występuje w przyrodzie w postaci kilku odmian polimorficznych, z których najbardziej rozpowszechnione są kalcyt (trygonalny układ krystalograficzny), aragonit (układ rombowy), oraz wateryt (układ heksagonalny). Minerale te tworzą główny składnik struktur szkieletowych wielu grup organizmów, głównie bezkręgowców (m.in. koralowców, mięczaków, szkarłupni).

Do niedawna uważano, że minerale węglanowe tworzące szkielet powstają w procesie przypominającym abiotyczne wytrącanie nierozpuszczalnej soli z przesyconego jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  roztworu. Tymczasem Weiner i inni (2005, 2009) [i późniejsze prace] pokazali, że prekursorem fazy krystalicznej  $\text{CaCO}_3$  jest amorficzny węglan wapnia (ACC), który powstaje wewnątrzkomórkowo. Faza amorficzna (dla dyfrakcji rentgenowskiej, w rzeczywistości posiada już tzw. "short-range structure") może być w zależności od towarzyszących składników organicznych (których skład różni się między grupami organizmów; m.in. Wilt 2003) lub nieorganicznych (np.  $\text{Mg}^{2+}$ ) krystalizować w różne odmiany polimorficzne (m.in. Politi i inni 2008) bądź być stabilizowana. W trakcie krystalizacji towarzyszące ACC składniki organiczne i nieorganiczne wbudowywane są w siatkę krystalograficzną powstającego biominerału i determinują jego właściwości strukturalne (budowa nanostrukturalna: m.in. Stolarski & Mazur 2005, a także parametry sieci krystalograficznej; m.in. Przeniosło i inni 2008; Zolotoyabko 2010), oraz biogeochemiczne przyczyniając się do wyraźnych różnic w stosunku do geologicznych i syntetycznych form  $\text{CaCO}_3$  (tzw. "vital effect").

W normalnych warunkach atmosferycznych, aragonit jest formą metastabilną  $\text{CaCO}_3$  i z czasem przechodzi w trwałą termodynamicznie odmianę polimorficzną - kalcyt. Jest to proces zachodzący globalnie w skałach węglanowych oraz poszczególnych szczątkach szkieletowych organizmów kopalnych. Zarówno tempo tej reakcji, oraz parametry fizykochemiczne powstającego kalcytu są zależne od wyjściowych cech strukturalnych i biogeochemicznych substancji wyjściowej. Również przemiany fazowe aragonit  $\Rightarrow$  kalcyt zachodzące w warunkach eksperymentalnych wykazują duże różnice w tym procesie w stosunku do odpowiedników geologicznych i syntetycznych (m.in. Stolarski i inni 2007).

Do tej pory brak jest systematycznych badań przemian fazowych różnych typów biominerałów (pochodzących od szerokiego spektrum organizmów zarówno bezkręgowców, kręgowców jak i roślin - glony wapienne), dlatego tematyka ta jest proponowana jako przedmiot pracy doktorskiej. Celem poznawczym poszukiwań będzie znalezienie wspólnych dla aragonitów biogenicznych, geologicznych oraz syntetycznych cech strukturalnych a także charakterystyka samego procesu przejścia fazowego (temperatura przejścia, przestrzenne zobrazowanie granic fazowych w próbce w trakcie procesu, etc.). Znalezienie tych cech będzie miało kluczowe znaczenie dla interpretacji biogenicznego charakteru struktur węglanowych w stanie kopalnym (które również będą przedmiotem badań w dalszej części pracy). Wykazanie systematycznych różnic między typami aragonitów pochodzących od różnych grup organizmów pozwoli na interpretację genezy kalcytów o niepewnej biogenicznej naturze, a potencjalnie służyć jako "kryterium biogeniczności" ("biogeniczny odcisk palca") w badaniach astrobiologicznych.

- Pierwszym zadaniem proponowanej tu pracy doktorskiej będzie analiza parametrów strukturalnych biogenicznych aragonitów (w porównaniu z odpowiednikami syntetycznymi oraz geologicznymi), a także próba identyfikacji oraz charakteryzacji fazy amorficznej (ACC) fazy prekursorskiej  $\text{CaCO}_3$  w świeżo tworzonym szkielecie.
- Drugi etap badań ma dotyczyć wymuszonych temperaturowo przemian aragonit-kalcyt w różnych warunkach eksperymentalnych: ciśnienie atmosferyczne, warunki hydrotermalne, warunki wysokociśnieniowe. Monitorowane będą warunki samego przejścia fazowego jak również parametry powstającego kalcytu (oraz ewentualnie przejściowej fazy amorficznej).
- Trzeci etap będzie obejmował eksperymenty krystalizacji  $\text{CaCO}_3$  z odpowiednich soli wapnia i soli węglanowych z dodatkiem syntetycznych (np. sulfonian polistyrenu, siarczan chondroityny, kwas hialuronowy) lub pobranych od żywych organizmów molekuł organicznych (np. protein, siarczanowanych wielocukrów)
- Etap czwarty: korelacja danych fizykochemicznych i biologicznych mająca na celu określenie parametrów charakterystycznych materiałów biogenicznych.

Do eksperymentalnej realizacji proponowanej pracy doktorskiej wykorzystywane będą nowoczesne techniki fizykochemiczne dostępne na Wydziale Chemii UW, w Instytucie Paleobiologii PAN lub innych współpracujących instytucjach. Obejmują one

- Techniki termiczne: TGA, DSC
- Techniki spektroskopowe: FTIR, UV-VIS, Raman, spektroskopia mas (ESI, MALDI)
- Techniki mikroskopowe: AFM, STM, SEM, TEM, mikroskop optyczny, mikroskopia w podczerwieni
- Dyfraktometria rentgenowska (XRD).
- A także (aplikując o czas pracy na urządzeniu) techniki synchrotronowe (mikroskopia promieniowania X) dostępne w Europejskim Centrum Promieniowania Synchrotronowego ESRF (Grenoble) lub innych ośrodkach synchrotronowych.

## LITERATURA

- Politi, Y., R. A. Metzler, M. Abrecht, B. Gilbert, F.H. Wilt, I. Sagi, L. Addadi, S. Weiner, and P. U. P. A. Gilbert (2008). Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule. *Proceedings of the National Academy of Science USA* 105, 17362-17366.
- Przeniosło, R., Stolarski, J., Mazur, M. & Brunelli, M. 2008. Hierarchically structured scleractinian coral biocrystals. *Journal of Structural Biology* 161: 74–82
- Stolarski, J. & Mazur, M. 2005. Nanostructure of biogenic versus abiogenic calcium carbonate crystals. *Acta Palaeontologica Polonica* 50:847-865.
- Stolarski, J., Przeniosło, R., Mazur, M. & Brunelli, M. 2007. High resolution synchrotron radiation studies on natural and thermally annealed scleractinian coral biominerals. *Journal of Applied Crystallography* 40: 2-9
- Weiner, S. Sagi, I., Addadi, L. 2005. Choosing the Crystallization Path Less Traveled. *Science* 309: 1027-1028.

- Weiner, S., J. Mahamid, Y. Politi, Y. Ma and L. Addadi (2009). Overview of the Amorphous Precursor Phase Strategy in Biomineralization. *Frontiers Materials Science in China*. 3, 104-108.
- Wilt, F. H., Killian, Ch.E., Livingston, B.T. 2003. Development of calcareous skeletal elements in invertebrates. *Differentiation* 71: 237-250.
- Zolotoyabko, E., E. N. Caspi, J. S. Fieramosca, R. B. Von Dreele, F. Marin, G. Mor, L. Addadi, S. Weiner and Y. Politi . 2010. The differences between bond lengths in biogenic and geological calcite. *Crystal Growth and Design*. DOI: 10.1021/cg901195t