

Anna Piwoni-Piórewicz

“*Chemistry of carbonate skeletons of benthic invertebrates from the Baltic Sea*”

tworzenia szkieletów przez organizmy jest węglan wapnia (CaCO_3), wytwarzany m. in. przez mięczaki (małże

(otwornice, kokolitofony). CaCO_3 może występować w odmianach polimorficznych, takich jak: kalcyt, aragonit, wateryt, monohydrokalcyt, ikaity oraz jako amorficzny węglan wapnia. Kalcyt i aragonit są najbardziej stabilne termodynamicznie i najczęściej odkładane jako biominerały, tworząc wewnętrzny oraz zewnętrzny szkielet morskich bezkręgowców. Jest to niezwykle powszechny minerał w skorupie ziemskiej i stanowi ważną, często dominującą część osadów morskich. Współcześnie CaCO_3 występuje w niemalże całym oceanie światowym, na dowolnej głębokości i szerokości geograficznej i jest wytwarzany zarówno przez gatunki przydenne, jak i pelagiczne. Z chemicznego punktu widzenia proces biomineralizacji przebiega jako konsekwencja reakcji chemicznych, zachodzących pomiędzy jonami wapnia (Ca) oraz składnikami systemu węglanowego (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}). Woda morska jest roztworem o dużej różnorodności chemicznej, dlatego Ca i inne dwuwartościowe jony np. Sr, Mg, Ba, Mn, Cu, Pb mogą być wbudowywane w biominerał poprzez podobne mechanizmy transportu, promienie jonowe i właściwości elektrochemiczne. Obecność obcych jonów w szkielecie może zmienić jego właściwości, np. stężenie Mg wpływa na rozpuszczalność kalcytu, natomiast pierwiastki śladowe o stężeniach z reguły nieprzekraczających 0.1 % suchej masy, nie mają wpływu na zdefiniowaną formę i funkcje minerału, aczkolwiek mają ogromne znaczenie w badaniach dotyczących relacji pomiędzy właściwościami środowiska morskiego a składem węglanowych szkieletów. Pomimo, że proces biomineralizacji jest kontrolowany biologicznie przez organizm, czynniki środowiskowe, takie jak: temperatura, zasolenie, pH, dostępność pokarmu kształtują ostateczną formę biominerału. Daje to

unikatową możliwość

w badaniach paleontologicznych oraz monitoringowych, gdyż kolejno wytwarzane warstwy szkieletu mogą być analizowane przez organizm.

Celem pracy było określenie do jakiego stopnia czynniki środowiskowe wpływają na strukturę mineralogiczną (kalcyt, aragoit) oraz skład chemiczny (stężenie Ca, K, Mg, Na, Sr, V, Mn, Co, Cu, Y, Cd, Ba, Pb and U) szkieletów węglanowych, wytwarzanych przez morskie bezkręgowce. Morze Bałtyckie stanowi bardzo dobry obszar modelowy w badaniach, silny gradient zasolenia oraz presja antropogeniczna i związany z nią dopływ zanieczyszczeń, pozwalają

na badania. Wiedza, dotycząca

Morza Bałtyckiego, jest wciąż

niepełna

dzięki badaniom nad małżami *Mytilus edulis* i *Mytilus trossulus* oraz pakli *Amphibalanus improvisus*. W tym przypadku analizie zostały poddane organizmy, należące do: Mollusca (małże: *Cerastoderma glaucum*, *Mya arenaria*, *Limecola balthica*, *Mytilus* sp., i ślimaki *Hydrobia* sp.), Bryozoa (mszywioly: *Einhornia crustulenta*, *Cribrilina cryptoecium*, *Cryptosula pallasiana*, *Electra pilosa*, *Escharella immersa*), Arthropoda (pakle: *Amphibalanus improvisus*, *Semibalanus balanoides*) oraz Annelida (wieloszczet *Spirorbis tridentatus*). Do realizacji celu posłużyło wyznaczenie

pięciu zadań badawczych: 1) opracowanie wielkoskalowego profilu, ukazującego zmienność chemiczną wielu grup kalcyfikującej fauny przydennej Morza Bałtyckiego. Duży zakres geograficzny daje możliwość sprawdzenia, czy zmienność środowiskowa lub biologia organizmów znajduje odzwierciedlenie w składzie mineralogicznym i elementarnym szkieletów; 2) sprawdzenie, czy rodzaj sieci krystalicznej (kalcyt vs. aragonit) ma wpływ na stężenie metali w szkieletach; 3) sprawdzenie, jaka jest zmienność mineralogiczna i chemiczna szkieletów względem różnych stadiów rozwoju osobniczego organizmu; 4) prześledzenie wpływu zmienności sezonowej (temperatury, zasolenia, produkcji pierwotnej netto oraz biomasy fitoplanktonu) na skład pierwiastkowy kalcytowych szkieletów; 5) oraz prześledzenie wpływu zasolenia na formę sieci krystalicznej oraz chemię szkieletów produkowanych w gradiencie 6.1 – 26.6, rozciągającym się pomiędzy południowym Morzem Bałtyckim a Cieśniną Skagerrak (Morze Północne).

Główne wnioski płynące z tej rozprawy, to: 1) uwarunkowania biologiczne organizmów umożliwiają produkcję zarówno kalcytu, jak i aragonitu w słonawym środowisku Morza Bałtyckiego; 2) stadium rozwoju osobniczego organizmu wpływa na stężenie metali oraz proporcję kalcytu do aragonitu w szkieletach bimineralnych (zbudowanych z połączenia warstw kalcytu i aragonitu); 3) temperatura, zasolenie, dostępność pokarmu oraz skład pierwiastkowy wody morskiej istotnie wpływają na proces biomineralizacji, jednak w sposób specyficzny dla gatunku lub taksonu.

Podsumowując, wyniki i wnioski, otrzymane w ramach tej rozprawy doktorskiej, dokumentują, że sezonowa oraz przestrzenna zmienność warunków środowiskowych Morza Bałtyckiego jest odzwierciedlona w profilach chemicznych węglanowych szkieletów, wytwarzanych przez bentosowe bezkręgowce. Kontrola biologiczna bez wątpienia kierkuje proces biomineralizacji, co skutkuje wyraźną zmiennością zarówno stosunku kalcytu do aragonitu w szkieletach bimineralnych, jak stężenia metali w obrębie populacji w jednej lokalizacji. Biorąc jednak pod uwagę fakt, iż stopień tej kontroli jest uzależniony od cech biologicznych organizmu (co ukazuje specyficzność składu chemicznego dla danego gatunku/taksonu i często rozmiaru), widoczne są trendy pozwalające na oszacowanie wpływu wybranych warunków środowiskowych na skład mineralny oraz chemiczny grup organizmów.