

Nanostruktura kryształów węglań wapnia powstałych na drodze biotycznej i abiotycznej

Jarosław Stolarski and Maciej Mazur

Acta Palaeontologica Polonica 50 (4), 2005: 847-865

We współczesnym rozumieniu, podstawowymi jednostkami budującymi szkielet wielu grup organizmów są tzw. biokryształy, czyli kryształy związków mineralnych powstające przy udziale żywego organizmu. Udział organizmu w tworzeniu biominerału ma pozostawiać ślad m.in. w postaci obecnej w szkielecie fazy organicznej (wielocukrów, związków peptydowych), która współwystępuje z fazą mineralną (np. węglanem wapnia). Obecność w szkielecie fazy organicznej tłumaczona jest najczęściej jej biernym (tworzenie przestrzeni, w której następuje przesylenie roztworu względem jonów uczestniczących w mineralizacji) lub aktywnym (strukturalne i chemiczne oddziaływania promujące tworzenie biominerałów o określonych właściwościach) udziałem w tworzeniu biominerałów, a następnie jej włączaniem w rozrastający się szkielet. Do niedawna przyjmowano, że fazę mineralną (rozpoznawaną tak w skali mikroskopu optycznego jak i skaningowego mikroskopu elektronowego) tworzą kryształy związków nieorganicznych w ścisłym sensie krystalograficznym (np. węglań wapnia w aragonitowej czy kalcytowej odmianie krystalograficznej). W takim rozumieniu faza organiczna miała stanowić fazę całkowicie odrębną i przestrzennie rozłączną od fazy mineralnej. Interpretację tę w odniesieniu do szkieletu Scleractinia, będących głównych przedmiotem badań obecnej pracy, zdawały się potwierdzać przestrzennie wyodrębniające się organiczne "otoczki" wokół pęków kryształów czy cienkie powłoki organiczne okresowo rozdzielające pęki kryształów prostopadle do kierunku ich wzrostu (faza organiczna stwierdzana była na podstawie barwień histochemicznych lub metodami spektroskopowymi, m.in. XANES). Pośrednio, obecność dwu przestrzennie rozdzielonych faz biominerału sugerowały również obrazy w elektronowym mikroskopie skaningowym próbek poddawanych działaniu roztworów wybiórczo reagujących np. z fazą organiczną (m.in. enzymów proteolitycznych).

Badania biokryształów węglanowych z wykorzystaniem zaawansowanych metod analitycznych dostarczają jednak coraz więcej argumentów za tym, że związek fazy mineralnej i organicznej jest dużo bardziej złożony i zachodzi na nieporównywalnie niższym poziomie niż przedstawiają to modele tradycyjne. Kluczowe znaczenie w tworzeniu nowego modelu budowy biokryształów węglanowych mają intensywnie rozwijające się badania w skali nanometrowej z użyciem m.in. Mikroskopii Sił Atomowych (AFM).

W obecnej pracy wykazaliśmy, że biokryształy tworzące włóknisty szkielet współczesnych koralów Scleractinia (*Favia*, *Goniastrea*) zbudowane są z ziaren o średnicy ok. 50-100 nanometrów. Ziarna te, w badanych preparatach (trawionych zbuforowanym roztworem środka

utleniającego składniki organiczne) oddzielone są od siebie przestrzenią kilku nanometrów, którą pierwotnie zajmowała zapewne faza organiczna. Występowanie podobnej nanoziarnistej struktury stwierdziliśmy również, we współczesnych szkieletach węglanowych innych grup organizmów, m.in. gąbek wapiennych (*Petrobiona*) oraz stylasteridów (*Adelopora*). Ziarna o średnicy 50-100 nanometrów występują też w biokryształach kopalnych Scleractinia mających zachowaną pierwotną, aragonitową mineralogię, m.in. mioceńskich *Tethocyathus*, *Paracyathus*, kredowych *Rennensismilia*, *Trochocyathus*, jurajskiej *Isastraea* czy triasowego tropiastreida, choć, niekiedy, granice między poszczególnymi ziarnami nie były tak dobrze widoczne jak u form współczesnych. Z drugiej strony, w diagenetycznie zmienionym szkielecie triasowego koralu *Pachysolenia* (częściowa transformacja aragonitu w kalcyt), nanoziarnista struktura biokryształu nie jest rozpoznawalna. Również kryształy syntetycznie wytworzonego aragonitu nie mają budowy nanoziarnistej. Nieoczekiwanie, strukturę nanoziarnistą stwierdziliśmy w niektórych kryształach sparytu (duże kryształy kalcytu powstające wskutek rekrystalizacji).

Przypuszczamy, że nanoziarnista struktura stwierdzona w węglanowych szkieletach oraz w niektórych kryształach sparytu jest wynikiem tworzenia węglanowej fazy mineralnej przy współudziale materii organicznej (tzw. hydrożelu). O ile w przypadku biokryształów można jednoznacznie wykazać związek fazy organicznej z aktywnością organizmu, o tyle jej pochodzenie w przypadku sparytu nie jest jasne (może pochodzić od żyjących w środowisku tworzenia sparytu mikroorganizmów lub nie mieć bezpośredniego związku z organizmami). W wyniku przemian diagenetycznych biokryształów, o ile dochodzi do usunięcia fazy organicznej ze szkieletu (np. u *Pachysolenia*, co stwierdzono również metodami termogravimetrycznymi), następuje zanik struktury nanoziarnistej.

Key words: Scleractinia, Stylasteridae, Calcarea, biominerals, aragonite, calcite, nanostructure, AFM.

Jarosław Stolarski [stolacy@twarda.pan.pl], Instytut Paleobiologii, Polska Akademia Nauk, ul. Twarda 51/55, PL– 00–818 Warszawa, Poland; Maciej Mazur [mmazur@chem.uw.edu.pl], Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, PL–02–093 Warszawa, Poland.



[Full text \(3,392.8 kB\)](#)