

Sygnatury pierwiastkowe w otolitach dzisiejszych i kopalnych: świadectwa funkcjonalności białek biomineralizacyjnych i przemian diagenetycznych

Odczuwanie grawitacji i prawidłową pracę receptorów równowagi u zwierząt kręgowych zapewniają wyspecjalizowane struktury biomineralne znajdujące się w uchu wewnętrznym, które stanowią integralną część systemu zmysłowego. U ryb kostnoszkieletowych nazywane są otolitami. Otolity zbudowane są z warstewek węglanu wapnia, w których obecne są również rejony wzbogacone w składniki organiczne. W składzie chemicznym otolitów obecne są również pierwiastki inne niż wapń, które często traktuje się jako archiwum zmian fizykochemicznych w środowisku, wzorzec migracji, a także zwyczaje żywieniowe poszczególnych ryb. Podobnie jak w przypadku wielu innych organizmów morskich budujących szkielety z węglanu wapnia (takich jak otwornice, koralowce) wielu geochemików zakłada, że również u ryb skład pierwiastkowy i izotopowy otolitów pozostaje w równowadze ze składem chemicznym wody morskiej, ulegając jedynie niewielkim systematycznym odchyleniom określanym jako efekt życiowy (*vital effect*). Coraz więcej jednak jest danych przemawiających za tym, że bardzo silny i niekiedy nieprzewidywalny na podstawie zmian środowiska efekt życiowy jest regułą, a nie wyjątkiem. W wielu przypadkach - co dotyczy też otolitów - nie wiadomo, w jaki sposób pierwiastki śladowe są włączane w strukturę węglanu wapnia. Proponowano różne mechanizmy, ale żaden z nich nie odwołuje się do roli macierzy organicznej, chociaż jest ona w otolitach bardzo bogata i różnorodna. Co ważne, białka o unikalnym składzie aminokwasowym odgrywają w niej rolę dominującą. Niniejszy projekt ma na celu zbadanie roli białek otolitów nie tylko w tworzeniu kryształów węglanu wapnia, ale również we włączaniu pierwiastków śladowych w strukturę otolitów.

Aby osiągnąć założone cele, przeprowadzone zostaną biomimetyczne badania eksperymentalne białek regulujących biomineralizację otolitów w obecności pierwiastków śladowych. Przedmiotem badań w niniejszym projekcie będą białka otolitów pozyskiwane z różnych źródeł. Będą one badane pod kątem formowania form krystalicznych, mezkryształów i faz amorficznych powstających w roztworach i ciekłych kondensatach powstałych na drodze separacji faz ciecz-ciecz (LLPS). Podczas LLPS roztwór makrocząsteczek spontanicznie rozdziela się na dwie fazy o różniących się stężeniach składników a różne czynniki fizykochemiczne mogą modulować ten proces. Wykonane zostaną także testy biomineralizacyjne *in vitro* w różnych warunkach. Ta część projektu pozwoli na określenie w jaki sposób pierwiastki śladowe wpływają na aktywność biologiczną białek otolitów oraz jakie są konsekwencje ich obecności w mikrośrodowisku, w którym powstaje biominerał. Obecnie nie wiadomo, jak sama macierz organiczna jest wbudowywana w strukturę biominerału oraz jaką rolę odgrywają w tym względzie pierwiastki śladowe. Sugeruje się, że cząsteczki organiczne przyłączają się do określonych płaszczyzn krystalograficznych węglanu wapnia podczas biomineralizacji za pomocą stereochemicznego mechanizmu rozpoznawania, a następnie są zatrzymywane w kryształach powstałych w wyniku zarastania warstw mineralnych lub, że składniki organiczne są po prostu obecne w pustych przestrzeniach i kanałach i nie są włączone do samej sieci.

Charakter biominerałów - w tym otolitów - jest złożony, mineralno-organiczny. To sprawia, że są one dobrym modelem do badań wciąż słabo opisanych procesów diagenetycznych, czyli procesów zmieniających pierwotne cechy struktury i składu geochemicznego biominerałów. Procesy te mogą obejmować dwie ścieżki: włączenie pierwiastków do struktur biomineralnych z osadu, w których zagrzebane są kopalne otolity lub/i usunięcie pierwiastków związanych z rozkładającą się materią organiczną w biominerale i wbudowanie ich w strukturę mineralną. Ostatnio okazało się, że regiony struktur biomineralnych bogate w substancje organiczne (mające charakter nanokompozytu) mogą służyć jako obszary selektywnej wymiany jonowej, w których jony wapnia są zastępowane innymi obecnymi w środowisku zewnętrznym - bez zmiany pierwotnej struktury! Innymi słowy - otolit, który cały czas pozostaje aragonitowy, może mieć w znacznym stopniu „wymieniony” zestaw jonów służących do interpretacji (paleo)temperatury i innych cech środowiska. To zaskakujące okrycie wymaga rzetelnego sprawdzenia w ramach tego projektu: przeprowadzenia nowatorskich eksperymentów diagenetycznych z wykorzystaniem zarówno otolitów dzisiejszych, jak i wyjątkowo dobrze zachowanych otolitów kopalnych, a także biomimetycznie formowanych kryształów zawierających składniki organiczne.

Bezpośrednim wynikiem tego projektu będzie głębsze zrozumienie kluczowych czynników wpływających na biomineralizację otolitów w organizmach modelowych. Projekt wprowadzi też innowacyjne podejścia eksperymentalne i stworzy nowe interdyscyplinarne perspektywy, np. w kontekście astrobiologicznym, umożliwiając identyfikację minerałów biogennych na podstawie pierwiastkowych „odcisków palca”.