

**Ein Biomineralisationsmodell zum Einbau von
Spurenelementen in Brachiopoden**

**A biomineralization model for incorporation of
trace elements into brachiopods**

Bachelorarbeit

im Bachelorstudiengang Geowissenschaften (B. Sc.)
der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Mats Ippach

1035512

Erstgutachter: Prof. Dr. Anton Eisenhauer

Zweitgutachterin: Hana Jurikova

September 2018

Kiel

Abstract

Rising CO₂ concentration in the atmosphere leads to acidification of the ocean and changes in marine carbonate system chemistry. To understand the climate sensitivity and better predict future changes, we must learn from the past, which is possible via paleo-proxies. Brachiopods are suggested as a valuable archive for proxy applications, because of their widespread distribution during the Phanerozoic. To date, there are only a few studies, which tested geochemical proxy relationships on the recent species. In order, to assess the potential proxy use as well as their resistance against extreme environmental conditions cold water brachiopods *Magellania venosa* from Chile were cultured under controlled laboratory conditions. The experimental treatments comprised tanks with different degrees of acidification mediated by bubbling of air enriched in CO₂. Chemical analyses of the artificial culture seawater and their calcitic shells were performed via ICP-OES and ICP-MS, respectively. This enabled us to examine the incorporation of several trace elements, specifically Li, B, Na, Mg, Sr and Ba into brachiopod shells and their dependence of the carbonate system. While all the data is available, the principle focus of this thesis is on Mg and Sr. It is shown that the partitioning of Mg and Sr, between the culture seawater and shell positively correlates to changes in the dissolved inorganic carbon (DIC). However, because Mg is a physiologically relevant element and can be regulated by biological processes, only Sr that is physiologically inert is suggested as reliable proxy. A novel biomineralization model was developed to comprehend the incorporation of Sr into the shell, describing the potential underlying proxy mechanisms. We assume that changes in the dissolved inorganic carbon (DIC) content of seawater induce DIC changes in the calcifying fluid due to passive diffusion through the epithelial mantle. Based on constant growth rate and pH of the calcifying fluid, we assume that the saturation state (Ω_{cal}) of the calcifying fluid is also constant. To accommodate to the changes in DIC, while maintaining constant Ω_{cal} of the calcifying fluid, it is proposed that that brachiopods regulate Ca²⁺ in the calcifying fluid. Sr transport is, however, assumed to remain unaffected, but relatively more Sr would be incorporated into the shell under high DIC, because of its substitution for Ca in the crystal lattice. This model fits well to the measured values and explains the observed partitioning coefficients. We also provide a comparison to a similar study on foraminifera of Keul et al. (2017), indicating a good agreement despite the different calcification mechanisms of brachiopods and foraminifera. This model brings new insights into the biomineralization processes of brachiopods, as well as lay the basis for the Sr proxy functioning in brachiopods.

Zusammenfassung

Ansteigende CO₂-Konzentrationen in der Atmosphäre führen zur Ozeanversauerung und Beeinflussung des marinen Karbonatsystems. Um künftige Änderungen abschätzen zu können wird das vergangene Verhalten des Ozeans anhand mariner Paläoproxies untersucht. Dabei bieten sich Brachiopoden als Archiv zur Proxyanwendung an, um unter anderem das Karbonatsystem zu rekonstruieren, da sie im Phanerozoikum weit verbreitet sind. Bisher gibt es wenige Studien, in denen geochemische Proxies an den kalzifizierenden Organismen angewendet wurden. Um neben der Proxyanwendung auch die Umweltresistenz der Brachiopoden zu untersuchen, wurden Kaltwasserbrachiopoden der Spezies *Magellania venosa* unter kontrollierten Bedingungen kultiviert. Durch die chemische Untersuchung regelmäßig erhobener Wasserproben mittels ICP-OES und der Analyse der kalzitischen Schalen über ICP-MS wurde der Einbau von Spurenelementen in Abhängigkeit des Karbonatsystems untersucht. Bei den geochemischen Analysen wurden die Elemente Lithium, Bor, Natrium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium erfasst. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass die auf Calcium normalisierten Verteilungskoeffizienten von Magnesium und Strontium positiv mit DIC-Änderungen im Meerwasser korrelieren. Von den divalenten Kationen ist jedoch nur das physiologisch inerte Strontium als Proxy geeignet, da der Magnesiumgehalt im Organismus biologisch reguliert wird. Um den Einbau von physiologisch inerten divalenten Kationen wie Strontium in die Schale nachvollziehen und so auch die Mechanismen des potentiellen Karbonatsystem-Proxys verstehen zu können, wurde ein Biomineralisationsmodell entwickelt. Es wird gezeigt, dass Änderungen des DIC im Meerwasser zu Änderungen des DIC im Kalzifikationsfluid (CF) führen. Um eine dadurch induzierte Änderung der Sättigung (Ω_{cal}) des CF gegenüber der Schale zu verhindern, wird die Calciumionenkonzentration angepasst. Da die Konzentrationen der Spurenelemente von dieser biologischen Regulation unbeeinflusst sind und durch die konstante Sättigung eine gleichbleibende Kalzifikation erfolgt, ändert sich das Verhältnis der divalenten Spurenelemente zu Calcium im CF und in der Schale. Die resultierende Variation der Verteilungskoeffizienten der Spurenelemente, die als Calciumsubstituenten im kalzitischen Kristallgitter der Schale eingebaut werden, korreliert demnach mit dem DIC-Gehalt des Meerwassers. Eine Validierung der Ergebnisse erfolgt durch den Vergleich mit einer ähnlichen Studie an Foraminiferen von Keul et al. (2017). Das Modell liefert grundlegende Ansätze zum Verständnis der Biomineralisation von Brachiopoden und der Mechanismen, welche die Strontiumverteilung als potentiellen Paläoproxy des Karbonatsystems qualifizieren.