

Glasschwämme – ein neues paläoklimatisches Archiv

Glass sponges – a new paleoclimate archive

Jochum, Klaus Peter; Andreae, Meinrat O.

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Korrespondierender Autor/in

E-Mail: k.jochum@mpic.de

Zusammenfassung

Wissenschaftler des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz untersuchten mithilfe neuartiger mikroanalytischer Methoden die riesigen – bis zu 2,70 m langen – Schwammnadeln des Tiefseeschwammes *Monorhaphis chuni*. Sie konnten zeigen, dass diese biogenen Silikatstrukturen ein Lebensalter bis zu 13.000 Jahren haben können. Diese Schwammnadeln ermöglichen es somit, vergangene ozeanische und klimatische Veränderungen zu erforschen.

Summary

Scientists of the Max Planck Institute for Chemistry in Mainz have investigated up to 2.70 m long giant spicules of the deep-sea glass sponge *Monorhaphis chuni* by new microanalytical techniques. They showed that the lifespan of these biogenic silica structures can be up to 13,000 years. Giant spicules therefore offer a unique opportunity to record changes of past oceanic and climatic conditions.

Glasschwämme als Forschungsobjekt

Zu den ältesten Vielzellern (Metazoa) unserer Erde zählen Schwämme, die schon vor ca. 600 Millionen Jahren lebten. Sie werden von den verschiedensten wissenschaftlichen Disziplinen erforscht, wie beispielsweise der Biochemie, der Medizin oder Mikroelektronik [1]. Insbesondere die Glasschwämme der Art *Euplectella* (Gießkannenschwamm) und *Monorhaphis chuni*, die auf dem Meeresboden leben, haben das Interesse der Wissenschaftler am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) auf sich gezogen. Ihre Skelette bestehen aus hochreinem Siliciumdioxid, das sie aus dem Silicium des umgebenden Meerwassers bilden.



Abb. 1: Glasschwämme der Arten *Monorhaphis chuni* und *Euplectella*. Links: Die längste Glasschwammnadel des Tiefseeschwammes *Monorhaphis chuni*, die bisher entdeckt wurde [3]. Mitte, oben: Schematische und fotografische Darstellung von *Monorhaphis chuni* (gbs: *giant basal spicule* – Schwammnadel; bo: *body* – Körper, der die Schwammnadel umgibt; at: *atrial openings* – Öffnungen zum Atrium) [2]. Rechts, oben: Polierter Querschnitt durch eine Schwammnadel von *Monorhaphis chuni*, der den charakteristischen lamellaren Aufbau zeigt (Breite der Lamellen: ca. 5–10 μm). Rechts, unten: Zwei ca. 30 cm lange Skelette des Gießkannenschwammes *Euplectella*.

© Max-Planck-Institut für Chemie

Der Gießkannenschwamm lebt in Tiefen von einigen Hundert Metern. Sein filigranes Skelett ist quasi unzerbrechlich, da es aus einer speziellen Struktur vieler dünner Nadeln besteht (**Abb. 1**). Die Schwämme des Typs *Monorhaphis chuni* leben in Tiefen von einigen Tausend Metern und sind wie Speere im Meeresboden fest verankert. Ihr charakteristisches Skelett ist eine einzige bis zu 3 m lange und 1 cm dicke Glasnadel, auch *Spiculum* genannt. Diese Schwammnadeln sind aus Hunderten dünner Lamellen von 5–10 μm Dicke aufgebaut, die wie Jahresringe eines Baumes von innen nach außen gewachsen sind. Sie erhalten somit eine große mechanische Stabilität und Elastizität. Die längste Schwammnadel, die bisher gefunden wurde, ist in Abbildung 1 dargestellt; sie wurde im Südchinesischen Meer aus einer Wassertiefe von 2.000 m vom Tiefseeboden mithilfe einer *Dredge*, einer Art Meeresbagger, an die Oberfläche gebracht.

Analytische An- und Herausforderungen

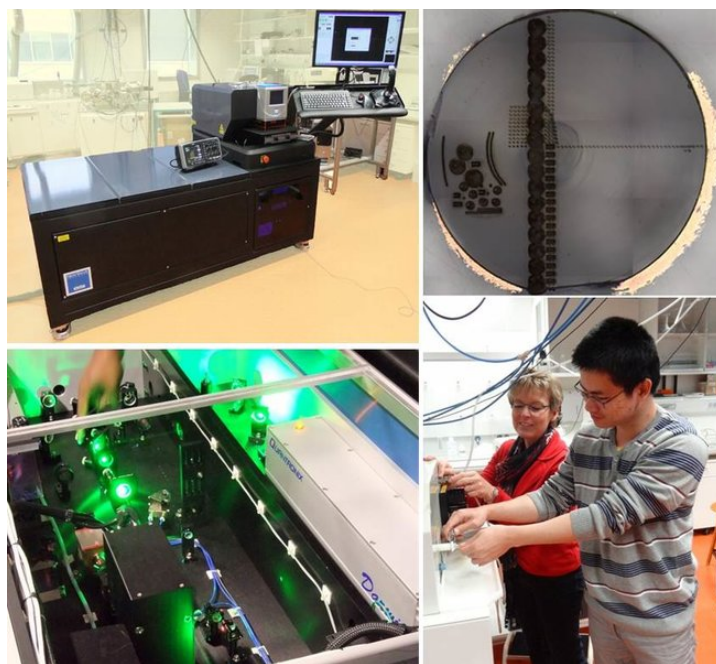


Abb. 2: Massenspektrometrische Messungen. Links: Femtosekundenlaser des MPIC zur Ablation geringster Mengen (Nanogramm- bis Mikrogramm-Bereich) der Glasschwammproben. Rechts, oben: Polierter Querschnitt einer Glasschwammnadel mit Kratern verschiedener Größe (2–10 μm), die von Laserablations- und NanoSIMS-Messungen herrühren. Rechts, unten: Vorbereitende Arbeiten am ICP-Massenspektrometer.

© Max-Planck-Institut für Chemie

In Kooperation mit anderen Instituten führt das MPIC einzigartige mikroanalytische Untersuchungen an den Glasschwämmen durch, wobei extrem geringe Stoffmengen von Nanogramm bis Mikrogramm zur Analyse herangezogen werden. Ziel war und ist es, anhand von Glasschwammproben paläoklimatische Aussagen zu treffen. Am MPIC wurden bereits mithilfe eines Laserablations-ICP-Massenspektrometers (LA-ICP-MS) Multielementanalysen durchgeführt [2,3]. Ein Laserstrahl bohrt dabei kleinste Krater von 40–100 Mikrometer Durchmesser in die Proben (**Abb. 2**). Aus den entstehenden Partikeln wird dann die Elementzusammensetzung bestimmt. Mögliche Variationen der Sauerstoffisotope wurden mit einer Laserfluorinationstechnik unter Zuhilfenahme eines Gasmassenspektrometers an der Universität von Lausanne und mit einem Nano-Sekundärionen-Massenspektrometer (NanoSIMS) am MPIC untersucht, wobei die analysierte Fläche nur $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ betrug (Abb. 2).

Chemismus

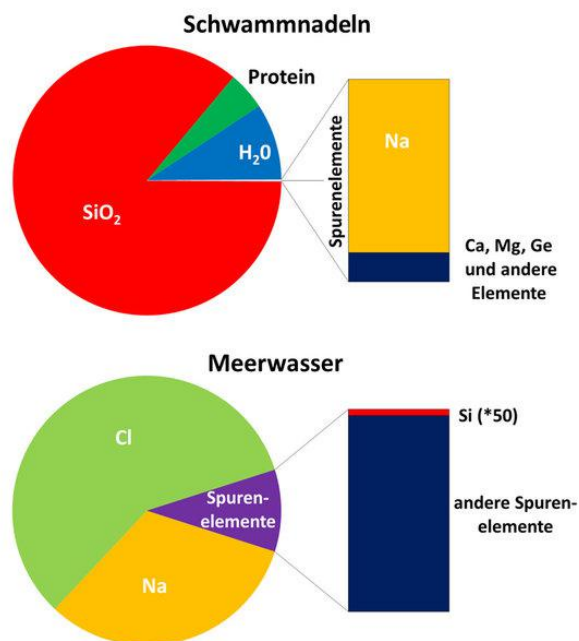


Abb. 3: Vergleich der Zusammensetzung von Schwammnadeln und Meerwasser (gelöste Bestandteile). Während Silicium Hauptbestandteil der Schwammnadeln ist, enthält Meerwasser dieses Element nur in ganz geringen Konzentrationen [2].
© Max-Planck-Institut für Chemie

In **Abbildung 3** ist die chemische Zusammensetzung einer Schwammnadel dargestellt. Neben dem Hauptbestandteil SiO₂ sowie Wasser und Protein sind in einer Schwammnadel eine Reihe von Spurenelementen enthalten, deren Häufigkeiten meist im Mikrogramm pro Gramm-Bereich liegen. Insbesondere Si kommt in äußerst geringen Konzentrationen im Meerwasser vor. Bemerkenswert ist, dass die Reinheit des biogenen Silikats der Schwammnadel in etwa derjenigen des industriellen hochreinen Quarzes entspricht. Bei der industriellen Herstellung sind sehr hohe Temperaturen von ca. 2.000 °C nötig, während das SiO₂-Skelett physiologisch bei geringen Temperaturen von nur 2 bis 4 °C von dem Schwamm hergestellt wird.

Altersdatierungen

Altersdatierungen lassen sich wegen des fast reinen SiO₂-Skeletts der Schwammnadeln des Tiefseeschwammes *Monorhaphis chuni* nicht oder nur mit sehr großer Unsicherheit durchführen. Geologische Datierungsmethoden, wie zum Beispiel die C14-Methode oder die ²³⁰Th/U-Ungleichgewichtsmethode, sind wegen des geringen Kohlenstoff- und Urangehaltes in den Schwammnadeln nicht geeignet. Dies gilt auch für eine Datierungstechnik mithilfe des radioaktiven Silicium-32, da wegen seiner kurzen Halbwertszeit diese Methode nur für jüngere Alter von einigen Hundert Jahren herangezogen werden kann [4] und nicht für die langlebigen Schwammnadeln von *Monorhaphis chuni*.

In Zusammenarbeit mit den Universitäten von Mainz und Lausanne entwickelten daher Wissenschaftler am MPIC ein neues Verfahren [3], um Aussagen über die Wachstumsgeschichte der Schwammnadeln treffen zu können. Mithilfe der Laserfluorinationstechnik und der NanoSIMS wurden die Isotope ¹⁶O und ¹⁸O des Sauerstoffs in verschiedenen Bereichen der Schwammnadel gemessen. Das Verhältnis der beiden unterschiedlich schweren Isotope ¹⁸O und ¹⁶O wird durch thermodynamisch-chemische Prozesse verändert und ist somit temperaturabhängig. Da solche Veränderungen extrem klein sind und im Promillebereich liegen,

wird das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis in den Proben üblicherweise als Promille-Abweichung von einem Meerwasser-Referenzmaterial, dem *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW), angegeben. Diese Promilleabweichung von Probe und Referenzmaterial $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ist somit definiert als

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{Probe}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right] \times 1.000$$

Die $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ der Schwammproben sind für verschiedene Glasschwammproben hauptsächlich wegen der unterschiedlichen Umgebungstemperaturen und dem δ -Wert des Meerwassers unterschiedlich. Sie variieren zwischen zirka 45 ‰ und 34 ‰.

Eine weitere temperaturabhängige Größe ist das Verhältnis Magnesium zu Calcium, das daher als Paläothermometer verwendet werden kann. Die Beziehung zwischen Meerwassertemperatur und Mg/Ca wurde bisher vor allem durch die Untersuchung des Calcits von Foraminiferen hergeleitet [5] und ist insbesondere für die Bestimmung niedriger Temperaturen geeignet, wie sie in der Tiefsee herrschen. Eine solche Beziehung existiert auch für das biogene Silikat, wie die Forscher vom MPIC feststellten [3]. Magnesium und Calcium kommen in den Schwammnadeln im Gegensatz zu den Foraminiferen jedoch als Spurenelemente vor, was einen großen analytischen Aufwand mithilfe der LA-ICP-MS erfordert.

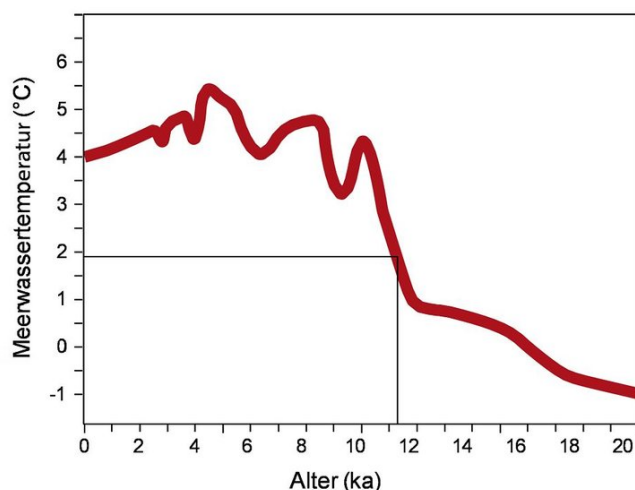


Abb. 4: Temperatur des Meerwassers in einer Tiefe von 1.100 m seit dem Letzten Glazialen Maximum vor 21.000 Jahren. Vor ca. 11.000 Jahren betrug sie 1,9 °C.
© Max-Planck-Institut für Chemie

Um eine hohe zeitliche Auflösung zu erreichen, wurden die einige Millimeter großen Querschnitte der Schwammnadeln mithilfe der oben beschriebenen mikroanalytischen Methoden in der Form von Profilen von der Außenwand, die den heutigen Meerwasserverhältnissen entspricht, hin zum wesentlich früher gewachsenen Zentrum untersucht (Abb. 2). Da die heutigen Meerwassertemperaturen in verschiedenen Tiefen bekannt sind (z. B. 4 °C in einer Tiefe von 1.100 m) ist es möglich, die Paläothermometer $\delta^{18}\text{O}$ und Mg/Ca mithilfe der Messergebnisse der äußeren Zone zu kalibrieren. Dadurch konnte der Temperaturverlauf des Meerwassers während der Lebenszeit eines 1,70m langen Tiefseeschwammes aus dem Ostchinesischen Meer bestimmt werden [3]. Aus den Messwerten im Zentrum der Schwammnadel ergab sich eine Meerwassertemperatur von 1,9 °C. Wie man aus anderen Quellen weiß, war dies die Meerestemperatur vor 11.000 Jahren (**Abb. 4**). Daraus schlossen die Forscher des MPIC auf ein Lebensalter des Glasschwammes von ca. 11.000 Jahren. Dies bedeutet, dass Schwämme der Art *Monorhaphis* zu den langlebigsten Tieren unserer Erde gehören. Neben dieser Altersdatierung konnten aufgrund der hochaufgelösten Mikroanalysen

charakteristische Temperaturschwankungen im Meerwasser festgestellt werden, die auf Zeiten hydrothermalen Aktivität im Ostchinesischen Meer hindeuten. Der Glasschwamm ermöglicht somit Einblicke in bislang unbekannte Klimaveränderungen. Um noch genauere Aussagen über das Klima in der Vergangenheit zu erhalten, untersuchen die Forscher des MPIC nun mithilfe neuartiger Femtosekundenlaser (Abb. 2) die Isotopenhäufigkeiten von Si und die Konzentration von Ge an den längsten (bis 2,70 m) und daher ältesten (ca. 13.000 Jahre) Schwammnadeln, die zu wissenschaftlichen Zwecken zur Verfügung stehen. Aus diesen Messergebnissen bestimmen sie das Verhältnis der chemisch sehr ähnlichen Elemente Ge und Si im Meerwasser während der letzten 13.000 Jahre [6]. Dieses Verhältnis wird stark durch den Eintrag der Flüsse in die Ozeane bestimmt, deren Ge/Si-Verhältnis wiederum durch klimatische Veränderungen beeinflusst wird. Auf diese Weise geben diese faszinierenden Meereslebewesen, die auf den ersten Blick so unscheinbar sind, Aufschlüsse über Jahrtausende von Veränderungen des Klimas und der biogeochemischen Kreisläufe.

Literaturhinweise

[1] Müller, W. E. G.; Wang, X.; Cui, F.-Z.; Jochum, K. P.; Tremel, W.; Bill, J.; Schröder, H. C.; Natalio, F.; Schloßmacher, U.; Wiens, M.

Sponge spicules as blueprints for the biofabrication of inorganic-organic composites and biomaterials
Applied Microbiology and Biotechnology 83, 397-413 (2009)

[2] Müller, W. E. G.; Jochum, K. P.; Stoll, B.; Wang, X.

Formation of giant spicule from quartz glass by the deep sea sponge *Monorhaphis*
Chemistry of Materials 20, 4703-4711 (2008)

[3] Jochum, K. P.; Wang, X.; Vennemann, T. W.; Sinha, B.; Müller, W. E. G.

Siliceous deep-sea sponge *Monorhaphis chuni*: A potential paleoclimate archive in ancient animals
Chemical Geology 300-301, 143-151 (2012)

[4] Ellwood, M. J.; Kelly, M.; de Forges, B. R.

Silica banding in the deep-sea lithistid sponge *Corrallistes undulates*: investigating the potential influence of diet and environment on growth
Limnology and Oceanography 52, 1865-1873 (2007)

[5] Billups, K.; Schrag, D. P.

Paleotemperatures and ice volume of the past 27 Myr revisited with paired Mg/Ca and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ measurements on benthic foraminifera
Paleoceanography 17, 1003, doi: 10.1029/2000PA000567 (2002)

[6] Jochum, K. P.; Andreae, M. O.; Schuessler, J. A.; Wang, X. H.; Stoll, B.; Weis, U.; Müller, W. E. G.

Ge/Si variations in the deep sea deduced from microanalyses of giant spicules of the sponge *Monorhaphis chuni*
Mineralogical Magazine 77, 1394 (2013)