

BEATA MESSYASZ, MARTA PIKOSZ, ANDRZEJ RYBAK

*Zakład Hydrobiologii
Instytut Biologii Środowiska
Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu
Umultowska 89, 61-614 Poznań
E-mail: messyasz@amu.edu.pl*

ODMIANY POLIMORFICZNE WĘGLANU WAPNIA NA POWIERZCHNI PLECH *ULVA* (CHLOROPHYTA) NOTOWANYCH W WODACH SŁODKICH

WPROWADZENIE

Pierwsze doniesienia literaturowe mówiące o wytrącaniu węglanów wapnia na roślinach wodnych pochodzą z końca XIX w. (PRINGSHEIM 1888). Ogromny wkład w wzbogacenie wiedzy dotyczącej mechanizmu i roli zwapnienia glonów miały badania prowadzone w latach 70. i 80. XX w. (BOROWITZKA 1982, 1984, 1987; LITTLER 1972, 1976; LITTLER i LITTLER 1984). W ostatnich latach proces nazywany biologicznym odwapnianiem wód stał się istotnym tematem badań na całym świecie (PEŁECHATY i współaut. 2010, APOLINARSKA i współaut. 2011, ROLEDA i współaut. 2012). W niniejszym artykule przeprowadzono charakterystykę odmian polimorficznych węglanu wapnia oraz mechanizmu inkrustacji na powierzchni plech *Ulva*.

Jako organizm modelowy celowo wybrano makroskopowe zielonice z rodzaju *Ulva* występujące w ekosystemach słodkowodnych. Powodem skupienia badań na słodkowodnych populacjach *Ulva* było rzadkie ich występowanie w wodach śródlądowych i fakt, że, w przeciwieństwie do populacji morskich, *Ulva* wykazuje zdolność do wytrącania soli wapnia na powierzchni ściany komórkowej. Obserwacje zawarte w niniejszej pracy są cenne z uwagi na fakt, iż wśród licznie inkrustowanych makroglonów, nieliczne w procesie kalcyfikacji wytrącają jednocześnie kilka form węglanu wapnia, a do tej grupy zalicza się gatunki słodkowodnych populacji *Ulva* (MESSYASZ i współaut. 2010).

PROCES INKRUSTACJI

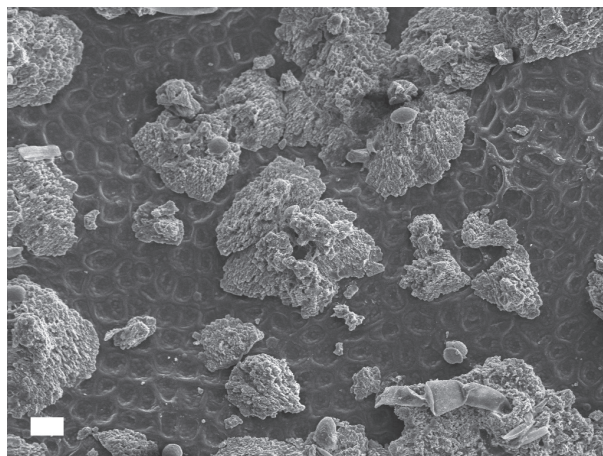
Proces strącania soli wapnia przez glony i rośliny wodne jest procesem powszechnie występującym zarówno w wodach słodkich, jak i morskich na całym świecie (BOROWITZKA 1984). W wyniku tego procesu powstają kryształy węglanu wapnia (CaCO_3) (LOWENSTAM i WEINER 1983, ADDADI i współaut. 1987), które mogą występować w różnych

formach krystalograficznych. Do najczęściej obserwowanych zalicza się aragonit i, bardziej od niego trwałe, kalcyt (HADIKO i współaut. 2005). Proces wytrącania węglanu wapnia powszechnie nazywa się kalcyfikacją i zachodzi w wyniku fotosyntezy związanej z asymilacją CO_2 lub HCO_3^- przez rośliny. Mechanizm powstawania węglanów opiera się

na oddziaływaniu jonów HCO_3^- z kationami Ca^{2+} w ściśle określonych warunkach fizyczno-chemicznych wody. Ze względu na miejsce odkładania się węglanu wapnia w komórce można wyróżnić trzy typy inkrustacji: (i) zewnątrzkomórkową, (ii) wewnątrzkomórkową oraz (iii) międzykomórkową (BOROWITZKA 1982).

Występowanie procesu kalcyfikacji nie jest procesem obojętnym dla rozwoju i funkcjonowania roślin wodnych. Odgrywa on ważną rolę, ponieważ odłożona warstwa węglanu wapnia może stanowić wsparcie dla łodyg, zwiększać ich wytrzymałość na uszkodzenia mechaniczne i chronić przed intensywnym działaniem światła (LITTLER 1976). Poza korzystnymi skutkami inkrustacji, zachodzą także negatywne oddziaływania tego procesu na rośliny wodne. Dlatego niektóre gatunki roślin wykształciły mechanizmy obronne, przeciwdziałające zwapnianiu ścian komórkowych (BOROWITZKA 1984).

Zjawisko inkrustacji ma szeroki zakres występowania w świecie makroglonów, obejmuje zarówno przedstawicieli krasnorostów, brunatnic, jak i zielenic. W niniejszej pracy scharakteryzowano kryształy CaCO_3 obecne na powierzchni plech makroglonów z rodzaju *Ulva*, u których szorstkość plechy jest istotną cechą diagnostyczną podczas identyfikacji taksonomicznej (STARMACH 1972, PLIŃSKI 1988). Wnioski z wcześniejszych badań (MESSYASZ i współaut. 2009, 2010) nad charakterystyką inkrustacji wykazały, że chropo-



Ryc. 1. Zespoły kryształów CaCO_3 na powierzchni komórek plech *Ulva* (skala – 20 μm ; fot: Messyasz B., Pikosz M.)

watość powierzchni plech jest silnie związana z obecnością kryształów CaCO_3 oraz epifitycznych okrzemek. Natomiast przeprowadzona analiza mikroskopowa przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego (SEM) potwierdziła obecność znacznej liczby kryształów na całej powierzchni plechy *Ulva*, głównie kalcytu (MESSYASZ i RYBAK 2009) (Ryc. 1).

Szczątki zwapniałych glonów dobrze zachowują się w osadach wapiennych i są wykorzystywane w paleobotanice podczas rekonstrukcji paleoklimatu (APOLINARSKA i współaut. 2011).

ODMIANY POLIMORFICZNE WĘGLANU WAPNIA

Węglan wapnia jest białą, bezwoną solą kwasu węglowego i wapnia. Dobrze rozpuszcza się pod wpływem kwasu solnego. CaCO_3 może występować w trzech różnych odmianach polimorficznych jako: aragonit, kalcyt i wateryt (MUKKAMALA i współaut. 2006, RODRIGUEZ-BLANCO i współaut. 2011). Minerale te mają ten sam wzór chemiczny, ale posiadają inną symetrię i strukturę krystaliczną. Kalcyt, jako jedna z trzech form polimorficznych węglanu wapnia, krystalizuje w układzie trygonalnym lub pseudoheksagonalnym, aragonit w układzie rombowym (gdzie jony węglanowe znajdują się w dwóch, przeciwnie skierowanych płaszczyznach), a wateryt ma symetrię heksagonalną (BIELAŃSKI 2007).

Różnice w strukturze krystalicznej mają swoje odbicie w budowie morfologicznej, gdzie kalcyt zazwyczaj przypomina romboedr

o gładkiej powierzchni, aragonit przyjmuje kształt igieł, wydłużonych słupów, lub cienkich ostrych piramid o sześciokątnym przekroju, a rzadko spotykany wateryt ma wygląd płytek lub dysków (BIELAŃSKI 2007).

Rzadko spotykane jest zjawisko jednoczesnej krystalizacji tych 2-3 form izomorficznych przez ten sam gatunek glona (LITTLER i LITTLER 1984, BOROWITZKA 1987). Często, wraz z węglanem wapnia, występuje węglan magnezu, który może stanowić 7-50% suchej masy (LITTLER i LITTLER 1984). Aragonit jako minerał jest o 16% łatwiej rozpuszczalny w wodzie niż kalcyt. Sieć krystaliczna w przypadku aragonitu i waterytu ulega przemianie i dąży do uzyskania stałej struktury kalcytu (HADIKO i współaut. 2005). Typ polimorfizmu węglanu wapnia zależy od stężenia jonów magnezu. Większa koncentracja

[Mg²⁺] w wodzie, przede wszystkim morskiej, sprzyja powstawaniu aragonitu, a hamuje wzrost kalcytu (BOROWITZKA 1987). Natomiast SIONG i ASAED (2009) badając wpływ magnezu na zwapnienie ramienic stwierdzili, że im większe stężenie jonów magnezu tym szybciej przebiega proces inkrustacji na ramienicach. Duża koncentracja MgCO₃ w wodzie sprzyja występowaniu węglanu wapnia

w postaci kalcytu, a przy SrCO₃ pojawia się aragonit (LITTLER 1972). Jony Ca²⁺ w formie kalcytu mogą być wymieniane przez jony o mniejszym promieniu, tj. Mg, Fe, Zn i Cd, natomiast jony wapnia w postaci aragonitu mogą być zastąpione kationami o większym promieniu, czyli np. przez Pb, Sr i Ba (BOROWITZKA 1977, 1987; KANGWE 1999).

KRYSTALIZACJA WĘGLANU WAPNIA

Przejście z fazy ciekłej lub gazowej w fazę krystaliczną nazywa się krystalizacją. Krystalizacja, w efekcie której tworzą się kryształy, przebiega w dwóch stadiach (i) tworzenia zarodków krystalizacyjnych i (ii) wzrostu kryształów. Zarodkowanie (enukleacja) rozpoczyna się wzrostem koncentracji substancji rozpuszczonej, gdy cząsteczki zaczynają łączyć się w grupy, które tworzą wspólną sieć powiązań. Etap I fazy krystalicznej kończy się wytworzeniem stabilnych zarodków, po którym rozpoczyna się wzrost kryształów. Wzrost polega na rozbudowie sieci krystalicznej poprzez przyłączenia do powierzchni zarodka kolejno po sobie elementów kryształu, takich jak jony i cząsteczki. Szybkość wzrostu fazy stałej zależy od struktury krystalicznej. Dodatkowo może zachodzić proces wtórnego zarodkowania, który polega na starzeniu się kryształów i ich agregacji; zjawisko to wpływa na morfologię i rozmiar wytrąconych kryształów. Ponadto może następować rekrytalizacja lub rozpuszczenie wytrąconych kryształów (SONNTAG 1982, GLYNN i REARDON 1990). Tempo krystalizacji i stopień nasycenia węglanem wapnia kontroluje proces zwapnienia na poziomie komórkowym (GATTUSO i współaut. 1997).

Wartość pH wody ma duży wpływ na morfologię powstałych kryształów CaCO₃, ponieważ w silnie zasadowym środowisku (pH około 12) następuje wytrącanie nieregularnych, stosunkowo małych kryształów, a przy niższych wartościach pH, np. ok. 9, nie zachodzą zmiany w budowie kalcytu. Wielkość wytrąconych cząstek zależy od stopnia przesylenia w roztworze. FENG i współaut. (2007) podczas prowadzonych badań laboratoryjnych zaobserwowali, że pod wpływem wysokich temperatur zachodzi rozpuszczenie kalcytu, przy czym wzrost temperatury stymuluje powstawanie mniejszych kryształów. Rozmiar tworzonych cząsteczek kryształu zmniejszał się wraz ze spadkiem koncentracji CO₂.

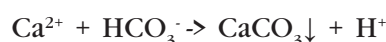
Wartość pH wody ma duży wpływ na morfologię powstałych kryształów CaCO₃, ponieważ w silnie zasadowym środowisku (pH około 12) następuje wytrącanie nieregularnych, stosunkowo małych kryształów, a przy niższych wartościach pH, np. ok. 9, nie zachodzą zmiany w budowie kalcytu. Wielkość wytrąconych cząstek zależy od stopnia przesylenia w roztworze. FENG i współaut. (2007) podczas prowadzonych badań laboratoryjnych zaobserwowali, że pod wpływem wysokich temperatur zachodzi rozpuszczenie kalcytu, przy czym wzrost temperatury stymuluje powstawanie mniejszych kryształów. Rozmiar tworzonych cząsteczek kryształu zmniejszał się wraz ze spadkiem koncentracji CO₂.

MECHANIZM PROCESU INKRUSTACJI

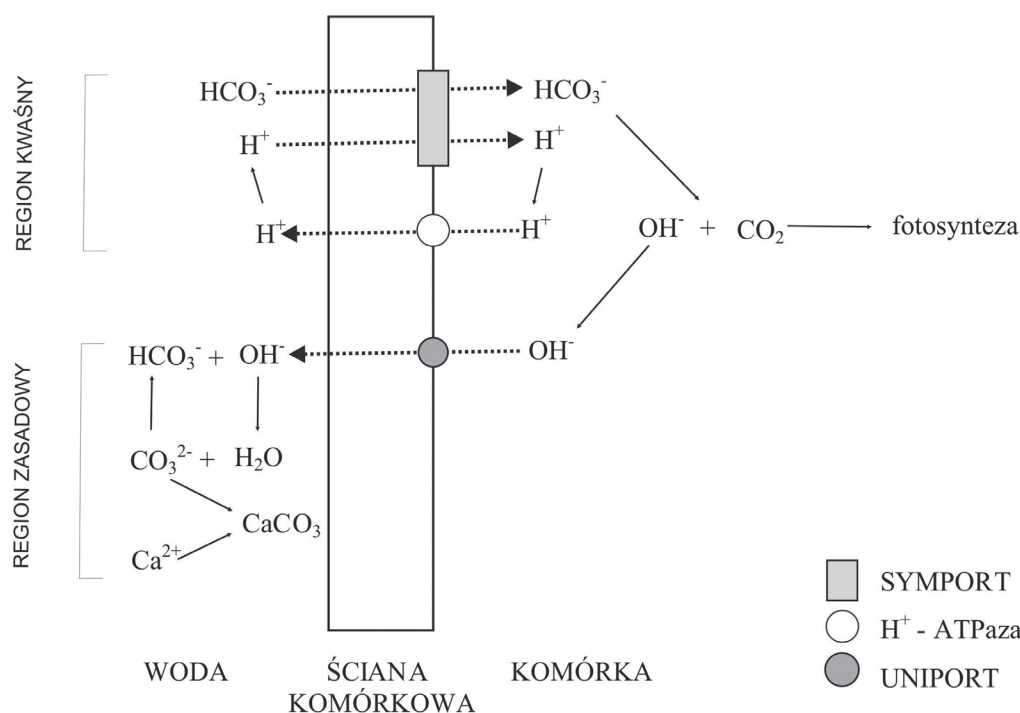
Ze względu na postać izomorficzną węglanu wapnia, miejsce odkładania kryształów oraz stopień ich organizacji, inkrustowane glony można według LOWENSTAM (1981) podzielić na podstawie mechanizmu kalcyfikacji na 3 grupy: (i) zachodzi biologicznie zapoczątkowana kalcyfikacja, jak u: *Halimeda*, *Chara*, *Nitella* czy *Nitellopsis*, (ii) następuje wytrącanie organicznej formy CaCO₃, jak u morskich koralowców Corallinaceae, oraz (iii) przeprowadzana jest mineralizacja pod kontrolą biologiczną, jak w przypadku kokolitów.

Większość opracowanych modeli procesu kalcyfikacji związana jest z wykorzystaniem dwutlenku węgla [CO₂]. Teoria mówi, że pobór CO₂ podczas fotosyntezy będzie

powodować zakwaszenie środowiska w pobliżu komórek glona, co skutkuje wzrostem [CO₃²⁻] i prowadzi do wysycenia i wytrącania CaCO₃ (BOROWITZKA 1987). Pobór HCO₃⁻ zachodzi w wyniku wzrostu pH i [CO₃²⁻]. Podczas wytrącania węglanu wapnia następuje usuwanie [CO₃²⁻] z roztworu i powoduje nagły spadek HCO₃⁻ i pH. Na skutek inkrustacji wapniowej powstają dwa rodzaje produktów minerały [CaCO₃] i protony [H⁺] według podanego poniżej równania:



Dość dobrze poznano zjawisko wytrącania CaCO₃ w regionie zasadowym po zewnętrznej stronie plech u ramienic (Ryc. 2). Wymagane zakwaszenie środowiska zachodzi



Ryc. 2. Model mechanizmu wytrącania węglanu wapnia na powierzchni plech *Chara* (wg BOROWITZKA 1982, zmieniona).

w wyniku poboru HCO_3^- podczas fotosyntezy i następuje wypływ OH^- . System poboru HCO_3^- przez *Chara* wymaga obecności jonów dwuwartościowych, głównie Ca^{2+} . W strefie zasadowej pH może wynosić nawet

10,5 (przy takiej wartości pH ponad 50% nieorganicznego węgla występuje w postaci CO_3^{2-}). Obecność CO_2 w postaci CO_3^{2-} i jonów wapnia powoduje strącenie węglanu wapnia.

KALCYFIKACJA I ANTYKALCYFIKACJA MAKROGLONÓW

Pojęcie zwapnienie (kalcyfikacja) dotyczy wytrącania węglanu wapnia „w”, „na” czy też „pomiędzy” komórkami przede wszystkim morskich, ale także słodkowodnych roślin i glonów (BOROWITZKA 1984). Współczynnik kalcyfikacji jest wyższy na młodej plesze (LOBBAN i HARRISON 1994).

Do tej pory poznano około 100 rodzajów tzw. „zwapniałych glonów” (LITTLER i LITTLER 1984). Zjawisko inkrustacji obserwowane jest u przedstawicieli morskich krasnorostów z rodziny Corallinaceae, które uważane są za najliczniejszą grupę zwapniałych makroglonów (GATTUSO i współaut. 1997). W obrębie gromady brunatnic tylko taksony z rodzaju *Padina* ulegają procesowi strącania węglanów (BOROWITZKA 1982, OKAZAKI i współaut. 1986), inkrustowane zielenice reprezentowane są między innymi przez *Caulerpales*, *Dasycladales* i jak wcześniej wspomniano proces ten zachodzi także u *Charales* (LITTLER

1976, LITTLER i LITTLER 1984). Do licznie reprezentowanej grupy makroskopowych glonów wysyconych węglanem wapnia zaliczyć należy także przedstawicieli zielenic z rodzaju *Ulva* (syn. *Enteromorpha*), coraz częściej spotykanych w ekosystemach słodkowodnych (MESSYASZ i RYBAK 2009, MESSYASZ i współaut. 2010), które zostały wykorzystane w niniejszym artykule jako organizmy modelowe. W 2010 r. przeprowadzono badania rekonesansowe mające na celu potwierdzenie zdolności wytrącania CaCO_3 przez słodkowodnych przedstawicieli z rodzaju *Ulva* z uwzględnieniem faktu, iż wśród morskich gatunków z rodzaju *Ulva* nie obserwowano procesu zwapnienia (BOROWITZKA 1982). Po stwierdzeniu, iż *Ulva* ze zbiorników śródlądowych wykazuje tendencję do przeprowadzenia procesu inkrustacji z różną intensywnością w różnych fazach rozwojowych plech niniejsza praca ma za zadanie opisanie

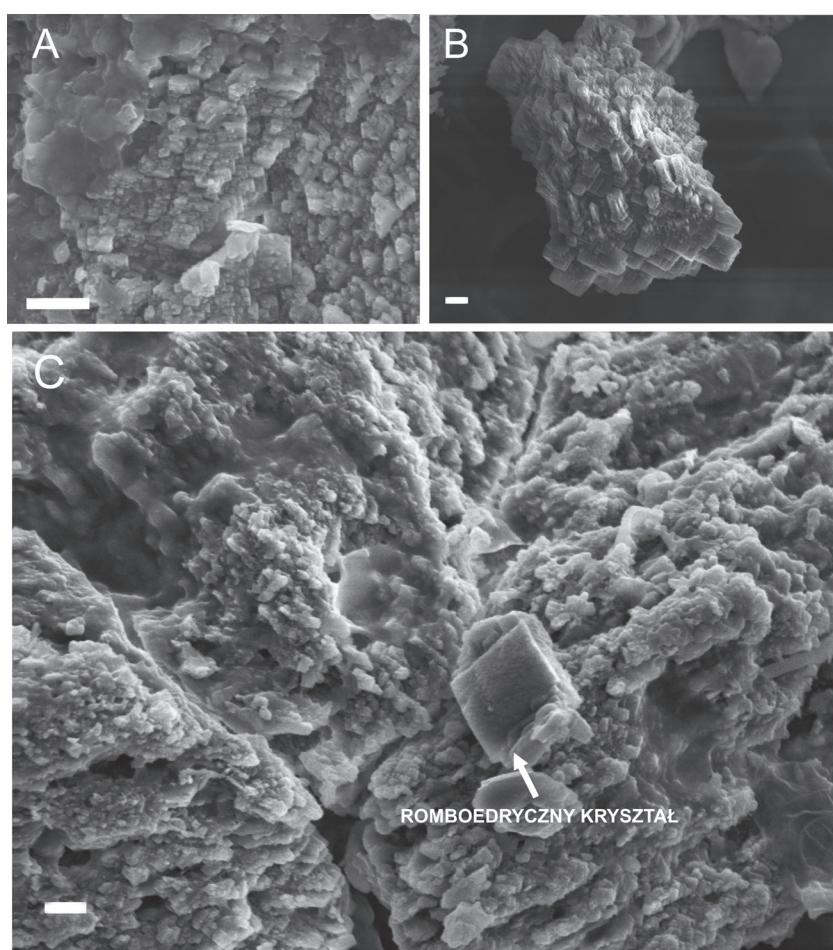
i przybliżenie czytelnikom wiedzy na temat odmian polimorficznych węglańu wapnia.

Inkrustowane makroglony po obumarciu tworzą duże pokłady osadów wapiennych (BACH 1979, MULTER 1988). Zwapniałe części plech ramienic mogą być zachowane w osadach, gdzie najstarsze skamieniałości pochodzą z późnego syluru i są źródłem informacji o paleoekologii ze środkowego paleozoiku (APOLINARSKA i współaut. 2011). Obecność CaCO_3 na powierzchni plech zielenic, np. *Ulva*, bywa wyczuwalna w dotyku; im więcej kryształów tym plecha jest bardziej szorstka, kryształy mogą stanowić około 50% suchej masy makroglonów i mogą pokrywać nawet 90% powierzchni dojrzałych plech (MESSYASZ i współaut. 2010). Efekt szorstkiej powierzchni może być wzmocniony przez udział grupy

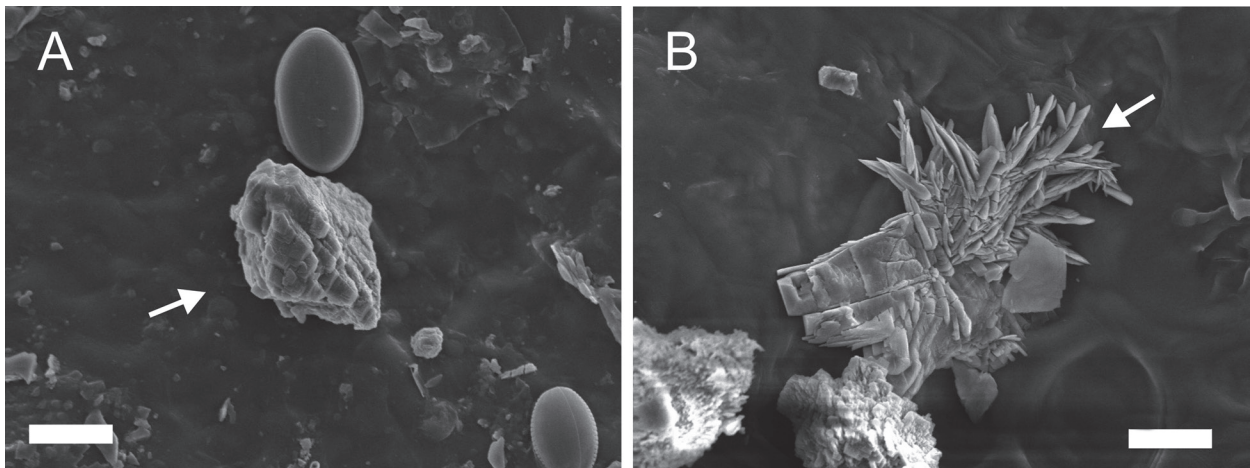
peryfitonowych okrzemek obecnych pomiędzy kryształami (MESSYASZ i współaut. 2009).

Zjawisko inkrustacji może być zahamowane poprzez (i) wydzielanie polisacharydów (GRANT i współaut. 1989), (ii) działanie inhibitorów I etapu powstawania kryształów lub przez (iii) niski poziom zakwaszenia niewystarczający do uzyskania stopnia wysycenia (BOROWITZKA 1982). Metabolizm roślin może stymulować proces zwapnienia poprzez miejscowy wzrost zawartości jonów Ca^{2+} i/lub CO_3^{2-} , a także poprzez usuwanie inhibitorów procesu kalcyfikacji, głównie fosforanów (SIMKISS 1964). Proces oddychania spowalnia zwapnienie, ze względu na obniżenie pH w przestrzeni międzykomórkowej podczas produkcji CO_2 (BOROWITZKA 1977).

CHARAKTERYSTYKA INKRUSTÓW



Ryc. 3. Etapy powstawania kryształów: A, B – warstwowe ułożenie kryształów, C – ukształtowany kryształ (SEM, skala – 2 μm ; fot.: Messyasz B., Pikosz M).



Ryc. 4. Odmiany polimorficzne węglanu wapnia: A – zespół kryształów o strukturze romboedrycznej; B – słabo wykształcone kryształy przypominające igły (SEM, skala – 10 μm ; fot.: Messyasz B., Pikosz M.)

Kryształy wytrącone na powierzchni plech słodkowodnych zielenic z rodzaju *Ulva* występują w postaci zespołów. Jeden kryształ wyrasta z drugiego, nachodzą na siebie warstwa po warstwie, przy czym nie posiadają one wyraźnej struktury. Na Ryc. 3 widać proces powstawania i wzrostu kryształów. Czasami można zauważyć pojedyncze, wykształcone kryształy o charakterystycznej budowie, przypominającej romboedr.

Po zewnętrznej stronie plech zaobserwowano tylko duże skupiska małych kryształów o strukturze romboedrycznej, natomiast od wewnętrznej poza wyżej wymienionymi skupiskami występowały również słabo wykształcone podłużne kryształy (Ryc. 4). W glonach węglan wapnia odkładany jest głównie w postaci aragonitu lub kalcytu. Według długo utrzymującego się poglądu, utrzymywano, że aragonit występuje tylko wśród morskich a kalcyt wśród słodkowodnych glonów. Jednakże istnieją wyjątki od tej reguły, wśród Rhodophyta (Corallinaceae, Corallinales) oraz wśród Prymnesiophyta (Coccolithophoraceae), ponieważ tworzą one kalcyt (BILAN i USOV 2001). Z powyższych i wcześniejszych badań (MESSYASZ i współaut. 2010) wynika,

że na komórkach słodkowodnych taksonów z rodzaju *Ulva* wytrąca się głównie kalcyt, ale także w mniejszej ilości podłużne kryształy aragonitowe. Takie zjawisko współwystępowania kilku form węglanu wapnia należy do rzadkich zjawisk (LITTLER 1974) i było obserwowane do tej pory tylko u *Pseudolithophyllum expansum* i wśród przedstawicieli rodzaju *Galaxaura* (Rhodophyta) (OKAZAKI i FURUYA 1977).

W niniejszej pracy szczegółowo scharakteryzowano proces inkrustacji, o którym autorzy wspominali we wcześniejszych badaniach dotyczących morfologii kryształów (Messyasz i współaut. 2010), gdzie zanotowano obecność dwóch form kryształów węglanowych na powierzchni plech słodkowodnych zielenic z rodzaju *Ulva* podłużnych w kształcie igieł (aragonit) oraz romboedrycznych (kalcyt). Na powierzchni ściany komórkowej powstają mikrometryczne kryształy, które tworzą agregaty i formy polikrystaliczne. Zaobserwowane w niniejszych badaniach kryształy CaCO_3 wytrącone na powierzchni plech *Ulva* występują w postaci zespołów, podobnie jak u przedstawicieli z rodzaju *Chara* (BOROWITZKA 1982).

ODMIANY POLIMORFICZNE WĘGLANU WAPNIA NA POWIERZCHNI PLECH *ULVA* (CHLOROPHYTA) NOTOWANYCH W WODACH SŁODKICH

Streszczenie

Proces kalcyfikacji, czyli wytrącanie węglanu wapnia w postaci kalcytu zachodzi zarówno wśród morskich, jak i słodkowodnych glonów. Dane literaturowe o inkrustowanych słodkowodnych makroglonach

dotyczą głównie grupy ramienic (ramienicowe). Poza silnie inkrustowanymi gatunkami z rodzaju *Chara* (CaCO_3 może stanowić 60% suchej masy), również wśród przedstawicieli z rodzaju *Ulva* zespo-

ły kryształów wapniowych intensywnie pokrywają powierzchnie plech (~50% suchej masy). W związku z dużą liczbą inkrustów plechy zielenic są szorstkie w dotyku. Przeprowadzona analiza elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) wykazała różnorodność

morfologiczną kryształów. Wśród inkrustów dominowały głównie kryształy o kształcie romboedru (kalcyt), a w mniejszym stopniu występował węgiel wapnia w postaci aragonitowych igieł.

POLYMORPHIC FORMS OF CALCIUM CARBONATE ON THE SURFACE OF *ULVA* THALLI (CHLOROPHYTA) RECORDED IN FRESHWATERS

Summary

Process of calcification, which is the formation of calcite – a pure calcium carbonate mineral, commonly takes place among both marine and freshwater algae. The available literature referring to inland waters provides a lot of information about calcareous macroalgae, mainly on extensively encrusted species of *Chara*, called stoneworts. In addition to this group, where CaCO_3 may provide 60% of dry weight, also freshwater green alga *Ulva* is prone to CaCO_3 precipitation (up to 50% of dry weight).

Freshwater *Ulva* exhibit an extracellular calcification mode and the deposits form bands on the surface of a thallus. Owing to a large number of calcite crystals the surface is quite coarse. Microscopic observations demonstrated differences in the size and shape of crystals and divided them into two morphology types of CaCO_3 microcrystals: calcite rhombohedrons and aragonite needles. The percentage of CaCO_3 in the thalli was about 50% of dry weight.

LITERATURA

- ADDADI L., MORADIAN J., SHAY E., MAROUDAS N. G., WEINER S., 1987. *A chemical model for the co-operation of sulfates and carboxylates in calcite crystal nucleation: Relevance to biomineralization*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 84, 2732-2736.
- APOLINARSKA K., PEŁECHATY M., PUKACZ A., 2011. *CaCO₃ sedimentation by modern charophytes (Characeae): can calcified remains and carbonate $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ record the ecological state of lakes? – a review*. Studia limnologica et Telmalogica 5, 55-66.
- BACH S. D., 1979. *Standing crop, growth and production of calcareous Siphonales (Chlorophyta) in a South Florida lagoon*. Bull. Mar. Sci. 29, 191-201.
- BIELAŃSKI A., 2007. *Podstawy chemii nieorganicznej*. Tom 2. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- BILAN M. I., USOV A. I., 2001. *Polysaccharides of calcareous algae and their effect on the calcification process*. Russ. J. Bioorg. Chem. 27, 2-16.
- BOROWITZKA M. A., 1977. *Algal calcification*. Oceanogr. Marine Ann. Rev. 15, 189-223.
- BOROWITZKA M. A., 1982. *Morphological and cytological aspects of algal calcification*. Int. Rev. Cytol. 74, 127-162.
- BOROWITZKA M. A., 1984. *Calcification in aquatic plants*. Plant Cell Environ. 7, 457-466.
- BOROWITZKA M. A., 1987. *Calcification in algae: mechanism and the role of metabolism*. Crit. Rev. Plant Sci. 6, 1-45.
- FENG B., YOUNG A. K., AN H., 2007. *Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process*. Mat. Sci. Engin. A 445-446, 170-179.
- GATTUSO J. P., PAYRI C. E., PICHON M., DELESALLE B., FRANKIGNOULLE M., 1997. *Primary production, calcification, and air-sea CO₂ fluxes of a macroalgal-dominated coral reef community (Moorea, French Polynesia)*. J. Phycol. 33, 729-738.
- GLYNN P. D., REARDON E. J., 1990. *Solid-solution equilibria: thermodynamic theory and representation*. Am. J. Sci. 290, 164-201.
- GRANT D., LING W. F., WILLIAMSON F. B., 1989. *Inhibition by glycosaminoglycans of CaCO₃ (calcite) crystallization*. Biochem. J. 259, 41-45.
- HADIKO G., HAN Y. S., FUJI M., TAKAHASHI M., 2005. *Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method*. Mat. Lett. 59, 2519-2522.
- KANGWE J. W., 1999. *Effects of Land Based pollution on Reef Building Calcareous algae in the Reefs near Zanzibar town*. Praca magisterska, University of 42 Dar Es Salaam, Tanzania.
- LITTLER M. M., 1972. *The crustose Corallinaceae*. Oceanogr. Marine Biol. Ann. Rev. 10, 311-347.
- LITTLER M. M., 1976. *Calcification and its role among the macroalgae*. Micronesica 12, 27-41.
- LITTLER M. M., LITTLER D. S., 1984. *Models of tropical reef biogenesis: The contribution of algae*. Progr. Phycol. Reas. 3, 327-332.
- LOBBAN C. S., HARRISON P. J., 1994. *Seaweed ecology and physiology*. Cambridge University Press, Cambridge.
- LOWENSTAM H. A., 1981. *Minerals formed by organisms*. Science 211, 1126.
- LOWENSTAM H. A., WEINER S., 1983. *Mineralization by organisms and the evolution of biomineralization* [W:] *Biomineralization and Biological Metal Accumulation*. WESTBROOK P., DE JONG E. W. (red.). D. Reidel, Holland, 191-203.
- MESSYASZ B., RYBAK A., 2009. *Preliminary morphometric and habitat characteristic of green alga *Ulva prolifera* (Chlorophyta, Ulvophyceae) at freshwater site in the Wielkopolska Region*. Chrońmy Przyrodę Ojczystą 65, 347-352.
- MESSYASZ B., RYBAK A., JUŁGA M., 2009. *Settlement of *Ulva prolifera* (O.F.Müller) J. Agardh thalli by epiphytic diatoms*. [W:] *Algal biodiversity in ecosystem of protected areas*. 28th International Phycological Conference, Szczecin-Cieszno Drawskie, 21-24th May 2009, 87-88.
- MESSYASZ B., RYBAK A., ŁĘSKA B., PIKOSZ M., 2010. *Charakterystyka inkrustacji pokrywających plechy słodkowodnej formy zielenicy *Ulva* (Ulva-ceae, Chlorophyta)*. [W:] *Środowisko i przemysł*. SCHROEDER G. (red.), Cursiva, 43-68.

- MUKKAMALA S. B., ANSON C. E., POWELL A. K., 2006. *Modelling calcium carbonate biomineralisation processes*. J. Inorg. Biochem. 100, 1128-1138.
- MULTER H. G., 1988. *Growth rate, ultrastructure and Sediment contribution of Halimeda incrassata and Halimeda monile in Nonsuch and Falmouth Bays, Antigua*. W. I. Coral Reefs 6, 179-186.
- OKAZAKI M., FURUYA K., 1977. *Calcerous red algae*. 3 Int. Symp. Mech. Biomineralizat. the Invertebr. Plant, Kashikojima, Japan (Abstract).
- OKAZAKI M., PENTECOST A., TANAKA Y., MIYATA M., 1986. *A study of calcium carbonate deposition in the genus Padina (Phaeophyceae, Dictyotales)*. Br. Phycol. J. 21, 217-224.
- PELECHATY M., APOLINARSKA K., PUKACZ A., KRUPSKA J., SIEPAK M., BOSZKE P., SINKOWSKI M., 2010. *Stable isotope composition of Chara rudis incrustation in lake Jasne, Poland*. Hydrobiologia 656, 29-42.
- PLIŃSKI M., 1988. *Glony Zatoki Gdańskiej – klucz do oznaczania gatunków. Część VI Zielonice*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.
- PRINGSHEIM N., 1888. *Über die Entstehung der Kalkkrustationen von Süßwasserpflanzen*. Jahrbuch für Wissenschaftliche Botanik 19, 138-154.
- ROLEDA M. Y., BOYD P. W., HURD C. L., 2012. *Before ocean acidification: calcifer chemistry les sons*. J. Phycol. 48, 840-843.
- RODÍGUEZ-BLANCO J. D., SHAW S., BENNING L. G., 2011. *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite*. Nanoscale 3, 265-271.
- SIMKISS K., 1964. *Phosphates as crystal poisons of calcification*. Biol. rev. 39, 487-504.
- SIONG K., ASAEDA T., 2009. *Effect of magnesium on charophytes calcification: implications for phosphorus speciation stored in biomass and sediment in Myall Lake (Australia)*. Hydrobiologia 632, 247-259.
- SONNTAG H., 1982. *Koloidy*. PWN, Warszawa.
- STARMACH K., 1972. *Zielonice nitkowate. Flora słodkowodna Polski*. PWN, Warszawa-Kraków.