

Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika

# KRZYSZTOF ROMAN BROM<sup>1</sup>, MARIUSZ ANDRZEJ SALAMON<sup>1</sup>, SYLWIA SKRECZKO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra Paleontologii i Stratygrafii <sup>2</sup>Katedra Geologii Podstawowej Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytet Śląski w Katowicach Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec E-mail: krzysztofbrom@gmail.com paleo.crinoids@poczta.fm s.skreczko@wp.pl

# WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE MUSZLI MIĘCZAKÓW JAKO INSPIRACJA INŻYNIERII BIONICZNEJ

## WSTĘP

Materiały naturalne wykazują często niezwykłe kombinacje różnych właściwości, takich jak sztywność czy stosunkowo niska waga oraz wytrzymałość, które w wielu przypadkach są bezkonkurencyjne w porównaniu do właściwości materiałów zaprojektowanych i wytworzonych przez człowieka. W ostatnich dwóch dekadach środowisko naukowe podejmuje wysiłki zmierzające do wyjaśnienia budowy mikrostrukturalnej oraz mechanizmów odpowiedzialnych za kombinacje tychże właściwości, aby w przyszłości było możliwe wytworzenie materiałów sztucznych o podobnych atrybutach. Wprowadzanie rozwiązań inspirowanych przyrodą leży w zakresie badań interdyscyplinarnej nauki, biomimetyki (gr. bios, życie; mimesis, naśladować), nazywanej czasami również inżynieria bioniczna lub bionika (BARTHELAT i współaut. 2009). Działanie takie jest wysoce pożądane i obiecujące, bowiem organizmy żywe, ewoluując pod presją biotycznych i abiotycznych czynników środowiskowych, wykształciły zoptymalizowane i wydajne adaptacje, które mają na celu zwiększenie ich zdolności do przeżycia oraz rozmnażania (VINCENT i współaut. 2006).

Jedna ze struktur biomineralnych wykazująca kombinacje pożądanych przez człowieka właściwości to muszla mięczaków, głównie małżów oraz brzuchonogów (BARTHELAT i

współaut. 2009), które wykształciły się w toku ewolucji na skutek tzw. "wyścigu zbrojeń". "Wyścig zbrojeń" to ewolucja polegająca na interakcji pomiędzy dwoma grupami gatunków, w której, jeśli grupa A wykształci przystosowanie pozwalające na wydajniejsze eksploatowanie gatunków z grupy B, to grupa ta w odpowiedzi wykształci lepsze adaptacje pozwalające na redukcję presji ze strony gatunków z grupy A (FUTUYMA 2008, KREBS 2011). Małże oraz inne muszlowce przyjęły strategię obronną polegającą na opancerzaniu, poprzez wykształcenie szkieletu zewnętrznego (muszli) determinując w ten sposób kierunki ewolucyjne i rozwój gromady do której należą (Dyduch-Falinowska i РІЕСНОСКІ 1993, FUTUYMA 2008).

Muszle mięczaków od dawna badane są przez wielu specjalistów z różnych dziedzin nauk przyrodniczych, głównie przez paleontologów oraz biologów ewolucyjnych, z powodu ich dużego udziału w zapisie kopalnym oraz właściwości skałotwórczych. Używane są również do określania filogenezy organizmów oskorupionych oraz wieku stratygraficznego danych formacji geologicznych (HEDEGAARD 1997, CHATEIGNER i współaut. 2000). Obecnie jednak największym zainteresowaniem cieszą się one wśród naukowców zajmujących się inżynierią materiałową oraz biomimetyką, właśnie z powodu ich wyjątkowych właściwości mechanicznych, które łączą cechy materiałów elastycznych, elastomerów, takich jak np. ludzka skóra, oraz materiałów sztywnych, takich jak kalcyt czy hydroksyapatyt (BARTHELAT i współaut. 2009).

Mięczaki (Mollusca) (łac. molluscus, miękki) reprezentowane są przez około 130 tysięcy gatunków współczesnych oraz ponad 30 tysięcy wymarłych. Pierwotnie były one organizmami morskimi, zaś obecnie część z nich opanowała również wody słodkie (wiele małżów oraz brzuchonogów), a liczne ślimaki także środowiska lądowe. Cechuje je rozmieszczenie kosmopolityczne (POKRYSZKO 2009). Są to bezkręgowce o ciele miękkim, podzielonym na głowę (która może jednak nie występować), nogę oraz worek trzewiowy okryty płaszczem (JURA 2005). Typ ten dzieli się na dwa główne podtypy: bezmuszlowce (synonim igłoskóre, Aculifera) oraz muszlowce (Conchifera), stanowiące względem siebie grupy siostrzane (POKRYSZ-KO 2009), czyli takie, które wyewoluowały z jednej linii ewolucyjnej (grupy macierzystej), stanowiąc grupę monofiletyczną (RAFIŃSKI 2002). Igłoskóre charakteryzują się głównie brakiem wykształconej muszli. W skład tego podtypu wchodza bruzdobrzuchy (Solenogastres), tarczonogie (synonim ogonoskrzelce, Caudofoveata) oraz chitony (Polyplacophora) (POKRYSZKO 2009). Podtyp muszlowców zawiera wszystkie klasy posiadające muszlę oraz te, które tę muszlę zredukowały tworząc kość mątwią (łac. os sepiae) lub całkowicie ja zatraciły. Do tej grupy zaliczamy małże (Bivalvia), brzuchonogi, zwane potocznie ślimakami (Gastropoda), jednotarczowce (Monoplacophora), łódkonogi (walconogi, Scaphopoda) oraz głowonogi (Cephalopoda) (DZIK 2003, POKRYSZKO 2009). Dodatkowo, podtyp ten obejmuje gatunki wymarłe, jak

np. najstarsza gromada oskorupionych mięczaków, Helcionelloida (ATKINS i PEEL 2008), rostrokonchy (Rostroconchia) z dwubocznie symetryczną, jednoczęściową muszlą do złudzenia przypominającą muszlę dzisiejszych małżów (KOUCHINSKY 1999) czy hiolity (Hyolitha) (DZIK 2003).

Obecność muszli u muszlowców jest jedną z najbardziej charakterystycznych cech mięczaków. Zazwyczaj zbudowana jest z aragonitu i/lub kalcytu, choć istnieją doniesienia o wykryciu obecności waterytu w obrębie ich muszli. Minerały te należą do polimorficznych odmian krystalograficznych węglanu wapnia (CaCO<sub>3</sub>). Kształt muszli może znacznie różnić się pomiędzy poszczególnymi gatunkami muszlowców, od zwiniętej muszli ślimaków, przez dwuczęściową muszlę małżów, do muszli wewnętrznej kałamarnic. Jej kształt odzwierciedla morfologię epidermy płaszcza (FURUHASHI i współaut. 2009).

Muszle mięczaków są doskonałym przykładem lekkiego, wytrzymałego, a jednocześnie elastycznego biomateriału, wykorzystywanego w bionice, np. przy projektowaniu materiałów odpornych na niszczące działanie sił zewnętrznych (BARTHELAT i współaut. 2009).

Muszla jest produktem płaszcza (pallium), złożonym z trzech głównych warstw. Warstwa zewnętrzna, zbudowana z konchioliny, nazywana jest periostrakum, środkowa (inaczej pryzmatyczna) jest głównie złożona z węglanu wapnia i nazywana jest mezostrakum, a trzecia, wewnętrzna – warstwa perłowa, nazywana jest hipostrakum i tworzą ją płytki wapienne. Pierwsze dwie warstwy wytwarzane są przez brzeg płaszcza, a trzecia przez całą powierzchnię tkanki nabłonkowej płaszcza (URBAŃSKI 1989, DYDUCH-FALINOWSKI i PIE-CHOCKI 1993, JURA 2005, PIECHOCKI 2009).

## POCHODZENIE MIĘCZAKÓW I ICH MUSZLI

Mięczaki niewątpliwie osiągnęły znaczący sukces ewolucyjny w zakresie różnorodności form morfologicznych i ekologicznych oraz wysokiej bioróżnorodności obserwowanej wśród gatunków wymarłych oraz współczesnych. Sukces ten częściowo można przypisać właśnie wytworzeniu w toku ewolucji muszli, która zapewniła ochronę przed biotycznymi i abiotycznymi czynnikami środowiskowymi. Miało to miejsce pod koniec późnego prekambru (545 milionów lat temu) (JACKSON i współaut. 2010), podczas "eksplozji kambryjskiej", jednego z najważniejszych okresów w historii życia, charakteryzującego się pojawieniem i szybkim różnicowaniem wielu niezależnych linii rozwojowych zwierząt. Ponadto, jest to czas, w którym pojawiła się większość grup zwierząt w zapisie kopalnym z powodu wykształcenia zmineralizowanych szkieletów. Prawdopodobnie "eksplozja kambryjska" została spowodowana pojawieniem się drapieżnictwa, a tym samym zapoczątkowaniem "wyścigu zbrojeń" pomiędzy drapieżnikami a ich ofiarami (VENDRASCO i

współaut. 2010). Pochodzenie ewolucyjne mięczaków nadal jest kwestią sporną, a rekonstrukcja ich ostatniego, wspólnego przodka, tak zwanego hipotetycznego przodka wszystkich mięczaków (ang. hypothetical ancestral mollusc, HAM), jest utrudniona z wielu powodów (SCHERHOLZ i współaut. 2013). HAM wykazywać mógł wiele cech wspólnych, zarówno anatomicznych, jak i morfologicznych, ze współcześnie żyjącymi mięczakami oraz innymi obecnie żyjącymi grupami zwierząt. Najprawdopodobniej łączył on cechy organizmów z grup Aplacophora (bezpłytkowce), Sipuncula (sikwiaki), Echiura (szczetnice) oraz Annelida (pierścienice), przy czym jego filogenetyczne pochodzenie nadal nie jest w pełni wyjaśnione. Uważa się, że był on robakokształtnym zwierzęciem poruszającym się ruchem pełzakowatym po dnie morza, bez wykształconej głowy, pokrytym grzbietowo chitynową kutikulą z aragonitowymi sklerytami. Inne cechy morfologiczne i anatomiczne opisane są przez HASZ-PRUNARA i współaut. (2008). Również kwestia powstania muszli nadal nie jest rozwiązana, co w literaturze naukowej określa się często jako "problem muszli". Obecnie istnieją trzy teorie tłumaczące jej powstanie. Pierwsza zakłada, iż jej wytworzenie związane było z koalescencją (łączeniem się) ośmiu dachówkowato nachodzących na siebie płytek arago-

nitowych, które wcześniej powstały poprzez koalescencję spikul z węglanu wapnia. Za teorią tą przemawia występowanie ośmiu par mięśni wciągających nogę u Polyplacophora oraz Monoplacophora. W tym wypadku przodkiem byłby organizm przypominający obecnie żyjące Solenogastres, posiadające kutikulę ze spikulami. Kolejna hipoteza zakłada powstanie muszli bezpośrednio ze spikul, która następnie podzieliła się na osiem płytek. Ogniwem pośrednim mógłby wówczas być organizm przypominający dzisiejsze Monoplacophora. Trzecia hipoteza, mająca najmniej zwolenników, zakłada, iż zarówno muszla, jak i płytkowy pancerz powstały niezależnie (FURUHASHI i współaut. 2009).

Najprawdopodobniej wczesna ewolucja doprowadziła do fuzji sklerytów w większe jednostki strukturalne, a następnie w koherentną muszlę, zwiększając tym samym potencjał fosylizacyjny wczesnych mięczaków. Biorąc pod uwagę, iż wczesne skamieniałości są bogate w skleryty, wydaje się rozsądne, aby uznać je za prekursora spójnej muszli (BENGTSON i MORRIS 1992). Najstarsze mięczaki miały muszlę jednoczęściową, z delikatnym lub silnym zwinięciem, przy czym niektóre z nich miały muszle dwuczęściowe, podobnie jak dzisiejsze małże (VENDRASCO i współaut. 2010).

## STRUKTURALNA CHARAKTERYSTYKA MUSZLI MIĘCZAKÓW

Wytrzymałość egzoszkieletu zwierzat determinuje zdolność do przeżycia przy zmieniających się warunkach fizycznych, chemicznych oraz biologicznych środowiska, a także wpływa na intensywność procesów pośmiertnych (tafonomicznych), a co za tym idzie, prawdopodobieństwo powstania materiału kopalnego. Różnice w trwałości szkieletu pomiędzy poszczególnymi taksonami powodują, iż dana grupa jest liczniej lub mniej reprezentowana w przeszłości geologicznej, co ma wpływ na badanie trendów w zapisie kopalnym, np. różnic w ilości występowania danych taksonów. Zrozumienie czynników determinujących zmiany w trwałości muszli jest niezbędne do dokonywania trafnej oceny trendów tafonomicznych, a nawet makroewolucyjnych (MCROBERTS 2001, ZUSCHIN i STANTON 2001, KOSNIK i współaut. 2011).

Muszla jest produktem płaszcza (pallium), złożonym głównie z węglanu wapnia, stanowiącego co najmniej 95% jej masy, oraz biopolimerów tworzących matrycę organiczną. Węglan wapnia występujący zazwyczaj pod postacią kalcytu oraz aragonitu, tworzy kilka typów struktur przestrzennych, różniących się sposobem ułożenia kryształów. Konsekwencją tego są różne właściwości mechaniczne muszli i odpornością na kruszenie w różnych grupach gatunków (BARTHELAT i współaut. 2009, KATTI i współaut. 2010, Ko-SNIK i współaut. 2011).

Morfologia muszli odpowiada tzw. spirali logarytmicznej, czyli krzywej przecinającej pod równym kątem wszystkie półproste wychodzące z ustalonego punktu, zwanego biegunem spirali. Wzór taki jest wynikiem agregacji minerałów zgodnie z dwoma wektorami kierunku, wektorem promieniowym oraz wektorem stycznym do spirali. Kąt pomiędzy wektorami jest stały w trakcie całego procesu wzrostu (MEYERS i współaut. 2011).

Głównymi warstwami odpowiadającymi za wytrzymałość mechaniczną muszli jest warstwa pryzmatyczna oraz w mniejszym stopniu warstwa perłowa. Warstwa konchiolinowa ma tutaj najmniejszy udział. Zbudowana z białka konchioliny, chroni muszlę głównie przed rozpuszczeniem w środowisku wodnym oraz przed pękaniem. Stanowi pierwszą linię obrony przed drapieżnikami kruszącymi muszle, durofagami, oraz mięsożernymi ślimakami borującymi otwory w muszlach (Grégoire 1961, Harper 1994, ISHIKAWA i KASE 2007). Złożona jest z trzech warstw: zewnętrzna i środkowa formowane są w rowku periostrakalnym, podczas gdy wewnętrzna wytwarzana jest przez całą powierzchnię nabłonka płaszcza. Warstwa środkowa odpowiedzialna jest za sekrecję warstwy pryzmatycznej, a wewnętrzna za sekrecję warstwy perłowej (CHECA 2000). Wchodzi ona w skład matrycy organicznej muszli, która stanowi mikrośrodowisko, umożliwiając wzrost zarodków kryształów. Ponadto, bezpośrednio oddziałuje na sztywność muszli i tworzy kolejne warstwy, często z niepowtarzalnymi właściwościami mechanicznymi (Grégoire 1961, Bowen i Tang 1996, Marin i LUQUET 2004).

Następną warstwą budującą muszlę jest warstwa pryzmatyczna (periostrakum). Wykazuje ona różnorodny sposób ułożenia kryształów aragonitu i/lub kalcytu, który często jest charakterystyczny dla konkretnych grup gatunków mięczaków. SIMKISS i WIL-BUR (1989) rozpoznali 20 takich struktur w muszlach małżów. U ślimaków struktury takie badał BANDEL (1990). Do niedawna nie było konkretnej i ujednoliconej nomenklatury oraz klasyfikacji różnych sposobów przestrzennego ułożenia kryształów w danych muszlotwórczych. warstwach Zaprezentował ją GREGOIRE (1972) na podstawie wyników obserwacji w skaningowym (SEM) oraz transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM), nazywając je odpowiednio strukturą homogeniczną (ang. homogeneous), pryzmatyczną (ang. prismatic), ziarnistą (ang. grained), blaszkową (ang. foliated), strukturą skrzyżowanych płytek (ang. crossed-lamellar) oraz kompleksową strukturą skrzyżowanych płytek (ang. complex crossed-lamellar) (PAU-LA DE I SILVEIRA 2009).

W artykule niniejszym wiele uwagi poświęcimy głównym typom mikrostruktur występujących w muszlach, zgodnie z przedstawioną wyżej klasyfikacją, choć należy pamiętać, iż nie są to jedyne mikrostruktury zidentyfikowane u mięczaków, a wiele z nich dzieli się dalej na poszczególne podtypy. Dodatkowo, niedawno wydane zostało kompendium dotyczące mikrostruktur szkieletowych występujących u bezkręgowców (w tym u małżów) oraz kręgowców, wyróżniające dziewięć głównych typów struktur pierwszorzędowych, podzielonych dalej na drugo- i trzeciorzędowe (CARTER i współaut. 2013).

### STRUKTURA HOMOGENICZNA

Struktura homogeniczna zazwyczaj obecna jest na zewnętrznej powierzchni muszli mięczaków. Tradycyjne metody mikroskopii świetlnej ukazują ją jako strukturę amorficzną (CHATEIGNER i współaut. 2000). Trzeba tu jednak dodać, że w niektórych partiach zawiera ona ślady innych typów struktur, jak np. struktury skrzyżowanych płytek, blaszkowej, ziarnistej czy też pryzmatycznej. Zbudowana może być zarówno z kalcytu, jak i z aragonitu (Ryc. 1, 2). Średnica tworzących ją granul jest nie większa niż 5 µm, a w mikroskopie elektronowym widać je pod postacią wydłużonych, soczewkowatych lub nieregularnych bloków kryształów (GrégoIRE 1972).

Struktura ta występuje powszechnie wśród mięczaków, szczególnie u gatunków o muszli drobnej. Jest ona wszechobecna u skałoczepów (Patellogastropoda) i Vetiastropoda (HEDEGAARD 1997, FURUHASHI i wspaut. 2009) oraz w górnych warstwach muszli małżów z rodziny gniazdówkowatych (Limidae) i omułkowatych (Mytilidae) (GRÉGOIRE 1972). U łódkonogów Coccodentalium występuje w zewnętrznej części żeber podłużnych (PAULA DE i SILVEIRA 2009). Występuje również u rogowcowatych (Tellinidae), Psammobiidae oraz u Veneridae i innych. Mezostrakum rogowcowatych składa się zwy-



Ryc. 1. Aragonitowa struktura homogeniczna (wg CARTER i współaut. 2013, zmieniona).



Ryc. 2. Kalcytowa struktura homogeniczna występująca u *Meretrix lyrata* (fot. K. Szopa, K. Brom).

kle z trzech warstw z podziałem na podwarstwy. Warstwa wewnętrzna wykazuje strukturę homogeniczną, a środkowa (podzielona na dwie podwarstwy) strukturę skrzyżowanych płytek oraz homogeniczną (poza rodzajem Macoma, gdzie struktura homogeniczna nie występuje). U Gari labordei (Psammobiidae) struktura homogeniczna występuje w warstwie środkowej wraz ze strukturą skrzyżowanych płytek oraz w warstwie wewnętrznej. Sanguinolaria ezonis, która także należy do rodziny Psammobiidae, posiada strukturę homogeniczna w środkowej podwarstwie warstwy wewnętrznej. Warstwa wewnętrzna i środkowa muszli Veneridae zazwyczaj wykazuje strukturę homogeniczną. Może również być zbudowana z dwóch podwarstw, jednej wewnętrznej homogenicznej, a drugiej zewnętrznej pod postacią skrzyżowanych płytek (TAYLOR i współaut. 1969, POPOV 1986). Muszle kulkowatych (Sphaeriidae) zbudowane są z kilku typów struktur: z homogenicznej, pryzmatycznej, blaszkowej oraz struktury skrzyżowanych płytek (DYDUCH-FA-LINOWSKA i PIECHOCKI 1993).

## STRUKTURA SKRZYŻOWANYCH PŁYTEK

Warstwę skrzyżowanych płytek można makroskopowo podzielić na trzy główne podwarstwy: zewnętrzną, środkową oraz wewnętrzną, znajdującą się najbliżej ciała zwierzęcia. Każda jest złożona z równoległych rzędów pierwszorzędowych, aragonitowych płytek, gdzie płytki warstwy środkowej zorientowane są pod kątem ~90° do płytek warstwy wewnętrznej i zewnętrznej. Każda płytka pierwszorzędowa złożona jest z płytek drugorzędowych, które zorientowane są pod kątem ~45° do płytek warstwy wewnętrznej i zewnętrznej. Płytki drugorzędowe w sąsiadujących płytkach pierwszorzędowych są zorientowane względem siebie pod katem <sup>~</sup>90°. Następnie płytki drugorzędowe dzielą się na płytki trzeciorzędowe. Podstawowym budulcem płytek trzeciego rzedu sa kryształy aragonitu, które występują w postaci zbliźniaczeń wewnętrznych ("jaskółcze ogony"). Płytki te są opłaszczone cienką (1-2 nm) warstwą organiczną złożoną głównie z konchioliny (Ryc. 3). Dodatkowo wykazano, iż płytki trzeciorzędowe złożone są z czwartorzędowych nanopłytek. Płytka każdego rzędu otoczona jest matrycą organiczną, która



Ryc. 3. Schemat budowy struktury skrzyżowanych płytek muszli *Strombus gigas* (wg HOU i współaut. 2004, BARTHELAT i współaut. 2009, uproszczona).

wagowo stanowi około 1% masy muszli (np. u skrzydelnika wielkiego *Strombus gigas*) (Hou i współaut. 2004, Meyers i współaut. 2008, BARTHELAT i współaut. 2009, SALINAS i KISAILUS 2013).

Muszle 60% gatunków małżów oraz 90% ślimaków wykazują strukturę skrzyżowanych płytek w warstwie pryzmatycznej, co czyni ją najpowszechniejszą strukturą organizacji przestrzennej występującą w muszlach mięczaków. Została ona najlepiej opisana u skrzydelnika wielkiego (Strombus gigas), ślimaka należącego do skrzydelników (Strombidae), który wykazuje najwyższy poziom strukturalnej organizacji warstw muszlotwórczych spośród opisanych mięczaków (BARTHELAT i współaut. 2009, SALINAS i KISAILUS 2013). Struktura skrzyżowanych płytek występuje również u arkowatych (Arcidae), sercówkowatych (Cardiidae), rogowcowatych (Tellinidae), Psammobiidae, Veneridae, Lucinidae i innych. Muszle sercówkowatych zazwyczaj posiadają tylko dwa typy struktur. Zewnętrzna warstwa występuje pod postacią skrzyżowanych płytek, a wewnętrzna pod postacią kompleksowych skrzyżowanych płytek, choć u małża krwistego (Anadara broughtonii) w warstwie zewnętrznej występuje periodycznie struktura pryzmatyczna. Najwyraźniej dzieje się tak w przypadku przyśpieszenia wzrostu w sezonach ciepłych, więc należy mieć na uwadze, iż różnice w mikrostrukturach mogą u danego gatunku również zależeć od czynników środowiskowych (POPOV 1986). U Lucinidae występują trzy główne warstwy w mezostrakum, gdzie warstwa środkowa występuje najczęściej pod postacią skrzyżowanych płytek, lecz również może być homogeniczna (np. Ctena decussata), czy też wykazywać kompleksowa strukturę skrzyżowanych płytek (jak u Anodontia edentula). Warstwa wewnętrzna ma także kompleksową strukturę z dodatkowymi warstewkami nieregularnych struktur pryzmatycznych, czasem też cała warstwa ma właśnie taką budowę. Warstwa zewnętrzna jest raczej cienka, ale najbardziej zróżnicowana, głównie zbudowana z włókienkowych pryzm (CHAVAN 1969, TAYLOR i współaut. 1969). U wszystkich gatunków sercówkowatych, podobnie jak u Lucinidae, warstwa wewnętrzna występuje jako kompleksowa struktura skrzyżowanych płytek, a środkowa jako prosta struktura skrzyżowanych płytek. Warstwa zewnętrzna zbudowana jest z cienkich włókienkowych pryzm (jak u Lucinidae). Podobna sytuacja jest u muszli rogowcowatych, przy czym w warstwie zewnętrznej mogą występować różnorodne struktury, w tym struktura sferolityczna,

jedna z typów mikrostruktur pryzmatycznych (np. u gatunków z rodzaju *Macoma*). Psammobiidae również mają strukturę skrzyżowanych płytek w warstwie środkowej mezostrakum, a w wewnętrznej, kompleksową odmianę tejże struktury. U Veneridae w warstwie wewnętrznej struktura kompleksowych skrzyżowanych płytek ma międzywarstwy regularnej struktury pryzmatycznej, a w środkowej (ponad strukturą homogeniczną), skrzyżowane płytki (PoPov 1986).

### STRUKTURA PRYZMATYCZNA

Prosta, regularna struktura pryzmatyczna złożona jest z kolumnowych kryształów kalcytu lub aragonitu o różnorodnej wielkości i przekroju wielobocznym, do 200 µm długości i od 8 do 90 µm w szerokości (Ryc. 4, 5). Graniastosłupy te są wyrównane prostopadle do warstwy zewnętrznej i zazwyczaj składają się na warstwę zewnętrzną mezostrakum pod periostrakum. Prosty pryzmat rzędu pierwszego nie jest monokryształem, ale składa się z podjednostek rzędu drugiego, jest więc polikrystaliczny i otoczony warstwą biopolimerów (PAULA DE i SILVEIRA 2009). Obecnie wyróżnia się cztery główne typy tej struktury: prostą strukturę pryzmatyczną, włóknistą, sferolityczną oraz kompozytową strukturę pryzmatyczną (TAYLOR i LAYMAN 1972, TAYLOR 1973, PAULA DE i SILVEIRA 2009). Kompozytowa struktura pryzmatyczna składa się z małych kryształów o szerokości 2 µm i długości dochodzącej do 10 µm (TAYLOR 1973). Dzieli się dalej na trzy podtypy: typową strukturę kompozytowo-pryzmatyczną, włóknisto-kompozytową oraz kompozytowo-złożona strukture pryzmatyczna. Struktury te występują zarówno u współczesnych, jak i wymarłych gatunków mięczaków,



Ryc. 4. Struktura pryzmatyczna występująca u *Mya arenaria* (fot. K. Szopa, K. Brom).



Ryc. 5. Struktura pryzmatyczna (wg SALINAS i KISAILUS 2013, zmieniona).

np. u małżów z rodzin: Nuculidae, Lucinidae, sercówkowatych (Cardiidae), rogowcowatych (Tellinidae), Psammobiidae, urabkowatych (Donacidae) i Veneridae (POPOV 1986). U Nuculidae warstwa pryzmatyczna znajduje się w warstwie zewnętrznej mezostrakum, dalsze warstwy należą do warstwy perłowej, która jest opisana dalej. U poszczególnych gatunków występują różnice w wielkości pryzm oraz w ich przestrzennym ułożeniu (CHAVAN 1969, TAYLOR i współaut. 1969). U arkowych (Arcidae) struktura pryzmatyczna została zaobserwowana u dwóch gatunków: Anadara broughtonii i Anadara ninohensis (KOBAY-ASHI i KAMIYA 1968). Włóknisto-kompozytowa struktura pryzmatyczna jest głównie obserwowana u sercówkowatych (Cardiidae), rogowcowatych (Tellinidae) oraz Psammobiidae, a kompozytowo-złożona struktura pryzmatyczna jest charakterystyczna dla urąbkowatych (Donacidae) i Veneridae (POPOV 1986).

### STRUKTURY WARSTWY PERŁOWEJ

Masa perłowa, będąca trzecią, ostatnią warstwą muszlotwórczą, znana również jako macica perłowa, jest doskonałym przykładem pokazującym, jak ewolucja może prowadzić do wytworzenia wysoce wytrzymałych materiałów ze stosunkowo kruchych substratów (KATTI i współaut. 2010). Obserwowana jest u należących do jednotarczowców Tryblidiida (np. u *Veleropilina zografi*), u wielu gatunków małżów, ślimaków oraz głowonogów (FURUHASHI i współaut 2009). Złożona głównie z węglanu wapnia (aragonit, około 95% masy), podobnie jak inne warstwy, tworzy wraz z biopolimerami (białkami i polisacharydami) materiał kompozytowy.



Ryc. 6. Struktura perłowa typu "sheet nacre" występująca u *Mya arenaria* (fot. K. Szopa, K. Brom).

Masa perłowa odznacza się kompleksową i hierarchiczną strukturą, która obejmuje kilka skal długości (od nano- do makroskali), wykazując budowę typu "cegły i zaprawy". Warstwa ta odpowiada głównie za rozciągliwość muszli, dzięki możliwości przesuwania się poszczególnych "cegiełek" względem siebie. Podczas gdy większość materiałów wykonanych z aragonitu jest stosunkowo krucha, masa perłowa odznacza się 3000 razy większą twardością od poprzedniej (KATTI i współaut. 2010, BARTHELAT i współaut. 2009). Wielkość tabliczek masy perłowej jest bardzo jednolita w całej warstwie; ich grubość wynosi od 200 do 300 nm, natomiast średnica 10-15 µm. Tabliczki utrzymywane są razem przez matrycę organiczną o grubości 20-30 nm (SALINAS i KISAILUS 2013), u brzuchono-



Ryc. 7. Struktura perłowa typu "columnar nacre" (wg CARTER i współaut. 2013, zmieniona).

gów zaaranżowane są w strukturę kolumnową (ang. columnar nacre) (Ryc. 6), natomiast u małżów są one ułożone w sposób bardziej losowy (ang. sheet nacre) (Ryc. 7) (CHEN i współaut. 2008). Warstwa perłowa zbudowana jest z międzywarstw (ang. mesolayers) o grubości około 0,3 mm, oddzielonych od siebie substancjami organicznymi z węglanem wapnia. Międzywarstwy te uważa się za wynik linii przyrostu i są już widocznie w mikroskopie optycznym (MEYERS i współaut. 2011).

## WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNA MUSZLI

Za wytrzymałość mechaniczna muszli odpowiada głównie jej wysoce zhierarchizowana budowa, pozwalająca na rozpraszanie energii działających sił niszczących. Dodatkowo, jako materiał kompozytowy, zbudowany z matrycy mineralnej i biopolimerowej wykazuje jeszcze lepsze właściwości, niż materiały mineralne (MEYERS i współaut. 2011). Pierwsze badania nad właściwościami mechanicznymi muszli były przeprowadzane na małżach, ślimakach oraz głowonogach przez CURREYA (1977). Autor ten wykazał, iż wytrzymałość przebadanych muszli na pękanie, czyli siła wymagana do skruszenia materiału na dwa lub więcej odłamków, mieściła się w zakresie od 56 do 116 MPa (MEYERS i współaut. 2011). Moduł Younga, czyli hipotetyczne naprężenie, które wystąpiłoby przy dwukrotnym wydłużeniu próbki materiału (przy założeniu, że jej przekrój nie ulegnie zmianie) dla muszli mieści się w przedziale od 60 do 70 GPa (MEYERS i współaut. 2011). Dla porównania, moduł ten dla drewna dębowego wynosi 10 GPa, betonu od 20 do 40 GPa, szkła 80 GPa, a tytanu 110 GPa. Wytrzymałość masy perłowej na rozciąganie, czyli zmierzenie przy jakiej minimalnej sile rozciągającej następuje rozerwanie badanego ciała o znanym przekroju (MIZERSKI 2005), wynosi około 170 MPa dla suchej i 140 MPa dla mokrej próbki (MEYERS i współaut. 2011). Drewno sosnowe opiera się sile wynoszącej maksymalnie 50 MPa, platyna 142 MPa, kości kończyn człowieka 130 MPa, a włókna bambusowe 350 MPa (MIZERSKI 2005).

Za stosunkowo dużą wytrzymałość na rozciąganie odpowiada głównie specyficzna budowa warstwy perłowej, hipostrakum. Budujące ją tabliczki cechują się delikatnym pofalowaniem, widocznym w mikroskopie elektronowym. Zaobserwowano to np. u ślimaka słuchotki czerwonej (*Haliotis rufescens*), ślimaka skrępa (*Trochus niloticus*) czy małżów *Lampsilis cardium*. Falistości tabliczek jest konforemna, co oznacza, że tabliczki sąsiednich warstewek doskonale do siebie pasują. Dodatkowo, wysoka wytrzymałość mecha-

niczna jest spowodowana kilkoma dodatkowymi mechanizmami, występującymi pomiędzy tabliczkami (SALINAS i KISAILUS 2013). Po pierwsze, materiał organiczny pomiędzy nimi cechuje się dużą adhezją z możliwością fałdowania i rozfałdowywania pod obciążeniami różnego typu (BARTHELAT i współaut. 2009, SALINAS i KISAILUS 2013). Niegdyś sądzono, że funkcja białek składających się na materiał organiczny muszli ogranicza się tylko do organizacji wielkości i przestrzennego ułożenia kryształów węglanu wapnia. Stwierdzono jednak, że ich liczba znacznie przekracza ilość potrzebną do depozycji składników mineralnych, dlatego ich nadmiar ma tak znaczący wpływ na moduł Younga oraz na przeciwdziałanie pęknięciom. Matryca organiczna egzoszkieletu nie występuje wyłącznie w muszlach mięczaków, ale również w pancerzach stawonogów, muszlach ramienionogów czy łuskach ryb, gadów oraz innych grup zwierzat (BAOHUA i GAO 2004). Kolejny mechanizm, to występowanie nanochropowatości na powierzchni przeciwległych tabliczek, które mogą wejść w kontakt pod wpływem działania siły zewnętrznej. Trzeci mechanizm związany jest z obecnością mostków aragonitowych, które najprawdopodobniej działają jako wzmocnienie warstwy perłowej. Trzy opisane mechanizmy nadal nie mogą jednak generować takiego poziomu wytrzymałości, zatem zagadnienie to wymaga dalszych badań, aby odkryć wszystkie czynniki stojące za wysoką odpornością muszli na działanie zewnętrznych czynników niszczących (BAR-THELAT i współaut. 2009, SALINAS i KISAILUS 2013).

Dobrymi właściwościami mechanicznymi cechują się również muszle, które posiadają strukturę skrzyżowanych płytek w mezostrakum. Przykładem takiego gatunku jest ślimak morski skrzydelnik wielki (*Strombus gigas*). Średnia wytrzymałość na pękanie muszli tego gatunku wynosi 156 MPa (próbka sucha) oraz 84 MPa (próbka mokra). Ochrona przed skruszeniem bazuje również na zhierarchizowanej budowie tej warstwy. Kiedy siła zewnętrzna spowoduje powstanie pęknięcia w warstwie zewnętrznej, pęknięcie to, trafiając do warstwy środkowej, musi ponownie się ukierunkować z powodu obrócenia płytek pierwszorzędowych o 90° względem różnych warstw. Sytuacja powtarza się w warstwie trzeciej. Same płytki pierwszorzędowe z powodu ich specyficznej budowy (również hierarchicznej) także biorą udział w procesie rozpraszania energii pęknięcia, powodując powstaje wielu drobnych "kanałów pęknięć", zamiast jednego o dużych rozmiarach, mogącego spowodować pęknięcie muszli na całej grubości, odsłaniające delikatną tkankę zwierzęcia (MEYERS i współaut. 2008, BARTHELAT i współaut. 2009).

## MUSZLA JAKO INSPIRACJA INŻYNIERII BIONICZNEJ

Przez tysiące lat człowiek wytwarzał wiele materiałów w celu ochrony przed działaniem uderzeń różnego typu, od Lorica segmentata (zbroja płytowa złożona z żelaznych pasów kutego metalu) wynalezionej przez Rzymian w I w.n.e., przez kirys (średniowieczna zbroja ochraniająca korpus), do współczesnych kamizelek wykorzystujących zaawansowane technologie materiałów kompozytowych, wytworzonych z polimerów oraz surowców ceramicznych. Każda z tych osłon miała spełniać podstawowe zadanie: absorbować energię uderzenia w celu ochrony zdrowia i życia człowieka (SALINAS i KISAILUS 2013). Identycznie ma się sytuacja u mięczaków. Ich ciało z racji upośledzonej zdolności do regeneracji tkanek zazwyczaj okryte jest muszlą (Po-KRYSZKO 2009), spełniającą te same zadania, co zbroje człowieka. Należy jednak pamiętać, że materiały ceramiczne wytworzone przez naturę często cechują się dużo lepszymi właściwościami mechanicznymi, w porównaniu z wytworzonymi przez człowieka, dlatego obecnie środowisko naukowe zajmuje się opracowaniem materiałów ceramicznych o budowie hierarchicznej. Dzięki zastosowaniu nowych mechanizmów absorbowania energii w nowoczesnych tworzywach ceramicznych możliwe będzie wynalezienie nowej generacji ceramik kompozytowych, które jednocześnie będą twarde i wytrzymałe na pęknięcia (MEYERS i współaut. 2008, BARTHELAT i współaut. 2009, SALINAS KISAILUS 2013).

Próba podrobienia struktury cegły i zaprawy występującej w warstwach perłowych została poczyniona przez RIMA i współaut. (2011). Autorzy ci wykonali doświadczenia na materiałach ceramicznych złożonych z płytek o optymalnej geometrii, porównywalnych z tymi, którą mają tabliczki warstwy perłowej. Dzięki temu zabiegowi, zwiększyli oni wytrzymałość badanych materiałów 70-krotnie. CLEGG i współaut. (1990) wprowadzili w surowiec ceramiczny płytki z węgliku krzemu pokryte grafitem, tworząc materiał kompozytowy, co zwiększyło siłę wymaganą do jego pęknięcia około 100-krotnie. Jest to stosunkowo tania i niezwykle wydajna metoda zwiększania atrybutów mechanicznych materiałów wykorzystywanych w gospodarce człowieka. ESPINOSA i współaut. (2010) wytworzyli sztuczną masę perłową z ABS-u (kopolimer akrylonitrylo-butadieno--styrenowy), tworząc w nim niewielkie zazębienia symulujące falistość tabliczek warstwy perłowej, co pozwoliło wyjaśnić w dużym stopniu tak dobre właściwości masy perłowej.

Próby podrabiania struktury skrzyżowanych płytek są raczej ograniczone z powodu jej kompleksowej budowy hierarchicznej. Możliwe jest jednak podrobienie budowy pierwszo- oraz drugorzędowej z użyciem systemów mikro-elektromechaniczncyh (kreślenie zintegrowanych układów elektro-mechanicznych, których co najmniej jeden wymiar szczególny znajduje się w skali mikro, MEMS) (SALINAS KISAILUS 2013). CHEN i współaut. (2008) wykonali z krzemu polikrystalicznego aragonitową strukturę skrzyżowanych płytek. Zaobserwowano 36-krotny wzrost rozciągliwości materiału ceramicznego, aczkolwiek w środkowych warstwach materiału powstawało dużo pęknięć i rozwarstwień z powodu braku struktur trzeciorzędowych, obecnie niemożliwych do podrobienia.

Naturalne kompozyty wykazują znacznie większą złożoność strukturalną, niż materiały stworzone przez człowieka. Ewoluując od milionów lat pod presją ze strony środowiska ożywionego i nieożywionego wykazują się obecnie niezwykłą architekturą oraz imponującymi właściwościami, pomimo iż wykonane są ze stosunkowo słabych materiałów. Dzięki inżynierii bionicznej jesteśmy o krok bliżej do wytworzenia właśnie takich materiałów, co w przyszłości umożliwi ich produkcję i powszechne użycie.

## WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE MUSZLI MIĘCZAKÓW JAKO INSPIRACJA INŻYNIERII BIONICZNEJ

#### Streszczenie

Inżynieria bioniczna to stosunkowo młoda dziedzina nauki zajmująca się opracowaniem nowych rozwiązań w technice, inspirując się tymi, które obecne są już w przyrodzie ożywionej. Rozwiązania takie są wysoce wydajne i obiecujące ze względu na to, iż organizmy żywe, ewoluując od milionów lat pod presją czynników środowiskowych, wykształciły zoptymalizowane adaptacje mające zredukować tę presję. Przykładem takiej adaptacji są muszle mięczaków (Mollusca), które pojawiły się w zapisie kopalnym już w kambrze (ok. 500 milionów lat temu) i których podstawową funkcją od tego czasu jest ochrona ciała zwierzęcia przed drapieżnikami. Pomimo, że głównym składnikiem mineralnym muszli mięczaków jest stosunkowo kruchy węglan wapnia (pod postacia aragonitu i/lub kalcytu), charakteryzuje się ona niezwykłymi właściwościami mechanicznymi, polegającymi na dużej zdolności do rozpraszania energii działających sił zewnętrznych. Spowodowane jest to głównie jej zhierarchizowaną budową oraz dodatkiem substancji organicznej, które znacząco zwiększają jej wytrzymałość. Obecnie środowisko naukowe dąży do wytworzenia materiałów o podobnych atrybutach naśladując hierarchiczną budowę muszli oraz tworząc mineralno-organiczne materiały kompozytowe, dzięki czemu być może w przyszłości możliwa się stanie produkcja takich materiałów oraz ich powszechny użytek.

# THE STRUCTURAL PROPERTIES OF MOLLUSC SHELLS AS INSPIRATIONBIONIC ENGINEERING Summary

Bionical creativity engineering is a relatively young branch of science concerned with development of new solutions in technique, inspired by those that are already present in nature. Such solutions are highly efficient and promising due to the fact that living organisms have been evolving for millions of years under the pressure of environmental factors and had developed a highly optimized adaptations designed to reduce this pressure. An example of such adaptation are mollusc shells (Mollusca), which first appeared in the Cambrian fossil records (ca. 500 million years ago), the primary function of which since that time is to protect the animal inside against predators. Despite the fact that the shell is made of relatively fragile components (calcium carbonate in aragonite and/or calcite form), it has remarkable mechanical properties. This is mainly due to its hierarchical structure and presence of inclusions of organic matter, which significantly increase its resistance to external forces. Currently, researchers are seeking a way to produce materials with similar attributes forging a hierarchical construction of the shell and creating mineralorganic composite materials, so that it may be possible to produce such materials in the future for a widespread use.

#### LITERATURA

- ATKINS C. J., PEEL J. S., 2008. Yochelcionella (Mollusca, Helcionelloida) from the lower Cambrian of North America. Bull. Geosci. 83, 23-38.
- BANDEL K., 1990. Shell structure of the Gastropoda excluding the Archaeogastropoda. [W:] Skeletal Biomineralization: Patterns Processes and Evolutionary Trends. Volume I. CARTER J. G. (red.). Van Nostrand Reinolds, New York, 117-134. BAOHUA J., GAO H., 2004. Mechanical properties of
- nanostructure of biological materials. J. Mech. Phys. Solids 52, 1963-1990.
- BARTHELAT F., RIM J. E., ESPINOSA H. D., 2009. A review on the structure and mechanical properties of mollusk shells. perspectives on synthetic biomimetic materials.<sup>1</sup> [W:] Applied Scanning Probe Methods XIII. Biomimetics and Industrial Applications. BHUSHAN B., FUCHS H. (red.). Springer, 17-44.
- BENGTSON S., MORRIS S. C., 1992. Early radiation of biomineralizing phyla. [W:] Origin and Early Evolution of the Metazoa. LIPPS J. H., SIGNOR P. W. (red.). Plenum Press, New York, 447-481.
- Bowen C. E., TANG H., 1996. Conchiolin-protein in aragonite shells of mollusks. Comp. Biochem. Physiol. 115A, 269-275. CARTER J. G., BANDEL K., DE BUFFRÉNIL V., CARLSON S.,
- CASTANET J., DALINGWATER J., FRANCILLON-VIEILLOT

H., GÉRAUDIE J., MEUNIER F. J., MUTVEI H., DE RIC-QLÈS A., SIRE J. Y., SMITH A., WENDT J., WILLIAMS A., ZYLBERBERG L., 2013. Glossary of skeletal bio-mineralization. [W:] Skeletal Biomineralization: Patterns, Processes and Evolutionary Trends. CARTER J. G. (red.). American Geophysical Union, 33-352.

- CHATEIGNER D., HEDEGAARD C., WENK H. R., 2000. Mollusc shell microstructures and crystallographic textures. J. Struct. Geol. 22, 1723-1735.
- CHAVAN A., 1969. Lucinacea. [W:] Treatise on Invertebrate Paleontology. MOORE R. C. (red.). New
- York 2, 491-517. CHECA A., 2000. A new model for periostracum and shell formation in Unionidae (Bivalvia, Mollusca). Ťissue Cell 32, 405-416.
- CHEN P. Y., LIN A. Y. M., LIN Y. S., SEKI Y., STOKES A. G., PEYRAS J., OLEVSKY E. A., MEYERS M. A., MCK-ITTRICK J., 2008. Structure and mechanical properties of selected biological materials. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. 1, 208-226.
- CLEGG W. J., KENDALL K., ALFORD N., BUTTON T. W., BIRCHALL J. D., 1990. A simple way to make tough ceramics. Nature 347, 6292, 455-457.
   CURREY J. D., 1977. Mechanical Properties of Moth-er of Pearl in Tension. Proc. B Royal Soc. 196, 442,462
- 443-463.

- DYDUCH-FALNIOWSKA A., PIECHOCKI A., 1993. Mięcza*ki (Mollusca) – Małże (Bivalvia)*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- DZIK J., 2003. Systematyka organizmów. [W:] Dzieje życia na Ziemi. DZiK J. (red.). Wydawnictwo Na-ukowe PWN, Warszawa, 457-492.
- ESPINOSA H. D., JUSTER A. L., LATOURTE F. J., LOH O. Y., GREGOIRE D., ZAVATTIERI P. D., 2010. Tablet-level origin of toughening in abalone shells and translation to synthetic composite materials. Nature Commun. 2, 173.
- FUTUYMA D. J. 2008. Koewolucja: rozwijanie interak-cji międzygatunkowych. [W:] Ewolucja. FUTUY-MA D. J. (red.). Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 437-456. Furuhashi T., Schwarzinger C., Miksik I., Smrz M.,
- BERAN A., 2009. Molluscan shell evolution with review of shell calcification hypothesis. Comp. Biochem. Physiol. B 154, 351-371.
- GRÉGOIRE C., 1961. Structure of the conchiolin cases of the prisms in Mytilus edulis Linne. J. Biophys. Biochem. Cytol. 9, 395-400.
- GRÉGOIRE C., 1972. Structure of the molluscan shell. Chem. Zool. 2, 45-102.
- HARPER E. M., 1994. Are conchiolin sheets in corbulid bivalves primarily defensive? Palaeontology 37, 551-578.
- HASZPRUNAR G., SCHANDER C., HALANYCH K. M., 2008. Relationships of higher molluscan taxa. [W:] Phylogeny and Evolution of the Mollusca. PON-DER W. F., LINDBERG D. R. (red.). California Scholarship Online, California, 19-32.
- HEDEGAARD C., 1997. Shell structures of the recent Vetigastropoda. J. Moll. Stud. 63, 369-377.
- HOU D. F., ZHOU G. S., ZHENG M., 2004. Conch shell structure and its effect on mechanical behav-iors. Biomaterials 25, 751-756.
   ISHIKAWA M., KASE T., 2007. Multiple predatory drill
- holes in Cardiolucina (Bivalvía: Lucinidae): *Effect of conchiolin sheets in predation.* Palaeo-geogr. Palaeoclim. Palaeoecol. 254, 508-522.
- JACKSON D. J., MCDOUGALL C., WOODCROFT B., MOASE P., ROSE R. A., KUBE M., REINHARDT R., ROKHSAR D. S., MONTAGNANI C., JOUBERT C., PIQUEMAL D., DEGNAN B. M., 2010. Parallel evolution of nacre building gene sets in molluscs. Mol. Biol. Evol. 27, 591-608. JURA C., 2005. Gromada: małże – Bivalvia. [W:]
- Bezkręgowce Podstawy morfologii funkcjonalnej, systematyki i filogenezy. JURA C. (red.). Wy-dawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 673-686.
- KATTI K. S., KATTI D. R., MOHANTY B., 2010. Biomi*metic lessons learnt from nacre.* [W:] *Biomimetics Learning from Nature.* MUKHERJEE A. (red.). Tech Rijeka, 193-216.
- KOBAYASHI Í., KAMIYA H., 1968. Submicroscopic ob servations on the shell structure of Bivalvia. III. Genus Anadara. J. Geol. Soc. Jap. 74, 351-362. KOSNIK M. A., ALROY J., BEHRENSMEYER A. K., FÜRSICH
- F. T., Gastaldo R. A., KIDWELL S. M., KOWALEWS-KI M., PLOTNICK R. M, ROGERS R. R., WAGNER P. J., 2011. Changes in shell durability of common marine taxa through the Phanerozoic: evidence for biological rather than taphonomic drivers. Paleobiology 37, 303-331. KOUCHINSKY A. V., 1999. Shell microstructures of the
- Early Cambrian Anabarella and Watsonella as new evidence on the origin of the Rostrocon-chia. Lethaia 32, 173-180.
- KREBS C. J., 2011. Ewolucja i "wyścig zbrojeń". [W:] Ekologia. KREBS C. J. (red.). Wydawnictwo Na-ukowe PWN, Warszawa, 27-28.

- MARIN F., LUQUET G., 2004. General Palaeontology (Palaeobiochemistry): Molluscan shell proteins. Compt. Rend. Palevol 3, 469-492.
- MCROBERTS C. A., 2001. Triassic bivalves and the initial marine Mesozoic revolution: A role for
- mutu marine Mesozoic revolution: A role for predators? Geology 29, 359-362.
  MEYERS M. A., YU-MIN L. A., CHEN P. Y., MUYCO J., 2008. Mechanical strength of abalone nacre: Role of the soft organic layer. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. 1, 75-85.
  MEYERS M. A., CHEN P. Y., LOPEZ M. I., SEKI Y., LIN A. Y. M., 2011. Biological materials: A materials
- Y. M., 2011. Biological materials: A materials science approach. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. 4, 626-657
- MIZERSKI W., 2005. Gazy, ciecze, ciała stałe. [W:] Tablicze fizyczno-astronomiczne. MIZERSKI W. (red.). Wydawnictwo Adamantan, Warszawa, 57-
- PAULA DE S. M., SILVEIRA M., 2009. Studies on molluscan shells: Contributions from microscopic and analytical methods. Micron 40, 669-690.
- PIECHOCKI A., 2009. Gromada: Małże Bivalvia. [W:] Zoologia – Bezkręgowce Tom I. BŁASZAK C. (red.). Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 508-552.
- POKRYSZKO B., 2009: Podtyp: Muszlowce Conchifera. [W:] Zoologia – Bezkręgowce Tom I. Bła-szak C. (red.). Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 425-426.
- POPOV S. V., 1986. Composite prismatic structure in bivalve shell. Acta Palaconthol. Pol. 31, 3-28.
- RAFIŃSKI J., 2002. Badanie przebiegu filogenezy. [W:] Zarys mechanizmów ewolucji. Krzanow-SKA H., ŁOMNICKI A. (red.). Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 295-334. Rim J. E., Zavattieri P., Juster A., Espinosa H. D.,
- 2011. Dimensional analysis and parametric studies for designing artificial nacre. J. Mech. Behav. Biomed. Mat. 4, 190-211.
- SALINAS C., KISAILUS D., 2013. Fracture Mitigation Strategies in Gastropod Shells. JOM 65, 474-480.
   SCHERHOLZ M., REDL E., WOLLESEN T., TODT C., WAN-
- NINGEREMAIL A., 2013. Aplacophoran Mollusks Evolved from Ancestors with Polyplacophoran-like Features. Curr. Biol. 23, 2130-2134. SIMKISS K., WILBUR K. M., 1989. Biomineralization.
- Cell Biology and Mineral Deposition. Oxford University Press, New York. TAYLOR J. D., 1973. The structural evolution of the
- bivalve shell. Palaconthogy 16, 519-534. TAYLOR J. D., LAYMAN M., 1972. The mechanical prop-
- erties of Bivalve (Mollusca) shell structure. Palaeonthogy 15, 73-87. TAYLOR J. D., KENNEDY W. J., HALL A., 1969. The shell
- structure and mineralogy of the Bivalvia. In*trodution. Nuculacea – Trigoniacea.* Bull. Brit. Mus. Zool. 3 Suppl., 1-125.
- Vendrasco M. J., Porter S. M., Kouchinsky A. V., Li G., Fernandez C. Z., 2010. Shell microstructures in early Mollusks. Festivus 92, 43-54.
- VINCENT J. F. V., BOGATYREVA O. A., BOGATYREV N. R., BOWYER A., PAHL A. K. 2006. *Biomimetics its* practice and theory. J. Royal Soc. Interf. 3, 471-482
- URBAŃSKI J., 1989. Gromada: Bivalvia (Lamellibranchiata, Acephala, Pelecypoda) – małże (blasz-koskrzelne). [W:] Zoologia – Bezkręgowce Tom *I Część trzecia*. GRABDA E. (red.). Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 805–851.
- ZUSCHIN M., STANTON R. J., 2001. Experimental Measurement of Shell Strength and its Taphonomic Interpretation. Palaios 16, 161-170.