

УДК 549:553.5(59)

ЗАГАДКА НАУТИЛУСА. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЕГО РАКОВИНЫ

© 2018 г. Д. А. Петроченков¹, А. А. Велигжанин², Д. И. Фрей³, А. А. Чернышов²

¹ Российский государственный геологоразведочный университет, Москва, Россия
e-mail: p-d-a@mail.ru

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия
e-mail: alfred.chernyshov@gmail.com

³ Институт океанологии им. П. П. Ширшова РАН, Москва, Россия
e-mail: dima.frey@gmail.com

Поступила в редакцию 12.07.2016 г.

Раковины Наутилуса Помпилия исследованы рентгеноструктурными (РКФА) и электронно-микроскопическими (РЭМ, ПЭМ) методами. Структура раковин на нанометровом уровне изучена методами рентгеновской дифракции (XRD) и малоуглового рассеяния на синхротронном источнике (SAXS). Определен минеральный состав раковин, (мас.%): арагонит – 98–99, органическое вещество (конхиолин) – около 1, стронцианит – 1, кальцит – 0.5. Из элементов-примесей фиксируются: Na, Mg, Al, K, Si, Fe, P, S, Zn, Sr, Ba, Cl. Пластинчатые слои состоят из кристаллов арагонита шириной 5–10 мкм и толщиной 0.5–1 мкм, призматические – имеют длину 7–12 мкм и толщину 1–3 мкм. Методами XRD и SAXS установлено, что слои арагонита образованы бездефектными монокристаллами, не содержащими внутренней структурированности. Конхиолин раковин представляет полимер, образованный системой параллельных волокон, упакованных с шагом около 100 нм и не имеющих продольной структурированности. Предполагается, что уникальная структура раковин наутилуса определила существование подкласса Nautiloidea на протяжении 500 млн лет и их сохранность в ископаемом состоянии более 100 млн лет.

DOI: 10.7868/S0030157418010057

ВВЕДЕНИЕ

Наутилусы образуют подкласс Nautiloidea, который относится к классу Cephalopoda (головоногие). Nautiloidea известны с позднего кембрийского периода – 500 млн лет! Существование Nautiloidea на протяжении столь долгого периода остается загадкой. Современный Наутилус Помпилия (*Nautilus Pompilius*) живет в небольшом районе на стыке Тихого и Индийского океанов – Филиппины, Индия и Новая Гвинея. Наутилусы – небольшие донные животные, раковина которых не превышает 20 см в диаметре. Они питаются ракообразными и моллюсками, а также падалью. Мясо наутилусов употребляется в пищу, а раковины всегда ценились за качественный перламутр [2].

Nautiloidea имеют двусторонне симметричную раковину (рис. 1), разделенную перегородками на камеры. Раковина имеет сложное строение и состоит из арагонита и конхиолина [3]. Ее стенки образованы тремя последовательными слоями. Наружный слой имеет незначительную толщину и состоит из органического вещества – конхиолина.

Средний слой образован призматическими кристаллами арагонита, ориентированными перпендикулярно поверхности стенки раковины. Внутренний слой, составляющий основную часть раковины, состоит из тонких пластинчатых кристаллов арагонита, образующих последовательные слои, параллельные поверхности раковины. Перегородки раковин состоят только из пластинчатых слоев арагонита. Конхиолин помимо образования наружного слоя стенки раковины, обволакивает кристаллы арагонита, играет роль цементирующего вещества, усиливая прочность раковины.

Органическое вещество – конхиолин не устойчив и быстро разлагается. Не является устойчивым минералом и арагонит, переходя в процессе диагенеза морских осадков и в экзогенных условиях в кальцит. Однако раковины наутилуса могут сохраняться в ископаемом состоянии без существенных изменений на протяжении более 100 млн лет, что является загадкой.

В статье приведены результаты исследований строения раковины наутилуса, включая нанометровый уровень.

МЕТОДИКА

Исследования раковин наутилусов проведены на кафедре геммологии МГРИ-РГГРУ, ФГУП “ВИМС”, ИГЕМ (РАН) и НИЦ “Курчатовский Институт” и включали определение микротвердости, плотности, люминесценции, описание прозрачных шлифов, определение химического состава, электронно-микроскопические исследования. Структура раковины на нанометровом уровне изучалась методом рентгеновской дифракции (XRD) и малоуглового рассеяния (SAXS) на синхротронном источнике.

Количественное определение химического состава раковины наутилуса выполнено методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА). Минеральный состав определялся рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА) на установке “X’RetroPRO”. Электронно-микроскопическое изучение образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) “Эмма-2” и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) “Tesla BS-301”, оснащенный рентгеновским спектрометром с дисперсией по энергии, позволяющим определить элементный состав от Mg до U. Микротвердость определялась на микротвердометре “ПМТ-3” с нагрузкой весом 50 г и выдержкой 15 сек. Люминесценция изучалась под ультрафиолетовой лампой “MULTISPEC System Eickhorst” с $\lambda=254$ и 365 нм. Описание прозрачных шлифов проводилось под микроскопом “Полам Р-112”.

Структура раковины исследована методами XRD и SAXS в 2D геометрии на пучке синхротронного излучения. Рассеяние регистрировалось в интервале переданных импульсов $q=0.03-60 \text{ nm}^{-1}$, что позволяет выявить структурные особенности размером 0.1–200 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изученная раковина наутилуса имела 3 оборота и диаметр 183 мм (рис. 1 а). Внешняя поверхность гладкая, белого цвета, с характерными коричневыми полосами. Блеск матовый. Внутри раковина разделена перегородками на 37 камер. Внутренняя поверхность стенок и перегородок ровная с перламутровым блеском (рис. 1 б). Толщина стенок раковины около 1 мм, перегородок – от 0.1 до 0.8 мм равномерно увеличивается к устью. Плотность, замеренная гидростатическим методом, внешней стенки в среднем составляет 2.61 г/см^3 , внутренней – 2.58 г/см^3 , а перегородок камер возрастает до 2.66 г/см^3 , что ниже, чем для арагонита – 2.94 г/см^3 . Внешняя и внутренняя поверхности раковины не люминесцируют. При длине волны 254 нм зеленым цветом светится центральная часть стенки раковины. При длине волны 366 нм свечение усиливается.

Микротвердость различных частей раковины наутилуса существенно различается. Минимальная микротвердость фиксируется для конхиолинового слоя. Для внешней стороны стенки, имеющей матовый блеск (рис. 1 а), она колеблется от 153 до 182 мгс/мм² и зависит от толщины слоя и насыщенности его кристаллами арагонита. Внутренняя сторона стенки с перламутровым блеском (рис. 1 б) имеет микротвердость 276 мгс/мм². Микротвердость призматического арагонитового слоя, расположенного под конхиолиновым – 225 мгс/мм², а пластинчатого возрастает до 280 мгс/мм². Микротвердость торцевой поверхности стенки – 236 мгс/мм².

Для сравнения была замерена микротвердость кристаллов арагонита из натечных пещерных образований. Она составила в среднем 233 мгс/мм². Отметим, что твердость арагонита по шкале Мооса – 3.5–4 и зависит от ориентировки, дефектности кристалла, содержания элементов-примесей. Стенки и перегородки раковины при относительно

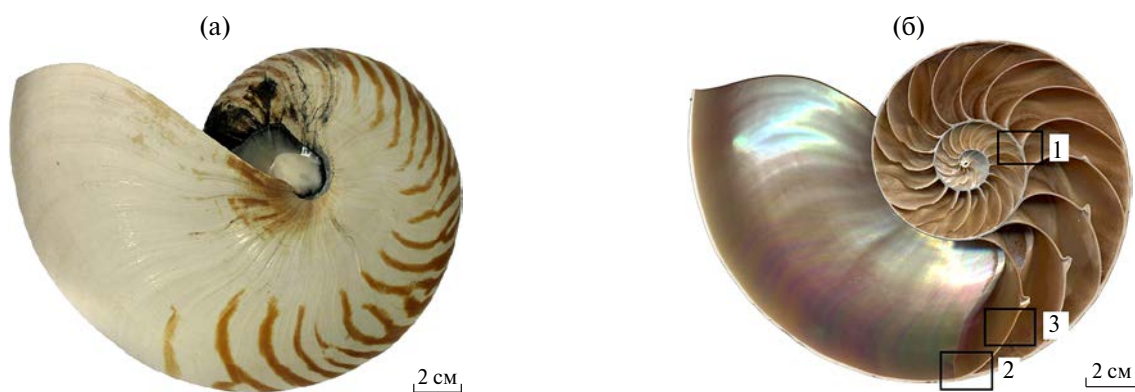


Рис. 1. Раковина Наутилуса Помпилия (а) и ее внутреннее строение (б). 1 – внутренняя стенка в начальных оборотах, 2 – внешняя стенка около устья, 3 – перегородка камеры.

Таблица 1. Химический состав раковины наутилуса по данным РФА

Образец	Содержание компонента, мас.%											
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	ППП
Перегородка	0.15	0.07	0.17	0.23	0.03	53.39	0.02	0.007	0.03	0.04	0.06	43.36
Стенка	0.15	0.09	0.20	0.31	0.03	54.09	0.02	0.007	0.05	0.10	0.10	42.95

Таблица 2. Содержание элементов-примесей в раковине наутилуса по данным РФА

Образец	Содержание элемента, мг/кг ($\times 10^{-4}$ мас.%)										
	Zn	Sr	Ba	Cl	V	Cu	Rb	U	Th	Y	As
Перегородка	22	1324	<10	2694	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Стенка	20	1223	33	3487	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

низкой твердости разламываются и растираются в порошок с большим трудом.

Общий объем раковины наутилуса диаметром 160 мм, определенный гидростатическим методом, – 623 см³. Общий объем стенок и перегородок раковины, полученный расчетным путем (объем = вес/плотность) – 69 см³. Таким образом, свободное пространство внутри раковины – 554 см³ или 89% от ее общего объема. При увеличении размера раковины увеличивается относительный процент свободного пространства внутри неё. Так, раковина диаметром – 185 мм имеет свободное пространство – 91%, а диаметром 105 мм – 83%.

По данным РКФА перегородка наутилуса состоит из мас. %: арагонита – 99, органического вещества – около 1, фиксируется кальцит. Близкий минеральный состав имеет и стенка раковины, мас. %: арагонит – 98, стронцианит – 1, органическое вещество – 1 и кальцит – около 0.5. Считается, что моллюск синтезирует арагонит и органическое вещество, следовательно, можно предположить, что кальцит и стронцианит являются вторичными минералами, образовавшимися в результате перекристаллизации арагонита.

Кальцит имеет с арагонитом один химический состав, но различную структуру. Кальцит является более устойчивой модификацией и часто образует параморфозы по арагониту. Для арагонита характерно присутствие стронция. Стронциевая разновидность арагонита известна как цейрингит, при увеличении содержания стронция она может переходить в стронцианит.

По данным РКФА органическое вещество в изученной раковине может быть как кристаллическим, так и аморфным. Учитывая данные РФА (табл. 1, 2) возможно присутствие кристаллической

разновидности с химической формулой CO(NH₂)NHNH₃Cl (Hydrogensemicarbazide Chloride).

Химический состав перегородки и стенки наутилуса близок (табл. 1, 2). Отметим наряду с высокими содержаниями CaO и ППП (потери при прокаливании) отражающими карбонатный состав раковины, повышенные содержания Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, а в стенке раковины еще P₂O₅ и S – около 0.10 мас. %. Часть SiO₂ привнесена в процессе растирания раковины в яшмовой ступке при подготовке пробы. Из элементов-примесей фиксируются высокие содержания (более 0,1 мас. %) Sr и Cl и повышенные (более 0.001 мас. %) Zn, а в стенке раковины и Ba (табл. 2). На относительно разнообразный химический состав раковины наутилуса, несомненно, оказала влияние агрессивная среда – морская вода.

Внешняя стенка раковины в области жилой камеры имеет зональное строение (рис. 2 а). В поперечном сечении можно выделить непрозрачную внешнюю часть белого цвета и внутреннюю просвечивающую с желтоватым оттенком с очень тонким краевым слоем, имеющим перламутровую поверхность. В шлифе, отмеченная зональность, проявлена достаточно отчетливо (рис. 2 б, 3). Внешний слой 1 (конхиолиновый) шириной 0.2 мм имеет аморфную структуру и зональную окраску (рис. 3 а). Контакт с внутренним слоем четкий. Вдоль него проходит узкая (0,02 мм) темная полоса – слой 2 (призматический) с невыраженной в шлифе структурой (рис. 3 б). Основная часть стенки – слой 3 (пластинчатый), шириной 0,7 мм со слабо проявленной параллельно-пластинчатой структурой (рис. 3 б, 3 в). Внешний слой 4 шириной 0.05 мм имеет цветную интерференционную окраску при

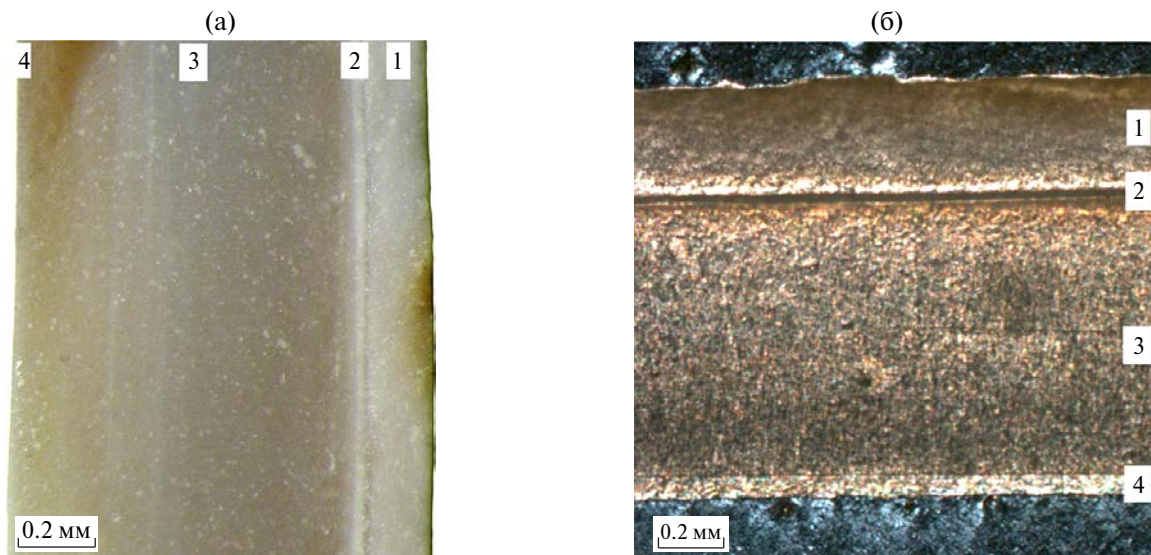


Рис. 2. Фрагмент стенки раковины (а) и прозрачный шлиф (б). Николи X. 1–4 – номер слоя.

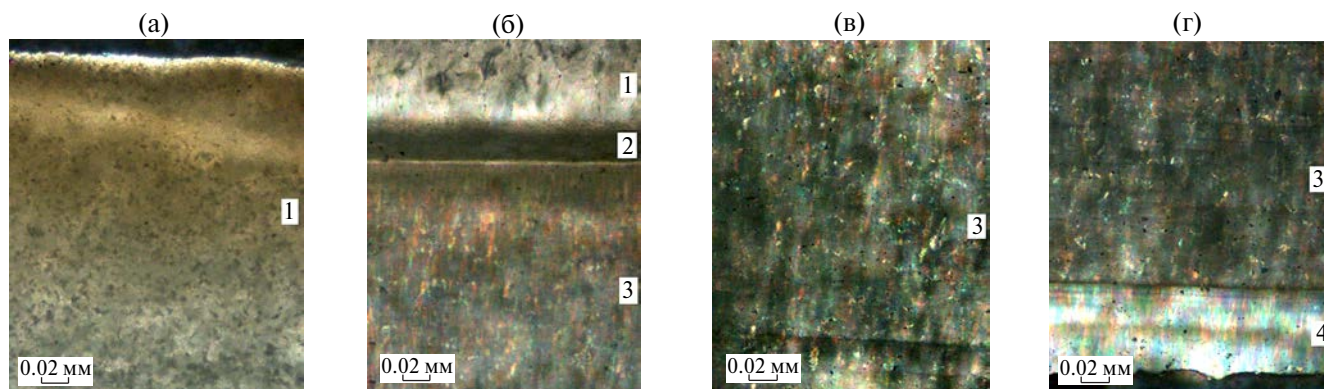


Рис. 3. Прозрачный шлиф. Фрагменты детализации (а-г) рис. 2 б. Николи X. 1–4 – номер слоя.

скрещенных николях, указывающую на преимущественно кристаллическую структуру (рис. 3 г). Внутренние и внешние слои имеют один угол угасания – 45° .

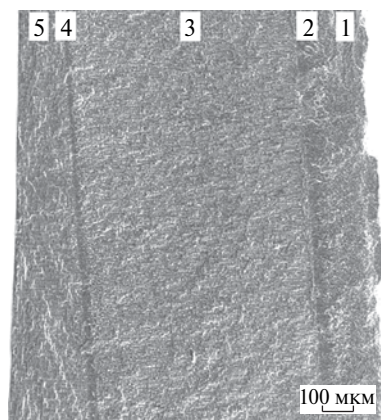


Рис. 4. Общий вид внешней стенки раковины. РЭМ. Слои: 1, 4 – конхиолиновые, 2 – призматический, 3 – пластинчатый, 5 – фрагмент перегородки, пластинчатый слой.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В изученном фрагменте стенки раковины выделяются слои: 1 – конхиолиновый, 2 – призматический, 3 – пластинчатый, образующий основную часть раковины, 4 – конхиолиновый, 5 – фрагмент перегородки раковины, состоящий из пластинчатого слоя (рис. 4). Конхиолиновый слой 1 шириной 150–180 мкм имеет аморфную и скрытокристаллическую структуру (рис. 5). Скрытокристаллическая структура проявлена в центральной части слоя. Отдельные зерна имеют изометрическую форму и размер 1.5–5 мкм, плотно уложены, с незначительным количеством мелких пор. Спектрограмма внешней части слоя фиксирует, помимо высоких содержаний Ca, низкие – Al и P (рис. 5 б), в центральной части фиксируется только Ca.

Арагонитовый призматический слой 2 шириной около 50 мкм (рис. 6 а). Форма и размер кристаллов проявлена на данном сколе недостаточно

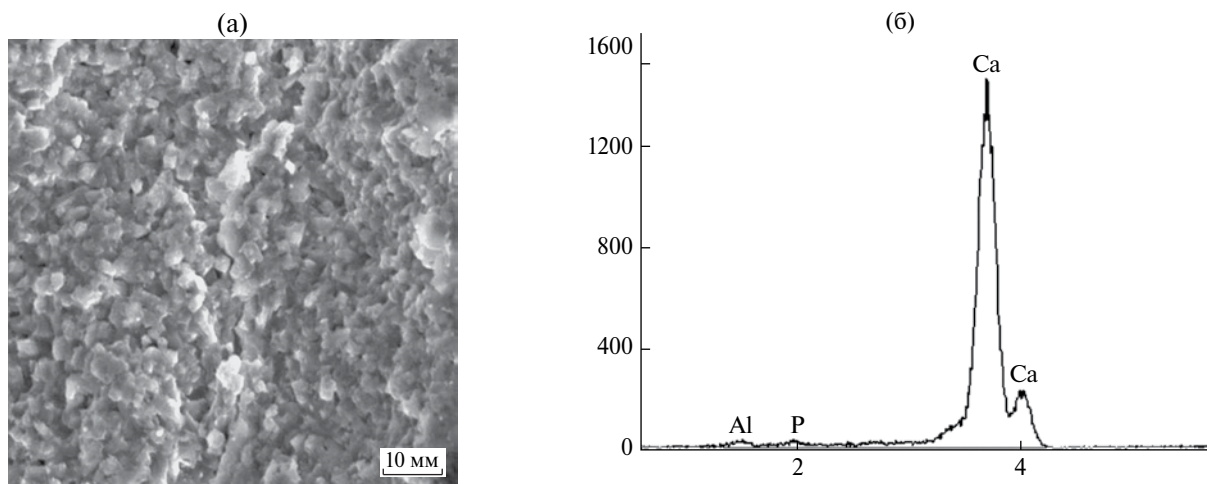


Рис. 5. Структура конхиолинового слоя 1 (а) и его спектрограмма (б). РЭМ.

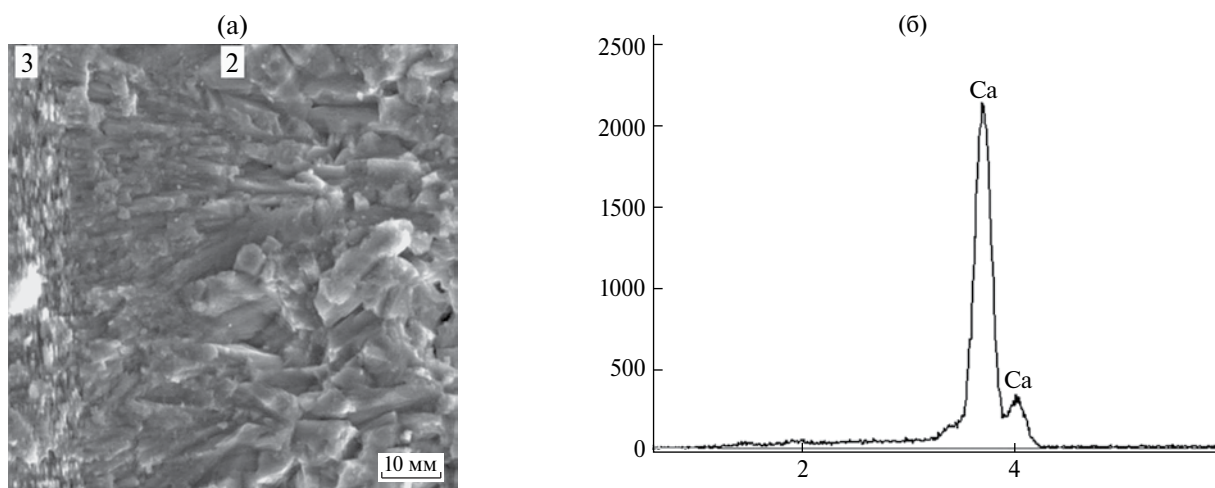


Рис. 6. Структура призматического арагонитового слоя 2 на контакте с пластинчатым 3 (а) и его спектрограмма (б). РЭМ.

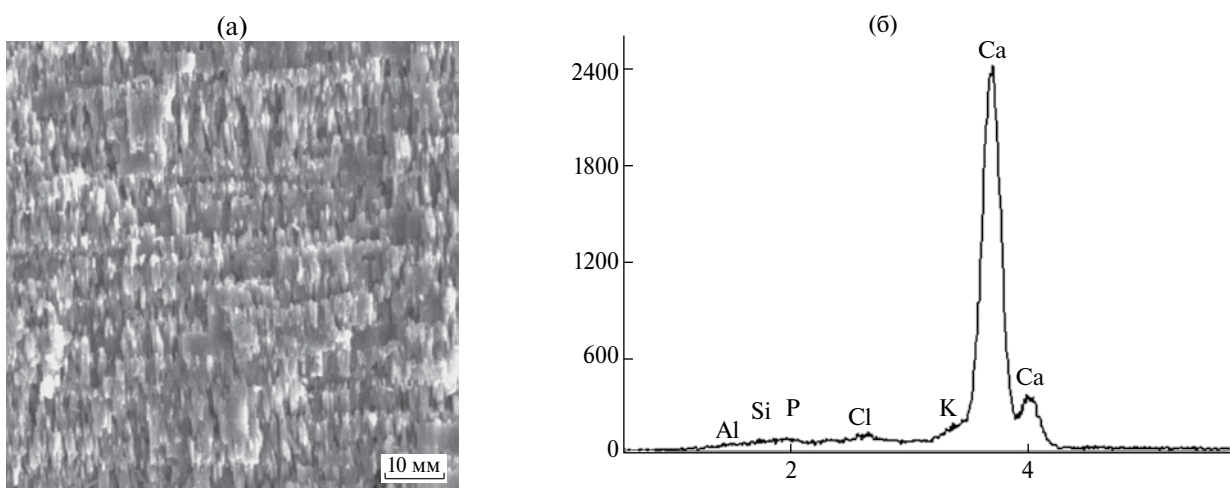


Рис. 7. Структура пластинчатого арагонитового слоя 3 (а) и его спектрограмма (б). РЭМ.

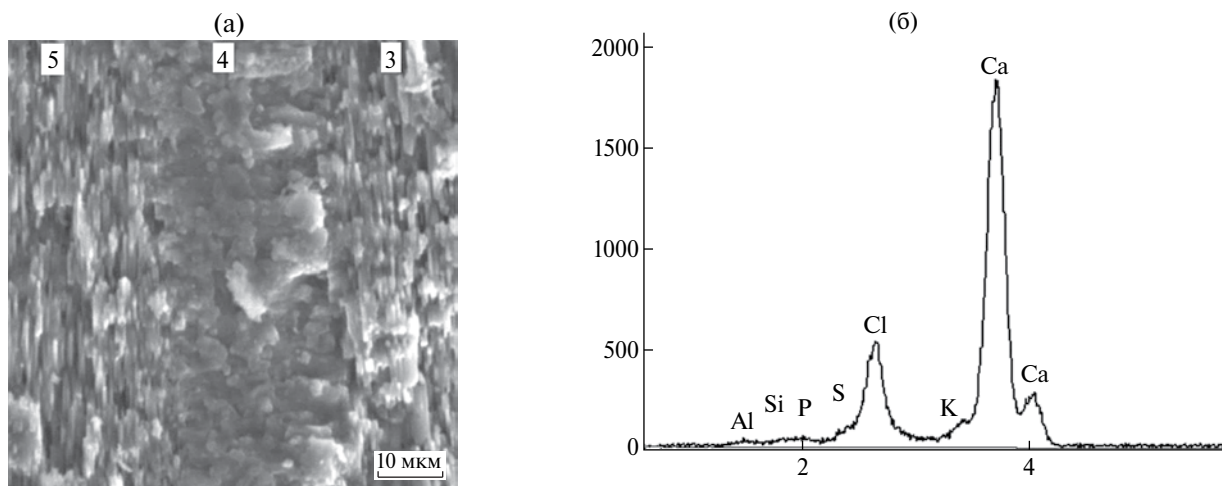


Рис. 8. Структура конхиолинового слоя 4 на контакте с пластинчатыми слоями стенки 3 и перегородки 5 (а) и его спектрограмма (б). РЭМ.

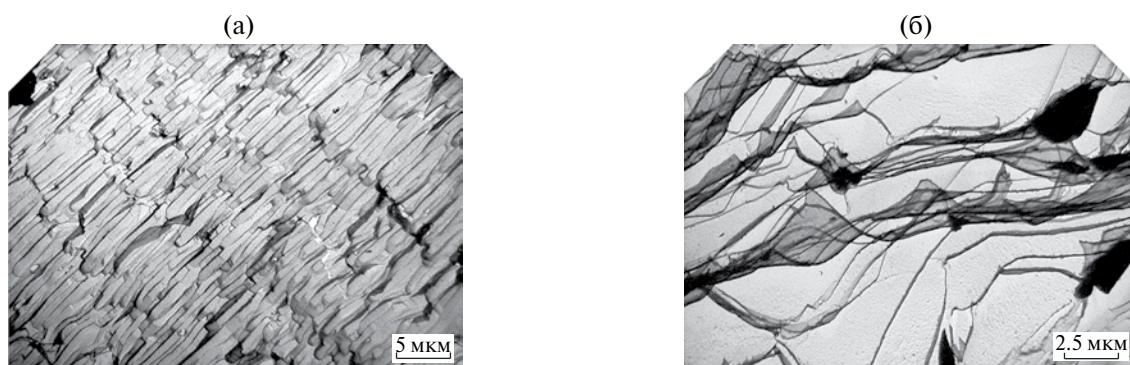


Рис. 9. Пластинчатый слой поперек (а) и под наклон (б) к напластованию. ПЭМ.

четко. Наиболее крупные из них достигают по длине 12 мкм, при ширине 3 мкм. Ориентированы кристаллы перпендикулярно плоскости стенки камеры. Спектрограмма фиксирует в слое только содержания Ca (рис. 6 б).

Арагонитовый пластинчатый слой имеет однородную структуру (рис. 7 а). Он состоит из плотно уложенных пластин шириной 7–10 мкм и толщиной около 1 мкм. Пластины образуют нечётко выраженные колонны, перпендикулярные плоскости перегородки. Спектрограмма фиксирует в слое помимо высоких содержаний Ca низкие K, Cl, P, Si и Al (рис. 7 б). Заканчивается слой узким 25 мкм, скрытокристаллическим конхиолиновым слоем 4 (рис. 8 а). Спектрограмма фиксирует в нем из элементов-примесей: K, Cl, S, P, Si и Al (рис. 8 б).

Перегорodka на участке срастания с внешней стенкой раковины состоит из арагонитового пластинчатого слоя (рис. 8 а). Пластины плотно сросшиеся, их размер по ширине около 15 мкм, при толщине 1.5 мкм. Спектрограмма фиксирует в слое только содержания Ca.

По данным ПЭМ пластинчатый слой образован плотно сросшимися кристаллами арагонита шириной 5–7 мкм и толщиной 0.5–1 мкм (рис. 9 а). Кристаллы образуют относительно протяженные наслаивающиеся друг на друга слои с ровной поверхностью, хорошо видимой при косой проекции (рис. 9 б). В слое присутствует конхиолин, цементирующий кристаллы арагонита, выравнивая их поверхности. Структура призматического слоя проявлена неотчетливо, что обусловлено присутствием большого количества конхиолина (рис. 10). Конхиолиновый слой имеет ячеистую поверхность. Размер округлых обособлений от 0.3 до 4 мкм, крупные обособления включают мелкие (рис. 11).

Исследования структуры раковины методом XRD и SAXS показали, что слои арагонита образованы бездефектными монокристаллами, не содержащими внутренней структурированности. В малоугловой области основное рассеяние происходит на биополимерной пленке конхиолина. Это рассеяние, ранее с помощью SAXS не наблюдавшееся, сильно анизотропно. Тип анизотропии

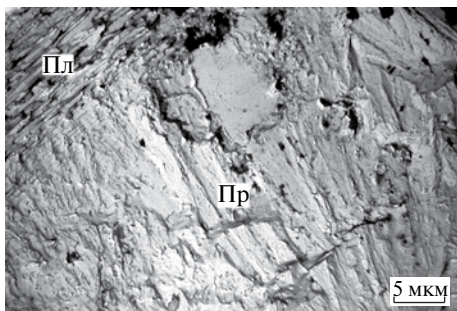


Рис. 10. Призматический слой (Пр) на контакте с пластинчатым (Пл). ПЭМ.

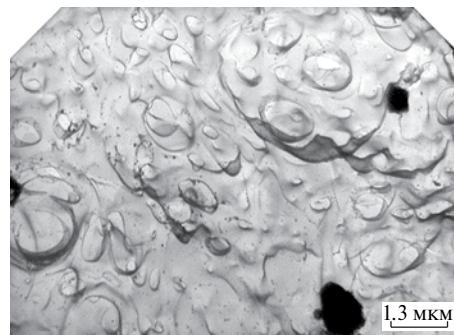


Рис. 11. Структура конхиолинового слоя. ПЭМ.

соответствует одномерной мезоструктуре полимера, образованной системой параллельных волокон, упакованных с шагом около 100 нм и не имеющих продольной структурированности [1]. Исследования также показали, что разориентация кристаллов арагонита в слоях составляет 35° , что близко к полученным ранее данным 40° [8].

Таким образом, стенки и перегородки раковины наутилуса представляют композит, состоящий из плотно упакованных кристаллов арагонита, покрытых тонким слоем биополимера, что аналогично кирпичной кладке. Такая конструкция увеличивает прочность на разлом по сравнению с кристаллами арагонита на три порядка! Специалисты по биомимикрии работают над созданием искусственного материала со структурой, подобной раковинам наутилуса и с такой же прочностью, но пока не добились желаемых результатов [6, 9].

В ряде ранних работ [6, 7] наблюдалось, что кристаллы арагонита в раковинах моллюсков имеют внутреннюю структуру в виде глобул со средним размером 32 нм. Нашими электронно-микроскопическими исследованиями также была установлена глобулярная структура пластинчатых кристаллов арагонита в отдельных раковинах аммонитов из готеривских отложений – около 125 млн лет [4]. Исследования методом SAXS подтвердили этот вывод и установили размер глобулярных частиц в интервале 8–40 нм.

С учетом результатов последних исследований [1] можно сделать вывод, что глобулярная структура кристаллов арагонита в ископаемых раковинах связана с начальной стадией их разрушения. В дальнейшем происходит замещение глобул арагонита преимущественно кальцитом или апатитом с сохранением первоначальной пластинчатой структуры слоев. На последующих этапах диагенеза морских отложений первоначальная структура раковин полностью утрачивается, при этом даже у девонских аммонитов и наутилусов, возраст которых около 380 млн лет, отчетливо сохраняется их контур [5]. Полученные результаты позволяют

предположить, что уникальная структура раковин наутилуса определила существование подкласса Nautiloidea на протяжении 500 млн лет и их сохранность в ископаемом состоянии более 100 млн лет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велигжанин А.А., Петроченков Д.А., Храмов Е.В. и др. Исследование перламутрового слоя раковины наутилуса методом рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния на синхротронном источнике // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 2. С. 47–54.
2. Ершов В. Е. Чарующий мир раковин. М.: Дельта, 2005. 152 с.
3. Михайлова И.А., Бондаренко О. Б. Палеонтология. Ч. 1. М.: МГУ, 1997. 448 с.
4. Петроченков Д. А. Минералогические и структурные особенности ископаемого перламутра раковин аммонитов // Изв. вузов. Геология и разведка. 2007. № 4. С. 84–86.
5. Петроченков Д. А. Геммологические аспекты верхнедевонских ювелирно-поделочных аммонитов Марокко. Доклады XII Международной научно-практической конференции “Новые идеи в науках о Земле”. Т. 1. М.: МГРИ-РГГРУ, 2015. С. 321–322.
6. Li X., Chang W.-C., Chao Y.J. et al. Nanoscale structural and mechanical characterization of a natural nanocomposite material: the shell of red abalone // Nano Letters. 2004. V. 4. № 4. P. 613–617.
7. Luz G.M., Mano J. F. Biomimetic design of materials and biomaterial inspired by the structure of nacre // Phil. Trans. R. Soc. A 2009 367, doi: 10.1098/rsta.2009.007. Published 15 March 2009. P. 1587–1605.
8. Olson I.C., Kozdon R., Valley J.W., Gilbert P. U. Mollusk shell nacre ultrastructure correlates with environmental temperature and pressure // J. Am Chem. Soc. 2012. 134. P. 7351–7358.
9. Chen R., Wang C., Huang Y., Le H. An efficient biomimetic process for fabrication of artificial nacre with ordered-nanostructure // Materials science & Engineering C 28.2008. P. 218–222.

The Riddle of Nautilus. Structural Peculiarities of Structure of its Shell

D. A. Petrochenkov, A. A. Veligzhanin, D. I. Frey, A. A. Chernyshov

The shells of Nautilus Pompilius are investigated by roentgeno-structural (XPD), electronic-microscopic (SEM, TEM) methods. A structure of the shell has been investigated X-ray diffraction (XRD) and small angle X-ray scattering using the synchrotron source (SAXS). It was determined mineral composition of shells, (mas.%): aragonite – 98–99, organic substance (conchiolin) – about 1, strontianite – 1 and calcite – 0.5. Na, Mg, Al, K, Si, Fe, P, S, Zn, Sr, Ba, Cl are fixed from element-admixtures. Laminated layers consist from aragonite crystals with width 5–10 mkm and thickness with 0.5–1 mkm, prismatic layers – length 7–12 mkm and thickness 1–3 mkm. It was established by methods of XRD and SAXS that the layers of aragonite were formed by without imperfect monocrystals no contained internal structuring. The conchiolin of shells presents polymer formed by a system, of parallel fibers, packed with a step about 100 nm and no available longitudinal structuring. It is supposed, that unique structure of shells of Nautilus has defined existence subclass Nautiloidea extent 500 mln. years and their safety in fossilized state more 100 mln. years.