

вались с помощью GPS. Все лунки полностью проходили почвенный покров и достигали подстилающих слоев, состоящих преимущественно из глин или суглинков. При опробовании почвенного воздуха производилось три 10-секундных замера концентрации ртути, усредненное значение которых было положено в основу выделения аномалий. Для определения фонового содержания были выполнены замеры содержания паров ртути на удалении от месторождения. По совокупности 15 замеров на различном удалении от района работ среднее фоновое содержание было принято за 20 нг/м³.

Статистически разброс концентраций ртути в пригрунтовой атмосфере всех 243 замеров составлял от 19 до 816 нг/м³ (в среднем 95 нг/м³) при стандартном отклонении 104 нг/м³. Отбраковка аномально высоких значений, связанных с техногенным влиянием, очень важна при статистической обработке наборов измерений. Таким статистически неверным, по данным наших замеров, является значение в 1 точке, расположенной вблизи отвала, обрабатываемой в прошлом столетии штольни (концентрация паров ртути 3616 нг/м³).

После отбраковки аномально высоких значений, связанных с антропогенным фактором, была построена карта концентраций паров ртути. Полученные данные свидетельствуют об общем повышенном фоне для района месторождения (рис. 3). Кроме того, был выделен ряд контрастных аномалий (значения в точках измерений более 100), положение которых в полной мере соответствует проекции на дневную поверхность кварцевых жил субширотного простирания, несущих золотое оруденение с повышенным содержанием ртути (рис. 4). В целом значения концентрации паров ртути над скрытыми рудными телами превышают фоновые более чем на порядок.

Таким образом, проведенная опытно-методическая газортутная съемка на площади Новолушниковского месторождения показала высокую эффективность при обнаружении скрытых рудных тел. Применение геохимических методов поиска с учетом их оперативности и низкой себестоимости может существенно облегчить поисковые работы на месторождениях цветных и благородных металлов, в рудах которых в той или иной степени проявлена ртутная минерализация.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин, В.А. Методические рекомендации по газортутному методу поисков рудных месторождений // В.А. Бабкин, В.П. Радзин, В.З. Фурсов. — М.: ИМГРЭ, 1985. — 128 с.
2. Геодинамика, магматизм и металлогения Кольвань-Томской складчатой зоны / Сотников В.И., Федосеев Г.С., Кунгурцев Л.В. и др. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999. — 227 с.
3. Геологическое строение и полезные ископаемые Западной Сибири. Т. II. Полезные ископаемые / Науч. ред. Н.А. Росляков, В.Г. Свиридов. ОАО «Новосибирскгеология». — Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1998. — 254 с.
4. Жеребцов, Ю.Д. Технология ртутнометрических поисков рудных месторождений / Ю.Д. Жеребцов, М.И. Политиков, В.Ю. Сикорский. — М.: Недра, 1992. — 176 с.
5. Критерии прогноза промышленного оруденения в рудном поле Имистер (Марокко) / Отв. ред. акад. РАН В.В. Ярмолюк. — Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 2013. — 272 с.

6. Росляков, Н.А. Минерагения области сочленения Салаира и Кольвань-Томской складчатой зоны / Н.А. Росляков, Ю.Г. Щербаков, Л.В. Алабин и др. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2001. — 243 с.
7. Рослякова, Н.В. Геохимические индикаторы при поисках и прогнозной оценке золотого оруденения // Геохимические поиски по первичным ореолам / Н.В. Рослякова, С.Б. Бортникова, Н.Е. Радостева и др. — Новосибирск: Наука, 1983. — С. 57–63.
8. Фурсов, В.З. Газортутный метод поисков месторождений полезных ископаемых / В.З. Фурсов. — М.: Наука, 1983. — 206 с.
9. Фурсов, В.З. Газовый процесс формирования наложенных ореолов месторождений на примере ртути / В.З. Фурсов. // Докл. РАН. — 1996. — № 3. — С. 390–392.
10. Фурсов, В.З. Ртутная атмосфера природных и антропогенных зон // Геохимия. — 1997. — № 6. — С. 644–652.
11. Фурсов, В.З. Возможности ртутнометрии / В.З. Фурсов. — М.: Изд-во ИМГРЭ, 1998. — 188 с.

© Неволько П.А., Фоминых П.А., 2017

Неволько Петр Александрович // nevolko@igm.nsc.ru
Фоминых Павел Андреевич // fominikhpa@igm.nsc.ru

УДК 549:553.5 (59)

Быстров И.Г. (ФГБУ «ВИМС»), Петроченков Д.А. (МГРИ-РГГРУ)

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАКОВИНЫ НАУТИЛУСА

*Приведены результаты детальных исследований строения раковины наутилуса комплексом минералого-аналитических методов, включающих оптическую микроскопию, рентгенографический (РКФА), электронно-микроскопический (РЭМ, ПЭМ) и электронно-зондовый (РСМА) анализы. Структура раковин на нанометровом уровне изучена методами рентгеновской дифракции (XRD) и малоуглового рассеяния на синхротронном источнике (SAXS). Определены геммологические характеристики раковин. **Ключевые слова:** наутилус, структура, арагонит, биополимер.*

Bystrov I.G. (VIMS), Petrochenkov D.A. (MGRI-RGGRU)
MINERALOGICAL FEATURES OF THE NAUTILUS SINK

*The article presents the results of detailed studies of the structure of the nautilus shell with a complex of mineralogical-analytical methods, including optical microscopy, X-ray diffraction, electron microscopy and electron probe analysis. The structure of the shells at the nanometer level has been studied by X-ray diffraction (XRD) and small-angle scattering at the synchrotron source (SAXS). Gemmological characteristics of the shells are determined. **Keywords:** nautilus, structure, aragonite, biopolymer.*

Раковины наутилусов с давних времен высоко ценились за качественный перламутр и эффектную форму. Их традиционно использовали для изготовления чаш и кубков. В настоящее время на мировом рынке также широко представлены как раковины наутилусов, так и изделия из них, в связи с чем возникла необходимость изучения их структурных, минералогических и геммологических характеристик.

Наутилусы образуют подкласс Nautiloidea, который относится к классу Cephalopoda (головноногие). Nauti-

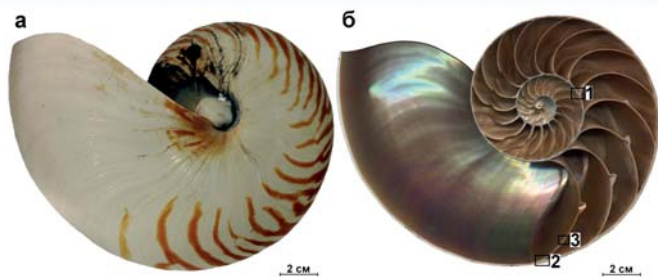


Рис. 1. Раковина Наутилуса Помпилия (а) и ее внутреннее строение (б). 1, 2, 3 — участки детального изучения: 1 — внутренняя стенка в начальных оборотах с фрагментами перегородок камер; 2 — внешняя стенка около устья; 3 — перегородка камеры

loidea известны с позднего кембрийского периода — 500 млн. лет [1] и являются важным палеонтологическим объектом, руководящие виды которого помогают геохронологическому разделению древних морских раковин базируется на изучении сохранившихся палеонтологических остатков и сопоставления их с раковинами современных наутилусов.

Современный Наутилус Помпилия (*Nautilus Pompiilus*) обитает в небольшом районе на стыке Тихого и Индийского океанов — Филиппины, Индия и Новая Гвинея и представляет собой небольшое донное животное [2]. Наутилусы имеют двусторонне симметричную раковину, не превышающую 20 см в диаметре (рис. 1), разделенную перегородками на камеры. Перегородки прикрепляются изнутри к стенкам раковины, образуя волнистую линию, получившую название лопастной.

Раковина наутилуса состоит из арагонита и конхиолина и имеет сложное строение. Ее стенки образованы тремя последовательными слоями. Наружный слой тонкий и состоит из органического вещества — конхиолина, средний — также незначительной толщины и сложен призматическими кристаллами арагонита, ориентированными перпендикулярно поверхности стенки раковины, внутренний — 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 и играет роль цементирующего вещества, усиливая прочность раковины [3].

Методы исследований

Комплекс исследований раковин наутилусов проведен в ФГБУ «ВИМС», МГРИ-РГГРУ, ИГЕМ РАН и НИЦ «Курчатовский Институт». Определение химического состава выполнено методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios MAX Advanced. Оптико-петрографический и минераграфический анализ выполнен с использованием микроскопов «Полам Р-312» и «Полам Р-112». Микротвердость

определялась на микротвердомере «ПНТ -3» с нагрузкой массой 50 г и экспозицией 15 сек. Минеральный состав определялся рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА) на установке «X'Pert PRO MPD».

Электронно-микроскопическое изучение образцов проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) «Technai 12» и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) «Tesla BS-301», оснащенном энергодисперсионным спектрометром. Электронно-зондовые исследования выполнены на микроанализаторе «Jeol JXA-8100». Содержание кислорода рассчитывалось по стехиометрии. На исследуемую поверхность образца наносилось токопроводящее углеродное покрытие, что приводит к повышению его содержания в спектрах на 10–15 масс. %.

Измерение спектров люминесценции проводилось под ультрафиолетовой лампой «MULTISPEC System Eickhorst» с $\lambda=254$ и 365 нм.

Структура раковины исследована методами XRD и SAXS в 2D геометрии на пучке синхронного 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 имеет 3 оборота и диаметр 183 мм (рис. 1а). 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. 1б). Толщина стенок раковины около 1 мм, перегородок — от 0,1 до 0,8 мм равномерно увеличивается к устью (рис. 2). При снятии конхиолинового слоя стенки и перегородки при полировке приобретают сильный перламутровый блеск, что важно для использования раковин в качестве ювелирно-поделочного материала. Отметим, что перламутровый блеск имеют полированные поверхности как пластинчатых, так и призматических слоев арагонита. Плотность внешней стенки, измеренная гидростатическим методом, в среднем составляет 2,61 г/см³, внутренней — 2,58 г/см³, перегородок камер — 2,66 г/см³, что ниже, чем для арагонита — 2,94 г/см³. Внешняя и внутренняя



Рис. 2. Фрагменты перегородки камеры (а), внешней (б) и внутренней (в) стенок раковины Наутилуса Помпилия

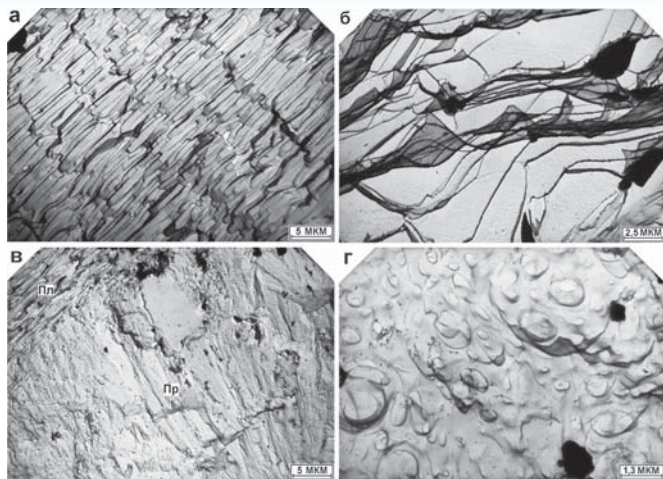


Рис. 3. Структура слоев раковины наутилуса: а, б — пластинчатый слой арагонита поперек и под наклоном к напластованию; в — призматический слой (Пр) на контакте с пластинчатым (Пл); г — конхиолиновый слой, ПЭМ

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 и зависит от толщины слоя и насыщенности его кристаллами арагонита. Минимальные значения фиксируются для конхиолинового слоя. Для внешней стороны стенки, имеющей матовый блеск, она составляет от 153 до 182 кгс/мм². Внутренняя сторона стенки с перламутровым блеском имеет микротвердость 276 кгс/мм² призматического арагонитового слоя, расположенного под конхиолиновым — 225 кгс/мм², а пластинчатого — до 309 кгс/мм². Микротвердость торцевой поверхности стенки — 236 кгс/мм².

Для сравнения была замерена микротвердость кристаллов арагонита из натечных пещерных образований. Она составляет в среднем 233 кгс/мм² и зависит от ориентировки, дефектности кристалла, содержания элементов-примесей. Стенки и перегородки раковины при относительно низкой твердости разламываются и растираются в порошок с большим трудом.

Общий объем раковины наутилуса диаметром 160 мм, определенный гидростатическим методом составляет 623 см³. Объем стенок и перегородок раковины, полученный расчетным путем — 69 см³. Таким образом, свободное пространство внутри раковины — 554 см³ или 89 % от ее объема. При увеличении размера раковины увеличивается относительный процент свободного пространства внутри нее. Так, раковина диаметром 185 мм имеет свободное пространство 91 %, а диаметром 105 мм — 83 %.

По данным ПЭМ пластинчатый слой образован плотно сросшимися кристаллами арагонита шириной 5–7 мкм и толщиной 0,5–1 мкм (рис. 3а). Кристаллы образуют относительно протяженные наслаивающиеся друг на друга слои с ровной поверхностью, хорошо видимой при косо́й проекции (рис. 3б). В слое присутствует конхиолин, цементирующий кристаллы арагонита, выравнивая их поверхности. Структура призматического слоя проявлена неотчетливо, что обусловлено присутствием большого количества конхиолина (рис. 3в). Конхиолиновый слой имеет ячеистую поверхность. Размер округлых обособлений от 0,3 до 4 мкм, крупные обособления включают мелкие (рис. 3г).

По данным РКФА перегородка наутилуса состоит из арагонита — 99 масс. % и органического вещества — около 1 масс. %, фиксируется кальцит. Близкий минеральный состав имеет и стенка раковины, масс. %: арагонит — 98, стронцианит — 1, органическое вещество — 1 и кальцит — около 0,5. Считается, что моллюск синтезирует арагонит и органическое вещество, следовательно, можно предположить, что стронцианит и кальцит являются вторичными минералами, образовавшимися в результате перекристаллизации арагонита. Кальцит является более устойчивой модификацией чем арагонит и часто образует по последнему параморфозы.

По данным РКФА с учетом данных РФА (табл. 1) органическое вещество в изученной раковине может быть представлено кристаллической разновидностью с химической формулой CO(NH₂)NHNH₃Cl (Hydrogensemicarbazide Chloride).

Химический состав перегородки и стенки наутилуса близок (табл. 1). Отметим, наряду с высокими содержаниями СаО и ППП, отражающими карбонатный состав раковины, повышенные содержания Na₂O, Al₂O₃, SiO₂, а в стенке раковины еще P₂O₅ и S — около 0,10 масс. %. Часть SiO₂ привнесена в процессе растирания раковины в яшмовой ступке при подготовке пробы. Из элементов-примесей фиксируются высокие содержания (более 0,1 масс. %) Sg и Cl и повышенные (более 0,001 масс. %) Zn, а в стенке раковины — Ва. На относительно разнообразный химический состав раковины наутилуса, несомненно, оказала влияние агрессивная среда — морская вода.

Электронно-микроскопические и электронно-зондовые исследования позволили детализировать структуру и химический состав раковины наутилуса. Изуче-

Таблица 1
Химический состав раковины наутилуса по данным РФА

Образец	Содержание компонента, масс. %											
	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
Перегорodka	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
	Содержание элемента, мг/кг (× 10 ⁻⁴ масс. %)											
	Zn	Sr	Ba	Cl	V	Cu	Rb	U	Th	Y	As	
Перегорodka	22	1324	<10	2694	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	
Стенка	20	1223	33	3487	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	

Таблица 2
Химический состав структурных элементов раковины наutilus по данным РСМА

Слой	Содержание элемента, масс. %			
	Na	Cl	Sr	Ca
Перегородка				
Конхиолиновый	$\frac{0.20-0.46^*}{0.36}$	$\frac{0.10-0.19}{0.14}$	$\frac{0.00-0.25}{0.15}$	$\frac{37.00-37.66}{37.42}$
Пластинчатый	$\frac{0.39-1.02}{0.66}$	$\frac{0.06-0.26}{0.12}$	$\frac{0.17-0.75}{0.39}$	$\frac{32.20-36.96}{35.44}$
Внешняя стенка				
Конхиолиновый	$\frac{0.25-0.52}{0.38}$	$\frac{0.11-0.15}{0.13}$	$\frac{0.00-0.65}{0.31}$	$\frac{36.05-38.54}{37.65}$
Призматический	$\frac{0.38-0.49}{0.42}$	$\frac{0.17-0.22}{0.20}$	$\frac{0.10-0.33}{0.22}$	$\frac{36.39-37.06}{37.06}$
Пластинчатый	$\frac{0.35-0.67}{0.48}$	$\frac{0.16-0.44}{0.31}$	$\frac{0.00-0.39}{0.20}$	$\frac{35.06-37.10}{36.07}$
Внутренняя стенка				
Конхиолиновый	$\frac{0.29-0.74}{0.50}$	$\frac{0.00-0.48}{0.22}$	$\frac{0.15-0.78}{0.36}$	$\frac{34.59-38.76}{36.80}$
Призматический	$\frac{0.45-0.81}{0.62}$	$\frac{0.00-0.17}{0.11}$	$\frac{0.00-0.59}{0.31}$	$\frac{36.13-36.60}{36.39}$
Пластинчатый	$\frac{0.18-0.81}{0.48}$	$\frac{0.00-0.64}{0.18}$	$\frac{0.00-0.79}{0.46}$	$\frac{32.37-37.97}{36.37}$
Зона контакта	$\frac{0.29-0.48}{0.38}$	$\frac{0.22-0.47}{0.21}$	$\frac{0.20-0.67}{0.44}$	$\frac{20.97-36.27}{30.27}$

* — в числителе крайние значения, в знаменателе — средние (N = 17)

ны перегородка, внешний и внутренний обороты стенки раковины (рис. 2, 4, 5, 7). Элементный состав выделенных слоев приведен в табл. 2.

Перегородка раковины. Ширина краевых слоев перегородки около 7 мкм, контакты нечетко выраженные, неровные (рис. 4). Структура слоев скрытокристаллическая, частично аморфная. Основная часть стенки состоит из разноразмерных пластин арагонита с зубчатыми торцами (рис. 4б) шириной — 15–20 мкм, толщиной — 1,1–1,5 мкм. Пластины плотно уложены, образуя нечетко выраженные, смещенные относительно друг друга колонны, перпендикулярные плоскости стенки. Благодаря зубчатым торцам образуется плотное соединение пластин вдоль слоя. В некоторых анализах отмечаются высокие содержания Fe, совпадающие с высокими содержаниями S, что указывает на присутствие сульфидов железа.

В перегородке отмечены залеченные микротрещины шириной около 15 мкм и пустоты, их состав приведен в табл. 3. Высокие значения S и низкие Ca, указывают на преимущественно органический состав, с переменным количеством арагонита.

Внешняя стенка раковины. Во внешней стенке раковины выделяются конхиолиновый, призматический и пластинчатый слой; последний образует основную часть раковины (рис. 5а). Конхиолиновый слой шириной 150–180 мкм имеет аморфную и скрытокристаллическую структуру (рис. 5б). Скрытокристаллическая структура проявлена в центральной части слоя.

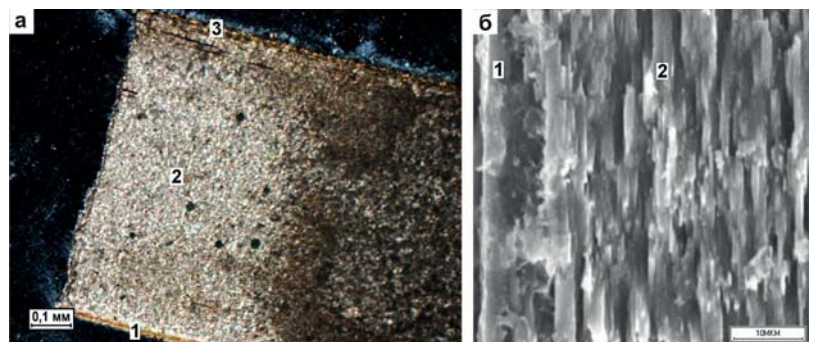


Рис. 4. Структура перегородки раковины: а — 1, 3 — краевые пластинчатые арагонитовые слои, насыщенные конхиолином; 2 — пластинчатые арагонитовые слои, проходящий свет, николи Х; б — 1 — краевой пластинчатый арагонитовый слой, насыщенный конхиолином, 2 — пластинчатый арагонитовый слой, РЭМ

Отдельные зерна имеют изометрическую форму и размер 1,5–5 мкм, плотно уложены, с незначительным количеством мелких пор. Слой неоднороден и состоит преимущественно из арагонита с присутствием органического вещества.

При изучении внешней стороны стенки раковины в конхиолиновом слое зафиксированы редкие включения пирита, размером от 1 до 14 мкм. Большинство отдельных включений глобулярной формы. Наблюдаются также включения призматической формы, отражающей кубический габитус кристаллов. Образование пирита связано с органическим веществом раковины, создающим восстановительную среду, и повышенной концентрацией Fe и S, вероятно, поступающими из морской воды.

Арагонитовый призматический слой имеет ширину около 50 мкм (рис. 5в). Форма и размер кристаллов проявлены недостаточно четко. Наиболее крупные из них достигают по длине 12 мкм, при ширине 5 мкм. Ориентированы кристаллы перпендикулярно плоскости стенки камеры. В отдельных анализах фиксируются содержания, масс. %: S — до 0,11; Fe — 0,14; P — 0,25; Si — 0,12. Слой относительно однороден. Устойчивые содержания Cl указывают на присутствие органического вещества.

Арагонитовый пластинчатый слой имеет однородную структуру (рис. 5в). Он состоит из плотно уложенных пластин шириной 7–10 мкм и толщиной около 1 мкм, т.е. несколько меньших по размерам, чем в перегородке раковины. Пластины образуют нечетко вы-

Таблица 3

Химический состав органического вещества, выполняющего трещины и пустоты в раковине наутилуса, по данным РСМА

Содержание элемента, масс. %					
Na	Cl	Sr	Ca	O	C
Перегородка					
$\frac{0,23-0,93^*}{0,60}$	$\frac{0,09-0,47}{0,20}$	$\frac{0,00-0,32}{0,22}$	$\frac{4,39-33,92}{27,73}$	$\frac{5,40-43,88}{23,54}$	$\frac{20,42-82,31}{49,34}$
Внешняя стенка					
$\frac{0,24-0,25}{0,25}$	$\frac{0,10-0,12}{0,11}$	$\frac{0,17-0,23}{0,20}$	$\frac{13,18-22,82}{18,00}$	$\frac{8,13-15,08}{11,61}$	$\frac{60,23-74,73}{67,48}$
Внутренняя стенка					
$\frac{0,00-0,24}{0,12}$	$\frac{0,08-0,44}{0,22}$	$\frac{0,10-0,13}{0,12}$	$\frac{0,24-13,06}{6,65}$	$\frac{6,10-7,99}{7,05}$	$\frac{60,30-83,38}{71,84}$

* — в числителе крайние значения, в знаменателе — средние (N = 7)

раженные колонны, перпендикулярные плоскости перегородки. В отдельных анализах фиксируются содержания, масс. %: P — до 0,34; S — до 0,12; Ti — 0,12; Mg — 0,10; Mn — 0,10 и Fe — 0,11. Устойчивые содержания Cl указывают на присутствие органического вещества. По элементному составу призматический и пластинчатый слои близки. Заканчивается слой также, как и перегородка узким (25 мкм) скрытокристаллическим слоем (рис. 5а), по химическому составу близким к внешнему конхиолиновому слою (табл. 2). Высокие содержания Ca указывают на преимущественно арагонитовый состав слоя.

В стенке раковины, как и в перегородке присутствуют минерализованные пустоты. Они расположены преимущественно в зоне контакта перегородки и стенки раковины. Их химический состав приведен в табл. 3 — низкие содержания Ca при высоких C указывают на преимущественно органический состав.

Внутренняя стенка раковины имеет сложное зональное строение, обусловленное ее многоэтапным формированием. Она образована чередованием конхиолиновых и арагонитовых призматических и пластинчатых слоев (рис. 6а), включает внешний и внутренний обороты, зону их контактов. На первом этапе формировалась внешняя стена, к которой прирастали внутренние перегородки. На этапе образования нового оборота с внешней стороны стенки нарастали новые перегородки. В ре-

зультате толщина стенки увеличилась в два раза. При нарастании перегородок происходила частичная перекристаллизация внешнего конхиолинового слоя, на что указывает его незначительная ширина — около 20 мкм. Разновозрастные слои арагонита различаются структурными особенностями и химическим составом (рис. 6, табл. 2).

Основной объем внутренней стенки раковины образован арагонитовыми пластинчатыми слоями, ширина которых во внешнем обороте около 300 мкм, во внутреннем около 190 мкм. Слои состоят из плотно сросшихся пластин шириной 10–15 мкм при толщине — около 1–2 мкм, образующих вертикальные колонны и протяженные горизонтальные слои, аналогичные вышеописанным в перегородке и внешней стенке раковины. Присутствуют как параллельные друг другу слои, так и волнообразной или плетенообразной формы (рис. 6б). На контакте с конхиолиновым и арагонитовыми призматическими слоями ширина пластин уменьшается до 2–3 мкм при толщине около 1 мкм, увеличивается содержание органическо-

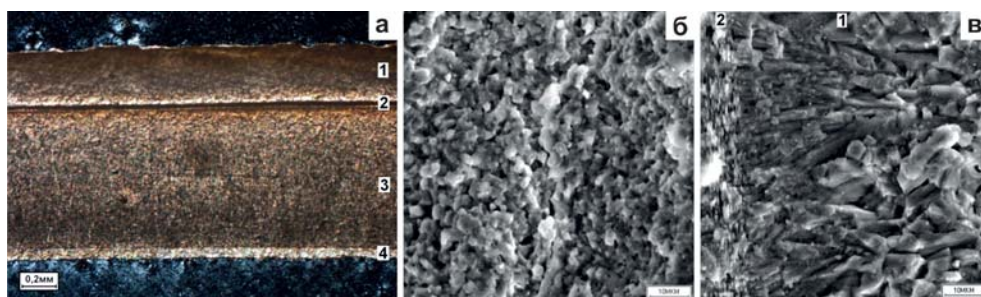


Рис. 5. Структура внешней стенки раковины: а — выделенные слои: 1 — конхиолиновый; 2 — призматический арагонитовый; 3 — пластинчатый арагонитовый; 4 — краевой пластинчатый, насыщенный конхиолином, проходящий свет, николи X; б — структура конхиолинового слоя, РЭМ; в — структура арагонитового призматического слоя (1) на контакте с пластинчатым (2) во внешней стенке раковины, РЭМ

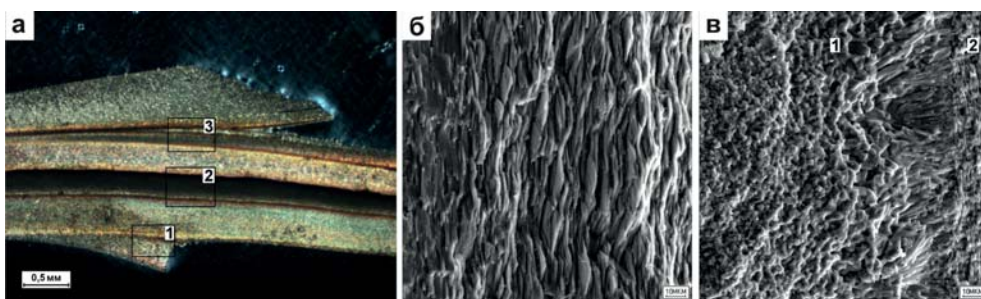


Рис. 6. Структура внутренней стенки раковины: а — проходящий свет, николи X: 1 — перегородка и фрагмент внутреннего оборота стенки; 2 — зона контакта внутреннего и внешнего оборотов стенки; 3 — перегородка и фрагмент внешнего оборота стенки; б — волнообразная структура арагонитовых пластинчатых слоев, РЭМ; в — зона контакта внутреннего и внешнего оборотов внутренней стенки раковины (1) и арагонитовый пластинчатый слой (2), РЭМ

го вещества (рис. 6в). Элементный состав выше описанных пластинчатых слоев арагонита внутренней стенки раковины приведен в табл. 2. В отдельных анализах фиксируются содержания (максимальные, масс. %): Mg — 0,15; Si — 0,11; S — 0,18; Ti — 0,11; Mn — 0,11; Fe — 0,12; Y — 0,10; Ba — 0,36; Ce — 0,22.

Призматический слой, шириной около 20 мкм, образован плотно сросшимися кристаллами. Из-за присутствия значительного количества конхиолина размер и форма кристаллов слабо проявлены. Предположительно длина их около 10 мкм при толщине около 2 мкм.

Конхиолиновые слои, шириной около 20 мкм, имеют скрытокристаллическую аморфную структуру. Зона контакта внутреннего и внешнего оборотов стенки раковины (рис. 6) шириной около 180 мкм имеет скрытокристаллическую структуру. В ней присутствуют кристаллы арагонита различной формы и конхиолин. На контакте с внешним оборотом раковины отчетливо проявлена удлиненно-призматическая форма кристаллов арагонита. По мере удаления от контакта кристаллы приобретают слабо удлиненную, а затем изометричную форму размером 3 мкм. Кристаллы уложены неплотно. В раковине зона контакта имеет черный цвет, обусловленный большим количеством органического вещества. Пониженные содержания Са (табл. 2) подтверждают повышенные содержания органического вещества. В отдельных спектрах фиксируются содержания, масс. %: Mg — 0,35; Al — 0,29; Si — 0,44; S — 0,36; Fe — 0,15.

Во внутренней стенке раковины так же, как и в перегородках и внешней стенке, присутствуют небольшие минерализованные пустоты. Низкие содержания Са и высокие С (табл. 3) указывают на преимущественно органический состав выполняющего пустоты вещества с небольшим количеством арагонита.

В ряде работ [4, 6, 7] предполагалось, что кристаллы арагонита в раковинах моллюсков имеют внутреннюю структуру в виде глобул со средним размером 32 нм. Исследования структуры раковины методом XRD и SAXS показали, что слои арагонита образованы бездефектными монокристаллами, не содержащими внутренней структурированности [1]. В малоугловой области основное рассеяние происходит на биополимерной пленке конхиолина. Это рассеяние, ранее с помощью SAXS не наблюдавшееся, сильно анизотропно. Тип анизотропии 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 до 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 [5, 6].

Заключение

На мировом рынке широко представлены изделия из раковин наутилусов. При этом они остаются геммологически слабо изученными.

Комплексное изучение показало, что раковина наутилуса имеет сложное строение, несмотря на то, что на 98–99 % состоит из арагонита. Она представляет композит, состоящий из плотноупакованных кристаллов арагонита, покрытых слоем биополимера (конхиолина), что многократно увеличивает прочность конструкции на разлом по сравнению с монокристаллами арагонита. Стенки раковины образованы тремя последовательными слоями: пластинчатым, призматическим и конхиолиновым. Толщина слоев, их структурные особенности и химический состав меняются в различных частях раковины. Указанные различия определяют цветовые оттенки, микротвердость, плотность, блеск.

Проведенные комплексные минералогические исследования раковин современного наутилуса позволили детализировать их строение, минеральный и химический состав. Полученные результаты позволяют более детально проводить реконструкцию строения ископаемых раковин наутилусов, используемых в качестве ювелирно-поделочного сырья и руководящих видов в геохронологическом анализе.

Авторы выражают глубокую признательность за помощь и содержательные консультации д.г.-м.н. Е.Г. Ожгиной, д.г.-м.н. В.Т. Дубинчуку, к.г.-м.н. В.В. Ружицкому, А.И. Федотову, Н.Н. Кривошекову и А.В. Иоспе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Велигжанин, А.А. Исследование перламутрового слоя раковины наутилуса методом рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния на синхронном источнике / А.А. Велигжанин, Д.А. Петроченков, Е.В. Храмов, Д.И. Фрей, А.А. Чернышов // Поверхностные, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2016. — № 2. — С. 47–54.
2. Ершов, В.Е. Чарующий мир раковин / В.Е. Ершов. — М.: Дельта, 2005. — 152 с.
3. Михайлова, И.А. Палеонтология. Ч. 1. / И.А. Михайлова, О.Б. Бондаренко. — М.: МГУ, 1997. — 448 с.
4. Петроченков, Д.А. Минералогические и структурные особенности ископаемого перламутра раковин аммонитов / Д.А. Петроченков // Изв. вузов. Геология и разведка. — 2007. — № 4. — С. 84–86.
5. Chen, P. An efficient biomimetic process for fabrication of artificial nacre with ordered-nanostructure / P. Chen, C. Wang, Y. Huang, H. Le // Materials science & Engineering. — С. 28. — 2008. — P. 218–222.
6. Li, X.D. Nanoscale Structural and Mechanical Characterization of a Natural Nanocomposite Material: The Shell of Red Abalone / X.D. Li, W.C. Chang, Y.J. Chao, R. Wang, M. Chang // Nano Lett. — 2004. — V. 4. — Less. 4. — P. 613–617.
7. Luz, G.M. Biomimetic design of materials and biomaterials inspired by the structure of nacre / G.M. Luz, J.F. Mano // Phil. Trans. A. — 2009. — V. 367. — P. 1587–1605.
8. Olson, I.C. Mollusk Shell Nacre Ultrastructure Correlates with Environmental Temperature and Pressure / I.C. Olson, R. Kozdon, J.W. Valley, P.U. Gilbert // J. Amer. Chem. Soc. — 2012. — V. 134. — Iss. 17. — P. 7351–7358.

© Быстров И.Г., Петроченков Д.А., 2017

Быстров Иван Георгиевич // bysigv@gmail.com
Петроченков Дмитрий Александрович // p-d-a@mail.ru