

Структурные особенности раковин галиотиса

Д.А. Петроценков¹, А.Э. Олейник², Е.Ю. Барабошкин^{3,4}

¹Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе (Москва, Россия)

²Флоридский атлантический университет (Бока-Ратон, Флорида, США)

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (Москва, Россия)

⁴Геологический институт РАН (Москва, Россия)

Поступила в редакцию 14.02.2025

Принята к публикации 30.04.2025

Рассматриваются особенности раковин галиотиса (*Haliotis*), которые выделяются из огромного разнообразия раковин морских моллюсков ярким цветом перламутра. Благодаря своей структуре они обладают уникальными механическими свойствами. Можно предположить, что формирование структуры раковины галиотиса проходило в экстремальных условиях обитания. Такой средой может являться береговая зона, в которой живет *Haliotis iris*, с активной волновой деятельностью, приливными и вдольбереговыми течениями.

Ключевые слова: морские моллюски, галиотис, среда обитания, цвет и структура раковин, арагонит.



Дмитрий Александрович Петроценков, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой минералогии и геммологии Российского государственного геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе. Многократный победитель и призер международных соревнований по огранке цветных камней в России, США, Австралии, Таиланде. Эксперт чемпионатов профессионального мастерства World Skills Russia по компетенции «Огранка ювелирных вставок». Область научных интересов – геммология, минералогия, огранка минералов. Постоянный автор «Природы». E-mail: p-d-a@mail.ru



Антон Эдуардович Олейник, профессор Флоридского атлантического университета. Область научных интересов – современные и кайнозойские моллюски, палеонтология, стратиграфия, палеоэкология, эволюция. E-mail: aeleinik@gmail.com



Евгений Юрьевич Барабошкин, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры региональной геологии и истории Земли геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ведущий научный сотрудник Геологического института РАН. Председатель Меловой комиссии Межведомственного стратиграфического комитета. Лауреат премии имени И.И. Шувалова. Область научных интересов – палеонтология, седиментология, палеогеография мезозоя. E-mail: EJBaraboshkin@mail.ru

Раковины рода *Haliotis* выделяются особенно ярким цветом перламутрового слоя (рис. 1а–в). Они обладают яркими синезелеными, красными, оранжевыми, желтыми и фиолетовыми оттенками с перламутровым блеском, напоминающими раскраску колибри, тропических бабочек и коралловых рыб. Раковины

галиотиса вдохновили гениального художника М.А. Врубеля на создание некоторых из его шедевров. В Японии галиотис символизирует незаделенную любовь, очевидно, из-за того, что раковина больше похожа на створку, лишенную пары. У новозеландских племен маори раковины галиотисов почитались как фетиши [1].



Рис. 1. Внешние и внутренние стороны раковин *Haliotis iris* (а), *H. rufescens* (б) и *H. discus* (в); у *H. iris* частично снят верхний слой

Коллекция и фото Д.А. Петроченкова

Галиотисы, или морские ушки, известны человеку с древних времен. Первое упоминание морского ушка встречается у Аристотеля в IV в. до нашей эры. В этом труде впервые упоминается название «морское ухо». В I в. н.э. название «отия» или «маленьое ухо» было использовано Плинием. В Японии галиотисы упоминались в рукописях IV в. н.э. В средневековой литературе Европы упоминания

о галиотисах впервые встречаются у К. Геснера (1558). Первые качественные иллюстрации сделаны в трудах Ф. Буонанни (1681), Дж. Листера (1685–1692), Н. Гуальтьери (1742) и Г. Румфиуса (1705). Эти иллюстрации были позже процитированы Карлом Линнеем в его «Системе Природы» 1758 г. Именно работа Линнея положила начало систематическому изучению этой группы морских

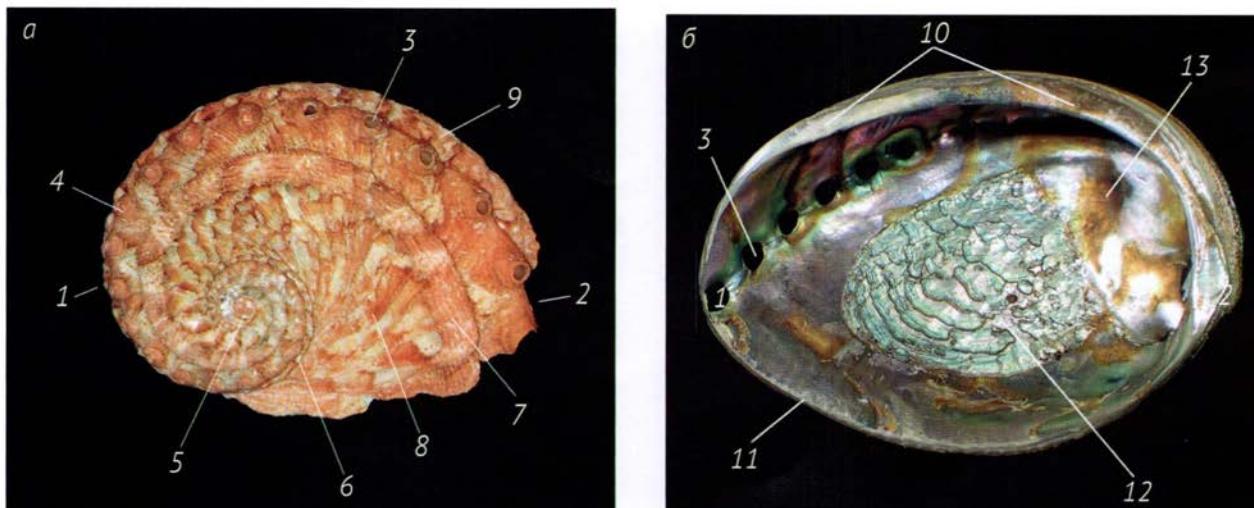


Рис. 2. Детали основных элементов морфологии раковины галиотиса: *а* – дорсальная сторона; *б* – вентральная сторона. Обозначения: 1 – задняя сторона; 2 – передняя сторона; 3 – открытое отверстие селенизоны; 4 – закрытое отверстие селенизоны; 5 – завиток; 6 – шов; 7 – спиральное ребро; 8 – радиальные пластины; 9 – карина (внешняя губа); 10 – колумелла (внутренняя губа); 11 – передний край; 12 – мускульный отпечаток; 13 – отложения конхиолина

Фото А.Э. Олейника

моллюсков. Линней описал первые семь видов галиотисов, используя введенную им самим систему бинарной номенклатуры.

Род *Haliotis* относится к классу Gastropoda (брюхоногие моллюски), подклассу Vetigastropoda, возник предположительно в позднюю меловую эпоху и существует по настоящее время [2]. Название произошло от греческого *halios* – море, и *otos* – ухо; народное название – морское ушко.

Форма раковин галиотиса варьирует от почти круглой до сильноудлиненной. Раковина ушкообразная, спиральнозавитая, имеет очень маленький невыступающий завиток и очень крупный последний оборот. Устье большое, удлиненно-овальное, соответствующее по расположению брюшной стороне раковины. Раковина гладкая или с различной скульптурой в виде морщин или ребер. От вершины раковины проходит перегиб или киль, вдоль которого располагается ряд отверстий, в которые моллюск отводит воду, пропускаемую через жабры. Этот ряд отверстий называется «селенизона». Хорошо развит толстый перламутровый слой. Наружная часть раковины светло-серого, серовато-желтого, коричневого с различными оттенками цвета покрыта обрастаниями (рис. 2а, б).

Галиотисы распространены вдоль большинства каменистых или скальных побережий тропических и умеренно-холодных вод мирового океана. Живут в районах со значительной волновой активностью и сильными окологорловыми течениями. Морские ушки встречаются в широком диа-

пазоне температуры воды от менее +10°C (*Haliotis kamtschatkana*) до более +20°C для большинства тропических видов. Большинство видов обитает на мелководье в сублиторальных водах от поверхности моря до глубин порядка 50 м. Хотя морские ушки и обнаружены на глубинах более 180 м, наиболее часто они встречаются в диапазоне глубин от 6 до 30 м. Морские ушки питаются различными водорослями и микроорганизмами, от крупнолистовой морской капусты до микроскопических диатомовых водорослей, растущих на камнях и на поверхности других водорослей.

Галиотисы распространены достаточно широко (рис. 3), хотя космополитных видов не существует. Виды с наиболее широким ареалом распространения встречаются в Индо-Тихоокеанской провинции. Например, *Haliotis clathrata* (от Восточной Африки до Самоа), *H. asinina* и *H. plananta* (от Таиланда до островов Фиджи) и *H. ovina* (от Мальдивских островов до архипелага Тонга). Все остальные виды морских ушек имеют более ограниченные ареалы.

В настоящее время выделяются пять регионов с высокой степенью эндемизма: западная Северная Америка (7 эндемичных видов), Южная Африка (5 эндемичных видов), Австралия (9 эндемичных видов), Новая Зеландия (3 эндемичных вида) и Япония (3 эндемичных вида) (рис. 3). Эти эндемичные ареалы перекрываются более широкими ареалами распространения Индо-Тихоокеанских и Атлантическо-Средиземноморских видов. В неко-

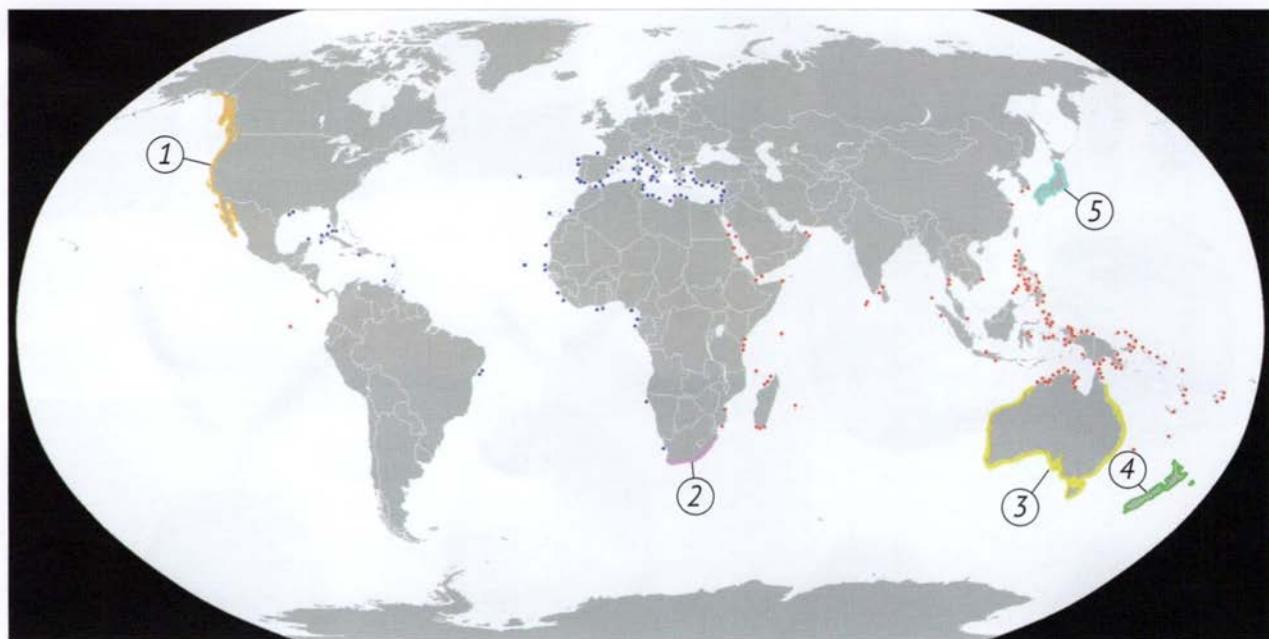


Рис. 3. Карта биогеографического распространения морского ушка. Эндемичные районы: 1 – Западное побережье Северной Америки (США, Мексика) (7 видов); 2 – Южная Африка (5 видов); 3 – Австралия (9 видов); 4 – Новая Зеландия (3 вида); 5 – Япония (3 вида). Обозначения: красные точки – распространение Индо-Тихоокеанских видов; синие точки – распространение Атлантическо-Средиземноморских видов

торых локациях распространения, например, таких как Галапагосские острова, остров Кокос, Полинезия и окружающие острова, побережье и острова у Западной Африки, встречается только один вид морского ушка.

На территории России известен единственный вид – дисковидный галиотис (*Haliotis discus*), живущий около острова Монерон у юго-западной части Сахалина и в самой южной части Приморья на границе с Кореей. Раковина моллюска крупная, достигает 220 мм (рис. 1в). Популяция существует благодаря теплому течению, приносящему личинки галиотиса, которые могут развиваться дальше, но температура воды недостаточна для полового созревания и размножения [1].

Галиотисы в основном малоподвижные животные, хотя степень подвижности разных видов различна. Новозеландский радужный галиотис (*Haliotis iris*) может просидеть на одном месте несколько месяцев, а вот австралийский галиотис (*H. australis*) легко перемещается и часто меняет свое местоположение. При благоприятных условиях эти моллюски могут жить до 30 и даже до 50 лет [1].

Самым крупным считается калифорнийский красный галиотис (*Haliotis rufescens*) с розовато-белым ярким перламутром внутри и с наружной стороны от красного до розового цвета. Размер его

раковины достигает 313 мм в диаметре – «мировой рекорд». Родственный вид, сияющий галиотис (*H. fulgens*), или зеленый абалон, немного уступает рекордсмену. Его раковина достигает 255 мм. Живет зеленый абалон в Калифорнийском заливе на глубине до 10 м [1].

Во многих странах галиотисов употребляют в пищу. Мясо моллюсков считается деликатесом и поступает в продажу под названием «абалон». Промышленный лов галиотисов проводится в Северо-Западной Америке, Японии, Китае, Австралии, Новой Зеландии и Южной Африке. В настоящее время проводится искусственное разведение галиотисов. В Японии и Китае до 90% поставляемых на рынок галиотисов выращены на фермах. На раковинах некоторых видов галиотисов довольно часто встречаются приросшие к внутренней поверхности жемчужины, называемые «блестеры». В странах Юго-Восточной Азии осуществляется искусственное выращивание жемчуга в раковинах галиотиса.

Раковины галиотисов широко используются в качестве интерьерных образцов, тарелок, пепельниц, мыльниц. Используются раковины галиотиса и в качестве вставок в ювелирные изделия (рис. 4а–е). Особенно популярны у ювелиров раковины радужного галиотиса из Новой Зеландии. На наш взгляд, раковины галиотиса в настоящее время в качестве ювелирного и поделочного мате-



Рис. 4. Фрагменты раковин галиотиса для вставок в ювелирные и сувенирные изделия (а), две стороны вставок в ювелирные украшения (б–д), кулоны с раковинами галиотиса (е)

Коллекция и фото Д.А. Петроченкова

риала недооценены и могут в дальнейшем занять существенный сегмент рынка ювелирных и декоративных изделий.

В статье изложены результаты изучения минерального состава и структурных особенностей строения раковин галиотиса, определивших их яркую цветовую гамму и исключительно высокую прочность. Сделано предположение о связи условий жизни моллюска с уникальными характеристиками его раковины.

Методы исследований

Комплекс исследований раковин галиотиса (*Haliotis iris* и *H. rufescens*) проведен в лабораториях Российского государственного геологического университета имени Серго Орджоникидзе (МГРИ), Всероссийского института минерального сырья (ВИМС), Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ). Он включал определение микротвердости, плотности, люминесценции, оптико-петрографический анализ, определение минерального и химического состава, электронно-микроскопические исследования.

Количественное определение химического состава раковин выполнено методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios MAX Advanced. Оптико-петрографический и минералографический анализ выполнен с использованием микроскопов Полам Р-112 и Leica DMRX. Микротвердость определялась на микротвердометре ПМТ-3 с нагрузкой массой 50 г и выдержкой 15 сек. Плотность образцов определялась гидростатическим методом на электронных весах Sartorius Gem G 150D. Люминесценция изучалась под ультрафиолетовой лампой Multispec System Eickhorst с $\lambda = 254$ и 365 нм. Минеральный состав определялся рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА) на дифрактометре X'Pert PRO MPD. Электронно-микроскопические исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SM-32 (Китай), на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol GSM 5610 LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford и Jeol IT 500 с ЭДС Jeol, позволившими получить химический состав по данным рентгеноспектрального микронализа (PCMA), провести анализ образцов в об-

ратно рассеянных электронах (ОРЭ) и вторичных электронах (ВЭ). Изготовлены вставки в ювелирные украшения, ювелирные изделия. Проведено описание декоративных и технологических характеристик раковин галиотиса.

Результаты исследований

Изучены раковины *Haliotis iris* (Новая Зеландия) и *H. rufescens* (Калифорния, США). Раковина *H. iris* имеет размеры $9,5 \times 13,0$ см (рис. 1а). Внешний кальцитовый слой (дорсальная сторона) неровный, шероховатый, бугристый, светло-серого цвета, толщиной 1–3 мм. Колумелла (внутренняя губа) шириной до 10 мм и толщиной до 6 мм. Перламутровый слой яркой цветной пятнистой окраски с перламутровым блеском. Преобладает зеленый цвет, присутствуют красный, оранжевый, желтый цвета, слабо проявлен синий и фиолетовый. При вращении раковины происходит смена цветов и оттенков. Толщина перламутрового слоя от 1 мм у переднего края, до 5 мм у колумеллы. Торцевой срез имеет слоистую текстуру с чередованием слоев черного и светло-желтого цвета. Торцевая поверхность раковины хорошо полируется до стеклянного блеска, слабо проявлен перламутровый. Присутствуют пять открытых отверстий селенизоны и мускульный отпечаток на внутренней поверхности с дорсальной стороны раковины. Люминесценция кальцитового слоя не проявлена. Люминесценция перламутрового слоя отчетлива в красных тонах. На торцевом срезе люминесцируют светлоокрашенные слои в желтоватых и белесых тонах.

Раковина *Haliotis rufescens* имеет размеры $15,5 \times 20,0$ см (рис. 1б). Внешний кальцитовый слой (дорсальная сторона) неровный, бугристый, светло-серого, светло-коричневого до коричневого цвета, толщиной 1–4 мм. Колумелла (внутренняя губа) шириной до 18 мм и толщиной до 7 мм. Перламутровый слой яркой цветной пятнистой окраски с перламутровым блеском. Преобладают оранжевые и красные цвета, присутствуют желтый и зеленый. При вращении раковины происходит смена цветов и оттенков. Толщина перламутрового слоя от 1 мм у переднего края, до 6 мм у колумеллы. Торцевой срез имеет слоистую текстуру с чередованием слоев коричневого и светло-коричневого цвета. Торцевая поверхность раковины хорошо полируется до стеклянного блеска, слабо проявлен перламутровый. Присутствуют четыре открытых отверстия селенизоны и мускульный отпечаток на внутренней поверхности раковины. Люминесценция кальцитового слоя не проявлена. Люминесценция поверхности перламутрового слоя слабая в светло-желтых тонах. На торцевом срезе слабо лю-

минесцируют светло-коричневые слои в белесых тонах.

Плотность перламутрового слоя составляет от 2,52 до 2,61 г/см³, плотность кальцитового слоя 1,96–2,36 г/см³, что связано с его высокой пористостью. Микротвердость кальцитового слоя по этой причине также низкая 55 кг/мм². Микротвердость перламутра на плоскости около 175 кг/мм², на торцевых срезах возрастает: для *H. iris* она колеблется от 207 до 276 кг/мм², для *H. rufescens* – от 197 до 240 кг/мм².

Для сравнения была замерена микротвердость кристаллов арагонита из натечных пещерных образований. Она составила в среднем 233 кг/мм². Отметим, что твердость арагонита по шкале Мооса – 3,5, а кальцита – 3, зависит от ориентировки, дефектности кристалла, содержаний элементов-примесей. Несмотря на низкую твердость, перламутровый слой разламывается и растирается в порошок с большим трудом.

Минеральный состав раковин галиотиса. В перламутровом слое *Haliotis iris* установлены мас. %: арагонит – 95, кальцит – 2, органическое вещество – 3. В перламутровом слое *H. rufescens* установлены мас. %: арагонит – 94, кальцит – 4, доломит – 0,5 и органическое вещество – 1,5. В нем увеличивается содержание кальцита, уменьшается содержание органического вещества и фиксируются низкие содержания доломита (табл. 1). Внешний слой раковин *H. rufescens* состоит из арагонита (28 мас. %) и кальцита (70 мас. %). В нем также установлены более высокие содержания доломита (1,0 мас. %) и более низкие органического вещества (1,0 мас. %) по сравнению с перламутровым слоем.

Таблица 1. Минеральный состав раковин галиотиса по данным рентгеновского количественного фазового анализа

№ пробы	Характеристика	Минеральный состав	Содержание, мас. %
Га	<i>Haliotis iris</i> Перламутровый слой	Арагонит	95
		Кальцит	2
		Рентгеноаморфная фаза	3
Гр-1	<i>H. rufescens</i> Перламутровый слой	Арагонит	94
		Кальцит	4
Гр-2	<i>H. rufescens</i> Внешний слой	Доломит	0,5
		Рентгеноаморфная фаза	1,5
		Арагонит	28
		Кальцит	70
		Доломит	1,0
		Рентгеноаморфная фаза	1,0

Таблица 2. Химический состав раковин галиотиса по данным рентгеновского флуоресцентного анализа

№ пробы	Содержание компонента, мас. %						
	Na ₂ O	Cl	CaO	ППП	Сумма	H ₂ O ¹	OB ²
Га	0,21	0,15	54,92	44,59	99,94	3,93	4,33
Гр-1	0,17	0,07	55,65	43,91	99,85	3,24	1,82
Гр-2	0,18	0,10	55,19	44,18	99,83	3,11	0,71

Примечание: до начала анализа удалены: 1 – влажность при 120°C; 2 – органическое вещество при 550°C.

Таблица 3. Содержание элементов-примесей в раковинах галиотиса по данным рентгеновского флуоресцентного анализа

№ пробы	Содержание элемента, $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %							
	Mg	V	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Ba
Га	42	9	< 5	35	58	5	152	42
Гр-1	30	12	6	33	33	5	178	35
Гр-2	54	11	7	34	34	5	195	50

Сумма содержания CaO и ППП (потери при прокаливании) в раковинах галиотиса – от 99,37 до 99,56 мас. % подтверждает их карбонатный состав (табл. 2). Изначально в раковинах установлено достаточно высокое содержание H₂O от 3,11 до 3,93 мас. % и органического вещества от 0,71 до 4,33 мас. %. Влажность различных слоев раковин близка, а содержание органического вещества существенно выше в перламутровом слое *Haliotis iris*, минимальное во внешнем слое *H. rufescens* (табл. 2). К минеральной части пробы Na и Cl не относятся, а являются компонентами поверхностного загрязнения. Вероятно, они могут отражать среду обитания моллюска.

В раковинах галиотиса фиксируется небольшое число элементов-примесей с низкими содержаниями (табл. 3). Максимальные значения характерны для Sr от 0,0152 до 0,0195 мас. %. В интервале 0,001–0,01 мас. % фиксируются Mg, V, Cu, Zn, Ba, а с содержанием менее 0,001 мас. % – Ni, Rb. В состав доломита, кальцита может входить Mg; в состав арагонита, кальцита входят Sr, Ba. Положение V, Ni, Cu, Zn, Rb остаются неясными. Отметим, что ранее нами были установлены низкие содержания Zn, Sr, Ba, Fe, P в раковине современного наутилуса [3].

Структура раковин галиотиса. Раковина галиотиса состоит из слоев, в которых кристаллы арагонита скреплены органической матрицей. В прозрачных шлифах изучены торцевые срезы колумелл и стенок раковин *Haliotis iris* (рис. 5а–в). При параллельных николях торцевые срезы перламутра *H. iris* имеют хорошо выраженную слоистую текстуру, обусловленную чередованием арагонито-

вых пластинчатых слоев светло-серого цвета и слоев органического вещества коричневого цвета (рис. 6а). При скрещенных николях наблюдается одновременное угасание всех арагонитовых слоев, что свидетельствует о близкой ориентировке кристаллов (рис. 6б). Ширина арагонитовых пластинчатых слоев колеблется от 0,15 до 0,3 мм, а ширина органического вещества от 0,03 до 0,07 мм. Контакты слоев ровные, хорошо выражены. В арагонитовых слоях при скрещенных николях просматривается вертикальная ориентировка блоков пластинчатых кристаллов (рис. 6в, г). В широких арагонитовых слоях присутствуют продольные тонкие, темные при параллельных николях линии, свидетельствующие о цикличности их образования (рис. 6а).

Похожее строение имеет и колумелла *Haliotis iris* (рис. 7а–г). Ширина арагонитовых пластинчатых слоев достигает 1,2 мм, а органического вещества 0,06 мм. В широком слое органического вещества хорошо выделяются продольные прерывистые блоки пластинчатого арагонита, которые пересекаются вертикально расположенными кристаллами кальцита. Органическое вещество занимает большую часть слоя (рис. 7г). В узких слоях органического вещества преобладают карбонаты (рис. 7в). Можно отметить, что в арагонитовых пластинчатых слоях содержится большое количество залеченных микротрещинок и темных тончайших полосок, связанных с цикличностью их роста (рис. 7в).

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что стенка и колумелла раковины *Haliotis iris* имеют одинаковую структуру и состоят из слоев пластинчатых кристаллов ара-

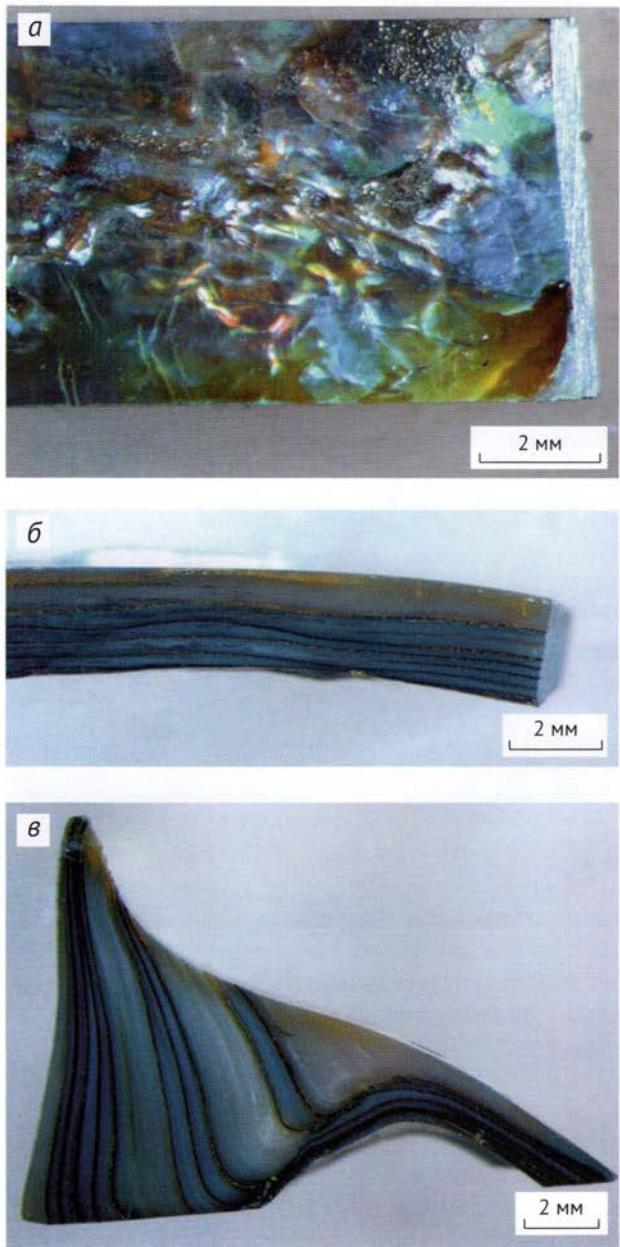


Рис. 5. Продольная поверхность (а), торцевые срезы перламутрового слоя (б) и колумеллы с прилегающей стенкой (в) раковины *Haliotis iris*

Здесь и далее фото Д.А. Петроченкова

гонита и органического вещества с кристаллами арагонита и кальцита (рис. 8а–д, 9а–в). Слои арагонита шириной от 50 до 600 мкм, а органического вещества от 5 до 50 мкм имеют четкие, ровные контакты.

В ОРЭ и ВЭ арагонитовые слои ровного серого цвета, что может свидетельствовать об их химической однородности. В слоях присутствует небольшое количество микропор размером до 50 мкм,

расположенных преимущественно на контакте со слоями органического вещества. Арагонитовые слои состоят из пластинчатых микрокристаллов арагонита толщиной 0,2–0,3 мкм, образующих при срастании торцами протяженные параллельные цепочки, переходящие в микрослои, разделенные органическим веществом. По вертикали прослеживаются слабовыраженные колонны (рис. 8б–г, 9б). Присутствуют микрослои арагонита волнистой формы. Их толщина также около 0,2–0,3 мкм (рис. 8б). В арагонитовых слоях встречаются микрозоны с нарушенной структурой, выполненные органическим веществом (рис. 8в).

Слои органического вещества включают микрослои пластинчатого арагонита и микрокристаллы кальцита (рис. 8д, е; 9в). Микрослои арагонита прерывистые, протяженностью от 5 до 20 мкм, толщиной 1 до 2 мкм, состоят из пластинчатых кристаллов и ориентированы параллельно общей слоистости раковины. Микрокристаллы кальцита – призматической сложной удлиненной формы, часто с неровным контуром и размером до 40 мкм по вертикали и 10 мкм по ширине. Они ориентированы перпендикулярно контактам слоя органического вещества.

Кальцит более поздний. В процессе роста его кристаллов происходит деформация, раскалывание и перекристаллизация микрослоев арагонита. Образование кристаллов начинается преимущественно на контакте слоя, некоторые из них присутствуют в центральной части (рис. 8д, е; 9в). Вдоль слоя расположены микрослои кальцита шириной 1,5–4 мкм, образованные в результате перекристаллизации арагонитовых микрослоев. Микрокристаллы кальцита – призматической удлиненной формы и ориентированы вдоль слоистости.

В слое органического вещества присутствуют микротрещины шириной до 2 мкм. Они расположены как вдоль слоя, так и поперек него, некоторые из них раскалывают микрокристаллы кальцита, другие обволакивают их (рис. 8д, е; 9в). Микротрещины образованы в результате роста кристаллов кальцита. Вероятно, часть трещин образовалась и при подготовке образцов.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, в арагоните установлены содержания мас. %: Ca от 47,18 до 49,18; O от 50,20 до 52,59; Na от 0,39 до 0,61.

Стенка и колумелла раковины *Haliotis rufescens* (рис. 10а–в) имеют одинаковую структуру и состоят из слоев пластинчатых кристаллов арагонита и кальцита с органическим веществом (рис. 11а, б; 12а, б).

На стенке сохранился фрагмент внешнего кальцитового слоя шириной до 0,2 мм (рис. 11а).

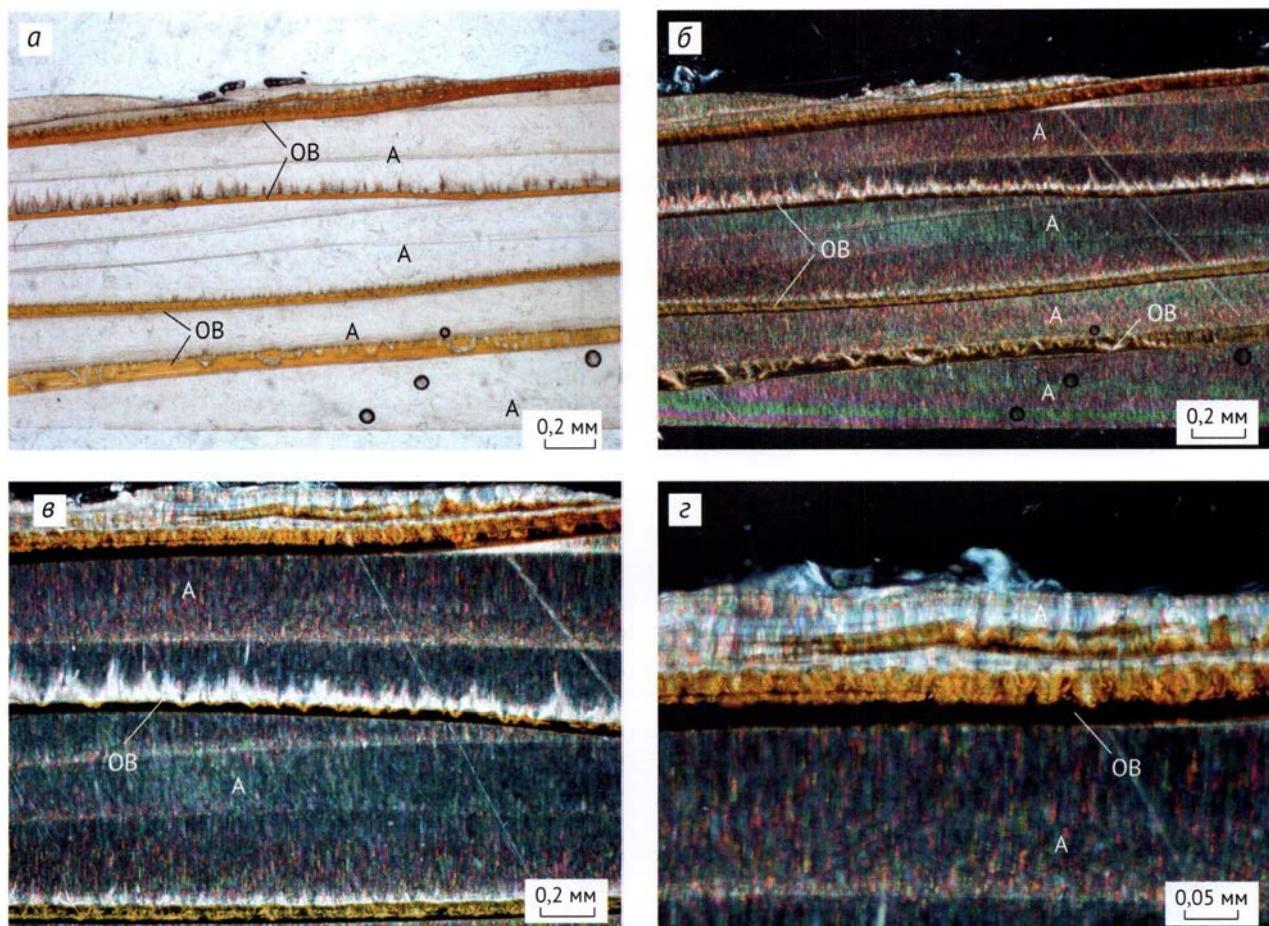


Рис. 6. Прозрачный шлиф торцевого среза перламутра *Haliotis iris* (а, б), фрагменты детализации (в, г): а – николи параллельны; б-г – николи скрещены. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; ОВ – слой органического вещества с кристаллами кальцита и арагонита

Кристаллы кальцита, плотно сросшиеся, изометричной призматической формы с неровным контуром, близкой ориентировке, размером от 0,05 до 0,15 мм. Внешний кальцитовый слой частично сохранился и на колумелле (рис. 12а). Ширина слоя около 0,3 мм. Он состоит из плотно сросшихся призматических удлиненных кристаллов, близкой ориентировке. Ширина кристаллов около 0,05 мм, а длина соответствует ширине слоя. К этому слою примыкает частично разрушенный слой кальцита аналогичного строения.

Слои арагонита шириной от 0,02–0,2 мм, имеют четкие ровные контакты (рис. 11а, б; 12а, б). В ОРЭ арагонитовые слои ровного серого цвета, что может свидетельствовать об их близком химическом составе. В слоях присутствует небольшое количество микропор размером до 40 мкм (рис. 13а). Арагонитовые слои состоят из пластинчатых микрекристаллов арагонита толщиной 0,3–0,5 мкм, образующих при срастании торцами протяженные

микрослои, разделенные органическим веществом (рис. 13б, г).

Слои кальцита шириной 0,02–0,15 мм также имеют четкие ровные контакты (рис. 13а, в). Слои, выполненные кальцитом, содержат небольшое количество органического вещества и микропоры размером до 10 мкм изометричной и удлиненной формы, расположенные по границам кристаллов. Кристаллы кальцита, плотно сросшиеся, призматической удлиненной формы, ориентированы перпендикулярно контактом слоя. В ОРЭ морфология и структура слоя не проявлены. Ориентировано ширина кристаллов преимущественно 2–20 мкм, а длина может достигать ширины слоя (рис. 13в, г). Наблюдаются перекристаллизация контактового арагонитового слоя и внедрение в него кристаллов кальцита.

По данным рентгеноспектрального микроанализа в арагоните установлены содержания мас. %: Са от 49,53 до 52,57; О от 46,97 до 49,44; Na от

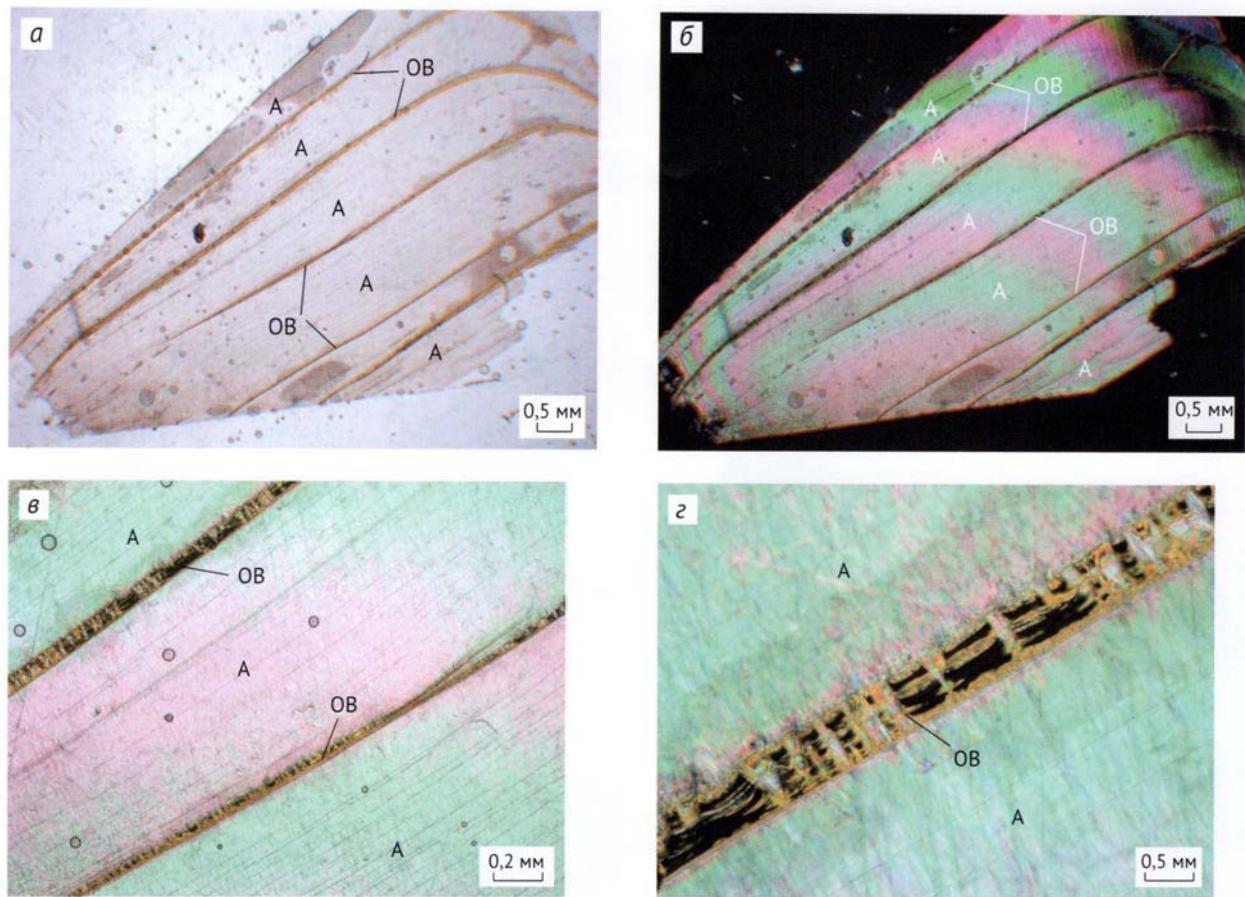


Рис. 7. Прозрачный шлиф торцевого среза колумеллы *Haliotis iris* (а, б), фрагменты детализации (в, г): а – николи параллельны, б–г – николи скрещены. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; ОВ – слой органического вещества с кристаллами кальцита и арагонита

0,45 до 0,57. Содержания элементов в арагоните рассмотренных видов галиотиса близки. Содержания в кальците составили мас. %: Ca – 50,38; O – 49,07; Na – 0,55, что совпадает с химическим составом арагонита. Присутствует небольшое количество микрокристаллов кальцита размером около 2,5 мкм, выделяющиеся в ОРЭ белым цветом (рис. 13г), в которых фиксируются содержания мас. %: Ca – 44,34; O – 55,00; Na – 0,66.

Раковины *Haliotis iris* характеризуются более тонкими микрослоями арагонита и присутствием слоев органического вещества с микрокристаллами арагонита и кальцита, более яркой и разнообразной окраской по сравнению с раковинами *H. rufescens*. Проведенными ранее исследованиями [4–6] установлено, что между микрослоями арагонита в перламутровом слое расположен тончайший, около 30 нм, пористый органический слой. В этом микроорганическом слое расположены арагонитовые мостики в форме «террасового конуса» диаметром около 50 нм и высотой около 30 нм, со-

единяющие микрослои арагонита. Они образуются в результате роста кристаллов арагонита по оси С из предыдущего слоя. Мостики обеспечивают близкую к идеальному параллельность микрослой арагонита.

Таким образом, раковина *Haliotis iris* состоит из внешнего призматического слоя кальцита с арагонитом и внутреннего перламутрового слоя, образованного пластинчатыми микрокристаллами арагонита, и слоями органического вещества. В свою очередь, перламутровый слой подразделяется на два иерархических уровня. Более крупный состоит из микрослоев размером около 300 мкм, связанных с этапами роста раковины, разделяемых слоями органического вещества толщиной около 20 мкм. Мезослои состоят из микрослоев пластинчатого арагонита 0,3 мкм, разделенные микрослоями органического вещества толщиной около 30 нм. Арагонитовые микрослои соединены арагонитовыми мостиками. В раковине *H. rufescens* количество слоев органического вещества, раз-

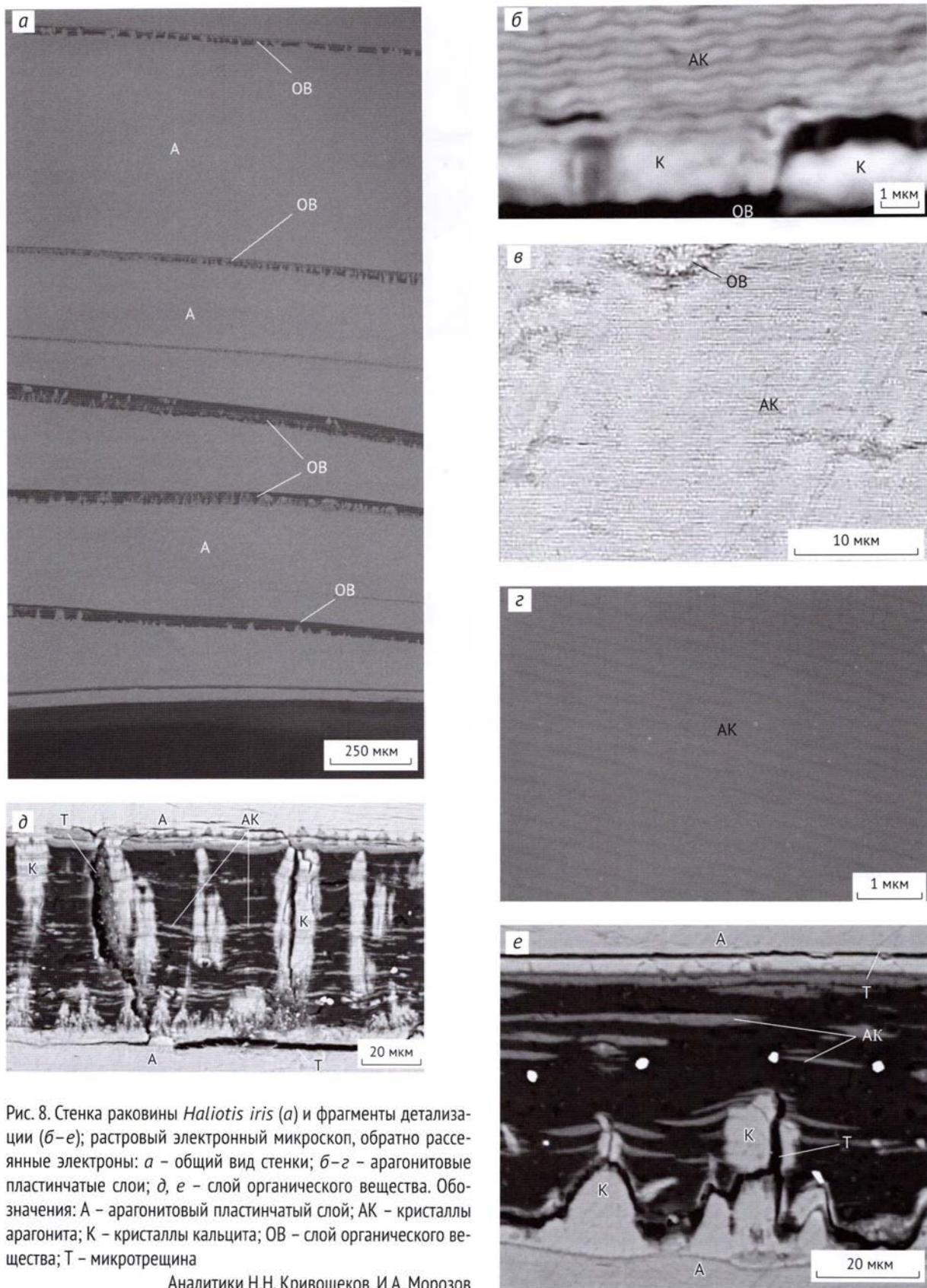


Рис. 8. Стенка раковины *Haliotis iris* (a) и фрагменты детализации (б–е); растровый электронный микроскоп, обратно рассеянные электроны: а – общий вид стенки; б–г – арагонитовые пластинчатые слои; д, е – слой органического вещества. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; АК – кристаллы арагонита; К – кристаллы кальцита; ОВ – слой органического вещества; Т – микротрещина

Аналитики Н.Н. Кривошеков, И.А. Морозов

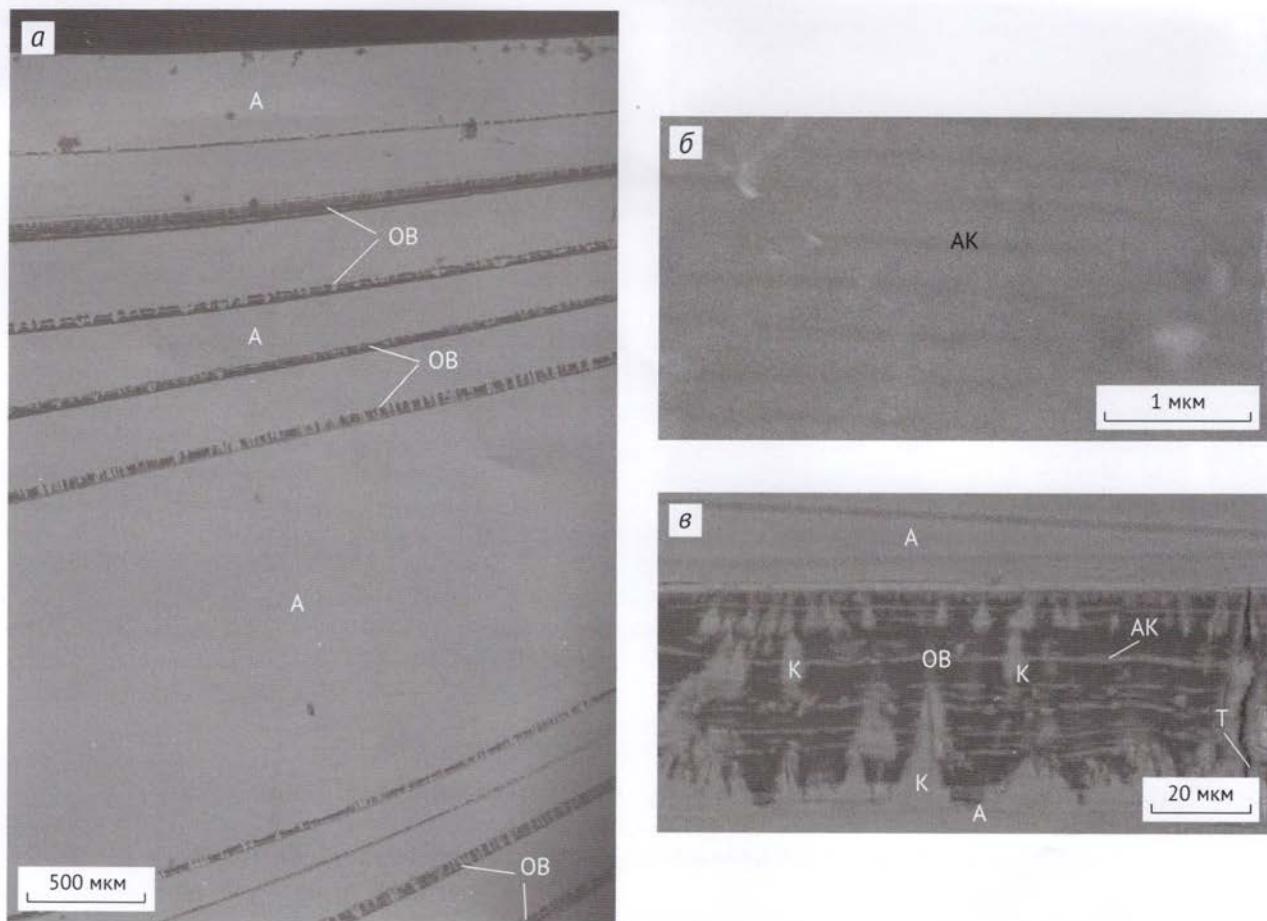


Рис. 9. Колумелла раковины *Haliotis iris* (а) и фрагменты детализации (б, в); растровый электронный микроскоп, обратно рассеянные электроны (а, в), вторичные электроны (б): а – общий вид колумеллы; б – арагонитовые пластинчатые слои; в – слой органического вещества. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; АК – кристаллы арагонита; К – кристаллы кальцита; ОВ – слой органического вещества; Т – микротрещина

Аналитик И.А. Морозов

деляющих мезослои арагонита, незначительно. Вместо них присутствуют слои призматического кальцита. Благодаря своей высокоупорядоченной иерархической структуре перламутровый слой раковин галиотиса обладает превосходными механическими свойствами.

Проведенными работами установлено, что иризация раковин галиотиса связана с арагонитовыми пластинчатыми слоями, а цвет определяется толщиной микрокристаллов [7–9]. При этом цвета заметно меняются в зависимости от освещения и угла обзора. Аналогичный механизм образования цвета наблюдается в раковинах некоторых аммонитов [3, 10–12], а также в опале, где он получил название опалесценция. В опале, в отличие от раковин моллюсков, образование цвета связано с субмикроскопическими параллельными слоями, состоящими из плотно упакованных гло-

бул аморфного кремнезема, размером от 0,140 до 0,400 мкм [13].

В раковинах галиотиса микрокристаллы арагонита расположены в микрослоях непосредственно друг над другом с небольшим сдвигом. Такое расположение микрокристаллов получило название столбчатого перламутра. У других видов моллюсков, например у жемчужницы *Pinctada maxima*, микрокристаллы арагонита хаотично сдвинуты относительно друг друга – так называемый листовой перламутр [7, 8].

В раковинах галиотиса микрослои арагонита в перламутре относительно равномерно распределены по толщине. При этом средняя толщина арагонитовых микрослоев находится в диапазоне для различных видов от 0,25 до 0,60 мкм. У *Haliotis iris* толщина микрослоев составляет от 0,25 до 0,39 мкм, в среднем 0,32 мкм, при коэффициенте ва-

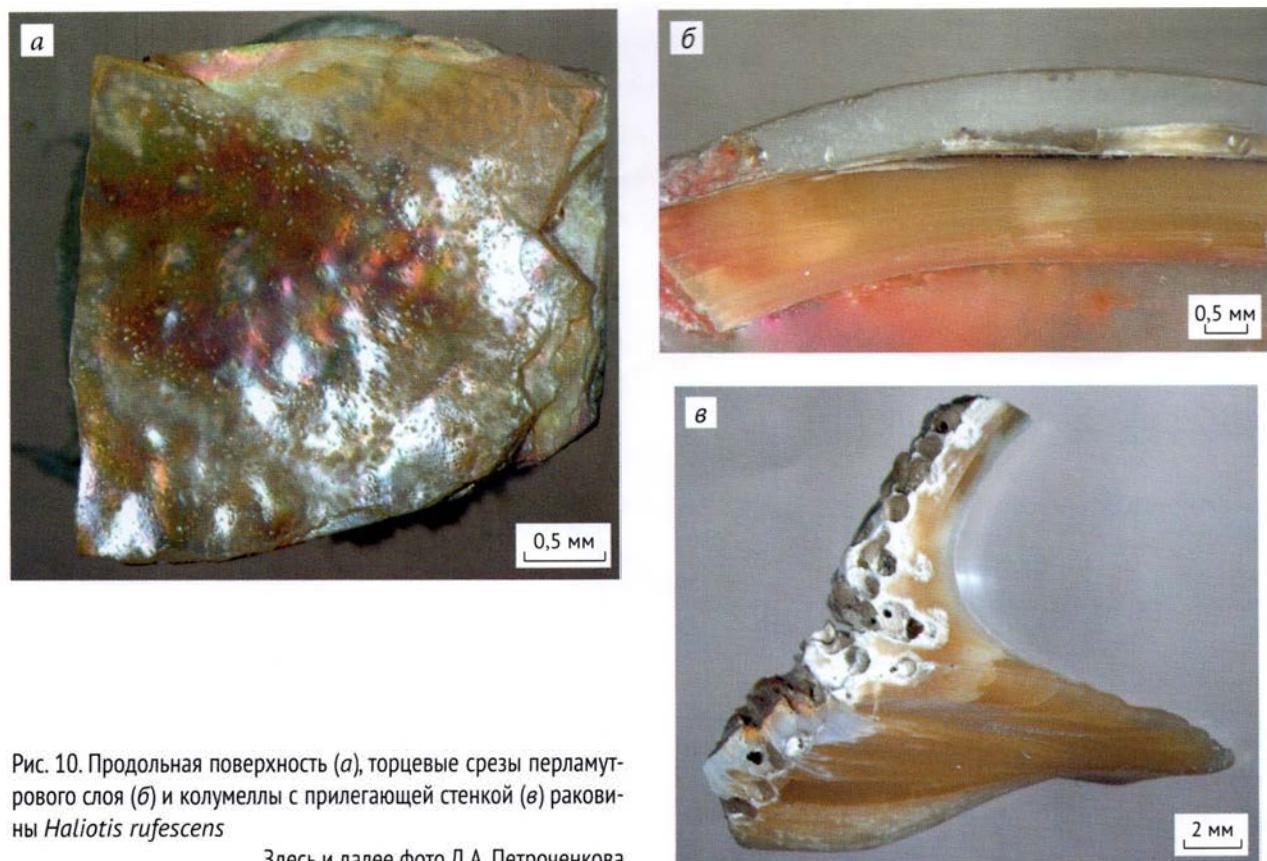


Рис. 10. Продольная поверхность (а), торцевые срезы перламутрового слоя (б) и колумеллы с прилегающей стенкой (в) раковины *Haliotis rufescens*

Здесь и далее фото Д.А. Петроchenкова

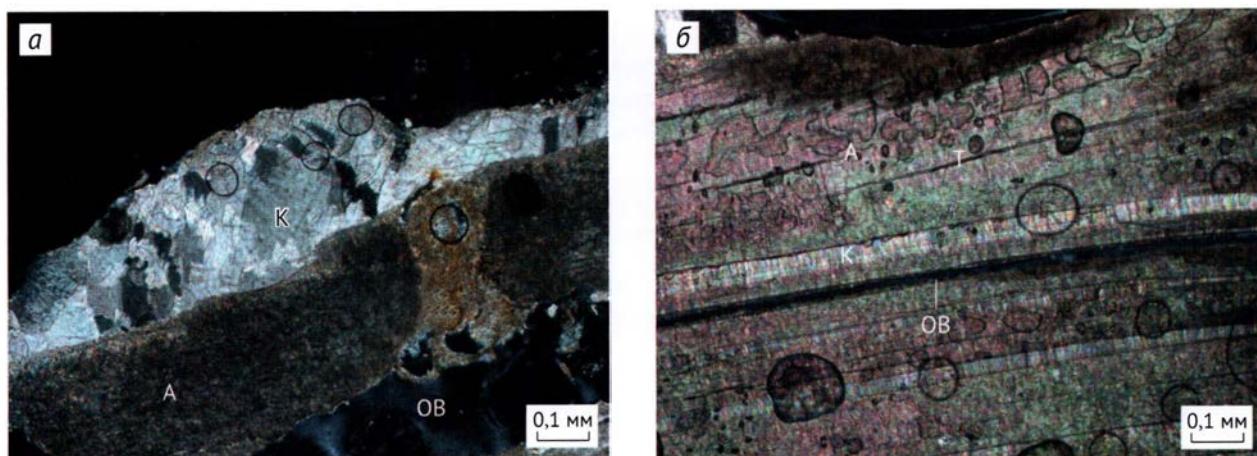


Рис. 11. Прозрачные шлифы фрагментов торцевого среза стенки раковины *Haliotis rufescens*; николи скрещены: а – внешний кальцитовый, арагонитовые слои и слой органического вещества; б – внутренний кальцитовый, арагонитовый и слой органического вещества. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; К – кальцитовый слой; ОВ – слой органического вещества; Т – микротрещина

риации – 10%. Раковина выглядит сине-зеленой с небольшим количеством желтого. Фиолетовый цвет преимущественно виден под малыми углами к поверхности раковины. Фиолетовый цвет возникает также при углах дифракции от 21° до 38°. Красный цвет виден только под большими углами

к поверхности раковины как на выпуклой спинной, так и на вогнутой брюшной сторонах раковин. Цвета, видимые при больших углах дифракции, изменяются в большей степени [7].

У раковин *Haliotis rufescens* толщина микрослоев арагонита колеблется от 0,4 до 0,5 мкм, в среднем

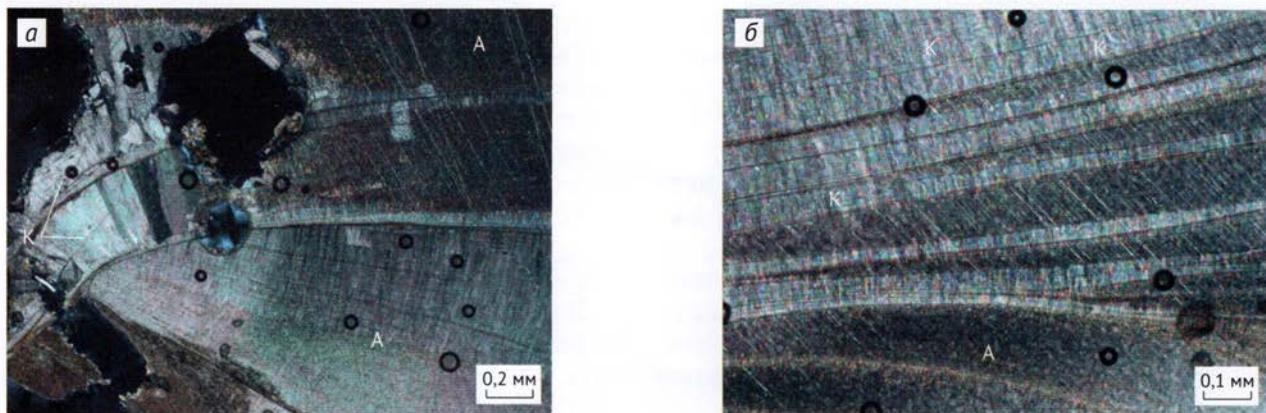


Рис. 12. Прозрачные шлифы фрагментов торцевого среза колумеллы раковины *Haliotis rufescens*; николи скрещены: *а* – внешний кальцитовый и арагонитовые слои; *б* – внутренние кальцитовые и арагонитовые слои. Обозначения: А – арагонитовые пластинчатые слои; К – кальцитовый слой; ОВ – слой органического вещества

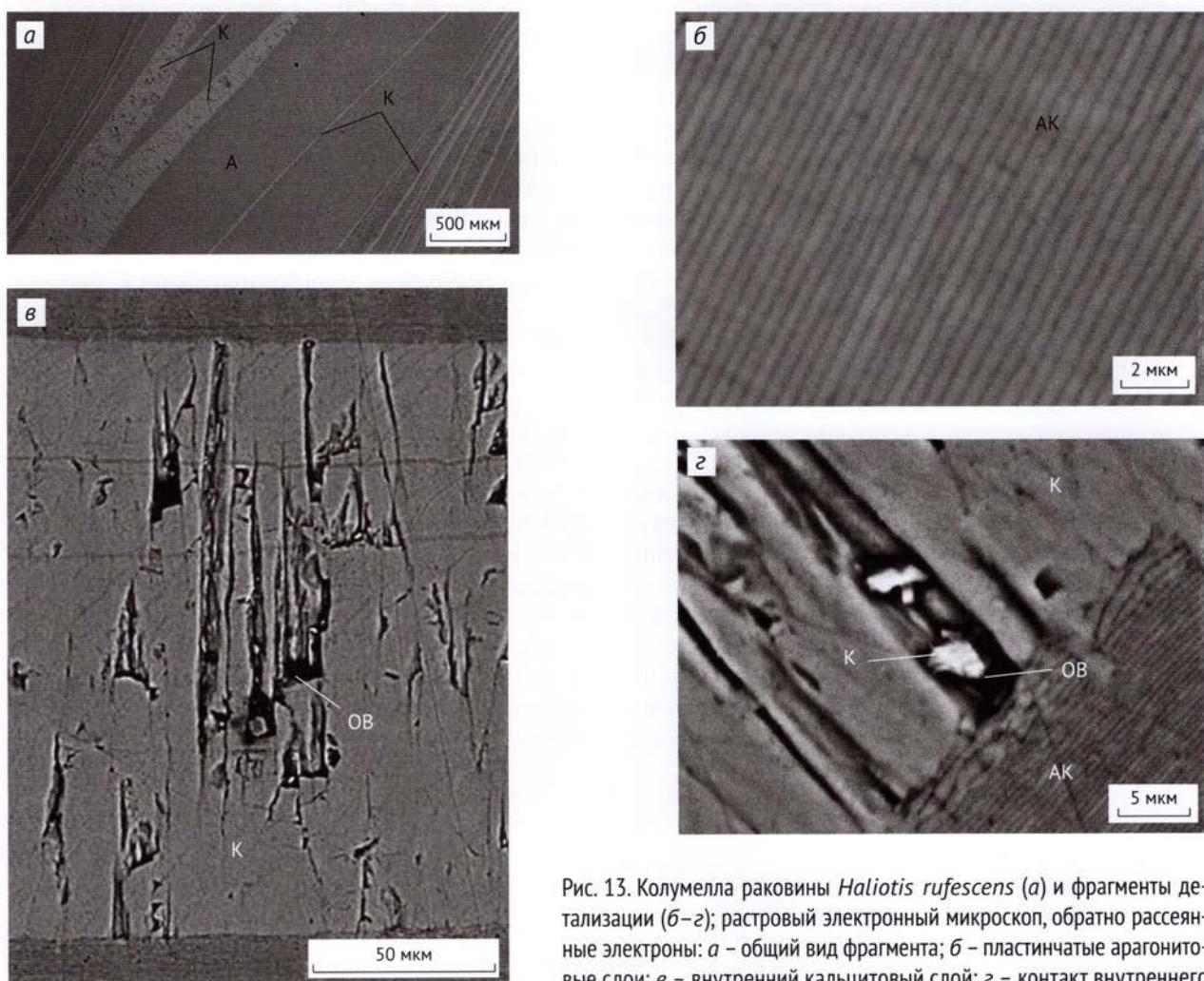


Рис. 13. Колумелла раковины *Haliotis rufescens* (*а*) и фрагменты детализации (*б–г*); растровый электронный микроскоп, обратно рассеянные электроны: *а* – общий вид фрагмента; *б* – пластинчатые арагонитовые слои; *в* – внутренний кальцитовый слой; *г* – контакт внутреннего кальцитового слоя и пластинчатых арагонитовых слоев. Обозначения: А – арагонитовый пластинчатый слой; АК – кристаллы арагонита; К – кальцитовый слой; ОВ – органическое вещество

Аналитики Н.Н. Кривошеков, И.А. Морозов

составляет 0,46 мкм, при коэффициенте вариации 9,3% и доминирующими цветами являются красный и зеленый. Фиолетовый цвет виден только под малыми углами [7].

Примечательно, что цвета в раковине *Haliotis iris* очень яркие, превышающие цветные пигменты. Это объясняется присутствием черных микрослоев органического вещества. Этот эффект демонстрируется при размещении тонких пластинок опала на черном фоне. Темный фон поглощает случайно рассеянный свет и делает цвета интерференции яркими. У раковин *H. rufescens* высокая отражательная способность при красно-зеленой окраске, но при отсутствии черных слоев органического вещества они не такие яркие.

Следовательно, цветовой спектр перламутра раковин галиотиса зависит от трех факторов: толщины микрослоев арагонита, изменения толщины в пределах арагонитового слоя и степени регулярности толщины, измеряемой коэффициентом вариации. Для микрослоев толщиной в диапазоне от 0,25 до 0,52 мкм может быть проявлен весь цветовой спектр. Вблизи 0,25 мкм будут проявлены синий и зеленый цвета, а около 0,5 мкм зеленый и красный. Фиолетовый цвет виден под малыми углами к поверхности раковины. При толщине микрослоев арагонита существенно более 0,5 мкм может быть виден только красный цвет. Подчеркнем, что при фиксированном угле обзора переход цвета от фиолетового к зеленому и красному будет вызван увеличением толщины микрослоев арагонита, а столбчатый перламутр является необходимым условием сильной радужности [7].

Раковины галиотиса обладают уникальными механическими свойствами [4–6]. Структуру раковины можно представить в виде минерально-органического композита, в котором 95 мас. % имеет минеральная составляющая и 5 мас. % органическое вещество. Этот композит содержит уложенные друг над другом микрокристаллы арагонита толщиной около 0,4 мкм с промежуточным слоем органического вещества

толщиной 30 нм – микроструктура «кирпич – раствор». Такое строение раковины позволяет увеличить ее прочность в 3000 раз по сравнению с монокристаллами арагонита. При этом механические испытания показали, что предел прочности перламутрового слоя при сжатии в 30 раз выше, чем при растяжении.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что яркий цвет раковин галиотиса связан с тончайшими (менее 0,5 мкм) микрослоями арагонита. Для большинства других раковин моллюсков характерны более толстые (около 1 мкм) микрослои арагонита [10]. Конструкция раковин галиотиса обеспечивает их уникальную прочность при относительно небольшой толщине. Несомненно, образование раковины галиотиса связано с условиями жизни моллюска. На такую среду обитания могут указывать некоторые виды галиотиса, и, в частности, *Haliotis iris*, живущие на скалах на глубине от 0 до 30 м в зоне активной волновой деятельности, а также приливных и вдольбереговых течений. Чтобы успешно противостоять экстремальным условиям, моллюску необходимы высокая прочность раковины, ее уплощенная форма, большая площадь ноги.

Первоначально сформировавшаяся раковина галиотиса в экстремальных условиях береговой зоны позволяет в настоящее время существовать в различной среде обитания. Некоторые виды галиотиса встречаются на больших глубинах: *Haliotis dalli* и *H. drogeni* в Панамской провинции; *H. pourtalesi* в Карибском море и Бразилии. *H. kamtschatkana* в Тихом океане живут до глубины 100 м; *H. sorense* обладает крупной раковиной и встречается до глубины 180 м; небольших размеров (13–29 мм) *H. pourtalesi* встречается до глубины 230 м с максимально зафиксированной глубиной обитания 366 м. Изменение среды обитания может приводить к изменению структуры и формы раковины моллюска или его вытеснению другими организмами.

Литература / References

1. Ершов В.Е. Чарующий мир раковин. М., 2005. [Ershov V.E. Charm world of shells. Moscow, 2005. (In Russ.).]
2. Михайлова И.А., Бондаренко О.Б. Палеонтология. Ч. 2. М., 1997. [Mikhailova I.A., Bondarenko O.B. Paleontology. Pt. 2. Moscow, 1997. (In Russ.).]
3. Петроценков Д.А. Аммолит. М., 2021. [Petrochenkov D.A. Ammolite. Moscow, 2021. (In Russ.).]
4. Meyers M.A., Lin A.Y.-M., Chen P.-Y., Muyco J. Mechanical strength of abalone nacre: Role of the soft organic layer. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2008; 1: 76–85.
5. Lin A.Y.-M., Chen P.-Y., Meyers M.A. The growth of nacre in the abalone shell. *Acta Biomaterialia*. 2008; 4: 131–138.
6. Du F., Alghamdi S., Yang J. et al. Interfacial mechanical behavior in nacre of red abalone and other shells: A review. *ACS Biomaterials. Science & Engineering*. 2023; 9: 3843–3859.
7. Snow M.R., Pring A. The mineralogical microstructure of shells: Part 2. The iridescence colors of abalone shells. *American Mineralogist*. 2005; 90: 1705–1711.
8. Böggild O.B. The shell structure of mollusks. *Det Kongelige danske videnskabernes selskabs skrifter. Naturvidenskabeling og mathematisk afdeling*. 1930; 9: 23–236.
9. Ball B.A. Further studies on the iridescence of marine shells. *Australian Geology*. 1982. 14: 266–271.
10. Петроценков Д.А. Аммолит – радуга в камне. Природа. 2022; (3): 3–13. [Petrochenkov D.A. Ammolite – rainbow in a stone. Priroda. 2022; (3): 3–13. (In Russ.).]
11. Mychaluk K., Levinson A., Russelle H. Ammolite: Iridescent fossilized ammonite from Southern Alberta. *Gems & Gemology*. 2001; 37(1): 4–25.
12. Mychaluk K. Update on ammolite production from Southern Alberta, Canada. *Gems & Geology*. 2009; 45(3): 192–196.
13. Киевленко Е.Я. Геология самоцветов. М., 2001. [Kievlenko E.Ya. Geology of Gems. Moscow, 2001. (In Russ.).]

Structural features of haliotis shells

D.A. Petrochenkov¹, A.E. Oleynik², E.Yu. Baraboshkin^{3,4}

¹ Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting (Moscow, Russia)

² Florida Atlantic University (Boca Raton, Florida, USA)

³ Lomonosov Moscow State University (Moscow, Russia)

⁴ Geological Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

The article examines the features of haliotis shells, which stand out from the huge variety of marine shells of mollusks in a bright mother-of-pearl color. Due to their structure, they have unique mechanical properties. It can be assumed that the formation of the shell structure of haliotis took place in extreme habitat conditions. Such an environment may be the coastal zone in which *Haliotis iris* lives, with active wave activity, tidal and coastal currents.

Keywords: marine mollusks, abalone, habitat, color and structure of shells, aragonite.