

части зубной ткани. Бактерии коккоидной формы обычно имеют меньшие размеры (0.5–2 мкм) [Plet et al., 2017], чем идентифицированные нами клеточные структуры (~8 мкм).

Таким образом, микроскопические исследования структуры ископаемых зубных тканей пермских парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* и суминии *Suminia getmanovi* показали их высокую степень сохранности. Состав зубных тканей соответствует фторопатиту. В дентинных трубках обнаружены псевдоморфозы сохранившихся фибрилл коллагеновых волокон, связывающих отростки одонтобластов со стенками трубок. В пульпарной полости обнаружены сферические структуры, которые могут быть интерпретированы как форменные элементы крови.

### Литература

*Ивахненко М. Ф.* Тетраподы Восточно-Европейского плакката – позднепалеозойского территориально-природного комплекса. Труды ПИН РАН. М.: ПИН РАН, 2001. Т. 283. 200 с.

*Киселева Д. В., Шиловский О. П., Шагалов Е. С., Рянская А. Д.* Минеральные и химические особенности состава и структуры костных остатков пермских тетрапод (Котельничское местонахождение, р. Вятка, Россия) и их изменения при fossilization как основа для палео-экологических реконструкций // Металлогения древних и современных океанов–2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 249–252.

*Шиловский О. П., Киселева Д. В.* Ископаемые клеточные структуры костной ткани ребра парейазавра // Металлогения древних и современных океанов–2018. Вулканизм и рудообразование. Миасс: ИМин УрО РАН, 2018. С. 241–245.

*Plet C., Grice K., Pagès A., Verrall M., Coolen M. J. L., Ruebsam W., Rickard W. D. A., Schwark L.* Palaeobiology of red and white blood cell-like structures, collagen and cholesterol in an ichthyosaur bone // Nature Scientific Reports. 2017. Vol. 7. P. 13776.

**Д. В. Киселева<sup>1</sup>, О. П. Шиловский<sup>2, 3</sup>, Е. С. Шагалов<sup>1</sup>, Е. А. Панкрушина<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
kiseleva@igg.uran.ru

<sup>2</sup> – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

<sup>3</sup> – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

### Микроспектроскопический анализ пермских ихнофоссилий (Котельничское местонахождение парейазавров, Кировская область)

Ихнофоссилии – следы жизнедеятельности ископаемых организмов, которые чаще всего сохраняются во вмещающих осадочных породах в виде биогенных структур, таких как следы/отпечатки лап, отпечатки беспозвоночных, зубные отметины, яйца и яичная скорлупа, окаменевшие фекалии (копролиты) и др. [Seilacher, 2007]. Анализируя состав копролитов, например, можно выявить компоненты пищи, которую употребляли вымершие организмы, а также оценить эффективность их пищеварительных процессов, физиологию и пищевое поведение [Qvarnström et al., 2017; Rodrigues et al., 2018]. Исследование ископаемых яиц и скорлупы может дать информацию о репродуктивной биологии, физиологии и эволюционных взаимоотношениях

вымерших организмов [Jackson et al., 2002]. Яичная скорлупа является важной структурой, связывающей внутренние физиологические процессы с окружающей средой. Твердая кальцинированная матрица скорлупы, кроме защитной функции, является также резервным запасом кальция для развития эмбриона [Hallmann, Griebeler, 2015].

В большинстве скоплений ископаемых яиц находят обычно уже вылупившиеся яйца или фрагменты скорлупы, а находки яиц с поддающимися идентификации эмбрионами крайне редки и служат практически единственным способом определения яйцекладущего животного [Jackson et al., 2002]. В отсутствие эмбриона микроструктура ископаемой яичной скорлупы может помочь в идентификации яйца. Скорлупа имеет различную структуру биоминерализующегося кальцита, которая контролируется генетически и позволяет различать такие группы животных, как черепахи, представители отряда крокодиловых, птицы и динозавры [Mikhailov, 1997]. При этом оценка диагенетических изменений первичной структуры кальцита в скорлупе, происходящих при фоссилизации, может дать необходимую информацию при таксономической идентификации и палеоэкологических интерпретациях [Jackson et al., 2002]. Скорлупа большинства современных чешуеносных пресмыкающихся (ящериц, змей и др.) имеет простую и единообразную структуру в виде толстой кожистой оболочки, состоящей из протеиновых волокон, придающих гибкость яйцу, на поверхности которой может отлагаться кальцит.

Современные (микро)спектроскопические методы исследования (СЭМ с ЭДС, КР и ИК спектроскопия, рентгеновская микротомография) широко применяются при исследовании ихнофоссилий, позволяя проводить анализ поверхности и объема с минимальным повреждением образца (а зачастую и вовсе неразрушающими методами). Данная работа посвящена исследованию ихнофоссилий пермского возраста, найденных на территории палеонтологического заказника «Котельничское местонахождение парейазавров» (Кировская область) с целью обоснования их принадлежности к копролитам или яйцам. Перед анализом образцы были вмонтированы в шашку со сплавом Вуда и шлифованы. Перед СЭМ анализом шашка напылялась углеродом. СЭМ изображения и карты распределений элементов получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, ИГГ УрО РАН, аналитик Е.С. Шагалов) при ускоряющем напряжении 20кВ. Элементный состав определен с помощью ЭДС-приставки Oxford Instruments.

Возбуждение спектров рамановского рассеяния выполнено на рамановском спектрометре HoribaLabRam HR800 Evolution (ИГГ УрО РАН, аналитик Е. А. Панкрушина), оборудованном микроскопом Olympus BX-FM (объектив 100X, NA=0.7) и He-Ne-лазером (длина волны возбуждения 488 нм), дифракционной решеткой 600 шт/мм, работающего в режиме конфокальной съемки с пространственным латеральным разрешением порядка 1–2 мкм.

Микроскопическими методами исследовалась граница между предполагаемой оболочкой темного цвета (рис. 1а) и внутренним содержимым (светлая часть). На рисунке 1а приведено изображение исследованного фрагмента границы между оболочкой (темная) и внутренней частью (светлая), а также линия, вдоль которой выполнено рамановское профилирование. На рисунке 1б показаны рамановские спектры с характеристическими колебаниями фосфатных и карбонатных группировок, а также колебания связей в оксиде Fe. На рисунке 1в приведено трехмерное распределение интенсивности рамановских линий вдоль профиля 1-14.

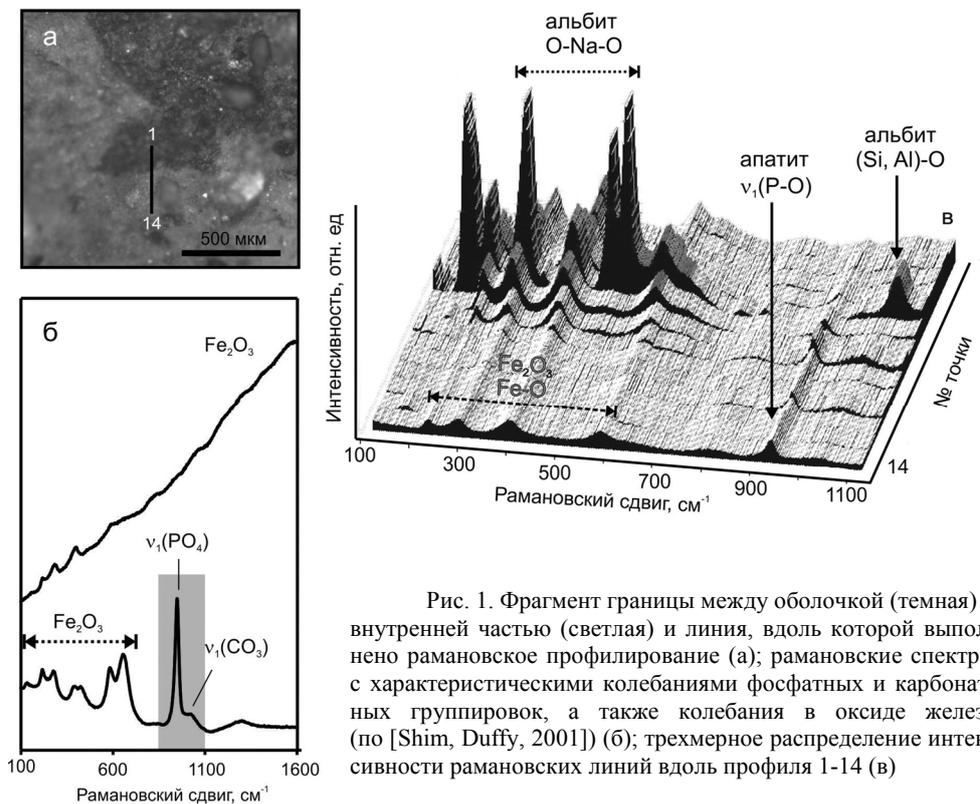


Рис. 1. Фрагмент границы между оболочкой (темная) и внутренней частью (светлая) и линия, вдоль которой выполнено рамановское профилирование (а); рамановские спектры с характеристическими колебаниями фосфатных и карбонатных группировок, а также колебания в оксиде железа (по [Shim, Duffy, 2001]) (б); трехмерное распределение интенсивности рамановских линий вдоль профиля 1-14 (в)

Как видно из рисунков 1 и 2, в составе оболочки и внутренней части фиксируются интенсивные колебания фосфат-ионов, обусловленные наличием апатита, а также интенсивные колебания Fe-O в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Интенсивность колебаний фосфат-ионов убывает в направлении к границе с оболочкой и практически исчезает в ней, что подтверждается данными ЭДС картирования по фосфору. В то же время, интенсивность колебания Fe-O возрастает в направлении оболочки и становится в ней максимальной, что также подтверждается ЭДС картой для Fe.

Колебания карбонат-ионов менее интенсивны, они могут быть примесью в структуре апатита. Появление колебаний, присущих связям O-Na-O и (Si, Al)-O в альбите (по [McKeown, 2005]), может быть обусловлено присутствием зерен вмещающей породы. Наличие Al, Fe и Ca в оболочке может свидетельствовать об образовании глинистых минералов. Авторы [Unwin, Deeming, 2008] отмечали красновато-коричневый цвет хорошо сохранившейся скорлупы яйца птерозавра, явно отличающийся от цвета вмещающей породы. Один из предложенных ими вариантов fossilization кожистой скорлупы включал полное замещение оболочки глинистыми минералами после ее растворения.

Сходный минеральный состав (апатит, гематит) был выявлен для пермских копролитов из Бразилии [Rodrigues et al., 2018]: присутствие апатита связывалось с наличием непереваренных костных тканей, зубов и чешуи, а образование гематита – с постдиагенетическими процессами при инфильтрации обогащенных минералами вод.

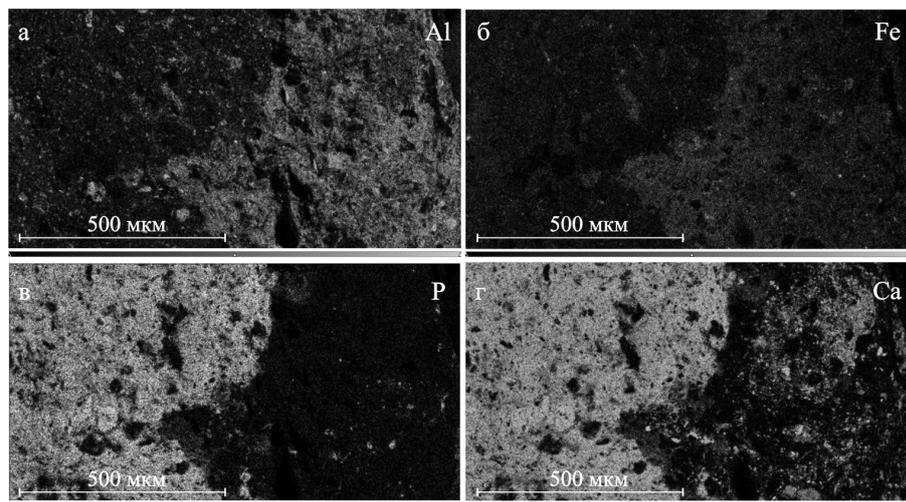


Рис. 2. Карты распределения Al (а), Fe (б), P (в) и Ca (г) по данным СЭМ анализа. Правая часть – оболочка, левая часть – внутренняя часть.

Наличие гематита свидетельствует об окислительной (субаэральная) обстановке на поздних стадиях фоссилзации [Rodrigues et al., 2018].

Диagenетический кальцит, обычно приуроченный к трещинам и пустотам [Rodrigues et al., 2018], в исследуемых образцах не обнаружен. Копролиты также характеризуются внутренней спиральной структурой, связанной с особенностями пищеварительного тракта животного [Rodrigues et al., 2018], которая также не наблюдается в образцах. Таким образом, наши результаты не исключают принадлежности изученных инхнофоссилий к яйцам, которые, аналогично современным чешуеносным пресмыкающимся, имеют некальцинированную кожистую оболочку.

*Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» при поддержке темы № АААА-А18-118053090045-8 государственного задания ИГГ УрО РАН.*

### Литература

- Hallmann K., Griebeler E. M. Eggshell types and their evolutionary correlation with life-history strategies in squamates // PLoS One. 2015. Vol. 10(9). e0138785.
- Jackson F. D., Schweitzer M. H., Schmitt J. G. Dinosaur eggshell study using scanning electron microscopy // Scanning. 2002. Vol. 24. P. 217–223.
- McKeown D. A. Raman spectroscopy and vibrational analyses of albite: from 25 °C through the melting temperature // American Mineralogist. 2005. Vol. 90. P. 1506–1517.
- Mikhailov K. E. Fossil and recent eggshell in amniotic vertebrates: fine structure, comparative morphology and classification // Special Papers in Palaeontology. 1997. Vol. 56. P. 1–80.
- Qvarnström M., Niedźwiedzki G., Tafforeau P., Žigaitė Ž. & Ahlberg P.E. Synchrotron phase-contrast microtomography of coprolites generates novel palaeobiological data // Nature Scientific Reports. 2017. Vol. 7. 2723.
- Rodrigues M. I. C., da Silva J. H., Eroni F., Santos P., Dentzien-Dias P., Cisneros J. C., de Menezes A. S., Freire P. T. C., Viana B. C. Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. Vol. 189. P. 93–99.

- Seilacher A. Trace fossil analysis. Berlin: Springer, 2007. 226 p.  
Shim S.-H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa // American Mineralogist. 2001. Vol. 87. P. 318–326.  
Unwin D. M., Deeming D. C. Pterosaur eggshell structure and its implications for pterosaur reproductive biology // Zitteliana. 2008. Vol. B28. P. 199–207.

**А. Д. Рянская<sup>1</sup>, Д. В. Киселева<sup>1</sup>, О. П. Шиловский<sup>2, 3</sup>, Е. С. Шагалов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> - Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург  
Tosenka2008@gmail.com

<sup>2</sup> – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

<sup>3</sup> – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

### **Рентгеноструктурный анализ ископаемой костной ткани пермского парейазавра *Deltavjatia vjatkensis***

Котельничское местонахождение позвоночных (р. Вятка, г. Котельнич, Кировская область) – одно из богатейших для пермского периода с отличной сохранностью окаменелых остатков. Уникальная сохранность скелетов пермских тетрапод объясняется особенностями захоронения в илистой среде, аналогичной современным болотам. Местонахождение простирается более чем на 30 км по восточному берегу р. Вятка (от г. Котельнич до д. Вишкиль). Отложения, вмещающие захоронения крупных парарептилий и зверообразных рептилий (например, травоядной *Deltavjatia vjatkensis*), относятся к ванюшонковской пачке верхней части Татарского яруса – наиболее позднего подразделения отложений пермской системы Русской плиты; их возраст оценивается около 250 млн лет.

Несмотря на большое число публикаций, посвященных материаловедческим исследованиям костных и зубных останков динозавров мелового и юрского периодов [Chipega, Bish, 1990; Elorza et al., 1999; Piga et al., 2011], практически отсутствуют работы по изучению ископаемых рептилий пермского периода. Целью работы является рентгеноструктурное и рентгенофазовое исследование состава и структурного состояния фрагментов ископаемой костной ткани пермской парарептилии *Deltavjatia vjatkensis* методом порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Исследованы два фрагмента ребра парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*, отобранные во время совместных полевых работ Музея естественной истории Татарстана и ИГГ УрО РАН в палеонтологическом заказнике «Котельничское местонахождение парейазавров». Фрагменты костной ткани (массой 500 мг) измельчались вручную в яшмовой ступке и анализировались на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с медной трубкой (Cu K $\alpha$   $\lambda$ =1.5406 Å) при напряжении 40 кВ и токе 30.0 мА. Дифрактограммы записывались в течение 8 ч с шагом 0.1°/мин в диапазоне 20–70°. Предварительный качественный рентгенофазовый анализ проведен по основным рефлексам с использованием базы данных Powder Diffraction File-2. Для количественного полнопрофильного анализа методом Ритвельда и расчета параметров элементарной ячейки использовалась программа SiroQuant (Sietronics).

Костная ткань изученного парейазавра состоит (%) из кальцита (55.1–52.4), апатита (44.0–37.2), кварца (0.7–6.2) и доломита (0.2–4.2). При этом кварц и доломит