

Николаева В. М., Шиловский О. П., Королев Э. А. Морфологические особенности пиритовых конкреций среднеюрских отложений Среднеюрского моря как отражение просачиваний сероводородных флюидов // *Металлогения древних и современных океанов–2014. Двадцать лет на передовых рубежах геологии месторождений полезных ископаемых*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2014. С. 76–78.

Сребродольский Б. И. Биологическая минералогия. Киев: Наукова думка, 1983. 100 с.

Шиловский О. П., Королев Э. А. Особенности образования аутигенных пиритовых агрегатов по раковинам головоногих моллюсков из среднеюрских отложений Республики Татарстан // *Мат. сов. «Современные проблемы изучения головоногих моллюсков. Морфология, систематика, эволюция, экология и биостратиграфия»*. М.: ПИН РАН, 2012. С. 88–90.

Д. В. Киселева¹, О. П. Шиловский^{2,3}, Е. С. Шагалов¹, А. Д. Рянская¹

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург*

kiseleva@igg.uran.ru

² – *Музей естественной истории Татарстана, г. Казань*

³ – *Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань*

Особенности состава и структуры пермских тетрапод Котельничского местонахождения (р. Вятка) и их изменения при фоссилизации как основа для палеоэкологических реконструкций

Введение. Свежие костные ткани позвоночных содержат РЗЭ, а также другие редкие и рассеянные элементы, как правило, в следовых концентрациях. После захоронения ткани подвергаются воздействию окружающей среды, что приводит к их преобразованию, включающему накопление РЗЭ и других микроэлементов [Tuetan, Tuross, 2002]. Содержание примесей в ископаемой костной ткани отражают химические условия первичной осадочной (раннедиагенетической) среды захоронения и может быть использовано при палеорекострукциях. Недавние исследования показали, что на протяжении достаточно длительного по геологическим меркам времени происходят значительные обменные процессы между ископаемым биоапатитом и поздне-диагенетическими флюидами [Kocsis et al., 2016; Kowal-Linka et al., 2014]. Поэтому при проведении палеоэкологических реконструкций должна учитываться эволюция РЗЭ и других примесных элементов в системе, которая могла быть незамкнутой в течение длительного времени.

Котельничское местонахождение позвоночных (р. Вятка, район г. Котельнич, Кировская обл.) – одно из богатейших для пермского периода и характеризующихся отличной сохранностью окаменелых останков. Уникальная сохранность скелетов пермских тетрапод объясняется особенностями захоронения в илистой анаэробной среде, аналогичной современным болотам. Отложения, вмещающие захоронения крупных парарептилий и зверообразных рептилий, относятся к ванюшонковской пачке верхней части татарского яруса – наиболее позднего подразделения отложений пермской системы Русской плиты.

Несмотря на многочисленные публикации, посвященные материаловедческим исследованиям костных и зубных остатков динозавров мелового и юрского периодов (например, [Elorza et al., 1999; Piga et al., 2011; Kowal-Linka et al., 2014]), практически

нет работ по изучению ископаемых рептилий пермского периода. Целью работы является комплексное материаловедческое исследование состава и структурного состояния фрагментов ископаемой костной ткани пермской парарептилии *Deltavjatia vjatkensis*, а также состава и свойств вмещающих пород Котельничского местонахождения как основы для реставрации процессов фоссилизации и палеоэкологических реконструкций.

Материалы и методы. Исследованы фрагменты ископаемой костной ткани ребра парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*, извлеченные из отложений ванюшонковской пачки, образцы вмещающих пород из различных слоев пачки (красные слабо-карбонатные глины, розовые мергели, темно-красный кварцевый песчаник, красно-темная глина с включениями карбонатных линз), образец палеопочвы и песчаник вышележащей соколовгорской пачки. Особенности микроструктуры и элементного состава ископаемой костной ткани исследованы с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализатора. Фазовый минеральный состав костной ткани и вмещающей породы определен методом порошковой рентгеновской дифрактометрии. Для количественного полнопрофильного анализа и расчета параметров элементарной ячейки использовалась программа SiroQuant (Sietronics). Определение микроэлементного состава костной ткани и вмещающих пород проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после микроволнового кислотного вскрытия.

Результаты и обсуждение. Качественный рентгенофазовый анализ слоев ванюшонковской пачки показал, что в их состав входят хлорит, слюда, альбит, кварц и кальцит в различных пропорциях, что указывает на формирование породы в прибрежно-лагунных условиях.

Фрагмент ископаемого ребра парейазавра имеет четко выраженное строение первичной структуры костной ткани, что говорит о ее хорошей сохранности. В шлифе хорошо проявлены структурные элементы плотного костного и губчатого вещества кости, такие как костные пластинки, остеоны и Гаверсовы каналы, выполненные вторичной кальцитовой минерализацией (рис. а). По данным СЭМ, на контактной поверхности породы, непосредственно примыкающей к костной ткани, прекрасно сохранились и хорошо различимы два слоя надкостницы (периоста): наружный (волокнистый), состоящий, в основном, из волокнистой соединительной ткани, и внутренний (клеточный) слой, содержащий клетки различной степени дифференцирования – камбиальные клетки, преостеобласты и остеобласты (рис. б).

По результатам количественного рентгенофазового анализа, в состав костной ткани ребра парейазавра входят кальцит (до 60 %), фторapatит, возможно, обогащенный карбонат-анионом на основании недостатка фосфатных группировок (франколит) (до 36 %), кварц (~10 %) и доломит (до 2 %). По преобладанию этих компонентов можно говорить о хорошей сохранности костного вещества. Индексы кристалличности франколита, рассчитанные по рефлексу (002) по [Sillen, 1989], составили 0.263–0.265, что согласуется с данными, полученными для раннемеловых костей ископаемых рептилий (0.2–0.3), при средних значениях для современных костных тканей от 0.39 до 0.48 [Elorza et al., 1999]. Уточненные методом Ритвельда параметры кристаллической решетки франколита составили: $a = 9.3544\text{--}9.3566 \text{ \AA}$, $b = 9.3544\text{--}9.3566 \text{ \AA}$, $c = 6.8941\text{--}6.8962 \text{ \AA}$.

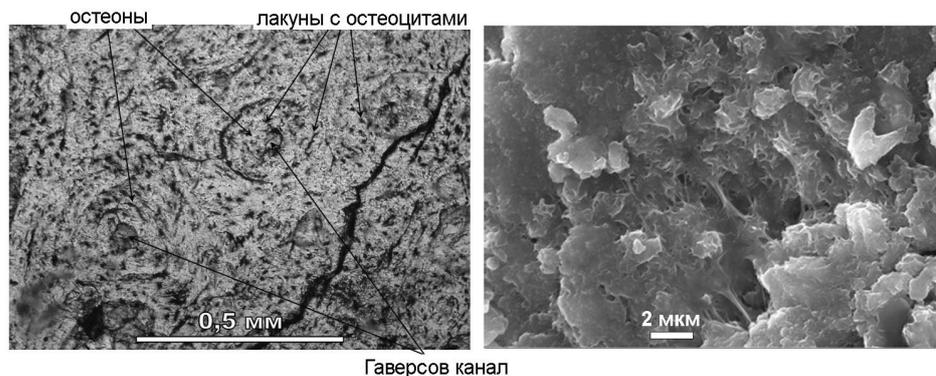


Рис. Структура фрагмента ископаемого ребра парейазавра по данным оптической микроскопии (а) и сканирующей электронной микроскопии (б).

По данным ИСП-МС содержания ряда редких и рассеянных элементов в костных фрагментах на несколько порядков превышают таковые во вмещающих породах и палеопочве: Σ РЗЭ в кости 4357–6751 мкг/г (среднее, 5554 мкг/г), а во вмещающих породах – 85–132 мкг/г (среднее, 104 мкг/г). Отношение Y/No для костной ткани составило 31–34 (среднее, 33), для вмещающих пород – 27–31 (среднее, 29). Также в костях отмечаются пониженные содержания Th и повышенные – U (20–44 мкг/г) и Sr (до 1760–2887 мкг/г) по сравнению с вмещающей породой.

Спектры РЗЭ костей, нормализованные к постархейским австралийским сланцам (PAAS) [Taylor, McLennan, 1985], имеют «шляпообразный» вид с умеренным обогащением средними и легкими РЗЭ, типичный для палеозойских фоссилий [Reynard, Balter, 2014]. Исследованные образцы костной ткани имеют высокие содержания U (20–45 мкг/г) и более высокие отношения Y/No (31–34) и La/Yb (2–3) по сравнению с вмещающей породой, что может свидетельствовать о сохранении характеристик раннедиагенетической среды и минимальном поздне-диагенетическом изменении [Zhang et al, 2015]. Наличие положительной Ce аномалии в исследованной костной ткани парейазавра (2.0–2.37) может свидетельствовать о бескислородной восстановительной среде в условиях мелководных прибрежных бассейнов [German, Elderfield, 1990]. Величины Eu аномалии в костных образцах, рассчитанные по формуле $(Eu/Eu^*)_N = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$ [Kowal-Linka et al, 2014], составили ~1.2, что подтверждает наличие восстановительных условий.

Заключение. С использованием комплекса физико-химических методов исследованы костные остатки парейазавра пермского периода и окружающие толщи Котельничского местонахождения (р. Вятка). Исследованные породы обеднены по сравнению с постархейскими австралийскими сланцами, а кости обогащены средними и легкими РЗЭ. Выявлены источники поступления РЗЭ в костную ткань: в костных образцах содержится от 10 до 20 % РЗЭ, поглощенных из морской воды, их остальное количество привнесено из вмещающей породы (литогенный источник). Об отсутствии перекристаллизации на поздних стадиях диагенеза свидетельствует отношение $(La/Sm)_N$ в костях, высокие отношения Y/No и La/Yb и высокие содержания U. Положительная Ce аномалия в костях и данные по аномалии Eu указывают на бескислородную восстановительную щелочную среду на ранних стадиях диагенеза в условиях мелководных прибрежных бассейнов.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-9723.2016.5.

Литература

- Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features // *Cretaceous Research*. 1999. Vol. 20. P. 169–187.
- German C. R., Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator: the ground rules // *Paleoceanography*. 1990. Vol. 5. P. 823–833.
- Kocsis L., Gheerbrant E., Mouflih M., Cappetta H., Ulianov A., Chiaradia M., Bardet N. Gradual changes in upwelled seawater conditions (redox, pH) from the Late Cretaceous through Early Paleogene at the northwest coast of Africa: Negative Ce anomaly trend recorded in fossil bio-apatite // *Chemical Geology*. 2016. Vol. 421. P. 44–54.
- Kowal-Linka M., Jochum K.P., Surmik D. LA-ICP-MS analysis of rare earth elements in marine reptile bones from the Middle Triassic bonebed (Upper Silesia, S Poland): impact of long-lasting diagenesis, and factors controlling the uptake // *Chemical Geology*. 2014. Vol. 363. P. 213–228.
- Piga G., Santos-Cubedo A., Brunetti A., Piccinini M., Malgosa A., Napolitano E., Enzo S. A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. Vol. 310. P. 92–107.
- Reynard B., Balter V. Trace elements and their isotopes in bones and teeth: diet, environments, diagenesis, and dating of archeological and paleontological samples // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2014. Vol. 416. P. 4–16.
- Sillen A. Diagenesis of the inorganic phase of compact bone // In: *The chemistry of prehistoric human bone* (ed. Price T. D.). Cambridge University Press, Cambridge, 1989. P. 211–229.
- Taylor S., McLennan M. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 312 p.
- Trueman C. N., Tuross N. Trace elements in resented and fossil bone apatite // *Biomaterials. Reviews in mineralogy and geochemistry*. 2002. Vol. 48. Phosphates. P. 427–453.
- Zhang L., Algeo T. J., Cao L., Zhao L., Chen Z.-Q., Li Z. Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2015. Vol. 458. P. 176–197.

**М. В. Стрелецкая¹, М. В. Зайцева¹, Н. Г. Солошенко¹,
Д. В. Киселева¹, В. И. Силаев²**

¹ – Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
Isotop-igg@mail.ru

² – Институт геологии Коми НЦ, г. Сыктывкар

Изотопный состав Sr и Nd ископаемых костных остатков мамонтовой фауны и человека из местонахождений Печорского Приуралья и Среднего Прииртышья

Введение. Изотопный состав Sr и Nd является относительно новым, но уже важным источником палеонтологической, археологической и палеоэкологической информации, по которой, в частности, можно объективно судить о путях и условиях