

Manning P. L., Morris P. M., McMahon A. et al. Mineralized soft-tissue structure and chemistry in a mummified hadrosaur from the Hell Creek Formation, North Dakota (USA) // Proceedings of the Royal Society B. 2009. Vol. 276. P. 3429–3437.

Martill D. M. Macromolecular resolution of fossilized muscle tissue from an elopomorph fish // Nature. 1990. Vol. 346. P. 171–172.

Plet C., Grice K., Pagès A. et al. Palaeobiology of red and white blood cell-like structures, collagen and cholesterol in an ichthyosaur bone // Nature Scientific Reports. 2017. Vol. 7. Article number 13776.

Schweitzer M. H., Wittmeyer J. L., Horner J. R., Toporski J. K. Soft-tissue vessels and cellular preservation in *Tyrannosaurus rex* // Science. 2005. Vol. 307. P. 1952–1955.

Schweitzer M. H., Wittmeyer J. L., Horner J. R. Soft tissue and cellular preservation in vertebrate skeletal elements from the Cretaceous to the present // Proceedings of the Royal Society B. 2007. Vol. 274. P. 183–197.

Schweitzer M. H., Zheng W., Organ C. L. et al. Biomolecular characterization and protein sequences of the Campanian hadrosaur *B. Canadensis* // Science. 2009. Vol. 324. P. 626–631.

Д. В. Киселева¹, О. П. Шиловский^{2,3}, М. В. Зайцева¹, Е. А. Панкрушина^{1,4}

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

² – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

³ – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

⁴ – Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Исследование локальных особенностей фоссилизации костной ткани пермского парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*

Для описания свойств материалов с развитой структурой и сложным составом необходимо применение комплексного аналитического подхода. Такие исследования требуют проведения качественного и (полу)количественного анализа изображений, полученного с использованием сканирующей (просвечивающей) электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, электронно-зондового микроанализа, масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой и лазерной абляцией, рамановской микроспектроскопии и др.

Целью работы стало исследование локальных особенностей состава и структуры ископаемого ребра пермской парарептилии парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*, а также зон контакта с вмещающей породой и новообразованными в биопустотах минералами. Изученный фрагмент найден в отложениях ванюшонковской пачки северодвинского яруса на берегу р. Вятки на Котельничском местонахождении парейазавров [Киселева и др., 2017]. Фрагменты были исследованы с использованием СЭМ Carl Zeiss AURIGA CrossBeam с ЭДС Oxford instruments Inca X-Max и последующим определением локального элементного состава в различных программных режимах (оператор А. А. Трифонов).

Микроэлементный состав определен методом квадрупольной масс-спектрометрии с индукционно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) на масс-спектрометре NexION 300S с использованием системы для лазерной абляции NWR 213 (New Wave Research). Операционные параметры лазера: энергия – 3 Дж/см²,

частота – 10 Гц, диаметр пучка – 50 мкм. Для градуировки использовался стандартный образец прессованного фосфата кальция MAPS-4; произведена внутренняя нормализация по кальцию. Спектры КРС получены на рамановском спектрометре LabRam HR Evolution: спектральный диапазон 200–4000 см⁻¹; лазер возбуждения 633 нм; используемый объектив 50×, решетка 600 и 1800 штр/мм.

На рентгенофлуоресцентных микрозондовых картах распределения элементов (рис. 1) контакта кости ребра парейазавра и вмещающей породы видно, что Al, Si, K, Mg, Ca и Fe сосредоточены во вмещающей глине, содержащей хлорит, слюду, альбит, кварц и кальцит (верхняя часть карт на рис. 1). В костной ткани практически не фиксируются Al и Si, но обнаружены P и Ca, связанные с апатитовой матрицей. Ca, P, Mg, Mn и S распределены по костной ткани равномерно; напротив, повышенные содержания Fe приурочены к трещинам. Согласно [Elliott, Grime, 1993], Fe заполняет крупные поры и пустоты, образующиеся вследствие разложения органического вещества, в частности, внутри гаверсовых каналов. Марганец концентрируется в костной

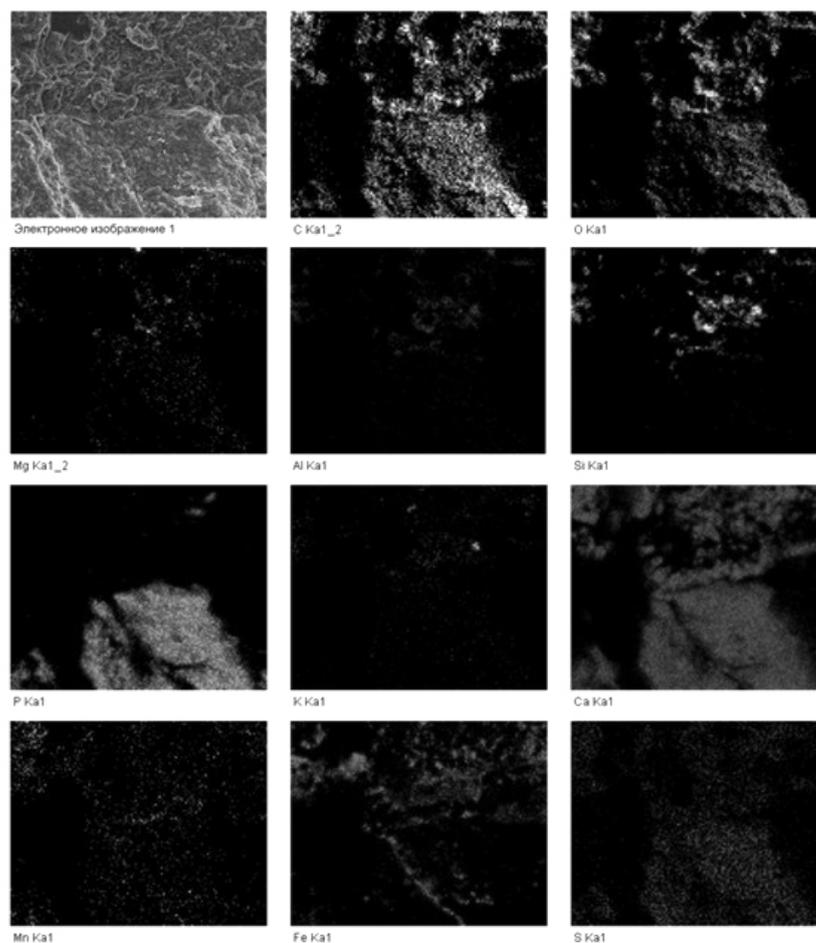


Рис. 1. Карты зоны контакта кости ребра парейазавра и вмещающей породы.

ткани в более мелких порах и каналах. Сосредоточение Fe в отдельных участках исследованной костной ткани, по-видимому, свидетельствует о формировании оксидов Fe на ранних стадиях диагенеза, а равномерное распределение легких элементов (Mg и др.) по костной ткани объясняется большой продолжительностью диффузионных процессов [Dumont et al., 2009]. Повышенное содержание S в ткани ребра парейзавра может быть связано с остатками органического вещества [Egerton et al., 2015]. Показано, что pH костной ткани в присутствии карбоната Ca контролируется pH раствора, который попадает в кость и предохраняет костный карбонат-гидроксиапатит (даллит) от растворения [Karkanis et al., 2000], т. е. значительное содержание кальцита может являться индикатором сохранности первичного апатита костной ткани. Согласно [Plet et al., 2017], литологические обстановки с наличием обогащенных органическим веществом аргиллитов и известковых конкреций (которые характерны для Котельничского местонахождения парейзавра) способствуют отличной сохранности ископаемой костной ткани, а в некоторых исключительных случаях – и биомолекул этой ткани.

По результатам ЛА ИСП МС, аутигенный кальцит, заполняющий гаверсовы каналы остеонов и межтрабекулярное пространство губчатого вещества кости, значительно обеднен примесями (по сравнению с апатитом костной ткани), в нем отмечены повышенные содержания Mn (~3000 г/т), Sr (64 г/т), легких РЗЭ (~260 г/т). Апатит костной ткани характеризуется повышенными содержаниями переходных металлов, Sr, Ba, РЗЭ и Y. Значения $(La/Yb)_N$ и $(La/Sm)_N$ и Ce аномалии не противоречат полученным ранее данным по валовому микроэлементному составу [Киселева и др., 2017] и свидетельствуют об отсутствии перекристаллизации на поздних стадиях диагенеза, а также о поступлении РЗЭ в апатит из окружающей пресной воды.

На рисунке 2а представлены рамановские спектры аутигенного кальцита, заполняющего биопустоты ископаемой костной ткани, в сопоставлении с данными базы данных RRUFF. На спектре кальцита идентифицируются пять фундаментальных полос и один обертон [Ugros et al., 1991]. На рисунке 2б представлены рамановские спектры ископаемой костной ткани. На спектрах фиксируются линии от колебаний минеральной составляющей – карбонат-гидроксиапатита: симметричного валентного

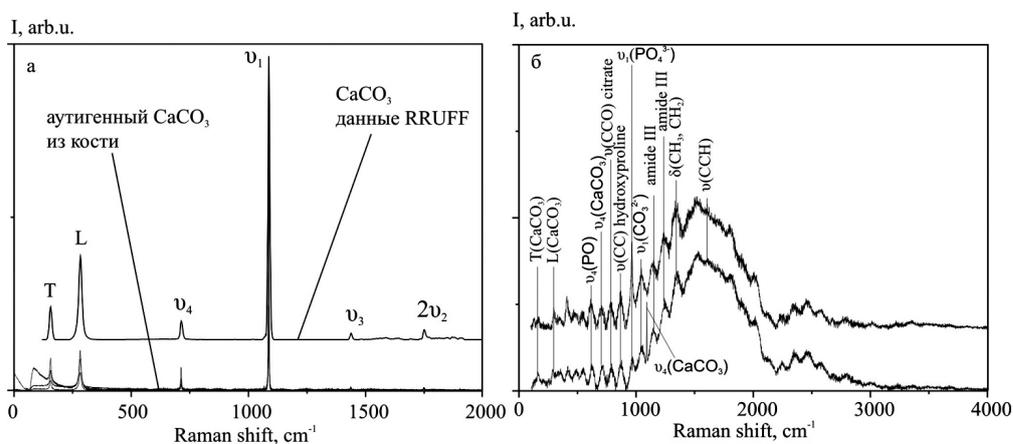


Рис. 2. Рамановские спектры аутигенного кальцита (а) и ископаемой костной ткани фрагмента ребра парейзавра (б).

колебания ν_1 PO_4^{3-} ($\sim 960 \text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний ν_4 PO_4^{3-} (430 и 580 см^{-1}), а также валентных ν_1 колебаний примесных карбонат-ионов В-типа, замещающих фосфат-ионы в решетке апатита ($1065\text{--}1070 \text{ см}^{-1}$) (интерпретация полос согласно [Kirchner et al., 1997]).

В спектре зафиксированы колебания кристаллической решетки кальцита (линии $154, 281, 1085 \text{ см}^{-1}$), микроскопические зерна которого могут находиться в костной ткани. Также выражены колебания органической матрицы: колебания углеродных связей в аминокислотах пролине и гидроксипролине, фенилаланине, связей NH и C=O в амиде типов I и III, цитратов (солей лимонной кислоты) (согласно [Kirchner et al., 1997]). Все колебания протеиновой матрицы соответствуют фибриллярному белку коллагену, который является основным органическим компонентом костной ткани.

Таким образом, картирование ископаемой костной ткани парейазавра позволило выявить особенности распределения элементов (равномерное или с зонами явного обогащения-обеднения), зоны вторичной минерализации, наличие фрагментов органики, а также установить карбонатный состав среды, способствующей повышению сохранности первичного апатита кости. Аутигенный кальцит, заполняющий биопустоты, значительно обеднен примесями по сравнению с апатитом костной ткани. Состав РЗЭ апатита костной ткани унаследован из пресной воды и может быть использован для палеореконовструкций редокс-условий и состава вод. Зафиксированные колебания протеиновой матрицы соответствуют коллагену и некоторым другим компонентам органической составляющей костной ткани. Полученные данные позволяют говорить о высокой степени сохранности как костной ткани в целом, так и ее органической коллагеновой матрицы.

ЛА ИСП МС и КРС исследования выполнены в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» в рамках госбюджетной темы № 0393-2016-0025 «Спектроскопия, спектрометрия и физика гео-, космо- и биогенных минералов на основе аналитических методик с высоким пространственным разрешением: оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты».

Литература

- Киселева Д. В., Шиловский О. П., Шагалов Е. С., Рянская А. Д.* Особенности состава и структуры пермских тетрапод Котельничского местонахождения (р. Вятка) и их изменения при фоссилизации как основа для палеоэкологических реконструкций // *Металлогения древних и современных океанов–2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений*. Миасс: ИМин УрО РАН, 2017. С. 249–252.
- Dumont M., Zoeger N., Strelci C. et al.* Synchrotron XRF analyses of element distribution in fossilized sauropod dinosaur bones // *Powder Diffraction*. 2009. Vol. 24(2). P. 130–134.
- Egerton V. M., Wogelius R. A., Norell M. A., et al.* The mapping and differentiation of biological and environmental elemental signatures in the fossil remains of a 50 million year old bird // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2015. Vol. 30. P. 627–634.
- Elliott T. A., Grime G. W.* Examining the diagenetic alteration of human bone material from a range of archaeological burial sites using nuclear microscopy // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*. 1993. Vol. 77(1–4). P. 537–547.
- Karkanias P., Bar-Yosef O., Paul G., Weiner S.* Diagenesis in prehistoric caves: the use of minerals that form in situ to assess the completeness of the archaeological record // *Journal of Archaeological Science*. 2000. Vol. 27. P. 915–929.

Kirchner M. T., Edwards H. G. M., Lucy D., Pollard A. M. Ancient and modern specimens of human teeth: a Fourier transform Raman spectroscopic study // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997. Vol. 28. P. 171–178.

Plet C., Grice K., Pagès A. et al. Palaeobiology of red and white blood cell-like structures, collagen and cholesterol in an ichthyosaur bone // *Nature Scientific Reports*, 2017. Vol. 7. Article number 13776.

Urmos J., Sharma S. K., Mackenzie F. T. Characterization of some biogenic carbonates with Raman spectroscopy // *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. P. 641–646.