

- Seilacher A. Trace fossil analysis. Berlin: Springer, 2007. 226 p.
Shim S.-H., Duffy T. S. Raman spectroscopy of Fe₂O₃ 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. Рянская¹, Д. В. Киселева¹, О. П. Шиловский^{2, 3}, Е. С. Шагалов¹

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

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

³ – 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 α λ =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 2 θ –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

могут попасть в пористую ткань из вмещающей породы [Elorza et al., 1999], а кальцит, напротив, чаще всего является новообразованным минералом, заполняющим поры и пустоты кости, или отлагающимся на их поверхности в виде тонкой белой корочки [Piga et al., 2011]. Уточненные методом Ритвельда параметры элементарной ячейки апатита a ($9.3526 \pm 0.0001 \text{ \AA}$), b ($9.3587 \pm 0.0001 \text{ \AA}$) и c (6.8930 ± 0.0001 и $6.8968 \pm 0.0001 \text{ \AA}$) соответствуют F-апатиту [Majid, Hussain, 1996; Stathopoulou et al., 2008] (табл.).

Т а б л и ц а

Параметры элементарной ячейки, FWHM рефлексов апатита 002 и 300 и размеры кристаллитов кости парейазавра в сопоставлении с литературными данными

	Уточненные параметры элементарной ячейки			Индекс кристалличности (CI) = FWHM, °2 θ		Размеры кристаллитов, нм		Аспектное отношение (длина/ширина)
	$a=b$, Å	c , Å	V_{cell} , Å ³	002	300	Длина	Ширина	
Кость парейазавра 1	9.3526	6.8930	522.17	0.266	0.446	70.3±0.9	30.7±0.4	2.3
Кость парейазавра 2	9.3587	6.8968	523.14	0.250	0.451	74.9±0.9	30.3±0.4	2.5
Кость сейсмозавра [Chiriga, Bish, 1990]	–	–	–	0.1476	0.2459	63.1	35.2	1.8
Фторапатит [Stathopoulou et al., 2008]	9.366	6.8839	522.97	–	–	–	–	–
Фторапатит [Majid, Hussain, 1996]	9.364	6.881	522.5	–	–	–	–	–

Пр и м е ч а н и е. CI (*crystallinity index*) – индекс кристалличности, FWHM (*full width at half maximum*) – полная ширина на уровне половинной амплитуды.

Известно, что диагенетические изменения могут привести к преобразованию кристалличности костной ткани (изменению размеров кристаллитов, появлению дефектов решетки и др.), приводящей к сужению пиков на дифрактограммах [Pucéat et al., 2004]. Под кристалличностью понимается степень упорядоченности апатитовой фазы костной ткани на атомном уровне [Piga et al., 2011]. Анализ уширения линий на дифрактограммах может быть использован для простейшей оценки кристалличности в апатите костной ткани [Piga et al., 2011]. В данной работе CI определялся как FWHM рефлекса апатита 002, выраженной в градусах 2 θ [Elorza et al., 1999], и составил 0.266–0.250, что является типичным для мезозойских костных остатков (0.2–0.3 [Elorza et al., 1999]).

Апатит имеет гексагональную сингонию с кристаллографическим направлением [001]. Основываясь на этой структуре, можно рассчитать средний размер области

когерентного рассеяния (иными словами кристаллитов): длину с использованием рефлекса апатита 002, а ширину с использованием рефлекса 300. FWHM основных рефлексов 002 и 300, соответствующих апатиту, были измерены после вычитания фона и уточнения параметров элементарной ячейки. Предполагая, что уширением вследствие микронапряжений можно пренебречь [Dumont et al., 2011], размеры кристаллитов были рассчитаны, исходя из уравнения Шеррера с использованием постоянной Шеррера $K = 2$ для рефлекса 002 и $K = 1$ для рефлекса 300 [Dumont et al., 2011] по формуле:

$$t = K\lambda / (\text{FWHM} \cdot \cos\theta)$$

где t – размер кристаллита, нм; K – постоянная Шеррера; λ – длина волны используемого излучения, Å (1.5406 Å для Cu K α); FWHM – полная ширина на уровне половинной амплитуды измеренного рефлекса, радианы; θ – половина угла дифракции для измеренного рефлекса, градусы. Погрешности рассчитанных размеров кристаллитов получены из погрешностей при оценке FWHM в программе Peakfit v. 4.11 (Systat Software, Inc).

Полученные размеры кристаллитов (см. табл.) удовлетворительно согласуются с рассчитанными по уравнению Шеррера величинами для костной ткани сейсмозавра [Chipera, Bish, 1990] и заметно превосходят современные (10–15 нм) и субфоссильные (20–25 нм) костные ткани [Dumont et al., 2011]. Этот факт может свидетельствовать об увеличении размеров кристаллитов с геологическим возрастом, а также со степенью фоссилизации, т. е. при перекристаллизации гидроксиапатита во фтор-апатит. Авторы [Dumont et al., 2011] показали, что размер кристаллитов апатита в костях зауропод не увеличивается в зависимости от возраста или размеров кости. Близкие значения размеров кристаллитов апатита костной ткани для сейсмозавра (который являлся самым большим динозавром с длиной тела 40–50 м и весом 140 т [Gillette, 1991]) и для исследованных фрагментов костной ткани парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* (длина тела 1.5–2.0 м, вес 150–300 кг [Ивахненко, 2001]) могут подтвердить этот вывод.

Геометрическим параметром, описывающим форму кристаллитов апатита, является аспектное отношение – отношение длины кристаллита к его ширине. Рассчитанные аспектные отношения в исследованных костях парейазавра составили 2.3–2.5 (см. табл.). Они превосходят аспектные отношения в современной костной ткани (1.7–2.0 [Tsueman et al., 2004]) и кости сейсмозавра (1.8 [Chipera, Bish, 1990]), но при этом меньше, чем в ископаемых костях зауропод (3–5 [Dumont et al., 2011]). Таким образом, в отличие от данных [Dumont et al., 2011], аспектное отношение кристаллитов апатита, по-видимому, не зависит от линейных размеров самой кости.

Таким образом, методом порошковой рентгеновской дифрактометрии исследованы два фрагмента ребра парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* из Котельничского местонахождения парейазавров. В состав кости входит апатит и вторичный кальцит, а также кварц и доломит из вмещающей породы. Исходя из уточненных параметров кристаллической решетки апатита, можно сделать вывод о том, что гидроксиапатит костной ткани был преобразован во вторичный фтор-апатит во время фоссилизации. Размеры кристаллитов апатита костной ткани парейазавра больше, чем в субфоссильных и современных костных тканях, и соответствуют размерам, полученным для кости сейсмозавра. Размеры кристаллитов и аспектное отношение апатита в кости парейазавра свидетельствуют о независимости от линейных размеров костей особи,

т. е. являются характеристиками аутигенного фторапатита, образованного из первичного гидроксиапатита во время процесса фоссилизации.

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

Литература

- Ивахненко М. Ф.* Тетраподы Восточно-Европейского плаката – позднепалеозойского территориально-природного комплекса. Труды ПИН РАН. М.: ПИН РАН, 2001. Т. 283. 200 с.
- Chiperă S. J., Bish D. L.* Applications of X-ray diffraction crystallite size/strain analysis to Seismosaurus dinosaur bone // *Advances in X-ray Analysis*. 1990. Vol. 34. P. 473–482.
- Dumont M., Kostka A., Sander P. M., Borbely A., Kaysser-Pyzalla A.* Size and size distribution of apatite crystals in sauropod fossil bones // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2011. Vol. 310. P. 108–116.
- Elorza J., Astibia H., Murelaga X., Pereda-Suberbiola X.* Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lanao, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features // *Cretaceous Research*. 1999. Vol. 20. P. 169–187.
- Gillette D. D.* Seismosaurus halli, gen. et sp. nov., A new sauropod dinosaur from the Morrison Formation (Upper Jurassic/Lower Cretaceous) of New Mexico, USA // *Journal of Vertebrate Paleontology*. 1991. Vol. 11(4). P. 417–433.
- Majid C. A., Hussain M. A.* Refinement of structure of polycrystalline fluorapatite // *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences*. 1996. Vol. 33(1–2). P. 11–17.
- 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.
- Pucéat E., Reynard B., Lécuyer C.* Can crystallinity be used to determine the degree of chemical alteration of biogenic apatites? // *Chemical Geology*. 2004. Vol. 205. P. 83–89.
- Stathopoulou E. T., Psycharis V., Chryssikos G. D., Gionis V., Theodorou G.* Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction // *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 2008. Vol. 266. P. 168–174.
- Trueman C. N. G., Behrensmeyer A. K., Tuross N., Weiner S.* Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids // *Journal of Archaeological Science*. 2004. Vol. 31. P. 721–739.

М. В. Червяковская¹, Я. В. Носовский², Д. В. Киселева¹, О. П. Шиловский^{3,4}

¹ – *Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург
masha_yuf_91@mail.ru*

² – *Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург*

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

⁴ – *Музей естественной истории Татарстана, г. Казань*

Микроэлементное ЛА ИСП МС картирование аутигенного кальцита Котельничского местонахождения парейзавров, Кировская область

Несмотря на огромное количество исследований, посвященных фоссилиям, состав минералов, заполняющих пустоты в ископаемых твердых тканях, изучается редко, хотя и может дать ценную информацию при интерпретации диагенетических