

пород являются веществом космического происхождения или же образованы за счет абляции метеороидов в земной атмосфере и дальнейшего захоронения в осадках. Все это открывает возможность использования находок ММ как дополнительного инструмента при корреляции разновозрастных полифациальных отложений.

Литература

Глухов М.С. Морфология и внутреннее строение природных и техногенных железоксидных микросфер // Известия УГГУ. 2019. Вып. 1. № 53. С. 60–66.

Гребенников А.В., Щека С.А., Карабцов А.А. Силикатно-металлические сферулы и проблема механизма игнимбритовых извержений (на примере Якутинской вулкано-тектонической структуры) // Вулканология и сейсмология. 2012. № 4. С. 3–22.

Кориневский В.Г., Кориневский Е.В. Металлические микросферулы в трахибазальтах Южного Урала // Отечественная геология. 2019. № 5. С. 66–75.

Макаров А.Б., Глухов М.С., Паньшин М.А., Хасанова Г.Г. Морфология, химический состав и возможные технологии переработки пиритных огарков (на примере отвалов Кировградского медеплавильного комбината) // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. 2020. № 17. С. 66–70.

Рычагов С.Н., Главатских С.Ф., Сандимирова Е.И. Рудные и силикатные магнитные шарики как индикаторы структуры, флюидного режима и минералорудообразования в современной гидротермальной системе Баранского (о-в Итуруп) // Геология рудных месторождений. 1996. Т. 38. № 1. С. 31–40.

Сокол Э.В., Максимова Н.В., Нигматулина Е.Н., Френкель А.Э. Природа, химический и фазовый состав энергетических зол челябинских углей. Новосибирск: Гео, 2001. 107 с.

Andronikov A.V., Andronikova I.E., Loehn C.W., Lafuente B., Ballenger J.A.M., Crawford G.T., Lauretta D.S. Implications from chemical, structural and mineralogical studies of magnetic microspherules from around the lower Younger Dryas boundary (New Mexico, USA) // Geografiska Annaler: Series A, Physical Geography. 2016. Vol. 20. P. 1–21.

Goderis S., Soens B., Huber M.S., McKibbin S.M., van Ginneken M., van Maldeghem F., Debaille V., Greenwood R.C., Franchi I.A., Cnudde V., van Malderen S., Vanhaecke F., Koeberl C., Topa D., Claeys P. Cosmic spherules from Widerøefjellet, Sør Rondane Mountains (East Antarctica) // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2020. Vol. 270. P. 112–143.

Krinov E.L. Scattered meteoritic matter in the area of fall of the Sikhote-Alin iron meteorite // Annals of the New York Academy of Sciences. 1964. Vol. 119. Is. 1. P. 224–234.

Zhang H., Shen S-Z., Cao C-Q., Zheng Q-F. Origins of microspherules from the Permian–Triassic boundary event layers in South China // Lithos. 2014. Vol. 204. P. 246–257.

А. Р. Гайнанова¹, О. П. Шиловский^{1,2}

¹ – Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² – Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

nau@hotmail.ru

Особенности распределения химических элементов в костной ткани пермских тетрапод

Фоссилизация является длительным и сложным процессом замещения тканей живых организмов минералами. Условия среды, в которых происходит фоссилизация, и строение тканей организмов, влияют на распределение химических элементов в ископаемых остатках. Данная работа посвящена сравнительному анализу пермских тетрапод Котельничского местонахождения и местонахождения Сундырь-1 методами оптической микроскопии, микрорентгенофлуоресцентного и СЭМ анализов.

Котельничское местонахождение позвоночных (р. Вятка, г. Котельнич, Кировская область, Россия), характеризующееся отличной сохранностью окаменелых останков, является одним из богатейших для пермского периода. Отложения, вмещающие захоронения крупных парарептилий и зверообразных рептилий (например, травоядной *Deltavjatia vjatkensis*), относятся к ванюшонковской пачке верхнесвердловского подъяруса татарского отдела пермской системы Русской плиты; их возраст оценивается около 250 млн лет [Киселева и др., 2017]. В свою очередь, местонахождение Сундырь-1 (р. Волга, около устья р. Сундырь, Республика Марий Эл) также не уступает вышеописанному местонахождению в фаунистическом разнообразии тетрапод. Однако вмещающие отложения кардинально отличаются от предыдущих по литологическому составу: они сложены мощными конгломератами с галькой глинистых и карбонатных пород красного и светло-голубого цвета, с прослоями песков и песчаников верхней части свердловского яруса татарского отдела.

Цель работы состоит в выяснении геохимических особенностей и сравнении фрагментов ребер пермских парарептилий с различных местонахождений. Объектами исследования являются фрагменты костей (ребра) пермских тетрапод с местонахождения Сундырь-1, расположенного на правом берегу р. Волга, в 1 км от устья р. Сундырь в Горномарийском районе республики Марий-Эл, и с Котельничского местонахождения парейазавров, находящегося на правом берегу реки Вятки Кировской области.

Исследование производилось в лабораториях Института геологии и нефтегазовых технологий КФУ с помощью методов оптической микроскопии (микроскопы Axio imager vario a2m, ПОЛАМ РП-1), СЭМ (Carl Zeiss AURIGA CrossBeam с ЭДС Oxford instruments Inca X-Max, оператор Б. Галиуллин), микрорентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр M4 Tornado, оператор Б. Гареев). Подготовка образцов для СЭМ анализа проводилась с предварительным напылением углерода на образцы. Для оптического исследования было изготовлено по два шлифа для каждого из фрагментов ребер так, чтобы проследить как непосредственно саму костную ткань, так и вмещающие породы. В ходе работы исследовано четыре аншлифа и четыре прозрачных шлифа.

Оптическое исследование прозрачных шлифов в проходящем свете показало, что оба фрагмента ребер сложены хорошо сохранившимися плотной (компактной, состоящей из остеонов) и губчатой с волокнисто-слоистым строением (трабекулярной) тканями. Биоминеральный компонент разнотипной костной ткани – биоапатит, который лишь местами подвержен коллофанизации, т. е. аморфизации, проявляющейся потерей оптических свойств и прозрачности. Остеоны сложены концентрическими костными пластинками, которые наслаиваются друг на друга. Фосфатные пластинки, плотно прилегающие друг к другу, затрудняют проникновение в костную ткань сторонних минеральных веществ, благодаря чему в плотной костной ткани вторичная минерализация развита слабо. Костная ткань имеет буроватую окраску за счет пигментации железом. Вмещающие породы образцов отличаются по литологическому составу: для местонахождения Сундырь-1 – это конгломераты с включениями гальки, для Котельничского местонахождения – глинистые породы. Стенки гаверсовых каналов и ячеек трабекулярной ткани покрыты кальцитовыми корками, поры заполнены вторичным кальцитом в виде несоответствующих сростков.

На СЭМ снимках образца с местонахождения Сундырь-1 удалось проследить размер пор трабекулярной части, достигающих 200 нм, и кальцитовые корки и друзы, растущие к центру пор. Также установлено практически полное отсутствие примесей в аутигенном кальците, заполняющем трабекулярную часть кости и гаверсовы каналы, тогда как сама костная ткань их содержит (табл.).

Однако результаты исследования аутигенного кальцита по данным более чувствительного метода ЛА-ИСП-МС для котельничского образца показывают наличие некоторых эле-

**Распределение химических элементов во фрагменте ребра
из местонахождения Сундырь-1 (мас. %)**

| Спектр | O | F | Na | Mg | Si | P | Ca | Al | S | Fe |
|--------|-------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 1 | 63.11 | – | – | 0.98 | – | 0.45 | 35.45 | – | – | – |
| 2 | 59.32 | – | 0.73 | 0.85 | 0.31 | – | 38.79 | – | – | – |
| 3 | 43.19 | 3.30 | 1.16 | 0.87 | 2.13 | 13.96 | 33.37 | 0.98 | 1.04 | – |
| 4 | 38.94 | 2.03 | 0.46 | – | 0.78 | 15.47 | 41.59 | – | 0.73 | – |
| 5 | 38.33 | 3.68 | 0.49 | 0.23 | 0.76 | 15.68 | 39.92 | – | 0.91 | – |
| 6 | 45.97 | 3.31 | 0.68 | – | – | 12.82 | 36.47 | – | 0.40 | – |
| 7 | 54.28 | 5.81 | 1.65 | 0.84 | – | 11.93 | 24.41 | 0.63 | 0.46 | – |
| 8 | 48.74 | 5.54 | 1.38 | 0.73 | 1.24 | 13.13 | 28.13 | 0.68 | 0.43 | – |
| 9 | 41.29 | – | 0.96 | – | – | 14.75 | 32.60 | – | 0.47 | 9.94 |

Примечание. Прочерк – не определено. Спектры: 1 – кальцит в гаверсовом канале в обр. 1, сухой; 2 – кальцит, заполняющий губчатую часть кости в обр. 3, глицерин; 3 – поверхность кости обр. 3, глицерин; 4 – переходная зона от плотной части к губчатой обр. 3, глицерин; 5 – трабекулярная часть обр. 3, глицерин; 6 – поверхность плотной части обр. 1, сухой; 7 – поверхность остеона обр. 1, сухой; 8 – поверхность остеона около гаверсова канала обр. 2, мокрый; 9 – поверхность кости обр. 2, мокрый. Суммарное количество элементов в каждом спектре – 100 мас. %.

ментов-примесей, которые распределены по-разному: некоторые элементы – относительно равномерно (например, Pb, Ba), другие проявляют зоны обеднения-обогащения (Sr, La), третьи – распределяются неравномерно, чередуя высокие и низкие содержания (Mn, Sm, Yb, Y) [Червяковская и др., 2019]. Следовательно, для более детального выяснения микроэлементного состава примесей для кости с сундыревского местонахождения, необходимо проведение дополнительных анализов.

Компоненты химического состава костей делятся на компоненты биоапатита и ксеноминеральных загрязнений ($\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{SO}_3$ и $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}+\text{MgO}+\text{SrO}+\text{K}_2\text{O}$). Содержания последних уменьшаются по мере увеличения плотности [Силаев и др., 2016]. Исходя из результатов СЭМ анализа, можно сделать вывод о том, что загрязняющие вещества из окружающей среды приурочены к губчатой ткани, как к менее плотной.

На картах распределения элементов, полученных в результате микрорентгенофлюоресцентного анализа, видно, что P, S и PЗЭ сконцентрированы в плотной ткани (рис. 1, 2). Алюминий, Si и Fe сосредоточены в породе, откуда и могли мигрировать в костную ткань. Алюминий и Si на рис. 1 связаны с вмещающей породой песчанистого состава. Рассеянный Cd чаще всего содержится в минералах Zn. Стронций часто встречается в качестве спутника Ca, накапливается в организмах живых существ, изоморфно замещая Ca в апатите, особенно, в костях, чем и объясняется его концентрация в костной ткани обоих образцов. С распадом органического вещества возрастает содержание F и P в костной ткани. Фосфор обычно связан как с органическим веществом, так и с вмещающими осадками, заполняющими пустоты в костной ткани [Немлихер и др., 2004]. В данном случае, он связан именно с органикой, т. к. контактовая порода не содержит P. Апатитовый модуль (Ca/P) соответствует гидроксилapatиту, где по мере сокращения конституционной воды гидроксид-ион замещается F, который отмечается в результате анализа, т. е. гидроксилapatит переходит во фторapatит. Равномерное распределение легких элементов (Na и Mg) по обоим образцам говорит о длительных диффузионных процессах. Ожелезнение сильнее всего затронуло губчатую ткань на границе с плотной в образце с Котельничского местонахождения, а на местонахождении Сундырь-1 оно приурочено к трещинам и разуплотнениям ткани. Марганец концентрируется в более мелких порах, трещинах, а Fe, наоборот, в более крупных пустотах, таких как гаверсовы каналы, по-

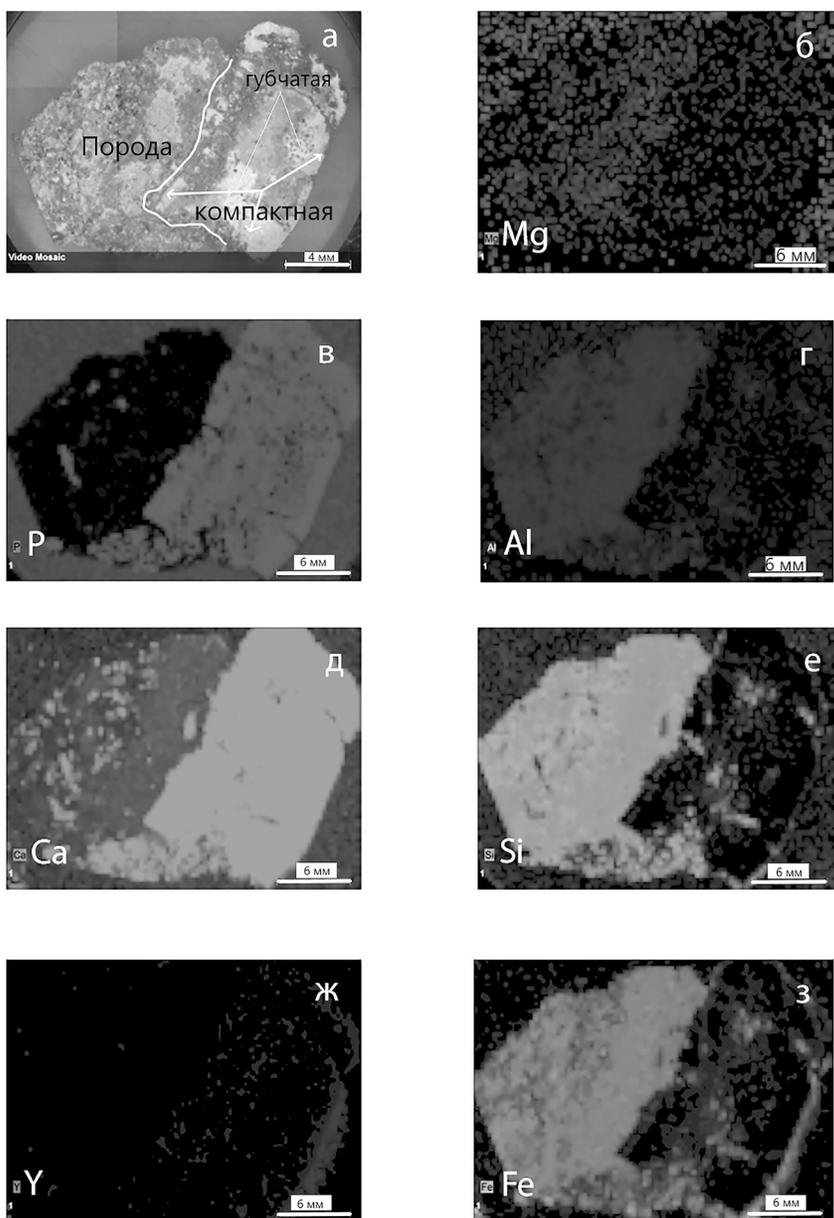


Рис. 1. Карты распределения микроэлементов по фрагменту ребра пермской парарептилии из местонахождения Сундырь-1.

Здесь и на рис. 2 светлые области соответствуют более высоким содержаниям, темные – более низким.

этому Fe и наблюдается в плотной ткани [Dumont et al., 2009]. РЗЭ могут входить в состав биоапатита в виде примесей в результате изоморфных замещений в его структуре [Николаев, 2017]. Так, в тканях котельничского образца сосредоточились как Се (с его преобладанием), так и Y, а в сундыревском образце – только Y. Остальные РЗЭ, вероятно, имеют содержания ниже пределов обнаружения методом микрорентгенофлуоресцентного анализа; по этой же причине на картах распределения РЗЭ не фиксируются во вмещающих породах.

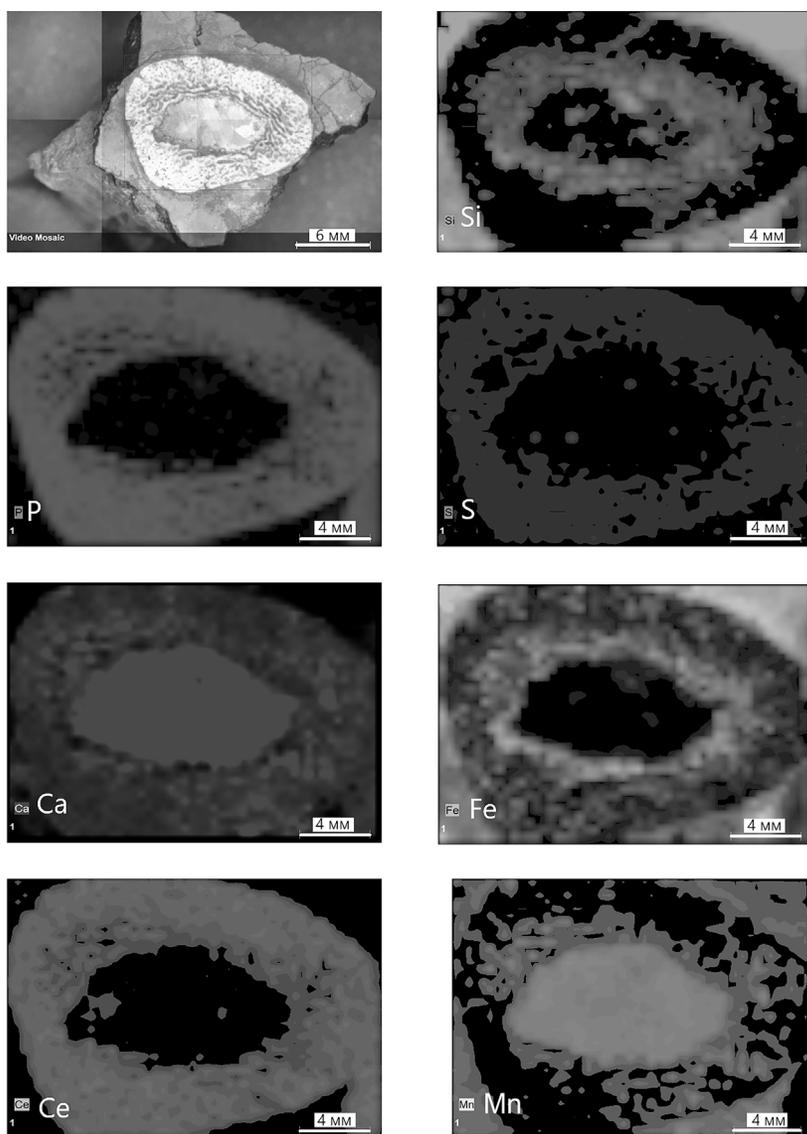


Рис. 2. Карты распределения микроэлементов по фрагменту ребра пермской парарептилии из Котельничского местонахождения.

Таким образом, оптические исследования позволили установить степень сохранности костной ткани, а картирование с помощью микрорентгенофлуоресцентного анализа ископаемых костных тканей тетрапод выявило особенности распределения элементов по остаткам костей и породе, а также различия элементного состава описываемых образцов с местонахождений Сундырь-1 и Котельнич.

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.

Немлихер Ю.Г., Батурич Г.Н., Калласте Т.Э., Мурдмаа И.О. Преобразование гидроксил-апатита костного фосфата со дна океана в ходе фоссилизации // Литология и полезные ископаемые. 2004. № 5. С. 539–551.

Николаев А.М. Изоморфизм, условия образования и свойства биогенного апатита и ассоциирующихся с ним ортофосфатов. Дис. на соиск. учен. степ. канд. геол.-мин. наук. СПб., 2017. 141 с.

Силаев В.И., Пономарев Д.В., Симакова Ю.С., Шанина С.Н., Смолева И.Р., Тропников Е.М., Хазов А.Ф. Минералого-геохимические исследования костного детрита плейстоценовых млекопитающих, включающего древнейший в Северной Евразии сапиенс. // Журнал «Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН». 2016. № 5. С. 23.

Червяковская М.В., Носовский Я.В., Киселева Д.В., Шиловский О.П. Микроэлементное ЛА-ИСП-МС картирование аутигенного кальцита Котельничского местонахождения парейазавров, Кировская область // Металлогения древних и современных океанов-2019. Четверть века достижений в изучении субмаринных месторождений. Миасс: ИМин УрО РАН, 2019. С. 308–311.

Dumont M., Zoeger N., Strel C., Wobrauschek P., Falkenberg G., Sander P., Pyzalla A. Synchrotron XRF analyses of element distribution in fossilized sauropod dinosaur bones // Powder Diffraction. 2009. Vol. 24(2). P. 130–134.