ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ПЕРМСКИХ ИХНОФОССИЛИЙ (КОТЕЛЬНИЧСКОЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЕ ПАРЕЙАЗАВРОВ)

Киселева Д.В.¹, Шиловский О.П.^{2,3}, Шагалов Е.С.¹, Панкрушина Е.А.¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, kiseleva@ugg.uran.ru ²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань ³Музей естественной истории Татарстана, г. Казань

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. 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]. Тем не менее, скорлупа большинства современных чешуеносных пресмыкающихся (ящериц, змей



Рис. 1. Результаты элементного микрорентгенофлуоресцентного картирования



Рис. 2. 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)

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.

Данная работа посвящена исследованию ихнофоссилий пермского возраста, найденных на территории палеонтологического заказника «Котельничское местонахождение парейазавров» (Кировская область, Россия) с целью обосновать их принадлежность к копролитам или яйцам.

Методы исследования. Для построения карт распределений элементов по поверхности образца (без извлечения препаратов) использовался микрорентгенофлуоресцентный анализатор M4 Tornado (Bruker, К(П)ФУ), оснащенный родиевой рентгеновской трубкой мощностью 30 Вт.

Перед анализом образцы были вмонтированы в шашку со сплавом Вуда и пришлифованы. Перед СЭМ анализом шашка напылялась углеродом. СЭМ изображения и карты распределений элементов получены на сканирующем электронном микроскопе JSM-6390LV (JEOL, ИГГ УрО РАН) 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), 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.

Результаты. Результаты элементного микрорентгенофлуоресцентного картирования приведены на рис.1; видно, что к ихнофоссилиям приурочены такие элементы, как кальций, фосфор (входящие в состав апатита, вероятно, биогенного происхождения), а также стронций и церий, замещающие кальций в решетке апатита. Повышенное содержание серы в ихнофоссилиях может быть обусловлено как наличием остатков сера-содержащих протеинов, так



Рис. 3. Карты распределения алюминия (а), железа (б), фосфора (в) и кальция (г) по данным СЭМ анализа. Правая часть – оболочка, левая часть – внутренняя часть

и возможными следами деятельности серобактерий.

Микроскопическими методами исследовалась граница между предполагаемой оболочкой темного цвета (рис. 2а) и внутренним содержимым (светлая часть). На рис. 2а приведено изображение исследованного фрагмента границы между оболочкой (темная) и внутренней частью (светлая), а также линия, вдоль которой выполнено рамановское профилирование. На рис. 2б показаны рамановские спектры с характеристическими колебаниями фосфатных и карбонатных группировок, а также колебания связей в оксиде железа. На рис. 2в приведено трехмерное распределение интенсивности рамановских линий вдоль профиля 1-14.

Как видно из рис. 2, в составе оболочки и внутренней части фиксируются интенсивные колебания фосфат-ионов, обусловленные наличием апатита, а также интенсивные колебания Fe-O в Fe₂O₃. Интенсивность колебаний фосфат-ионов убывает в направлении к границе с оболочкой и практически исчезает в ней, что подтверждается данными ЭДС картирования по фосфору (рис. 3в). В то же время, интенсивность колебания Fe-O возрастает в направлении оболочки и становится в ней максимальной, что также подтверждается ЭДС картой для железа (рис. 3б).

Колебания карбонат-ионов менее интенсивны, они могут быть примесью в структуре апатита. Появление колебаний, присущих связям O-Na-O и (Si, Al)-О в альбите (по [McKeown, 2005]), может быть обусловлено присутствием зерен вмещающей породы. Наличие алюминия, железа и кальция 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 фоссилизации кожистой скорлупы включал полное замещение оболочки глинистыми минералами после ее растворения [Unwin, Deeming, 2008].

Схожий 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. Наличие гематита свидетельствует об окислительной (субаэральной) обстановке на поздних стадиях фоссилизации [Rodrigues et al., 2018].

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

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

ЛИТЕРАТУРА

- 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 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.