

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ПРОБЛЕМАТИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ

© 2009 г. Л. В. Леонова*, А. А. Галеев**, Э. А. Королёв**

**Институт геологии и геохимии УрО РАН
620075, г. Екатеринбург, Почтовый пер., 7
E-mail: lvleonova@yandex.ru**** Казанский госуниверситет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18*

Поступила в редакцию 03.02.2009 г.

В статье речь идет о возможности применения некоторых физических методов исследования в палеонтологии. В частности, используя метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно выявить принадлежность исследуемых органогенных остатков к царствам животных или растений. Предпосылкой использования этого метода для изучения проблематиков послужили полученные ранее характеристики спектров ЭПР углеродных радикалов для наиболее типичных остатков захороненных ископаемых органических веществ, различающихся по возрасту, генезису и формам проявления в осадочных породах. Возможности этого метода рассмотрены на примере аналитических данных по фоссилиям плохой степени сохранности из песчаных прибрежно-морских и озерных отложений. Кроме того, опробовались окаменелости превосходной степени сохранности неясной таксономической принадлежности, представляющие собой псевдоморфозы минералов кремнезема.

Ключевые слова: *проблематичные органические остатки, палеонтология, физические методы исследования*

Исследователям осадочных толщ нередко приходится использовать в работе окаменелые остатки палеобиоты — так называемые “проблематики” (*problematicus* — лат. проблематичный). Ими могут быть как фоссилии превосходной степени сохранности, но неясной таксономической принадлежности, так и окаменелости плохой сохранности. Последние часто встречаются в отложениях прибрежных фаций и нередко бывают единственными указателями палеообстановок. Псевдоморфозы по палеобиотическим остаткам превосходной степени сохранности, но неясной таксономической принадлежности характерны для экосистем придонных газо-флюидных высачиваний. Здесь, благодаря быстрому погребению в пригидротермально-осадочном субстрате и высоким содержаниям тех или иных элементов и соединений в придонном слое воды, процесс псевдоморфного замещения протекает с высокими скоростями, что способствует детальному сохранению не только минералоидных частей биоты, но и остатков самого ископаемого органического вещества.

Учитывая возросшие за последнее время технические возможности физических методов исследований и разработанные новые методики, мы попытались выяснить происхождение некоторых проблематиков из осадочных пород. Принятые нами методы исследований, кроме традиционного оптико-микроскопического: порошковая рентгеновская дифрактометрия (установка ДРОН–2.0) —

для диагностики минеральных фаз и метод электронного парамагнитного резонанса (спектрометр ЭПР–ПС100.X с рабочей частотой 9.272 ГГц), позволяющий выявлять наличие остатков ископаемого органического вещества, захороненного в минеральных матрицах изучаемых объектов. Работы выполнялись на кафедре минералогии и в лаборатории физики минералов Казанского государственного университета.

Следует отметить, что предпосылкой исследования проблематиков методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) послужили полученные ранее характеристики спектров ЭПР углеродных радикалов для наиболее типичных остатков захороненных ископаемых органических веществ, различающихся по возрасту, генезису и формам проявления в осадочных породах [1, 4, 6, 8]. Дело в том, что фрагменты аминокислот в процессе деструкции органического вещества способны к образованию и стабилизации в молекулярной структуре некомпенсированных связей — свободных радикалов органогенного углерода (*Rc-org*). Резонансная линия *Rc-org* в спектре ЭПР характеризуется своим положением (безразмерный параметр *g*), шириной (ΔH , Гс) и формой, которая обычно аппроксимируется функциями формы Лоренца или Гаусса. Спектр ЭПР ископаемых растительных остатков характеризуется лоренцевой линией с $g \sim 2.0030 \div 2.0038$ и $\Delta H \sim 4 \div 7$ Гс. Причем, в зависимости от степени углефикации, эта линия обнаруживает-

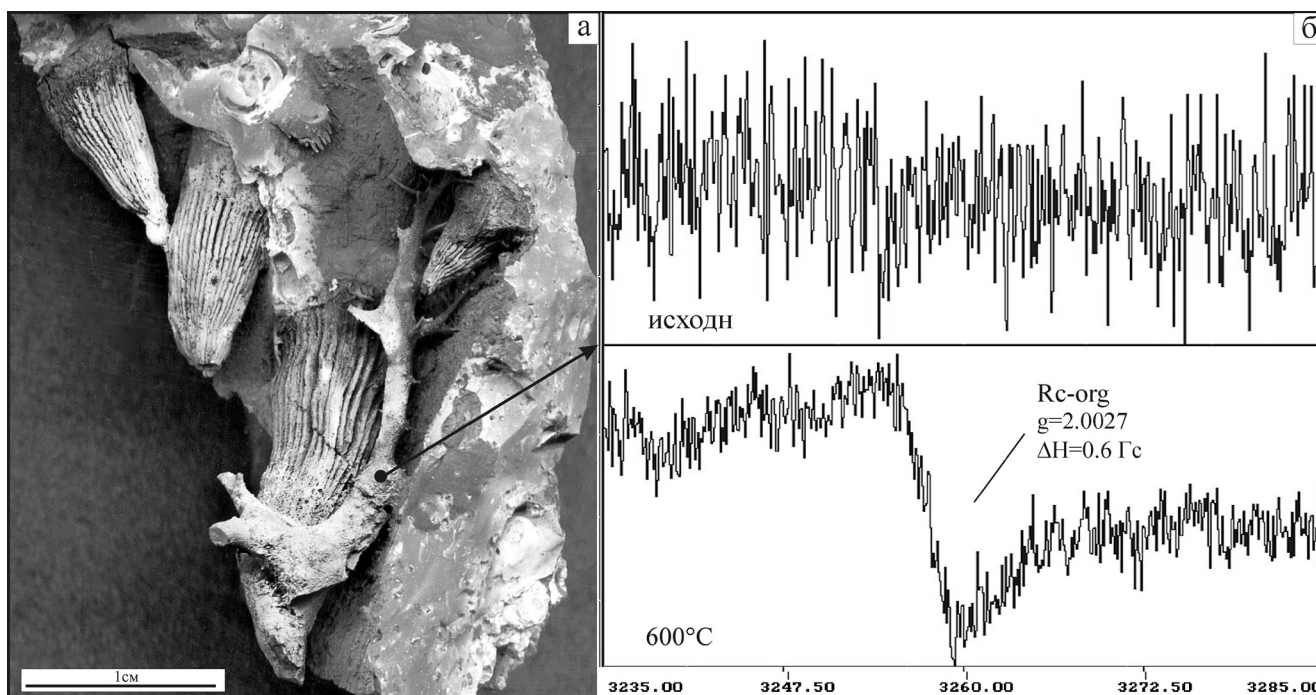


Рис. 1. Фоссилии из экосистемы придонного газо-флюидного высачивания (Средний Урал, Артемовский р-н, п. Бичур) в прижизненном положении.

а – фрагмент скелета проблематика, нарастающего на постройку ругоз; б – спектры ЭПР в области радикалов исходных и прогретых до 600°C образцов.

ся либо в исходных, либо в предварительно нагретых при 350°C образцах. Для ископаемых остатков животного происхождения, к которым можно отнести бактериальные постройки, копролиты, фрагменты скелетов, панцирей, а также яичную скорлупу, характерна линия ЭПР лоренцевой формы с $g \sim 2.0026 \div 2.0028$ и $\Delta H \sim 0.5 \div 4$ Гс, вероятно, обусловленная присутствием белков (например, коллагена) в исходной структуре этих органоминеральных агрегатов. За исключением сравнительно сильно метаморфизованных ОБ, эта линия наблюдается только после предварительного нагрева образцов выше 400°C в лабораторных условиях [2, 4, 7].

Образцы для изучения проблематиков выбирались с учетом различной степени сохранности окаменелостей из отличающихся по условиям захоронений. Так, в рабочую коллекцию вошли фрагменты палеобиоты плохой степени сохранности из континентальных пресноводно-озерных песчаников, из морских пригидротермально-осадочных песчаников, а также фоссилии превосходной степени сохранности, но неясной таксономической принадлежности из пригидротермально-осадочных силицитов.

Превосходно сохранившиеся органические остатки, которые по морфологическим признакам можно в равной мере отнести к представителям животных (гидроидные) или растений (водоросли), обнаружены в силицитах краевой зоны базальтовых придонных излияний (Средний Урал, Алапаевский

р-н, пп. Бичур, Лебедкино). Особенности геологического строения района, характеристики вмещающих фоссилии пород и специфичность захоронения бентосной макрофауны свидетельствуют о том, что изучаемый проблематик и сопутствующая ему палеобиота составляли население оазиса придонного газо-флюидного высачивания [3]. Порода, вмещающая окаменелости, имеет линзовидно-подушечную отдельность и сложена кристобалит-халцедоновой ассоциацией с включениями нестратифицированного песчаного материала, представленного кварцевыми зернами (окатанными и травленными) и обломками измененных базальтов. Здесь же встречаются зерна граната, ставролита, титаномагнетита, глауконита (?). Органические остатки, приуроченные к силицитам с малым количеством песчаной компоненты, захоронены преимущественно *in situ* (рис. 1а), имеют превосходную степень сохранности и представляют собой псевдоморфозы замещения кристобалит-халцедоновой ассоциацией первоначально хитиновых (полихеты, проблематик) или карбонатных скелетных построек и раковин (ругозы, строматопораты, двустворки, гастроподы, брахиоподы, рудисты). По комплексу фауны относительный геологический возраст силицитов определен как поздний девон–ранний карбон.

Исследуемый проблематик, часто сопутствующий доминирующим в сообществе ругозам (рис. 1а), имеет следующую морфологию: от гибкой покровной плёнки, являющейся основанием скелетной по-

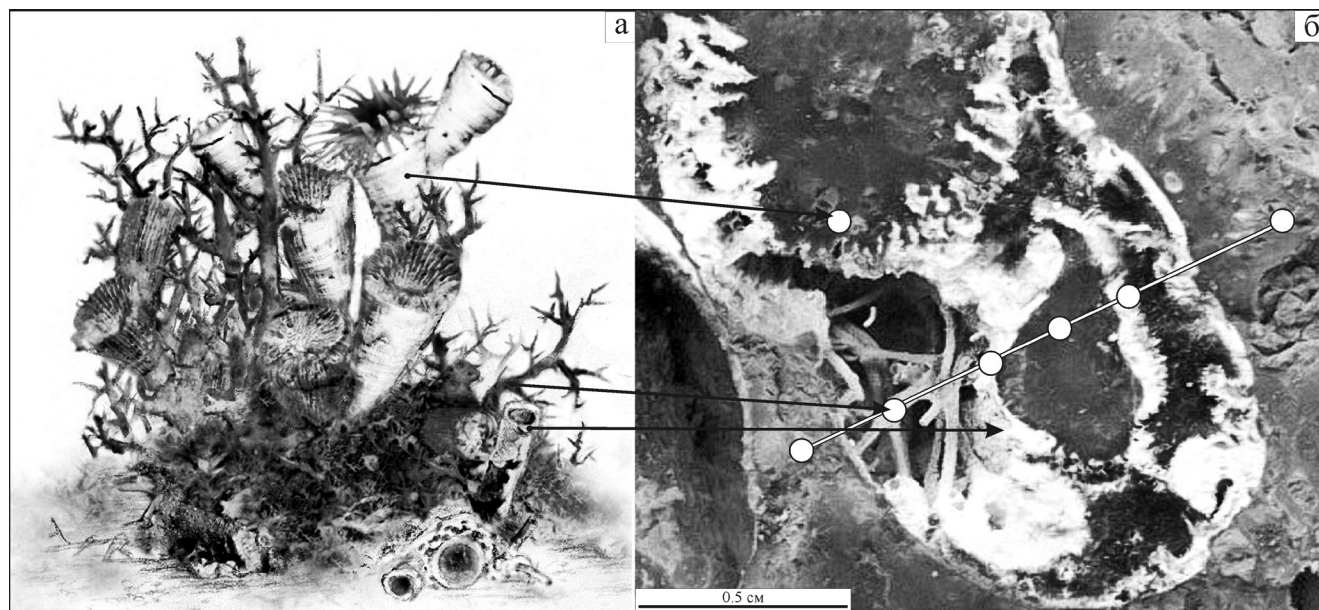


Рис. 2. Представитель гидроидных из захоронения п. Бичур.

а – реконструкция облика проблематичного организма, нараставшего на постройки ругоз; б – профиль отбора проб для дифрактометрического анализа.

стройки, отходят незакономерно расположенные шиповидные отростки и полые трубки (до 1 см) без перегородок, осложненные “кроной” из более тонких трубчатых элементов. Используя электронные фотографии многочисленных фрагментов проблематика и ругоз, создана реконструкция прижизненного облика (рис. 2а). Пробы для анализов методом ЭПР были взяты из покровной пленки-основания и трубок различных диаметров. Результаты проведенного анализа показали, что во всех пробах наблюдались сигналы ЭПР углеродных радикалов ($g = 2.0027$, $\Delta H = 0.6$ Гс, $t = 600^\circ\text{C}$) (рис. 1б), характерные для остатков ископаемого органического вещества животного происхождения низких степеней метаморфизма. Аналогичные сигналы отмечались также в большинстве проб, взятых из псевдоморфно замещенных остатков бентосной макрофауны захоронения п. Бичур. В одном из обломков вмещающей кристобалит-халцедоновой породы зафиксирован слабый сигнал обугленного органического вещества растительного происхождения.

Кроме определения минерального состава пород и псевдоморфоз, был проведен дифрактометрический анализ скелетной постройки ругозы и субстрата по профилю (рис. 2б). Дело в том, что остатки макробиоты, первоначально карбонатные или хитиновые, замещались низкотемпературным кристобалитом, который в течение геологического времени преобразовывался в халцедон. Анализируя изменения среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) кристаллов халцедона во вмещающей породе, стенках ругоз и проблематика, а также во внутренних полостях трубок, установлено заметное различие в интенсивности преобразования

кристобалита в халцедон за один и тот же промежуток геологического времени в этих отличающихся субстратах.

Так, преобразование кристобалита в формирующейся породе шло наиболее интенсивно, по сравнению с органогенными остатками и субстратом, заполнившим внутреннюю полость трубки. Это может объясняться тем, что осадок содержал механические примеси-“затравки”, служившие центрами кристаллизации. Замедленный процесс перекристаллизации субстрата, заполнявшего трубки проблематика, может свидетельствовать об изолированности внутренних полостей и специфической микроструктуре стенок организма, препятствовавшей проникновению инородных частиц. Еще медленней шло изменение кристобалита, псевдоморфно заместившего первоначально карбонатные скелеты ругоз. Но самые низкие скорости преобразования отмечаются по псевдоморфно замещенному веществу стенок трубок, которые могли быть хитиновыми и менее проницаемыми, чем карбонатные кораллиты. При этом замещение здесь шло с сохранением исходных микроструктур, что в последующем также затруднило процесс перекристаллизации.

Обобщая результаты изучения проблематика из захоронения п. Бичур, можно сделать выводы о том, что он принадлежал к царству животных и имел первоначально некарбонатное (вероятно, хитиновое) древовидное тело, растущее от гибкой пленки, с изолированными внутренними полостями и слабо проницаемыми стенками. Подобными характеристиками обладают представители гидроидных полипов (царство – животные, тип – книдарии, класс – гидроидные).

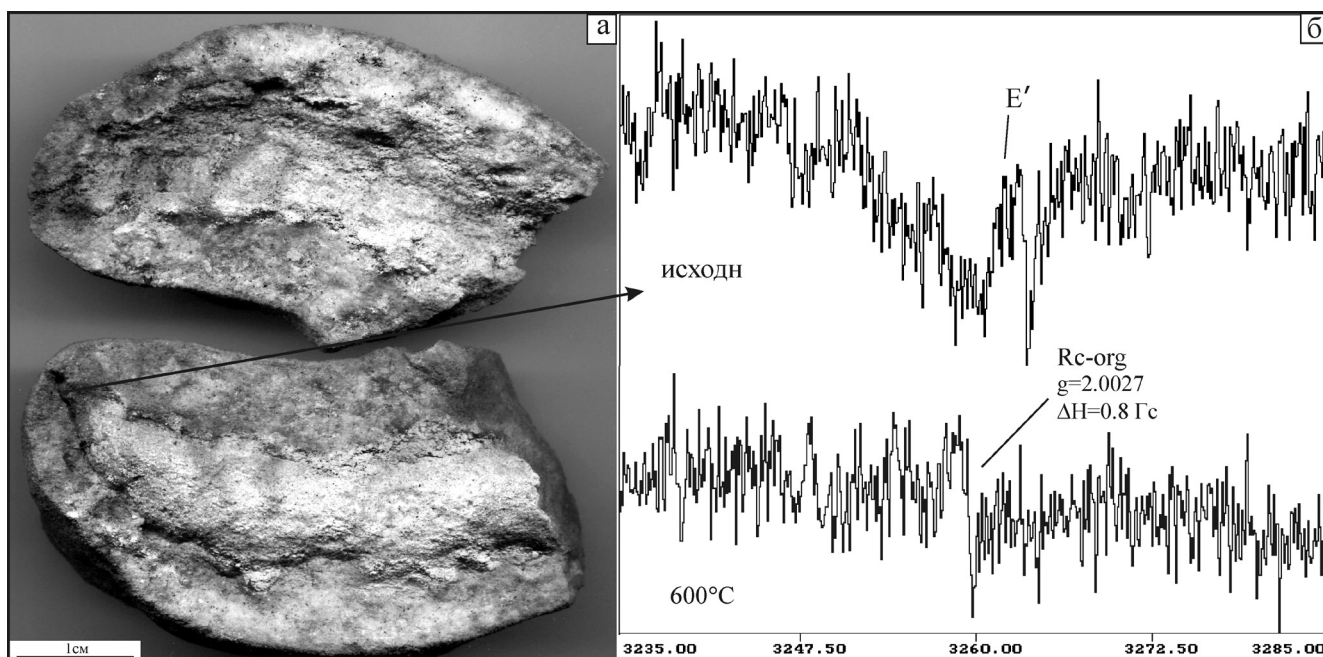


Рис. 3. Фоссилия из захоронения п. Песчаный.

а – проблематик плохой сохранности из захоронения п. Песчаный, б – спектры ЭПР в области радикалов исходных и прогретых до 600°C образцов.

К проблематикам также относятся фоссилии плохой степени сохранности. Мы предлагаем к рассмотрению результаты исследований образцов из песчаников, так как именно в условиях прибрежных зон, где формируются песчаные толщи, органогенные остатки редко сохраняются из-за высокой активности окисления и деструкции микроорганизмами в сочетании с механическим воздействием подвижных водных масс. Один из таких проблематиков был найден в карьере п. Песчаный (Средний Урал, Басьяновский р-н). Ряд специфических признаков и особенности геологического строения, вскрытые при проходке карьера, свидетельствуют об активности газо-флюидного опалового придонного высачивания в пределах мелководной части морского палеобассейна, располагавшегося на этой территории в позднелурское-раннемеловое геологическое время. Так, в подстилающих кварц-мусковитовых сланцах обнаружены диксит и кристаллы горного хрусталя – минералы гидротермального происхождения. С угловым несогласием на сланцах залегают кварцевые пески, сильно ожеженные в районе находок диксита и кварцевых друз. К эпицентру этой зоны также приурочены находки специфических по морфологии тел, сложенных песчаником с опал-халцедоновым крустификационным цементом, и сформировавшихся, вероятно, в результате жизнедеятельности бактериальных сообществ. Остатки макрофауны приурочены исключительно к этим объектам и захоронены в прижизненном положении: раковины двустворок, гастропод, замковых брахиопод, трубки полихет, ветвистых мшанок,

скелеты губок, кораллов, позвонки костистых рыб, клешни ракообразных, а также фрагменты стволов древесины (затонувший плавник). Все фоссилии, обычно превосходной степени сохранности, представляют собой опал-халцедоновые псевдоморфозы по первоначально карбонатным и хитиновым частям организмов. Кроме того, наблюдаются следы вторичного хемогенного травления раковин, уже замещенных минералами кремнезёма, а также перетложение по ним каолина. Ряд признаков – редкие и слабо окатанные гальки, глауконит зеленого и изумрудно-зеленого цвета, как и специфика расположения органических остатков, свидетельствуют о том, что этот оазис располагался в нижней части волноприбойной зоны.

Объект исследования представляет собой псевдоморфозу заполнения полости, оставшейся после разложения организма. Морфологически – это удлиненное заостряющееся, слегка дугообразно изогнутое обособление (рис. 3а). Как и вмещающий бактериолит (придонное обрастание), оно сложено кварцевым слабо ожеженным песчаником, сцементированным опал-каолин-халцедоновым цементом. Пробы для анализов методом ЭПР отбирались из разных частей проблематика. В одной из проб исследуемого образца (хвостовая часть) на спектрах ЭПР наблюдался сигнал, типичный для остатков органического вещества животного происхождения (рис. 3б). Учитывая полученный результат и морфологию фоссилии, можно предположить, что проблематик при жизни был мягкотелым животным с легко разлагающейся в таких условиях хитиновой

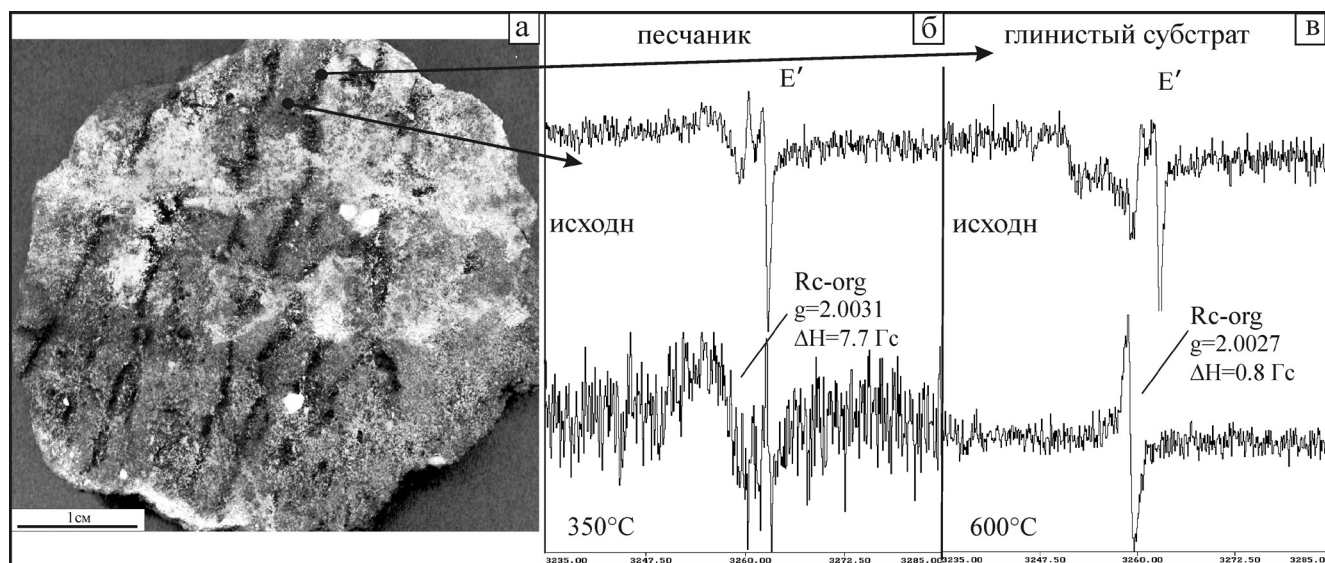


Рис. 4. Фоссилия из пресноводно-озерных отложений.

а – проблематик плохой сохранности, выполненный песчаником; б – спектры ЭПР в области радикалов пробы из песчаника; в – спектры ЭПР в области радикалов пробы глинистого вещества.

оболочкой. Следует отметить, что аналогичные исследования проводились по всем псевдоморфозам захоронения п. Песчаный, включая окаменелую древесину.

Результаты анализа методом ЭПР показали, что для всех окаменелостей рабочей коллекции характерно низкое содержание остатков ископаемых органических веществ, хотя степень сохранности этих фоссилий – превосходная.

Еще один образец проблематиков плохой сохранности из триасовых пресноводных озерных континентальных отложений (Восточный склон Урала, Челябинский р-н) был предоставлен для исследований доктором геолого-минералогических наук А.Т. Расуловым (ИГиГ УрО РАН, г. Екатеринбург) [5]. Это фрагмент штуфа со слабо изгибающимися параллельными цилиндрическими обособлениями, выполненными песчаником, где кварцевый песок сцементирован доломит-кальцит-сидеритовой минеральной ассоциацией. Пространство между обособлениями заполнено глинистым материалом (рис. 4а). Очевидно, это тоже псевдоморфоза заполнения полостей, оставшихся после разложения органики. Естественно, возникает вопрос, растительного или животного происхождения были эти остатки? Пробы для анализа методом ЭПР отбирались как из песчаниковых частей, так и из глинистого субстрата.

В пробах из обособлений, сложенных песчаником, на спектрах ЭПР в области радикалов (рис. 4б) наблюдались сигналы со следующими параметрами: $g = 2.0031$, $\Delta H = 7.7$ Гс, нагрев при 350°C , характерными для остатков ископаемого органического вещества растительного происхождения. В пробах глинистого вещества, заполнявшего про-

странство между обособлениями, на спектрах ЭПР отмечался сигнал с $g = 2.0027$, $\Delta H = 0.8$ Гс, нагрев при 600°C (рис. 4в), типичный для остатков ископаемого органического вещества животного происхождения. Вполне возможно, что этот проблематик первоначально представлял собой мягкие корневища растений прибрежной зоны, которые после отмирания интенсивно утилизировались бактериями и микроорганизмами.

В заключение следует отметить, что применение метода ЭПР может оказаться целесообразным при решении некоторых палеоэкологических задач. Как показали результаты изучения проблематиков из целенаправленно собранной коллекции, даже фоссилии плохой степени сохранности могут хранить информацию, имеющую значение для реконструкций обстановок прибрежно-мелководных зон изучаемых палеобассейнов. Кроме того, при проведении тафономического и биоценологического анализов исследуемых захоронений необходимо учитывать все органические остатки, включая проблематики и фрагменты скелетных построек, таксономическую принадлежность которых установить традиционными методами бывает затруднительно. Тем не менее, используя возможности физических методов исследования, можно подойти к решению этой проблемы и определить принадлежность фоссилии на уровне царств животных или растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вотяков С.Л., Галеев А.А., Леонова Л.В. и др. ЭПР как метод исследования органической компоненты биогенных карбонатных пород (на примере строматолитосодержащих пород рифея Южного Урала)

- // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2006. С. 39–47.
2. *Леонова Л.В., Королев Э.А., Галеев А.А.* Ископаемое органическое вещество окаменелой древесины // Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов. Мат-лы. междунар. научн. конференции. Казань: Казанский госуниверситет, 2005. С. 131.
3. *Леонова Л.В., Королев Э.А., Галеев А.А., Каверина В.П.* Ископаемый оазис на краю базальтового поля // Геология морей и океанов. Мат-лы. Междунар. конф. по морской геологии. Т. 1. М.: ГЕОС, 2007. С. 233–236.
4. *Муравьев Ф.А.* Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов Республики Татарстан // Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Казань. Казанский госуниверситет. 2007. 24 с.
5. *Расулов А.Т.* Карбонатные конкреции терригенных толщ верхнего палеозоя и нижнего мезозоя Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1991. 117 с.
6. *Сорока Е.И., Леонова Л.В., Галеев А.А., Гуляева Т.Я.* ЭПР-свойства органической составляющей некоторых высокоглиноземистых пород Урала // Литосфера. 2007. № 4. С. 125–128.
7. *Хасанов Р.Р., Галеев А.А.* Эволюция сингенетического органического вещества в палеозойских отложениях центральной части Волго-Уральской антеклизы // Ученые зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2008. Т. 150. Кн. 3. С. 152–161.
8. *Conard J. E.P.R.* in fossil carbonaceous materials. // Magnetic Resonance. Introduction / Eds: L. Petrakis and J.P. Fraissard. Hingham: D. Reidel Publishing Company, 1984. P. 441–459.

Рецензент А.И. Антошкина

Some physical methods of problematic organic remnants investigation

L. V. Leonova*, A. A. Galeev, E. A. Korolev****

**Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS*

***Kazan state university*

The application of some physical methods for paleontological researches is matter of this paper. In particular the use of electron paramagnetic resonance (EPR) technique allows to identify the belonging of the organogenic remnants to vegetable or animal kingdom. The base of the use this technique for problematics study is previously obtained spectroscopic characteristics of carbon-centered organic free radicals for the most typical fossilized organic matters differ from the age, genesis and manifestation forms. The EPR efficiency is considered on the examples of analytical data for poorly preserved fossils in sandy coastal marine and lake sediments. Good preserved fossils of problematic taxonomy presented by pseudomorphs of silica minerals were also examined.

Key words: problematic organic remnants, paleontology, physical methods