

Микроструктурные и геохимические особенности состава костной ткани парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*

© *О. П. Шиловский*^{1,2}, *Д. В. Киселева*³, *М. В. Зайцева*³, *Е. А. Панкрушина*^{3,4}

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия. E-mail: nau@hotmail.ru

² Музей естественной истории Татарстана, г. Казань, Россия

³ Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия. E-mail: kiseleva@igg.uran.ru

⁴ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

В результате исследований фрагмента ископаемого ребра парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* показано, что окружающая литологическая обстановка способствует сохранности ископаемой костной ткани и ее клеточных структур. Зафиксированные на рамановских спектрах 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. По результатам СЭМ и ЭДС интерпретированы форменные элементы крови, а именно лейкоциты. Вероятно, это старейшая сохранившаяся белая кровяная клеточная структура, описанная к настоящему моменту.

Ключевые слова: парейазавр; Пермский период; Котельнич; кость; форменные элементы крови.

Deltavjatia vjatkensis pareiasaur bone tissue microstructure and the geochemical features of its composition

O. P. Shilovsky^{1,2}, *D. V. Kiseleva*³, *M. V. Zaitceva*³, *E. A. Pankrushina*^{3,4}

¹ Kazan Federal University, Kazan, Russia. E-mail: nau@hotmail.ru

² Natural History Museum of Tatarstan, Kazan, Russia

³ Institute of Geology and Geochemistry named after A.N. Zavaritsky, UB RAS, Ekaterinburg, Russia.

E-mail: kiseleva@igg.uran.ru

⁴ Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

The mineral phase of bone tissue of Permian Pareiasaur *Deltavjatia vjatkensis* corresponds to fluorapatite; the vibrations of the protein matrix fixed on the Raman spectra correspond to collagen. The obtained data indicate a high degree of integrity of both bone tissue and its organic collagen matrix. The white blood cell (WBC)-like structures were detected and interpreted as leukocytes. Apparently, it is the oldest preserved white blood cell structure, described to the present moment.

Keywords: pareiasaur; Permian; Kotelnich; bone; white blood cell (WBC)-like structure.

Недавние исследования показали, что не только покровы и компоненты мягких тканей, такие как кожа [1–4], перья и другие покровные структуры [5], но и мышечные волокна [4] могут сохраняться в фоссилизированном виде. Остатки эндогенных коллагеновых волокон и структуры, соответствующие предполагаемым остаткам эритроцитов, были исследованы из восьми костных фрагментов меловых динозавров [6]; остатки красных и белых кровяных клеточных структур, коллагена и холестерина были обнаружены в кости ранне-юрского ихтиозавра [7]. Условия, при которых происходят процессы фоссилизации, приводящие к такой уникальной сохранности ископаемых, скорее являются исключением, чем правилом [8, 4, 7 и др.].

Целью работы являлось исследование локальных особенностей состава и структуры ископаемой костной ткани ребра парейазавра *Deltavjatia vjatkensis* (Hartmann-Weinberg, 1937), зон ее контакта с вмещающей породой и новообразованными в биопустотах минералами, а также оценка степени сохранности ее клеточных структур.

Материалы и методы. В качестве объекта исследования выбран фрагмент ископаемого ребра пермской парарептилии парейазавра *Deltavjatia vjatkensis*, найденный в отложениях ванюшонковской пачки северодвинского яруса на берегу р. Вятки на Котельничском местонахождении парейазавров [9].

Фрагменты были комплексно исследованы с использованием СЭМ CarlZeiss AURIGA CrossBeam с ЭДС Oxford instruments Inca X-Max (КФУ), начиная с вмещающей породы, контактной зоны порода/кость, трансверсального и анфиладного сколов костной ткани ребра, с последующим определением локального элементного состава в различных программных режимах. Микроэлементный состав определен методом квадрупольной масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА-ИСП-

МС) на масс-спектрометре NexION 300S с использованием системы для лазерной абляции NWR 213 (NewWaveResearch). Рамановские спектры получены на рамановском спектрометре LabRam HR Evolution: спектральный диапазон 200–4000 см⁻¹; лазер возбуждения 633 нм.

Результаты и обсуждение. Оптическое исследование фрагмента ископаемого ребра парейзавра показало, что кость имеет характерное для рёбер амниот микроанатомическое строение, при этом микроструктура костной ткани сохранила многие прижизненные характеристики. В шлифах хорошо проявлены структурные элементы плотного (компактного) костного и губчатого вещества кости — костные пластинки, вторичные остеоны и гаверсовы каналы с вторичной минерализацией кальцитом.

При исследовании трансверсального сечения вторичного остеона, в гаверсовом канале на его внутренней полости были обнаружены образования, сходные с участками эндотелий кровеносных и лимфатических сосудов, представляющие собой псевдоморфозы по клеткам мезенхимного происхождения, и выстилающие их внутреннюю поверхность.

На анфиладном сколе кости хорошо видно продольное сечение гаверсова канала, где, по нашим предположениям на основе морфологического сопоставления с современными аналогами [10] и данными [7], сохранились структуры, похожие на форменные элементы крови — белые кровяные клетки (группа лейкоцитов). Также в пользу небактериального происхождения этих клеточных структур говорит тот факт, что эти структуры обнаружены в костной ткани на внутренней полости Гаверсова канала, в месте нахождения кровеносных и лимфатических сосудов. При бактериальной колонизации эти структуры не были бы так четко локализованы, а обнаруживались бы повсеместно, включая различные части костной ткани, а также вмещающей породы; в нашем случае при исследовании вмещающей породы и зоны контакта порода/кость подобные структуры не были обнаружены. Кроме того, бактерии коккоидной формы обычно имеют меньшие размеры (0.5–2 мкм) [7], чем идентифицированные нами клеточные структуры (4–5 мкм). Тем не менее, для однозначной интерпретации происхождения обнаруженных форменных элементов крови требуется проведение дельнейших биомолекулярных исследований.

По данным рентгенофлюоресцентного микрозондового картирования установлено, что элементы Al, Si, K, Mg, Ca, Fe сосредоточены преимущественно во вмещающей глине; в костной ткани практически не фиксируются Al и Si, но обнаружены P и Ca, ассоциированные с апатитовой матрицей. Ca, P, Mg, Mn и S распределены по костной ткани достаточно равномерно; повышенные содержания Fe приурочены к трещинам, напротив, марганец концентрируется в костной ткани в более мелких порах и каналах.

По результатам ЛА-ИСП-МС микроэлементного анализа показано, что 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 марганца (~3000 г/т), стронция (64 г/т), легких РЗЭ (~260 г/т). Апатит костной ткани характеризуется повышенными содержаниями переходных металлов, стронция, бария, редкоземельных элементов и иттрия. Рассчитанные индексы (La/Yb)_N и (La/Sm)_N, Се-аномалии не противоречат полученным ранее данным по валовому микроэлементному составу [9] и свидетельствуют об отсутствии перекристаллизации на поздних стадиях диагенеза, а также о поступлении РЗЭ в апатит из окружающей пресной воды.

По данным рамановской спектроскопии, на спектрах костной ткани фиксируются линии от колебаний минеральной составляющей — карбонат-гидроксиапатита: симметричного валентного колебания ν_1 PO₄³⁻ (~960 см⁻¹), деформационных колебаний ν_4 PO₄³⁻ (430 и 580 см⁻¹), а также валентных ν_1 колебаний примесных карбонат-ионов В-типа, замещающих фосфат-ионы в решетке апатита (1065–1070 см⁻¹) (интерпретация полос согласно [11]). Кроме этого, в спектре зафиксированы колебания кристаллической решетки кальцита (линии 154, 281, 1085 см⁻¹), микроскопические зерна которого могут находиться в костной ткани. Также явно 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). Все обнаруженные колебания протениновой матрицы соответствуют коллагену.

Выводы. В результате исследований фрагмента ископаемого ребра парейзавра *Deltavjatia vjatkensis* показано, что окружающая литологическая обстановка способствуют сохранности ископаемой костной ткани и ее клеточных структур. Минеральная фаза костной ткани соответствует фтор-апатиту. Зафиксированные на рамановских спектрах колебания 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 колла-

геновой матрицы. По результатам СЭМ и ЭДС интерпретированы форменные элементы крови, а именно лейкоциты. Вероятно, это старейшая сохранившаяся белая кровяная клеточная структура, описанная к настоящему моменту.

Работа выполнена в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-35-00462

Литература

1. Schweitzer M. H., Wittmeyer J. L., Horner J. R. Soft tissue and cellular preservation in vertebrate skeletal elements from the Cretaceous to the present // Proc. R. Soc. B. 2007. V. 274. P. 183–197.
2. Biomolecular characterization and protein sequences of the Campanian hadrosaur *B. Canadensis* / M. H. Schweitzer [et al.] // Science. 2009. V. 324. P. 626–631.
3. Mineralized soft-tissue structure and chemistry in a mummified hadrosaur from the Hell Creek Formation, North Dakota (USA) / P. L. Manning [et al.] // Proc. R. Soc. B. 2009. V. 276. P. 3429–3437.
4. Organic preservation of fossil musculature with ultracellular detail / M. McNamara [et al.] // Proc. R. Soc. B. 2010. V. 277. P. 423–427.
5. A Jurassic ornithischian dinosaur from Siberia with both feathers and scales / P. Godefroit [et al.] // Science. 2014. V. 345. P. 451–455.
6. Fibres and cellular structures preserved in 75-million-year-old dinosaur specimens / S. Bertazzo [et al.] // Nat. Commun. 2015. V. 6.
7. Palaeobiology of red and white blood cell-like structures, collagen and cholesterol in an ichthyosaur bone / C. Plet [et al.] // Nature Scientific Reports. 2017. V. 7.
8. Martill D. M. Macromolecular resolution of fossilized muscle tissue from an elopomorph fish // Nature. 1990. V. 346. P. 171–172.
9. Особенности состава и структуры пермских тетрапод Котельничского местонахождения (р. Вятка) и их изменения при фоссилизации как основа для палеоэкологических реконструкций / Д. В. Киселева [и др.] // Металлогения древних и современных океанов-2017. Дифференциация и причины разнообразия рудных месторождений. Миасс, 2017. С. 249–252.
10. Atlas of Microscopic Anatomy: A functional Approach / R. A. Bergman [et al.] URL: <http://www.anatomyatlases.org/>
11. Ancient and Modern Specimens of Human Teeth: a Fourier Transform Raman Spectroscopic Study / M. T. Kirchner [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. 1997. V. 28. P. 171–178.

Шиловский Олег Павлович, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Музей естественной истории Татарстана, г. Казань.