

УДК 56:552.086:551.734.5 (470)

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЗДНЕДЕВОНСКИХ ФОСФАТНЫХ МИКРОФОССИЛИЙ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

*В.М. Назарова<sup>1</sup>, Л.В. Зайцева<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup> Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, Москва

Поступила в редакцию 10.02.18

Химический состав фосфатных (апатитовых) микрофоссилий (конодонтовые элементы, остатки рыб и членистоногих, раковины лингулид), выделенных из франских и нижнефаменинских отложений европейской части России, изучен с помощью СЭМ с системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Отмечено сходство химического состава различных микрофоссилий. Вверх по разрезу отношение Ca/P (в ат.%) возрастает от 1,54 до 1,64 с некоторым падением в воронежском горизонте (1,50). В среднем у конодонтовых элементов отношение Ca/P = 1,53, что ниже, чем в фосфате скелетов других таксономических групп, где оно близко к 1,67. В ихтиолитах чаще, чем в других микрофоссилиях, встречается железо. Присутствие фтора в изученных объектах переменчиво и не проявляет каких-либо закономерностей.

*Ключевые слова:* конодонты, ихтиолиты, лингулиды, апатит, верхний девон, европейская часть России.

**Nazarova V.M., Zaytseva L.V.** Chemical composition of late Devonian phosphatic microfossils of East European Platform. Bulletin of Moscow Society of Naturalists. Geological Series. 2018. Volume 93, part 2. P. 42–53.

Chemical composition of phosphatic microfossils (conodont elements, skeletal fragments of fishes and arthropods, shells of lingulid brachiopods) were studied. Microfossils were extracted from the Frasnian–Lower Famennian carbonate rocks of the European Russia. They were studied by energy dispersive X-ray microanalysis. Similarities in chemical composition of apatite are observed. Ca/P ratio (in at. %) in chemical composition of the microfossils increases from 1,54 to 1,64 from bottom to the top of section with a slight fall in the Voronezhian Regional Substage (1,50). In the conodont elements Ca/P ratio is lower (1,53) than in skeleton phosphate of other taxonomic groups (which is close to 1,67). Iron found in ichthyolites more often than in other microfossils. The presence of fluorine in microfossils is not stable and do not show any correlations.

*Key words:* conodonts, ichthyolites, lingulids, apatite, Upper Devonian, European Russia.

Первым апатитовый состав конодонтовых элементов установил С. Эллисон (Ellison, 1944) посредством рентгено-фазового анализа на примере двух образцов конодонтовых элементов, происшедших из нижнего карбона штата Миссури (США). Химический анализ этих образцов показал помимо CaO и P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> возможное присутствие CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, F<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С. Эллисон сравнил установленный им химический состав конодонтовых элементов с опубликованными ранее исследованиями состава минералов группы апатита и костей позвоночных животных и показал, что они существенно не отличаются. В дальнейшем исследователи конодонтов неоднократно возвращались к проблеме химического состава конодонтовых элементов, однако в основном это было изучение единичных экземпляров (Pietzner et al., 1968; Wang, Chatterton, 1993; Giles et al., 2002; Франк-Каменецкая и др., 2014; Zhuravlev, Shevchuk, 2017 и др.). Вышеупомянутыми авторами использованы различные методы определения химического состава микрофоссилий, в итоге были получены интересные результаты, выявлены

закономерности распределения химических элементов в пределах единичных объектов.

Дж.А. Троттер и С.М. Эггинс (Trotter, Eggins, 2006) исследовали массовый материал — около 590 экземпляров фосфатных микрофоссилий. Среди них были остатки конодонтов, рыб и брахиопод из 11 разрезов кембрийско-силурийского возраста и пограничных слоев перми и триаса, а также современных рыб из четырех районов Тихого океана. Объекты изучались с помощью метода масс-спектрометрии с лазерной абляцией с индуктивно связанной плазмой (LA-ICP-MS). Эти авторы исследовали распределение более 40 химических элементов. При этом они рассмотрели прежде всего тяжелые и редкоземельные элементы, концентрирующиеся в микрофоссилиях посмертно.

Наши исследования начались с изучения «конодонтового жемчуга» (Назарова, Зайцева, 2016; Назарова и др., 2016). Мы сравнивали химический состав этих проблематичных микрофоссилий с составом конодонтовых элементов, чешуи и зубов рыб из тех же образцов породы. В результате исследо-

ваний выяснилось, что состав «конодонтового жемчуга» похож на таковой конодонтовых элементов и ихтиолитов из одного образца породы. Представляется важным выявить возможные характерные черты химического состава фосфатных микрофоссилий различных стратиграфических уровней и проверить связь состава с систематической принадлежностью организмов на массовом материале. Из коллекций, находившихся в нашем распоряжении, наиболее обильными и стратиграфически точно привязанными были образцы из франских и нижнефаменских отложений европейской части России. Результаты такого исследования изложены в данной работе. Предварительные итоги были доложены на стратиграфическом совещании в Казани (Назарова, Зайцева, 2017).

### Материал

В данной работе были изучены следующие позднедевонские фосфатные микрофоссилии: конодонтовые элементы (89 экз.), ихтиолиты (36 экз.), раковины брахиопод лингулид (6 экз.) и остатки членистоногих (5 экз.). Последние, по-видимому, также первично могли быть фосфатными, на что указывают данные по современным аналогам (Bentov et al., 2016). Всего исследовано 136 объектов из 85 образцов осадочных пород из 11 разрезов, расположенных преимущественно в пределах Воронежской антеклизы (рис. 1). Стратиграфические колонки изученных разрезов опубликованы ранее (Назарова, 1995; Ovnatanova, Konoнова, 2001; Кирилишина и др., 2009; Назарова и др., в печати). Разрезы охватывают интервал от верхней части среднего девона до нижней части фаменского яруса, от пашийского горизонта до елецкого (рис. 2). Необходимо отметить, что в породах речичского горизонта фосфатные микрофоссилии не обнаружены и, следовательно, не изучались. Изученный материал хранится на кафедре палеонтологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Он был получен в разные годы в результате лабораторной обработки образцов осадочных пород с целью выделения конодонтов Л.И. Кононовой, Р.А. Воиновой, А.С. Алексеевым, А.В. Кузьминым, Е.М. Кирилишиной, В.М. Назаровой и другими исследователями. Из карбонатных пород микрофоссилии выделялись путем растворения в 7–10%-ной уксусной кислоте, из глинистых – кипячением в растворе бикарбоната натрия.

### Методы

Количественный анализ химического состава объектов осуществлялся на СЭМ Zeiss Evo50 (ПИН РАН) с системой энергодисперсионного микроанализа Inca Energy-350 (Oxford Instruments, Англия). Концентрация химических элементов в поверхностном слое объекта определялась в автоматическом режиме с использованием энергодисперсионного

детектора и встроенной библиотеки эталонов. Это позволило выполнять количественный микроанализ, не используя собственный набор стандартов, а лишь путем периодической количественной оптимизации по одному выбранному чистому элементу (в нашем случае – кобальту).

Исследуемые объекты были напылены проводящим слоем сплава Au-Pd толщиной ~15 нм. Все объекты напылялись в одинаковых условиях (сила тока 20 мА, давление  $1 \times 10^{-1}$  mbar, время напыления 2,5 минуты), что должно обуславливать сходную толщину покрытия. Количественный анализ химических элементов проводился путем детектирования сигнала вторичных электронов (SE1), глубина проникновения которых может достигать 50 нм (Калмыков, Дмитриева, 2017). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, которое возбуждает основные рентгеновские линии большинства элементов. Для получения усредненного состава набор спектра осуществлялся с площадок размером от 110 до 5500 мкм<sup>2</sup>, в среднем – 1000 мкм<sup>2</sup> (рис. 3). Для повышения точности результатов площадки измерений выбирались на максимально гладких, ровных и однородных участках. На каждом объекте измерения проводились на нескольких площадках.

Из одного образца осадочной породы, как правило, исследовалось несколько объектов разной систематической принадлежности (рис. 4). При этом отдавалось предпочтение самым визуально чистым микрофоссилиям. Систематическая принадлежность ихтиолитов была определена А.О. Ивановым. Для расчетов использовались значения в ат.%.

### Результаты

Основными химическими элементами, обнаруженными во всех изученных микрофоссилиях, являются кальций, фосфор, кислород и углерод.

**Кальций и фосфор.** В изученных объектах количество кальция и фосфора взаимосвязано, поскольку оба этих элемента входят в состав одного минерала – апатита (рис. 5). Чтобы избежать влияния примесей, содержащихся в составе фосфатных микрофоссилий, было рассчитано отношение Ca/P для всех объектов. Для формулы идеального апатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH},\text{F})_2$  этот коэффициент составляет 1,67. В среднем в больших выборках полученных нами результатов отношение Ca/P приближается к идеальному у разных групп микрофоссилий: у рыб –  $1,65 \pm 0,25$ , у лингулид –  $1,67 \pm 0,14$ , у членистоногих –  $1,66 \pm 0,10$  (здесь и далее средние значения указаны с учетом стандартного отклонения в размере  $1 \sigma$ ). Отдельно следует отметить, что средние значения отношения Ca/P в изученных объектах для разных систематических групп рыб существенно не отличаются: акантоды –  $1,65 \pm 0,28$ , панцирные рыбы –  $1,63 \pm 0,11$ , лопастеперые рыбы –  $1,67 \pm 0,29$ . Здесь и далее среднее значение рассчитывалось,

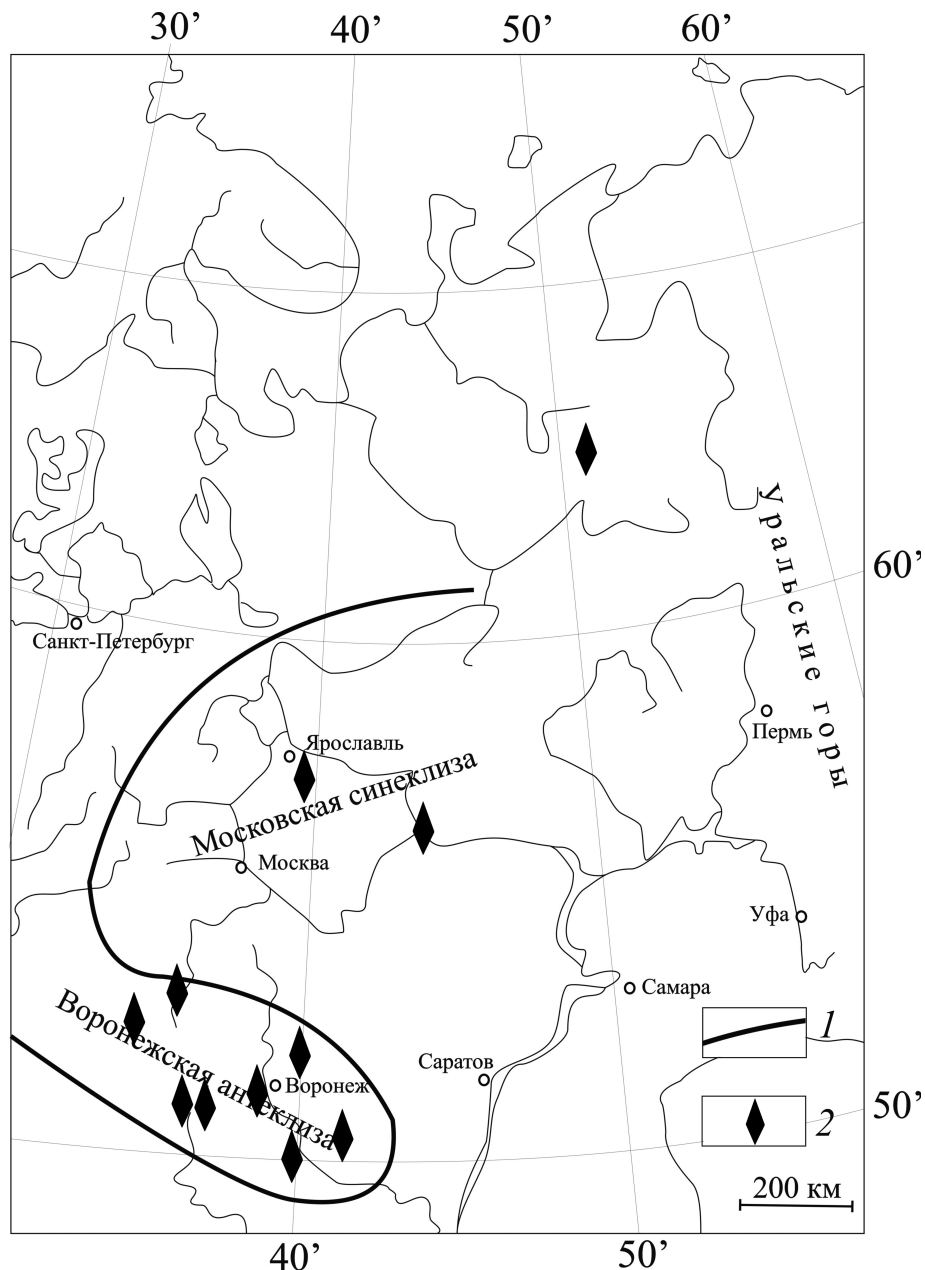


Рис. 1. Схема расположения изученных разрезов: 1 – границы крупных тектонических структур, 2 – разрезы

если имелось более пяти результатов измерений для одной группы объектов. Однако в разных типах тканей рыб эти значения немного отличаются: дентин –  $1,60 \pm 0,37$ , костная ткань –  $1,63 \pm 0,09$ , эмалеподобные ткани –  $1,66 \pm 0,28$ . При этом число измерений состава эмалеподобных тканей превышает число измерений у дентина и костной ткани вместе взятых по субъективным причинам: при исследовании мы выбирали наиболее гладкие поверхности, каковыми обычно обладают эмалеподобные ткани.

У конодонтовых элементов среднее отношение  $Ca/P = 1,53 \pm 0,14$ , что заметно ниже, чем у других микрофоссилий. Повышенные значения выявлены для конических элементов –  $1,65 \pm 0,21$ . Остальные типы конодонтовых элементов существенно не различаются: икриодиформные –  $1,50 \pm 0,14$ , рамиформные –  $1,52 \pm 0,14$ , листовидные –  $1,54 \pm 0,11$ , плат-

форменные полигнатидные элементы –  $1,57 \pm 0,19$ . По семействам заметной разницы в значениях также нет: Polygnathidae –  $1,53 \pm 0,14$ , Icriodontidae –  $1,55 \pm 0,18$ . Отношение  $Ca/P$  у Icriodontidae немного повышено за счет присутствия в их аппаратах конических элементов. Следует отметить, что измерения химического состава конодонтовых элементов производились только с поверхности.

Статистическое распределение значений  $Ca/P$  в конодонтовых элементах нормальное с максимумом существенно ниже формульного значения, равного 1,67 (рис. 6). У рыб максимум тоже ниже 1,67, но ненамного, зато в правой части графика, среди значений выше 1,67 возникает дополнительный едва заметный максимум. Он не имеет отношения к апатиту, так как такое количество Ca превышает его возможное содержание в химической формуле этого минерала. Этот максимум можно

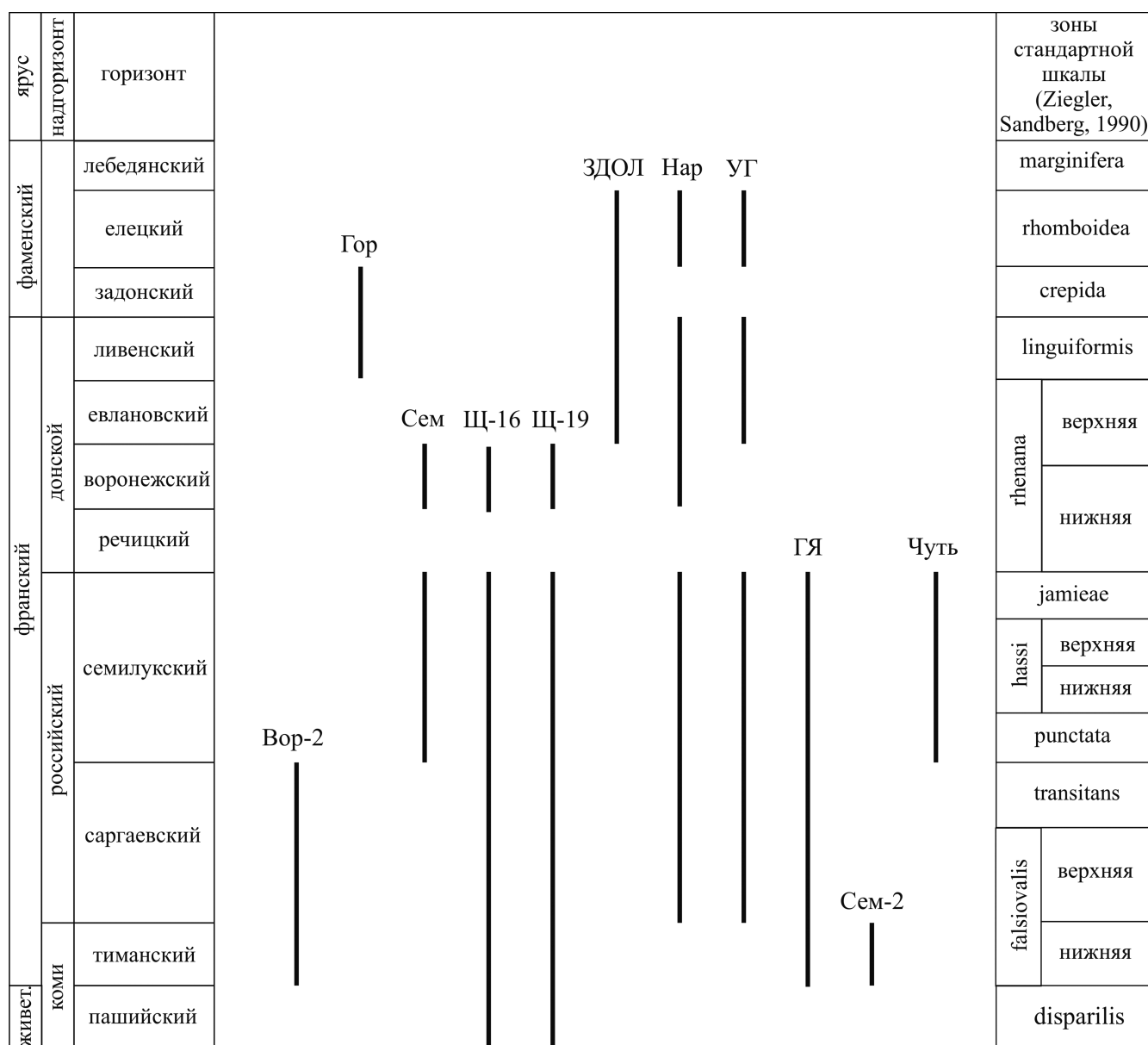


Рис. 2. Изученные стратиграфические интервалы: Вор-2 – скв. Воробьевка-2, Гор – карьер Горностаевка, Сем – обн. Семилуки (Воронежская обл.), Щ-16 – скв. Щигры-16, Щ-19 – скв. Щигры-19 (Курская обл.), ЗДОЛ – скв. Задонская-1 (Липецкая обл.), Нар – скв. Нарышкино-4177 (Орловская обл.), УГ – скв. Ульяновская УГ-1 (Калужская обл.), ГЯ – скв. Гаврилов Ям 1 (Ярославская обл.), Сем-2 – скв. Семеновская-2 (Нижегородская обл.), Чуть – обн. на реке Чуть (Республика Коми)

объяснить примесями и включениями, скорее всего, карбоната кальция из вмещающих пород. Следует отметить, что в остатках рыб было встречено наибольшее количество примесей, что связано с весьма неровной поверхностью ихтиолитов (по сравнению с конодонтовыми элементами) и их большей пористостью.

Рассмотрим значения отношения Са/Р в микрофоссилиях разных стратиграфических уровней (рис. 7). На графике на одной вертикальной линии показаны измерения из одного и того же образца породы. Колебания значений Са/Р у микрофоссилий из одного и того же образца, а часто в одном и том же объекте, могут быть такими же, как в целом по одному стратиграфическому горизонту.

Средние значения Са/Р для разных стратиграфических горизонтов верхнего девона в разных

разрезах рассчитывались, если имелось более пяти значений для каждого конкретного уровня (табл. 1, рис. 8). Например, в каждой из скважин, вскрывающих ливенский горизонт, было получено менее пяти значений, но для расчетов среднего по всему горизонту данных набирается достаточно. В целом можно считать, что в разрезе франского яруса и низах фаменского отношение Са/Р возрастает (от 1,54 до 1,64), однако в воронежском горизонте оно падает до 1,50, а существенный рост наблюдается только в евлановском, ливенском и задонском горизонтах.

**Углерод.** В изученных объектах углерод имеет несколько возможных источников. Он может входить в виде примесей в минеральную составляющую фосфатных микрофоссилий (образуя такие разновидности апатита, как франколит и даллит)



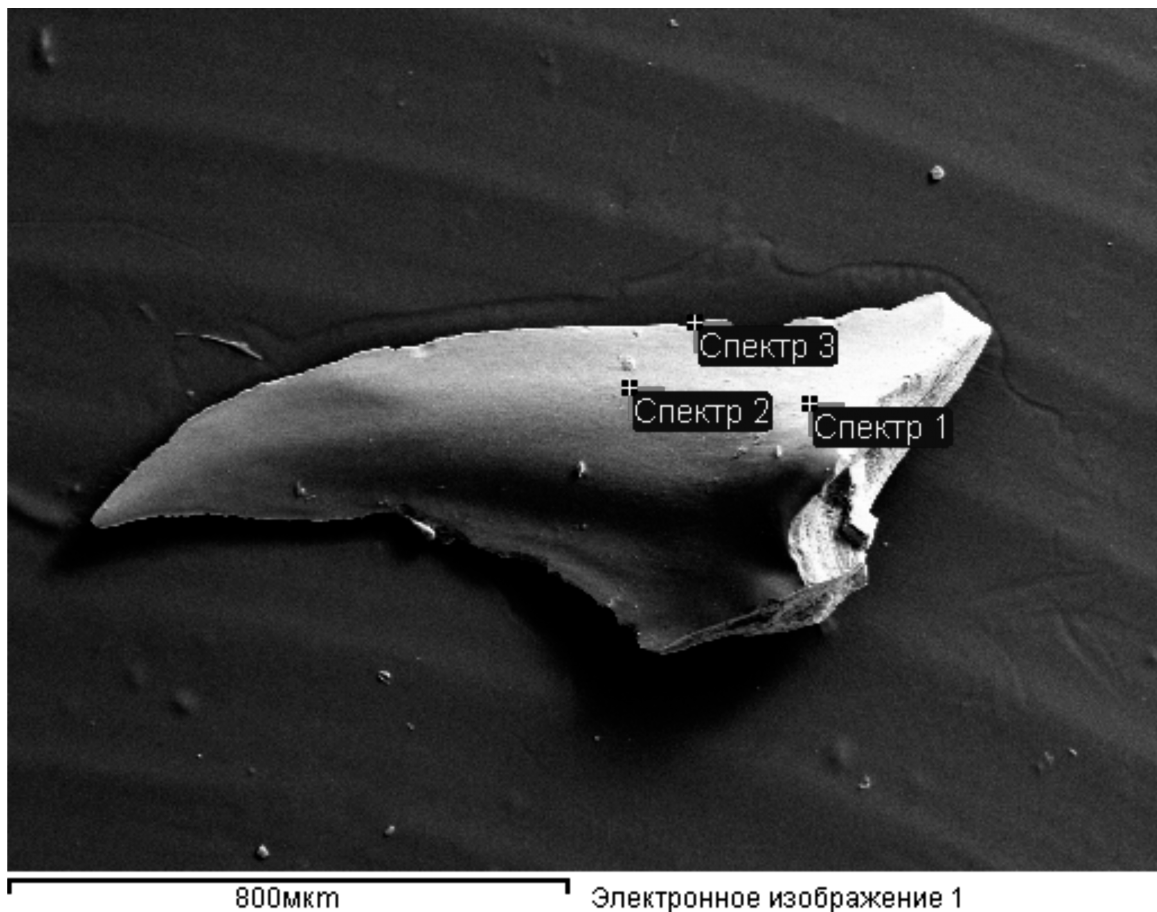


Рис. 3. Выбор площадок для анализа на объекте

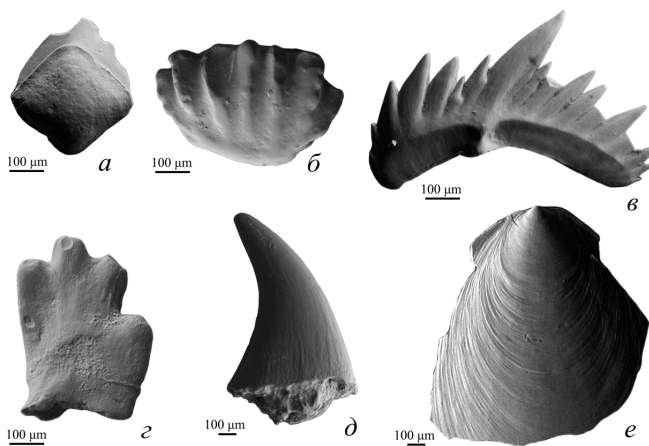


Рис. 4. Представители разных групп микрофоссилий: а – чешуя акантоды, экз. МГУ № 272/912, вид снизу, франкий ярус, семилукский горизонт, Курская обл., скв. Шигры-16, инт. 91,25–96,15 м, обр. Щ-16/24; б – фрагмент пластинки бесчелюстного *Psammosteus*, экз. МГУ № 272/914, вид сбоку, франкий ярус, чаплыгинская свита, Курская обл., скв. Шигры-19, инт. 111,4–116,3 м, обр. Щ-19/69; в – конодонтовый Рb-элемент, экз. МГУ № 272/911, франкий ярус, семилукский горизонт, Курская обл., скв. Шигры-16, инт. 91,25–96,15 м, обр. Щ-16/24; г – мандибула членистоногого, экз. МГУ № 272/915, фаменский ярус, задонский горизонт, Воронежская обл., карьер Горностаевка, обр. 97; д – зуб лопастеперой рыбы, экз. МГУ № 272/916, местонахождение и возраст те же; е – створка раковины лингулиды, экз. МГУ № 272/913, вид снаружи, франкий ярус, саргаевский горизонт, Курская обл., скв. Шигры-19, инт. 86,9–91,8 м, обр. Щ-19/29

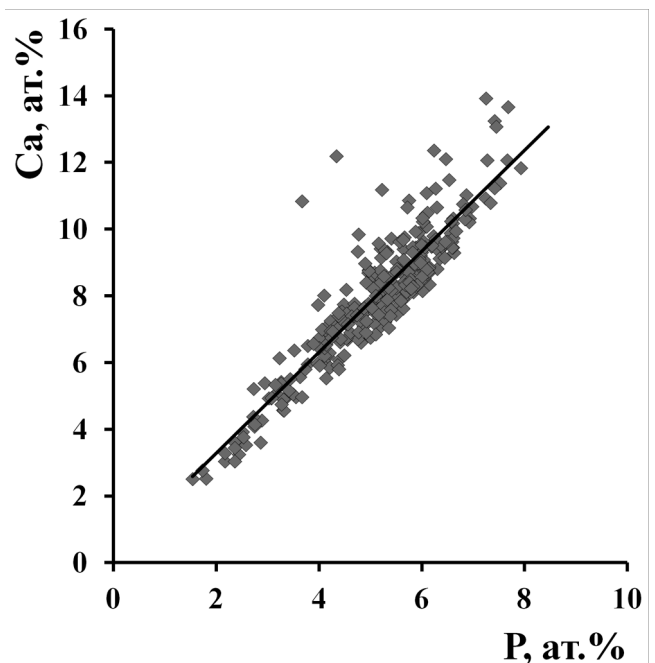


Рис. 5. Линейная зависимость количества кальция от фосфора, рассчитанная по всем изученным объектам

и в то же время содержатся в органической матрице – одном из компонентов минеральных скелетов организмов. Не исключено попадание углерода на объекты вместе с частичками вмещающих

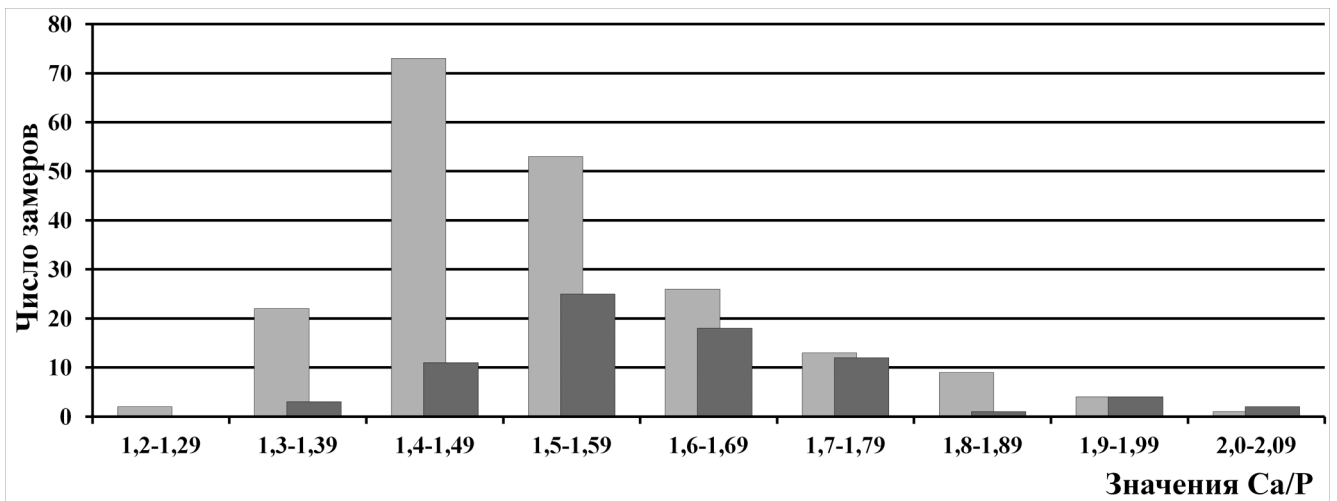


Рис. 6. Распределение значений Са/Р в конодонтовых элементах (светлые столбики) и ихтиолитах (темные столбики)

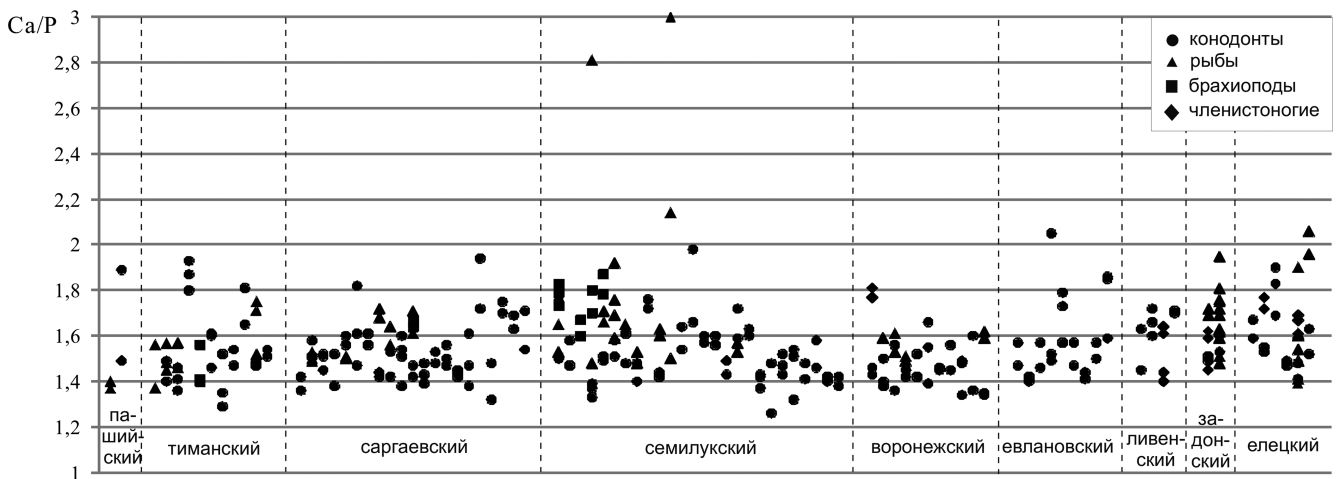


Рис. 7. Распределение значений отношения Са/Р в разных микрофоссилиях по горизонтам. На одной вертикальной линии показаны значения, полученные для различных объектов, происходящих из одного образца породы

пород, которые преимущественно были карбонатными. Кроме того, источниками углерода могут быть органический клей и углеродная клейкая лента, используемые для монтажа объектов при изучении их в камере электронного микроскопа, вносящие в атмосферу его камеры некоторое загрязнение. Эти разнотипные источники углерода не позволили сделать объективные выводы о его происхождении.

**Фтор.** Помимо Са, Р, С, О в большинстве микрофоссилий было обнаружено заметное количество фтора, его содержание в изученных образцах колебалось от 0,72 до 6,81 ат.%. Фтор встречен более чем в 70% конодонтовых элементов и 60% остальных микрофоссилий (табл. 2). Интересно, что в одном и том же объекте на разных площадках содержание фтора может существенно колебаться и в некоторых точках этот элемент может даже полностью отсутствовать, т.е. распределение фтора очень неравномерное. Рассчитанное отношение F/P в микрофоссилиях в подавляющем большинстве случаев превышает таковое в формуле фторапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ , составляющее 0,23. В среднем в конодонтовых элементах отношение  $F/P = 0,40 \pm 0,31$ , в ихтиолитах —  $0,41 \pm 0,36$ , в лингулидах —  $0,39 \pm 0,29$ ,

в членистоногих —  $0,46 \pm 0,47$ . Можно предположить в изучаемых образцах присутствие другого фторсодержащего минерала помимо апатита, скорее всего, флюорита, который мог образоваться на поверхности микрофоссилий как при жизни, так и по-смертно.

Взаимосвязь фтора с другими элементами, входящими в состав изученных объектов, не была выявлена. Не прослеживается и связь отношения Са/Р и количества или даже наличия фтора (рис. 9). Кальций фторапатита  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  вымывается хуже, чем из обычного гидроксилapatита  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , особенно в кислых средах (Хельвиг и др., 1999), т.е. отношение Са/Р в микрофоссилиях, содержащих фтор, должно быть выше. Отсутствие подобной зависимости в изученных объектах позволяет утверждать, что фтор в них является вторичным элементом и не входил в структуру апатита изначально. При перераспределении в воде (или осадке) фтор имеет тенденцию концентрироваться в апатите (Моров, 2011), этот вторичный фтор, скорее всего, и наблюдался в изученных микрофоссилиях.

Сравнение средних значений содержания фтора по стратиграфическим уровням показывает, что

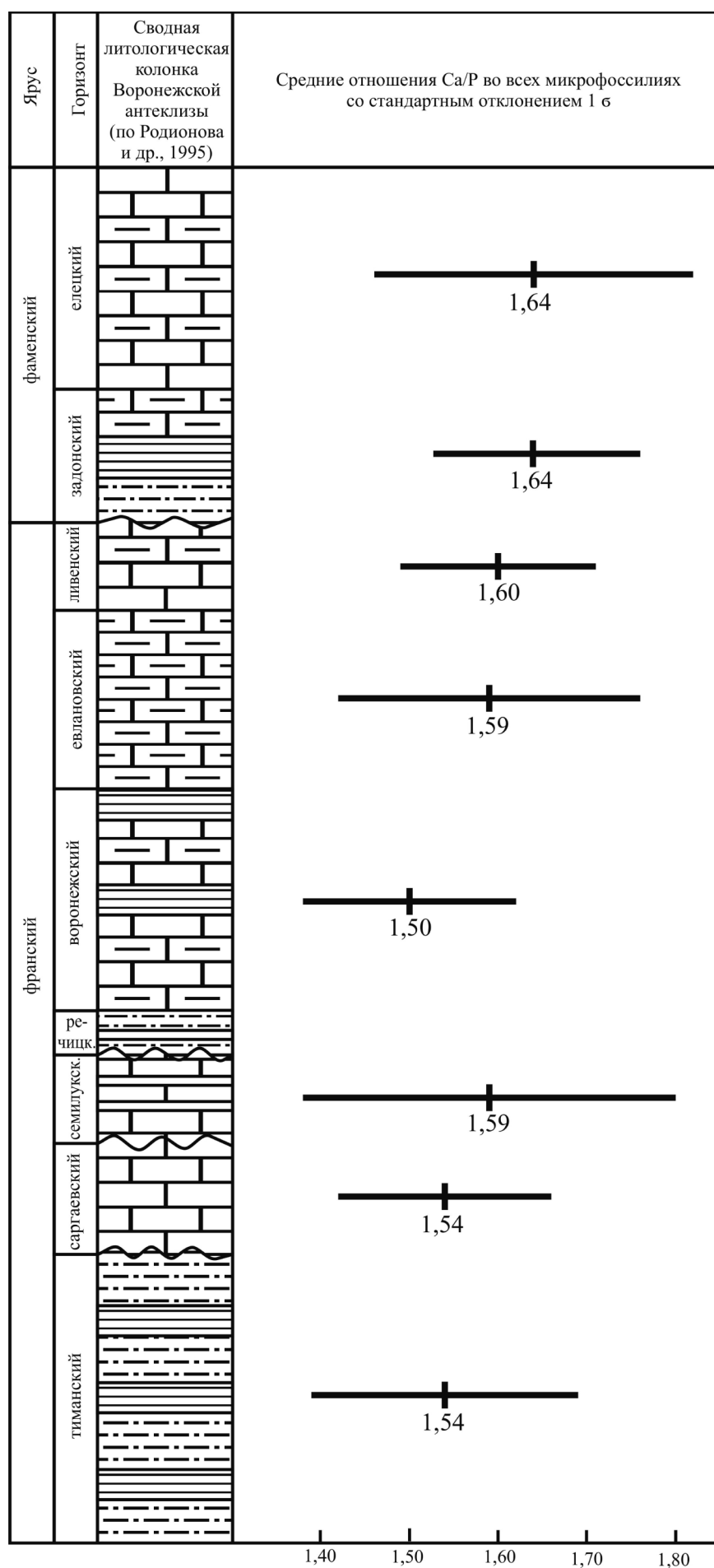


Рис. 8. Распределение средних значений отношения Са/Р по горизонтам верхнего девона Восточно-Европейской платформы

Таблица 1

Средние значения отношения Са/Р во всех фосфатных микрофоссилиях

Разрез	Горизонт							
	Тиманский	Саргаевский	Семилукский	Воронежский	Евлановский	Ливенский	Задонский	Елецкий
Скв. Воробьёвка 2	1,57±0,11 n=7	1,55±0,11 n=18						
Карьер Горностаевка							1,58±0,10 n=7	
Обн. Семилуки			1,61±0,06 n=6	1,45±0,12 n=10				
Скв. Щигры-19	1,66±0,24 n=6	1,50±0,05 n=12	1,65±0,23 n=9	1,50±0,10 n=9				
Скв. Щигры-16	1,47±0,07 n=12	1,58±0,10 n=9	1,64±0,24 n=41					
Скв. Задонская 1					1,65±0,24 n=8		1,66±0,12 n=16	1,62±0,20 n=16
Скв. Нарышкино 4177		1,48±0,05 n=8	1,61±0,15 n=10	1,49±0,07 n=13				
Скв. Ульяново УГ1		1,44±0,08 n=8	1,39±0,08 n=5		1,58±0,11 n=5			1,66±0,16 n=9
Скв. Гаврилов Ям 1		1,65±0,17 n=10	1,44±0,07 n=6					
Скв. Семеновская 2	1,47±0,13 n=6							
Обн. р. Чуть			1,46±0,07 n=8					
Среднее по горизонту	<b>1,54±0,15 n=35</b>	<b>1,54±0,12 n=65</b>	<b>1,59±0,21 n=85</b>	<b>1,50±0,12 n=36</b>	<b>1,59±0,17 n=22</b>	<b>1,60±0,11 n=11</b>	<b>1,64±0,12 n=23</b>	<b>1,64±0,18 n=27</b>

Примечание: отношения указаны с учетом стандартного отклонения в размере 1σ; n – число измерений. Сумма числа измерений по горизонту может быть больше суммы по разрезам за счет единичных проб.

Таблица 2

Встречаемость химических элементов в % от общего числа измерений

	F	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Mn	Fe	Sr	Te	W
Conodonta	71,7	65,4	4,4	39,5	20,5		7,3	8,8		12,2	4,9		13,0
Pisces	63,3	48,1	10,1	43,0	27,8	3,8	15,2	6,3	3,8	78,5		3,8	3,4
Lingulida	66,7	53,3	46,7	33,3						33,3			
Arthropoda	61,6	46,2			30,8					76,9			

Примечание: значения указаны, если химический элемент содержался более чем в двух измерениях.

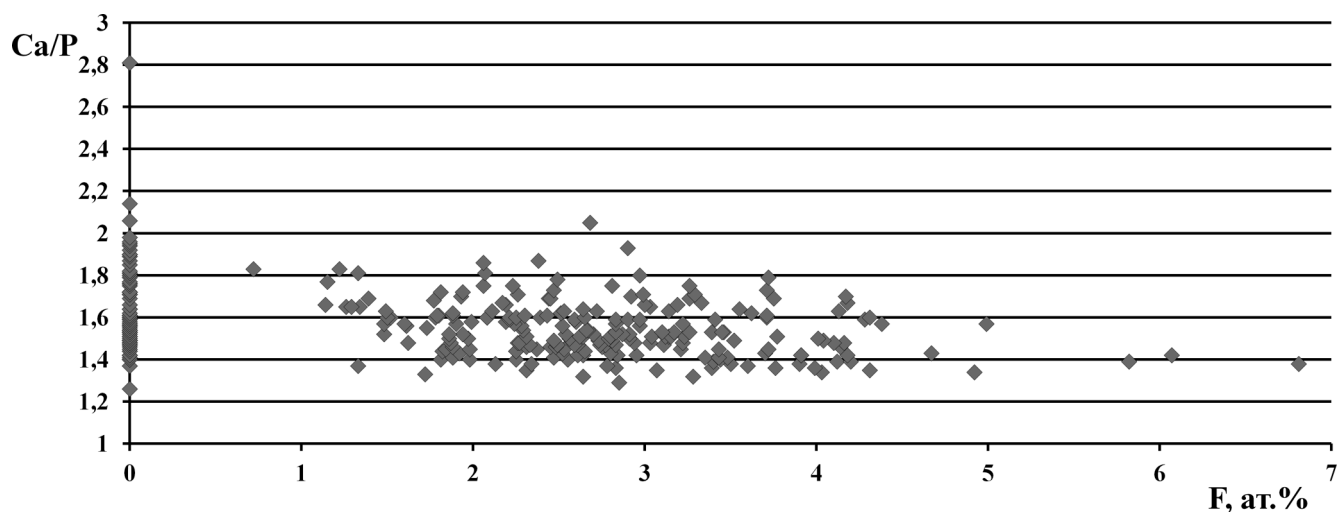


Рис. 9. Зависимость отношения Ca/P от количества F, рассчитанная по всем изученным объектам

в горизонтах фаменского яруса оно немного ниже (табл. 3). Прежде всего, это связано с частотой встречаемости этого элемента: в фаменских отложениях она ниже (52–57%), чем во франских (68–83%). Фтор плохо переносится водой, гораздо легче с вулканическими парами и пеплом (Моров, 2011). Поэтому маловероятно, что присутствие фтора в изученных образцах связано с размывом каких-либо кристаллических пород, а то, что фтор мог попасть в осадки в ходе наземного вулканизма, вполне возможно. Уменьшение его встречаемости в фаменских микрофоссилиях может косвенно свидетельствовать о снижении вулканических проявлений в этот период. А.М. Никишин с соавторами отмечали прекращение наземного вулканизма на Воронежской суше в самом конце франского времени, в то время как в бортовых зонах Днепровско-Донецкой впадины и в подводных рифтовых зонах он продолжался (Nikishin et al., 1996).

**Другие элементы.** В небольшом количестве (как правило, менее 1 ат.%) в изученных микрофоссилиях встречены и другие элементы. Зафиксированы следующие максимальные значения их содержаний (элементы расположены в порядке возрастания порядкового номера): Na – 0,78; Mg – 0,26; Al – 0,86; Si – 1,20; S – 2,49; Cl – 0,28; K – 0,13; Sc – 0,24; Mn – 0,12; Fe – 1,30; Cu – 0,19; Br – 0,10; Rb – 0,16; Sr – 0,34; Te – 0,56; Ce – 0,10; W – 0,19; Pt – 0,35. Встречаемость этих химических элементов в образцах тоже невелика. Больше всего примесей в ихтиолитах, как уже упоминалось, что связано со структурой их поверхности: более неровные и пористые содержат больше примесей.

**Алюминий и кремний.** Отмечена линейная зависимость между количествами алюминия и кремния в одних и тех же объектах (рис. 10), что указывает на присутствие загрязнения поверхности алюмосиликатами (глинистыми частицами).

Таблица 3

Среднее содержание фтора в различных микрофоссилиях по горизонтам, ат. %

Группа фоссилий	Горизонт							
	Тиманский	Саргаевский	Семилукский	Воронежский	Евлановский	Ливенский	Задонский	Елецкий
Conodonta	2,33±0,42 n=21	1,93±1,73 n=49	1,99±1,41 n=54	2,74±1,56 n=26	2,22±1,48 n=22	2,31±1,26 n=9	1,37±1,64 n=4	1,33±1,58 n=16
Pisces	2,21±1,20 n=10	2,02±0,94 n=14	1,42±1,53 n=22	2,62±1,21 n=8			1,44±1,43 n=16	0,70±1,10 n=6
Lingulida			2,07±0,94 n=9					
Arthropoda								2,42±1,54 n=5
Всего	<b>2,10±0,91</b> n=35	<b>2,00±1,58</b> n=65	<b>1,85±1,45</b> n=85	<b>2,63±1,47</b> n=36	<b>2,22±1,48</b> n=22	<b>1,89±1,46</b> n=11	<b>1,53±1,48</b> n=23	<b>1,39±1,53</b> n=27

**Сера и железо.** Сера встречается только в образцах, содержащих железо, что указывает на включения пирита. Кроме того, железо (0,04–1,30 ат.%) встречается в образцах и помимо серы, более чем в 70% всех ихтиолитов и членистоногих. Среди различных систематических групп рыб встречаемость железа одинаково высока. В частности, 80% ихтиолитов акантод, 80% лопастеперых и 100% панцирных рыб содержат железо.

**Марганец.** Этот элемент обнаружен преимущественно в остатках бесчелюстных из группы псаммостеид. В изучаемом материале они были представлены двумя объектами – один из пашийского и один из саргаевского горизонта. В них было сделано четыре измерения (по два в каждом), в трех из них обнаружен марганец в следовых количествах (0,10–0,12 ат.%). Кроме пластинки псаммостеид марганец был встречен только в одной фосфатной раковине брахиоподы. Это говорит о том, что присутствие его в скелете этих бесчелюстных может быть не случайно. Хотя для каких-либо выводов объем выборки и установленная концентрация очень малы, и этот вопрос требует дальнейшего изучения.

**Стронций.** Около 5% конодонтовых элементов содержат стронций, причем в заметных количествах (0,20–0,34 ат.%). В других микрофоссилиях он не зафиксирован. Конодонтовые элементы, включающие стронций, обнаружены преимущественно на Воронежской антеклизе в отложениях воронежского горизонта. Скорее всего, стронций принадлежит частицам вмещающих карбонатных пород, где он обычно замещает кальций в кальците (Шоу, 1969).

А.В. Журавлев и С.С. Шевчук (Zhuravlev, Shevchuk, 2017) изучали распределение стронция внутри ламелл конодонтовых элементов из аналогов семилукского горизонта, развитых в Новгородской области. В изученном нами материале стронций на этом стратиграфическом уровне отмечен только в двух образцах. Количество стронция в изученных нами объектах (1,00–1,68 вес. %) значительно превышает таковое в объектах, изученных А.В. Журавлевым и С.С. Шевчук (0,48–0,11 вес. %). Данные сопоставляются в весовых процентах, поскольку в таком виде они опубликованы в сравниваемой работе. Максимальное значение отношения Sr/Ca в материале А.В. Журавлева и С.С. Шевчук – 0,02, в изученных нами объектах – 0,06–0,11. Возможно, повышенное содержание стронция является особенностью пород Воронежской антеклизы, откуда происходят содержащие стронций конодонтовые элементы. За ее пределами этот химический элемент был встречен только в одном объекте.

**Вольфрам.** В ряде микрофоссилий (в основном в конодонтовых элементах) присутствуют незначительные (не более 0,19 ат.%) следы вольфрама. Они отмечены только в саргаевском (8 объектов) и семилукском (9 объектов) горизонтах, что может свидетельствовать о размыве какого-то кристал-

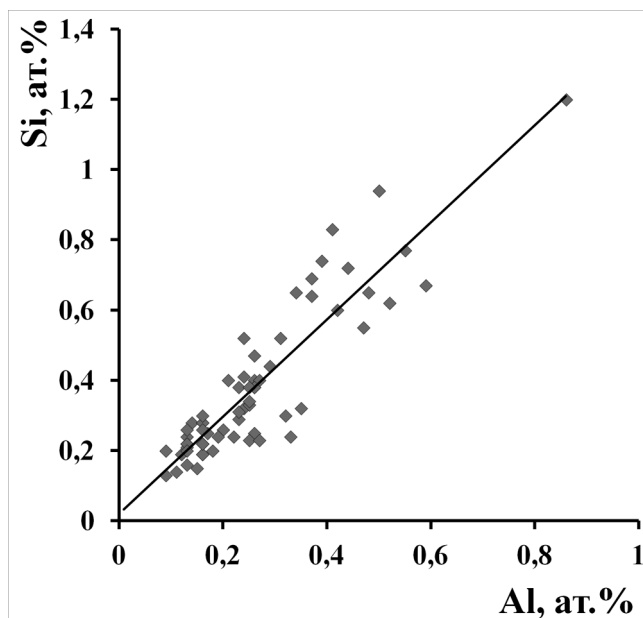


Рис. 10. Линейная зависимость количества кремния от алюминия, рассчитанная по всем объектам, в которых встречаются эти элементы

лического массива. Для сравнения: кларк вольфрама в земной коре составляет 0,00001 ат.% (Виноградов, 1956).

### Заключение

Проведенные нами исследования показали, что фосфатные микрофоссилии, как и следовало ожидать, состоят из Ca, P, O и C. Все остальные химические элементы не являются обязательными компонентами. Кроме того, выявлены некоторые интересные закономерности. Прежде всего, это наблюдения, касающиеся разных систематических групп:

- отношение Ca/P в конодонтовых элементах несколько ниже формульного значения (в среднем 1,53), в отличие от других микрофоссилий, где оно близко к таковому в формуле идеального апатита (1,67);
- в остатках рыб железо встречается гораздо чаще, чем в других фосфатных микрофоссилиях;
- марганец обнаружен преимущественно в костных покровах бесчелюстных-псаммостеид.

Но для отнесения неопределимых палеонтологическими методами микрофоссилий к какой-либо систематической группе этих закономерностей недостаточно. Например, в изученном нами материале имеются два экземпляра конодонтовых элементов с отношением Ca/P = 1,67 и присутствием железа (признаки, более характерные для рыб) и четыре экземпляра ихтиолитов с Ca/P = 1,53 и ниже и с отсутствием железа (признаки, более соответствующие конодонтовым элементам). Возможно, выявленные закономерности могут быть использованы для понимания биологии животных с фосфатной биоминерализацией.

Средние значения отношения Са/Р остаются более или менее постоянными на протяжении большей части франского яруса (1,50–1,59), но существенно возрастают (1,59–1,60) в евлановском и ливенском горизонтах франа, достигая максимальных значений в задонском горизонте фаменского яруса (1,64) и оставаясь таковыми и в елецком (рис. 10). Таким образом, можно сделать вывод о существовании очевидной тенденции к росту этого отношения в конце франского века и его высоком значении в раннем фамене. Причины этого повышения, скорее всего, скрываются в изменениях состава воды в палеобассейне, что требует дальнейшего подтверждения. Определить же стратиграфическое положение единичных микрофоссилий по их химическому составу достоверно невозможно, хотя понижение значений отношения Са/Р в воронежском горизонте до 1,50 заслуживает отдельного внимания и дополнительных анализов. Этот минимум может стать своеобразным маркером

воронежского горизонта, если будет подтвержден на более обширном материале.

Содержание других химических элементов в изученных фосфатных микрофоссилиях непостоянно, и их присутствие не является обязательным. В частности, фтор является вторичной примесью. При этом его встречаемость во франских отложениях выше (70–80% объектов), чем в низах фамена (около 50% объектов), что может быть связано с изменением вулканической активности.

Авторы глубоко признательны Л.И. Кононовой за предоставленный материал и всестороннюю поддержку, А.С. Алексею за конструктивную критику и рекомендации, Г.М. Седаевой за литологическую помощь и поддержку, А.О. Иванову за определения ихтиолитов и ценные советы, Г.Т. Ушатинской за важные замечания, А.Е. Назаровой и И.В. Колесник за консультации по вопросам электронной микроскопии, Т.А. Кулашовой за помощь в статистической обработке данных.

#### ЛИТЕРАТУРА

*Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре // *Геохимия*. 1956. № 1. С. 6–52.

*Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ неорганических материалов (на примере сканирующего электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP). Методическое пособие для студентов химического ф-та МГУ. 2017. С. 58. <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/kalmykov-dmitrijeva-sem2017.pdf>.

*Кирилишина Е.М., Гатовский Ю.А., Кононова Л.И.* Палеоэкологические обстановки позднего франа и фамена (поздний девон) на территории центральных районов Русской платформы // *Верхний палеозой России: стратиграфия и фациальный анализ. Материалы второй всероссийской конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Н.А. Головкинского (27–30 сентября 2009 г.)* / Ред. В.В. Силантьев. Казань: Казанск. ун-т, 2009. С. 95–99.

*Моров В.П.* Флюорит в осадочных толщах Самарской области // *Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии*. 2011. Т. 20, № 1. С. 128–142.

*Назарова В.М.* Икриодусы (конодонты) эйфельских и франских отложений центральных районов Русской платформы // *Биостратиграфия среднего-верхнего палеозоя Русской платформы и складчатых областей Урала и Тянь-Шаня* / Ред. Л.Н. Кленина. М.: ВНИГНИ, 1995. С. 136–144.

*Назарова В.М., Гатовский Ю.А., Зайцева Л.В.* Исследование фосфатных микрофоссилий из девонских отложений Русской плиты методом энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа // *Ломоносовские чтения-2016 Москва 13–22 апреля 2016 г. Тезисы докладов*. 2016. [http://conf.msu.ru/file/event/3643/eid3643\\_attach\\_7b6eaf753347d68e2e132b076e5ead7b4720061a.doc](http://conf.msu.ru/file/event/3643/eid3643_attach_7b6eaf753347d68e2e132b076e5ead7b4720061a.doc)

*Назарова В.М., Зайцева Л.В.* Исследование «конодонтового жемчуга» из мосоловского горизонта (средний девон) Курской области методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа // *Палеострат-2016. Москва, 26–28 января 2016 г. Тезисы докладов* / Ред. А.С. Алексеев. М.: ПИН РАН, 2016. С. 56–57.

*Назарова В.М., Зайцева Л.В.* Опыт изучения химического состава апатита во франских (верхний девон) микрофоссилиях в больших выборках // *Сборник тезисов Международной стратиграфической конференции Головкинского – 017 и Четвертой Всероссийской конференции Верхний палеозой России. Планетарные системы верхнего палеозоя, биостратиграфия, геохронология и углеводородные ресурсы* / Ред. Д.К. Нургалеев, В.В. Силантьев. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 2017. С. 150–151.

*Назарова В.М., Кононова Л.И., Кулашова Т.А., Зайцева Е.Л.* Биостратиграфическая характеристика опорного разреза франского яруса (верхний девон) центральной части Воронежской антеклизы (скв. 16 Щигры, с. Нижнекрасное, Курская область) // *Стратиграфия. Геол. корреляция*. В печати.

*Родионова Г.Д., Умнова В.Т., Кононова Л.И.* и др. Девон Воронежской антеклизы и Московской синеклизы. М.: ЦРГЦ, 1995. 265 с.

*Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Россеева Е.В., Журавлев А.В.* Уточнение атомной структуры апатита альбидной ткани позднедевонских конодонтов // *Кристаллография*. 2014. Т. 59, № 1. С. 46–52.

*Хельвиг Э., Кшмек Й., Амтин Т.* Терапевтическая стоматология. Львов: ГалДент, 1999. 409 с.

*Шоу Д.М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л.: Недра, 1969. 207 с.

*Bentov S., Aflalo E.D., Tynyakov J., Glazer L., Sagi A.* Calcium phosphate mineralization is widely applied in crustacean mandibles // *Sci. Repts*. 2016. Vol. 6. 22118. DOI: 10.1038/srep22118 (2016).

*Ellison S.* The composition of conodonts // *J. Paleontol*. 1944. Vol. 18, N 2. P. 133–140.

*Giles K.A., McMillan N.J., McCarson B.L.* Geochemical analysis and paleoecological implications of phosphatic microspherules (otoliths?) from Frasnian-Famennian boundary strata in the Great Basin, USA // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol*. 2002. Vol. 181. P. 111–125.

*Nikishin A.M., Ziegler P.A., Stephenson R.A.* et al. Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution // *Tectonophysics*. 1996. Vol. 268. P. 23–63.

*Ovnatanova N.S., Kononova L.I.* Conodonts and Upper Devonian (Frasnian) biostratigraphy of central regions of Russian Platform // *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*. 2001. N 233. 115 p.

*Pietzner H., Vahl J., Werner H., Ziegler W.* Zur chemischen Zusammensetzung und Mikromorphologie der Conodonten // *Paläontographica*. 1968. Bd. 128 (4–6). S. 115–152.

*Trotter J.A., Eggins S.M.* Chemical systematics of conodont apatite determined by laser-ablation ICP-MS // *Chem. Geol.* 2006. Vol. 233. P. 196–216.

*Wang K., Chatterton B.D.E.* Microspherules in Devonian sediments: origins, geological significance, and contamination problems // *Canad. J. Earth Sci.* 1993. Vol. 30, N 8. P. 1660–1667.

*Zhuravlev A.V., Shevchuk S.S.* Strontium distribution in Upper Devonian conodont elements: a palaeobiological proxy // *Riv. Ital. Paleontol. Stratigr.* 2017. Vol. 123, N 2. P. 203–210.

*Ziegler W., Sandberg C.A.* The Late Devonian standard conodont zonation // *Cour. Forsch.-Inst. Senckenberg*. 1990. N 121. P. 1–115.

**Сведения об авторах:** *Назарова Валентина Михайловна* — канд. геол.-минерал. наук, ст. науч. сотр. каф. палеонтологии геологического ф-та МГУ имени М.В. Ломоносова, *e-mail*: VM516@yandex.ru; *Зайцева Любовь Владимировна* — науч. сотр. каб. приборной аналитики ПИН РАН, *e-mail*: l.zaytseva@mail.ru