

Тлеубердина Р.А., Насиров Р.Н.

## ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ЭПР СКОРЛУПЫ ЯИЦ ДИНОЗАВРОВ

(Институт зоологии и генофонда животных МН-АН РК)

На основе анализа спектров ЭПР радиационно-индуцированных сигналов, содержащихся в раковинах моллюсков и скорлупе яиц динозавра и страуса установлены две разновидности карбоната кальция; с помощью методов инфракрасной спектроскопии и рентгенофазного анализа изучены их спектральные характеристики и устанавливается возможность корреляционной связи между интенсивностью сигналов ЭПР от  $\text{CO}_2^-$ -радикала исследуемого объекта и геологического возраста.

Для определения относительного и абсолютного возраста остатков ископаемых позвоночных используются различные традиционные методы [1, 2]. В последние годы, рядом исследователей применяется метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) [3 - 8]. Основным источником информации о возрасте остатков ископаемых организмов является интенсивность сигналов ЭПР стабильных неорганических анион-радикалов, накапливающихся в минеральных компонентах остатков под воздействием общей дозы естественного радиоактивного фона. Разработаны специальные методики определения общей дозы излучения, адсорбированной образцом за счет естественного фона радиоактивности. Эта доза используется либо для вычисления возраста исследуемых объектов, либо для корреляции одновозрастных отложений.

М. Икеуа впервые применен метод ЭПР для определения возраста палеонтологических объектов [3]. Он считает, что для этих целей лучше всего следует использовать эмаль зубов и бивней, раковины моллюсков, скорлупу яиц. В настоящей работе исследованы ЭПР-спектры поздне меловых остатков скорлупы яиц динозавров и раковины морских головоногих моллюсков, а для сравнения приводится дифрактограмма скорлупы яйца плиоценового страуса и раковины позднеплейстоценового моллюска *Didacna*.

Скорлупа яиц динозавров впервые была обнаружена в 1959 г. в южной части

Зайсанской впадины (Восточный Казахстан) на левобережье р. Тайжузген. По типу скульптированности наружной поверхности скорлупа разделялась по четырем типам, на основании чего было высказано предположение об их принадлежности к нескольким видам динозавров [9]. С. Михайлов своими исследованиями установил, что на разных участках яйца элементы структуры неодинаково выражены в рельефе: сильнее в экваториальной части, слабее на полюсах; на некоторых участках яйца орнамент может состоять из длинных - I тип, слабо выраженных в рельефе ребер - II тип или из сближенных рядов бугорков III тип. На полюсах развит крупный бугорчатый орнамент - IV тип [10]. Поэтому разные типы скульптированности вряд ли можно соотносить с разными видами древних рептилий. По результатам исследований скорлупа отнесена к утконосым динозаврам (*Hadrosauridae*), группе широко распространенных в позднем мелу птицетазовых динозавров [11]. Подтверждено также отнесение скорлупы яиц Зайсанских динозавров к орнитоидной группе, а тип скорлупы характеризуется однослойной кальцитово-структурой [12].

Нашими исследованиями кальцитовая структура скорлупы яиц динозавров подтверждена методом рентгенофазного анализа и инфракрасной спектроскопии в лаборатории Института геологических наук МН-АН РК им. К.И. Сатпаева. В результате установлено присутствие

двух разновидностей карбоната кальция. Ниже представлены результаты исследований спектров ЭПР скорлупы Зайсанских динозавров и одновозрастных раковин моллюсков *Belemnitella*, остатки которых собраны из морских отложений позднего мела, плато Актолагай в Западном Казахстане.

Под воздействием природной радиации происходит превращение карбоната  $\text{CaCO}_3$ , входящего в состав исследованных образцов, в  $\text{CO}_2^\bullet$ ,  $\text{CO}_3^\bullet$ ,  $\text{SO}_2^\bullet$ ,  $\text{SO}_3^\bullet$  радикалы, которые можно идентифицировать с помощью ЭПР-спектроскопии. Для сравнения на рис. 1

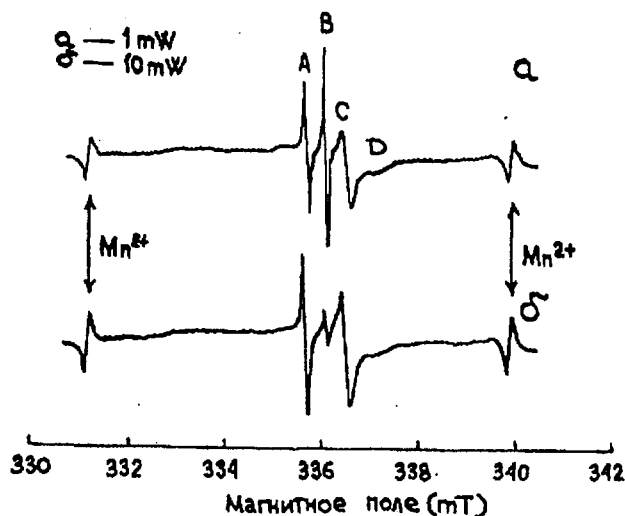


Fig. 1. ESR spectrum of *Didacna subcatillus* under the different SHF capacities  
 a - SHF capacity 1 mV  
 b - SHF capacity 10 mV

представлен спектр ЭПР одной из исследованных арагонитовых раковин двустворчатого моллюска *Didacna subcatillus* Andrusow из позднплейстоценовых отложений хвалынского яруса Прикаспийской впадины [5]. Ее возраст, установленный с помощью радиоуглеродного метода  $\text{C}^{14}$ , составляет 27,7 ( $\pm 5$  тыс. лет. Спектр ЭПР состоит из четырех линий, которые согласно классификации [3] относятся: A -  $\text{SO}_2^\bullet$  ( $G=2,0057$ ); B -  $\text{SO}_3^\bullet$  ( $G=2,0031$ ); C -  $\text{CO}_2^\bullet$  ( $G=2,0006$ ) в состоянии свободного вращения и D -  $\text{CO}_2^\bullet$  ( $G=G_{yy}=1,9968$ ) в орторомбическом окружении [13].

На рис 2а представлен полный спектр исследуемой скорлупы яйца динозавра. Как видно из этого рисунка, спектр состоит из шести основных, слегка анизотропных компонент сверхтонкой структуры, соответствующих основным переходам в ионе  $\text{Mn}^{2+}$  ( $M_s = \frac{1}{2} \leftarrow - \rightarrow \frac{1}{2}$ ,  $\Delta M_s = 0$ ) между которыми наблюдаются линии меньшей интенсивности от запрещенных переходов.

Как видно из рис. 2а, радиационно-индуцированные сигналы размещаются между 3 и 4 линиями  $\text{Mn}^{2+}$  соответствующего основного перехода. Для определения G-факторов использовалась запись спектра с меньшим масштабом развертки магнитного поля (рис. 2б). При сопоставлении этого спектра со спектрами арагонитовых раковин установлено, что их спектральные характеристики идентичны. В спектре кроме сигналов с  $G=2,0053$  (A) и  $G=2,0003$  (C) виден сигнал с  $G=2,0034$  и  $G=2,0019$ . Наблюдаемый сигнал с аксиальной симметрией G-фактора согласно литературным данным [3] относится к анион-радикалу  $\text{SO}_3^\bullet$  ( $G_1=G_I=2,0034$   $G_2=G_{II}=2,0019$ ), образуемому под действием природной фоновой радиации в кальцитовых структурах. На линию D с  $G=1,9973$  в этом спектре накладывается одна из компонент запрещенного перехода  $\text{Mn}^{2+}$ , что затрудняет использование сигнала для количественных оценок. В высокополевой части спектра также наблюдается сигнал с аксиальной симметрией G-фактора ( $G_{II}=2,0186$ ;  $G_I=2,0058$ ), который согласно данным [3] можно приписать анион-радикалу  $\text{CO}_3^\bullet$ .

Аналогичные сигналы от A, B, C и D наблюдаются для раковины *Belemnitella* из позднемеловых морских отложений, плато Актолагай, западная часть Актюбинской области.

Для качественной диагностики кальцит-арагонитовых раковин живых организмов используется их инфракрасные спектры [6]. Для голоценовых и плейстоценовых раковин двустворчатых

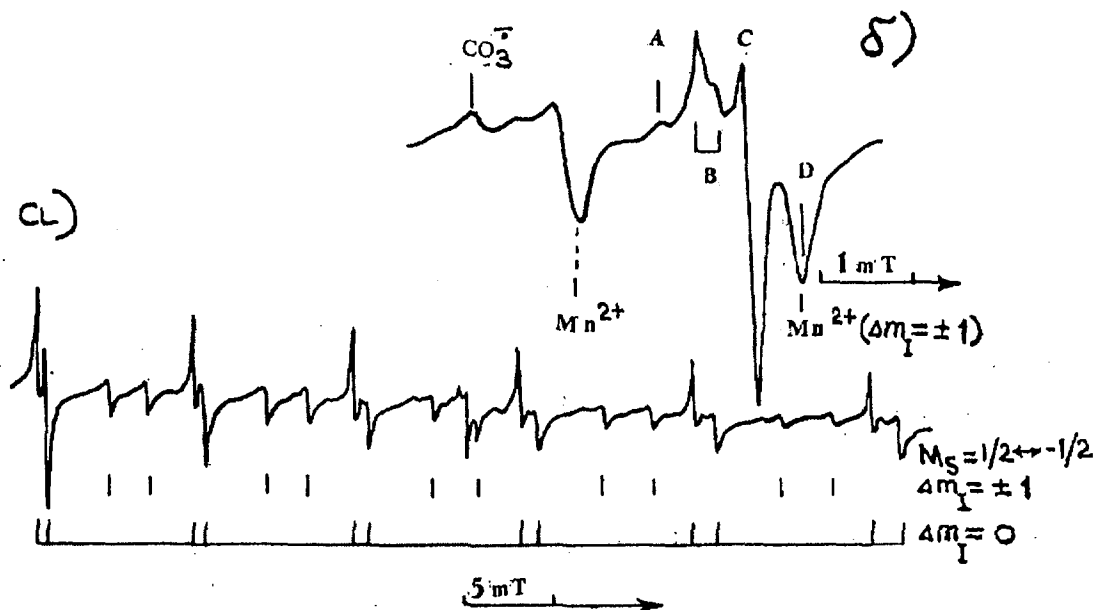


Fig. 2. ESR spectrum of dinosaur egg-shell from Zayssan basin (a).  
The central part of spectrum between 3rd and 4th lines of  $Mn^{2+}$  (b)

моллюсков в области  $699 - 712 \text{ см}^{-1}$  ( $\gamma_1$ ) имеется характерное для арагонита с ромбической сингонией дублетное расщепление спектральной линии, а также наличие характерной узкой линии в области  $1100 - 1050 \text{ см}^{-1}$  ( $\gamma_2$ ) [5]. В отличие от голоценовых и плейстоценовых раковин в ИК-спектрах более древних животных (в раковинах *Belemnitella*, в скорлупе яиц динозавра и страуса) вместо двух полос в области  $712 \text{ см}^{-1}$  имеются полосы, характерные для кальцита тригональной сингонии.

Нами также выполнен рентгенофазный анализ порошков исследуемых образцов. При рентгенометрическом анализе арагонитовых раковин плейстоценовых двустворчатых моллюсков и кальцитовой скорлупы яиц динозавров и страуса было установлено, что они отличаются друг от друга по положению дифракционных максимумов. На рис. 3 показаны межплоскостные расстояния  $\alpha$  ( $\text{Å}$ ) арагонитовых (а) и кальцитовой (б) кристаллических структур исследованных объектов.

Основные межплоскостные расстояния и индексы плотностей для арагони-

товых раковин составляют 3,396 (111); 3,273 (021); 2,699 (012); 2,484 (200); 2,37 (112); 1,97 (211); 1,813 (132); 1,742 (113); 1,724  $\text{Å}$  (231), а для кальцитовых образцов: 3,846 (102); 3,035 (104); 2,489 (110); 2,285 (113); 2,094 (202); 1,914 (108); 1,876  $\text{Å}$  (116).

Совершенство структуры различных образцов кальцитов биологического происхождения определяется шириной дифракционной линии, т.е. чем меньше ширина, тем выше совершенство структуры. Как известно, совершенство кристаллической структуры определяется также количеством и видом дефектов (или нарушением структуры). Для сопоставления совершенства кристаллической структуры исследованных кальцитовых образцов на рис. 4 приведены дифрактограммы в области  $98^\circ$  ( $2\theta$ ) (рефлекс 3.0.12), записанные при одинаковых условиях. Судя по дифрактограмме, в области больших углов дифракции совершенство структуры кальцита скорлупы яйца динозавра (б) и раковины белемнита (а) ниже совершенства структуры кальцита скорлупы яйца страуса (в), что указывает на разновозрастность исследуемых

остатков.

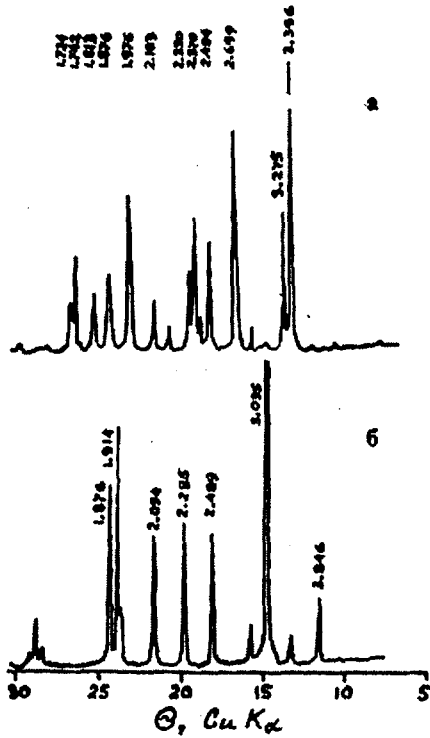


Fig. 3. Diffractogram:  
 a - shell of *Cardium edule* (Bivalvia) from Novokaspiysky yarus.  
 b - *Belemnitella* (Cretaceous, Aktologay, Western Kazakhstan).  
 $\theta$  - diffraction angle  
 CuK $\alpha$  - copper anode emission

Было доказано [7], что интенсивность сигнала  $\text{SO}_2^{\cdot-}$  (сигнал А) не изменяется после ( $\gamma$ -облучения, в то время как интенсивность сигналов В и С линейно растет с увеличением дозы радиации. С целью определения пригодности исследованных радиационно-индуцированных сигналов В и С для датировки, нами также изучены зависимости их интенсивности от мощности сверхвысокочастотных (СВЧ) колебаний и температуры. Как видно из рис. 1а,б, относительная интенсивность сигналов А, В, С, D зависит от мощности (P) СВЧ колебаний в резонаторе спектрометра. Интенсивность сигналов А, С и D линейно растет с увеличением мощности  $\sqrt{P}$  СВЧ, в то время как

интенсивность сигнала В, принадлежащего к  $\text{SO}_3^{\cdot-}$  насыщается (рис. 5).

Нами также исследована зависимость интенсивности радиационно-индуцированных сигналов от температуры. Было доказано [8], что интенсивность сигнала А ( $\text{SO}_2^{\cdot-}$ ) в синтетическом  $\text{CaCO}_3$  увеличивается при нагревании за счет сигнала В ( $\text{SO}_3^{\cdot-}$ ). Такого изменения не наблюдалось в исследованных арагонитовых раковинах двустворчатых моллюсков. Наоборот, при нагревании до

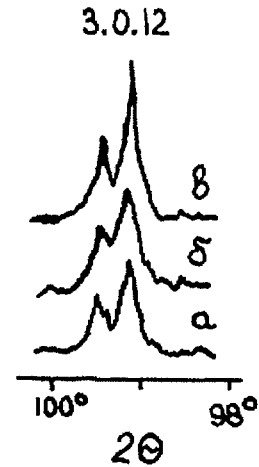


Fig. 4. Fragment of diffractogram:  
 a - *Belemnitella* shell  
 b - dinosaur egg-shell  
 c - ostrich egg-shell

120°C интенсивность сигнала А уменьшается, а интенсивность сигналов В и С

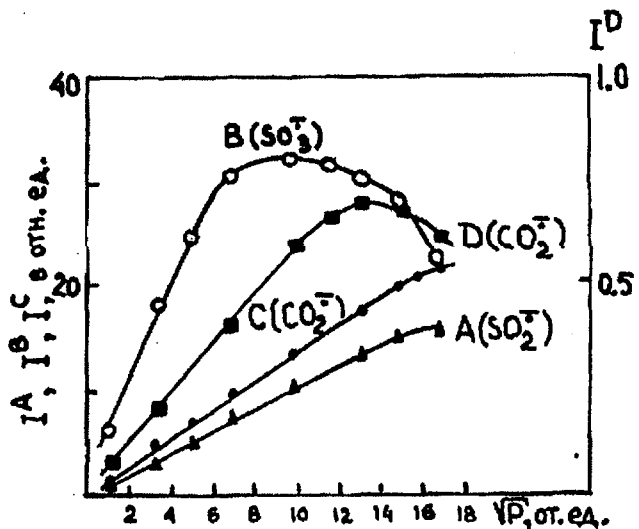


Fig. 5. Dependence of ESR signals intensity A, B, C, D upon P in *Didacna subpyramidata*

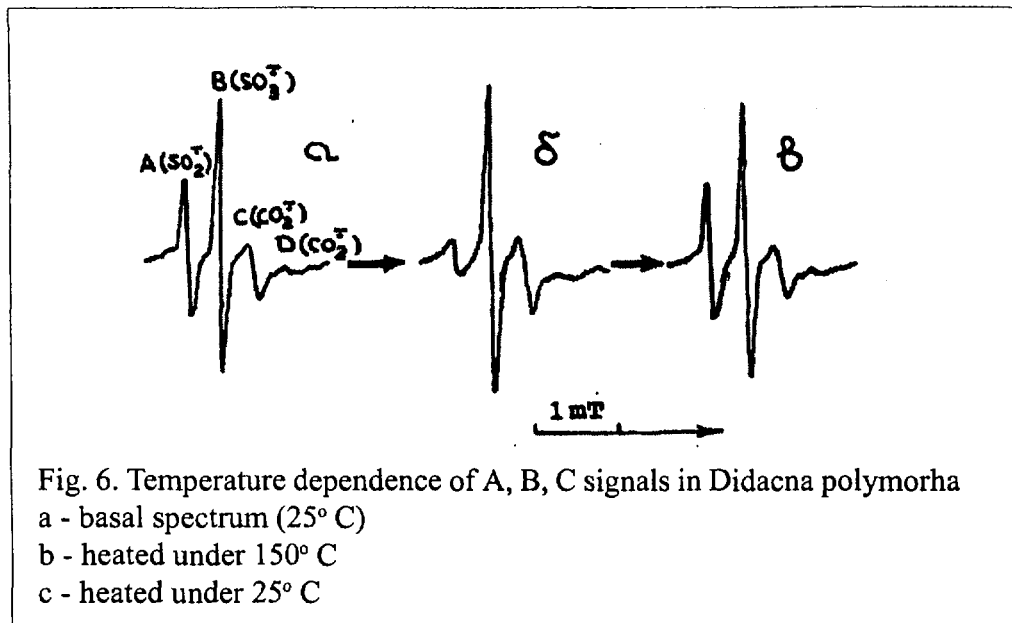


Fig. 6. Temperature dependence of A, B, C signals in *Didacna polymorpha*  
 a - basal spectrum (25° C)  
 b - heated under 150° C  
 c - heated under 25° C

увеличивается, причем наблюдаемые изменения спектров полностью обратимы (рис. 6). Изменения в спектрах анион-радикалов  $SO_3^{\bullet-}$ ,  $SO_2^{\bullet-}$  и  $CO_2^{\bullet-}$ , по-видимому, связаны с обменом неспаренного электрона между этими парамагнитными центрами и окружающими их частицами. Начиная с температуры 150°С и выше происходит необратимое уменьшение интенсивности сигналов А и В. При нагревании арагонитовых раковин до 200°С заметных изменений в спектре сигнала С ( $CO_2^{\bullet-}$ ), который используется для датировки, не наблюдается.

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что для целей датирования и корреляции геологического возраста, целесообразно использовать интенсивность сигнала С. При использовании интенсивности сигнала

В необходимо учитывать характер кривых насыщения, о которых говорилось выше и проводить измерения в области линейной зависимости интенсивности сигнала от  $\sqrt{P}$ .

Сравнение интенсивности сигнала  $CO_2^{\bullet-}$  радикала скорлупы яиц динозавров и раковин морских *Belemnitella* показало, что концентрация их почти одинакова.

Кроме того, установленная связь между интенсивностью сигналов ЭПР от  $CO_2^{\bullet-}$  радикала в скорлупе яиц динозавров и раковин *Belemnitella*, взятых из одного стратиграфического уровня морских и континентальных отложений позднего мела Западного и Восточного Казахстана дает возможность использовать метод ЭПР для целей стратиграфических корреляций удаленных регионов.

Авторы приносят свою признательность Д-ру А.П. Слюсареву (Институт геологических наук МН-АН РК) за проведение рентгенофазного анализа скорлупы яиц динозавров; сотрудникам лаборатории ЭПР ИФЗОС (Москва) за предоставленную возможность провести анализы на ЭПР-спектрометре.

Кроме того, мы признательны за финансовую поддержку при проведении полевого сезона «Зайсан-93» (когда была собрана значительная коллекция скорлупы яиц динозавров) Национальному Географическому Обществу США (грант Д-ра Ф. Сцалай), Смитсоновскому Институту, Вашингтон (грант Д-ра Р. Эмри) и Д-ру С. Лукасу (Музей Нью-Мексико) за помощь в изготовлении шлифов со скорлупы яиц динозавров.

---

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко Е.Е. Историческая геология и геология СССР. М.: «Недра». 1980. 276 С.
2. Фор Г. Основы изотопной геологии. М.: «Мир». 1989. 586 С.
3. Ikeya M. *New applications of electron spin resonance: Dating, dosimetry and microscopy.* // World Scientific Singapore. 1993 500 P.
4. Galtsev V.E., Nasirov R.N., Galtseva E.V., Lebedev Y.S., Bubnov N.M. *The g-irradiation dose measurement for animals of West Kazakhstan.* // Доклады НАН РК. 1996. №1. С. 71 -75
5. Насиров Р.Н., Шишковский Н.А. Датирование раковин двусторчатых моллюсков Прикаспийской впадины по их спектрам ЭПР. //Из. АН РК. Сер. Биол. 1995. №6. С. 75 - 78
6. Adler H.H., Kerr P.F. *Infrared study of aragonite and calcite.* //Amer. Mineral. 1967. N47. P. 360 - 375
7. Nasirov R.N. *Dating shells of bivalve molluscs taken from marine terraces of Caspian Hollow by their spectra ESR.* //Abstr. 28th Congress Ampere. 1-6 Sept. 1996. Univ. of Kent at Canterbury. P. 350 - 351
8. Kai A., Miki T. *Electron spin resonance of sulfite radicals in irradiated calcite and aragonite.* //Rad. Phys. Chem. 1992. V.40. P. 469 - 478
9. Бажанов В.С. Первое местонахождение скорлупы яиц динозавров в СССР. //Тр. Ин-та зоологии АН КазССР. 1961. Т.15. С. 177 - 181
10. Михайлов К.Е. Яйца динозавров Монголии и Казахстана. //Палеон. журн. 1994. №2. С. 81 - 96
11. Хозацкий Л.И., Месарош Б., Виг Й-не. Ультраструктура скорлупы яиц некоторых динозавров по данным сканирующе-электронной микроскопии. //Acta Biologica Debrecina. 1977. V.14. P.127 - 131
12. Михайлов К.Е. Скорлупа яиц современных и ископаемых зауропсид (сравнительная морфология и эволюция). //Автореф. канд. диссерт. М. 1986

#### SUMMARY

Two varieties of calcium carbonate are defined on base of ESR spectra radiation-induced signals containing in molluscs shell and dinosaur and ostrich egg shell; their spectral characters are studied by infrared-spectroscopy methods and roentgenophase analysis. Possibility of correlation between ESR signals intensity of CO<sub>2</sub>- radical of investigated object and geological age is determinaed.

---