

УДК 564.7

БИМИНЕРАЛЬНЫЙ СКЕЛЕТ ACOSCINOPLEURA CRASSA (BRYOZOA, CHEILOSTOMATA) ИЗ МААСТРИХТА ГЕРМАНИИ, ВЫЯВЛЕННЫЙ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ МИКРОТОМОГРАФИИ

© 2021 г. А. В. Пахневич^{a, b, *}

^aПалеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, Москва, Россия

^bОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*e-mail: alvpb@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

С помощью рентгеновской компьютерной микротомографии у мшанок *Acoscinopleura crassa* Korumyslova, Martha et Pakhnevich, 2018 (отряд Cheilostomata) из маастрихта Германии обнаружено биминеральное строение стенок зоидов. Одна часть стенки предположительно была кальцитовой, другая — арагонитовой. В одном из минералов стенок присутствует элемент(ы) с большим атомным номером, что повлияло на контрастность слоев стенок скелета. Это произошло в результате либо замещения одного из исходных минералов каким-то контрастным минералом, либо накопления элементов-примесей. Подобный процесс мог происходить как прижизненно, так и посмертно. Выявлено, что биминеральный скелет у хейлостомных мшанок появился уже в маастрихте в высокоширотных морях.

Ключевые слова: Bryozoa, *Acoscinopleura crassa*, маастрихт, биминеральный скелет, рентгеновская компьютерная микротомография

DOI: 10.31857/S0031031X21050111

ВВЕДЕНИЕ

Минералы карбоната кальция являются одними из самых часто встречаемых в природе скелетных минералов. В основном, это кальцит и арагонит. Они обнаружены в скелетах таких современных и ископаемых организмов, как красные и зеленые водоросли, саркодовые, губки, книдарии, кольчатые черви, ракообразные, а также в скелетах большинства моллюсков, мшанок, брахиопод, иглокожих, хордовых (Lowenstam, 1981). У некоторых организмов скелет биминеральный и состоит из кальцита и арагонита. Например, у некоторых моллюсков в состав раковины, помимо кальцитового слоя (слоев), входит еще и арагонитовый перламутровый слой, который отличается по микроструктуре (Nakamura et al., 2014) и кристаллографической текстуре (Nikolaev et al., 2019).

Арагонитовые и биминеральные скелеты более характерны для животных, обитавших в низких широтах. Формирование кальцитовых (в том числе с высоким содержанием магния) и арагонитовых скелетов связано с температурными условиями обитания. Встречаемость арагонита в

минеральных скелетах возрастает с увеличением температуры вод. В низких широтах увеличивается и содержание Mg в скелетах.

Минеральный скелет мшанок преимущественно состоит из кальцита. У мшанок отряда Cusclostomata это единственный скелетообразующий минерал (Kuklinski, Taylor, 2009). Только представители отряда Cheilostomata обладают кальцитовым, арагонитовым и биминеральным скелетом (Taylor et al., 2009; Benedix et al., 2014). П. Тэйлором с соавт. (Taylor et al., 2009) были описаны эволюционные направления, выявленные в минерализации скелета хейлостомных мшанок, связанные с появлением арагонитовых и биминеральных скелетов, соотношением Ca/Mg и изменением содержания магнезиально-го кальцита. Авторами (Taylor et al., 2009) сделано предположение, что первые хейлостомные мшанки с арагонитовым скелетом появились в маастрихте. Соотношение кальцита и арагонита в скелетах мшанок может быть очень разным: от почти равного до преобладания одного из двух минералов на 70–90%. Есть виды с биминеральным скелетом, у которых содержание кальцита

исчисляется первыми процентами, а остальной карбонат кальция представлен арагонитом (Wejnert, Smith, 2008). Мономинеральные (как кальцитовые, так и арагонитовые) и биминеральные скелеты встречаются в пределах одного семейства и даже рода (Rucker, Carver, 1969, табл. 1), например, у видов рода *Metrarabdotos* Canu, 1914 есть как кальцитовые, так и биминеральные скелеты. Различие в минеральном составе у разных особей одного вида встречается редко, например, это было выявлено у эоцен—олигоценового вида *Oligotresium vicksburgensis* (Conrad, 1847) (Taylor et al., 2014), голоценового вида *Celleporaria vagans* (Busk, 1881) (Rucker, Carver, 1969) и современного *Odontionella cyclops* (Busk, 1854) (Smith, Girvan, 2010). У современных мшанок соотношение кальцита и арагонита в скелете зависит от условий обитания (Steger, Smith, 2005; Loxton et al., 2014) и индивидуального возраста колоний. Содержание арагонита в скелетных стенках зооидов с возрастом увеличивается (Smith, Girvan, 2010). Соотношение кальцита и арагонита меняется также в зависимости от сезона роста, что может быть маркером климатических условий прошлого (Lombardi et al., 2008). В глобальном масштабе, минеральный состав скелета мшанок чувствителен к климатическим изменениям, например, к понижению уровня pH и к потеплению климата, что также важно для палеорекоkonструкций климата (Lombardi et al., 2014). В ископаемом состоянии соотношение кальцита и арагонита в скелете мшанок и других беспозвоночных может меняться за счет диагенетических преобразований — перекристаллизации арагонита в кальцит (Sandberg, 1975; Di Martino et al., 2016). Среди мшанок преобладают кальцитовые скелеты, тогда как арагонитовые и биминеральные, в настоящее время и ранее, встречаются реже (Rucker, Carver, 1969; Taylor et al., 2014).

Как исключение известны колонии ордовикских мшанок нескольких видов из отрядов *Trepotomata* и единично *Cryptostomata*, в скелетных стенках зооидов которых обнаружен фосфатный минерал даллит (карбонат-гидроксиллапатит; Флейшер, 1990), однако он содержит значительное количество карбоната кальция (Lowenstam, 1981; Conti, Serpagli, 1988).

Минеральный скелет мшанок традиционно изучается, помимо цифровых бинокулярных микроскопов, с помощью методов рентгеновской порошковой дифракции (XRD), лазерной рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, в том числе с полевой эмиссией (FE-SEM), микрозондового анализа, дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) (Taylor et al., 2009; Benedix et al., 2014). Контрастность между основными минералами их биминерального скелета изучалась нами и с помощью рентгеновской микротомографии. Кри-

сталлы кальцита и арагонита, исследованные на микротомографе Skyscan 1172 при напряжении 100 kV и силе тока 100mA, оказались неконтрастны (Пахневич, 2009). При исследовании современной хейлостомной мшанки *Anoteropora latirostris* Silén, 1947 из Аденского залива с глубин 35—45 и 70 м (Jacob et al., 2019) в скелете были обнаружены оба этих минерала. Выявлено это было с помощью нескольких методов, в том числе и с помощью рентгеновской микротомографии. Контрастность достигнута при использовании высокого напряжения 120 kV и сниженной силе тока до 80 mA на аппарате GE Phoenix Nanotom M. При этом в скелете преобладал арагонит.

В настоящее время рентгеновская компьютерная микротомография является одним из методов изучения минерализации скелетов, фоссилизации и вторичного замещения минералами (Пахневич, 2009; Pakhnevich, 2010; Lee et al., 2017). Хотя с ее помощью нельзя точно определить минеральный состав скелета, но можно косвенно предположить наличие тех или иных минералов, выявляя контрастные минералы, которые отличаются по элементному составу, плотности, а как результат, и по контрастности от исходных скелетных минералов, и наблюдать их положение в скелете. В некоторых случаях этот процесс замещения хорошо выявляется визуально, но это происходит далеко не всегда. Когда пирит замещает стенку карбонатной раковины, это хорошо регистрируется визуально. Но если замещающий минерал имеет те же цвет, блеск, прозрачность, что и минерал скелета, определить замещение не всегда удается без микроскопического исследования. Томографические методы помогают увидеть особенности сохранности ископаемого объекта, которые не всегда можно обнаружить традиционными визуальными способами. В рентгеновском излучении исследователю представляется иная картина строения фоссилии или вмещающей ее породы.

Цель настоящего исследования: описать особенности минерализации стенки зооидов колоний меловых мшанок *Acoscinopecten crassa* Korymyslova, Martha et Pakhnevich, 2018 и выявить, происходил ли процесс образования псевдоморфозы по прижизненным минеральным слоям скелета, или же замещение происходило случайным образом.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Колонии исследованных мшанок хранятся в Сенкенбергском обществе исследований природы (Senckenberg Gesellschaft für Naturforschung), Франкфурт на Майне, Германия (коллекция Э. Фойгта), и происходят из нижнего маастрихта, Рюген, Германия (паратип SMF, № 29951), и верхнего маастрихта, Хеммор, Германия (голотип

SMF, № 29950). Эти экземпляры, наряду с другими колониями мшанок из коллекции Фойгта, томографировались в Палеонтологическом институте им. А.А. Борисяка РАН (ПИН) на рентгеновском компьютерном микротомографе Skyscan 1172. Параметры томографии: напряжение 100 кВ и сила тока 100 мА, разрешение 4–5 мкм, угол вращения 0.7°, вращение производилось на 180°, фильтр Al (1 мм). Объекты изучались в поперечных, сагиттальных и коронарных виртуальных срезах, которые были построены с помощью программ NRecon 1.7.1.0 и Data Viewer 1.5.2.4. Замеры производились с помощью программы TView.

В качестве дополнительного материала для сравнения полученных результатов микротомографии мшанок использовались результаты микротомографии следующих объектов. 1) Кристалл кальцита из местонахождения у пос. Тура (Красноярский край). 2) Кристалл арагонита, замещенный самородной медью, местонахождение Корокоро, Боливия. 3) Образец манганокальцита из местонахождения Хуанзала, Перу. 4) Коралл-ругоза, найденный в отложениях нижнего карбона, серпуховского яруса, стешевского горизонта, Кураковский карьер Тульской обл. 5) Пиритизированная офиура *Furcaster palaeozoicus* Stüztz, 1886 из нижнего девона Германии (Бунденбах). 6) Пиритизированная раковина аммонита из верхней юры Московской области. 7) Пиритизированная раковина брахиоподы *Paraspirifer bowenoseri* (Stewart, 1927) из среднего девона Кремниевой формации, штат Огайо, США. 8) Раковины двустворчатого и брюхоногого моллюсков из юрских отложений Московской обл. (последний также изображен в: Pakhnevich, 2010, табл. 7, фиг. 6). 9) Брюшная створка раковины брахиоподы *Choristites* sp. из среднего карбона Домодедовского карьера, Московская обл. 10) Раковина брахиоподы *Paraphorhynchus celak* Nalivkin, 1937 (паратип ЦНИГР музей, № 287/4261), верхний девон, верхний фамен, сульфидеровые слои Северо-Восточного Казахстана (Средне-Чидертинский р-н, р. Челак-карасу).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследованные экземпляры ранее относились к виду *Acoscinopleura fallax* Voigt, 1956, затем были описаны (Koromyslova et al., 2018) как новый вид *Acoscinopleura crassa*. В результате микротомографического изучения голотипа и паратипа *A. crassa* было выявлено много контрастных участков, неравномерно распределенных по скелету колонии. Несмотря на то, что контрастные участки хорошо видны на изображениях (Koromyslova et al., 2018, рис. 7, b, d, f), эта особенность не была отмечена при описании *A. crassa*.

При детальном исследовании микротомографических срезов колоний *A. crassa* установлено,

что обычно контрастные участки оконтуривают полость зооидов, охватывая внутреннюю поверхность криптоцисты и латеральные, реже базальные, стенки (табл. X, фиг. 1а, 1б, 1г–1е, 2в, 2д, 2ж, 2и; см. вклейку). Толщина контрастного слоя внутренней поверхности криптоцисты до 0.1 мм (табл. X, фиг. 1а, 1б, 2а, 2б), реже контрастные участки наблюдались на поверхности криптоцисты и имеют толщину около 0.04 мм (табл. X, фиг. 1в, 2а, 2з). Толщина контрастного слоя в латеральной стенке зооидов 0.02–0.05 мм (табл. X, фиг. 1а, 1б, 2а, 2б). Самая незначительная толщина этого слоя в базальной стенке – 0.02 мм (табл. X, фиг. 1г). Контрастное вещество охватывает септулы (табл. X, фиг. 1б, 1д, 2г, 2е, 2ж). У голотипа сильное утолщение контрастного слоя, до 0.1 мм, наблюдается в проксимальной части зооидов, увеличиваясь до 0.02–0.14 мм ближе к проксимальной септуле (табл. X, фиг. 1г). Вокруг латеральных и дистальных септул толщина контрастного слоя варьирует от 0.02 до 0.14 мм (табл. X, фиг. 1б, 1д). Вокруг базальных септул контрастный слой имеет толщину 0.02 мм (табл. X, фиг. 1е).

Утолщение в проксимальной части зооидов обнаружено у паратипа; оно достигает 0.08 мм (табл. X, фиг. 2в). Контрастный слой, оконтуривающий полость зооидов, примерно такой же по толщине, как у голотипа, и равен 0.02–0.04 мм (табл. X, фиг. 2ж, 2и). На поверхности криптоцисты контрастный слой толще, чем у голотипа, и равен 0.05–0.07 мм (табл. X, фиг. 2а, 2з). В базальной стенке этот слой не просматривается (табл. X, фиг. 2в–2з). Вокруг дистальных и латеральных септул толщина контрастного слоя достигает 0.04–0.07 мм (табл. X, фиг. 2б, 2г, 2е, 2ж).

ОБСУЖДЕНИЕ

Возможны две интерпретации появления контрастного слоя. Первый вариант – артефакт, образовавшийся в результате микротомографии. Иногда по краям объектов образуется контурный артефакт на границе раздела образец/воздух, который выглядит как тонкий контрастный слой по краю образца, как это наблюдалось у четырехлучевого коралла из нижнего карбона Тульской обл. (рис. 1). Чаще всего он появляется на виртуальных срезах на нижнем крае объекта при вращении объекта на 180°. Круговой артефакт может образоваться при вращении образца на 360°. Однако этому контрастному слою не соответствует никакая примесь в минеральном веществе или минеральное замещение. Причина возникновения артефакта – нарушение настроек оборудования. В нашем случае контрастный слой в скелете мшанок не является артефактом, т.к. он толще, чем упомянутый артефакт, неравномерно распределен, его толщина варьирует, особенно силь-

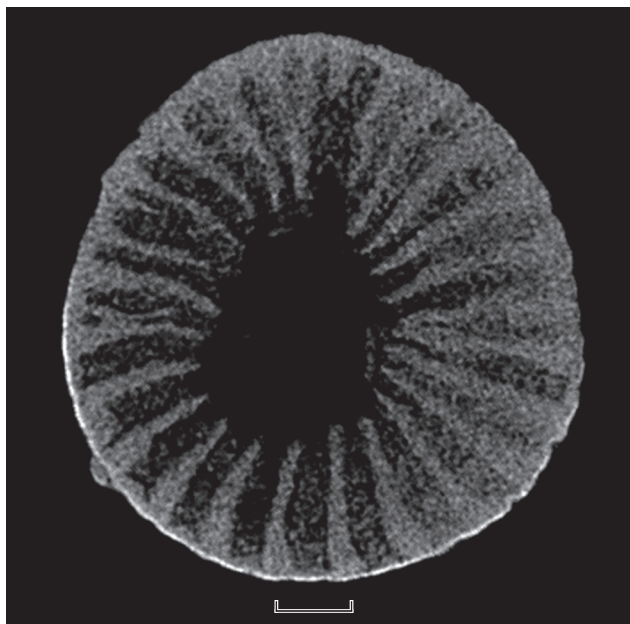


Рис. 1. Виртуальный поперечный срез четырехлучевого коралла, экз. ПИН, № 5796/1, светлая кайма внизу – контурный артефакт томографии; Тульская обл., Кураковский карьер; нижний карбон, серпуховский ярус, стешевский горизонт. Масштабная линейка 1 мм.

но вокруг септул. Вращение образца производилось на 180°, поэтому круговой артефакт вокруг круглых структур, в данном случае септул, образоваться не мог. Есть участки колонии, где этот слой не просматривается. Одновременно с этими экземплярами было томографировано еще 32 экз. мшанок других видов, но ни у одного из них подобных особенностей не отмечено (за исключением двух, о которых будет сказано особо), тогда как контрастный слой был найден в образцах одного и того же вида. В отличие от артефакта, контрастность этого слоя не очень сильная, иногда

он определяется нечетко. В целом, из 110 экз. мшанок, которые изучались на микротомографе в ПИН РАН, только у этих двух обнаружилась подобная особенность.

Второй вариант интерпретации появления контрастного слоя в скелете мшанок – биминеральный скелет, хотя для *Acoscinopleura* Voigt, 1956 подобный факт ранее не указывался. Увеличение контрастности может быть связано с появлением в стенке зооидов колонии контрастной примеси или другого минерала, который контрастен с кальцитом (или арагонитом – при данных параметрах томографии это не так важно, поскольку между собой эти минералы не контрастны). Скорее всего, скелетное вещество частично замещено минералом, содержащим элемент с большим атомным номером, начиная с 21 (Sc), как это было показано в экспериментальных исследованиях (Пахневич, 2009, 2013). Замещение кальцита или арагонита высококонтрастными минералами известно в минералогии (рис. 2, *a*) и палеонтологии. Причем высококонтрастным по отношению к арагониту и кальциту может быть как минерал, содержащий значительную массовую долю элементов с большим атомным номером, так и наоборот – минерал с элементами с малым атомным номером; например, высокая контрастность есть у кальцита (CaCO_3) и марказита (FeS_2), а также у кальцита и кварца (SiO_2). Часто встречаются биоморфозы пирита по кальциту в раковинах аммонитов, брахиопод, двустворчатых моллюсков, скелетах морских лилий, офиур (рис. 3), морских ежей. Пирит может замещать всю раковину (рис. 4, *a*) или ее фрагменты, а также вместе с раковиной и вмещающую породу (рис. 4, *b–e*). Он способствует появлению хорошей контрастности, если замещает не только саму раковину, но и породу внутри нее (рис. 4, *e*), или если вырастает в виде корки по внутренней поверхности раковины (рис. 4, *d*). Окремнение также может быть полным или частичным. На

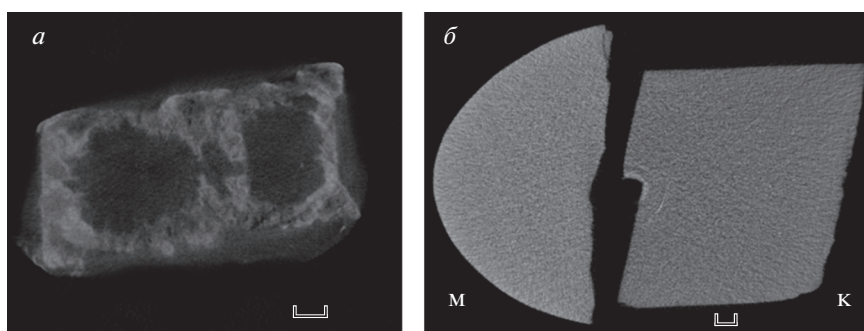


Рис. 2. Контрастность минералов на виртуальных срезах, колл. автора: *a* – арагонит, замещенный самородной медью (медь светло-серого цвета); местонахождение Корокоро, Боливия; *b* – манганокальцит (м) и кальцит (к); манганокальцит – местонахождение Хуанзала, Перу; кальцит – местонахождение у пос. Тура, Красноярский край. Масштабная линейка 1 мм.

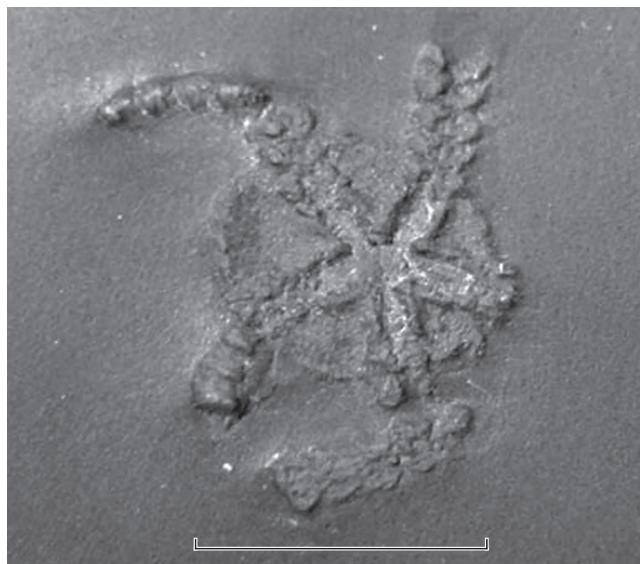


Рис. 3. Пиритизированная офиура *Furcaster palaeozoicus* Stüztz, 1886, колл. автора; Германия, Бунденбах; нижний девон. Масштабная линейка 1 см.

примере раковины брахиоподы *Choristites* sp. хорошо видно, что оксид кремния не избирательно замещает только часть кальцитовых микроструктур (рис. 4, *е, ж*). В некоторых случаях окремнение происходит по поверхностным слоям раковины (рис. 4, *е, ж*). Эти биоморфозы происходят посмертно и не отражают какой-либо закономерности в минеральном составе и структуре раковин. Хотя известны случаи, когда минералы частично замещают раковины еще при жизни организма. Описаны двустворчатые моллюски *Mercenaria mercenaria* (L., 1758) и *Geukensia demissa* (Dillwyn, 1817) из прибрежных болотистых отложений штата Джорджия (США), у которых пирит замещал арагонитовую раковину моллюска в прижизненном состоянии. Замещение происходило в наружном слое раковины, по трещинам, ямкам, органическому веществу (Clark, Lutz, 1980).

В нашем случае увеличение контрастности произошло за счет минерализации одного из слоев стенок зооидов колонии высококонтрастным минералом, содержащим тяжелый элемент(ы) с большим атомным номером. Поэтому замещенный слой на виртуальных срезах выглядит светлее остального вещества. Необычно не наличие биминерального состава скелетных стенок зооидов колонии, а присутствие контрастного слоя. В скелете колоний мшанок может быть и кальцит, и арагонит. При использованных параметрах микротомографии (напряжение 100 кВ и сила тока 100 мА) кальцит и арагонит будут неконтрастны, различить их будет невозможно. Присутствие иного прижизненного минерала с тяжелыми эле-

ментами в скелетных стенках зооидов сомнительно. Минеральный скелет с тяжелыми элементами, стронцием и барием, известен только у некоторых простейших и водорослей (Lowenstam, 1981). С минералами карбоната кальция часто ассоциируются такие элементы, как Mg, Sr, Ba, Pb, Zn, Co, Na, U, Fe, Mn, Cu (Мак-Коли, 1985; Фейцер, 1987). В кристаллическую решетку карбонатов кальция могут встраиваться как легкие (напр., Mg) так и тяжелые (напр., Sr, Ba) элементы, принадлежащие триаде железа (Fe, Co) и образующие другие минералы-карбонаты или разновидности кальцита, например, доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), стронциокальцит (кальцит с содержанием стронция), баритокальцит ($\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$), анкерит ($\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), манганокальцит ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$), кобальтокальцит (кобальтосодержащий кальцит) (Флейшер, 1990; Кривовичев, 2008), что повлияет на контрастность двух карбонатов: с примесью или без нее. Содержание стронция в арагоните может достигать 5.6% (Бетехтин, 2010). У современных мшанок концентрация Sr в кальците составляет около 0.2 мол. %, а в арагоните — до 0.9 мол. % (Benedix et al., 2013). В кальците строматолита, сформированного в результате жизнедеятельности бактериальных сообществ, также выявляется примесь стронция, что повлияло на контрастность слоев, где он содержался (Пахневич и др., 2019, рис. 2). То есть, в одной из полиморф карбоната кальция, который составлял скелет колонии мшанки, могла быть значительная примесь, которая повлияла на контрастность. Экспериментально установлено, что изменение контрастности двух полиморф карбоната кальция происходит при содержании около 12% элементов-примесей с большим атомным номером (Пахневич, Зайцева, 2014; контрастность установлена при сравнении кальцита и манганокальцита: рис. 2, *б*). Таким образом, один из слоев скелетной стенки зооидов был замещен минералом, содержащим элемент(ы) с большим атомным номером. Это не может быть даллит, поскольку в нем нет элемента с большим атомным номером. Он, скорее всего, будет мало-контрастен с кальцитом или арагонитом из-за высокого содержания карбоната кальция. Или же скелетный карбонат имел примеси тяжелого элемента. А вот появились они в нем прижизненно или посмертно, с уверенностью ответить нельзя. Замещение другим минералом, вероятнее всего, было процессом посмертным, но оно происходило по исходному минералу скелета. Накопление тяжелых элементов и их встраивание в кристаллическую решетку биогенных карбонатов могло происходить и при жизни животных в результате биогенного фракционирования (Фейцер, 1987).

Помимо минералов, содержащих стронций или барий, карбонат мог заместиться широко распространенными, в том числе в качестве замещающих минералов, соединениями железа, напри-

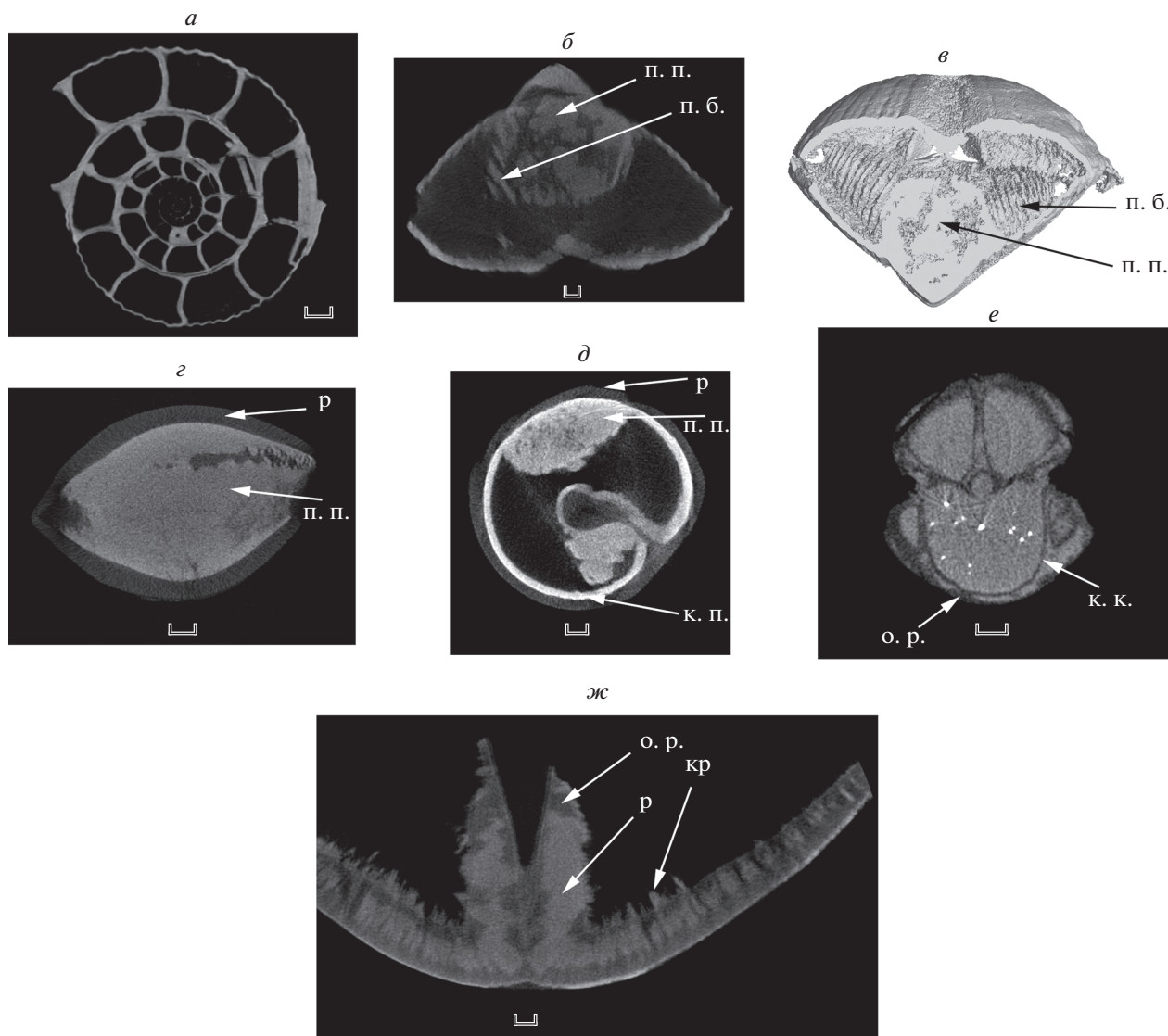


Рис. 4. Примеры минерализации раковин и вмещающей породы: *а* – коронарный виртуальный срез полностью пиритизированной раковины аммонита, колл. Н.А. Скорлотовой; Московская обл.; верхняя юра; *б, в* – раковина брахиоподы *Paraspirifer bownockeri* (Stewart, 1927), пиритизированной вместе с частью вмещающей породы; колл. автора: *б* – поперечный виртуальный срез; *в* – трехмерная модель, срезанная в середине поперек раковины; США, Огайо; средний девон, Кремниевая формация; *з* – поперечный виртуальный срез раковины двустворчатого моллюска с пиритизированной вмещающей породой внутри, экз. ПИН, № 5796/2; Московская обл.; юра; *д* – поперечный виртуальный срез раковины брюхоногого моллюска с пиритовой коркой на внутренней поверхности и частично пиритизированной породой внутри; колл. Н.А. Скорлотовой; Московская обл.; юра; *е* – поперечный виртуальный срез раковины брахиоподы *Paraphynchus celak* Nalivkin, 1937 с частичным окремнением раковинного вещества и кварцевой коркой на внутренней поверхности раковины, паратип ЦНИГР музей, № 287/4261; Северо-Восточный Казахстан, Средне-Чидертинский р-н, р. Челак-карасу; верхний девон, верхний фамен, сульфидеровые слои; *ж* – поперечный виртуальный срез частично окремненной створки раковины брахиоподы *Choristites* sp.; колл. Н.А. Скорлотовой; Московская обл., Домодедовский карьер; средний карбон. Обозначения: п.п. – пиритизированная порода, п.б. – пиритизированный брахий, р – карбонатная раковина, к.п. – корка пирита, о.р. – окремненное вещество раковины, к.к. – корка кварца, кр – кристаллы карбоната кальция. Масштабная линейка 1 мм.

мер, пиритом, марказитом, гематитом, гетитом, сидеритом. Но, как показано ранее, замещения пиритом происходят чаще посмертно, зачастую вместе с вмещающей породой (рис. 4, *б, в*). Эта псевдоморфоза внешне хорошо заметна. Поскольку колонии изученных мшанок никак не отличались по

внешнему виду, цвету от других экземпляров, то, вероятно, замещающим карбонат минералом не были соединения железа. Однако микроанализ минерального вещества скелета типовых экземпляров не проводился, так как не предполагалось, что их скелет может быть биминеральным.

Контрастные участки также были обнаружены и в голотипах видов *Acoscinopecten rugica* Voigt, 1956 (SMF, № 24091; Рюген, Германия; нижний маастрихт) и *A. occulta* Koromyslova, Martha et Pakhnevich, 2018 (SMF, № 24086; Хеммор, Германия; верхний маастрихт). Однако они просматриваются спорадически (Koromyslova et al., 2018, рис. 9, d, f, l), как у *A. occulta*, или только на коронарных срезах, как у *A. rugica*, и не во всех частях колонии (Koromyslova et al., 2018, рис. 5, c, f). Поэтому нет полной уверенности, что они принадлежат какому-то определенному слою; скорее всего, они относятся к диагенетическому замещению контрастными минералами частей колоний, никак не связанному с исходным минеральным составом скелета. Тем не менее, необходимо обратить внимание на дальнейшее изучение минерального состава этих и других видов рода *Acoscinopecten*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии у маастрихтских мшанок *Acoscinopecten crassa* выявлен биминеральный скелет. Ранее указывалось, что хейлостомные мшанки с биминеральным скелетом известны только с конца палеогена и были распространены в низких широтах (Taylor et al., 2009). Новые данные подтверждают предположение Тэйлора и др. (Taylor et al., 2009), что появление биминеральных скелетов должно было произойти еще в маастрихте. В описанном случае мшанки обитали в высоких широтах. Контрастность между слоями скелетов мшанок стала возможна в результате замещения одного из них контрастным с карбонатом кальция минералом или в результате появления в контрастном карбонатном слое примеси (около 12%), содержащей тяжелые элементы. Ранее было выявлено или предполагалось (Taylor et al., 2008, 2009; Benedix et al., 2014; Jacob et al., 2019), что только внешний слой фронтального щита зооидов хейлостомных мшанок состоит из арагонита. У изученных мшанок *A. crassa* наблюдается закономерность в расположении контрастного слоя — в основном, он оконтуривает полость зооидов, реже присутствует в наружном слое криптоцисты. Возможно, эта минерализация была прижизненной. За счет такой минерализации удалось выявить биминеральный состав скелета и прижизненное положение скелетных слоев. В дальнейшем предполагается продолжить исследование минерального состава скелетов мшанок рода *Acoscinopecten*.

* * *

Автор выражает благодарность С. Марта (S.O. Martha) (Музей естественной истории, Лондон, Великобритания) и Н.А. Скорлотовой (ПИН

РАН) за предоставленный материал; А.В. Коромысловой (ПИН РАН) и П.В. Федорову (С.-Петербургский государственный ун-т) за обсуждение статьи.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, № 18-05-00245а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. 2-е изд. / Ред. Пировов Б.И., Шкурский Б.Б. М.: КДУ, 2010. 736 с.
- Кривовичев В.Г.* Минералогический словарь. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2008. 556 с.
- Мак-Коли Дж.* Кальцита группа // Минералогическая энциклопедия / Ред. Фрей К. Л.: Недра, 1985. С. 95–99.
- Пахневич А.В.* О результативности микротомографических исследований палеонтологических объектов // Современная палеонтология. Классические и новейшие методы-2009. М.: ПИН РАН, 2009. С. 127–141.
- Пахневич А.В.* Шкала контрастности для рентгеновской микротомографии // Современная минералогия. Сборн. трудов I международной Интернет-конференции. Казань, 5 февраля 2013. Казань: Изд-во “Казанский ун-т”, 2013. С. 27–33.
- Пахневич А.В., Зайцева Л.В.* Влияние примесей на контрастность некоторых минералов (на примере кальцитов и арагонитов) // Практическая микротомография. Матер. III Всерос. конф. (1–4 октября 2014 г., Санкт-Петербург). СПб., 2014. С. 120–124.
- Пахневич А.В., Зайцева Л.В., Самылина О.С., Кичанов С.Е.* Возможность изучения строматолитов при совместном использовании методов томографии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа // Эволюция биосферы с древнейших времен до наших дней. К 85-летию Г.А. Заварзина. Сер. “Гео-биологические системы в прошлом”. М.: ПИН РАН, 2019. С. 106–120.
- Фейцлер Я.* Элементы-примеси и изотопы в осадочных карбонатах // Карбонаты: минералогия и химия. М.: Мир, 1987. С. 329–337.
- Флейшер М.* Словарь минеральных видов. М.: Мир, 1990. 204 с.
- Benedix G., Jacob D.E., Taylor P.D.* Bimineralic bryozoan skeletons: a comparison of three modern genera // *Facies*. 2014. V. 60. P. 389–403.
- Clark G.R., Lutz R.A.* Pyritization in the shells of living bivalves // *Geology*. 1980. V. 8. P. 268–271.
- Conti S., Serpagli E.* Bimineralic (calcareous and phosphatic) skeleton in Late Ordovician Bryozoa from Sardinia: geological implication // *Boll. Soc. Paleontol. Ital.* 1988. V. 27. № 2. P. 129–162.
- Di Martino E., Taylor P.D., Kudryavtsev A.B., Schopf J.W.* Calcification of aragonitic bryozoans in Cenozoic tropical carbonates from East Kalimantan, Indonesia // *Facies*. 2016. V. 62. № 11. <https://doi.org/10.1007/s10347-016-0462-z>
- Jacob D.E., Ruthensteiner B., Trimby P. et al.* Architecture of *Anoteropora latirostris* (Bryozoa, Cheilostomata) and implications for their biomineralization // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 11439.
- Koromyslova A.V., Martha S.O., Pakhnevich A.V.* The internal morphology of *Acoscinopecten rugica* Voigt, 1956 (Cheilostomata, Bryozoa) from the Campanian–Maastrihtian of

- Central and Eastern Europe // *Paläontol. Z.* 2018. V. 92. № 2. P. 241–266.
- Kuklinski P., Taylor P.D.* Mineralogy of Arctic bryozoan skeletons in a global context // *Facies*. 2009. V. 55. P. 489–500.
- Lee S., Shi G.R., Park T.-Y.S. et al.* Virtual palaeontology: the effects of mineral composition and texture of fossil shell and hosting rock on the quality of X-ray microtomography (XMT) outcomes using Palaeozoic brachiopods // *Palaeontol. Electron.* 2017. 20.2.3T. P. 1–25.
- Lombardi C., Cocito S., Hiscock K. et al.* Influence of seawater temperature on growth bands, mineralogy and carbonate production in a bioconstructional bryozoan // *Facies*. 2008. V. 54. P. 333–342.
- Lombardi C., Taylor P.D., Cocito S.* Bryozoan constructions in a changing Mediterranean Sea // *The Mediterranean Sea: Its History and Present Challenges*. Dordrecht: Springer Sci.+Business Media, 2014. P. 373–384.
- Lowenstam H.A.* Minerals formed by organisms // *Science*. 1981. № 221. P. 1126–1131.
- Loxton J., Kuklinski P., Najorka J. et al.* Variability in the skeletal mineralogy of temperate bryozoans: the relative influence of environmental and biological factors // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2014. V. 510. P. 45–57.
- Nakamura Filho A., de Almeida A. C., Espinoza Riera H. et al.* Polymorphism of CaCO₃ and microstructure of the shell of a Brazilian invasive mollusc (*Limnoperna fortunei*) // *Mater. Res.* 2014. V. 17. Suppl. 1. P. 15–22.
- Nikolaev D., Lychagina T., Pakhnevich A.* Experimental neutron pole figures of minerals composing the bivalve mollusc shells // *Springer Nature Appl. Sci.* 2019. V. 1. № 344.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-0355-1>
- Pakhnevich A.V.* Study of fossil and recent brachiopods, using a Skyscan 1172 X-ray microtomograph // *Paleontol. J.* 2010. V. 44. № 9. P. 1217–1230.
- Rucker J.B., Carver R.E.* A survey of the carbonate mineralogy of cheilostome Bryozoa // *J. Paleontol.* 1969. V. 43. P. 791–799.
- Sandberg P.A.* Bryozoan diagenesis: bearing on the nature of the original skeleton of rugose corals // *J. Paleontol.* 1975. V. 49. P. 587–606.
- Smith A.M., Girvan E.* Understanding a bimineralic bryozoan: Skeletal structure and carbonate mineralogy of *Otionella cyclops* (Foveolariidae: Cheilostomata: Bryozoa) in New Zealand // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2010. V. 289. P. 113–122.
- Steger K.K., Smith A.M.* Carbonate mineralogy of free-living bryozoans (Bryozoa: Otionellidae), Otago shelf, southern New Zealand // *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 2005. V. 218. P. 195–203.
- Taylor P.D., James N.P., Bone Y. et al.* Evolving mineralogy of cheilostome bryozoans // *Palaios*. 2009. V. 24. P. 440–452.
- Taylor P.D., James N.P., Phillips G.* Mineralogy of cheilostome bryozoans across the Eocene–Oligocene boundary in Mississippi, USA // *Palaeobiodiv. Palaeoenv.* 2014. V. 94. P. 425–438.
- Taylor P.D., Kudryavtsev A.B., Schopf J.W.* Calcite and aragonite distributions in the skeletons of bimineralic bryozoans as revealed by Raman spectroscopy // *Invertebr. Biol.* 2008. V. 127. № 1. P. 87–97.
- Wejnert K.E., Smith A.M.* Within-colony variation in skeletal mineralogy of *Adeonellopsis* sp. (Cheilostomata: Bryozoa) from New Zealand // *N. Zeal. J. Mar. Freshw. Res.* 2008. V. 42. P. 389–395.

Объяснение к таблице X

Фиг. 1, 2. Распространение контрастных участков в колониях *Acoscinopleura crassa* Koromyslova, Martha et Pakhnevich, 2018: 1 – голотип SMF, № 29950: 1а, 1б – поперечные срезы; 1в–1д – сагитальные срезы; 1е – коронарный срез; Германия, Хеммор; верхний мел, верхний маастрихт; 2 – паратип SMF, № 29951: 2а, 2б – поперечные срезы; 2в–2з – сагитальные срезы; 2и – коронарный срез; Германия, Рюген; верхний мел, нижний маастрихт.
Обозначения: п.з. – полость зооидов, к – криптоциста, с.л. – септулы латеральные, с.д. – септулы дистальные, с.б. – септулы базальные, б.с. – базальная стенка. Масштабная линейка 0.1 мм.

Bimineral Skeleton of *Acoscinopleura crassa* (Bryozoa, Cheilostomata) from Maastricht of Germany, Identified by X-ray Micromography

A. V. Pakhnevich^{1,2}

¹*Borissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*

A bimineral structure of the zooid walls of bryozoans *Acoscinopleura crassa* Koromyslova, Martha et Pakhnevich from the Maastrichtian of Germany from the order Cheilostomata revealed by using x-ray microtomography. Presumably, one part of the wall was calcite, the other aragonite. In one of the wall minerals there is (are) an (the) element (-s) with a large atomic number, which affected to the contrast of the skeleton layers. This happened as a result of either the replacement of one of the initial minerals by any contrast mineral, or the accumulation of impurity elements. A similar process could occur both in vivo and posthumously. It was revealed that the bimineral skeleton of cheilostome bryozoans appeared already in Maastrichtian in high-latitude seas.

Keywords: Bryozoa, *Acoscinopleura crassa*, Maastrichtian, bimineral skeleton, X-ray microtomography

