Multiinstrumentalna analiza jakości zapisu kopalnego na przykładzie przykładzie szczątków gadów morskich środkowego triasu Śląska

Dawid Surmik^{1,2}, Andrzej Boczarowski¹, Roman Pawlicki³, Katarzyna Balin⁴ & Jacek Szade⁴

¹ Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: dawid@surmik.pl

² Zakład Paleobiologii Ewolucyjnej, Instytut Paleobiologii, Wydział Nauk Biologicznych, Polska Akademia Nauk, ul.

Twarda 51/55, 00-818 Warszawa

³ Katedra Histologii, Collegium Medicum, Uniwersytet Jagielloński, ul. Kopernika 7, 31-034 Kraków

⁴ Zakład Fizyki Ciała Stałego, Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego, Uniwersytet Śląski, ul. 75. Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

Tafonomia, jako gałąź paleontologii badająca naturę i jakość zapisu kopalnego staje się nauką coraz bardziej interdyscyplinarną, korzystającą z wielu multiinstrumentalnych, komplementarnych metod analitycznych.

Kopalne szczątki, które znajdujemy w odsłonięciach, są unikatowym efektem rozlicznych procesów biologicznych i fizyko-chemicznych. Ich natura powinna być badana na poziomie mikrostrukturalnym i molekularnym. Implementacja nowoczesnych metod badawczych z pogranicza fizyki i chemii w badaniach paleontologicznych jest podstawą nowoczesnej tafonomii.

W niniejszym referacie zaprezentowano strukturalne i chemiczne analizy szczątków kostnych gadów morskich triasu pod kątem zrozumienia złożoności procesów tafonomicznych w mikroskali, w obrębie pojedynczych kości. Studium przypadku dotyczy kości ziemno-wodnych notozaurów i prolacertiformów z najniższego anizyku (~247 Ma) pochodzących z odkrywek w Miasteczku Śląskim–Żyglinie koło Tarnowskich Gór, oraz Gogolinie na Śląsku Opolskim.

Prezentowany materiał badawczy, na który składają się szlify cienkie (Figs 1, 2C, D, E) oraz fragmenty częściowo zdemineralizowanych kości (Fig. 2F, G), zawierających wypełnienia mineralne po naczyniach krwionośnych (Fig. 2F), ślady drążeń mikrobialnych w korowej części kości oraz wypełnienia mineralne jamek kostnych pozostałych po osteocytach (komórkach kostnych, Figs 1, 2D, E, G). Strukturalna i chemiczna analiza jakościowa tych elementów stanowi bazę interpretacyjną dla środowiska pogrzebania szczątków oraz określenia na ile pogrzebana w osadzie, izolowana kość, stanowi odrębne środowisko równowagi fizykochemicznej, w obrębie którego zachodzą procesy dekompozycji.

Analizując szlify cienkie pod znacznymi powiększeniami (400x i więcej) określono dwa rodzaje stanów zachowania komórkowego (por. Figs 1, 2C, D, E, G). Pierwszym stanem zachowania są puste jamki kostne, (tzw. lacunae), po komórkach kostnych, które niekiedy są wypełnione mikrytem. Pod mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym podczas obrotu stolika wygasają one tak jak sama kość (Fig. 1B). Drugim stanem zachowania komórkowego są wypełnienia przestrzeni jamek kostnych wodorotlenkami żelaza. Związki te w jonowej postaci migrując poprzez puste kanaliki kostne (canaliculi), a ostatecznie po przesyceniu wytrącają



Fig. 1. Szlif cienki z kości notozaura w świetle przechodzącym normalnym (A) i spolaryzowanym (B). Widoczne są puste jamki po komórkach kostnych (czarne strzałki) oraz komórki kostne, zachowane w postaci wypełnień jamek kostnych minerałami żelaza (białe strzałki). Pasek skali: 0,2 mm.

się, tworząc kuriozalny, trójwymiarowy obraz endokastu ciała osteocytu wraz z odchodzącymi od niego wypustkami (filopodiami). W świetle normalnym i spolaryzowanym są one całkowicie ciemne i nie wygasają podczas obrotu stolika (Fig. 1).

Ślady drążeń mikrobialnych w szlifie widoczne są jako nieregularne twory, czym różnią się one od wypełnień mineralnych naczyń krwionośnych, występujących w postaci pustych rurek lub rozgałęziających się jednolitych "krzaczkowatych" struktur o zróżnicowanej grubości i długości, ale zawsze regularnej morfologii.

W wyniku selektywnego usunięcia fazy fosforanowej (de-



Fig. 2. C - szlif z kości prolacertiforma (Tanystropheus sp.). Białymi strzałkami zaznaczono wypełniania naczyń krwionośnych minerałami żelaza w kości. Czarnymi strzałkami zaznaczono puste jamki kostne i wypełnienia jamek minerałami żelaza. Pasek skali: 50 µm. D, E - szlif z kości Nothosaurus sp. Zaznaczono kontakt kości z osadem (D, osad) oraz strefowe wypełnienie jamek po komórkach kostnych związkami żelaza (D, E, ost.), jak również wypełnienie świateł naczyń krwionośnych (D, n.k.). Pasek skali: 50 µm. F - obraz SEM pozostałości po chelatacji próbki kości Tanystropheus wersenianem disodowym. Widoczne wypełnienia minerałami żelaza pustek po naczyniach krwionośnych, zachowanych przestrzennie (nacz.). Pasek skali: 50 µm. G – obraz SEM pozostałości po chelatacji próbki wersenianem disodowym - uzyskane residuum zawiera przestrzennie zachowane endokasty komórek kostnych z zachowanymi wypustkami. Załączone widmo EDS pokazuje skład elementarny powierzchni osteocytów. W tle filtr celulozowy, na którym odbywał się proces demineralizacji. Pasek skali: 20 µm.

mineralizacji) podczas chelatacji wersenianem disodowym (Na₂EDTA 0,5M, pH 8.0) fragmentu kości notozaura, otrzymano residuum składające się z ciemnobrunatnego proszku. Zawierał on wypełniania mineralne po naczyniach krwionośnych i komórkach kostnych (tzw. endokasty, Fig. 2F, G), pseudomorfozy getytu po pirycie framboidowym oraz inne amorficzne minerały żelaziste.

Uzyskane residuum po usunięciu fazy fosforanowej, jak również szlify cienkie zostały poddane obserwacjom strukturalnym na SEM, analizom chemicznym, w tym EDS, XPS oraz TOF-SIMS. Sproszkowane fragmenty kości poddano analizom XRD oraz spektroskopii fourierowskiej z osłabionym wewnętrznym odbiciem promieniowania podczerwonego (ATR/FT-IR).

Zachowane przestrzennie wypełnienia osteocytów z gęstą siecią komunikujących się z sobą wypustek, podobnie jak sieci wypełnień naczyń zostały sfotografowane pod SEM.

Analiza dyfraktometrem rentgenowskim (XRD) sproszkowanych endokastów naczyń krwionośnych potwierdziła występowanie jednej fazy krystalicznej – getytu Fe⁺³O(OH) oraz obecność również innych niekrystalicznych (amorficznych) związków żelaza – tlenków i wodorotlenków. Analiza ta została uzupełniona danymi ze spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (ATR/FT-IR), która potwierdziła istnienie kilku faz mineralnych związków żelaza. Źródło tak znacznej ilości żelaza w obrębie analizowanych próbek nie jest do końca znane, lecz istnieje kilka możliwych miejsc jego pochodzenia, z których najbardziej oczywistą wydaje się migracja jonów żelaza z wód porowych.

Zażelazienie zewnętrznej części kości sugeruje uformowanie aureoli pośmiertnej w wyniku rozkładu tkanek miękkich, oblekających kość. Aureola jest dobrze widoczna na szlifach cienkich w miejscu kontaktu najbardziej zewnętrznej warstwy kości korowej z osadem wapiennym otulającym kość. Zażelazienie jamy szpikowej w przypadku jednej z analizowanych próbek stanowi najpewniej wtórny produkt utlenienia siarczków żelaza, których mikrobialnie mediowana precypitacja zasilana była siarką pochodzącą z dekompozycji lipidów kostnych, głównie szpiku oraz akcesorycznie aminokwasów sulfonowych.



Fig. 3. H – mapa rozmieszczenia jonów dodatnich (Fe⁺, FeS⁺) oraz ujemnych (FeO⁻, P⁻) w obrębie dwóch wypełnień naczyń krwionośnych w szlifie kości *Tanystropheus* sp. Intensywność sygnałów świadczy o grupowaniu jonów w poszczególnych elementach jakimi są wypełnienia naczyń, lub fosforanowa faza kości (w przypadku jonów P⁻). Jony FeS⁺ są rozproszone w próbce i nie pokazują wyraźnych trendów.

Fakt rozkładu mikrobialnego w obrębie przynajmniej części kości potwierdza obecność pseudomorfoz getytu po pirycie, który występował tu w postaci framboidów oraz innych agregatów w charakterystycznych dla siarczków żelaza postaciach krystalicznych, występujących w obrębie jamy szpikowej, oraz w mniejszej ilości także w innych strefach kości. Przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS) potwierdzono obecność rezydualnej siarki o stanach energetycznych wskazujących na jej pierwotne związanie w siarczki żelaza. Mapowanie rozkładu jonów w szlifach cienkich wykonane spektrometrem mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu (TOF-SIMS) ujawniło występowanie jonów FeCH⁺, FeCH₂⁺, FeNH⁺, FeCH₃⁺, FeCHN⁺, FeCH₂N⁺, FeCH₃O⁺ w obrębie wypełnień naczyń krwionośnych. Jony te związane są z żelazoorganicznym kompleksami będącymi najpewniej efektem metabolicznej aktywności bakteryjnej. Ta sama metoda potwierdziła występowanie jonów pochodzących od siarczków żelaza (w tym FeS+) i innych jonów z żelazem w obrębie fosforanowej macierzy kości (Fig. 3). Analizy TOF-SIMS i XPS pokazały także niezależnie od siebie występowanie rozproszonej siarki w obrębie analizowanych preparatów, której ilość wskazuje na wtórne źródło, najpewniej związane z procesami mikrobialnego rozkładu.

Analizy rozkładających się ścierw morskich gadów z mezozoiku (Kaim et al., 2008), jak również współczesnych waleni (Smith & Baco, 2003; Verna, 2010) wskazują na liczne asocjacje organizmów, w tym bakterii, żerujące na rozkładających się szczątkach kręgowców.

Współczesne obserwacje aktualistyczne wskazują, że procesy diagenetyczne mają swój początek nie od zewnątrz, lecz we wnętrzu kości, niezależnie od jej wielkości, czy charakteru wewnętrznego charakteru morfologicznego oraz histologicznego (Lundsten et al., 2010; Smith & Baco, 2003; Verna, 2010) i przebiegają niezwykle szybko.

Obserwacje te wskazują także na strefowy rozkład kości, gdzie zmiana pH, zachodząca na granicy kilku milimetrów ma wpływ na trendy w zachowaniu szczątku.

Zrozumienie mechanizmów procesów tafonomicznych na poziomie pojedynczych kości jest kluczowe dla przewidywania możliwości zachowania w materiale kopalnym śladów pierwotnej organiki. Tego typu badania są obecnie intensywnie rozwijane na całym Świecie i najnowsza literatura naukowa (Lindgren et al., 2011; Schweitzer, 2013) debatuje o sposobności zachowania pierwotnych molekuł organicznych, w tym kwasów nukleinowych w kopalnych szczątkach kręgowców.

Autorzy dziękują mgr Marcie Łężniak (Zakład Polimerów i Technologii Materiałów, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski) oraz dr. Tomaszowi Krzykawskiemu (Pracownia Badań Rentgenostrukturalnych, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski) za przeprowadzenie analiz ATR/FT-IR i XRD oraz pomoc w interpretacji wyników.

Projekt badawczy został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST10/06989.

BIBLIOGRAFIA:

Lindgren, J. et al., 2011. PLoS ONE, 6: e19445.

Lundsten, L. et al., 2010. Deep-Sea Research I, 57: 1573–1584. Kaim, A. et al., 2008. Acta Palaeontologica Polonica, 53:

97 - 104.

Schweitzer, M.H. et al., 2013. Bone, 52: 414-423.

Smith, C.R. & Baco, A.R., 2003. W: Gibson, R.N. & Atkinson, R.J.A. (eds). Oceanography and Marine Biology: an Annual Review, 41: 311–354.

Verna, C., 2010. Phylogeny and diversity of symbionts from whale fall invertebrates. Praca doktorska. Uniwersytet w Bremie.