

JAN ŁOZIŃSKI¹

PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH W KOŚCIACH KOPALNYCH

(Tabl. XLI)

Rare-earth Elements in Fossil Bones

(Pl. XLI)

Treść: Z kości kopalnych różnego wieku, a szczególnie z kości dinozaurów z Mongolii wydzielono drogą chemiczną pierwiastki ziem rzadkich, które następnie rozdzielono chromatograficznie. Stwierdzono, że już w kościach czwartorzędowych nagromadzenie pierwiastków ziem rzadkich może osiągać ilości klarkowe, zaś w kościach starszych, a zwłaszcza w kościach dinozaurów ilości TR_2O_3 wynoszą 0,4%—1,87%. Badania dyfraktograficzne wykazały, że w procesie fossylizacji kości następuje nie tylko przemiana karbohydroksyapatytu typu dahlitu we frankolit, połączona ze zwiększeniem zawartości fluoru i zmianą parametrów komórki elementarnej minerału apatytowego, lecz także może powstać rzadki minerał synchisyt (z grupy fluorowęglanów ziem rzadkich i wapnia) znany dotychczas z utworów pegmatytowych i hydrotermalnych. Nagromadzenie pierwiastków ziem rzadkich w kościach dinozaurów z Mongolii wiązać można z epidotem i tytanitem występujących w osadach klastycznych, w których znaleziono kości.

WSTĘP

Podwyższona radioaktywność stwierdzona w kościach dinozaurów i innych zwierząt z kotliny Nemegt przywiezionych przez Polską Ekspedycję Paleontologiczną PAN z Mongolii (Z. J a w o r o w s k i, J. P e n s k o, 1967) skłoniła do zbadania, czy kości te wykazują także wzbogacenie w pierwiastki ziem rzadkich, którym często towarzyszą aktynowce (tor, uran). Wstępne oznaczenia lantanowców w kościach dinozaurów mongolskich wykazało stosunkowo znaczną ich zawartość, co pozwoliło na zbadanie udziału tych pierwiastków w procesie fossylizacji kości.

Podstawowy materiał badawczy stanowiły okazy kości dinozaurów znalezione w kotlinie Nemegt (pustynia Gobi) w Mongolii, a także kości z Bajn Dzak (15 okazów).

Według Gradzińskiego (1970) warstwy Nemegt składają się wyłącznie z osadów klastycznych kontynentalnych typu red-beds. Za-

¹ 31—054 Kraków, ul. Dietla 45, m. 9.

równy w górnych, jak i w dolnych warstwach Nemegt dominują arkozy. W ilowcach tworzących wkładki wśród osadów piaszczystych podstawowymi minerałami ilastymi są: głównie montmorylonit, któremu w podrzędnych ilościach towarzyszą kaolinit i illit.

Cały materiał klastyczny pochodzi z jednego źródła obejmującego skały kwaśne, wylewne i piroklastyczne, jak również osady arkozowe, skały głębinowe i metamorficzne. Dolne warstwy Nemegt zostały przypuszczalnie osadzone w środowisku jeziornym, chociaż nie można wykluczyć także pochodzenia rzecznoego. Fakt, że flora składa się wyłącznie z glonów *Charophyta* i zwapniałych pni drzewnych, wskazuje, że w miejscu depozycji materiału klastycznego panowały warunki utleniające. Szczątki dinozaurów spotykane licznie w górnych warstwach Nemegt związane są z przybrzeżnymi mieliznami. Szybka akumulacja sedymentów stworzyła korzystne warunki do zachowania materiału kostnego. Brak brekcji kostnych dowodzi, że transport materiału kostnego nie odgrywał poważnej roli. Sposób ułożenia szczątków wskazuje, że pogrzebanie ich nastąpiło w miejscu lub niedaleko od miejsca, gdzie zwierzę padło.

Zarówno skład petrograficzny osadów, jak zjawiska sedymentacyjne i fauna górnych warstw Nemegt skłania do przyjęcia gorącego i raczej wilgotnego klimatu w czasie depozycji tej formacji, a także na przemian następujących okresów suchych i deszczowych.

W rejonie Bajn Dzak (J. L e f e l d, 1971) materiał kostny występuje w osadach klastycznych podobnie jak w kotlinie Nemegt częściowo osadzonych w środowisku jeziornym, z tą różnicą, że nie spotyka się tutaj przewarstwień ilastych, które w warstwach Nemegt mogły nieco utrudniać dopływ wód gruntowych.

W piaszczystych osadach warstw Nemegt wśród minerałów ciężkich przeważa epidot (do 0,34 % wagi próbki) oraz tytanit (do 0,08 %). Oba te minerały oprócz szkliwa wulkanicznego należy wziąć pod uwagę jako możliwe źródło pierwiastków ziem rzadkich.

W uzupełnieniu materiału kostnego mongolskiego poddane zostały badaniu próbki kości odstąpione autorowi przez Muzeum Ziemi PAN w Warszawie (Icthyosauria (3) — trias), Muzeum Instytutu Geologicznego w Warszawie (żebra mamuta (10) — czwartorzęd), Katedrę Geologii UJ (żebra mamuta), Zakład Paleontologii AGH w Krakowie (pancerz ryby dewońskiej (1)), a także próbki kości (6) pobrane z cmentarzyska współczesnych zwierząt hodowlanych na terenie Radłowa (pow. Tarnów). Bliższych szczegółów dotyczących warunków środowiskowych miejsca pogrzebania szczątków nie można przedstawić z uwagi na brak danych.

W celu prześledzenia procesu fossylizacji kości i związanego z nim wzbogacenia kości kopalnych w pierwiastki ziem rzadkich przeprowadzone zostały badania dyfraktograficzne, pełne analizy chemiczne, wy-

dzielenie pierwiastków ziem rzadkich na drodze chemicznej oraz chromatograficzne ich rozdzielanie. Ponadto wykonano próbę ilościowej analizy spektralnej oraz przeprowadzono badania mikroskopowe.

Autor pragnie złożyć serdeczne podziękowanie Profesor Dr Zofii Kielan-Jaworskiej i docentowi dr Ryszardowi Gradzińskiemu za udostępnienie okazów kości dinozaurów z Mongolii. Szczególną wdzięczność winien autor Profesorowi drowi Tadeuszowi Wieserowi za cenne wskazówki i dyskusję wyników, drowi M. Stępniewskiemu za koleżeńską pomoc w sporządzeniu dyfraktogramów, a zwłaszcza Profesorowi drowi A. Gawłowi za życzliwe uwagi i krytyczne przejście rękopisu pracy oraz Profesorowi drowi J. Chojnackiemu za cenne wskazówki przy opracowaniu wyników badań rentgenograficznych. Wreszcie autor pragnie podziękować Profesorowi drowi B. Borkowskiemu za wprowadzenie w zagadnienia metodyki chromatografii pierwiastków ziem rzadkich, a przede wszystkim Profesorowi drowi Włodzimierzowi Hubickiemu za wskazanie najodpowiedniejszej w niniejszych badaniach metody chromatograficznego rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich i cenne wskazówki, jakich nie szczędził podczas stażu naukowego w Katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu im. M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie.

HISTORIA BADAŃ

Występowanie pierwiastków ziem rzadkich w kościach kopalnych zostało stwierdzone przy okazji studiów mających za cel oznaczenie zmienności pierwiastków ciężkich z wiekiem. W badaniach spektrograficznych kości wieku od neogenu do permu Ławrow (1956) stwierdził pewne nagromadzenie Y, Ce, La, Pb, których brak w kościach zwierząt współczesnych. Koczenow i Zinowiew (1960), a następnie Bloch (1961), oznaczając zawartość pierwiastków ziem rzadkich w fosforanowych szczątkach ryb oligoceńskich i miocenijskich oraz ryb dewońskich platformy rosyjskiej stwierdzili, że zawierają one przeciętnie około 1% tych pierwiastków, z tym, że w szczątkach ryb dewońskich zawartość ta jest wyższa, osiągając nawet 4,7%. Toots (1963) oznaczał rentgenospektralnie Y, Fe, Sr, Mn, As i i. we fragmentach kości różnych zwierząt z Wyoming wieku od górnej kredy do plejstocenu, wykazując ich systematyczną zmienność zgodną z wiekiem. Autor ten również przeprowadził dyfraktograficzne badania kości kopalnych, które oprócz apatytu wodorotlenowego i niekiedy kalcytu nie wykazywały innych minerałów.

Jakkolwiek struktura apatytu fluorowego została w r. 1930 określona niezależnie przez Náray-Szabó i Mehmela, to sprawa struktury apatytów hydroksylowych, apatytów węglano-hydroksylowych (dahlit) i węglano-fluoro-hydroksylowych (frankolit) była przed-

miotem wielu publikacji. Strukturę apatyty hydroksylowego na preparatach syntetycznych określili Posner, Parloff, Diorio (1958) oraz Skinner i Burnham (1966). Badania strukturalne i krystalochemiczne frankolitu, apatyty węglanowego i dahlitu prowadził od r. 1937 Duncan Mac Connell (Gruner, Mc Connell, 1937), który przedstawił model struktury frankolitu, a następnie ogólne aspekty swej teorii zastosował do wyjaśnienia budowy krystalochemicznej zębów i kości (Gruner, Mc Connell, Armstrong, 1937; Mc Connell, 1952, 1959, 1960, 1965).

W badaniach chemicznych, spektrofotometrycznych w podczerwieni i rentgenograficznych Brophy i Nash (1968) stwierdzili, że kości kopalne wykazują przyrost ilości fluoru w stosunku do kości współczesnych, podczas gdy ilości CO_2 i H_2O w zasadzie są takie same. Ogrzewanie kości kopalnych, kości współczesnych i apatyty węglanowego do 1250°C nie powoduje wydzielenia fazy CaO oznaczalnej dyfrakcją rentgenowską. W spektrogramach podczerwieni drgania ν_3 $(\text{CO}_3)^{2-}$ w zakresie 7μ wykazują podwójne lub potrójne rozszczepienia, sugerujące istnienie dwóch położenia $(\text{CO}_3)^{2-}$. Autorzy stwierdzili, że model Mc Connella (1960) dla apatyty węglanowego można z dość dużą ścisłością zastosować do określenia struktury apatyty budującego kości.

Krystalochemiczne badania naturalnych apatytów (Guerry, McClellan, Lehr, 1969) pozwoliły na określenie matematycznej korelacji wielkości parametrów komórki elementarnej ze składem chemicznym i wykazały, że największy wpływ szczególnie na wielkość parametru a ma podstawienie węglanu za fosforan. W badaniach swych autorzy uwzględnili jedynie podstawienia CO_3 za PO_4 i Na , Mg za Ca pomijając inne prawie zawsze spotykane podstawienia takie, jak TR za Ca oraz zawartość wody, która według Mc Connella (1970) może zarówno tworzyć grupy $(\text{OH})^{1-}$ zastępujące F^{1-} , jak również prawdopodobne jest zastąpienie Ca przez $(\text{H}_3\text{O})^{1+}$ i, być może, także w postaci $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ zastąpienie $(\text{PO}_4)^{3-}$.

Stwierdzony w niektórych zebrach dinozaurów z górnych warstw Nemegt w Mongolii synchisyt jest dość rzadkim minerałem z grupy fluorowęglanów pierwiastków ziem rzadkich i wapnia obejmującej bastnezyt — CeFCO_3 , parysyt — $\text{Ce}_2\text{CaF}_2(\text{CO}_3)_3$, rentgenit — $\text{Ce}_3\text{Ca}_2\text{F}_3(\text{CO}_3)_5$, synchisyt — $\text{CeCaF}(\text{CO}_3)_2$ (Ce — cer i głównie pierwiastki ziem cerowych). Synchisyt odkryty został przez Flinka (1900) w pegmatytach syjenitowych w Narsarsuk na Grenlandii. Minerał ten znaleziony został jako towarzyszący skałom egirynowym w pegmatytach w Quincy (Massachusetts) i Ravalli (Montana) (Palache, Warren 1911) i niejednokrotnie opisywany jako parysyt. Autorowie początkowo często pomijali niewielkie różnice własności fizycznych, krystalograficznych i chemicznych uważając nazwy synchisyt i parysyt za synonimy. Dopiero badania rentgenostrukturalne przeprowadzone na materiale z Narsarsuk

i Quincy przez Oftedala (1931) prowadzą do określenia minerałów: parysytu, bastnesytu, synchisytu i kordylitu i na tej podstawie dowodzą, że w szczególności parysyt i synchisyt stanowią dwa odrębne minerały o określonych cechach budowy komórki elementarnej, składu chemicznego i własnościach fizycznych. Mimo to Söhngge (1944) w opisie minerałów towarzyszących kasyterytowi w kopalni rud cyny Zaitplaats, Potgietersrust (Transvaal) w Afryce południowej podaje minerał o własnościach synchisytu stosując nazwę „parysyt”. Ostatecznie szczegółowe badanie krystalograficzne całej grupy fluorowęglanów ziem rzadkich wykonane przez G. Donnay i J. D. H. Donnay (1953) stwierdzają istnienie wszystkich na wstępie wymienionych minerałów tej grupy tłumacząc dotychczasowe rozbieżności występowaniem poprzednio nieznanymi wzajemnych przerostów tychże minerałów. Synchisyt również występuje w hydrotermalnych żyłach alpejskich w Val Nalps (Parker, Brandenberger, 1946) i w Oberaar (Itaka, Stalder 1961), gdzie stwierdzono rzadką paragenезę czterech minerałów ziem rzadkich: synchisytu, bastnesytu, monacytu i ksenotymu z kwarcem, kalcytem, syderytem, chlorytem, blendą cynkową, galeną, pirytem, ilmenitem, rutylem, anatazem, brukitem, apatytem, fluorytem — minerałami typowymi dla tzw. suchych szczelin alpejskich. Wreszcie ostatnio Weibel (1964) znalazł synchisyt wraz ze szelitem na szczycie La Bianca w Tavetsch w paragenезie z kwarcem, adulem, muskowitem i hematytem.

Opisano również minerał, będący itrowym odpowiednikiem synchisytu nazwany dowerytem (Smith, Daphne, Riska, Levine, 1955), który znaleziono w kopalni Scrub Oaks, Diver — New Jersey w postaci brunatnoczerwonych agregatów będących mieszaniną drobnoziarnistych dowerytu, hematytu, ksenotymu i kwarcu (Smith, Stone, Ross, Levine, 1960). Doweryt występuje także w pegmatycie Henry w Cotpaxi (Colorado), gdzie wraz z kainosytem tworzy drobnoziarniste czerwono-brunatne agregaty (Levinson, Borup, 1962). Wreszcie minerał własnościami odpowiadający dowerytowi znalazł Semenov (1959) w skałach grejzenowych w północnej Kirgizji.

CZĘŚĆ METODYCZNA

Badanie rentgenograficzne

Dyfraktogramy proszkowe otrzymano na dyfraktometrze Rigaku-Deuki stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$, filtr Ni, przy napięciu 35 kV i 15 mA. Rozbieżność i rozproszenie szczelin wynosiło 1° , szerokość zaś szczeliny zbiorczej 0,2 mm.

Pomiaru kątów 2θ dokonano z dokładnością do $0,02^\circ$, po określeniu poprawki według refleksu $d_{(101)}$ kwarcu, który w razie potrzeby doda-

wano do próbki w ilości 50%. Określone z dyfraktogramów w oparciu o równanie Bragga odległości międzypłaszczyznowe d obarczone były błędem (wyliczonym po zróżniczkowaniu tego równania $\Delta d = \pm \left| -\frac{\lambda}{2} \sin^{-2}\theta \cdot \cos \theta \Delta\theta \right|$ wynoszącym około 0,003 Å dla $\theta > 10^\circ$, a dla $\theta > 20^\circ$ — mniej niż 0,001 Å.

Parametry komórki elementarnej wyliczono stosując wzór dla układu heksagonalnego

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

przy czym naprzód wyliczono parametr c z odległości międzypłaszczyznowych $d_{(001)}$ jako średnią ważoną

$$\bar{c} = \frac{\sum w_i c_i}{\sum w_i}, \quad \text{gdzie } w_i = l_i$$

następnie parametr a z pozostałych odległości $d_{(hkl)}$ nie wykazujących koincydencji, jako średnią ważoną

$$\bar{a}^2 = \frac{\sum a_i^2 w_i}{\sum w_i}, \quad \text{gdzie } w_i = h_i^2 + h_i k_i + k_i^2.$$

W ten sposób na wyliczenie wartości parametrów komórki elementarnej wpływają refleksy przy wyższych kątach 2θ obarczone najmniejszym błędem.

$$\text{Wstawiając do wzoru } d = \frac{\sqrt{3ac}}{\sqrt{4sc^2 + 3a^2l^2}}$$

($s = h^2 + hk + k^2$) wartości parametrów a i c obliczono odległości międzypłaszczyznowe d_{calc} , które uwzględniono w tabelach obok d_{exp} i z różnicy $\delta = d_{\text{exp}} - d_{\text{calc}}$ określono standardowe odchylenie

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \delta^2}{n - 1}}$$

Wyliczenie sprawdzono na maszynie cyfrowej „Odra 1204” metodą najmniejszych kwadratów i umieszczono w tabelach 1, 2, 3.

Badania chemiczne

Badania chemiczne obejmowały pełne analizy materiału kostnego oraz wydzielenie pierwiastków ziem rzadkich i ich rozdzielenie.

Po wielu eksperymentach zastosowano następujące postępowanie przy wykonaniu analiz kości. Z utartych próbek kości czwartorzędowych i współczesnych substancję organiczną usunięto w drodze ekstrakcji etylenodwuaminą (Brophy, Nash, 1968), następnie pozbawiono kości kalcytu roztworem Silvermanna (Smith, Lehr, 1966). Dalszą

analizę można wykonać z dwu naważek. Z pierwszej oznaczono CO_2 metodą R. L. Teleszowej (1964) zmodyfikowaną przez przysłonięcie cylindra z NaOH krążkiem bibuły filtracyjnej celem zapobieżenia neutralizacji przez unoszące się kropelki HCl przy rozkładzie próbki. Z przesączu oddzielono części nierozpuszczalne w kwasie i metodą klasyczną oznaczano SiO_2 wagowo. Następnie P_2O_5 oznaczano wagowo przez strącenie mieszaniną magnezową z buforem cytrynianowym. Celem oddzielenia Ca , Mg (i Mn), oznaczanych później kompleksometrycznie, dodano nadmiar mianowanego roztworu FeCl_3 i R_2O_3 strącono uropiną. Fe_2O_3 i Al_2O_3 oznaczono kompleksometrycznie po rozpuszczeniu wodorotlenków w kwasie siarkowym.

Druga odważka służyła do oznaczenia $\text{H}_2\text{O}^{-110}$, $\text{H}_2\text{O}^{-300}$ oraz pełnych strat prażenia (CO_2 , $\text{H}_2\text{O}^{+300}$) w temperaturze 1250°C ; z różnicy wyliczono $\text{H}_2\text{O}^{+300}$. Wyprażoną próbkę rozpuszczano w zawieszynie kationitu Wofatyt P w formie wodorowej przy użyciu naczyń i mieszadła elektrycznego z plastyku. Z roztworu zawierającego aniony po neutralizacji NaOH oznaczano fluor metodą Stroccka-Hawleya w postaci PbClF po usunięciu fosforanu azotanem srebra.

Otrzymane przez rozpuszczenie sproszkowanej i wyprażonej kości w kationicie w formie wodorowej roztwory „anionów” i roztwory „kationów” (po wymyciu kationitu $4n \text{HCl}$) mogą służyć do oznaczania Na i K oraz do kontroli oznaczeń pozostałych składników. Z uwagi jednak na niską zawartość sodu i potasu oznaczano je fotometrycznie z osobnych większych naważek.

Wydzielenia pierwiastków ziem rzadkich z kości kopalnych dokonano po rozpuszczeniu większych próbek (30—100 g) w stężonym kwasie azotowym i następnie kilkakrotnym strąceniu na przemian szczawianów i wodorotlenków (Borkowski, Bańczykówna, 1959). Uzyskane mieszaniny tlenków pierwiastków ziem rzadkich rozdzielono metodą chromatografii jonowymiennej w kolumnie kapilarnej (Moret, Brunisholz, 1961) stosując jonit Zerolit-225 (\varnothing poniżej 0,15 mm) traktowany uprzednio roztworem moryny (czterohydroksyflawonol) i roztwór soli trójamonowej kwasu etyleno-dwuamino-czterooctowego zbuforowany mrówczanem amonu jako eluent. Po rozwinięciu chromatogramu i oświetleniu światłem ultrafioletowym mierzono pasma jonitu obsadzone kolejno przez jony pierwiastków ziem rzadkich, wykazujące dla każdego z nich charakterystyczne barwy fluorescencji z dokładnością do 0,05 cm i przeliczano na procentowy skład tlenków. W próbkach kości o niskiej zawartości pierwiastków ziem rzadkich stosowano metodę chromatografii na bibule (Iwantiszin, Kulskaja, Gornyj, Elisjewa, 1964, str. 133—144) z zastosowaniem roztworu HCNS w ketonie metylo-etylowym i kompleksometrycznym oznaczeniu rozdzielonych pierwiastków z arsenazo I.

Dane dyfraktograficzne kości współczesnych i kopalnych
X-ray diffractometer data for recent and fossil bones

hkl	Bs - 53			K - 15			K - 17				El - 51		
	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc} ₁	d _{calc} ₂	I	d _{exp}	d _{calc}	I
kw. 111				3,847	3,888	4c					4,25		15
002	3,444	3,445	12	3,445	3,447	18	3,444	3,441	3,441	13	3,857	3,873	3
kw. 102	3,343			3,343		7					3,440	3,447	17
210	3,081	3,079	15	3,186	3,175	6	3,164		3,168	2	3,343		40
							3,082		3,088	3			
							3,065		3,065	3			
kalc. 121				3,028		90					3,034		5
		2,811		2,805	2,814	88	2,800	2,818	2,800	100	2,800	2,800	100
112	2,805	2,779	100	2,780	2,781	100	2,800	2,780	2,773	100	2,797	2,776	100
300	2,714	2,716	/28/	2,718	2,718	50	2,725	2,724		41	2,706	2,702	58
202							2,632	2,632		10	2,637	2,626	17
							2,619		2,624	9			
301	2,528	2,527	3				2,538	2,533		6			
kalc. kw. 003				2,488		8					2,459		5
kw. 130	2,296	2,296	8	2,281	2,298	17					2,270		10
							2,272	2,266		5	2,248	2,248	10
							2,250		2,249	5			
131							2,151	2,153		2			
							2,133		2,138	2			
kalc. 113				2,089		12							
				2,071	2,965	8							
400	2,034	2,037	3	2,038	2,039	2	2,029		2,027	3			
203	2,001	2,000	1										
222	1,343	1,942	10				1,942	1,945		6	1,936	1,936	3
							1,937		1,935	6			
132				1,906	1,891	28c							
230				1,869	1,871	33c							
213	1,841	1,841	12	1,843	1,842	18	1,841	1,842		4	1,840	1,839	10
							1,836		1,836	4			
kw. 140											1,818		10
											1,772	1,769	5
004	1,722	1,722	6	1,723	1,723	6	1,720	1,720	1,721	3	1,723	1,724	3
232											1,635	1,637	3
313				1,602	1,612	6c					1,608	1,607	3
	a = 9,413 Å c = 6,888 Å b = 0,005 Å			a = 9,416 Å c = 6,893 Å b = 0,004 Å			a = 9,434 Å, a = 9,363 Å c = 6,881 Å, c = 6,882 Å b = 0,004 Å, b = 0,003 Å		A, a = 9,361 Å A, c = 6,895 Å A, b = 0,005 Å				

Bs-53 = kość współczesna (krowa), Radłów k/Tarnowa, cmentarzysko zwierząt hodowlanych;
 K-15 = żebro mamuta, czwartorzęd, Pogórze k/Zawichostu;
 K-17 = żebro mamuta, czwartorzęd, Konin, Kopalnia „Konin”;
 El-51 = żebro mamuta, okolica Siedlisk pod Przemyślem;
 d_{exp} = odległości międzypłaszczyznowe odczytane z dyfraktogramu;
 d_{calc} = odległości międzypłaszczyznowe obliczone wraz z parametrami komórki elementarnej a i c oraz odchyleniem standardowym σ przez zaprogramowanie maszyny cyfrowej „Odra 1204” metodą najmniejszych kwadratów;
 kw. = refleks kwarcu; kalc. = refleks kalcytu; c (w kolumnie intensywności I) = koincydencja z refleksem kalcytu.

Sample symbols:

Bs-53 = recent bone (cow), Radłów near Tarnów, cemetery of domestic animals;
 K-15 = mammoth rib, Quaternary, Pogórze near Zawichost;
 K-17 = mammoth rib, Quaternary, Konin, brown coal mine;

Inne badania

Wykonano próbne spektralne oznaczenie pierwiastków ziem rzadkich w tlenkach wydzielonych z kości kopalnych. Ponieważ jednak chromatograficzne rozdzielanie tych pierwiastków daje wyniki dokładniejsze, zaniechano stosowania badań spektralnych.

Przeprowadzono również badanie mikroskopowe szlifów sporządzonych z kości kopalnych, szczególnie tych, których dyfraktogramy wykazały oprócz minerałów grupy apatyty także inne minerały, jak kalcyt, kwarc i synchisyt oraz dokonano pomiaru współczynników załamania światła.

WYNIKI BADAŃ

Oznaczenia rentgenograficzne

Dyfraktogramy proszkowe materiału kostnego obejmującego kości zwierząt współczesnych oraz kości kopalne wykazują zróżnicowanie, które pozwala śledzić zmiany strukturalne zachodzące w miarę postępowania procesu fossilizacji. Dyfraktogramy kości współczesnych (tabela 1, Bs-53) obejmują stosunkowo najmniejszą liczbę refleksów, których ilość stopniowo wzrasta w dyfraktogramach kości mamutów (tabela 1, K-15, K-17, El-51). Wielkość parametrów komórki elementarnej minerału fosforanowego w kościach współczesnych $a = 9,41 \text{ \AA}$, $c = 6,89 \text{ \AA}$ odpowiada dahlitowi (karbohydroksyapatyt). Podobne rozmiary komórki elementarnej wykazują minerały grupy apatyty w kościach mamutów, w których także obserwuje się pewne zmniejszenie parametru a charakteryzujące odmianę zbliżoną do frankolitu. Niektóre dyfraktogramy wykonane z żebra mamuta posiadają podwójne refleksy, które świadczą o równoczesnym występowaniu dwu rodzajów apatyty: karbohydroksyapatyt $a = 9,435 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ oraz frankolit $a = 9,363 \text{ \AA}$, $c = 6,882 \text{ \AA}$ (tabela 1, K-17).

Obok apatyty występuje w niektórych kościach kalcyt (tabela 1, K-15, El-51) oraz wtórnie doprowadzony klastyczny kwarc (Bs-53, K-15, El-51). Należy przy tym podkreślić, że kości współczesne nie zawierają kalcytu zupełnie.

W kościach dinozaurów z Mongolii występuje apatyty typu franko-

EL-51 = mammoth rib, environs of Siedliska near Przemyśl;

d_{exp} = experimental interplanar spacings;

d_{calc} = calculated interplanar spacings and the unit cell a and c parameters, as well standard deviation σ obtained by means of „Odra 1204” computer using the least square method;

kw. = quartz reflections; calc. = calcite reflection; c (in the column of intensities I) = coincidence with calcite reflection.

Tabela 2

Dane dyfraktograficzne żebra dinozaura
z synchisytom (próbka 142/65)
X-ray diffractometer data for dinosaur
rib containing synchisite (sample 142/65)

d_{exp}	I	Apatyt Apatite		Synchisyt Synchisite	
		hkl	d_{calc}	hkl	d_{calc}
8,15	1	100	8,08		
6,95	1	001	6,89		
5,24	1	101	5,24		
4,57	1			002	4,553
4,04	3	200	4,04		
3,883	3	111	3,862		
3,561	5			110	3,559
3,440	18	002	3,443		
3,310	6			111	3,314
3,160	4	102	3,168		
3,087	7			200	3,082
3,053	12	210	3,054	003	3,036
2,787	100	121	2,792	112	2,804
		112	2,771		
2,693	46	300	2,693		
2,622	13	202	2,621		
2,508	1	301	2,508		
2,292	2	212	2,285	113	2,309
2,276	2			004	2,276
2,236	13	130	2,241		
2,124	4	131	2,131		
2,061	1	113	2,060		
2,053	1			300	2,054
1,996	1	203	1,996	031	2,004
1,933	13	222	1,931		
1,927	13			114	1,918
1,881	5	132	1,878		
1,874	5	213	1,864	032	1,872
1,789	6	231	1,790	220	1,779
1,764	7	140	1,763		
1,745	2			221	1,746
1,741	2	402	1,742		
1,721	3	004	1,721		
1,631	1	232	1,632		

$a = 9,331 \text{ \AA}$ $a = 7,117 \text{ \AA}$
 $c = 6,887 \text{ \AA}$ $c = 9,106 \text{ \AA}$
 $b = 0,007 \text{ \AA}$ $b = 0,003 \text{ \AA}$

Wartości parametrów komórki elementarnej
wyrażone są w angstrmach

Unit cell parameters are given in \AA

litu, którego parametry komórki elementarnej obliczone z dyfraktogramów wynoszą: $a = 9,331 \text{ \AA} - 9,496 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA} - 6,896 \text{ \AA}$ (tabela 2 i tabela 3). Ten sam typ apatytu stwierdza się w szczątkach kostnych triasowych ($a = 9,353 \text{ \AA}$, $c = 6,885 \text{ \AA}$) i pancerzach ryb dewońskich ($a = 9,346 \text{ \AA}$, $c = 6,882 \text{ \AA}$; tabela 3, K-11, R-61). Ponadto w kościach dinozaurów występuje kalcyt, który w niektórych fragmentach jest składnikiem dominującym, kwarc detrytyczny i po raz pierwszy stwierdzony synchisyt, który wykazały dyfraktogramy próbek z niektórych żeber dinozaurów (tabela 2) (Ł o z i ń s k i, 1970, 1971).

Obliczone z odległości międzypłaszczyznowych oraz wskaźników ścian parametry komórki elementarnej synchisytu wynoszą: $a = 7,117 \text{ \AA}$, $c = 9,106 \text{ \AA}$. Są one zgodne z podanymi przez S m i t h a (1960) i odpowiadają $a = a' \sqrt{3} = 7,107 \text{ \AA}$, $c = c' = 9,120 \text{ \AA}$ wyznaczonym przez G. D o n n a y i J. D. H. D o n n a y (1953).

Tabela 3

Dana dyfraktograficzne kości kopalnych
X-ray diffractometer data for fossil bones

hkl	142B/65			122/64			K-20			K-11			R-61		
	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc}	I	d _{exp}	d _{calc}	I
100	8,12	8,10	2							8,04	8,10	2			
101	5,27	5,05	1										5,22	5,12	4
kw.							4,25		1				4,25		4
200	4,06	4,04	1												
111	3,867	3,867	1	3,867	3,868	4				3,867	3,869	2			
kalc.				3,843		4							3,848		9
002	3,440	3,448	24	3,446	3,446	12	3,444	3,440	26	3,444	3,443	19	3,442	3,441	19
kw.				3,343		10	3,343		2		3,343		3,343		19
102	3,168	3,172	15	3,164	3,169	4	3,157	3,161	4	3,168	3,168	3	3,174	3,166	6
210	3,058	3,059	15				3,072	3,079	4	3,065	3,062	6			
kalc.				3,032		100				3,028		10	3,030		100
121	2,792	2,797	100	2,791	2,796	100	2,804	2,808	100	2,792	2,797	100	2,791	2,795	100
112	2,780	2,786	95		2,772			2,770			2,709			2,770	
300	2,696	2,698	62	2,700	2,698	52	2,720	2,715	44	2,700	2,700	39	2,698	2,698	52
202	2,622	2,624	21	2,624	2,624	22	2,632	2,623	9	2,624	2,623	14	2,624	2,621	19
301	2,515	2,513	2				2,543	2,524	1	2,508	2,514	3			
kalc.				2,488		9							2,490		25
kw.				2,449		9									
212				2,283	2,289	10									
130	2,243	2,245	15	2,248	2,245	9	2,254	2,259	7	2,246	2,247	9	2,245	2,245	9
131	2,132	2,135	3				2,143	2,147	3	2,135	2,136	3	2,130	2,134	4
kalc.				2,089		15							2,090		20
113	2,058	2,063	2	2,064	2,062	4	2,064	2,061	1	2,062	2,060	1			
400				2,036	2,023	4									
203	2,005	1,998	2				1,999	1,999	1	1,996	1,997	1			
222	1,933	1,934	21	1,935	1,934	15	1,938	1,941	16	1,935	1,934	10	1,932	1,933	17
kalc.				1,910		20							1,910		20
132	1,888	1,881	5				1,891	1,889	2	1,885	1,380	4			
230	1,877	1,879	6												
213	1,838	1,838	17	1,838	1,837	15	1,839	1,839	13	1,837	1,836	17	1,838	1,835	20
231	1,797	1,793	7	1,794	1,793	7	1,802	1,803	3	1,795	1,794	5	1,796	1,793	7
140	1,766	1,766	9				1,782	1,777	1	1,766	1,767	7			
402	1,743	1,749	7				1,753	1,752	1	1,745	1,745	7			
004	1,725	1,724	9	1,723	1,723	10	1,720	1,720	6	1,722	1,721	8	1,721	1,721	7
232	1,632	1,638	2				1,642	1,642	1	1,637	1,635	3	1,634	1,634	2
313				1,603	1,605	6	1,612	1,607	1	1,603	1,605	1	1,602	1,604	7
420							1,542	1,540	2						
	a = 9,347 Å			a = 9,347 Å			a = 9,406 Å			a = 9,353 Å			a = 9,346 Å		
	c = 6,896 Å			c = 6,891 Å			c = 6,881 Å			c = 6,885 Å			c = 6,882 Å		
	g = 0,004 Å			g = 0,002 Å			g = 0,002 Å			g = 0,002 Å			g = 0,0025 Å		

Symbole próbek: 142B/65, 122/64 = kości dinozaurów z kotliny Nemegt; K-20 = żebro dinozaura z Bajn Dzak
K-11 = Ichthyosauria, trias, wapień muszlowy, Gogolin; R-61 = szczątki pancerzy ryb dewońskich
/miejsceowość nieznana/; pozostałe oznaczenia jak w tabeli 1

Sample symbols: 142B/65, 122/64 = dinosaur bones from the Nemegt valley; K-20 = dinosaur rib from Bajn Dzak;
K-11 = Ichthyosauria, Trias, Muschelkalk, Gogolin; R-61 = Devonian fish carapaces /locality unknown/; all the remaining symbols as in tabela 1

Tabela 3a

Porównanie wyników obliczeń parametrów komórki elementarnej apatytu
Comparison of unit cell parameters of apatite

	Metoda średnich ważonych Weighted mean	Metoda najmniejszych kwadratów "Odra 1204" Least square method "Odra 1204"		Metoda średnich ważonych Weighted mean	Metoda najmniejszych kwadratów "Odra 1204" Least square method "Odra 1204"
Bs-53	a = 9,408 c = 6,890 b = 0,006	a = 9,413 c = 6,888 b = 0,005	142/65 synchisyt Synchisite	a = 7,12 c = 9,12 b = 0,009	a = 7,117 c = 9,106 b = 0,003
K-15	a = 9,412 c = 6,893 b = 0,008	a = 9,416 c = 6,893 b = 0,004	142B/65	a = 9,339 c = 6,893 b = 0,005	a = 9,347 c = 6,896 b = 0,004
K-17/1	a = 9,432 c = 6,880 b = 0,005	a = 9,435 c = 6,881 b = 0,004	122/64	a = 9,353 c = 6,894 b = 0,004	a = 9,347 c = 6,891 b = 0,002
K-17/2	a = 9,362 c = 6,880 b = 0,003	a = 9,363 c = 6,882 b = 0,003	K-20	a = 9,402 c = 6,880 b = 0,005	a = 9,406 c = 6,881 b = 0,003
HL-51	a = 9,371 c = 6,892 b = 0,010	a = 9,361 c = 6,895 b = 0,005	K-11	a = 9,354 c = 6,888 b = 0,002	a = 9,353 c = 6,885 b = 0,002
142/65 apatyt Apatite	a = 9,338 c = 6,890 b = 0,008	a = 9,331 c = 6,887 b = 0,007	R-61	a = 9,335 c = 6,884 b = 0,003	a = 9,346 c = 6,882 b = 0,0025

.Symbole próbek jak w tabelach 1-3.
Sample symbols as in tables 1-3.

Badania chemiczne

a. Pełne analizy chemiczne

Wstępne analizy chemiczne kości zebrane w tabeli 4 obejmują prócz głównych pierwiastków wchodzących w skład apatytu także magnez, sód, potas, krzemionkę, żelazo, glin oraz pierwiastki ziem rzadkich. Ponadto w niektórych kościach stwierdzono drobne ślady manganu i strontu, a także chloru i siarki. Przy porównywaniu składu chemicznego kości kopalnych i współczesnych zwraca uwagę zmienna zawartość CO₂, P₂O₅, F oraz strat prażenia. W kościach, w których ilość CO₂ wynosi ponad 4 0/0, występuje wtórnie wykrystalizowany kalcyt, z czym wiąże się obniżenie zawartości P₂O₅. Dla kości współczesnych i czwartorzędowych charakterystyczne są wysokie straty prażenia, wywołane obecnością znacznych ilości substancji organicznej.

W celu wyodrębnienia minerałów grupy apatytu sproszkowane kości współczesne i czwartorzędowe poddane zostały w aparatach Soxhleta ekstrakcji etylenodwuaminą. Następnie zastosowano roztwór Silvermanna (Smith, Lehr, 1966) celem usunięcia kalcytu, co zachodzi znacznie sprawniej niż w fosforytach (Oleksynowa, 1959).

Pełne analizy chemiczne kości współczesnych i kopalnych
Complete chemical analyses of recent and fossil bones

	Bs-53	K-15	K-17	El-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	K-11	R-61
oz. nierozp. insoluble p. subst.org. org. subst.	2,68	3,44	2,75	2,57	1,30	0,58	9,34	5,68	2,73	11,39
CaO	35,84	48,69	37,93	41,35	48,84	51,05	42,95	45,80	47,81	42,83
MgO	1,23	1,59	0,86	0,90	0,79	0,80	0,61	0,98	0,47	0,60
K ₂ O	0,97	0,51	0,23	0,46	1,12	1,20	1,05	1,20	1,19	0,45
K ₂ O	0,02	0,06	0,05	0,12	0,08	0,05	0,13	0,13	0,17	0,04
Fe ₂ O ₃		/0,0026/	/0,0025/	0,02	0,57	0,40	0,42	1,81	0,41	0,52
P ₂ O ₅	25,09	14,37	25,61	24,52	32,28	34,10	23,97	30,97	31,65	19,42
CO ₂	2,88	23,85	2,87	6,52	3,82	3,90	9,19	3,57	4,14	13,14
H ₂ O ⁺³⁰⁰	1,86	1,57	2,20	2,35	2,66	2,45	1,09	2,28	1,81	1,41
H ₂ O ⁻³⁰⁰	1,33	1,00	1,65	1,32	2,68	3,01	2,49	2,41	2,65	1,57
H ₂ O ⁻¹⁴⁰	2,09	1,36	2,65	0,98	0,10	0,09	0,68	1,05	1,15	0,95
F	0,05	0,56	1,20	1,02	3,29	3,31	2,18	3,11	2,67	1,40
SiO ₂	0,27	0,85	0,41	1,20	0,94	0,10	1,37	0,31	2,98	1,20
Fe ₂ O ₃	0,09	0,36	1,12	0,90	3,01	0,09	3,43	1,64	0,35	3,50
Al ₂ O ₃	0,69	1,03	0,57	2,17	0,06	0,40	2,11	0,47	1,02	2,20
suma	100,07	100,26	100,60	100,59	101,54	101,53	101,01	101,42	101,20	100,62
F = 0	-0,02	-0,28	-0,51	-0,43	-1,39	-1,39	-0,92	-1,31	-1,12	-0,59
	100,05	99,98	100,09	100,17	100,15	100,14	100,09	100,10	100,08	100,03

Symbole próbek jak w tabelach 1-3. Straty prażenia przeliczono na H₂O⁺³⁰⁰ i substancję organiczną, po oznaczeniu jej drogą ekstrakcji etylenodwuaminą. Kontrolne oznaczenia fluoru kilku próbek wykonano w Laboratorium Badawczym Fabryki Supertomaszyny "Bonarka" w Krakowie z następującymi wynikami:

Bs-53 = 0,04 %; K-15 = 0,55 %; K-17 = 1,25 %; El-51 = 1,02 %; 142B/65 = 3,11 %

Sample symbols as in tables 1-3. Ignition losses are recalculated into H₂O⁺³⁰⁰ and organic substance, after the extraction of the latter by means of ethylenediamine. Control estimations of fluorine (Superphosphate Factory "Bonarka" in Cracow):

Bs-53 = 0,04 %; K-15 = 0,55 %; K-17 = 1,25 %; El-51 = 1,02 %; 142B/65 = 3,11 %

Zawartość kalcytu i substancji organicznej pokazano w tabeli 5.

Analizowany materiał fosforanowy kości zawiera małe ilości pierwiastków takich jak Mg, Na, K, TR, Si, Fe, Al. Jakkolwiek wszystkie te pierwiastki mogą tworzyć podstawienia diadochowe w apatycie, przy obliczeniu składu chemicznego minerałów apatytowych kości pominięto Si, Fe, Al, jako pochodzące najprawdopodobniej z getytu i minerałów ilastych wyługowanych przez kwas solny. Dziewięć składników apatytu zostało pomnożeniem przez wspólny czynnik wyrównane do 100 % po odliczeniu równoważnika fluoru dla tlenu i umieszczone w tabeli 6.

Porównanie składu chemicznego minerałów apatytowych kości współczesnych i kości kopalnych wskazuje na przyrost ilości fluoru w kościach kopalnych (2,98 % — 3,44 %) w stosunku do kości współczesnych (0,07 %), z tym że kości kręgowców czwartorzędowych zawierają około połowy ilości fluoru (1,37 % — 1,66 %) w stosunku do kości

Tabela 5

Kalcyt i substancja organiczna w kościach współczesnych i kopalnych (w procentach wagowych)
Calcite and organic matter in recent and fossil bones (in weight percentage)

	Bs-53	K-15	K-17	EL-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	K-11	R-61
Kalcyt Calcite		50,29		7,83	0,7*		14,32		2,25	25,01
Substancja organiczna Organic substance	24,98	1,02	20,50	14,19						

Symbole próbek jak w tabelach 1-3; * = synchisyt
Sample symbols as in tables 1-3; * = synchisite

Tabela 6

Skład chemiczny minerałów grupy apatytu w kościach współczesnych i kopalnych
Chemical composition of minerals of the apatite group occurring in recent and fossil bones

	Bs-53	K-15	K-17	EL-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	K-11	R-61
CaO	51,89	50,11	52,61	52,57	51,92	51,63	50,73	50,35	51,95	51,67
MgO	1,78	2,17	1,20	1,27	0,85	0,81	0,89	1,08	0,52	1,08
Na ₂ O	1,40	1,24	0,32	0,65	1,19	1,21	1,52	1,32	1,33	0,81
K ₂ O	0,03	0,15	0,07	0,17	0,08	0,05	0,19	0,14	0,19	0,07
TR ₂ O ₃		0,006	0,0035	0,03	0,27	0,40	0,61	1,99	0,46	0,93
P ₂ O ₅	36,33	35,07	35,52	34,88	34,39	34,49	34,81	34,05	35,32	34,81
CO ₂	4,17	4,20	3,98	4,37	3,89	3,94	4,20	3,93	3,52	3,84
H ₂ O ⁺³⁰⁰	2,69	3,83	3,05	3,34	2,55	2,48	1,59	2,51	2,02	2,52
H ₂ O ⁻³⁰⁰	1,93	2,44	2,29	1,88	2,85	3,04	3,62	2,65	2,96	2,82
F	0,07	1,37	1,66	1,45	3,46	3,35	3,16	3,42	2,98	2,51
suma	100,29	100,58	100,70	100,61	101,45	101,40	101,32	101,44	101,25	101,06
- F = 0	-0,29	-0,58	-0,70	-0,61	-1,45	-1,40	-1,32	-1,44	-1,25	-1,06
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Symbole próbek jak w tabelach 1-3
Sample symbols as in tables 1-3

starszych formacji. Zawartość CO₂ i H₂O w zasadzie jest podobna (por. B r o p h y, N a s h, 1968).

Na zjawisku fluoryzacji (apatytyzacji) kości kopalnych oparto metodę oznaczania względnego wieku kości (W y s o c z a ń s k i - M i n k o w i c z 1969). Zawartość fluoru w badanych kościach mamutów jest jednakże wyższa (0,5 ‰ — 1,25 ‰ F), niż podaje dla kości plejstoceniskich W y s o c z a ń s k i - M i n k o w i c z (0,16 ‰ — 0,33 ‰). Różnica zapewne jest związana z pochodzeniem kości z całkowicie odmiennych środowisk.

b. Pierwiastki ziem rzadkich

Występowanie pierwiastków ziem rzadkich w kościach kopalnych czwartorzędowych jest rzędu tysięcznych do setnych procentu, podczas gdy kości starsze (kreda, trias) zawierają je od dziesiątych procent do prawie dwu procent (tabela 6). Wzbogacenie więc kości czwartorzędo-

Tabela 7

Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w klarkach *
Rare earth elements contents in clarks *

	K-15	K-17	El-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	K-11	R-61
w kości in bone	0,14	0,14	1,1	32	22	23	100	23	29
w apatycie kości in phosphate mineral from bone	0,33	0,19	1,66	15 (34)**	22	34	110	25	52

Symbole próbek jak w tabelach 1-3; * = stosunek TR_2O_3 % w kościach (apatycie) do średniej zawartości TR_2O_3 % w skorupie ziemskiej przeliczone z danych według Goldschmidta (1937);

(34)** = w apatycie i synchisycie łącznie

Sample symbols as in tables 1-3; * = the ratio of TR_2O_3 in bones (phosphate) relative to their average content in the Earth's crust recalculated according to Goldschmidt data (1937);

(34)** = in phosphate mineral and synchisite jointly

Tabela 8

Chromatograficzne rozdzielanie pierwiastków ziem rzadkich suma $TR_2O_3 = 100$ %
Chromatographic separation of Rare Earth elements the sum of $TR_2O_3 = 100$ %

	K-15	K-17	El-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	R-61	K-11	klarki* clarks*
La_2O_3	16	18	20	26,3	9,8	10,8	19,8	15	13,6	12,0
CeO_2	27	24	25	5,7	6,8	15,2	0,2	25	31,9	31,6
Pr_6O_{11}	4	5	5	3,7	3,1	1,9	4,6	6	3,9	3,7
Nd_2O_3	21	22	19	14,3	11,9	7,4	20,9	18	17,3	15,6
Sm_2O_3	4	3	3	1,8	1,8	2,5	4,2	3	4,9	4,2
Eu_2O_3				1,6	1,4	śl.	2,0		śl.	0,7
Gd_2O_3	2	2	1	3,0	3,8	2,0	5,4	3	4,2	4,1
Tb_4O_7				0,5	0,5	1,4	1,5		0,8	0,6
Y_2O_5	24	26	27	33,6	44,4	46,1	31,1	30	16,5	19,9
Dy_2O_3	śl.	śl.	śl.	3,9	5,4	4,1	5,5	śl.	3,3	3,0
Ho_2O_3				0,9	2,5	1,4	1,5		śl.	0,7
Er_2O_3	śl.	śl.	śl.	2,3	5,0	3,5	2,1	śl.	2,5	1,6
Tm_2O_3				0,2	0,5	śl.				0,1
Yb_2O_3				1,6	2,1	2,2	1,1		0,9	1,7
Lu_2O_3				0,6	1,0	1,5				0,5
$\frac{Ce}{Y}$	2,85	2,85	2,70	1,29	0,63	0,66	1,33	2,33	3,15	2,51

Symbole próbek jak w tabelach 1-3. W próbkach K-15, K-17, El-51, R-61 TR_2O_3 rozdzielono metodą chromatografii na bibule - Eu i Gd oraz Tb i Y nie rozdzielają się. W pozostałych próbkach zastosowano chromatografię jonowymienną w kolumnie kapilarnej. Pierwiastki ziem rzadkich zestawiono w kolejności ich występowania w rozwiniętych chromatogramach. * = według Goldschmidta - przeliczone na tlenki

Sample symbols as in tables 1-3. In samples K-15, K-17, El-51, R-61 TR_2O_3 rare earths were separated using paper chromatography. Eu and Gd as well as Tb and Y are not separated. In all the remaining samples ion-exchange chromatography in capillar column was used. Rare earth elements are listed according to the sequence of their occurrence in chromatograms. * = after Goldschmidt - recalculated into oxides

wych w pierwiastki ziem rzadkich osiąga wartości znacznie poniżej średniej zawartości tych pierwiastków w skorupie ziemskiej (Gold-

s c h m i d t, 1935) lub jej dorównuje, natomiast wzbogacenie kości starszych znacznie tę średnią przewyższa (tabela 7).

Chromatograficzne rozdzielenie pierwiastków ziem rzadkich (tabela 8) wykazuje trzy typy ich składu pod względem stosunku ziem cerowych do ziem itrowych. W składzie ziem rzadkich z kości czwartorzędowych i kości triasowej pochodzących z terenów Polski przeważają ziemie cerowe — głównie Ce, Nd, La, podobnie, jak w większości fosforytów badanych przez S e m e n o w a i i. (1962).

Kości dinozaurów z Mongolii (kreda) wykazują itrowy skład pierwiastków ziem rzadkich lub też niewielką przewagę ziem cerowych. Zwraca uwagę wzbogacenie w lantan i neodym, a także niekiedy w europ przy bardzo obniżonej zawartości ceru. Podobne stosunki występowania ziem rzadkich spotyka się u apatytów i fosforytów, zwłaszcza jeśli chodzi o wzbogacenie w neodym i europ, jednakże wyraźnej zależności składu ziem rzadkich w fosforytach od wieku geologicznego, warunków tektonicznych nie stwierdzono (S e m e n o w, 1963). Lokalne warunki oksydacyjno-redukcyjne mogą powodować oddzielenie się czterowartościowego ceru od pozostałych lantanowców, tworząc anormalny prawie bezcerowy skład ziem rzadkich, podobnie jak to stwierdzono w glebach USA (R o b i n s o n, M u r a t a, 1957).

W składzie minerałów ciężkich wydzielonych z osadów klastycznych z kotliny Nemegt w Mongolii, skąd pochodzą badane fragmenty kości dinozaurów, występuje głównie epidot oraz tytanit (G r a d z i ń s k i, 1970). Ponieważ oba te minerały są nośnikami pierwiastków ziem rzadkich (epidot może zawierać do 5,42 % TR, a tytanit do 4,25 % TR — S e m e n o w, 1963) i nie należą do najbardziej trwałych, należałoby je wziąć pod uwagę poza szklivem wulkanicznym jako źródło pierwiastków ziem rzadkich. Natomiast obecność europu w niektórych kościach dinozaurów wiązać można z rozkładem skaleni z piasków arkozowych, szczególnie zasadowych plagioklazów, które mogą selektywnie koncentrować ten pierwiastek.

Skład lantanowców wydzielonych z kości dinozaurów z Mongolii w znacznym stopniu przypomina średni skład tych pierwiastków występujących w epidocie i tytanicie (S e m e n o w, 1963) po odliczeniu ceru. Jednakże dwa do trzech razy wyższa zawartość w badanych kościach europu w stosunku do pozostałych lantanowców, niż to ma miejsce w epidocie i tytanicie, uzasadnia wskazanie jako źródła tego pierwiastka skaleni z piasków arkozowych. Podwyższenie zawartości lantanu w stosunku do pierwiastków ziem cerowych w kości, w której występuje synchisyt (tabela 8, 142/65), wskazuje na możliwość koncentracji lantanu w tym minerale, podobnie jak zostało to stwierdzone w bastnesycie z Mountain Pass w Kalifornii (M u r a t a, R o s e, C a r r o n, G l a s s, 1957).

Badania optyczne

W preparatach mikroskopowych kości kopalnych sfossilizowana tkanka kostna tworzy jednorodną mikrokrystaliczną masę barwy białej lub bladożółtawej o niskiej dwójłomności charakterystycznej dla frankolitu. Na ogół mikrokrystały frankolitu zorientowane są bezładnie, z tym że w przekrojach równoległych do kanałów Haversa często spotyka się równoległe ułożenie płytek, które w bliskim sąsiedztwie otaczają je koncentrycznie, co widoczne jest w przekrojach prostopadłych do kanałów Haversa. W przekrojach ukośnych ułożenie mikrokrystałów frankolitu przypomina teksturę fluidalną. Wypełnienie jam szpikowych stanowi wtórnie wykrystalizowany kalcyt z domieszką minerałów ilastych i rozsianych skupień getytu oraz często materiałem klastycznym złożonym głównie z kwarcu, a także skaleni. Kanały Haversa wypełnione są niekiedy ciemnobrunatnymi skupieniami wodorotlenków żelaza. W niektórych żebrach dinozaurów mongolskich w kanałach Haversa występuje synchisyt w postaci agregatów złożonych z drobnych (0,008 — 0,01 mm) żółtobrunatnych anhedralnych kryształków izometrycznych (tabl. XLI, fig. 2), a także niekiedy spotyka się subhedralne bezbarwne kryształy wtórnego apatyty fluorowego (tabl. XLI, fig. 1) o pokroju płytkowym spłaszczone według (0001). Wypełnienia kanałów Haversa kalcytem nie stwierdzono, jak również nie zauważono wzrostów kalcytowych w masie frankolitowej. Badane w preparatach proszkowych w immersji bezbarwne kryształy wypreparowane z kanałów Haversa posiadają współczynnik załamania światła $n_{\omega} = 1,63$ właściwy dla apatyty fluorowego, współczynnik zaś załamania światła okruchów żółtych kryształów zorientowanych prawie prostopadle do osi optycznej wyniósł 1,64, co dość dobrze odpowiada n_{ω} synchisyty (tabela 9).

Tabela 9
Współczynniki załamania światła cynchisyty
Refractive indices of synchisite

	Iitaka	Levinson	Semenow	autor
n_{ω}	1,649	1,643	1,673	1,64
n_{ϵ}	1,750	1,73	1,769	n.o.

n.o. = nie oznaczono; wskutek uprzywilejowanej podzielności według (001) pomiar współczynnika n_{ϵ} w preparatach proszkowych był niewykonalny
n.o. = not determined; because of preferred parting of crystals according to (001) it was impossible to determine n_{ϵ} in powdered samples

WNIOSKI SZCZEGÓŁOWE

Proces fossilizacji kości

Przeprowadzone dyfraktograficzne badania kości zwierząt współczesnych dowodzą, że materia nieorganiczna tkanki kostnej posiada strukturę minerału grupy apatyty. Na dyfraktogramach występują tylko refleksy właściwe dla karbohydroksyapatytu, przy czym podkreślić należy, że nie stwierdzono żadnego refleksu, który mógłby wskazywać na obecność węglanu wapnia (kalcyt, aragonit). Zarówno parametry komórki elementarnej apatyty kości współczesnych $a = 9,41 \text{ \AA}$, $c = 6,89 \text{ \AA}$, jak i skład chemiczny (0,07 % F, 4,17 % CO₂) przemawiają za tym, że organizmy żywe wytwarzają w tkance kostnej karbohydroksyapatyt zbliżony do dahlitu. Proces fossilizacji zaznacza się już w kościach mamutów czwartorzędowych obniżeniem parametru a komórki elementarnej apatyty. Występowanie równoczesne apatyty typu dahlitu i typu frankolitu dające na dyfraktogramach podwójne refleksy wskazują (tabela 1, K-17), że przemiana substancji fosforanowej zachodzi stopniowo od warstw powierzchniowych kości (względnie powierzchni jam szpikowych i części gąbczastych) kontaktujących z krążącymi roztworami mineralizującymi z utworzeniem bezpośrednio frankolitu, przy czym proces ten stopniowo postępuje w głąb masy kostnej. Obliczone z dyfraktogramu parametry komórki elementarnej dla minerału nie zmienionego wynoszą: $a = 9,435 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ (karbohydroksyapatyt), dla przeobrażonego: $a = 9,363 \text{ \AA}$, $c = 6,882 \text{ \AA}$ (frankolit). Obecność fluoru do około 1,5 % przemawia również za tym, że przemiana karbohydroksyapatytu we frankolit jest częściowa.

Kości dinozaurów z Mongolii zawierają minerał fosforanowy przeobrażony we frankolit, na co wskazują parametry komórki elementarnej: $a = 9,331\text{--}9,496 \text{ \AA}$, $c = 6,881\text{--}6,896 \text{ \AA}$ oraz skład chemiczny (F: 3,16 %—3,46 %, CO₂: 3,5 %—3,9 %). Podobne cechy wykazują kości triasowe ($a = 9,353 \text{ \AA}$, $c = 6,885 \text{ \AA}$, F = 3,0 %) i szczątki pancerzy ryb dewońskich ($a = 9,346 \text{ \AA}$, $c = 6,882 \text{ \AA}$, F = 2,51 %).

Porównując zmianę parametrów komórki elementarnej oraz zmianę zawartości fluoru, CO₂ i wody w kościach zwierząt współczesnych, kościach kopalnych i frankolicie ze Staffel (tabela 10), zauważa się zmniejszenie z wiekiem geologicznym wielkości parametru a z równoczesnym przyrostem zawartości fluoru i nieznacznym obniżeniem zawartości jonu węglanowego. Jednakowa zawartość fluoru w kościach kredowych, triasowych i także w szczątkach pancerzy ryb dewońskich może wskazywać, że proces przeobrażenia minerału apatytowego osiągnął pewien stopień optymalny, a utworzony w wyniku procesu fossilizacji minerał zbliżony swym składem chemicznym do frankolitu zawiera około 0,5 % mniej fluoru i około 1 % więcej CO₂ niż typowy frankolit ze Staffel. Charakte-

Tabela 10

Zestawienie rozmiarów komórki elementarnej, zawartości F, CO₂, H₂O w minerałach grupy apatyty w kościach współczesnych i kopalnych oraz frankolitu
 Comparison of unit cell sizes, and F, CO₂ and H₂O contents in minerals of apatite group in recent and fossil bones and in francolite

	Krowa, Cow Recent	Mamut Mammoth	Parahippus* Oligocene- Miocene	Dinosaur Cretaceous	Ichthyosauria Triassic	Francolite* Staffel
a	9,413	9,36 - 9,41	9,257	9,331-9,406	9,353	9,346
c	6,88	6,89	6,888	6,880-6,89	6,885	6,887
F %	0,07	1,47	3,00	3,40	3,42	3,89
CO ₂	4,17	4,18	3,74	3,99	3,52	2,70
H ₂ O	4,62	5,60	6,02	5,57	4,98	0,63

* = według Brophy, Nash (1968)

* = after Brophy, Nash (1968)

Tabela 11

Zawartość fluoru i TR w apatytach kości w atomach na komórkę elementarną
 Fluorine and TR contents in apatites from bones in atoms per unit cell

	F	TR	$\frac{TR}{F}$
Kości współczesne recent bones	0,04	$6 \cdot 10^{-9}$ *	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Kości mamuta mammoth bones	0,75	$3 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Kości dinosaura (kreda) dinosaur bones (Cretaceous)	1,75	$6 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$

* = według H.Lux, 1939

* = according to H.Lux, 1939

rystyczna dla minerału apatytowego kości współczesnych i kości kopalnych zawartości wody, która nieco przewyższa ilość teoretyczną dla tego typu apatyty, nie ulega zasadniczym zmianom w procesie fasylizacji (Brophy, Nash 1968, Mc Connell 1970).

Narastanie zawartości ziem rzadkich w kościach kopalnych zachodzi równocześnie z fluoryzacją, przy czym stosunek ilości atomów pierwiastków ziem rzadkich i fluoru na komórkę elementarną wzrasta od czwartorzędu do kredy prawie dziesięciokrotnie (tabela 11).

Nowym stwierdzeniem jest fakt, że udział pierwiastków ziem rzadkich w procesie fasylizacji kości nie polega tylko na zastępowaniu wapnia w strukturze frankolitu, lecz może także prowadzić do wykrystalizowania minerału synchisytu będącego fluorowęglanem ziem rzadkich i wapnia. Ponieważ dyfraktogram wykazuje refleksy charakterystyczne dla synchisytu sensu stricto, a nie dowerytu (synchisytu itrowego), należy przyjąć, że część pierwiastków ziem rzadkich, zwłaszcza grupy cerowej, utworzyła odrębny minerał synchisyt w kanałach Haversa kości, itr zaś i pierwiastki grupy itrowej weszły w skład frankolitu jako podstawienia diadochowe wapnia.

Kalkulacje krystalochemiczne dla minerału grupy apatytu

Stosując metodę Mac Connella (1960) (Brophy, Nash 1968), który przedstawił najlepszy model struktury dla apatytów węglanowych, wykonano obliczenia dla analiz kości (tabela 6) oparte na komórce elementarnej z ładunkiem kationów = 53 (tabela 12).

Zwraca uwagę fakt, że, podobnie jak spostrzegli Brophy i Nash (1968), nie można wliczać w pozycje strukturalne całej H_2O . Ilości H_2O nie mieszczącej się w pozycjach strukturalnych w przybliżeniu odpowiadają H_2O^{-300} (tabela 6). Stwierdzenie, że próbki kości wysuszone w temperaturze $300^\circ C$ po kilku dniach powracają do pierwotnej wagi zarówno w zwykłych warunkach, jak i w warunkach bez dostępu CO_2 , sugeruje, że H_2O^{-300} może mieć charakter wody zeolitowej.

Podwyższenie wartości parametru a komórki elementarnej w mineralu apatytowym kości zawierającym pierwiastki ziem rzadkich w ilości powyżej kilku setnych procentu wskazuje, że nie można pominąć ich wpływu na wielkość komórki elementarnej. Przeprowadzenie obliczeń w oparciu o równanie:

$$a_p = a_k + x(H) - y(C) - z(F) + m(Cl) - n(S) + q(TR) \quad (Mc\ Connell\ 1970)$$

uzupełnione wyrażeniem $q(TR)$,

gdzie:

a_p — szukana wielkość a w Å,

a_k — stała właściwa dla struktury,

H, C, F, Cl, S, TR — liczby atomów pierwiastków

i przyjęcie za Mc Connellem współczynników: $x = 0,0075$, $y = 0,07$, $z = 0,015$ wyrażonych w Å na atom na komórkę elementarną, $a_k = 9,404$ Å, pozwoliło na oszacowanie współczynnika $q = 0,4$. Dokładniejsze zbadanie zależności wartości liczbowych parametru od zawartości TR będzie możliwe z chwilą otrzymania syntetycznych TR-Ca apatytów, podobnie jak to uczynił Collin (1960) dla apatytów zawierających stront.

Na podstawie przeliczeń metodą Mac Connella (tabela 12) zestawiono przykładowo wzory krystalochemiczne minerałów grupy apatytu kości współczesnej (Bs-53), kości mamuta (El-51) oraz kości dinozaura z Mongolii zawierającej największy procent TR (K-20) (tabela 13).

WNIOSKI OGÓLNE

Proces fossilizacji jest procesem złożonym, obejmującym usunięcie substancji organicznej (kollagenu), przemianę minerału fosforanowego kości z karbohydroksyapatytu we frankolit oraz utworzenie w kości no-

* H_2O^{-300} = woda wydzielona w temperaturze poniżej $300^\circ C$.

Przeliczenie analiz z tabeli 6 qparte na komórce elementarnej z ładunkiem kationów = 53
 Recalculation of chemical data from table 6 into unit cell of total cation charge = 53

	B _g -53	K-15	K-17	E1-51	142/65	142B/65	122/64	K-20	K-11	R-61
Ca, Mg, Na, K	9,90	9,56	9,60	9,75	9,85	9,75	9,74	9,77	9,87	9,70
TR		0,0001	0,00006	0,003	0,02	0,03	0,04	0,13	0,03	0,06
H ₂ O	0,10	0,44	0,40	0,25	0,13	0,22	0,22	0,10	0,10	0,24
Pozycja Ca Ca position	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
P	4,99	4,77	4,91	4,83	4,83	4,83	4,84	4,83	4,98	4,87
C	0,92	0,92	0,89	0,97	0,88	0,89	0,95	0,90	0,80	0,86
H ₄	0,09	0,31	0,20	0,20	0,29	0,28	0,21	0,27	0,22	0,27
Pozycja P P position	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
F	0,04	0,70	0,85	0,75	1,82	1,75	1,65	1,81	1,57	1,31
OH	1,96	1,30	1,15	1,25	0,18	0,25	0,35	0,19	0,43	0,69
Pozycja F F position	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
OH w pozycji F* OH in F position	0,28		0,18	0,25	0,04	0,02	0,03	0,20	0,04	0,13
Podział H ₂ O Distribution of H ₂ O całkowity kation total cation	5,00	6,73	5,81	5,69	5,95	6,10	5,76	5,77	5,53	5,88
OH	2,24	1,30	1,33	1,50	0,22	0,27	0,38	0,39	0,47	0,82
H ₃	0,30	1,32	1,20	0,75	0,39	0,66	0,66	0,30	0,30	0,72
H ₄	0,36	1,24	0,80	0,80	1,16	1,12	0,84	1,08	0,88	1,08
Reszta H ₂ O** Excess H ₂ O**	2,10	2,87***	2,48	2,64	4,18	4,05	3,98	4,00	3,88	3,26

Symbole próbek jak w tabelach 1-3.

- * W wielu przypadkach w apatytach z podstawieniem C za P ilości F (OH, H₂O i in.) są większe (średnio o około 0,4 atomu w stosunku do atomu węgla) niż ilości potrzebne do obsadzenia pozycji F (Guerry, McClellan, Lehr, 1968; McConnell, 1970). W tym miejscu podano ilości OH potrzebne do zrównoważenia ładunków, ilości które mogą (wraz z H₂O) zajmować pozycje brakującego tlenu, by tworzyć grupy pseudotetraedryczne przy zastąpieniu tetraedrycznej grupy PO₄ przez płaską CO₃;
- ** Ilości H₂O, które nie mieszczą się w pozycjach strukturalnych apatyty;
- *** W przeliczeniu analizy K-15 w tym ujęciu występuje nadmiar ładunków ujemnych wynoszący 0,25, co można interpretować w ten sposób, że w pozycji F znajdują się: 0,70 F, 1,05 OH i 0,25 H₂O, co nie ma wpływu na bilans H₂O

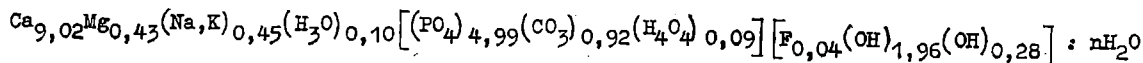
Sample symbols as in tables 1-3.

- * In apatites displaying substitution of C for P, the amounts of F (OH, H₂O etc.) are often exceeding (on the average by approx. 0.4 of atom per carbon atom) the number needed to occupy completely F position (Guerry, McClellan, Lehr, 1968; McConnell, 1970). In these places the amounts of OH are given which are needed to balance the charges. These ions (accompanied by H₂O) can occupy the vacant position of oxygen to form pseudotetrahedral groups originating during substitution of tetrahedral PO₄ groups by flat CO₃ ones;
- ** Amounts of H₂O exceeding those acceptable by apatite structure;
- *** Using this method, when recalculating the analysis of K-15 sample an excess of negative charges was obtained amounting to 0.25. This can be explained that fluorine position are occupied by 0.70 F, 1.05 OH and 0.25 H₂O

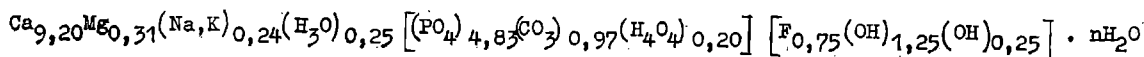
Wzory krystallochemiczne minerałów grupy apatytu kości współczesnych i kopalnych
(zestawione na podstawie przeliczeń analiz metodą McConnella)

Crystallochemical formulae of minerals of the apatite group contained in recent and fossil bones
(recalculated by means of McConnell's method)

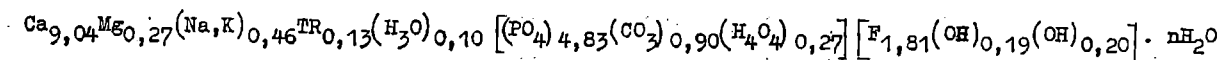
Bs - 53



E1 - 51



K - 20



$$n = 2,0-4,0$$

wych minerałów. Na pierwszych dwóch zjawiskach oparto metody datowania wieku względnego kości, które mają jednakże ograniczone zastosowanie (W y s o c z a ń s k i - M i n k o w i c z 1969).

W przeprowadzonych badaniach wykazano rolę pierwiastków ziem rzadkich w procesie fossilizacji, które wraz z fluorem nie tylko uczestniczą w przemianie karbohydroksyapatytu we frankolit, lecz tworzą fluorowęglan ziem rzadkich i wapnia w kanałach Haversa kości, co wbrew dotychczasowym poglądom świadczy o możliwości niskotemperaturowego powstawania synchisytu.

Jakkolwiek oznaczenia zawartości pierwiastków ziem rzadkich nie mogą służyć do datowania wieku względnego kości, to skład wydzielonych tlenków może wskazywać środowisko, w jakim kości się znajdowały i ulegały fossilizacji. Wapń w minerałach grupy apatytu może w równej mierze być zastępowany pierwiastkami grupy cerowej jak i itrowej. Dlatego też wskutek braku selekcji przy tych podstawieniach skład pierwiastków ziem rzadkich wydzielonych z kości kopalnych odzwierciedla ich stosunki w roztworach mineralizujących uzależnione zarówno od źródła pierwiastków ziem rzadkich, jak i od warunków środowiska.

Na przykładzie kości dinozaurów mongolskich wykazano, że 1° niski stosunek ceru do pozostałych pierwiastków ziem rzadkich wiąże się z warunkami utleniającymi panującymi w środowisku depozycji kości, 2° wzbogacenie w europ związane jest z występowaniem piasków zawierających zasadowe plagioklasy w osadach ze szczątkami kostnymi.

Stwierdzenia te wskazują na celowość analizy pierwiastków ziem rzadkich, a szczególnie oznaczenia ich wzajemnego stosunku, gdyż tą drogą można uzyskać informacje o środowisku, w którym kości uległy fossilizacji.

WYKAZ LITERATURY
REFERENCES

- Bloch A. M. — Блох А. М. (1961), Редкие земли в остатках палеозонских рыб русской платформы. *Геохимия* 5, 38.
- Borkowski B., Wańczykówna K. (1959), O rozdzielaniu mieszaniny tlenków pierwiastków ziem rzadkich pochodzących z apatytu typu Kola-koncentrat. *Przem. Chem.* 38, 554—561.
- Brophy G. P. and Nash J. T. (1968), Compositional, infrared and X-ray analysis of fossil bone. *Amer. Mineralog.* 53, 3—4.
- Collin R. L. (1960), Strontium-calcium hydroxyapatite solid solutions precipitated from basic aqueous solutions. *Amer. J. Chemistry Soc.* 82, 5067—5069.
- Donnay G., Donnay J. (1953), The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. *Am. Miner.* 38, 11—12.
- Flink G. (1900) On the minerals from Narsarsuk on the Firth of Tunugdliarfik in Grønland. 24.
- Goldschmidt V. M. (1937), The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc. London*, 1, p. 655—673.
- Gradziński R. (1970), Sedimentation of dinosaur-bearing upper cretaceous deposits of the Nemegt basin, Gobi desert. *Paleontol. Pol.* 21. 147—229.
- Gruner J. W. and Mac Connell D. (1937), The problem of the carbonate apatites, the structure of francolite. *Z. Krist.* 97 A 208—215.
- Gruner J. W., Mac Connell D. and Armstrong W. D. (1937), The relationship between crystal structure and chemical composition of enamel and dentine. *J. Biol. Chem.* 121.
- Guerry H., McClellan and Lehr J. (1969), Crystal chemical investigation of natural apatites. *Amer. Miner.* 54, 9—10.
- Iitaka Y., Stalder H. A. (1961), Synchisit und Bastnäsit aus dem Druckschacht des Kraftwerkes Oberaar. Schweiz. *Miner., Petrog. Mitt.* 26.
- Ivantishin M. N., Kul'skaya O. A., Gorniy G. J., Eliseyeva G. D. — Ивантишин М. Н., Кульская О. А., Горный Г. Я., Елисеева Г. Д. (1964), Геохимия и аналитическая химия редкоземельных элементов. *Труды Инст. Геол. А. Н. УССР* вып. 21.
- Jaworowski Z., Pensko J. (1967), Unusually radioactive fossil bones from Mongolia. *Nature*, 214. p. 161—16.
- Kochenov A. W., Zinoviev V. V. — Коченов А. В., Зинovieв В. В. (1960), Распределение редкоземельных элементов в фосфатных остатках рыб из Майкопских отложений. *Геохимия* Нр 8.
- Lefeld J. (1971), Geology of the Djadokhta formation at Bayn Dzak (Mongolia) *Paleont. Pol.* 25. 101—127.
- Levinson A. A., Borup R. A. (1962), Doverite from Cotopaxi, Colorado. *Amer. Mineralog.* v. 47, Nr 3—4.
- Lux H. (1939), Häufigkeit der seltenen Erden in Tierknochen. *Leitschr. Anorg. u. Allgem. Chemie* 240. nr 1.
- Lavrov V. V. — Лавров В. В. (1956), Накопление некоторых химических элементов в ископаемых костях позвоночных. *Д.А.Н.* 108, 6.
- Łoziński J. (1970), O występowaniu synchisytu w kościach kopalnych. *Spraw. Posiedz. Komis. Nauk. Oddz. PAN w Krakowie* 14/1.
- Łoziński J. (1971), Synchysite from fossil bones. *Mineralog. Polonica*, 2, 29—35.
- Mac Connell D. (1952), The problem of carbonate apatites. IV Structural substitutions involving CO₃ and OH. *Bull. Soc. Franc. Minéral. Cristall.* 75, 428—445.
- Mac Connell D. (1959), The problem of carbonate apatites. *Econ. Geol.* 54, 749—751.

- Mac Connell D. (1960), The crystal chemistry of dahllite. *Amer. Mineralogist* 45, 1—2.
- Mac Connell D. (1965), Crystal chemistry of hydroxyapatite, its relation to bone mineral. *Arch. Oral Biol.* 10, 421—431.
- Mac Connell D. (1970), Crystal chemistry of bone mineral: hydrated carbonate apatites. *Amer. Mineralogist*. 55, 9—10.
- Mehmel M. (1930), Über die Struktur des Apatits. *Z. Kristallogr.* 75, 3/4.
- Moret R., Brunisholz G. (1961), Perfectionnement de l'analyse des terres rares par chromatographie de déplacement sur échangeur d'ions. *Chimia* 15. IV.
- Murata K. J., Rose H. J., Carron M. K., Glass J. T. (1957), Systematic variation of rare-earth elements in cerium-earth minerals. *Geochim. Cosmochim. acta* 11, nr 3.
- Naray-Szabó St. (1930), The structure of apatite. *Z. Kristallogr.* 75, 5/6.
- Oftedal J. (1931), Über Parisit, Synchronit und Kordylit. Röntgenographische Untersuchungen. *Z. Kristallogr.* 79.
- Oleksynowa K. (1959), Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna fosforytów z Chałupki. *Arch. Miner.* XXIII, z. 2.
- Palache Ch., Warren Ch. H. (1911), Chemische Zusammensetzung und Kristallformen des Parisits und ein neues Vorkommen desselben in den Granitpegmatiten bei Quincy, Massachussets. *Z. Kristall.* Bd 49 s. 332.
- Parker R. L. Brandenberger F. (1946), Notiz über den Synchronit von Val Nalps. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* Bd 25. H. 1.
- Posner A. S., Perloff A. and Diorio A. F. (1958), Refined structure of hydroxyapatite. *Acta Crystall.* 11, 308—309.
- Robinson W., Bastron H., Murata K. J. (1957), Biochemistry of rare earth element with particular reference to hickory trees. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 68 nr 12.
- Семенов Е. И. — Семенов Е. И. (1959), О возможном новом фторкарбонате редких земель. *Труды ИМГРЕ А. НаСССР* вып. 2.
- Семенов Е. И., Cholodov V. N., Barinskiy R. L. — Семенов Е. И., Холодов В. Н., Баринский Р. Л. (1962), Редкие земли в фосфоритах. *Геохимия* 5.
- Семенов Е. И. — Семенов Е. И. (1963), Минералогия редких земель. *Издат. А. Н. СССР.* Москва.
- Skinner C., Eurnham C. W. (1966), Hydroxyapatite. *Carnegin Inst. Wash.* Y. B 65. 293—294.
- Smith W. L., Daphne J., Riska R., Levine H. (1955), Doverite, a new Yttrium mineral. *Science* 122 N. 3175.
- Smith W. L., Stone J., Ross D. R., Levine H. (1960), Doverite a possible new yttrium fluorocarbonate from Dover, Morris County, New Jersey. *Amer. Mineralog.* 45, 1—2.
- Smith J. P., Lehr J. R. (1966), An X-ray investigation of carbonate apatite. *J. Agr. Food Chem.* 14, 342—349.
- Söhnge P. G. (1944), The structure, ore Genesis and mineral sequence of the cassiterite in the Zaatplaats Tin Mine Transvaal, Potgietersrust District. *Trans. Geol. Soc. South Africa* 47, 146.
- Teleszowa P. L. — Телешова П. Л. (1964), Определение углекисля полумикрометодом в известняках, магнезитах, сидеритах и других породах содержащих карбонаты. *Акад. Наук СССР — Издат. „Наука“.* Москва.
- Toots H. (1963), The chemistry of fossil bones from Wyoming and adjacent States. *Contrib. to Geolog. Univ. Wyoming* 2. nr 1.
- Weibel M. (1964), Scheelit und Synchronit aus den Tavetsch. *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* Bd 44, H. 1. 135.
- Wysoczański-Minkowicz S. (1969), Próba oznaczenia wieku względnego kości kopalnych metodą fluoro-chloro-apatytową. *Stud. Geol. Pol.* 27.

SUMMARY

The increased radioactivity met in dinosaur and other animal bones from the Nemegt Valley, brought by the Polish Palaeontological Expedition of Polish Academy of Sciences from Mongolia, made us examine content of rare-earth elements which are often accompanied by actinides (thorium, uranium). Preliminary determination of lanthanides in the Mongolian dinosaur bones showed their comparatively considerable abundance. Dinosaur bones, found in the Nemegt Valley (the Gobi Desert), and bones from Bajn Dzak in Mongolia were the basic material under examination. In addition to the Mongolian bone material, there were examined samples of Ichtyosauria bones (Trias), Devonian fish carapaces, mammoth ribs (Pleistocene) and recent animal bones. To make a thorough study of the process of bone fossilization and of the enrichment of fossil bones in rare-earth elements, the X-ray diffractometric investigations (the Rigaku-Denki diffractometer, radiation Cu-K α filter Ni), as well as, full chemical analyses, isolation of rare-earth elements and their separation by means of the ion-exchange chromatography method (M o r e t, B r u n i s h o l z) were accomplished.

Powder diffractograms of the bone material including recent animal bones, as well as, fossil ones allow an observation of structural change occurring during the process of fossilization. Values of unit cell parameters of the phosphate mineral, calculated from the recent bone diffractograms (table 1), correspond to dahllite (carbohydroxyapatite). In minerals of the apatite group in mammoth bones a certain decrease of parameter a can be observed, as well as simultaneous occurrence of two kinds of apatite (of the dahllite and francolite types), shown by double reflections on the diffractograms (table 1, K-17). Apatite of the francolite type occurs in the dinosaurs bones from Mongolia. The same type of apatite can be found in the Triassic bone fragments and Devonian fish carapaces (tables 2 and 3). Also calcite, detritic quartz, and synchisite (met in bones for the first time) occasionally occur. They were all shown by diffractograms of samples from dinosaur ribs.

Preliminary chemical analyses of bones (table 4) show, besides the main constituents of apatite, also Mg, Na, K, SiO₂, Fe, Al and rare-earth elements. Comparing the chemical constitution of the fossil and recent bones a variability of CO₂, P₂O₅ and F contents is well discernable (table 4). A secondarily crystallized calcite occurs in bones containing above 4 per cent of CO₂; it is connected with a decrease of the P₂O₅ content. Considerable amounts of an organic substance are characteristic of recent and Pleistocene bones. To separate minerals of the apatite group, powdered recent and Pleistocene bones had undergone an extraction with ethylene-diamine and then they were treated with the Silvermann solution to remove calcite (table 5). The analysed phosphate material of

bones contains small amounts of such elements as Mg, Na, K, TR, Si, Fe, Al. No account has been taken of Si, Fe, Al, while evaluating the chemical constitution of bone apatite minerals, since they probably come from the goethite and clay minerals solved by hydrochloric acid. The amounts of the nine constituents of apatite were adjusted by a common factor to total 100 per cent, after allowance for the oxygen equivalent of fluorine (table 6).

The occurrence of rare-earth elements in the Pleistocene bones amounts from several thousandths to several hundredths per cent, while in older bones these elements are contained in amounts from several tenths up to almost two per cent (table 6). Hence, the enrichment of Pleistocene bones in rare-earth elements reaches the values far below their average content in the earth crust (Goldschmidt, 1935) or it is equal to it, while the enrichment of older bones considerably exceeds the mentioned average (table 7).

The chromatographic separation of rare-earth elements (table 8) shows three compositional types in respect of the ratio of cerium earths to yttrium ones. Cerium earths, mainly Ce, Nd, La, prevail in the constitution of rare earth in the Pleistocene and Triassic bones which come from some regions of Poland. The dinosaur bones from Mongolia (Cretaceous) show the yttrium constitution of rare-earth element or, sometimes, an inconsiderable predominance of cerium earths. The enrichment in lanthanum and neodymium and also sometimes in europium, together with a strongly decreased cerium content is stated in dinosaur bones.

Mainly epidote and titanite occur in the heavy minerals assemblage present in clastic deposits in the Nemegt Valley. Since both these minerals are carriers of rare-earth elements and are not the most durable ones, they should be regarded as the source of rare-earth elements, apart from volcanic glass. On the other hand, the presence of europium in some dinosaur bones can be connected with basic plagioclases able to selective concentration of this element and which are present in arkose-type sands of the Nemegt Valley.

Microscopic examination shows that, the fossilized bone tissue forms homogeneous, microcrystalline, white or pale-yellow substance of low birefringence which is characteristic for francolite. The marrow cavities are filled by the secondarily crystallized calcite with admixture of clay minerals and scattered concentrations of goethite, and often with clastic material composed mainly of quartz and feldspar. Synchronite occurs in Haversian canals in form of aggregates composed of fine, yellow-brownish, anhedral and isometric crystals (Pl. XLI, Fig. 2) in some ribs of the Mongolian Dinosaurs. Transparent crystals of the secondary fluoroapatite with tabular habit according to (001) (Pl. XLI, Fig. 1) are also occasionally found.

Diffraction investigations of the recent animal bones show that

inorganic substance of the bone tissue has the structure of a mineral of the apatite group. On diffractograms there appear reflections characteristic of carbohydroxyapatite; it should be pointed out that no reflection indicating the presence of calcium carbonate (calcite, aragonite) has been found there. Parameters of the apatite unit cell of recent bones and the chemical constitution show that living organisms produce carbohydroxyapatite resembling dahllite in the bone tissue. The process of fossilization is already marked in the Pleistocene mammoth bones by lowering the parameter a of the apatite unit cell. Simultaneous occurrence of apatite of the dahllite and francolite types, giving double reflections on diffractograms, shows that transformation of the phosphate substance to francolite proceeds gradually from the surface parts of bones which are in close contact with circulating mineralizing solutions (table 1, K-17). The presence of fluorine up to 1,5 per cent also indicates that the transformation of carbohydroxyapatite into francolite is a partial one. Dinosaur bones from Mongolia contain phosphate minerals altered to francolite, which is shown by the unit cell parameters and by fluorine and carbon dioxide contents. Triassic bones and fragments of Devonian fish carapaces display similar characteristics.

Having compared the change of unit cell parameters and the change of fluorine, carbon dioxide and water contents in recent animal bones, in fossil bones and in the francolite from Staffel (table 10), a decrease of the parameter a value, according to the geological age, can be observed. This is connected with simultaneous increase of the fluorine content and slight lowering of the CO_2 content. Equal fluorine content in the Cretaceous and Triassic bones, as well as in fragments of the Devonian fish carapaces can indicate that the process of transformation of the phosphate mineral has reached an optimum. The mineral formed during the process of fossilization resembles francolite in its chemical constitution; it contains about 0,5 per cent less of fluorine and about 1 per cent more of CO_2 than a typical francolite from Staffel. The water content, characteristic of the apatite mineral of recent and fossil bones, does not undergo any essential changes in the process of fossilization. The increase of the rare earth content in fossil bones takes place simultaneously with the fluorization, while the ratio of the atom quantity of rare earth elements and of fluorine per an unit cell increases almost ten times from the Pleistocene to the Cretaceous (table 11).

It has been stated recently that the participation of rare earth elements in the process of bone fossilization can also lead to crystallization of the synchisite mineral which is the fluorocarbonate of rare earth and of calcium. Since the diffractogram shows reflections characteristic of synchisite *s. stricto* and not of doverite (yttrium synchisite), it should be assumed that a part of the rare earth elements, especially of the cerium group, has formed synchisite in Haversian canals of bones, while yttrium

and yttrium-earth elements have entered into the composition of francolite as isomorphous substitutions of calcium.

Applying Mac Connell's method (1960), who presented the best structural model for carbonate apatites, a calculation for bone analyses (table 6) has been done, based on the unit cell with the cation charge = 53 (table 12). It should be noted (as it was observed by Brophy and Nash, 1968) that the whole H₂O cannot be included in the structural positions. Quantities of H₂O which cannot be contained in the structural positions correspond approximately to H₂O⁻³⁰⁰ (table 6). The ascertainment of the fact that samples of bones desiccated in a temperature of 300°C regain their original weight not only in normal conditions but also in the conditions without the access of CO₂ suggest that H₂O⁻³⁰⁰ may be of the zeolite water type.

Increase of value of the unit cell parameter a in the apatite mineral of bones which contains rare earth elements in a quantity above a few hundredths per cent shows that their influence on the size of unit cell cannot be ignored. The calculation on the ground of the equation:

$$a_p = a_k + x(H) - y(C) - z(F) - n(S) + q(TR) \quad (\text{Mac Connell, 1970})$$

where

a_p — the predicted dimension a in Å

a_k — the constant, inherent to the structure,

H, C, F, U, TR — numbers of atoms of elements $x = 0,0075$, $y = 0,070$, $z = 0,015$ coefficients related to the sizes of the particular atoms adopted after Mac Connell in Å per atom per unit cell, $a_k = 9,404$ Å, allowed an estimation of the coefficient $q = 0,4$.

A precise examination of the dependence of the parameter numerical values on the TR content will be possible when synthetic TR-Ca apatites have been obtained, as it was already done by Collin (1960) for apatites containing strontium.

The process of bone fossilization is a complex one; it includes the removal of the organic substance (collagen), the alteration of the bone phosphate mineral from carbohydroxyapatite to francolite and the formation new minerals. Methods of dating the relative age of bones which, however, applicable in a limited way only, are based on the two formerly mentioned phenomena.

Rare-earth elements, together with fluorine, not only take part in the transformation of carbohydroxyapatite to francolite but also form fluorocarbonate of rare earths and of calcium in Haversian canals of bones. Despite the hitherto existing views, it proves the possibility of a low-temperature formation of synchisite. Although the determination of the rare earth element content cannot serve to date the relative age of bones, the composition of oxides may indicate the environment in which they were buried and subjected to fossilization. Calcium in minerals of the apati-

te group can be equally substituted by elements of both cerium and yttrium groups. Therefore, in consequence of the lack of selection in these substitutions, the rare earth elements reflect their proportions in the mineralizing solutions, dependent both on the source of the rare earth elements and on the environmental conditions.

It has been shown that:

1° a low ratio of cerium to the remaining rare earth elements is connected with oxidizing conditions found in the bone depositional environment,

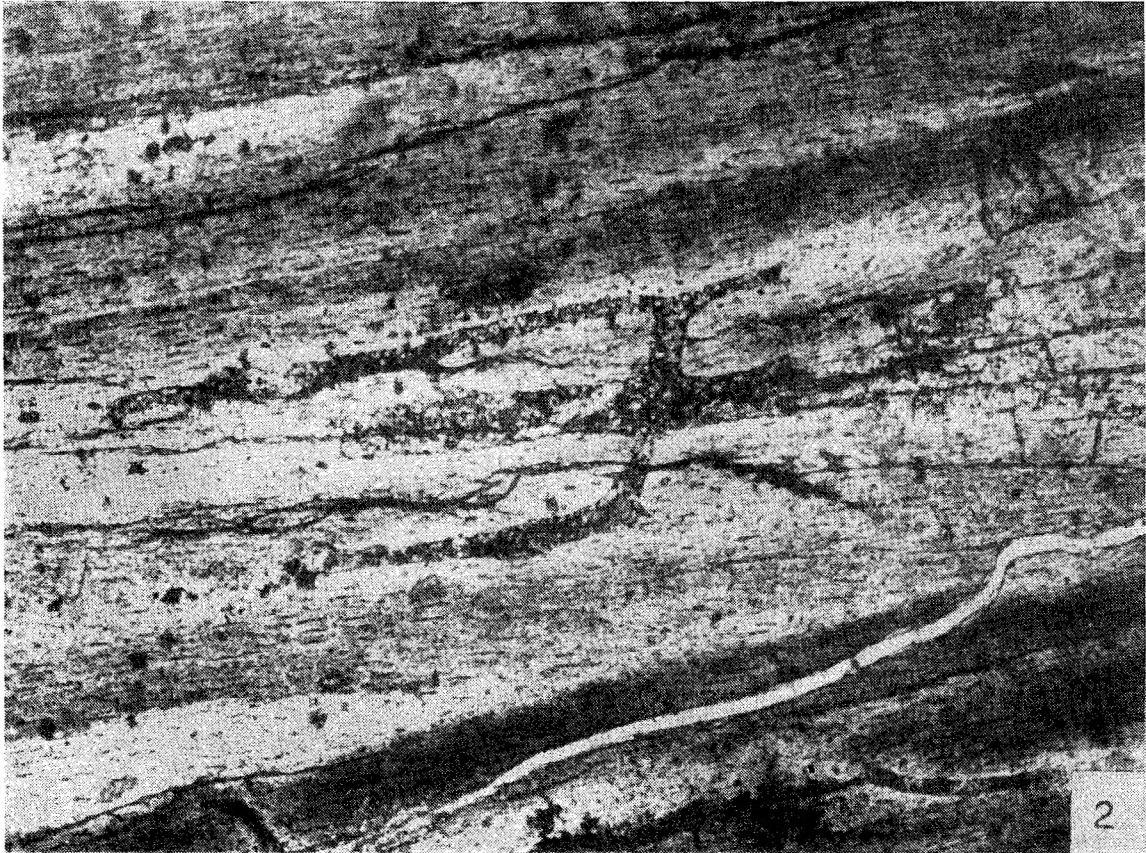
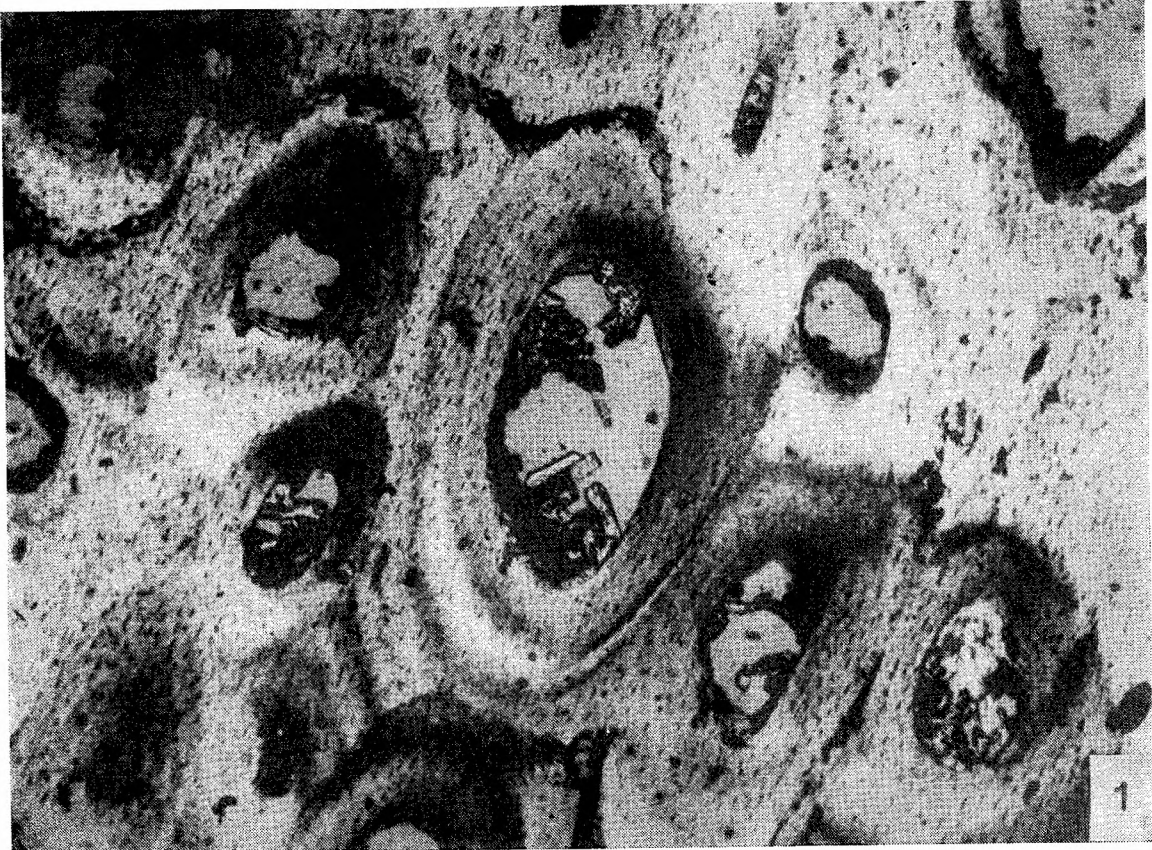
2° the enrichment in europium is connected with the occurrence of basic plagioclases in the bone-bearing deposits.

translated by E. Smolak

*Jagiellonian University
Dept. of Mineralogy and Petrography
Kraków*

OBJAŚNIENIE TABLICY
EXPLANATION OF PLATE

- Fig. 1. Zdjęcie mikroskopowe szlifu kości dinozaura zorientowanego prawie prostopadle do kanałów Hawersa. W kanałach Hawersa widoczne bezbarwne płytki wtórnego apatyty fluorowego. 50×
- Fig. 1. Thin plate of a dinosaur bone normal to the Haversian canals. Colourless plates of secondary fluoroapatite are visible in canals. 50×
- Fig. 2. Zdjęcie mikroskopowe szlifu kości dinozaura zorientowane równoległe do kanałów Hawersa. Pośrodku preparatu widoczne wypełnienie kanałów Hawersa ciemnymi drobnymi kryształami synchisytu. 100×
- Fig. 2. Thin plate of dinosaur bone oriented parallel to the Haversian canals. In the center canals are filled with dark minute synchisite crystals. 100×



J. Łoziński

12