



SEARCH FOR AEROSOL MICROPARTICLES IN DATED LAYERS OF BOTTOM SEDIMENTS USING SYNCHROTRON RADIATION

A.V. Darin ¹✉, F.A. Darin ^{2,3}, Ya.V. Rakshun ², D.S. Sorokoletov ², A.A. Gogin ⁴, R.A. Senin ⁴

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Academician Koptyug Ave, Novosibirsk 630090, Russia

² Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 11 Academician Lavrentiev Ave, Novosibirsk 630090, Russia

³ Shared Research Facilities SKIF of the Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1 Nikol'skiy Ave, Koltsovo 630559, Russia

⁴ National Research Center "Kurchatov Institute", 1 Academician Kurchatov Sq, Moscow 123182, Russia

ABSTRACT. The SR-micro-XRF method was used to search for microparticles of extraterrestrial matter in the bottom sediments of Lake Zapovednoye, located 60 km from the epicentre of the explosion of the Tunguska cosmic body (TCB) in 1908. The material of bottom sediments dating back to 1908–1910 was studied. The samples for the study were prepared in the form of a powder applied to a conductive adhesive tape, which made it possible to combine the data of optical observations, electron microscopy, and micro-XRF scanning. The experiments were carried out at the Large-Scale Research Facilities "Kurchatov Centre for Synchrotron Research" using a confocal X-ray microscope developed at the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS. The data obtained indicate the presence of microparticles with an increased Ni/Fe ratio, possibly of extraterrestrial origin.

KEYWORDS: synchrotron radiation; micro-XRF; bottom sediments; microparticles; Tunguska Nature Reserve; extraterrestrial matter

FUNDING: The work was performed as part of the state assignment of the IGM SB RAS and with RFBR support, grant 19-05-50046 (synchrotron-based XRF analyses).

SHORT COMMUNICATION

Received: December 6, 2021

Revised: December 22, 2021

Accepted: December 30, 2021

Correspondence: Andrey V. Darin, darin@ngs.ru

FOR CITATION: Darin A.V., Darin F.A., Rakshun Ya.V., Sorokoletov D.S., Gogin A.A., Senin R.A., 2022. Search for Aerosol Microparticles in Dated Layers of Bottom Sediments Using Synchrotron Radiation. *Geodynamics & Tectonophysics* 13 (2), 0581. doi:10.5800/GT-2022-13-2-0581

ПОИСК АЭРОЗОЛЬНЫХ МИКРОЧАСТИЦ В ДАТИРОВАННЫХ СЛОЯХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.В. Дарьин¹, Ф.А. Дарьин^{2,3}, Я.В. Ракшун², Д.С. Сороколетов², А.А. Гогин⁴, Р.А. Сенин⁴

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3, Россия

² Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 11, Россия

³ Центр коллективного пользования «СКИФ» Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630559, Кольцово, Никольский пр-т, 1, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1, Россия

АННОТАЦИЯ. Методом микро-РФА-СИ проведен поиск микрочастиц взвешенного вещества в донных осадках озера Заповедного, расположенного в 60 км от эпицентра взрыва Тунгусского космического тела (ТКТ) в 1908 г. Исследован материал донных отложений, датируемый 1908–1910 гг. Образцы для исследования были приготовлены в виде порошка, нанесенного на токопроводящую клейкую ленту, что позволило совместить данные оптических наблюдений, электронной микроскопии и микро-РФА сканирования. Эксперименты проводились с использованием УНУ «Курчатовский центр синхротронного излучения КИСИ» с использованием конфокального рентгеновского микроскопа, разработанного в ИЯФ СО РАН. Полученные данные свидетельствуют о наличии микрочастиц с повышенным отношением Ni/Fe, возможно имеющих взвешенное происхождение. Используемые методики микро-РФА-СИ позволяют проводить поиск и изучение частиц с микрометровым пространственным разрешением в матрицах различного состава на основе данных о распределении породообразующих и следовых элементов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: синхротронное излучение; микро-РФА; донные осадки; микрочастицы; Тунгусский заповедник; взвешенное вещество

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН при поддержке РФФИ, грант № 19-05-50046 (микро-РФА-СИ).

1. ВВЕДЕНИЕ

Спектрометрия рентгеновской флуоресценции микрообъектов (микро-РФА) – современный метод неразрушающего элементного анализа, широко применяемый в геологических исследованиях. Существуют варианты реализации микро-РФА, отличающиеся источниками возбуждения, системами фокусировки и детектирования.

Широко распространенный в геологической практике электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ имеет высокое пространственное разрешение, но набор определяемых элементов ограничен пределами обнаружения (ПО). Дополнительным ограничением является низкая проникающая способность пучка электронов, что фактически позволяет исследовать только микрочастицы, находящиеся на поверхности образца. РФА, реализуемый в варианте возбуждения рентгеновской трубкой, позволяет снизить ПО и расширить набор одновременно определяемых элементов. Появление доступной рентгеновской оптики привело к формированию активно развивающегося микро-РФА, сочетающего достаточно низкие ПО с субмикронным пространственным разрешением.

Наиболее удобным способом фокусировки первичного рентгеновского излучения на сегодняшний день

является использование поликапиллярной рентгеновской оптики [Kumakhov, 2000]. Применение координатно-сканирующих устройств дает возможность двумерного микрокартирования поверхности (2Dмикро-РФА) и получения распределения анализируемых элементов в заданных областях образца [Scruggs et al., 2000]. Высокая проникающая способность рентгеновского излучения позволяет исследовать трехмерное распределение элементов внутри образца в варианте конфокального 3Dмикро-РФА [Ingerle et al., 2020].

Увеличение доступности современных источников синхротронного излучения (СИ) значительно расширило возможности микро-РФА по сравнению с РФА, реализуемым в варианте возбуждения рентгеновской трубкой. Потребность в меньших размерах пятна возбуждающего излучения для различного применения вызвала заметное развитие рентгеновских оптических систем [Guilherme et al., 2012]. На современных синхротронах создаются рентгеновские нанозонды, реализующие возможность исследования элементного состава в различных природных образцах с нанометровым пространственным разрешением [Lemelle et al., 2017; Chandrakasan et al., 2021].

В Российской Федерации в настоящее время действуют два центра синхротронного излучения – в ИЯФ

СО РАН, Новосибирск (<https://src.biouml.org/#!>), и в НИЦ «Курчатовский институт», Москва (<http://www.nrcki.ru/>). Первые работы по микро-РФА с использованием фокусирующей оптики были начаты в 2010 г. в ИЯФ СО РАН [Revenko, 2021]. С 2018 г. работы по микро-РФА выполняет Курчатовский центр, имеющий лучшие характеристики источника СИ.

В данной статье представлены первые результаты разработки методики по поиску и детальному исследованию отдельных микрочастиц, отличающихся по элементному составу от депонирующей матрицы – ежегодно ламинированных (варвных) донных осадков. Области применения методики могут быть связаны с поисками криптотефры [Lim et al., 2008; Peti et al., 2019], оценкой техногенных загрязнений, датировкой сейсмических событий [Darin et al., 2020a] и пр.

2. ОБРАЗЕЦ, ПРОБОПОДГОТОВКА

Ранее нами было показано наличие аномального годового слоя, образование которого связано с взрывом Тунгусского космического тела (ТКТ) 1908 г., в донных осадках оз. Заповедного, находящегося примерно в 60 км от эпицентра взрыва. Толщина слоя, находящегося на глубине 160–165 мм от неповрежденной границы вода – осадок составляет 5–8 мм [Darin et al., 2020b]. Нарезка керна проводилась с шагом 10 мм; таким образом, в порошковой пробе 160–170 мм содержался материал, датировемый 1908–1910 гг. В предположении, что аэрозольные микрочастицы от взрыва ТКТ могут находиться в этих слоях и отличаться по составу от депонирующего донного осадка, методика микро-РФА-СИ была применена для поиска возможных следов внеземного вещества.

Образцы для исследования были приготовлены в виде порошка, нанесенного на токопроводящую клейкую

ленту, что позволило совместить данные оптических наблюдений, электронной микроскопии и микро-РФА сканирования.

3. МЕТОДЫ

На основе проведенных исследований был создан модуль конфокального рентгеновского микроскопа (КРМ) с применением концентрирующей рентгеновской оптики (поликапиллярные линзы). На рис. 1 представлены фотография КРМ и оптическая схема формирования конфокального объема [Darin et al., 2017].

Пятно возбуждающего излучения может быть сфокусировано до 10–15 мкм в диапазоне энергии от 8 до 20 кэВ. В случае изменения фокусировки линз размер пятна возбуждающего излучения на образце можно увеличить до 150–200 мкм (рис. 1, б, 4). Трехмерная подвижка позволяет проводить 2D- и 3D-сканирование образцов с определением более 20 порообразующих и следовых элементов в широком диапазоне концентраций (табл. 1).

Модуль имеет небольшие размеры и вес, что позволяет транспортировать его в разные центры СИ для применения в оптимальных параметрах возбуждающего излучения и решения разнообразных геологических задач.

Одним из перспективных направлений работ является поиск и исследование микровключений в природных образцах различного состава. Методика исследований включает несколько этапов. Сначала с использованием широкого пучка СИ проводится одномерное сканирование образца размерами 20×60 мм² с выявлением области повышенных содержаний индикаторных элементов. Выделенная область исследуется в режиме 2D-сканирования с размерами пятна возбуждения 100–200 мкм с определением зоны, содержащей

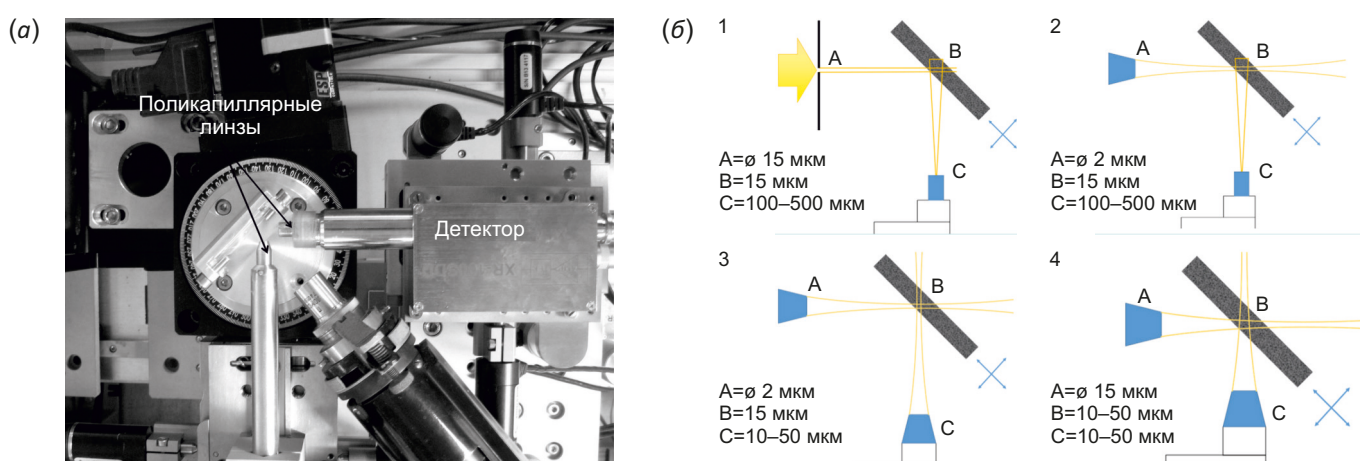


Рис. 1. Фотография блока КРМ (вид сверху) (а) и оптическая схема формирования конфокального объема (б).

A – пучок СИ, B – образец, C – детектор. 1 – коллимированный пучок и детектор; 2 – сфокусированный пучок, коллимированный детектор; 3 – минимальный конфокальный объем в фокусах двух линз; 4 – увеличенный конфокальный объем в расфокусированном варианте.

Fig. 1. Photograph of the confocal X-ray microscope (top view) (a) and the optical scheme of the formation of the confocal volume (b). A is the SR beam, B is the sample, C is the detector. 1 – collimated beam and detector; 2 – focused beam, collimated detector; 3 – minimum confocal volume at the foci of two lenses; 4 – enlarged confocal volume in a defocused mode.

Таблица 1. Интервал концентраций (мас. %) определения элементов методом микро-РФА-СИ в природных образцах с силикатной матрицей

Table 1. The range of concentrations (wt. %) of elements determined in natural samples with silicate matrix by micro-XRF-SR

Аналит	Интервал	Аналит	Интервал
P, S, Cl	1–10	Ni, Cu, Zn	0.001–0.100
K, Ca, Ti	0.05–10.00	Ga, Ge, As, Se, Br	0.0001–0.0100
V, Cr	0.001–0.100	Rb, Sr, Y, Zr	0.0001–0.1000
Mn, Fe	0.01–10.00	Nb, Mo	0.00005–0.01000

искомую микрочастицу, детектируемую по аналитическим сигналам индикаторных элементов. Затем проводится сканирование с минимальным размером пятна возбуждения для точного оконтуривания микрочастицы.

Вариант поиска микровключений платиновых металлов в образцах хромитового горизонта комплекса Бушвельд описан в работе [Darin et al., 2018]. С использованием модельных образцов, изготовленных из микрочастиц Челябинского метеорита, был проведен ряд экспериментов по поиску и изучению *in situ* отдельных

микрочастиц взвешенного вещества в природных матрицах различного состава [Darin et al., 2019].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперименты проводились в Курчатовском центре синхротронных исследований с использованием блока КРМ. Энергия возбуждения составляла 19 кэВ, диаметр пятна возбуждающего излучения варьировался от 100 до 15 мкм.

На первом этапе исследований проводилось сканирование области 2×2 мм² с использованием пучка диаметром 100 мкм с шагом по горизонтали 100 мкм и по вертикали – 200 мкм. В каждой точке снимался рентгенофлуоресцентный спектр, содержащий информацию о содержании породообразующих и микроэлементов в области возбуждения. После обработки была выделена область (100×200 мкм²) образца с повышенным отношением Ni/Fe, что может являться индикатором железных метеоритов.

На втором этапе эксперимента проводилось сканирование выделенной области с диаметром пятна возбуждения 15 мкм с шагом 15 мкм по горизонтали и вертикали. Обработка полученной информации позволила выделить круглую микрочастицу с резко повышенным

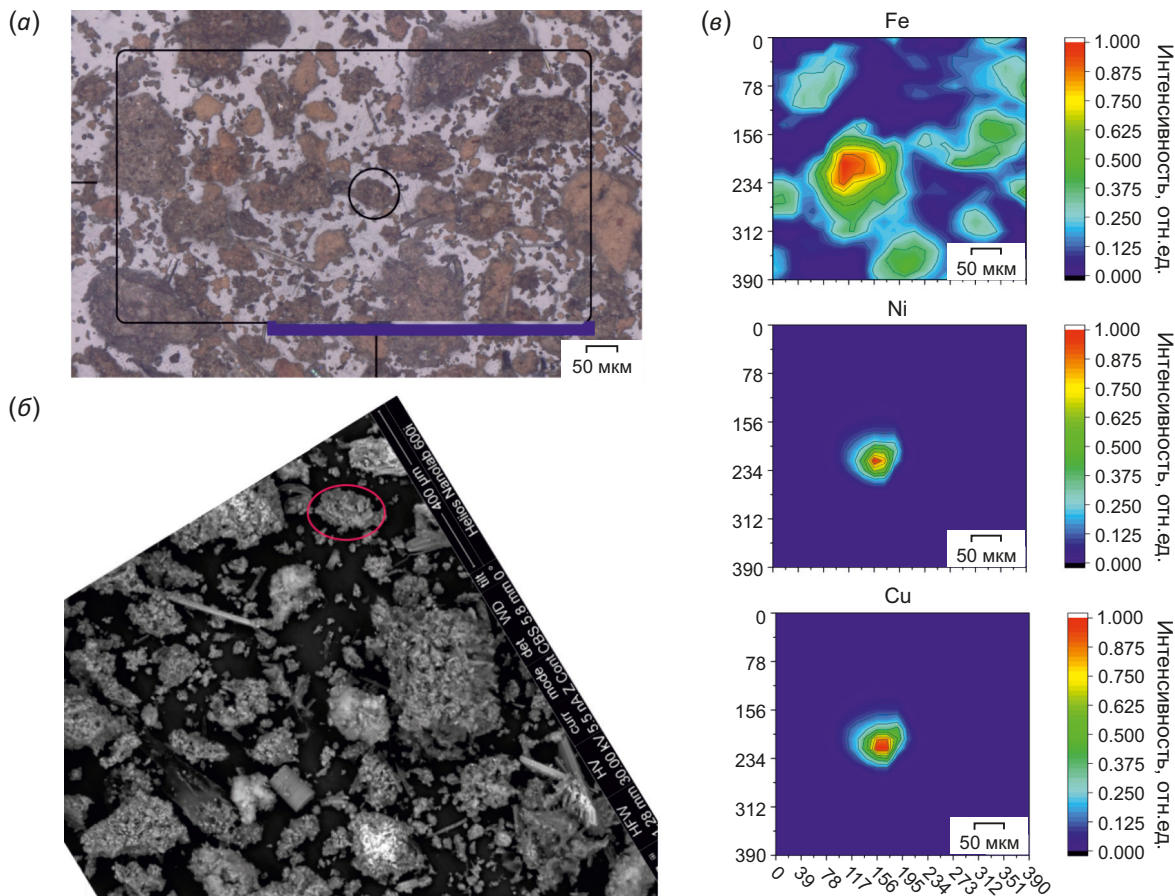


Рис. 2. Область исследования, в которой была найдена частица с повышенным отношением Ni/Fe (оптика) (а), выделенная частица – вид в электронном микроскопе (б) и 2D-распределение Fe, Ni, Cu в найденной частице (в).

Fig. 2. The study area in which a particle with an increased Ni/Fe ratio was found (optics) (a), the isolated particle is a view in an electron microscope (b) and 2D distribution of Fe, Ni, Cu in the found particle (c).

содержанием Ni и Cu линейными размерами порядка 50 мкм. Микрочастица была ассоциирована с железосодержащей частицей, но максимумы содержания никеля и меди были смещены относительно центра железной частицы.

Данные оптических наблюдений, исследований на электронном микроскопе и сканы микро-РФА были совмещены для получения более полной информации о размерах и морфологии обнаруженной микрочастицы (рис. 2).

5. ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования были обнаружены три округлые медно-никелевые частицы характерным размером 50 мкм в образцах, приготовленных из навески общей массой 500 мг. Полученные данные свидетельствуют о наличии микрочастиц, возможно имеющих внеземное происхождение и являющихся остатками ТКТ. Привязка частиц к слою донных отложений, датированному 1908–1910 гг., свидетельствует в пользу данного предположения, но полное доказательство требует дополнительных трудоемких исследований. Необходимо оценить концентрацию частиц не только в слоях 1908–1910 гг., но и в нескольких слоях выше и ниже по глубине керна. Дополнительную информацию о структурных характеристиках медно-никелевых микрочастиц можно получить с помощью микро-XANES исследования, сфокусировав пучок СИ на зафиксированных частицах [Darin et al., 2020c]. Безусловно, требуется провести выделение нескольких микрочастиц из вмещающей матрицы для всестороннего исследования.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданный блок КРМ и разработанные методики микро-РФА-СИ позволяют проводить поиск и изучение частиц с пространственным разрешением в 10 микрон в матрицах различного состава, используя данные о распределении породообразующих и следовых элементов в природных образцах. Такие исследования востребованы во многих геологических направлениях. Особый интерес представляет возможность поиска и идентификации частиц, отличающихся по элементному составу, в стратифицированных донных осадках, что может быть использовано в экологических, палеоклиматических, тефрохронологических и прочих исследованиях.

Рентгенофлуоресцентные микро- и нанозонды реализованы во многих синхротронных центрах и широко используются в геологических исследованиях. Аналитические характеристики экспериментальных станций в ведущих мировых центрах определяются как параметрами источников синхротронного излучения, так и используемой аппаратурой. Действующие российские источники СИ уступают ведущим мировым центрам по основным параметрам – эмиттансу, яркости и др. Но с учетом планового запуска нового источника СИ в Новосибирске (СКИФ) в 2024 г. развитие методов микро- и наноисследований природных образцов

на действующих установках является актуальной и важной задачей.

7. ЗАЯВЛЕННЫЙ ВКЛАД АВТОРОВ / CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Все авторы внесли эквивалентный вклад в подготовку публикации.

The authors contributed equally to this article.

8. КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTERESTS

Авторы заявляют об отсутствии у них конфликта интересов. Все авторы прочитали рукопись и согласны с опубликованной версией.

The authors have no conflicts of interest to declare. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

9. ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

Chandrakasan G., Ayala M.T., Trejo J.F.G., Marcus G., Carroll D.L., 2021. Mapping and Distribution of Speciation Changes of Metals from Nanoparticles in Environmental Matrices Using Synchrotron Radiation Techniques. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* 16, 100491. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100491>.

Darin A.V., Chu G., Sun Q., Babich V.V., Kalugin I.A., Markovich T.I., Novikov V.S., Darin F.A., Rakshun Y.V., 2020a. Archive Data on Climate Changes and Seismic Events in Glacial Clays of Lake Kucherla (Altai Region, Russia). *Geodynamics & Tectonophysics* 11 (3), 624–631 (in Russian) [Дарьин А.В., Чу Г., Сан Ц., Бабич В.В., Калугин И.А., Маркович Т.И., Новиков В.С., Дарьин Ф.А., Ракшун Я.В., Архив климатических изменений и сейсмических событий в ледниковых глинах озера Кучерлинского (Алтай) / Геодинамика и тектонофизика. 2020. Т. 11. № 3. С. 624–631]. <https://doi.org/10.5800/GT-2020-11-3-0495>.

Darin A.V., Rogozin D.Y., Meydus A.V., Babich V.V., Kalugin I.A., Markovich T.I., Rakshun Y.V., Darin F.A., Sorokoletov D.S., Gogin A.A., Senin R.A., Degermendzhi A.G., 2020b. Traces of the Tunguska Event (1908) in Sediments of Zapovednoe Lake Based on SR-XRF Data. *Doklady Earth Sciences* 492, 442–445. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20060045>.

Darin F.A., Rakshun Ya.V., Sorokoletov D.S., Darin A.V., Kalugin V.M., 2017. Development of Micro-X-Ray Fluorescence Methods with Synchrotron Beams from the VEPP-3 Storage Ring and Their Use to Study the Distribution of Elements in Natural Samples. *Nuclear Physics and Engineering* 8 (1), 86–90 (in Russian) [Дарьин Ф.А., Ракшун Я.В., Сорokoletov Д.С., Дарьин А.В., Калугин В.М. Разработка методик микро-РФА на пучках синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 и их применение для исследования распределения элементов в природных образцах // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 1. С. 86–90]. <https://doi.org/10.1134/S2079562917010067>.

Darin F.A., Rakshun Ya.V., Sorokoletov D.S., Darin A.V., Rashchenko S.V., Sharygin V.V., Senin R.A., Gogin A.A., 2019. Distribution of Germanium and Other Elements in Samples of the Chelyabinsk Meteorite, Determined via Scanning Synchrotron

Radiation X-Ray Fluorescence Microanalysis. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 83, 1433–1436. <https://doi.org/10.3103/S1062873819110078>.

Darin F.A., Sorokoletov D.S., Rakshun Y.V., Darin A.V., Veksler I.V., 2018. On the Search and Localization of Platinum-Group Microelements in Samples of the Chromite Horizon in the Bushveld Complex. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 12 (1), 123–127. <https://doi.org/10.1134/S1027451018010263>.

Darin F., Sorokoletov D., Rakshun Y., Darin A., Volodin A., Kriventsov V., 2020c. Micro-XANES (W-L₂) Study of the Sikhote-Alin Meteorite. In: B. Knyazev, N. Vinokurov (Eds), *Synchrotron and Free Electron Laser Radiation: Generation and Application (SFR 2020)*. AIP Conference Proceedings (July 13–16, 2020, Novosibirsk, Russia). Vol. 2299. AIP, 080005. <https://doi.org/10.1063/5.0030495>.

Guilherme A., Buzanich G., Carvalho M.L., 2012. Focusing Systems for the Generation of X-Ray Micro Beam: An Overview. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 77, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.07.021>.

Ingerle D., Swies J., Iro M., Wobrauschek P., Strelt C., Hradil K., 2020. A Monochromatic Confocal Micro-X-Ray Fluorescence (XRF) Spectrometer for the Lab. *Review of Scientific Instruments* 91, 123107. <https://doi.org/10.1063/5.0028830>.

Kumakhov M.A., 2000. Capillary Optics and Their Use in X-Ray Analysis. *X-Ray Spectrometry* 29 (5), 343–348 [https://doi.org/10.1002/1097-4539\(200009/10\)29:5<343::AID-XRS414>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1097-4539(200009/10)29:5<343::AID-XRS414>3.0.CO;2-S).

Lemelle L., Simionovici A., Schoonjans T., Tucoulou R., Enrico E., Salomé M., Hofmann A., Cavalazzi B., 2017. Analytical Requirements for Quantitative X-Ray Fluorescence Nano-Imaging of Metal Traces in Solid Samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 91, 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.008>.

Lim C., Ikehara K., Toyoda K., 2008. Cryptotephra Detection Using High-Resolution Trace-Element Analysis of Holocene Marine Sediments, Southwest Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 (20), 5022–5036. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.07.021>.

Peti L., Augustinus P.C., Gadd P.S., Davies S.J., 2019. Towards Characterising Rhyolitic Tephra Layers from New Zealand with Rapid, Non-Destructive μ -XRF Core Scanning. *Quaternary International* 514, 161–172. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.06.039>.

Revenko A.G., 2021. X-Ray Spectral Analysis Development in Novosibirsk City (Electron Probe Microanalysis and X-Ray Fluorescence Analysis Using the Synchrotron Radiation). *Analytics and Control* 25 (2), 155–173 (in Russian) [Ревенко А.Г. Развитие рентгеноспектрального анализа в г. Новосибирске (электронно-зондовый микроанализ и рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения) // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 2. С. 155–173]. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2021.25.2.006>.

Scruggs B., Haschke M., Herczeg L., Nicolosi J., 2000. XRF Mapping: New Tools for Distribution Analysis. *Advances in X-Ray Analysis* 42, 19–25.