

УДК 56:537.533.35

В.В. Пермяков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАЛЕОНТОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО МИКРОАНАЛИЗА

V.V. Permyakov

INVESTIGATIONS OF PALEONTOLOGICAL OBJECTS USING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY MICROANALYSIS METHODS

На прикладі дослідження палеонтологічних об'єктів проілюстровано можливості сучасного скануючого мікроскопа, оснащеного приставками для проведення рентгенівського мікроаналізу хімічного складу та вивчення кристалічної структури по картинах дифракції відбитих електронів.

Ключові слова: палеонтологія, електронна мікроскопія, мікроаналіз.

Potentialities of a modern scanning microscope equipped with devices for X-ray microanalysis of chemical composition and crystal structure study by diffraction pictures of reflected electrons are illustrated by the example of researching into paleontological objects.

ВСТУПЛЕНИЕ

Съемка микропалеонтологических объектов, таких как наннопланктон, диноцисты, фораминиферы, конодонты и др., с помощью сканирующего электронного микроскопа широко применяется для детального изучения их морфологических особенностей. Использование интегрированного в микроскоп дополнительного оборудования позволяет, наряду с получением качественных изображений с высоким разрешением и большой, по сравнению с оптическим микроскопом, глубиной резкости, использовать широкий спектр сигналов, получаемых при взаимодействии электронного зонда с приповерхностными слоями исследуемого образца. К такому оборудованию относятся энергодисперсионный и волнодисперсионный спектрометры, позволяющие проводить рентгеновский микроанализ элементного состава как по концентрации, так и по пространственному распределению. Заслуживает особого внимания приставка, позволяющая наблюдать дифракцию отраженных электронов (так называемые линии Кикучи). Дифракционная картина несет информацию о кристаллической решетке исследуемого образца и позволяет различать минералы идентичного состава. Кроме того, работая совместно с энергодисперсионным спектрометром, она позволяет с высокой скоростью (400 Гц) получать фазовые и элементные карты с высоким пространственным разрешением.

МЕТОДИКА И АППАРАТУРА

В лаборатории физических методов исследований Института геологических наук НАН Украины

проведены исследования морфологии и химического состава мумифицированных остатков мягкого тела остракоды *Cyprideis torosa* с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy-450. Как известно, для получения качественных изображений на растровом электронном микроскопе и, особенно, при проведении рентгеновского микроанализа используются режимы работы микроскопа с высокой энергией пучка (ускоряющее напряжение до 30 кВ и ток пучка до 1 мкА). Такие режимы могут привести к термическому повреждению исследуемого образца, потере его пространственной стабильности, а при микроанализе – к существенной потере элементов [1]. Поэтому, в связи с уникальностью предоставленного для исследования образца, были предприняты меры предосторожности, отразившиеся на методике исследования.

На первом этапе для исключения повреждения остатков мягкого тела остракоды была проведена электронномикроскопическая съемка морфологии образца в низковакуумном режиме ($P = 30 \text{ Pa}$) с использованием «мягких» режимов электронного пучка. Ускоряющее напряжение постепенно поднималось до 20 кВ, а ток пучка до 0,1 нА. После получения достаточно полного представления о морфологии образца по снимкам с низким разрешением (рис. 1) на образец методом термического напыления был нанесен слой углерода толщиной около 25 нм и проведена электронномикроскопическая съемка в высоковакуумном режиме с исследованием элементного химиче-

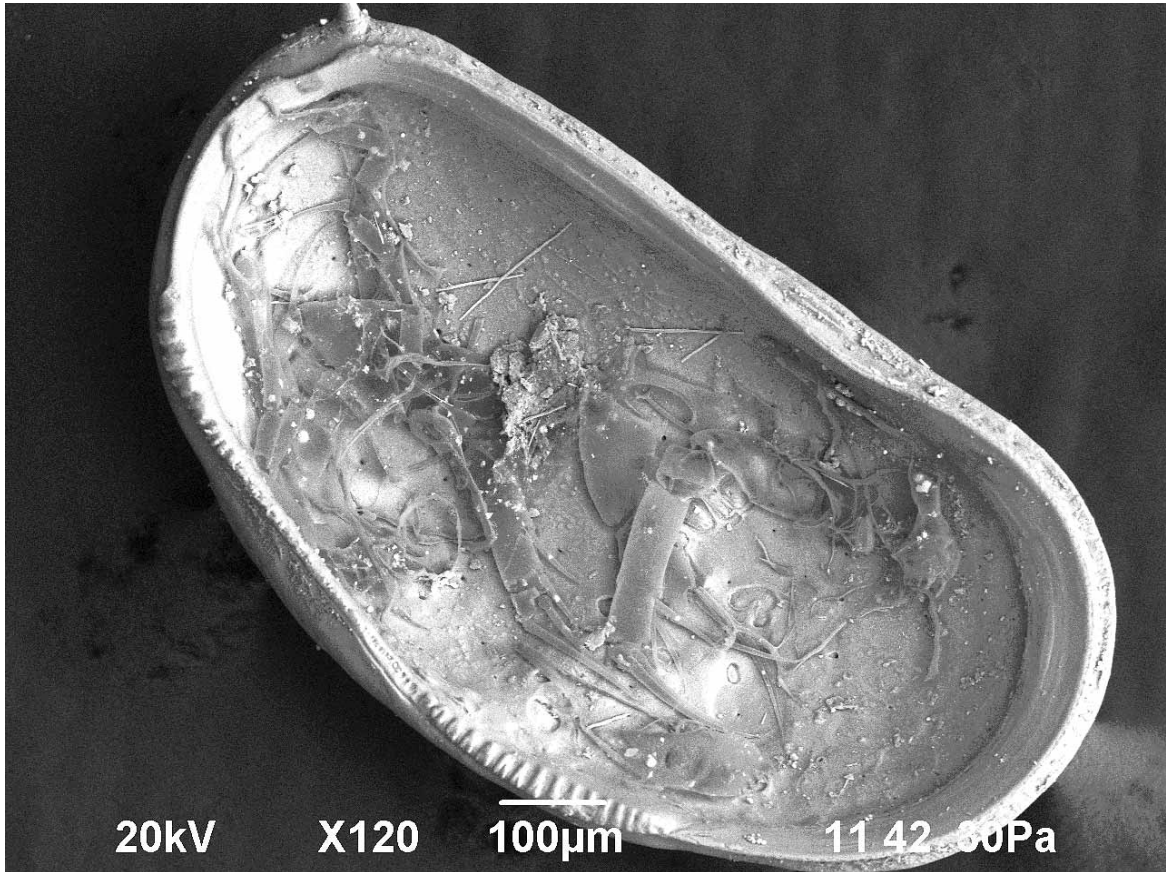


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение створки остракоды в низковакуумном режиме

ского состава отдельных деталей остатков мягкого тела остракоды.

В полости створки обнаружены многочисленные скопления объектов сферической формы размерами 5-10 мкм (рис. 2), состоящие из микрокристаллов октаэдрической формы. Рентгеновский микроанализ микрокристаллов (рис. 3, 4) показал, что эти скопления представляют собой фрамбоидальный дисульфид железа. Фрамбоидами называют [3] сферические или субсферические скопления микрокристаллов (кубических, октаэдрических и др.) размерами 0,5-2 мкм. Фрамбоидальный дисульфид железа встречается в породах, формировавшихся в восстановительных условиях, в том числе и осадочных [2].

Существуют две версии происхождения фрамбоидов дисульфида железа – биогенная и абиогенная. Биогенный механизм,

детально разработанный Л. Лове (1957) основан, в частности, на морфологическом подобии агрегатов фрамбоидального дисульфида железа колониям бактерий. При детальном исследовании остатков мягкого тела остракоды нами

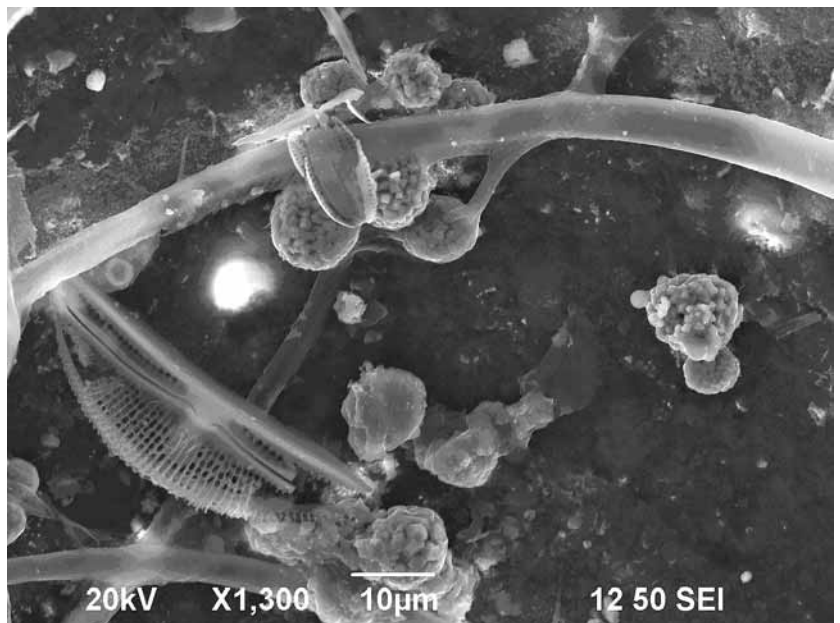


Рис. 2. Фрамбоиды дисульфида железа в створке остракоды

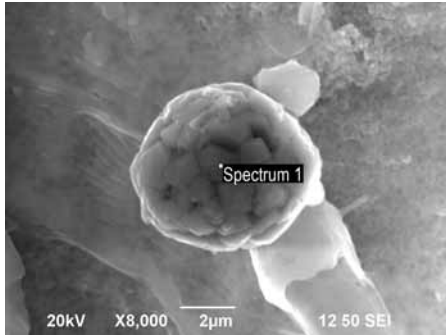


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение фрамбоида дисульфида железа

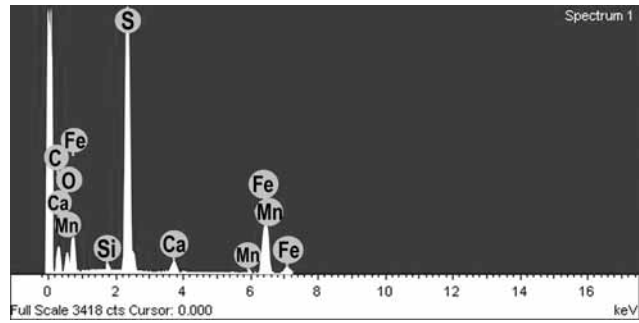


Рис. 4. Рентгеновский спектр фрамбоидального дисульфида железа

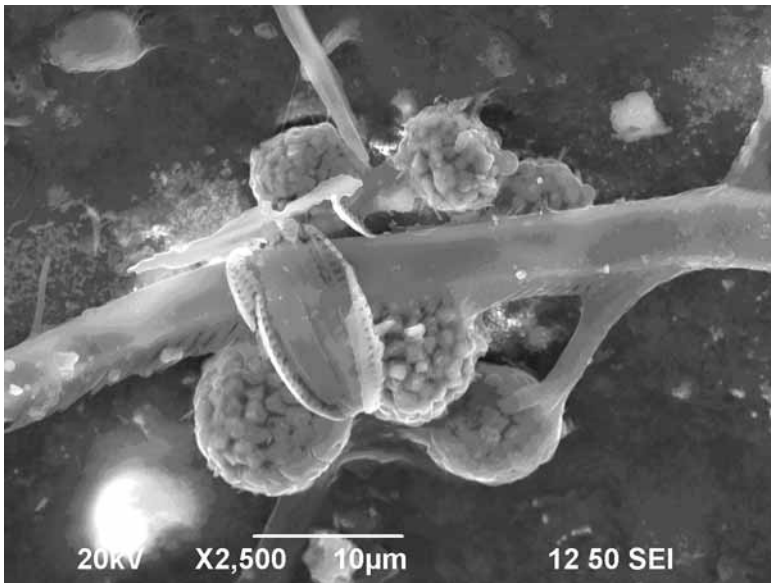


Рис. 5. Фрамбоиды дисульфида железа, структурно связанные с телом остракоды

ной восстановительной среде происходил параллельно с ростом и жизнедеятельностью в ее теле колоний бактерий, в результате чего образовались скопления фрамбоидального дисульфида железа.

Нами выполнен рентгеновский микроанализ остатков мягкого тела остракоды (рис. 8, 9) дал следующие результаты (атом. %) O – 34,8-43,0; C – 35,8-51,4; N – 14,7-22,0; Ca – 3,6-5,4; Mg – 0,4-0,6; S – 0,2-0,4; Mn – 0,19-0,25; Al – 0,09-0,15; Si – 0,09-0,13; Br, Cl, Na, Fe < 0,1.

Исследование микроструктуры раковин моллюсков, состоящих из кальцитов и арагонитов во внутренних слоях, представляет интерес для многих отраслей науки. В палеонто-

были обнаружены фрамбоиды, структурно связанные с элементами тела остракоды (рис. 5), а также находящиеся внутри этих элементов (рис. 6). Это, по нашему мнению, может служить дополнительным аргументом в пользу биогенного механизма образования фрамбоидов дисульфида железа.

Таким образом, расположение фрамбоидов внутри остатков мягкого тела остракоды и их структурная связь с элементами остатков, а также распределение железа и серы в зоне расположения фрамбоида в теле остракоды, полученное в результате рентгеновского сканирования (рис. 7), позволяют предположить, что процесс мумификации мягкого тела остракоды в бескислород-

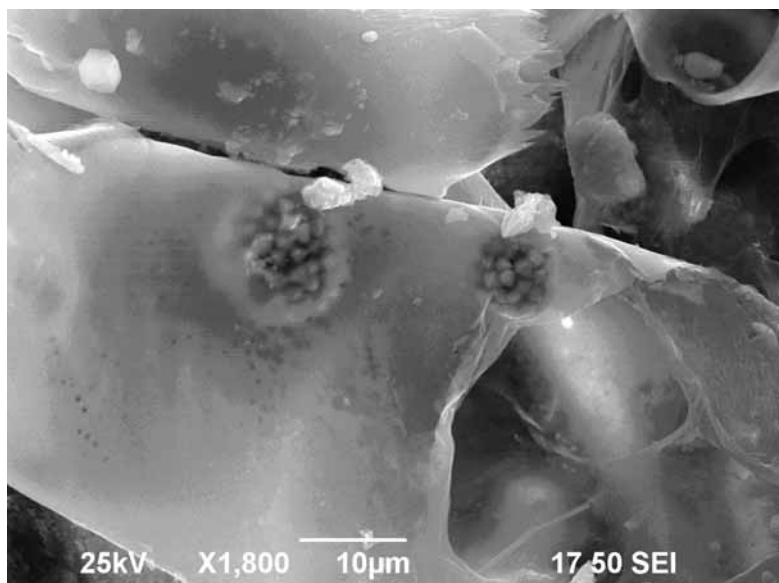


Рис. 6. Фрамбоиды дисульфида железа внутри мягкого тела остракоды

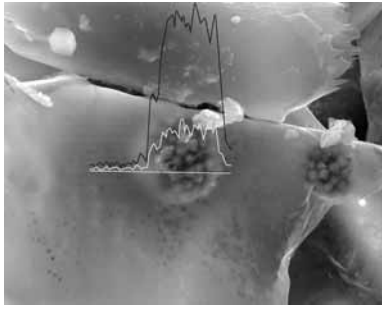


Рис. 7. Рентгеновское сканирование детали мягкого тела остракоды в районе расположения фрамбоида дисульфида железа

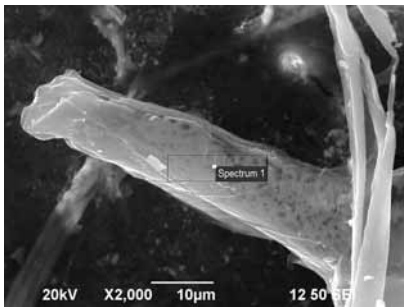


Рис. 8. Участок проведения рентгеновского микроанализа остатков мягкого тела остракоды

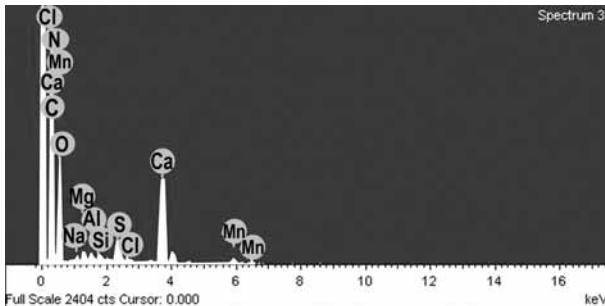


Рис. 9. Спектр рентгеновского микроанализа остатков мягкого тела остракоды

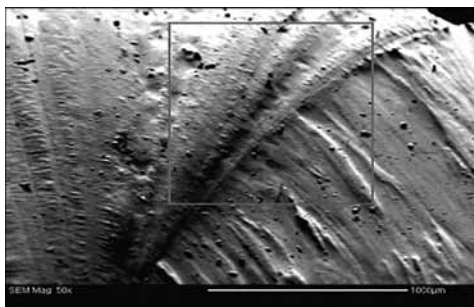


Рис. 10. Изображение раковины *Littorina littorea*, полученное от детекторов вперед отраженных электронов

логии такие раковины широко представлены среди ископаемых остатков, где используются для прослеживания филогенетической эволюции и определения стратиграфического возраста геологических формаций. Сканирующий электронный микроскоп, снабженный приставкой для наблюдения дифракции отраженных электронов (ДОЭ) с детекторами вперед отраженных электронов, позволяет точно описать микроструктуру раковин. Исследование раковины *Littorina littorea*, имеющей сложную и высокоорганизованную микроструктуру, наглядно иллюстрирует возможности этого оборудования.

Для проведения исследований интересующая зона раковины подвергается шлифовке, алмазной полировке, а затем окончательной полировке коллоидной окисью кремния, которая необходима для снятия аморфного слоя, возникшего в результате предварительной обработки. На рис. 10 представлено изображение, полученное от детекторов вперед отраженных электронов, и отражает основную структуру раковины.

Хорошо видны тонкие слои арагонита, перемежающиеся со слоями кальцита. Слои арагонита выглядят возвышающимися над слоями кальцита в результате полировки. Черно-белый контраст изображения определяется топографией поверхности и ориентацией кристаллов. На вставке показан район ДОЭ анализа.

На рис. 11 и 12 представлены типичные изображения ДОЭ с кристаллографической индексацией для кальцита и арагонита, соответственно, которые представляют собой проекцию на люминесцентный экран пространственных фигур Кикучи.

После определения химического состава и кристаллографической идентификации было проведено картирование зоны анализа (рис. 13), визуализирующее ориентацию кристаллов кальцита. Зоны разных цветов на карте, наложенной на изображение образца, соответствуют зонам различной ориентации кальцита. Скорость сканирования составляла 7 изображений в 1 с, что неприемлемо для участков арагонита в связи с его большей нестабильностью под электронным пучком по сравнению с кальцитом.

На рис. 14 представлена ориентационная карта арагонита раковины *Angaria delphinus*, полученная в высокоскоростном режиме (100 изображений в 1 с).

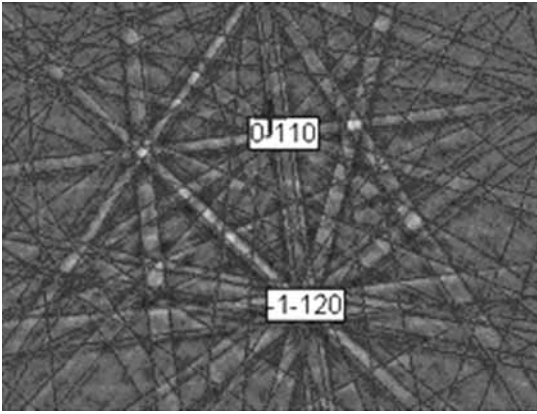


Рис. 11. Индексированное изображение ДОЭ кальцита

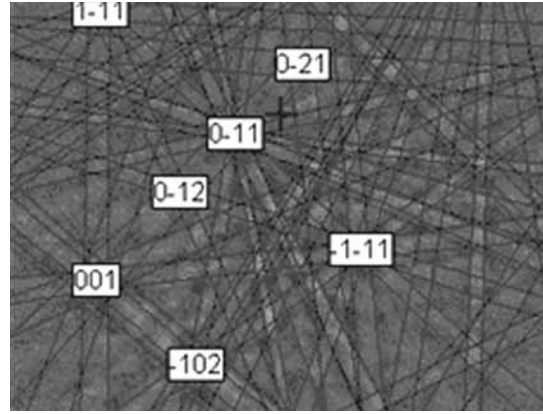


Рис. 12. Индексированное изображение ДОЭ арагонита

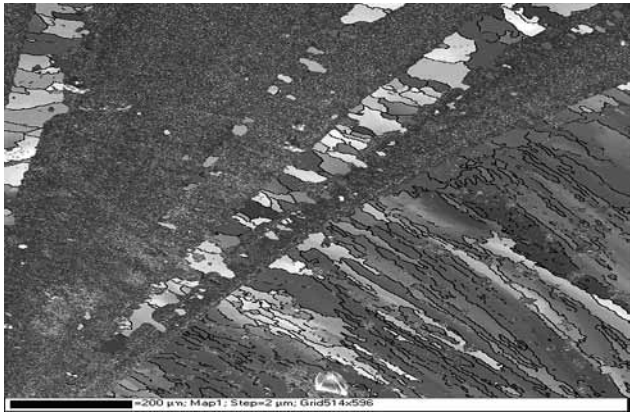


Рис. 13. Кристаллографическая карта участка поверхности раковины *Littorina littorea*

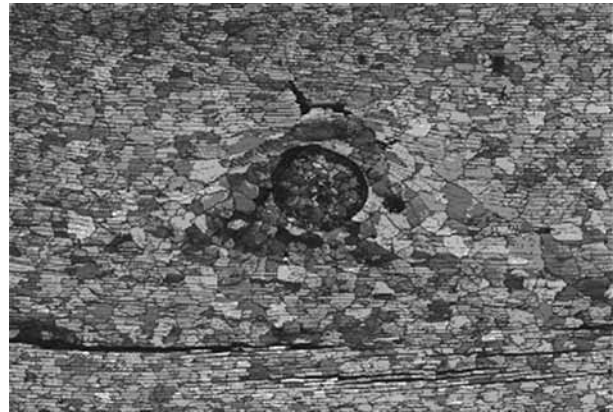


Рис. 14. Кристаллографическая карта участка поверхности раковины *Angaria delphinus*

ВЫВОДЫ

Таким образом, исследования показали широкий спектр возможностей сканирующего электронного микроскопа, снабженного приставками для проведения химических и кристаллографических анализов, при изучении сложных палеонтологических объектов, включая и нестабильные под электронным зондом образцы, при исследовании морфологии поверхности, определении химического состава с привязкой к пространственной структуре объекта, а также идентификации кристаллографической структуры минералов, составляющих образец, с последующим построением фазовых карт.

Автор выражает благодарность доктору геологических наук Н.И. Дыкань за предоставление для исследования мумифицированных остатков

остракоды *Cyprideis torosa*, а также фирмам «Oxford instruments» и «NKL Technology» за предоставленные материалы по раковинам *Littorina littorea* и *Angaria delphinus* (рис. 10-14).

1. Гоулдстейн Дж., Ньюберн Д., Эггин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2 кн. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – Кн. 2. – 186 с.
2. Лукин А.Е. О перспективах нефтегазоносности прикерженского шельфа // Геол. журн. – 2008. – № 2. – С. 10.
3. Rust G.W. Colloidal primary Ores at Cornwall Minis, Southeastern Missouri // J. Geol. – 1975. – Vol. 43. – P. 398-426.

Институт геологических наук НАН Украины,
Киев