

ЕЛЕКТРОННО–ЗОНДОВИЙ МІКРОАНАЛІЗ ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ ПОРІД  
ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF CARBONACEOUS ROCKS

В.В. Пермяков  
Vitaliy V. Permiakov

Institute of Geological Sciences, NAS of Ukraine, 55-b O. Honchara ву, 01601, Kyiv, Ukraine (permyakov@nas.gov.ua)

Проблеми, які часто виникають при проведенні рентгеноспектрального аналізу легких елементів, обумовлюються фізикою процесу отримання рентгенівського спектра і математичними алгоритмами (системи поправок), використовуваними при обчисленні концентрації елементів. Тому вирішення цих проблем визначається апаратурою реалізації методик аналізу і її функціональними можливостями. Найбільш складні ситуації виникають при якісному і кількісному аналізі порід, що мають в своєму складі вуглець. Це пов'язано з тим, що в зоні генерації рентгенівського сигналу відбувається полімеризація залишкових масляних парів і появі вуглецевої плівки на поверхні досліджуваного зразка. Тому за стандартною методикою дослідження зразка невідомого складу за допомогою енергодисперсійного спектрометра пік вуглецю, як правило, виключається зі схеми розрахунку концентрацій елементів, що неприпустимо для вуглець вмісних зразків. На прикладі дослідження карбонатів кальцію і стронцію відпрацьована методика вимірювання елементного хімічного складу за допомогою системи рентгеноспектрального аналізу Energy +, що включає енергодисперсійний і хвиледисперсійний спектрометри. Система рентгеноспектрального аналізу Energy + була застосована при дослідженні вуглець вмісних нестабільних під електронним зондом зразків - унікальних залишків палеофлори в ударнорозплавлених породах імпактного кратера Ельгігітгін.

*Ключові слова:* рентгеноспектральний аналіз, карбонати, залишки палеофлори.

The problems that often arise during the X-ray analysis of light elements are caused by the physics of the X-ray spectrum process and the mathematical algorithms (correction systems) used to calculate the concentration of elements. Therefore, the solution to these problems is determined by the hardware implementation of the analysis methods and its functionality. The most difficult situations arise in the qualitative and quantitative analysis of rocks that contain carbon in their composition. This is due to the fact that in the zone of generation of the X-ray signal, the polymerization of residual oil vapors and the appearance of a carbon film on the surface of the sample under study occurs. Therefore, with the standard method of studying a sample of unknown composition using an energy dispersive spectrometer, the peak of carbon is usually excluded from the scheme for calculating the concentrations of elements, which is unacceptable for carbon-containing samples. Using the example of the study of calcium and strontium carbonates, we have developed a method for measuring elemental chemical composition using the INCA Energy+ X-ray analysis system, which includes energy dispersive and wave dispersive spectrometers. The X-ray spectrum analysis system was applied in the study of carbon-containing unstable samples under the electron probe – unique remnants of paleoflora in the impact-melted rocks of the impact crater Elgygytgyn.

*Keywords:* X-ray analysis, carbonates, remnants of paleoflora.

## ВВЕДЕНИЕ

Количественный рентгеновский микроанализ длинноволновых линий (K $\alpha$ -линий) легких элементов (Be, B, C, N, O и F) связан со значительными трудностями, которые вызваны тем, что при измерении длинноволнового низкоэнергетического ( $\geq 12\text{\AA}$  и  $\leq 1$  кэВ) рентгеновского излучения велико поглощение первичного излучения и общепринятые модели поправок для анализа легких элементов могут не работать. Такое низкоэнергетическое излучение регистрируется кристалл-дифракционными (волновыми) спектрометрами с использованием кристаллов с большим межплоскостным расстоянием  $d$ , в то время как для энергодисперсионных спектрометров анализ

легких элементов осложняется наличием в спектре линий более тяжелых элементов и необходимостью учитывать наложение рентгеновских линий, а также смещение линий за счет химической связи (Гоулдстейн и др., 1984). На результаты количественного анализа оказывает также влияние загрязнение образца углеродной пленкой, полимеризующейся на поверхности образца из остаточных масляных паров в камере образца под воздействием электронного пучка, а также используемые при проведении количественного анализа эталоны. Рентгеновские эмиссионные спектры для легких элементов состоят из одной полосы, определяемой переходом валентного электрона на вакансию в K-оболочке. Как извест-

но (Fisher, Baun, 1967), валентные электроны в наибольшей степени подвержены влиянию комбинации химических элементов, и эмиссионная полоса зачастую отражает эффекты больших изменений в химических связях между атомами, что выражается в сдвигах по длинам волн максимума излучения или в изменении их формы. Такие изменения в спектре рентгеновского излучения создают дополнительные проблемы при количественном анализе легких элементов, что заставляет обращать особое внимание на выбор эталонов при проведении количественного анализа. Учитывая изложенное, целью настоящей работы является отработка методики достоверного анализа углеродсодержащих образцов

при помощи установленных на одной платформе энергодисперсионного (ЭДС) и волнодисперсионного (ВДС) спектрометров.

### РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

При выполнении темы 18/16 «Фосфоритовые и глауконитовые осадочные породы как агрохимическое сырье» в рамках целевой программы научных исследований НАН Украины «Минерально-сырьевая база Украины как основа безопасности государства» нами были исследованы фосфоромещающие аргиллиты. На одном из образцов была зафиксирована углеродсодержащая фаза (рис. 1 А).

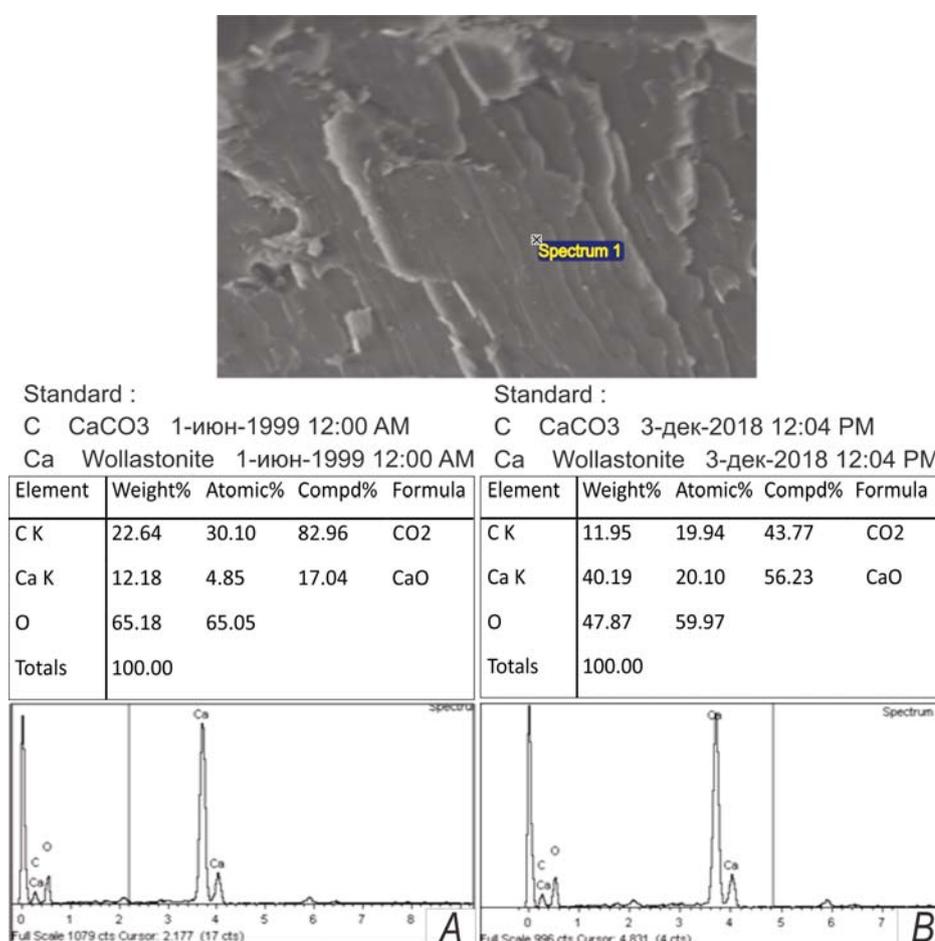


Рис. 1 А – результат рентгеновского микроанализа углеродсодержащей фазы; В – результат рентгеновского микроанализа углеродсодержащей фазы, проведенный ЭДС спектрометром с новым стандартом CaCO<sub>3</sub>.

Fig. 1 A – carbon-containing phase X-ray microanalysis result; B – Carbon-containing phase X-ray microanalysis result conducted EDS spectrometer with a new CaCO<sub>3</sub> standard.

При проведении количественного анализа программа INCA использовала стандартную виртуальную элементную базу, предусмотренную для ЭДС спектрометра. Как видно на рисунке 1 А пик

углерода на спектре очень мал по сравнению с пиком кальция и идентичен пикам углерода практически на всех спектрах с достаточно большим временем набора (10 с и более), определяемым

спектрометром вследствие появления углеродной пленки при полимеризации остаточных масляных паров под действием электронного пучка, в то время как концентрация углерода по результатам количественного анализа составила 30 ат. %, а концентрация кальция с доминирующим пиком в спектре – менее 5 ат. %. Такой результат анализа этой фазы подтолкнул к его проверке с использованием ВДС спектрометра. Его результат представлен ниже (табл. 1):

а концентрация кальция с доминирующим пиком в спектре – менее 5 ат. %. Такой результат анализа этой фазы подтолкнул к его проверке с использованием ВДС спектрометра. Его результат представлен ниже (табл. 1):

**Таблица 1.** Концентрация углерода по результату количественного анализа с использованием ВДС спектрометра

**Table 1.** Carbon concentration according to the WDS spectrometequantitative analysis result

Standards :  
Ca Ka CaF2\_20kV  
C Ka C\_20kV

Element	k Ratio	Weight%	Weight% Sigma	Intensity Corr.	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Ca Ka	0.60102	40.988	0.731	0.9638	20.648	57.35	CaO	2.76
C Ka	0.03855	11.640	0.826	0.4240	19.568	42.65	CO <sub>2</sub>	2.62
O		47.372	0.905		59.784			8.00
Totals		100.000				100.00		
							Cation sum	5.38

Полученный при помощи ВДС спектрометра результат с достаточно малой погрешностью (менее 3 %) показал стехиометрический состав кальцита – CaCO<sub>3</sub>.

Пользуясь изложенными выше соображениями, мы использовали возможность дополнения виртуальной базы данных для ЭДС анализатора собственными стандартами. Для этого мы подобрали образец с заранее известным составом – CaCO<sub>3</sub>, сняли с него спектр и в проводнике программы INCA «Analyzer» в директории «Стандартизация» прописали по снятому спектру стандарты для углерода и кальция. В связи с тем, что программа INCA Energy+ является интерактивной, т.е. введение нового стандарта какого-либо элемента в базу данных ЭДС приводит к автоматическому пересчету результатов количественного анализа всех снятых ранее спектров и во всех проектах, где фигурировал этот элемент, приведенный ранее анализ в пересчитанном виде имеет следующий вид (см. рис. 1 B).

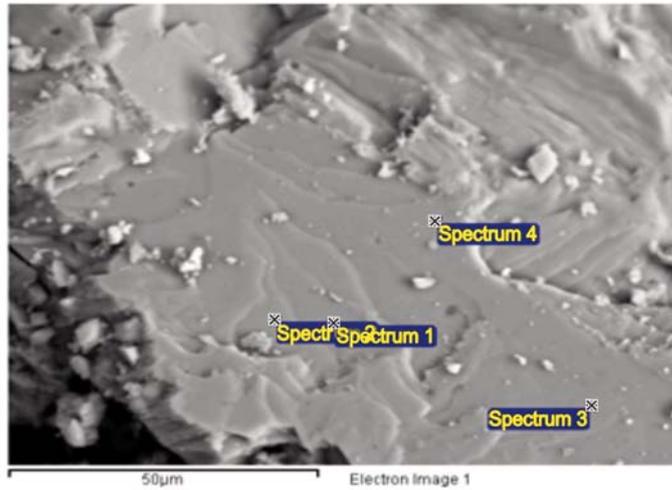
Таким образом, введение нового стандарта привело к существенной корректировке результата анализа (рис. 1 C).

Следует отметить, что виртуальная база данных, изначально заложенная в программу INCA для ЭДС, является универсальной и изменения в ней, внесенные оператором (в данном случае

для углерода и кальция) могут отрицательно отразиться при дальнейшей работе программы количественного анализа в других проектах. Поэтому мы рекомендуем после окончания измерений, для которых были прописаны новые стандарты, вернуться к стандартам универсальной виртуальной базы. Такая возможность предусмотрена в директории «Стандартизация» проводника «Analyzer».

В 2017-2018 г.г. в рамках договора между Государственным научным учреждением «Отделение морской геологии и осадочного рудообразования» НАН Украины и Институтом геологии и геофизики НАН Азербайджана по просьбе академика Е.Ф. Шнюкова лаборатория физических методов исследований Института геологических наук НАН Украины выполняла работы по изучению флюидогенной минералогии грязевого вулканизма Азербайджана (Шнюков и др., 2019). При изучении минералов сопочной брекчии грязевого вулкана Гизмейдан (тяжелая фракция) были обнаружены множественные скопления продолговатых, игольчатых кристаллов в виде лучистых, веерообразных агрегатов (рис. 1 D).

Анализ этих кристаллов, проведенный ЭДС спектрометром с обычным исключением незначительного пика углерода (как артефакта, полученного вследствие полимеризации остаточных



Виртуальные эталоны для С и Са

Новый эталон для С и Са (CaCO<sub>3</sub>)

Spectrum	C	Ca	O	Spectrum	C	Ca	O
Spectrum 1	30.56	4.16	65.28	Spectrum 1	18.39	22.42	59.19
Spectrum 2	30.86	3.71	65.43	Spectrum 2	19.36	20.96	59.68
Spectrum 3	30.74	3.89	65.37	Spectrum 3	18.97	21.55	59.48
Spectrum 4	31.12	3.32	65.56	Spectrum 4	20.29	19.56	60.15
Mean	30.82	3.77	65.41	Mean	19.25	21.12	59.63
Std.deviation	0.24	0.35	0.12	Std.deviation	0.80	1.20	0.40

Рис. 1 С. Сравнение результатов анализа с базовым и новым стандартами.

Fig. 1 C. Comparison of analysis results using basic standards and updated ones.

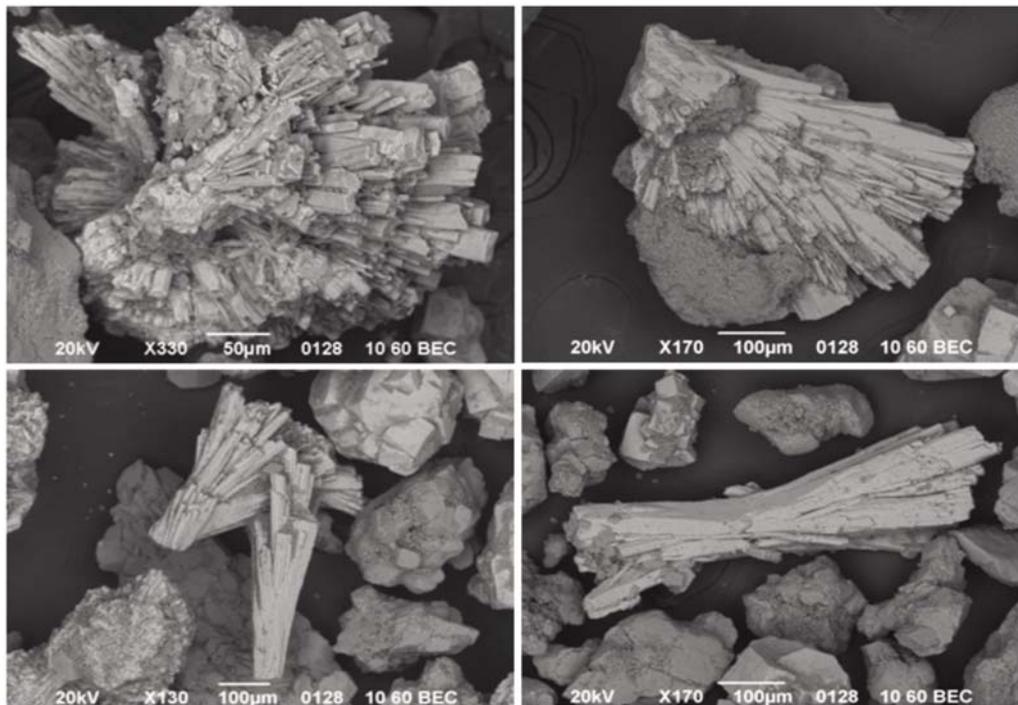


Рис. 1 D. Друзы кристаллов из сопочной брекчии грязевого вулкана Гизмейдан.

Fig. 1 D. Druze of crystals from the Gizmeidan mud volcano breccia.

паров масла под действием электронного пучка на поверхности образца) для всех измеренных кристаллов (с незначительными флуктуациями

по концентрации) показал следующий результат (рис. 1 E):

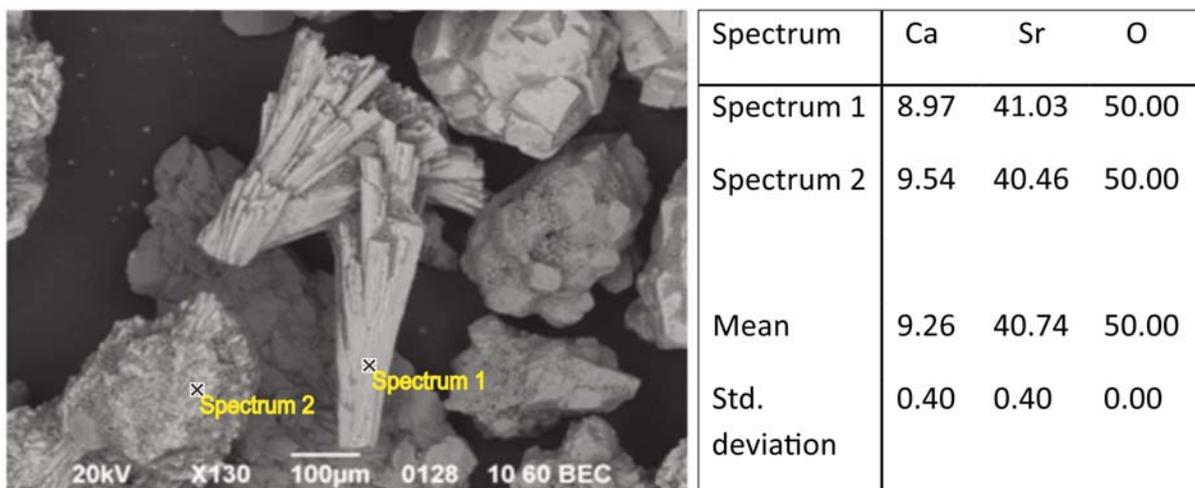


Рис. 1 E. Результат ЭДС анализа кристаллов на базе стронция.

Fig. 1 E. EDS analysis result of crystals based on strontium.

Кислород в этих анализах, как обычно для кристаллов, определен по стехиометрии. Поиск минерала с формулой  $Sr_4CaO_5$  во всех доступных минералогических базах результата не дал, что позволило нам предположить обнаружение нового минерала. Большие размеры некоторых агрегатов (600-800 мкм) позволили извлечь их

из общей пробы для рентгеноструктурного исследования. Было установлено, что кристаллическая решетка соответствует минералу стронцианит с примесью кальция (стронциано-кальцит). Аналогично ситуации с кальцитом были проведены измерения при помощи ВДС спектрометра (табл. 2)

Таблица 2. Результату количественного анализа стронциано-кальцита с использованием ВДС спектрометра

Table 2. The EDS spectrometer quantitative analysis results of strontium calcite

Standards :  
 Ca Ka CaF2\_20kV  
 Sr La SrF2\_20kV  
 C Ka C\_20kV

Element	Weight%	Weight% Sigma	Intensity Corr.	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Ca Ka	5.583	0.149	0.8622	3.995	7.81	CaO	0.54
Sr La	53.222	1.296	0.9865	17.418	62.94	SrO	2.34
C Ka	7.982	1.145	0.1038	19.058	29.25	CO <sub>2</sub>	2.56
O	33.213	1.429		59.529			8.00
Totals	100.000				100.00		
						Cation sum	5.44

Так ВДС анализ подтвердил результаты рентгеноструктурного анализа и формула этого минерала имеет вид – Sr(Ca)CO<sub>3</sub>. Так как, эталона подходящего состава у нас не оказалось, для пополнения базы эталонов ЭДС был использован кристалл с измеренным ВДС составом. Был подобран кристалл с чистой и плоской поверх-

ностью, перпендикулярной электронному зонду, из серии кристаллов вулкана Гизмейдан. После снятия ЭДС спектра были прописаны стандарты для стронция, кальция и углерода. Измерения, проведенные с использованием новых стандартов, дали следующий результат (рис. 1 F):

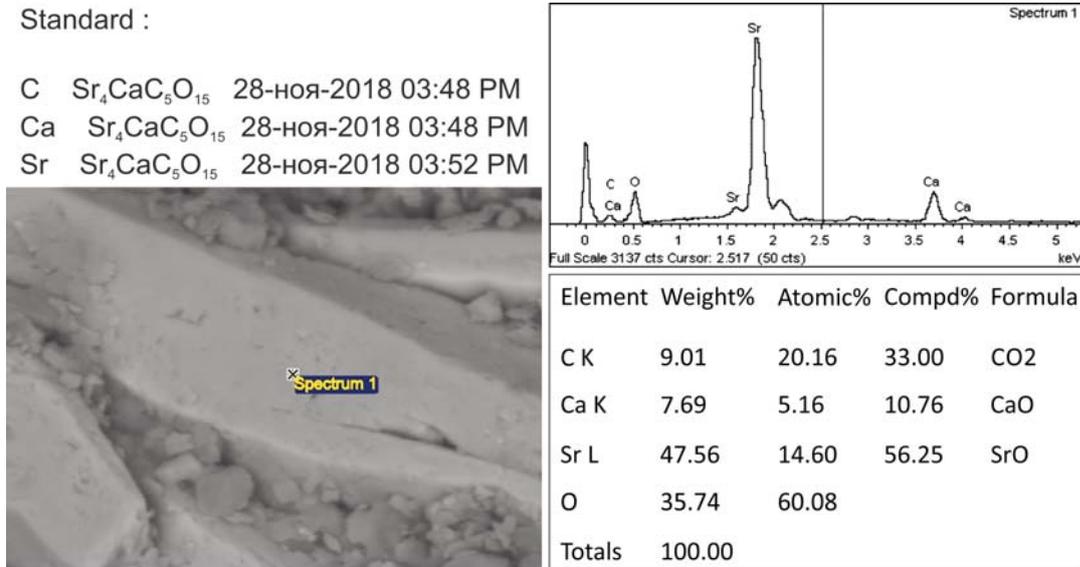


Рис. 1 F. Результат анализа с вновь прописанными стандартами для стронция, кальция и углерода.

Fig. 1 F. EDS analysis results using updated standards for strontium, calcium and carbon.

В составе некоторых кристаллов содержится примесь бария (до 1%) (рис. 1 G):

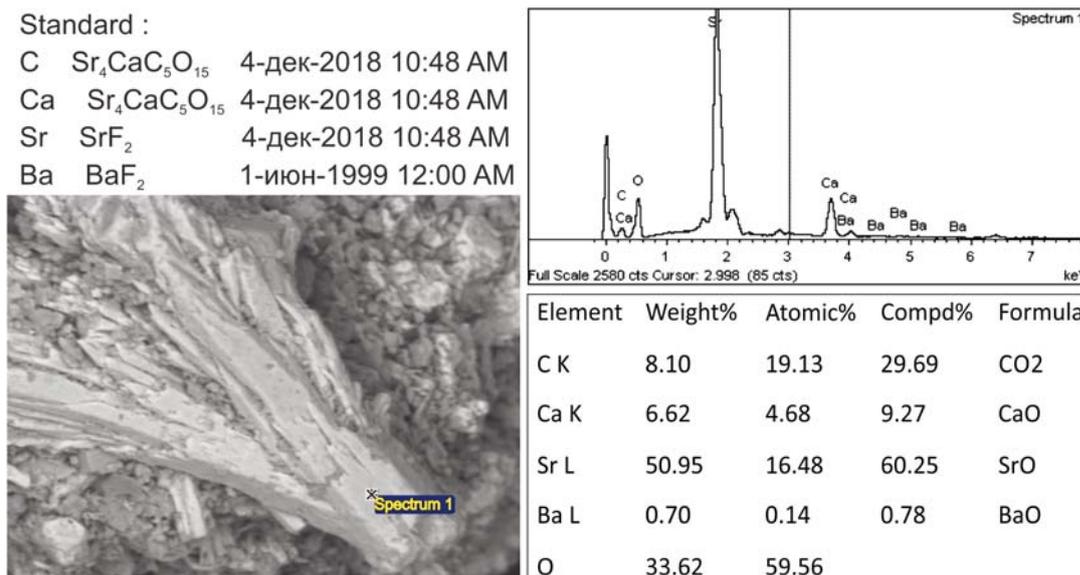


Рис. 1 G. Результат ЭДС анализа стронцианита с примесями кальция и бария.

Fig. 1 G. EDS analysis results of strontianite with calcium and barium impurities.

Для дополнительной проверки правомірності використання даної методики при вимірюванні кількісного аналізу карбонатів було проведено порівняння реального спектра

кристала со спектром, синтезованим по формулі  $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CO}_3$ , з дотриманням ідентичності параметрів мікроскопа і спектрометра при знятті спектра (рис. 1 Н):

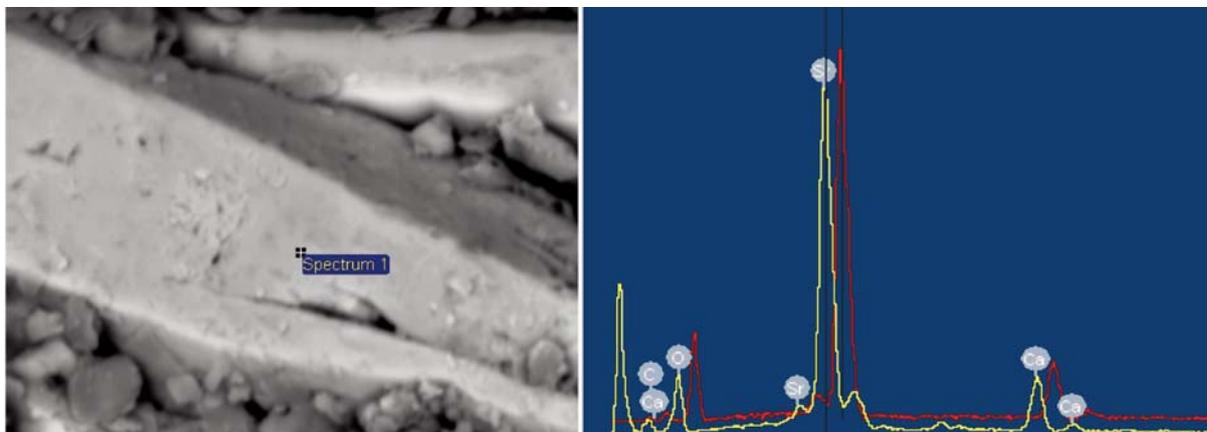


Рис. 1 Н. Сравнение реального и синтезированного ЭДС спектров стронцианита.

Fig. 1 H. Comparison of real and synthesized strontianite EDS spectrum.

Некоторые несовпадения спектров (“лишние” пики) связаны с неучтенным в синтезированном спектре металлическим покрытием (сплав Pt-Pd).

Таким образом, описанная методика вполне корректна для анализа углеродсодержащих минералов.

#### РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ ОСТАТКОВ ПАЛЕОФЛОРИ

Импактный кратер Эльгыгытгын, диаметром 18 км, расположен в центральной гористой области Чукотского полуострова. Кратер представлен в виде блюдцеобразной депрессии, окруженной приподнятым кольцевым валом высотой до 200 м над дном центрального бассейна. Центральную часть плоского дна депрессии занимает оз. Эльгыгытгын диаметром 12 км, окруженное комплексом озерных террас (Некрасов, Раудонис, 1963; Dietz, McHone, 1976). Импактное происхождение структуры Эльгыгытгын было доказано сотрудниками ИГН АН УССР, которые установили проявления ударного метаморфизма в собранном каменном материале и провели детальное изучение кратера (Гуров и др., 1978, Gurov et al., 1979).

Кратер Эльгыгытгын образован ( $3,58 \pm 0,04$ ) млн. лет назад в пределах Охотско-Чукотского вулканического пояса в толще вулканогенных пород поздне мелового возраста (Гуров и др., 1978,

Layer, 2000). Импактные породы в кратере на современном эрозионном уровне сохранились в переотложенном виде в террасах оз. Эльгыгытгын (Гуров и др., 1978). Импактиты представлены ударнорасплавленными породами, стекловатыми бомбами аэродинамической формы и ударнометаморфизованными вулканитами и туфами. Ударнорасплавленные породы, образующие отдельные локальные скопления глыб и обломков в террасовых отложениях, являются продуктами разрушения нескольких потоков ударного расплава, застывшего на внутренних склонах кратера (Гуров, Гурова, 1991; Gurov, Koeberl, 2004). В коренном залегании импактиты в центральной части кратера установлены в скв. 5011-1, пробуренной в 2009 г. в его центральной части со льда оз. Эльгыгытгын по Международной Научной Программе Континентального Бурения (International Continental Scientific Drilling Program). Зювиты и импактные брекчии в скважине залегают под толщей озерных осадков в интервале 315-517 м (Koeber et al., 2009).

В 2017-2019 г.г. сотрудниками ИГН НАН Украины доктором геол.-минерал. наук Е.П. Гуровым и кандидатом техн. наук В.В. Пермяковым проведены исследования ударнорасплавленных пород из четырех скоплений глыб и обломков в отложениях озерных террас. Исследования выполнены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV с систе-

мой рентгеноспектрального анализа INCA Energy<sup>+</sup> (Oxford Instruments plc.), на базе ЭДС и ВДС спектрометров. Расплавные импактиты состоят из пузырчатого стекла с высоким содержанием газовых пузырей, в части из которых обнаружены реликты палеофлоры. Остатки палеофлоры представлены плотными беспорядочно скрученными агрегатами волокон травянистой растительности и фрагментами клеточной ткани. Единичные объекты в виде овальных тел с гладкой поверхностью предварительно идентифицированы как возможные споры плесневых грибов. Часть глобул имеют гладкую поверхность, на которой под действием электронного пучка появляется система радиальных трещин поверхностного слоя, однако полное разрушение глобул под электронным пучком не происходит.

Основу химического состава растительных остатков составляют углерод и кислород. Содержание углерода колеблется в широких пределах - от 40 до 85 мас. %, содержание кислорода составляет от 25 до 45 мас. %. Элементы-примеси представлены кремнием, алюминием, натрием и кальцием.

Образование пузырчатых расплавных импактитов, содержащих растительные остатки, предположительно произошло в результате выпадения высокотемпературного ударного расплава на влажную поверхность, покрытую травянистой растительностью. Образование газовых вакуолей происходило, вероятно, в результате мгновенного испарения воды из попавших в расплав растительных частиц.

Сохранность морфологии и состава растительных остатков в расплавных импактатах и стеклах из Аргентинской Пампы позволило Шульцу и соавторам (Schultz et al., 2014) предложить новую стратегию поисков следов возможной ранней жизни на древнем Марсе в ударнорасплавленных породах на его поверхности. Особую актуальность эти представления приобрели в результате детальных исследований органического вещества в марсианском метеорите – шерготтите Тиссинт (Tissint), упавшим в 2007 г. в Марокко. Описанные в его составе сферические и пластинчатые частицы органического вещества с высоким содержанием углерода определены как возможные биомаркеры (Wallis et al., 2014). Изучение органического вещества в метеорите Тиссинт (Lin et al., 2014) служит поддержкой представлений о возможной сохранности следов древней жизни в ударнорасплавленных породах на поверхности Марса.

До настоящего времени не известны импактные структуры, послужившие источниками ударнорасплавленных пород с реликтами палеофлоры в Аргентинской Пампе (Schultz et al., 2014), а также импактных стекол Даклех с отпечатками флоры в Египте (Osinski et al., 2007). Поэтому кратер Эльгыгытгын является первой достоверной импактной структурой на поверхности Земли, в ударнорасплавленных породах которой установлены остатки палеофлоры (Gurov et al., 2019-a). Высокая степень сохранности кратера Эльгыгытгын и различных типов импактных пород могут служить основанием для дальнейшего изучения условий захвата ударными расплавами растительных остатков и их надежной консервации в стекловатых силикатных породах.

Учитывая вышеизложенное – уникальность находки хорошо сохранившихся растительных остатков в ударнорасплавленных породах достоверной импактной структуры, особенно глобул, их практически полная морфологическая и химическая идентичность с глобулами марсианского метеорита (рис. 2 А, В), изучение описанных растительных остатков приобретает особую значимость не только для геологии и палеонтологии, но и для планетологии и других научных дисциплин, занимающихся вопросами распространения жизни в космическом пространстве.

В связи с этим мы посчитали целесообразным обратить особое внимание на степень достоверности определения концентрации основных химических элементов, а именно углерода и кислорода, в растительных остатках ударнорасплавленных пород кратера Эльгыгытгын.

Как упоминалось выше, при попадании глобулы под электронный зонд ее поверхность растрескивается, локально или полностью в зависимости от режима работы электронного зонда. Она приобретает черепитчатое строение, которое хорошо визуализируется в режиме отраженных электронов. Очевидно, этому способствует металлическое покрытие (в нашем случае сплав платины с палладием): светлые участки поверхности глобулы (чешуйки) сохраняют металлическое покрытие, а сеть трещин на поверхности покрытия его не имеет и представляет собой темную сеть (очень легкая фракция), рис. 2 С.

Момент растрескивания и время, за которое завершается процесс изменения морфологии поверхности, зависят от плотности тока электронного зонда и соответственно от увеличения. При применяемых режимах (ток зонда состав-

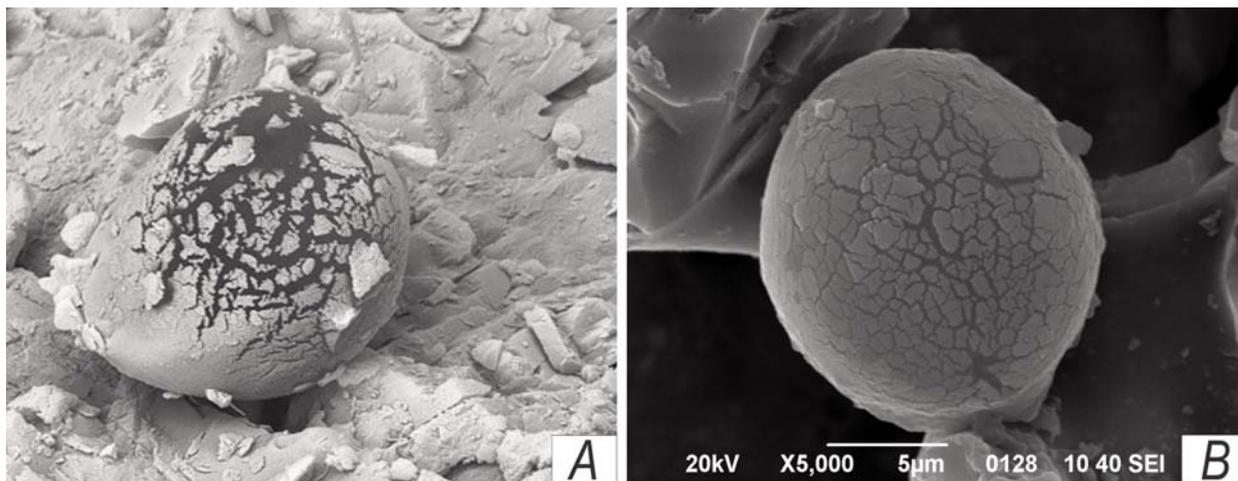


Рис. 2. Електронномікроскопічні знімки: А – глобула з марсіанського метеорита Тиссинт; В – глобула з кратера Ельгыгитгын.

Fig. 2. SEM images: A – a nodule from the Tissint Martian meteorite; B – nodule from the Elgygytyn crater.

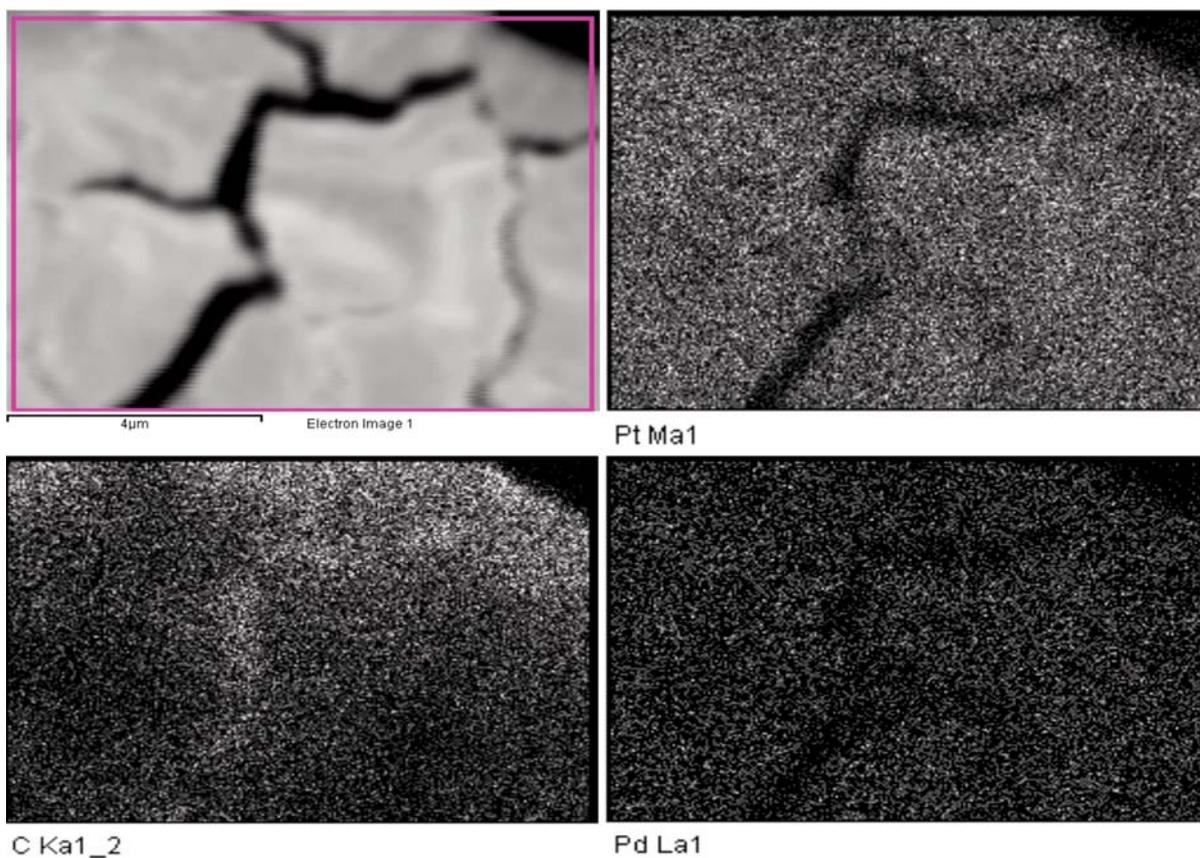


Рис. 2 С. Електронномікроскопічне зображення і рентгеновські карти платини, палладія і вуглецю растрескавшійся поверхні глобули.

Fig. 2 C. SEM image of the nodule cracked surface and platinum, palladium and carbon concentration X-ray maps.

ляет примерно 1 нА, увеличения 2000-3000 крат) время изменения поверхности 10-20 с. Дальнейшее нахождение глобулы под пучком, даже при значительном увеличении плотности тока – ток пучка до 15-20 нА и увеличениях до 15 000-20 000 крат, не приводит к каким-либо изменениям поверхности глобулы (хотя некото-

рого изменения химического состава за счет испарения летучих фракций под пучком исключать нельзя). Это обстоятельство позволило провести измерения состава глобул как ЭДС, так и ВДС спектрометрами и сравнить их результаты.

На рис. 2D представлены результаты измерений образца 1032-3.

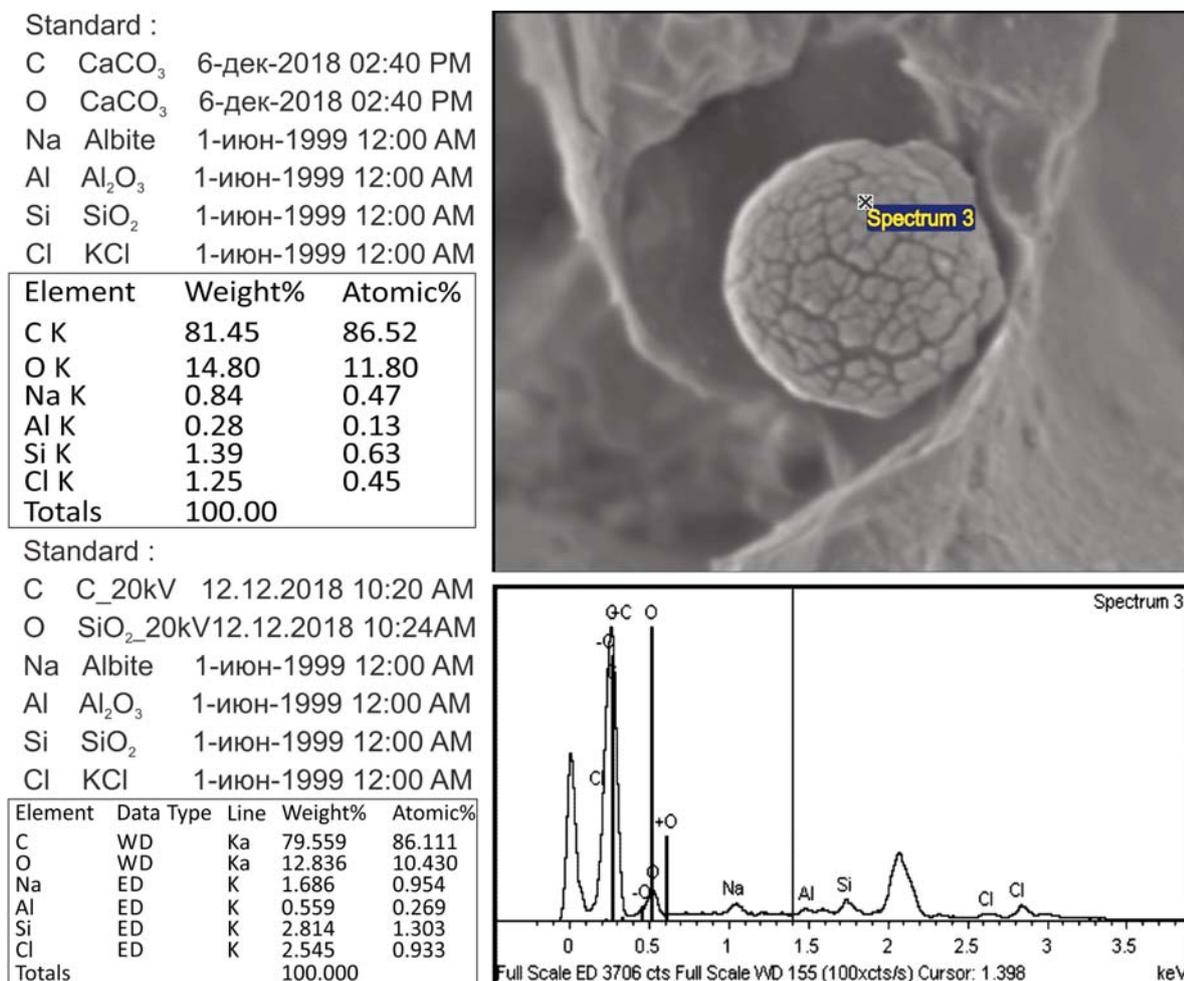


Рис. 2 D. Рентгеновский анализ проведенный ЭДС и ВДС спектрометрами.

Fig. 2 D. X-ray analysis with EDS and WDS spectrometers.

Как показывают проведенные измерения, стандартное отклонение по углероду составляет 0,24 %, а по кислороду – 6,2 %, что, учитывая шероховатую поверхность в зоне измерений, является вполне приемлемым результатом. Измерения проведены в режиме совместного использования ЭДС и ВДС, при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 13-14 нА. В качестве эталона углерода и кислорода для ЭДС спек-

трометра использован обновленный эталон CaCO<sub>3</sub>.

Качественный анализ глобул показывает, что энергия возбуждения основных линий элементов химического состава (Kα для хлора 2,6219) позволяет снизить ускоряющее напряжение до 10 кВ и повысить точность анализа. На рис. 2E приведен полученный результат (при той же точке анализа)

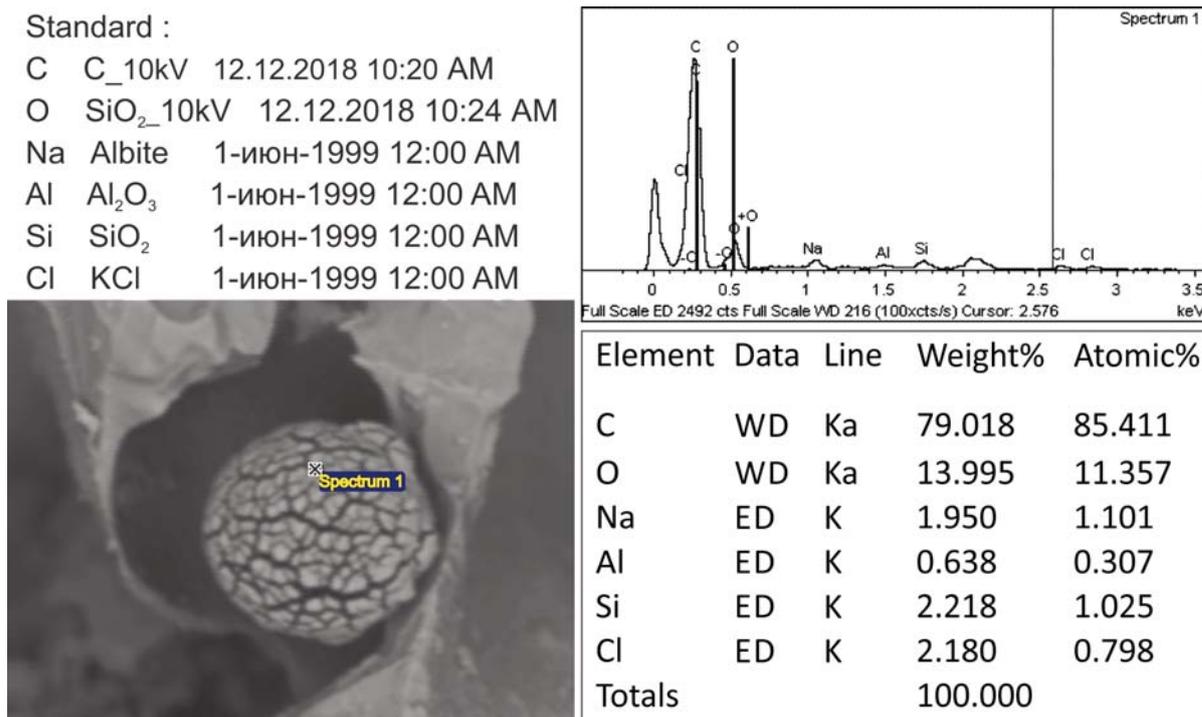


Рис. 2 Е. ЭДС анализ глобулы, проведенный при ускоряющем напряжении 10 кВ.

Fig. 2 E. EDS analysis of the nodule, conducted at an accelerating voltage of 10 kV.

Стандартное отклонение, в сравнении с результатом при ускоряющем напряжении 20 кВ составляет для углерода 0,65 %, а для кислорода 1,9 %. Достаточно большой разброс (в процентном выражении) концентрации примесей, скорее всего, объясняется влиянием матрицы в результате рентгенофлуоресценции и (или) двойного отражения, и в свете поставленной задачи не является критичным.

Таким образом, применяемая нами и описанная выше методика рентгеноспектрального микроанализа углеродсодержащих растительных остатков вполне корректно отражает их химический элементный состав, а описанное выше сопоставление органических глобул в ударнорасплавленных породах кратера Эльгыгытгын с глобулами из метеорита Тиссинт представляет значительный научный интерес.

## ВЫВОДЫ

Основным инструментом проведения рентгеноспектрального элементного химического анализа при исследовании образцов неизвестного состава, особенно многофазных систем, является ЭДС спектрометр. В случае измерения углеродсодержащих фаз (или фаз с другими легкими

элементами) результаты анализа могут содержать недопустимо большие погрешности в концентрации углерода или других легких элементов. Основным способом корректировки этих погрешностей является подбор и использование при ЭДС анализе собственных эталонов, наиболее близких к измеряемому образцу по химическому составу. Подбор такого эталона, т.е. получение предварительной информации о концентрации легких элементов в составе изучаемой фазы, возможен при помощи ВДС спектрометра. Значительные временные затраты на всю процедуру замены эталона для ЭДС анализа являются необходимой платой за проведение корректного анализа углерода.

Статья подготовлена по результатам исследований по проекту «Совершенствование комплексной методики наноседиментологических прецизионных исследований геологических образований посредством электронной микроскопии и лазерной седиментографии», при финансовой поддержке по бюджетной программе НАН Украины КПКВК 6541230 «Поддержка развития приоритетных направлений научных исследований».

## REFERENCES

- Goldstein, J., Newbury, D., Echlin, P., Joy D., Fiori, C., Lifshin, E., 1981. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. In 2 books. Trans. from English. Moscow: Mir, 1984. В 2. 186. (In Russian).
- Gurov E.P., Valter, A.A., Gurova, E.P., Serebrennikov, A.I., 1978. Impact meteorite crater El'gygytyn in Chukotka. *Doklady Akademii Nauk USSR*, vol. 240, no 6, pp. 1407-1410. (In Russian).
- Gurov, E.P., Gurova, E.P., 1991. Geological structure and rock composition of impact structures, Kiev: Naukova Dumka, 160 p. (In Russian).
- Gurov, E.P., Permiakov, V.V., Yamnichenko, A.U., 2019. Preservation of paleoflora in impact melt rocks of the El'gygytyn crater (Chukotka, Russia). *Doklady Akademii Nauk Ukrainy*, vol. 2, pp. 52-60. (In Russian).
- Nekrasov, I.A., Raudonis, P.A., 1963. Meteorite craters. *Priroda*, No 1, pp. 102-104. (In Russian).
- Shniukov, E.F., Aliiev, A.A., Permiakov, V.V., Grechanovskaya E.E.. 2019. Peculiarities of the mud volcano Gizemeidan. *Geologiya i poleznye iskopaemye mirovogo okeana* (in print). (In Russian).
- Dietz, R.S., McHone, J.F., 1976. El'gygytyn: probable world largest meteorite crater. *Geology*, vol. 4, pp. 391-392. (In English).
- Fisher, D.W., Baun, W.L., 1967. *Norelco Reporter*, Vol. 14, 92 p.
- Gurov, E.P., Koeberl, C., 2004. Shocked rocks and impact glasses from the El'gygytyn impact structure, Russia. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 39, p. 1495.
- Gurov, E.P., Permiakov V.V. and Koeberl C., 2019-a. Remnants of paleoflora in impact melt rocks of the El'gygytyn crater (Chukotka, Russia), *Meteoritics & Planetary Science*, DOI: 10.1111/maps.13241.
- Gurov, E.P., Valter, A.A., Gurova, E.P., Kotlovskaya, F.I., 1979. El'gygytyn impact crater, Chukotka: shock metamorphism of volcanic rocks (abstract), Lunar and Planetary Science Conference, vol. 10, pp. 479-481.
- Koeberl, C., Pittarello, L., Reimold, W.U., Raschke, U., Brigham-Grette, J., Melles, M., and Minyuk M., 2013. El'gygytyn impact crater, Chukotka, Arctic Russia: Impact cratering aspects of the 2009 ICDP drilling project. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 48, pp. 1108-1129. (In English).
- Layer, P.V., 2000.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -age of the El'gygytyn event, Chukotka, Russia. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 35, pp. 591-599. (In English).
- Гоулдстейн Дж., Ньюберн Д., Эглин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х кн. Пер. с англ. Москва: Мир, 1984 г. Кн. 2, 186 с.
- Гуров Е.П., Вальтер А.А., Гурова Е.П., Серебренников А.И. Взрывной метеоритный кратер Эльгыгытгын на Чукотке. *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 240, № 6. С. 1407-1410.
- Гуров Е.П., Гурова Е.П. Геологическое строение и вещественный состав пород импактных структур. Киев: Наук. думка, 1991. 160 с.
- Гуров Е.П., Пермяков В.В., Ямниченко А.Ю. Сохранность палеофлоры в ударнорасплавленных породах кратера Эльгыгытгын на Чукотке (Россия). *Доповіді НАН України*. 2019. № 2. С. 52-60.
- Некрасов И.А., Раудонис П.А. Метеоритные кратеры. *Природа*. 1963. № 1. С. 102-104.
- Шнюков Е.Ф., Алиев А.А., Пермяков В.В., Гречановская Е.Е. Своеобразие грязевого вулкана Гызмейдан. Геология и полезные ископаемые Мирового океана. 2019 (В печати)
- Dietz R.S., McHone J.F. El'gygytyn: probable world largest meteorite crater. *Geology*. 1976. Vol. 4. Pp. 391-392.
- Fisher D.W., Baun W.L. (1967). *Norelco Reporter*, Vol.14. 92 p.
- Gurov E.P. and Koeberl C.. Shocked rocks and impact glasses from the El'gygytyn impact structure, Russia. *Meteoritics & Planetary Science* 2004. Vol. 39. P. 1495.
- Gurov E.P., Permiakov V.V. and Koeberl C. Remnants of paleoflora in impact melt rocks of the El'gygytyn crater (Chukotka, Russia). *Meteoritics & Planetary Science*. 2019-a. DOI: 10.1111/maps.13241.
- Gurov E.P., Valter A.A., Gurova E.P., Kotlovskaya F.I. El'gygytyn impact crater, Chukotka: shock metamorphism of volcanic rocks (abstract). Lunar and Planetary Science Conference. 1979. Vol. 10. Pp. 479-481.
- Koeberl C., Pittarello L., Reimold W.U., Raschke U., Brigham-Grette J., Melles M., and Minyuk M. El'gygytyn impact crater, Chukotka, Arctic Russia: Impact cratering aspects of the 2009 ICDP drilling project. *Meteoritics & Planetary Science* 2013. Vol. 48. Pp. 1108-1129.
- Layer P.V.  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -age of the El'gygytyn event, Chukotka, Russia. *Meteoritics & Planetary Science*. 2000. Vol. 35. Pp. 591-599.

Lin, Y., El Goresi, A., Hu, S., Zhang, J., Gillet, P., Xu Y., Hao, J., Miyahara, M., Ouyang Z., Ohtani, E., Xu, L., Yang, W., Feng, L., 2014. NanoSIMS analysis of organic carbon from the Tissint Martian meteorite: Evidence for the past existence of subsurface organic-bearing fluids on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, vol. 49, pp. 2201-2218. (In English).

Osinski, G.R., Schwarcz, H.P., Smith, J.R., Kleindienst, M.R., Hendenmann, M.A., and Churcher, C.S., 2007. Evidence for a ~200–100 ka meteorite impact in the Western Desert of Egypt. *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 253, pp. 378-388. (In English).

Schultz, P.H., Harris, R.S., Clemett, S.J., Thomas-Keprta, K.L., Zárata, M., 2014. Preserved flora and organics in impact melt breccias. *Geology*, vol. 42, pp. 515-518. (In English).

Wallis, J., Wallis, D.H., Wallis, M.K., Wickramasinghe, C., 2014. Molecular carbon as a biomarker in the meteorite Tissint. EPSC2014 session TP4. 1. Portugal, September 2014. (In English).

Lin Y., El Goresi A., Hu S., Zhang J., Gillet P., Xu Y., Hao J., Miyahara M., Ouyang Z., Ohtani E., Xu L., Yang W., Feng L. NanoSIMS analysis of organic carbon from the Tissint Martian meteorite: Evidence for the past existence of subsurface organic-bearing fluids on Mars. *Meteoritics & Planetary Science*. 2014. Vol. 49. Pp. 2201-2218.

Osinski G.R., Schwarcz H.P., Smith J.R., Kleindienst M.R., Hendenmann M.A., and Churcher C.S. Evidence for a ~200–100 ka meteorite impact in the Western Desert of Egypt. *Earth and Planetary Science Letters* 2007. Vol. 253. Pp.378–388.

Schultz P.H., Harris R.S., Clemett S.J., Thomas-Keprta K.L., Zárata M. Preserved flora and organics in impact melt breccias. *Geology* 2014. Vol. 42. Pp. 515–518.

Wallis J., Wallis D.H., Wallis M.K., Wickramasinghe C. 2014. Molecular carbon as a biomarker in the meteorite Tissint. EPSC2014 session TP 4.1. Portugal, September 2014.

Manuscript received September 27, 2019;  
revision accepted November 01, 2019

Інститут геологічних наук НАН України,  
Київ, Україна

## **ЕЛЕКТРОННО-ЗОНДОВИЙ МІКРОАНАЛІЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД**

### **В.В. Пермяков**

Проблемы, которые часто возникают при проведении рентгеноспектрального анализа легких элементов, обуславливаются физикой процесса получения рентгеновского спектра и математическими алгоритмами (системы поправок), используемыми при вычислении концентрации элементов. Поэтому решение этих проблем определяется аппаратурой реализации методик анализа и ее функциональными возможностями. Наиболее сложные ситуации возникают при качественном и количественном анализе пород, имеющих в своем составе углерод. Это связано с тем, что в зоне генерации рентгеновского сигнала происходит полимеризация остаточных масляных паров и появление углеродной пленки на поверхности исследуемого образца. Поэтому при стандартной методике исследования образца неизвестного состава при помощи энергодисперсионного спектрометра пик углерода, как правило, исключается из схемы расчета концентраций элементов, что недопустимо для углеродсодержащих образцов. На примере исследования карбонатов кальция и стронция отработана методика измерения элементного химического состава с использованием системы рентгеноспектрального анализа INCA Energy+, включающей энергодисперсионный и волнодисперсионный спектрометры. Система рентгеноспектрального анализа была применена при исследовании углеродсодержащих нестабильных под электронным зондом образцов – уникальных остатков палеофлоры в ударнорасплавленных породах импактного кратера Эльгыгытгын.

*Ключевые слова:* рентгеноспектральный анализ, карбонаты, остатки палеофлоры.