

УДК 543.427.4:550.4:551.21

СКАНИРУЮЩИЙ СИНХРОТРОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ ДЛЯ ЗАДАЧ ТЕФРОХРОНОЛОГИИ

© 2023 г. А. В. Дарьин^{а, *}, Ф. А. Дарьин^{б, с, **}, Д. С. Сороколетов^б, Я. В. Ракшун^б, Д. Ю. Рогозин^д

^аИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^бИнститут ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

^сЦентр коллективного пользования “Сибирский кольцевой источник фотонов”,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ЦКП “СКИФ”), Новосибирск, 630559 Россия

^дИнститут биофизики СО РАН, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: Darin@ngs.ru

**e-mail: F.A.Darin@inp.nsk.su

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 16.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

На границе Китая и Северной Кореи находится единственный действующий стратовулкан восточной части Азии – Пэктусан (другие названия Байтоушань, Чанбайшань). Он широко известен благодаря одному из крупнейших в историческую эпоху извержений, которое произошло в X веке нашей эры. По шкале вулканической активности событие оценивается на семь баллов – крупнейшее извержение в последнее тысячелетие. Современные исследования показывают, что извержение вулкана Пэктусан произошло поздней осенью–зимой 946 г. н.э. Эта датировка подкрепляется данными, полученными при изучении ледяного керна из Северной Гренландии, в котором были найдены следы вулканического пепла. Был исследован образец керна варвных (годовая слоистость) донных осадков озера Беле (Хакасия). На глубине 860 мм (возраст по подсчету годовых слоев 942 г. н.э. ± 26 лет) обнаружен слой толщиной 2–3 мм, резко отличающийся по цвету и текстуре от остального материала керна. С использованием модуля конфокальной рентгеновской микроскопии был исследован оптический шлиф, содержащий аномальный слой. Проведено 2D-сканирование фокусированным пучком синхротронного излучения диаметром 20 мкм. Внутри слоя обнаружено большое количество микрочастиц с высоким содержанием циркония и иттрия. Обсуждается возможность обнаружения следов извержения вулкана Пэктусан.

Ключевые слова: синхротронное излучение, рентгенофлуоресцентный анализ, тефрохронология.

DOI: 10.31857/S1028096023110092, **EDN:** WMDRTC

ВВЕДЕНИЕ

Метод тефрохронологии основан на том, что каждое вулканическое событие производит пепел с уникальным химическим составом (“отпечаток пальца” – fingerprint). Эксплозивные извержения вулканов выбрасывают огромные объемы тонкодисперсного пепла, который может переноситься на большие расстояния. Таким образом, датированный горизонт тефры будет действовать как отметка времени на любой территории. Тефрохронология предполагает однозначную идентификацию тефры, которая иногда распространяется на расстояния, значительно удаленные от места извержения [1].

Известны примеры идентификации слоев тефры на расстояниях в несколько тысяч километров. На юго-западе России широко распространены пепловый слой дистальных отложений мел-

козернистой тефры с размером зерен 60–170 мкм, в котором преобладают сильно вытянутые фрагменты стеклянных осколков. Химический анализ подтверждает, что этот слой коррелирует с известным слоем пепла Y5 в морских кернах в юго-восточном Средиземноморье. Показано, что частицы пепла были рассеяны на расстояния более 2500 км от источника, находящегося на территории Италии [2]. По химическому составу микрочастиц подтвержден пепел Камчатского вулкана Ксудач KS2, обнаруженный на Шпицбергене на расстоянии около 5000 км от вулкана [3]. Микроскопические слои криптотефры в отложениях со всего мира свидетельствуют о том, что эксплозивные извержения вулканов вызвали выпадение пепла во многих регионах, в нескольких тысячах километров от действующих вулканов.

Чтобы установить надежную корреляцию между слоями тефры, обнаруженными в разных

Таблица 1. Извержения последнего тысячелетия с индексом VEI-7

Вулкан/регион/полушарие	Дата, г. н.э.	Объем выбросов, км ³	Высота колонны, км
Тамбора (Tambora)/Индонезия/Южное	1815	160–213	43
Кувае (Kuwaе)/Вануату/Южное	1452–1453	60–108	–
Самалас (Samalas)/Индонезия/Южное	1257	130–200	–
Пэктусан (Paektu, Baitoushan, Changbais-han, Tianchi)/Корея/Северное	944–947	120	25–36

местах, необходима ее геохимическая характеристика (fingerprint). Традиционно слои тефры определяют геохимически и петрографически аналитическими методами с высоким пространственным разрешением – электронно-зондового микроанализа или масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией [4]. Однако этот процесс разрушительный и трудоемкий, что усложняет использование тефры в качестве изохрон известного возраста, особенно в кернах донных отложений.

Рентгенофлуоресцентный микроскопический анализ (микро-РФА) кернов донных осадков является быстрым, неразрушающим методом, требующим минимальной пробоподготовки [5]. Возможности быстрой и надежной идентификации тефры с помощью микро-РФА-сканеров керна выглядят перспективно. Потенциал использования микро-РФА-сканеров связан также с возможностью определять местонахождение криптитефры, невидимой невооруженным глазом [6]. Применение синхротронного излучения (СИ) вместо рентгеновской трубки для сканирующего микро-РФА значительно улучшает аналитические возможности метода за счет снижения пределов обнаружения и расширения набора определяемых элементов [7].

СИ характеризуется непрерывным спектром, низкой расходимостью, высоким потоком фотонов и линейной поляризацией, что делает его идеальным источником для высокоточного РФА. Современный вариант предлагает элементную визуализацию с высоким пространственным разрешением (от 0.5 до 10 мкм), что позволяет решать многие задачи в науках о жизни, о Земле и окружающей среде, медицинских приложениях, исследованиях археологического и культурного наследия [8, 9].

Поэтому в качестве инструмента, позволяющего проводить поиск *in situ* аэрозольных микрочастиц в донных осадках, был использован сканирующий микро-РФА [10].

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения мощности вулканических извержений наиболее часто используют индекс VEI

(Volcanic Explosivity Index). Это комплексная оценка эксплозивного характера извержения [11], которая связана с объемом тефры, выброшенной из магматического очага в атмосферу. Диапазон индекса VEI – от нуля (объем выбросов менее 10^4 м³) до восьми (объем выбросов 10^{12} м³ и высота столба пепла более 25 км). Шкала логарифмическая от VEI-2 и выше, т.е. увеличение индекса на единицу указывает на извержение в 10 раз более мощное. В последнее тысячелетие известны по крайней мере четыре (табл. 1) самых мощных извержения с индексом VEI-7 [12–14].

Извержение вулкана Пэктусан в X веке – единственное из крупнейших в мире за последнее тысячелетие, произошедшее в северном полушарии. Эксплозивный материал (так называемая тефра Baegdusan-Tomakomai, или B-Tm, – ключевой пласт извержения вулкана Пэктусан) был рассеян на огромной территории, вплоть до Гренландии (примерно 7000 км от вулкана) [15]. При учете объема и глобального характера воздействия выбросов этого вулкана существует высокая вероятность найти его следы в различных местах планеты. Важен выбор депонирующего материала и используемый аналитический инструмент.

В настоящем исследовании депонирующим материалом является донный осадок оз. Беле (Хакасия), содержащий годовые слои (варвы). В кернах Беле-2012 и Беле-2014, полученных в разных частях озера, визуально выделяется темный слой толщиной 3–4 мм (рис. 1а). Датировка темного слоя методом варвохронологии дает оценку возраста в 942 ± 26 г. н.э., что в пределах погрешности совпадает с современными оценками даты извержения Пэктусана. Для проведения исследований был использован оптический шлиф толщиной 20 мкм интервала керна Беле-2014, содержащий темный слой (рис. 1б, в).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Поиск и исследование микрочастиц осуществляли по схеме, ранее использованной для исследования палладиевых частиц в хромитовых рудах комплекса Бушвельд [16]. На начальном этапе проводили одномерное сканирование образцов керна, изготовленных из пропитанных эпоксид-

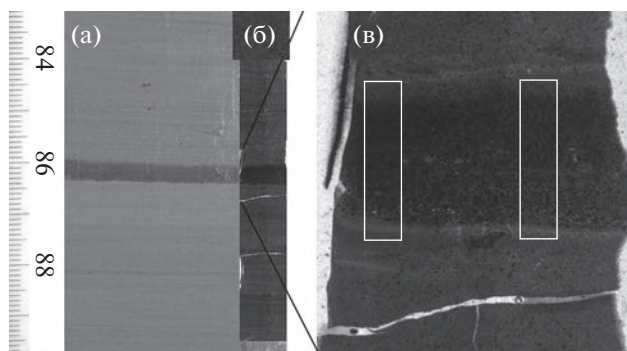


Рис. 1. Донный осадок оз. Беле (Хакасия): а – исходный (влажный) керн Беле-2014, виден темный слой в интервале 860–864 мм, отличный по цвету и толщине от остальных интервалов керна; б – оптический шлиф Б-50, перекрывающий интервал керна 830–895 мм; в – фрагмент шлифа Б-50, прямоугольниками выделены области сканирования методом микро-РФА с возбуждением СИ.

ной смолой твердых препаратов донных осадков по методике [17]. Параметры сканирования: энергия возбуждения 21 кэВ, коллимированный пучок СИ 0.5 мм по высоте керна и 2 мм по ширине, шаг сканирования 0.6 мм. Полученные результаты одномерного сканирования обнаружили в области темного слоя геохимическую аномалию, характеризующуюся повышенными содержаниями циркония и иттрия (рис. 2).

Для поиска и идентификации отдельных микрочастиц внутри исследуемого слоя, отличающихся элементным составом от вмещающей матрицы, был использован блок “Конфокальный рентгеновский микроскоп”, созданный в ИЯФ СО РАН [18, 19]. Для уточнения характеристик геохимической аномалии проводили двумерное сканирование оптического шлифа (Б50, интервал глубин 830–895 мм керна Беле-2014). Исследованы две области с размерами 6.0×1.0 мм, пересекающие маркирующий слой (рис. 1в). Параметры эксперимента: энергия возбуждения 21 кэВ, шаг сканирования внутри ряда 50 и 100 мкм, расстояние между рядами 200 мкм. В эксперименте использована мода частичной расфокусировки пятна возбуждающего излучения размером на образце 50 мкм. Часть результатов представлена на рис. 3.

Для уточнения морфологии и состава отдельных частиц, обнаруженных в расфокусированной моде, было проведено детальное сканирование двух областей внутри аномального слоя с размерами 320×420 и 100×100 мкм. Пятно возбуждающего излучения с энергией 19 кэВ было сфокусировано до 15 мкм. Шаг сканирования по обоим направлениям составлял 20 мкм. Оконтурены две частицы, резко выделяющиеся по содержанию иттрия, циркония и ряду других элементов. Микрочастицы отличаются друг от друга как абсолютным

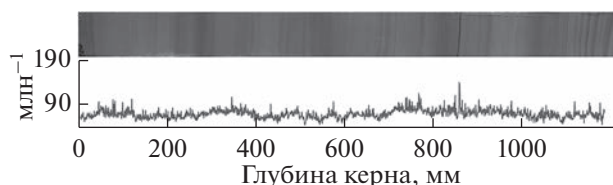


Рис. 2. Распределение содержания циркония по глубине керна Беле-2014 по данным одномерного сканирования с шагом 0.6 мм методом микро-РФА с возбуждением СИ. В интервале 860–865 мм выделяется геохимическая аномалия, совпадающая с маркирующим слоем (темная полоса на фото керна).

содержанием иттрия и циркония, так и локализацией этих элементов. Первая частица – преимущественно циркониевая с “делокализованным” иттрием (рис. 4а). Вторая – с локальным (20×20 мкм) высоким содержанием иттрия и “размазанным” распределением циркония (рис. 4б).

ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическое исследование темного слоя показало структуру, характерную для образования годового слоя – наличие крупноразмерных частиц в нижней части (подошве) и мелкоразмерных частиц в верхушке слоя. Механизм образования таких слоев связан с вбросом терригенного материала с территории водосбора в течение весеннего паводка и летних дождей, быстрым осаждением крупноразмерных, более плотных частиц в осенний период и завершением годового цикла осадкообразования в зимнее время с образованием верхушки слоя, содержащей мелкоразмерные частицы. Можно утверждать, что образование темного слоя связано с кратковременным событием, существенно изменившим внешние условия региона. Количество и состав поступившего материала отличается от соседних интервалов керна, что также свидетельствует о событийном характере образования темного слоя.

Исследуемый слой отличается от соседних интервалов керна не только наличием иттриево-циркониевых микрочастиц, но и общим соотношением Вг/Rb (рис. 3б). В донных осадках содержание брома, как правило, коррелирует с поступлением органического вещества как аллохтонного, так и автохтонного происхождения. Заметное снижение отношения Вг/Rb можно интерпретировать как разовое поступление большого количества материала, обедненного органикой. Источником такого материала может являться аэрозоль – вулканический пепел. Размеры исследованных иттриево-циркониевых микрочастиц составляют величины в диапазоне 20–60 мкм. Это вполне соизмеримо с отмеченными в литературе размерами зерен 60–170 мкм, найденными на расстоянии более 2500 км от источника [2].

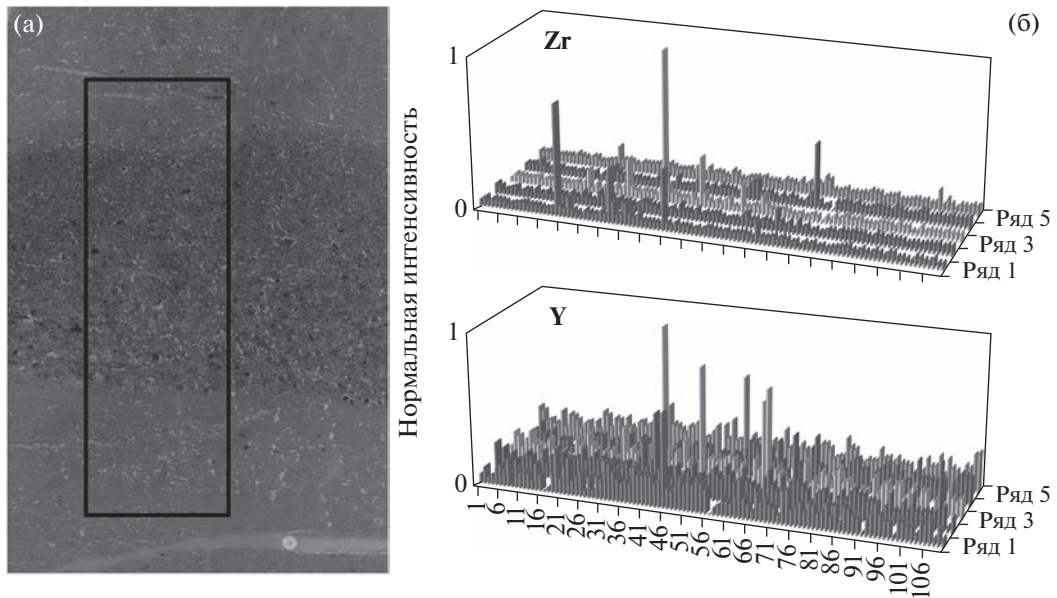


Рис. 3. Фрагмент шлифа Б-50 с выделенной областью сканирования (а) и 2D распределения Zr и Y (5 рядов по 120 точек) (б).

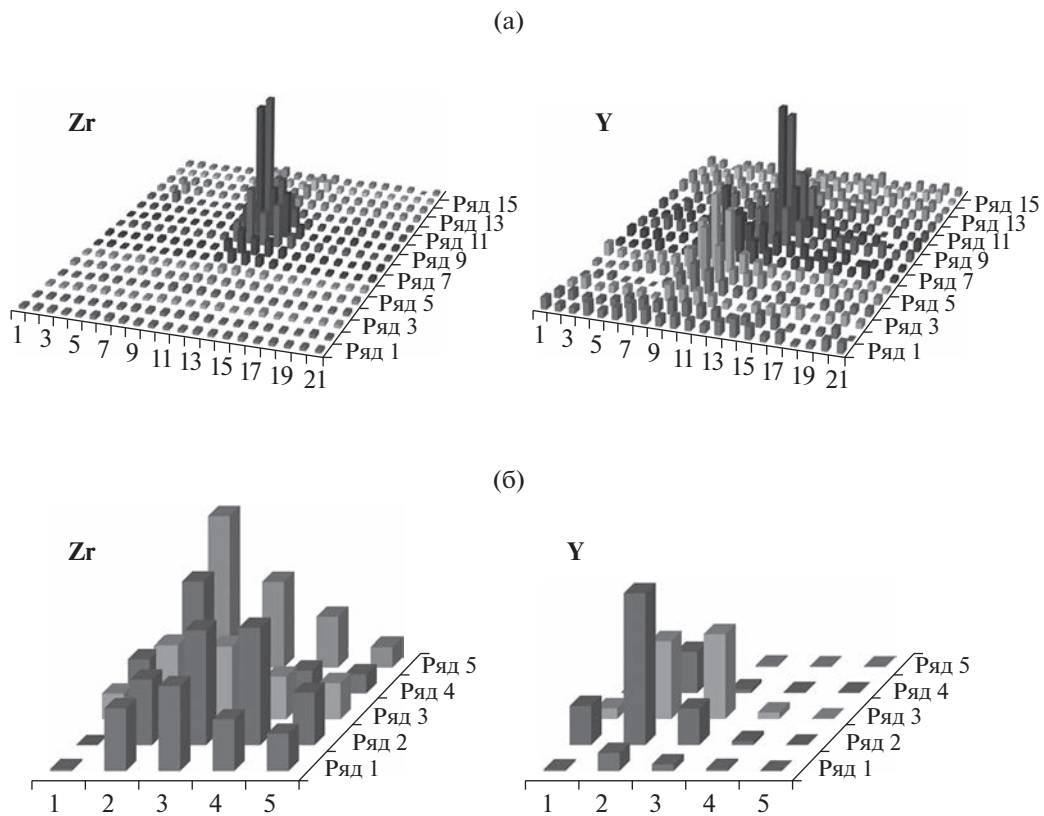


Рис. 4. 2D распределения двух оконтуренных микрочастиц (пятно возбуждающего излучения 15 мкм, шаг 20 мкм по обоим направлениям): а – цирконий-иттриевая частица округлой формы размером 20–30 мкм (наибольшее содержание иттрия совпадает с циркониевым, наблюдается еще одна локальная иттриевая частица размером 40 × 20 мкм); б – циркониевая частица размером 60 × 40 мкм с вкраплением иттриевой частицы диаметром 20–30 мкм.

Поскольку основные исследования тефры В–Тп проводили с выделенными частицами вулканического стекла и определяли в основном оксиды породообразующих элементов [20, 21], полученные в настоящей работе *in situ* данные о составе микрочастиц не позволяют провести однозначное сравнение с пеплом Пэктусана. Но уверенно можно констатировать, что исследуемый аномальный слой в донных осадках озера Беле связан с событием, происшедшим в интервале 916–968 г. н.э., характеризующимся появлением большого количества аэрозольного вещества специфического элементного состава.

ВЫВОДЫ

Использованный метод микро-РФА с возбуждением СИ позволяет обнаруживать *in situ* и выделять отдельные микрочастицы в матрице озерных донных осадков по отличиям в элементном составе. Найденные в керне донных осадков оз. Беле микрочастицы, судя по датировке и составу, могут быть следами крупнейшего извержения вулкана Пэктусан в X веке. Для дальнейших исследований требуется выделить микрочастицы из осадочной матрицы для получения расширенных данных о химическом составе для сравнения с тефрой В–Тп.

Применение микро-РФА с возбуждением СИ для исследования донных осадков в сканирующей моде позволяет обнаруживать слои, отличающиеся элементным составом от основного материала керна и оценивать их на наличие криптотефры. Обнаружение и анализ отдельных микрочастиц может дать информацию о характере химических аномалий и определить необходимость дальнейших исследований. Возможно применение не только для решения задач тефрохронологии, но и для геохимического поиска скрытых рудопоявлений и экологических исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовалось оборудование ЦКП “СЦСТИ” на базе УНУ “Новосибирский ЛСЭ” в ИЯФ СО РАН. Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400214-9) при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-05-50046 “Микромир”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowe D.J.* // Quaternary Geochronology. 2011. V. 6. № 2. P. 107.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.08.003>
2. *Pyle D.M., Ricketts G.D., Margari V., van Andel T.H., Sinitsyn A.A., Praslov N.D., Lisitsyn S.* // Quaternary Sci. Rev. 2006. V. 25. № 21–22. P. 2713.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2006.06.0>

3. *Van der Bilt W.G.M., Lane C.S., Bakke J.* // Quaternary Sci. Rev. 2017. V. 164. P. 230.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.04.0>
4. *Lane C.S., Lowe D.J., Blockley S.P.E., Suzuki T., Smith V.C.* // Quaternary Geochronology. 2017. V. 40. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2017.04.003>
5. *Croudace I.W., Löwemark L., Tjallingii R., Zolitschka B.* // Quaternary Int. 2019. V. 514. P. 5.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2019.04.002>
6. *Kylander M.E., Lind E.M., Wastegård S., Löwemark L.* // Holocene. 2011. V. 22. № 3. P. 371.
<https://doi.org/10.1177/0959683611423688>
7. *Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н.* // Журн. аналитической химии. 1986. Т. 41. № 3. С. 389.
8. *Castillo-Michel H.A., Larue C., Pradas del Real A.E., Cotte M., Sarret G.* // Plant Physiol. Biochem. 2017. V. 110. P. 13.
<https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.018>
9. *Tsuiji K., Nakano K., Takahashi Y., Hayashi K., Ro C.-U.* // X-Ray Spectrom. Anal. Chem. 2011. V. 84. № 2. P. 636.
<https://doi.org/10.1021/ac202871b>
10. *Дарьин А.В., Дарьин Ф.А., Ракишун Я.В., Сороколетов Д.С., Гогин А.А., Сенин Р.А.* // Геодинамика и тектонофизика. 2022. Т. 13. № 2.
<https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2-0581>
11. *Newhall C.G., Self S.* // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. Iss. C2. P. 1231.
<https://doi.org/10.1029/jc087ic02p01231>
12. *Oppenheimer C.* // Progress Phys. Geogr. 2003. V. 27. P. 230.
<https://doi.org/10.1191/0309133303pp379r>
13. *Oppenheimer C., Wacker L., Xu J. et al.* // Quaternary Sci. Rev. 2017. V. 158. P. 164.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.12.024>
14. *Witter J.B., Self S.* // Bull. Volcanol. 2006. V. 69. № 3. P. 301.
<https://doi.org/10.1007/s00445-006-0075-4>
15. *Chen X.-Y., Blockley S.P.E., Tarasov P.E. et al.* // Quaternary Geochronology. 2016. V. 33. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.02.003>
16. *Дарьин Ф.А., Сороколетов Д.С., Ракишун Я.В., Дарьин А.В., Векслер И.В.* // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 34.
<https://doi.org/10.7868/S020735281802005>
17. *Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракишун Я.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 2. С. 204.
<https://doi.org/10.7868/S0367676513020105>
18. *Дарьин Ф.А., Ракишун Я.В., Сороколетов Д.С., Дарьин А.В., Калугин В.М.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 1. С. 86.
<https://doi.org/10.1134/S2079562917010067>
19. *Darin F., Sorokoletov D., Rakshun I., Kriventsov V., Darin A.* // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2299. P. 070001.
<https://doi.org/10.1063/5.0030411>
20. *McLean D., Albert P.G., Nakagawa T. et al.* // Quaternary Sci. Rev. 2018. V. 183. P. 36.
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.12.013>
21. *McLean D., Albert P.G., Nakagawa T., Staff R.A., Suzuki T., Smith V.C.* // Quaternary Sci. Rev. 2016. V. 150.

P. 301.

<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.08.0>

Scanning Synchrotron X-Ray Fluorescence Microanalysis for Tephrochronological Studies

A. V. Darin^{1, *}, F. A. Darin^{2, 3, **}, D. S. Sorokoletov², Ya. V. Rakshun², and D. Yu. Rogozin⁴

¹*VS Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

²*Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090 Russia*

³*Synchrotron Radiation Facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630559 Russia*

⁴*Institute of Biophysics SB RAS, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

**e-mail: Darin@ngs.ru*

***e-mail: F.A.Darin@inp.nsk.su*

On the border of China and North Korea, there is the only active stratovolcano in the eastern part of Asia – Paektusan (other names are Baitoushan, Changbaishan). It is widely known for one of the largest eruptions in the historical era, which occurred in the 10th century AD. On a volcanic activity scale, the event is rated at seven points, this is the largest eruption in the last millennium. Modern research shows that the eruption of the Paektusan volcano occurred in late autumn–winter 946 AD. This dating is supported by data obtained from the study of an ice core from North Greenland, in which traces of volcanic ash were found. At a depth of 860 mm (the age according to the calculation of annual layers is 942 AD ± 26 years), a layer 2–3 mm thick was found, which differed sharply in color and texture from the rest of the core material. Using a module of confocal X-ray microscopy, an optical section containing an anomalous layer was studied. 2D scanning with a focused beam of synchrotron radiation 20 μm in diameter was carried out. A large amount of microparticles with a high content of zirconium and yttrium was found inside the layer. The possibility of finding traces of the eruption of the Paektusan volcano is discussed.

Keywords: synchrotron radiation, X-ray fluorescence analysis, tephrochronology.