

УДК 543.4

МЕТОДИЧЕСКИЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ГОРНЫХ ПОРОД И МЕТЕОРИТОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2019 г. Э. М. Седых¹, *, И. Н. Громьяк¹, К. А. Лоренц¹, А. Я. Скрипник¹, В. П. Колотов¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
119991 Россия, Москва, ул. Косыгина, 19

*E-mail: esedykh@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2018 г.

После доработки 01.10.2018 г.

Принята к публикации 01.10.2018 г.

Исследованы возможности эшелле-спектрометра высокого разрешения ICAP-6500 Duo (Thermo Scientific) для элементного анализа геохимических образцов и внеземного вещества. Изучены особенности определения элементов в хондритовых метеоритах и разработаны соответствующие методики, включая пробоподготовку. Получены результаты определения основных (в том числе фосфора и серы) и примесных элементов в четырех фрагментах хондритовых метеоритов: Каинсаз, Жовтневый хутор, Саратов и Альенде. Данные сопоставлены со средним содержанием элементов в обычных хондритах. Охарактеризован состав имеющегося образца хондритового метеорита Альенде для использования его в качестве внутрилабораторного образца сравнения.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, горные породы, стандартные образцы, метеориты, хондриты, автоклавное разложение, погрешность определения.

DOI: 10.1134/S0044450219040121

Геохимия как наука о химическом составе Земли и внеземного вещества тесно связана с аналитической химией. В настоящее время исследованиям и анализу внеземного вещества уделяется особое внимание в связи с развитием программ по изучению и освоению космического пространства. Одна из главных задач исследователей, определяющих состав геохимических объектов, заключается в разработке методик, которые обеспечивают требуемую точность и правильность, а также высокую производительность при одновременном определении большого числа элементов в пробах переменного состава [1–4]. Аналитические возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) для анализа геохимических объектов существенным образом зависят от используемой аналитической аппаратуры: оптической характеристики спектрометра, конструкции плазменного источника, системы регистрации спектров и уровня математического обеспечения. Все это делает необходимым проведение ряда последовательных исследований для оценки реальных возможностей метода АЭС-ИСП применительно к конкретному аналитическому прибору.

Первые работы по определению макро- и микроэлементов в горных породах в ГЕОХИ РАН проводились на 48-канальном полихроматоре ICAP 9000 Thermo Jarrell-Ash с фиксированными для каждого элемента линиями с радиальным расположением плазменной горелки. Операционное и математическое обеспечение спектрометра базировалось на компьютере “Apple”. Поскольку набор аналитических линий жестко фиксирован, при определении порообразующих, а особенно микроэлементов, в ряде случаев наблюдались систематические погрешности. Несмотря на недостатки первого плазменного спектрометра, внедрение метода АЭС-ИСП в аналитическую практику лаборатории в сочетании с методом атомно-абсорбционной спектроскопии (пламенный и электротермический варианты) позволило расширить круг определяемых элементов и повысить производительность анализа [4].

С целью повышения правильности результатов анализа горных пород проведена существенная модернизация системы регистрации спектров прибора ICAP-9000. Фотоэлектронные умножители заменены многоэлементным анализатором эмиссионных спектров (спектральный диапазон 340–670 нм) [5, 6], который полностью управляется программ-

Таблица 1. Рабочие параметры плазмы

Параметр	Значение
Мощность высокочастотного генератора	1150 Вт
Давление аргона в линии продувки спектрометра	0.65 МПа
Плазмообразующий поток аргона	0.50 л/мин
Транспортирующий поток аргона	0.55 л/мин
Охлаждающий поток аргона	12 л/мин
Наблюдение плазмы	Радиальное (R), аксиальное (A)

ным пакетом АТОМ-3, работающим в среде Windows XP. Модернизация прибора позволила регистрировать полный спектр, выбирать наиболее подходящие для анализа аналитические линии разной интенсивности, свободные от спектральных наложений; изучать форму аналитической линии и ее окрестности. Эти особенности системы регистрации обеспечили существенное повышение правильности результатов анализа [7, 8].

Переход к анализу горных пород и метеоритов на новом плазменном эшелле-спектрометре высокого разрешения ICAP-6500 Duo Thermo Scientific [9] требует проведения некоторых методических исследований, выполненных в данной работе: выбора аналитических линий, а также оптимального интервала концентраций при определении макро- и микроэлементов в условиях аксиального и радиального расположения плазменной горелки, оценки правильности определения элементов при градуировке прибора по водным многоэлементным сертифицированным градуировочным растворам и растворам стандартных образцов (СО) горных пород различного типа после их кислотного разложения; изучения эффективности использования внутреннего стандарта (ВС). Хондритовые метеориты достаточно близки по составу к горным породам, но чрезвычайно неоднородны по минеральному составу. Рассмотрены особенности АЭС-ИСП-анализа хондритовых метеоритов, включая пробоподготовку гетерогенных проб (на примере образцов фрагментов четырех метеоритов) и автоклавный способ их разложения. Для повышения правильности АЭС-ИСП-определения элементов в метеоритах в настоящей работе подготовлен внутрилабораторный образец сравнения на основе вещества метеорита Альенде.

Цель настоящей работы состояла в выборе оптимальных условий АЭС-ИСП-определения макро- и микроэлементов в горных породах на основе использования СО горных пород и последующей разработке АЭС-ИСП-методики анализа хондритовых метеоритов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазменный спектрометр ICAP-6500 Duo.

В этом приборе эмиссионные линии регистрируются высокочувствительным полупроводниковым детектором CID в диапазоне длин волн 166–847 нм. Программа управления прибором и обработки данных iTEVA работает в среде Windows 7, оптический блок прибора термостабилизирован, продувается аргоном, что дает возможность использовать для анализа коротковолновую область спектра (166–200 нм) и, в частности, определять содержание серы и фосфора. В табл. 1 приведены рабочие параметры плазмы, а в табл. 2 – оптимальные длины волн для определения элементов. Система спектрометра ICAP-6500 Duo включает оптику двойного обзора плазмы, имеется возможность регистрации спектра как при аксиальном, так и при радиальном расположении горелки. Низкие пределы обнаружения спектрометра обеспечиваются как высокой чувствительностью детектора во всем спектральном диапазоне, так и самой спектральной схемой эшелле с перекрестной дисперсией, обладающей повышенной светосилой и разрешением.

Объекты исследования. Стандартные образцы горных пород: СДУ-1 (дунит), СТ-2а (трапп), ВСR-2 (Basalt Columbia River), BIR-1 (Icelandic Basalt), ВНВО-2 (Basalt Hawaiian Volcanic Observatory). Образцы хондритовых метеоритов: Каинсаз (№ 15265 КМЕТ РАН), Жовтневый хутор (№ 1358 КМЕТ РАН), Саратов (№ 311 КМЕТ РАН) и Альенде (№ 15035 КМЕТ РАН) из коллекции метеоритов Российской академии наук.

Растворы и реактивы. Исходные градуировочные растворы:

1. Merck ICP-multi-element standard solution IV, содержащий 1 г/л Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn.
2. Merck ICP-multi-element standard solution XVI, содержащий 1 г/л Mo, V, Ti.
3. Merck ICP-multi-element standard solution XVII, содержащий 0.1 г/л циркония.
4. High-Purity standard, содержащий 1 г/л серы.
5. High-Purity standard, содержащий 1 г/л фосфора.

Рабочие градуировочные растворы, содержащие от 0.1 до 10 мг/л определяемых элементов, готовили методом последовательного разбавления 2%-ной HNO_3 исходных градуировочных растворов и CO горных пород после кислотной минерализации. Экспериментально показано, что градуировочные зависимости для определения породообразующих элементов (Al, Ca, Fe, Mg), построенные по водным градуировочным растворам и градуировочным растворам на основе CO , могут отличаться (матричный эффект).

Использовали следующие реактивы: дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72; кислоты HNO_3 (конц., ос. ч., Merck), HCl (конц., ос. ч.), HClO_4 (конц., х. ч., Merck), HF (конц., х. ч., Merck).

Методика разложения анализируемых проб. Горные породы и метеориты разлагали в автоклавном комплексе АНКОН-АТ-2 [10]. Навески проб горных пород, метеоритов (50–100 мг) помещали в тefлоновые вкладыши титановых автоклавов, смачивали бидистиллятом, добавляли 2 мл HF и 0.5 мл HNO_3 , оставляли на 5–6 ч. Содержимое вкладыша упаривали (на плитке) до сухих солей. К остатку приливали 2 мл HF , 0.5 мл HClO_4 , 0.5 мл HNO_3 , автоклавы герметизировали и нагревали, плавно поднимая температуру автоклавов до 240°C , выдерживали пробы при этой температуре в течение 6 ч. Содержимое тefлоновых стаканов упаривали (на плитке) до сухих солей; добавляли 2 мл HCl и 1 мл HNO_3 , вновь упаривали, повторяя эту процедуру еще раз, а затем добавляли 1 мл HCl и 0.5 мл HNO_3 и доводили раствор до кипения. Полученный раствор переносили в калиброванные колбы емк. 50 мл, доводя до метки 2%-ной HNO_3 .

Кроме описанной выше методики, при анализе больших партий горных пород для разложения проб использовали методику [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Правильность результатов анализа геологических образцов контролируют путем анализа CO близкого химического и минералогического состава, и последующего сравнения полученных и аттестованных значений концентраций элементов. Используя разнообразные CO горных пород, выбрали оптимальные условия определения породообразующих элементов, содержание которых в горных породах и метеоритах составляет от 0.1 до 10%.

В табл. 3 приведены результаты определения содержания Fe_2O_3 в CO СДУ-1, полученные при измерении сигналов железа в разных условиях: при разбавлении пробы (от 2 до 40 раз); при градуировке прибора по водным рабочим растворам и растворам стандартных образцов (СТ-2А); при радиальном (R) и аксиальном (А) положениях

Таблица 2. Длины волн аналитических линий определяемых элементов

Элемент	λ , нм
Al	308.2; 369.1 (R)*
Ba	230.4; 455.4
Ca	317.9; 318.1 (R)*
Cd	220.3
Co	228.6; 238.8
Cr	206.5; 283.5; 357.8;
Cu	224.7; 324.7
Fe	259.9; 271.4 (R)*
K	404.7; 766.4; 768.
Li	460.2; 670.7
Mg	279.0; 285.2 (R)*
Mn	257.6; 259.3
Mo	202.0
Na	589.5; 818.3
Ni	221.6; 231.6, 341.4
P	213.6; 214.9
Pb	220.0
S	182.0
Sr	215.2; 407.7; 421.5
Ti	334.9; 336.1
V	292.4
Zn	206.2; 213.8
Zr	339.1

* Радиальный обзор плазмы, остальные линии измерены с использованием аксиального обзора плазмы.

плазменной горелки. Как видно, минимальная погрешность определения 2–5% достигается при разбавлении пробы в 10 раз (навеска 50 мг, объем 50 мл) при радиальном обзоре плазмы и градуировке прибора по CO горной породы (разбавление 2%-ной HNO_3 в 40, 20, 10 и 5 раз).

Оптимальный интервал содержания макрокомпонентов в растворе анализируемой пробы – от 1 до 10 мг/л. В этом интервале отсутствует самопоглощение аналитических линий определяемых элементов. Эти выводы сделаны на основании результатов АЭС-ИСП-определения Al, Ca, Fe и Mg в CO горных пород (BIR-1, BCR-2, BHVO-2).

Одним из возможных приемов повышения точности измерения аналитического сигнала в эмиссионном спектральном анализе является использование внутреннего стандарта. Для выбора ВС используют критерий идентичности процессов формирования аналитического сигнала и ВС, позволяющий компенсировать временной дрейф, неравномерное поступление пробы в источник возбуждения и частично матричный эффект. В ран-

Таблица 3. Результаты определения содержания Fe_2O_3 (%) в стандартном образце горной породы СДУ-1* при разных условиях анализа ($n = 3$, $P = 0.95$)

K**	Градуировка прибора по рабочим водным растворам				Градуировка прибора по рабочим растворам СО СТ-2А после его кислотного разложения			
	А		R		А		R	
	найдено, %	s_r , %	найдено, %	s_r , %	найдено, %	s_r , %	найдено, %	s_r , %
2	7.2	18.7	7.9	10.9	7.9	11.2	8.5	4.3
5	7.7	14.0	7.9	11.4	8.3	6.4	8.5	5.2
10	7.9	10.4	8.0	9.9	8.7	2.0	8.7	2.9
20	8.1	9.2	8.1	9.1	8.9	0.5	8.9	0.6
40	8.2	8.1	8.1	8.6	9.0	1.1	8.9	0.7

* Аттестованное содержание Fe_2O_3 в СО СДУ $18.9 \pm 0.1\%$.

** K – кратность разбавления пробы.

них исследованиях, посвященных использованию ВС при работе с ИСП, отмечено неоднозначное отношение к эффективности такого подхода [3]. Нами сделана попытка оценить возможность использования в качестве ВС таких элементов, как Sc, Y и Cd. Особое внимание уделено кадмию в качестве ВС: выбраны рекомендованные пары аналитических линий определяемых элементов и кадмия [12]. При этом использовали вариант введения поправки $I = I_1/I_2$, где I_1 – интенсивность излучения линии определяемого элемента, I_2 – интенсивность излучения линии элемента – внутреннего стандарта. Эксперимент показал, что использование Cd в качестве ВС при определении элементов в СО ВНВО-2, ВІR-1 (градуировка прибора по водным СО, аксиальное расположение горелки) не приводит к повышению точности измерения аналитических сигналов, а, следовательно, и правильности получаемых результатов. Очевидно, в условиях многоэлементного анализа в плазменном источнике трудно удовлетворить требованию идентичности линий (элемент–ВС), поскольку влияния, связанные с процессами возбуждения индивидуальны для каждого элемента и не компенсируются методом ВС. Градуировка прибора по растворам СО горной породы позволяет определять элементы с минимальной погрешностью.

Высокая чувствительность плазменного спектрометра и использование аксиального режима регистрации плазмы позволяет надежно определять содержание Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Sr, Ti, V, Zn, Zr на уровне 10^{-4} – $10^{-3}\%$ (навеска пробы 100 мг, объем 50 мл) (табл. 4).

В результате проведенных исследований составлена программа одновременного определения макро- и микроэлементов в горных породах. В табл. 4 представлены результаты определения элементов в СО горных пород: ВНВО-2, ВІR-1, ВСR-2 [13]. Анализ большого числа проб горных

пород показал, что погрешность определения породообразующих элементов составляет 3–5%, микроэлементов – 10–15%, что удовлетворяет требованиям к результатам анализа горных пород [14].

Методический подход к анализу горных пород методом АЭС-ИСП применен к анализу хондритовых метеоритов. Ниже представлены особенности анализа метеоритов.

Хондритовые метеориты (хондриты) представляют собой примитивное вещество Солнечной системы, из которого сформировались в том числе Земля и планеты земной группы. Химический состав хондритов используется в космо- и геохимии как показатель степени фракционирования вещества в различных геохимических процессах, что определяет важность его точного определения в образцах внеземного вещества. Хондриты в основном содержат силикаты Mg и Fe (оливин и пироксен) и никелистое железо (5–7 мас. % Ni). Второстепенные минералы хондритов – алюмосиликатное Na–Ca-стекло и моносulfид железа троилит (FeS); типичные редкие соединения – минералы группы шпинели, различные модификации SiO_2 , фосфаты кальция. Для углистых хондритов характерно высокое содержание минералов группы филлосиликатов с химически связанной водой и углерода в виде высокомолекулярных органических соединений, реже графита.

В отличие от земных горных пород, для хондритов характерна значительная неоднородность модального минерального состава. Кроме того, при длительном нахождении в земных условиях химический состав метеоритов изменяется. Поэтому одна из основных задач при определении химического состава метеоритов – это получение для анализа представительной навески из гомогенизированной пробы метеоритного вещества, которая могла бы адекватно характеризовать состав данного метеорита. Общие принципы пробоподготовки хондритовых метеоритов для химическо-

Таблица 4. Результаты определения макро- и микроэлементов в СО горных пород BHVO-2, BIR-1, BCR-2 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ($n = 5$, $P = 0.95$)

Аналит	BHVO-2*		BIR-1**		BCR-2**	
	аттестовано [13]	найдено	аттестовано [13]	найдено	аттестовано [13]	найдено
Содержание, %						
Al ₂ O ₃	13.44 ± 0.06	12.9 ± 0.5	15.51 ± 0.07	15.7 ± 0.4	13.48 ± 0.12	13.3 ± 0.3
CaO	11.40 ± 0.06	11.1 ± 0.3	13.29 ± 0.06	13.1 ± 0.3	7.114 ± 0.075	7.3 ± 0.3
Fe ₂ O ₃	12.39 ± 0.09	11.4 ± 0.4	11.40 ± 0.05	10.7 ± 0.3	13.77 ± 0.19	13.5 ± 0.4
K ₂ O	0.5130 ± 0.0037	0.50 ± 0.02	0.029 ± 0.003	0.030 ± 0.004	1.774 ± 0.019	1.73 ± 0.05
Mg ₂ O	7.257 ± 0.042	7.1 ± 0.2	9.689 ± 0.052	9.7 ± 0.1	3.599 ± 0.044	3.6 ± 0.1
MnO	0.1690 ± 0.0019	0.16 ± 0.01	0.1731 ± 0.0016	0.16 ± 0.01	0.1966 ± 0.003	0.19 ± 0.02
Na ₂ O	2.219 ± 0.048	2.07 ± 0.06	1.832 ± 0.022	1.68 ± 0.06	3.120 ± 0.042	2.97 ± 0.09
P ₂ O ₅	0.2685 ± 0.0050	0.25 ± 0.01	0.0300 ± 0.0043	0.030 ± 0.002	0.3593 ± 0.0095	0.32 ± 0.01
TiO ₂	2.731 ± 0.018	2.5 ± 0.2	0.9587 ± 0.0066	0.92 ± 0.04	2.265 ± 0.024	2.2 ± 0.1
Содержание, мкг/г						
Ba	130.9 ± 1.0	125 ± 2	6.75 ± 0.13	6.3 ± 0.5	683.9 ± 4.7	668 ± 7
Cr	287.2 ± 3.1	259 ± 6	392.9 ± 3.9	350 ± 20	15.85 ± 0.38	16 ± 2
Cu	129.3 ± 7.0	103 ± 4	120.7 ± 1.6	117 ± 3	19.66 ± 0.72	15 ± 6
Li	5	5.0 ± 0.1	3.203 ± 0.069	3.8 ± 0.1	9.13 ± 0.22	10.0 ± 0.2
Ni	119.0 ± 1.4	108 ± 4	168.9 ± 1.9	160 ± 5	12.57 ± 0.30	16 ± 7
S	164 ± 25	160 ± 20	70	85 ± 9	318 ± 94	251 ± 50
Sr	394.1 ± 1.7	370 ± 12	108.6 ± 0.7	107 ± 3	337.4 ± 6.7	340 ± 10
V	318.2 ± 2.3	303 ± 5	320.6 ± 2.9	312 ± 10	417.6 ± 4.5	400 ± 10
Zn	103.9 ± 1	98 ± 5	70.4 ± 1.1	71 ± 5	129.5 ± 1.8	133 ± 10
Zr	171.2 ± 11.3	153 ± 4	14.8 ± 0.22	15.0 ± 0.7	186.5 ± 1.5	176 ± 8

Градуировка прибора: * СО BIR-1, ** СО BHVO-2.

го анализа в значительной степени определяются различной способностью к истиранию у силикатных минералов и металлического железа и рассмотрены в работах [15–17].

В качестве объектов исследования нами использованы хондритовые метеориты разных химических групп, которые имеют относительно большую массу, что позволяет отобрать представительные пробы для проведения серий анализов, и были изучены ранее другими методами: Каинсаз (СОЗ) [18–20], Жовтневый хутор (Н5) [21–23], Са-ратов (L4) [15, 21, 23], Альенде (CV3) [24].

Образцы метеоритов для АЭС-ИСП-анализа представляют собой фрагменты, лишённые коры плавления. Отделённые от основной массы метеориты измельчали в яшмовой ступке под слоем ацетона. Раздавливание и измельчение образца прекращали при возрастании сопротивления истиранию металлических зёрен и сростков металла с силикатами. Частицы металла и металл-силикатных агрегатов извлекали из пробы постоянным магнитом. Оставшийся материал подвергали

дальнейшему истиранию. Затем в пробу возвращали магнитную фракцию, пробу перемешивали и высушивали. Следует отметить, что при отборе навески для последующего кислотного разложения метеорита существует некоторая вероятность, что количество крупных металлических частиц, и, следовательно, взятой навески, окажется непредставительным.

Кислотное разложение подготовленных проб метеоритов (навески 50–250 мг) проводили в титановых автоклавах согласно описанной выше методике. В отличие от горных пород, время выдерживания проб в автоклавах при 240°C увеличили до 8 ч. Это обеспечивает полное окисление углеродистого вещества; перевод сульфидов в растворимые сульфаты.

Макро- и микроэлементы в метеоритах определяли методом АЭС-ИСП по программе, составленной для определения элементов в горных породах. Градуировку прибора осуществляли по стандартным водным растворам элементов. Одновременно с пробами метеоритов анализировали

Таблица 5. Сопоставление результатов определения содержаний элементов в хондритовых метеоритах Каинсаз, Саратов, Жовтневый хутор методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ($n = 3$, $P = 0.95$) с их средними содержаниями в соответствующих химических группах хондритов

Элемент	Каинсаз (CO ₃)	CO-хондриты (данные [15, 19], $N = 10$)	Жовтневый хутор (H6)	H-хондриты (данные [15, 23], $N = 22$)	Саратов (L4)	L-хондриты (данные [23], $N = 20$)
Содержание, мг/г						
Al	13.7 ± 0.6	14.3 ± 0.5	12 ± 1	11.4 ± 0.3	12 ± 1	12.1 ± 0.2
Ca	15.4 ± 0.7	15.9 ± 0.6	12.1 ± 0.6	12.5 ± 0.4	12.9 ± 0.9	12.9 ± 0.4
Mg	141 ± 3	145 ± 5	143 ± 2	142 ± 2	148 ± 5	149 ± 2
K	0.5 ± 0.1	0.33 ± 0.04	1.0 ± 0.1	0.78 ± 0.36	1.0 ± 0.1	0.84 ± 0.07
Na	4.5 ± 0.1	4.15 ± 0.08	7.0 ± 0.4	6.26 ± 0.18	7.0 ± 0.1	6.89 ± 0.38
Fe	237 ± 16	246 ± 10	217 ± 13	271 ± 7	203 ± 11	216 ± 6
P	1.0 ± 0.2	0.96 ± 0.07	0.99 ± 0.2	1.16 ± 0.17	1.0 ± 0.2	0.99 ± 0.2
Ti	0.72 ± 0.08	0.75 ± 0.06	0.58 ± 0.01	0.7 ± 0.07	0.6 ± 0.1	0.74 ± 0.08
Mn	1.7 ± 0.1	1.65 ± 0.05	2.6 ± 0.3	2.32 ± 0.06	2.7 ± 0.2	2.56 ± 0.07
Cr	3.4 ± 0.4	3.55 ± 0.16	3.7 ± 0.5	3.67 ± 0.13	3.5 ± 0.3	3.79 ± 0.1
S	13 ± 1	19 ± 9.5	13.3 ± 0.4	19 ± 2	13.5 ± 0.8	20.7 ± 3.1
Co	0.68 ± 0.04	0.69 ± 0.03	0.58 ± 0.03	0.83 ± 0.46	0.6 ± 0.1	0.59 ± 0.05
Ni	14 ± 1	14 ± 1	13 ± 1	16.3 ± 0.5	11 ± 2	12.2 ± 0.6
Содержание, мкг/г						
Cu	108 ± 7	125	67 ± 6	82	65 ± 6	90
Sr	12 ± 2	12.7	11 ± 2	10	9.9 ± 0.5	11
V	70 ± 3	92 ± 3	59 ± 13	74 ± 2	60 ± 11	77 ± 2
Zn	84 ± 5	100 ± 5	44 ± 14	46 ± 4	57 ± 7	51 ± 5

Примечание: N – число проанализированных образцов.

ли CO горных пород (BHVO-2, BIR-1, BCR-2), корректируя полученные данные для метеоритов.

В табл. 5 приведены результаты АЭС-ИСП-определения содержаний макро- и микроэлементов в хондритовых метеоритах Каинсаз, Жовтневый хутор, Саратов. Полученные результаты сопоставлены с содержанием этих же элементов в соответствующих химических группах обычных хондритов. Приведенные в табл. 5 сведения о средних содержаниях исследуемых элементов в различных химических группах хондритов являются обобщением результатов, полученных в основном методом классического химического анализа, а также методами нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного и атомно-абсорбционного анализа [17, 24, 25]. Результаты АЭС-ИСП-анализа показывают, что содержания элементов в пробах метеоритов, полученные с применением разработанной методики, согласуются с содержаниями в соответствующих химических группах метеоритов.

Необходимо отметить, что в настоящее время установлено большое количество химических групп метеоритов, данные о среднем химическом составе которых постепенно обновляются и рас-

ширяются с применением методов АЭС-ИСП, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой [19, 26–28]. Эти данные в целом покрывают разброс содержаний элементов, который возможен в метеоритах в силу их естественной неоднородности, являются базовым источником информации о космической распространенности элементов и используются как справочные данные.

Сравнение полученных результатов АЭС-ИСП-анализа показывает, что практически для всех элементов найденные содержания находятся в установленных интервалах концентраций. Исключение составляет сера. Вероятно, в процессе разложения метеоритов (на стадии отгонки кислот) сера может теряться в виде летучих соединений. Для определения содержания серы в хондритах следует использовать также и другие независимые методы, например, метод высокотемпературного сжигания образца в токе кислорода с последующим определением SO₂ методом инфракрасной спектроскопии (например, используя ЛЕСО-анализаторы) [29].

Отсутствие CO хондритовых метеоритов существенно затрудняет оценку правильности получа-

Таблица 6. Результаты определения макро- и микроэлементов при разложении образцов разной массы метеорита Альенде ($n = 2$, $P = 0.95$)

Аналит	Навеска метеорита, мг					Среднее содержание	Данные [15, 24]
	50	100	150	200	250		
Содержание, %							
Al ₂ O ₃	2.68	2.69	2.69	2.72	2.82	2.72 ± 0.07	3.18–3.6
CaO	2.12	2.10	2.06	2.08	2.14	2.10 ± 0.04	2.5–2.7
Cr ₂ O ₃	0.86	0.86	0.85	0.72	0.90	0.8 ± 0.1	0.44–0.55
Fe ₂ O ₃	30	30	30	30	31	30 ± 1	31
K ₂ O	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05 ± 0.01	0.03–0.05
MgO	24.0	24.0	24.0	24.0	25.0	24.0 ± 0.5	23.0–26.0
MnO	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.18 ± 0.01	0.12–0.21
Na ₂ O	0.37	0.62	0.54	0.57	0.55	0.5 ± 0.1	0.43–0.48
P ₂ O ₅	0.23	0.37	0.23	0.23	0.26	0.27 ± 0.07	0.21–0.25
TiO ₂	0.10	0.09	0.13	0.12	0.12	0.11 ± 0.02	0.16
Содержание, мг/кг							
Ba	9	7	7	7	8	8 ± 1	3–12
Co	613	613	591	599	614	606 ± 13	557–749
Cu	80	82	81	78	87	81 ± 4	97–151
Ni	12500	12400	12000	12100	12400	12300 ± 300	12700–14700
S	1.8	1.8	1.6	1.7	1.7	1.7 ± 0.1	2.09
Sr	13.0	13.0	13.0	13.0	14.0	13.0 ± 0.4	10–27
V	78	85	75	74	75	77 ± 6	73–120
Zn	89	96	94	95	98	94 ± 5	77–130
Zr	7	7	5	5	5	6 ± 2	6–51

емых результатов анализа. В настоящее время химический состав метеорита Альенде охарактеризован наиболее тщательно. Относительно большое количество выпавшего метеорита позволяет использовать его в качестве образца сравнения, химический состав которого тщательно охарактеризован Смитсоновским институтом (Вашингтон, США) [24]. Практически все современные исследования валового состава метеоритов сопровождаются анализом образца Альенде [17].

В ГЕОХИ РАН фрагмент образца метеорита Альенде № 15035 КМЕТ массой 11.528 г был тщательно гомогенизирован по методике, описанной выше. В табл. 6 приведены результаты АЭС-ИСП-определения макро- и микроэлементов, полученные при разложении навесок метеорита массой 50, 100, 150, 200, 250 мг. Относительно хорошая сходимости результатов определения макро- и микроэлементов (s_r не превышает 1%) свидетельствует об однородности измельченной и растертой пробы метеорита. Таким образом, высокая степень однородности химического состава образца метеорита Альенде позволяет использовать его при дальнейших исследованиях для внут-

реннего контроля правильности получаемых результатов анализа как хондритовых метеоритов, так и образцов внеземного вещества других типов.

Сравнение полученных нами результатов анализа с литературными данными показывает, что найденные содержания К, Mg, Mn, Ti, Co, Li, S, Zn, Zr в некоторых пробах лежат в интервалах, установленных для этого метеорита и для группы CV-хондритов, и средние содержания в проанализированном образце незначительно отличаются от средних содержаний в веществе метеорита Альенде и CV-хондритах (табл. 6). Однако содержания Ca, Al, Fe, Ni, Na, P и V в пробах из образца метеорита Альенде несколько отличаются от значений, приведенных в литературе. Прежде всего, необходимо отметить, что метеорит Альенде выпал в виде дождя в количестве тысяч фрагментов общей массой около двух тонн. Данные [17, 25] представляют собой результат анализа одного конкретного образца метеорита Альенде, который (образец) был выбран для детального исследования и дальнейшего использования в качестве стандарта.

В коллекции метеоритов РАН находится другой образец этого метеорита, который не может точно соответствовать по составу опубликованному стандарту вследствие естественной неоднородности метеоритного вещества. Наблюдаемые отклонения наших результатов от литературных данных, вероятнее всего, отражают гетерогенность распределения минеральных фаз в метеорите. Так, например, пониженные по сравнению с литературными данными содержания алюминия и кальция могут быть связаны с меньшим содержанием в исследованном образце кальций-алюминиевых тугоплавких включений (состоящих из силикатов и алюминатов Са). С этими же включениями ассоциирует, например, ванадий, содержание которого в проанализированных пробах также несколько ниже приведенного в литературе. Повышенная концентрация хрома может быть признаком высокого содержания хромовой шпинели в образце. Среднее содержание никеля в проанализированных пробах ниже приведенного в литературе на 3.15%. Однако во всех пробах содержание никеля коррелирует с содержанием кобальта и отношение Ni/Co остается постоянным, равным 20.3, что является типичной для хондритов величиной, характерной для отношения этих элементов в низконикелевом метеоритном железе. Кроме того, концентрации никеля отличаются от средней приведенной в литературе практически так же, как и железа (9 и 11% соответственно). Можно предположить, что пониженное содержание никеля отражает пониженное содержание никелистого железа в образце, из которого были взяты навески для анализа. Аналогично, по-видимому, можно объяснить и пониженное содержание меди, которая в хондритах ассоциирует с металлической фазой. Полученные интервалы концентраций натрия и фосфора перекрываются с литературными данными. Однако отклонения средних концентраций натрия и фосфора, не превышающие +15% от средней приведенной в литературе, не имеют однозначной интерпретации. Следует отметить, что содержание серы в пробах метеорита Альенде соответствует литературным данным, а в пробах обыкновенных хондритов, подвергавшихся магнитной сепарации, сильно занижено (см выше).

Таким образом, корреляции концентраций ряда элементов свидетельствуют о том, что найденные нами видимые отклонения в химическом составе метеорита Альенде не являются результатом ошибочных измерений, а действительно отражают различия в химическом составе нашего образца и образца USN3529. При этом каждый из образцов имеет весьма однородный химический состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой М.: Недра, 1988. С. 385. (Thomson M., Walsh J.N. A handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. London: Blackie&Son Ltd., 1983. 173 p.)
2. Аношин Г.Н. Аналитические методы в геологии и геохимии: от прошлого к настоящему. Химический анализ в геологии и геохимии. Новосибирск: академическое изд-во "Гео", 2016. С. 9.
3. Гулько Н.И., Пантелеева Е.Ю. Индукционная плазма в спектрохимическом анализе геологических материалов. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе / Сборник научных трудов. Л.: Наука, 1987. С. 199.
4. Тихомирова Э.И., Гулько Н.И., Седых Э.М. Анализ горных пород методом атомно-эмиссионного спектрального анализа. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 3. С. 578. (Tikhomirova E.I., Gulko N.I., Sedych E.M. Analysis of rocks by ICP AES method // J. Analyt. Chem. 1991. V.46. №3. P. 578.)
5. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спец. выпуск. С. 7.
6. Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В. Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа — пакет "Атом" // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спец. выпуск. С. 8.
7. Старшинова Н.П., Седых Э.М. Использование многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС для расширения аналитических возможностей плазменного спектрометра ICAP-9000 // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Спец. выпуск. С. 61.
8. Starshnova N.P., Sedych E.M., Barsukova L.D., Nazarov M.A., Popov V.I. Determination of elements in aerolites / ICAS-2006 International Congresson Analytical Sciences. М. 2006. Book of Abstracts 2-P6. P. 37.
9. Громьяк И.Н., Седых Э.М., Колотов В.П. К вопросу точности определения макроэлементов в горных породах методом АЭС-ИСП / Тез. докл. II Всерос. конф. по аналит. спектроскопии. Краснодар, 2015. С. 94.
10. Орлова В.А. Дис. ... докт. хим. наук. М.: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2001. 313 с.
11. Методика количественного химического анализа НСАМ № 499 — АЭС/МС "Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами" М.: ВИМС, 2015.
12. Бухбиндер Г.Л., Аношин Г.Н. Использование атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для анализа геологических материалов / Химический анализ в геологии и геохимии. Новосибирск: Академическое изд-во "Гео", 2016. С. 318.

13. Max Planck Institute Geological and Environmental Reference Materials Data Base <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de> (24.09.2018).
14. ОСТ 41-08-214-04 М.: ВИМС, 2004.
15. *Jarosewich E.* Chemical analyses of meteorites – A compilation of stony and iron meteorite analyses // *Meteoritics*. 1990. V. 25. P. 323.
16. *Дьяконова М.И., Харитонова В.Я., Явнель А.А.* Химический состав метеоритов. М.: Наука, 1979. С. 68.
17. *Barrat J.A., Zanda B., Moynier F., Bollinger C., Liorzou C., Bayon G.* Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn isotopes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2012. V. 81. P. 79.
18. *Дьяконова М.И.* Химический состав семи каменных метеоритов коллекции метеоритов Комитета по метеоритам АН СССР // *Метеоритика*. 1964. № 30. С. 129.
19. *Kallemeyn G.W., Wasson J.T.* The compositional classification of chondrites. I – The carbonaceous chondrite groups // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. P. 1217.
20. *Moore C.B., Brown H.* Barium in Stony meteorites. // *J. Geophys. Res.* 1969. V. 68. № 14. P. 4293.
21. *Заварицкий А.Н., Кваша Л.Г.* Метеориты СССР. Коллекция академии наук СССР. М.: Издательство Академии наук СССР, 1952. 246 с.
22. *Дьяконова М.И., Харитонова В.Я.* Результаты химического анализа некоторых каменных и железных метеоритов коллекции АН СССР // *Метеоритика*. 1960. № 18. С. 48.
23. *Kallemeyn G.W., Rubin A.E., Wang D., Wasson J.T.* Ordinary chondrites – Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 2747.
24. *Jarosewich E., Clarke R.S., Barrows J.N.* The Allende meteorite reference sample / *Smithsonian Contributions of the Earth Sciences*. 1987. № 27. P. 1.
25. *Mcsween H.Y., Jr.* Petrographic variations among carbonaceous chondrites of the Vigarano type // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1977. V. 41. P. 1777.
26. *Ahrens L.H., Willis J.P., Erlank A.J.* The chemical composition of Kainsaz and Efremovka // *Meteoritics* 1973. № 8. P. 133.
27. *Tagle E., Berlin J.* A database of chondrite analyses including platinum group elements, Ni, Co, Au, and Cr: Implications for the identification of chondritic projectiles // *Meteorit. Planet. Sci.* 2008. V. 43. № 3. P. 541.
28. *Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С.* Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск // *Геохимия*. 2013. № 7. С. 580. (*Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A., Kubrakova I.V., Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alexeev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S.* Analytical results for the material of the Chelyabinsk meteorite // *Geochem. Int.* 2013. V. 51. № 7. P. 522.)
29. *Amirault F., Burnham O.M.* Carbon and sulphur analysis in geological samples by combustion-infrared: Verifying method capabilities on new instrumentation summary of field work and other activities / *Ontario Geological Survey*. 2008. Open File Report 6290. P. 43.