

УДК 543.422.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ ПО ЭМИССИОННЫМ ЛИНИЯМ К-СЕРИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРА

В.М. Чубаров*, А.Л. Финкельштейн*, Л.З. Гранина**

* *Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.*

** *Лимнологический институт СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3
master-17@rambler.ru*

Поступила в редакцию 9 апреля 2010 г.

Исследована возможность одновременного определения содержания железа и марганца, а также оценки отношений концентраций $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}})$ и $C(\text{MnO}_2)/C(\text{MnO}_{\text{общ}})$ по К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра в железомарганцевых конкрециях. Измерения выполнены на спектрометре *S4 Pioneer*. Относительное стандартное отклонение определения содержания общего марганца составило 1.1 %, общего железа – 3.9 %. В качестве аналитического сигнала при определении валентного состояния железа и марганца использовали отношение интенсивностей линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$. Стандартное отклонение определения отношения $C(\text{MnO}_2)/C(\text{MnO}_{\text{общ}})$ для выборки стандартных образцов железомарганцевых конкреций составило 0.03 для величины отношения 1.16-1.23. Относительное стандартное отклонение определения содержания MnO_2 составило 1.8 % для диапазона содержания MnO_2 24.30-40.80 мас. %. Стандартное отклонение определения отношения $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}})$ для выборки образцов минералов и оксидов железа составило 0.07. Оценка валентного состояния подтвердила, что железо и марганец в образцах железомарганцевых конкреций содержится преимущественно в окисленном состоянии (Fe^{3+} и Mn^{4+}). Преимуществами метода РФА являются низкие затраты на пробоподготовку и возможность одновременного определения содержания железа и марганца.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, железомарганцевые конкреции, валентное состояние железа, валентное состояние марганца.

Чубаров Виктор Маратович – аспирант ИГХ СО РАН.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, влияние химической связи на рентгеновские спектры.

Автор 2 публикаций.

Финкельштейн Александр Львович – заведующий лабораторией рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН, доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, анализ вещества в геохимии, анализ объектов окружающей среды

Автор более 90 публикаций.

Гранина Либа Заламановна – старший научный сотрудник Лимнологического института СО РАН, доктор геолого-минералогических наук.

Область научных интересов: лимнология, геохимия донных осадков, процессы седиментогенеза и раннего диагенеза, охрана окружающей среды

Автор около 160 публикаций.

Введение

Сведения о валентном состоянии железа и марганца в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) важны с точки зрения их минералогии и способности поглощения ими следовых элементов [1]. Вариации в степени окисления марганца

связаны с возможностью образования марганцем в водной среде смешанно-валентных комбинаций в широком диапазоне стехиометрических соотношений между Mn^{2+} и Mn^{4+} [2]. В океанских конкрециях степень окисления марганца является важным и чувствительным показателем условий среды их формирования:

чем более окислительной является среда, тем более окислены формирующиеся гидроксиды марганца. Они образуют наиболее ценные ЖМК с максимальной степенью окисления, близкой к MnO_2 , обогащенные малыми элементами. Однако в них всегда отмечается некоторый дефицит кислорода, свидетельствующий о наличии Mn^{2+} . Например, в глубоководных морских осадках степень окисления марганца n в гидроксиде составляет от 3.3 до 3.9 [3], а увеличение содержания ионов Mn^{2+} в растворе существенно снижает степень окисления гидроксида [4].

Определение валентного состояния железа и марганца проводят обычно методами мокрой химии [4, 5], однако при этом возникает ряд трудностей. Высокие содержания марганца мешают определению концентрации FeO , а методики определения содержания MnO_2 трудоемки. Для определения соотношения концентраций Mn^{2+}/Mn^{3+} и Fe^{2+}/Fe^{3+} в минералах и оксидных системах используют методы рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа [6-8], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [9] и рентгеновской абсорбционной спектроскопии [10].

Преимуществами рентгенофлуоресцентного метода анализа (РФА) при определении железа и марганца в ЖМК являются одновременное определение основных породообразующих и примесных элементов [11, 12], а также сравнительно низкие затраты на подготовку пробы по сравнению с методами мокрой химии [13], атомной абсорбции [14] и другими аналитическими методами [15].

Влияние химической связи на интенсивность линий спектра железа и соседних элементов проявляется для сравнительно слабых спутников $K\beta$ -линии железа [16] и марганца [17, 18], обусловленных переходами электронов из состояния в валентной M -оболочке на внутренние K -оболочки атома. Таким образом, K -серия рентгеновского эмиссионного спектра может быть использована для определения валентного состояния этих элементов [19, 20]. Было показано [21, 22], что для определения валентного состояния железа в образцах горных пород и железных руд целесообразно использовать отношение интенсивностей линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ при измерении в пике линии в первом порядке отражения. В ряде работ [23, 24] для определения валентного состояния железа и марганца по рентгеновским спектрам использовали также интенсивность линии $K\beta'$, однако серийные спектрометры имеют недостаточное разрешение для отдельного измерения $K\beta'$ - и $K\beta_{1,3}$ -линий. В настоящей работе предпринята попытка определения валентного состояния марганца и железа в ЖМК по отношению ин-

тенсивностей линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ рентгеновского флуоресцентного спектра.

Объект исследования

Для исследования были выбраны стандартные образцы (СО) ЖМК СДО-4 (ГСО ООПЕ601), СДО-5 (ГСО ООПЕ602), СДО-6 (ГСО ООПЕ603), СДО-7 (ГСО ООПЕ604) и образец конкреции GeoPT-23а, который исследовали в рамках программы тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [25], а также два образца ЖМК озера Байкал. Образец № 1 представляет собой массивную (толщиной до 10 см) хрупкую слоистую корку, отобранную на южном склоне Большого Ушканьего острова (Северный Байкал), в которой чередуются бурые марганцевые и рыжие железистые прослои. Образец № 2 – тонкая слоистая корка вокруг гальки с Муринской банки (Южный Байкал).

Минеральный состав СО представлен минералами, содержащими железо (гематит, ильменит, магнетит, гётит) и марганец (асболан, вернадит, тодорокит, бузерит, бернессит) в основном в оксидном и гидроксидном состоянии. Присутствуют также примеси силикатных минералов (амфибол, плагиоклаз и др.).

Методика проведения эксперимента и полученные результаты

Качественный минеральный состав образцов ЖМК озера Байкал исследовали методом рентгеновской порошковой дифрактометрии. Остальные измерения выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре *S4 Pioneer* (Bruker AXS, Германия), который имеет рентгенооптическую схему по Соллеру. Излучение регистрируется сцинтилляционным счетчиком. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с анодом из Rh. Излучатели для РФА готовили прессованием порошков на подложке из борной кислоты. В табл. 1 приведены выбранные условия измерения аналитических линий марганца и железа.

Минеральный состав образцов ЖМК озера Байкал. Основными железосодержащими минералами, обнаруженными в образцах, являются магнетит и гётит, а марганецсодержащими – родохрозит и гидроксиды (тодорокит, бузерит и др.). Также присутствуют небольшие количества сидерита, каолинита, хлорита и пирита, что согласуется с литературными данными [26, 27]. В придонной воде Байкала концентрация кислорода не бывает ниже 9 мг/л, поэтому можно ожидать, что в образующихся в такой среде ЖМК железо и марганец должны иметь высокую степень окисления.

Определение влаги (H_2O). Содержание влаги в образцах ЖМК достигает 18.0 мас. %,

Таблица 1

Условия измерения и интенсивности характеристических линий железа и марганца

Линия / переход	Энергия (кэВ) / длина волны (Å)	Монохроматор / коллиматор	Напряжение (кВ) / ток (мА) рентгеновской трубки	Скорость счета на образце СДО-4, кимп/сек
Mn $K\beta_{2,5}$ / $K-M_4, M_5$	7.108 / 1.742	LiF (200) / 0.12°	50 / 50	0.29
Mn $K\beta_{1,3}$ / $K-M_2, M_3$	7.058 / 1.755	LiF (200) / 0.12°	50 / 50	9.14
Fe $K\beta_{2,5}$ / $K-M_4, M_5$	6.535 / 1.896	LiF (220) / 0.12°	50 / 40	0.30
Fe $K\beta_{1,3}$ / $K-M_2, M_3$	6.490 / 1.934	LiF (220) / 0.12°	50 / 40	12.27
Fe $K\alpha_{1,2}$ / $K-L_2, L_3$	6.403 / 1.936	LiF (220) / 0.12°	50 / 40	39.2
Mn $K\alpha_{1,2}$ / $K-L_2, L_3$	5.892 / 2.102	LiF (220) / 0.12°	50 / 40	56.8

они гигроскопичны на воздухе и это необходимо учитывать при определении содержания общего марганца и железа. Для определения влаги в образцах ЖМК озера Байкал и образце ГеоРТ-23а навески образцов просушивали при 130 °С в течение 6 часов. Содержание H_2O составило 1.91 мас. % для образца № 1, 1.93 мас. % для образца № 2 и 4.08 мас. % для образца ГеоРТ-23а. Содержания влаги в СО ЖМК в основном согласуются с данными, рекомендуемыми в свидетельстве на стандартные образцы.

Определение содержания общего марганца. Для получения градуировочной характеристики при определении общего марганца использовали указанные выше СО ЖМК, в которых содержание общего марганца в пересчете на $MnO_{общ}$ варьировало в пределах от 20.00 до 35.20 мас. %. В качестве аналитического сигнала использовали интенсивность $K\alpha$ -линии марганца. В градуировочную выборку были добавлены СО донных отложений СДО-1 (ГСО ООПЕ101), СДО-2 (ГСО ООПЕ201), СДО-3 (ГСО ООПЕ401) и СДО-8 (ГСО ООПЕ402), в которых содержание общего марганца варьирует в диапазоне от 0.22 до 1.05 мас. %.

На рис. 1 представлен график зависимости содержания $MnO_{общ}$ от интенсивности $K\alpha$ -линии марганца. Стандартное отклонение регрессии s_0 для градуировочной характеристики составило 0.32, коэффициент корреляции $R = 0.999$. Относительное стандартное отклонение s_r определения содержания $MnO_{общ}$ для выборки СО ЖМК составило 1.1 %. Допустимое относительное стандартное отклонение $\sigma_{др}$, регламентируемое отраслевым стандартом ОСТ 41-08-212-04 [28] для минерального сырья в указанном диапазоне содержания $MnO_{общ}$, составило 1.1-1.4 %. Запас точности $1 < (Z = \sigma_{др}/s_r) < 2$, что соответствует III категории точности количественного анализа по классификации [28].

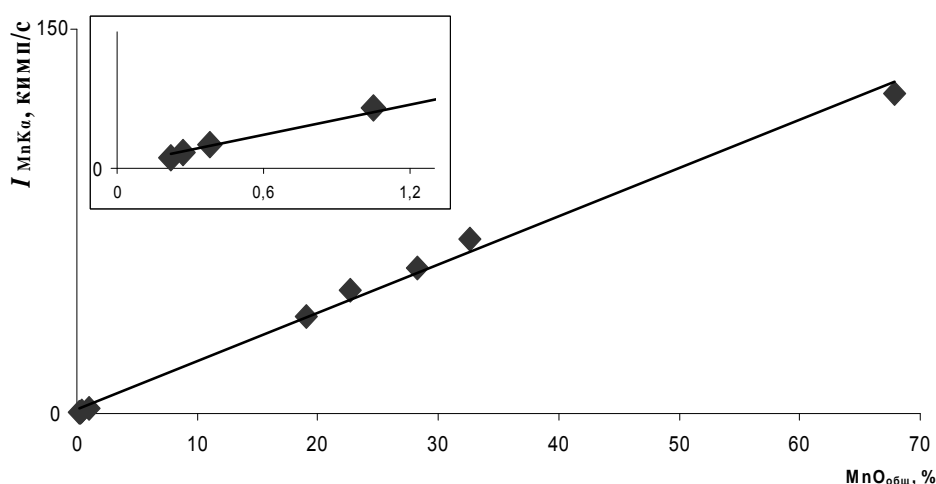


Рис. 1. Зависимость интенсивности $K\alpha$ -линии марганца от содержания $MnO_{общ}$ для стандартных образцов железо-марганцевых конкреций и донных отложений

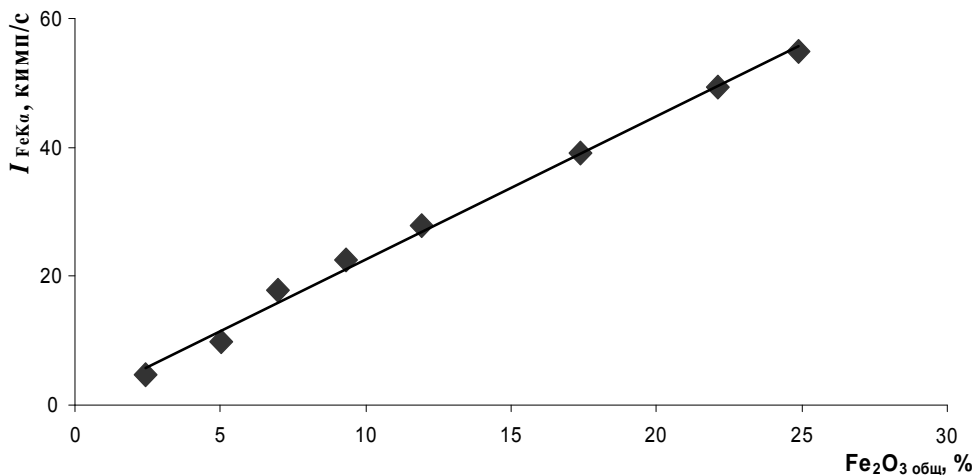


Рис. 2. Зависимость интенсивности Kα-линии железа от содержания Fe₂O₃общ для стандартных образцов железо-марганцевых конкреций и донных отложений

Для оценки правильности определения содержания MnO_{общ} в ЖМК использовали образец GeoPT-23а. Поскольку содержание марганца в этом образце выше, чем в СО ЖМК, в градуировочную выборку добавили СО марганцевой руды 44-а, в котором аттестованное содержание MnO_{общ} составило 67.9 мас. %. Содержание MnO_{общ} в образце GeoPT-23а, определенное по полученной градуировочной характеристике, составило 44.04 мас. %, а определенное в рамках международного межлабораторного эксперимента - 44.38 мас. %.

Определение содержания общего железа. Для построения градуировочной характеристики при определении общего железа использовали тот же набор СО ЖМК и СО донных отложений, что и для определения содержания общего марганца. В качестве аналитического сигнала использовали интенсивность Kα-линии железа. Содержание общего железа в пересчете на Fe₂O₃общ варьировало в СО ЖМК в диапазоне от 9.30 до 24.90 мас. %, в СО донных отложений – в диапазоне от 2.41 до 11.91 мас. %.

На рис. 2 представлен график зависимости содержания Fe₂O₃общ от интенсивности Kα-линии железа. Для градуировочной характеристики стандартное отклонение составило s₀ = 0.62, коэффициент корреляции R = 0.998. Относительное стандартное отклонение определения

содержания Fe₂O₃общ в СО ЖМК s_r = 3.9 %. Допустимое относительное стандартное отклонение σ_{Др} регламентируемое отраслевым стандартом ОСТ 41-08-212-04 [28] для минерального сырья в указанном диапазоне содержания Fe₂O₃общ составляет 1.4-4.3%. Запас точности 1 < (Z = σ_{Др}/s_r) < 2, что соответствует III категории по классификации [28].

Содержание Fe₂O₃общ в образце GeoPT-23а, определенное по градуировочной характеристике, составило 8.65 мас. %, а определенное в рамках международного межлабораторного эксперимента - 8.68 мас. %.

В работе [11] точность рентгенофлуоресцентного определения содержания MnO_{общ} и Fe₂O₃общ также соответствовала III категории точности количественного анализа.

В табл. 2 приведены результаты химического и рентгенофлуоресцентного определения содержания общего марганца и железа в образцах ЖМК озера Байкал и относительные отклонения между этими величинами. В отличие от СО ЖМК, содержание марганца в образцах ЖМК озера Байкал значительно ниже содержания железа, которое в образце №2 выходит за диапазон содержаний в градуировочной выборке. По-видимому, это является одной из причин сравнительно высоких расхождений между содержаниями марганца и железа, определенными химическим и рентгенофлуоресцентным методом для образца №2.

Определение валентного состояния марганца. Для оценки возможности определения валентного состояния марганца по рентгеновским эмиссионным спектрам использовали образцы оксидов (MnO, Mn₂O₃, MnO₂) и других соединений (MnS, KMnO₄). На рис. 3 представлен график зависимости отношения IKβ_{2,5}/IKβ_{1,3}

Таблица 2

Сравнение результатов химического и рентгенофлуоресцентного определения Fe₂O₃общ и MnO_{общ} в образцах ЖМК озера Байкал

	Образец №1			Образец №2		
	Хим. метод	Метод РФА	Отн. отклонение, %	Хим. метод	Метод РФА	Отн. отклонение, %
Fe ₂ O ₃ общ, мас. %	12.36	12.30	0.49	40.44	41.91	3.64
MnO _{общ} , мас. %	2.27	2.50	10.13	1.03	1.54	49.51

от степени окисления n в указанных соединениях, свидетельствующий о высокой корреляции между этими показателями.

Для оценки повторяемости определения отношения интенсивностей линий $K\beta_{1,3}$ и $K\beta_{2,5}$ были приготовлены 3 пробы СО ЖМК СДО-5, каждую из которых измеряли дважды. Интенсивность линии $K\beta_{2,5}$ составила 1 кимп/с. Экспозиция 300 с обеспечивала относительное стандартное отклонение статистики счета менее 0,2 % на линии $K\beta_{2,5}$. Суммарное относительное стандартное отклонение отношения $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$, включающее погрешность пробоподготовки и измерения, составило 0.4 %.

Соответствующая оценка относительного стандартного отклонения повторяемости определения MnO_2 составила 1.5%.

Для СО ЖМК была построена зависимость отношения концентраций $C(MnO_2)/C(MnO_{общ})$ от отношения интенсивностей спектральных линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$, которую аппроксимировали с помощью уравнения линейной регрессии

$$r = a_0 + a_1 \cdot (IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}), \quad (1)$$

где a_0 и a_1 – коэффициенты регрессии, $(IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3})$ – отношение интенсивностей линий марганца, $r = C(MnO_2)/C(MnO_{общ})$.

На рис. 4 представлен рентгеновский спектр в области $K\beta_{1,3}$ -линии марганца образца СДО-7, в котором содержание $Fe_2O_{3общ}$ составляет 22.10 мас. %. Условия измерения спектра приведены в табл. 1. Как видно из рисунка, имеет место наложение $K\alpha$ -линии железа и $K\beta_{1,3}$ -линии марганца, поэтому в уравнение регрессии включили интенсивность $K\alpha$ -линии железа ($I(FeK\alpha)$):

$$r = a_0 + a_1 \cdot (IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}) + a_2 \cdot (I(FeK\alpha)). \quad (2)$$

Значимость коэффициентов оценивали по критерию Стьюдента. Величины коэффициентов регрессии превышали их погрешности более чем в 10 раз.

Оценили погрешность определения содержания MnO_2 при помощи СО ЖМК (СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7), в которых содержание MnO_2 варьировало в диапазоне от 24.30 до 40.80 мас. %, а отношение $C(MnO_2)/C(MnO_{общ})$ – в диа-

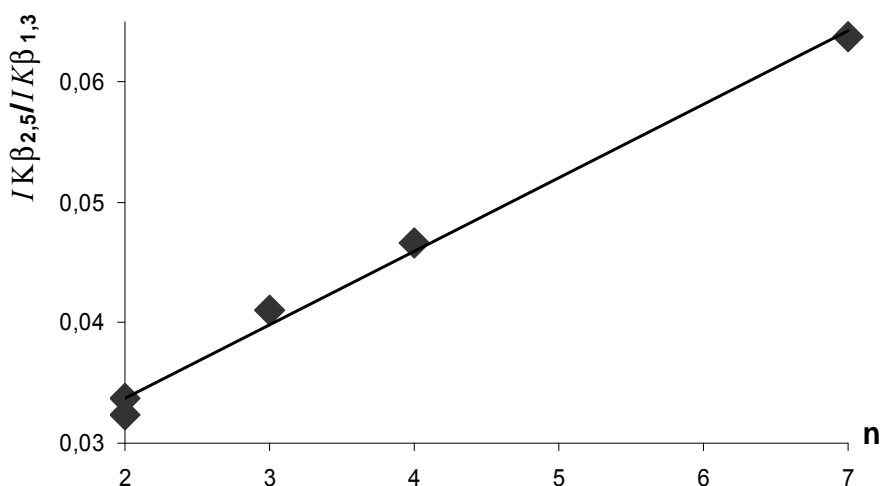


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей спектральных линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ от степени окисления марганца n в образцах оксидов и других соединениях марганца

пазоне от 1.159 до 1.216. В градуировочную выборку включили образцы оксидов MnO и MnO_2 . Для полученной градуировочной характеристики стандартное отклонение составило $s_0 = 0.03$ при $R = 0.997$. Содержание MnO_2 рассчитали по формуле $C(MnO_2) = r \cdot C(MnO_{общ})$, где содержание $MnO_{общ}$ определяли методом РФА.

В табл. 3 приведены аттестованные в СО содержания MnO_2 , их доверительные интервалы Δ , а также содержания, рассчитанные по полученной градуировочной характеристике. Относительное стандартное отклонение определения содержания MnO_2 в СО ЖМК составило 1.8 %.

Оценка содержания MnO_2 в образце GeoPT-23а составила 51 мас. %, что соответствует окисленному состоянию марганца: $n = 3.87$. Для образцов ЖМК озера Байкал, в которых содержание железа значительно превышает содержание марганца (табл. 2), оценить содержание MnO_2 предложенным способом РФА не удастся по причине спектрального наложения линий железа.

Определение валентного состояния железа. Поскольку определение содержания закиси железа в образцах ЖМК химическим методом невозможно, оценили содержания FeO при помощи образцов оксидных (магнетит, ильменит, гематит), гидроксидных (гётит, лимонит) и силикатных (пироксен, амфибол) систем же-

Таблица 3

Сравнение результатов рентгенофлуоресцентного определения MnO_2 в СО железомарганцевых конкреций с аттестованными значениями

Образец	MnO_2 атт. (Δ), мас. %	MnO_2 рфа., мас. %
СДО-4	35.80 (0.40)	35.52
СДО-5	41.70 (0.50)	42.21
СДО-6	31.10 (0.40)	31.23
СДО-7	24.20 (0.40)	23.94

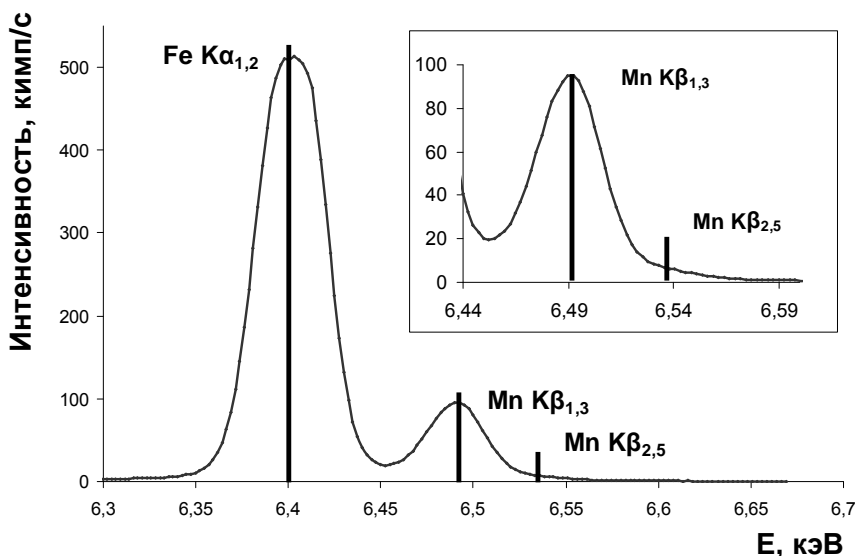


Рис. 4. Рентгеновские спектры для FeKα_{1,2}-, MnKβ_{1,3}- и MnKβ_{2,5}-линий в стандартных образцах СДО-7

леза, которые содержатся в ЖМК. В градуировочную выборку также были включены реактив FeO и СО донных отложений, в которых содержание FeO варьировало в диапазоне от 0.17 до 2.90 мас. %. На рис. 5 показана зависимость отношения $C(FeO)/C(Fe_2O_{3\text{общ}})$ от отношения интенсивностей линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$.

Эту зависимость аппроксимировали с помощью уравнения (1), в котором приняли $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ за отношение интенсивностей линий железа, $r = C(FeO)/C(Fe_2O_{3\text{общ}})$. Поскольку интенсивности Kβ_{2,5}-линии даже в первом порядке отражения очень слабы (для образца GeoPT-23a - 0.012 кимп/с), использование второго порядка нецелесообразно. Для полученной градуировочной характеристики $s_0 = 0.07$ при $R = 0.957$. Оценили содержание FeO в СО ЖМК, образцах ЖМК озера Байкал и образце GeoPT-23a. Во всех образ-

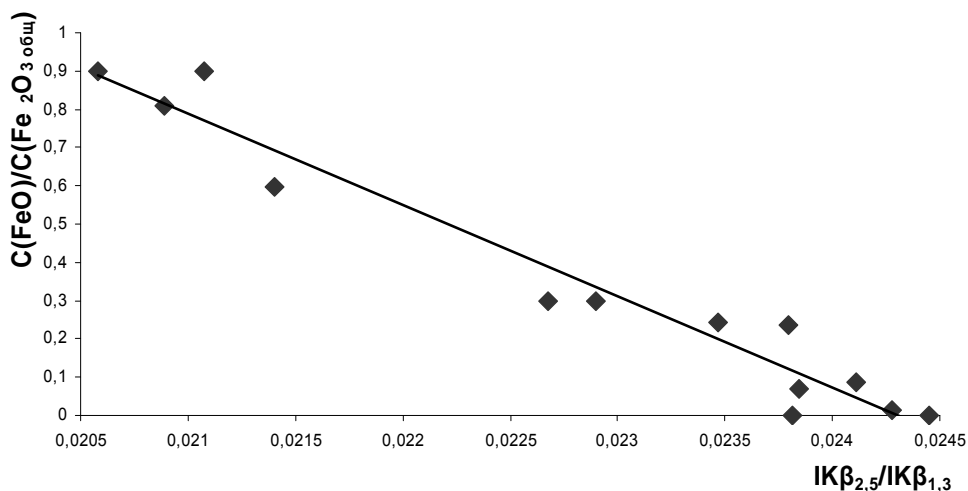


Рис. 5. Зависимость отношения концентраций $C(FeO)/C(Fe_2O_{3\text{общ}})$ от отношения интенсивностей спектральных линий $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$ для стандартных образцов донных отложений, оксидных, гидроксидных и силикатных систем железа.

цах рассчитанное содержание FeO оказалось ниже уровня обнаружения, обеспечиваемого предложенным методом РФА, следовательно, железо в этих образцах содержится преимущественно в форме Fe₂O₃.

Заключение

Метод РФА позволяет оценить содержание MnO₂ и FeO в образцах ЖМК. Полученные результаты подтверждают, что в ЖМК озера Байкал и в СО ЖМК железо содержится преимущественно в окисленном состоянии. В исследованных образцах ЖМК озера Байкал оценить содержание MnO₂ не удалось, поскольку они отличаются по составу от СО ЖМК, со-

держание железа в них значительно выше, чем марганца. Метод РФА обладает низкими затратами на пробоподготовку, позволяет одновременно определять общее содержание железа и марганца, может быть применен для определения содержания MnO₂ и оценки содержания FeO в образцах ЖМК. При достаточном содержании марганца в образце, предложенный метод позволяет оценивать степень окисления марганца в ЖМК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dymond J., Lyle M., Finny B., Piper D.Z., Murphy K., Conord R, Piasias N. Ferromanganese nodules from MANOP sites H,S and R – Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48, № 5. P. 931-949.
2. Базилевская Е.С. Исследование железо-марганцевых руд океана / Под ред. И.Ф. Габлина // Труды геологического института. Вып. 518. М.: Наука. 2007. 188 с.
3. Kalhorn S., Emerson S. The oxidation state of manganese in surface sediments of the deep sea // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48, № 5. P. 897-902.

4. Murray J., Balistrieri L., Paul B. The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1984. V. 48, № 5. P. 1237-1247.
5. Пономарев А. Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
6. Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ in oxides and silicates and its application to petrologic problems // *Amer. Miner.* 1970. V. 55, № 3/4. P. 103-107.
7. Таскаев В.И., Стручаева Г.Г., Пятков А.Г. Определение концентрации Fe²⁺ и Fe³⁺ в пироксенах методом рентгеноспектрального микроанализа // *Методы рентгеноспектрального анализа*. Новосибирск: Наука. 1986. С. 154-158.
8. Легкова Г.В., Войткевич В.Г. Шаркин О.П. Электронно-зондовое определение содержания Fe²⁺ и Fe³⁺ в амфиболах // *Минерал. журнал*. 1982. Т. 4, № 4. С. 90-93.
9. Dillard G., Crowther D. The oxidation states of cobalt and selected metals in Pacific ferromanganese nodules // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1982. V. 46, № 5. P. 755-759.
10. Tombolini F., Brigatti M.F., Marcelli A., Cibin G., Mottana A., Giuli G., Local and average Fe distribution in trioctahedral micas: Analysis of Fe K -edge XANES spectra in the phlogopite-annite and phlogopite-tetra-ferriphlogopite joins on the basis of single-crystal XRD refinements // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14, № 6. P. 1075-1085.
11. Калинин Б.Д., Смыслов А.А. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих компонентов железомарганцевых конкреций // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2006. Т. 72, № 6. С. 17-20.
12. Puri S, Shahi J.S., Chand B., Garg M.L., Singh N., Trehan P.N., Nath N. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF // *X-ray Spectrometry*. 1998. V. 27. P. 105-110.
13. Пономарев А. Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 414 с.
14. Aplin A., Cronan D. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, II. Nodules and associated sediments // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1985. V. 49, № 2. P. 437-451.
15. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука. 1974. 220 с.
16. Narbutt K.I. X-ray spectra of iron atoms in minerals // *Phys. Chem. Minerals*. 1980. V. 5. P. 285-295.
17. Tsutsumi K., Nakamori H., Ichikawa K. X-ray Mn K β emission spectra of manganese oxides and manganates // *Physical review*. 1976. V. 13, № 2. P. 930-933.
18. Bergmann U., Horne C., Collins T., Workman J., Cramer S. Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities – a study of Mn K β ' and K β _{2,5} spectra // *Chemical Physics Letters*. 1999. V. 302, № 1-2. P. 119-124.
19. Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // *Ж. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 8. С. 817-824.
20. Калинин Б.Д., Плотноков Р.И., Костиков Ю.П. К возможности использования портативного рентгеновского спектрометра СПАРК-1М для исследования химической связи // *Ж. приклад. химии*. 2001. Т. 74, №11. С.1825-1828.
21. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения FeO/Fe₂O₃^{tot} в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // *Аналитика и контроль*. 2009. Т. 13, № 3. С. 141-146.
22. Finkelshtein A.L., Chubarov V.M., X-ray fluorescence determination of the FeO/Fe₂O₃^{tot} ratio in igneous rocks // *X-ray spectrometry*. 2010. V. 39. P. 17-21.
23. Sakurai K., Eba H. Chemical characterization using relative intensity of manganese K β ' and K β ₅ X-ray fluorescence // *Nuclear Instrument and Methods in Physical Research B*. 2003. V. 199. P. 391-395.
24. Peng G., deGroot F., Hamalainen K., Moore J., Wang M., Grush M., Hastings J., Siddons D., Armstrong W., Mullias O., Cramer S. High-resolution manganese X-ray fluorescence spectroscopy. Oxidation-State and Spin-State Sensitivity // *J. of Analytical Chemistry Society*. 1994. V. 116. P. 2914-2920.
25. Thompson M., Potts P.J., Webb P.C. International proficiency test for analytical geochemistry laboratories – Report on Round 1 (July 1996) // *Geostandard Newsletter*. 1996. V. 20, № 2. P. 295-325.
26. Батурин Н.Г., Дубинчук В.Т., Авилова Е.В. О минеральном составе железо-марганцевых конкреций озера Байкал // *Доклады Академии наук*. 2009. Т. 426, № 2. С. 207-211.
27. Гранина Л.З. Ранний диагенез донных осадков озера Байкал. Новосибирск: Академическое изд-во «Гео», 2008. 160 с.
28. ОСТ 41-08-212-04. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: ВИМС, 2005. 24 с.

DETERMINATION OF CONTENT AND VALENCE STATE OF IRON AND MANGANESE IN NODULES USING K-SERIES EMISSION LINES OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTRUM

V.M. Chubarov*, A.L. Finkelshtein*, L.Z. Granina**

**Institute of Geochemistry SB RAS, 664033, Russia,
Irkutsk, 1A Favorsky Str.*

***Limnological Institute SB RAS, 664033, Russia,
Irkutsk, 3 Ulan-Batorskaya Str.*

This study was performed to search for the possibility to determine iron and manganese contents and to assess the $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}})$ and $C(\text{MnO}_2)/C(\text{MnO}^{\text{tot}})$ ratios in nodules using K-series of X-ray fluorescence (XRF) spectrum. The measurements have been implemented by spectrometer S4 Pioneer. The relative standard deviation of MnO^{tot} content was 1.1 %. The relative standard deviation of $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ content was 3.9 %. The standard deviation of $C(\text{MnO}_2)/C(\text{MnO}^{\text{tot}})$ for the set of standard samples of nodules was 0.03 for the range of ratio 1.16-1.23 %. The relative standard deviation of MnO_2 content was 1.8 % for the range of MnO_2 content 24.30-40.80 %. The standard deviation of $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}})$ for set of minerals and iron oxides was 0.07. The estimation of valence state proved that iron and manganese are mainly in high valence state in nodules (Fe^{3+} and Mn^{4+}). The XRF method is preferred, for it is fast and convenient for sample preparation. This method allows to determine iron and manganese contents simultaneously.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, nodules, iron valence state, manganese valence state.