

Определение содержания двухвалентного железа в стандартных образцах горных пород и почв методом рентгенофлуоресцентного анализа

***В.М. Чубаров, Ю.В. Сокольникова, А.А. Амосова, А.Л. Финкельштейн**

*ФГБУН «Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения
Российской академии наук»*

Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1, стр.а.

**Адрес для переписки: Чубаров Виктор Маратович, E-mail: chubarov@igc.irk.ru*

Поступила в редакцию 15 января 2025 г., после доработки – 26 февраля 2025 г.

В статье раскрыты возможности рентгенофлуоресцентного метода как инструмента оценки соотношения валентных форм железа в стандартных образцах состава почв, изверженных и осадочных горных пород с целью их характеризации. Способ основан на зависимости отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ рентгеновского эмиссионного спектра от валентного состояния железа. Исследование выполнено на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре. В качестве градуировочных образцов использовали 44 стандартных образца состава изверженных и осадочных горных пород производства России и Монголии, в которых содержание общего и двухвалентного железа (представленного в виде оксида FeO) аттестовано, при этом доля двухвалентного железа от общего составляла от 2 до 92 %. 14 стандартных образцов с неизвестным содержанием FeO были проанализированы методом рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные данные показали удовлетворительную согласованность с результатами анализа контрольной методикой бихроматометрического титрования (НСАМ № 50-Х). Кроме того, были проанализированы 6 стандартных образцов с ориентировочными значениями массовой доли FeO . Полученные рентгенофлуоресцентным методом результаты показали удовлетворительную согласованность с ориентировочными данными. Для 20 стандартных образцов с массовой долей FeO от 0.23 до 8.8 % стандартное отклонение при определении рентгенофлуоресцентным методом составило 0.30 %. Полученные впервые сведения о массовой доле FeO в стандартных образцах состава почв, изверженных и осадочных горных пород могут быть использованы в аналитической практике и полезны для исследователей геологического профиля.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, стандартные образцы, горные породы, почвы, валентное состояние железа.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2025, vol. 29, no. 1, pp. 83 - 95

DOI:10.15826/analitika. 2025.29.1.006

Determination of divalent iron content in reference materials of rocks and soils by X-ray fluorescence analysis

***V.M. Chubarov, Yu.V. Sokolnikova, A.A. Amosova, A.L. Finkelshtein**

*Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
1a Favorsky St., 664033, Irkutsk, Russian Federation*

**Corresponding author: Victor M. Chubarov, E-mail: chubarov@igc.irk.ru*

Submitted 15 January 2024, received in revised form 26 February 2025

The potential of the X-ray fluorescence method as a tool for assessing the ratio of valence forms of iron in reference materials of soils, igneous and sedimentary rocks for the purpose of their characterization is described. The method is based on the dependence of the ratio of intensities of $\text{FeK}\beta_5$ and $\text{FeK}\beta_{1,3}$ emission lines on iron valent state. The study was carried out using a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer. Forty-four reference materials of igneous and sedimentary rocks produced in Russia and

Mongolia were used as calibration set. The content of total and divalent iron (present as FeO oxide) in these samples was certified, with the fraction of divalent iron from 2 to 92 % in the total iron content. Fourteen reference materials with unknown FeO content were analyzed by proposed X-ray fluorescence technique. The obtained data showed satisfactory agreement with the results of analysis by the reference dichromate titration technique (NSAM No. 50-X). In addition, 6 reference materials with approximate values of FeO content were analyzed. The results obtained by the X-ray fluorescence technique showed satisfactory agreement with the estimate data. For 20 reference materials with FeO content from 0.23 to 8.8 %, the standard deviation in determination by the X-ray fluorescence method was 0.30 %. The information on FeO content in the reference samples of soils, igneous and sedimentary rocks obtained for the first time can be used in the analytical practice and be useful for geologists.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, reference materials, rocks, soils, iron valent state.

ВВЕДЕНИЕ

Использование стандартных образцов (СО) для градуировки и контроля правильности результатов является основой количественного элементного анализа объектов природного и техногенного происхождения [1, 2]. При разработке СО использование разнообразных аналитических методов, основанных на различных принципах, повышает достоверность получаемых результатов и позволяет приводить в паспортах (сертификатах) сведения о содержании максимально возможного количества компонентов. Несмотря на развитие методологии аналитической химии, содержания некоторых важных при геохимических исследованиях компонентов не всегда приводятся в паспортах (сертификатах) СО состава горных пород и почв даже как ориентировочные (информационные). В отличие от содержания общего железа (представляемого как оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$), которое аттестовано в большинстве доступных СО горных пород и почв, содержание двухвалентного железа (представляемое как оксид FeO) приводится в паспортах (сертификатах) СО сравнительно редко, хотя оно является важным индикатором окислительно-восстановительных условий формирования руд и пород [3]. Например, в отчетах Международной программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий GeoPT [4] среди 66 проанализированных за более чем 25 лет образцов разнообразного состава содержание FeO указано как *assigned* (приписанное) только для 9 образцов и как *provisional* (ориентировочное) для 5 образцов [5]. Формальной причиной отсутствия данных является малое число результатов анализа и их большой разброс, несмотря на то, что большая часть анализов выполняется различными вариациями метода окислительно-восстановительного титрования (перманганатометрия или бихроматометрия). И хотя этот подход был предложен еще в 19 веке [6] и непрерывно совершенствовался вплоть до начала 21 века [7], между результатами определения FeO с использованием различных вариаций титриметрического метода расхождения могут превышать 1 % мас. и даже составлять до 25 % отн., как было показано на примере анализа более 30 СО состава горных пород с массовой долей FeO от 0.06 до 22.9 %. [8].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко используют в аналитической практике при анализе геологических объектов [9], а также применяют при разработке СО. Основой метода РФА является зависимость интенсивности спектральных линий от содержания в образце соответствующего элемента, однако параметры некоторых линий рентгенофлуоресцентного спектра зависят не только от содержания, но и от валентной формы элементов [10-12]. В рентгеновском эмиссионном спектре железа влияние химической связи существенно проявляется для интенсивности линии $\text{FeK}\beta_5$, обусловленной переходом с валентного уровня $M_{4,5}$ [13,14]. Несмотря на то, что интенсивность этой линии составляет менее 5 % от интенсивности линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$, был разработан подход к оценке содержания FeO в образцах природного и техногенного происхождения, который был успешно применен при анализе горных пород разнообразного состава [15-19], исследовании стабильности материала СО [20] и определении содержания двухвалентного железа в СО золы углей СО-1 (ГСО 7460-98) и СТА-FFA [21], а также в 40 образцах программы GeoPT [22].

Целью данной работы является расширение возможностей метода РФА для определения содержания FeO в СО состава почв, изверженных и осадочных горных пород на примере комплектов СО производства России и Монголии, в паспортах (сертификатах) которых отсутствуют сведения об аттестованных значениях массовой доли FeO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Для исследования были выбраны СО горных пород и почв производства основных отечественных производителей: ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской Академии наук, г. Иркутск (ИГХ СО РАН), Научно-исследовательский институт прикладной физики при Иркутском государственном университете, г. Иркутск (НИИПФ ИГУ) (в том числе совместно с ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун» (НПО «Тайфун»), Институт океанологии им П.П. Ширшова РАН (ИО РАН) и АО «Всероссийский алюминиево-магний институт» (АО ВАМИ), Западно-сибирский испытательный центр, г. Екатеринбург (ЗСИЦ), а также комплект СО производства Центральной геологи-

Таблица 1

Аттестованные содержания FeO и Fe₂O₃^{общ} в стандартных образцах производства ИГХ СО РАН и НИИПФ ИГУ

Table 1

Certified values of FeO and Fe₂O₃^{tot} content in reference materials produced by IGC SB RAS and Research Institute of Applied Physics

ИГХ СО РАН			НИИПФ ИГУ		
Шифр СО	$C(FeO^{амм}) \pm \Delta$, % мас.	$C(Fe_2O_3^{общ, амм}) \pm \Delta$, % мас.	Шифр СО	$C(FeO^{амм}) \pm \Delta$, % мас.	$C(Fe_2O_3^{общ, амм}) \pm \Delta$, % мас.
СИ-2 (ГСО 3193-85)	1.89±0.04	2.48±0.08	ГПОС302 (ГСО 5366-90)	1.8±0.1	2.43±0.06
СИ-3 (ГСО 3192-85)	1.82±0.15	3.19±0.15	ГПОС303 (ГСО 5367-90)	1.8±0.1	3.15±0.06
СГХМ-1 (ГСО 3483-86)	(1.3)	4.62±0.06	ООКО202 (ГСО 5362-90)	1.5±0.2	4.59±0.05
СГХМ-2 (ГСО 3484-86)	(2.2)	6.33±0.09	ООКО203 (ГСО 5363-90)	2.2±0.2	6.28±0.06
СГХМ-3 (ГСО 3485-86)	(0.24)	10.59±0.20	ООКО204 (ГСО 5364-90)	0.4±0.1	10.56±0.09
СГХМ-4 (ГСО 34-86-86)	(1.3)	5.24±0.07	ООКО201 (ГСО 5361-90)	1.3±0.2	5.24±0.05
СГХ-1 (ГСО 3131-85)	н/а	5.92±0.04	ООКО303 (ГСО 5367-90)	1.1±0.2	5.88±0.05
СГХ-3 (ГСО 3132-85)	н/а	8.76±0.08	ООКО301 (ГСО 5365-90)	3.3±0.3	8.80±0.07
СГХ-5 (ГСО 3133-85)	н/а	5.45±0.10	ООКО302 (ГСО 5366-90)	1.9±0.2	5.44±0.05
СП-2 (ГСО 902-76)	н/а	2.98±0.05	ООКО153 (ГСО 5360-90)	0.5±0.1	3.00±0.04

Примечание: н/а – содержание не аттестовано. В скобках приведены ориентировочные значения

ческой лаборатории Монголии (Central Geological Laboratory of Mongolia), г. Улан-Батор, (CGL). Из комплектов СО почв производства НПО «Тайфун» и НИИПФ ИГУ, образцы которых отличаются только содержанием техногенных микроэлементов, были выбраны образцы с их фоновым содержанием: СДПС-1, СКР-1, ССК-1 и СЧТ-1.

Следует отметить, что в процессе проведения совместных исследований при разработке СО ИГХ СО РАН и НИИПФ ИГУ выпустили комплекты СО на основе одного материала под разными шифрами (ООКО и ГПОС) и с несколько отличающимися значениями аттестованными значениями массовой доли Fe₂O₃^{общ} и FeO (табл. 1).

Расхождения по массовой доле Fe₂O₃^{общ} в СО разных производителей не превышают 0.05 %, а по массовой доле FeO – достигают 0.2 %. Для четырех из десяти СО производства ИГХ СО РАН (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5, СП-2) в паспортах не имеется сведений о содержании FeO, еще для четырех СО (СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4) указаны только ориентировочные значения. Учитывая это, для дальнейшего исследования в качестве опорных данных использовали аттестованные значения, представленные в паспортах комплекта НИИПФ ИГУ.

В паспортах (сертификатах) большинства выбранных 64 СО указаны сведения о содержании FeO: как аттестованное для 44, как ориентировочное (информационное) для 6, для 14 данные не приво-

дятся. Все СО с аттестованным содержанием FeO были использованы для построения градуировочных зависимостей. Массовая доля Fe₂O₃^{общ} в них составляет 0.47-24.4 %, массовая доля FeO – 0.17-10.33 %. Доля двухвалентного железа относительно общего составляет 2-92 %. В качестве градуировочного параметра использовали отношение содержаний двухвалентного и общего железа, представленных в виде оксидов (FeO и Fe₂O₃^{общ}), которое изменялось в диапазоне 0.02-0.83. Градуировочный набор разнообразен по минеральному составу и включает различные типы горных пород: изверженные от ультраосновного до кислого состава и силикатные и силикатно-карбонатные осадочные горные породы. Исследуемые СО были разделены на две группы: СО, в которых сведения о содержании FeO отсутствовали и СО, в которых имелись ориентировочные (информационные) данные. Сведения о содержании FeO в СО, выбранных в качестве градуировочного набора, приведены в табл. 2.

Аппаратура и условия измерения

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН [23]. Измерения проводили с помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS), оснащенного рентгенооптической системой по Соллеру и рентге-

Таблица 2

Стандартные образцы состава горных пород и почв, выбранные для построения градуировочного уравнения

Table 2

Reference materials of rocks and soils selected for constructing calibration equation

Производитель	СО	Тип породы	$C(FeO)$, % мас.	$C(Fe_2O_3^{amm})$, % мас.
ИГХ СО РАН	ССЛ-1 (ГСО 3191-85)	Метаморфический сланец	4.65±0.17	7.6±0.1
	СГ-3 (ГСО 3333-85)	Щелочной агапитовый гранит	1.61±0.06	4.50±0.07
	СКД-1 (ГСО 6103-91)	Кварцевый диорит	3.79±0.15	5.55±0.12
	ССВ-1 (ГСО 6104-91)	Святоносит	2.51±0.09	5.41±0.11
	БИЛ-1 (ГСО 7126-94)	Байкальский ил	1.60±0.09	7.02±0.15
	БИЛ-2 (ГСО 7176-95)	Байкальский ил	3.50±0.14	5.39±0.11
	СГД-2А (ГСО 8670-2005)	Габбро	6.23±0.13	11.33±0.12
	СТ-2А (ГСО 8671-2005)	Трапп	10.33±0.14	14.62±0.14
	ГБПг-1 (ГСО 8871-2007)	Гранат-биотитовый плагиогнейс	4.14±0.13	6.06±0.14
	СГ-4 (ГСО 10135-2012)	Субщелочной гранит	1.82±0.05	3.06±0.03
	ССН-1 (ГСО 10171-2012)	Сыннырит	0.61±0.06	1.35±0.03
НИИПФ ИГУ	ООКО153 (ГСО 5360-90)	Почва	0.5±0.1	3.00±0.04
	ООКО201 (ГСО 5361-90)	Рыхлое отложение	1.3±0.2	5.24±0.05
	ООКО202 (ГСО 5362-90)	Рыхлое отложение	1.5±0.2	4.59±0.05
	ООКО203 (ГСО 5363-90)	Рыхлое отложение	2.2±0.2	6.28±0.06
	ООКО204 (ГСО 5364-90)	Рыхлое отложение	0.4±0.1	10.56±0.09
	ООКО301 (ГСО 5365-90)	Ил	3.3±0.3	8.80±0.07
	ООКО302 (ГСО 5366-90)	Ил	1.9±0.2	5.44±0.05
	ООКО303 (ГСО 5367-90)	Ил	1.1±0.2	5.88±0.05
	ГПОС101 (ГСО 811-89П)	Алевролит	4.8±0.01	7.20±0.06
	ГПОС301 (ГСО 813-89П)	Доломитовый известняк	0.36±0.07	0.47±0.02
	ГПОС302 (ГСО 5366-90)	Доломитизированный известняк	1.8±0.1	2.43±0.06
	ГПОС303 (ГСО 5367-90)	Полевошпато-содержащий доломит	1.8±0.1	3.15±0.06
НИИПФ ИГУ, АО ВАМИ	СБ-1 (ГСО 729-75)	Боксит	2.2±0.1	24.4±0.1

НИИПФ ИГУ	ДВМ (ГСО 4317-88)	Меймечит	6.8±0.2	12.55±0.09
	ДВБ (ГСО 4318-88)	Андезитобазальт	5.75±0.08	8.6±0.08
	ДВГ (ГСО 4322-88)	Гранит	1.65±0.05	2.00±0.03
	ДВА (ГСО 4319-88)	Гиалоандезит	3.01±0.07	7.86±0.08
	ДВД (ГСО 4320-88)	Дацит	4.89±0.08	6.75±0.05
	ДВР (ГСО 4321-88)	Риодацит	2.42±0.06	3.32±0.04
	ДВТ (ГСО 4323-88)	Трахириолит	0.69±0.04	1.71±0.03
НИИПФ ИГУ, ИО РАН	ООПЕ101 (ГСО 5368-90)	Глина терригенная	0.6±0.1	6.92±0.06
	ООПЕ201 (ГСО 5369-90)	Ил вулканогенно-терриген- ный	2.9±0.3	11.82±0.11
	ООПЕ401 (ГСО 5370-90)	Ил известковый	0.17±0.06	2.44±0.04
	ООПЕ402 (ГСО 5371-90)	Ил кремнистый	1.2±0.2	5.05±0.05
	ООПЕ501 (ГСО 5372-90)	Глина красная глубоково- дная	0.20±0.06	9.23±0.07
CGL	MGL-OShBO (CGL-002)	Щелочной гранит	0.299±0.004	0.50±0.029
	LNS (CGL-006)	Нефелиновый сиенит	0.80±0.06	2.63±0.13
	MBL-1 (CGL-007)	Базальт	6.15±0.16	9.85±0.06
	MGT-1 (CGL-008)	Гранит	1.81±0.11	2.44±0.05
	MDR (CGL-011)	Диорит	4.82±0.22	8.10±0.11
	MGR-T (CGL-012)	Габбро	2.00±0.12	4.22±0.13
	MGR-N (CGL-013)	Габбро	4.57±0.22	10.99±0.30
	HNS (CGL-015)	Нефелиновый сиенит	2.60±0.112	4.67±0.11

новской трубкой с родиевым анодом. Напряжение на рентгеновской трубке при измерениях составляло 50 кВ, ток – 40 мА. Рентгеновское излучение регистрировалось сцинтилляционным счетчиком. В качестве монохроматора использовался кристалл LiF(220) с коллиматором 0.23°, обеспечивающим лучшее соотношение интенсивности и разрешения. Все образцы прессовали в течение 10 с под усилием 10 кН на подложке из борной кислоты в виде таблеток диаметром 40 мм. Интенсивность измеряли в положениях гониометра, соответствующих энергиям 7058 эВ (линия $\text{FeK}\beta_{1,3}$), 7108 эВ (линия $\text{FeK}\beta_5$) и 7160 эВ (фон). Экспозиция 10 с для линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ и 300 с для линии $\text{FeK}\beta_5$ обеспечивает относительную статистическую погрешность измерения интенсивности линий на уровне менее 1 %. Суммарную погрешность пробоподготовки и измерения интенсивностей аналитических линий оценили с помощью СО гранита (СГ-3) и габбро (СГД-2): относительное стандартное отклонение при

расчете отношения интенсивностей аналитических линий не превышало 1 % [15, 16].

В качестве независимого метода определения содержания FeO использовали методику НСАМ № 50-Х «Определение оксида железа (II) в силикатных горных породах титриметрическим бихроматным методом», основанную на кислотном разложении образца смесью серной и плавиковой кислот и последующем титровании пробы раствором бихромата калия с дифениламиносульфокислотой в качестве индикатора. Методика аттестована для количественного определения массовой доли FeO в диапазоне от 0.25 до 10.00 % в образцах, содержащих не более 1-2 % мас. органического вещества (что соответствует аттестованному и предполагаемому составу исследуемых СО). Одним из требований методики является размер частиц анализируемого образца не менее 37-42 мкм, в то время как для исследуемых в работе СО большинство частиц, согласно паспортам (сертификатам), имеют размер

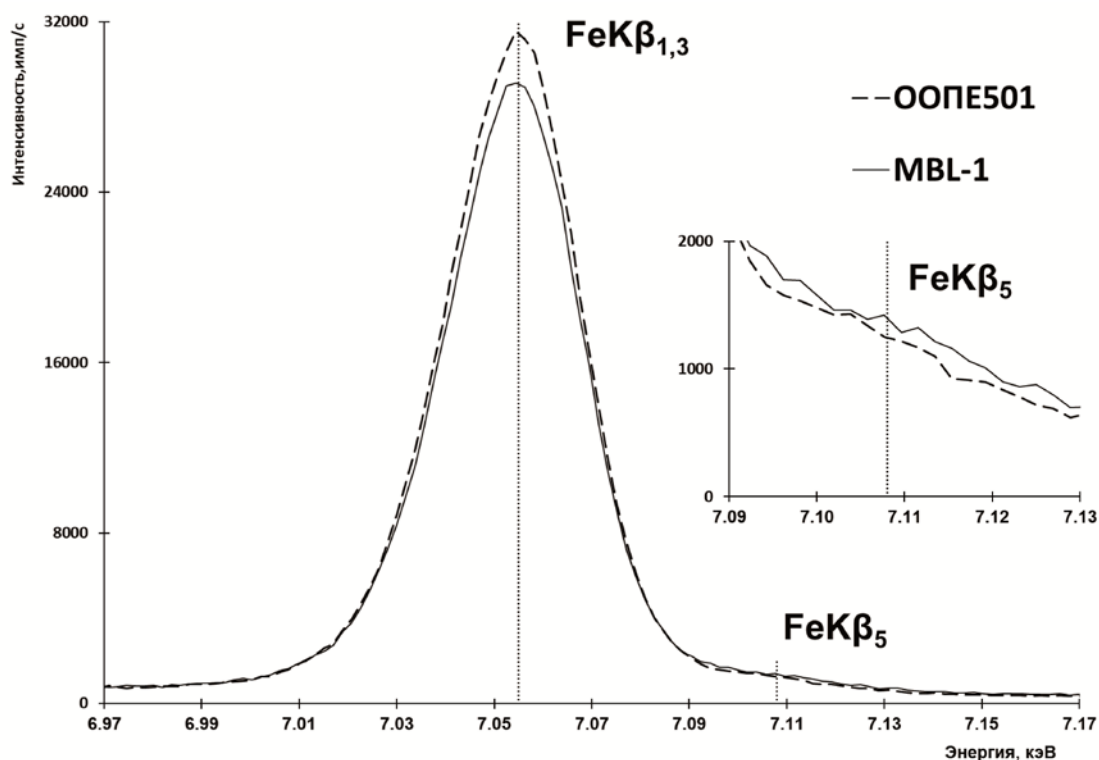


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры стандартных образцов ООПЕ501 (а) и МБЛ-1 (б) в области линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$
Fig. 1. X-ray fluorescence spectrum of OOPE501 (a) and MBL-1 (b) reference materials in the region of $\text{FeK}\beta_{1,3}$ line

менее 40 мкм (например, для СО гранита СГ-3 и габбро СГД-2 их доля составляет более 90%), по этой причине оценили правильность методики НСАМ № 50-Х при определении массовой доли FeO в СО. При анализе СО состава различных типов горных пород (СДУ-1 (дунит), СТ-1 (трапп) и СКД-1 (кварцевый диорит)) абсолютное отклонение результатов анализа методикой НСАМ № 50-Х от аттестованной массовой доли FeO (в диапазоне 1.61-10.26 %) не превышало 0.30 %. [18]. Это значение было принято в качестве оценки правильности используемой методики титриметрического анализа.

Способ определения валентного состояния железа рентгенофлуоресцентным методом

На рис. 1 представлены рентгеновские эмиссионные спектры в области линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ СО ООПЕ501 (глина) и МБЛ-1 (базальт), выбранных по следующему критерию: при близкой массовой доле $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ (9.23 и 9.85 % соответственно) доля двухвалентного железа относительно общего отличалась в несколько раз (2 и 69 % соответственно).

Как видно из рис. 1, интенсивность в области линии $\text{FeK}\beta_5$ отличается на 12 %, что не может быть объяснено только разницей в содержании общего железа (которая составляет менее 7 % отн.). В качестве аналитического параметра использовали отношение интенсивности линии $\text{FeK}\beta_5$ к интенсивности линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$, которая максимально близка по энергии к линии $\text{FeK}\beta_5$, что позволяет минимизировать влияние эффектов подвозбуждения и поглощения, а также

учесть влияние различия в содержании общего железа (линия $\text{FeK}\beta_{1,3}$ обусловлена переходом $\text{K-M}_{2,3}$, в котором не задействованы валентные оболочки, поэтому ее интенсивность в меньшей степени подвержена влиянию химической связи и определяется в основном содержанием общего железа). Таким образом, подход основан на аппроксимации зависимости отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ от валентного состояния железа, которое может быть представлено как отношение содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$.

Предыдущие исследования выявили ряд факторов, которые могут потенциально повлиять на погрешность определения FeO с использованием предлагаемого подхода. В частности, как и при определении содержания общего железа, низкое содержание элемента приводит к высокой погрешности измерения интенсивности аналитической линии. При использовании в качестве аналитической линии $\text{FeK}\alpha$ предел обнаружения железа методом РФА составляет 5-10 мкг/г в зависимости от объекта и конкретной методики. Поскольку интенсивность линии $\text{FeK}\beta_5$ составляет менее 0.5 % от интенсивности линии $\text{FeK}\alpha$, следует ожидать, что при использовании в качестве аналитической линии $\text{FeK}\beta_5$ предел обнаружения железа будет составлять порядка 0.2 – 0.3 % мас. С учетом низкой интенсивности аналитической линии $\text{FeK}\beta_5$ (в некоторых случаях ниже 0.1 кимп/с, что близко к интенсивности фона), а также влияния на интенсивность иных факторов, определить четкую границу диапазона определяемых содержаний FeO затруднительно.

Массовая доля $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в большинстве выбранных для исследования СО превышает 1 %, кроме СО MGL-OShBO, СО-6 и СДПС-1. В работе [21] была показана значимость спектральных наложений с линиями спектра стронция $\text{SrK}\alpha_1$ (7086 эВ) и $\text{SrK}\alpha_2$ (7055 эВ) во втором порядке отражения при анализе образцов золы углей с массовой долей стронция до 3 %. Максимальное содержание стронция среди исследуемых СО аттестовано в СО габбро СГД-2А (2240 ± 140 мкг/г), остальные СО содержат менее 1000 мкг стронция/г. Для таких содержаний при оценке валентного состояния железа при анализе горных пород, почв и осадков влияние спектрального наложения с линиями спектра стронция было незначительным [19, 22]. В области измеряемых аналитических линий следует также отметить присутствие линии спектра кобальта $\text{CoK}\alpha$ (6092 эВ). Однако все выбранные СО содержат менее 150 мкг кобальта/г, и с учетом содержания железа от ~3000 мкг/г (что в 20 раз больше) можно считать влияние спектрального наложения с линией спектра кобальта незначительным. Кроме того, в работе [19] было сделано предположение, что частичное окисление железа при хранении и обработке СО может также быть значимым фактором. Однако оценка стабильности девяти СО горных пород и рыхлых отложений производства ИГХ СО РАН показала, что существенного занижения результатов по сравнению с аттестованными значениями не наблюдается, и окисления FeO с 1984 по 2012 гг. не обнаружено [20]. Также в рамках программы GeoPT для повторно выпущенного через 18 лет как GeoPT41 материала образца GeoPT5 были получены близкие результаты определения массовой доли FeO : 3.68 ± 0.20 % и 3.53 ± 0.26 % соответственно [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ ($I(\text{FeK}\beta_5)/I(\text{FeK}\beta_{1,3})$) от отношения содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ ($C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}})$) для выбранного градуировочного набора.

Как видно из рис. 2, для трех СО (MGL-OShBO, ГПОС301 и ГПОС302) отношение интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ выходит за рамки диапазона 0.0260–0.0315, в котором лежит это отношение для большинства СО. Два из трех отмеченных СО (состава гранита MGL-OShBO и состава доломитового известняка ГПОС301) характеризуются минимальной среди всех исследуемых образцов массовой долей железа (0.35 и 0.33 % соответственно), что подтверждает отмеченное ранее ограничение методики, связанное с низкой интенсивностью линии $\text{FeK}\beta_5$, и, следовательно, невозможностью достоверной оценки содержания FeO предложенным подходом в образцах с низким содержанием железа. Упомянутые СО были исключены из дальнейшего исследования. Третий СО с очевидным отклонением (СО состава доломитизированного известняка ГПОС302), как и СО ГПОС301, относится к карбонатным горным породам. Среди оставшихся 42 СО отмечены карбонатные породы (ООПЕ401 и ГПОС303), для которых также наблюдается отклонение от остальных СО, хотя и не столь очевидное. Как было показано ранее, анализ карбонатных пород требует построения индивидуального градуировочного уравнения [17], поэтому для дальнейшего исследования градуировочный набор разделили на две части: 38 СО для определения FeO в почвах и силикатных горных породах и 4 СО для определения FeO в карбонатных горных

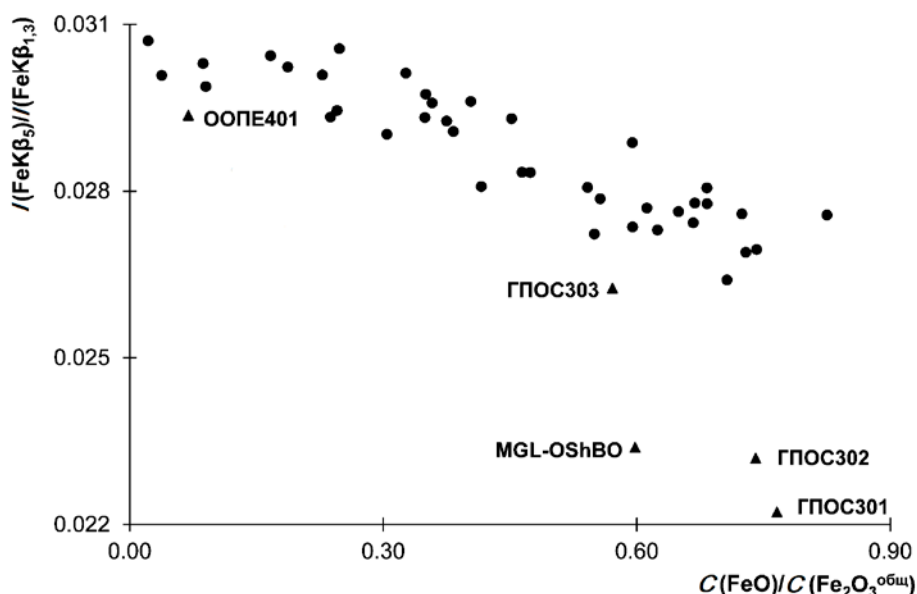


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ от отношения содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ для 44 стандартных образцов состава почв, изверженных и осадочных горных пород

Fig. 2. Dependence of the ratio of intensities of $\text{FeK}\beta_5$ and $\text{FeK}\beta_{1,3}$ lines on the FeO and $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ contents ratio for 44 reference materials of soils, igneous and sedimentary rocks

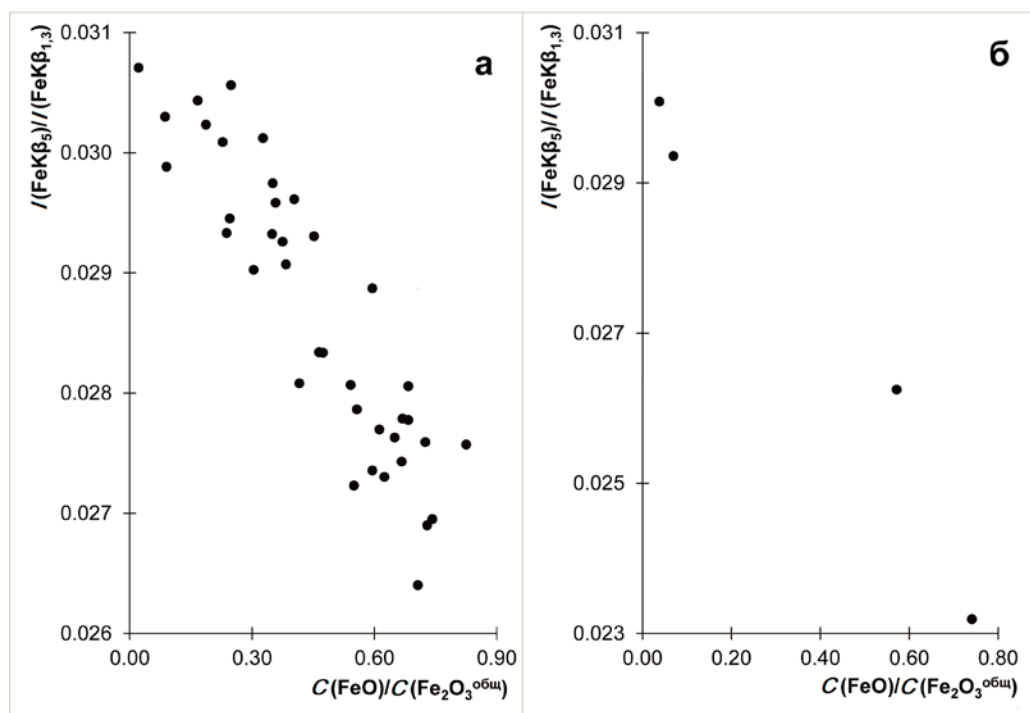


Рис. 3. Зависимость отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ от отношения содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ для 38 стандартных образцов состава почв и силикатных горных пород (а) и 4 СО состава карбонатных горных пород (б)

Fig. 3. Dependence of the the ratio of intensities of $\text{FeK}\beta_5$ and $\text{FeK}\beta_{1,3}$ lines on the FeO and $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ contents ratio for 38 reference materials of soils and silicate rocks (a), and 4 reference materials of carbonate rocks (b)

породах, в состав которых был также включен СО ООКО204 состава рыхлых карбонатно-силикатных отложений.

На рис. 3 показаны зависимости отношения интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ от отношения содержаний $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ для двух выделенных градуировочных наборов СО.

При аппроксимации зависимости для СО почв и силикатных горных пород (рис. 3а) в качестве оптимального было выбрано уравнение вида:

$$\frac{C(\text{FeO})}{C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}})} = 200.89 \cdot \frac{I(\text{FeK}\beta_5)}{I(\text{FeK}\beta_{1,3})} - 6341.01 \cdot \left(\frac{I(\text{FeK}\beta_5)}{I(\text{FeK}\beta_{1,3})} \right)^2 - 0.0121 \cdot C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}), \quad (1)$$

где $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}})$ – отношение содержаний FeO и $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$, $I(\text{FeK}\beta_5)/I(\text{FeK}\beta_{1,3})$ – отношение интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$, $C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}})$ – содержание общего железа в пересчете на оксид Fe_2O_3 .

Несмотря на то, что содержание общего железа потенциально учтено путем измерения относительной интенсивности линии $\text{FeK}\beta_5$, вероятно, интенсивность линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ определяется не только содержанием общего железа, но также тем, что оно входит в состав различных минералов. Использование в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий не позволяет в достаточной степени минимизировать влияние минералогического эффекта. Включение члена, пропорционального содержанию общего железа, позволило снизить остаточное отклонение регрессии (S_0) с 0.09 до 0.07 и увеличить коэффициент корреляции с 0.96 до 0.98.

В отличие от зависимости для СО силикатных горных пород (рис. 3а), малое число градуировочных образцов не позволяет использовать аналогичное уравнение при аппроксимации зависимости для СО карбонатных горных пород (рис. 3б), поэтому было выбрано уравнение вида:

$$\frac{C(\text{FeO})}{C(\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}})} = 144.41 \cdot \frac{I(\text{FeK}\beta_5)}{I(\text{FeK}\beta_{1,3})} - 4777.66 \cdot \left(\frac{I(\text{FeK}\beta_5)}{I(\text{FeK}\beta_{1,3})} \right)^2, \quad (2)$$

которое характеризовалось коэффициентом корреляции 0.99 и остаточным отклонением регрессии 0.07.

На рис. 4 приведен график соответствия между результатами рентгенофлуоресцентного определения ($C(\text{FeO})^{\text{РФА}}$) и аттестованными значениями содержания FeO ($C(\text{FeO})^{\text{амм}}$) для обоих градуировочных наборов.

График линейной функции, аппроксимирующей зависимость, приведенную на рис. 4, имеет угловой коэффициент, близкий к 1 (0.98), и свободный коэффициент, близкий к 0 (0.07). Сама зависимость характеризуется коэффициентом корреляции 0.96, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии между полученными результатами.

В табл. 3 приведены результаты определения содержания FeO с помощью предложенного подхода методом РФА ($C(\text{FeO})^{\text{РФА}}$) по уравнению (1) в 8 СО почв, 6 СО силикатных горных пород и по уравнению (2) в СО карбонатной горной породы (СО-6, доломит), в которых сведения о содержании FeO отсутствуют в паспортах, а также результаты анализа методикой НСАМ № 50-Х ($C(\text{FeO})^{\text{I}}$) и аттестованное (для СО СО-4 ориентировочное)

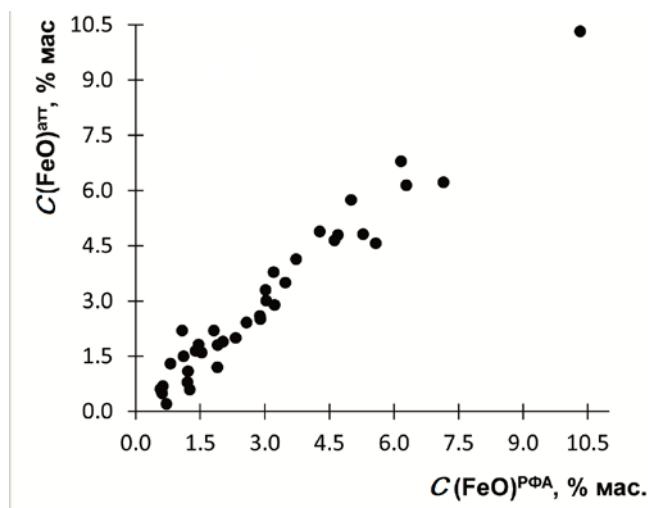


Рис. 4. График соответствия между результатами рентгенофлуоресцентного определения ($C(FeO)^{PFA}$) и аттестованными содержаниями FeO ($C(FeO)^{att}$) для градуировочного набора образцов

Fig. 4. Correspondence graph between the results of X-ray fluorescence determination ($C(FeO)^{XRF}$) and the certified FeO contents ($C(FeO)^{att}$) for the calibration set

содержание $Fe_2O_3^{общ}$ ($Fe_2O_3^{общ, att}$). За предел количественного определения было выбрано отношение содержаний FeO и $Fe_2O_3^{общ}$ 0.21, трехкратно превышающее остаточное отклонение регрессии (0.07). Полученные для образцов с рассчитанным по градуировочным уравнениям отношением содержаний FeO и $Fe_2O_3^{общ}$ менее 0.21 в табл. 3 в круглых скобках приведены ориентировочные

значения, относительная погрешность определения которых может превышать 30 %. Для остальных образцов доверительный интервал (Δ) полученного значения массовой доли FeO рассчитывали как произведение остаточного отклонения регрессии (в относительных единицах – 0.14 % для диапазона отношения содержаний FeO и $Fe_2O_3^{общ}$ 0.21–0.81) на полученное по градуировочному уравнению отношение содержаний FeO и $Fe_2O_3^{общ}$ и массовую долю $Fe_2O_3^{общ}$.

В табл. 4 приведены результаты определения содержания FeO с помощью предложенного подхода методом РФА ($C(FeO)^{PFA}$) по уравнению (1) в 6 СО силикатных горных пород, а также приведенные в паспортах ориентировочные сведения ($C(FeO)^o$).

На рис. 5 приведена зависимость соответствия между результатами рентгенофлуоресцентного анализа ($C(FeO)^{PFA}$) и опорным значением ($C(FeO)^{en}$), за которое принимали результат титриметрического определения либо ориентировочное значение, приведенное в паспорте.

График линейной функции, аппроксимирующей зависимость, приведенную на рис. 5, имеет угловой коэффициент, близкий к 1 (0.93), свободный коэффициент, близкий к нулю (0.15). Сама зависимость характеризуется коэффициентом корреляции 0.98, что свидетельствует об удовлетворительном соответствии между полученными результатами. Стандартное отклонение между результатами рентгенофлуоресцентного определения массовой доли FeO в СО и опорным значением составило 0.30 % для диапазона 0.23–8.8 %, что соответствует полученной ранее оценке правильности титриметрического метода [18]. Относительное стандартное отклонение составило 24 % (16 % при исключении 6 СО, для которых

Таблица 3

Сравнение результатов определения FeO в стандартных образцах почв и горных пород аттестованной методикой титриметрического анализа и рентгенофлуоресцентным методом

Table 3

Comparison of the results of determination of FeO in reference materials of soils and rocks by certified titrimetric and X-ray fluorescence techniques

Производитель	Шифр СО	Тип породы	$C(Fe_2O_3^{общ, att}) \pm \Delta$, % мас.	$C(FeO)^T \pm \Delta$, % мас.	$C(FeO)^{PFA} \pm \Delta$, % мас.
CGL	MGL-GAS (CGL-001)	Серпентинит	8.00±0.22	(0.23)	(0.34)
	MGL-AND (CGL-009)	Андезит	5.43±0.18	1.37±0.25	2.1±0.3
	MBL-D (CGL-014)	Базальт	12.66±0.24	8.2±0.7	8.8±1.2
	TsH-1 (CGL-301)	Почва	5.65±0.29	1.60±0.29	1.5±0.2
	H-2 (CGL-302)	Почва	4.99±0.30	1.35±0.24	1.2±0.2
НПО «Тайфун», НИИПФ ИГУ	СДПС-1 (ГСО 2498-83)	Почва	0.99±0.05	0.62±0.17	0.42±0.06
	СКР-1 (ГСО 2501-83)	Почва	7.86±0.08	0.78±0.21	(0.45)
	ССК-1 (ГСО 2504-83)	Почва	4.60±0.05	1.60±0.29	1.6±0.2
	СЧТ-1 (ГСО 2507-83)	Почва	3.48±0.06	0.61±0.16	(0.49)
НИИПФ ИГУ	ООКО151 (ГСО 5358-90)	Почва	4.90±0.05	0.74±0.20	(1.0)
	ООКО152 (ГСО 5359-90)	Почва	3.83±0.04	0.60±0.16	(0.44)
ЗСИЦ	СО-4 (ГСО 7221-96)	Нефелиновая порода	(10.42)	5.8±0.5	6.1±0.9
	СО-12 (ГСО 7224-96)	Гранит	2.67±0.07	1.69±0.30	1.7±0.2
	СО-6 (ГСО 7222-96)	Доломит	0.68±0.02	0.62±0.17	0.60±0.04

Таблица 4

Сравнение ориентировочных значений содержания FeO и результатов определения рентгенофлуоресцентным методом в 6 СО горных пород и руд

Table 4

Comparison of approximate values of FeO content and results of determination by X-ray fluorescence technique in 6 reference materials of rocks and ores

Производитель	Шифр СО	Тип породы	$C(Fe_2O_3^{общ,amm}) \pm \Delta$, % мас.	$C(FeO)^O$, % мас.	$C(FeO)^{PFA} \pm \Delta$, % мас.
НИИПФ ИГУ, АО ВАМИ	СНС-1 (ГСО 725-75)	Нефелино- вая руда	3.25 ± 0.06	(1.43)	1.7 ± 0.2
	СБ-2 (ГСО 730-75)	Боксит	28.8 ± 0.1	(3.89)	(3.69)
ИГХ СО РАН	СДУ-1 (ГСО 4233-88)	Дунит	8.91 ± 0.07	(5.54)	5.6 ± 0.8
	СЧС-1 (ГСО 8549-2004)	Черный сланец	5.57 ± 0.13	(3.17)	2.9 ± 0.4
	СЛГ-1 (ГСО 8550-2004)	Черный сланец	7.47 ± 0.17	(5.11)	5.3 ± 0.8
ЗСИЦ	СО-11 (ГСО 7223-96)	Аргиллит	4.02 ± 0.08	(2.21)	2.8 ± 0.4

рентгенофлуоресцентным методом были получены ориентировочные значения), что также сопоставимо с величиной относительного расхождения между различными вариантами титриметрического метода на основании данных работы [8].

Ряд исследованных СО имеет смешанный силикатно-карбонатный состав, что обусловило необходимость формулировки критерия выбора типа градуировочного уравнения. Несмотря на то, что СО ССК-1 имеет состав почвы серозема карбонатного, при определении массовой доли FeO с помощью уравнения (2) был получен ориентировочный результат 0.67 % с существенно большим отклонением от результата титриметрического анализа (1.60 ± 0.29 %), чем полученный при анализе с помощью уравнения

(1) и представленный в табл.3. Аналогично, для СО ООКО202 состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений, отнесенного к градуировочному набору для анализа силикатных горных пород, при определении массовой доли FeO с помощью уравнения (2) был получен ориентировочный результат 0.70 % с значительным отклонением от аттестованного (1.5 ± 0.2 %), в то время как с помощью уравнения (1) было получено более близкое к аттестованному значение 1.1 ± 0.2 %. Учитывая массовую долю кальция (в пересчете на CaO) в СО ССК-1 (11.47 %), мы рекомендуем использование уравнение (1) для образцов с массовой долей CaO не превышающие 11 %. Для СО ООКО204 состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений, отнесенного к градуировочному набору для анализа карбонатных горных пород, при анализе по уравнениям (1) и (2) были получены ориентировочные результаты определения массовой доли FeO 1.9 % и 0.2 % соответственно (при аттестованном значении 0.4 ± 0.1 %). Ориентируясь на массовую долю CaO в СО ООКО204 (17.83 %), мы рекомендуем использование уравнение (2) для образцов с массовой долей CaO более 18 %. Число образцов смешанного силикатного-карбонатного состава в данном исследовании недостаточно для формулировки однозначного критерия выбора градуировочного уравнения при анализе образцов с массовой долей CaO в диапазоне 11-18 %.

На рис. 6 визуализированы итоговые результаты определения содержания FeO в 20 СО в сравнении с опорными значениями; также приведены содержания $Fe_2O_3^{общ}$.

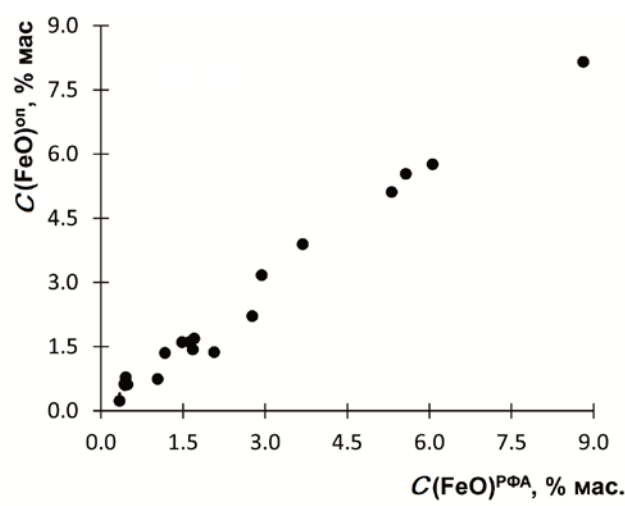


Рис. 5. График соответствия между результатами рентгенофлуоресцентного ($C(FeO)^{PFA}$) и опорным значением содержания FeO ($C(FeO)^{оп}$)

Fig. 5. Correspondence graph between the results of X-ray fluorescence ($C(FeO)^{XRF}$) and the reference value of FeO content ($C(FeO)^{ref}$)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможности метода РФА не ограничиваются рутинным элементным анализом. При характеристике стандартных образцов горных пород и почв РФА может быть использован как альтернатива

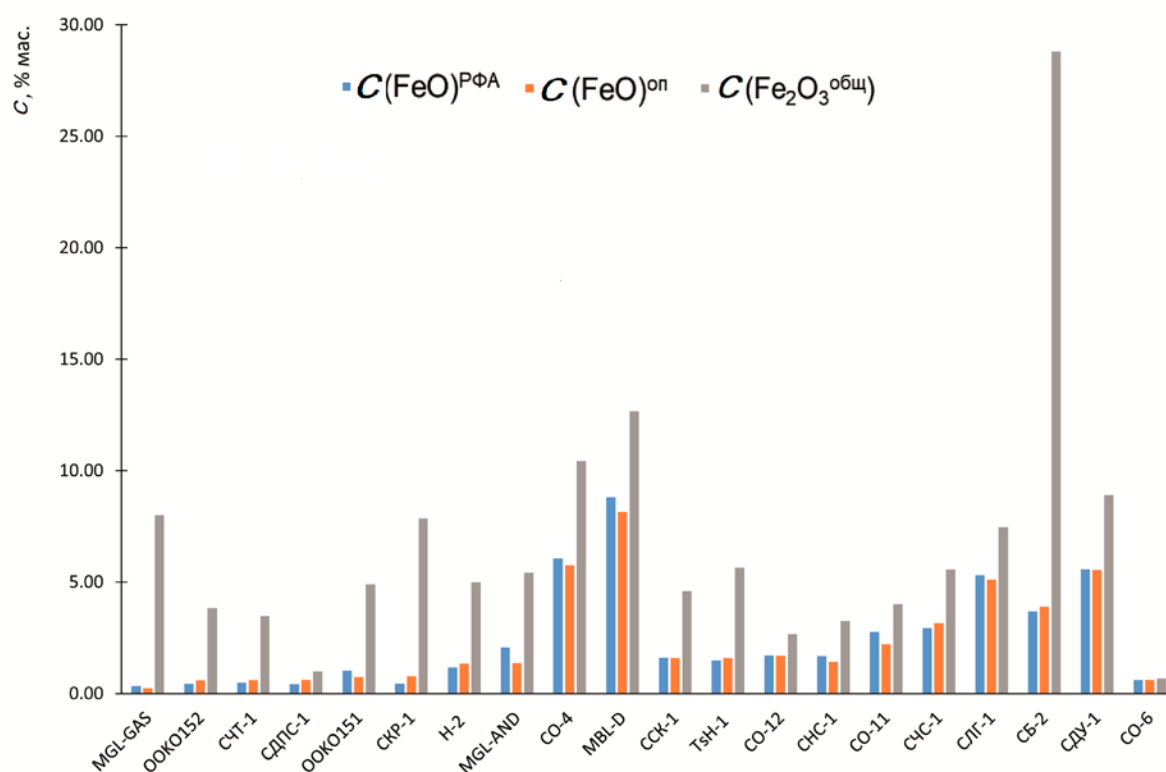


Рис. 6. Сравнение содержаний FeO, определенных рентгенофлуоресцентным методом, с опорными значениями и содержаниями $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ для 20 СО изверженных и осадочных горных пород, почв и алюминиевых руд

Fig. 6. Comparison of FeO content determined by X-ray fluorescence technique with reference values and $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ contents for 20 reference materials of igneous and sedimentary rocks, soils and aluminum ores

титриметрическому методу для определения FeO в образцах с массовой долей $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ более 0.5 %. Использование подходов, основанных на разнообразных принципах, существенно повышает достоверность получаемых результатов при разработке стандартных образцов. Таким образом, в условиях ограниченности разработанных аналитических подходов определения валентных форм железа, которые могут быть реализованы в виде простых рутинных методик, потенциал метода РФА высок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены на базе Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН. Исследования методом титриметрического анализа проведены в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле», исследования методом рентгенофлуоресцентного анализа выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00449, <https://rscf.ru/project/23-23-00449/>). Изображения для графического реферата взяты с сайта <https://publicdomainvectors.org/>.

ACKNOWLEDGMENTS

The studies were performed at the Center of Isotope and Geochemical Research (A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences). The volumetric investigations were performed by the governmental assignment in terms of project No. 0284-2021-0005 “Development of methods for studying the chemical and structural composition of natural and man-made environments in the Earth sciences”; the X-ray fluorescence investigations were funded by a grant of Russian Science Foundation, grant number 23-23-00449, <https://rscf.ru/project/23-23-00449/>. Images for the Graphical Abstract were taken from <https://publicdomainvectors.org/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко А.Г. Применение стандартных образцов сравнения при рентгенофлуоресцентном анализе геологических проб // Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 3-11.
2. Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // Ж. аналит. химии. 2017. Т. 72, № 2. С. 129-146.
3. Стащук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968. 209 с.
4. GeoPT – A proficiency test for geoanalysis / M. Thompson [et al.] // Analyst. 1997. V. 122. P. 1249-1254.
5. Meisel T.C., Webb P.C., Rachetti A. Highlights from 25 Years of the GeoPT Program: What Can be Learnt for the Ad-

vancement of Geoanalysis // *Geostand. Geoanal. Res.* 2022. V. 46. P. 223-243.

6. Margueritte F. Sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide // *Annales de chimie et de physique*. 1846. V. 3. P. 244-255.

7. Yokoyama T., Nakamura E. Precise determination of ferrous iron in silicate rocks // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 1085-1093.

8. Saikkonen R.J., Rautiainen I.A. Determination of ferrous iron in rock and mineral samples by three volumetric methods // *Bull. Geol. Soc. Finl.* 1993. V. 65, № 1. P. 59-64.

9. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, 1994. 264 с.

10. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 245 с.

11. Мазалов Л.Н., Трейгер Б.А. Эффекты химической связи в рентгеноспектральном анализе // *Ж. структ. химии*. 1983. Т. 24, № 2. С. 128-155.

12. Kawai J. *X-ray Spectroscopy for Chemical State Analysis*. Singapore: Springer, 2023. 234 p.

13. 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.

14. Овсянникова И.А., Куприянова Т.А., Гольденберг Г.И. Определение валентного состояния и координации атомов по последней эмиссионной линии рентгеновского спектра // *Завод. лаб.* 1987. Т. 53, № 6. С. 45-47.

15. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в горных породах // *Ж. аналит. химии*. 2010. Т. 65, № 6. С. 634-641.

16. Finkelshtein A.L., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in igneous rocks // *X-ray Spectrom.* 2010. V. 39. P. 17-21.

17. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Мухетдинова А.В. Определение соотношения двух- и трехвалентного железа в карбонатных горных породах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // *Аналитика и контроль*. 2011. Т. 15, № 3. С. 339-343.

18. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. Determination of divalent iron content in igneous rocks of ultrabasic, basic and intermediate compositions by a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method // *Spectrochim. Acta B*. 2015. V. 107. P. 110-114.

19. Plešow A., Mehnen M., Kureti S. X-Ray Fluorescence Determination of $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{\text{total}}$ Ratios in Sediments and Soils // *Geostand. Geoanal. Res.* 2024. V. 48. P. 433-444.

20. Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 / И.Е. Васильева [и др.] // *Стандартные образцы*. 2012. № 2. С. 13-30.

21. Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. Determination of iron and sulfur valence state in coal ashes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric technique // *Spectrochim. Acta B*. 2020. V. 163. Article 105745.

22. Chubarov V. Novel application of the X-ray fluorescence method for the determination of FeO content for reference materials characterization // *Talanta*. 2025. V. 282. Article 126981.

23. Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН: современное состояние методов изучения вещества на микро- и макроуровне / С.Ю. Скузоватов [и др.] // *Геодинамика и тектонофизика*. 2022. Т. 13, № 2. Article 0585.

24. The stability of 57 consensus values in a proficiency test material re-issued blind after an interval of 18 years / M. Thompson [et al.] // *Anal. Methods*. 2018. V. 10. P. 1547-1551.

REFERENCES

1. Revenko A.G. [The use of certified reference materials in the X-Ray fluorescence analysis of geological samples]. *Certified Reference materials*, 2013, no. 4, pp. 3-11 (In Russian).

2. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. [Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions]. *Zh. analit. khimii*. [J. Anal. Chem.], 2017, vol. 72, pp. 129-146. doi: 10.1134/S1061934817020149 (In Russian).

3. Stashuk M.F. *Problema oksislitel'no-vosstanovitel'nogo potenciala v geologii* [The problem of oxidation-reduction potential in geology]. Moscow, Nedra, 1968. 209 p. (in Russian).

4. Thompson M., Potts P.J., Webb P.C., Kane J.S. GeoPT – A proficiency test for geoanalysis. *Analyst*, 1997, vol. 122, pp. 1249-1254. doi: 10.1039/A705095J.

5. Meisel T.C., Webb P.C., Rachetti A. Highlights from 25 Years of the GeoPT Program: What Can be Learnt for the Advancement of Geoanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2022, vol. 46, pp. 223-243. doi: 10.1111/ggr.12424.

6. Margueritte F. Sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide. *Annales de chimie et de physique*, 1846, vol. 3, pp. 244-255.

7. Yokoyama T., Nakamura E. [Precise determination of ferrous iron in silicate rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, vol. 66, pp. 1085-1093. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00809-2.

8. Saikkonen R.J., Rautiainen I.A. Determination of ferrous iron in rock and mineral samples by three volumetric methods. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, 1993, vol. 65, no. 1, pp. 59-64. doi: 10.17741/bgsf/65.1.005.

9. Revenko A.G. *Rentgenospektral'nyi fluorestsentnyi analiz prirodnikh materialov* [X-ray fluorescence analysis of natural materials]. Novosibirsk, Nauka, 1994. 264 p. (in Russian).

10. Barinskij R.L., Nefedov V.I. *Rentgenospektral'noe opredelenie zarjada atomov v molekulah* [X-ray spectral determination of the charge of atoms in molecules]. Moskva, Nauka, 1966. 245 p. (in Russian).

11. Mazalov L.N., Treiger B.A. [Chemical bonding effects in X-ray spectral analysis]. *Zh. strukt. khimii*. [J. Struct. Chem.], 1983, vol. 24, pp. 276-305. doi: 10.1007/BF00747393.

12. Kawai J. *X-ray Spectroscopy for Chemical State Analysis*. Singapore, Springer, 2023. 234 p. doi: 10.1007/978-981-19-7361-1.

13. Filippov M.N., Kupriyanova T.A., Lyamina O.I. [Simultaneous determination of the concentration of elements and their speciation in solid samples using X-ray fluorescence spectrometry]. *Zh. analit. khimii*. [J. Anal. Chem.], 2001, vol. 56, pp. 729-735. doi: 10.1023/A:1016733626879.

14. Ovsjannikova I.A., Kupriyanova T.A., Gol'denberg G.I. [Determination of the valence state and coordination of atoms by the last emission line of the X-ray spectrum]. *Zavod. lab. [Industrial laboratory]*, 1987, vol. 53, no. 6, pp. 45-47 (in Russian).

15. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. [X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in igneous rocks]. *Zh. analit. khimii*. [J. Anal. Chem.], 2010, vol. 65, pp. 634-641. doi: 10.1134/S1061934810060122.

16. Finkelshtein A.L., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in igneous rocks. *X-Ray Spectrometry*, 2010, vol. 39, pp. 17-21. doi: 10.1002/xrs.1224.

17. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L., Mukhetdinova A.V. [X-ray fluorescence determination of the ferrous and ferric

iron ratio in carbonate rocks]. *Analitika i Kontrol' [Analytics and Control]*, 2011, vol. 15, pp. 339-343 (in Russian).

18. Chubarov V.M., Finkelshtein A.L. [Determination of divalent iron content in igneous rocks of ultrabasic, basic and intermediate compositions by a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2015, vol. 107, pp. 110-114. doi: 10.1016/j.sab.2015.03.007.

19. Plešow A., Mehnen M., Kureti S. [X-Ray Fluorescence Determination of Fe^{II}/Fe^{total} Ratios in Sediments and Soils]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2024, vol. 48, pp. 433-444. doi: 10.1111/ggr.12551.

20. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Anchutina E.A. Susloparova V.E. [Study of stability of certified reference materials of rocks SG-3, SSL-1, SI-2 and SI-3]. *Standartnye obraztsy [Reference materials]*, 2012, vol. 2, pp. 13-30 (in Russian).

21. Chubarov V.M., Amosova A.A., Finkelshtein A.L. [Determination of iron and sulfur valence state in coal ashes by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric

technique]. *Spectrochim. Acta Part B*, 2020, vol. 163, article 105745. doi: 10.1016/j.sab.2019.105745.

22. Chubarov V. [Novel application of the X-ray fluorescence method for the determination of FeO content for reference materials characterization]. *Talanta*, 2025, vol. 282, article 126981. doi: 10.1016/j.talanta.2024.126981.

23. Skuzovatov S.Yu., Belozero O.Yu., Vasil'eva I.E., Zarubina O.V., Kaneva E.V., Sokolnikova Yu.V., Chubarov V.M., Shabanova E.V. [Centre of isotopic and geochemical research (IGC SB RAS): current state of micro- and macroanalysis]. *Geodinamika i tektonofizika [Geodynamics & Tectonophysics]*, 2022, vol. 13, 0585. doi: 10.5800/GT-2022-13-2-0585 (in Russian).

24. Thompson M., Webb P.C., Potts P.J., Wilson S. [The stability of 57 consensus values in a proficiency test material re-issued blind after an interval of 18 years]. *Analytical Methods*, 2018, vol. 10, pp. 1547-1551. doi: 10.1039/C8AY00093J.