

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В КАРБОНАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ПО ЭМИССИОННЫМ ЛИНИЯМ К-СЕРИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРА

**В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, А.В. Мухетдинова**

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН  
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а.  
[master-17@rambler.ru](mailto:master-17@rambler.ru)*

*Поступила в редакцию 3 мая 2011 г.*

Оценена погрешность определения содержания FeO в карбонатных горных породах по линиям рентгеновского флуоресцентного спектра. В качестве аналитического сигнала использовали отношение интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ . Измерения выполнены на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer. Образцы готовили прессованием 1-1.5 г порошка на подложке из борной кислоты. Стандартное отклонение определения отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> для градуировочной характеристики, полученной по стандартным образцам и пробам осадочных и карбонатных пород, составило 0.04 для величины отношения в диапазоне 0.03-0.75. Относительное стандартное отклонение определения содержания FeO в карбонатных породах составило 7.1 % для диапазона содержания FeO 0.35-11.3 % мас. Количественное определение валентного состояния железа может быть выполнено для образцов с величиной отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> больше 0.1.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, осадочные горные породы, карбонатные горные породы, валентное состояние железа.

**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.**

**Чубаров Виктор Маратович** – аспирант ИГХ СО РАН.

**Область научных интересов:** рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, влияние химической связи на рентгеновские спектры.  
**Автор 5 публикаций.**

**Мухетдинова Анастасия Викторовна** – младший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат химических наук

**Область научных интересов:** рентгеноспектральный анализ, анализ вещества, физико-химическое моделирование для решения химико-аналитических задач.  
**Автор 22 публикаций.**

### Введение

Осадочные горные породы возникают путём осаждения вещества в водной среде, реже из воздуха, и в результате деятельности ледников на поверхности суши, в морских и океанических бассейнах [1]. Одной из распространенных групп осадочных пород являются карбонатные породы, которые важны также с точки зрения их практического применения в производстве строительных материалов. Главными породообразующими минералами карбонатных пород являются кальцит CaCO<sub>3</sub>, доломит (Ca, Mg)CO<sub>3</sub> и магнезит MgCO<sub>3</sub>. К карбонатным породам относят также карбонатно-глинистые породы [2]. Основ-

ными минералами в карбонатных породах, содержащими железо, являются сидерит FeCO<sub>3</sub> и анкерит (Ca, Fe, Mg)CO<sub>3</sub>, в которых железо находится в двухвалентной форме. Это обуславливает сравнительно высокое отношение FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>общ</sup> в отличие от магматических пород. Также железо может содержаться в карбонатных породах в виде силикатов (амфибол, хлорит) и оксидов (гематит, магнетит), однако эти минералы присутствуют в виде примесей.

Для химического и минералогического анализа осадочных пород используется широкий спектр физических и физико-химических методов [3]. Основным методом определения содержания FeO в карбонатных породах явля-

ются методы «мокрой» химии [4], при этом общее содержание закисного железа определяют с помощью методик, применяемых при анализе магматических пород [5, 6]. Также для карбонатных пород используются методики, позволяющие определить содержание карбонатного и силикатного железа отдельно, основанные на разной растворимости различных форм железа в кислотах [4].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является одним из основных методов элементного анализа горных пород. Он позволяет одновременно определять большинство породообразующих и примесных компонентов при сравнительно низких затратах на подготовку проб [7]. К-серия рентгеновского эмиссионного спектра может быть использована для определения валентного состояния железа [8], при этом целесообразно использовать отношение интенсивностей линий  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  при измерении в пике линии в первом порядке отражения [9]. Ранее были выполнены оценки погрешностей определения содержания FeO в образцах горных пород [10, 11] и железных руд [12], однако градуировочные уравнения для изверженных и осадочных пород не могут быть применены для карбонатных горных пород [10].

Целью данной работы является оценка погрешности определения содержания FeO в осадочных карбонатных горных породах методом РФА.

### Методика проведения эксперимента

Измерения выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия), который имеет рентгенооптическую схему по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения используется рентгеновская трубка с анодом из Rh. Условия измерений приведены в табл. 1. Излучатели для РФА готовили прессованием порошков массой 1-1.5 г на подложке из борной кислоты. Содержания общего и закисного железа в образцах осадочных горных пород определяли методом «мокрой» химии [5]. Величина потерь при прокаливании (П.П.П.) определялась прокаливанием образцов в течение 4 часов в муфельной печи при температуре 950 °С.

### Объект исследования

Для исследования были выбраны стандартные образцы (СО) осадочных горных пород: байкальского ила (БИЛ-1, БИЛ-2), морских и океанических илов и глин (СДО-1, СДО-2, СДО-3, СДО-8, СДО-9), доломитизированных известняков (СИ-1, СИ-2), полевошпатосодержащего доломита (СИ-3), континентальных рыхлых отложений (СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4), речного ила (СГХ-1, СГХ-3, СГХ-5) и 19 образцов карбонатных пород известного состава. Железо в исследуемых образцах представлено в виде карбонатных (сидерит), силикатных (амфибол, пироксен, хлорит, гранат) и оксидных (магнетит, гематит, ильменит, гетит) минералов [13]. Содержание двухвалентного железа в пересчете на оксид FeO в исследуемых образцах варьировало в диапазоне 0.1-11.8 % мас., содержание общего железа в пересчете на оксид  $Fe_2O_3$  в диапазоне 0.5-50 % мас., отношение  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  – в диапазоне 0.03-0.75, величина П.П.П. достигала 45 % мас.

### Обсуждение результатов

На рис. 1, а приведен спектр в области  $K\beta_{2,5}$ -линии для образцов минералов гематита ( $Fe_2O_3$ ), магнетита ( $Fe_3O_4$ ), реактива FeO и сидерита ( $FeCO_3$ ), основного компонента, содержащего железо в карбонатных породах. Спектры нормированы на величину интенсивности пика  $K\beta_{1,3}$ -линии образца гематита. Как видно из данного рисунка, с увеличением степени окисления железа интенсивность  $K\beta_{2,5}$ -линии растет для образцов FeO,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ , однако для образца сидерита, в котором железо находится в двухвалентном состоянии, интенсивность  $K\beta_{2,5}$ -линии ниже, чем для образца FeO. На разностном спектре, полученном путем вычисления разности значений интенсивностей образцов сидерита, магнетита, FeO и интенсивностей образца гематита (рис. 1, б), это различие проявляется более контрастно. Отношение интенсивностей  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  для образца сидерита составило величину 0.018, при этом для оксидных систем железа ( $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) это отношение изменялось от 0.024 до 0.022. Выбранное ранее положение измерения интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}$  ( $E = 7.108$  кэВ) [10] соответствует мини-

Таблица 1

Условия измерения характеристических линий железа

Линия / переход	Энергия (кэВ) / длина волны (Å)	Монохроматор / коллиматор	Напряжение (кВ) / ток (мА) рентгеновской трубки
$K\beta_{2,5}$ / $K-M_{4,5}$	7.108 / 1.742	LiF (220) / 0.12°	50 / 40
$K\beta_{1,3}$ / $K-M_{2,3}$	7.058 / 1.755	LiF (220) / 0.12°	50 / 40

муму в разностном спектре для образца сидерита. Интенсивность линии  $K\beta_{1,3}$  измерена в пике при  $E = 7.058$  кэВ.

На рис. 2 представлена зависимость отношения  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  от отношения интенсивностей  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  для исследуемых СО и проб осадочных пород. Как видно из данного рисунка, точки группируются в двух областях. В области I располагаются СО карбонатных пород (СИ-1, СИ-2, СИ-3), известкового ила СДО-3, сидерит  $FeCO_3$  и два образца карбонатных пород с относительно высокой величиной П.П.П. (более 25 % мас.), основная часть которых представляет собой  $CO_2$ . В области II располагаются СО осадочных пород и пробы с относительно невысокой величиной П.П.П. (до 25 % мас.). Поскольку основными минералами карбонатных пород являются доломит, кальцит и анкерит, а в других осадочных породах – силикатные минералы, для выборки образцов характерны широкие вариации величины П.П.П., содержания кальция, магния и кремния. Зависимость для общей выборки образцов была аппроксимирована уравнением линейной регрессии

$$FeO/Fe_2O_3^{общ} = a_0 + a_1 \cdot (IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}) + a_2 \cdot c_2, \quad (1)$$

где  $a_0$ ,  $a_1$  и  $a_2$  – коэффициенты регрессии,  $c_2$  – фактор, в качестве которого рассматривали значения содержаний П.П.П., магния, кальция и кремния. Регрессионный анализ показал, что наиболее значимым влияющим фактором является содержание кальция, при этом стандартное отклонение регрессии  $s_e$  составило 0.08 при ко-

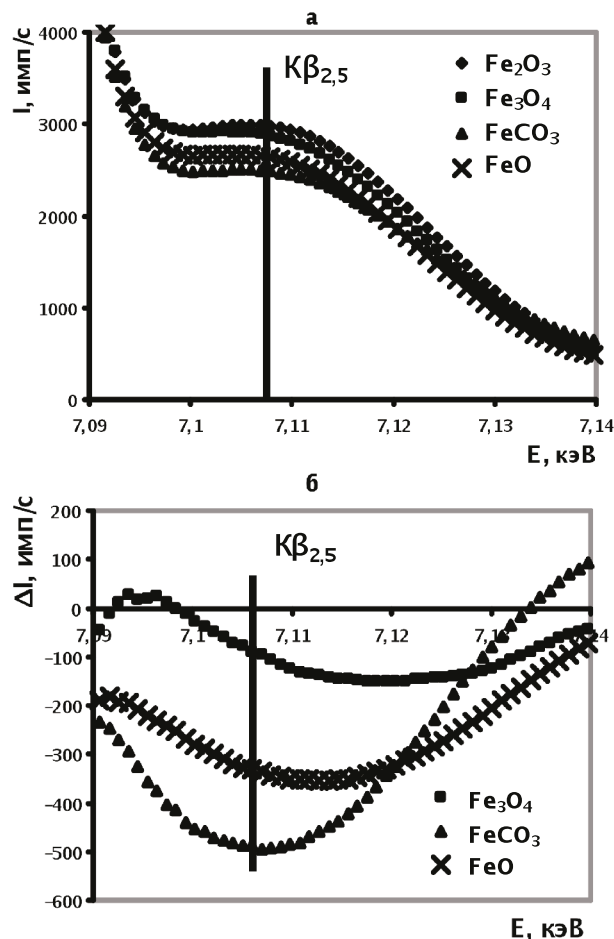


Рис. 1. Рентгеновские спектры в области  $K\beta_{2,5}$  линий железа в образцах  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCO_3$  (а) и разности между спектрами  $\Delta I$  для образцов  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCO_3$  и образца  $Fe_2O_3$  (б)

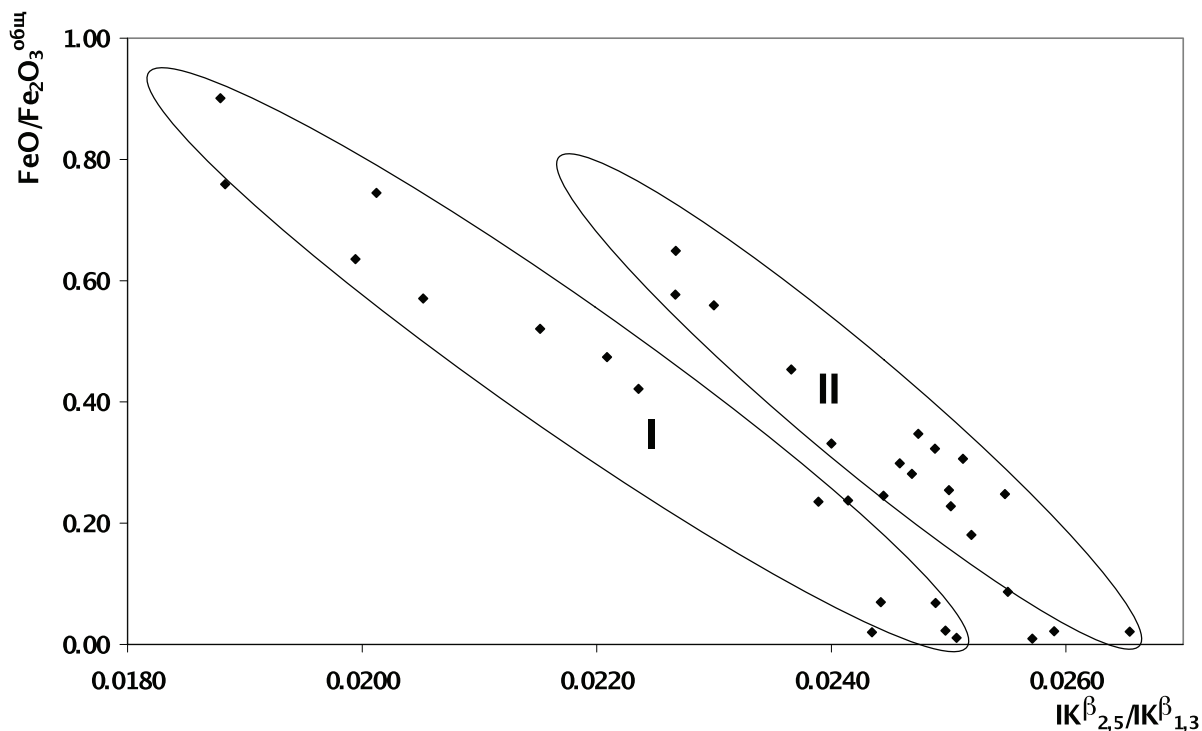


Рис. 2. Зависимость отношения  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  от отношения интенсивностей  $IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}$  для образцов осадочных и карбонатных пород

эффиценте корреляции 0.89. Величина  $s_0$  для уравнения (1) при использовании в качестве фактора  $s_2$  содержания магния, кремния или П.П.П. составила 0.08-0.10. Незначительные вариации  $s_0$  при использовании в качестве фактора  $s_2$  содержания указанных элементов обусловлены высокими корреляциями между ними.

Наибольшие погрешности (более 30 %) были получены для образцов с отношением  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  менее 0.1, для этого диапазона погрешности не соответствуют требованиям количественного анализа. Из рис. 2 видно, что построение градуировочного уравнения для каждой из областей может обеспечить лучшую точность по сравнению с градуировкой для всей выборки образцов.

Градуировочное уравнение для образцов области I имеет вид:

$$FeO/Fe_2O_3^{общ} = a_0 + a_1 \cdot (IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}) + a_2 \cdot (П.П.П.). \quad (2)$$

Уравнение (2) характеризуется величиной  $s_0 = 0.04$  при коэффициенте корреляции 0.98, при этом относительно стандартное отклонение  $s_r$  содержания  $FeO$  составило 7.1 % для образцов с отношением  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  более 0.1.

Градуировочное уравнение для образцов области II имеет вид:

$$FeO/Fe_2O_3^{общ} = a_0 + a_1 \cdot (IK\beta_{2,5}/IK\beta_{1,3}) + a_2 \cdot (C_{Fe}) + a_3 \cdot (C_{Mg}), \quad (3)$$

где  $C_{Fe}$  - концентрация железа,  $C_{Mg}$  - концентрация магния, определенные методом силикатного РФА. Уравнение (3) характеризуется величиной  $s_0 = 0.05$  при коэффициенте корреляции 0.95. Величина  $s_r$  составила 11.3 % для образцов с отношением  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  более 0.1.

В рамках проведения экспертизы и с целью продления сроков действия свидетельств стандартных образцов, разработанных в ИГХ СО РАН, были проведены исследования СО СИ-2 и СИ-3. Зашифрованные образцы проанализировали методикой титриметрического анализа [5], спектрофотометрического анализа [14] и предложенной методикой РФА. В табл. 2 приведены аттестованные значения массовой доли  $FeO^{атт}$ , погрешность аттестованной массовой доли  $\Delta FeO$  и средние результаты определений упомянутыми методами. Как видно из данной таблицы, результаты РФА и других методов для образца СИ-3 находятся в пределах  $FeO^{атт} \pm \Delta FeO$ . Для образца СИ-2 все методы

дают систематическое завышение результатов анализа по сравнению с аттестованным значением, однако расхождение между результатами определения содержания  $FeO$  методом РФА и другими методами не превышает  $\Delta FeO$  и величина систематического отклонения не превышает допустимое отклонение содержания  $FeO$  (0.17 % мас.), регламентируемое стандартом отрасли [15].

## Выводы

Таким образом, относительное стандартное отклонение определения содержания  $FeO$  в карбонатных горных породах составило величину 7.1 % для образцов с отношением  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  более 0.1. Для образцов с отношением  $FeO/Fe_2O_3^{общ}$  менее 0.1 величина  $s_r$  превышает 30 %, что не соответствует требованиям количественного анализа. Метод РФА обеспечивает точность, сравнимую с точностью химического анализа и может быть использован для определения валентного состояния железа в карбонатных породах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-07-00051-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петтиджон Ф.Дж. Осадочные породы: Пер. с англ. М.: Недра. 1981. 751 с.
2. Пармузина Л.В., Кочетов С.В. Классификации карбонатных пород: метод. указания. Ухта: УГТУ. 2009. 21 с.
3. Маслов А.В. Осадочные породы: методы изучения и интерпретации полученных данных. Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2005. 289 с.
4. Химический анализ горных пород и минералов. / [Под. ред. И.П. Попова, И.А. Столяровой]. М.: Недра. 1974. 248 с.
5. Пономарев А.Н. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР. 1961. 414 с.
6. Yokoyama T., Nakamura E. Precise determination of ferrous iron in silicate rocks // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. V. 66, № 6. P. 1085-1093.

Таблица 2

Сопоставление результатов определения  $FeO$  в СО СИ-1 и СИ-2.

СО	$FeO^{атт}$ , % мас.	$\Delta FeO$ , % мас.	$C_{тит}$ , % мас.	$C_{спф}$ , % мас.	$C_{рфа}$ , % мас.
СИ-2	1.89	0.06	2.03	1.99	2.02
СИ-3	1.82	0.15	1.78	1.77	1.94

Примечания:  $FeO^{атт}$  – аттестованное содержание  $FeO$  в СО;  $C_{тит}$ ,  $C_{спф}$ ,  $C_{рфа}$  - концентрации  $FeO$ , найденные титриметрическим, спектрофотометрическим и рентгенофлуоресцентными методами анализа соответственно.

7. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука. 1984. 328 с.
8. 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.
9. Finkelshtein A.L., Chubarov V.M. X-ray fluorescence determination of the FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> ratio in igneous rocks // X-ray spectrometry. 2010. V. 39. P. 17-21.
10. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> в горных породах // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 6. С. 634-641.
11. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Гранина Л.З. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 2. С. 65-72.
12. Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 3. С. 141-146.
13. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ: Метод. Рекомендации / Составитель Н.В. Арнаутов, Новосибирск: ИГиГ СО РАН. 1987. 204 с.
14. Алимарин А.П. Фрид Б.И. Количественный микрохимический анализ минералов и руд. М.: Госхимиздат. 1961. 399 с.
15. 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.

## X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF THE FERROUS AND FERRIC IRON RATIO IN CARBONATE ROCKS

*V.M.Chubarov, A.L. Finkelshtein, A.V. Mukhetdinova*

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

This study was performed to estimate the precision of the iron valence state determination in carbonate rocks using X-ray fluorescence (XRF) spectrum. The ratio of  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  line intensities as analytical signal was used. The measurements have been implemented by a crystal-diffraction conventional XRF spectrometer, S4 Pioneer. Samples with mass of 1-1.5 g were prepared in the form of pressed powder pellet on the boric acid substrate.

The standard deviation of FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> ratio for calibration curve, taken for sedimentary and carbonate rocks was 0.04 for the range of 0.03–0.75 ratio. The relative standard deviation of FeO content in carbonate rocks was 7.1% for the range of FeO content 0.35-11.3%. The quantitative determination of FeO content in carbonate rocks is possible for the range of FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>tot</sup> ratio more than 0.1.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, sedimentary rocks, carbonate rocks, iron valence state.