

ЧУБАРОВ Виктор Маратович

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ Fe^{2+} В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И Mn^{4+} В
ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск-2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Научный руководитель: доктор технических наук, старший научный сотрудник
Финкельштейн Александр Львович
(ИГХ СО РАН, Иркутск)

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Филиппов Михаил Николаевич
(ИОНХ РАН, Москва)

кандидат химических наук, доцент
Коржова Елена Николаевна
(ФГБОУ ВПО «ИГУ», Иркутск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН, Новосибирск)

Защита диссертации состоится « 28 » марта 2012 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664003, г. Иркутск, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан « 21 » февраля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Белых Л.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Определение зарядового состояния железа и других элементов в минеральных объектах имеет важное значение для исследований в области минералогии, петрологии, геохимии, кристаллохимии и смежных дисциплин. Данные о содержании Fe^{2+} и Mn^{4+} несут информацию об окислительно-восстановительных условиях формирования минералов и горных пород. Определение зарядового состояния железа и марганца в горных породах обычно проводится путем разложения пробы смесью кислот в инертной атмосфере и анализе полученного раствора титриметрическим, спектрофотометрическим и другими методами анализа, основными недостатками которых являются длительность и трудоемкость. Для определения зарядового состояния железа в минералах применяются также физические методы: рентгенофотоэлектронная спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ядерный гамма-резонанс, которые не используются для анализа горных пород, являющихся смесью минералов, по ряду специфических причин, связанных с физическими принципами, лежащими в основе этих методов. Метод рентгенофлуоресцентного анализа широко используется для определения элементного состава горных пород. На положение пика и интенсивность некоторых характеристических линий рентгеновского спектра оказывает влияние зарядовое состояние элементов. Исследования возможности применения метода рентгенофлуоресцентного анализа для определения Fe^{2+} и Mn^{4+} в минеральных объектах представляется актуальным, поскольку позволяет существенно уменьшить затраты на анализ по сравнению с титриметрическим и спектрофотометрическим методом и одновременно определять содержание и форму входящих элементов.

Цель настоящей работы заключается в изучении возможности рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в горных породах, железных рудах и Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Выбрать аналитические линии рентгеновского эмиссионного спектра железа и марганца, интенсивность которых зависит от зарядового состояния этих элементов.
2. Определить оптимальные условия измерения интенсивностей аналитических линий железа и марганца для групп минералов, входящих в состав горных пород, и выбрать аналитический параметр.
3. Разработать методику рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в горных породах и провести её метрологические исследования.
4. Сопоставить результаты определения Fe^{2+} в минералах пикроильменитах по первичным и вторичным рентгеновским эмиссионным спектрам.
5. Разработать методику рентгенофлуоресцентного определения Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях.

Научная новизна

1. Предложен способ определения Fe^{2+} в горных породах с помощью серийного рентгенофлуоресцентного спектрометра. В качестве аналитического параметра выбрано отношение интенсивностей линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$. Установлено, что точность результатов рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в горных породах зависит от соотношения содержаний Fe^{2+} и $\text{Fe}^{\text{общ}}$, минерального состава и происхождения породы.

2. Разработаны методики рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в горных породах и железных рудах. Рентгенофлуоресцентный метод анализа позволяет определить Fe^{2+} в образцах железомарганцевых конкреций и кобальтомарганцевых корок, в которых определение Fe^{2+} методиками титриметрического анализа затруднено вследствие высоких содержаний Mn^{4+} .

3. Показана возможность определения Fe^{2+} в минералах пикроильменитах из алмазоносных кимберлитовых трубок с использованием относительных интенсивностей линий K-серии ($\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$) и L-серии ($\text{FeL}\beta_1$ и $\text{FeL}\alpha_{1,2}$) методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгеноспектрального микроанализа (РМА). Методы РМА и РФА обеспечивают точность результатов определения Fe^{2+} в пикроильменитах, сопоставимую с точностью титриметрического анализа.

4. Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях.

Практическая значимость работы. Использование методики рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} при рутинном анализе горных пород и железных руд существенно повышает экспрессность и производительность анализа по сравнению с методиками титриметрического и спектрофотометрического анализа. Метод РФА применили для определения Mn^{4+} и Fe^{2+} в железомарганцевых конкрециях, в которых определение Fe^{2+} титриметрическим методом затруднено из-за окисления Fe^{2+} в присутствии сравнительно высоких (>1%) содержаний Mn^{4+} . Методика рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} используется в лаборатории рентгеновских методов анализа ИГХ СО РАН в дополнение к методике рентгенофлуоресцентного определения основных пороодообразующих элементов в изверженных горных породах.

На защиту выносятся:

1. Способ рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в горных породах на кристалл-дифракционном спектрометре с использованием в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$.

2. Результаты метрологических исследований методик рентгенофлуоресцентного определения Fe^{2+} в изверженных и осадочных горных породах и железных рудах.

3. Результаты оценки погрешности определения Fe^{2+} в пикроильменитах с использованием трех методов анализа: титриметрического, рентгенофлуоресцентного и рентгеноспектрального микроанализа по первичным спектрам.

4. Способ рентгенофлуоресцентного определения Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях с использованием в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в планировании, проведении экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, подготовке материалов к публикации. В большинстве опубликованных статей вклад автора является определяющим.

Апробация и публикации. Результаты исследований докладывались на следующих конференциях: Молодежных научных конференциях Института геохимии СО РАН «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2009, 2011); VI и VII Всероссийских конференциях по рентгеноспектральному анализу (Краснодар, 2008, Новосибирск, 2011); XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь» (Новосибирск, 2010); European Conference on X-ray Spectrometry (Zagreb, 2008, Figueira da Foz, 2011); 2nd International Conference on X-Ray Analysis (Ulaanbaatar, 2009); III Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2011); Всероссийской молодежной конференции «Геология Западного Забайкалья» (Улан-Удэ, 2011).

По теме диссертации опубликовано 5 статей в журналах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 5 статей в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 141 странице, содержит 32 рисунка, 33 таблицы, список литературы из 211 наименований.

Благодарности. Автор искренне благодарен Л.Ф. Суворовой за помощь в постановке и проведении эксперимента, обсуждении результатов рентгеноспектрального микроанализа, Л.Н. Матвеевой за получение и обсуждение результатов титриметрического анализа.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой обзорной главе приведены литературные данные по химическим, физико-химическим и физическим методам определения зарядового состояния железа и марганца в минеральных объектах. Рассмотрены титриметрические и спектрофотометрические методы анализа, РФА, РМА, методы исследования тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и некоторые другие, указаны их достоинства и недостатки. Большинство работ по рентгеноспектральному определению зарядового состояния элементов опирается на определение химического сдвига аналитических линий, реже – формы и интенсивности линий. Серийные рентгеновские спектрометры, предназначенные для количественного элементного анализа, обеспечивая высокую интенсивность аналитического сигнала, не обладают достаточным разрешением для определения зарядового состояния элементов по смещению пика аналитической линии. По этой причине наши исследования были сосредоточены на возможности определения зарядового состояния элементов с использованием интенсивностей спектральных линий.

Выбор аналитического параметра при РФА проводили на кристалл-дифракционном сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресценции используется рентгеновская трубка с родиевым анодом. Излучение регистрировали сцинтилляционным (SD) и проточным (FC) детекторами.

В качестве аналитического параметра рассматривали отношения интенсивностей линий К-серии ($\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$) и L-серии ($\text{FeL}\beta_1$ и $\text{FeL}\alpha_{1,2}$) спектра железа. Использование линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ предпочтительнее, чем линии $\text{FeK}\alpha_{1,2}$, поскольку между длинами волн линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ находится длина волны К-края поглощения Mn, содержание которого в горных породах может быть велико, а между длинами волн линий $\text{FeK}\beta_5$ и $\text{FeK}\beta_{1,3}$ длины волн краев поглощения элементов отсутствуют. Измеряли интенсивности линий К-серии с использованием кристалломонокроматоров LiF (220) и LiF (200) в первом и втором порядке отражения и линий L-серии спектра железа с использованием монокроматора OVO-55 с коллиматорами 0.12° и 0.23° . Для возбуждения излучения К-серии использовали напряжение на рубке 50 кВ, сила тока составляла 60 мА. Для возбуждения излучения L-серии использовали напряжение 30 кВ, сила тока составляла 70 мА. В табл. 1 приведены выбранные условия измерения интенсивностей аналитических линий спектра железа с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра, обеспечивающие величину относительного стандартного отклонения статистики счета менее 0.5%.

Таблица 1

Условия измерения интенсивностей характеристических линий спектра железа с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

Линия /переход	Энергия (кэВ) / длина волны (нм)	Монохроматор /коллиматор	Детектор	Экспозиция, с	Интенсивность на образце Fe ₂ O ₃ , кимп/с
FeKβ ₅ /K–M _{4,5}	7.108 / 0.174	LiF (220) / 0.23°	SD	300	9.7
FeKβ _{1,3} /K–M _{2,3}	7.058 / 0.176	LiF (220) / 0.23°		10	301.6
FeLα _{1,2} /L ₃ –M _{4,5}	0.704 / 1.760	OVO-55 / 0.23°	FC	200	0.9
FeLβ ₁ /L ₂ –M ₄	0.718 / 1.726	OVO-55 / 0.23°		200	1.97

Для исследований по выбору аналитического параметра использовали образцы минералов, входящих в состав большинства горных пород, содержащие железо в разном зарядовом состоянии: гематит Fe₂O₃, гетит FeO(OH), лимонит Fe₂O₃·nH₂O, магнетит Fe₃O₄, ильменит FeTiO₃, сидерит FeCO₃, пирит FeS₂ и реактив FeO.

На рис. 1 приведены участки спектров перечисленных образцов в области линий FeKβ_{1,3} и FeKβ₅. Интенсивности нормированы на величину максимума линии FeKβ_{1,3} спектра гематита.

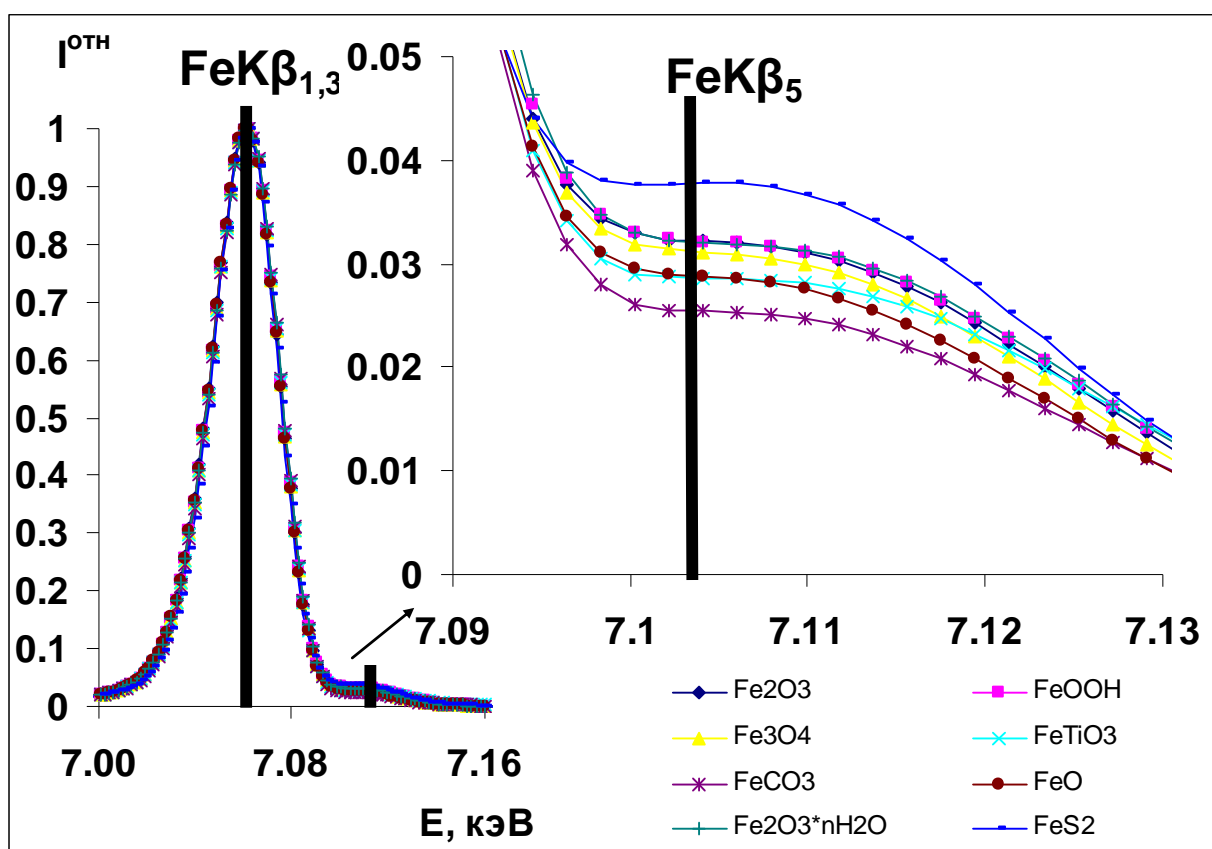


Рис. 1. Рентгеновские спектры в области линий FeKβ_{1,3} и FeKβ₅, полученные с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

Как видно из рис.1, интенсивности в области линии FeKβ₅ увеличиваются при переходе от зарядового состояния Fe²⁺ (FeTiO₃, FeO) к Fe³⁺ (Fe₂O₃, FeOOH, Fe₂O₃·nH₂O), при этом спектр сидерита FeCO₃ лежит ниже спектров оксидных и гидроксидных соединений железа, спектр пирита FeS₂ - выше.

На рис. 2 приведены разностные спектры, полученные путем вычитания из интенсивностей спектров для каждого образца интенсивностей спектра гематита.

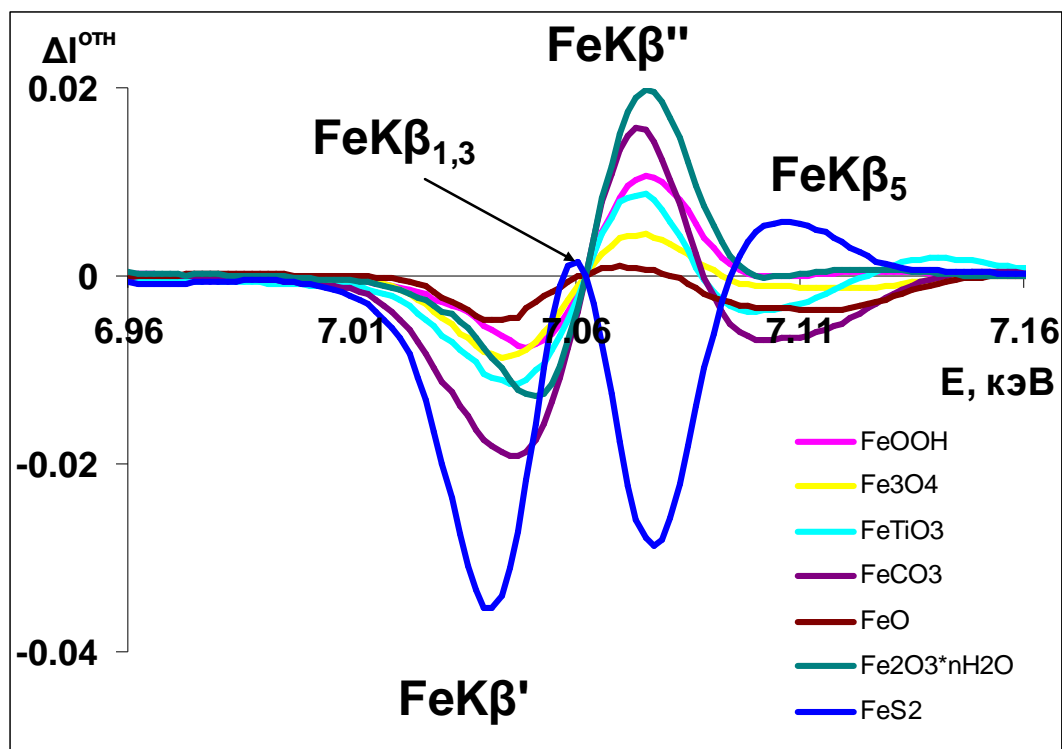


Рис. 2. Разностные спектры в области линии $FeK\beta_{1,3}$, полученные с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

На рис. 2 проявляется структура $K\beta$ -спектра железа, которая не видна на рис. 1. Экстремумы соответствуют сателлиту $FeK\beta'$, интерпретируемому как результат переходов $K-M_{2,4}$ с одновременным выбросом электрона с уровня $M_{4,5}$, сателлиту $FeK\beta''$ (не интерпретируется однозначно) и линии $FeK\beta_5$. Закономерное увеличение интенсивностей линий с увеличением зарядового состояния железа, наблюдаемое для линии $FeK\beta_5$, отсутствует для сателлитов $FeK\beta'$ и $FeK\beta''$, поэтому в качестве аналитической линии выбрана линия $FeK\beta_5$.

На рис. 3 приведены спектры перечисленных образцов минералов в области линий $FeL\alpha_{1,2}$ и $FeL\beta_1$, нормированные на величину максимума линии $FeL\alpha_{1,2}$ спектра гематита.

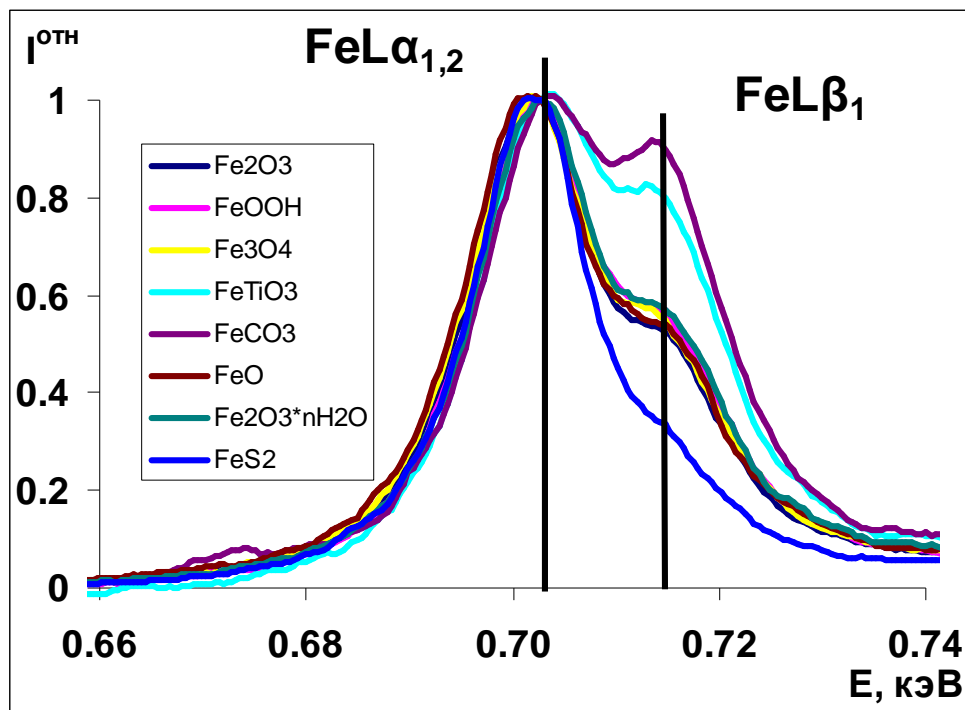


Рис. 3. Рентгеновские спектры в области линий FeL $\alpha_{1,2}$ и FeL β_1 , полученные с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра

Как видно из рис. 3, интенсивности спектров в области линии FeL β_1 уменьшаются при переходе от зарядового состояния Fe $^{2+}$ (FeTiO $_3$) к Fe $^{3+}$ (Fe $_2$ O $_3$, FeOOH, Fe $_2$ O $_3$ ·nH $_2$ O), при этом спектры сидерита и пирита так же, как и для K-серии, отклоняются от спектров оксидных и гидроксидных соединений железа.

Для выбора аналитического параметра использовали перечисленные образцы соединений железа и образцы мономинеральных фракций (биотиты, хлорит, пироксен, амфибол и гранат), в которых содержание Fe $^{2+}$ и Fe $^{3+}$ было определено титриметрическим методом. Величину N, характеризующую зарядовое состояние железа, рассчитывали по формуле:

$$N = \frac{2 \cdot C(Fe^{2+}) + 3 \cdot C(Fe^{3+})}{C(Fe^{2+}) + C(Fe^{3+})}, \quad (1)$$

где C(Fe $^{2+}$) и C(Fe $^{3+}$) – содержания Fe $^{2+}$ и Fe $^{3+}$ в мас. %.

На рис. 4 приведены графики зависимости отношения интенсивностей линий K-серии (FeK β_5 и FeK $\beta_{1,3}$) и L-серии (FeL β_1 и FeL $\alpha_{1,2}$) спектра железа от величины N, которая может быть аппроксимирована линией регрессии для оксидных и силикатных соединений железа:

$$R^I = a_0 + a_1 \cdot N, \quad (2)$$

где R I – отношение интенсивностей линий FeK β_5 и FeK $\beta_{1,3}$ для K-серии или линий FeL β_1 и FeL $\alpha_{1,2}$ для L-серии спектра железа, a $_0$ и a $_1$ – коэффициенты регрессии.

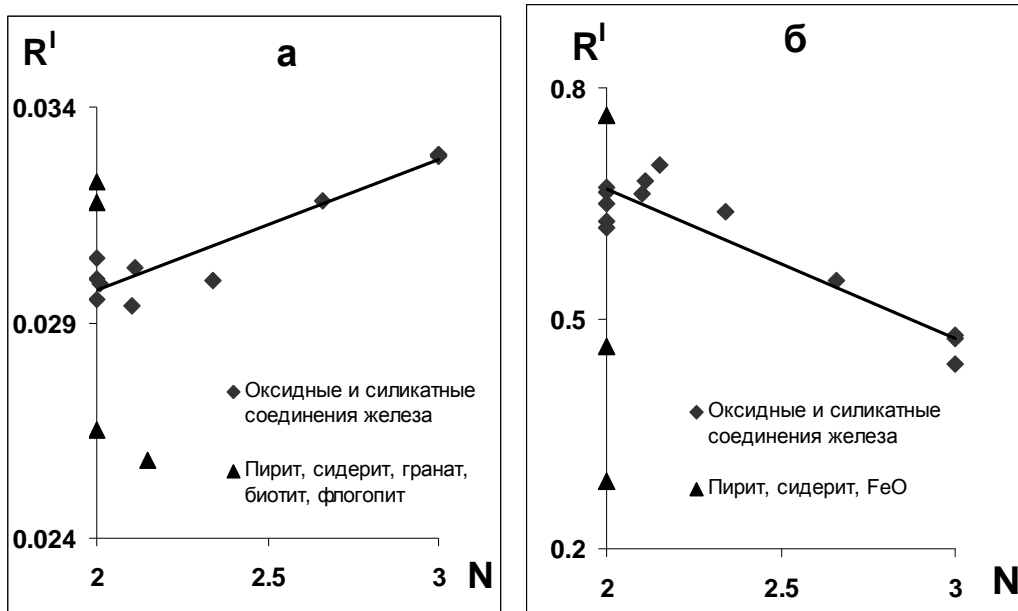


Рис. 4. Зависимости отношений интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$ (а); линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ (б) от величины N

Для отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$ (рис. 4, а) наблюдается отклонение для образцов пирита, сидерита и некоторых минералов метаморфического происхождения (биотита, граната, флогопита) от группы образцов оксидных и силикатных соединений железа. Для отношения интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ (рис. 4, б) наблюдается отклонение для образцов пирита, сидерита и FeO. При построении линии регрессии указанные образцы (обозначены на рис. 4 треугольниками) не использовались. Для линии регрессии (2), построенной с помощью образцов оксидных и силикатных соединений железа, значение остаточного коэффициента вариации V_0 , характеризующего стандартное отклонение регрессии для отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$ (рис. 4, а) составило 2%, значение коэффициента корреляции r_{xy} 0.95; для отношения интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ (рис. 4, б) $V_0=5\%$ и $r_{xy}=-0.93$.

Таким образом, в качестве аналитического параметра при рентгенофлуоресцентном определении зарядового состояния железа в оксидных и некоторых силикатных соединениях предпочтительно использовать отношение интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$, обеспечивающее меньшее значение V_0 и больший уровень интенсивности по сравнению с линиями $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$.

Исследования по **выбору аналитического параметра для РМА** проводили на микроанализаторе JXA-8200 (JEOL, Япония), оснащённом пятью спектрометрическими каналами с рентгенооптической схемой по Иогансону. Интенсивности аналитических линий К-серии спектра железа измеряли с использованием спектрометрического канала с радиусом круга Роуланда 100 мм, интенсивности аналитических линий L-серии – с использованием спектрометрического канала с радиусом круга Роуланда 140 мм. Для возбуждения излучения использовали ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока пучка электронов составляла 20 нА. Излучение регистрировали детектором, заполненным ксеноном

(ХеРС) и аргон-метановым проточным детектором (GPC). Условия измерения интенсивностей характеристических линий спектра железа с использованием электронно-зондового микроанализатора приведены в табл. 2.

Таблица 2

Условия измерения интенсивности характеристических линий спектра железа с использованием электронно-зондового микроанализатора

Линия / Переход	Энергия (кэВ) / длина волны (нм)	Монохроматор	Детектор	Экспозиция, с	Интенсивность на образце Fe ₂ O ₃ , имп/с
FeKβ ₅ /K–M _{4,5}	7.108 / 0.174	LiF (200)	ХеРС	300	78.3
FeKβ _{1,3} /K–M _{2,3}	7.058 / 0.176			300	2277.2
FeLα _{1,2} /L ₃ –M _{4,5}	0.704 / 1.760	ТАР	GPC	300	36.2
FeLβ ₁ /L ₂ –M ₄	0.718 / 1.726			300	102.9

Для выбора аналитического параметра для РМА использовали те же образцы минералов, что и для РФА, образцы NiFe₂O₄, MnFe₂O₄ и 2 образца шпинелей.

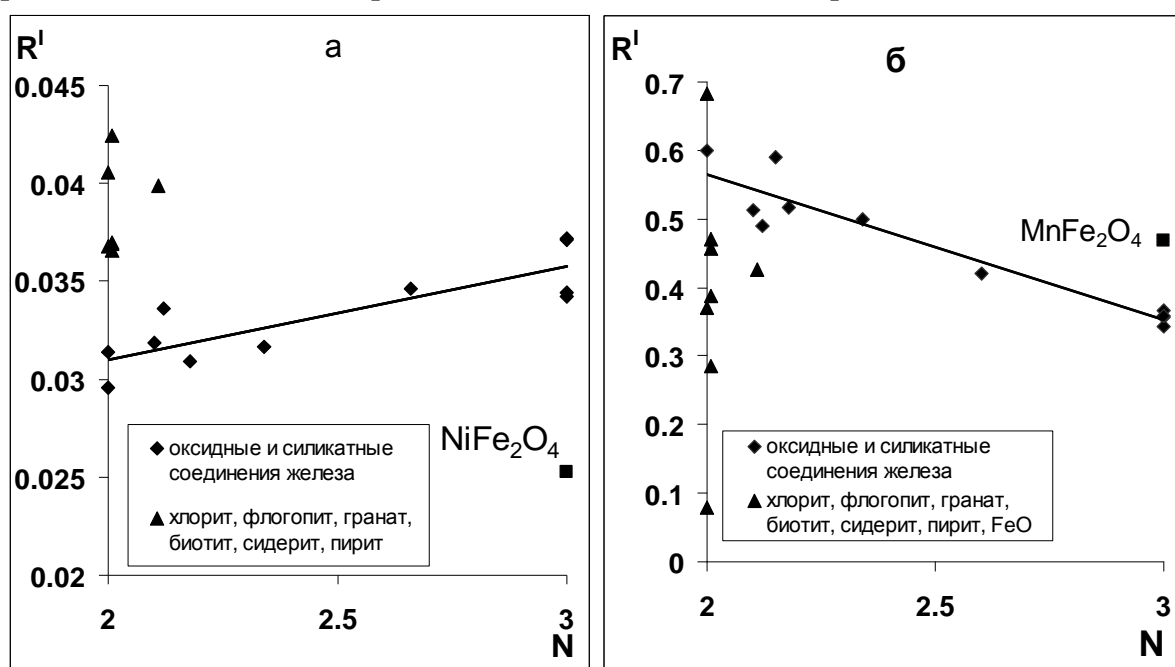


Рис. 5. Графики зависимостей отношения интенсивностей линий FeKβ₅ и FeKβ_{1,3} (а); линий FeLβ₁ и FeLα_{1,2} (б) от величины N

На рис. 5 приведены графики зависимостей отношения интенсивностей линий FeKβ₅ и FeKβ_{1,3} (рис. 5, а) и линий FeLβ₁ и FeLα_{1,2} (рис. 5, б) от величины N для образцов оксидных и силикатных соединений железа. Для отношения интенсивностей линий FeKβ₅ и FeKβ_{1,3} (рис. 5, а) наблюдается отклонение от группы образцов оксидных и силикатных соединений железа для образцов пирита, сидерита и некоторых минералов метаморфического происхождения (хлорита, биотитов, граната, флогопита), а также для образца NiFe₂O₄, обусловленное спектральным наложением «хвоста» линии NiKα_{1,2} на область линии FeKβ₅. Для отношения интенсивностей линий FeLβ₁ и FeLα_{1,2} (рис. 5, б) наблюдается отклонение для тех же образцов, что и для К-серии, а также для образца FeO и образца MnFe₂O₄, обусловленное

спектральным наложением линии $MnL\beta_{3,4}$ на область линии $FeL\alpha_{1,2}$. При построении линии регрессии указанные образцы (обозначены на рис. 5 треугольниками) не использовались. Линия регрессии (2), построенная для группы образцов оксидных и силикатных соединений железа, (рис. 5, а) характеризуется величинами $V_0=4\%$, $r_{xy}=0.85$; для отношения интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ (рис. 5, б) $V_0=6\%$ и $r_{xy}=-0.96$. В качестве аналитического параметра при РМА использовали отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$ или $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$.

Для исследований по **выбору оптимальных условий измерения интенсивностей аналитических линий марганца** использовали образцы оксидов MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 и сульфида марганца MnS . Поскольку в области линии $MnK\beta_{1,3}$ находится линия $FeK\alpha_{1,2}$, интенсивности линии измерили во втором порядке отражения на кристалле-монокроматоре $LiF(200)$ с коллиматором 0.23° , что позволяет существенно снизить влияние спектрального наложения. Для регистрации интенсивностей использовали сцинтилляционный детектор. Напряжение рентгеновской трубки составляло 50 кВ, сила тока 60 мА. Экспозиция измерения интенсивности линии $MnK\beta_5$ составляла 300 с, линии $MnK\beta_{1,3}$ - 10 с.

На рис. 6 приведен график зависимости отношений интенсивностей линий $MnK\beta_5$ ($\lambda=0.189$ нм) и $MnK\beta_{1,3}$ ($\lambda=0.193$ нм) от величины N , которая для указанных соединений соответствует степени окисления марганца. Зависимость может быть аппроксимирована линией регрессии (2), для которой величины $r_{xy}=0.99$, $V_0=2\%$.

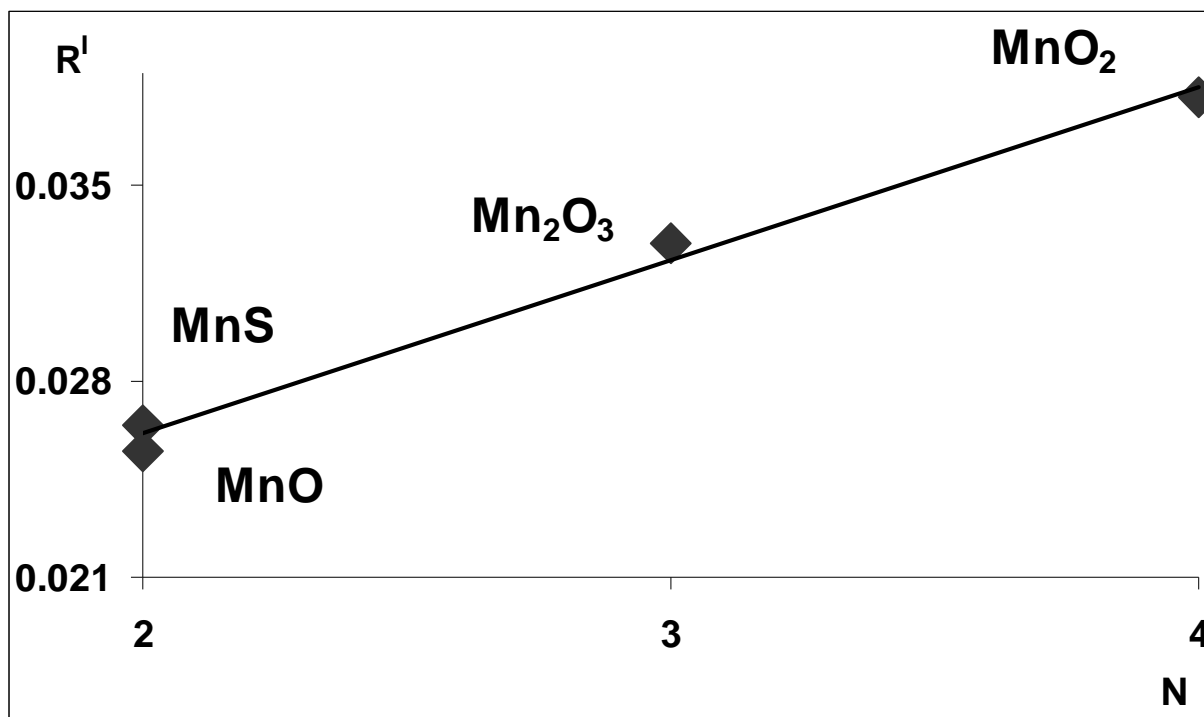


Рис. 6. График зависимости отношений интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^I) от величины N для соединений марганца

Рентгенофлуоресцентное определение Fe^{2+} в горных породах. Исследовали 70 стандартных образцов (СО) изверженных, осадочных и метаморфических горных пород. Содержание Fe^{2+} в горных породах приводится в пересчете на оксид FeO , содержание $Fe^{общ}$ – в пересчете на оксид Fe_2O_3 .

Содержание FeO в исследуемых 50 СО изверженных горных пород варьировало в диапазоне 0.43-14.98%, содержание $Fe_2O_3^{общ}$ – в диапазоне 0.85-20.98%. Для оценки погрешности определения содержания FeO в изверженных горных породах использовали уравнение линейной регрессии:

$$R^c = a_0 + a_1 \cdot R^I, \quad (3)$$

где R^c – отношение содержаний C_{FeO} и $C_{Fe_2O_3^{общ}}$ в мас. %, R^I – отношение интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$.

Содержание FeO рассчитывали по формуле:

$$C_{FeO} = C_{Fe_2O_3^{общ}} \cdot R^c. \quad (4)$$

Анализ данных показал, что для 13 СО (их объединили в группу 1) с $C_{FeO} < 1.1\%$ или отношением $R^c < 0.45$ наблюдалось систематическое завышение результатов определения FeO. Группу 2 (37 СО) разделили на подгруппы по происхождению и типу горной породы и для каждой подгруппы построили градуировочную характеристику (ГХ) (3). В табл. 3 приведены диапазоны отношения R^c в СО изверженных пород, значения V_0 и r_{xy} для общей выборки и для каждой из указанных групп и подгрупп.

Таблица 3

Значения V_0 и r_{xy} для уравнений, построенных с помощью СО изверженных горных пород

Тип породы (число образцов)	Диапазон отношения R^c	r_{xy}	V_0 , %
Изверженные породы (47)	0.17-0.83	-0.86	14
Группа 1 (13)	0.17-0.57	-0.89	12
Группа 2 (37)	0.33-0.83	-0.85	7
СО эффузивных пород (14)	0.38-0.73	-0.73	7
СО интрузивные пород (23)	0.46-0.83	-0.86	10
СО пород кислого состава (12)	0.47-0.83	-0.85	10
СО пород среднего состава (5)	0.46-0.73	-0.88	9
СО пород основного состава (15)	0.49-0.74	-0.85	6
СО пород ультраосновного состава (5)	0.53-0.76	-0.98	4
СО андезитов и базальтов (10)	0.38-0.73	-0.96	4
СО габбро (6)	0.49-0.71	-0.96	5
СО гранитов (7)	0.36-0.83	-0.75	12
СО гранодиоритов (5)	0.53-0.71	-0.30	13

Как видно из табл. 3, значение V_0 увеличивается при переходе от СО пород ультраосновного состава к СО пород кислого состава. Выделение в подгруппах СО пород среднего и основного состава эффузивных и интрузивных пород, а также СО отдельных пород (андезиты, базальты, граниты, гранитоиды, габбро) позволяет снизить значение V_0 до 4%. Таким образом, при определении зарядового состояния железа в изверженных горных породах целесообразно учитывать тип и происхождение породы, содержание FeO и отношение R^c . На основании оценок

погрешности определения отношения R^c в СО разработан проект нормативного документа на методику рентгенофлуоресцентного определения FeO в изверженных горных породах.

В табл. 4 приведены аттестованные значения массовой доли (C_{FeO}^{amm}) и их погрешности аттестации (Δ_0) или рекомендованные значения, результаты рентгенофлуоресцентного анализа ($C_{FeO}^{P\Phi A}$) и доверительные интервалы (Δ) для 4 СО метаморфических горных пород (сланцы и плагиогнейс). Приготовили по 2 излучателя каждого СО, которые измерили дважды. Для анализа использовали ГХ (3), построенную с помощью СО изверженных горных пород кислого и среднего состава. Образцы метаморфических горных пород можно анализировать по ГХ, полученным с помощью СО изверженных горных пород (коэффициент вариации определения FeO $V=5\%$).

Таблица 4

Результаты рентгенофлуоресцентного определения FeO в СО метаморфических горных пород

СО	$C_{FeO}^{amm} \pm \Delta_0, \%$	$C_{FeO}^{P\Phi A} \pm \Delta, \%$
СЛГ-1	3.17	2.98 ± 0.04
СЧС-1	5.30	5.39 ± 0.05
ГБПг-1	4.14 ± 0.13	3.86 ± 0.04
ССЛ-1	4.65 ± 0.17	4.52 ± 0.03

Рентгенофлуоресцентное определение Fe^{2+} в осадочных горных породах.

Для СО осадочных горных пород наблюдалось систематическое завышение результатов рентгенофлуоресцентного определения FeO по ГХ, полученным с помощью СО изверженных горных пород.

На рис. 7 представлены графики в координатах $R^c - R^I$ для 16 СО осадочных (силикатных и карбонатных) горных пород и образца сидерита $FeCO_3$. Содержание FeO в исследуемых СО осадочных горных пород варьировало в диапазоне 0.17-4.80%, содержание $Fe_2O_3^{общ}$ – в диапазоне 2.44-28.2%.

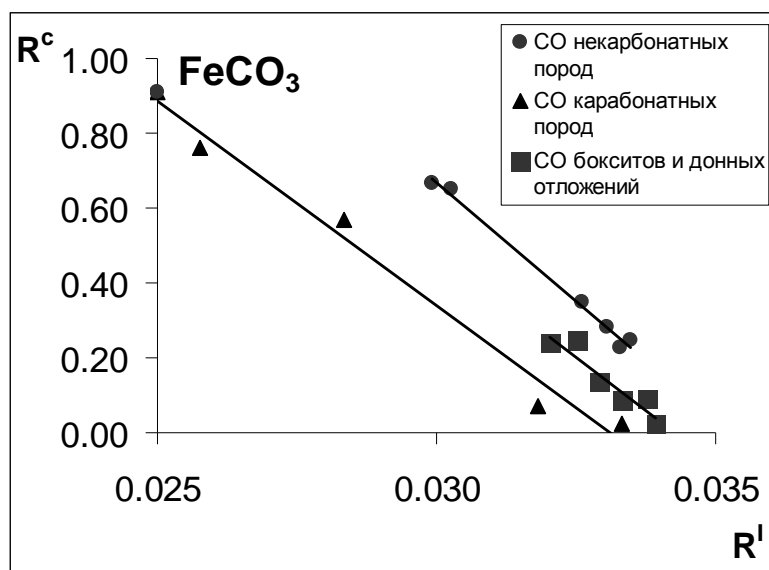


Рис. 7. Графики в координатах R^c и R^I для СО осадочных горных пород

На рис. 7 видно 3 группы точек. В первую вошли СО с низким (<20%) содержанием SiO₂ и высокой (>20%) величиной потерь при прокаливании (ППП), обусловленной преимущественно СО₂ (СИ-2, СИ-3, СГХМ-3, СДО-3) и сидерит FeCO₃. Во вторую группу вошли СО силикатных осадочных горных пород (БИЛ-1, БИЛ-2, СА-1, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-4), в третью - СО донных отложений (СДО-1, СДО-2, СДО-8, СДО-9) и бокситов (СБ-1, СБ-2).

В табл. 5 приведены значения V₀ и r_{xy}, характеризующие линии регрессии для выделенных подгрупп СО осадочных горных пород.

Таблица 5

Значения V₀ и r_{xy} для уравнений, построенных с помощью подгрупп СО осадочных горных пород

Тип породы (число образцов)	Диапазон отношения R ^c	r _{xy}	V ₀ , %
СО карбонатных горных пород (4)	0.02-0.76	-0.99	14
СО донных отложений и бокситов (6)	0.02-0.25	-0.94	24
СО осадочных некарбонатных горных пород (6)	0.23-0.65	-0.99	5

Высокое значение V₀ для группы СО донных отложений и бокситов обусловлено низким (<0.1) значением отношения R^c. Регрессионный анализ показал, что для СО карбонатных горных пород (первая группа) влияние фактора ППП значимо, поэтому ГХ описали зависимостью:

$$R^c = a_0 + a_1 \cdot R^I + a_2 \cdot C_{ППП}, \quad (5)$$

её коэффициенты определили с помощью 16 СО осадочных пород, при этом величина V₀=16%. Количественное рентгенофлуоресцентное определение FeO в осадочных некарбонатных горных породах может быть проведено для образцов с содержанием FeO>1.1%.

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного определения Fe²⁺ в СО горных пород с результатами титриметрического и спектрофотометрического анализа. В рамках проведения экспертизы с целью продления сроков годности СО, разработанных в ИГХ СО РАН, были проведены исследования СО изверженных горных пород СКД-1, ССВ-1, СГ-3 метаморфической горной породы ССЛ-1 и осадочных горных пород СИ-2, СИ-3, СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3 и СГХМ-4 методиками титриметрического анализа в лаборатории ИГХ СО РАН, спектрофотометрического анализа в лаборатории ИЗК СО РАН и предлагаемой методикой РФА. Приготовили по 3 излучателя каждого СО, которые измерили дважды. В табл. 6 приведены аттестованные значения массовой доли FeO (C_{FeO}^{amm}) и величина погрешности аттестации (Δ_0) или рекомендованные значения, результаты титриметрического (C_{FeO}^{TA}), спектрофотометрического (C_{FeO}^{CA}) и рентгенофлуоресцентного (C_{FeO}^{PFA}) определения FeO.

Таблица 6

Результаты титриметрического, спектрофотометрического и рентгенофлуоресцентного определения FeO в СО горных пород

СО	$C_{FeO}^{amm} \pm \Delta_0, \%$	$C_{FeO}^{TA} \pm \Delta, \%$	$C_{FeO}^{CA} \pm \Delta, \%$	$C_{FeO}^{PFA} \pm \Delta, \%$
СКД-1	3.79±0.15	3.29±0.07	3.83±0.03	3.39±0.05
ССВ-1	2.51±0.06	2.07±0.06	2.57±0.02	2.83±0.06
СГ-3	1.61±0.05	1.58±0.03	1.71±0.06	1.36±0.21
ССЛ-1	4.65±0.17	4.62±0.08	4.85±0.04	4.52±0.03
СИ-2	1.89±0.06	1.99±0.08	2.02±0.02	2.03±0.09
СИ-3	1.82±0.15	1.77±0.06	1.94±0.03	1.78±0.06
СГХМ-1	1.30	0.85±0.09	1.13±0.04	1.36±0.06
СГХМ-2	2.20	1.41±0.10	2.12±0.06	2.21±0.21
СГХМ-3	0.24	0.27±0.05	0.35±0.01	0.21±0.20
СГХМ-4	1.30	0.91±0.10	1.35±0.06	1.26±0.14

Рассчитали величины σ_r и $\sigma_{RЛ}$, характеризующие повторяемость (сходимость) и внутрилабораторную прецизионность используемых методик анализа. Для методики титриметрического анализа $\sigma_r=11.6\%$, $\sigma_{RЛ}=8.3\%$, для методики спектрофотометрического анализа $\sigma_r=2.0\%$, $\sigma_{RЛ}=3.9\%$, для методики рентгенофлуоресцентного анализа $\sigma_r=8.9\%$, $\sigma_{RЛ}=4.4\%$. Для методики титриметрического анализа выявлена детерминированная постоянная систематическая погрешность (критерий Стьюдента $t_{расч}=8.01 > t_{табл}=3.25$), величина которой составляет 16%. Погрешность титриметрического определения FeO варьирует в диапазоне 0.03-0.79 мас. % (коэффициент вариации, характеризующий погрешность определения FeO в диапазоне содержания 1.0-4.9% $V=20\%$), погрешность спектрофотометрического определения FeO – в диапазоне 0.04-0.20 мас. % ($V=6\%$), погрешность рентгенофлуоресцентного определения FeO – в диапазоне 0.01-0.40 мас % ($V=8\%$). Таким образом, точность результатов рентгенофлуоресцентного определения содержания FeO в исследуемых СО сопоставима с точностью результатов спектрофотометрического и титриметрического анализа.

Рентгенофлуоресцентное определение Fe^{2+} в железных рудах. Соотношение между Fe^{2+} и Fe^{3+} в железных рудах является важной характеристикой их качества. Для исследования выбрали СО железных руд (ТТХ, ЗД-1, 4Б) и концентрата магнитных микросфер (КММ-1) и 13 образцов железных руд из месторождений Ангарской рудной провинции, проанализированных титриметрическим методом анализа. Содержание FeO в исследуемых образцах варьировало в диапазоне 0.86-25.30% , содержание $Fe_2O_3^{общ}$ – в диапазоне 64.28-92.65%. Регрессионный анализ показал, что для образцов железных руд влияние фактора содержания $Fe_2O_3^{общ}$ значимо, поэтому ГХ может быть представлена в следующем виде:

$$R^c = a_0 + a_1 \cdot R^I + a_2 \cdot C_{Fe_2O_3^{общ}} \quad (6)$$

Содержание FeO рассчитывали по формуле (4). Для полученной ГХ $r_{xy}=-0.97$ и $V_0=10\%$. Наибольшая погрешность определения FeO (25 отн. %) наблюдалась для образца с высоким (>7%) содержанием серы.

Рентгеноспектральное определение Fe^{2+} в пикроильменитах.

Пикроильмениты - минералы серии твердых растворов $FeTiO_3$ - $MgTiO_3$ - Fe_2O_3 , где Fe^{3+} замещается $Mg^{2+}+Ti^{4+}$, относятся к числу важнейших типоморфных минералов кимберлитовых пород. Являясь минералом-спутником алмазов, они содержат в себе информацию, способствующую поиску алмазоносных месторождений. Пикроильменит, связанный с алмазами, практически не содержит Fe^{3+} . Для исследования выбрали 7 образцов пикроильменитов из кимберлитовых трубок Удачная, Мир, Дальняя и Васильостровская. Содержания FeO и $Fe_2O_3^{общ}$ были определены титриметрическим методом анализа и рассчитаны по результатам элементного РМА из стехиометрических соотношений для минералов $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, Fe_2O_3 . Содержание FeO в исследуемых образцах варьировало в диапазоне 20-30%, содержание $Fe_2O_3^{общ}$ - в диапазоне 34-60%. Наблюдалось систематическое завышение результатов определения $Fe_2O_3^{общ}$ методом РМА и стехиометрических расчетов содержания FeO по сравнению с результатами титриметрического анализа образцов пикроильменитов. Для каждого образца рассчитали отношение R^c исходя из результатов титриметрического анализа ($R^{c, TA}$) и стехиометрических расчетов по результатам количественного РМА ($R^{c, CP}$). Для оценки погрешности определения FeO в пикроильменитах использовали уравнение (3), в котором в качестве аналитического параметра R^I использовали отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$ или линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$. В табл. 7 приведены значения V_0 и r_{xy} , характеризующие линии регрессии для аналитических параметров при анализе методами РМА и РФА.

Таблица 7

Оценки погрешности определения отношения R^c

Метод	Отношение R^I		Диапазон отношения $R^{c, TA}$	$V_0, \%$	r_{xy}	Диапазон отношения $R^{c, CP}$	$V_0, \%$	r_{xy}
РФА	FeK β_5 и FeK $\beta_{1,3}$	1 порядок отражения	0.48-0.69	7	-0.85	0.54-0.75	8	-0.86
		2 порядок отражения		6	-0.89		9	-0.81
	FeL β_1 и FeL $\alpha_{1,2}$			10	0.67		12	0.65
РМА	FeK β_5 и FeK $\beta_{1,3}$			6	-0.92		13	-0.76
	FeL β_1 и FeL $\alpha_{1,2}$			5	0.89		10	0.88

Величина V_0 при использовании отношения $R^{c, TA}$ ниже, чем при использовании отношения $R^{c, CP}$. Это объясняется систематическим отклонением результатов стехиометрических расчетов от результатов титриметрического анализа. Величина V_0 при РМА с использованием в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ ниже, чем при использовании отношения интенсивностей линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$, что обусловлено низкой контрастностью линии $FeK\beta_5$ на фоне тормозного излучения. Величины V_0 при РФА с использованием отношений интенсивностей линий L-серии и K-серии спектра железа близки. Таким образом, при электронно-зондовом определении FeO в

пикроильменитах предпочтительно использовать отношение интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$, а при РФА можно использовать отношения интенсивностей как линий $FeK\beta_5$ и $FeK\beta_{1,3}$, так и линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$.

Рентгенофлуоресцентное определение Fe^{2+} и Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) и кобальтомарганцевых корках (КМК). ЖМК и КМК состоят преимущественно из оксидов и гидроксидов марганца и железа. Определение Fe^{2+} в образцах ЖМК титриметрическим методом затруднено из-за окисления Fe^{2+} в растворе в присутствии Mn^{4+} . Методика рентгенофлуоресцентного определения FeO лишена этого недостатка. Определили FeO предложенной методикой РФА в СО ЖМК (СДО-4, СДО-5, СДО-6, ЖМК-1, ЖМК-2), СО рудной корки (СДО-7) и СО КМК (КМК-1, КМК-2) по ГХ (3), построенной с помощью СО донных отложений (СДО-1, СДО-2, СДО-8, СДО-9). По результатам РФА содержание FeO в исследуемых СО не превышало 1.7 мас. % при диапазоне содержания $C_{Fe_2O_3}^{amm}$ 7.74-24.9 %. Как ожидалось из литературных данных, в СО ЖМК и КМК железо находится преимущественно в зарядовом состоянии Fe^{3+} .

Рентгенофлуоресцентное определение Mn^{4+} в железомарганцевых конкрециях. Для исследований использовали СО СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7 и СО марганцевой руды (44А). Поскольку в области линии $MnK\beta_{1,3}$ присутствует линия $FeK\alpha_{1,2}$, в ГХ было добавлено содержание $C_{Fe_2O_3}^{общ}$ в качестве переменной:

$$R^c = a_0 + a_1 \cdot R^I + a_2 \cdot C_{Fe_2O_3}^{общ}, \quad (7)$$

где R^c – отношение содержаний Mn^{4+} в пересчете на оксид MnO_2 и $Mn^{общ}$ в пересчете на оксид MnO в мас. %, R^I - отношение интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$

Содержание MnO_2 рассчитывали по формуле:

$$C_{MnO_2} = C_{MnO}^{общ} \cdot R^c. \quad (8)$$

Для полученной ГХ (7) величины $V_0=7\%$, $r_{xy}=0.99$. В табл. 9 приведены аттестованные в СО содержания Mn^{4+} в пересчете на оксид MnO_2 ($C_{MnO_2}^{amm}$) и их погрешности аттестации (Δ_0), результаты рентгенофлуоресцентного анализа ($C_{MnO_2}^{РФА}$), абсолютная и относительная погрешность определения MnO_2 ($\Delta C_{MnO_2}^{РФА}$).

Таблица 9

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного определения MnO_2 с аттестованными содержаниями в СО ЖМК

Образец	$C_{MnO_2}^{amm} \pm \Delta_0, \%$	$C_{MnO_2}^{РФА} \pm \Delta, \%$	$\Delta C_{MnO_2}^{РФА}, \text{отн. } \%$
СДО-4	35.8±0.4	35.7±0.1	0.3
СДО-5	41.7±0.5	42.1±0.1	-0.9
СДО-6	31.1±0.4	30.1±0.1	3.2
СДО-7	24.2±0.4	24.0±0.1	0.8

Величина относительной погрешности рентгенофлуоресцентного определения MnO_2 не превышает 3.2%. Указанные СО использовали в качестве градуировочных

образцов для рентгенофлуоресцентного определения Mn^{4+} в СО железомарганцевых конкреций (ЖМК-1, ЖМК-2) и кобальтомарганцевых корок (КМК-1, КМК-2), в которых содержание Mn^{4+} (MnO_2) не было определено. По результатам РФА в СО ЖМК и КМК марганец находится преимущественно в зарядовом состоянии Mn^{4+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показано, что рентгеновские характеристические эмиссионные спектры могут быть использованы для определения зарядового состояния железа и марганца в горных породах, представляющих собой смесь оксидных, гидроксидных, силикатных и карбонатных минералов. Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Показана возможность определения зарядового состояния железа и марганца в минеральных объектах с использованием характеристических линий К-серии и L-серии спектров железа и марганца. Разрешение серийного рентгеновского спектрометра недостаточно для использования сателлитов линий К β -серии спектров железа и марганца в качестве аналитических линий. В качестве аналитической линии выбрана линия К β_5 . Выбраны условия измерений интенсивностей аналитических линий железа и марганца. В качестве аналитического параметра рассматривались отношения интенсивностей линий К β_5 и К $\beta_{1,3}$ в первом и втором порядке отражения или линий L β_1 и L $\alpha_{1,2}$. При РФА использование в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий К β_5 и К $\beta_{1,3}$ спектров железа и марганца предпочтительно.
2. Показана возможность определения зарядового состояния железа в горных породах на примере 50 СО изверженных горных пород. Показано, что разделение СО по содержанию FeO, соотношению Fe^{2+} и $Fe^{общ}$, типу и происхождению породы позволяет существенно снизить погрешности определения FeO. Получены градуировочные характеристики для определения содержания FeO в образцах эффузивных и интрузивных пород, пород кислого, основного, среднего и ультраосновного состава, андезитов и базальтов, габбро, гранитов и гранитоидов. Максимальные погрешности (13 отн. %) наблюдаются для образцов горных пород кислого состава (граниты, гранитоиды), минимальные (4 отн. %) для образцов горных пород ультраосновного состава (дуниты, перидотиты). Разработан проект нормативного документа на методику рентгенофлуоресцентного определения FeO в изверженных горных породах. Показано, что образцы метаморфических пород можно анализировать по ГХ, построенным с помощью СО изверженных пород.
3. Показана возможность определения FeO в осадочных горных породах и железных рудах. Получены ГХ для определения содержания FeO в образцах осадочных карбонатных и некарбонатных горных пород, донных отложений и бокситов, железных руд. Показано, что для осадочных пород значимо влияние фактора ППП, а для железных руд – влияние фактора $C_{Fe_2O_3^{общ}}$ значимо. Количественное

определения соотношения между Fe^{2+} и $Fe^{общ}$ может быть выполнено для образцов осадочных пород и железных руд с содержанием $C_{FeO} > 1.1\%$ и отношением $R^c > 0.1$. Сопоставление результаты определения FeO в СО горных пород методиками титриметрического, спектрофотометрического и рентгенофлуоресцентного анализа показало, что точность результатов рентгенофлуоресцентного определения FeO сопоставима с точностью результатов спектрофотометрического и титриметрического анализа.

4. Для образцов пикроильменитов из кимберлитовых трубок сопоставлены результаты стехиометрических расчетов и титриметрического определения содержания FeO. Наблюдалось систематическое завышение результатов определения $Fe_2O_3^{общ}$ методом РМА и стехиометрических расчетов содержания FeO по сравнению с результатами титриметрического анализа. Использование в качестве аналитического параметра при РМА отношения интенсивностей линий $FeL\beta_1$ и $FeL\alpha_{1,2}$ предпочтительно. Сопоставлены результаты определения FeO в пикроильменитах титриметрическим методом, методами РФА, РМА и с помощью стехиометрических расчетов. Рентгеноспектральное определение FeO в пикроильменитах может быть выполнено с точностью 3-8 отн. % при использовании в качестве аналитического сигнала отношения интенсивностей линий как К-серии, так и L-серии.
5. Определено содержание FeO в СО ЖМК и КМК, в которых определение Fe^{2+} методиками титриметрического анализа затруднено вследствие высоких содержаний Mn^{4+} . Показано, что железо в исследуемых СО содержится преимущественно в состоянии Fe^{2+} . Показана возможность определения зарядового состояния марганца в железомарганцевых конкрециях и кобальтомарганцевых корках. Использование в качестве аналитического параметра отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ во втором порядке отражения на кристалле LiF 200 предпочтительно из-за возможного спектрального наложения «хвоста» линии $FeK\alpha_1$ на линию $MnK\beta_{1,3}$. Для учета спектрального наложения необходимо включить в ГХ фактор $C_{Fe_2O_3^{общ}}$. Погрешность определения MnO_2 в СО ЖМК (СДО-4, СДО-5, СДО-6) и СО рудной корки (СДО-7) не превышала 3.2 отн. %. Определено содержание Mn^{4+} в СО ЖМК-1, ЖМК-2 и КМК-1, КМК-2.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Чубаров В.М.** Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в горных породах / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн // Журнал аналитической химии. – 2010. - Т. 65, № 6. - С. 634 – 641 (из списка журналов, рекомендованных ВАК).
2. Finkelshtein A.L. X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in igneous rocks / A.L. Finkelshtein, **V.M. Chubarov** // X-ray Spectrometry. Russian/Mongolian Special issue. – 2010. - V. 39. - С. 17 – 21 (из списка журналов, рекомендованных ВАК).
3. **Чубаров В.М.** 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 // Аналитика и контроль. – 2011. - Т. 15, № 3. - С. 339 – 343 (из списка журналов, рекомендованных ВАК).
4. **Чубаров В.М.** Определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн, А.А. Амиржанов // Аналитика и контроль. – 2009. - Т. 13, № 3. - С. 141 - 146.
5. **Чубаров В.М.** 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 // Аналитика и контроль. – 2010. - Т. 14, № 2. - С. 65 - 72.
6. **Chubarov V.M.** X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ ratio in rocks and iron ores / V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein, A.A. Amirzhanov // 2nd International Conference on X-Ray Analysis: Proceeding. - Ulaanbaatar, Mongolia, 2009. - P. 76 – 82.
7. **Чубаров В.М.** Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в горных породах и железных рудах / В.М. Чубаров // Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии»: материалы, Иркутск, 2009. - С. 262 - 265.
8. **Чубаров В.М.** Определение валентного состояния железа в пикроильменитах методами рентгеновского электронно-зондового микроанализа и рентгенофлуоресцентного анализа / В.М. Чубаров, Л.Ф. Суворова, С.И. Костровицкий, А.Л. Финкельштейн // III Всероссийская молодежная научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”: материалы, Миасс, 2011. - С. 325 – 328.
9. **Чубаров В.М.** Определение валентного состояния железа в пикроильменитах методами рентгеновского электронно-зондового микроанализа и рентгенофлуоресцентного анализа / В.М. Чубаров, Л.Ф. Суворова, С.И. Костровицкий, А.Л. Финкельштейн // Всероссийская молодежная научная конференция «Геология западного Забайкалья»: материалы, Улан-Удэ, 2011. - С. 128 – 131.

10. **Чубаров В.М.** Рентгеноспектральное определение валентного состояния железа в минеральных объектах // В.М. Чубаров // Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии»: материалы, Иркутск, 2011. - С. 266 – 270.

11. **Chubarov V.M.** X-ray fluorescence determination of $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ ratio in rocks / V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein // EXRS-2008 European Conference on X-Ray Spectrometry: Book of Abstract, Zagreb, 2008. - P. 235.

12. **Чубаров В.М.** Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в горных породах / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн // V Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: материалы, Краснодар, 2008. - С. 130.

13. **Чубаров В.М.** Рентгенофлуоресцентное определение отношения $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{общ}}$ в изверженных горных породах / В.М. Чубаров // X Юбилейная всероссийская научно-практической конференция студентов и аспирантов «Химия и Химическая технология в XXI веке»: тезисы докладов, Томск, 2009. – С. 196.

14. **Чубаров В.М.** Рентгенофлуоресцентное определение FeO и MnO_2 в железомарганцевых конкрециях / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн // XX Всероссийская конференция «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь»: материалы, Новосибирск, 2010. - С. 162.

15. **Chubarov V.M.** X-Ray fluorescence determination of FeO content in rocks and iron ores / V.M. Chubarov, A.L. Finkelshtein // EXRS-2010 European Conference on X-Ray Spectrometry: Book of Abstract, Figueira da Foz, Coimbra, Portugal, 2010. - P. 315.

16. **Чубаров В.М.** Рентгеноспектральное определение валентного состояния железа в карбонатных горных породах, железных рудах и пикроильменитах / В.М. Чубаров, А.Л. Финкельштейн // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу: материалы, Новосибирск, 2011. - С. 135.