

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-5-13>**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ ОБРАЗОВАНИЙ****© Виктор Маратович Чубаров*, Алена Андреевна Амосова, Александр Львович Финкельштейн**

Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А; *e-mail: master-17@rambler.ru

Статья поступила 1 июля 2019 г. Поступила после доработки 25 сентября 2019 г. Принята к публикации 23 октября 2019 г.

Элементный анализ железомарганцевых образований (прежде всего, определение рудных элементов) является необходимым этапом разработки их океанических месторождений. Предложена методика рентгенофлуоресцентного определения железа, марганца, кобальта, никеля, меди и цинка в океанических железомарганцевых конкрециях и корках. Исследования выполнены с использованием волнодисперсионного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) с кристаллом-монокроматором LiF (200) и сцинтилляционным детектором. Для построения градуировочных характеристик использовали комплекты стандартных образцов состава железомарганцевых конкреций, кобальтомарганцевых корок и пелагических отложений, предварительно просушенных в течение 24 ч при температуре 105 °С для удаления гигроскопической влаги. Сопоставлены два способа пробоподготовки: прессование порошковых проб на подложке из борной кислоты и гомогенизация сплавлением с тетраборатом лития в соотношении 1:30 в электропечи при температуре 1050 °С. Для каждого способа подготовки проб рассмотрены спектральные наложения линий определяемых элементов в исследуемой области рентгеновского флуоресцентного спектра, способы матричной коррекции (теоретическая и эмпирическая), выбраны наиболее подходящие градуировочные характеристики для определения рудных элементов. Точность разработанной методики была оценена посредством анализа стандартного образца FeMn-1 с аттестованным содержанием рудных элементов и контрольного образца железомарганцевой конкреции, проанализированного методом атомно-абсорбционной спектрометрии с использованием спектрометра M403 (PerkinElmer, США). Как гомогенизация сплавлением, так и анализ спрессованных образцов обеспечивают рентгенофлуоресцентное определение основных рудных элементов и могут быть использованы для оценки промышленной значимости океанических железомарганцевых образований.

Ключевые слова: океанические железомарганцевые образования; кобальтоносные железомарганцевые корки; железомарганцевые конкреции; рентгенофлуоресцентный анализ; коррекция матричных эффектов; метод фундаментальных параметров; атомно-абсорбционная спектрометрия.

X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF ORE ELEMENTS IN FERROMANGANESE FORMATIONS**© Victor M. Chubarov*, Alena A. Amosova, Alexander L. Finkelshtein**

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 1A Favorskogo St., Irkutsk, 664033, Russia; *e-mail: master-17@rambler.ru

Received July 1, 2019. Revised September 25, 2019. Accepted October 23, 2019.

Elemental analysis of ferromanganese formations (first, determination of the ore elements) is a necessary stage in the development of ore deposits. A technique for X-ray fluorescence quantitative determination of iron, manganese, cobalt, nickel, copper and zinc in oceanic ferromanganese formations (nodules and crusts) is proposed. The study was performed on wavelength-dispersive spectrometer S4 Pioneer (Bruker AXS, Germany) with LiF (200) crystal and scintillation detector. To plot the calibration curves, sets of certified reference materials of ferromanganese nodules, cobalt-bearing ferromanganese crusts and pelagic sediments, previously dried for 24 hours at 105 °C to remove hygroscopic moisture were used. Two sample

preparation techniques were compared: pressing of powder samples on a boric acid substrate and homogenization by fusion with lithium tetraborate in a ratio of 1 : 30 in an electric furnace at 1050 °C. For each sample preparation technique spectral overlaps and matrix correction methods (theoretical and empirical) were considered and optimal calibration curves for determination of ore elements were selected. The accuracy of the X-ray fluorescence technique was assessed in analysis of a certified reference material FeMn-1 and reference ferromanganese nodule sample using atomic absorption spectrometry on an M403 spectrometer (PerkinElmer, USA). Both homogenization by fusion and analysis of pressed samples provide quantitative X-ray fluorescence determination of the main ore elements and can be used to assess the industrial significance of oceanic ferromanganese formations.

Keywords: oceanic ferromanganese formations; Co-bearing ferromanganese crusts; ferromanganese nodules; X-ray fluorescence analysis; correction of matrix effects; fundamental parameter method; atomic absorption spectrometry.

Введение

Разработку глубоководных месторождений океанических железомарганцевых образований (ЖМО) считали малорентабельной и сложной задачей, однако в настоящее время возрастающее потребление цветных металлов и истощение их запасов в недрах континентов требуют создания не только современного оборудования для добычи ЖМО со дна Мирового океана, но и научно обоснованных эффективных технологий их металлургической переработки, обеспечивающих комплексное использование извлекаемых металлов. Необходимым этапом разработки месторождений ЖМО является их элементный анализ, прежде всего — определение рудных элементов, к которым помимо железа и марганца относят также кобальт, никель, медь и цинк [1, 2]. Классические методики химического анализа, традиционно используемые при анализе руд, включают длительный этап разложения проб [3]. По этой причине для анализа ЖМО получили развитие физические методы, в частности, метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), обладающий рядом преимуществ как в производительности, так и в исполнении. Метод РФА позволяет определять как основные порообразующие, так и микроэлементы, что делает возможным проведение анализа ЖМО на борту судна во время экспедиции [4 – 7]. Для анализа ЖМО применяют энергодисперсионный вариант РФА с возбуждением радиоактивными источниками [5, 8], а также РФА с возбуждением синхротронным излучением [9], однако их использование при рутинном анализе не является оптимальным, в отличие от волнодисперсионного варианта РФА [6, 10 – 13]. В России аттестована методика РФА, разработанная для определения петрогенных элементов в образцах железомарганцевых конкреций восточной и северной частей Финского залива (М-049-ЖМК/05, номер в федеральном реестре — ФР.1.31.2014.17345) и основанная на анализе прессованных истертых порошковых образцов. Такой способ подготовки проб к РФА обеспечива-

ет высокую интенсивность аналитических линий [14] и позволяет оценивать в образцах ЖМО как валовое содержание элементов, так и их валентное состояние [15]. Основным недостатком такого способа пробоподготовки является влияние на результат РФА минерального состава проб [16, 17], нивелировать которое можно путем гомогенизации образцов сплавлением с боратыми флюсами [18, 19]. Это способ, который использовали для аттестации стандартных образцов железомарганцевых конкреций [20, 21], также имеет ряд недостатков. При разбавлении пробы флюсом значительно снижается чувствительность определения микроэлементов, теряется возможность определения летучих элементов (серы, мышьяка и галогенов), содержания которых тоже важны при исследованиях ЖМО [22], а также могут быть искажены результаты определения щелочных металлов (натрия и калия) при разложении их галогенидов при сплавлении [23].

В данной работе сопоставлены два способа пробоподготовки проб ЖМО (гомогенизация сплавлением и прессование) для определения рудных элементов (железо, марганец, кобальт, никель, медь и цинк) методом волнодисперсионного РФА, рассмотрены спектральные наложения в исследуемой области спектра и различные варианты коррекции матричных эффектов.

Экспериментальная часть

Для построения градуировочных характеристик использовали комплект отраслевых стандартных образцов (ОСО) элементного состава железомарганцевых конкреций (ОСО № 408-10 (ЖМК-1, ЖМК-2) и кобальтомарганцевых корок (ОСО 409-10 (КМК-1, КМК-2)), разработанный Всероссийским научно-исследовательским институтом минерального сырья им. Н. М. Федоровского (ВИМС), и комплект стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений (железомарганцевые конкреции ООПЕ601 (СДО-4), ООПЕ602 (СДО-5), ООПЕ603 (СДО-6) и рудная корка ООПЕ604 (СДО-7)), разработанный науч-

но-исследовательским институтом прикладной физики Иркутского государственного университета совместно с Институтом океанологии им. П. П. Ширшова РАН. Важной особенностью ЖМО является развитая пористая структура, благодаря чему даже после просушивания они способны быстро накапливать влагу окружающего воздуха [24]. Стандартные образцы были просушены в течение 24 ч при температуре 105 °С, затем из части просушенного порошка на подложке из борной кислоты спрессовали таблетку с помощью полуавтоматического гидравлического пресса. Высокая гигроскопичность ЖМО влияет на поверхность спрессованного излучателя: при прессовании исходных непросушенных порошков даже при хранении в эксикаторе поверхность через некоторое время начинала трескаться и разрушаться, что не позволяло использовать данные излучатели для анализа. При прессовании высушенных образцов такого эффекта не наблюдалось, таким образом, предпочтителен анализ просушенных образцов, а не исходных (с одновременным определением влаги и коррекцией полученных результатов). Другую часть просушенного порошка прокалили при температуре 950 °С в течение 4 ч в муфельной печи, определив потерю массы при прокаливании. В табл. 1 приведены значения потери массы при прокаливании, экспериментально полученные при 950 °С (ППП⁹⁵⁰) и указанные в сертификатах к комплекту стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений (ППП^{950, атт}).

Как видно из табл. 1, полученные значения ППП во всех случаях превышали (на 0,4 – 2,2 % масс.) значения, указанные как справочные для комплекта стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений, что может быть связано с неполным удалением гигроскопической влаги при 105 °С и ее остаточным присутствием в просушенных пробах [24].

Для получения гомогенного стекла была взята за основу методика сплавления, используемая для количественного РФА горных пород [25]. Однако в связи с высокой вязкостью расплава и визуальным наблюдением помутнений в полученном стекле, обусловленных неполной гомогенизацией, методика была модифицирована. Для снижения вязкости расплава массу навески прокаленного образца уменьшили с 0,5 до 0,25 г, объемом легирующей добавки 4 %-ного раствора LiBr увеличили с 7 до 10 капель, в качестве флюса вместо смеси метабората и тетрабората использовали тетраборат лития (7,5 г), таким образом, степень разбавления составила 1:30. Полученную смесь сплавляли при температуре 1050 °С в течение 6 мин в электропечи TheOX (Claisse, Канада), после чего расплав остывал в тигле до комнатной температуры 3 мин, затем смесь сплавля-

ли в течение 19 мин, потом расплав выливали на платиновую подложку и формировали гомогенный излучатель в виде стеклянного диска диаметром 32 мм. Как сплавленные стекла, так и прессованные таблетки необходимо хранить в эксикаторе, поскольку поверхность таблеток может повреждаться вследствие накопления гигроскопической влаги, а поверхность стекол на воздухе выщелачивается, что приводит к несоответствию состава поверхности макросоставу стекла.

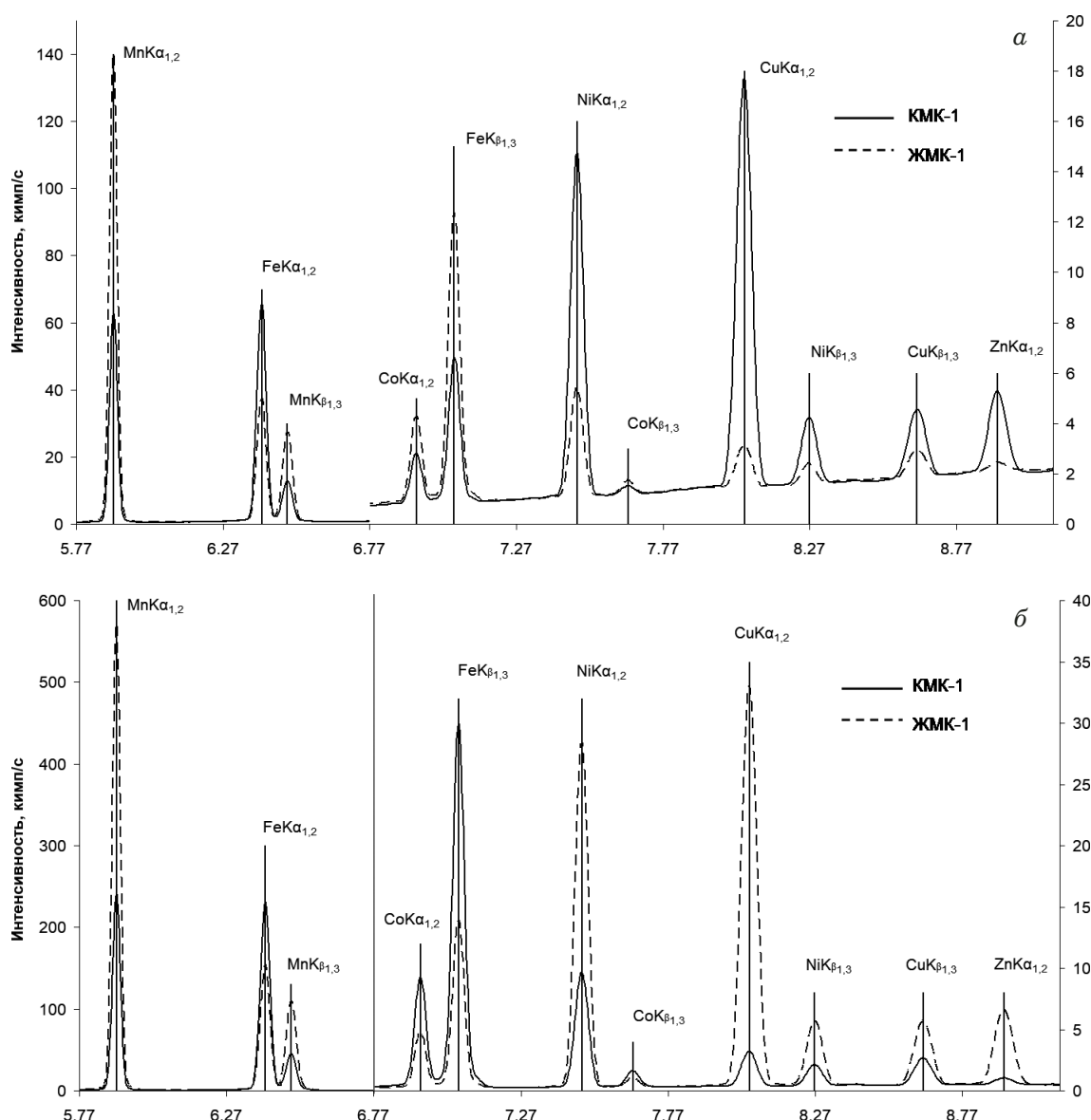
Измерения выполняли с использованием волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (Bruker AXS, Германия) с рентгенооптической схемой по Соллеру. Для возбуждения флуоресцентного излучения служила рентгеновская трубка с родиевым анодом. Для всех определяемых элементов в качестве аналитических были выбраны наиболее интенсивные $K\alpha_{1,2}$ -линии, их интенсивности измеряли при напряжении на трубке 50 кВ и токе 40 мА. Излучение регистрировал сцинтилляционный детектор, для разложения излучения в спектр использовали кристалл LiF (200). Выбранные экспозиции обеспечивали погрешность измерения скорости счета на уровне менее 0,5 % отн. Общая экспозиция для одной пробы составляла около 5 мин для каждого способа пробоподготовки. На рисунке приведены рентгеновские флуоресцентные спектры стандартных образцов ЖМК-1 и КМК-1, гомогенизированных сплавлением (см. рисунок, а) и прессованных на подложке (см. рисунок, б).

Содержания марганца и железа в исследуемых стандартных образцах значительно превышают содержания железа и кобальта соответственно, имеет место спектральное наложение хвоста линии $MnK\beta_{1,3}$ (6,49 кэВ) на линию $FeK\alpha_{1,2}$ (6,40 кэВ) и хвоста линии $FeK\beta_{1,3}$ (7,06 кэВ) на линию $CoK\alpha_{1,2}$ (6,92 кэВ). Содержания кобальта, никеля и меди достигают 1 – 2 % масс., поэтому необходимо учитывать возможное спектральное наложение хвоста линии $CoK\beta_{1,3}$ (7,65 кэВ) на линию $NiK\alpha_{1,2}$ (7,47 кэВ), хвоста линии $NiK\beta_{1,3}$ (8,26 кэВ) на линию $CuK\alpha_{1,2}$ (8,03 кэВ) и хвоста

Таблица 1. Потери при прокаливании (950 °С, 4 ч) для комплекта стандартных образцов состава пелагических осадочных отложений

Table 1. Loss of mass upon annealing at 950 °C for 4 h for a set of certified reference materials of pelagic sediments

Стандартный образец	ППП ⁹⁵⁰ , % масс.	ППП ^{950, атт} , % масс.
СДО-4	17,0	14,8 ± 0,5
СДО-5	15,7	15,3 ± 0,5
СДО-6	15,6	13,8 ± 0,4
СДО-7	12,5	11,4 ± 0,4



Рентгеновские флуоресцентные спектры стандартных образцов железомарганцевой конкреции (ЖМК-1) и кобальтомарганцевой корки (КМК-1), гомогенизированных сплавлением (а) и прессованных на подложке (б), в области аналитических линий элементов

X-ray fluorescence spectra for certified reference materials of ferromanganese nodule (ZhMK-1) and cobalt-manganese crust (KMK-1) homogenized by fusion (a) and pressed on a substrate (b)

линии $\text{CuK}\beta_{1,3}$ (8,62 кэВ) на линию $\text{ZnK}\alpha_{1,2}$ (8,91 кэВ) в соответствии с уравнением:

$$I_i^* = I_i + aI_j, \quad (1)$$

где I_i^* — откорректированная интенсивность линии определяемого элемента; I_j — интенсивность линии мешающего элемента; I_i — измеренная интенсивность аналитической линии; a — эмпирический коэффициент.

В качестве градуировочных характеристик рассматривали различные виды уравнений в

рамках программного обеспечения спектрометра¹. Концентрации определяемых элементов без коррекции матричных эффектов определяли по линейному или квадратичному уравнению:

$$C_i = a_0 + a_1 I_i, \quad (2)$$

$$C_i = a_0 + a_1 I_i + a_2 I_i^2, \quad (3)$$

где I_i — интенсивность аналитической линии с учетом или без учета спектрального наложения по уравнению (1), C_i — содержание определяемого элемента, a_0 , a_1 , a_2 — рассчитанные эмпирически коэффициенты.

Коррекцию матричных эффектов выполняли с использованием полуэмпирических уравне-

¹ SPECTRAplus, 2010. Software Package for X-Ray Spectrometers. Version 2.2.3.1. Bruker AXS Karlsruhe, Germany.

Таблица 2. Остаточные стандартные отклонения (% масс.) градуировочных характеристик при РФА образцов железомарганцевых образований**Table 2.** Relative deviations (wt.%) for calibration curves for XRF analysis of ferromanganese formations

Компонент/наложение линии	Диапазон содержания, % масс.	Без коррекции		Теоретическая коррекция		Эмпирическая коррекция		Теоретическая и эмпирическая коррекция	
		$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$	$S_0^{\text{лин}}$	$S_0^{\text{квадр}}$
Сплавленные образцы									
MnO	22,57 – 48,94	0,24	0,24	0,23	0,21	0,24	0,20	0,29	0,26
Fe ₂ O ₃	9,04 – 28,89	0,19	0,14	0,11	0,11	0,16	0,14	0,16	0,16
Fe ₂ O ₃ /MnKβ _{1,3}		0,16	0,14	0,11	0,11	0,10	0,10	0,16	0,16
CoO	0,33 – 1,11	0,032	0,022	0,021	0,016	0,008	0,008	0,008	0,008
CoO/FeKβ _{1,3}		0,012	0,011	0,008	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007
NiO	0,51 – 2,24	0,026	0,025	0,013	0,013	0,009	0,009	0,006	0,006
NiO/CoKβ _{1,3}		0,023	0,023	0,011	0,011	0,006	0,006	0,005	0,005
CuO	0,13 – 1,84	0,026	0,023	0,016	0,014	0,011	0,008	0,011	0,008
CuO/NiKβ _{1,3}		0,018	0,017	0,010	0,010	0,009	0,006	0,008	0,006
ZnO	0,08 – 0,22	0,006	0,005	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003
ZnO/CuKβ _{1,3}		0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
Прессованные образцы									
MnO	20,00 – 44,39	1,11	1,11	0,55	0,51	1,12	1,12	0,67	0,27
Fe ₂ O ₃	7,75 – 24,9	1,04	0,97	0,42	0,22	0,94	0,89	0,28	0,18
Fe ₂ O ₃ /MnKβ _{1,3}		0,82	0,82	0,28	0,18	0,74	0,56	0,24	0,12
CoO	0,06 – 0,95	0,056	0,030	0,012	0,012	0,003	0,003	0,004	0,004
CoO/FeKβ _{1,3}		0,031	0,018	0,008	0,007	0,002	0,002	0,004	0,004
NiO	0,45 – 1,93	0,054	0,051	0,019	0,018	0,025	0,025	0,015	0,014
NiO/CoKβ _{1,3}		0,047	0,045	0,018	0,018	0,023	0,022	0,014	0,013
CuO	0,11 – 1,58	0,053	0,048	0,030	0,026	0,027	0,026	0,024	0,023
CuO/NiKβ _{1,3}		0,043	0,039	0,027	0,022	0,027	0,026	0,024	0,023
ZnO	0,07 – 0,23	0,007	0,006	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003
ZnO/CuKβ _{1,3}		0,007	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003

ний связи (опция variable alphas программного обеспечения спектрометра):

$$C_i^* = C_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^n a_{ij} C_j \right), \quad (4)$$

где C_i^* — откорректированное содержание определяемого элемента; C_j — содержание матричного элемента; a_{ij} — рассчитанные теоретически коэффициенты матричной коррекции. Этот способ коррекции требует полной информации о составе образцов и может быть менее точен, чем способ коррекции с использованием эмпирических коэффициентов:

$$C_i^* = C_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^n a_{ij} I_j \right), \quad (5)$$

где I_j — интенсивность линии мешающего элемента.

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены значения остаточного стандартного отклонения градуировочных характеристик (S_0) для определяемых элементов, содержание которых здесь и далее приведено в пересчете на оксиды для двух способов подготовки при различных вариантах построения градуировочной характеристики: без коррекции матричных эффектов по уравнениям (2) и (3), с теоретической коррекцией матричных эффектов по уравнению (4) и эмпирической коррекцией по уравнению (5). Был также рассмотрен вариант, в котором для учета влияния всех элементов, кроме железа и марганца, использовали теоретическую коррекцию по уравнению (4), а для учета влияния железа и марганца — эмпирическую коррекцию по уравнению (5). Каждый из вариантов был рассмотрен как для линейной (уравнение (2), $S_0^{\text{лин}}$), так и квадратичной (уравнение (3), $S_0^{\text{квадр}}$) градуировочной характеристики, также

рассмотрели варианты с учетом влияния спектральных наложений по уравнению (1).

Наиболее значимым является наложение хвоста линии $\text{FeK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{CoK}\alpha_{1,2}$, что связано с небольшой разницей энергий (около 140 эВ) и значительной разницей в содержании железа в образцах в 20 – 60 раз больше, чем кобальта. Его учет позволяет снизить S_0 более чем в два раза при анализе гомогенизированных сплавов и более чем в полтора раза при анализе прессованных образцов, при этом эмпирическая коррекция позволяет достичь сопоставимого значения S_0 , поскольку используемое уравнение включает в себя член, пропорциональный содержанию железа в образцах. Разница в энергиях между линиями $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ и $\text{MnK}\beta_{1,3}$ также невелика (около 100 эВ), содержание марганца превышает содержание железа, однако интенсивность линии $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ достаточно велика, и вклад интенсивности хвоста линии $\text{MnK}\beta_{1,3}$ не так значителен при анализе сплавов. При анализе прессованных образцов интенсивности аналитических линий значительно возрастают, и наложение хвоста линии $\text{MnK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{FeK}\alpha_{1,2}$ становится более значительным: его учет позволяет заметно снизить S_0 . Содержание кобальта в градуировочных образцах меньше или сопоставимо с содержанием никеля, поэтому учет спектрального наложения при анализе сплавов не позволяет значительно снизить S_0 , однако при анализе прессованных образцов наложение становится более значимым. В обоих случаях использование эмпирической коррекции позволяет достичь сопоставимых значений S_0 . Содержание никеля в градуировочных образцах выше или сопоставимо с содержанием меди, снижение S_0 при учете спектрального наложения хвоста линии $\text{NiK}\beta_{1,3}$ на линию $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ значительно как для сплавов, так и для прессованных образцов. Таким образом, при анализе образцов ЖМО целесообразно учитывать спектральные наложения при определении железа, кобальта и меди. В случае прессованных образ-

цов использование квадратичной градуировочной характеристики позволяет значительно снизить S_0 только при определении макрокомпонентов (Fe_2O_3 и MnO) с совместным использованием теоретической и эмпирической коррекции, для всех остальных случаев варианты с квадратичной градуировочной функцией были исключены из дальнейшего рассмотрения.

В табл. 3 приведены относительные стандартные отклонения (S_r), рассчитанные как отношения S_0 к средним содержаниям определяемых компонентов для рассматриваемых градуировочных функций.

Как видно из табл. 3, без коррекции матричных эффектов значения S_r для прессованных образцов значительно выше, чем для сплавов, однако при коррекции матричных эффектов эти значения становятся сопоставимыми. Использование теоретической коррекции позволяет снизить значения S_r для обоих способов пробоподготовки, а эмпирической — только для прессованных образцов. Совместное использование теоретической и эмпирической коррекции позволяет получить минимальные значения S_r для прессованных образцов, однако для сплавов не приводит к значительному снижению S_r .

Для оценки точности метода РФА были проанализированы два контрольных образца железомарганцевых конкреций: стандартный образец FeMn-1 [26] и образец MnN , предоставленный Центральной лабораторией Монголии [27], в котором содержания рудных элементов были определены методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с методикой НСАМ № 155 (спектрометр M403 PerkinElmer, США). В табл. 4 приведены результаты РФА приготовленных двумя способами образцов FeMn-1 и MnN без коррекции матричных эффектов ($S^{6/к}$) по уравнениям (1) и (2), с теоретической коррекцией матричных эффектов ($S^{\text{теор}}$) по уравнению (3) и с эмпирической (при определении железа и марганца в прессованных таблетках — совместно с теоре-

Таблица 3. Относительные стандартные отклонения градуировочных характеристик (% отн.) для РФА железомарганцевых образований

Table 3. Relative standard deviations (%) for calibration functions for XRF analysis of ferromanganese formations

Компонент	Сплавленные образцы				Прессованные образцы			
	$S_r^{6/к}$	S_r^t	S_r^a	$S_r^{t,a}$	$S_r^{6/к}$	S_r^t	S_r^a	$S_r^{t,a}$
MnO	0,6	0,6	0,6	0,8	3,5	1,7	3,5	0,8
Fe_2O_3	0,9	0,6	0,6	0,9	5,4	1,9	4,9	0,8
CoO	2,5	1,7	1,7	1,5	7,6	2,0	0,5	1,0
NiO	1,9	1,0	0,7	0,5	4,7	1,7	2,2	1,3
CuO	2,1	1,2	1,1	0,9	6,0	3,8	3,8	3,3
ZnO	4,0	3,3	2,7	2,7	5,4	3,1	3,9	2,3

тической) коррекцией матричных эффектов ($C_{\text{эмп}}$) по уравнению (4).

Как видно из табл. 4, при определении макрокомпонентов (Fe_2O_3 и MnO) эмпирическая коррекция позволяет достичь наилучшей точности анализа для обоих способов пробоподготовки, результаты РФА в большинстве случаев соответствуют третьей категории точности количественного анализа в соответствии с ОСТ 41-08-212-04. При определении остальных компонентов целесообразно использовать теоретическую коррекцию при анализе прессованных таблеток, а при анализе гомогенизированных сплавлением образцов можно проводить как теоретическую, так и эмпирическую коррекцию матричных эффектов. Более высокие погрешности при определении CoO и MnO в образце FeMn-1 связаны с тем, что определяемые содержания лежат вне линейного динамического диапазона градуировочных характеристик.

Заключение

Таким образом, как гомогенизация сплавлением, так и прессование образцов на этапе пробоподготовки к РФА позволяют определять основные рудные элементы (железо, марганец, кобальт, никель, медь, цинк) ЖМО, при этом необходимы коррекция матричных эффектов (тео-

ретическая или эмпирическая) и учет спектральных наложений. Способ сплавления обеспечивает меньшие погрешности анализа, однако требует точного определения потерь при прокаливании, которые могут значительно различаться в образцах ЖМО из-за накопления гигроскопической влаги, не позволяет определять ряд летучих компонентов, требует больших трудозатрат и специального оборудования для сплавления. Метод прессования проще, однако обеспечивает большие погрешности анализа, которые, однако, в большинстве случаев соответствуют третьей категории точности количественного химического анализа в соответствии с ОСТ 41-08-212-04. Выбор того или иного способа подготовки проб для РФА зависит от оснащенности лаборатории и поставленных аналитических задач.

Финансирование

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ СО РАН и «Геодинамика и геохронология» ИЗК СО РАН при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20104).

Таблица 4. Результаты РФА образцов FeMn-1 и MnN

Table 4. The results of XRF analysis of FeMn-1 and MnN samples

Компо- нент	C _{ант} , % масс.	Содержание, % масс.					Относительное отклонение, % отн.					σ _{д.р.} (Δ)*, % отн.
		Сплавленные образцы			Прессованные образцы		Сплавленные образцы			Прессованные образцы		
		C ^{б/к}	C ^{теор}	C ^{эмп}	C ^{теор}	C ^{эмп}	Δ ^{б/к}	Δ ^{теор}	Δ ^{эмп}	Δ ^{теор}	Δ ^{эмп}	
FeMn-1												
MnO	44,39 ± 0,35	43,41	43,39	43,88	46,25	43,40	-2,2	-2,2	-1,1	4,2	-2,2	1,1
Fe ₂ O ₃	8,69 ± 0,09	9,05	8,98	8,54	7,88	8,53	4,2	3,4	-1,7	-9,3	-1,8	4,3
CoO	0,061 ± 0,001	0,043	0,054	0,028	0,036	0,018	-28,9	-11,4	-52,9	-40,9	-70,5	4,3
NiO	1,67 ± 0,02	1,73	1,72	1,72	1,64	1,63	3,8	2,8	2,8	-1,8	-2,4	5
CuO	0,75 ± 0,01	0,73	0,74	0,77	0,72	0,74	-2,8	-0,5	2,8	-3,0	-1,2	7
ZnO	0,23 ± 0,01	0,23	0,23	0,20	0,22	0,23	1,2	-0,2	-12,9	-5,4	-1,7	14
MnN												
MnO	38,64 ± 1,16	38,55	38,45	38,56	40,38	39,1	-0,2	-0,5	-0,2	4,5	1,2	1,1
Fe ₂ O ₃	9,42 ± 0,75	9,23	9,13	9,16	9,2	9,31	-2,1	-3,0	-2,8	-2,3	-1,2	4,3
CoO	0,21 ± 0,02	0,22	0,20	0,20	0,21	0,18	5,2	-2,6	-6,2	-1,7	-16,7	5,4
NiO	1,55 ± 0,16	1,72	1,74	1,74	1,74	1,8	3,6	4,6	4,6	4,8	8,4	5
CuO	1,40 ± 0,19	1,38	1,39	1,40	1,46	1,45	-1,5	-0,9	-0,3	4,3	3,6	5
ZnO	0,20 ± 0,05	0,20	0,20	0,22	0,20	0,21	-0,3	-0,3	8,0	1,1	6,3	14

* Допустимые отклонения, регламентируемые отраслевым стандартом Министерства Природных Ресурсов Российской Федерации (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., 2005. — 24 с.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Авдонин В. В., Кругляков В. В., Пономарева И. Н., Титова Е. В. Полезные ископаемые Мирового океана. — М.: МГУ, 2000. — 159 с.
2. Базилевская Е. С. Исследование железо-марганцевых руд океана. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
3. Neil S. Chemical Analysis of USGS Manganese Nodule Reference Samples / *Geostand. Geoanal. Res.* 1980. Vol. 4. P. 205 – 212. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00286.x.
4. Bougault H. P., Martinelli P. Dispersive and non-dispersive X-ray fluorescence for manganese nodule analysis on board research vessel / *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 1976. Vol. 23. P. 1075 – 1078. 10.1016/0011-7471(76)90884-6.
5. Friedrich G. H. W., Kunzendorf H., Plüger W. L. Ship-borne geochemical investigations of deep-sea Manganese-nodule deposits in the pacific using a radioisotope energy-dispersive X-ray system / *J. Geochem. Explor.* 1974. Vol. 3. P. 303 – 317. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6.
6. Wang Y., Liang G., Teng Y. Determination of Multielement in Manganese Nodules on Board Using X-ray Fluorescence Spectrometry / *Rigaku J.* 1992. Vol. 9. N 1. P. 25 – 28.
7. Каминский Е. Ю. Рентгеновское локальное исследование распределения основных элементов в спилах железомарганцевых конкреций с помощью БАРС-3 / *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* 1989. Вып. 39. С. 161 – 165.
8. Puri S., Shahi J. S., Chand B., et al. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF / *X-Ray Spectrom.* 1998. Vol. 27. P. 105 – 110. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199803/04)27:2<105::AID-XRS258>3.0.CO;2-W.
9. Bobrov V. A., Phedorin M. A., Titov A. T., Baturin G. N. Patterns of spatial distribution of elements in phosphate-free Fe — Mn Pacific nodule / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2009. Vol. 603. N 1 – 2. P. 144 – 146. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.180.
10. Калинин Б. Д., Смыслов А. А. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих компонентов железомарганцевых конкреций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2006. Т. 72. № 6. С. 17 – 20.
11. Пшеничный Г. А., Каминский Е. Ю., Леман Е. П. и др. Состояние и перспективы развития методов рентгенофлуоресцентного анализа вещества в лабораторных и полевых условиях их применения / *Рос. геофизич. журн.* 2002. Т. 29 – 30. С. 34 – 51.
12. Calvert S. E., Cousens B. L., Soon M. Y. S. An X-ray fluorescence spectrometric method for the determination of major and minor elements in ferromanganese nodules / *Chem. Geol.* 1985. Vol. 51. P. 9 – 18. DOI: 10.1016/0009-2541(85)90083-X.
13. Cai S., Guo Y., Li J. Comprehensive Major, Minor and Trace Element Analysis of a Submarine Polymetallic Nodule by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / *X-Ray Spectrom.* 1992. Vol. 21. P. 17 – 20. DOI: 10.1002/xrs.1300210107.
14. Ichikawa S., Nakamura T. Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* — Hoboken: Wiley, 2016. P. 1 – 22.
15. 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.
16. Дуймакаев Ш. И., Шполянский А. Я., Журавлев Ю. А. Гетерогенность анализируемых образцов в рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (обзор) / *Заводская лаборатория.* 1988. Т. 54. № 12. С. 24 – 34.
17. Лосев Н. Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ — М.: Наука, 1969. — 336 с.
18. Nakayama K., Wagatsuma K. Glass Bead Sample Preparation for XRF / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry.* — Hoboken: Wiley, 2017. P. 1 – 19.
19. Борходоев В. Я., Пенъевский С. Д., Соцкая О. Т. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 / *Аналитика и контроль.* 2013. Т. 17. № 2. С. 141 – 147. DOI: 10.15826/analitika. 2013. 17. 2. 002.
20. Jochum K. P., Wilson S. A., Becker H., et al. FeMnO_{x-1}: A new microanalytical reference material for the investigation of Mn — Fe rich geological samples / *Chem. Geol.* 2016. Vol. 432. P. 34 – 40. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.03.026.
21. Flanagan F. J., Gottfried D. USGS rock standards, III. Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. U. S. Geol Survey, Prof. Pap. 1980. 1155. — 39 p.
22. Бибешко Г. И., Голева Р. В. Определение форм нахождения галогенов в железомарганцевых океанических рудах ионометрическим методом / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2012. Т. 78. № 8. С. 3 – 7.
23. Ohbuchi A., Kitano M., Nakamura T. Powder briquette/x-ray fluorescence analysis of major and minor elements in alkali-washed fly ash of municipal solid waste / *X-ray Spectrom.* 2008. Vol. 37. P. 237 – 244. DOI: 10.1002/xrs.1046.
24. Симаков В. А., Кордюков С. В., Мошкова М. В. Обеспечение достоверности и сопоставимости результатов анализа железомарганцевых конкреций и кобальтоносных марганцевых корок / *Разведка и охрана недр.* 2013. № 6. С. 54 – 57.
25. Амосова А. А., Пантеева С. В., Татаринцов В. В. и др. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг / *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 2. С. 130 – 138. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009.
26. Kriete C. An Evaluation of the Inter-Method Discrepancies in Ferromanganese Nodule Proficiency Test GeoPT 23A / *Geostand. Geoanal. Res.* 2011. Vol. 35. P. 319 – 340. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00055.x.
27. Batjargal D., Davaasuren B., Erdenetsetseg D. Producing Certified Reference Materials at the Central Geological Laboratory of Mongolia / *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. Vol. 34. P. 231 – 236. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00076.x.

REFERENCES

1. Avdonin V. V., Kruglyakov V. V., Ponomareva I. N., Titova E. V. *Minerals of the World Ocean* — Moscow: MGU, 2000. — 159 p. [in Russian].
2. Bazilevskaya E. S. *The study of iron-manganese ores of the ocean.* — Moscow: Nauka, 2007. — 189 p. [in Russian].
3. Neil S. Chemical Analysis of USGS Manganese Nodule Reference Samples / *Geostand. Geoanal. Res.* 1980. Vol. 4. P. 205 – 212. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1980.tb00286.x.
4. Bougault H. P., Martinelli P. Dispersive and non-dispersive X-ray fluorescence for manganese nodule analysis on board research vessel / *Deep-Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 1976. Vol. 23. P. 1075 – 1078. 10.1016/0011-7471(76)90884-6.
5. Friedrich G. H. W., Kunzendorf H., Plüger W. L. Ship-borne geochemical investigations of deep-sea Manganese-nodule deposits in the pacific using a radioisotope energy-dispersive X-ray system / *J. Geochem. Explor.* 1974. Vol. 3. P. 303 – 317. DOI: 10.1016/0375-6742(74)90001-6.
6. Wang Y., Liang G., Teng Y. Determination of Multielement in Manganese Nodules on Board Using X-ray Fluorescence Spectrometry / *Rigaku J.* 1992. Vol. 9. N 1. P. 25 – 28.
7. Kaminsky E. Yu. X-ray local investigation of the distribution of the main elements in the cuttings of ferromanganese nodules using BARS-3 / *Apparat. Met. Rentgen. Anal.* 1989. Issue 39. P. 161 – 165 [in Russian].
8. Puri S., Shahi J. S., Chand B., et al. Elemental analysis of polymetallic nodules from the central Indian basin: a study using EDXRF / *X-Ray Spectrom.* 1998. Vol. 27. P. 105 – 110. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199803/04)27:2<105::AID-XRS258>3.0.CO;2-W.
9. Bobrov V. A., Phedorin M. A., Titov A. T., Baturin G. N. Patterns of spatial distribution of elements in phosphate-free Fe — Mn Pacific nodule / *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.,*

- Sect. A. 2009. Vol. 603. N 1 – 2. P. 144 – 146. DOI: 10.1016/j.nima.2008.12.180.
10. **Kalinin B. D., Smyslov A. A.** X-ray fluorescence determination of the main rock-forming components of ferromanganese nodules / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 6. P. 17 – 20 [in Russian].
 11. **Pshenichny G. A., Kaminsky E. Yu., Leman E. P., et al.** The state and prospects for the development of methods for X-ray fluorescence analysis of substances in the laboratory and field conditions for their use / *Russ. Geofiz. Zh.* 2002. Vol. 29 – 30. P. 34 – 51 [in Russian].
 12. **Calvert S. E., Cousens B. L., Soon M. Y. S.** An X-ray fluorescence spectrometric method for the determination of major and minor elements in ferromanganese nodules / *Chem. Geol.* 1985. Vol. 51. P. 9 – 18. DOI: 10.1016/0009-2541(85)90083-X.
 13. **Cai S., Guo Y., Li J.** Comprehensive Major, Minor and Trace Element Analysis of a Submarine Polymetallic Nodule by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry / *X-Ray Spectrom.* 1992. Vol. 21. P. 17 – 20. DOI: 10.1002/xrs.1300210107.
 14. **Ichikawa S., Nakamura T.** Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. — Hoboken: Wiley, 2016. P. 1 – 22.
 15. **Chubarov V. M., Finkelstein A. L., Granina L. Z.** Determination of the content and valence state of iron and manganese in ferromanganese nodules using K-series emission lines of the X-ray fluorescence spectrum / *Analit. Kontrol'.* 2010. Vol. 14. N 2. P. 65 – 72 [in Russian].
 16. **Duymakaev Sh. I., Shpolyansky A. Ya., Zhuravlev Yu. A.** The heterogeneity of the analyzed samples in X-ray fluorescence spectrometry (Overview) / *Zavod. Lab.* 1988. Vol. 54. N 12. P. 24 – 34 [in Russian].
 17. **Losev N. F.** Quantitative X-ray fluorescence analysis — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
 18. **Nakayama K., Wagatsuma K.** Glass Bead Sample Preparation for XRF / Meyers R. A. (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. — Hoboken: Wiley, 2017. P. 1 – 19.
 19. **Borhodoev V. Ya., Penevsky S. D., Sotskaya O. T.** Preparation of doped glass lithium-borate discs for X-ray fluorescence analysis of rocks at the VULCAN 4 smelting plant / *Analit. Kontrol'.* 2013. Vol. 17. N 2. P. 141 – 147 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2013.17.2.002.
 20. **Jochum K. P., Wilson S. A., Becker H., et al.** FeMnO_{x-1}: A new microanalytical reference material for the investigation of Mn — Fe rich geological samples / *Chem. Geol.* 2016. Vol. 432. P. 34 – 40. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.03.026.
 21. **Flanagan F. J., Gottfried D.** USGS rock standards, III. Manganese-nodule reference samples USGS-Nod-A-1 and USGS-Nod-P-1. U. S. Geol. Survey, Prof. Pap. 1980. 1155. — 39 p.
 22. **Bebeshko G. I., Goleva R. V.** Determination of the forms of halogens in ferromanganese oceanic ores by the ionometric method / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 8. P. 3 – 7 [in Russian].
 23. **Ohbuchi A., Kitano M., Nakamura T.** Powder briquette/x-ray fluorescence analysis of major and minor elements in alkali-washed fly ash of municipal solid waste / *X-ray Spectrom.* 2008. Vol. 37. P. 237 – 244. DOI: 10.1002/xrs.1046.
 24. **Simakov V. A., Kordyukov S. V., Moshkova M. V.** Ensuring the reliability and comparability of the results of the analysis of ferromanganese nodules and cobalt-rich manganese crusts / *Razved. Okhr. Nedr.* 2013. N 6. P. 54 – 57 [in Russian].
 25. **Amosova A. A., Panteeva S. V., Tatarinov V. V., et al.** X-ray fluorescence determination of the main rock-forming elements from samples weighing 50 and 110 mg / *Analitika i kontrol'.* 2015. Vol. 19. N 2. P. 130 – 138 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.2.009.
 26. **Kriete C.** An Evaluation of the Inter-Method Discrepancies in Ferromanganese Nodule Proficiency Test GeoPT 23A / *Geostand. Geoanal. Res.* 2011. Vol. 35. P. 319 – 340. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00055.x.
 27. **Batjargal D., Davaasuren B., Erdenetsetseg D.** Producing Certified Reference Materials at the Central Geological Laboratory of Mongolia / *Geostand. Geoanal. Res.* 2010. Vol. 34. P. 231 – 236. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2010.00076.x.