

УДК 543.621:543.51:543.056:543.442.2:543.427.4:543.423.1:543.427.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ВАНАДИЯ, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ОБРАЗЦАХ ШЛАКА И ШИХТЫ ВАНАДИЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© П. А. Жданов<sup>1</sup>, И. Ф. Серегина<sup>1</sup>, К. Б. Осипов<sup>1</sup>, М. А. Большов<sup>1,2</sup>,  
Е. А. Скрылева<sup>3</sup>, А. И. Волков<sup>4</sup>, А. Н. Серегин<sup>4</sup>

*Статья поступила 28 сентября 2015 г.*

Проведено спектроскопическое исследование образцов техногенного сырья. Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) установлен химический состав обожженного шлака и шихты ванадиевого производства. Исследованы возможности метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для определения степени окисления элементов в техногенном сырье. Установлено, что в шлаке около 30 % ванадия присутствует в виде V (III), тогда как в шихте содержание V (V) составляет около 80 %, V (IV) — 20 %, соединений ванадия в низших степенях окисления не обнаружено. Железо в образцах шлака и шихты содержится в виде Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, марганец, судя по всему, присутствует преимущественно в виде Mn (III). Изучена возможность определения степени окисления ванадия в шлаке и шихте по отношению интенсивностей линий K- и L-серий в спектрах, полученных методом РФА, однако метод не рекомендуется к применению из-за его низкой точности.

**Ключевые слова:** ванадиевый шлак; ванадиевая шихта; формы элементов; рентгенофлуоресцентный анализ; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

В настоящее время во всем мире возрастает интерес металлургов-технологов к проблеме переработки черных и цветных шлаков и шламов, накопленных в огромных количествах при первичном переделе природного сырья. Повышенный интерес к данной проблеме связан с истощением природных запасов и возможностью использования отходов в качестве вторичного источника ценных компонентов и в других сферах промышленности. Для повышения экономической эффективности использования техногенного сырья необходимо всестороннее исследование его химического состава. В современных условиях при проведении анализа шлаков наряду с определением общего содержания тех или иных элементов необходимо исследование фазового состава и минералогических характеристик образцов. Важность таких исследований обсуждается в обзоре [1], посвященном проблеме накопившихся шлаков производства цветных и черных металлов.

Отечественные металлурги ставят перед аналитиками задачу определения конкретных химических соединений. Особый интерес представляют ванадийсодержащие шлаки, являющиеся сырьем для полу-

чения легирующего V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для повышения степени извлечения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из вторичного сырья необходима информация о содержании форм ванадия в различных степенях окисления [2, 3]. Эта аналитическая задача является весьма сложной из-за химических свойств ванадия — он способен образовывать соединения в степенях окисления +2, +3, +4 и +5. Согласно литературным данным [4] вследствие высокой электрохимической активности и лабильности соединений ванадия в растворах могут одновременно существовать пары V (III), V (IV) и V (IV), V (V), а в твердых образцах возможно одновременное существование трех и более форм. Ион V<sup>3+</sup> по некоторым реакциям подобен ионам Fe<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup>; V (IV) образует достаточно устойчивые в кислом растворе ванадил- и диванадил-ионы VO<sup>2+</sup> и V<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>4+</sup>, окрашивающие раствор в синий цвет; V (V) в щелочном растворе образует ионы VO<sub>4</sub><sup>3+</sup> (ортованадат), а в кислом — ионы VO<sub>3</sub><sup>-</sup> (метаванадат). При pH < 3 в растворе присутствуют также катионы VO<sup>2+</sup>, VO<sup>3+</sup> и ионы различных полиметаванадатов V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, V<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup>, V<sub>4</sub>O<sub>11</sub><sup>2-</sup> и др. [5], в связи с чем предпочтительными для исследования ванадийсодержащих образцов оказываются методы, не требующие растворения пробы.

В ранних работах использовали в основном химические методы, среди которых наибольшей популярностью пользовались объемные окислительно-восстановительные методы (перманганатометрический, феррометрический), а также спектрофотометрическое определение ванадия в виде различных комплексных

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия; e-mail: pzhdanov@mail.ru

<sup>2</sup> Институт спектроскопии РАН, Москва, Троицк, Россия.

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия.

<sup>4</sup> Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина, Институт ферросплавов и техногенного сырья им. академика Н. П. Лякишева, Москва, Россия.

соединений [5, 6]. Кроме того, предпринимались попытки электрохимического определения V (III) и V (IV) (амперометрически [7, 8]), V(IV) и V (V) (кулонометрически [9]). Интересно отметить, что авторы обзора [10] разделили предложенные в то время методы анализа на методы обнаружения ванадия в различных степенях окисления и методы определения его форм. К методам обнаружения были отнесены такие физико-химические методы, как спектроскопия ЭПР [11] и ИК-спектроскопия [12]. Объектами исследований в большинстве случаев служили искусственно полученные смеси разновалентных соединений ванадия. Со времени публикации этого обзора произошел значительный скачок в развитии аналитических спектроскопических методов, особенно в совершенствовании приборной базы и методологии обработки результатов. Появились работы по использованию спектроскопических методов для определения ванадия и других элементов в разных степенях окисления непосредственно в твердой пробе без химической обработки и разрушения образца. Среди неразрушающих методов наиболее распространены рентгенофлуоресцентный (РФА) и рентгеноспектральный, использование которых позволило определить формы элементов в твердых материалах [13], железомарганцевых конкрециях [14], карбонатных горных породах [15], марганцевых рудах [16] и минералах [17]. Для определения форм хрома и ванадия в конвертерном шлаке [18] и хрома в рисовых почвах [19] нашла применение спектроскопия рентгеновского поглощения XANES, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния изучена структура силикатных шлаков [20]. Для изучения цинксодержащих фаз шлаков применяли сканирующую электронную микроскопию [21], метод микрозондового анализа использовали для определения ионов марганца разной валентности в минералах [22]. Для минералогических исследований широко используют метод рентгенофазового анализа. На основе дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом, проводят идентификацию кристаллических фаз, входящих в его состав [23]. Для анализа поверхностей чистых оксидов ванадия [24 – 26] и соединений железа [27] применяли методы рентгеновской фо-

тоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оже-электронной спектроскопии.

Литературные данные по определению степени окисления ванадия в ванадийсодержащих шлаке и шихте методами РФА и РФЭС не найдены. Целью данного исследования является изучение возможностей этих методов при определении соединений элементов (в первую очередь ванадия) в различных степенях окисления в образцах шлака и шихты ванадиевого производства.

*Аппаратура, вспомогательное оборудование.* Для проведения РФА образцов использовали волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр Axiosmax Advanced (PANalytical, Нидерланды) с восемью кристаллами-анализаторами для определения элементов Периодической системы от В до U. Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой SST-mAX50 мощностью 4 кВт, тремя коллиматорами, тремя детекторами, четырьмя коллиматорными масками и четырьмя фильтрами. Для прессования проб использовали автоматический пресс Vaneox 40 T (Fluxana, Германия). Пробу массой 4,0 г смешивали с 0,8 г целлюлозы с помощью вибросмесителя Finergr (Fluxana, Германия), затем полученную смесь прессовали с усилием 10 и 20 т по 10 с.

РФЭС-анализ проводили с применением спектрометра PHI 5500 ESCA (Physical Electronics, США). Использовали монохроматическое Al K $\alpha$ -излучение стандартного источника мощностью 330 Вт. Погрешность определения положения максимумов пиков не превышала  $\pm 0,3$  эВ. Диаметр области анализа составлял 1,1 мм. Спектры высокого разрешения (ВР) C1s, V2p и O1s регистрировали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг, а спектры ВР Fe2p Mn2p и Ca2p — при 23,5 эВ и 0,2 эВ/шаг. Аппроксимация выполнена нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функций Гаусса – Лоренца. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. Ионное травление не проводили.

Массу навесок исследуемых образцов определяли на весах Sartorius 1702MP8 (Германия) с точностью взвешивания  $\pm 0,1$  мг.

Обоженный ванадиевый шлак и шихта от производства V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> были предоставлены ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» (Россия).

*Состав изучаемых образцов, полученный методом РФА.* Химический состав исследуемых образцов, установленный с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра методом фундаментальных параметров, представлен в табл. 1.

Правильность метода РФА контролировали с помощью ГСО ванадиевого шлака Ш9в DC 60114. Относительная погрешность определения оксидов ванадия, железа и марганца составила 0,95; 0,38 и 1,12 % отн. соответственно.

**Таблица 1.** Состав изучаемых образцов, % ( $n = 4, P = 0,95$ )

Компонент	Шлак	Шихта
MgO	2,0 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6 $\pm$ 0,2	2,0 $\pm$ 0,1
SiO <sub>2</sub>	12,9 $\pm$ 0,5	9,4 $\pm$ 0,4
Na <sub>2</sub> O	0,33 $\pm$ 0,04	0,22 $\pm$ 0,03
SO <sub>3</sub>	0,11 $\pm$ 0,03	1,1 $\pm$ 0,1
CaO	2,2 $\pm$ 0,1	11,5 $\pm$ 0,5
TiO <sub>2</sub>	7,3 $\pm$ 0,3	6,3 $\pm$ 0,2
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,1 $\pm$ 0,3	19,1 $\pm$ 0,4
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9 $\pm$ 0,3	4,1 $\pm$ 0,3
MnO	12,6 $\pm$ 0,2	11,0 $\pm$ 0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,8 $\pm$ 0,6	33,8 $\pm$ 0,7

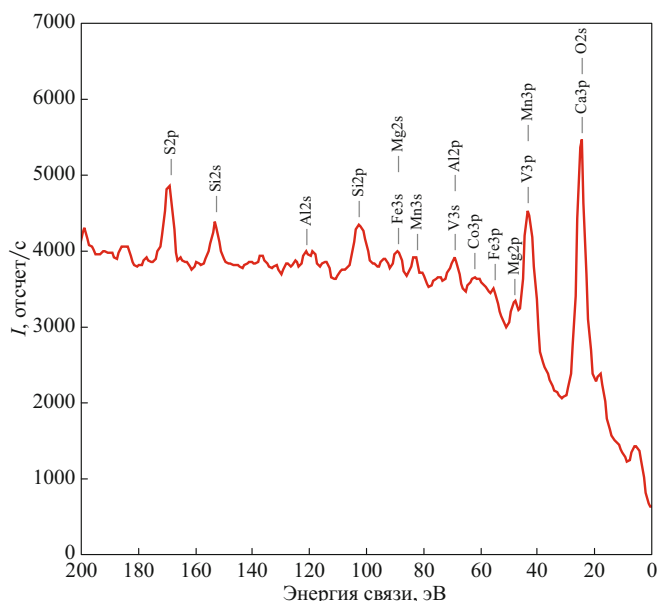


Рис. 1. Участок низких энергий обзорного спектра образца шлака

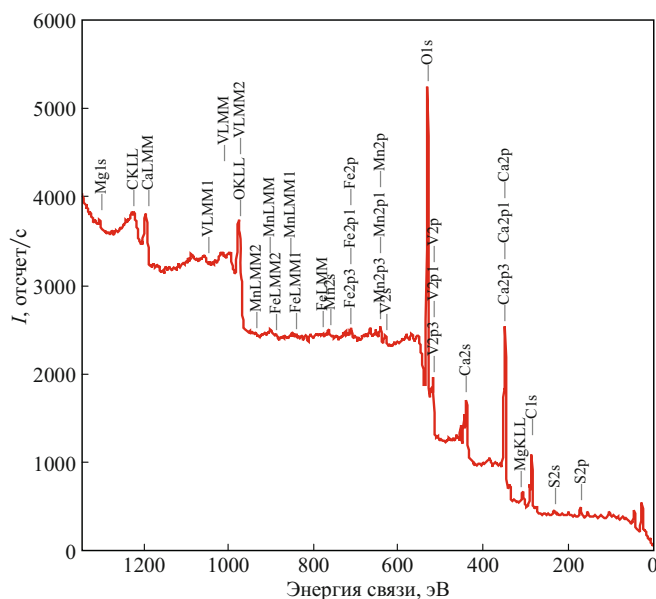


Рис. 2. Обзорный спектр образца шихты

Как видно из табл. 1, содержание железа, марганца, хрома и ванадия в шлаке и шихте практически одинаковое, тогда как кальция в шихте значительно больше, что непосредственно связано с технологией ее изготовления.

**Метод РФЭС для определения степени окисления ванадия, железа и марганца.** РФЭС обладает высокой поверхностной чувствительностью и находит применение в анализе объектов различной природы: металлов, оксидов, тонких пленок и покрытий, полимеров, керамики, катализаторов и др. [28, 29]. Для таких объектов, как шлак и шихта, метод был применен впервые.

Система V–O по разным данным [24] содержит от 21 до 25 соединений и фаз, большинство из которых — оксиды с высоким (60 % ат. и более) содержанием кислорода ( $V_nO_2^{n-1}$  с  $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$  и  $8$ ,  $VO_2$ ,  $V_nO_2^{n+1}$  с  $n = 2, 3$  и  $7$ ). Фотоэлектронные и оже-спектры оксидов ванадия ( $V_2O_5$ ,  $VO_2$ ,  $V_2O_3$ ), а также металлического ванадия достаточно подробно были изучены еще в 70-х годах прошлого века. Энергия связи V2p от  $V_2O_5$  к металлическому ванадию предсказуемо уменьшается, но ее уменьшение при переходе от  $V_2O_3$  к V (два 3d-электрона) значительно существеннее, чем в случае перехода от  $V_2O_5$  к  $V_2O_3$  (три 3d-электрона), что может быть связано со значительным вкладом энергии смещения Маделунга в энергию связи

V2p в этих оксидах. Результатом этого является значительное уширение спектральных линий V2p в  $V_2O_3$  и  $VO_2$  [30].

При анализе образцов шлака и шихты с применением монохроматизированного Al K $\alpha$ -излучения наблюдалась электростатическая зарядка. По этой причине использовали немонахроматическое Al K $\alpha$ -излучение стандартного источника. Энергетическое разрешение и полуширина пиков при этом увеличивались (рис. 1, 2).

Из рис. 3 видно, что в спектре V2p3 шлака низкоэнергетический фронт растянут, а в случае шихты спектр преимущественно локализован в области более высоких энергий. Аппроксимация выявила четыре характерных для ванадия пика в спектре шлака и два пика в спектре шихты (табл. 2).

Изучение полученных спектров говорит о сложности состава поверхностей образцов. И в шихте, и в шлаке велико содержание кальция, возможно, в виде карбоната (о чем свидетельствует наличие в спектре углерода характерного пика аниона  $CO_3^{2-}$ ), а также железа и марганца. На поверхности адсорбированы углеводороды (пик 284,9 эВ) и кислородсодержащие органические вещества (связи O–C — пик 286,6 эВ). Энергия связи пика Ca2p3 составила 346,9 эВ, отношение атомных концентраций Ca/V — примерно 5,5. Присутствие на поверхности соединений кальция в таких количествах оказывает значительное влияние на ха-

Таблица 2. Результаты аппроксимации спектров V2p3 ( $n = 3$ ;  $P = 0,95$ )

Параметры	Шлак				Шихта	
	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4	Пик 1	Пик 2
$E_{св}$ , эВ, $\pm 0,3$ эВ	517,5	516,4	515,1	514,1	517,2	516,2
Степень окисления ванадия	+5	+4	+3	$0 < n < 3$	+5	+4
Относительная интенсивность, %	$29,5 \pm 1,0$	$43,5 \pm 1,0$	$18,5 \pm 1,0$	$8,5 \pm 1,0$	$80 \pm 1,5$	$20 \pm 1,5$

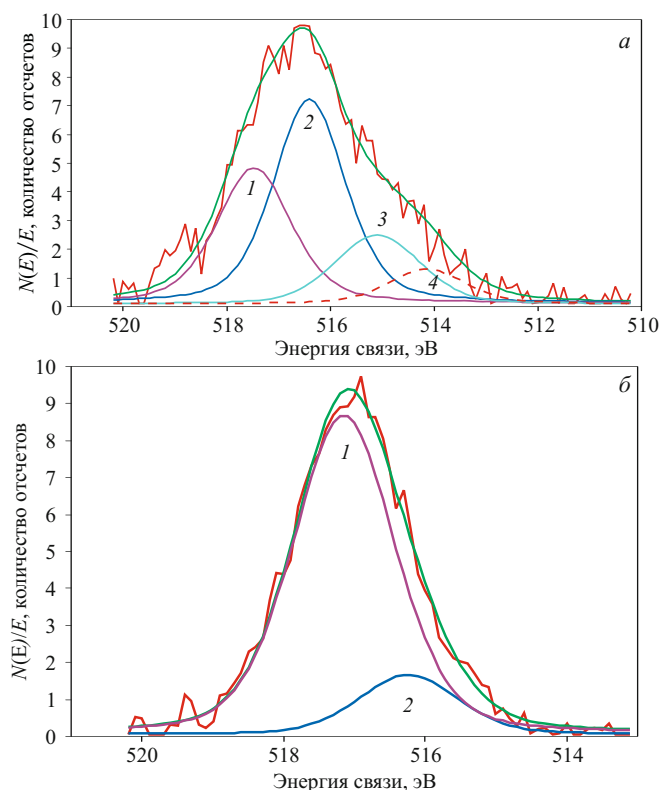


Рис. 3. Спектры V2p3 образцов шлака (а) и шихты (б)

ракетные линии других элементов, вследствие чего отношение сигнал/шум для некоторых из них очень низкое.

Отношения атомных концентраций Fe/V составили 3,3 в шлаке и 0,2 в шихте, а Mn/V — 2,0 и 0,5 соответственно.

В шлаке доля состояния V (III) довольно весомая, при этом часть ванадия находится в низших степенях окисления,  $0 < n < 3$ . На соединения в степени окисления +4 приходится 42 – 45 % ванадия, на пентавалентный ванадий — 28 – 31 %. В шихте основное состояние — V (V), дополнительное — V (IV).

После пересчета атомных содержаний в массовые для шлака были получены следующие результаты: 51 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 30 % VO<sub>2</sub>, 19 % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для шихты: 91 % VO<sub>2</sub> и 9 % V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С учетом данных, полученных методом РФА (см. табл. 1), было рассчитано содержание ванадия в разных степенях окисления (в пересчете на оксиды) в образцах шлака и шихты (табл. 3).

В случае наших образцов слева от пиков 2p3/2 и 2p1/2 нет пиков-сателлитов, расположенных на расстоянии 8 эВ, что позволяет сделать предположение о

Таблица 3. Содержание форм V в образцах шлака и шихты, рассчитанное с использованием данных РФА и РФЭС, %

Форма V	Шлак	Шихта
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12 ± 1,0	17 ± 1,5
VO <sub>2</sub>	7 ± 1,0	2 ± 1,5
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 ± 1,0	—

нахождении железа в образцах не в виде Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или FeOОН, а в виде Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Определение химического состояния железа в образце шлака затруднено ввиду сложности спектра Fe2p и отсутствия возможности описать его одной функцией. Из-за сильной связи между 2p-дыркой и неспаренными 3d-электронами в состояниях Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> с высоким значением спина возникает уширение пика. Именно по этой причине при анализе спектра 2p3/2 использовали мультиплетную структуру, состоящую из четырех пиков для Fe<sup>3+</sup>, трех пиков для Fe<sup>2+</sup> и двух дополнительных пиков. Относительное содержание Fe<sup>2+</sup>, определенное по этому мультиплету, составило около 20 %.

Спектр Fe2p шихты по форме и положению пиков повторяет спектр Fe2p шлака.

Для марганца энергия связи пика 2p3/2 составила 641,5 эВ, что интерпретируется в соответствии со справочными данными как Mn (III). Для Mn (IV) энергия связи должна быть выше — 642,2 эВ.

Значительных различий между спектрами шлака и шихты также не выявлено.

*Рентгенофлуоресцентное определение степени окисления ванадия.* РФА используют для определения элементного состава (в пересчете на оксиды) различных объектов, в том числе руд и техногенного сырья, обеспечивая высокую производительность и экспрессность. Перераспределение валентных электронов в атоме при образовании химической связи сказывается на таких характеристиках рентгеновского спектра, как энергетическое положение, форма и интенсивность линий, что позволяет использовать РФА и для определения степеней окисления элементов. Для элементов от меди до брома рекомендуется использовать соотношение интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  [16].

Так, в работах Чубарова и Финкельштейна показана возможность определения степеней окисления железа в карбонатных горных породах и железных рудах (обнаружена зависимость степени окисления Fe от отношения интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$ ) [14]. Кроме того, исследована возможность одновременного определения железа и марганца, а также оценки отношений концентраций  $C(\text{FeO})/C(\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}})$  и  $C(\text{MnO}_2)/C(\text{MnO}_{\text{общ}})$  в железомарганцевых конкрециях по линиям K-серии рентгеновского флуоресцентного спектра [15].

В работе Волкова [16] проведено рентгеноспектральное определение Mn (IV) по искажению линии Kβ. В той же работе предлагается использовать линии L-серии с применением более совершенных по сравнению со «Спектроскан Макс GV» рентгеноспектральных установок.

Нами была предпринята попытка применить этот подход [14] к определению степени окисления ванадия в образцах шлака и шлама. Для установления градуировочных характеристик проанализировали



чистые оксиды  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ , а также их смеси в соотношениях 3:1, 1:1 и 1:3, что соответствует формальным степеням окисления ванадия в них +5; +3; +4,4; +3,9 и +3,4 соответственно. Построили графики зависимости отношений интенсивностей различных рентгеновских флуоресцентных линий ванадия от его степени окисления в оксидах и их смесях. Зависимость отношения интенсивностей линий  $K\beta_{2,5}/K\beta_{1,3}$  ни в одном из режимов регистрации спектра получить не удалось. Аппроксимировать линейной (с коэффициентом  $R^2 = 0,92$ ) удалось только зависимость степени окисления V от отношения интенсивностей линий L-серии  $L\beta_1/L\alpha$ , при этом для оценки степени окисления ванадия в исследуемых техногенных образцах она оказалась непригодной. Результаты, полученные при ее использовании, не выдерживают критики с точки зрения количественных измерений.

Таким образом, методом РФА удалось установить только химический состав образцов ванадиевых шлака и шлама.

Методом РФЭС определено содержание интересующего нас в первую очередь компонента исследуемого техногенного сырья — ванадия — в различных степенях окисления. Проведен анализ форм нахождения железа и марганца в исследуемых образцах.

Использование РФА для определения степени окисления ванадия в шлаке и шихте не дало удовлетворительных результатов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review / Appl. Geochem. 2015. Vol. 57. P. 236 – 266.
- Грейвер Т. Н., Рабинович Е. М., Сухов Л. Л. и др. Исследования влияния условий обжига, состава ванадиевых шлаков и их шихт с известняком и отвальными шлаками на формирование при обжиге трудно вскрываемых соединений ванадия / VIII Всероссийская конференция «Ванадий. Химия, технология, применение». 2000. С. 112.
- Сухов Л. Л., Рабинович Е. М., Выговская И. В. и др. Влияние химического и фазового состава отвальных шламов гидрометаллургической переработки ванадийсодержащих шлаков на их вскрытие при высокотемпературном обжиге / VIII Всероссийская конференция «Ванадий. Химия, технология, применение». 2000. С. 153.
- Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. — 217 с.
- Дымов А. Д. Технический анализ (контроль химического состава железных сплавов). — М.: Металлургия, 1964. — 338 с.
- Федорова Н. Д., Степин В. В., Онорина И. А., Круглова М. Н. Сравнительное изучение реагентов для определения ванадия в сталях. Обзор / Заводская лаборатория. 1980. Т. 46. № 1. С. 8 – 10.
- Бектурова Г. Б., Сонгина О. А., Захаров В. А. Амперометрическое определение ванадия (III) и (IV) при совместном присутствии / Заводская лаборатория. 1972. Т. 38. № 2. С. 143 – 145.
- Джаркешева З. Т., Захаров В. А., Сонгина О. А., Бектурова Г. Б. Раздельное амперометрическое и иодометрическое определение ванадия (III) и ванадия (IV) / Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 2. С. 289 – 293.
- Школенок Г. Ф., Николаева Е. Р., Агасян П. К. Дифференциальная кулонометрия при контролируемом потенциале. Определение ванадия (V) и (IV) / Заводская лаборатория. 1977. Т. 43. № 9. С. 1048 – 1050.
- Антонович В. П., Чивирева Н. А., Пресняк И. С. Методы определения форм ванадия в разных степенях окисления при совместном присутствии. Обзор / Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 6. С. 566 – 571.
- Насиров Р. Н., Солодовников С. П. Определение ванадилпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР / Химия и технология топлив и масел. 1978. № 1. С. 56 – 58.
- Сембаев Д. Х., Саурамбаева Л. И., Ким С. М. ИК-спектроскопическое определение пятиоксида ванадия / Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 2. С. 391 – 392.
- Pappert E., Flock J., Broekaert J. A. C. Speciation of chromium in solid materials with the aid of soft X-ray spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 1999. Vol. 54. P. 299 – 310.
- Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л., Гранина Л. З. Определение содержания и валентного состояния железа и марганца в железомарганцевых конкрециях по эмиссионным линиям K-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 65 – 72.
- Чубаров В. М., Финкельштейн А. Л., Мухетдинова А. В. Определение соотношения двух- и трехвалентного железа в карбонатных горных породах по эмиссионным линиям K-серии рентгеновского флуоресцентного спектра / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 3. С. 339 – 343.
- Волков А. И., Осипов К. Б., Серегина А. Н. и др. Определение степени окисления и форм соединений марганца в Улу-Теляжской окисленной руде / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 5. С. 10 – 18.
- Нарбутт К. И. Рентгеноспектральный метод определения валентности марганца в минералах / Заводская лаборатория. 1988. Т. 54. № 8. С. 39 – 42.
- Chaurand P., Rose J., Domas J., Bottero J.-Y. Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions / J. Geochem. Expl. 2006. Vol. 88. P. 10 – 14.
- Hsu L.-C., Liu Y.-T., Tzou Y.-M. Comparison of the spectroscopic speciation and chemical fractionation of chromium in contaminated paddy soils / J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 296. P. 230 – 238.
- Iguchi Y., Kashio S., Goto T., et al. Raman spectroscopic study on the structure of silicate slags / Canadian Metallurgical Quarterly. 1981. Vol. 20. P. 51 – 56.
- Vanaecker M., Courtin-Nomade A., Bril H., et al. Behavior of Zn-bearing phases in base metal slag from France and Poland: A mineralogical approach for environmental purposes / J. Geochem. Expl. 2014. Vol. 136. P. 1 – 13.
- Куликова И. М., Баринский Р. Л. Микронзондовое определение концентраций ионов марганца разной валентности в минералах / Заводская лаборатория. 1997. Т. 63. № 8. С. 20 – 23.
- Жданов П. А., Серегина И. Ф., Большов М. А. и др. Определение форм элементов в образцах шлака и шлама ванадиевого производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 19 – 27.
- Sawatzky G. A., Post D. X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides / Phys. Rev. Part B. 1979. Vol. 20. P. 1546 – 1555.
- Demeter M., Neumann M., Reichelt W. Mixed-valence vanadium oxides studies by XPS / Surface Sci. 2000. Vol. 454 – 456. P. 41 – 44.
- Silversmit G., Depla D., Poelman H., et al. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $V^{5+}$  to  $V^{0+}$ ) / J. of Electron Spectrosc. Related Phenomena. 2004. Vol. 135. P. 167 – 175.
- Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds / Surf. Interface Anal. 2004. Vol. 36. P. 1564 – 1574.
- Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. — М.: Мир, 1989. — 344 с.
- Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия. — М.: Знание, 1983. — 64 с.
- Fiermans L., Hoogewijs R., Vennik J. Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces / Surface Sci. 1970. Vol. 47. P. 1 – 40.

## REFERENCES

- Piatak N. M., Parsons M. B., Seal II R. R. Characteristics and environmental aspects of slag: A review / Appl. Geochem. 2015. Vol. 57. P. 236 – 266.
- Greiver T. N., Rabinovich E. M., Sukhov L. L., et al. Issledovanie vliyaniya uslovii obzhiga, sostava vanadiyevykh shlakov i ikh shikht s izvestnyakom i otval'nymi shlamami na formirovanie pri obzhige trudno vskryvaemykh soedinenii vanadiya [Investigation of the effect of the firing conditions, the composition of vanadium slags and charge with limestone and moldboard sludge formation during the firing hard-open vana-

- dium compounds] / VIII All-Russian Conf. "Vanadium. Chemistry, technology, application." 2000. P. 112 [in Russian].
3. **Sukhov L. L., Rabinovich E. M., Vygovskaya I. V., et al.** Vliyanie khimicheskogo i fazovogo sostava otval'nykh shlamov gidrometallurgicheskoi pererabotki vanadiisoderzhashchikh shlakov na ikh vskrytie pri vysokotemperaturnom obzhe [Influence of chemical and phase composition of the sludge of dump hydrometallurgical processing of vanadium slag on their showdown at high temperature firing] / VIII All-Russian Conf. "Vanadium. Chemistry, technology, application." 2000. P. 153.
  4. **Muzgin V. N., Khamzina L. B., Zolotavin V. L., Bezrukov I. Ya.** Analiticheskaya khimiya vanadiya [Analytical chemistry of vanadium]. — Moscow: Nauka. 1981. — 217 p. [in Russian].
  5. **Dymov A. D.** Tekhnicheskii analiz (kontrol' khimicheskogo sostava zheleznykh splavov) [Technical analysis (control of the chemical composition of iron alloys)]. — Moscow: Metallurgiya, 1964. — 338 p. [in Russian].
  6. **Fedorova N. D., Stepin V. V., Onorina I. A., Kruglova M. N.** Sravnitel'noe izuchenie reagentov dlya opredeleniya vanadiya v stalyakh. Obzor / Zavod. Lab. 1980. Vol. 46. N 1. P. 8 – 10 [in Russian].
  7. **Bekturova G. B., Songina O. A., Zakharov V. A.** Amperometricheskoe opredelenie vanadiya (III) i (IV) pri sovmestnom prisutstvii [A comparative study of the reagents for the determination of vanadium in steels. Review] / Zavod. Lab. 1972. Vol. 38. N 2. P. 143 – 145 [in Russian].
  8. **Dzharkesheva Z. T., Zakharov V. A., Songina O. A., Bekturova G. B.** Razdel'noe amperometricheskoe i odometricheskoe opredelenie vanadiya (III) i vanadiya (IV) [Separate iodometric amperometric determination of vanadium (III) and vanadium (IV)] / Zh. Analit. Khimii. 1981. Vol. 36. N 2. P. 289 – 293 [in Russian].
  9. **Shkolenok G. F., Nikolaeva E. R., Agasyan P. K.** Differentsial'naya kulonometriya pri kontroliruemom potentsiale. Opredelenie vanadiya (V) i (IV) [Differential coulometry at controlled potential. Determination of vanadium (V) and (IV)] / Zavod. Lab. 1977. Vol. 43. N 9. P. 1048 – 1050 [in Russian].
  10. **Antonovich V. P., Chivireva N. A., Presnyak I. S.** Metody opredeleniya form vanadiya v raznykh stepenyakh okisleniya pri sovmestnom prisutstvii. Obzor [Methods for determination of vanadium in different oxidation states in the joint presence. Review] / Zh. Analit. Khimii. 1997. Vol. 52. N 6. P. 566 – 571.
  11. **Nasirov R. N., Solodovnikov S. P.** Opredelenie vanadilporfirinovykh kompleksov v neftyakh metodom ÉPR [Determination of vanadium porphyrin complexes in oils by EPR] / Khimiya Tekhnol. Topliv Masel. 1978. N 1. P. 56 – 58 [in Russian].
  12. **Sembaev D. Kh., Saurambaeva L. I., Kim S. M.** IK-spektroskopicheskoe opredelenie pyatiokisi vanadiya [IR spectroscopic determination of vanadium pentoxide] / Zh. Analit. Khimii. 1978. Vol. 33. N 2. P. 391 – 392.
  13. **Pappert E., Flock J., Broekaert J. A. C.** Speciation of chromium in solid materials with the aid of soft X-ray spectrometry / Spectrochim. Acta. Part B. 1999. Vol. 54. P. 299 – 310.
  14. **Chubarov V. M., Finkel'shtein A. L., Granina L. Z.** Opredelenie soderzhaniya i valentnogo sostoyaniya zheleza i margantsa v zhelezo-margantsevykh konkretyakh po émissionnym liniyam K-serii rentgenovskogo fluoretsentnogo spektra [Quantification and determination of valence state of iron and manganese in ferromanganese nodules of emission lines K-series X-ray fluorescence spectrum] / Analitika Kontrol'. 2010. Vol. 14. N 2. P. 65 – 72 [in Russian].
  15. **Chubarov V. M., Finkel'shtein A. L., Mukhetdinova A. V.** Opredelenie sootnosheniya dvukh- i trekhvalentnogo zheleza v karbonatnykh gornykh porodakh po émissionnym liniyam K-serii rentgenovskogo fluoretsentnogo spektra [Determination of the ratio of ferric iron in carbonate rocks of the emission lines of K-series of X-ray fluorescence spectrum] / Analitika Kontrol'. 2011. Vol. 15. N 3. P. 339 – 343.
  16. **Volkov A. I., Osipov K. B., Seregina A. N., et al.** Opredelenie stepeni okisleniya i form soedinenii margantsa v Ulu-Telyakskoi okislennoi rude [Determination of the Oxidation Degree and Different Forms of Manganese Compounds in Oxidized Ore from Ulu-Telyakskoe Deposit] / Zavod. Lab. 2014. Vol. 80. N 5. P. 10 – 18 [in Russian].
  17. **Narbutt K. I.** Rentgenospektral'nyi metod opredeleniya valentnosti margantsa v mineralakh [X-ray method of determining the valence of manganese minerals] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1988. Vol. 54. N 8. P. 39 – 42 [in Russian].
  18. **Chaurand P., Rose J., Domas J., Bottero J.-Y.** Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions / J. Geochem. Expl. 2006. Vol. 88. P. 10 – 14.
  19. **Hsu L.-C., Liu Y.-T., Tzou Y.-M.** Comparison of the spectroscopic speciation and chemical fractionation of chromium in contaminated paddy soils / J. Hazard. Mater. 2015. Vol. 296. P. 230 – 238.
  20. **Iguchi Y., Kashio S., Goto T., et al.** Raman spectroscopic study on the structure of silicate slags / Canadian Metallurgical Quarterly. 1981. Vol. 20. P. 51 – 56.
  21. **Vanaecker M., Courtin-Nomade A., Bril H., et al.** Behavior of Zn-bearing phases in base metal slag from France and Poland: A mineralogical approach for environmental purposes / J. Geochem. Expl. 2014. Vol. 136. P. 1 – 13.
  22. **Kulikova I. M., Barinskii R. L.** Mikrozonodovoe opredelenie kontsentratsii ionov margantsa raznoi valentnosti v mineralakh [Microprobe determination of the concentrations of manganese ions in different valence minerals] / Zavod. Lab. 1997. Vol. 63. N 8. P. 20 – 23 [in Russian].
  23. **Zhdanov P. A., Seregina I. F., Bol'shov M. A., et al.** Opredelenie form élementov v obraztsakh shlaka i shlama vanadievogo proizvodstva [Determination of the occurrence form of the elements in slags and slimes of vanadium production] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 9. P. 19 – 27.
  24. **Sawatzky G. A., Post D.** X-ray photoelectron and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides / Phys. Rev. Part B. 1979. Vol. 20. P. 1546 – 1555.
  25. **Demeter M., Neumann M., Reichelt W.** Mixed-valence vanadium oxides studies by XPS / Surface Sci. 2000. Vol. 454 – 456. P. 41 – 44.
  26. **Silversmit G., Depla D., Poelman H., et al.** Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states ( $V^{5+}$  to  $V^{0+}$ ) / J. of Electron Spectrosc. Related Phenomena. 2004. Vol. 135. P. 167 – 175.
  27. **Grosvenor A. P., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S.** Investigation of multiplet splitting of Fe2p XPS spectra and bonding in iron compounds / Surf. Interface Anal. 2004. Vol. 36. P. 1564 – 1574.
  28. **Feldman L., Mayer D.** Basics of analysis of surfaces and thin films. — Moscow: Mir, 1989. — 344 p. [Russian translation].
  29. **Nefedov V. I.** Rentgenoélektronnaya i fotoélektronnaya spektroskopiya [X-Ray and Photoelectron Spectroscopy]. — Moscow: Znanie, 1983. — 64 p. [in Russian].
  30. **Fiermans L., Hoogewijs R., Vennik J.** Electron spectroscopy of transition metal oxide surfaces / Surface Sci. 1970. Vol. 47. P. 1 – 40.