

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ МАРГАНЦА В ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЯХ

Чубаров В.М.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: master-17@rambler.ru*

Исследования валентного состояния марганца в железомарганцевых конкрециях (ЖМК) важны с точки зрения минералогии и способности поглощения конкрециями следовых элементов. Влияние химической связи на интенсивность линий рентгеновского спектра марганца проявляется для линий L-серии [Albee, Chodos, 1970], а также для сравнительно слабых сателлитов K β -линии [Sakurai, Eba, 2003], обусловленных переходами электронов из состояния в валентной M-оболочке на внутренние оболочки атома. Метод рентгеновского микроанализа (РМА) использовался для определения валентного состояния марганца по отношению интенсивностей линий MnL $\alpha_{1,2}$ и MnL β [Albee, Chodos, 1970], а также с использованием эффекта поглощения линии MnL α MnL β -краем поглощения [Куликова и др., 1998]. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) широко используют для определения содержания порообразующих элементов в горных породах, он обеспечивает высокую производительность и сравнительно низкие затраты на пробоподготовку. Для определения валентного состояния элементов методом РФА может быть использована K-серия рентгеновского флуоресцентного спектра [Филиппов и др., 2001]. Было показано [Чубаров и др., 2009; Чубаров, Финкельштейн, 2010], что для определения валентного состояния железа методом РФА в образцах изверженных горных пород и железных руд целесообразно использовать отношение интенсивностей линий K-серии (K $\beta_{2,5}$ и K $\beta_{1,3}$) при измерении в пике линии в первом порядке отражения; использование отношения линий L-серии (L β_1 и L $\alpha_{1,2}$) в качестве аналитического сигнала также возможно.

В данной работе проведена оценка погрешности определения валентного состояния марганца по K- и L-серии рентгеновского спектра в железомарганцевых конкрециях. Исследования выполнены на кристалл-дифракционном рентгенофлуоресцентном спектрометре S4 Pioneer (Bruker AXS). Условия измерения аналитических линий марганца приведены в таблице 1. Кристалл-монохроматор LiF (220) и сцинтилляционный детектор (SD) использовались для измерения интенсивностей линий в первом порядке отражения, кристалл LiF (200) и проточный пропорциональный детектор – для измерений во втором порядке отражения.

Таблица 1.
Условия измерения интенсивностей характеристических линий марганца.

| Линия / переход | Энергия (кэВ) / Длина волны (нм) | Монохроматор / Коллиматор | Детектор | Напряжение (кВ) / сила тока (мА) рентгеновской трубки |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|-----------|---|
| MnK β_5 /K–M ₄ , M ₅ | 6.535/0.189 | LiF (220), LiF(200) / 0.23° | SD FCD | 50 / 60 |
| MnK $\beta_{1,3}$ /K–M ₂ , M ₃ | 6.490/0.193 | | | |
| MnL $\alpha_{1,2}$ /L ₃ –M ₄ , M ₅ | 0.637/1.945 | OVO55 / 0.23° | FCD | 30 / 70 |
| MnL β_1 /M ₂ –L ₄ | 0.649/1.908 | | | |

На рис. 1 представлен спектр стандартного образца (СО) железомарганцевой конкреции СДО-7 в области линии MnK $\beta_{1,3}$.

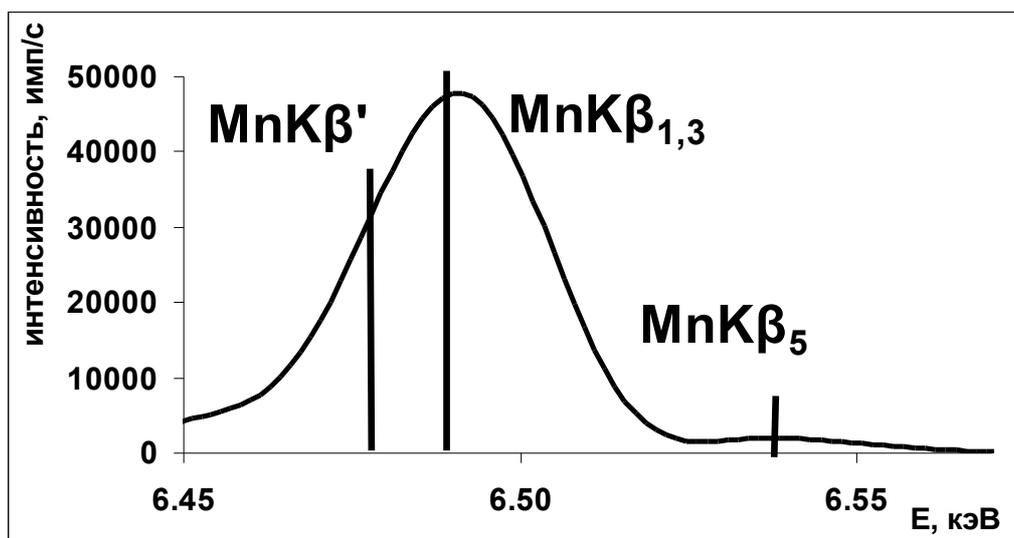


Рис. 1. Спектр СО СДО-7 в области линии $MnK\beta_{1,3}$

В представленной области спектра присутствует ряд линий, интенсивность которых зависит от валентного состояния марганца: линия $MnK\beta_5$ и ряд сателлитов, наиболее интенсивным из которых является $MnK\beta'$, обусловленный переходом $K-M_{2,4}$ с выбросом электрона с уровня $M_{4,5}$. Для демонстрации зависимости интенсивностей линий $K\beta$ -спектра марганца от валентного состояния были построены разностные спектры, полученные путём вычитания из спектров соединений, содержащих марганец в различных зарядовых состояниях (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnS) спектра образца MnO . Для достижения лучшего разрешения линий спектры были записаны во втором порядке отражения (рис 2).

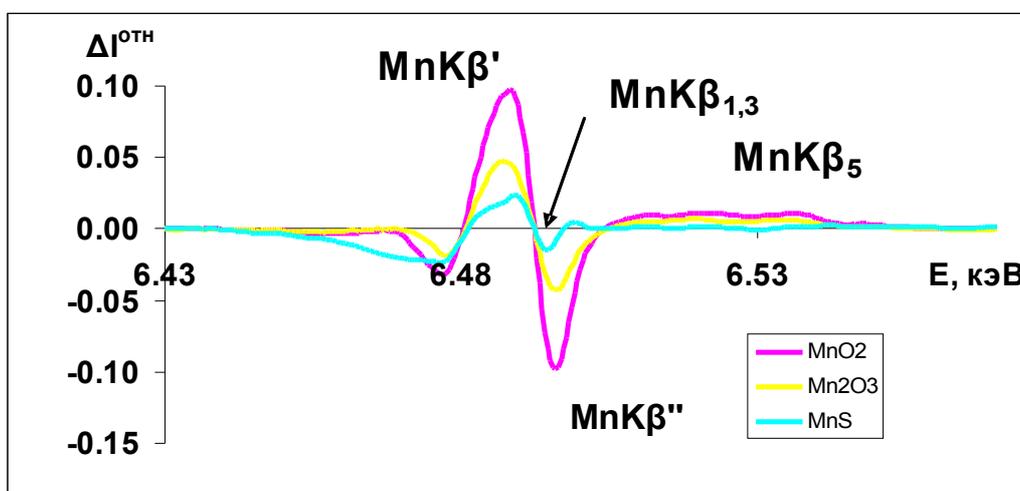


Рис. 2. Разностные спектры образцов соединений марганца в области линии $MnK\beta_{1,3}$

На рис. 2 проявляется тонкая структура рентгеновских спектров: сателлиты $MnK\beta'$ и $MnK\beta''$ разрешаются. В области линии $MnK\beta_5$ интенсивности закономерно увеличиваются с ростом зарядового состояния марганца. В области сателлитов такая зависимость проявляется только для оксидных соединений марганца. Таким образом, использование линии $MnK\beta_5$ в качестве аналитической предпочтительнее, чем использование сателлитов.

На рис. 3 представлена зависимость отношения интенсивностей выбранных аналитических линий от валентного состояния марганца (N) для 4 образцов соединений марганца, которая была аппроксимирована уравнением линейной регрессии:

$$R^I = a_0 + a_1 * N, \quad (1)$$

где a_0 и a_1 – коэффициенты регрессии, R^I – отношение интенсивностей линий K -серии ($MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$).

В качестве аналитического параметра рассматривали также отношение интенсивностей линий L-серии ($MnL\beta_1$ и $MnL\alpha_{1,2}$). Уравнение (1) для линий K-серии характеризовалось величиной относительного стандартного отклонения $V=1\%$, для линий L-серии – 5% . Предпочтение в качестве аналитического параметра было отдано отношению интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$, которое обеспечивает меньшую величину V . По причине спектрального наложения линий $FeK\alpha_{1,2}$ и $MnK\beta_{1,3}$ использовали второй порядок отражения на кристалле LiF (200).

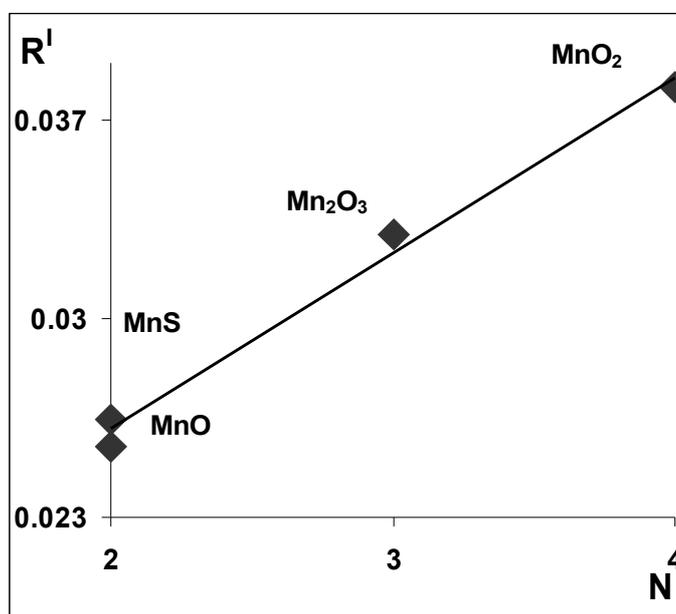


Рис. 3. Зависимость отношений интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^1) от валентного состояния марганца (N).

Для построения градуировочной функции использовали СО ЖМК (СДО-4, СДО-5, СДО-6, СДО-7) и марганцевой руды (44-а), в которых содержание MnO_2 варьировало в диапазоне 24.3-56.8%, содержание $MnO^{общ}$ – в диапазоне 20.0-67.9%. Зависимость отношения содержаний $R^c = C_{MnO_2} / C_{MnO^{общ}}$ от отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^1) во втором порядке отражения для 3 образцов оксидов марганца и 5 СО представлена на рис. 4.

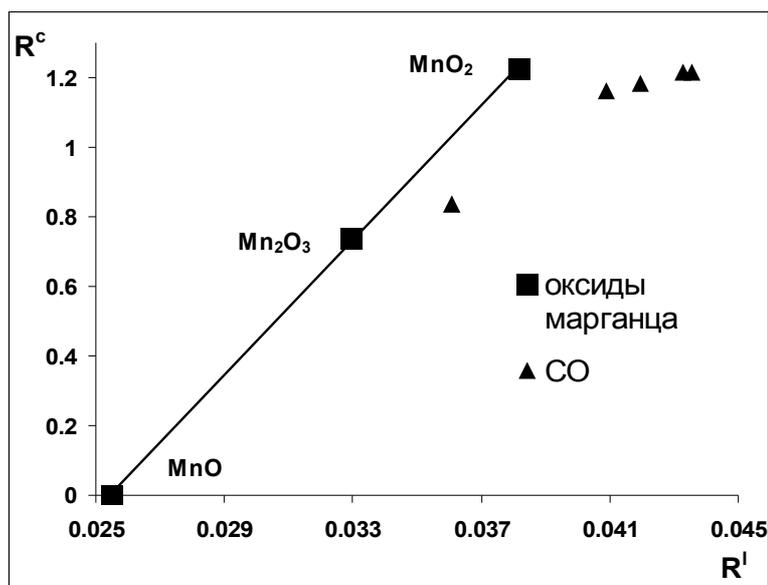


Рис. 4. Зависимость отношения $R^c = C_{MnO_2} / C_{MnO^{общ}}$ от отношения интенсивностей линий $MnK\beta_5$ и $MnK\beta_{1,3}$ (R^1) во втором порядке отражения

Отклонение для СО от зависимости, полученной для образцов оксидов марганца увеличивается с ростом содержания железа в СО. Полученную зависимость для 8 образцов аппроксимировали уравнением линейной регрессии, в которое был включен член $C_{Fe_2O_3^{tot}}$:

$$R^c = a_0 + a_1 * R^l + a_2 * C_{Fe_2O_3^{tot}} \quad (2)$$

Для расчета содержания MnO_2 использовали формулу:

$$C_{MnO_2} = C_{MnO^{tot}} \times R^c \quad (3)$$

В таблице 2 приведены результаты определения содержания Mn^{4+} в СО железомарганцевых конкреций (ЖМК-1, ЖМК-2, GeoPT-23а), кобальтомарганцевых корок (КМК-1, КМК-2) и марганцевой руды (MnH) с использованием уравнения (2) и формулы (3).

Таблица 2.

Результаты рентгенофлуоресцентного определения содержания Mn^{4+} в СО

| СО | $C_{Mn^{4+}}^{amm} \pm \Delta_0, \%$ | $C_{Mn^{4+}}^{P\Phi A} \pm \Delta, \%$ |
|-----------|--------------------------------------|--|
| ЖМК-1 | 30.6±0.6 | 30.3±0.10 |
| ЖМК-2 | 32.5±0.6 | 32.0±0.06 |
| КМК-1 | 25.0±0.4 | 24.3±0.06 |
| КМК-2 | 15.7±0.2 | 15.6±0.06 |
| MnH | (35.5) | 10.4±0.06 |
| GeoPT-23A | (34.2) | 29.9±0.10 |

Марганец в конкрециях содержится преимущественно в форме Mn^{4+} , однако марганцевые руды могут содержать значительные количества Mn^{2+} . Рентгенофлуоресцентный метод обладает преимуществом в экспрессности и низкими затратами на пробоподготовку и может быть использован для оценки валентного состояния марганца в железомарганцевых конкрециях, поскольку использование методов потенциометрического и титриметрического анализа для этой цели затруднено.

Литература

Куликова И.М., Баринский Р.Л., Пеков И.В. Метод микрообъемных исследований формы вхождения атомов марганца в кристаллическую структуру минералов // Записки ВМО. 1998. Ч. СХХVII. №3. С. 110-115.

Филиппов М.Н., Куприянова Т.А., Лямина О.И. Одновременное определение содержания и формы нахождения элемента в твердом теле рентгенофлуоресцентным методом // Журнал аналитической химии. 2001. Т.56. №8. С.817-824.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение отношения $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ в горных породах // Журнал аналитической химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 634-641.

Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л., Амиржанов А.А. Определение отношения $FeO/Fe_2O_3^{tot}$ в железных рудах по эмиссионным линиям К-серии рентгеновского флуоресцентного спектра // Аналитика и контроль. 2009. Т.13. № 3. С. 141-146.

Albee A.L., Chodos A.A. Semiquantitative electron microprobe determination of Fe^{2+}/Fe^{3+} and Mn^{2+}/Mn^{3+} in oxides and silicates and its application to petrologic problems // Amer. Miner. 1970. V. 55. N3/4. P.103-107.

Sakurai K., Eba H. Chemical characterization using relative intensity of manganese $K\beta'$ and $K\beta_5$ X-ray fluorescence // Nuclear Instrument and Methods in Physical Research B. 2003. V. 199. P. 391-395.