

UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE GEOLOGIE-GEOGRAFIE

LUCIAN MATEI



ANGHEL CIORAN

EMIL CONSTANTINESCU



CONSTANTIN CRĂCIUN

METODE FIZICE DE ANALIZĂ A MINERALELOR ȘI ROCILOR

CAIET DE LUCRĂRI PRACTICE



BUCUREȘTI, 1986

UNIVERSITATEA DIN BUCURESTI

FACULTATEA DE GEOLOGIE-GEOGRAFIE

Lucian Matei

Anghel Cioran

Emil Constantinescu

Constantin Crăciun

METODE FIZICE DE ANALIZA A MINERALELOR SI ROCILOR

- Caiet de lucrări practice -

- BUCURESTI -

1986

Materialul a fost analizat în colectivul catedrei, precum și analizat și avizat de Conducerea Facultății de Geologie și Geografie, și de cea a Universității din București, care s-au declarat de acord cu multiplicarea sa.

C U P R I N S

	pag.
I. ANALIZELE TERMICE	
1. Principii și aparatură	7
1.1. Analiza termică diferențială (A.T.D.)	7
1.2. Gravimetria termică (G.T.)	12
1.3. Gravimetria termică derivată	14
1.4. Derivatografia termică	15
2. Modul de lucru	18
2.1. Pregătirea probelor	18
2.2. Factorii care influențează rezultatele analizei termice	18
2.2.1. Factori legați de aparatură	18
2.2.2. Factori legați de probă și de materialul de referință	19
2.3. Condiții de lucru	20
2.4. Înregistrarea și măsurarea curbelor termoanalitice.	21
2.4.1. Măsurarea temperaturilor și a altor parametrii ai efectelor termice	21
2.4.2. Măsurarea modificărilor de masă	24
3. Interpretarea rezultatelor	25
3.1. Interpretarea calitativă	25
3.2. Interpretarea cantitativă	25
4. Aplicarea analizei termice la studiul mineralelor	27
4.1. Identificarea mineralelor	27
4.2. Informațiile structurale oferite de analizele termice	29
4.3. Informațiile chimice oferite de analizele termice	30

ANEXA 1 - Principalele efecte care apar pe curba A.T.D. a unor minerale (temperatura în °C) . . .	31
5. Aprecierea generală a metodei	33
ANEXELE 2-11 - Analizele termice (derivatograme pentru identificarea mineralelor	35
II. SPECTROSCOPIA IN INFRAROSU	47
1. Instrumentația și tehnici de lucru	48
1.1. Aparatura	48
1.1.1. Sursa de radiație	48
1.1.2. Monocromatorul	48
1.1.3. Receptorul	49
1.1.4. Amplificatorul	49
1.2. Modul de lucru	51
1.2.1. Pregătirea probelor	51
1.2.2. Inregistrarea și măsurarea spectrelor . . .	53
1.2.3. Surse de erori în spectroscopia I.R.	55
2. Interpretarea rezultatelor	55
2.1. Interpretarea calitativă	55
2.2. Interpretarea cantitativă	56
3. Aplicarea spectroscopiei I.R. la studiul mineralelor . .	56
3.1. Identificarea mineralelor	56
ANEXA 12 - Principalele benzi de absorbție (cm ⁻¹) din spectrul IR al unor minerale	57
3.2. Relația structură-spectrul IR	62
3.3. Relațiile chimism-spectrul IR	64
4. Aprecierea generală a metodei	64
ANEXELE 13-30 - Spectre I.R. pentru identificarea mineralelor	67
ANALIZA MINERALELOR CU AJUTORUL RAZELOR X	87
Producerea razelor X	87
Spectrele Roentgen	88

- Spectrul continuu	88
- Spectrul caracteristic	89
- Spectrul de fluorescență	90

III. FLUORESCENȚA DE RAZE X

1. Principiul metodei	90
2. Descrierea aparatului	92
2.1. Sursa de raze X excitatoare	93
2.2. Goniometrul și cristalul analizor	93
2.3. Detectorul de radiații	95
3. Metode de determinare a concentrației elementelor.	97
3.1. Metoda analizei directe	97
3.2. Metodele care utilizează standardele	97
3.3. Metodele care utilizează diluția	98
4. Aplicarea metodei fluorescenței de raze X la studiul mineralelor	98
5. Aprecierea generală a metodei	99

IV. DIFRACTOMETRIA DE RAZE X

1. Principiul metodei	101
2. Descrierea aparatului	102
3. Prepararea probelor	103
4. Înregistrarea și măsurarea spectrelor	104
5. Surse de erori	104
6. Interpretarea rezultatelor	105
6.1. Analiza calitativă	105
ANEXA 31 - Caracteristicile difractometrice de raze X ale unor minerale	106
6.2. Analiza cantitativă	105
7. Aprecierea generală a metodei	111
ANEXA 32 - Tabele de corelare $2d - \theta$	113
ANEXELE 33-41 - Difractograme pentru identificarea mineralelor	139

V. SPECTROGRAFIA DE EMISIE

1. Principiul metodei	151
2. Metode de lucru	154
3. Descrierea aparatelor	156
4. Interpretarea spectrelor	161
4.1. Analiza spectrală calitativă	161
4.2. Analiza spectrală cantitativă	162

ANEXELE 42-56 - Plange cu linii spectrale

neidentificate interpolate în spectrul fierului	167
--	-----

ANEXA 57 - Principalele linii spectrale (UV)

ale unor elemente	184
-----------------------------	-----

I. ANALIZA TERMICA

Termenul de analiză termică este utilizat în sens larg pentru toate investigațiile asupra schimbărilor fizice și chimice condiționate de creșterea temperaturii.

Tehnicile termoanalitice detectează și măsoară modificările pe care le suferă o substanță sub influența tratamentului termic, modificări ce afectează masa, energia și dimensiunile substanței precum și producții volatile care se dezvoltă. Diversitatea acestora tehnică este foarte mare după cum se poate observa în Fig. 1. Dintre acestea, cele mai utilizate în investigarea mineralelor sînt analiza termică diferențială (ATD), gravimetria termică (GT) și gravimetria termică derivată (GTD) și din această cauză ele vor fi cu precădere examinate.

1. PRINCIPII SI APARATURA

1.1. ANALIZA TERMICA DIFERENTIALA (ATD)

În concordanță cu definiția dată de Comitetul de Nomenclaturi al Confederației Internaționale pentru Analiză Termică (ICTA), "ATD este metoda de înregistrare a diferenței de temperatură între o substanță și un material de referință în funcție de timp sau temperatură, cele două substanțe evoluînd într-un regim termic identic obținut printr-o viteză controlată de încălzire sau răcire".

Metoda constă în esență în încălzirea simultană în condiții identice a două probe: materialul de analizat și un material de referință, inert din punct de vedere termic (de obicei γ - Al_2O_3 calcinat). Diferența de temperatură care apare în cursul încălzirii între probă și materialul de referință, precum și temperatura din cuptor sînt înregistrate continuu cu o viteză uniformă fiind reprezentate grafic. Încălzirea se realizează cu diferite tipuri de cuptoare a căror viteză de încălzire

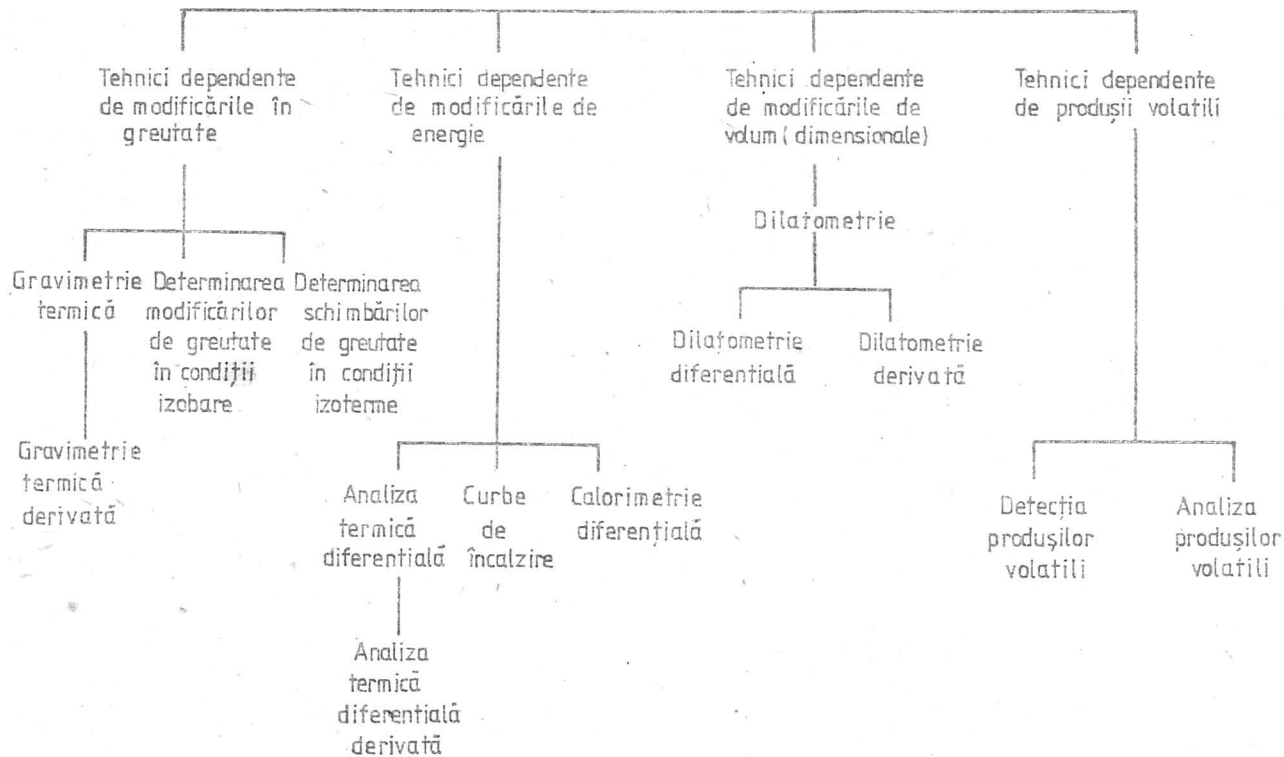
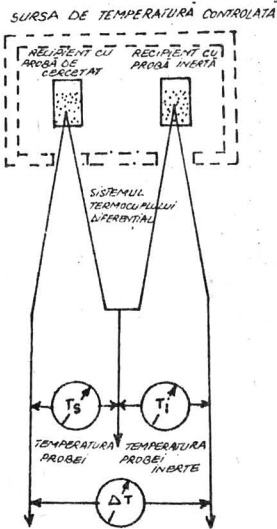


Fig. 1 - Analiza termică

este constantă în timp, iar diferența de temperatură este înregistrată cu ajutorul unui sistem de termocuple dintre care unul este dispus în probă, iar celălalt în materialul de referință (Fig. 2).



Atât timp cât fluxul de căldură în cuptor, probă și materialul inert este echivalent, diferența de temperatură dintre ele fiind zero, aparatul înregistrează într-o diagramă $x = T$, $y = \Delta T$, o linie orizontală (linia de bază) în care $\Delta T = 0$. Dacă în probă se produce o modificare fizică sau chimică care implică absorbție sau degajare de căldură, atunci gradientul de temperatură față de materialul de referință se va modifica și variația de temperatură va fi înregistrată de aparat ca o tensiune electromotoare, provocând o deviere față de linia de bază, sub forma unui pic. Sensul devierii față de linia de bază va indica natura procesului termic (Fig. 3). Deci transformă-

Fig. 2 - Principiul analizei termice diferențiale

ările care apar în proba analizată implică procese endotermice sau exotermice și dau devieri negative sau

pozitive. ale diferenței de temperatură. Înregistrarea se face în funcție de timp și/sau temperatură conform ecuațiilor:

$$\Delta T = f(t); \quad \Delta T = f(T)$$

După cum se poate sesiza în principiul expus, este vorba de înregistrarea unei diferențe de tempera-

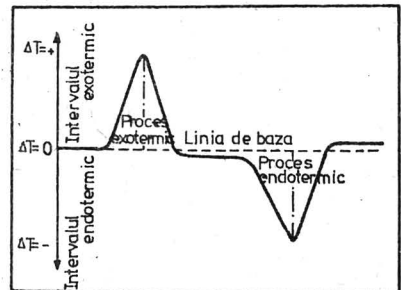


Fig. 3 - Schema idealizată a unei curbe A.T.D.

tură, motiv pentru care mai mulți autori consideră că denumirea de analiză termică de diferență ar reflecta mai exact esența metodei decât denumirea analiză termodiferențială intrată în uz.

Un aparat care execută analize termice diferențiale este alcătuit din următoarele părți principale:

a) Suportul probelor. În analiza termodiferențială se folosesc locașuri pentru probă și materialul inert diferite tipuri de creuzete sau blocuri care diferă între ele din punct de vedere al materialelor din care sînt realizate precum și prin formă și dimensiuni.

Materialele folosite la confecționarea locașurilor sînt metalice (nichel, oțel neoxidabil, platină) și ceramice (alumină cu adăos de silice, argile arse, sticle rezistente la temperatură, grafit)

Forma locașurilor este foarte variată. În Fig. 4 sînt prezentate o serie

de tipuri. Dimensiunile lor sînt diferite permițînd analiza unor cantități de material ce variază între 50 și 1500 mg. (în funcție de densitatea materialului).

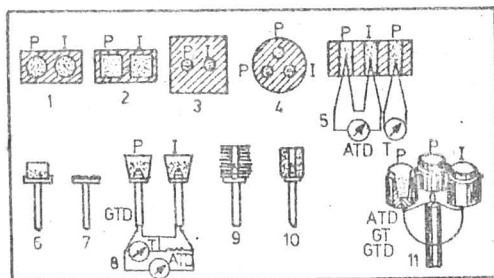


Fig. 4 - Diferite tipuri de locașe pentru probe: 1-5 locașe tip blocuri; 6-11 locașe tip creuzete; P-proba de analizat; I-substanța termică inertă.

b) Cuptorul și dispozitivul de control. Cuptorul trebuie să asigure încălzirea uniformă a probei și a materialului de referință cu o viteză de încălzire reglabilă precum și o temperatură omogenă în

jurul probei. Ca element de încălzire se folosesc diferite tipuri de rezistențe electrice metalice sau nemetalice. Pentru analizele obișnuite se folosesc cuptoare de 1000-1500°C iar pentru analize speciale cuptoare de 1800°C. Cuptoarele au formă cilindrică și pot fi dispuse în aparat în poziție verticală sau orizontală. Locul de amplasare al probelor în cuptor trebuie ales în așa fel încît proba să fie centrată față de pereții laterali.

Pentru asigurarea unui anumit ritm constant de încălzire se folosesc diferite dispozitive de control, care pot fi transformatoare variabile sau dispozitive electronice. Dispozitivele de programare și control a temperaturii prezente la aparatele moderne permit reglarea vitezei de încălzire de la 0 la 50°C/minut. Intre aceste limite viteză este reglată în trepte.

c) Dispozitivul de măsurare a temperaturii. Temperaturile sînt măsurate cu ajutorul termocuplelor. Un termocuplu este format din doi conductori de compoziție diferită, sudați la un capăt. Contactul dintre probă sau materialul inert și termocuplu se realizează direct sau indirect (prin intermediul peretelui locașului) la nivelul sudurii (perlei) termocuplului. Cînd între punctul de sudură și capetele libere ale conductoarelor există o diferență de temperatură, atunci se creează o diferență de potențial electric care va fi proporțională cu cantitatea de căldură aplicată.

Temperaturile sînt confecționate din diferite aliaje și sînt caracterizate prin natura materialului folosit, dimensiunile firelor și modul de amplasare. Natura materialului din care sînt confecționate condiționează domeniul de temperatură în care poate fi utilizat în rezistența sa la coroziune. Exemplu: Termocuplele de Chromel/Alumel se pot folosi pînă la temperaturi de 1100°C, cele de platină/platină-rhodiu pînă la 1600°C, iar cele de tungsten/tungsten-rheniu pînă la 2500°C.

d) Dispozitivul de înregistrare. Înregistrarea rezultatelor se poate face pe cale grafică (pe hirtie obișnuită utilizîndu-se un sistem incriptor cu peniță) sau fotografică (prin impresionarea unei hirtii fotografice).

În figura 5 se prezintă o schemă cu părțile componente ale unui aparat de analiză termică-diferențială.

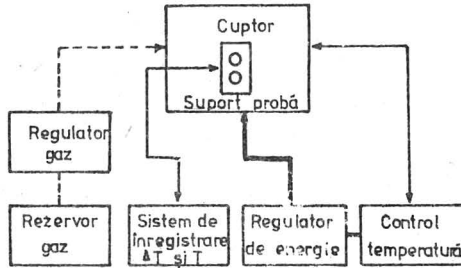


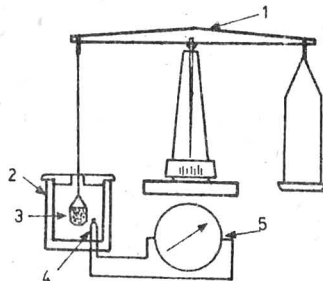
Fig. 5 - Schema constructivă a unui aparat de analiză termică diferențială.

1.2. GRAVIMETRIA TERMICA (G.T.)

Gravimetria termică este o metodă instrumentală de analiză termică prin care se controlează modificările în greutate suferite de o substanță care este încălzită cu o viteză constantă în timp. Modificările de masă sînt înregistrate în funcție de timp sau temperatură conform ecuațiilor:

$$\Delta m = f(t); \quad \Delta m = f(T)$$

Inregistrarea variațiilor de masă în funcție de temperatură se realizează cu ajutorul unei balanțe termice. Principiul de funcționare a acestei balanțe este următorul (fig. 6):

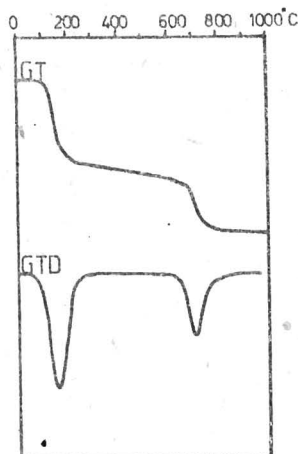


SCHEMA DE PRINCIPIU A UNEI BALANȚE TERMICE

1. balanța, 2. cuptor, 3. suport pentru probe, 4. termocuplu, 5. milivoltmetru.

Fig. 6

Probă cercetată așezată într-un suport (3) fixat pe brațul unei balanțe (1), se încălzește într-un cuptor electric (2) cu un ritm de creștere a temperaturii uniform în unitatea de timp. Temperatura cuptorului se măsoară cu ajutorul unui termocuplu (4) introdus în interiorul cuptorului. Variațiile de masă se măsoară cu ajutorul balanței. Dacă instalația nu este prevăzută cu un sistem automat de înregistrare, atunci din timp în timp se citește pe scala balanței greutatea probei și se trasează grafic variația greutății în funcție de temperatură. Dacă înregistrarea variațiilor de masă se face automat, atunci se obține curba termogravimetrică nu ca funcție de temperatură ci ca funcție de timp. Curba GT obținută prin înregistrarea automată are aceeași valoare numai în cazul când creșterea temperaturii în cuptor este riguros constantă. În figura 7 se prezintă curba GT a montmorilonitului.



Curbele GT și GTD ale montmorilonitului

Un aparat pentru analiza termogravimetrică este în general mai simplu decât unul utilizat pentru ATD. El reclamă existența unei balanțe cu un aranjament special care să permită menținerea probei într-un cuptor capabil de a fi încălzit cu o viteză controlată. Poziția cuptorului nu trebuie să afecteze mecanismul balanței. Unul dintre aranjamentele cele mai bune este cel care folosește un cuptor plasat deasupra balanței, astfel încât mecanismul balanței este izolat față de căldură. Un astfel de sistem este prezentat în figura 8.

Fig. 7

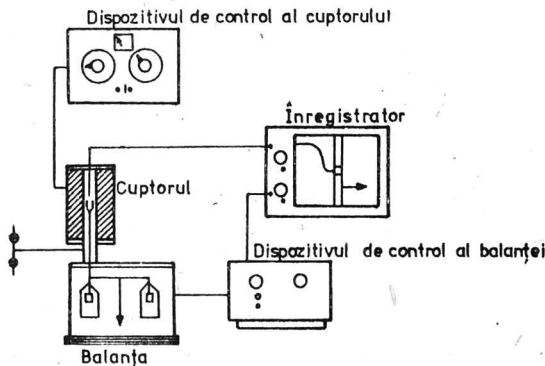
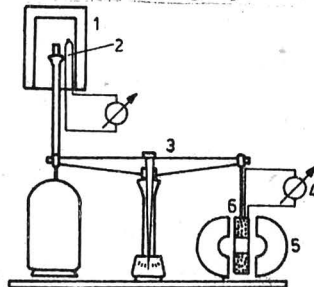


Fig. 8 - Principiul constructiv al unui aparat pentru analiza termogravimetrică (G.T.).

1.3. GRAVIMETRIA TERMICĂ DERIVATA (G.T.D.)

Reprezentînd o metodă ce dă derivata curbei G.T. gravimetria termică derivată oferă ca și metoda termogravimetrică informații asupra reacțiilor care au ca rezultat modificări de masă ale substanței. Ea a apărut din necesități analitice, mai precis din cauza unor limitări ale gravimetriei termice ce se referă la evidențierea unor porțiuni orizontale (corespunzătoare unor substanțe cu compoziție bine definită) necesare calculelor cantitative.

Curba GTD poate fi obținută grafic prin construirea tangențelor la curba GT pe intervale foarte apropiate. Pentru înlăturarea unor



SCHEMA UNEI BALANȚE CU DERIVATOR

1-cuptorul, 2-termocuplul, 3-balanța termică,
4-galvanometrul, 5-magnet permanent, 6-bobina
de inducție.

fig. 9

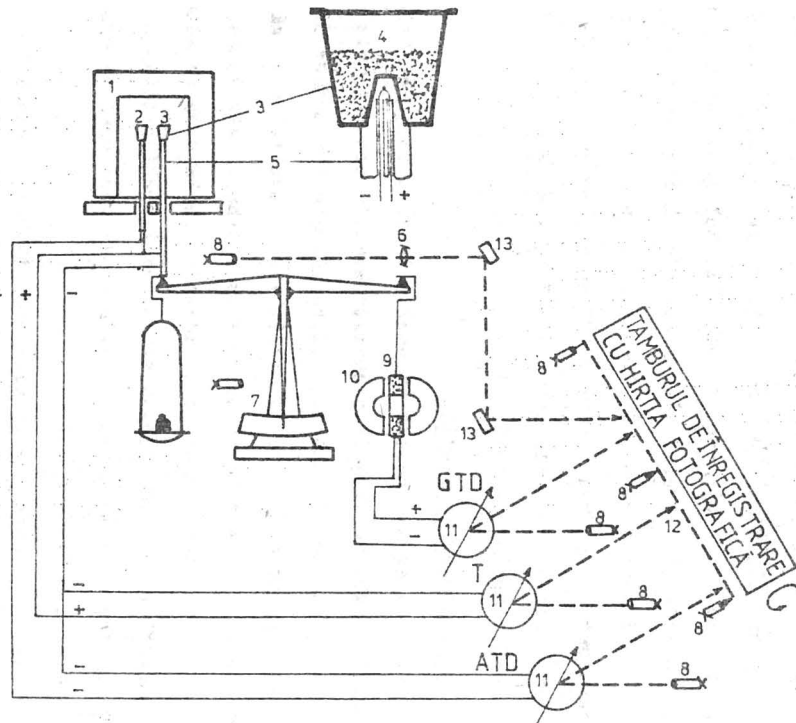
inconveniente ale acestui procedeu incomod și imprecis această derivare s-a făcut cu ajutorul unui dispozitiv numit derivator (fig. 9). Acest dispozitiv se bazează pe un sistem de inducție magnetică realizat prin înlocuirea brațului balanței termice (3) opus probei cercetate printr-o bobină de inducție (6) cu un număr mare de spire. Bobina este așezată în câmpul magnetic a unor magneți în formă de potcoavă (5) și este legată la un milivoltmetru foarte sensibil (4). Când balanța părăsește poziția de echilibru datorită transformărilor de masă ce au loc în proba încălzită în cuptor (1), atunci bobina de inducție se mișcă, spirele ei întretaie liniile de forță ale magnetului și în bobină ia naștere un curent electric de inducție. Aceste modificări sînt înregistrate de milivoltmetru după indicațiile cărui se trasează curba GTD. Alura acestei curbe este asemănătoare cu cea a curbei ATD cu deosebire că ea se înregistrează într-un sistem de coordonate. $x = T^{\circ}\text{C}$, $y = \frac{dm}{dT}$. În Fig. 7 se prezintă curba GTD a montmorillonitului.

1.4. DERIVATOGRAFIA TERMICA

Combinarea a două sau mai multe tehnici termoanalitice la studiul aceleiași probe furnizează o cantitate de informații mult mai mare în comparație cu cea oferită de fiecare din tehnicile combinate considerate separat. Această constatare a dus la apariția și dezvoltarea în ultimele trei decenii a unei tendințe de folosire a unor tehnici simultane în studiul aceleiași probe, plecîndu-se de la ideea că utilizarea pe aceeași probă și în același timp a mai multor tehnici asigură identitatea condițiilor de lucru, scurtînd totodată timpul necesar unei analize care ar fi fost efectuată prin fiecare metodă în parte.

Constituind o astfel de tehnică simultană derivatografia termică reprezintă o reunire a celor trei metode expuse anterior într-un ansamblu instrumental unitar. Numele aparatului de derivatografie vine de la termenul de derivator.

Derivatograful măsoară simultan: temperatura probei, a substanței termice inerte și a cuptorului, diferența de temperatură dintre probă și substanța inertă în momentul cînd au loc transformări termice



SCHEMA DE PRINCIPIU A DERIVATOGRAFULUI -MOM-

Fig. 10

(curba ATD), modificarea greutateii probei în funcție de temperatură (curba GT) și viteza modificării de greutate (curbă GTD) în aceeași probă și în aceeași unitate de timp. Construcția schematică a derivatografului este redată în Fig. 10.

Aparatul lucrează complet automat și înregistrează cele 4 curbe amintite pe o hîrtie sensibilă la lumină, fixată pe un cilindru rotativ care se rotește cu o viteză constantă. Proba de cercetat se află în creuzetul 3 care este încălzit în cuptorul 1 a cărui temperatură crește uniform în unitatea de timp. Pe brațul balanței se află două surse de lumină 7 și 8 care prin intermediul unei lentile 6 transmit semnalele luminoase pe hîrtia fotografică 12 înregistrînd curba GT. În partea opusă a balanței se află bobina de inducție 10, fixată pe brațul opus probei de cercetat, în cîmpul omogen al magnetului permanent 9. Cîmpul de forță al magnetului induce în bobină un curent de inducție, a cărui tensiune este proporțională cu viteza de mișcare a balanței. Semnalul luminos al galvanometrului 11 legat de polii bobinei, trasează pe aceeași hîrtie fotografică curba GTD.

Creuzetul 3 în care se află proba este construit astfel încît perla termocuplului să se afle în interiorul probei, exact la atingerea cu fundul creuzetului. Acest termocuplu este cuplat cu al 2-lea termocuplu a cărui sudură se află într-un al doilea creuzet (2), identic cu primul și umplut cu material termic inert. Semnalul luminos transmis de oglinda galvanometrului, galvanometru care la rîndul său este legat diferențial de polii termocuplelor, înregistrează pe hîrtia fotografică curba ATD.

Deoarece scopul experimental este de a se determina la ce temperatură au loc transformările survenite în probă, între polii termocuplelor s-a introdus un al treilea galvanometru care prin semnalul său luminos, trasează curba temperaturii T. Această curbă poate fi valorificată numai atunci cînd hîrtia de înregistrare este prevăzută cu o gradăție calibrată de temperaturi. Calibrarea se face pe hîrtia fotografică într-un dispozitiv special 13, fie înainte, fie la sfîrșitul deter-

minării. În final se obține o diagramă complexă numită derivatogramă termică.

2. Modul de lucru

2.1. Fregătirea probelor

În comparație cu spectroscopia IR analiza termică nu pretinde o preparare specială a probelor cu excepția operațiunii de mojarare. Experiența practică a demonstrat că în unele cazuri curbele termice pot fi afectate de dimensiunea particulelor probei. Fixarea unor intervale pentru aceste dimensiuni apare necesară din considerente de asigurare a reproductibilității și comparabilității rezultatelor. Aceste intervale recomandate de ICTA sînt de $0,6 - 2\mu$ pentru mineralele argiloase și $60 - 200\mu$ pentru celelalte minerale.

2.2. Factorii care influențează rezultatele analizei termice

Acuratețea și reproductibilitatea curbelor termice sînt strîns condiționate de respectarea unor factori experimentali, care influențează temperatura și forma efectelor termice care apar pe aceste curbe. Această influență este mult mai pregnantă în cazul analizei termodiferențiale. Principalii factori se grupează în două categorii:

2.2.1. Factorii legați de aparatură

- Viteza de creștere a temperaturii în cuptor - Viteza de încălzire afectează înălțimea și lățimea efectelor termice înregistrate pe curbele ATD și GTD, iar curba GT poate fi influențată uneori în mod marcant. Vitezele de încălzire mici dau efecte largi și superficiale a căror temperatură este mai scăzută, (ATD), favorizînd în schimb evidențierea pe curba GT a unor compuși ce apar prin eliminarea treptată a unor produși volatili din structură. Vitezele mari dau efecte termice înguste și ascuțite cu temperaturi mai ridicate, influențînd totodată alura curbei GT pe care nu mai pot fi realizate modificări mai mici de greutate. Viteza de încălzire recomandată de ICTA este de $10^{\circ}\text{C}/\text{minut}$.

- Forma și materialul de construcție al suportului de probe.

Materialele metalice pentru confecționarea locașurilor se

caracterizează printr-o conductibilitate termică ridicată și lipsa porozității, și din această cauză sînt recomandabile pentru obținerea unei linii de bază foarte apropiată de orizontal. Intensitatea efectelor însă este redusă din cauza transferului rapid de căldură ce se face prin pereții lor subțiri.

Materialele ceramice a căror porozitate mare și conductibilitate termică mult mai redusă favorizează apariția unor efecte mai intense, nu permit obținerea unei linii de bază comparabile cu cea obținută în cazul locașurilor metalice. Referitor la forma suportului de probe, locașurile sub formă de bloc sînt indicate mai mult pentru ATD. Locașurile sub formă de creuzete metalice au o aplicabilitate mai largă în analizele termice combinate. Generalizarea în ultimul timp a locașului în formă de trunchi de con se datorează faptului că acest tip satisface pe deplin cerințele măsurării schimbului de căldură precum și cele legate de variațiile de masă.

- Natura și proprietățile termocuplelor

Natura compoziției termocuplelor influențează ca aspect, numai redarea efectelor înregistrate prin metoda ATD. Alegerea termocuplelor se face în funcție de o serie de factori, printre care:

- temperatura maximă la care sînt conduse cercetările;
- sensibilitatea necesară;
- rezistența la atacul termic sau chimic.

2.2.2. Factorii legați de probă și de materialul de referință

Cantitatea de probă. Greutatea și volumul probei influențează temperaturile inițiale și finale ale reacțiilor. Cantitatea de probă luată în analiză este de obicei determinată de sensibilitatea aparatului și intensitatea proceselor termice care au loc sub influența temperaturii. Pentru o serie de compuși cercetările au arătat că în intervalul de 0,2 - 1 gr cantitate, variația rezultatelor nu este notabilă.

Dimensiunea particolelor probei. Mărirea particolelor influențează rezultatele analizelor termice. În unele cazuri s-a constatat că

descreșterea dimensiunii particulelor a cauzat o creștere asimetrică a efectelor termice (curba ATD) și o scădere a temperaturii unor efecte (curbele ATD și GT).

Densitatea sau tasarea probei. Diferențele de densitate sau de tasare a probei în locaș sînt cauzele cele mai obșnuite ale devierilor de la linia de bază a curbei ATD. O tasare accentuată este recomandabilă pentru cele mai multe cazuri, în vederea obținerii unor efecte pronunțate și a unei linii de nul orizontale. Important este ca această tasare să fie efectuată într-o manieră ușor de reprodus.

Caracteristicile structurale și chimice ale probei. Gradul de cristalinitate precum și prezența unor impurități în probă pot determina deplasarea temperaturilor efectelor termice. Astfel s-a constatat că în general reducerea cristalinității determină o descreștere a temperaturii efectelor termice.

Materialul de referință. Materialele de referință utilizate în analiza termică trebuie să îndeplinescă o serie de condiții:

- să fie inert din punct de vedere termic;
- să aibă o conductivitate termică cît mai apropiată de cea a probei;
- să aibă dimensiunile particulelor cît mai asemănătoare cu cele ale probei.

Exigențele față de materialul de referință sporesc atunci cînd intervin unele diluații cu acest material necesare determinărilor cantitative.

2.3. Condiții de lucru

Pentru asigurarea reproductibilității și fidelității metodelor termice trebuie respectate următoarele condiții:

- calibrarea aparatului înaintea utilizării pentru analize și după fiecare ciclu de 200 de măsurători. Acestea se efectuează și cu reactivi standard de mare puritate;
- Alegerea sensibilității corespunzătoare cantității de substanță luate în lucru și aparatului de măsurare;

- Folosirea aceluiași sistem de termocuple și suporturi pentru probe în cazul unor determinări comparative (schimbarea locașului atrage după sine o etalonare a liniei de bază);
- Încărcarea locașului cu proba de analizat în condiții riguros standardizate. Menținerea constantă în determinările comparative a gradului de măcinare și tasare a probei;
- Menținerea constantă a vitezei de încălzire pe tot cursul determinării.

2.4. Inregistrarea și măsurarea curbelor termoanalitice

După cum s-a menționat, înregistrarea curbelor termoanalitice se poate face grafic sau fotografic, permițându-se în acest fel efectuarea directă a unor măsurători. În cele ce urmează se va da o descriere a modurilor în care se fac măsurătorile, pe aceste curbe pentru cazul particular al utilizării. Derivatograpfului produs de firma MOM Budapesta aflat în dotarea majorității laboratoarelor de analiză termică din România. În figura 11 se prezintă o derivatogramă rezultată în urma analizării unei probe de illit. Pe derivatogramă se observă prezența a 4 curbe grupate în două domenii cu semnificație și scală diferită. Măsurătorile ce se efectuează pe derivatogramă se referă la stabilirea temperaturii efectelor termice sau a altor parametri ai acestora, precum și stabilirea modificărilor de masă care însoțesc reacțiile din probă.

2.4.1. Măsurarea temperaturilor și a altor parametri ai efectelor termice.

În partea superioară a derivatogramei unde domeniul de temperatură reprezentat ($0-1000^{\circ}\text{C}$) este împărțit în 10 intervale marcate cu linii întrerupte groase se observă 3 curbe: ATD, GTD și T. Fiecare din cele 10 intervale care reprezintă 100°C este împărțit în 5 intervale mai mici de 20°C marcate cu linii punctate subțiri.

Curba T reprezintă creșterea temperaturii în cuptor și servește drept referință pentru stabilirea temperaturii efectelor termice de pe curbele ATD și GTD.

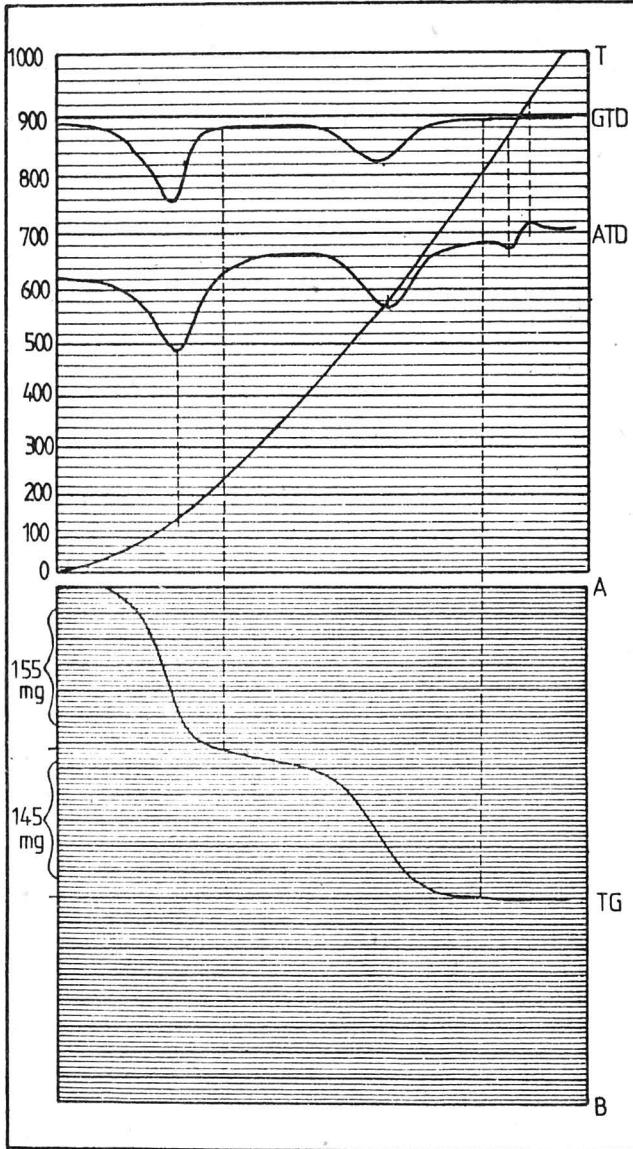


Fig. 11 - Derivatograma unei probe de illit

După cum se observă, pe curba ATD sînt 4 efecte termice. Pentru măsurarea temperaturii lor se procedează în felul următor:

- Se stabilește semnul efectului (endoterm sau exoterm);
- Se localizează punctul în care amplitudinea efectului este maximă și din acest punct se ridică sau coboară o paralelă la ordonată pînă la întretăierea curbei T;
- Se citește cu ajutorul scalei, ordonata punctului de intersecție obținindu-se temperatura efectului.

În cazul cînd proiecția punctului de intersecție pe ordonată cade în intervalul situat între două diviziuni mici, valorile intermediare se apreciază cu ajutorul unei lupe sau chiar cu ochiul liber.

Procedînd în acest mod temperaturile celor 4 efecte de pe curba ATD sînt 150, 580, 880 și 930°C. În aceeași manieră se pot măsura și temperaturile efectelor termice de pe curba GTD.

Pe curba ATD se mai pot efectua o serie de măsurători în vederea stabilirii unor parametri utili interpretărilor calitative și cantitative. Astfel în Fig. 12 se prezintă o curbă ATD simplificată și for-

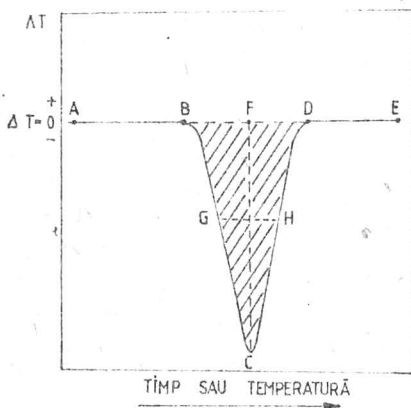


Fig. 12 - Măsurarea efectelor termice pe o curbă A.T.D. simplificată.

malizată pentru un material care a suferit o singură reacție endotermă. Pe ordonată este proiectată ΔT , iar în abscisă timpul sau temperatura. Parametrii măsurabili pe acest efect sînt următorii:

- Sectoarele AB și DE constituie linia de bază;
- Porțiunea BCD constituie picul sau efectul termic;
- Punctul B temperatura inițială a reacției sau picul;
- Punctul D temperatura finală a reacției sau picul;
- Punctul C temperatura reacției sau picului;
- Porțiunea B-D lățimea picului;
- Segmentul G-H lățimea la jumătatea înălțimii picului;
- Porțiunea FC amplitudinea sau înălțimea picului;
- Aria BCD.(F) - suprafața picului.

2.4.2. Măsurarea modificărilor de masă

In partea inferioară a derivatogramei se află reprezentat domeniul variațiilor de masă împreună cu curba GT. Acest domeniu este împărțit în 20 de intervale egale delimitate de linii groase, fiecare din acestea fiind subîmpărțite în 5 intervale mai mici delimitate de linii subțiri. Semnificația valorică a acestor intervale este în funcție de domeniul de lucru al balanței care variază între 20 și 2000 mg. Pe derivatogramă, valoarea numerică care reprezintă domeniul de lucru al balanței acoperă tot intervalul rezervat variației de masă AB. Dacă acest domeniu va avea de exemplu valoare 500, atunci porțiunea AB a derivatogramei va reprezenta 500 mg. De aici valoarea unui interval mare va avea 25 mg, iar a unui interval mic 5 mg. După stabilirea intervalului de masă urmează identificarea reacțiilor cu pierderi în greutate pe curba TG. Pe această curbă ele sînt marcate prin schimbări ale pantei. Porțiunile cu schimbări de pantă care reprezintă reacțiile alternează cu intervalele în care curba GT este orizontală. Acestea din urmă servesc la delimitarea reacțiilor care determină modificări ale greutății. Valoarea acestor modificări (pierderi) în greutate se calculează cu ajutorul carioajului descris anterior. In cazul cînd segmentele orizontale lipsesc pe curba GT se apelează la curba GTD pe care reacțiile cu pierderi de masă sînt bine individualizate.

In exemplul din Fig. 11 se observă că primele două reacții marcate pe curba ATD ca efecte endoterme sînt însoțite de pierderi de

masă care pot fi delimitate precis și pe curba GT. Presupunând că domeniul de lucru al balanței a fost de 500 mg, valoarea acestor pierderi este de 155 mg pentru primul efect și 145 mg pentru al doilea efect.

Pentru compararea rezultatelor, valoarea pierderilor de masă se exprimă în procente, apelându-se la valoarea cantității de material luată în analiză.

3. Interpretarea rezultatelor

Curbele obținute prin metodele de analiză termică pot fi interpretate din mai multe puncte de vedere, proprii fiecărei cercetări, dar toate au ca punct de plecare o interpretare calitativă sau cantitativă.

3.1. Interpretarea calitativă

Ca și în cazul altor metode această interpretare implică pe lângă identificarea mineralelor și posibilitatea de furnizare a unor informații chimice și structurale. Din punctul de vedere al acestui gen de interpretări, curbele înregistrate prin metoda analizei termice diferențiale nu indică numai efectele termice ale reacțiilor chimice de modificare a masei ci și modificările pe care le suferă un compus sub acțiunea energiei termice. Prin aceasta ATD furnizează mai multe puncte de reper pentru identificarea unui compus necunoscut decât GT sau GTD. În al doilea rând cu ajutorul acestei metode se determină temperaturile caracteristice fiecărui efect termic în parte care pot fi influențate de anumite proprietăți chimice și structurale ale compusului respectiv.

În cazul interpretărilor calitative se pot realiza majoritatea parametrilor obținuți prin măsurători asupra efectelor termice care se compară cu datele oferite de un sistem cunoscut luat ca referință.

3.2. Interpretarea cantitativă

Informația oferită de curbele GT și GTD este în esență cantitativă și din acest punct de vedere curba GTD oferă avantajul

semnalării unor verificări mici de masă ale căror schimbări foarte reduse de pantă nu pot fi remarcate pe curba GT.

La prima vedere interpretarea cantitativă a curbei GT este simplă, ea rezumându-se la măsurarea pierderii de masă corespunzătoare unui anumit efect caracteristic unui component. Dar această măsurătoare se poate executa numai în cazul compușilor care prezintă o greutate constantă între diferitele reacții care dau modificări, iar această constanță de masă trebuie să se înscrie pe curba GT printr-o linie perfect orizontală. Din păcate astfel de compuși sînt destul de rar întîlniți. În situațiile compușilor sau amestecurilor de compuși care prezintă o mobilitate continuă a pierderilor de masă, se apelează la curba GTD pe care reacțiile respective se pot distinge ușor.

Cu toate că posibilitățile cantitative ale analizei termodiferențiale apar mai reduse în comparație cu metodelor menționate, această tehnică permite astfel de interpretări. Ele se bazează pe proporționalitatea constatată între suprafață sau înălțimea unui efect termic și cantitatea de energie absorbită sau degajată în timpul unei reacții, deci cantitatea unui anumit compus prezent. În cazul utilizării curbei ATD în scopuri cantitative, interpretările sînt precedate de o etalonare, utilizîndu-se amestecuri de material activ (mineral etalon) și inactiv (material inert) în diferite proporții acoperind intervalul de concentrație care ne interesează.

Pe curbele ATD ale acestor amestecuri se măsoară numai suprafața (uneori înălțimea) efectului termic caracteristic. Punctele experimentale se reprezintă într-o diagramă care are în abscisă valoarea parametrului ales (suprafața sau înălțimea) și în ordonată concentrația de material activ. Prin unirea acestor puncte se obține curba de calibrare sau etalonare care servește la obținerea concentrației componentului care se determină după măsurarea aceluiași parametru al aceluiași efect, pe o curbă ATD obținută în condiții experimentale identice. În figura 13 se prezintă o astfel de curbă pentru montomorillonit. Parametrul cel mai utilizat pentru astfel de determinări este suprafața

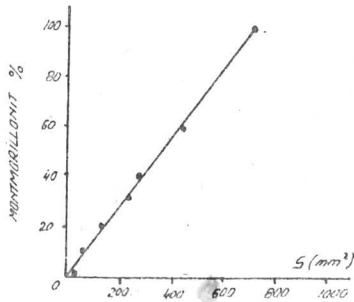


Fig. 13 - Curba de etalonare suprafață/
concentrație la montmorillonit

efectului termic care se măsoară prin planimetrare sau prin alte procedee care sînt însă mai puțin precise.

4. Aplicarea analizelor termice la studiul mineralelor

4.1. Identificarea mineralelor

După cum s-a menționat, posibilitățile de diagnoză ale curbei ATD sînt mult mai mari în comparație cu celelalte curbe termice, deoarece această curbă pe care apar toate modificările suferite de probă sub acțiunea energiei termice, permite stabilirea naturii acestor reacții (semnul efectului), precum și măsurarea valorilor unor parametri ai efectelor termice care facilitează identificarea mineralelor. Aceste valori se compară cu datele obținute pe probe etalon sau din literatură. Ca probe etalon se întrebuintează minerale pure naturale sau sintetice, sau amestecuri din aceste minerale. În orice caz este necesar ca aceste minerale să fie bine cunoscute și prin intermediul altor metode analitice.

Compararea cu datele din literatură este ușurată de existența unor culegeri sintetice de date: Mc.Langhli și Mackenzie, Földvörle - Vogl, Liptay și în special culegerea de cartoteci SCIFAX întocmită de Mackenzie asemănătoare celor existente pentru difracția razelor X (ASTM) și spectroscopia IR (Moencke). Utilizarea oricărui sistem de referință necesită o atenție foarte mare, care trebuie acordată condițiilor experimentale în care au fost obținute datele.

În general se constată că odată cu creșterea numărului de efecte termice specifice unui mineral, crește și posibilitatea de identificare prin analiza termică. Dacă în proba analizată există două sau mai multe minerale ale căror efecte termice se suprapun, atunci pentru distingerea lor se pot folosi diferite procedee. Unul din aceste procedee este procedeul de compensare. În esență acest procedeu constă în utilizarea în locul materialului inert, a unui component ales dintre mineralele de examinat sau a unui amestec, cu o proporție diferită, din aceste substanțe. Astfel, în cazul bauxitei care conține boehmit și caolinit, efectele endotermice ale acestor două minerale se acoperă parțial (diferența temperaturii picului fiind de $20-30^{\circ}\text{C}$). Pentru o determinare satisfăcătoare a boehmitului va trebui să amestecăm materialul inert cu caolinit. Picul caolinitului va fi eliminat prin introducerea prin compensare a caolinitului în proporție de 1:1 cu cel din proba studiată.

O altă modalitate de rezolvare a unor astfel de cazuri este tratamentul chimic. Astfel în cazul unor amestecuri de gibbsit și goethit ale căror efecte se suprapun, ambele minerale pot fi decelate cu ajutorul analizei termice după tratamente prelabile cu ditionit de sodiu (care îndepărtează goethitul) și un hidroxid de sodiu (care îndepărtează gibbsitul).

Spre deosebire de difracția razelor X și spectroscopia IR analiza termică are un domeniu mai restrâns de utilizare ca mijloc de identificare a mineralelor. Acest domeniu este cu atât mai limitat cu cât condițiile obișnuite de aparatură permit atingerea unor temperaturi care depășesc mai rar $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$, intervalul în care multe din mineralele din natură manifestă stabilitate termică (feldspați, piroxeni, sulfatai anhidrii ș.a.). Chiar în condițiile atingerii unor temperaturi mai ridicate, multe din aceste minerale nudau decât un număr redus de efecte datorate unor transformări polimorfe sau distrugerii rețelei (topire), efecte care de multe ori nu sînt caracteristice.

La aceasta se adaugă unele aspecte legate de inadapabilitatea acestei metode pentru studiul unor compuși cum sînt sulfurile datorită

agresivității produșilor volatili de descompunere asupra instalației precum și datorită apariției unor efecte false ce provin în urma atacului oxidizilor de sulf rezultați din oxidarea sulfurului asupra rețelelor minerale.

În pofida necazurilor semnalate analiza termică se recomandă ca un mijloc precis și sigur de identificare a mineralelor argiloase, carbonaților, hidroxizilor și a altor minerale care posedă molecule de apă și/sau grupe OH în structură. Informația furnizată de metodele termooanalitice completează datele oferite de celelalte metode instrumentale cu care adeseori sînt asociate în identificarea mineralelor. Mai mult decît atît, există situații cînd aspectele relevate de analiza termică, conferă acestora un avantaj cert asupra altor metode ca difracția razelor X, cunoscută ca un mijloc consacrat de identificare a mineralelor. Aceste aspecte se referă la:

- Posibilitatea de a distinge a speciilor "anormale" de cele "normale" în cazul unor minerale ca pirofilitul, illitul și montmorillonitul;
- Posibilitatea identificării unor compuși amorfi cum este allofanul;
- Semnalarea unor minerale din grupa hidroxizilor și carbonaților în cantități ce nu pot fi detectate pentru difracția razelor X.

4.2. Informațiile structurale oferite de analizele termice.

Temperatura și forma efectelor termice sînt influențate de cristalinitatea mineralelor, de gradul de ordonare al rețelei.

În cazul structurilor ordonate distingerea rețelei este marcată printr-un endoterm ascuțit, bine individualizat și cu lățime mică. Dacă cristalul conține anumite impurități sau defecte fizice descompunerea va avea loc într-un interval mai mare de temperatură, efectul termic corespunzător fiind mai larg și mai difuz.

Se cunosc încercări de eliminare a gradului de dezordine a rețelei mineralelor coalinitice, bazate pe constatarea că odată cu creș-

terea acestor neregularități structurale are loc o descreștere a temperaturii efectului endotermic ce marchează dehidroxilarea precum și a efectului exotermic caracteristic acestor minerale.

Analiza termică diferențială s-a dovedit o metodă foarte adecvată pentru cunoașterea influenței dezordonării (înțelegînd prin aceasta seria tuturor defectelor structurale, substituțiile, suprafețele deteriorate, etc.) asupra temperaturilor proceselor de inversiune (transformări polimorfe) ale cristalelor. Cu cît dezordinele structurale sînt mai mari temperaturile transformărilor polimorfe descesc indicînd o descreștere a stabilității structurale. Forma picului care indică inversiunea structurală se modifică, lărgindu-se, temperatura de inversiune devenind un interval cum este cazul la cristobalit.

4.3. Informațiile chimice oferite de analizele termice.

În numeroase cazuri analiza termică și-a demonstrat capacitatea de a furniza informații despre chimismul rețelelor minerale.

Cele mai numeroase exemple de legătură între natura constituenților chimici și temperatură unor efecte care marchează descompunerea le oferă carbonații. Astfel substituția calciului de către magneziu în calcit, sau de către Sr și Ba în aragonit substituțiile magneziului de către fier și mangan determină o descreștere a temperaturii picului ce marchează descompunerea mineralelor respective. Incercările de utilizare a variațiilor de temperatură ale reacției de descompunere a carbonaților menționați în vederea determinării substanțelor respective constituie exemple de utilizare practică a analizei termice în scopuri mineralogice.

În cazul mineralelor argiloase analiza termică permite distingerea speciilor dioctaedrice și trioctaedrice ale unor minerale din grupele smectitelor și vermiculitului.

PRINCIPALELE EFECTE CARE APAR PE CURBA A.T.D. ■
UNOR MINERALE (TEMPERATURA IN °C)

Legenda notațiilor: \wedge - efect exoterm;
 \vee - efect endoterm;
 \wedge - sau \vee^- - efect însoțit de pierdere de masă;
 \wedge^+ sau \vee^+ - efect însoțit de creștere de masă;
 \odot - transformare polimorfă.

OXIZI SI HIDROXIZI

Quart: 573 $\vee \odot$
 Piroluzit: 650 - 700 \vee_-
 Brucit: 400 - 500 \vee_-
 Gibbsit: 240 - 290 \vee_- ; 300 - 350 \vee_- ; 515 - 560 \vee_- ;
 Boehmit: 490 - 580 \vee_- ;
 Goethit: 250 - 370 \vee_-

SULFATI SI FOSFATI

Gips: 180 \vee_- ; 200 - 220 \vee_-
 Alunit: 600 - 640 \vee_- ; 720 - 750 \wedge ; 790 \vee^-
 Wavellit: 275 \vee ; 315 \vee ;
 Vivianit: 260 \vee_- ; 330 \vee_- ; 380 \vee_-
 Berlinit: 575 - 625 $\vee \odot$

CARBONATI

Calcit: 800 - 930 \vee_- ;
 Magnezit: 640 \vee_- ;
 Witherit: 810 $\vee \odot$; 970 $\vee \odot$;
 Siderit: 450 - 500 (580) \vee
 Smithsonit: 480 \vee_- ;
 Dolomit: 750 - 820 \vee_- ; 850 - 920 \vee_- ;
 Malachit: 320 \vee_- .

SILICATI

Antigorit: 750 - 800 \checkmark _ ; 800 - 840 \wedge ;
 Crisotil: 650 - 700 \checkmark _ ; 750 - 800 \wedge ;
 Zoizit: 940 \checkmark _ ;
 Epidot: 1018 \checkmark _ ;
 Glauconit: 100 - 200 \checkmark _ ; 550 - 625 \checkmark _ ; 900 \checkmark .
 Pirofilit: 650 - 800 \checkmark _ ;
 Talc: 1000 \checkmark _ ;
 Caolinit: 580 - 600 \checkmark _ ; 960 - 980 \wedge ;
 Halloysit: 120 - 140 \checkmark _ ; 560 - 580 \checkmark _ ; 970 \wedge _ ;
 Illit: 100 - 140 \checkmark ; 560 - 740 \checkmark ; 870 \checkmark ; 900 - 920 \wedge ;
 Montmorillonit: 120 - 140 \checkmark _ ; 690 - 710 \checkmark _ ; 880 \checkmark ; 920 - 930 \wedge ;
 Nontronit: 110 \checkmark ; 160 \checkmark ; 470 \checkmark ; 860 \checkmark ; 950 \wedge .

5. Aprecierea generală a metodei

Dintre tehnicile analitice care intră în sfera analizei termice cele mai utilizate în studiul mineralelor sînt analiza termodiferențială, gravimetria termică și gravimetria termică derivată. Utilizate simultan aceste tehnici devin un mijloc important de investigare mineralogică. Informația oferită de fiecare tehnică analitică în parte are o notă de specificitate oferind totodată o imagine asupra modificărilor cantitative (G.T., G.T.D.) și calitative suferite de minerale sub influența temperaturii.

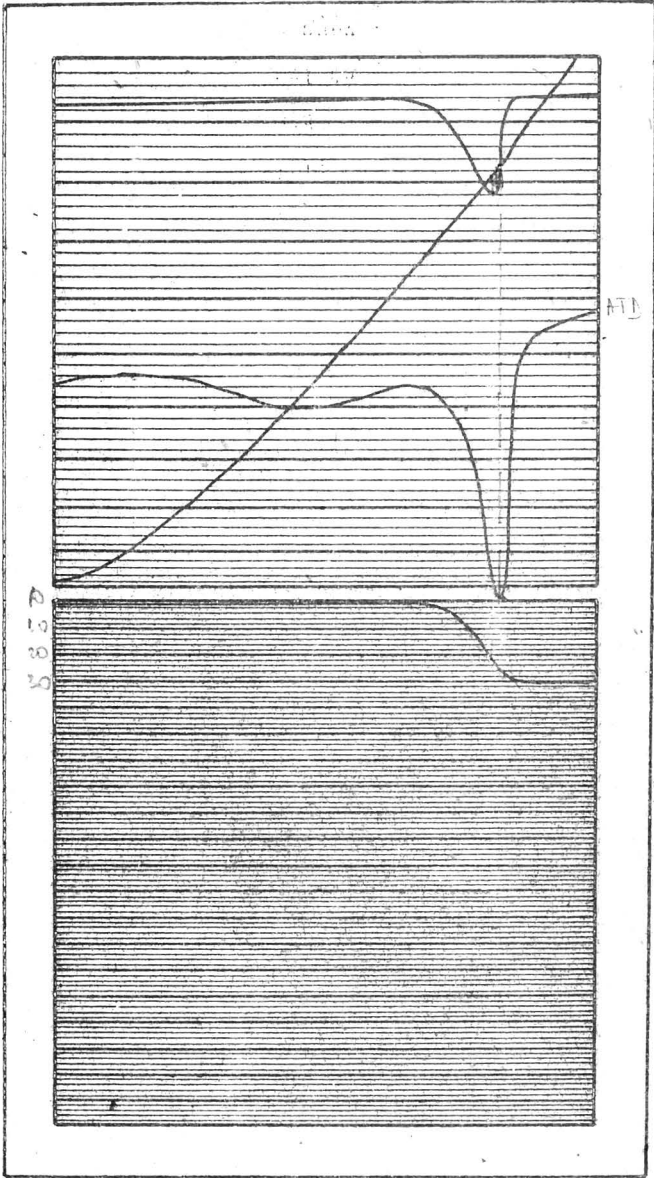
Deși din punct de vedere al posibilității de identificare mineralogică analiza termică este inferioară altor metode (de ex. difracto-metria de raze X sau spectroscopia în infraroșu) ea poate constitui un mijloc de diagnostic adecvat pentru unele minerale așa cum sînt carbonații, mineralele argiloase ș.a. Analiza se dovedește a fi de eficiență în studiul compușilor hidrați sau hidroxilați, precum și a unor săruri oxigenate anhidre care se descompun relativ ușor: carbonații, fosfații, sulfatii, hidroxizii de Fe și Mn; minerale din grupele: caclinit-seripentină, smectite, clorite. Pentru analiza sulfurilor și a unor oxizi și hidroxizi de Mn se recomandă condiții de lucru specifice (atmosferă inertă). Unele minerale care în sfara punctului de topire nu dau alte efecte termice sau dau astfel de efecte numai la temperaturi foarte ridicate nu se pretează la analiza termică, de exemplu: feldspații, piroxeni, unii nezosilicați (granatii) baritina, etc.

Selectivitatea, sensibilitatea și precizia metodei termice de analiză depind de mineralele analizate. Astfel la carbonații puri sensibilitatea și selectivitatea sînt deosebit de ridicate, depășind difracto-metria de raze X. În schimb contaminarea aceluiași minerale cu o mică cantitate de argile face ca temperaturile reacțiilor termice să fie mai cohorite.

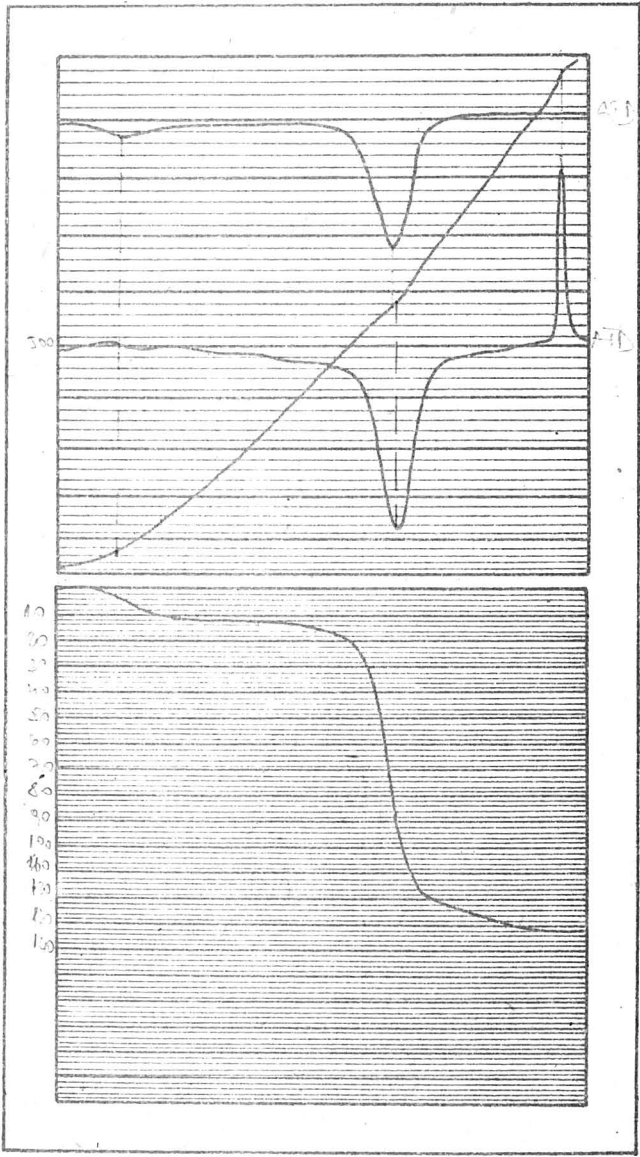
Avantajele metodei sînt legate în special de tipul specific de informație, prețul de cost mediu pe unitatea de informație, eficiența în cazul unor analize de serie.

Printre dezavantaje se numără destructibilitatea probei, durata relativ mare a analizei în comparație cu alte metode analitice (aproximativ 100 minute analiza propriuzisă la care se adaugă alți timpi pasivi) și cantitatea de probă destul de mare (cca 1 g material).

**ANEXELE 2-11 - Analizele termice (derivatograme
pentru identificarea mineralelelor**

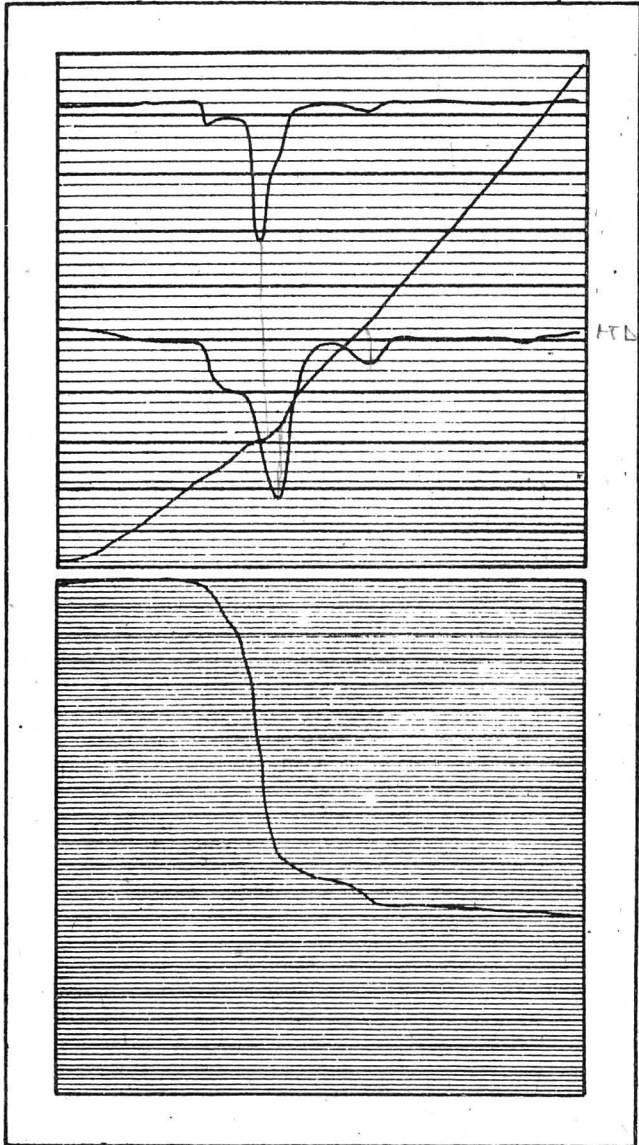


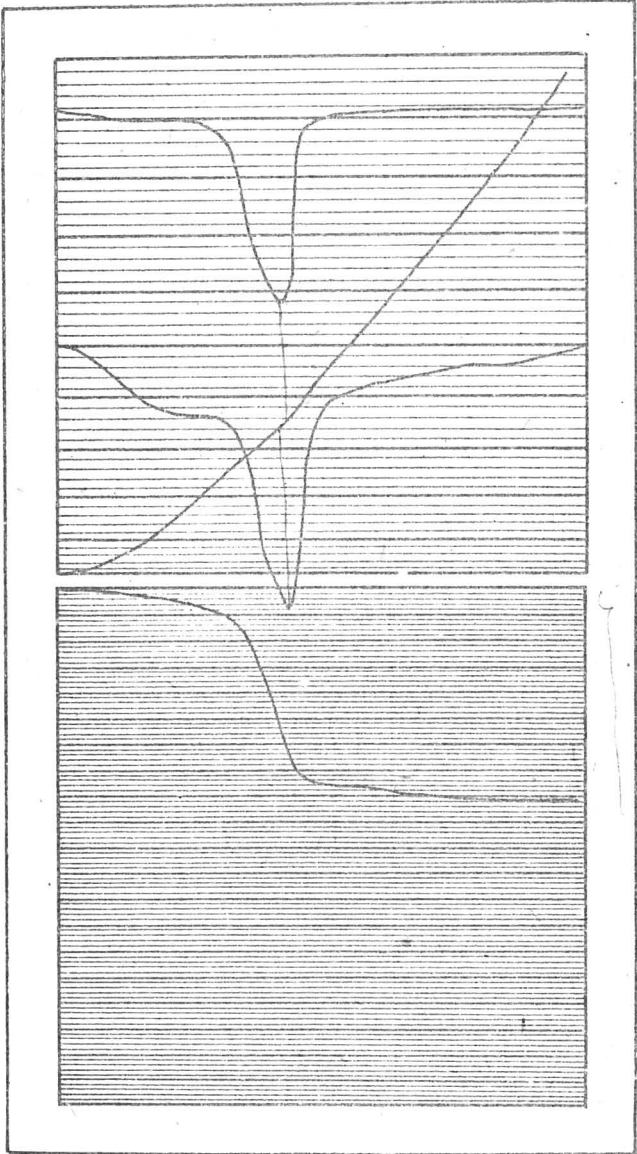
Anexa 3

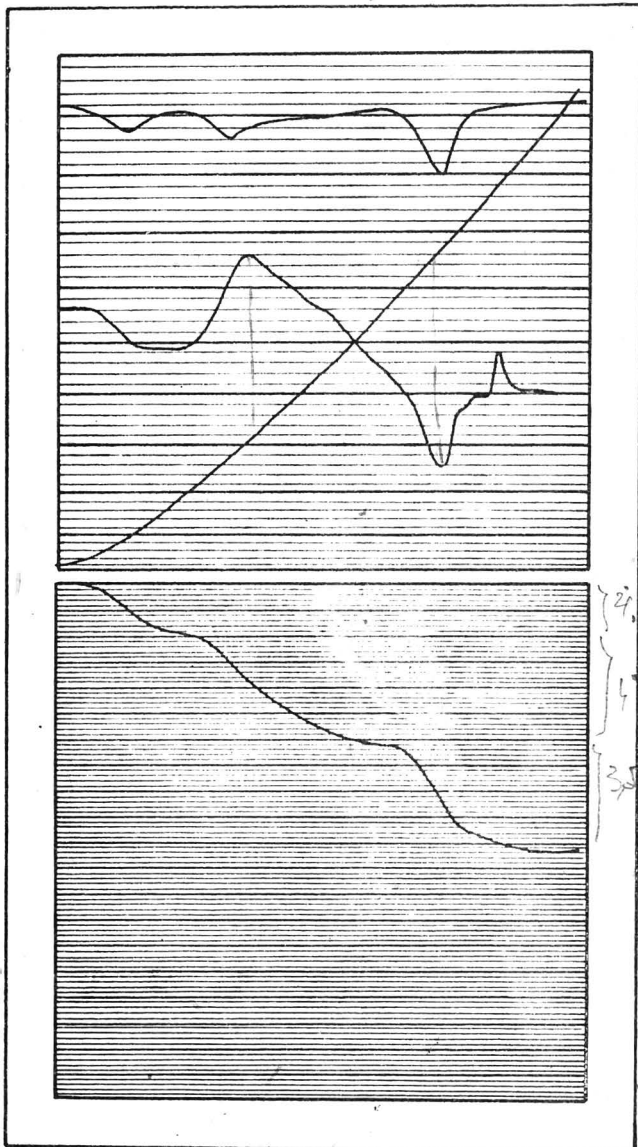


12

Anexa 4

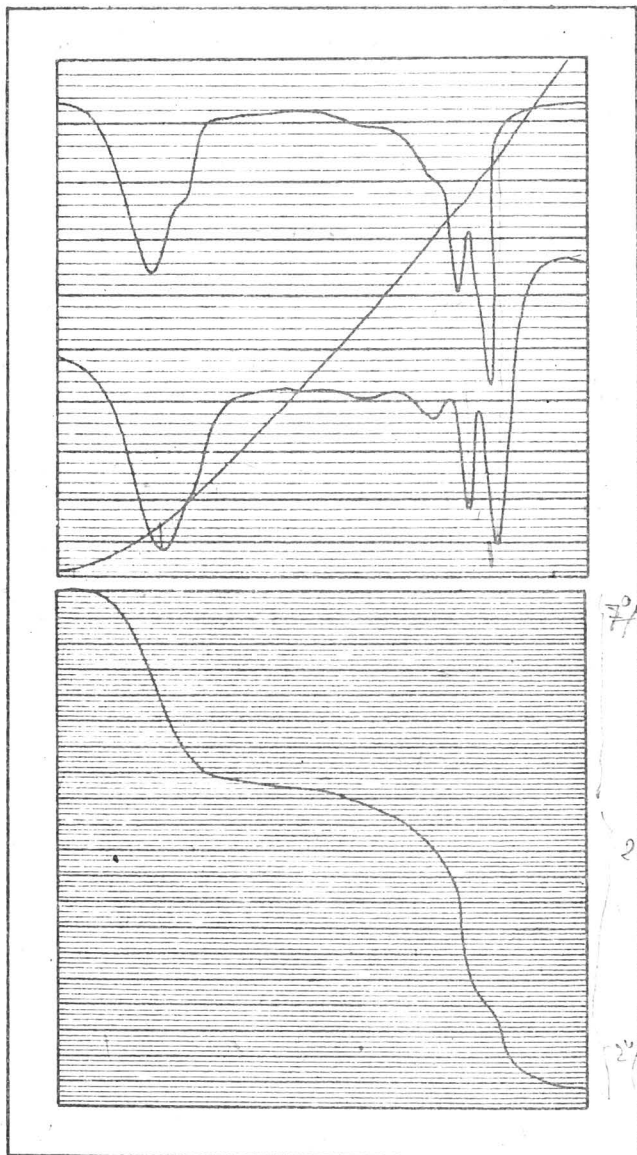


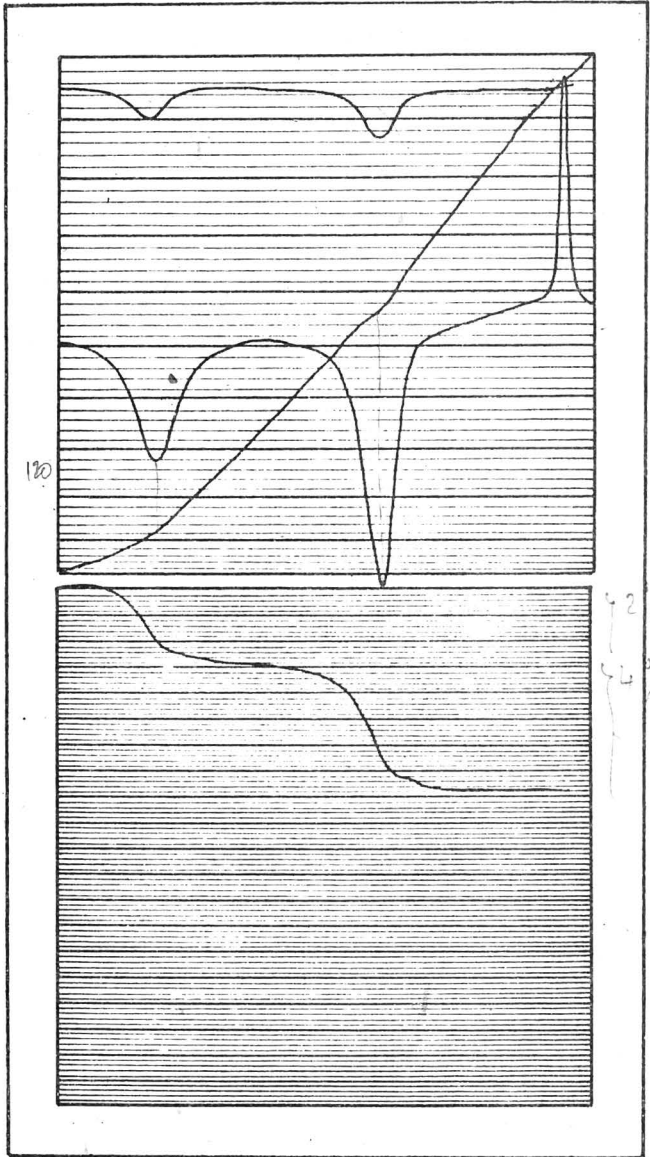


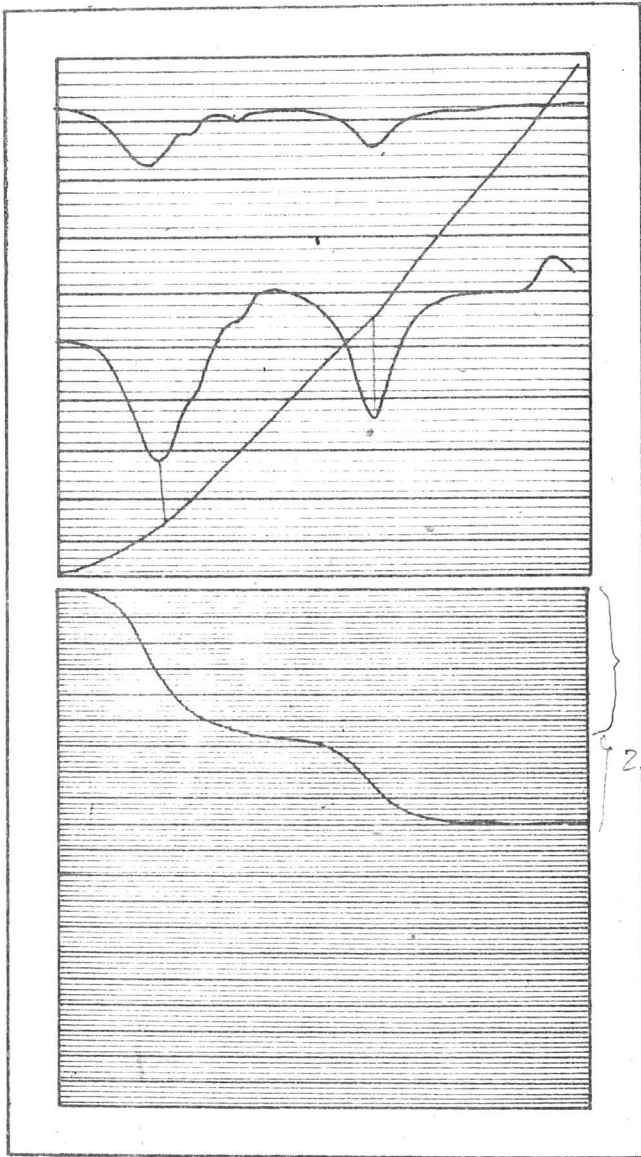


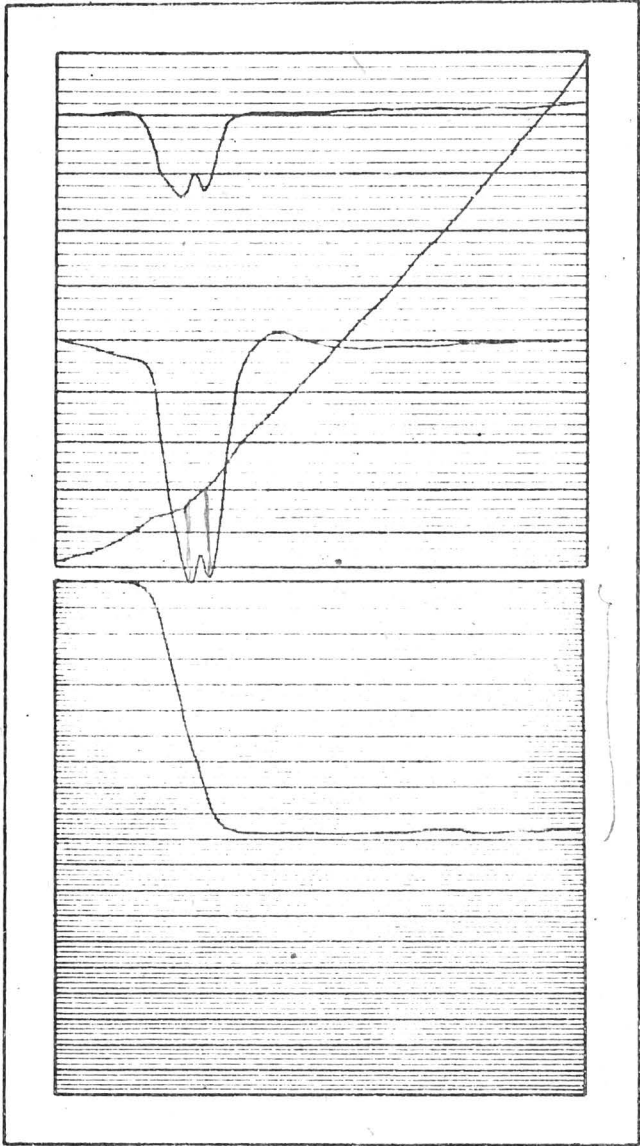
Cda 195/1986 Fasc. 3

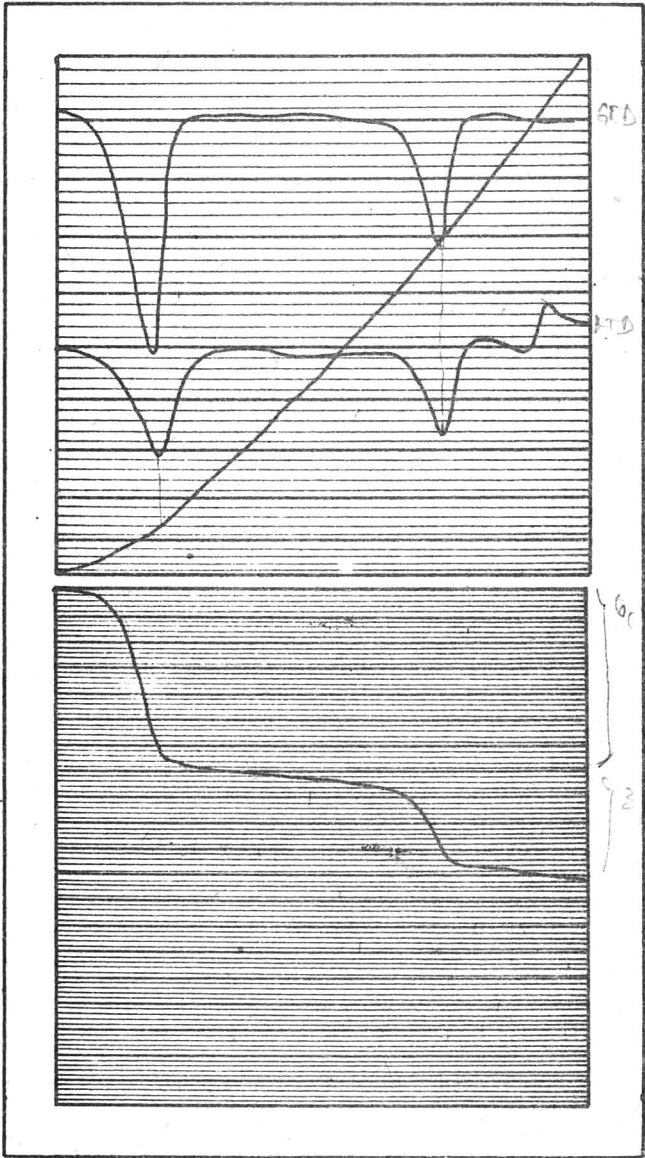
Anexa 7











II. SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROȘU

Spectroscopia în infraroșu este metoda fizică de analiză cu ajutorul căreia se pot obține spectre de absorbție moleculară care prezintă variația intensității absorbției în funcție de lungimea de undă sau numărul de undă. Ea se bazează pe un principiu care stă la baza oricărei metode de spectroscopie și anume: iradierea probei și măsurarea absorbției radiației incidente.

Fenomenul de absorbție apare atunci când radiația infraroșie excită vibrațiile atomilor sau a grupelor de atomi într-o moleculă sau într-un cristal. De remarcat că numai vibrațiile moleculare care produc o modificare ritmică a dipolmomentului moleculei dau naștere la absorbții în infraroșu. Cu alte cuvinte, din numărul aproape infinit de vibrații care pot apare într-un cristal, măsurătorile spectroscopice în infraroșu vor detecta numai pe acelea care vor avea ca rezultat o schimbare a dipolmomentului în structură, într-un interval comparabil cu domeniul lungimilor de undă caracteristic radiației infraroșii (2-200 μ).

Numărul vibrațiilor și complexitatea spectrului crește odată cu numărul de atomi din celula elementară a unui mineral. Cele mai multe din vibrațiile caracteristice rețelelor minerale apar în domeniul $250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (2,5 - 40 μ). În funcție de natura (caracterul) lor, vibrațiile pot fi de alungire (întindere) și de deformare.

Vibrațiile de întindere corespund unor mișcări unidimensionale de-alungul axului de legătură, determinând o modificare periodică a lungimii legăturilor.

Vibrațiile de deformare constau în esență mișcări bidimensionale și determină o modificare a unghiurilor de legătură, deformând moleculele.

Deoarece constantele de forță ale vibrațiilor de deformare sînt mai reduse decît cele ale vibrațiilor de întindere, primele vibrații apar la frecvențe mai joase. (Tabelul 1) și sînt mai sensibile la vecinătățile chimice.

1. Instrumentația și tehnici de lucru

1.1. Aparatura

Aparatele utilizate pentru obținerea spectrului de absorbție în infraroșu se numesc spectrofotometre de absorbție și se compune din următoarele părți principale:

1.1.1. Sursa de radiație, este un corp incandescent care emite un spectru continuu și de intensitate suficientă în tot domeniul pentru care e construit aparatul. Principalele surse sînt:

- Lampa Nerst (filament de ZrO_2 90% + oxizi de pămînturi rare
T (temperatura de lucru) = $2000^{\circ}C$;
- Sursa Globar (Siliciu - SiC) T = $1700-2000^{\circ}C$;
- Sita Auer (oxid de thoriu) T = $1800^{\circ}C$ (IR îndepărtat)
- Sursa ceramică ;
- Lampa cu filament de Wolfram (IR apropiat)

1.1.2. Monocromatorul este cel care asigură descompunerea spectrală a radiațiilor fie pe baza variației indicelui de refracție cu lungimea de undă, fie pe baza fenomenului de difracție. Elementele de bază ale monocromatorului sînt:

- Fantele ale căror lărgime condiționează rezoluția ;
- Colimatorul care transformă fascicolul divergent într-un fascicol de raze paralele ;
- Elementul de dispersie care poate fi o prismă sau o rețea de difracție. Higriscopicitatea materialelor din care sînt confecționate prismele impune menținerea lor în anumite condiții de temperatură și umiditate. Utilizarea în prezent a rețelelor de difracție înlătură inconvenientele legate de utilizarea prismelor, acoperind totodată un domeniu spectral mai extins.

- obiectivul de focalizare.

1.1.3. Receptorul (Detectorul) este dispozitivul care transformă energia radiantă în impulsuri electrice. El are rolul de a recepta și măsura absorbția selectivă a radiației infraroșii. Receptoarele utilizate în spectroscopia IR sînt de tip termic în care energia radiantă este transformată în căldură, iar căldura în impulsuri electrice. Exemple de receptoare termice:

- Termoelementul care lucrează pe principiul încălzirii sudurii prin care sînt unite capetele a doi conductori metalici diferiți;
- Bolometrul care lucrează pe principiul modificării unei rezistențe din schema unei punți Wheatstone;
- Receptorul pneumatic care lucrează pe principiul termometrului cu gaz.

1.1.4. Amplificatorul are rolul de a amplifica impulsurile electrice emise de detector în vederea înregistrării lor. Aceste impulsuri au amplitudini extrem de mici și de aceea este necesară amplificarea lor care se realizează cu amplificatoare electronice cu curent alternativ.

Pentru ilustrarea modului de funcționare a aparatelor utilizate în spectroscopia IR vom descrie spectrofotometrul UR-10 cu dublu fascicul al firmei Carl Zeiss Jena (Fig. 14).

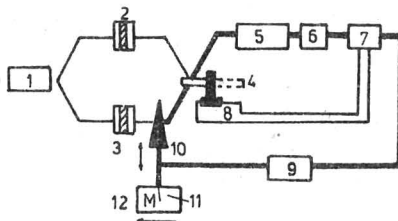


Fig. 14 - Schema de principiu a spectrofotometrului U.R.-10.

Radiațiile emise de sursă (tip Silit) sînt împărțite printr-un sistem de oglinzi plane și concave în două fascicole practic identice. Unul dintre acestea străbate proba de analizat (din cuva 2), iar celălalt materialul de referință (cuva 3). Fascicolele sînt reunite în planul unei oglinzi sector (4) care se rotește cu o viteză de 5 rot./s. În funcție de poziția acestei oglinzi cele două fascicole ajung alternativ în monocromator (5), format din 3 prisme, unde prin intermediul uneia dintre acestea (KBr, NaCl și LiF) sînt descompuse în radiațiile monocromatice care le alcătuiesc.

Radiațiile monocromatice de o anumită lungime de undă, selectate prin fantele de ieșire, sînt recepționate de un termocuplu (6), în care se produce o forță electromotoare proporțională cu energia radiațiilor. Dacă această energie este diferită în cele două fascicole (datorită absorbției mai mari sau mai mici a probei) forța electromotoare variază ritmic în raport cu poziția oglinzii sector. Se produce astfel un curent alternativ a cărui mărime și fază depind de diferența de energie dintre cele două fascicole. După o prealabilă amplificare în amplificator (7) în funcție de faza detectată prin sistemul de contacte (8) curentul electric acționează un servo-motor (9) care împinge sau retrage din dreptul fascicolului de referință o diafragmă (10) în formă de pieptene, pînă în momentul egalizării energiilor din cele două fascicole (nul optic sau compensare). Aceasta are drept consecință anularea curentului alternativ din circuitul termoelementului, oprirea motorului.

Poziția diafragmei (10) corespunde în acest caz transmisiei T a substanței cercetate la radiația cu frecvența selectată în monocromator. Cuplată mecanic cu diafragma (10) penița (11) înregistrează grafic, în procente, transmisia probei. Oglinda plană mobilă așezată în spatele prisme, deplasează automat spectrul astfel încît prin fanta de ieșire a monocromatorului sînt selectate succesiv radiații monocromatice în

ordinea crescîndă a numerelor de undă. Inregistratorul (12) înscrie curba transmisiei substanței în funcție de frecvență. Deplasarea hîrtiei este cuplată cu mișcarea oglinzii.

1.2. Modul de lucru

1.2.1. Pregătirea probelor

Majoritatea eșantioanelor minerale trebuie examinate în formă de pulbere și de aceea reducerea mărimii particulelor este o operațiune obligatorie în astfel de cazuri.

a) Mojararea probelor

Probele minerale trebuie mojarate pînă la atingerea unor dimensiuni mai mici decît valoarea lungimii de undă a radiației incidente. În felul acesta se reduce împrăștierea radiației asigurîndu-se o creștere a energiei transmise. Valoarea de 2μ este considerată ca limită superioară pentru materialul examinat prin infraroșu. În general se recomandă ca mojararea să fie efectuată cu atenție pentru evitarea unor modificări (deformări plastice, distrugerii) ale rețelelor sub influența temperaturii atinse ($> 500^{\circ}\text{C}$) în timpul unor astfel de tratamente. De obicei această operațiune se execută în mojarare de agat în prezența unor lichide (alcool) sau uneori în mori vibratoare.

În cazul mineralelor argiloase tehnicile de separare prin sedimentare permit obținerea unor dimensiuni adecvate studiului în infraroșu, evitîndu-se în acest fel unele schimbări structurale nedorite ce pot apare în urma mojarării.

b) Prepararea probelor

În mod normal mineralele sînt studiate în transmisie și spectrale înregistrate ca benzi de absorbție, deși spectrele în reflexie oferă avantaje în studiile teoretice. Pentru obținerea unui spectru cu o bună rezoluție condiția principală este dispersia uniformă a probei pe întreaga suprafață investigată de fascicolul incident. Aceasta se realizează în general prin încorporarea probei într-un material care joacă rol de matrice. Indiferent de natura lui acest material are un rol dublu: pe de o parte el servește ca liant și suport pentru proba

sub formă de pulbere, iar pe de altă parte reduce difuzia fascicolului incident, datorită apropierii valorii indicelui de refracție de cel al pulberii.

Pentru studiul mineralelor se pot utiliza diferite metode de preparare a probelor:

Metoda pastilelor. Cunoscută și sub numele de metoda discurilor presate, această tehnică de preparare este aplicabilă tuturor mineralelor insolubile în apă. Proba sub formă de pulbere se amestecă cu materialul de încorporare care este de obicei o halogenură alcalină de tipul KCl, AgCl, KI, CaI, KBr, cea mai utilizată fiind aceasta din urmă. Raportul probă-material de încorporare este de 0,6 - 1 mg la 300 mg pentru pastilele mici ($\phi = 12$ mm). În cazul pastilelor mari ($\phi = 20$ mm) cantitățile se dublează. După omogenizare, care se face într-un mojar de agat sau într-un vibrator, amestecul se comprimă sub vid (presiune 20 t/cm²) utilizându-se o matriță specială. În acest fel se obține o pastilă transparentă în care proba este uniform dispersată.

Metoda nu se recomandă sărurilor aquasolubile și mineralelor de tip zeolitic care pot interacționa cu matricea halogenă. Această interacțiune nu este exclusă total nici în cazul altor minerale. Un alt inconvenient este nesiguranța ce o creează acest procedeu în domeniul benzilor de absorbție atribuibile apei mineralelor, datorită higroscopicității halogenurilor alcaline.

În pofida acestor dificultăți, această metodă are o aplicabilitate foarte mare atât datorită faptului că permite obținerea unor date reproductibile, precum și datorită faptului că oferă posibilitatea examinării probelor și după ce au fost subiectul unor tratamente termice.

Metoda amestecurilor. În cazurile când sînt de așteptat interacțiuni probă-material de încorporare, mineralele pot fi examinate sub forma unei paste obținute prin amestecul pulberii cu un lichid cu proprietăți reduse de absorbție. Pasta obținută într-un mojar de agat este întinsă între două ferestre (discuri) transparente confecționate din halogenuri.

Lichidele utilizate în astfel de situații sînt Nujolul (uleiul medicinal de parafină), Hexa clor butadiena, uleiul Fluorolube ș.a.

Această metodă oferă în general o reproductibilitate mai redusă, necesitînd o cantitate mai mare de material în comparație cu prima metodă. La aceasta se adaugă și alte dezavantaje printre care menționăm prezența în spectru a unor benzi de absorbție caracteristice materialului de încorporare, precum și gradul redus de omogenitate al preparatelor în cazul mineralelor cu habitus fibros.

Metoda peliculelor. Această metodă se utilizează în studiul absorbției grupelor de suprafață sau a moleculelor. Folosită de obicei în cazul mineralelor argiloase (montmorillonit, vermiculit) acest procedeu permite obținerea unor informații referitoare la vibrațiile O-H. O astfel de peliculă (film) se obține prin evaporarea unei suspensii alcătuite din materialul sub formă de pulbere și apă sau alt lichid, pe un suport de material plastic. După uscarea filmul se degajează de pe suport și se montează la aparat pentru investigare.

Metodologia de preparare a probelor include o serie de alte procedee care se folosesc în anumite situații în funcție de scopul propus și de timpul avut la dispoziție.

1.2.2. Inregistrarea și măsurarea spectrelor

Spectrofotometrele în infraroșu cu dublu fascicol oferă avantajul unui mod de lucru diferențial, care rezultă din posibilitatea plasării probei în fascicolul de înregistrare și a etalonului (blancul) în fascicolul de referință. Spectrul rezultat va reprezenta diferențele referitoare la absorbibilitățile substanțelor din cele două fascicole în domeniul lungimilor de undă investigate. Acest mod de lucru permite îndepărtarea absorbției datorate suportului (materialului de încorporare) utilizat. Astfel cînd se lucrează cu discuri de KBr sau Nujol, în fascicolul de referință se plasează aceeași substanță în stare pură și într-o cantitate asemănătoare cu cea din proba investigată. În acest fel se asigură obținerea unei linii de bază cît mai aproape de orizontală.

Sistemul diferențial este foarte util în cazurile când se urmărește înlăturarea efectelor unor componenți majori sau a unei faze ce contaminează proba. În ambele cazuri se încorporează în blanc anumite cantități (care trebuie să fie apropiate de cele existente în probă) din componenții pe care dorim să-i îndepărtăm.

Pornind de la constatarea că intensitatea de absorbție este direct proporțională cu cantitatea componentului care absoarbe, sistemul diferențial poate genera două situații care merită toată atenția:

- în cazul când energia absorbită din cele două fascicule este mare, semnalul diferențial va fi slab și răspunsul înregistratorului va fi redus ca intensitate;

- dacă cantitatea componentului din blanc este mai mică decât cea din probă, în spectru vor apărea benzi de absorbție negativă.

Înregistrarea spectrelor se face automat cu o viteză invers proporțională cu precizia urmărită. În funcție de scop, timp și de posibilitățile tehnice ale aparatului, durata unei analize poate varia între 30 de minute și 1-2 ore.

Spectru în infraroșu al unui mineral constituie reprezentarea grafică a absorbției sau transmisiei radiațiilor în funcție de frecvență, lungime de undă sau număr de undă. Un astfel de spectru are în ordonată de obicei transmisia sau absorbția în procente, iar în abscisă lungimea de undă (unitatea de măsură: μ) sau numărul de undă (unitatea de măsură: cm^{-1}).

Orice bandă de absorbție din spectru poate fi caracterizată printr-o serie de parametri care pot fi furnizați direct de aparat sau pot fi obținuți prin măsurători efectuate pe spectru. Dintre aceștia menționăm:

- poziția benzii care se stabilește în funcție de abscisă. Ea se exprimă de obicei în cm^{-1} sau în μ ;
- intensitatea benzii care se stabilește prin măsurarea înălțimii picului (benzii de absorbție) luând ca linie de bază fondul de absorbție

constantă și nediferențiată a probei . Ea se exprimă în procente sau în unități convenționale;

- Suprafața benzii care se stabilește de obicei prin măsurători de planimetrare, exprimându-se în unități de suprafață.

1.2.3. Surse de erori în spectroscopia IR.

La fel ca și în cazul altor tehnici experimentale, rezultatele spectroscopiei IR pot fi afectate de erori. Sursele acestor trebuie căutate în primul rând în reglarea aparaturii și în al doilea rând în impuritățile sau eventualele contaminări ale probei.

Erorile datorate aparaturii se manifestă în special prin deplasări ale pozițiilor benzilor de absorbție sau prin distorsiuni ale acestora. Ele se înlătură prin calibrarea aparatului cu ajutorul unor etaloane și respectiv prin curățirea spectrofotometrului cu ajutorul unui curent de aer sau cu azot.

Benzile de absorbție false care apar în spectru datorită unor contaminări ale probei sau a unor impurități prezente, pot fi uneori în mod greșit atribuite probelor analizate.

Din această cauză pregătirea probelor în vederea analizării necesită o atenție specială.

2. Interpretarea rezultatelor

2.1. Interpretarea calitativă.

Această interpretare presupune folosirea spectroscopiei IR atât ca instrument de identificare a unor substanțe necunoscute, cât și ca mijloc de investigare a structurii și chimismului acestor substanțe. În cazul mineralelor, aceste aspecte vor fi dezvoltate în secțiunea următoare.

În interpretarea calitativă a unui spectru, se iau în considerare poziția, forma și intensitatea benzilor de absorbție comparându-se cu datele furnizate de un sistem de referință.

2.2. Interpretarea cantitativă.

Intr-un amestec, mineralele separate vor absorbi radiația infraroșie în mod independent după caracteristicile fiecăreia și intensitatea unei anumite benzi de absorbție față de intensitatea aceleiași benzi a mineralului pur în condiții identice de măsurare, va fi proporțională cu cantitatea mineralului respectiv în amestec (Legea Bouguer-Beer). Aceasta înseamnă că spectroscopia IR oferă posibilitatea aceluiași procedee de interpretare cantitativă care sînt utilizate în spectroscopia optică. Precizia acestor determinări conferă acestei tehnici un caracter de metodă semicantitativă.

Problema esențială constă în alegerea benzilor de absorbție care trebuie să fie specifice componentelor minerali respectivi, eliminîndu-se totodată influențele străine, în mod practic determinările cantitative se bazează pe măsurarea intensităților sau suprafețelor benzilor de absorbție.

3. Aplicarea spectroscopiei IR la studiul mineralelor

3.1. Identificarea mineralelor

Spectrul IR al unei substanțe se poate compara cu o amprentă digitală. Identificarea mineralelor cu ajutorul spectroscopiei IR se bazează pe recunoașterea unor benzi de absorbție atribuite unor moduri de vibrație ale componentelor rețelei.

Primele atribuiri ale benzilor de absorbție pentru tipurile de legături specifice din diferite minerale au fost realizate în mod empiric în urma analizării unor minerale bine cunoscute din ocurențe clasice sau prin studiul unor minerale sintetice. Un progres însemnat în această direcție a fost realizat prin combinarea acestei tehnici analitice cu diferite tratamente (termice și chimice) ale rețelelor, care au avut ca rezultat o serie de modificări spectrale ce au permis precizarea unor moduri de vibrație sau stabilirea unor moduri noi de vibrație.

Identificarea unui mineral sau recunoașterea prezenței lui într-un amestec va fi cu atît mai sigură, cu cît benzile de absorbție

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBTIE (cm^{-1}) DIN SPECTRUL IR
AL UNOR MINERALE.

Legenda absorbției: fs. - foarte slab (<10% absorbție);
s - slab (<20%); m - mediu (<40%);
p - puternic (<80%); fp - foarte pu-
ternic (>80%); i - inflexiune.

OXIZI SI HIDROXIZI

Corindon	432-450 fp, 490 i, 520 fs, 575-600 fp, 720 fp, 750-790 fp.
Hematit	467-474 p, 532 i, 550-560 fp, 1150 s, 1160 i, 1175 i.
Magnetit	380-410 p, 570-575 s.
Rutil	352 p, 415-432 p, 525 p, 695 p.
Boehmit	500-525 fp, 605-630 fp, 730-760 fp, 1065-1085 p, 1630 s, 3040-3095 p, 3245-3290 p.
Diaspor	515-521 m, 570-580 m, 680 p, 705-720 p, 756 m, 960-970 fp, 1070-1085 fp, 1635 s, 1980-1985 m, 2105-2115 m, 2895-2920 fp.
Gibbsit	540-562 fp, 585 m, 660-670 p, 740-749 p, 800 p, 910-920 s, 958-980 m, 1018-1030 fp, 1630 s, 3360-3390 p, 3426-3445 fp, 3520 fp, 3617 p, 3685 m.
Brucit	370 p, 430-465 fp, 550-575 i, 1630 s, 2525 s, 2900 s, 3290 m, 3570 s, 3730 p, 4050 m, 4290 s.
Goethit	410 i, 450-470 p, 578-599 p, 672 m, 793-812 fp, 882-912 fp, 1040 i, 1105 m, 1660 s, 2985-3095 m.

CARBONATI

Calcit	230 p, 352 fp, 710-713 m, 873-881 p, 1410-1435 fp, 1792- 1812 s.
Siderit	668 s, 720 fs, 737-740 m, 862-873 p, 1415-1438 fp, 1800- 1820 s.

Magnezit	668 s, 725-730 fs, 745-752 m, 875-900 m, 1450-1478 fp, 1800-1823 fs.
Rodocrozit	667 s, 723-728 m, 837 s, 865-870 p, 1412-1435 fp, 1790-1810 s.
Vaterit	230 p, 330 fp, 710 i, 740-750 s, 870-880 p, 1420-1450 fp, 1790 fs.
Witherit	685-695 m, 720 s, 834-845 s, 850-864 s, 1040-1065 s, 1435-1455 p, 1740-1770 s.
Aragonit	697-703 s, 710-715 s, 845-860 m, 870-875 m, 1470-1493 fp, 1770-1803 s.
Stronțianit	330 fp, 695-703 s, 705-711 s, 843-847 m, 858-863 p, 1455-1496 fp, 1760-1770 s
Dolomit	260 fp, 370 fp, 667 s, 725-730 m, 785 fs, 847-873 p, 879-896 m, 1035 s, 1430-1450 fp, 1480 i, 1810-1818 fs.
Ankerit	726 m, 877 p, 1450 fp, 1825 s, 2530 s.

SULFATI

Baritină	608-614 p, 630-637 p, 725 s, 982-997 m, 1072-1089 fp, 1011-1127 fp, 1180-1200 fp, 1330 s, 1470 s, 1650 s.
Celestină	610-613 p, 641-644 p, 993-998 m, 1080-1096, 1131-1145 p, 1190-1209 p.
Anglezit	592-600 p, 625-629 p, 965-969 s, 1047-1055 fp, 1104-1110 fp, 1163-1173 m.
Anhidrit	515 fs, 592-597 p, 612-616 m, 671-677 p, 1014 s, 1095-1100 s, 1149-1160 fp.
Gips	460-470 s, 595-605 m, 661-673 m, 720 fs, 1000-1018 fs, 1111-1124 fp, 1142-1150 fp, 1622-1630 m-p, 1680-1693 s, 2195 m, 3420-3430 p, 3560 p.
Mirabilit	615-623 p, 988-1000 s, 1080-1090 i, 1115-1135 fp, 1180-1190 i.
Epsomit	425-430 m, 612-620 m, 745-750 i, 981-988 s, 1040 fs, 1086-1110 fp, 1655-1665 m, 3400 fp.

FOSFATI

Fluorapatit (Apatit)	325 fp, 438 fs, 478 fs, 580 p, 605 p, 960-970 m, 1025 i, 1050 fp, 1080-1100 s.
Hidroxiapatit	474 s, 570 p, 601 p, 631 m, 954 p, 1030 fp, 1081 p, 3562 m.
Vivianit	475 fs, 560 i, 590 m, 872 s, 890 s, 970-990 m, 1040 fp, 3065 p, 3400-3480 m.
Monazit	475 s, 540- 545 i, 565-585 i, 620-625 m, 905 fs, 1050-1100 fp.
Berilinit	450 i, 475 p, 700 p, 750 s. 1035-1100 fp.
Monetit	534 p, 566 p, 882 p, 989 p, 1060 fp, 1120 fp, 1350 s, 1390 s.

SILICATI

Olivină	418 p, 475 i, 516 p, 612 m, 898 p, 1002 p, 1100 i,
Zircon	320 p, 400 p, 600-618 p, 895-900 fp.
Sfen	440 p, 500 s, 565-570 m, 610 s, 830 s, 865-885 fp, 950-960 i.
Vezuvian	410-418 m, 480-495 p, 566-580 p, 680 s, 691 s, 797-805 m, 916-925 p, 963-995 fp, 1012-1030 fs.
Turmalină	425 i, 475 p, 520 p, 710-725 m, 750 m, 780-787 s, 1000 p, 1030 p, 1110-1115 p, 1185 s, 1280-1290 m.
Hipersten	456 m, 508 fp, 536 m, 635 i, 650 s, 690 s, 725 s, 945 fp, 1010-1028 m, 1070 fp.
Hornblendă	462-465 fp, 505-510 p, 630-640 s, 680-690 s, 740-755 s, 930-955 p, 980-986 p, 1080-1100 p.
Talc	422-428 m, 440-444 i, 445-455 fp, 457-475 m, 533-540 p, 668-675 p, 770-783 s, 1005-1012 fp, 1018-1030 fp, 1620-1640 s, 3555 s, 3670 p.

- Pirofilit** 419-421 m, 480-485 p, 517-522 m, 535-542 p, 578-580 m, 810-819 s, 836 s, 939-951 p, 1042-1058 fp, 1070 fp, 1114-1125 p, 3668 fp.
- Muscovit** 415-435 i, 470-480 p, 500-535 p, 692-700 fs, 750-755 s, 800-810 fs, 827-831 s, 924-940 s, 1021-1030 p, 3620 m.
- Biotit** 415 s, 445 m, 449-465 p, 692-700 m, 988-1023 p, 3610 m, 3650 s.
- Caolinit** 190 s, 202 s, 347 s, 420-435 m, 468-475 p, 535-542 p, 686-700 m, 909-918 p, 935-940 m, 1005-1019 p, 1030-1035 p, 1105-1117 p, 3624-3630 p, 3660 s, 3672 s, 3702 p.
- Halloysit** 436 m, 450-474 p, 545 p, 660 m, 690 m, 750-758 m, 790-797 m, 910-918 p, 1020 m, 1035-1040 p, 1100 p, 3629 p, 3702 p.
- Crisotil** 411 s, 435 fp, 480 m, 545 i, 607 p, 955-972 fp, 1010-1020 p, 1075-1085 p, 3640 m, 3682 fp.
- Montmorillonit** 470 p, 525 p, 630 m, 835-850 s, 909-920 m, 1015-1040 fp, 1635-1640 m, 3625-3630 p.
- Albit** 425 m, 460 i, 470 i, 533 m, 587 m, 610 i, 645-650 i, 722 m, 742-745 m, 760-762 s, 788 m, 990-1004 fp, 1010 i, 1028-1045 m, 1095-1103 m, 1133 m, 1150-1165 m.
- Anortit** 433 i, 470 s, 467-484 s, 536-540 m, 566-575 m, 603 m, 620-624 m, 662-668 m, 727 m, 758 s, 773 i, 926 fp, 946-950 i, 987 i, 1011-1020 p, 1077-1085 m, 1135-1160 p.
- Microclin** 427-430 fp, 465-467 m, 533-545 m, 585 m, 606 m, 645-650 m, 728-730 m, 772 m, 1000-1019 fp, 1045-1055 s, 1085-1090 i, 1128-1140 m.
- Quart** 450-475 p, 503-522 m, 692-697 s, 775-785 m, 796-805 m, 1076-1090 fp, 1200 s.

Frecvențe vibraționale (cm^{-1}) ale grupelor atomice din
minerale

Grupul	Alungire	Deformare
OH ⁻	3750-2000	1300-400
H ₂ O	3660-2800	1650-1590
NH ₄	3330-2800	1500-1390
CO ₃ ; HCO ₃	1650-1300	890-700
(BO ₃) _n	1460-1200	800-600
(BO ₄) _n	1100-850	800-600
(SiO ₄) _n	1250-900	< 500
(SiO ₆) _n	950-600	-
SO ₄	1200-1100	700-600
(PO ₄) _n	1200-900	600-500
VO ₄	915-730	< 500
CrO ₄	870-700	< 500
WO ₄ ; MoO ₄	850-740	< 500
(MoO ₆) _n	1000-750	< 500
(WO ₆) _n	900-700	< 500
AsO ₄	850-730	< 500

cu rezoluție foarte bună vor fi mai numeroase și vor apărea în regiuni distincte ale spectrului. Orice operațiune de identificare mineralogică cu ajutorul acestei metode reclamă existența unei colecții de spectre de preferință executate în aceleași condiții experimentale. O astfel de colecție poate fi la îndemâna oricărui laborator în care spectroscopia IR este utilizată în mod curent. În literatura de specialitate există un număr destul de mare de culegeri de spectre (Moenke, Gadsden, Sadler,

s.a.). Este extrem de important ca la utilizarea acestor colecții sau a altor referințe să se acorde atenție informațiilor referitoare la chimismul și structura mineralelor, determinate prin alte metode, precum și mediului paragenetic care de cele mai multe ori influențează caracterul vibrațiilor.

Considerată complementară difracției razelor X, din punct de vedere al identificării speciilor minerale, spectroscopia IR prezintă unele avantaje față de metoda amintită. Unul din acestea se referă la capacitatea acestei tehnici analitice de a detecta și caracteriza compușii amorfi sau cu un grad redus de cristalinitate. La aceasta se adaugă posibilitatea pe care o oferă această metodă de a sublinia natura unui compus mineral necunoscut, permițând o recunoaștere rapidă a clasei din care face parte (Silicați, Fosfați, Carbonați, Sulfizi, etc.). (Tabelul Nr. 1). Această posibilitate crește odată cu avansarea gradului de puritate al mineralului sau cu descreșterea numărului celorlalți componenți dintr-un amestec.

În anexa 1 se prezintă principalele benzi de absorbție din spectrul IR al unor minerale.

3.2. Relațiile structură - spectrul IR.

Benzile de absorbție din spectrul IR al mineralelor își au originea în vibrațiile atomilor sau ionilor din structură și frecvențele de vibrație sînt dependente de masa atomilor, de forțele de legătură și de geometria structurii. Simetria și regularitatea structurii joacă un rol important în determinarea intensității și poziției benzilor de absorbție, astfel că spectrul IR este deseori un indicator sensibil al gradului de ordonare al structurii. Studii executate pe silicați, fosfați și alte minerale au demonstrat sensibilitatea acestei metode la dezordinea structurale ale cristalelor sau la distorsiunile existente în unele rețele. În general, odată cu descreșterea cristalinității unui mineral benzile de absorbție din spectrul lui se lărgesc devenind mai difuze. Cele menționate explică abilitatea acestei tehnici de a distinge unele minerale sintetice de corespondențele lor naturale.

Spectrele IR permit detectarea rapidă a prezenței în structura unor minerale a apei de cristalizare sau a grupelor OH. În prezența grupelor OH, apa de cristalizare poate fi semnalată prin banda de absorbție de la 1620-1670 cm^{-1} datorată vibrațiilor de deformare a moleculei de apă. Vibrațiile de alungire în care sînt implicate grupele structurale OH determină apariția unor benzi de absorbție în domeniul 3450-3800 cm^{-1} , a căror poziție este influențată de ionul la care sînd coordonate, iar în unele cazuri de locul pe care-l ocupă în structură.

Numărul de coordinare al cationului prezent în structură influențează benzile de absorbție metal-oxigen. În Tabelul Nr. 2 se prezintă domeniile de absorbție pentru un număr de aranjamente poliedrice metal-oxigen în forme izolate și condensate.

TABELUL Nr. 2

Regiunile de absorbție (cm^{-1}) corespunzătoare vibrațiilor de alungire metal-oxigen (X-O) pentru coordinerile tetraedrice și octaedrice în poliedrii izolați și condensati.

Cation	Valență	XO ₄		XO ₆	
		Izolat	Condensat	Izolat	Condensat
Si	IV	800-1000	900-1200	-	800-950
Al	III	650-800	700-900	400-450	500-650
Mg	II	500-550	-	-	400-485
Fe	III	550-650	550-750	300-450	400-550
Fe	II	~ 450	-	-	< 320
Mn	VII	850-950	-	-	-
Mn	II	~ 450	-	-	< 320
Cr	VI	850-900	850-970	-	-
Cr	III	-	-	300-450	550-650
Co	II	~ 450	-	-	~ 320
Zn	II	450-500	420-620	-	~ 400
Be	II	-	700-950	-	-
Ti	IV	650-800	-	-	600-650
Ge	IV	700-800	800-900	~ 500	550-650
Li	I	400-500	400-600	-	< 300

Din tabelul nr. 2 se constată că atunci cînd sînt în coordonare tetraedrică aceiași cationi absorb la frecvențe mai înalte decît în cazurile cînd sînt în coordonare octaedrică. O altă observație se refe-

ră la faptul că structurile cu poliedrii condensați favorizează absorbțiile la frecvențe mai ridicate în comparație cu structurile cu poliedrii izolați.

3.3. Relațiile chimism-spectrul IR

Deoarece pozițiile benzilor de absorbție în spectru sînt influențate de masa, sarcina și caracteristicile legăturilor ionilor constituenți, spectroscopia IR poate deseori plasa speciile minerale identificate într-un anumit domeniu de compoziție. Așa este cazul, de exemplu, smectitelor dioctaedrice la care spectrul IR poate oferi informații asupra conținutului de Fe^{3+} în structură.

Spectrul IR al unui mineral este sensibil la substituțiile izomorfe în structură, care determină modificări ale maselor atomilor și a tăriei legăturilor între aceștia. Modificările spectrale depind de natura ionilor substituenți. Astfel în seriile izomorfe în care se schimbă numai cationii, vibrațiile anionilor cuplați suferă modificări reduse în timp ce în seriile în care schimbările afectează anionii modificările spectrale sînt marcante.

Datele din Tabelul nr. 2 permit unele constatări care se referă la legătura dintre chimism și spectrul IR al mineralelor. Dintre acestea menționăm:

- Cationii cu masă mai redusă absorb la frecvențe mai înalte (Be^{2+} în comparație cu Zn^{2+} și Al^{2+} cu Fe^{3+}) însă odată cu creșterea masei cationului, mișcarea vibrațională se localizează pe oxigeni devenind insensibilă la masa cationului;
- În cazul aceluiași cation, creșterea sarcinii determină o creștere a frecvenței de absorbție (Fe, Mn).

4. Aprecierea generală a metodei

Din punctul de vedere al parametrilor comuni acceptați pentru compararea metodelor fizice de analiză, spectroscopia IR este caracterizată printr-o remarcabilă sensibilitate și selectivitate, precum și printr-o bună reproductibilitate și precizie, constituind un mijloc simplu și rapid de caracterizare și identificare a mineralelor.

Ea folosește o cantitate mică de material și este nedistructivă, dar necesită o preparare specială a probelor, care face dificilă refolosirea materialului pentru alte tipuri de analize.

Din punctul de vedere al informațiilor pe care le oferă, spectroscopia IR ocupă un loc special în cadrul metodelor de analiză a mineralelor, în sensul că permite obținerea unei imagini cristalochimice care evidențiază o serie de detalii semnificative ale structurii și chimismului. Spre deosebire de analiza prin difracția razelor X, care este sensibilă la o ordine de domeniu mare și la aranjamentele periodice ale atomilor într-o structură cristalină, spectroscopia IR este mult mai sensibilă la ordonarea în game scurte, la influențele vecinătăților în structură. Capacitatea de a detecta faze necristaline îi conferă un mare avantaj față de difracția razelor X.

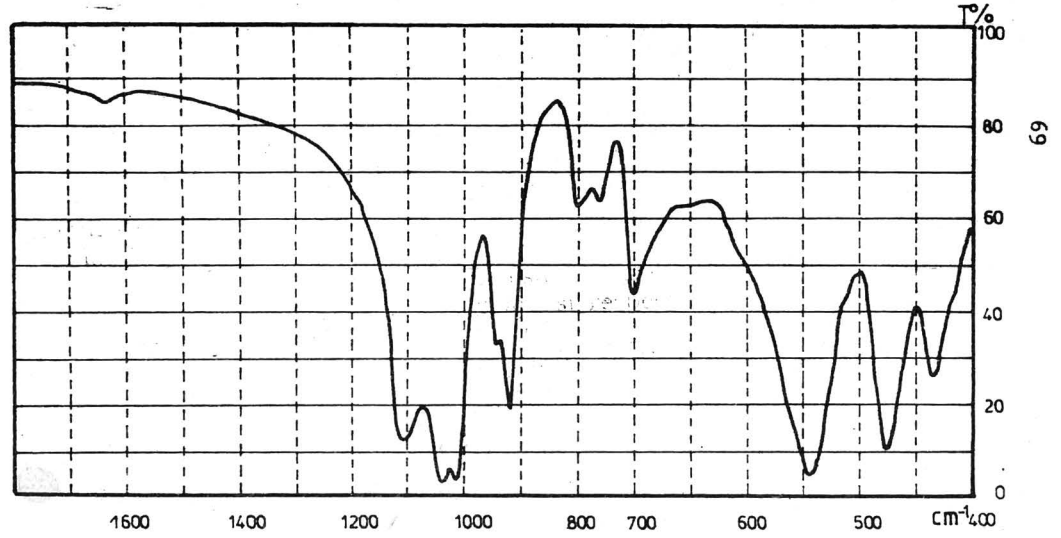
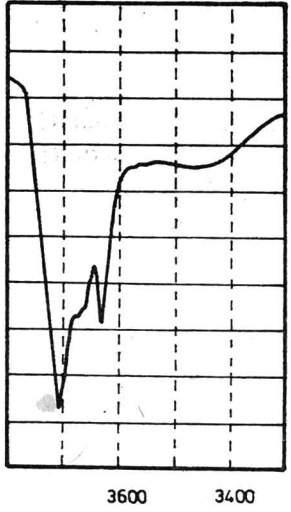
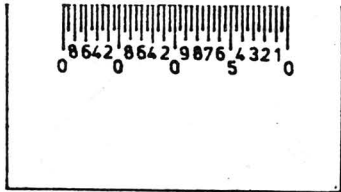
Spectroscopia IR este deosebit de eficace în studiul efectelor provocate de substituțiile din rețelele minerale, constituind totodată cea mai bună tehnică pentru semnalarea prezenței apei într-un mineral.

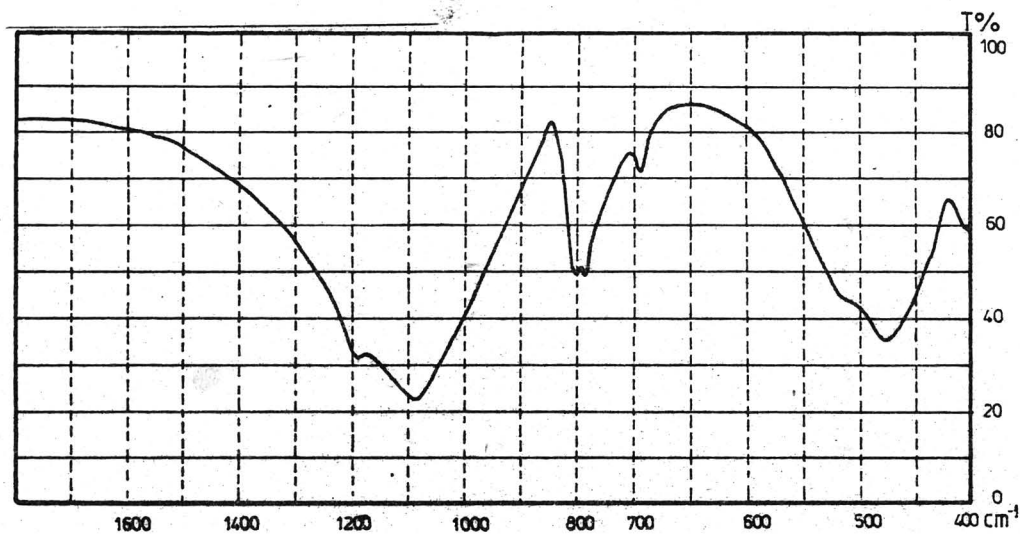
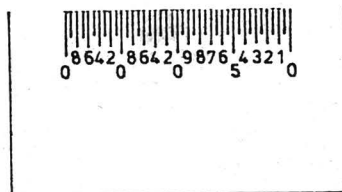
În comparație cu alte metode fizice (difracția razelor X, analiza termică) posibilitățile de interpretare cantitativă oferite de această metodă apar mai reduse. Cu toate acestea, sensibilitatea acestei tehnici în cazul unor minerale (carboranți, caolinți) permite semnalarea și estimarea lor în cantități sub limita de detecție a metodelor menționate.

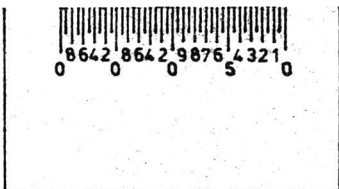
Din punct de vedere al posibilităților de identificare mineralogică, spectroscopia IR nu poate constitui o alternativă a altor metode mai vechi ca difracția razelor X și analiza termică, însă asociată acestea devine un mijloc analitic eficace pentru detectarea mineralelor. Este probabil tehnica analitică cea mai adecvată unei examinări preliminare în vederea definirii naturii și purității unui mineral.

ANEXELE 13-30 - Spectre I.R. pentru identificarea mineralelor.

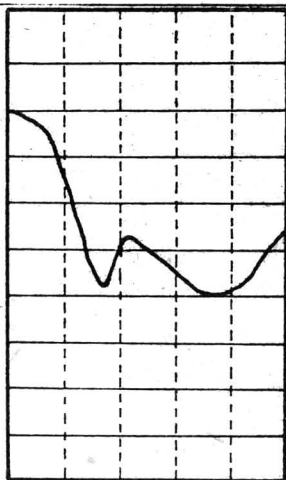
Anexa 13



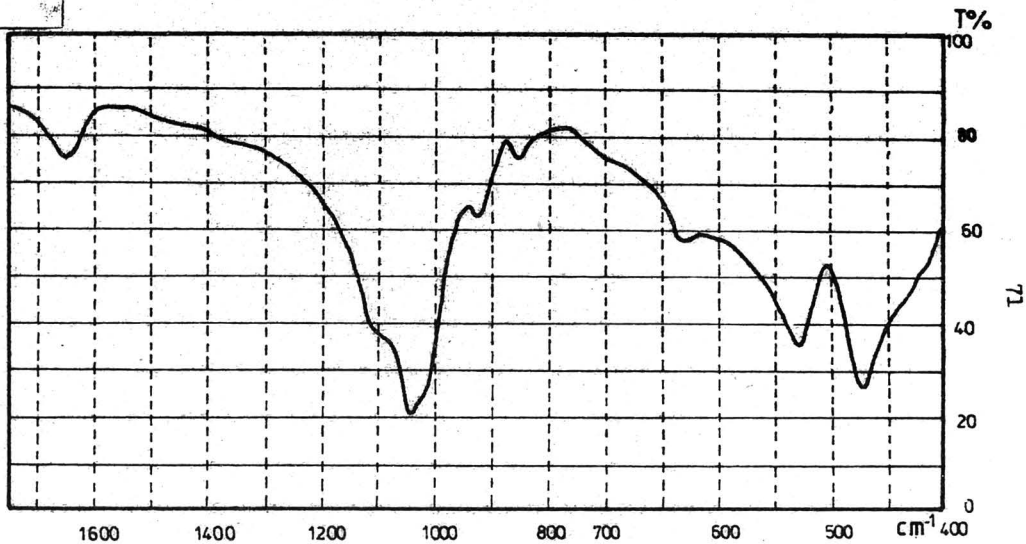




Anexa 15

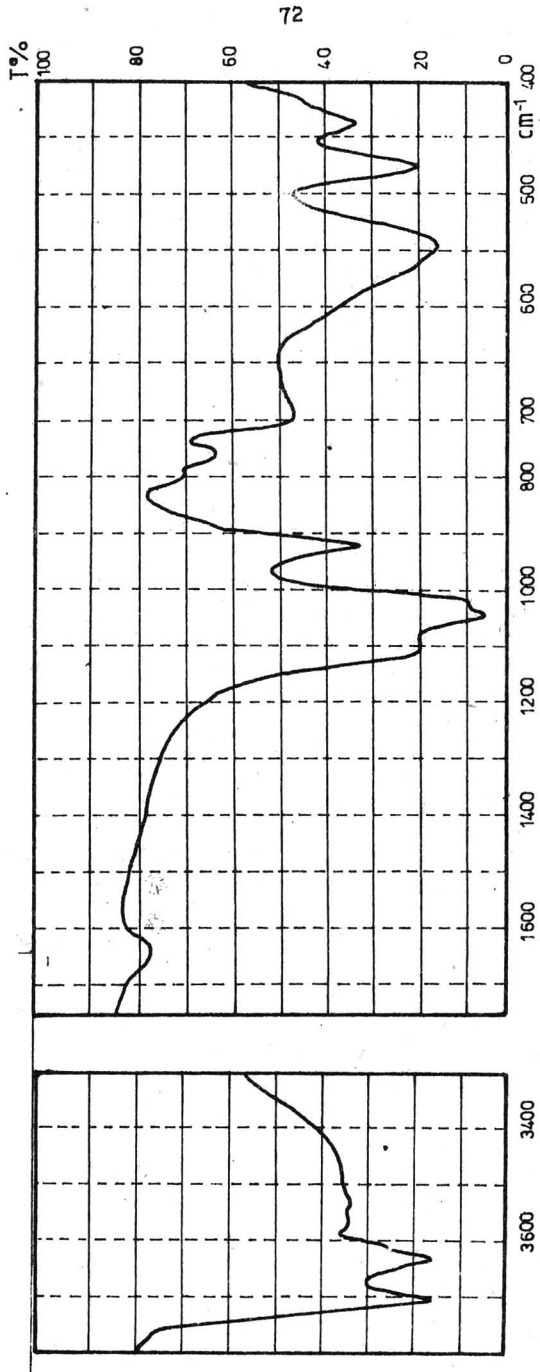


3600 3400

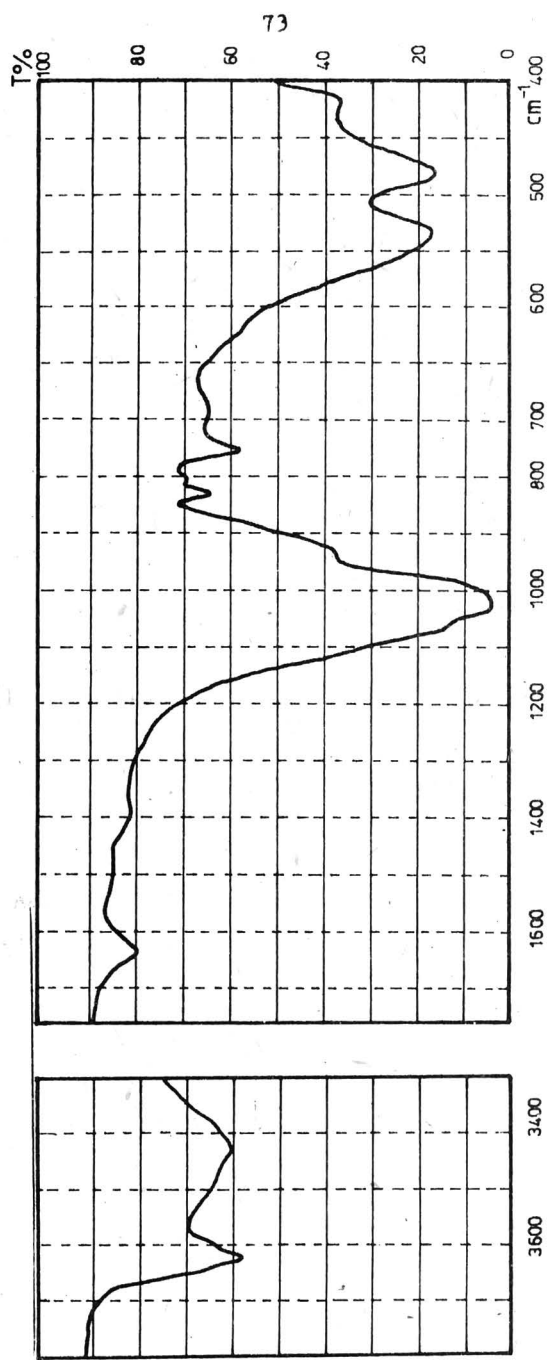
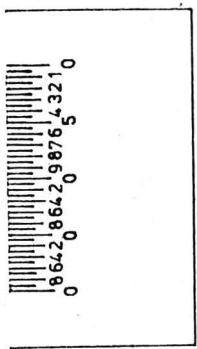


Anexa 16

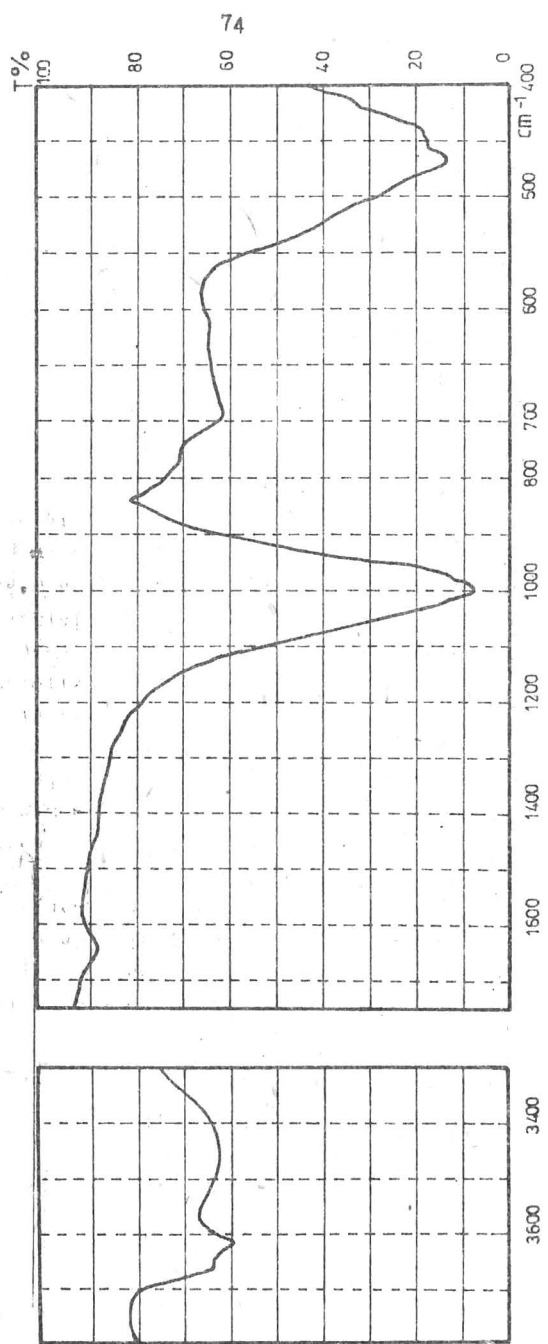
0 8642 8642 9876 4321 0
0 0 0 5



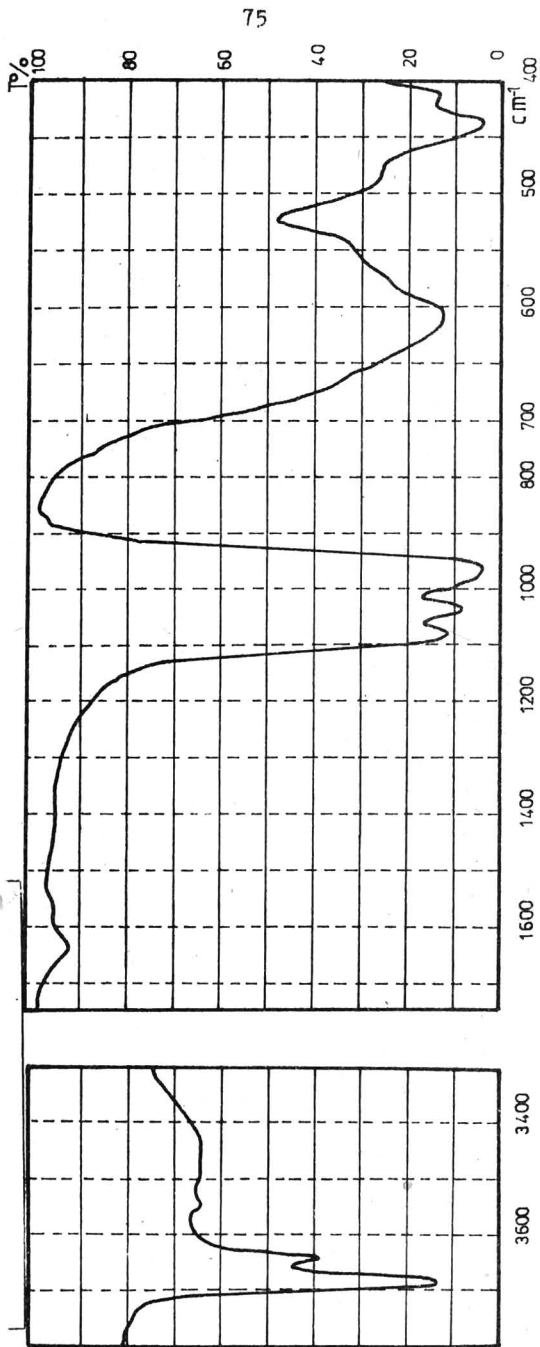
Anexa 17

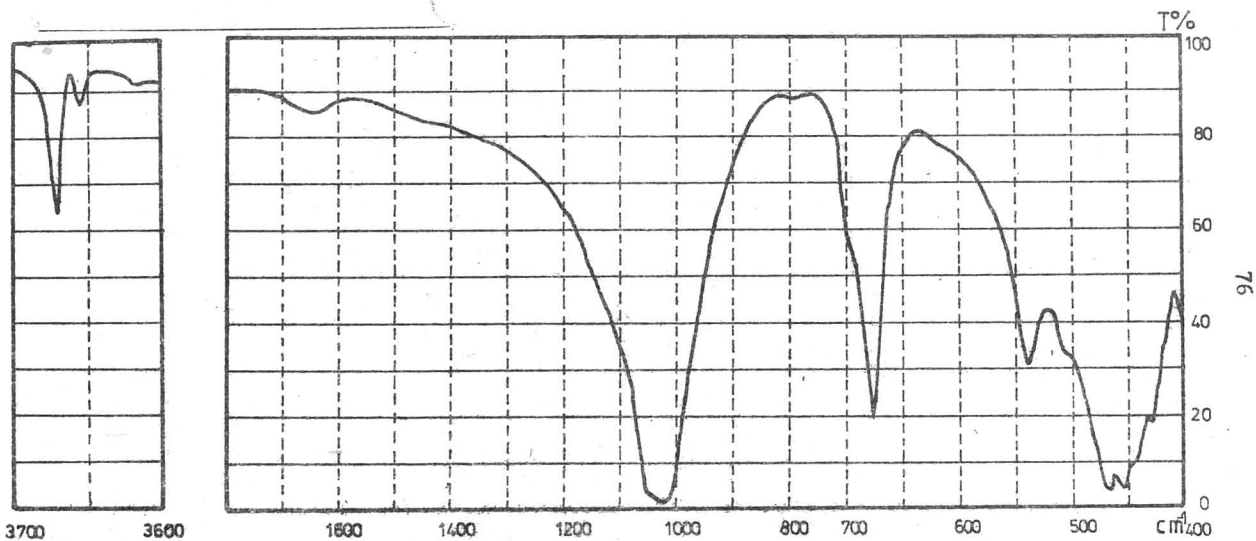
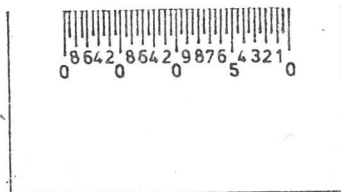


Anexa 18



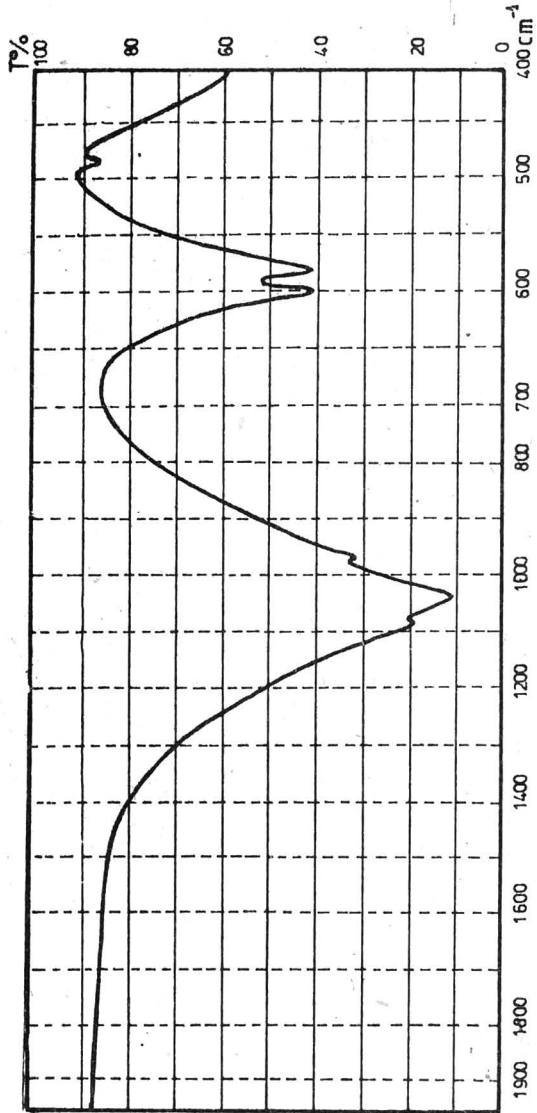
Anexa 19

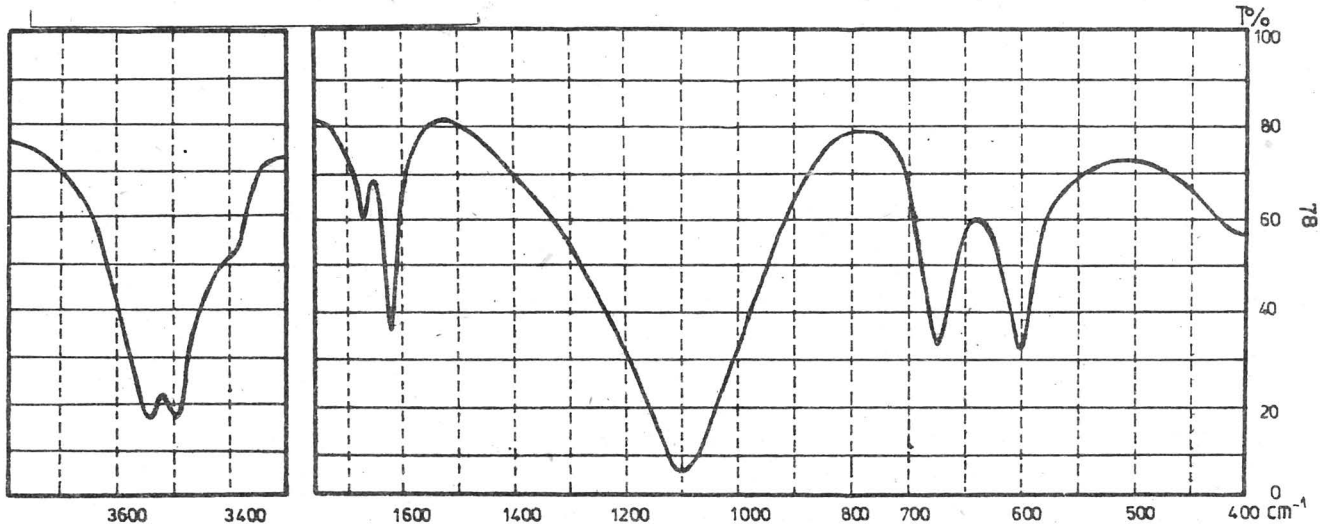
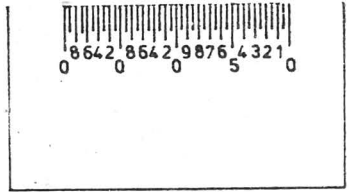




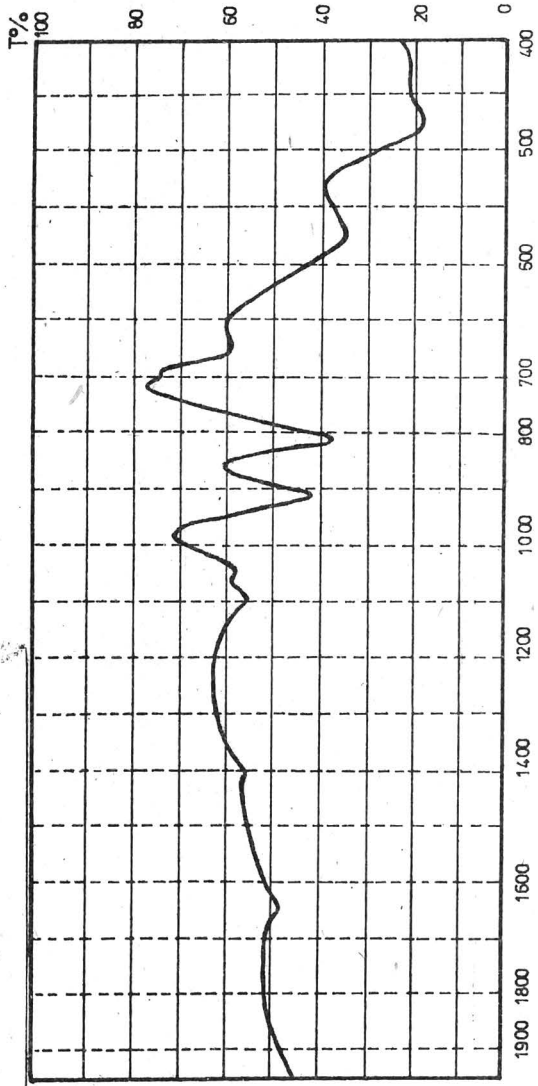
Anexa 2f

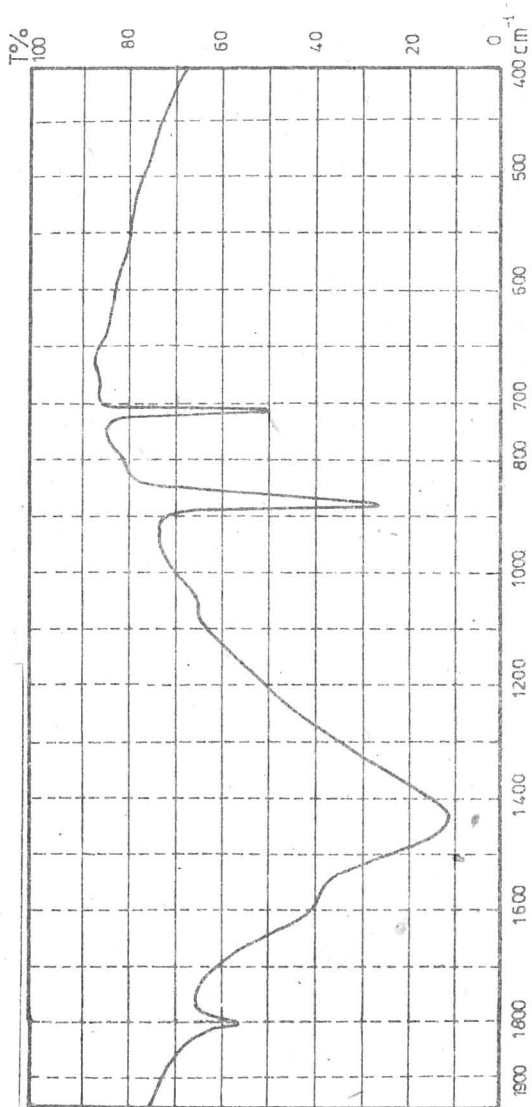
0
18642
8642
9876
43210



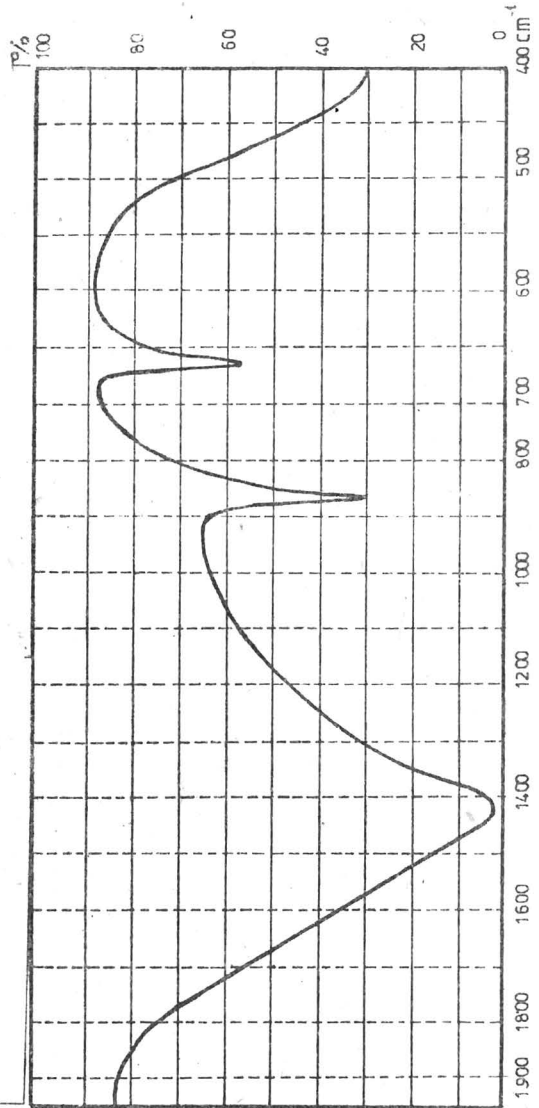


Анекс 23

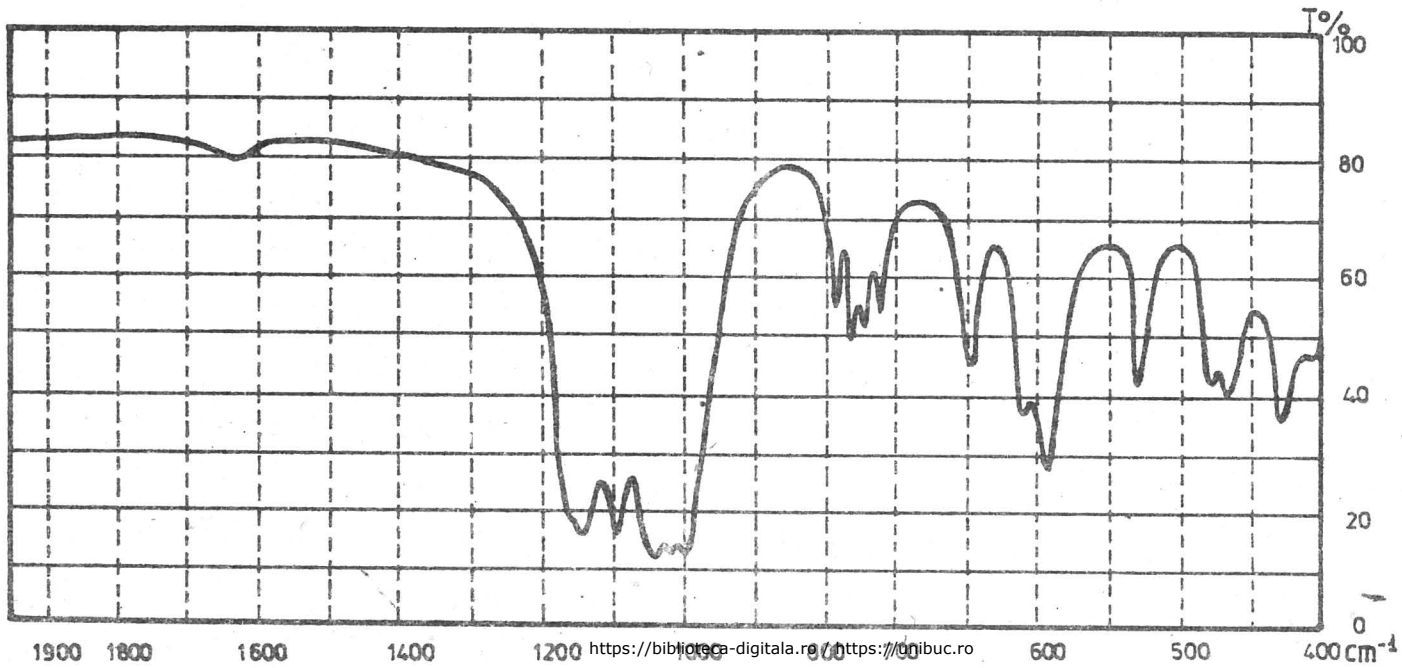




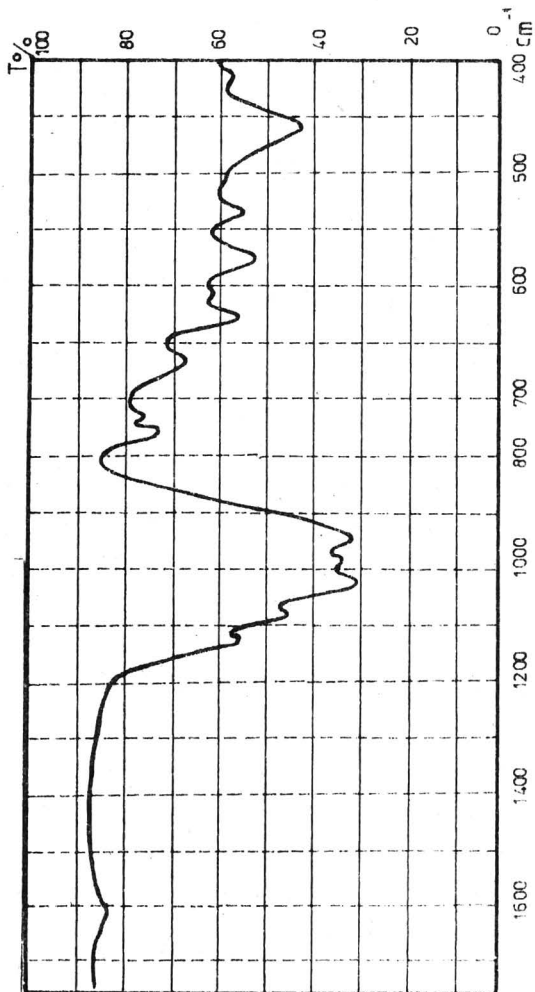
Anexa 25

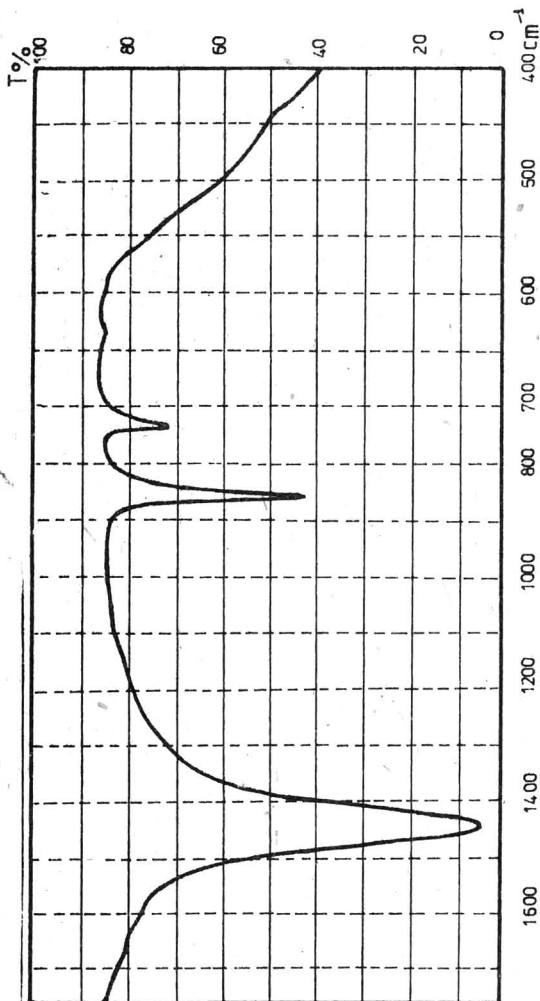


Cda 195/1986 Page. 5

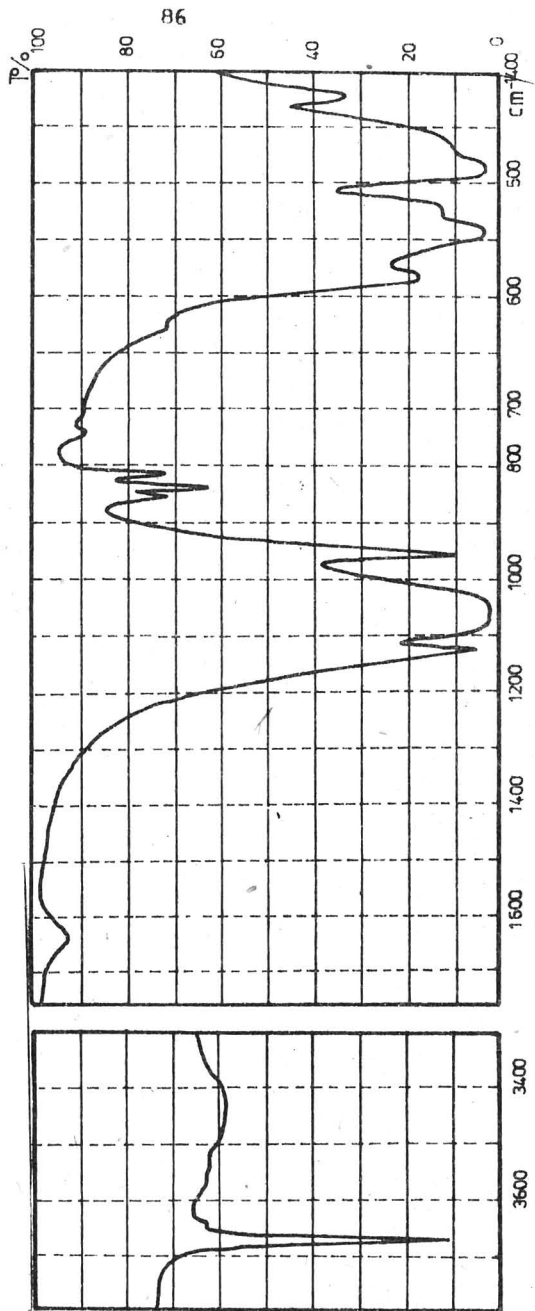
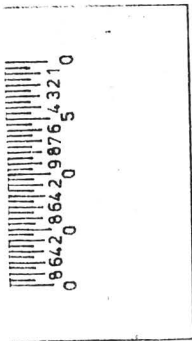


Anexa 27





Anexa 30



ANALIZA MINERALELOR CU AJUTORUL RAZELOR X

Radiația X sau Roentgen reprezintă domeniul de unde electromagnetice cuprins între 0,1 - 100 Å care iau naștere atunci când electronii cu viteză mare se ciocnesc cu un material transformându-și energia cinetică în energie de radiație.

Utilizarea razelor X pentru analiza mineralelor a fost inițiată imediat după depistarea lor de către Roentgen, în 1895, cu timpul dezvoltându-se două metode analitice distincte și anume: difractometria de raze X și fluorescența de raze X.

Intrucît producerea radiațiilor Roentgen este identică în ambele metode, în cele ce urmează vor fi descrise pe scurt tuburile de raze X, producerea spectrelor caracteristice și de frînare ale elementelor și apariția radiației de fluorescență. Cele două metode analitice vor fi tratate însă separat întrucît ele urmăresc scopuri diferite prin procese fizice diferite.

Producerea razelor X

Componenta principală a unui aparat de raze X este tubul Roentgen. În principiu acesta constă dintr-un tub de sticlă avînd doi electrozi interiori; un catod reprezentat printr-un filament de wolfram și un anticatod metalic (fig. 15).

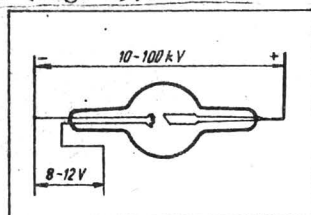


Fig. 15 - Schema de principiu a tubului Roentgen

Încălzit la incandescență (2000-2500^oK) catodul emite electroni care sînt accelerați datorită unei diferențe de potențial de 10-100 KV și proiectați pe anticatod. Aerul din tub este evacuat pînă la un vid de 10⁻⁶ mm coloană Hg. Radiația X se produce în urma ciocnirii electronilor accelerați cu focarul anticatodului confecționat din Cu, Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Ar, etc. Din energia radiantă inițială numai 1% se transformă în radiații X, 99% trecînd în energie calorică. De aceea pentru a nu se topi anticatodul acesta este prevăzut cu un circuit de apă interior (circuit de răcire) care este reglat de un relee la un debit de 3-10 l/min. Curențul anodic al tubului lucrează la 10-100 mA, iar filamentul de wolfram funcționează la 30-40 A și 8-12 V.

Radiația Roentgen iese în exteriorul tubului prin 1-4 ferestre speciale, construite din materiale puțin absorbante cum sînt: sticla Lindemann, mica sau sticla de beriliu. Aceste materiale absorb 5-50% din radiație, absorbția crescînd accentuat cu lungimea de undă, astfel în-cît radiațiile cu $\lambda > 4-5 \text{ \AA}$ practic nu mai părăsesc tubul. Unghiul de ieșire al radiației față de normala la axa longitudinală a tubului este de 3-6^o.

Ca tipuri constructive tuburile sînt:

- închise (vidate), cu durata de funcționare de 800 ore;
- deschise (legate la o pompă de vid) cu durata de funcționare practic nelimitată.

Există în folosință atît tuburi cu anticatod fix, cît și tuburi cu anticatod rotativ (cu mai multe focare).

Instalația în care este fixat tubul de raze X posedă și o aparatură anexă constituită din: stabilizator de tensiune, autotransformator, transformator de înaltă tensiune, redresor, instalație de răcire, filtre de monocromatizare, dispozitive de protecție ș.a.

Spectrele Roentgen

Spectrul continuu (de frînare)

Sub o anumită valoare a diferenței de potențial energia cinetică a electronilor se transformă în momentul ciocnirii cu materialul anticato-

dului în energie de radiație. Înșă, deoarece, la majoritatea ciocnirilor energia electronilor nu se transmite integral, ci treptat, în cantități mici, radiația generată nu va fi formată dintr-o singură lungime de undă, ci se va întinde peste un spectru continuu de lungimi de undă, numit spectru continuu, spectru de frinare sau radiație moale. În Fig. 16 este redat spectrul de frinare obținut într-un tub cu anticatod de W la valori variate ale diferenței de potențial.

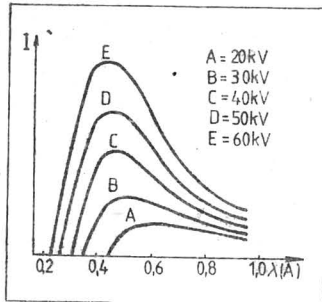


Fig. 16 - Spectrul continuu la un anticatod de wolfram pentru diferite tensiuni.

Spectrul caracteristic

Deasupra unei valori critice "sau de excitație" a diferenței de potențial peste spectrul continuu al elementului din anticatod se suprapune spectrul caracteristic care este format din câteva linii de intensitate foarte ridicată (Fig. 17). Aceste linii sînt grupate în

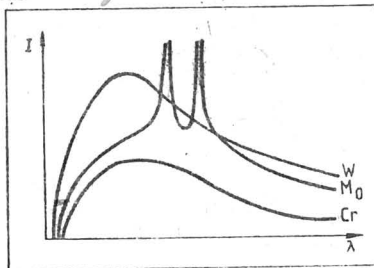


Fig. 17 - Spectrele de emisie ale elementelor W, Mo, și Cr la 35 KV; la Mo a apărut spectrul caracteristic.

serii notate K, L, M, N, ..., în ordinea lungimii de undă crescătoare.

Producerea radiației caracteristice are loc prin salturi electronice de pe un nivel pe altul și prin completarea locurilor vacante. Astfel radiația K_{α} corespunde saltului de pe nivelul L pe nivelul K, linia K_{β} unei treceri $M \rightarrow K$, linia K_{γ} unui salt $N \rightarrow K$, etc.

În practică se lucrează numai cu seria K și anume cu linia K_{α} . Radiația K_{β} este diminuată cu ajutorul unui filtru de monocromatizare dispus în dreptul ferestrelor tubului de raze X. Numărul de ordine al elementului folosit ca filtru trebuie să fie mai mic cu o unitate decât numărul de ordine al elementului din focarul anticatodului.

Spectrul de fluorescență

Nu numai fluxul electronic, dar chiar radiația Roentgen de mare intensitate poate să excite spectrul caracteristic al elementelor cu condiția ca radiația primară să aibă un λ_{\min} situată spre frecvențe mai mari decât linia cea mai scurtă (dură) din spectrul caracteristic al elementului iradiat. Radiația astfel excitată se numește radiație secundară sau de fluorescență și ea este utilizată la analiza mineralelor prin fluorescență de raze X.

III. FLUORESCENȚA DE RAZE X

Această metodă analitică a primit o consacrare definitivă în urma studiilor efectuate de Moseley și apoi de Barkala asupra emisiei razelor X caracteristice de către diferitele elemente chimice.

1. Principiul metodei

Dacă o cantă de raze X de energie $h\nu$ este proiectată asupra unui atom oarecare, care aflat într-un mineral, nu este influențat de legăturile chimice, atunci prin ionizarea atomului conduce la eliberarea unui electron din stratul intern K al acestuia. Un alt electron, dintr-un strat superior, de exemplu L, va ocupa locul vacant din stratul K, eliberându-se în acest transfer o cantă de energie $h\nu_1$, de radiații X caracteristice denumită K_{α} . Frecvența ν_1 a radiațiilor caracteristice K este dată de legea lui Moseley:

$$\lambda_1 = \frac{c}{\nu_1} \text{ sau, în numere de undă } \nu = A^2 (Z-B)^2$$

unde: Z - numărul de ordine al elementului, iar A și B - constante.
 Tranzițiile electronilor exteriori pe straturile K , L , M se fac atunci când numerele cuantice secundare ale orbitelor electronice se schimbă prin 1: dacă $s = 1$, $p = 2$, $d = 3$ sînt posibile tranziții din nivelul p al straturilor L sau M în nivelul s al stratului K ;

Probabilitatea tranzițiilor de pe o orbită cu energie superioară pe altele, de energie din ce în ce mai scăzută, se micșorează, obținându-se radiații caracteristice de intensități din ce în ce mai mici și cu lungimi de undă din ce în ce mai scurte: K_{α} , K_{β} , K_{γ} , L_{α} , L_{β} , etc.

De aici se pot extrage trei concluzii importante cu privire la principiul metodei prin fluorescență de raze X:

- datorită faptului că ionizarea se produce intern, cu radiații de energii mari, electronii de valență nu sînt supuși excitării, spectru de fluorescență nu se complică, iar legătura chimică se conservă;
- întrucît regulile de selecție limitează probabilitățile tranzițiilor liniile spectrale sînt puține și ușor decelabile;
- tranzițiile cu probabilitate mică dau linii spectrale de intensitate foarte scăzută, nedecelabile cu detectori uzuali, ceea ce simplifică spectrul de fluorescență.

Dacă materialul de analizat este iradiat cu o radiație continuă (Fig. 18) aceasta va fi transformată în radiație caracteristică de către

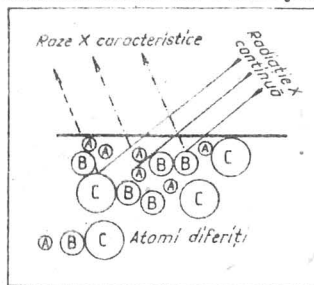


Fig. 18 - Excitarea atomilor A, B, C ai unui mineral

atomii A, B, C ai probei. La rîndul lor radiațiile caracteristice se pot reflecta pe electronii straturilor de atomi ai unui monocristal (cristal analizor) așezat sub un unghi de incidență θ față de direcția radiațiilor. Reflexia radiațiilor caracteristice se produce la unghiuri de reflexie θ bine stabilite de relația lui Bragg în funcție de lungimea de undă:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

d - fiind distanța reticulară a cristalului analizor

și n - ordinul de reflexie

Intrucît d este constant, posibilitatea efectuării analizelor elementare calitative ale mineralelor rezultă din măsurarea experimentului unghiurilor θ pentru radiațiile caracteristice diverse ale probei și din decelarea lungimilor de undă λ pentru elementele necunoscute al căror număr de ordine Z se deduce din legea lui Moseley.

Analiza cantitativă este posibilă deoarece un atom emite sub impulsul radiațiilor continue o singură cuantă cu λ bine stabilită, în timp ce N atomi identici vor emite N cuante. Deci intensitatea liniei spectrale depinde de concentrația atomilor în probă.

2. Descrierea aparatului

În principiu o instalație pentru analiza prin fluorescență de raze X se compune din patru module (Fig. 19).

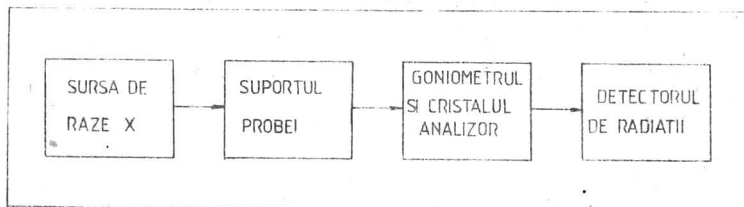


Fig. 19 - Lanțul constructiv al unui aparat de fluorescență de raze X.

2.1. Sursa de raze X excitatoare este formată dintr-un generator de curent continuu și un tub Roentgen de tipul celui descris anterior.

Suportul probei

Materialele minerale și petrografice analizate pot fi supuse excitării fie sub formă solidă (plăci șlefuite sau pulberi presate), fie sub formă lichidă (trecute în soluție). Pulberile și lichidele se introduc în cuve speciale alcătuite din aluminiu sau din material plastic. La probele pulverulente stratul superficial trebuie să fie echigra-nular pentru a evita absorbțiile necontrolabile care conduc la nerepro-ductibilitatea analizei. Pentru protecție suprafața supusă iradierii ($\approx 1 \text{ mm}^2$) este acoperită cu o peliculă subțire de material plastic per-fect transparent pentru razele X (de exemplu Mylar).

2.2. Goniometrul și cristalul analizor

Pentru focalizarea radiațiilor caracteristice emise de a-tomi probei și împrăștiate sub formă conică între probă și cristalul analizor sau între cristal și detector este instalat un sistem de fante (denumirea generică este de "fanta Soller"). Acesta este format din 10-12 plăcuțe de Pb așezate la distanță de 0,25 - 2,00 mm și având grosimea de 0,05 mm. Prin absorbția radiațiilor neparalele se pierde însă $\approx 25\%$ din energia radiațiilor caracteristice ale probei.

Goniometrul este format dintr-un cerc gradat (cercul Rowland) avînd în centru un dispozitiv de susținere a cristalului analizor. Pe cerc se mișcă un braț metalic cu o viteză unghiulară constantă care poartă detectorul de radiații. Viteza unghiulară a brațului este de două ori mai mare decît viteza cu care este rotit cristalul analizor.

Cristalul analizor, care are rolul de a separa radiațiile ca-racteristice primite de la probă, poate fi așezat în centrul cercului Rowland (Fig. 20) sau tangențial cu acesta (Fig. 21) cînd se utilizează cristale curbe. În ultimul caz, raza de curbură a cristalului este egală cu dublul razei cercului Rowland. Această curbă asigură focalizarea ener-

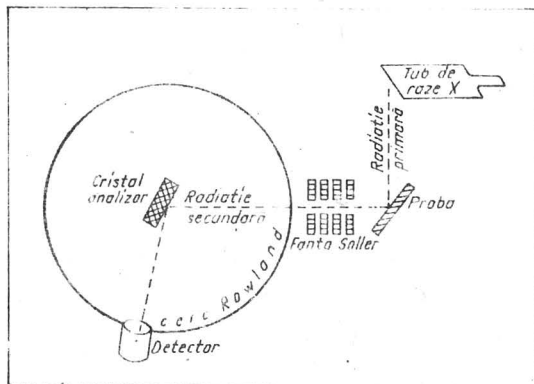


Fig. 20 - Principiul aparatului de fluorescență de raze X cu cristal analizor central

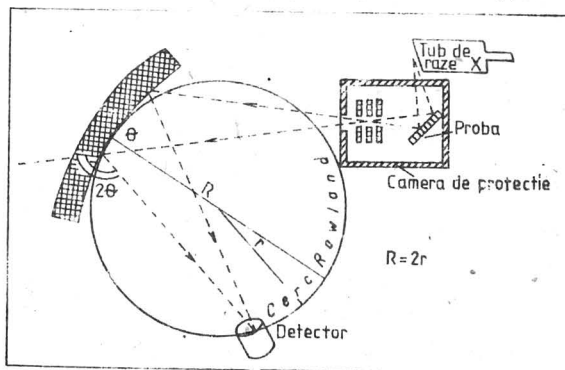


Fig. 21 - Principiul aparatului de fluorescență de raze X cu cristal analizor curb.

giei radiante într-un punct care să se afle pe cercul goniometric și să fie prinsă în totalitate de detector. Folosirea acestor cristale poate exclude prezența fantei Soller.

Intrucât sub acțiunea radiațiilor caracteristice primite de la proba excitată cristalul analizor are o fluorescență proprie, el

trebuie astfel ales încît elementele care îl compun să nu fie identice cu cele ale probei analizate. Deasemenea atunci cînd se analizează lungimi de undă mai mici de 3 \AA , cristalul analizor nu trebuie să conțină elemente cu $Z > 20$, deoarece radiația fluorescentă inițiată de radiațiile caracteristice ale probei în cristal va avea λ mare și va fi complet absorbită de aer. Dacă se analizează lungimi de undă mari în cristalul analizor pot exista și elemente cu $Z > 20$, dar anume acelea ale căror spectre L nu se suprapun regiunii spectrale a elementelor probei; în acest caz spectrele K ale cristalului analizor nu sînt excitate.

Alegerea celui mai bun cristal depinde de eficiența de reflexie a acestuia și de rezoluția lui față de lungimile de undă analizate. Eficiența maximă o au cristalele cu putere de reflexie mare așa cum sînt cele de: LiF, NaCl, cuarț, topaz.

2.3. Detectorul de radiații

În analiza mineralelor prin fluorescența de raze X se utilizează două tipuri de detectori: cu gaz și cu scintilație.

- Detectorii cu gaz sînt aceia la care cantitatea ionilor formați din gazul cu care sînt umpluți (Ar) constituie o măsură a energiei razelor X care pătrund în interiorul lor. În drumul spre anod al electronilor eliberați prin ionizarea gazului, aceștia ciocnesc alți atomi de gaz pe care îi ionizează - ceea ce constituie o amplificare a ionizării inițiale. În funcție de mărimea acestei ionizări secundare detectorii cu gaz sînt împărțiți în două categorii:

- detectori Geiger-Müller care au un grad mare de amplificare și în care se produc impulsuri independente de lungimea de undă a radiației (Fig. 22). La viteze de măsurare mici, pentru intensități joase, detectorul Geiger-Müller dă un impuls electric pentru fiecare

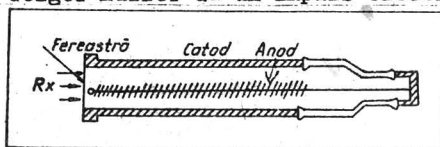


Fig. 22 - Contor Geiger-Müller

cuantă absorbită existînd o linearitate între energia cuantei și numărul de impulsuri;

- contoare proporționale care asigură proporționalitatea între cuanta absorbită și mărimea impulsului înregistrat. Acest lucru se realizează prin pătrunderea fascicolului de raze X printr-o fereastră laterală a contorului (Fig. 23) scurtând astfel

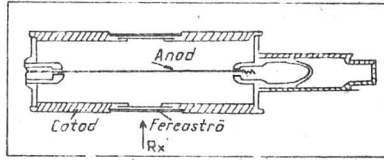


Fig. 23 - Contor proporțional

drumul de absorbție al cuantei. Astfel distribuția spațială a câmpului electric în jurul anodului axial este aceeași pentru toate cuantele absorbite. Descărcarea se menține pe o arie normală în jurul anodului, arie restrânsă în jurul cuantei absorbite. În felul acesta numai o mică porțiune din anod este afectată de stratul ionic ecranant, iar ceea ce rămâne liber din anod constituie o parte activă care poate detecta o a doua cantă de radiație X.

- Detectorii cu scintilație (Fig. 24) sînt formați dintr-un cristal de NaI activat cu Tl care prezintă o fluorescență puternică în

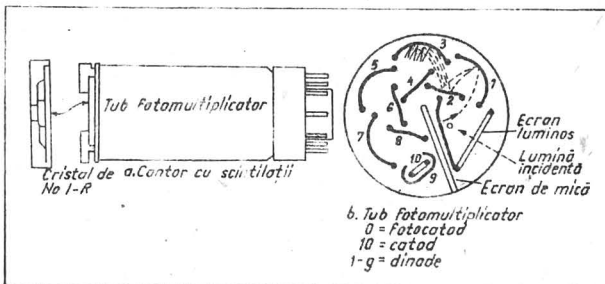


Fig. 24 - Detector de scintilație

spectrul vizibil sub acțiunea unei cuante de raze X. Lumina vizibilă este apoi convertită în impulsuri electrice de către un fotomultiplicator. Față de contorul proporțional care este cel mai indicat pentru scopuri analitice, detectorii cu scintilație au dezavantajul că prezintă un zgomot de fond mărit.

3. Metode de determinare a concentrației elementelor

Reprezentînd în esență o analiză chimică efectuată pe calea metodelor fizice, fluorescența de raze X are mai multe posibilități de determinare a concentrației elementelor într-o probă și anume:

- analiza directă a spectrelor;
- utilizarea standardelor interne sau externe;
- metode de lucru prin diluție.

3.1. Metoda analizei directe

Această metodă este aplicată direct probelor neprelucrate, astfel încît diferitele elemente care intră în matricea probelor afectează valoric intensitatea radiației de fluorescență a elementului de dozat. Prin aceasta evaluarea concentrației elementului în funcție de intensitatea liniilor spectrale devine insuficientă astfel încît se impune studiul relațiilor dintre intensitatea radiației de fluorescență și concentrația elementului prin numeroase determinări, empirice și fizice, care să conducă în final la reprezentarea curbelor I - C (intensitate-concentrație).

Pentru stabilirea relațiilor I-C se utilizează reprezentarea grafică a relației dintre valorile intensității măsurate și concentrațiile cunoscute ale elementului în probe etalon. Această reprezentare indică influența matricei asupra determinărilor unor elemente și evidențiază erorile de măsurare a intensităților și erorile de analiză chimică a probelor etalon.

3.2. Metodele care utilizează standarde

După modul utilizării lor standardele sînt interne și externe.

Standardele externe sînt probele folosite în operațiile de etalonare și analiză care au aceeași compoziție, structură, suprafață și/sau mărime cu proba de analizat. Cunoșcîndu-se concentrația C_s a elementului de determinat în proba standard, precum și intensitățile de fluorescență, I_p și I_s ale aceluiași element în proba de analizat și în

standard se poate determina concentrația C_p a elementului astfel:

$$\frac{I_p}{I_s} = \frac{C_p}{C_s} \quad C_p = \frac{I_p C_s}{I_s}$$

Această metodă se aplică în special la concentrații mici ale elementului, când influențele matricei pot fi eliminate. La concentrații mari metoda se poate aplica folosind o serie de curbe de corecție și etalonare.

Standardele interne reprezintă un adaos (în cantitate precisă) din elementul de analizat, sau chiar unul străin, în proba analizată. Amestecul de probă și adaos se omogenizează și apoi se determină intensitatea radiației de fluorescență a produselor cu și fără adaos. Metoda este utilizată de obicei pentru determinarea elementelor cu concentrație scăzută în probă ($< 5\%$).

3.3. Metodele care utilizează diluția

Aceste metode servesc în analiza spectrului Roentgen în următoarele variante:

- adaosul în cantități mari a unui absorbant slab al probei;
- adaosul în cantități mici a unui absorbant puternic al probei;
- diluția probelor de analizat în prezența unui material inert.

4. Aplicarea metodei fluorescenței de raze X la studiul mineralelor.

Rezultatul final al analizelor prin fluorescența de raze X al mineralelor constă în obținerea datelor calitative și cantitative ale participării diferitelor elemente chimice la alcătuirea unei probe. Interpretarea rezultatelor poate să varieze de la caz la caz, în funcție de scopul urmărit: redarea raporturilor intercatonice, calculul stoichiometric al formulelor unor minerale (pentru probe monominerale), urmărirea ecartului de variație al unor cationi în profile, etc.

Metoda se aplică cu succes atât la determinarea componentelor majori, cât și a celor minori din probele geologice. Astfel prin această

metodă a fost descoperit H_γ în cristalele de zircon din Norvegia de către von Hevesy. Tot cu ajutorul acestei metode au fost studiate:

- Nb și Tl în minerale conținând pământuri rare și în bauzite;
- prezența Fe în pirofilit;
- variația cantității de Fe și Mn în henblende;
- acumularea Cs și Rb în mize, beril, feldspati ș.a.

5. Aprecierea generală a metodei

Ca orice metodă analitică fluorescența de raze X prezintă atât avantaje cât și dezavantaje. Principalele avantaje pe care le oferă sînt următoarele:

- are un domeniu larg de aplicabilitate: se pot analiza monominerale, roci, mineruri, cărbuni, petrol și ape minerale;
- pregătirea probei pentru analiză este simplă, iar proba poate fi expusă în stare solidă sau lichidă;
- dimensiunile și forma probei pot fi diferite de la filme extrem de subțiri pînă la eșantioane masive. Materialul analitic poate fi depus pe suporturi diferite: hîrtie de film, peliculă Mylar, celuloză, rășină, etc.
- condițiile de lucru pot fi dirijate prin variația T și P și a atmosferei de lucru, pot fi executate determinări și în condiții dinamice;
- analiza are caracter nedistructiv pentru probă;
- permite determinarea unor elemente într-o gamă largă de concentrații de la 0,0001% pînă la 100%;
- precizia, acuratețea și sensibilitatea sînt bune. Coeficientul de absorbție influențează însă invers proporțional sensibilitatea;
- spectrul obținut se interpretează foarte ușor;
- metoda este foarte rapidă: analiza propriu zisă durează 20-30 secunde, iar celelalte etape ale analizei sînt deasemenea scurte;
- metoda se pretează foarte bine la automatizare, în prezent aparatele multicanal efectuînd simultan analiza a 5-9 elemente;

- aparatele moderne sînt dotate cu un calculator astfel încît rezultatele sînt date direct în concentrații;
- metoda se aplică pentru determinarea elementelor cu Z cuprins între 13 (Al) și 92 (U).

Principalele dezavantaje ale metodei constau în următoarele:

- nu pot fi analizate elementele cu $Z < 9$, iar determinarea elementelor cu $Z \in [61, 92]$ necesită tensiuni ridicate pentru care sînt greu de găsit generatoare de raze X;
- metoda solicită măsuri drastice de protecția muncii ca dealtfel toate analizele efectuate cu raze X.

IV. DIFRACTOMETRIA DE RAZE X

Utilizarea razelor X în studiul difractometric al mineralelor se bazează pe faptul că lungimea de undă a acestor radiații este de același ordin de mărime cu distanțele dintre nodurile rețelelor cristaline. În această sens experiența fundamentală a fost efectuată de către Max von Laue în colaborare cu Friedrich și Knipping, experiență dezvoltată de către Wulff și Bragg. Studiul poate fi efectuat prin înregistrarea efectelor de difracție ale razelor X prin rețele cristaline. Proiectînd un fascicol de raze X asupra unei astfel de structuri reticulare se poate obține fenomenul de difracție numai dacă efectul individual de difracție al tuturor atomilor rețelei se însumează, astfel încît undele difractate să interfereze pozitiv. Aceasta înseamnă că apariția efectului de difracție într-o rețea tridimensională are loc prin satisfacerea legii lui Bragg.

Dacă diferența de drum între undele difractate de doi atomi învecinați este numai cu puțin diferită de o lungime de undă întregă, această diferență se amplifică, ajungînd după un număr oarecare de atomi la o completă întoarcere a fazei, deci la o interferență negativă. Prin aceasta se înțelege că difracția razelor X prin cristale nu este un fenomen continuu, cum ar fi în mediile izotrope, ci unul discontinuu, care

se produce numai în anumite direcții. Aceste direcții sînt determinate de distanțele dintre particulele identice din rețeaua mineralelor, adică de mărimea celulei elementare. Se subînțelege deci că studiul difracto-metric este posibil numai pe mineralele cristalizate, el conducînd la determinarea dimensiunilor fundamentale ale rețelei respective. Acest studiu permite atât determinarea calitativă (identificarea mineralelor), cît și cantitative (determinarea procentelor de participare ale unui mineral într-o rocă).

Există mai multe tipuri de analize efectuate prin difracția razelor X. În funcție de natura radiației folosite separăm:

- metode cu radiații policromatice (Laue);
- metode cu radiație monocromatică (Schiebold, Weissenberg,

Debye-Scherrer, Bragg-Brentano).

În funcție de caracterul probei analizate separăm următoarele tipuri:

- metode cu monocristal (Laue, Schiebold, Weissenberg);
- metode cu pulberi cristaline (Debye-Scherrer, Bragg-Brentano).

Avînd în vedere faptul că în natură mineralele se găsesc de cele mai multe ori, în dimensiuni mici, în probe poliminerale și avînd în vedere avantajele tehnice cucerite dealungul anilor metoda de lucru cea mai des utilizată este metoda difractivă Bragg-Brentano.

1. Principiul metodei

Proba pulverulentă, cu dimensiuni ale granulelor $\approx 30-40 \mu$ prezintă o infinitate de fragmente de cristale dispuse în toate pozițiile din spațiu, astfel încît diferitele familii de plane reticulare paralele apar în toate pozițiile posibile față de radiația Roentgen incidentă. Procedul Bragg-Brentano urmărește concentrarea (focalizarea) într-un singur punct a radiațiilor difractate, astfel încît luniile înregistrate să aibă o intensitate ridicată. Principiul focalizării este ilustrat în Fig. 25 care explicitează că dacă la un fascicul primar divergent de raze X radiațiile reflectate de diferite puncte ale suprafeței unui preparat pulverulent plan se intersectează într-un punct, atunci punctul

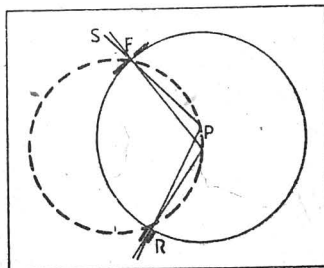


Fig. 25 - Principiul metodei difractometrice Bragg-Brentano: S - sursa de radiație; P - preparat; F - fanta de intrare; R - reflex concentrat.

de intersecție, fanta de intrare a radiației și suprafața de reflexie se găsesc pe circumferința aceluiași cerc.

2. Descrierea aparatului

În componența unui difractometru de tip Bragg-Brentano, intră un aparat de raze X cu tuburi având diferite elemente în focarul anticatodului, filtre adecvate, un goniometru orizontal prevăzut cu conțor Geiger-Müller, un dispozitiv de înregistrare a intensității impulsurilor, un dispozitiv de marcarea a unghiurilor. Acestea piese principale li se adaugă dispozitive anexă, cum sînt suportul probei, releul de debit pentru circuitul apei, instalații de protecție împotriva razelor X ș.a.

Pulbera cristalină se aplică pe o placă plană fixată pe un suport rotativ cu viteză unghiulară de $2^\circ/\text{min}$ - $1^\circ/\text{min}$, iar radiația divergentă trece prin fanta F ajungînd pe suprafață preparatului. Această fantă are axul longitudinal paralel cu axa de rotație a probei.

Goniometrul orizontal prevăzut cu un conțor Geiger-Müller, este alcătuit dintr-un disc rotativ gradat cu ax central pentru suportul probei. El mai posedă un braț fix cu diafragma de intrare a radiațiilor și un braț mobil purtător al conțorului Geiger-Müller care se rotește cu o viteză unghiulară dublă față de viteza de rotire a suportului probei. În felul acesta condiția de focalizare este permanent îndeplinită, iar pentru unghiuri θ° caracteristice dispozitivul electronic de înregistrare primește impulsuri în domeniul $0,18-600 \cdot 10^3$ imp/min.

3. Prepararea probelor

In funcție de natura materialului analitic ca și de scopul urmărit probele sînt pregătite în diferite maniere pentru expunerea la aparat. Probele alcătuite din minerale larg cristalizate (cuart, feldspati, calcit, proxenii, amfiboli, etc.) sînt mojarate în mojar de agat pînă la dimensiunea optimă de 30-40 μ . Experiența a demonstrat că la dimensiuni mai mari ale granulelor apare un efect de dispersie a radiației difractate în timp ce la dimensiuni mai mici are loc distrugerea structurii reticulare a mineralelor și se înregistrează un efect de amorfizare (obținerea unor benzi largi, aplatizate, cu poziție incertă a picurilor).

După mojarare pulbera cristalină este obligată să adere pe o plăcuță de sticlă prin intermediul unui material amorf (balsam de Canada) sau este presată într-o matriță de material plastic.

Dacă este cazul probele minerale pot fi supuse unor spălări și tratamente chimice pentru îndepărtarea materialelor secundare (oxizi, hidroxizi, săruri solubile). Tratamentele se realizează cu acizi, amestecuri de acizi, apă distilată sau soluții bazice dozate la concentrații care să nu distrugă rețeaua reticulară a mineralului cercetat.

Tratamente speciale sînt aplicate probelor de minerale argiloase, care avînd o structură reticulară asemănătoare dau linii de difracție cu poziție și intensitate identice, cel puțin pentru reflexele bazale de ordin secund. Pentru departajarea acestora sînt utilizate saturările în diferiți cationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), tratările cu lichide organice polare (glicerol, etilen glicol), atacul cu acizi (HCl diluat), tratamente termice (300, 550°C după saturarea cu K^+ sau alți cationi).

Din probele pulverulente se pot obține și preparate orientate, cu scopul de a mari intensitatea liniilor de difracție și de a micșora lărgimea benzilor. Aceasta este posibil prin realizarea unor suspensii din materialul analitic într-un lichid cu tensiune mare de vapori. Prin evaporarea lichidului pulbera cristalină rămîne orientată pe plăcuțe de sticlă pe care s-a picurat suspensia.

4. Inregistrarea și măsurarea spectrelor

În metoda difractometrică Bragg-Brentano spectrele de difracție sînt obținute direct la un instrument de înregistrare și ele reprezintă o diagramă binară care are în abscisă valorile unghiulare θ , iar în ordonată intensitatea liniilor (vîrfurilor, picurilor) din spectru. Aceste vîrfuri reprezintă impulsurile contorului Geiger-Müller, amplificate și înregistrate la dispozitivul electronic. Pe spectru fiecărui vîrf de maxim îi corespunde un unghi θ caracteristic, legat prin relația lui Bragg de o familie de plane reticulare cu echi-distanța $d = n\lambda/2 \sin \theta$.

În practica curentă determinarea valorilor d pentru fiecare plan reticular se rezumă la extragerea lor din tabele usuale care redau rezultatele ecuației lui Bragg pentru toate valorile θ obținute la tuburi de raze X cu anticatodozi de Cu, Co, Cr, Mo, Ag, Ni ș.a.

5. Surse de erori

Ca orice metodă analitică, difractometria de raze X prin metoda Bragg-Brentano nu este lipsită de posibilitatea apariției unor erori care sînt legate de condițiile de lucru. Dintre acestea cele mai importante sînt: montarea excentrică a probei, viteza prea mare de rotație a contorului sau variația vitezei de rotire a acestuia în timpul analizei, divergența fascicolului de raze X, constanta de timp a aparatului de înregistrat.

O parte din aceste erori pot fi depistate și chiar evitate prin etalonări succesive ale aparatului.

Astfel se poate utiliza un etalon intern (o substanță cu un spectru simplu, și bine cunoscut) care se mixează cu proba de analizat. Dacă apar diferențe între poziția măsurată a maximelor de difracție a etalonului, de exemplu CaF_2 , și cele din literatura de specialitate se aplică corecția corespunzătoare pentru tot spectru.

Deasemenea mai pot fi utilizate etaloanele externe care sînt de obicei plăcuțe de Al pur, care așezate în locul probei oferă două reflexe foarte puternice la unghiuri θ cunoscute. Dacă apar diferențe

între valoarea maximelor de difracție ale Al din etalon și cele redată de literatură, se aplică probelor corecția corespunzătoare.

6. Interpretarea rezultatelor

Analizele difractometrice de raze X permit atât interpretări calitative cât și dozări ale mineralelor participante la alcătuirea unei probe.

6.1. Analiza calitativă se bazează pe calcularea (citirea din tabele în funcție de valorile θ) a distanțelor d pentru toate maximele de difracție apărute în spectrul unei probe. După identificarea acestor valori urmează compararea lor cu valorile d din literatura de specialitate. Pentru identificarea mineralelor se iau în considerare atât valorile lui d , fiecare corespunzând unui reflex hkl sau hk, cât și intensitățile (I) acestor reflexe apreciate în ordonata diagramelor. Pentru compararea datelor măsurate, d și I , pe difractograme cel mai indicat este să se utilizeze cartoteca americană A.S.T.M. (American Society for Testing Minerals) sau catalogul Hanawald. Este recomandabil însă ca fiecare laborator de analize să posede un set propriu de difractograme etalon obținute pe mineralele pure (etalon). În anexa 31 sînt redată caracteristicile difractometrice ale unor minerale comune.

Analizele cantitative se bazează pe relația care există între intensitatea unei anumite linii din spectrul unui amestec de faze și concentrația componentei căreia îi aparține această linie.

$$I_i = \frac{K_i f_i}{\mu} \quad \text{în care:}$$

I_i - intensitatea unei linii a componentei i ;

K_i - coeficient care depinde de natura componentei i și de condițiile de lucru;

f_i - fracțiunea de volum a componentei i ;

μ - coeficientul liniar de absorbție a amestecului.

Acest lucru se traduce prin faptul că intensitatea unui maximum de difracție este direct proporțională cu numărul de plane reticulare, respectiv cu procentul de mineral, care a determinat difracția.

ANEXA 31

CARACTERISTICILE DIFRACTOMETRICE DE RAZE X (d și I)

ALE UNOR MINERALE

Legenda notațiilor: valorile "d" sînt date în angstromi;
valorile intensităților apreciate în
ecartul 0-100 sînt trecute în paranteză.

SULFURI

Galena: 3,790(20); 3,442(90); 3,283(30); 2,965(100); 2,311(20);
2,093(100); 1,966(30); 1,883(10); 1,780(90); 1,707(80);
1,480(50); 1,461(30); 1,359(60); 1,324(10); 1,253(10);
1,209(80); 1,141(70).

OXIZI SI HIDROXIZI

Quart: 4,69(20); 4,24(50); 3,68(50); 3,34(100); 2,70(20);
2,51(20); 2,45(50); 2,341(20); 2,280(50); 2,231(40);
2,176(10); 2,123(50); 2,000(40); 1,975(40); 1,831(90);
1,696(30); 1,668(50); 1,656(20); 1,539(90); 1,521(20);
1,512(30); 1,450(40); 1,416(20); 1,380(80); 1,372(90);

Cristobalit: 4,03(100); 3,13(60); 2,834(70); 2,481(80); 2,461(40);
2,112(50); 2,015(50); 1,924(60); 1,867(60); 1,754(20);
1,726(40); 1,687(60); 1,630(20); 1,608(60); 1,597(40);
1,567(40); 1,530(60); 1,4916(60); 1,4284(50); 1,4168(40).

Piroluzit 3,422(10); 3,118(100); 2,644(10); 2,404(90); 1,324(10);
2,202(20); 2,108(70); 1,954(40); 1,786(20); 1,712(10);
1,622(100); 1,555(80); 1,434(60); 1,393(30); 1,308(20);
1,302(80).

Diaspor 4,690(20); 4,399(20); 3,988(60); 3,249(10); 2,823(10);
2,554(60); 2,350(20); 2,313(60); 2,130(80); 2,072(80);
1,887(10); 1,792(20); 1,771(10); 1,707(40); 1,673(20);
1,630(100); 1,605(30); 1,567(20); 1,517(20); 1,477(80);
1,426(30); 1,400(30); 1,372(60).

Gibbsit 5,40(60); 4,90(100); 4,41(80); 3,70(20); 3,35(60);
3,18(40); 2,73(40); 2,66(40); 2,48(70); 2,40(70);
2,28(60); 2,18(60); 2,07(70); 1,99(60); 1,93(60);
1,88(20); 1,81(60); 1,76(60); 1,70(60); 1,65(40);
1,60(40); 1,566(40); 1,504(20); 1,472(60); 1,443(50);
1,413(60).

CARBONATI

Calcit 3,849(20); 3,339(40); 3,029(100); 2,748(10); 2,490(50);
2,277(60); 2,088(70); 1,912(80); 1,869(90); 1,766(10);
1,671(10); 1,626(20); 1,601(60); 1,520(60); 1,473(30);
1,305(50).

Dolomit 4,46(10); 4,10(30); 3,683(20); 3,174(30); 2,883(100);
2,664(20); 2,531(10); 2,461(10); 2,402(20); 2,229(10);
2,191(50); 2,062(20); 2,015(40); 1,841(10); 1,785(60);
1,768(30); 1,564(10); 1,543(30); 1,464(20); 1,433(30);

Siderit 3,58(60); 2,785(100); 2,556(10); 2,340(50); 2,127(60);
1,959(60); 1,791(50); 1,728(80); 1,524(20); 1,502(60);
1,422(50); 1,392(40).

Magnetit 3,53(20); 2,737(100); 2,500(50); 2,316(40); 2,101(90);
1,935(60); 1,871(20); 1,766(20); 1,697(100); 1,549(5);
1,503(30); 1,485(50); 1,470(10); 1,404(50); 1,367(10);
1,352(60); 1,336(70).

SULFATI SI FOSFATI

Gips 4,77(20); 4,35(80); 3,815(50); 3,388(40); 3,175(10);
3,074(100); 2,895(70); 2,790(10); 2,690(80); 2,608(20);

2,494(10); 2,446(10); 2,294(30); 2,213(60); 2,145(10);
 2,075(90); 1,993(10); 1,951(10); 1,890(90); 1,807(80);
 1,774(80); 1,659(20); 1,616(50).

Baritina 3,974(10); 3,819(20); 3,588(30); 3,456(60); 3,330(50);
 3,058(70); 2,843(50); 2,725(50); 2,470(10); 2,322(60);
 2,202(50); 2,106(100); 2,048(20); 1,922(10); 1,847(40);
 1,745(40); 1,669(40).

Clorapatit 3,922(10); 3,426(30); 3,077(20); 2,764(100); 2,643(30);
 2,548(20); 2,308(40); 2,164(10); 2,046(10); 1,954(60);
 1,905(30); 1,840(60); 1,809(30); 1,767(20); 1,692(30);
 1,612(10).

SILICATI

Muscovit 10,03(100); 5,02(50); 4,52(70); 3,89(30); 3,71(40);
 3,505(50); 3,342(90); 3,204(40); 3,095(60); 2,862(70);
 2,783(50); 2,568(100); 2,471(20); 2,374(70); 2,250(20);
 2,186(30); 2,126(70); 2,056(10); 1,987(80); 1,944(10);
 1,868(20); 1,810(10); 1,728(10); 1,647(80); 1,596(30);
 1,555(40); 1,519(40); 1,498(100);

Biotit 10,0(100); 4,60(30); 4,23(20); 3,70(5); 3,53(5);
 3,34(100); 3,02(5); 2,80(5); 2,73(20); 2,63(80); 2,51(30);
 2,44(60); 2,31(10); 2,27(20); 2,23(10); 2,175(40);
 2,119(0,5); 2,002(40); 1,909(20); 1,860(10); 1,810(20);
 1,741(10); 1,716(20); 1,672(60); 1,541(80); 1,524(20);
 1,501(10).

Sericit 9,96(100); 4,97(80); 4,47(100); 4,30(20); 4,11(40);
 3,95(20); 3,87(60); 3,75(80); 3,44(80); 3,32(100);
 3,22(80); 2,99(80); 2,85(60); 2,77(60); 2,58(40);
 2,56(100); 2,50(20); 2,45(40); 2,38(60); 2,235(40);
 2,185(40); 2,13(60); 2,06(20); 1,991(60); 1,95(40);
 1,66(40); 1,64(60); 1,60(20); 1,50(80).

- Caolinit** 7,15(100); 4,45(40); 4,35(60); 4,17(60); 4,12(30);
 3,845(40); 3,74(20); 3,573(100); 3,372(40); 3,144(30);
 3,097(30); 2,753(30); 2,558(60); 2,526(40); 2,491(80);
 2,379(60); 2,338(90); 2,288(80); 2,247(20); 2,186(30);
 2,131(30); 2,061(20); 1,989(60); 1,939(40); 1,896(30);
 1,869(20); 1,839(40); 1,809(20); 1,781(40); 1,707(20);
 1,685(20); 1,662(70); 1,619(60); 1,584(40); 1,542(50);
 1,489(60).
- Halloysit (10 Å)** 10,1(100); 4,46(80); 3,40(50); 2,56(50); 2,37(30);
 2,23(30); 1,67(30); 1,48(50); 1,28(10); 1,23(10).
- Illit** 9,98(80); 4,97(60); 4,46(100); 4,29(40); 4,11(40);
 3,88(60); 3,65(50); 3,36(100); 3,10(50); 2,86(60);
 2,37(100); 2,45(50); 2,39(60); 2,24(50); 2,14(60);
 1,992(60); 1,94(40); 1,650(60); 1,500(80); 1,345(50).
- Montmorillonit** 14,0(100); 5,0(20); 4,41(100); 4,26(10); 3,09(60);
 2,80(30); 2,51(80); 2,33(30); 1,98(20); 1,84(20);
 1,65(60); 1,49(80); 1,28(30); 1,11(5).
- Albit** 4,58(10); 4,11(60); 3,81(20); 3,70(30); 3,55(50);
 3,40(10); 3,21(100); 2,955(60); 2,862(20); 2,641(20);
 2,554(40); 2,446(40); 2,396(20); 2,311(40); 2,177(10);
 2,116(40); 2,080(30); 2,013(40); 1,974(30); 1,887(50);
 1,846(30); 1,821(50); 1,799(10); 1,777(40); 1,745(30);
 1,714(40); 1,663(30); 1,581(20); 1,567(20); 1,528(30);
 1,500(40).
- Oligoclas** 6,4(50); 4,5(40); 4,07(80); 3,67(80); 3,47(60);
 3,18(100); 2,90(60); 2,80(40); 2,67(20); 2,59(40);
 2,52(60); 2,43(50); 2,37(40); 2,29(50); 2,16(20);
 2,10(60); 2,07(40); 2,01(40); 1,90(20); 1,87(50);
 1,83(60); 1,81(60); 1,77(50); 1,74(40); 1,70(40);
- Anortit** 4,08(30); 3,80(30); 3,63(20); 3,53(20); 3,37(20);
 3,26(10); 3,20(100); 3,15(20); 2,948(40); 2,832(40);

2,648(20); 2,509(60); 2,135(60); 2,097(30); 2,021(30);
 1,926(30); 1,877(20); 1,836(50); 1,797(40); 1,762(50);
 1,714(20); 1,626(30); 1,532(20); 1,480(40).

Mordenit

8,25(100); 6,47(70); 5,72(60); 4,48(80); 3,87(90);
 3,84(50); 3,43(40); 3,35(80); 3,18(50); 2,85(20); 2,67(20);
 2,55(30); 2,50(30); 2,03(20).

Natrolit

6,7(100); 5,8(100); 4,7(60); 4,41(80); 4,10(70);
 3,24(40); 3,17(80); 3,05(40); 2,99(60); 2,90(80);
 2,82(100); 2,61(40); 2,55(60); 2,46(20); 2,43(80);
 2,42(80); 2,31(60); 2,28(40); 2,24(40); 2,17(70);.

Ceea ce se impune ca o operație preliminară și obligatorie în analizele cantitative este însă alegerea unui maxim de difracție caracteristic pentru un mineral, în sensul că valoarea sa d să nu fie identică cu aceeași valoare d_n a altui mineral. Deci trebuiesc alese reflexe de diagnostic pentru fiecare mineral în parte.

7. Aprecierea generală a metodei

Analiza prin difracțometria de raze X este metoda cel mai mult întrebuințată atât pentru identificarea mineralelor dintr-o probă cît și pentru dozarea lor. Afirmatia se bazează pe faptul că ea asigură cea mai mare șansă de reușită a acestor operațiuni, ceea ce reprezintă primul și cel mai mare avantaj al metodei. Alte avantaje importante ale metodei sînt:

- asigură descifrarea completă a structurii reticulare a mineralelor;
- dă indicații asupra ocupării prin cationi a pozițiilor structurale (de exemplu la mineralele argiloase);
- analiza este nedistructivă;
- cantitatea de material folosită este foarte mică (0,2-0,5 g);
- timpul de expunere la aparat este relativ scurt (0,5-1 oră), iar timpul de preparare al produselor netratate este deosebit de scurt;
- asigură studiul structurilor minerale interstratificate, ceea ce este dificil sau imposibil prin alte metode;
- analiza poate fi executată în condiții static-izoterme sau prin creșterea constantă a temperaturii.

Principalele dezavantaje sînt reprezentate prin:

- metoda este aplicabilă numai la studiul mineralelor cristalizate;
- lucrul cu radiații Roentgen solicită măsuri speciale de protecția muncii care să asigure o iradiere cît mai mică a personalului și o diminuare a ionizării atmosferei.

TABELE DE CORELARE 2 θ - d
PENTRU RADIATIA CuK α

	2°	37	18,642	76	16,009
		38	18,564	77	15,952
00	22,089	39	18,486	78	15,894
01	21,979	40	18,409	79	15,837
02	21,870	41	18,333	80	15,781
03	21,763	42	18,257	81	15,725
04	21,656	43	18,182	82	15,669
05	21,550	44	18,108	83	15,614
06	21,446	45	18,034	84	15,559
07	21,342	46	17,960	85	15,504
08	21,240	47	17,888	86	15,450
09	21,138	48	17,816	87	15,396
10	21,038	49	17,744	88	15,343
11	20,938	50	17,673	89	15,290
12	20,839	51	17,603	90	15,237
13	20,741	52	17,533	91	15,185
14	20,644	53	17,464	92	15,133
15	20,548	54	17,395	93	15,081
16	20,453	55	17,327	94	15,030
17	20,359	56	17,259	95	14,979
18	20,266	57	17,192	96	14,929
19	20,173	58	17,125	97	14,878
20	20,082	59	17,059	98	14,829
21	19,991	60	16,994	99	14,779
22	19,901	61	16,929		
23	19,812	62	16,864	3°	
24	19,723	63	16,800		
25	19,636	64	16,738	00	14,729
26	19,549	65	16,673	01	14,681
27	19,463	66	16,611	02	14,632
28	19,378	67	16,549	03	14,584
29	19,293	68	16,487	04	14,536
30	19,209	69	16,426	05	14,488
31	19,126	70	16,365	06	14,441
32	19,044	71	16,305	07	14,394
33	18,962	72	16,245	08	14,347
34	18,881	73	16,185	09	14,301
35	18,800	74	16,126	10	14,255
36	18,721	75	16,068	11	14,209

12	14,164	67	12,043	19	10,551
13	14,118	68	12,011	20	10,526
14	14,074	69	11,978	21	10,501
15	14,029	70	11,946	22	10,476
16	13,985	71	11,914	23	10,451
17	13,940	72	11,882	24	10,427
18	13,897	73	11,850	25	10,402
19	13,853	74	11,818	26	10,378
20	13,810	75	11,787	27	10,354
21	13,767	76	11,755	28	10,329
22	13,724	77	11,724	29	10,305
23	13,682	78	11,693	30	10,281
24	13,640	79	11,663	31	10,258
25	13,598	80	11,632	32	10,234
26	13,556	81	11,601	33	10,210
27	13,515	82	11,571	34	10,187
28	13,474	83	11,541	35	10,163
29	13,433	84	11,511	36	10,140
30	13,392	85	11,481	37	10,117
31	13,352	86	11,451	38	10,094
32	13,311	87	11,422	39	10,071
33	13,271	88	11,392	40	10,048
34	13,232	89	11,363	41	10,025
35	13,192	90	11,334	42	10,003
36	13,153	91	11,305	43	9,980
37	13,114	92	11,276	44	9,958
38	13,075	93	11,248	45	9,935
39	13,037	94	11,219	46	9,913
40	12,998	95	11,191	47	9,891
41	12,960	96	11,163	48	9,869
42	12,922	97	11,134	49	9,847
43	12,885	98	11,107	50	9,825
44	12,847	99	11,079	51	9,804
45	12,810			52	9,782
46	12,773			53	9,760
47	12,737			54	9,739
48	12,700			55	9,717
49	12,664	00	11,051	56	9,696
50	12,628	01	11,023	57	9,675
51	12,591	02	10,996	58	9,654
52	12,556	03	10,969	59	9,633
53	12,520	04	10,942	60	9,612
54	12,485	05	10,915	61	9,591
55	12,450	06	10,888	62	9,571
56	12,415	07	10,861	63	9,550
57	12,380	08	10,835	64	9,530
58	12,346	09	10,808	65	9,509
59	12,311	10	10,782	66	9,489
60	12,277	11	10,756	67	9,468
61	12,243	12	10,730	68	9,448
62	12,209	13	10,704	69	9,428
63	12,176	14	10,678	70	9,408
64	12,142	15	10,652	71	9,388
65	12,109	16	10,627	72	9,368
66	12,076	17	10,601	73	9,349
		18	10,576		

74	9,329	26	8,409	81	7,615
75	9,309	27	8,393	82	7,602
76	9,290	28	8,377	83	7,589
77	9,270	29	8,361	84	7,576
78	9,251	30	8,345	85	7,563
79	9,232	31	8,330	86	7,550
80	9,213	32	8,314	87	7,538
81	9,194	33	8,299	88	7,525
82	9,175	34	8,283	89	7,512
83	9,156	35	8,268	90	7,499
84	9,137	36	8,252	91	7,487
85	9,118	37	8,237	92	7,474
86	9,099	38	8,222	93	7,462
87	9,081	39	8,207	94	7,449
88	9,062	40	8,191	95	7,437
89	9,043	41	8,176	96	7,424
90	9,025	42	8,161	97	7,412
91	9,007	43	8,146	98	7,399
92	8,988	44	8,131	99	7,387
93	8,970	45	8,117		
94	8,952	46	8,102		
95	8,934	47	8,087		
96	8,916	48	8,072	00	7,375
97	8,898	49	8,058	01	7,363
98	8,880	50	8,043	02	7,351
99	8,863	51	8,028	03	7,338
		52	8,014	04	7,326
		53	7,999	05	7,314
		54	7,985	06	7,302
		55	7,971	07	7,290
		56	7,956	08	7,278
		57	7,942	09	7,266
		58	7,928	10	7,254
		59	7,914	11	7,243
		60	7,900	12	7,231
		61	7,886	13	7,219
		62	7,872	14	7,207
		63	7,858	15	7,196
		64	7,844	16	7,184
		65	7,830	17	7,172
		66	7,816	18	7,161
		67	7,803	19	7,149
		68	7,789	20	7,138
		69	7,775	21	7,126
		70	7,762	22	7,115
		71	7,748	23	7,104
		72	7,735	24	7,092
		73	7,721	25	7,081
		74	7,708	26	7,070
		75	7,694	27	7,059
		76	7,681	28	7,047
		77	7,668	29	7,036
		78	7,655	30	7,025
		79	7,641	31	7,014
		80	7,628	32	7,003
				33	6,992

5^a6^o

34	6,981	89	6,426	41	5,977
35	6,970	90	6,417	42	5,969
36	6,959	91	6,408	43	5,961
37	6,948	92	6,398	44	5,953
38	6,937	93	6,389	45	5,945
39	6,927	94	6,380	46	5,937
40	6,916	95	6,371	47	5,930
41	6,905	96	6,362	48	5,922
42	6,894	97	6,353	49	5,914
43	6,883	98	6,344	50	5,906
44	6,873	99	6,335	51	5,898
45	6,862			52	5,890
46	6,852		7°	53	5,883
47	6,841			54	5,875
48	6,830	00	6,326	55	5,867
49	6,820	01	6,317	56	5,859
50	6,810	02	6,308	57	5,852
51	6,799	03	6,299	58	5,844
52	6,789	04	6,290	59	5,836
53	6,779	05	6,281	60	5,829
54	6,768	06	6,272	61	5,821
55	6,758	07	6,263	62	5,814
56	6,748	08	6,254	63	5,806
57	6,738	09	6,246	64	5,798
58	6,727	10	6,237	65	5,791
59	6,717	11	6,228	66	5,783
60	6,707	12	6,219	67	5,776
61	6,697	13	6,211	68	5,768
62	6,687	14	6,202	69	5,761
63	6,677	15	6,193	70	5,753
64	6,667	16	6,185	71	5,746
65	6,657	17	6,176	72	5,739
66	6,647	18	6,168	73	5,731
67	6,637	19	6,159	74	5,724
68	6,627	20	6,151	75	5,717
69	6,617	21	6,142	76	5,709
70	6,607	22	6,134	77	5,702
71	6,598	23	6,125	78	5,695
72	6,588	24	6,117	79	5,687
73	6,578	25	6,109	80	5,680
74	6,568	26	6,100	81	5,673
75	6,559	27	6,092	82	5,666
76	6,549	28	6,083	83	5,659
77	6,539	29	6,075	84	5,651
78	6,530	30	6,067	85	5,644
79	6,520	31	6,059	86	5,637
80	6,511	32	6,050	87	5,630
81	6,501	33	6,042	88	5,623
82	6,492	34	6,034	89	5,616
83	6,482	35	6,026	90	5,609
84	6,473	36	6,018	91	5,602
85	6,463	37	6,010	92	5,595
86	6,454	38	6,001	93	5,588
87	6,445	39	5,993	94	5,581
88	6,435	40	5,985	95	5,574

5,567	47	5,234		9°
5,560	48	5,228		
5,553	49	5,221	00	4,928
5,546	50	5,215	01	4,922
	51	5,209	02	4,917
	52	5,203	03	4,912
	53	5,197	04	4,906
	54	5,191	05	4,901
5,539	55	5,185	06	4,895
5,532	56	5,179	07	4,890
5,525	57	5,173	08	4,885
5,518	58	5,167	09	4,880
5,512	59	5,161	10	4,874
5,505	60	5,155	11	4,869
5,498	61	5,149	12	4,864
5,491	62	5,143	13	4,858
5,485	63	5,137	14	4,853
5,478	64	5,132	15	4,848
5,471	65	5,126	16	4,843
5,464	66	5,120	17	4,837
5,458	67	5,114	18	4,832
5,451	68	5,108	19	4,827
5,444	69	5,102	20	4,822
5,438	70	5,096	21	4,816
5,431	71	5,091	22	4,811
5,425	72	5,085	23	4,806
5,418	73	5,079	24	4,801
5,411	74	5,073	25	4,796
5,405	75	5,067	26	4,791
5,398	76	5,062	27	4,786
5,392	77	5,056	28	4,780
5,385	78	5,050	29	4,775
5,379	79	5,044	30	4,770
5,372	80	5,039	31	4,765
5,366	81	5,033	32	4,760
5,359	82	5,028	33	4,755
5,353	83	5,022	34	4,750
5,347	84	5,016	35	4,745
5,340	85	5,011	36	4,740
5,334	86	5,005	37	4,735
5,327	87	5,000	38	4,730
5,321	88	4,994	39	4,725
5,315	89	4,988	40	4,720
5,308	90	4,983	41	4,715
5,302	91	4,977	42	4,710
5,296	92	4,972	43	4,705
5,290	93	4,966	44	4,700
5,283	94	4,961	45	4,695
5,277	95	4,955	46	4,690
5,271	96	4,950	47	4,685
5,265	97	4,944	48	4,680
5,258	98	4,939	49	4,675
5,252	99	4,933	50	4,671
5,246			51	4,666
5,240			52	4,661

53	4,656	06	4,4132	61	4,1869
54	4,651	07	4,4089	62	4,1830
55	4,646	08	4,4046	63	4,1791
56	4,642	09	4,4002	64	4,1752
57	4,637	10	4,3959	65	4,1713
58	4,632	11	4,3916	66	4,1675
59	4,627	12	4,3873	67	4,1636
60	4,623	13	4,3830	68	4,1597
61	4,618	14	4,3788	69	4,1559
62	4,613	15	4,3745	70	4,1521
63	4,608	16	4,3702	71	4,1482
64	4,604	17	4,3660	72	4,1444
65	4,599	18	4,3617	73	4,1406
66	4,594	19	4,3575	74	4,1368
67	4,589	20	4,3533	75	4,1330
68	4,585	21	4,3491	76	4,1292
69	4,580	22	4,3448	77	4,1254
70	4,575	23	4,3406	78	4,1216
71	4,571	24	4,3365	79	4,1178
72	4,566	25	4,3323	80	4,1141
73	4,561	26	4,3281	81	4,1103
74	4,557	27	4,3239	82	4,1065
75	4,552	28	4,3198	83	4,1028
76	4,547	29	4,3156	84	4,0991
77	4,543	30	4,3115	85	4,0953
78	4,538	31	4,3073	86	4,0916
79	4,534	32	4,3032	87	4,0879
80	4,529	33	4,2991	88	4,0842
81	4,525	34	4,2950	89	4,0805
82	4,520	35	4,2909	90	4,0768
83	4,515	36	4,2868	91	4,0731
84	4,511	37	4,2827	92	4,0694
85	4,506	38	4,2786	93	4,0657
86	4,502	39	4,2745	94	4,0620
87	4,497	40	4,2705	95	4,0584
88	4,493	41	4,2664	96	4,0547
89	4,488	42	4,2624	97	4,0511
90	4,484	43	4,2583	98	4,0474
91	4,479	44	4,2543	99	4,0438
92	4,475	45	4,2502		
93	4,470	46	4,2462		
94	4,466	47	4,2422		
95	4,462	48	4,2382	00	4,0336
96	4,457	49	4,2342	01	4,0301
97	4,453	50	4,2302	02	4,0265
98	4,448	51	4,2263	03	4,0228
99	4,444	52	4,2223	04	4,0192
		53	4,2183	05	4,0157
		54	4,2144	06	4,0120
		55	4,2104	07	4,0084
00	4,4394	56	4,2065	08	4,0049
01	4,4350	57	4,2025	09	4,0014
02	4,4307	58	4,1986	10	3,9978
03	4,4263	59	4,1947	11	3,9943
04	4,4219	60	4,1908	12	3,9908
05	4,4176			13	3,9872

10°

11°

14	3,9836	69	3,7986	22	3,6363
15	3,9800	70	3,7954	23	3,6334
16	3,9765	71	3,7922	24	3,6303
17	3,9730	72	3,7890	25	3,6274
18	3,9696	73	3,7858	26	3,6245
19	3,9661	74	3,7827	27	3,6216
20	3,9643	75	3,7795	28	3,6187
21	3,9608	76	3,7763	29	3,6158
22	3,9573	77	3,7731	30	3,6129
23	3,9538	78	3,7700	31	3,6100
24	3,9516	79	3,7668	32	3,6072
25	3,9452	80	3,7636	33	3,6043
26	3,9417	81	3,7605	34°	3,6014
27	3,9382	82	3,7574	35	3,5985
28	3,9348	83	3,7542	36	3,5956
29	3,9313	84	3,7511	37	3,5928
30	3,9278	85	3,7480	38	3,5900
31	3,9244	86	3,7449	39	3,5861
32	3,9210	87	3,7418	40	3,5842
33	3,9176	88	3,7388	41	3,5813
34	3,9146	89	3,7357	42	3,5784
35	3,9109	90	3,7326	43	3,5756
36	3,9075	91	3,7295	44	3,5728
37	3,9041	92	3,7264	45	3,5700
38	3,9008	93	3,7233	46	3,5672
39	3,8972	94	3,7202	47	3,5644
40	3,8939	95	3,7171	48	3,5616
41	3,8905	96	3,7140	49	3,5588
42	3,8872	97	3,7110	50	3,5560
43	3,8832	98	3,7080	51	3,5532
44	3,8805	99	3,7049	52	3,5504
45	3,8772			53	3,5476
46	3,8738			54	3,5448
47	3,8704		12°	55	3,5421
48	3,8672	00	3,7019	56	3,5393
49	3,8638	01	3,6989	57	3,5365
50	3,8605	02	3,6958	58	3,5338
51	3,8572	03	3,6927	59	3,5310
52	3,8539	04	3,6896	60	3,5282
53	3,8506	05	3,6866	61	3,5255
54	3,8473	06	3,6836	62	3,5228
55	3,8440	07	3,6806	63	3,5200
56	3,8407	08	3,6776	64	3,5173
57	3,8374	09	3,6746	65	3,5146
58	3,8342	10	3,6716	66	3,5118
59	3,8309	11	3,6687	67	3,5090
60	3,8276	12	3,6657	68	3,5059
61	3,8244	13	3,6627	69	3,5026
62	3,8212	14	3,6598	70	3,5000
63	3,8179	15	3,6569	71	3,4982
64	3,8147	16	3,6539	72	3,4955
65	3,8115	17	3,6509	73	3,4928
66	3,8082	18	3,6480	74	3,4901
67	3,8050	19	3,6450	75	3,4874
68	3,8011	20	3,6421	76	3,4847
		21	3,6392		

77	3,4820	30	3,3456	85	3,2152
78	3,4783	31	3,3431	86	3,2129
79	3,4766	32	3,3407	87	3,2106
80	3,4740	33	3,3382	88	3,2084
81	3,4713	34	3,3352	89	3,2061
82	3,4686	35	3,3333	90	3,2038
83	3,4660	36	3,3309	91	3,2016
84	3,4630	37	3,3284	92	3,1993
85	3,4607	38	3,3259	93	3,1970
86	3,4580	39	3,3235	94	3,1948
87	3,4554	40	3,3211	95	3,1926
88	3,4528	41	3,3186	96	3,1903
89	3,4502	42	3,3162	97	3,1881
90	3,4475	43	3,3134	98	3,1859
91	3,4449	44	3,3114	99	3,1837
92	3,4423	45	3,3090		
93	3,4397	46	3,3061		
94	3,4370	47	3,3041		
95	3,4344	48	3,3017		
96	3,4318	49	3,2983		
97	3,4292	50	3,2969		
98	3,4266	51	3,2945		
99	3,4240	52	3,2921		
		53	3,2898		
		54	3,2874		
		55	3,2851		
		56	3,2827		
		57	3,2803		
		58	3,2779		
		59	3,2756		
		60	3,2732		
		61	3,2708		
		62	3,2685		
		63	3,2661		
		64	3,2639		
		65	3,2614		
		66	3,2591		
		67	3,2567		
		68	3,2544		
		69	3,2520		
		70	3,2497		
		71	3,2474		
		72	3,2450		
		73	3,2427		
		74	3,2404		
		75	3,2381		
		76	3,2358		
		77	3,2335		
		78	3,2313		
		79	3,2290		
		80	3,2267		
		81	3,2244		
		82	3,2221		
		83	3,2198		
		84	3,2175		
00	3,4214			00	3,1815
01	3,4189			01	3,1792
02	3,4163			02	3,1770
03	3,4137			03	3,1748
04	3,4112			04	3,1725
05	3,4086			05	3,1703
06	3,4060			06	3,1681
07	3,4035			07	3,1659
08	3,4009			08	3,1637
09	3,3984			09	3,1615
10	3,3958			10	3,1593
11	3,3933			11	3,1571
12	3,3907			12	3,1549
13	3,3882			13	3,1528
14	3,3856			14	3,1506
15	3,3831			15	3,1484
16	3,3806			16	3,1462
17	3,3781			17	3,1440
18	3,3751			18	3,1418
19	3,3730			19	3,1397
20	3,3705			20	3,1375
21	3,3680			21	3,1353
22	3,3655			22	3,1332
23	3,3630			23	3,1312
24	3,3605			24	3,1300
25	3,3580			25	3,1268
26	3,3555			26	3,1246
27	3,3530			27	3,1225
28	3,3506			28	3,1203
29	3,3481			29	3,1183
				30	3,1160
				31	3,1139
				32	3,1118
				33	3,1097
				34	3,1076
				35	3,1055

13°

14°

36	3,1033	91	2,9913	43	2,8928
37	3,1012	92	2,9893	44	2,8910
38	3,0991	93	2,9873	45	2,8891
39	3,0970	94	2,9854	46	2,8885
40	3,0948	95	2,9834	47	2,8873
41	3,0927	96	2,9814	48	2,8837
42	3,0906	97	2,9785	49	2,8818
43	3,0885	98	2,9776	50	2,8800
44	3,0864	99	2,9757	51	2,8782
45	3,0843			52	2,8764
46	3,0822			53	2,8746
47	3,0801		15°	54	2,8728
48	3,0782	00	2,9737	55	2,8710
49	3,0760	01	2,9718	56	2,8692
50	3,0740	02	2,9698	57	2,8674
51	3,0719	03	2,9680	58	2,8656
52	3,0688	04	2,9661	59	2,8638
53	3,0676	05	2,9641	60	2,8620
54	3,0658	06	2,9622	61	2,8602
55	3,0637	07	2,9602	62	2,8584
56	3,0616	08	2,9584	63	2,8567
57	3,0595	09	2,9565	64	2,8549
58	3,0575	10	2,9534	65	2,8531
59	3,0554	11	2,9526	66	2,8513
60	3,0534	12	2,9507	67	2,8495
61	3,0513	13	2,9488	68	2,8478
62	3,0482	14	2,9468	69	2,8460
63	3,0473	15	2,9449	70	2,8443
64	3,0453	16	2,9430	71	2,8425
65	3,0432	17	2,9411	72	2,8407
66	3,0412	18	2,9393	73	2,8390
67	3,0391	19	2,9374	74	2,8372
68	3,0371	20	2,9355	75	2,8355
69	3,0350	21	2,9336	76	2,8337
70	3,0330	22	2,9317	77	2,8319
71	3,0310	23	2,9299	78	2,8302
72	3,0290	24	2,9280	79	2,8285
73	3,0270	25	2,9261	80	2,8267
74	3,0250	26	2,9242	81	2,8250
75	3,0230	27	2,9223	82	2,8232
76	3,0210	28	2,9206	83	2,8215
77	3,0190	29	2,9187	84	2,8198
78	3,0170	30	2,9168	85	2,8180
79	3,0150	31	2,9149	86	2,8163
80	3,0130	32	2,9131	87	2,8145
81	3,0110	33	2,9124	88	2,8128
82	3,0090	34	2,9094	89	2,8111
83	3,0071	35	2,9076	90	2,8094
84	3,0051	36	2,9057	91	2,8076
85	3,0031	37	2,9035	92	2,8059
86	3,0011	38	2,9020	93	2,8042
87	2,9992	39	2,9001	94	2,8025
88	2,9972	40	2,8982	95	2,8008
89	2,9952	41	2,8964	96	2,7991
90	2,9933	42	2,8945		

97	2,7974	50	2,7099	03	2,6280
98	2,7954	51	2,7083	04	2,6265
99	2,7940	52	2,7067	05	2,6250
		53	2,7052	06	2,6235
	16°	54	2,7036	07	2,6220
		55	2,7019	08	2,6205
00	2,7923	56	2,7003	09	2,6190
01	2,7906	57	2,6987	10	2,6175
02	2,7889	58	2,6972	11	2,6160
03	2,7872	59	2,6956	12	2,6145
04	2,7855	60	2,6940	13	2,6130
05	2,7838	61	2,6924	14	2,6116
06	2,7821	62	2,6908	15	2,6102
07	2,7804	63	2,6893	16	2,6087
08	2,7788	64	2,6877	17	2,6072
09	2,7771	65	2,6861	18	2,6057
10	2,7754	66	2,6846	19	2,6042
11	2,7737	67	2,6830	20	2,6027
12	2,7720	68	2,6816	21	2,6012
13	2,7704	69	2,6802	22	2,5998
14	2,7687	70	2,6783	23	2,5983
15	2,7670	71	2,6768	24	2,5969
16	2,7654	72	2,6752	25	2,5955
17	2,7637	73	2,6737	26	2,5940
18	2,7621	74	2,6722	27	2,5925
19	2,7604	75	2,6706	28	2,5911
20	2,7587	76	2,6691	29	2,5896
21	2,7570	77	2,6671	30	2,5882
22	2,7554	78	2,6660	31	2,5867
23	2,7538	79	2,6645	32	2,5853
24	2,7521	80	2,6629	33	2,5839
25	2,7504	81	2,6613	34	2,5824
26	2,7488	82	2,6598	35	2,5809
27	2,7471	83	2,6583	36	2,5795
28	2,7455	84	2,6567	37	2,5781
29	2,7439	85	2,6552	38	2,5766
30	2,7422	86	2,6537	39	2,5752
31	2,7406	87	2,6522	40	2,5738
32	2,7389	88	2,6516	41	2,5723
33	2,7373	89	2,6492	42	2,5708
34	2,7357	90	2,6476	43	2,5695
35	2,7341	91	2,6461	44	2,5680
36	2,7325	92	2,6445	45	2,5666
37	2,7308	93	2,6430	46	2,5652
38	2,7292	94	2,6415	47	2,5637
39	2,7276	95	2,6400	48	2,5624
40	2,7260	96	2,6384	49	2,5609
41	2,7244	97	2,6370	50	2,5595
42	2,7227	98	2,6355	51	2,5581
43	2,7212	99	2,6340	52	2,5566
44	2,7195			53	2,5552
45	2,7179			54	2,5538
46	2,7163		17°	55	2,5524
47	2,7146	00	2,6325	56	2,5510
48	2,7131	01	2,6309	57	2,5496
49	2,7116	02	2,6294		

58	2,5482	10	2,4773	65	2,4068
59	2,5468	11	2,4761	66	2,4056
60	2,5454	12	2,4747	67	2,4043
61	2,5440	13	2,4734	68	2,4031
62	2,5426	14	2,4721	69	2,4018
63	2,5412	15	2,4707	70	2,4006
64	2,5398	16	2,4695	71	2,3993
65	2,5384	17	2,4681	72	2,3981
66	2,5370	18	2,4668	73	2,3969
67	2,5356	19	2,4655	74	2,3948
68	2,5349	20	2,4642	75	2,3944
69	2,5329	21	2,4629	76	2,3932
70	2,5315	22	2,4616	77	2,3919
71	2,5301	23	2,4603	78	2,3907
72	2,5287	24	2,4590	79	2,3895
73	2,5274	25	2,4577	80	2,3882
74	2,5260	26	2,4564	81	2,3871
75	2,5246	27	2,4550	82	2,3857
76	2,5232	28	2,4538	83	2,3849
77	2,5218	29	2,4525	84	2,3833
78	2,5205	30	2,4512	85	2,3822
79	2,5191	31	2,4499	86	2,3810
80	2,5177	32	2,4486	87	2,3795
81	2,5164	33	2,4473	88	2,3785
82	2,5150	34	2,4461	89	2,3773
83	2,5137	35	2,4448	90	2,3761
84	2,5123	36	2,4435	91	2,3749
85	2,5109	37	2,4422	92	2,3737
86	2,5096	38	2,4409	93	2,3725
87	2,5082	39	2,4396	94	2,3715
88	2,5069	40	2,4383	95	2,3701
89	2,5055	41	2,4370	96	2,3688
90	2,5041	42	2,4358	97	2,3676
91	2,5028	43	2,4345	98	2,3664
92	2,5014	44	2,4332	99	2,3652
93	2,5001	45	2,4319		
94	2,4987	46	2,4307		
95	2,4974	47	2,4294		
96	2,4960	48	2,4283	00	2,3640
97	2,4947	49	2,4269	01	2,3628
98	2,4934	50	2,4256	02	2,3616
99	2,4920	51	2,4243	03	2,3604
		52	2,4231	04	2,3592
		53	2,4218	05	2,3581
		54	2,4205	06	2,3569
		55	2,4193	07	2,3557
		56	2,4180	08	2,3545
		57	2,4168	09	2,3533
		58	2,4155	10	2,3521
		59	2,4143	11	2,3509
		60	2,4130	12	2,3497
		61	2,4118	13	2,3485
		62	2,4105	14	2,3473
		63	2,4093	15	2,3462
		64	2,4080	16	2,3450

18°

19°

17	2,3439	72	2,2810	24	2,2248
18	2,3427	73	2,2799	25	2,2237
19	2,3415	74	2,2788	26	2,2226
20	2,3403	75	2,2776	27	2,2216
21	2,3392	76	2,2765	28	2,2205
22	2,3380	77	2,2754	29	2,2195
23	2,3368	78	2,2743	30	2,2184
24	2,3356	79	2,2732	31	2,2174
25	2,3345	80	2,2721	32	2,2164
26	2,3334	81	2,2710	33	2,2153
27	2,3322	82	2,2699	34	2,2143
28	2,3310	83	2,2688	35	2,2132
29	2,3298	84	2,2677	36	2,2122
30	2,3287	85	2,2666	37	2,2112
31	2,3275	86	2,2655	38	2,2102
32	2,3264	87	2,2644	39	2,2090
33	2,3252	88	2,2633	40	2,2080
34	2,3241	89	2,2622	41	2,2070
35	2,3229	90	2,2612	42	2,2060
36	2,3217	91	2,2601	43	2,2050
37	2,3206	92	2,2590	44	2,2039
38	2,3194	93	2,2579	45	2,2029
39	2,3182	94	2,2568	46	2,2018
40	2,3171	95	2,2557	47	2,2008
41	2,3160	96	2,2546	48	2,1998
42	2,3148	97	2,2535	49	2,1988
43	2,3136	98	2,2525	50	2,1977
44	2,3125	99	2,2514	51	2,1967
45	2,3114			52	2,1957
46	2,3102			53	2,1946
47	2,3091		20°	54	2,1936
48	2,3080			55	2,1926
49	2,3068	00	2,2503	56	2,1916
50	2,3057	01	2,2492	57	2,1906
51	2,3046	02	2,2482	58	2,1895
52	2,3034	03	2,2471	59	2,1885
53	2,3023	04	2,2460	60	2,1875
54	2,3011	05	2,2450	61	2,1865
55	2,3000	06	2,2439	62	2,1855
56	2,2989	07	2,2428	63	2,1845
57	2,2978	08	2,2417	64	2,1834
58	2,2967	09	2,2406	65	2,1824
59	2,2955	10	2,2396	66	2,1814
60	2,2944	11	2,2385	67	2,1804
61	2,2932	12	2,2374	68	2,1794
62	2,2922	13	2,2364	69	2,1784
63	2,2910	14	2,2353	70	2,1774
64	2,2899	15	2,2343	71	2,1764
65	2,2888	16	2,2332	72	2,1754
66	2,2877	17	2,2321	73	2,1744
67	2,2866	18	2,2311	74	2,1734
68	2,2854	19	2,2300	75	2,1724
69	2,2848	20	2,2290	76	2,1714
70	2,2832	21	2,2279	77	2,1704
71	2,2821	22	2,2269	78	2,1694
		23	2,2258		

79	2,1684	31	2,1179	86	2,0671
80	2,1674	32	2,1170	87	2,0662
81	2,1664	33	2,1160	88	2,0653
82	2,1654	34	2,1150	89	2,0644
83	2,1644	35	2,1141	90	2,0635
84	2,1634	36	2,1131	91	2,0626
85	2,1624	37	2,1122	92	2,0617
86	2,1615	38	2,1112	93	2,0608
87	2,1605	39	2,1103	94	2,0599
88	2,1595	40	2,1094	95	2,0590
89	2,1583	41	2,1084	96	2,0581
90	2,1575	42	2,1075	97	2,0572
91	2,1565	43	2,1065	98	2,0563
92	2,1555	44	2,1056	99	2,0554
93	2,1545	45	2,1047		
94	2,1536	46	2,1038		
95	2,1526	47	2,1028		22°
96	2,1516	48	2,1019	00	2,0546
97	2,1506	49	2,1009	01	2,0537
98	2,1496	50	2,1000	02	2,0528
99	2,1486	51	2,0991	03	2,0519
		52	2,0982	04	2,0510
		53	2,0972	05	2,0501
		54	2,0963	06	2,0492
		55	2,0954	07	2,0484
		56	2,0944	08	2,0475
		57	2,0935	09	2,0466
		58	2,0926	10	2,0458
		59	2,0917	11	2,0449
		60	2,0908	12	2,0440
		61	2,0899	13	2,0431
		62	2,0889	14	2,0422
		63	2,0880	15	2,0414
		64	2,0870	16	2,0405
		65	2,0861	17	2,0396
		66	2,0852	18	2,0387
		67	2,0843	19	2,0379
		68	2,0834	20	2,0370
		69	2,0825	21	2,0361
		70	2,0816	22	2,0353
		71	2,0807	23	2,0344
		72	2,0798	24	2,0335
		73	2,0788	25	2,0326
		74	2,0779	26	2,0318
		75	2,0770	27	2,0309
		76	2,0761	28	2,0300
		77	2,0752	29	2,0292
		78	2,0743	30	2,0283
		79	2,0734	31	2,0274
		80	2,0725	32	2,0266
		81	2,0716	33	2,0257
		82	2,0707	34	2,0249
		83	2,0698	35	2,0240
		84	2,0689	36	2,0232
		85	2,0680	37	2,0223
00	2,1477				
01	2,1467				
02	2,1457				
03	2,1447				
04	2,1438				
05	2,1428				
06	2,1418				
07	2,1408				
08	2,1399				
09	2,1389				
10	2,1379				
11	2,1370				
12	2,1360				
13	2,1350				
14	2,1341				
15	2,1331				
16	2,1322				
17	2,1312				
18	2,1302				
19	2,1292				
20	2,1284				
21	2,1274				
22	2,1264				
23	2,1254				
24	2,1245				
25	2,1236				
26	2,1226				
27	2,1217				
28	2,1207				
29	2,1197				
30	2,1188				

21°

22°

38	2,0214	93	1,9755	45	1,9341
39	2,0206	94	1,9746	46	1,9333
40	2,0197	95	1,9738	47	1,9325
41	2,0187	96	1,9730	48	1,9317
42	2,0180	97	1,9722	49	1,9310
43	2,0171	98	1,9714	50	1,9302
44	2,0163	99	1,9706	51	1,9294
45	2,0154			52	1,9286
46	2,0145			53	1,9279
47	2,0138			54	1,9271
48	2,0129			55	1,9263
49	2,0121	00	1,9698	56	1,9255
50	2,0112	01	1,9690	57	1,9248
51	2,0104	02	1,9602	58	1,9240
52	2,0096	03	1,9674	59	1,9232
53	2,0087	04	1,9666	60	1,9225
54	2,0078	05	1,9658	61	1,9217
55	2,0070	06	1,9650	62	1,9209
56	2,0061	07	1,9642	63	1,9202
57	2,0053	08	1,9633	64	1,9194
58	2,0044	09	1,9625	65	1,9186
59	2,0036	10	1,9617	66	1,9179
60	2,0028	11	1,9609	67	1,9171
61	2,0019	12	1,9601	68	1,9163
62	2,0011	13	1,9593	69	1,9156
63	2,0002	14	1,9585	70	1,9148
64	1,9994	15	1,9577	71	1,9140
65	1,9986	16	1,9569	72	1,9133
66	1,9978	17	1,9561	73	1,9125
67	1,9969	18	1,9553	74	1,9117
68	1,9960	19	1,9545	75	1,9110
69	1,9952	20	1,9537	76	1,9102
70	1,9944	21	1,9530	77	1,9095
71	1,9936	22	1,9522	78	1,9087
72	1,9928	23	1,9514	79	1,9080
73	1,9919	24	1,9506	80	1,9072
74	1,9911	25	1,9498	81	1,9065
75	1,9903	26	1,9490	82	1,9057
76	1,9894	27	1,9482	83	1,9050
77	1,9886	28	1,9474	84	1,9048
78	1,9878	29	1,9466	85	1,9035
79	1,9869	30	1,9458	86	1,9027
80	1,9861	31	1,9450	87	1,9020
81	1,9853	32	1,9442	88	1,9012
82	1,9845	33	1,9434	89	1,9005
83	1,9836	34	1,9426	90	1,8997
84	1,9828	35	1,9419	91	1,8990
85	1,9820	36	1,9411	92	1,8992
86	1,9812	37	1,9403	93	1,8975
87	1,9804	38	1,9395	94	1,8967
88	1,9796	39	1,9387	95	1,8960
89	1,9788	40	1,9380	96	1,8952
90	1,9780	41	1,9372	97	1,8945
91	1,9771	42	1,9364	98	1,8938
92	1,9763	43	1,9356	99	1,8930
		44	1,9348		

23°

24°		52	1,8545	04	1,8184
		53	1,8538	05	1,8178
00	1,8923	54	1,8531	06	1,8171
01	1,8915	55	1,8524	07	1,8164
02	1,8908	56	1,8517	08	1,8157
03	1,8901	57	1,8510	09	1,8150
04	1,8893	58	1,8503	10	1,8144
05	1,8886	59	1,8496	11	1,8137
06	1,8878	60	1,8489	12	1,8130
07	1,8871	61	1,8482	13	1,8124
08	1,8864	62	1,8475	14	1,8117
09	1,8856	63	1,8468	15	1,8110
10	1,8849	64	1,8461	16	1,8103
11	1,8841	65	1,8454	17	1,8097
12	1,8834	66	1,8447	18	1,8090
13	1,8827	67	1,8440	19	1,8083
14	1,8819	68	1,8433	20	1,8076
15	1,8812	69	1,8426	21	1,8070
16	1,8805	70	1,8419	22	1,8063
17	1,8798	71	1,8412	23	1,8056
18	1,8790	72	1,8405	24	1,8050
19	1,8783	73	1,8398	25	1,8043
20	1,8776	74	1,8391	26	1,8036
21	1,8768	75	1,8384	27	1,8030
22	1,8761	76	1,8377	28	1,8023
23	1,8754	77	1,8370	29	1,8017
24	1,8746	78	1,8363	30	1,8010
25	1,8739	79	1,8356	31	1,8003
26	1,8732	80	1,8349	32	1,7996
27	1,8725	81	1,8342	33	1,7990
28	1,8718	82	1,8335	34	1,7983
29	1,8710	83	1,8328	35	1,7976
30	1,8703	84	1,8322	36	1,7970
31	1,8696	85	1,8315	37	1,7963
32	1,8689	86	1,8308	38	1,7957
33	1,8682	87	1,8301	39	1,7950
34	1,8674	88	1,8294	40	1,7943
35	1,8667	89	1,8287	41	1,7937
36	1,8660	90	1,8280	42	1,7930
37	1,8653	91	1,8273	43	1,7923
38	1,8646	92	1,8266	44	1,7917
39	1,8638	93	1,8260	45	1,7911
40	1,8631	94	1,8253	46	1,7904
41	1,8624	95	1,8246	47	1,7897
42	1,8617	96	1,8239	48	1,7891
43	1,8610	97	1,8232	49	1,7884
44	1,8602	98	1,8225	50	1,7878
45	1,8595	99	1,8218	51	1,7871
46	1,8588			52	1,7865
47	1,8581			53	1,7858
48	1,8574			54	1,7852
49	1,8567	00	1,8212	55	1,7845
50	1,8559	01	1,8205	56	1,7839
51	1,8552	02	1,8198	57	1,7832
		03	1,8191	58	1,7826

25°

59	1,7819	11	1,7488	66	1,7153
60	1,7812	12	1,7482	67	1,7147
61	1,7806	13	1,7476	68	1,7141
62	1,7800	14	1,7470	69	1,7135
63	1,7793	15	1,7464	70	1,7129
64	1,7787	16	1,7457	71	1,7123
65	1,7780	17	1,7451	72	1,7118
66	1,7774	18	1,7445	73	1,7112
67	1,7767	19	1,7439	74	1,7106
68	1,7761	20	1,7432	75	1,7100
69	1,7754	21	1,7426	76	1,7094
70	1,7748	22	1,7420	77	1,7088
71	1,7741	23	1,7414	78	1,7082
72	1,7735	24	1,7408	79	1,7076
73	1,7729	25	1,7402	80	1,7070
74	1,7722	26	1,7395	81	1,7064
75	1,7716	27	1,7389	82	1,7058
76	1,7709	28	1,7383	83	1,7052
77	1,7703	29	1,7377	84	1,7047
78	1,7696	30	1,7371	85	1,7041
79	1,7690	31	1,7365	86	1,7035
80	1,7684	32	1,7359	87	1,7029
81	1,7677	33	1,7353	88	1,7023
82	1,7671	34	1,7347	89	1,7017
83	1,7665	35	1,7340	90	1,7012
84	1,7659	36	1,7334	91	1,7006
85	1,7652	37	1,7328	92	1,7000
86	1,7645	38	1,7322	93	1,6994
87	1,7639	39	1,7316	94	1,6988
88	1,7633	40	1,7310	95	1,6982
89	1,7627	41	1,7304	96	1,6976
90	1,7620	42	1,7298	97	1,6971
91	1,7614	43	1,7291	98	1,6965
92	1,7608	44	1,7285	99	1,6959
93	1,7601	45	1,7279		
94	1,7595	46	1,7273		
95	1,7589	47	1,7267		
96	1,7582	48	1,7261		
97	1,7576	49	1,7255	00	1,6953
98	1,7570	50	1,7249	01	1,6947
99	1,7564	51	1,7243	02	1,6942
		52	1,7237	03	1,6936
		53	1,7231	04	1,6930
		54	1,7225	05	1,6924
		55	1,7219	06	1,6918
		56	1,7213	07	1,6913
		57	1,7207	08	1,6907
		58	1,7201	09	1,6901
		59	1,7195	10	1,6896
		60	1,7189	11	1,6890
		61	1,7183	12	1,6884
		62	1,7177	13	1,6878
		63	1,7171	14	1,6872
		64	1,7165	15	1,6867
		65	1,7159	16	1,6861
				17	1,6855

26°

27°

18	1,6850	73	1,6541	25	1,6261
19	1,6844	74	1,6536	26	1,6255
20	1,6838	75	1,6530	27	1,6250
21	1,6832	76	1,6524	28	1,6245
22	1,6826	77	1,6519	29	1,6240
23	1,6820	78	1,6513	30	1,6235
24	1,6815	79	1,6508	31	1,6229
25	1,6810	80	1,6502	32	1,6224
26	1,6804	81	1,6497	33	1,6219
27	1,6798	82	1,6492	34	1,6214
28	1,6792	83	1,6486	35	1,6208
29	1,6787	84	1,6481	36	1,6203
30	1,6781	85	1,6475	37	1,6198
31	1,6775	86	1,6470	38	1,6192
32	1,6770	87	1,6464	39	1,6187
33	1,6764	88	1,6459	40	1,6182
34	1,6759	89	1,6453	41	1,6177
35	1,6753	90	1,6448	42	1,6172
36	1,6747	91	1,6442	43	1,6166
37	1,6742	92	1,6437	44	1,6161
38	1,6736	93	1,6432	45	1,6156
39	1,6730	94	1,6426	46	1,6151
40	1,6724	95	1,6421	47	1,6146
41	1,6719	96	1,6416	48	1,6140
42	1,6713	97	1,6410	49	1,6135
43	1,6707	98	1,6405	50	1,6130
44	1,6702	99	1,6400	51	1,6125
45	1,6696			52	1,6120
46	1,6691			53	1,6114
47	1,6685		28°	54	1,6109
48	1,6680	00	1,6394	55	1,6104
49	1,6674	01	1,6389	56	1,6099
50	1,6668	02	1,6383	57	1,6094
51	1,6662	03	1,6378	58	1,6089
52	1,6657	04	1,6373	59	1,6084
53	1,6652	05	1,6367	60	1,6078
54	1,6646	06	1,6362	61	1,6073
55	1,6640	07	1,6356	62	1,6068
56	1,6634	08	1,6351	63	1,6063
57	1,6629	09	1,6346	64	1,6058
58	1,6624	10	1,6341	65	1,6053
59	1,6618	11	1,6335	66	1,6048
60	1,6613	12	1,6330	67	1,6043
61	1,6607	13	1,6324	68	1,6037
62	1,6602	14	1,6319	69	1,6032
63	1,6596	15	1,6314	70	1,6027
64	1,6591	16	1,6308	71	1,6022
65	1,6585	17	1,6303	72	1,6017
66	1,6580	18	1,6298	73	1,6012
67	1,6574	19	1,6292	74	1,6007
68	1,6569	20	1,6287	75	1,6001
69	1,6563	21	1,6282	76	1,5996
70	1,6558	22	1,6277	77	1,5991
71	1,6552	23	1,6272	78	1,5986
72	1,6547	24	1,6266	79	1,5981

30	1,5214	94	1,4970	45	1,4751
40	1,5210	95	1,4966	46	1,4747
41	1,5205	96	1,4961	47	1,4743
42	1,5201	97	1,4957	48	1,4739
43	1,5196	98	1,4952	49	1,4734
44	1,5192	99	1,4948	50	1,4730
45	1,5187			51	1,4726
46	1,5182			52	1,4722
47	1,5178			53	1,4718
48	1,5173			54	1,4714
49	1,5169	00	1,4944	55	1,4709
50	1,5164	01	1,4939	56	1,4705
51	1,5160	02	1,4935	57	1,4701
52	1,5156	03	1,4931	58	1,4697
53	1,5151	04	1,4926	59	1,4693
54	1,5147	05	1,4922	60	1,4689
55	1,5142	06	1,4918	61	1,4684
56	1,5137	07	1,4913	62	1,4680
57	1,5133	08	1,4909	63	1,4676
58	1,5129	09	1,4905	64	1,4672
59	1,5124	10	1,4901	65	1,4668
60	1,5120	11	1,4897	66	1,4664
61	1,5115	12	1,4893	67	1,4659
62	1,5111	13	1,4889	68	1,4655
63	1,5106	14	1,4883	69	1,4651
64	1,5102	15	1,4879	70	1,4647
65	1,5097	16	1,4874	71	1,4643
66	1,5093	17	1,4870	72	1,4639
67	1,5089	18	1,4866	73	1,4634
68	1,5084	19	1,4862	74	1,4630
69	1,5080	20	1,4858	75	1,4626
70	1,5075	21	1,4853	76	1,4622
71	1,5071	22	1,4849	77	1,4618
72	1,5066	23	1,4845	78	1,4614
73	1,5062	24	1,4840	79	1,4610
74	1,5058	25	1,4836	80	1,4606
75	1,5053	26	1,4832	81	1,4602
76	1,5049	27	1,4828	82	1,4598
77	1,5044	28	1,4823	83	1,4593
78	1,5040	29	1,4819	84	1,4589
79	1,5036	30	1,4815	85	1,4585
80	1,5031	31	1,4810	86	1,4581
81	1,5027	32	1,4806	87	1,4577
82	1,5022	33	1,4802	88	1,4573
83	1,5018	34	1,4798	89	1,4569
84	1,5014	35	1,4794	90	1,4565
85	1,5009	36	1,4789	91	1,4561
86	1,5005	37	1,4785	92	1,4556
87	1,5000	38	1,4781	93	1,4552
88	1,4996	39	1,4777	94	1,4548
89	1,4992	40	1,4773	95	1,4544
90	1,4987	41	1,4768	96	1,4540
91	1,4983	42	1,4764	97	1,4536
92	1,4978	43	1,4760	98	1,4532
93	1,4974	44	1,4755	99	1,4528

31°

	32°	53	1,4312	06	1,4109
		54	1,4308	07	1,4105
00	1,4524	55	1,4304	08	1,4101
01	1,4520	56	1,4300	09	1,4097
02	1,4516	57	1,4296	10	1,4094
03	1,4512	58	1,4293	11	1,4090
04	1,4508	59	1,4289	12	1,4086
05	1,4504	60	1,4285	13	1,4082
06	1,4500	61	1,4281	14	1,4078
07	1,4496	62	1,4277	15	1,4074
08	1,4492	63	1,4273	16	1,4071
09	1,4488	64	1,4269	17	1,4065
10	1,4484	65	1,4265	18	1,4064
11	1,4480	66	1,4262	19	1,4060
12	1,4476	67	1,4258	20	1,4056
13	1,4472	68	1,4254	21	1,4052
14	1,4468	69	1,4250	22	1,4048
15	1,4464	70	1,4246	23	1,4045
16	1,4460	71	1,4243	24	1,4041
17	1,4456	72	1,4239	25	1,4037
18	1,4452	73	1,4235	26	1,4034
19	1,4448	74	1,4231	27	1,4030
20	1,4444	75	1,4227	28	1,4026
21	1,4440	76	1,4223	29	1,4022
22	1,4436	77	1,4220	30	1,4019
23	1,4431	78	1,4216	31	1,4015
24	1,4427	79	1,4212	32	1,4011
25	1,4423	80	1,4208	33	1,4008
26	1,4419	81	1,4204	34	1,4004
27	1,4415	82	1,4200	35	1,4000
28	1,4411	83	1,4195	36	1,3996
29	1,4407	84	1,4192	37	1,3993
30	1,4403	85	1,4189	38	1,3989
31	1,4399	86	1,4185	39	1,3985
32	1,4395	87	1,4181	40	1,3982
33	1,4391	88	1,4177	41	1,3978
34	1,4387	89	1,4173	42	1,3974
35	1,4383	90	1,4169	43	1,3971
36	1,4380	91	1,4166	44	1,3967
37	1,4376	92	1,4162	45	1,3963
38	1,4372	93	1,4158	46	1,3960
39	1,4368	94	1,4154	47	1,3956
40	1,4364	95	1,4150	48	1,3952
41	1,4360	96	1,4147	49	1,3948
42	1,4356	97	1,4143	50	1,3945
43	1,4352	98	1,4139	51	1,3941
44	1,4348	99	1,4135	52	1,3937
45	1,4344			53	1,3934
46	1,4340		33°	54	1,3930
47	1,4336			55	1,3926
48	1,4332	00	1,4132	56	1,3923
49	1,4328	01	1,4128	57	1,3919
50	1,4324	02	1,4124	58	1,3915
51	1,4320	03	1,4120	59	1,3912
52	1,4316	04	1,4116	60	1,3908
		05	1,4113		

61	1,3904	14	1,3714	69	1,3523
62	1,3901	15	1,3711	70	1,3520
63	1,3897	16	1,3707	71	1,3516
64	1,3893	17	1,3704	72	1,3513
65	1,3890	18	1,3700	73	1,3509
66	1,3886	19	1,3697	74	1,3506
67	1,3882	20	1,3693	75	1,3502
68	1,3879	21	1,3690	76	1,3499
69	1,3875	22	1,3686	77	1,3496
70	1,3872	23	1,3683	78	1,3492
71	1,3868	24	1,3679	79	1,3489
72	1,3864	25	1,3676	80	1,3485
73	1,3861	26	1,3672	81	1,3483
74	1,3857	27	1,3668	82	1,3479
75	1,3854	28	1,3665	83	1,3475
76	1,3850	29	1,3661	84	1,3472
77	1,3846	30	1,3658	85	1,3468
78	1,3843	31	1,3654	86	1,3465
79	1,3839	32	1,3651	87	1,3462
80	1,3835	33	1,3647	88	1,3459
81	1,3832	34	1,3644	89	1,3455
82	1,3828	35	1,3640	90	1,3452
83	1,3824	36	1,3637	91	1,3449
84	1,3821	37	1,3633	92	1,3445
85	1,3817	38	1,3630	93	1,3442
86	1,3813	39	1,3626	94	1,3439
87	1,3810	40	1,3623	95	1,3435
88	1,3806	41	1,3619	96	1,3432
89	1,3803	42	1,3616	97	1,3428
90	1,3799	43	1,3612	98	1,3425
91	1,3796	44	1,3609	99	1,3422
92	1,3792	45	1,3606		
93	1,3789	46	1,3602		
94	1,3785	47	1,3599		
95	1,3782	48	1,3595		
96	1,3778	49	1,3592	00	1,3418
97	1,3774	50	1,3588	01	1,3415
98	1,3771	51	1,3585	02	1,3412
99	1,3767	52	1,3581	03	1,3408
		53	1,3578	04	1,3405
		54	1,3574	05	1,3401
		55	1,3571	06	1,3398
		56	1,3568	07	1,3395
		57	1,3564	08	1,3392
		58	1,3561	09	1,3388
		59	1,3558	10	1,3385
		60	1,3554	11	1,3382
		61	1,3551	12	1,3379
		62	1,3547	13	1,3375
		63	1,3544	14	1,3372
		64	1,3540	15	1,3368
		65	1,3537	16	1,3365
		66	1,3534	17	1,3362
		67	1,3530	18	1,3359
		68	1,3527	19	1,3355
				20	1,3352

34°

35°

21	1,3349	76	1,3170	29	1,3004
22	1,3345	77	1,3167	30	1,3000
23	1,3342	78	1,3164	31	1,2997
24	1,3339	79	1,3161	32	1,2994
25	1,3335	80	1,3158	33	1,2991
26	1,3332	81	1,3154	34	1,2988
27	1,3329	82	1,3151	35	1,2985
28	1,3326	83	1,3148	36	1,2982
29	1,3322	84	1,3145	37	1,2979
30	1,3319	85	1,3142	38	1,2976
31	1,3316	86	1,3138	39	1,2973
32	1,3312	87	1,3135	40	1,2970
33	1,3309	88	1,3132	41	1,2967
34	1,3306	89	1,3129	42	1,2964
35	1,3303	90	1,3126	43	1,2961
36	1,3300	91	1,3123	44	1,2958
37	1,3296	92	1,3119	45	1,2954
38	1,3293	93	1,3116	46	1,2951
39	1,3290	94	1,3113	47	1,2948
40	1,3286	95	1,3110	48	1,2945
41	1,3283	96	1,3107	49	1,2942
42	1,3280	97	1,3104	50	1,2939
43	1,3277	98	1,3100	51	1,2936
44	1,3273	99	1,3097	52	1,2933
45	1,3270			53	1,2930
46	1,3267		36°	54	1,2927
47	1,3263	00	1,3094	55	1,2924
48	1,3260	01	1,3091	56	1,2921
49	1,3257	02	1,3088	57	1,2918
50	1,3254	03	1,3085	58	1,2915
51	1,3251	04	1,3082	59	1,2912
52	1,3247	05	1,3078	60	1,2909
53	1,3244	06	1,3075	61	1,2906
54	1,3241	07	1,3072	62	1,2903
55	1,3238	08	1,3069	63	1,2900
56	1,3235	09	1,3066	64	1,2896
57	1,3231	10	1,3063	65	1,2894
58	1,3228	11	1,3060	66	1,2891
59	1,3225	12	1,3056	67	1,2888
60	1,3222	13	1,3053	68	1,2885
61	1,3218	14	1,3050	69	1,2881
62	1,3215	15	1,3047	70	1,2879
63	1,3212	16	1,3044	71	1,2876
64	1,3209	17	1,3041	72	1,2873
65	1,3205	18	1,3038	73	1,2870
66	1,3202	19	1,3035	74	1,2867
67	1,3199	20	1,3032	75	1,2863
68	1,3196	21	1,3029	76	1,2860
69	1,3193	22	1,3026	77	1,2857
70	1,3189	23	1,3022	78	1,2854
71	1,3186	24	1,3019	79	1,2851
72	1,3183	25	1,3016	80	1,2848
73	1,3180	26	1,3013	81	1,2845
74	1,3177	27	1,3010	82	1,2842
75	1,3173	28	1,3007	83	1,2839

84	1,2836	36	1,2683	91	1,2526
85	1,2833	37	1,2680	92	1,2524
86	1,2830	38	1,2678	93	1,2521
87	1,2827	39	1,2675	94	1,2518
88	1,2824	40	1,2672	95	1,2515
89	1,2821	41	1,2669	96	1,2512
90	1,2818	42	1,2666	97	1,2510
91	1,2816	43	1,2663	98	1,2507
92	1,2813	44	1,2660	99	1,2504
93	1,2810	45	1,2657		
94	1,2807	46	1,2654		
95	1,2804	47	1,2652		38°
96	1,2801	48	1,2649	00	1,2501
97	1,2798	49	1,2646	01	1,2498
98	1,2795	50	1,2643	02	1,2496
99	1,2792	51	1,2640	03	1,2493
		52	1,2637	04	1,2490
		53	1,2634	05	1,2487
	37°	54	1,2632	06	1,2484
		55	1,2629	07	1,2482
00	1,2789	56	1,2626	08	1,2479
01	1,2786	57	1,2623	09	1,2476
02	1,2783	58	1,2620	10	1,2473
03	1,2780	59	1,2617	11	1,2471
04	1,2778	60	1,2614	12	1,2468
05	1,2774	61	1,2611	13	1,2465
06	1,2771	62	1,2608	14	1,2462
07	1,2768	63	1,2606	15	1,2460
08	1,2765	64	1,2603	16	1,2457
09	1,2762	65	1,2600	17	1,2454
10	1,2759	66	1,2597	18	1,2451
11	1,2756	67	1,2594	19	1,2448
12	1,2753	68	1,2592	20	1,2445
13	1,2750	69	1,2589	21	1,2443
14	1,2748	70	1,2586	22	1,2440
15	1,2745	71	1,2583	23	1,2437
16	1,2742	72	1,2580	24	1,2435
17	1,2739	73	1,2578	25	1,2432
18	1,2736	74	1,2574	26	1,2429
19	1,2733	75	1,2571	27	1,2426
20	1,2730	76	1,2569	28	1,2424
21	1,2727	77	1,2566	29	1,2421
22	1,2724	78	1,2563	30	1,2418
23	1,2721	79	1,2560	31	1,2415
24	1,2718	80	1,2557	32	1,2413
25	1,2715	81	1,2555	33	1,2410
26	1,2712	82	1,2552	34	1,2407
27	1,2710	83	1,2549	35	1,2404
28	1,2707	84	1,2546	36	1,2402
29	1,2704	85	1,2543	37	1,2399
30	1,2701	86	1,2540	38	1,2396
31	1,2698	87	1,2538	39	1,2394
32	1,2695	88	1,2535	40	1,2391
33	1,2692	89	1,2532	41	1,2388
34	1,2689	90	1,2529	42	1,2385
35	1,2686		1,2526	43	1,2383

44	1,2380	97	1,2238	47	1,2108
45	1,2377	98	1,2235	48	1,2105
46	1,2374	99	1,2232	49	1,2103
47	1,2372			50	1,2100
48	1,2369			51	1,2098
49	1,2366		39°	52	1,2095
50	1,2364	00	1,2230	53	1,2092
51	1,2361	01	1,2227	54	1,2090
52	1,2358	02	1,2225	55	1,2087
53	1,2355	03	1,2222	56	1,2085
54	1,2353	04	1,2220	57	1,2082
55	1,2350	05	1,2217	58	1,2080
56	1,2347	06	1,2214	59	1,2077
57	1,2345	07	1,2212	60	1,2074
58	1,2342	08	1,2209	61	1,2072
59	1,2339	09	1,2207	62	1,2069
60	1,2337	10	1,2204	63	1,2067
61	1,2334	11	1,2200	64	1,2064
62	1,2331	12	1,2198	65	1,2061
63	1,2328	13	1,2196	66	1,2059
64	1,2326	14	1,2193	67	1,2057
65	1,2323	15	1,2190	68	1,2054
66	1,2320	16	1,2188	69	1,2052
67	1,2318	17	1,2185	70	1,2049
68	1,2315	18	1,2183	71	1,2047
69	1,2312	19	1,2180	72	1,0244
70	1,2310	20	1,2177	73	1,2042
71	1,2307	21	1,2175	74	1,2039
72	1,2304	22	1,2172	75	1,2036
73	1,2302	23	1,2170	76	1,2034
74	1,2299	24	1,2167	77	1,2031
75	1,2296	25	1,2164	78	1,2029
76	1,2294	26	1,2162	79	1,2026
77	1,2291	27	1,2159	80	1,2023
78	1,2288	28	1,2157	81	1,2021
79	1,2286	29	1,2154	82	1,2019
80	1,2283	30	1,2152	83	1,2016
81	1,2280	31	1,2149	84	1,2013
82	1,2277	32	1,2146	85	1,2011
83	1,2275	33	1,2144	86	1,2008
84	1,2272	34	1,2141	87	1,2005
85	1,2270	35	1,2139	88	1,2003
86	1,2267	36	1,2136	89	1,2001
87	1,2264	37	1,2133	90	1,1998
88	1,2262	38	1,2131	91	1,1996
89	1,2259	39	1,2128	92	1,1994
90	1,2256	40	1,2126	93	1,1991
91	1,2254	41	1,2123	94	1,1989
92	1,2251	42	1,2121	95	1,1986
93	1,2248	43	1,2118	96	1,1984
94	1,2246	44	1,2115	97	1,1981
95	1,2243	45	1,2113	98	1,1979
96	1,2240	46	1,2110	99	1,1976

	40°	53	1,1844	05	1,1720
		54	1,1841	06	1,1717
00	1,1974	55	1,1839	07	1,1715
01	1,1971	56	1,1837	08	1,1713
02	1,1969	57	1,1834	09	1,1710
03	1,1966	58	1,1832	10	1,1708
04	1,1964	59	1,1829	11	1,1706
05	1,1961	60	1,1827	12	1,1703
06	1,1959	61	1,1824	13	1,1701
07	1,1956	62	1,1822	14	1,1699
08	1,1954	63	1,1819	15	1,1696
09	1,1951	64	1,1817	16	1,1694
10	1,1949	65	1,1815	17	1,1692
11	1,1946	66	1,1812	18	1,1689
12	1,1944	67	1,1810	19	1,1687
13	1,1941	68	1,1807	20	1,1685
14	1,1939	69	1,1805	21	1,1682
15	1,1936	70	1,1803	22	1,1680
16	1,1934	71	1,1800	23	1,1678
17	1,1931	72	1,1798	24	1,1675
18	1,1929	73	1,1796	25	1,1673
19	1,1927	74	1,1793	26	1,1671
20	1,1924	75	1,1791	27	1,1668
21	1,1922	76	1,1788	28	1,1666
22	1,1919	77	1,1786	29	1,1664
23	1,1917	78	1,1784	30	1,1661
24	1,1914	79	1,1781	31	1,1659
25	1,1912	80	1,1779	32	1,1657
26	1,1909	81	1,1777	33	1,1654
27	1,1907	82	1,1774	34	1,1652
28	1,1904	83	1,1772	35	1,1650
29	1,1902	84	1,1770	36	1,1647
30	1,1899	85	1,1767	37	1,1645
31	1,1897	86	1,1765	38	1,1643
32	1,1895	87	1,1762	39	1,1641
33	1,1892	88	1,1760	40	1,1638
34	1,1890	89	1,1757	41	1,1636
35	1,1887	90	1,1755	42	1,1634
36	1,1885	91	1,1752	43	1,1631
37	1,1883	92	1,1750	44	1,1629
38	1,1880	93	1,1748	45	1,1627
39	1,1877	94	1,1745	46	1,1625
40	1,1875	95	1,1743	47	1,1622
41	1,1873	96	1,1741	48	1,1620
42	1,1870	97	1,1738	49	1,1618
43	1,1868	98	1,1736	50	1,1615
44	1,1866	99	1,1734	51	1,1613
45	1,1863			52	1,1611
46	1,1861			53	1,1609
47	1,1858			54	1,1606
48	1,1856			55	1,1604
49	1,1853	00	1,1732	56	1,1602
50	1,1851	01	1,1729	57	1,1599
51	1,1848	02	1,1727	58	1,1597
52	1,1846	03	1,1724	59	1,1595
		04	1,1722		

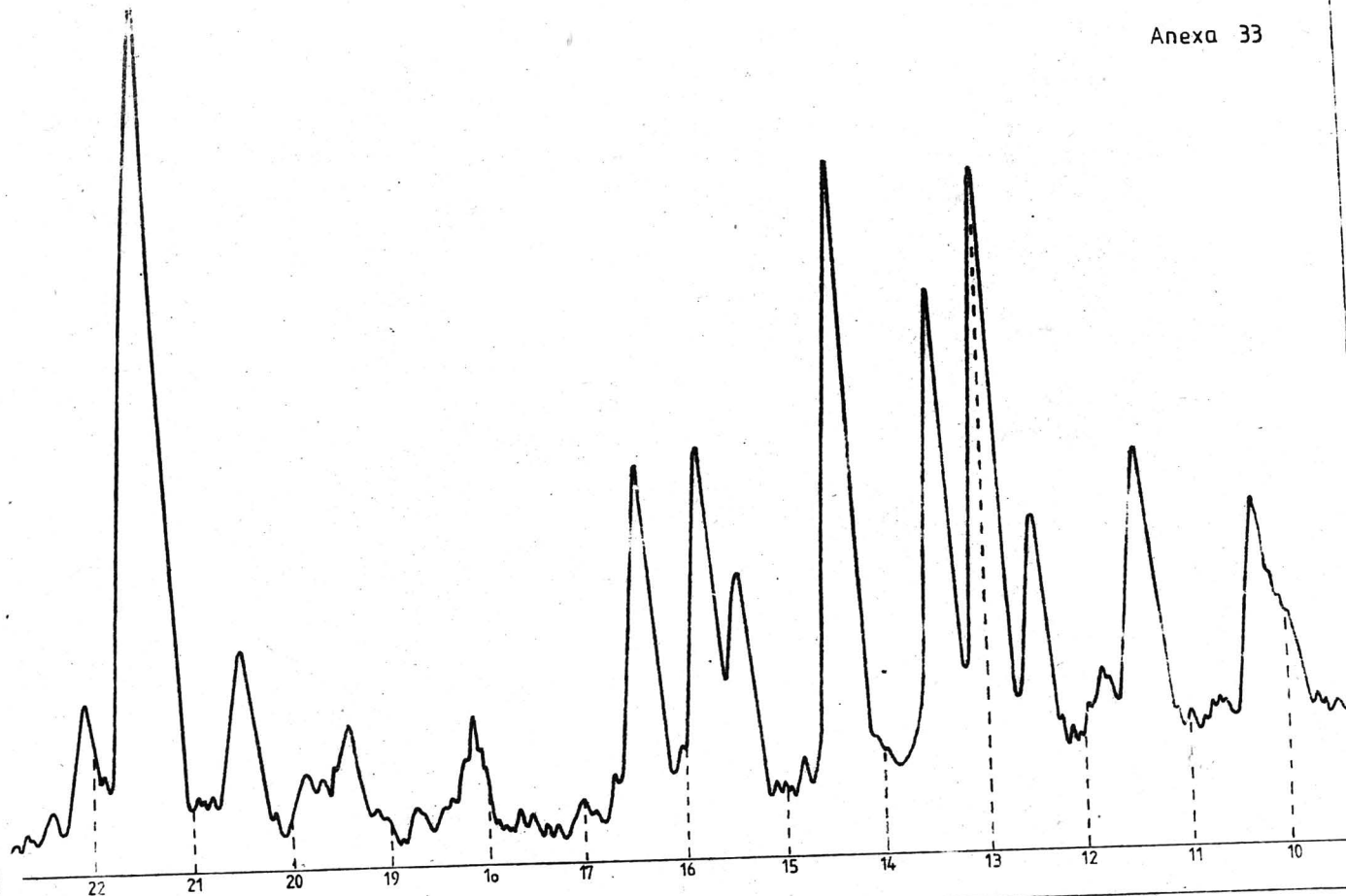
41°

60	1,1593	74	1,1560	87	1,1531
61	1,1590	75	1,1558	88	1,1529
62	1,1588	76	1,1556	89	1,1527
63	1,1586	77	1,1554	90	1,1525
64	1,1583	78	1,1552	91	1,1523
65	1,1581	79	1,1550	92	1,1521
66	1,1579	80	1,1547	93	1,1519
67	1,1577	81	1,1545	94	1,1517
68	1,1575	82	1,1543	95	1,1514
69	1,1572	83	1,1541	96	1,1512
70	1,1570	84	1,1539	97	1,1510
71	1,1568	85	1,1537	98	1,1507
72	1,1566	86	1,1534	99	1,1505
73	1,1563				

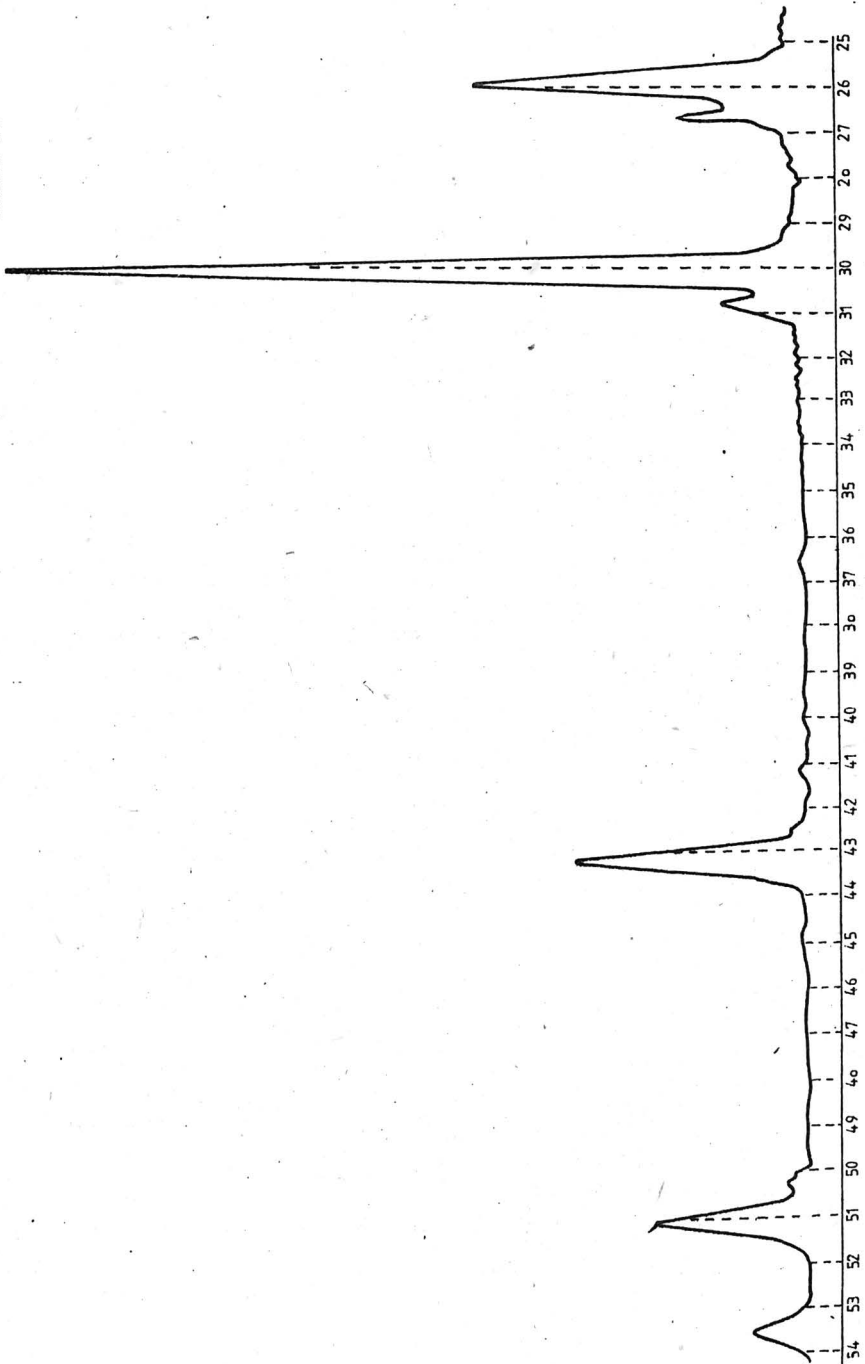
ANEXELE 33-41 - Difractograme pentru identificarea mineralelor.

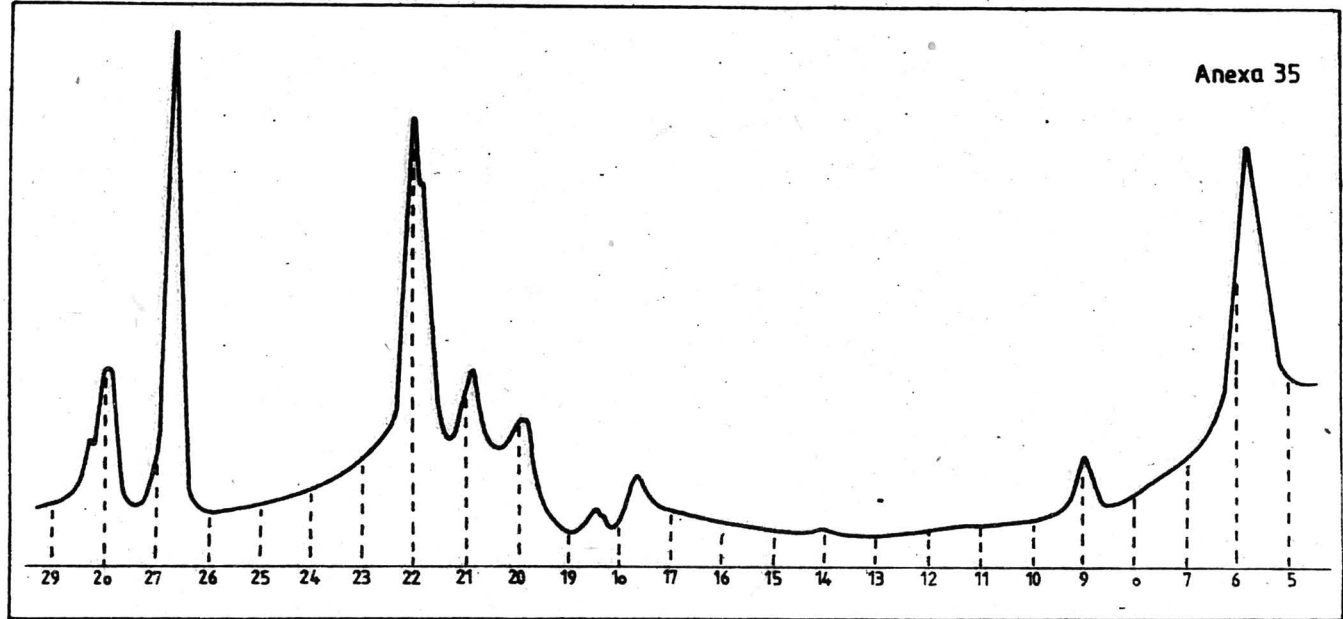
Cda 195/1356 Fase. 8

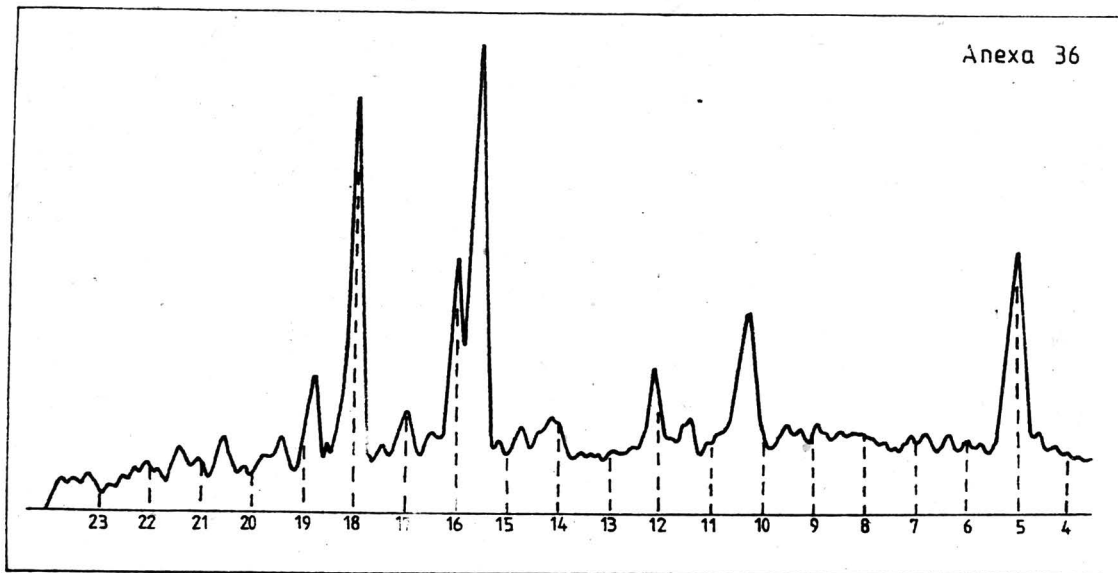
141

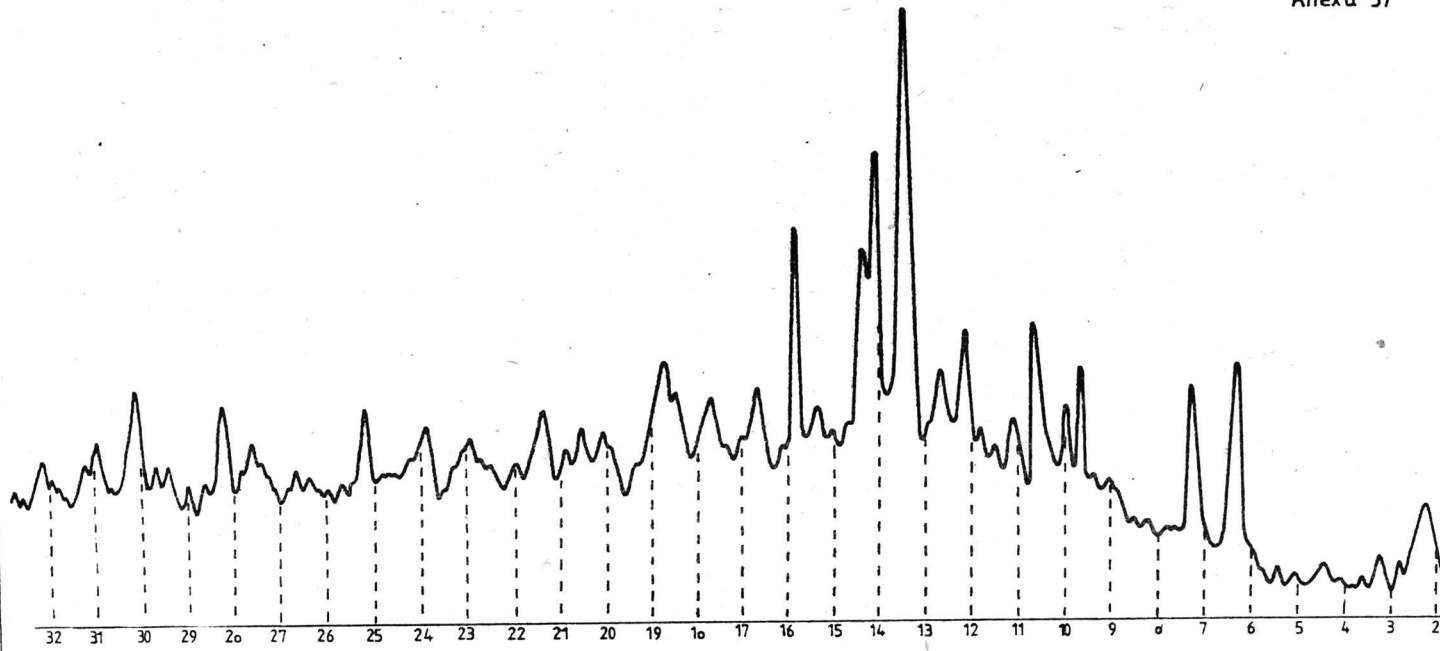


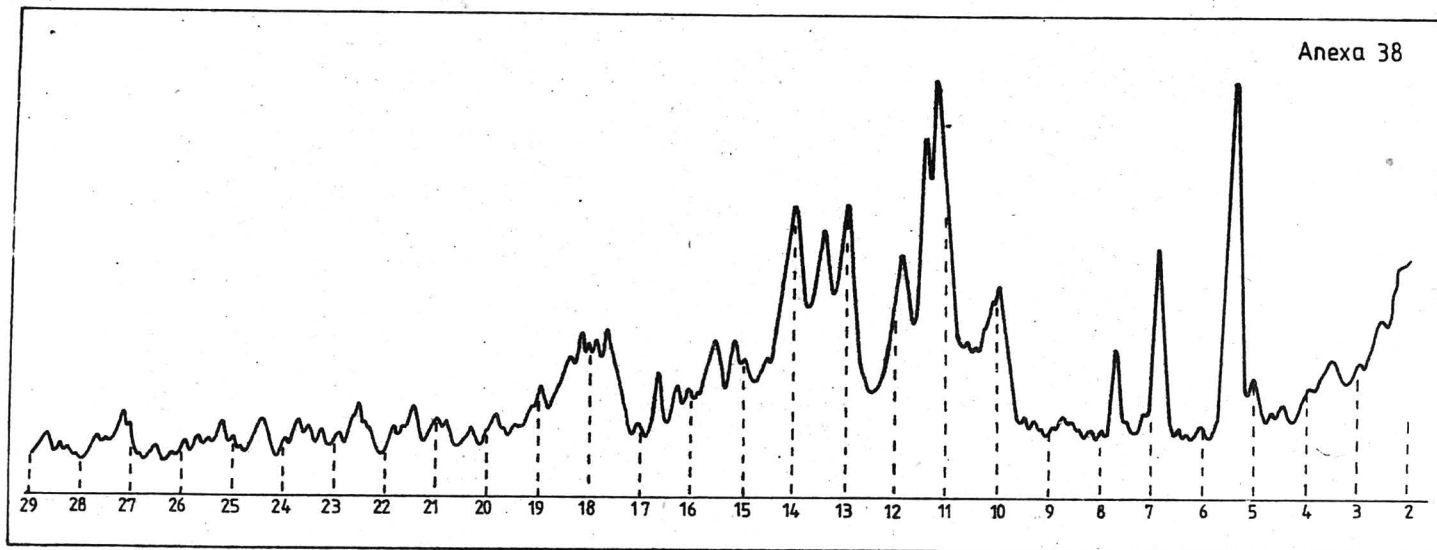
Anexa 34

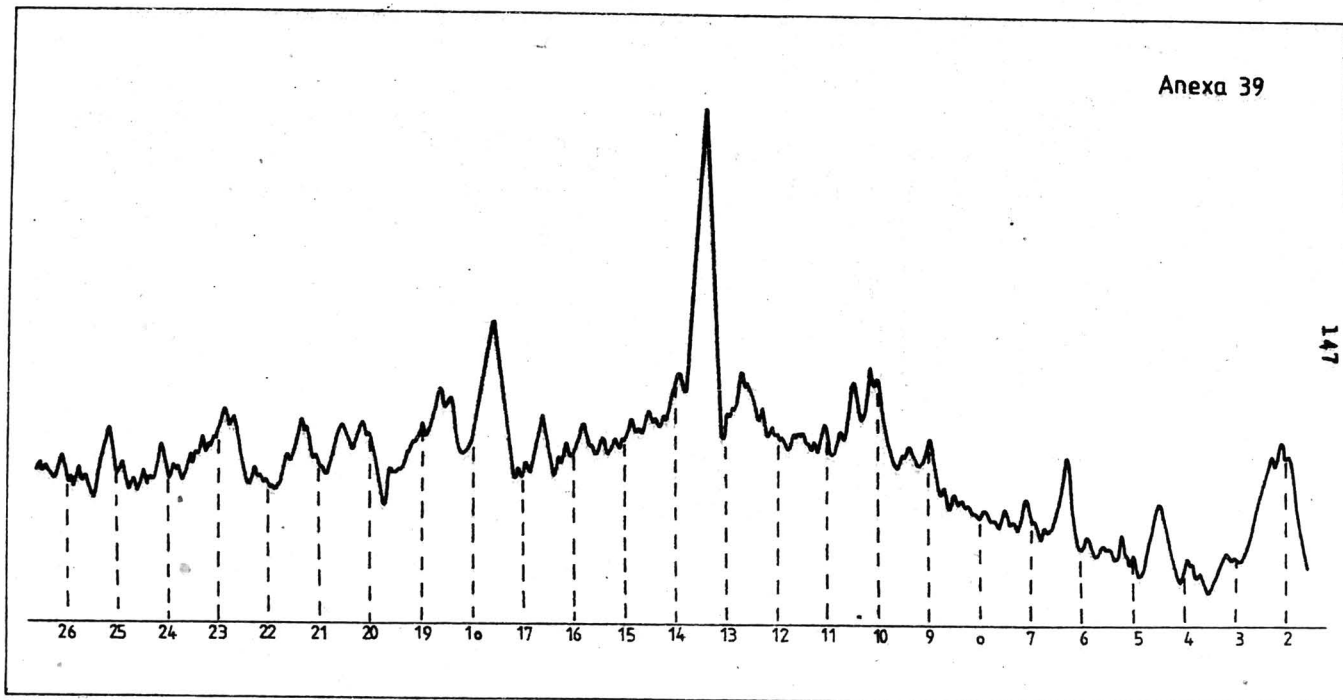


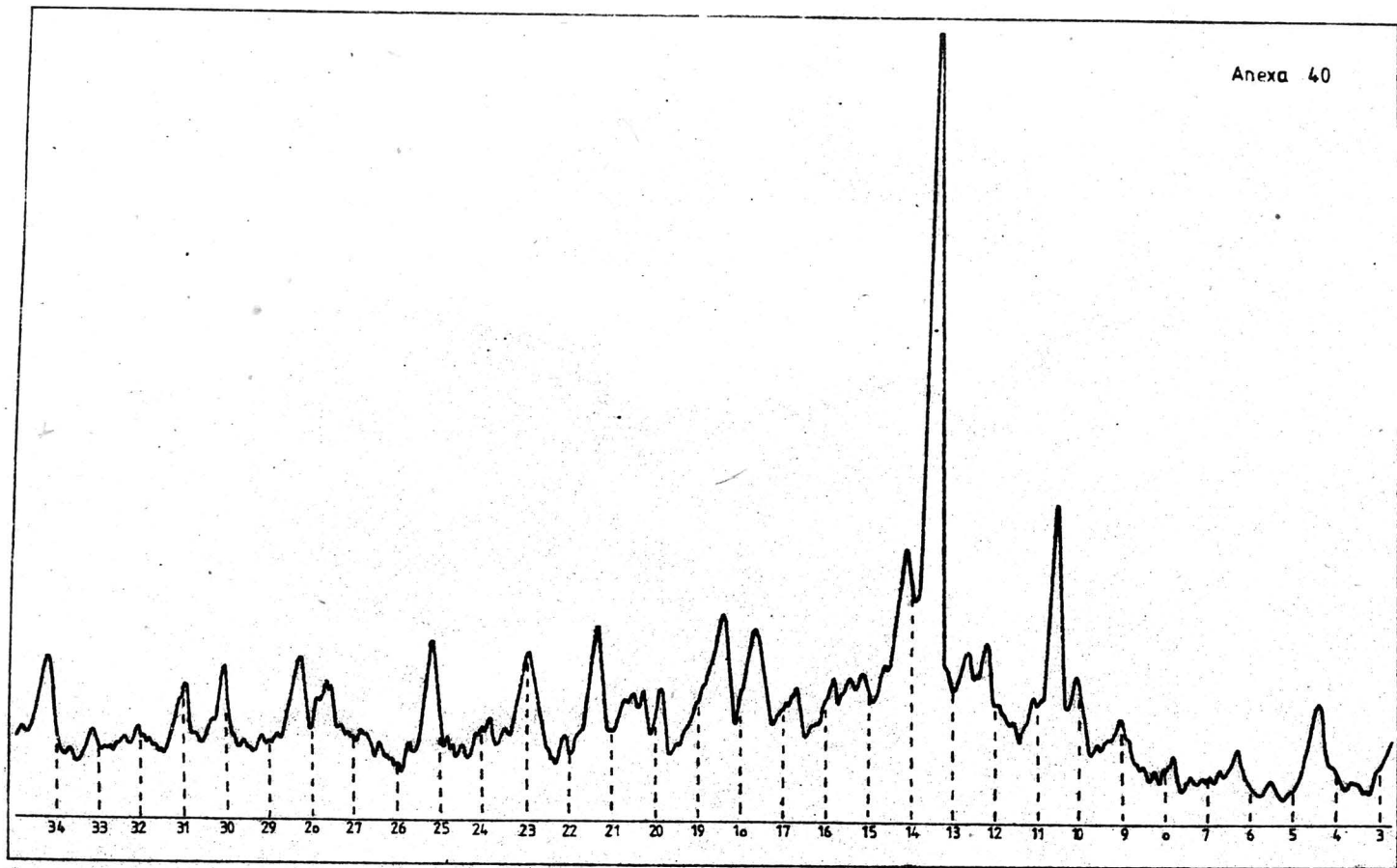


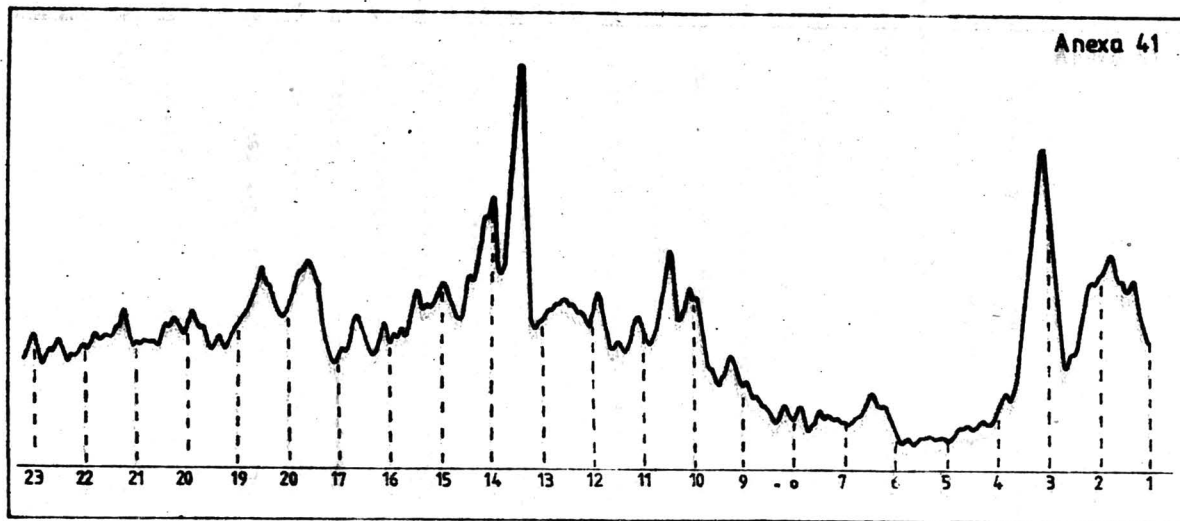












V. SPECTROGRAFIA DE EMISIE

Urmărind poziția și intensitatea liniilor din spectrele atomice ale probelor de minerale și roci, spectrografia de emisie este una din metodele fizice de analiză care permite atât determinări calitative (identificarea elementelor prezente) cât și determinări semicantitative și cantitative (dozări ale concentrației elementelor).

1. Principiul metodei

O serie de considerații de ordin teoretic și practic l-au condus pe Bohr la concluzia că instabilitatea electrodinamică a modelului atomic planetar imaginat de Rutherford poate fi ridicată dacă sînt introduse următoarele trei postulate de lucru:

- electronii gravitează în jurul nucleului după traiectorii circulare stabile;

- atât timp cît electronii se găsesc pe aceste traiectorii, atomii nu emit și nu absorb energie;

- trecerea electronilor de pe o traiectorie pe alta are loc cu emisie sau absorbție de energie radiantă.

Ulterior, o dată cu apariția și dezvoltarea elementelor de mecanică cuantică s-a dovedit că aceste ipoteze apar ca niște consecințe logice a unor legi mai generale derivate din însăși structura materiei.

Din analiza modelului atomic conceput, Bohr stabilește că energia totală a unui electron pe traiectorie este:

$$W = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{n^2 h^2} \quad (V.1)$$

în care: m - masa electronului;

Z - numărul de ordine al elementului;

h - constanta lui Planck;

e - sarcina electronului;

n - numărul cuantic principal;

Orice salt cuantic al unui electron de pe nivelul (j) pe nivelul (i) are loc, conform celui de al treilea postulat cu emisie de energie de tipul unei cuante ($h\nu$) de frecvență (ν):

$$\nu = RC \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (V.2)$$

în care: R - constanta lui Rydberg.

În funcție de valoarea numerelor cuantice principale (n), caracteristice fiecărui nivel, frecvența radiației emise poate fi situată în una din următoarele regiuni spectrale: ultraviolet (U.V.), vizibil (V.) și infraroșu (I.R.):

- Pentru $n_1 = 1$; $n_2 = 2, 3, 4...$

$$\nu_1 = \frac{3}{4}RC; \quad \nu_2 = \frac{8}{9}RC \dots \nu_n$$

(seria Lyman - U.V.)

- Pentru $n_1 = 2$; $n_2 = 3, 4, 5...$

$$\nu'_1 = \frac{5}{36}RC; \quad \nu'_2 = \frac{2}{16}RC \dots \nu'_n$$

(seria Balmer - V.)

- Pentru $n_1 = 3$; $n_2 = 4, 5, 6...$

$$\nu''_1 = \frac{7}{9 \cdot 16}RC; \quad \nu''_2 = \frac{16}{9 \cdot 25}RC \dots \nu''_n$$

(seria Paschen- I.R.)

Cunoscându-se relația dintre frecvență (ν) și lungimea de undă (λ) repartizarea liniilor pe scara lungimilor de undă are loc după schema prezentată în Fig. 26.

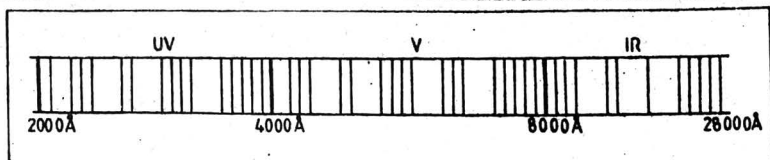


Fig. 26 - Scara lungimilor de undă

Ansamblul liniilor obținute în baza modelului tratat formează spectrul caracteristic sau atomic al unui atom. Studiarea acestui spec-

tru urmărește două obiective principale, și anume:

- identificarea elementelor după liniile spectrului emis;
- evaluarea concentrației elementelor după intensitatea liniilor emise.

Intensitatea liniilor

Practic, în evaluarea intensității liniilor trebuie să se țină seama de anumiți factori experimentali, dintre care cei mai importanți sînt următorii:

- evaporarea probelor (a);
- potențialul de excitare (b);
- concentrația elementelor în probe (c).

O asemenea relație între factori este cunoscută sub forma:

$$I = aC^b \quad (V.3)$$

Intrucît procesul de evaporare al probelor conduce la formarea unui gaz atomic, guvernat de legi statistice de tip Boltzman, factorul (a) din relația (V.3) poate fi exprimat sub forma:

$$a = a_0 e^{-\frac{E}{KT}}$$

iar relația (V.3) devine:

$$I = a_0 C^b e^{-\frac{E}{KT}} \quad (V.4)$$

În scopul obținerii unor valori măsurabile ale intensității în probe se introduc standarde interne (s) care au următoarele caracteristici:

- potențialul de excitare (E) este aproximativ egal cu cel al elementului de dozat;
- cele două elemente trebuie să aibă liniile care fac obiectul determinării cît mai apropiate în spectru.

Prin urmare se poate scrie:

$$R = \frac{I_1}{I_s} = \frac{a_0 C_1^b e^{-\frac{E_s - E_1}{KT}}}{a_0 C_s^b}$$

Dacă $E_s = E_1$ atunci:

$$\lg R = \lg A + b \lg \frac{C_i}{S} = \lg A + b \lg C \quad (\text{V.5})$$

Această expresie este fundamentală în analiza probelor cu ajutorul unor categorii de aparate denumite spectrometre (cuantometre).

SPECTROGRAFIA utilizează în analiza probelor relația adecvată care ține seama de proprietățile emulsiei fotografice (coeficient de contrast, γ), intensitatea liniei spectrale (I) și caracteristicile aparatului spectral prin introducerea factorului (i):

$$S = \gamma \lg I + i \quad (\text{V.6})$$

Particularizată la două linii (element + standard) relația înegririi (S) devine:

$$S_1 = \lg I_1 + i$$

$$S_S = \lg I_S + i$$

$$\Delta S = S_1 - S_S = \gamma \lg \frac{I_1}{I_S}, \text{ iar pentru } b \approx 1$$

$$\Delta S = \gamma (\lg A + b \lg C) \quad (\text{V.7})$$

Relația (V.7) reprezintă relația fundamentală utilizată în analiza probelor cu ajutorul aparatelor spectrale de emisie (spectrografe).

2. Metoda de lucru

Orice metodă de analiză cantitativă a probelor prin spectrografia de emisie impune efectuarea următoarelor operațiuni:

- determinarea coeficientului de contrast al plăcilor spectrale, după curba de calibrare a plăcilor și stabilirea zonei de proporționalitate (intensitate-concentrație) în vederea precizării liniilor care trebuie măsurate;

- pregătirea etaloanelor (alese în funcție de natura probelor) care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: 1 - identitatea între etaloane și probe (trebuie să fie de aceeași natură); 2 - concentrația elementelor din etaloane trebuie să fie comparabil mai mare de-

cît concentrația aceluiași elemente în probe; 3 - compoziția chimică a etaloanelor să fie identică cu cea a probelor; 4 - tratamentele mecanice și termice la care sînt supuse probele și etaloanele vor fi aceleași;

- pregătirea probelor de analizat, ceea ce constă din:

1 - mojararea și omogenizarea astfel încît rezultatele analitice să fie cît mai reprezentative; 2 - introducerea standardului intern în probă; 3 - cîntărirea a 20 mg din fiecare probă și introducerea acesteia în craterul electrozilor; 4 - țagarea probelor în crater pentru a evita scoaterea lor în timpul procesului de ardere;

- expunerea probelor la aparat, ceea ce implică: 1 - expunerea probelor și a etaloanelor pe aceeași placă fotografică; 2 - introducerea valorilor impuse parametrilor de lucru; 3 - reglarea generatorului în vederea asigurării temperaturii adecvate tipului de probă;

- prelucrarea plăcilor spectrale care constă din: 1 - dezvoltarea în condiții normale cerute de natura plăcilor; 2 - fixarea cu ajutorul reactivilor ceruți de tipul emulsiei fotografice; 3 - uscarea plăcilor în curent de aer cald.

- analiza propriu-zisă a probelor: operația se bazează pe relația fundamentală (V.7) existentă între înegririle liniilor spectrale ale unui element și concentrația acestuia în probă. Practic evaluarea constă în compararea înegririi a două linii spectrale, dintre care una aparține elementului de dozat din etalon. Diferența de înegrire dintre cele două linii arată de câte ori concentrația elementului din probă este mai mare sau mai mică decît concentrația cunoscută a aceluiași element din etalon.

Curba de etalonare, așa cum este ea prezentată ca exemplu în Fig. 27 prezintă în abscisă concentrația elementului din etalon, iar în ordonată înegririle corespunzătoare acestor concentrații.

Valoarea înegririi liniei elementului din probă (ΔS_x) este introdusă în curbă în funcție de care se stabilește concentrația acestuia (metoda de interpolare).

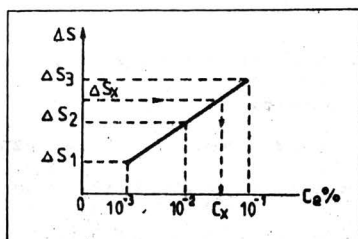


Fig. 27 - Curbă de etalonare

3. Descrierea aparatelor

Sînt cunoscute și utilizate trei tipuri de aparate spectrale de emisie - spectroscopie, spectrometre și spectrografe. Deosebirea dintre ele este determinată de sistemele de recepție și analiză a spectrelor și anume: observare vizuală, fotoelectrică și respectiv fotografică. Dintre acestea ultima categorie de aparate prezintă o importanță aparte pentru analiza probelor geologice, întrucît ele pot efectua analize simultane pe un mare număr de elemente.

În componența laboratoarelor de spectrografie intră două tipuri principale de aparate: aparatul spectral care posedă o sursă de excitație, un banc optic și un spectrograf și aparate auxiliare de măsurare și interpretare a spectrelor, între care deosebim: spectro-proiector, comparator ABE și microfotometru.

Sursa de excitație

Toate sursele folosite în spectrografia de emisie îndeplinesc aceleași funcțiuni: calcinarea, topirea, volatilizarea, disocierea și transformarea probelor într-un nor de atomi liberi. În tabelul Nr. 3 sînt nominalizate principalele surse folosite și puterea lor termică.

TABELUL Nr. 3

Sursele utilizate în spectrografia de emisie și puterea lor termică.

Tipul sursei	Puterea termică ($^{\circ}\text{C}$)
Flăcări din amestecuri de gaze combustibile	2.000 - 4.000
Arc electric	3.000 - 6.000
Scînteie electrică	5.000 - 10.000
Lasere	8.000 - 18.000
Jet de plasmă	10.000 - 50.000

Folosirea uneia sau alteia din aceste surse (Fig. 28) este dictată în special de natura mineralelelor analizate, precum și de natura proceselor din surse. Atomizarea și excitarea maximă a substan-

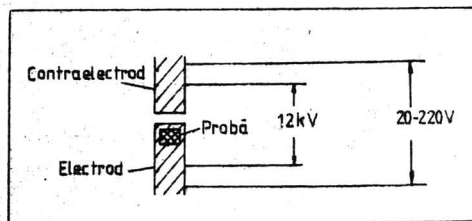


Fig. 28 - Sursa de excitare

țelor volatilizate presupune folosirea selectivă a acestor surse. De exemplu:

- pentru excitarea spectrelor caracteristice ale substanțelor alcaline se pot utiliza flăcările întrucât puterea lor termică este suficientă pentru acest proces;
- pentru obținerea spectrelor de emisie ale unor substanțe cu punct de volatilitate mai ridicat se recomandă folosirea arcului electric;
- excitarea spectrelor caracteristice ale unor elemente care în timpul proceselor de ardere formează compuși greu volatili impune utilizarea scintelilor;
- obținerea spectrelor unor elemente foarte greu volatile și cu potențial de excitare ridicat presupune utilizarea plasmelor;
- în cazul unor investigații locale ale probelor de dimensiuni microscopice, analizele spectrale sînt posibile numai în condițiile folosirii laserului.

Din cele expuse rezultă că sursele de excitare sînt de natură diversă și cu utilizări selective pe tipuri de probleme. Totuși pentru o gamă largă de probe sînt solicitate sursele de curent alternativ, de tipul generatorului ABR-3, care, pe lîngă o stabilitate ridicată oferă posibilitatea programării unor descărcări intermitente necesare analizelor de finețe. Un asemenea generator este prevăzut cu două circuite

și anume: unul de înaltă frecvență destinat amorsării arcului și altul de amperaj ridicat ($\sim 20A$) care, pe fondul creat de primul, se descarcă provocând evaporarea și transformarea probei în gaz atomic. Prezența celor două tipuri de particule în arc (atomi și electroni) determină apariția ciocnirilor plastice, care duc la excitarea atomilor și implicit la apariția proceselor de emisie (spectre).

Spectrograful

Practica cunoaște o multitudine de aparate spectrale cu particularități constructive bine conturate, dar care din punct de vedere al principiului de funcționare sînt identice. Totuși, după mediul dispersiv aparatele sînt grupate în două categorii: cu prismă și cu rețea. Dat fiind faptul că aparatele cu prismă prezintă anumite inconveniente (cum ar fi schimbarea prismelor în funcție de regiunea spectrală de lucru) se recomandă utilizarea unor spectrografe cu rețea, întrucît acestea prezintă o dispersie și o putere de rezoluție suficient de mare pentru a asigura o separare convenabilă a liniilor spectrale pe întregul domeniu de lucru (2.500-8.000 Å). În acest sens trebuie avut în vedere faptul că dispersia minimă la scara lungimilor de undă să se încadreze în anumite limite (3 Å/mm la 2.500 Å și 6 Å/mm la 8.000 Å), condiție satisfăcută de spectrograful PGS-2. Schema constructivă a acestui aparat este redată în Fig.29.

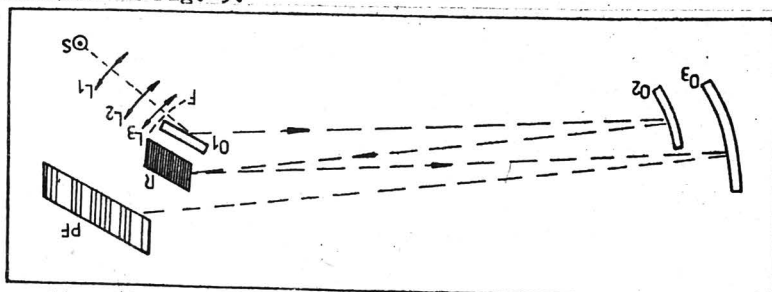


Fig. 29 - Schema constructivă a spectrografului PGS-2: S - sursă; O_1 - oglindă plană; O_2 - oglindă concavă (colimatoare); O_3 - oglindă concavă pentru focalizare; R - rețea; PF - placă fotografică; F - fantă; L_1, L_2, L_3 - sistem optic intermediar.

Principiul de funcționare a acestui spectrograf este următorul:

- . proba plasată în sursă (S), emite în anumite condiții experimentale un flux de radiații caracteristice elementelor conținute;
- . fluxul fiind preluat de un sistem optic intermediar (L_1 , L_2 , L_3) este concentrat pe fanta de intrare a aparatului (F), căzând sub un unghi de 45° pe oglinda plană (O_1);
- . în urma reflexiei la 90° , fluxul este dirijat către oglinda concavă (O_2) care îl colimează și îl trimite pe rețeaua plană (R) unde este descompus după lungimile de undă într-un interval spectral de la 2.000 Å până la 28.000 Å și apoi reflectat;
- . oglinda concavă (O_3) preia radiația descompusă și o focalizează după lungimile de undă, într-un plan focal unde se găsește placa fotografică (PF);
- . intensitatea radiației (I) a fiecărei linii spectrale - proporțională cu concentrația elementului în probă - înegrește emulsia plăcii spectrale lăsând urme (linii) care ulterior devin obiectul analizei atât sub aspect calitativ, cât și sub aspect cantitativ;
- . ansamblul acestor linii constituie spectrul de emisie al probei.

Aparatele auxiliare

Pentru efectuarea primei faze de interpretare a spectrelor fotografiate se folosește un aparat denumit "Spectroproiector" sau "Proiector de spectre". Cu ajutorul acestuia și a unor atlase speciale (care pot conține până la $\sim 10^5$ linii spectrale) se determină liniile spectrale în funcție de lungimea lor de undă, precum și elementul cărui îi aparțin, pe baza faptului că fiecare element emite linii care îi sunt caracteristice. Schema de principiu a acestui aparat (Fig. 30) pune în evidență drumul razelor de lumină și formarea imaginii mărite (~ 20 ori) pe ecran.

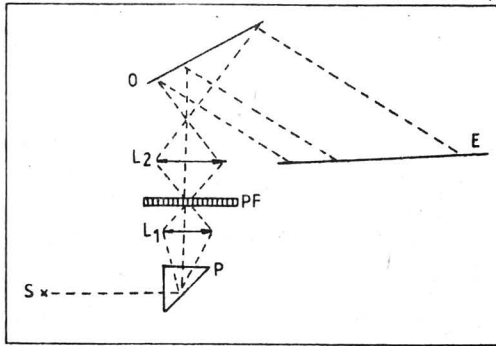


Fig. 30 - Schema de principiu a spectroproiectorului: S - sursa de lumină; P - prisma; L₁, L₂ - lentile; PF - placă fotografică; O - oglindă; E - ecran de proiectie.

Tot în categoria aparatelor auxiliare intră și "Microfotometrul", cu mențiunea că el este destinat evaluării gradului de înegrire al liniilor de pe placa fotografică. Această operațiune este efectuată numai în cazul analizelor cantitative întrucât există proporționalitatea între valoarea de înegrire a liniilor spectrale și concentrația elementelor în probă.

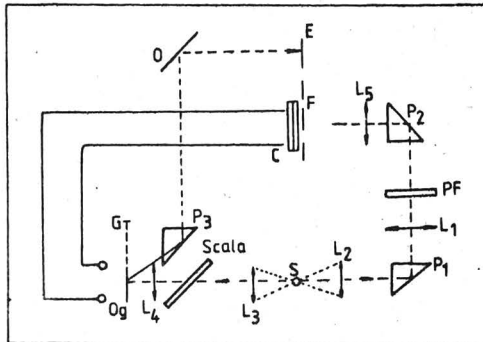


Fig. 31 - Schema de principiu a microfotometrului.

După cum se observă din Fig. 31, radiația provenită de la sursa (S) se deplasează pe aceeași direcție în două sensuri opuse.

Fluxul trimis spre prisma (P_1) este reflectat și focalizat de lentila (L_1) pe placa fotografică (PF), de pe care preia înregistrarea spectrului și prin intermediul sistemului optic (P_2, L_5) o focalizează prin fanta (F) pe celula fotoelectrică (C). Radiația care trece prin înregistrarea unei linii este convertită într-un fotocurent a cărei mărime este proporțională cu înregistrarea liniei.

Cel de al doilea flux luminos, focalizat de lentila L_3 pe scala cu valorile înregistrărilor, preia imaginea acesteia și o proiectează pe oglinda galvanometrului (Og), care prin intermediul prismei P_3 și al oglinzii (O) proiectează această imagine pe ecranul (E).

Cînd galvanometrul (G) primește fotocurent provenit de la fotocelulă, echipamentul său deviază cu un unghi proporțional cu mărimea fluxului care cade pe fotocelulă, iar imaginea scalei se deplasează pe ecran în mod proporțional. Valoarea indicată de scală reprezintă o mărime a înregistrării liniei spectrale vizate și o măsură a concentrației elementului corespunzător.

4. Interpretarea spectrelor

Prin specificul lor analizele spectrale permit atât interpretări calitative cît și cantitative.

Anexele 42-56 reprezintă spectrul fierului (mărit de 20 ori) adaptat pe plan internațional ca spectru de referință. Pe acest spectru, în ultraviolet, pe scara lungimilor de undă s-au interpolat liniile spectrale sensibile ale unui număr, de 40 de elemente.

4.1. Analiza spectrală calitativă

Intrucît analiza spectrală calitativă impune identificarea tuturor elementelor (majore și minore) dintr-o probă după liniile spectrale caracteristice, metoda de lucru presupune efectuarea următoarelor operațiuni:

- evaluarea în milimetrii a distanțelor (x_1) dintre linia de reper din capătul spectrului de referință și liniile interpolate A_1, B_1 , etc. (Fig. 32) care aparțin elementelor ce trebuie identificate;

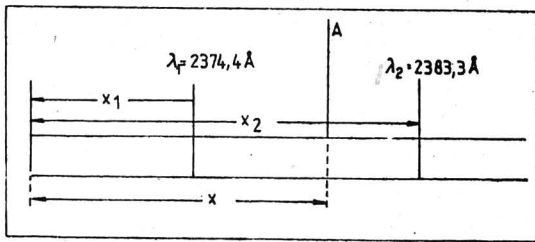


Fig. 32 - Interpretarea calitativă a spectrelor.

- evaluarea în milimetrii a distanțelor (x_1) dintre aceiași linie reper și liniile din spectrul fierului, cu lungimile de undă marcate, care încadrează liniile elementelor studiate;
- determinarea raportului (K) în care poziția liniei studiate împarte distanța dintre liniile marcate:

$$K = \frac{x_2 - x}{x - x_1} \quad (V.8)$$

- evaluarea aceluiași raport în funcție de lungimile de undă ale liniilor marcate (λ_1, λ_2) și lungimea de undă de determinat (λ);
- calcularea lungimii de undă (λ) conform relațiilor:

$$\frac{\lambda_2 - \lambda}{\lambda - \lambda_1} = K \quad \lambda = \frac{\lambda_2 + K\lambda_1}{K + 1} \quad (V.9)$$

- identificarea elementului chimic în funcție de valoarea λ cu ajutorul tabelului de corespondență redat în anexa 57.

4.2. Analiza spectrală cantitativă

Sub aspect cantitativ analiza spectrală cunoaște mai multe variante descrise în cele ce urmează.

4.2.1. Estimarea concentrației elementelor în funcție de indicii de sensibilitate spectrală a liniilor calculate (metoda Rusanov). În cadrul acestei metode se consideră că o linie spectrală foarte slabă a unui element, marcată prin indicele 10, de exemplu

Cu^{10} , semnifică faptul că acest element are concentrația în probă de $10^{-3} - 10^{-4}\%$. Din contră cînd linia de 10 este puternică, înseamnă că ponderea elementului în probă este mare, iar evaluarea concentrației lui trebuie făcută după o altă linie a sa, de sensibilitate mai mică (intensitate slabă).

În acest scop Rusanov prezintă un sistem de corelări între indicii de sensibilitate și concentrația elementelor în probă (tabelul nr. 4).

Tabelul nr. 4

Corelarea indicilor de sensibilitate cu concentrația elementelor în probă

Sensibilitatea liniei	Cantitatea de element care provoacă apariția liniei	
	mg	%
1	20 - 2	100 - 10
2 - 3	2 - 0,2	10 - 1
4 - 5	0,2 - 0,02	1 - 0,1
6 - 7	0,02 - 0,002	0,1 - 0,01
8 - 9	0,002 - 0,0002	0,01 - 0,001
10	~ 0,0002	0,001

4.2.2. Literatura de specialitate pune la dispoziția analiștilor și relații mai precise, bazate pe observațiile de laborator care atestă că elementele emit anumite linii spectrale numai dacă concentrația acestora în probe a atins o anumită valoare limită. În acest sens, pentru scopuri practice au fost întocmite tabele de corespondență cu liniile elementelor și concentrațiile la care apar (tabelul nr. 5). Trebuie menționat că aceste metode estimează foarte bine ordinul de mărime al concentrațiilor, dar nu sînt în măsură să precizeze valoarea coeficienților care trebuiesc fiecărui ordin. Pentru o astfel de operațiune se indică folosirea metodelor cantitative (metode de comparație) bazate pe folosirea seturilor de etaloane.

4.2.3. Determinările cantitative propriu-zise se efectuează conform tehnicii descrise în Capitolul II (Metode de lucru).

Tabelul Nr. 5
 Concentrația limită a elementelor
 la care emit linii spectrale

Nr. crt.	Element identificat	Lungimea de undă	Concentrația (%)
1	X ₀₁	3280	~ 10 ⁻⁴
2	X ₀₂		
3	X ₀₃	2456,5	~ 10 ⁻²
4	"	2492,9	~ 10 ⁻²
5	X ₀₄	2675,9	~ 10 ⁻⁵
6	X ₀₅	3501,0	> 1
7	X ₀₆		
8	X ₀₇	2989,0	~ 10 ⁻²
9	"	2993,3	> 10 ⁻²
10	"	3067,7	10 ⁻³
11	X ₀₈	3179,3	> 10 ⁻²
12	"	3181,5	~ 1
13	X ₀₉	3261,1	> 10 ⁻³
14	X ₁₀	2521,4	> 10 ⁻³
15	"	3449,2	~ 10 ⁻³
16	"	3449,4	~ 10 ⁻³
17	"	3453,5	~ 10 ⁻³
18	X ₁₁	2757,7	
19	"	2766,5	
20	"	2843,2	~ 10 ⁻²
21	"	2849,8	< 10 ⁻²
22	X ₁₂	3247,5	~ 10 ⁻⁴
23	"	3274,0	> 10 ⁻⁴
24	X ₁₃	3020,5	~ 10 ⁻³
25	"	3021,1	> 10 ⁻³
26	X ₁₄	2943,6	~ 10 ⁻³

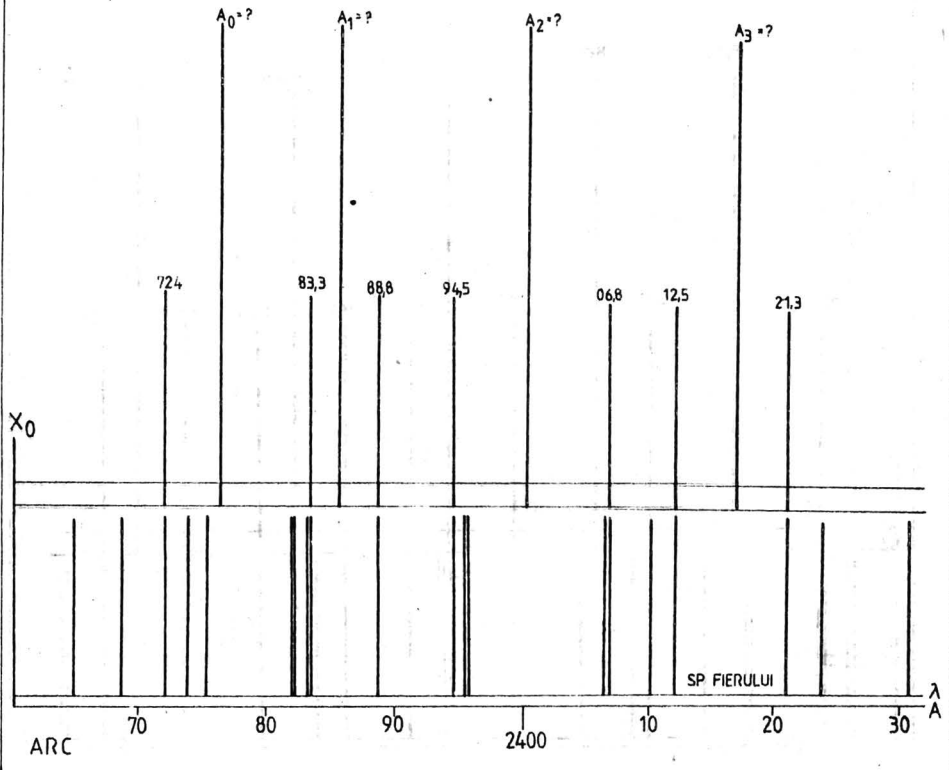
0	1	2	3
27	X ₁₄	2944,2	$\sim 10^{-2}$
28	X ₁₅	2417,4	$\sim 10^{-1}$
29	"	2651,2	$\sim 10^{-3}$
30	"	2651,6	$\sim 10^{-3}$
31	X ₁₆	2468,0	$\sim 10^{-1}$
32	"	3039,4	$\sim 10^{-3}$
33	X ₁₇	2776,7	$\sim 10^{-1}$
34	"	2778,3	
35	"	2779,8	$> 10^{-2}$
36	"	2781,4	10^{-1}
37	"	2783,0	10^{-1}
38	X ₁₈	2798,3	
39	"	2801,1	$\sim 10^{-3}$
40	X ₁₉	2619,3	
41	"	2816,1	$> 10^{-3}$
42	"	3170,3	$\sim 10^{-3}$
43	X ₂₀	3302,3	$\geq 10^{-2}$
44	"	3803,2	$\approx 10^{-2}$
45	X ₂₁	2376,4	
46	"	3094,2	$\sim 10^{-2}$
47	"	3130,8	$\geq 10^{-2}$
48	X ₂₂	3002,5	$10^{-3} - 10^{-2}$
49	"	3003,6	$10^{-3} - 10^{-2}$
50	X ₂₃	2534,0	
51	"	2553,3	$\sim 10^{-1}$
52	X ₂₄	2833,1	$\sim 10^{-3}$
53	X ₂₅	2445,5	
54	"	2480,4	
55	"	2877,9	$\sim 10^{-2}$
56	X ₂₆	2881,6	$\sim 10^{-3}$

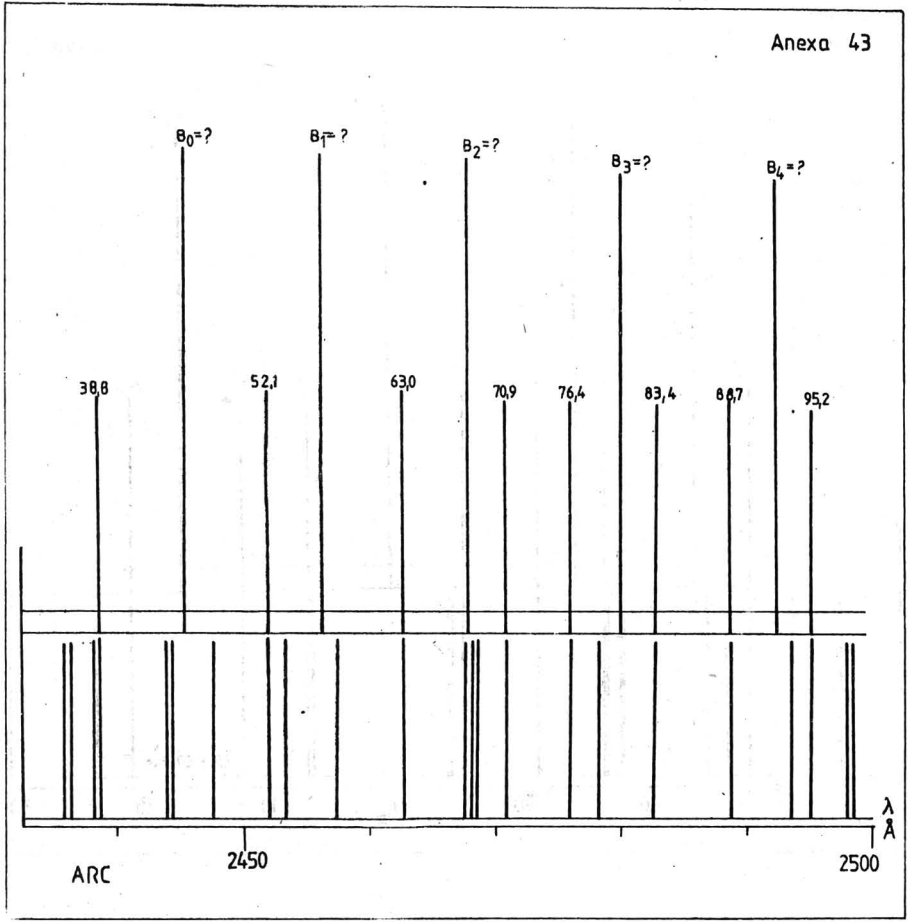
0	1	2	3
57	X ₂₇	2594,4	
58	"	2840,0	~ 10 ⁻³
59	"	2863,3	~ 10 ⁻³
60	X ₂₈	3464,5	> 10 ⁻²
61	X ₂₉	2685,1	< 10 ⁻²
62	"	2694,8	
63	X ₃₀	2385,8	> 10 ⁻³
64	X ₃₁	3234,5	~ 10 ⁻³
65	"	3236,6	~ 10 ⁻³
66	"	3349,0	
67	"	3349,4	
68	"	3361,2	< 10 ⁻³
69	"	3361,3	< 10 ⁻³
70	X ₃₂	2709,2	~ 10 ⁻²
71	X ₃₃	2896,2	
72	"	2908,8	
73	"	2924,6	
74	"	2877,9	~ 10 ⁻²
75	"	3110,7	~ 10 ⁻³
76	"	3183,4	~ 10 ⁻⁴
77	"	3184,0	~ 10 ⁻⁴
78	"	3185,4	~ 10 ⁻⁴
79	X ₃₄	2551,3	~ 10 ⁻²
80	X ₃₅	3075,9	~ 10 ⁻¹
81	"	3345,0	10 ⁻²
82	"	3345,6	10 ⁻²
83	X ₃₆	2567,6	< 10 ⁻²
84	"	2639,1	
85	X ₃₇	3441,7	> 1

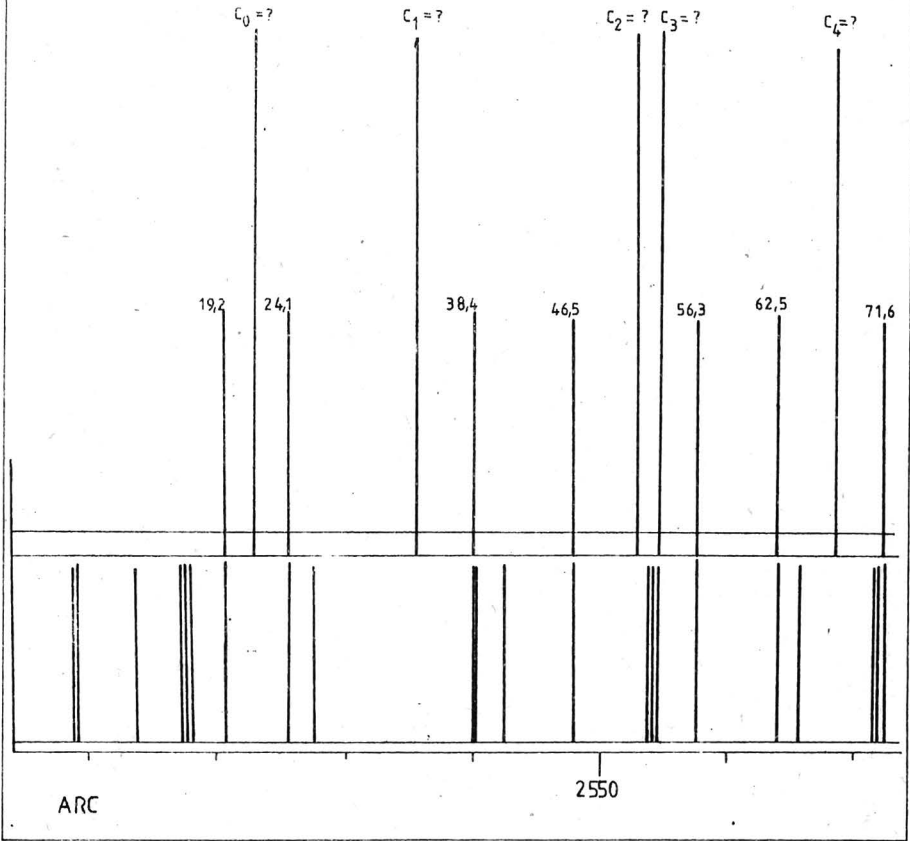
ANEXELE 42-56 - Planșe cu linii spectrale
neidentificate interpolate
în spectrul fierului.

G ABR 3
SP-PGS -2

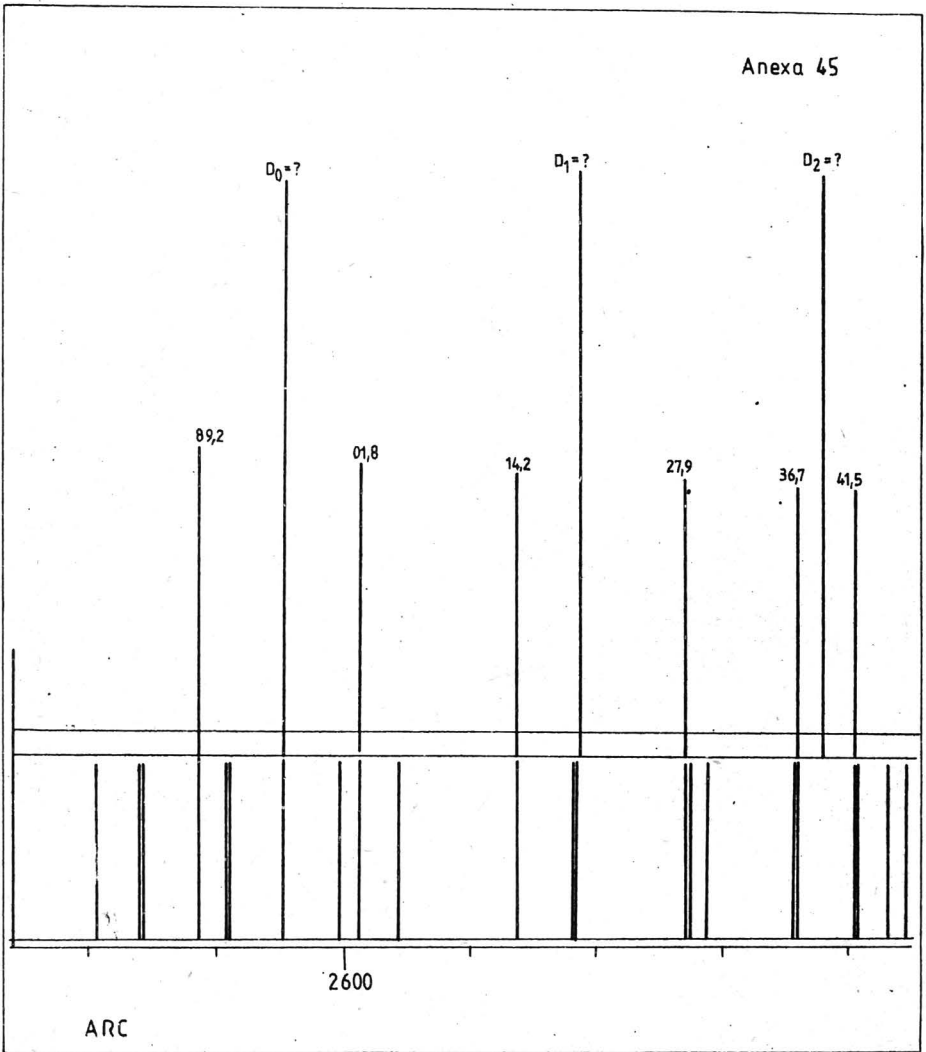
Anexa 42

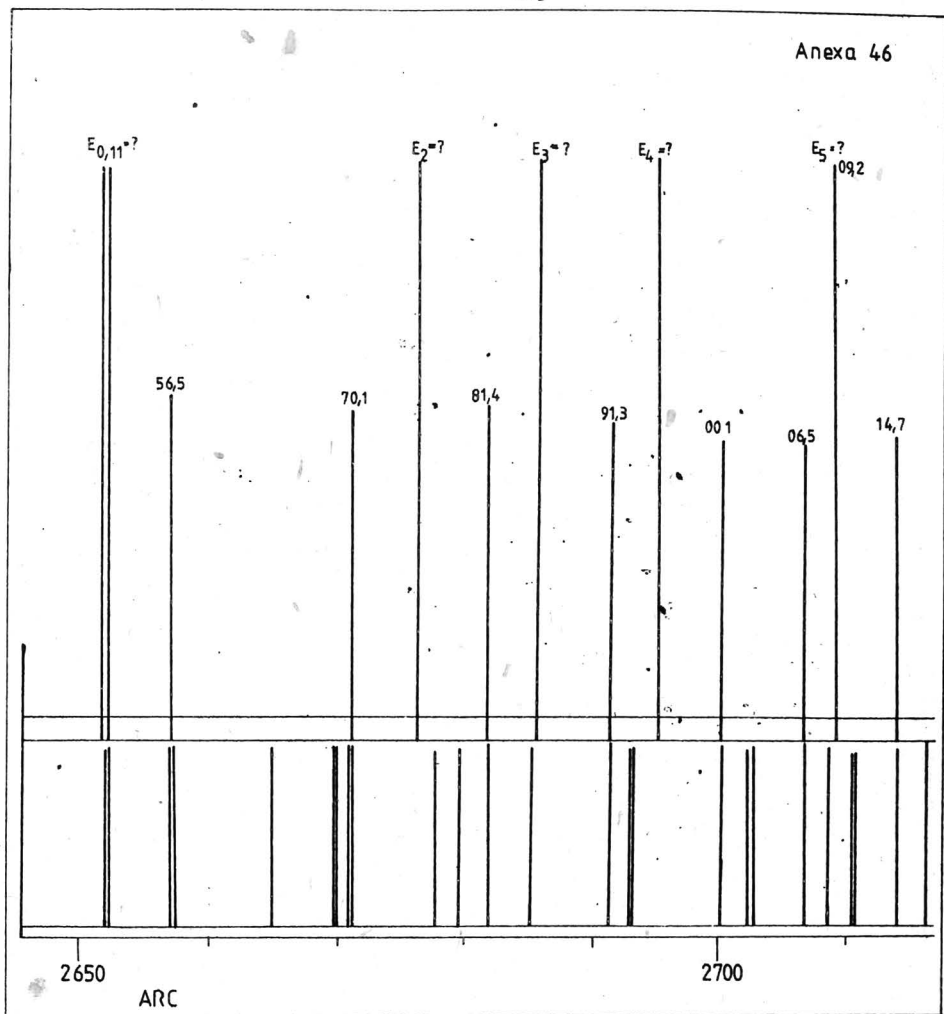


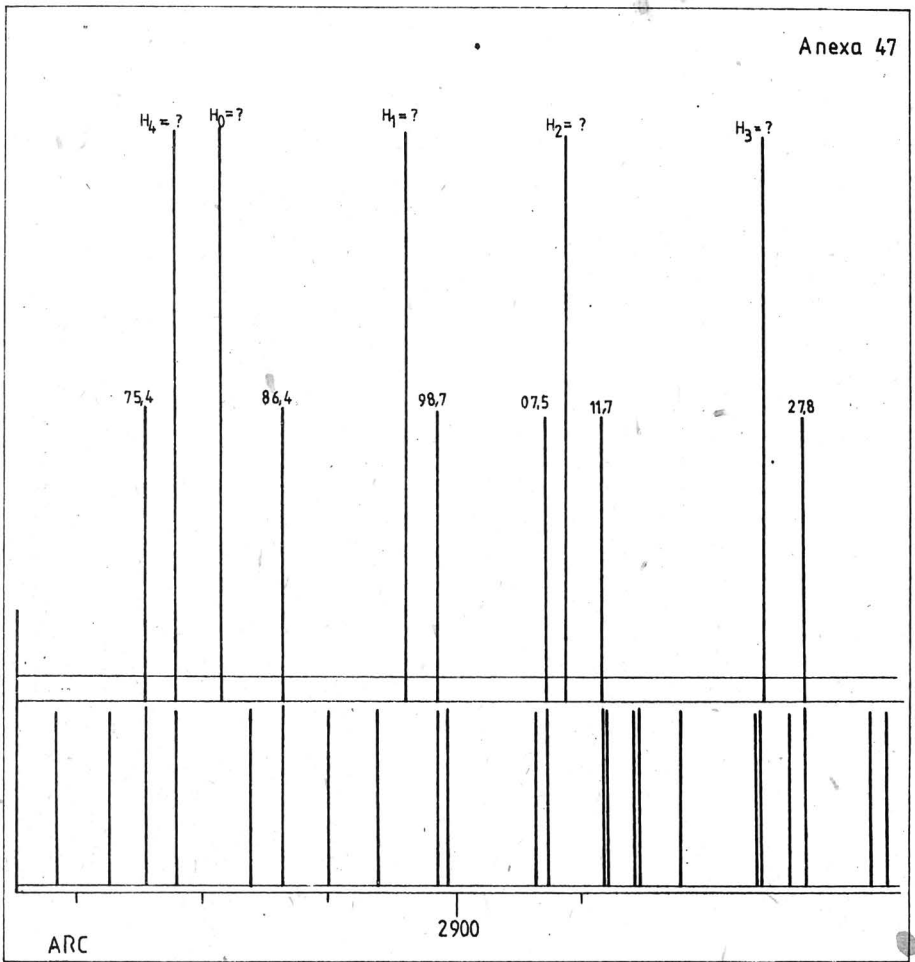


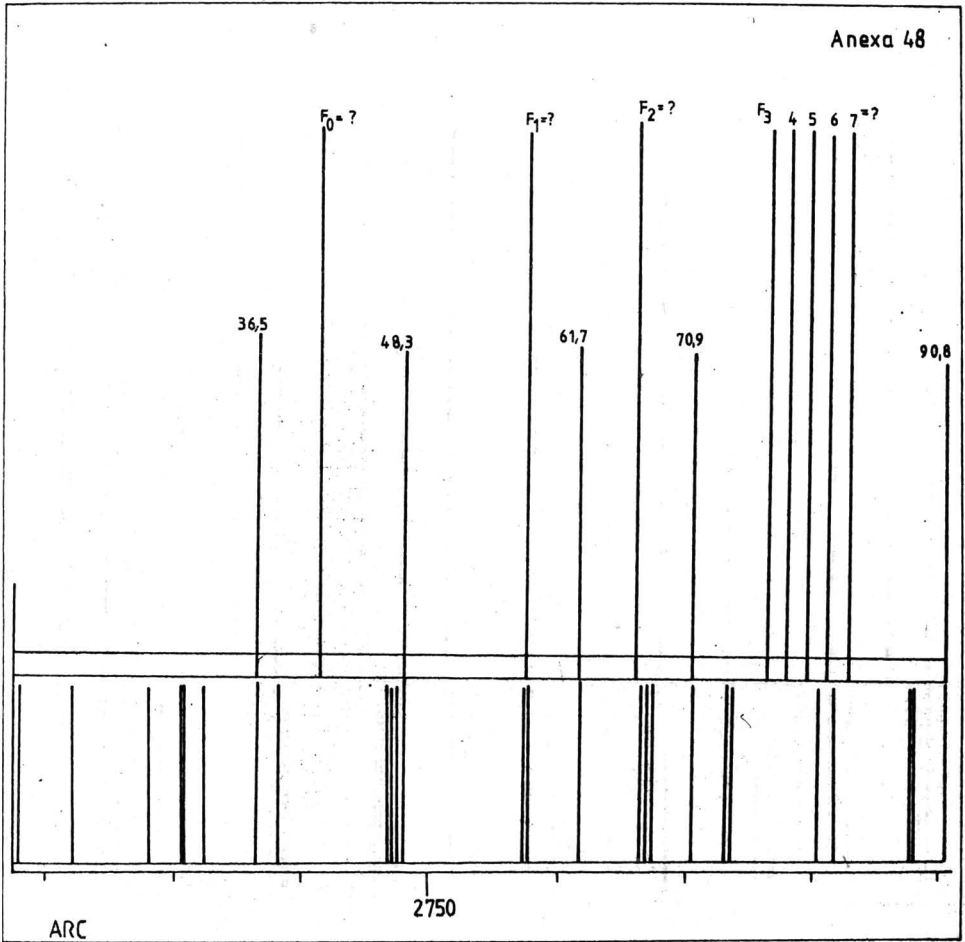


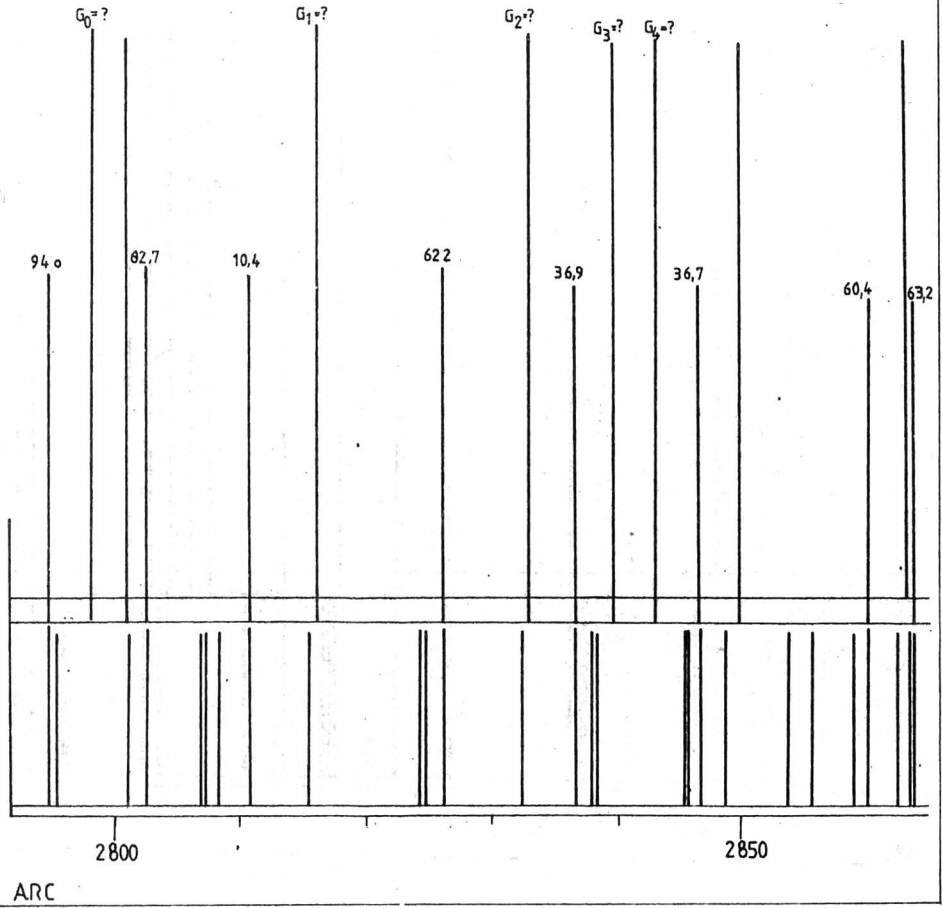
Anexa 45

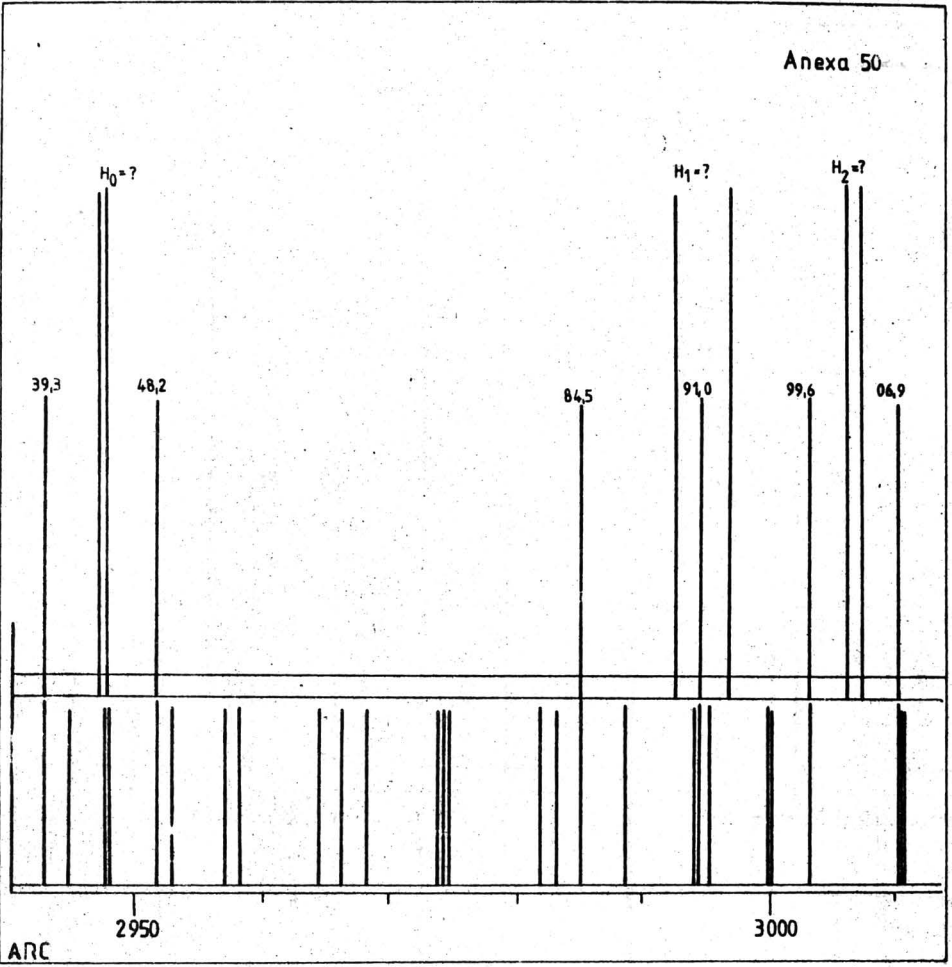




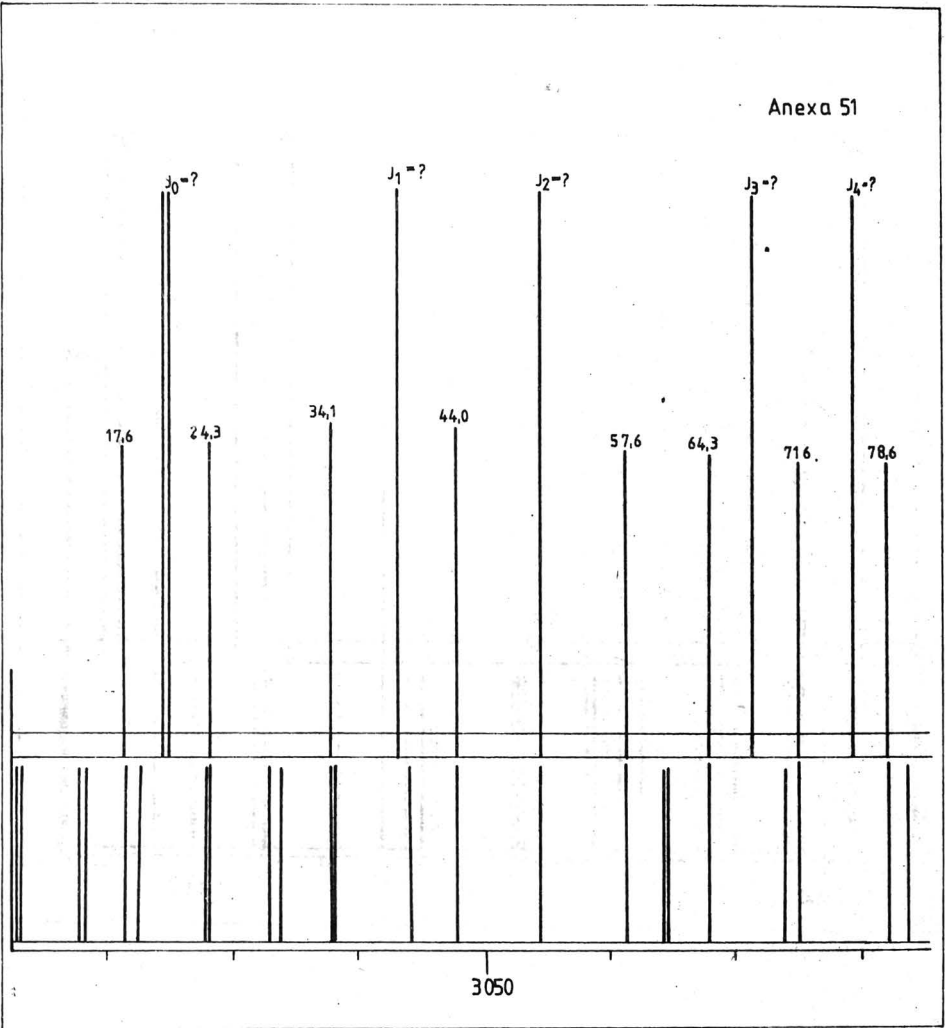


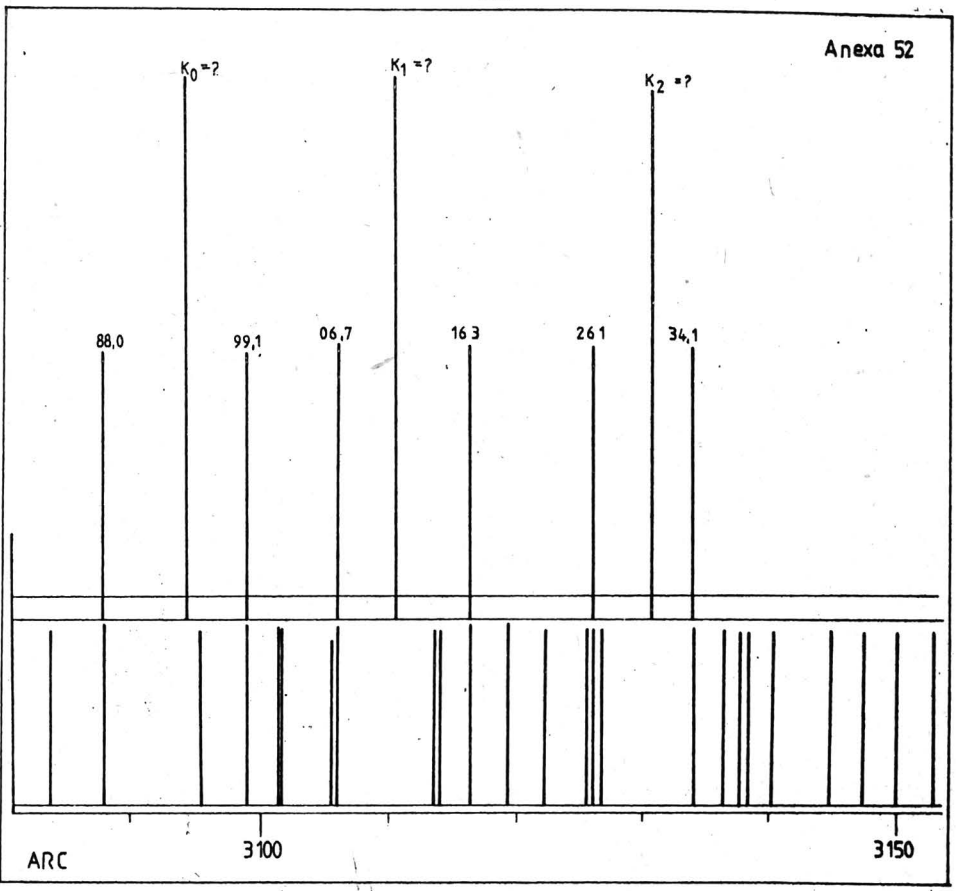


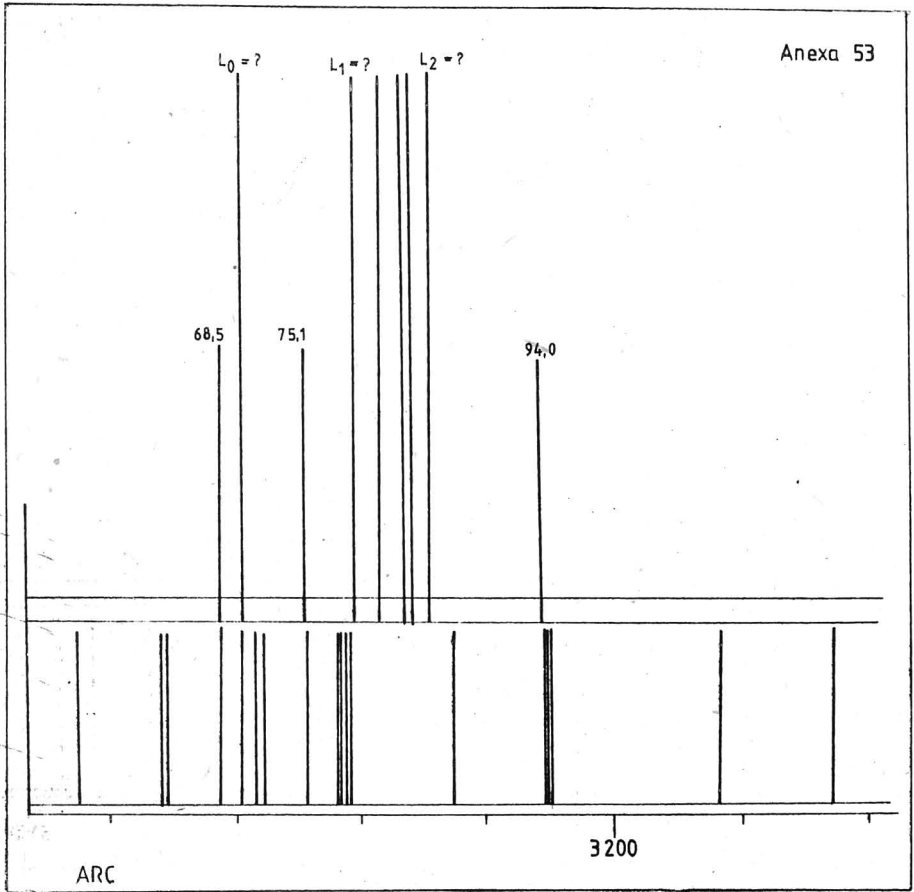




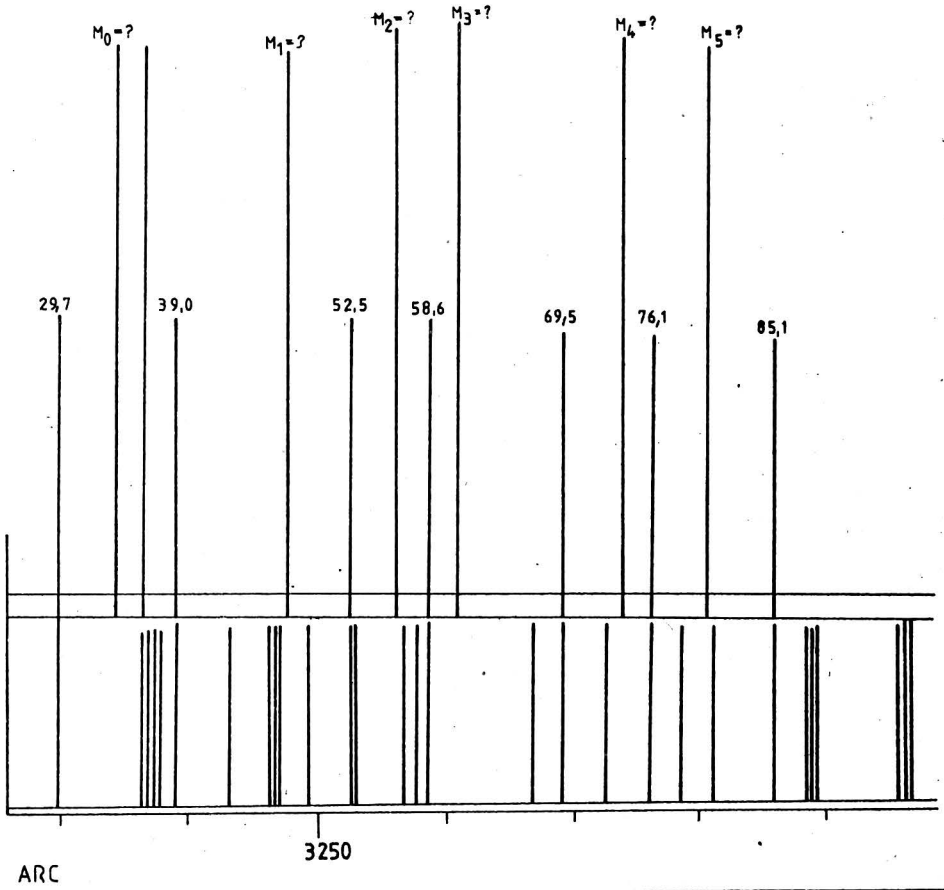
Anexa 51

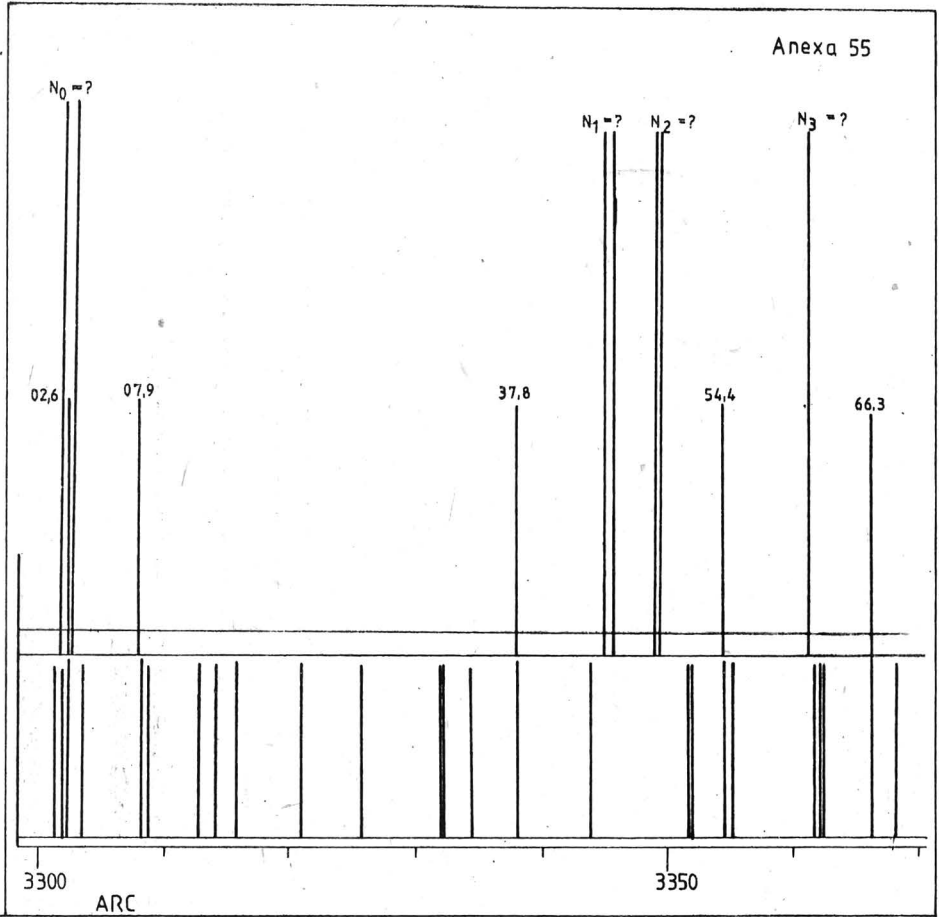


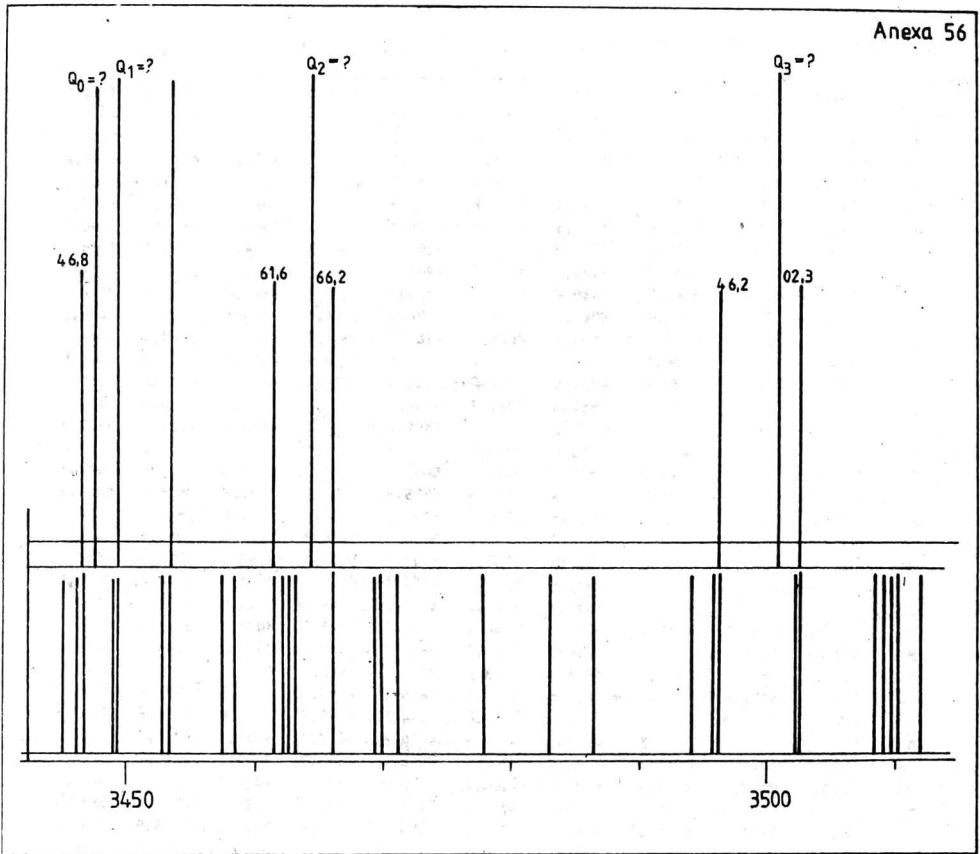




Anexa 54







PRINCIPALELE LINII SPECTRALE
(U V) ale unor elemente

Element	λ (Å)										
1	Al	2367,1	2568,0	2652,5	2660,4	3050,1	3054,7	3057,1	3066,2	3082,1	3092,7
2	Ag	2375	2448	2824	2938	3280,7	3382,3	3933	3981	4055	4210
3	As	2000,3	2009,2	2113,0	2144,1	2165,5	2288,1	2349,8	2456,5	2492,9	3032,8
4	Au	2428,0	2641,5	2675,9	3122,8	3204,7	3308,3	4040,9	4065,1	4792,6	5837,4
5	Ba	3071,6	3501,1	3909,9	3993,4	4554,0	4691,6	4934,1	5424,6	5519,1	5536,6
6	Be	2348,6	2650,5	3130,4	3131,1	3321,1	3321,3	3315,5	3813,4	3865,4	4672,2
7	Bi	2061,7	2110,3	2400,9	2627,9	2898,0	2938,4	2989,0	3067,7	3510,9	3864,2
8	Ca	2398,6	3158,9	3179,3	3181,5	3344,5	3350,2	3361,9	3624,1	3933,7	3968,5
9	Cd	2288,0	2677,6	2836,9	2880,8	2980,6	2981,3	3261,1	3403,6	3466,2	3467,7
10	Co	2521,4	2996,7	3346,7	3449,2	3449,4	3453,5	3462,8	3465,8	3474,0	3502,3
11	Cr	2757,7	2766,5	2843,2	2849,8	2862,6	2996,7	3024,4	3040,8	3578,7	4254,3
12	Cu	2392,6	2441,6	2492,1	2592,6	2618,4	2766,4	2824,4	2961,2	3247,5	3274,0
13	Fe	2472,9	2483,3	2488,1	2535,6	2599,4	2599,6	2936,9	2966,9	3020,5	3021,1
14	Ga	2659,9	2719,7	2874,2	2943,6	2944,2	4033,0	4172,1	6396,6	6414,0	
15	Ge	2068,7	2417,4	2651,2	2651,6	2709,7	2754,6	3039,1	3124,8	3269,5	4179,0
16	In	2389,5	2560,2	2710,3	2735,9	3039,4	3256,1	3258,6	4024,8	4101,8	4511,3
17	Li	2475,3	2741,3	3232,6	3915,0	3985,8	4132,3	4273,3	4602,9	6103,6	6707,8
18	K	3217,0	3447,7	4044,0	4047,0	5097	5099	5112,0	5323,0	5801,0	5812,0
19	Mg	2776,7	2778,3	2779,8	2781,4	2783,0	2795,5	2852,1	3096,9	3832,3	3838,3
20	Mn	2571,1	2593,7	2605,7	2794,8	2798,3	2801,1	3493,0	3531,8	3834,4	4030,8
21	Mo	2619,3	2816,1	3132,6	3170,3	3194,0	3208,8	3798,8	3864,1	3903,0	4143,5
22	Na	2593,9	2680,3	2686,4	2852,8	3302,3	3303,2	5333,0	5153,6	5890,0	5895,9
23	Nb	2376,4	2417,0	2544,8	2590,9	2697,1	2768,1	2910,6	2994,2	3094,2	3130,8
24	Ni	3002,5	3003,6	3012,0	3050,8	3101,1	3134,1	3369,6	3414,8	3493,0	3619,4
25	Pb	2170,0	2203,5	2393,8	2663,2	2802,0	2823,2	2833,1	2873,3	3683,5	4057,8
26	Pd	2447,9	2476,4	2763,1	3242,7	3404,6	3421,2	3516,9	3609,5	3634,7	4140,8
27	P	2534,0	2535,7	2553,3	2554,9	3219,3	3371,1	4178,4	4385,3	4422,2	4446,9
28	Re	2275,3	2521,6	2834,1	3185,6	3449,4	3460,5	4182,0	4394,4	4889,2	5275,5
29	Si	2124,2	2506,9	2514,3	2516,1	2519,2	2524,1	2528,5	2881,6	2987,6	7165,6
30	Sr	3454,5	4077,7	4215,5	4607,3	4832,1	4876,3	6617,3	6791,1	6878,4	7070,1
31	Sn	2046,1	2429,5	2571,6	2594,4	2706,5	2840,0	2863,3	3009,1	3175,1	3262,3
32	Sb	2068,4	2175,9	2311,5	2445,5	2480,4	2528,5	2598,1	2877,9	3232,5	3267,5
33	Ta	2400,6	2432,7	2685,1	2694,8	2748,8	2787,7	2851,0	2891,8	2902,0	3132,6
34	Te	2001,6	2039,8	2081,0	2142,8	2383,3	2385,8	4866,2	5649,3	5755,9	6437,1
35	Ti	3017,2	3073,0	3075,2	3199,9	3234,5	3236,6	3349,0	3349,4	3361,2	3361,3
36	Tl	2379,7	2580,1	2609,2	2709,2	2767,9	2918,3	3229,8	3519,2	3775,7	5350,5
37	V	2896,2	2908,8	2924,6	2942,4	3053,7	3056,3	3066,4	3183,4	3184,0	3185,4
38	W	2551,3	2571,4	2589,2	2633,1	2696,5	2697,5	2697,7	2724,3	2831,4	2947,0
39	Zn	2138,6	2684,2	2712,5	3075,9	3282,3	3302,6	3302,9	3345,0	3345,6	4722,2
40	Zr	2567,6	2571,4	3392,0	3438,2	3496,2	3601,2	3958,2	3961,6	3991,1	4064,2
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

5. Aprecierea generală a metodei

Vizînd stabilirea compoziției chimice elementare a probelor de minerale și roci, spectrografia de emisie prezintă o serie de avantaje și dezavantaje față de alte analize instrumentale care urmăresc același scop.

Principalele avantaje sînt următoarele:

- utilizează o cantitate foarte mică de probă (20 mg);
- analiza propriuzisă este rapidă, timpul de expunere la aparat este de 90 s;
- permite atît expunerea probei în stare solidă (pulverulentă), dar și analiza soluțiilor;
- asigură atît determinări calitative cît și (semi)cantitative;
- prețul de cost este relativ scăzut;
- aparatura de lucru este ușor de întreținut și nu solicită măsuri speciale de protecția muncii.

Printre dezavantaje se pot enumera:

- metoda este distructivă, în cazul analizelor generale proba consumîndu-se complet sau aproape complet în timpul expunerii în sursă; în cazul particular al analizelor cantitative proba nu se distruge în întregimea sa;
- timpul total de lucru se mărește prin cumularea timpilor consumați prin mojararea probei, dezvoltarea, fixarea și interpretarea plăcilor fotografice.

Bun de tipar 1.04.1986 Apărut APRILIE 1986

Tiraj 562 ex. Celi tipar (Fasc.) 9

Tipar executat sub Comanda nr. 195/1986

Tipografia Universității din București

Lei 23,00