

Дифрактометричен фазов анализ на минералните компоненти в морски утайки

С. Асланян, К. Иванов

Геологически институт, БАН, 1113 София

S. Aslanian, K. Ivanov — *Diffractometric phase analysis of mineral components in marine sediments.* Phase analysis of polycomponent systems (artificial mixtures and marine sediments) has been done using the DIFFRAC 11 program packet. The program for quantitative phase analysis of mixtures of powder crystal phases, based on linear relationship between intensity and weight of the component, resp. mineral, is discussed in detail. Results of quantitative phase analysis of artificial mixtures of quartz, calcite, dolomite, microcline, muscovite, magnetite, pyrite, gypsum, halite are presented as well results of phase analysis of the content of quartz, calcite, dolomite, K-feldspar, halite, gypsum in Black Sea muds. Internal standart α -corundum was used. All measurements were done by automatic powder diffractometer D 500 Siemens.

Увод

Съвременната рентгенография е средство за решаване на комплекс от геоложки, минераложки и технологически задачи. В днешно време дифрактометричният метод широко се прилага за определяне на минералните фази, а също и за установяване количествените съдържания на минералите в скалите, resp. седиментите. Този метод има особено важно значение при изследване на финозърнести поликомпонентни системи, изградени от различни минерали с висока степен на дисперсност. Безсилието на оптичeskата микроскопия, трудоемкостта на химическия фазов анализ при изучаване на веществения състав на финодисперсни поликомпонентни системи правят рентгеновата дифрактометрия най-перспективен метод, който идентифицира не само отделните минерални фази, но и дава количествена оценка на съдържанието им.

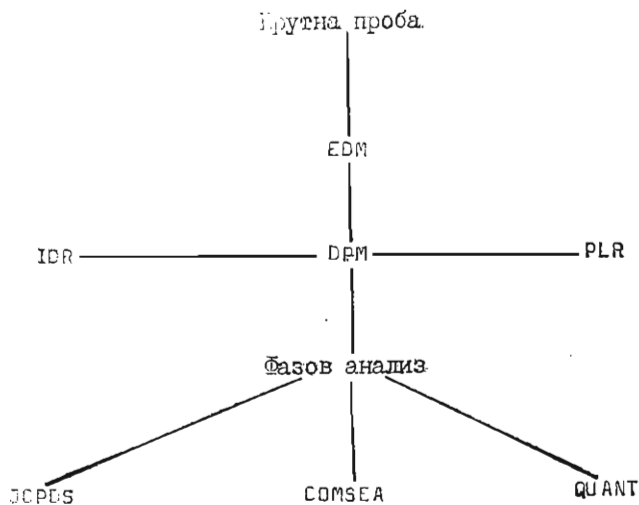
Целта на настоящите изследвания е идентифициране на минералните фази и определяне количествените им съотношения в проби от поликомпонентни системи морски утайки с програмния пакет DIFFRAC 11.

Фазов анализ с програмния пакет DIFFRAC 11

Програмният пакет DIFFRAC 11 включва набор от задачи на транслирани фортранови програми, работещи в системната програма RSX-11 M (Fortran softwaresystem DIFFRAC 11. . .). Те са разпределени в съответни файлове, като се предоставят и достатъчно свободни файлове за натрупване на данни. Това позволява различните програми да ползват общи данни.

1. Качествен фазов анализ

В пакета програми DIFFRAC 11 са включени следните програми, необходими за измерване на пробите и извършване на техния фазов анализ (фиг. 1): Програма EDM, с която се задават съответните условия за заснемане на пробите; Измерваща програма DPM, която осигурява прехвърлянето на измерените от дифрактометъра данни върху външната памет на компютъра (10,4 MB диск); Обработваща първичните данни програма IDR, която създава междинни файлове, в които се натрупват данни за междуплоскостните разстояния, интензитета и широчината на полумаксимума на пика; PLR — програма, с която се извежда на плотер заснетата необработена дифрактограма. Две програми от пакета DIFFRAC 11 служат за идентифициране на фазите, които се съдържат в една непозната проба: COMSEA, която включва графично изображение, и програма JCPSEA за търсене на JCPDS — файла от стандарти (Powder Diffraction File Inorganic Phases, 1985).



Фиг. 1. Схема на минералогичен фазов анализ, осъществен чрез програмния пакет DIFFRAC 11

Програмата COMSEA използва стратегия на търсене, подобна на метода на Johnson — Vand, но с полуколичествено изваждане на идентифицираните фази. Програмата разрешава определянето на 5 минерални фази на един цикъл, които са преизчислени до 100%. При повторно пускане на програмата могат да бъдат идентифицирани и останалите фази.

Програмата JCPSEA подрежда възможните фази в изследваната проба по най-големия брой съвпадащи рефлекси по междуплоскостни разстояния и интензитета, сравнени със стандартите от картотеката на JCPDS. Програмата JCPSEA използва стратегия на търсене по два различни метода: Johnson — Vand и Hanawalt. Програмата се използва, когато фазите в пробата са съвсем неизвестни или за някои проверки.

2. Количествен фазов анализ

Програмата QUANT от пакета програми DIFFRAC 11 служи за количествен анализ на смеси от прахообразни кристални фази. Програмата е разработена на основата на метода на Chung (1974 a, b, c, 1975). Този метод за количествен анализ на многокомпонентни системи е известен в литературата като матрично-стандартен или авто-стандартен метод. Основан е на използването на вътрешен стандарт. Въз основа на него могат да бъдат определени n компонента.

Основно изискване на програмата QUANT е наличието на стандартна проба с точни тегловни отношения на отделни минерални фази. Стандартната проба еталон трябва по съставните си части фази да отговаря на изследваната проба.

Ако в анализираната проба не са познати всички съставни части или те са рентгенографски неопределяеми — аморфни, то в пробата, както и в стандартната проба еталон хомогенно се разбърква вътрешен стандарт, в случая α -корунд.

Измерените интензитети на анализираната проба се нормират по интензитета на линиите на стандартното вещество, като с това се премахват ефектите на матрицата и съставянето на калибровъчна крива става излишно. Важи линейната зависимост

$$\frac{I_i}{I_c} = K_i \frac{X_i}{X_c},$$

където I_i — интензитет на линия на i -фаза; I_c — интензитет на линия на вътрешния стандарт; X_i — тегловна част на i -фаза; X_c — тегловна част на стандарта (α -корунд); K_i — пропорционален фактор, който се изчислява от програмата QUANT. За някои вещества този фактор е даден в JCPDS-картотеката, но той може да се използва, само ако най-силната линия на анализираната фаза може да се постави в съотношение с тази на корунда. Обикновено се избират произволни линии, които са най-подходящи за измерване и ограничено се влияят от препариране.

Определяне съдържанието на минерала в полиминерална смес става по уравнението

$$X_i = \left(\frac{X_c}{K_i} \right) \left(\frac{I_i}{I_c} \right) \quad (i=1, 2, 3, \dots, n). \quad (1)$$

От уравнение (1) значенията I_i и I_c се оценяват експериментално от дифракционните данни, величината X_c се задава от изследователя, а пропорционалният фактор K_i се определя от програмата QUANT.

За пълен количествен фазов анализ на n -компонентна система, в която всички компоненти са определяеми, в качеството на стандарт може да бъде избран един от минералите на системата, при което за аналитично отражение се приема достатъчно силен дифракционен максимум на този минерал, свободен от препокриване с дифракционните максимуми на други минерали. В този случай не е необходимо въвеждането на вътрешен стандарт.

Без вътрешен стандарт могат да се анализират двуконпонентни системи, при които единият компонент се взема за стандарт и се определя другият.

За изследване на три- и повече компонентни системи, в които не всички компоненти са определяеми, е необходима стандартна проба еталон, спрямо която да стане измерването на непознатата проба, предварително хомогенизирана с точно претеглено количество вътрешен стандарт.

Програмата за количествен фазов анализ QUANT от пакета програми DIFFRAC 11 е така организирана, че могат да бъдат зададени не повече от 10 фази за анализирани едновременно в една проба за един цикъл на програмата. За всяка фаза-компонент трябва да се определят следните параметри: брой на измерваните линии, който е максимално три за всяка фаза; 2θ ъгловите обхвати за всяка линия, които са най-подходящи за измерване и са по възможност изолирани от тези на другите фази; условия на измерване. Пробите еталони се измерват при сканиране по стъпки и с въртене на препаратата.

С първата част на програмата QUANT се задават параметрите на стандартната проба еталон и се измерва непознатата проба. За рутинни измервания е достатъчно измерването на непознатата проба да става чрез нейното въртене и непрекъснато сканиране, което е близо седем пъти по-бързо от сканирането по стъпки, наложително при заснемане на пробите еталони.

Втората част на програмата QUANT привежда изчислените тегловни проценти за всяка фаза, която се намира в използвания еталон и в непознатата проба.

Експериментални резултати

Проведените от нас рентгенографски изследвания са с автоматичен прахов дифрактометър Д 500, Сиенс, при следните условия на снимане: $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$, 30 mA, 40 kV с графитов монохроматор и сцинтилационен брояч. Пробите от морски утайки са измерени

Таблица 1

Количествен фазов анализ на двукомпонентни смеси

№ на пробата	Състав					
	известен, тегл. %		определен			
			QUANT, тегл. %		COMSEA, обем. %	
	кварц	калцит	кварц	калцит	кварц	калцит
1	99,00	1,00	99,4	0,6	100	—
2	96,94	3,06	97,0	3,0	99	—
3	94,12	5,88	93,3	6,7	96	4
4	89,52	10,48	89,5	10,5	86	13
5	85,17	14,83	85,1	14,9	81	18
6	80,70	19,30	81,1	18,9	76	24
7	71,60	28,40	71,4	28,6	68	32
8	52,17	47,83	50,8	49,2	52	47
9	33,70	66,30	33,4	66,6	38	62
10	4,60	95,40	4,8	95,2	7	92
11	1,90	98,10	1,7	98,3	3	96

	кварц	корунд	кварц	корунд	кварц	корунд
12	35,28	64,72	36,0	64,0	32	67
13	57,67	42,33	57,5	42,4	56	43
14	70,97	29,03	69,8	29,2	70	29

от 3 до 70°20. Всяка проба е изследвана за установяване на качествения ѝ минераложки състав, като полуколичествени оценки са направени с програмите COMSEA и JCPSEA. Пробите са заснети при различна скорост на гониометъра за регистрация на интегралния интензитет: 2°/min при определяне минералния състав на пробите от морски утайки и 1°/min при заснемане на стандартни проби еталони и при повторно заснемане на пробите от морски утайки с вътрешен стандарт — α -корунд. Всички проби са заснети при въртене и широчина на стъпката 0,01 2 θ . Стандартните проби еталони са заснети при сканиране по стъпки, докато всички други при непрекъснато сканиране.

За целите на количествения анализ към всяка от изследваните проби — изкуствени смеси и морски утайки, е прибавен вътрешен стандарт α -корунд. Оптималното количество, което трябва да се прибави, без да е необходима корекция на резултатите от втората част на програмата QUANT, е 15—20 тегл. %.

Ние приготвихме изкуствени смеси — стандартни проби от кварц, калцит, доломит, микроклин, албит, мусковит, флогопит, пирит, магнетит, халит, гипс — състав най-близък до този на морските утайки (табл. 1 и 2). Подготовката на стандартните проби еталони, необходими за количествения фазов анализ, включва следните операции:

— стравяне на отделните фази в автоматична ахатова мелница до големина на частиците под 60 μm и контролиране големината на частиците с помощта на лазерен гранулометър Malvern 2600;

— рентгенографско измерване на всеки минерал-компонент от стандартната проба, обработка на рентгенографските данни с програмите IDR, сравняване на данните с тези от картотеката на JCPDS. Характеристика на минералите по възможност с химически анализ;

— претегляне на всеки минерал от стандартната проба на аналитична везна с точност до четвъртия знак;

Таблица 2

Количествен фазов анализ на поликомпонентни изкуствени смеси

№ на пробата	Минерали	Състав, тегл. %		
		известен	определен	
			1	2
1	кварц	25,80	25,0	25,1
	калцит	18,20	18,2	17,9
	доломит	14,00	14,8	15,0
	пирит	4,50	3,8	5,0
	корунд	37,50	(37,5)	(37,5)
	сума x_i	100,00	99,3	100,5
2	кварц	20,00	20,7	19,3
	калцит	25,00	26,2	23,8
	доломит	15,00	14,7	15,4
	гипс	10,00	9,7	10,2
	магнетит	10,00	10,2	10,0
	корунд	20,00	(20,0)	(20,0)
	сума x_i	100,00	101,5	98,7
3	кварц	20,00	19,7	21,3
	калцит	10,00	9,2	11,2
	доломит	15,00	14,7	16,0
	микроклин	20,00	23,7	22,1
	гипс	5,00	5,0	5,4
	халит	10,00	10,5	10,4
	корунд	20,00	(20,0)	(20,0)
	сума x_i	100,00	102,8	106,4
4	кварц	20,00	21,6	22,0
	калцит	15,00	17,6	18,3
	доломит	7,00	8,1	7,8
	микроклин	15,00	17,2	17,0
	мусковит	8,00	11,3	7,8
	пирит	10,00	11,8	10,8
	гипс	5,00	6,0	5,2
	корунд	20,00	(20,0)	(20,0)
	сума x_i	100,00	113,6	108,9
5	кварц	5,00	4,4	5,0
	калцит	17,00	16,4	17,6
	доломит	10,00	9,1	10,1
	микроклин	20,00	21,2	24,9
	мусковит	5,00	3,3	4,1
	пирит	3,00	2,8	3,3
	гипс	10,00	8,9	10,1
	халит	10,00	9,5	10,0
	корунд	20,00	(20,0)	(20,0)
сума x_i	100,00	95,6	105,1	
6	кварц	5,00	6,0	5,1
	калцит	15,00	16,6	14,4
	доломит	10,00	11,9	9,9
	микроклин	10,00	11,2	11,6
	мусковит	15,00	12,2	17,9
	пирит	5,00	6,6	5,1
	гипс	5,00	6,1	5,0
	халит	10,00	11,8	9,4
	магнетит	5,00	5,5	4,5
	корунд	20,00	(20,0)	(20,0)
	сума x_i	100,00	107,9	102,9

Корундът във всички проби е вътрешен стандарт и съдържанието му се задава в програмата QUANT. 1 и 2 са определения на минералите от изкуствените смеси в два различни препарата

— смесване на минералите, участващи в изкуствената смес, в ахатов хаван и отново контролиране големината на частиците. Оптималният среден размер на частиците при изследване на поликомпонентна система е между 30 и 45 μm (Pawłowski, 1987).

— разделяне на хомогенизираната смес от 2g на две части, които се измерват независимо: едната част от сместа е стандартна проба, а другата част приемаме за неизвестна.

За всеки минерал от стандартните проби (табл. 2) са измерени по три дифракционни максимума, което повишава достоверността при определяне количеството на фазите в пробата. Максимумите, избрани за аналитични, са съобразени с данните от Powder Diffraction File Inorganic Phases, 1985.

При изследване на двукомпонентни системи (например кварц—калцит) единият минерал, който първи е зададен в програмата, става стандарт и служи за определяне на другия (табл. 1). За двукомпонентните системи са сравнени резултатите от фазовия анализ, получени с програмите QUANT и COMSEA (табл. 1). Резултатите от двете програми показват добра съпоставимост.

В табл. 2 са приведени резултатите от количествения фазов анализ на многокомпонентни изкуствени смеси — стандартни проби. За всяка смес са направени по две определения от два различни препарата. Обработката на резултатите от количествения фазов анализ на изкуствени смеси показва, че средното отклонение от истинската стойност (\bar{X}) и стандартното отклонение (S) е не повече от 2—3%. Най-висока е грешката при определяне съдържанието на мусковит и калиев фелдшпат (табл. 3). Резултатите са обработени с програмата за корелационен и регресионен анализ, съставена от А. А н д р е е в, Геологически институт, БАН.

Точността на количествените определения на минералите от изкуствените смеси се влияе от: теглото на отделните компоненти в изследваната проба; броя на измерените линии за всеки минерал; хомогенизирането на пробите; застъпването на измерените линии за един минерал с линии за друг минерал от същата проба; условията на измерване на стандартната проба.

Прагът на чувствителност за количествения анализ на i -компонент в дадена многокомпонентна проба се определя от концентрацията X_i (%), необходима за получаване на минимална регистрация на аналитичен максимум — 1 имп./сек. Той зависи от природата на компонента. Чувствителността за определянето на i -компонент S_i в дадена проба е

$$S_i = \frac{I_i}{\bar{X}_i}$$

По данни на С h u n g (1974b) в пробата могат да се определят до 0,5% от теглото ѝ. Нашите изследвания показваха, че в изкуствена смес със състав 99% кварц и 1% калцит програмата QUANT намира 0,6% калцит.

При количествения рентгенов дифракционен анализ на смес от n компонента имаме n непознати компоненти, които изпълняват условието

$$\sum_{i=1}^n X_i = 1,$$

където X_i — тегловна част на i -компонент, n — брой на компонентите.

Таблица 3

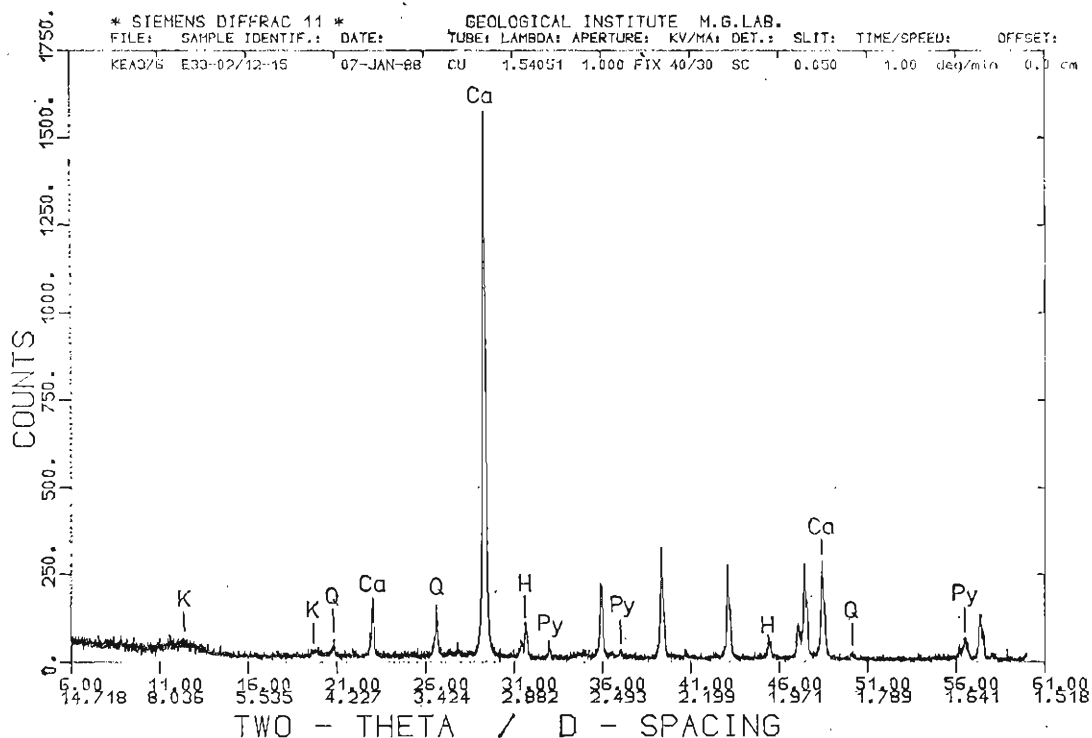
Оценка на грешката при количествения фазов анализ на изкуствени смеси

Минерал	\bar{X} , %	S, %
кварц	1,6	1,7
калцит	1,9	1,2
доломит	1,2	1,5
гипс	0,9	1,1
К-фелдшпат	2,8	1,7
магнетит	0,3	0,2
пирит	1,1	1,0
халит	1,5	1,9
мусковит	3,7	3,1

\bar{X} — средно отклонение от истинската стойност;

S — стандартно отклонение

Това условие е изпълнено при изследване на изкуствени полиминерални смеси. Наме- рените съдържания на минералите в сместа имат обща сума 100% със съответното отклонение в зависимост от природата на минералите, които участват в сместа (табл. 2). Условието се нарушава при наличие в пробата на рентгеноаморфни и (или)



Фиг. 2. Дифрактограма на проба от коколитова тиня от Черно море, изведена на плотер с програма PLR Q — кварц, Ca — калцит, D — доломит, Py — пирит, H — халит, K — каолинит

слабокристаллизирани фази, а също и на кристални фази, чието съдържание или е по-ниско от прага на чувствителността на метода, или тяхната дифракционна картина е препокрита от силните отражения на други минерали.

Пример на многокомпонентни системи, в които не всички компоненти са определяеми, са болшинството проби от дълбоководните тини на Черно море. Изследваните от нас финозърнести дълбоководни тини изграждат 3 литостратиграфски единици — коколитова, сапропелова и лютитова. Техният минерален състав е: кварц, калцит, доломит, слюди, калиев фелдшпат, пирит, глинест компонент, а също халит и гипс, изкристализирани при сушене на пробите (фиг. 2). Съдържанията на минералите, изграждащи тините, са определени с помощта на стандартни проби от табл. 2.

На фиг. 2 е представена дифрактограма на проба от коколитова тиня. На нея са обозначени само линиите от всяка фаза, по интензитетите на които е извършен количественият анализ. Количествените определения на пробата (тегл. %) са следните: кварц — 3, калцит — 52, доломит — 3, пирит — 10, халит — 5, каолинит — 13. Сума 86%. По данни от химическия анализ в пробата има 6% органично вещество. Съдържанията на калцит и доломит са добре съпоставими с резултатите от карбонатния анализ с „карбонатна бомба“ — 58% CaCO_3 (Müller, Gastner, 1971). Съдържанията на кварц, калцит и доломит за пробите от морски утайки, получени с програма

Таблица 4

Количествен фазов анализ на някои минерали в проби от морски утайки

№ на пробата	CaCO ₃ *	Програма	Кварц	Калцит	Доломит	К-фелдшпат	Халит	Гипс	Сума x ₁
1	58	QUANT COMSEA	3 —	52 49	3 —	—	5 —	2 —	65
2	14	QUANT COMSEA	15 18	11 11	2 6	7 10	5 —	2 —	42
3	4	QUANT COMSEA	10 20	6 4	4 3	6 29	11 —	5 —	42
4	7	QUANT COMSEA	8 14	6 6	4 —	7 —	10 —	4 —	39

Проби 1, 2 — коколитови тини; 3, 4 — сапропелови тини

* Резултати от анализ с „карбонатна бомба“ (Müller, Gastner, 1971)

Таблица 5

Възпроизводимост на резултатите от рентгеновия количествен фазов анализ (тегл. %)

№ на пробата	Кварц	Калцит	Доломит	Гипс	Магнетит	К-фелдшпат	Мусковит	Пирит
1	6,5	5,0	1,2	0,7	3,3	12,7	11,0	2,2
2	6,3	4,6	1,1	0,9	3,0	11,0	11,8	2,2
3	6,1	4,8	1,0	0,9	2,7	13,0	9,8	2,3
4	6,6	5,0	1,4	0,8	3,0	12,1	12,0	2,6
5	6,1	5,6	1,3	0,8	2,9	12,5	12,4	2,7
6	6,7	4,6	1,0	0,9	3,2	11,6	11,3	2,3
7	6,5	5,1	1,3	0,8	3,2	11,6	10,9	2,3
8	6,5	5,6	1,3	0,9	3,0	11,6	11,3	2,3
9	6,5	5,5	1,0	0,9	2,9	11,3	11,6	2,3
10	6,5	5,0	1,8	0,8	3,2	11,6	11,0	2,7
\bar{X}	6,3	5,0	1,2	0,8	3,0	11,9	11,3	2,4
S, %	9,3	0,4	0,2	0,1	0,2	0,8	0,8	0,2

 \bar{x} — средна стойност; S — стандартно отклонение

мите COMSEA и QUANT, показват добра съпоставимост, като тези за калцит и доломит отговарят на резултатите от карбонатния анализ (табл. 4).

Възпроизводимостта на резултатите от количествените определения на проби от морска утайка е направена по данните, получени от десетократно заснемане на проба от морски утайки в продължение на два дена. Резултатите са обработени с програмата за корелационен и регресионен анализ, съставена от А. А н д р е е в, Геологически институт, БАН. Стандартното отклонение за изследваните минерали е от 0,1 до 0,4 %, като за мусковит и К-фелдшпат то достига до 0,8 % (табл. 5). Възпроизводимостта на резултатите показва, че за количествени определения е достатъчно едно измерване на пробата.

В минералния състав на дълбоководните тини значителен дял има глинестият компонент — каолинит, илит, монтморилонит, хлорити и др. На този етап от нашите изследвания не е разработен стандарт за определяне на тези минерали. Известна информация за техния дял в общия състав на морските седименти може да бъде извлечена от разликата между съдържанието на количествено определените главни минерали до 100 %. При това трябва да се има предвид, че в тази разлика не е отчетено количеството на рентгено-аморфното вещество, което в коколитовите тини достига най-общо до 6 %, а в сапропеловите тини до 25 %.

Изводи

Десетки експериментални изследвания на три-, четири-, пет-, . . . , десеткомпонентни изкуствени смеси показваха, че линейната зависимост интензитет — тегловна част на компонента, респ. минерала, е изпълнена за изследваните от нас минерали.

Програмата QUANT дава възможност за бързи и рутинни анализи при определяне на 5 до 10 минерала в една проба. Въвеждането в пробата на вътрешен стандарт и използването при аналитичната обработка за количествен фазов анализ на три дифракционни максимума за всеки минерал от пробата, които ограничено да се влияят от препаиране, повишават достоверността на определената концентрация за този минерал. Избирателната ориентация влияе съществено върху точността на определенията, тъй като се получават интензитети, неотговарящи на тегловното съдържание на дадения минерал. Достоверността на определената концентрация за даден минерал се повишава и при използването на няколко стандарта, в които някои от минералите се повтарят в различни тегловни отношения (табл. 2) и в различни комбинации с други минерали. При количествени определения на малки количества от даден минерал грешката ще бъде по-висока — недобре изразени дифракционни максимуми. При количествените определения на минерали в многокомпонентни системи, каквито са морските утайки, от особено значение за повишаване на точността е заснемането на пробата да стане със същата скорост на гониометъра, с която е заснет стандартът. За повишаване достоверността на количествените определения е необходимо изследваната проба да бъде заснета при същите условия (за рутинни анализи не е необходимо да се сканира по стъпки), при които е заснета пробата стандарт, спрямо която ще се извършат определенията.

Количественият фазов анализ по метода на Chung, върху който е основана програмата QUANT от пакета програми DIFFRAC 11, има следните преимущества:

— не е необходима калибровъчна крива. Всички матрични ефекти са изключени от уравнението интензитет—концентрация;

— не е необходима предварителна информация за приблизителния порядък на количеството на отделните компоненти в изследваната проба;

— всички данни за интензитетите се получават при обикновено сканиране и въртене на пробата;

— анализът на всяка двукомпонентна система става чрез автостандарт на единия компонент;

— анализът на поликомпонентни минерални системи за минералите, определени от нас, е с относително малка грешка и добра повторямост на резултатите;

— възможност за получаване на информация за неопределените минерали, изграждащи поликомпонентните системи, по разликата до 100%.

Литература

Chung, F. 1974a. A new X-ray diffraction method for quantitative multicomponent analysis. — *Adv. X-ray Analysis*, 17, 106-115.

Chung, F. 1974b. Quantitative interpretation of X-ray diffraction pattern of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. — *J. Appl. Cryst.*, 7, 519-525.

Chung, F. 1974c. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. — *J. Appl. Cryst.*, 7, 526-530.

Chung, F. 1975. Quantitative Interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of set of reference intensities. — *J. Appl. Cryst.*, 8, 17-19.

Fortran softwaresystem DIFFRAC 11 für die Röntgenbeugungsanalyse (Version 2.1/2.2). Betriebssystem: RSX-11 M. Interface: DACO — MP. Siemens Aktiengesellschaft.

Müller, G., M. Gastner. 1971. The "carbonate-bombe" a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. — *N. Jahrb. Miner.*, 10, 466-469.

Pawłowski, G. 1987. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction: Reply. — *Amer. Mineral.*, 72, 441-443.

Powder Diffraction File Inorganic Phases. 1985. JCPDS — International Centre for Diffraction Data, U. S. A.

(Постъпила на 25. V. 1987 г.)