

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA  
COMITETUL GEOLOGIC  
INSTITUTUL GEOLOGIC  
STUDII TEHNICE ȘI ECONOMICE

---

SERIA B

*Chimie*

Nr. 44

---

STUDII DE CHIMIE  
— RADIOMETRIE —  
PREPARAREA MINEREURILOR

BUCUREŞTI

1966



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA  
COMITETUL GEOLOGIC  
INSTITUTUL GEOLOGIC  
STUDII TEHNICE ȘI ECONOMICE

SERIA B

*Chimie*

Nr. 44

STUDII DE CHIMIE  
— RADIOMETRIE —  
PREPARAREA MINEREURILOR

BUCUREŞTI

1966



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

## CUPRINSUL

	PAG.
A. Kizy k. Determinarea colorometrică a arsenului în minereuri . . . . .	9
A. Kizy k, M. Mercheș. Determinarea complexometrică a calciului și magneziului în roci și minereuri . . . . .	15
A.I. Dimitriu. Noi posibilități în determinarea elementelor rare din roci prin utilizarea spectroscopiei de neutroni . . . . .	23
Jeana Ionescu, I. Tiepăce, Constanța Udrăescu. Determinarea vîrstei absolute prin metoda Pb- $\alpha$ . . . . .	55
Maria Lemne. Determinarea radiometrică a concentrațiilor de potasiu din forajele I.S.E.M. — Gura Barza . . . . .	65
B. Georgescu, Cr. Mușeteanu. Cercetări privind prepararea minereului de la Turji-Tarna Mare . . . . .	77
B. Georgescu, Angela Oprescu. Contribuții la studiul posibilităților de valorificare tehnologică a minereului de meroar de la Sintimbru-Ciuc . . . . .	89
Gr. Mușeteanu. Cercetări privind posibilitățile de valorificare a gnaiselor cu baritină de la Ostra . . . . .	107
Angela Oprescu, Maria Năstase. Cercetări privind posibilitățile de valorificare a minereului de sulfuri complexe din zăcămîntul de la Pojorita . . .	115





Institutul Geologic al României

## CONTENU (Résumés)

	Page
A. Kizyk. Détermination colorimétrique de l'arsenic en minerais . . . . .	14
A. Kizyk, M. Merchies. Détermination complexométrique du calcium et du magnésium en roches et minerais . . . . .	19
Al. Dimitriu. Nouvelles possibilités de détermination des éléments rares des roches par l'utilisation de la spectroscopie des neutrons . . . . .	53
Jeana Ionescu, I. Tiepac, Constanta Udrescu. Détermination de l'âge absolu par la méthode Pb-z . . . . .	62
Maria Lemne. Détermination radiométrique de concentrations de potassium dans les forages de Gura Barza . . . . .	72
B. Georgescu, Cr. Mușeteanu. Recherches concernant la préparation du minéral de Turți-Tarna Mare . . . . .	87
B. Georgescu, Angela Oprescu. Contributions à l'étude des possibilités de la mise en valeur technologique du minéral de mercure de Sintimbru-Ciuie	98
Cr. Mușeteanu. Recherches sur les possibilités de mettre en valeur les gneiss à barytine d'Ostra . . . . .	114
Angela Oprescu, Maria Năstase. Recherches sur les possibilités de mettre en valeur les minéraux des sulfures complexes du gisement de Pojorita	132





Institutul Geologic al României

# C H I M I E



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

# DETERMINAREA COLORIMETRICĂ A ARSENULUI ÎN MINEREURI

DE

A. KIZYK

## Abstract

Colorimetric Determination of Arsenic in Ores. Arsenic is extracted by  $\text{CCl}_4$  under the form of a complex with iodine-potassium iodide and is determined by the reaction of molybdenum blue using ascorbic acid as reducing agent.

Determinarea cantităților mici de arsen se face de obicei prin metoda colorimetrică de reducere a  $\text{As V}$  la  $\text{As III}$  în prezența molibdenului, obținându-se complexul colorat „Albastru de molibden” (R. I. Evans și S. L. Bandemer, 1954; G. R. Kingsley, R. R. Schaffert, 1951). Întrucât în minereuri arsenul poate fi însoțit de elemente care jenează această reacție, este necesară separarea lui prealabilă. Această separare se face în general prin distilare ca  $\text{AsCl}_3$  (E. Schaffert, 1943) sau prin reducere la  $\text{AsH}_3$ . Distilarea necesită o aparatură specială și durează 3–4 ore, iar reducerea la  $\text{AsH}_3$  nu este cantitativă în prezența unor cantități mai mari de metale grele. Alte metode utilizează pentru separarea arsenului schimbători de ioni (I. T. Odendorf, W. Riemann, 1950).

Extragerea cu cloroform a combinației arsenului cu dietil-ditiocarbamat de dietilamoniu are inconvenientul că se coextrag numeroase alte elemente, necesitând și distrugerea substanței organice înaintea reacției de culoare în vederea determinării colorimetrice (C. L. Luke, M. E. Campbell, 1953).

Proprietatea  $\text{AsCl}_3$  de a fi extractibil din mediu de  $\text{HCl}$  8–9 N cu  $\text{CCl}_4$ , de unde poate fi reextras cu apă, oferă posibilitatea unei separări



rapide fără a necesita o aparatură specială (G. O. Brink, 1957). Această comportare a fost folosită pentru elaborarea metodei de separare din această lucrare.

Avind în vedere că la separarea arsenului sub formă de  $\text{AsCl}_3$  faza de  $\text{CCl}_4$  este incoloră, trebuie asigurată posibilitatea unui control asupra mersului extractiei. Desfășurarea extractiei se poate urmări vizual folosind proprietatea  $\text{AsI}_3$  de a da într-un exces de  $\text{KI}$  un complex colorat în galben extractibil cu  $\text{CCl}_4$ . Se obține astfel și o indicație orientativă asupra conținutului în arsen, oportună la efectuarea reacției colorimetrice.

La determinarea arsenului sub formă de „albastru de molibden”, au o mare influență pH-ul soluției, concentrația molibdenului și proprietățile agentului reducător. Astfel  $\text{SnCl}_2$  acționează și asupra excesului de molibden producând o colorație galben-brună. La folosirea sulfatului de hidrazină reacția nu decurge la rece, astfel că la efectuarea ei influențează într-o oarecare măsură atât durata cât și temperatura de încălzire.

Din încercările făcute cu alți reducători, ca aldehida formică, hidroxilamina și acidul ascorbic, a rezultat că acidul ascorbic acționează la rece la o anumită aciditate fără a afecta excesul de molibdat. Experimentările în această direcție au condus la stabilirea condițiilor optime pentru folosirea acidului ascorbic ca reducător.

### Principiul metodei

*Dezagregarea umedă acid-oxidantă.* Reducerea As V la As III și separarea lui sub formă de complex cu iod-iodură de potasiu prin extractie cu  $\text{CCl}_4$ . Reextractarea arsenului din  $\text{CCl}_4$  cu apă, oxidare cu perhidrol și determinarea colorimetrică ca albastru de molibden.

*Reactivi :* acid azotic p.a.; acid sulfuric p.a.; acid clorhidric p.a.; soluție de  $\text{SnCl}_2$ : 20 g  $\text{SnCl}_2$  se dizolvă la cald în 50 ml  $\text{HCl}$  conc. și se diluează cu 50 ml apă; soluție saturată de  $\text{KI}$ ; tetrachlorură de carbon p.a.; perhidrol p.a. și soluție de molibdat de amoniu 2,5% stabilizată cu 1 ml amoniac.

### Mersul metodei

1,0–2,0 g minereu fin pulverizat se tratează cu 40 ml  $\text{HNO}_3$  diluat (1 : 1) adăugind după încheierea reacției 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. și soluția se evaporă pe o baie de nisip până la apariția vaporilor de  $\text{SO}_3$ , lăsând să fumeze circa 10 minute. După răcire rezidiul se tratează cu 20 ml  $\text{HCl}$  diluat (1 : 1) și se încălzește pe o baie de apă 10 minute pentru



dizolvarea substanțelor solubile. După răcire soluția se aduce împreună cu ganga într-un balon eotat de 50 ml la semn. spălind paharul cu HCl diluat (1 : 1).

Soluția obținută se filtrează printr-o hîrtie de filtru bandă albastră într-un pahar uscat. 10—25 ml din filtrat se introduc într-o pîlnie de separare de 150 ml, iar în cazul cînd se ia o cotă parte mai mică de 25 ml se introduce în pîlnia de separare HCl diluat (1 : 1) astfel ca volumul să fie adus de 25 ml. Se adaugă apoi 55 ml HCl conc.<sup>1)</sup>, soluție proaspătă de SnCl<sub>2</sub> pînă la decolorare și un exces de 1—2 ml, și 3—4 ml soluție saturată de KI. În prezența unor cantități mai apreciabile de arsen apare o colorație galbenă sau un precipitat. În cazul cînd acesta este abundant (mult arsen) se va lua o cotă mai mică din filtrat.

Soluția se agită aproximativ un minut cu 25 ml CCl<sub>4</sub>. Dacă în timpul extraeției faza apoasă se colorează (reoxidarea fierului) se mai adaugă puțină soluție de SnCl<sub>2</sub>. Se separă CCl<sub>4</sub> într-o altă pîlnie de separare, reținind în prima pîlnie 1—2 ml din CCl<sub>4</sub> pentru a nu impurifica porțiunea separată. Se repetă extraeția cu CCl<sub>4</sub> încă de 2—3 ori în același mod.

Extrasele de CCl<sub>4</sub> reunite se agită un minut cu 20—25 ml apă. În prezența unor cantități mari de arsen, stratul de CCl<sub>4</sub> se colorează în violet prin descompunerea complexului, arsenul trecînd în faza apoasă. Se seurge CCl<sub>4</sub> într-o altă pîlnie de separare, reținind 1—2 ml din CCl<sub>4</sub> deasupra robinetului pentru a nu pierde nimic din faza apoasă. CCl<sub>4</sub> separată se mai tratează în 2 rînduri în același mod cu 20—25 ml apă, adăugînd extrasele apoase în prima pîlnie de separare.

Din extrasul apos se separă apoi complet mica cantitate de CCl<sub>4</sub> și eventualele impurități ce s-au adunat deasupra robinetului și soluția se treee într-o capsulă de sticlă, spălind pîlnia cu puțină apă. Se adaugă 2—3 ml perhidrol și se evaporă la sec pe o baie de apă. Prin tratare cu perhidrol, As III trece în As V, iar iodul din KI (soluția se colorează în galben) ajută la această oxidare.

Rezidiul din capsulă se tratează cu 2,5 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% și 2—3 ml apă și se trece cantitativ într-un balon eotat de 25 ml spălind capsula cu mici porțiuni de apă pînă aproape de semnul balonului. Se adaugă

<sup>1)</sup> În cazul cînd materialul de analizat conține cantități mai substanțiale de germaniu soluția obținută se extrage în 3 rînduri de cîte 25 ml CCl<sub>4</sub>, iar soluția apoasă acidă se tratează în continuare după 1).

apoi 1 ml soluție molibdat de amoniu 2,5 %, 1 ml soluție de acid ascorbic 5 %, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. În aceleasi condiții se face și o probă în alb. Colorimetrarea se face după 24 ore.

Dacă în timpul extracției se constată prezența unor cantități mai mari de arsen, rezidiul din capsulă se reia cu 10 ml  $H_2SO_4$  10 % și se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. Reacția colorimetrică se face cu o cotă parte potrivită și la un volum potrivit, ținându-se seama că mediul de reacție să conțină 10 ml  $H_2SO_4$  10 % și 4 ml molibdat 2,5 % la 100 ml volum total.

### Stabilirea curbei de etalonare

0,0660 g  $As_2O_3$  se tratează într-o capsulă de sticlă cu circa 20 ml apă și 3—4 ml perhidrol. După evaporare la sec pe o baie de apă rezidiul se tratează încă o dată în aceleasi condiții. Rezidiul de  $As_2O_5$  se dizolvă în apă și se trece cantitativ într-un balon de 500 ml, obținându-se soluția etalon I ce conține 0,0001 g As/ml.

Se diluează 50 ml din etalon I la 500 ml obținând etalonul II cu 0,00001 g As/ml.

Se măsoară în baloane cotate de 25 ml cîte 1,0, 3,0 ... 15,0 ml din etalon II; iar cîte 2,0, 3,0 și 4,0 ml din etalon I. Se adaugă cîte 2,5 ml  $H_2SO_4$  10 % și se aduce cu apă aproape de semn. Se adaugă apoi 1,0 ml soluție de molibdat, 1,0 ml soluție de acid ascorbic, se aduce la semn cu apă și se omogenizează. În aceleasi condiții se face o probă în alb.

Dezvoltarea culorii se face în 5—6 ore și este stabilă mai bine de 48 ore. Citirile colorimetrice se fac deci a doua zi determinându-se extincția la 660  $\mu\mu$  sau 840  $\mu\mu$ .

Graficul colorimetric stabilit pe intervalul 10—400  $\gamma As/25$  ml reprezintă o dreaptă, confirmind valabilitatea legii Lambert-Beer.

### Rezultatele experimentale

La o probă de minereu de la Somova, fără As, ce conținea Zn % 4,50 g, Pb % 4,60 g și Cu % 0,75 g s-au adăugat diferite cantități din soluțiile etalon I și II. După aplicarea întregului procedeu analitic s-au găsit următoarele rezultate cuprinse în tabelele 1 și 2.



TABELUL 1

*Rezultatele determinărilor de arsen din probe etalon*

As g adăugat la 2 g minereu	As g % teoretic	As g % găsit
0,0005	0,025	0,024
0,0010	0,050	0,052
0,0020	0,100	0,104
0,0050	0,25	0,242
0,010	0,50	0,486

TABELUL 2

*Rezultatele comparative obținute cu prezența metodă și cu metoda separării As  
prin distilare și determinare iodometrică*

Proveniența probei	As g% iodometric	As g% colorimetric	As g% adăugat	As g% găsit colorimetric
Moldova Nouă 8199	0,083	0,071	0,05	0,125
Moldova Nouă 8185	0,058	0,049	0,10	0,144
Moldova Nouă 8185	0,061	0,047	0,05	0,093
Munții Metaliferi A.C. 74 FB	--	0,011	0,05	0,066
Munții Metaliferi A.C. 38 C.B.	0,043	0,055	0,10	0,159

## BIBLIOGRAFIE

- Brink G. O. și colaboratori. (1957) Solvent Extraction Systems. *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1303. Easton.
- Evans R. L., Bandemer S. L. (1954) Determination of Arsenic in Biological Materials. *Anal. Chem.* 26, 595. Washington.
- Kingsley G. R., Schaffert R. R. (1951) Microdetermination of Arsenic and its Application to Biological Material. *Anal. Chem.* 23, 914. Washington.
- Luke C. L., Campbell M. E. (1953) Determination of Impurities in Germanium and Silicon. *Anal. Chem.* 25, 1588. Washington.
- Odenrantz I. T., Riemann W. (1950) Determination of Arsenic in Insecticides. *Anal. Chem.* 22, 1066, Washington.
- Schafaf E. (1943) Die Anwendung der Schneider-Destillation zur Bestimmung kleiner Arsen-Mengen. *Z. anal. Chem.* 126, 298. Berlin.



## DÉTERMINATION COLORIMÉTRIQUE DE L'ARSÉNIC EN MINERAIS

PAR

A. KIZYK

(Résumé)

La désagrégation est obtenue par le traitement avec acide azotique et sulfurique. On réduit AS V à AS III par traitement avec solution  $\text{SnCl}_2$  et on extrait avec  $\text{CCl}_4$  du milieu de  $\text{HCl}$  8 N sous forme de complexe de à iode-iodure de potassium. Après réextraction à l'eau du  $\text{CCl}_4$ , l'arsénic est oxydé à perhydrole et on fait la réaction du bleu de molybdène dans laquelle l'acide ascorbique est employé comme réducteur.



# DETERMINAREA COMPLEXOMETRICĂ A CALCIULUI ȘI MAGNEZIULUI ÎN ROCI ȘI MINEREURI

DE

A. KIZYK, M. MERCHEŞ

## Abstract

Complexometric Determination of Calcium and Magnesium in Rocks and Ores. The calcium content is determined after the removal of ammonium salts by oxidation with hydrochloricnitric acid. The determination of the Ca + Mg sum was achieved by adding a titrated nickel solution in the presence of a murexide indicator.

Complexometria ca metodă analitică a fost aplicată chiar de la început la determinările de calciu și magneziu atât din cauza frecvenței acestora în diferite materiale cît și din cauza procedeului analitic greoi de a doza magneziu pe cale gravimetrică. Dacă titrarea complexometrică propriu-zisă a calciului sau a magneziului ca elemente separate se face în condițiuni destul de bune, determinarea complexometrică devine dificilă atunci cînd aceste două elemente se găsesc simultan într-o soluție rezultată dintr-un proces analitic. Aceasta explică apariția în literatura de specialitate a numeroaselor lucrări cu diferite variante de aplicare în funcție de natura materialului de analizat. Dificultățile provin atât din cauza influenței reciproce a calciului și magneziului cît și datorită altor factori asupra căroră vom reveni.

Titrarea calciului se face în general la  $\text{pH} = 12$  în prezența indicatorului murexid. Cu toate că virajul acestui indicator nu poate fi considerat foarte net, el satisface pe cei mai mulți cercetători. După M.D.E. Knight (1951) el poate fi îmbunătățit dacă murexidul se folosește într-un amestec cu verde-naftol B în raport 2 : 5; alții autori recomandă titrarea fotometrică.



Titrarea magneziului se face în mediul amoniacal bine tamponat la  $\text{pH} = 8 - 10$ . În aceste condiții însă se titrează alături de magneziu și calciu.

Unii autori recomandă titrarea calciului în prezența magneziului folosind ca indicator murexidul și titrarea sumei calciu + magneziu în prezența indicatorului Erio-T. Conținutul în magneziu se află din diferența consumurilor de reactiv pentru ambele titrări.

În cazul titrării calciului în prezența magneziului în mediu de hidroxid de sodiu, cercetătorii sunt de acord că atunci cînd magneziul este în cantitate mică precipitatul de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nu afectează exactitatea determinării. În cazul prezenței magneziului într-un raport mare față de calciu, are loc o adsorbție a calciului pe precipitatul de hidroxid de magneziu și rezultatele pentru calciu sunt mai mici iar cele pentru magneziu mai mari, erori ce depind în mare măsură de alcalinitatea nepotrivită a soluției. Este deci necesar un control al pH-ului cu atît mai riguros cu cît raportul Mg : Ca este mai mare.

Alți cercetători recomandă separarea calciului sub formă de oxalat sau cu naftalil-hidroxilamină și determinarea magneziului în filtrat cu complexon în prezența de Erio-T. (I. I. Banewicz, C. T. Kerneer, 1952, I. Banks, 1952, H. Flaschka, F. Huditz, 1952, M. D. E. Jonekers, 1953, R. Pribil, 1961).

Avînd în vedere că procedeele de separare a calciului implică o serie de operațiuni care lungesc durata analizei, majoritatea cercetătorilor folosesc procedeul de titrare a calciului alături de magneziu, adaptîndu-l specificului materialului de analizat. Astfel s-au elaborat metode pentru determinarea durității apei, pentru determinarea calciului și magneziului la fabricarea zahărului, a hîrtiei, în piatră de var, dolomite, magnezite, cimenturi, sticlă și altele.

În urma aplicării ca atare a metodei complexometrice la determinarea calciului și magneziului din calcare, dolomite, silicati, minereuri de fier și altele, am constatat că ea implică unele neajunsuri și anume :

Prezența cantităților mari de clorură de amoniu în soluția rezultată de la separarea sumei oxizilor îngreunează observarea virajului murexidului la titrarea calciului ; precipitarea completă a magneziului sub formă de hidroxid prin alcalinizare cu hidrat de sodiu în prezența sărurilor de amoniu nu este posibilă, ceea ce determină titrarea parțială a magneziului alături de calciu, fapt ce influențează rezultatele ambelor determinări ; urmele de metale jenante (Fe, Al, Mn) ce trec în filtrat la separarea sumei



oxizilor, blochează indicatorul Erio-T folosit pentru determinarea sumei Ca + Mg.

Problema îndepărțării sărurilor de amoniu a fost rezolvată utilizând metoda acidă de oxidare pe cale umedă, care constă în tratarea repetată cu amestec acid azotic-clorhidric și evaporarea la sec. În felul acesta este asigurată precipitarea completă a magneziului la alcalinizare cu hidroxid de sodiu și virajul indicatorului este mai net.

Pentru îndepărțarea urmelor de metale jenantă s-a folosit apă de brom în locul perhidrolului la precipitarea sumei oxizilor, realizând astfel o oxidare mai bună a manganului. Cu toate acestea problema blocării indicatorului Erio-T nu a fost complet rezolvată fapt care a impus folosirea unui alt indicator la titrarea sumei (Ca + Mg) mai puțin sensibil la urmele metalelor amintite. Aceste condiții le îndeplinește murexidul al cărui viraj nu este însă destul de net în prezența magneziului.

Folosirea indicatorului murexid cu rezultate bune la titrarea complexometrică a cuprului, cobaltului și nichelului în mediu amoniacal, ne-a condus la experimentarea determinării sumei Ca + Mg în prezența unuia dintre aceste elemente. Cele mai bune rezultate le-am obținut cu ajutorul nichelului. Aceasta se datorează faptului că la titrare se complexează întîi calciul și magneziul și apoi nichelul, ceea ce conduce la un viraj bun.

Înlăturarea neajunsurilor arătate, a permis aplicarea în bune condiții a metodei la roci și minereuri. O parte din rezultatele obținute sunt redate în următorul tabel :

TABEL

P r o b a	Conținutul în oxid de calciu determinat		Conținutul în oxid de magneziu determinat	
	Complexometric %	Mangano-metric %	Complexometric %	Gravimetric ca pirofosfat %
Calcar de la Vulcan - Brașov	55,72	55,54	0,50	0,56
Minereu de la Căpușul Mic	16,93	17,02	1,58	1,68
Nisip de la Hudești	23,90	23,65	0,35	0,42
Caolinit de la Zalău	0,63	0,62	0,33	0,38
Minereu de la Palazu Mare	2,24	2,36	4,46	4,52
Silicat Moldova Nouă	4,34	4,18	2,90	3,02
Proba M.I.P.C.	5,54	5,60	5,84	5,92
Proba M.I.P.C.	0,92	0,87	0,28	0,35

### Descrierea metodei

*Reactivi*: clorură de amoniu p.a.; amoniac soluție p.a.; apă de brom; acid azotic conc.; soluție hidroxid de sodiu 5%; soluție tampon: 54 g clorură de amoniu și 350 ml amoniac conc. se diluează la 1 l; soluție titrată de nichel: se dizolvă circa 1,5 g azotat sau clorură de nichel în apă, se acidulează cu 1–2 ml acid respectiv și se completează la 1 l. Se măsoară 10,0 ml, se alcalinizează cu 10 ml soluție tampon pentru  $\text{pH} = 10$ , se adaugă murexid pînă la culoare galbenă și se titrează cu soluție de complexon 0,01 N pînă la virare în violet. Se notează numărul de ml complexon folosiți; indicator: 0,1 g murexid se amestecă bine cu 10 g NaCl; soluție complexon III 0,01 N.

### Precipitarea sumei oxizilor

Cota parte din soluție reprezentînd 1/5–2/5 din 1 g substanță se diluează la circa 200 ml. Se adaugă circa 2 g clorură de amoniu și se încălzește la fierbere. Se îndepărtează flacăra și se adaugă în mici porțiuni soluție de amoniac pînă ce se simte mirosul acestuia. Se adaugă apoi circa 10 ml apă de brom, se amestecă și se lasă pe o baie de apă pînă la depunerea precipitatului. Se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu bandă neagră și se spală precipitatul în 6–7 rînduri cu apă fierbinte culegînd filtratul într-un pahar de 600 ml.

Filtratul se evaporă pînă la un volum de 50–60 ml. Se adaugă apoi circa 20 ml acid azotic concentrat și se evaporă la sec pe o baie de apă sau pe o baie de nisip la foc moderat. Rezidiul se tratează cu 20–30 ml acid azotic și 10–20 ml acid clorhidric concentrat și se evaporă din nou la sec. Această operație se mai repetă o dată sau de două ori pentru a distruga sărurile de amoniu. La reziduu se adaugă 2–3 picături acid clorhidric, se dizolvă în apă caldă și se aduce într-un balon cotat de 250 ml.

O cotă parte de 50–100 ml se tratează cu 10 ml soluție hidroxid de sodiu 5% pentru obținerea  $\text{pH}$ -ului = 12 și se diluează la 100 ml. Se adaugă murexid pînă la culoare roșu intens și se titrează imediat (pentru a evita carbonatarea calciului) cu soluție de complexon 0,01 N agitîndu-se energetic pînă la virarea indicatorului în albastru-violet. 1 ml complexon 0,01 N = 0,0005608 g CaO.

La o nouă cotă parte de 50–100 ml se adaugă 10,00 ml soluție titrată de nichel și apoi 10 ml soluție tampon de  $\text{pH} = 10$ . Se diluează



la circa 100 ml, se adaugă murexid pînă ce soluția este pronunțat galbenă și se titrează pînă la virare netă violet.

În cazul prezenței unor cantități mari de calcin culoarea inițială a soluției la adăugare de murexid are o tentă portocalie, care trece în galben în cursul titrării fără a împiedica virajul.

Consumul de complexon pentru titrarea magneziului se află scăzând din volumul total cantitatea folosită pentru titrarea ealciumului pe o cotă egală precum și cantitatea de complexon aferentă soluției de nichel adăugate. 1 ml complexon  $0,01\text{ N} = 0,0004032\text{ g MgO}$ .

### BIBLIOGRAFIE

- Banewicz I. J., Kerner C. T. (1952) Determination of Ca and Mg in Limestones and Dolomites. *Anal. Chem.* 24, 1186. Washington.
- Banks J. (1952) Volumetric Determination of Ca and Mg by EDTA Method. *Analyst* 77, 484. Londra.
- Flaeschka H., Huditz F. (1952) Schnellbestimmung von Ca in Magnesit. *Radez Rundschau*, 181. Radenthal.
- Jonkers M. D. E. (1953) Dosage complexométrique du Ca et du Mg dans les matériaux calcaires et magnésiens. *Chim. analytique* 5, 101. Paris.
- Knight A. G. (1951) The Estimation of Ca in Water. *Chem. Ind.* 1141. Philadelphia.
- Pribil R. (1961) Complexonii în chimia analitică. Ed. tehnică. București.

### DÉTERMINATION COMPLEXOMÉTRIQUE DU CALCIUM ET DU MAGNÉSIUM EN ROCHES ET MINERAIS

PAR

A. KIZYK, M. MERCHES

(Résumé)

On écarte les sels d'amonium par l'oxidation à acide azotique-chlorhydrique, en assurant de la sorte la précipitation complète du magnésium à l'alcalinisation avec hydroxyde de sodium et un meilleur virage de l'indicateur murexid.

Pour éviter de bloquer l'indicateur Erio-T par des traces de métaux gênants, celui-ci est remplacé par l'indicateur murexid.

Dans ce cas-ci on détermine la somme Ca + Mg en présence d'une solution titrée en nickel, lorsqu'il y a d'abord complexation du calcium et du magnésium et ensuite du nickel ce qui mène à un bon virage.





Institutul Geologic al României

# RADIOMETRIE



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

# NOI POSIBILITĂȚI ÎN DETERMINAREA ELEMENTELOR RARE DIN ROCI PRIN UTILIZAREA SPECTROSCOPIEI DE NEUTRONI

DE

AL. DIMITRIU

## Abstract

New Possibilities in the Determination of Rare Elements in Rocks by Neutronic Spectroscopy. Possibilities of analysis resonance absorption and scattering neutron referring to the determination of rare elements in rocks are theoretically presented. The case of Hafnium determination from a zircon concentrate served the author to reproduce the mode of calculation. The possibilities offered by the method are examined in detail in connection with other analysis methods carried out by the neutron spectroscopy from the standpoint of the most important features of neutron-substances interaction processes.

## Neutronul mijloc de cercetare în geologie

Analiza chimică joacă un rol deosebit în lucrările geologice, fie că acestea se referă la prospecțiuni de minereuri sau la caracterizarea compozitiei chimice a rocilor și mineralelor. Varietatea problemelor de analiză generată de complexitatea compozitiei numeroaselor tipuri de roci luate în cercetare și cerințele pentru un volum mare de rezultate analitice, precise și economice au determinat să se folosească în caracterizarea chimică a rocilor un mare număr de metode de analiză chimice, fizice, fizico-chimice sau nucleare.

Dintre metodele de analiză folosite în lucrările geologice, un loc de frunte îl ocupă metodele fizice (metoda spectrografică, fluorescență de raze X), metodele fizico-chimice (metoda polarografică, spectrofotometrică) și metodele nucleare (metoda prin activare cu neutroni, diluția izotopică). De altfel, utilizarea acestor metode, caracterizate printr-o înaltă sensi-



bilitate în analiză, marchează dezvoltarea actuală a geo chimiei elementelor rare și disperse.

În prezent, se acordă o atenție deosebită metodelor nucleare de analiză. O scurtă examinare a lor arată că o largă dezvoltare au luat acele metode bazate pe utilizarea în scopurile analizei chimice a proprietăților și interacțiilor neutronilor cu substanța. Aceste metode măsoară fie activitatea indusă prin reacții ( $n, \gamma$ ) (metoda de analiză prin radioactivare), fie attenuarea unui fascicul de neutroni termici (metoda de analiză prin transparență pentru neutroni). Ele au găsit numeroase aplicații în analiza rocilor, în prospecțiunile geologice sau în diferite lucrări miniere încit, în prezent, se poate face aprecierea că neutronul constituie un mijloc prețios de cercetare în geologie.

Trebuie arătat că metodelor nucleare de analiză li se acordă în mod special rolul de a produce date asupra conținutului rocilor în elemente rare – cea mai importantă cerință actuală în geo chimie (L. H. A. Hens, 1957). În acest scop, metodele nucleare sunt folosite în numeroase laboratoare din străinătate; tot mai multe eforturi se fac pentru a le crește capacitatea de lucru și de a se valorifica diferite alte metode nucleare de analiză în rezolvarea problemelor de analiză a rocilor.

În comunicarea de față ne-am propus să prezintăm posibilitățile de analiză a rocilor în elemente rare prin spectroscopia de neutroni și prin aceasta să aducem o contribuție la metodica elementelor rare prin valorificarea metodei bazată pe absorbția de rezonanță și împrăștiere a neutronilor.

Comunicarea constituie o parte din lucrarea de absolvire a Cursurilor de utilizare a izotopilor radioactivi (CUIR) organizate de Comisia de Energie Nucleară și Institutul de Fizică Atomică, pe care autorul le-a urmat în primăvara anului 1962. Comunicarea a fost realizată sub îndrumarea dr. D. Dragomirescu și colectivului, cărora ținem să le prezintăm pe această cale mulțumirile noastre.

## INTERACȚIA NEUTRONILOR CU SUBSTANȚA

Interacția neutronilor cu substanța constă dintr-o diversitate neobișnuită de fenomene. Lipsa de sarcină electrică a neutronilor și domeniul lor de energie extrem de larg (de  $10^{11}$  ori în cazul de exemplu a fasciculului de neutroni nucleari) explică în principal comportarea variată a neutronilor. Faptul că nu se manifestă repulsia coulombiană în interacția neutronilor cu nucleele determină ca domeniul de energie în care neutronii produc interacții nucleare să fie cu mult mai întins decât în cazul



particulelor elementare cu sarcină electrică (electronul, protonul, etc.), iar pe de altă parte, corespunzător domeniului enorm de energie, neutronii manifestă atât proprietăți corpusculare, cât și optice, care în relație cu dimensiunea și structura nucleelor generează o diversitate de interacții cu substanța.

**Secțiunea eficace a neutronilor.** Se consideră drept măsură a interacției neutronilor cu substanța, secțiunea eficace a neutronilor  $\sigma$  al cărei sens fizic este pus în evidență, într-o primă aproximare, prin aranjamentul experimental folosit la măsurarea atenuării unui fascicul paralel de neutroni, arătat schematic în fig. 1. Descreșterea fracționară în intensitate  $dI/I_x$  a fasciculului de neutroni la trecerea printr-un strat de substanță  $dx$  este egală cu raportul suprafeței efective a nucleelor din strat  $\sigma_t n S dx \text{ cm}^2$  la suprafața totală a stratului  $S \text{ cm}^2$ , adică

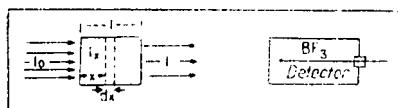


Fig. 1 – Secțiunea eficace a neutronilor din măsurarea transmisiei.

$I_0$ : intensitatea neutronilor inițiale;  $I_x$ : intensitatea neutronilor la  $x$ ;  $l$ : grosimea probel.

Section efficace des neutrons du mesurément de la transmission.

$I_0$ : intensité des neutrons initiale;  $I_x$ : intensité des neutrons à  $x$ ;  $l$ : l'épaisseur de l'échantillon.

$$dI/I_x = \frac{-\sigma_t n S dx}{S} = -\sigma_t n dx.$$

S-a notat numărul de nucleee pe eme cu  $n$ , volumul stratului de grosime  $dx$  cu  $S dx \text{ cm}^2$ , iar suprafața proiecției unui nucleu pe planul normal la direcția de deplasare a neutronilor cu  $\sigma_t \text{ cm}^2$ , denumită tot mai secțiunea eficace totală. Prin integrarea ecuației rezultă că  $I = I_0 e^{-\sigma_t n l}$  (1), unde  $I_0$  este intensitatea inițială a fasciculului de neutroni și  $I$  este intensitatea fasciculului după trecere prin probă de grosime  $l \text{ cm}$ . Rezultă că secțiunea eficace reprezintă suprafață nucleară și este măsurată în unități de suprafață,  $\text{cm}^2$  sau mai ales barni (1 barn =  $1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). Această concepție asupra secțiunii eficace este utilă în ilustrarea interacției neutronilor și suficient de exactă pentru aplicațiile practice, însă are un sens elementar întrucât de fapt ea reprezintă o măsură a probabilității cu care neutronii ciocnesc nucleul. Revine că secțiunea eficace totală este proporțională cu probabilitatea totală de interacție a neutronului cu oricare specie de nucleee (E. V. S p o l s k i, 1953).

Colecția de secțiuni eficace din compilația BNL 325 și suplimentul I (D. J. H u g h e s și J. A. H a r v e y, 1955) arată că secțiunea eficace se schimbă adesea foarte repede cu energia sau viteza neutronului (fig. 3) și reprezintă mari diferențe de la un element la altul

(fig. 2) sau chiar, de la un izotop la altul, iar valorile numerice variază de la milioane de barni (megabarni) la barni, ceea ce este dificil de explicat cu un asemenea model simplu, bazat pe geometria nucleului. Este clar că dimensiunea nucleului nu-i dependentă de viteza

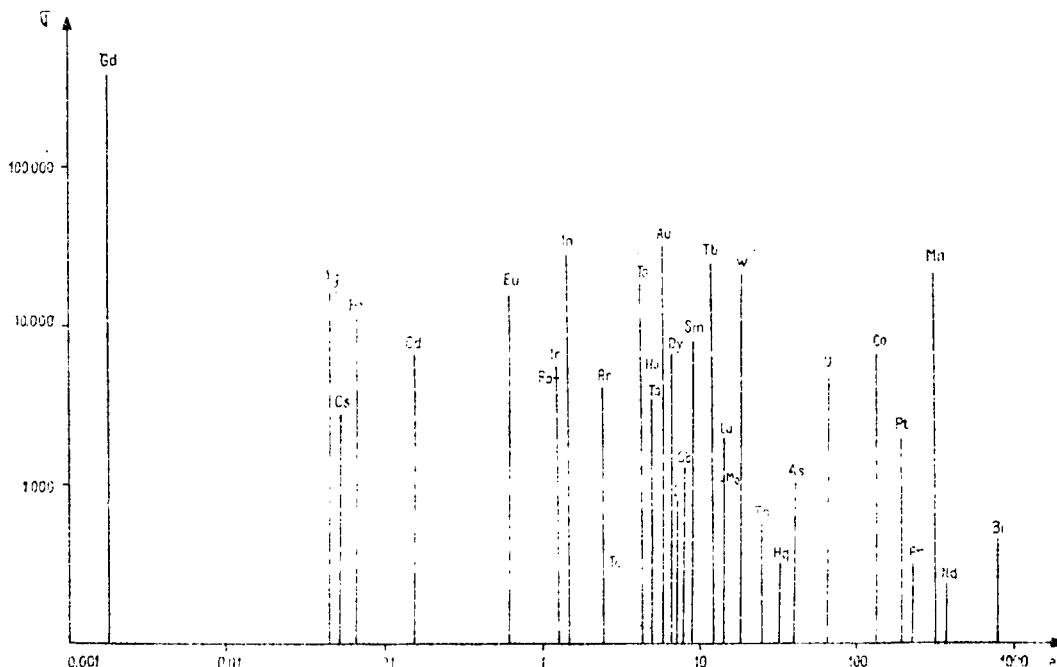


Fig. 2. — Secțiunea eficace la rezonanță principală a elementelor.  
Section efficace à la résonance principale des éléments.

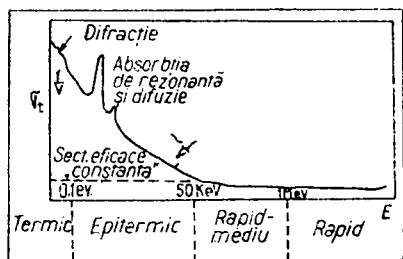


Fig. 3. — Variația generală a secțiunii eficace cu energia neutronilor.  
Variation générale de la section efficace avec l'énergie des neutrons.

neutronului incident și că variază foarte puțin cu natura elementului în limitele descrise de ecuația : raza nucleului =  $1,5 \cdot 10^{-13} A^{1/3}$ , unde  $A$  este numărul de masă a elementului. Astfel, pentru izotopul xenonului cu  $A=135$  care are suprafața nucleului aproximativ de  $1,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ,

este de așteptat să aibă secțiunea eficace totală de  $1,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  sau 1,8 barni, dar s-a determinat că la 0,06 eV prezintă o secțiune eficace totală de  $3,5 \cdot 10^8$  barni; în cazul Gadolinului, de exemplu, cu numărul de masă 157, suprafața nucleului (suprafața de proiecție pe un plan normal) este aproximativ  $2,05 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ , ceea ce revine unei secțiuni eficace totală (secțiune „geometrică”) de numai 2,05 barni, pe cind măsurările au arătat că amestecul natural de izotopi ai Gd prezintă la 0,002 eV secțiune eficace totală de  $11,5 \cdot 10^4$  barni.

Reprezentarea secțiunii eficace drept suprafață nucleară constituie o concepție simplă, elementară, care nu explică complexitatea interacției neutronilor. O imagine exactă se obține prin analiza diferitelor tipuri de interacții cu ajutorul mecanicei cuantice și ondulatorii.

**Tipurile de interacție a neutronilor și de secțiuni eficace.** Numeroasele tipuri de interacție pot fi grupate în fenomene de absorbție (reacții nucleare) și în fenomene de împrăștiere. În tabelul 1 sunt figurate cîteva tipuri de interacție mai importante, dintre care vom examina numai pe acelea care au fost valorificate în scopurile analizei chimice.

**Absorbția.** Neutronul incident este reținut de nucleu lăudând naștere un nucleu compus, excitat, care după un anumit interval de timp emite fie un foton gamma sau una dintre particulele figurate în tabelul 1. Reacțiile  $(n, p)$ ,  $(n, d)$  și  $(n, \alpha)$  se produc mai ales în domeniul de energie

TABELUL 1  
*Tipurile de interacții a neutronilor cu substanța*

$\sigma_t$	$\sigma_a$	$\sigma_n$	+	$\sigma_s$																
Interacția totală		<p><i>Procese de absorbție</i></p> <table border="0"> <tr> <td><math>n</math></td> <td rowspan="6" style="vertical-align: middle; text-align: center;">+</td> <td><i>Procese de împrăștiere</i></td> </tr> <tr> <td><math>n, p</math></td> <td>Împrăștierea nucleară elastică</td> </tr> <tr> <td><math>n, \alpha</math></td> <td>Împrăștierea nucleară neelastica</td> </tr> <tr> <td><math>n, d</math></td> <td>Împrăștierea nucleară rezonantă</td> </tr> <tr> <td>De asemenea,</td> <td>Împrăștierea feromagnetică</td> </tr> <tr> <td><math>n, 2n</math></td> <td>Împrăștierea paramagnetică</td> </tr> <tr> <td><math>n</math>, fisiune</td> <td>Împrăștierea moleculară neelastica</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Împrăștiere neutron-electron</td> </tr> </table>	$n$	+	<i>Procese de împrăștiere</i>	$n, p$	Împrăștierea nucleară elastică	$n, \alpha$	Împrăștierea nucleară neelastica	$n, d$	Împrăștierea nucleară rezonantă	De asemenea,	Împrăștierea feromagnetică	$n, 2n$	Împrăștierea paramagnetică	$n$ , fisiune	Împrăștierea moleculară neelastica		Împrăștiere neutron-electron	
$n$	+	<i>Procese de împrăștiere</i>																		
$n, p$		Împrăștierea nucleară elastică																		
$n, \alpha$		Împrăștierea nucleară neelastica																		
$n, d$		Împrăștierea nucleară rezonantă																		
De asemenea,		Împrăștierea feromagnetică																		
$n, 2n$		Împrăștierea paramagnetică																		
$n$ , fisiune	Împrăștierea moleculară neelastica																			
	Împrăștiere neutron-electron																			

mare al neutronilor și cu elementele cu  $Z$  mic, din cauză că particulele emise având sarcină electrică, străpungerea barierelor de potențial este cu atât mai dificilă cu cît elementele au  $Z$  mare. Reacția  $(n, \gamma)$  constituie



fenomenul de absorbție cel mai obișnuit, îndeosebi pentru neutronii înceți. În această reacție, numărul atomic nu se schimbă, însă numărul de masă crește cu o unitate. Sute de asemenea radioizotopi sunt obținuți prin acest tip de reacție care stă la baza metodei de analize prin radioactivare.

**Împrăștierea.** Când din nucleul compus se emite tot un neutron, respectiv are loc o reacție ( $n, n$ ), atunci fenomenul este denumit împrăștiere. Dacă neutronul emis are energie identică cu energia neutronului incident, se produce *împrăștierea elastică*, iar în cazul cînd energia diferă, *împrăștierea neelastică*. În cazul ultimului fenomen, nucleul excitat revine la o stare de energie mai stabilă prin emisii de radiații gamma. Acest tip de interacție este reprezentativ pentru neutronii cu energii mai mari de 0,1 MeV în cazul elementelor grele, și mai mari de 1 MeV pentru elementele mai ușoare. Încetinirea neutronilor prin acest proces rezultă că este apreciabilă numai pentru neutronii rapizi.

Fiecare dintre aceste interacții poate fi descrisă ca un tip particular al secțiunii eficace. În general, „măsurarea unui fenomen cu neutroni este în mod automat o măsurare a secțiunii eficace de tipul respectiv” (D. J. Hughes, 1957, pag. 2). Secțiunea eficace pentru un fenomen particular constituie secțiunea eficace parțială, iar secțiunea eficace totală, care se măsoară în mod obișnuit, reprezintă totalitatea fenomenelor de interacție care pot rezulta din ciocnirea unui neutron cu atomii, și constituie suma tuturor secțiunilor eficace parțiale.

Potrivit nomenclaturii secțiunilor eficace prezentate de D. J. Hughes (Hughes, 1957, pag. 5–10), fenomenelor de interacție discutate mai sus le revin următoarele tipuri de secțiuni eficace : *secțiunea eficace de captură*  $\sigma_c$  pentru tipul de interacție la care neutronul este absorbit de nucleu și se produce emisia de radiație gamma ; *secțiunea eficace de activare* se referă la acele interacții măsurate prin radioactivitatea indușă nucleului datorită altor reacții decât captura neutronului ( $n, \gamma$ ), și anume prin reacții ( $n, p$ ) și ( $n, \alpha$ ) ; *secțiunea eficace de împrăștiere*  $\sigma_s$  („Scattering cross section”) și corespunzător, secțiunea eficace de împrăștiere elastică  $\sigma_{n,n}$  și secțiune eficace de împrăștiere neelastică  $\sigma_{n,n'}$ .

**Variația secțiunii eficace totale cu viteza neutronilor. Formula Breit-Wigner.** Studiul variației secțiunii eficace totale cu energia sau cu viteza neutronilor a arătat că numai în domeniul de energii mari (cazul neutronilor rapizi), secțiunica eficace se apropie de secțiunea „geometrică” fiind dublul suprafeței proiecției nucleului ( $\sigma_t = 2\pi R^2$ ), pe cînd, odată cu



descreșterea vitezei neutronilor, secțiunea eficace se abate tot mai mult de la secțiunea geometrică și anume, crește după legea  $1/v$ , prezentând la anumite viteză a neutronilor termici și epitermici, mai ales pentru elementele cu  $A > 100$ , secțiuni eficace mult mai mari, uneori de zeci de mii de ori mai mari decât secțiunea geometrică (fig. 2).

Variația secțiunii eficace cu schimbarea vitezei neutronului corespunde producării diferitelor tipuri de interacție. Ele au fost explicate considerindu-se neutronii ca particule cu proprietăți ondulatorii, iar nucleul ca un sistem cuantic.

Se distinge riguros modul de interacție a neutronilor rapizi de acela al neutronilor lenți prin luarea drept criteriu a lungimii de undă de Broglie corespunzătoare unui neutron de viteză  $v$ :  $\lambda = \frac{h}{mv}$ . În aceste condiții, interacția este descrisă de raportul dintre dimensiunea nucleului și dimensiunea însăși a neutronului care este aproximativ de  $\pi\lambda^2$ , unde,

$$\lambda = \frac{\lambda}{2\pi}.$$

În cazul neutronilor rapizi, raportul este  $\lambda \ll R$  (unde  $R$  este raza nucleului), și se poate aplica aproximarea opticei geometrice pentru interacția undelor neutronice, considerind să secțiunea eficace este egală cu secțiunea nucleului ( $\pi R^2$ ). În realitate, în afară de împărtăierea elastică se produc și procese de absorbtie (împărtăierea neelastică, captură) care determină ca în experiențe să se obțină figuri de difracție și, în consecință, secțiunea eficace totală să fie  $2\pi R^2$ .

În cazul neutronilor lenți, pentru care  $\lambda \geq R$ , considerațiile geometrice sunt nesatisfăcătoare, fenomenele de interacție au o mare asemănare cu difuzia luminii, adică cu fenomenele optice de tip dispersiv (fenomene de interferență, difracție, rezonanță). Dacă la neutronii rapizi și ultrarapizi se manifestă doar în mică măsură caracterul ondulatoriu al neutronilor, în cazul neutronilor lenți, numai o tratare cu ajutorul concepțiilor ondulatorii a permis explicarea varietății de secțiuni eficace și a diferențelor în ordinul lor de mărime cu schimbarea energiei neutronilor.

Formula Breit-Wigner descrie curba de rezonanță a neutronilor, legând secțiunea eficace de captură și de împărtăiere a neutronilor,  $\sigma_c$  și



$\sigma_s$ , cu probabilitatea (lărgimile nivelelor nucleului) de emisie gamma și de împărtiere a neutronilor  $\Gamma_\gamma$  și  $\Gamma_n$  a speciei de nucleu

$$\sigma_c = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma n \Gamma_\gamma}{(E - E_\gamma)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (2)$$

$$\sigma_s = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma n \Gamma n}{(E - E_\gamma)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (3)$$

$$\sigma_t = \sigma_c + \sigma_s = \frac{\lambda^2}{4\pi} \frac{\Gamma n \Gamma}{(E - E_\gamma)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (4)$$

unde  $E_\gamma$  = energia nivelului nucleului intermediar, iar  $\Gamma = \Gamma_\gamma + \Gamma_n$  este lărgimea totală a nivelului.

Examinînd aceste formule rezultă că pentru  $E = E_\gamma$ , adică dacă  $E$ , suma energiei de legătură a neutronului în nucleu și a energiei lui cinetice în afara nucleului este egală cu energia nivelului  $E_\gamma$  a nucleului compus, atunci are loc fenomenul de rezonanță și  $\sigma$  atinge un maxim foarte bine pronunțat.

$$(\sigma_c)_{max} = \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{\Gamma n \Gamma_\gamma}{\Gamma^2} \quad (5)$$

$$(\sigma_s)_{max} = \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{\Gamma n^2}{\Gamma^2} \quad (6)$$

$$(\sigma_t)_{max} = \frac{\lambda^2}{\pi} \frac{\Gamma n}{\Gamma} \quad (7)$$

Întrucît  $\Gamma_\gamma \gg \Gamma_n$  pentru neutronii lenți, rezultă că  $\sigma_c \gg \sigma_s$  și

$$(\sigma_c)_{max} = \frac{\lambda^2 \Gamma n}{\pi \Gamma} = (\sigma_t)_{max}. \quad (8)$$

adică, secțiunea eficace totală are valorile maxime datorate aproape în întregime capturii neutronului.

Prin aducerea formulei (2) în forma  $\sigma_c = \sigma_0 \left( \frac{E_\gamma}{E} \right)^{1/2} \cdot \frac{\frac{1}{4} \Gamma^2}{(E - E_\gamma)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}$



se observă, că pentru  $E \ll E_\gamma$ ,  $\sigma_e$  devine :

$$\sigma_e \simeq \left( \frac{E_\gamma}{E} \right)^{1/2} \simeq \frac{1}{v} \quad (9)$$

adică, secțiunea de captură este invers proporțională cu viteza neutronului la energii scăzute în comparație cu  $E_\gamma$ . Aceasta este totuși legea  $1/v$ .

În concluzie, la energii mici sau la lungimi de undă mari, adică în cazul neutronilor termici predominant proprietățile optice ale neutronilor și au loc fenomene de interferență, rezonanță, refracție, reflecție care cauzează variația neregulată cu energia a secțiunii eficace. Cum cu creșterea energiei,  $\lambda$  descrește și devine predominant caracterul de particula a neutronului, revine că la energii mai mari, în cazul neutronilor rapizi, este firesc de a se imagina neutronii ca proiecțiile punctiforme care ciocnesc nucleele, urmând legile mecanicii clasice.

**Măsurarea secțiunii eficace totale.** (Spectrometria de neutroni). Măsurarea secțiunii eficace totale este simplă. Ea constă în măsurarea transmisiei probei,  $T$ , folosindu-se aranjamentul experimental schițat în fig. 1.

Din ecuația (1) rezultă că :

$$\sigma_t = \frac{1}{nl} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1}{nl} \ln \frac{1}{T} \quad (10)$$

Deoarece  $n = \rho N/A$ , unde  $A$  este numărul de masă,  $N$  = numărul lui Avogadro și  $\rho$  este densitatea substanței, ecuația de mai sus poate fi adusă la forma :

$$\sigma_t = \frac{A}{\rho N l} \ln \frac{1}{T} = \frac{A}{\mu N} \ln T \quad (11)$$

unde  $\mu$  este grame de element pe  $\text{cm}^2$ .

La determinarea transmisiei probei la neutroni de diferite energii se folosesc selectori de viteze care permit fie obținerea de fluxuri de neutroni monoenergetici (monocromatorul cu cristal și selectorul mecanic de viteze) sau numai înregistrarea transmisiei în funcție de viteza neutronilor (selectorul de viteză cu timp de zbor).

Dintre aceste spectrometre, cel mai utilizat este selectorul de viteze cu timp de zbor care determină transmisia cu o bună rezoluție pentru cel mai întins domeniu de energie (0,001 – 10.000 eV). Celelalte spectro-



metre au domenii de utilizare mult mai restrânsă (spectrometrul mecanic : 0,001—1.000 eV, iar spectrometrul cu cristal : 0,01—100 eV), însă prezintă avantajul important, mai ales în ceea ce privește spectrometrul cu cristal, că fasciculul de neutroni este strict monoenergetic.

Metoda timpului de zbor se bazează pe înregistrarea separată a neutronilor în relație cu timpul cerut pentru a parcurge o anumită distanță.

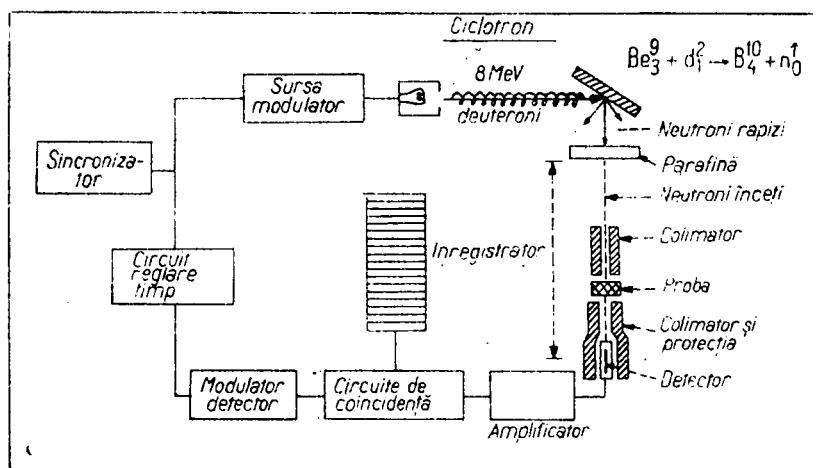


Fig. 4.— Bloc-diagrama selectorului de viteze cu timp de zbor.  
Diagramme-bloc du sélecteur de vitesses avec durée de vol.

tanță. În fig. 4 este dată bloc-diagrama selectorului de viteze cu timp de zbor care folosește ca sursă de neutroni o țintă de Be bombardată cu deuteroni sau protoni de la un ciclotron care realizează totodată modularea intensității fluxului de neutroni prin producerea de impulsuri de neutroni („burst of neutrons”) pentru o foarte scurtă perioadă de timp. În locul ciclotronului, în unele laboratoare, se utilizează reactorul ca sursă de neutroni, însă modularea intensității fluxului de neutroni este realizat în acest caz cu ajutorul unui sistem mecanic de întrerupere rapidă în mod periodic a fluxului de neutroni („the fast chopper”) pentru care însă perioada de timp a impulsului de neutroni este relativ lungă, de ordinul microsecundelor, influențând prin aceasta precizia măsurătorilor. În cazul ciclotronului, prin modularea intensității curentului sau a tensiunii arcului, se pot produce reacții neutronice extrem de scurte, sub acțiunea cărora iau naștere impulsuri de neutroni în perioade de timp de ordinul nanosecundelor.

Principiul de funcționare a selectorului de viteză este următorul: fasciculul de neutroni rapizi produși de sursa respectivă săn înceținîti prin trecere printr-un strat de parafină, apoi parcurg un spațiu de zbor de 6–20 m, la capătul căruia este plasat detectorul (camera de ionizare sau un contor proporțional umplut cu  $\text{BF}_3$ ). Neutronii sosesc la detector după  $t_1 \mu$  sec. (cu excepția unei mici corecții pentru timpul necesar accelerării deuteronilor și pentru înceținirea neutronilor) și săn înregistrati cu ajutorul unor montaje de coincidență într-o perioadă de  $\tau_1 \mu$  sec, egală în mod obișnuit cu timpul  $\tau$  de producere a neutronilor.

În aceste montaje, semnalul amplificat și standardizat al camerei sau contorului este primit de canale speciale la care se aplică pentru fiecare în parte impulsuri electrice suplimentare (impulsuri de comandă) cu un timp de întârziere bine definit, încât montajul recepționează numai impulsurile coincidente. În felul acesta, contorii așezati la ieșirea fiecărui canal marchează numai neutronii ai căror timp de zbor coincide cu timpul de întârziere al impulsului de comandă. Prin utilizarea unui număr mare de canale (16, 32 sau chiar a cîteva sute de canale) și datorită unei astfel de automatizări perfecte, se reduce la minimum timpul necesar măsurătorilor și crește precizia determinărilor.

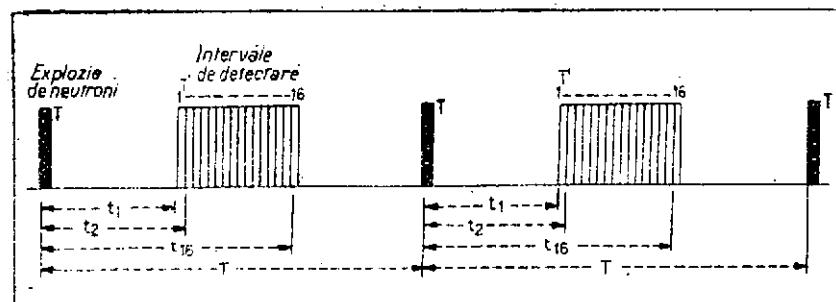


Fig. 5. — Principiile selectorului de viteze cu timp de zbor.

Principes du sélecteur de vitesses avec durée de vol.

În fig. 5 este prezentat schematic principiul de funcționare a selectorului, considerind că numărul de canale este de 16. Primul grup de neutroni înregistrat în primul canal are timpul de zbor  $t_1/d \mu$  sec pe metru, respectiv viteza  $d/t_1$ . La sfîrșitul acestui interval de detectie, al doilea circuit de coincidență este deschis pentru  $\tau' \mu$  sec. pentru a fi detectați neutronii care sosesc după un timp  $t_2 \mu$  sec. În acest mod, cele 16 canale înregistrează neutronii care sosesc la detector în 16 intervale de detectie

succesive, fiecare interval fiind de  $\tau' \mu$  sec. După un timp  $T \mu$  sec., alt impuls de neutroni („burst of neutrons”) este produs și neutronii sunt înregistrați la fiecare interval de detecție.

## PRINCIPIILE DE ANALIZĂ CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE NEUTRONI

Din examinarea mărului interacției neutronilor cu elementele, respectiv a curbelor ( $\sigma$ ,  $E$ ), rezultă că multe elemente, mai ales acele cu număr de masă mai mare decât 100, prezintă regiuni de rezonanță și împrăștiere în care secțiunea eficace este cu mult crescută la anumite energii a neutronilor leni (fig. 3).

Faptul că unele elemente au secțiuni de rezonanță mari, neinterferente în general, sugerează utilizarea secțiunii de rezonanță pentru seopurile analizei chimice. De exemplu, semnalarea unor transmisii scăzute la energia de rezonanță proprie anumitor elemente, poate pune în evidență prezența acelor elemente.

T. I. H a v e n s și W. W. T a y l o r (loc. cit. vol. 6) au studiat pe larg posibilitățile de utilizare a spectroscopiei cu neutroni în analiza chimică, prezentând următoarele metode: analiza prin absorbție de rezonanță și împrăștiere a neutronilor, analiza folosind liniile  $1/v$ , analiza cu flux de neutroni termici prin măsurători de transmisie și, de asemenea, prin măsurători de activitate (metoda de analiză din radioactivare). Dintre aceste metode este apreciată ca precisă și cu posibilități de aplicație mai largi, metoda prin absorbție de rezonanță și împrăștiere a neutronilor. În ceea ce urmează vom insista asupra acestei metode, însă mai întâi vom descrie pe scurt celelalte metode, ea fiind interesante, iar unele dintre ele utile în rezolvarea unor probleme de analiză ale rocilor.

**Analiza folosind liniile  $1/v$ .** Metoda utilizează neutroni de energie corespunzătoare intervalului de secțiuni eficace cuprins între prima rezonanță și regiunea în care efectele de difracție sunt apreciabile. În acest interval, variația secțiunii eficace cu viteza sau energia neutronilor este descrisă de ecuația:  $\sigma_{(E)} = a + b/v$  sau  $\sigma_{(E)} = a + c E^{-1/2}$ ; valoarea secțiunii eficace este dată de un termen de difuzie constant  $a$  plus un termen care variază după  $1/v$  sau după  $E^{-1/2}$ . Aici,  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt constante,  $v$  este viteza neutronilor și  $E$  este energia în eV. Reprezentarea funcției față de  $1/v$  sau  $E^{-1/2}$  conduce la obținerea liniilor  $1/v$  având ordonata la origine  $a$  și panta  $b$ , respectiv panta  $c$  în cazul liniilor  $E^{-1/2}$ .



Metoda determină compoziția unui amestec de  $m$  elemente prin măsurarea transmisiei  $T$  la  $m$  energii diferite, folosind aceeași grosime  $x$  cm de probă. Aflarea conținutului în elementele  $m$  revine în rezolvarea sistemului de  $m$  ecuații de gradul I, de forma :

$$\begin{aligned} \frac{\ln T_1}{x} &= n_1 \sigma_{1,1} + n_2 \sigma_{2,1} + \dots + n_m \sigma_{m,1} \\ &\dots \\ \frac{\ln T_m}{r} &= n_1 \sigma_{1,m} + n_2 \sigma_{2,m} + \dots + n_m \sigma_{m,m} \end{aligned} \quad (12)$$

Potrivit condițiilor impuse de rezolvarea sistemului, metoda poate fi aplicată numai la analiza amestecurilor pentru care elementele componente au liniile  $1/v$  cu pante diferite în mod considerabil, iar pe de altă parte, fiecare dintre cele  $m$  elemente prezintă secțiuni efice sau diferențiale la  $m$  energii a neutronilor.

Metoda a găsit aplicare numai la analiza unor aliaje binare (Mn — Fe, Mn — Al) pentru care de altfel precizia obținută a fost mai mică decât prin utilizarea metodei de absorbție de rezonanță. Față de compoziția complexă pe care o au însă în mod obișnuit materialele de analizat și mai ales rocile, această metodă poate să fie folosită cel mult la determinarea grosimii materialelor decât în probleme de analiză.

**Analiza cu flux de neutroni termici prin măsurători de transmisie.**  
 Metoda se bazează pe măsurarea transmisiei unui fascicul de neutroni termici în prezența probei, folosind întreg fasciculul, fără să fie selecționați neutronii la diferite energii. Aceasta face ca metoda să fie relativ simplă, având totodată avantajul că folosește drept sursă de neutroni termici atât ciclotronul, reactorul, cât și diferențele surse neutronice de laborator ( $\text{Ra}-\text{Be}$ ,  $\text{Po}-\text{Be}$ ,  $\text{Ru}-\text{Be}$ ).

Metoda are însă aplicabilitate redusă, permitând determinarea doar a acelor elemente care au secțiuni efice mari pentru neutronii termici și numai în cazul că ele se găsesc într-o matrice cu secțiune eficace foarte mică.

În tabelul 2 este figurată secțiunea eficace totală a elementelor în regiunea termică pentru neutroni de energie 0,026 eV.

Metoda poate fi folosită la determinarea Zn în Sn, Hf în Zr, Ta în Cb, H în compuși organici, precum și a apei în materialele care nu conțin hidrogen.

Oarecare extindere a metodei poate fi realizată prin utilizarea filtrelor de absorbtie a neutronilor de anumită energie (filtre de Cd și B).

TABELUL 2

*Vâlarea aproximativă a secțiunii eficace a elementelor pentru neutroni termici (0,026 eV)*

	100 barni		100 - 10 barni		10 - 1 barni				
Gd	36.000	Re	84	Ni	22	Mo	9,6	P	4,5
Sm	8.900	Nd	75	Pt	20	Ba	9,3	Zn	4,5
Eu	5.000	Li	66	La	18	Bi	9,1	Na	4,5
Cd	2.470	Ag	66	Pr	16	Te	9	Fe	4
Dy	1.200	Ho	65	Mn	15,3	As	9	Y	4
B	718	Yb	60	Fe	13,5	Ru	9	Mg	3,8
Ir	450	H	(60 - 30)	Tl	13	Sb	8,8	O	3,7
Hg	440	Cl	55	Rb	12,6	Zr	8	Ca	3
Er	200	Gs	50	V	12	Cb	7,5	Ne	2,8
In	196	Tb	44	N	12	Cr	6,5	Si	1,8
Rh	155	Co	41	Br	11,5	Be	6,1	Al	1,6
Tm	120	Ne	37	Sr	11	Ga	6	Ar	1,5
Lu	115	Os	31	Pb	11	Se	6	He	1,5
Hf	110	Se	28	Ti	11	C	4,8	S	1,4
Au	104	Kr	27	Ge	10,8	Sn	4,8		
		Ta	25	Pd	10,5				
		W	23	I	10				
		Sc	22	Gu	10				

Distribuția de energie a fluxului de neutroni se schimbă în funcție de natura și chiar de grosimea filtrului (unul este mai ales în cazul filtrului de bor), încit prin măsurarea transmisiei fasciculului de neutroni în prezență și în absență filtrului se poate elimina interferența produsă de unele elemente.

**Analiza cu flux de neutroni termici prin măsurători de activitate (analiza prin radioactivare ( $n, \gamma$ )).** Metoda constă în iradierea probei cu neutroni lenți (de exemplu, în coloana termică a reactorului) și în măsurarea activității induse. Ea se bazează pe faptul că neutronii termici provoacă reacții ( $n, \gamma$ ) pentru multe elemente, formând izotopi radioactivi, din activitatea căror se determină concentrația elementelor pe baza cunoașterii condițiilor de iradiere, a echilibrului radioactiv la timpul  $t$  de măsurare, etc. Metoda se caracterizează prin sensibilitate considerabilă, permitând determinarea unor elemente (în special, elemente grele) în cantitatea de ordinul  $10^{-6} - 10^{-12}$  grame. Metoda a fost folosită în multe cazuri de analiză, iar în ultimul timp și-a extins considerabil domeniul de aplicabilitate prin dezvoltarea spectrometriei gamma.



Considerăm că nu este cazul să facem aici o prezentare detaliată a metodei ținând seama că importanța deosebită a metodei obligă la o prezentare specială, iar pe de altă parte, obiectul acestei lucrări constă în a sublinia posibilitățile pe care le are în centru analiza chimică utilizarea directă a spectroscopiei de neutroni pe baza măsurătorilor de transmisie.

Ne permitem cu acest prilej să facem doar aprecierea că ar fi extrem de utilă valorificarea calității pe care o are de exemplu spectrometrul cu cristal de a produce fascicule de neutroni monocenergetici în scopul de a crea selecțivitatea analizei prin radioactivare. În acest sens, propunem ca la determinarea unui radioizotop gamma să fie realizată activarea folosindu-se un fascicul de neutroni având totuși energia reacției de captură a radioizotopului respectiv, cunoscută din studiul secțiunilor eficiente de absorbție. D. J. Hughe s menționează (loc. cit. pag. 81—82) că în cazul cercetării difuziei neelastice s-a reușit să se observe emisia de raze gamma („prompt gamma rays”) cu ajutorul contorilor de scintilație, încit cu atât mai simplă ne apare a fi măsurarea radiației gamma după activarea probei în fluxul monocenergetic de neutroni selectat de un spectrometru.

**Analiza prin absorbție de rezonanță și împrăștiere.** Aceasta constituie cea mai importantă metodă de analiză bazată pe măsurarea transmisiei de neutroni. Secțiunea eficace mare pe care o au multe elemente la absorbția de rezonanță (fig. 2) asigură largi posibilități de determinare prin măsurarea transmisiei neutronilor în regiunea rezonanței elementelor.

Studiul lui T. J. Taylor și W. W. Hass (loc. cit. vol. 6, pag. 67—74) a arătat că majoritatea elementelor cu secțiuni eficace de rezonanță mare pot fi detectate și determinate cantitativ cu condiția că în probă să fie absente elementele cu rezonanțe interferente sau cu secțiuni eficace de împrăștiere ridicată în regiunea rezonanței. Metoda poate fi aplicată însă numai la dozarea elementelor grele, întrucât elementele ușoare (cu  $A < 100$ ) prezintă rezonanțe la energii relativ mari, în care caz selecțioarele de viteză descrise anterior nu pot fi utilizate având rezoluție proastă. Autorii citează următoarele exemple ca fiind posibil de analizat : Ta în Cb, Hf în Zr, In în Sn, Mn în Al sau Fe, Co, Mn și oțeluri, pământurile rare etc.

**Analiza calitativă.** Prin examinarea curbei de transmisie ( $T, \text{eV}$ ) se stabilește energia aferentă minimelor. Se consideră că în probă cercetată sunt prezente acele elemente pentru care absorbția de rezonanță



corespunde la energiile minimelor curbei de transmisie. În fig. 8 este dată transmisia calculată a unei probe de nisip zirconifer care conține 0,61% Hf. Energiile 1,2; 2,4; 5,3; 5,8; 6,4; 7,6 și 8,8 eV sunt caracteristice absorbției de rezonanță a Hf, încât apare netă prezența Hf. Această curbă este teoretică, însă permite să ilustreze modul de rezolvare a metodei, întrucât curbele experimentale au o formă asemănătoare.

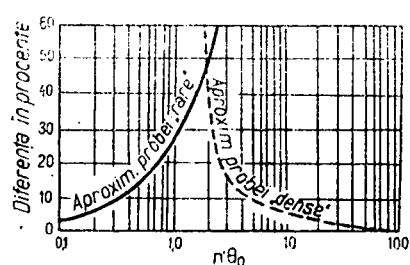


Fig. 6. — Curbele de corecție pentru suprafața aproximativă din curba de transmisie derivată.

Courbes de correction pour la surface approximative de la courbe de transmission dérivée.

Sensibilitatea metodei este în funcție de puterea de rezoluție a selectorului de viteze folosit. De exemplu, cu un aparat cu rezoluție bună se pot pune în evidență minimile la transmisii de ordinul 0,95, ceea ce revine, într-o primă aproximatie, în baza relației  $T = e^{-\sigma x}$ , că elementele cu  $\sigma \simeq 10^4$  barni (de exemplu, In, Ag, Hf) pot fi detectate calitativ dacă sunt în cantitate de aproximativ 3 mg/cm<sup>2</sup> (mg/cm<sup>2</sup> = mg/cm × 1 cm).

**Analiza cantitativă.** Faptul că transmisia variază cu numărul de atomi apăre posibil ca prin măsurarea suprafeței „gropii de rezonanță” să se determine cantitativ elementele, fie din caleul cu ajutorul constantelor Breit-Wigner, fie prin raportare la o curbă de calibrare, aşa cum se procedează în analiza prin absorbția luminei (de exemplu, analiza colorimetrică).

*Metoda prin calcul cu ajutorul constantelor Breit-Wigner* constă în următoarele operații :

a) Calcularea curbei de transmisie a rezonanței  $\left[ \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{const.}}} \right), \text{ eV} \right]$  din curba experimentală a transmisiei ( $T$ , eV).

Se observă prin examinarea curbei ( $T$ , eV) a unei probe, că, la rezonanță, secțiunea eficace poate fi împărțită în două părți : partea care este datorită absorbției de rezonanță și împărtierei a unui izotop, în particular, și care variază rapid cu energia, și partea care reprezintă suma secțiunilor eficace de împărtiere a tuturor nucleelor nerezonante, prezente în probă, și care nu variază rapid cu energia. Această ultimă parte constituie secțiunea eficace „de fond”. Ea corespunde acelei porțiuni din curba de transmisie a probei care rămâne constantă pentru un

domeniu de energie relativ larg în apropierea rezonanței și constituie transmisia „de fond” ( $T_{\text{const.}}$ ), ușor de evaluat. De exemplu, examinând curba de transmisie a unei probe de nisip zirconifer (fig. 7) se stabilește că transmisia de fond este de 0,75.

Pe baza transmisiei de fond  $T_{\text{const.}}$  se calculează „curba transmisiei rezonanței” prin împărțirea transmisiei observate  $T$  la transmisia de

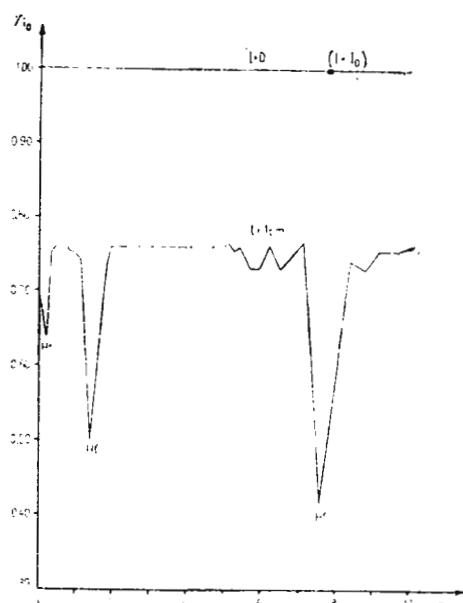


Fig. 7.— Curba de transmisie a probei 5/II din nisip zirconifer (valori calculate din secțiunile macroscopice).

Courbe de transmission de l'échantillon 5/II de sable zirconifère (valeurs calculées des sections macroscopiques).

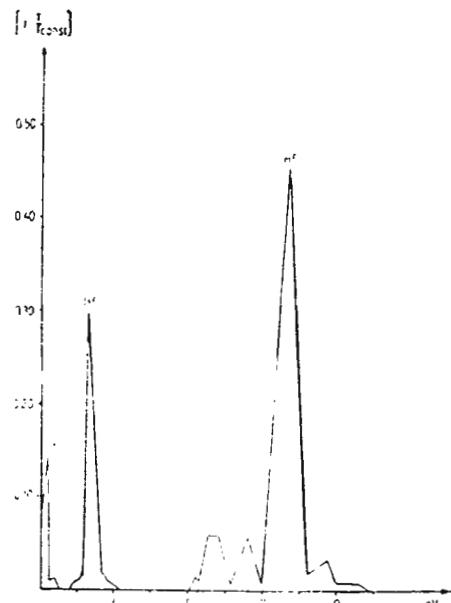


Fig. 8.—Curba de transmisie a rezonanței probei 5/II de nisip zirconifer.

Courbe de transmission de la résonance de l'échantillon 5/II de sable zirconifère.

fond  $T_{\text{const.}}$ , iar rezultatul împărțirii se scade din 1. Această curbă a transmisiei rezonanței este folosită în determinarea cantitativă a elementelor. În fig. 8 este dată curba transmisiei de rezonanță a Hf din probă de nisip zirconifer, calculată din curba de transmisie a probei date în fig. 7.

b) Aflarea suprafeței închise de curba de rezonanță A eV prin integrare numerică;

c) Calcularea aproximativă a numărului de nuclei  $n'/\text{cm}^2$  cu ajutorul suprafeței A eV, în baza relației:  $n' = \frac{A^2}{\pi \sigma_0 \Gamma^2}$ , aplicabilă în

eazul probelor „dense” („thick” sample), la care  $n\sigma_0 > 1$  sau a relației  $n' = \frac{2A}{\pi\sigma_0\Gamma}$  pentru probele „rare” („thin” sample), la care  $n\sigma_0 < 1$ ;

d) Determinarea precisă a numărului de nuclei  $n/cm^2$ , respectiv  $mg/cm^2$  de element prin corectarea valorilor  $n'/cm^2$  afectate de erori datorită aproximăției cu care au fost stabilite relațiile de mai sus. Corecția se face cu ajutorul curbelor din fig. 6.

Havens și Taylor ilustrează (loc. cit. vol. 6, pag. 68–72) modul de rezolvare al metodei în cazul determinării  $0,03\%$  într-o probă de  $45,15\ mg/cm^2$  Sn. Autorii găsesc prin această metodă că proba de Sn conține  $0,022\%$  In, evaluând eroarea de  $\pm 0,01\% In$ . Rezultatul obținut este în concordanță bună cu analiza spectrografică care a dat  $0,03 \pm 0,01\% In$ .

În capitolul următor al lucrării se discută posibilitățile metodei la determinarea elementelor rare din roci, luându-se drept exemplu determinarea Hf într-o probă de concentrat zirconifer având un conținut de  $0,61\% Hf$ . Aici se găsește o prezentare detaliată a modului în care se lucrează cu metoda.

*Metode prin comparație cu o serie standard.* În cazul cînd constantele pentru rezonanță nucleară nu sunt cunoscute precis, se folosește metoda de analiză prin comparație. Această metodă este mai laborioasă întrucît necesită să se obțină în afară de curba de transmisie a probei de analizat și o serie de curbe pentru standarde.

În această metodă, seria de standarde se prepară, ca și în analiza spectrografică, folosind cantități cunoscute de elemente într-o matrice apropiată cu aceea a probei de analizat. Pentru fiecare probă standard în parte se măsoară suprafața închisă de curba de rezonanță. Prin reprezentarea acestor suprafețe față de cantitatea elementului prezent se obține curba de calibrare. Cantitatea de element din probă analizată, căreia a fost măsurată suprafața curbei de rezonanță, se află direct din această curbă.

Metoda este de fapt laborioasă în cazul că se analizează 1–2 probe, însă la analiza unui mare număr de probe cu matrice apropiată, metoda este mai economică decît metoda prin calcul.

*Sensibilitatea analizei* se calculează cu ajutorul constantelor de rezonanță  $E\gamma$ ,  $\sigma_0$  și  $\Gamma$ , și puterea de rezoluție a selectorului folosit. Havens și Taylor (loc. cit. vol. 6, pag. 72–73) discută pe larg aceasta, luând în considerație două cazuri: 1) cînd nivelul rezonanței



este complet rezolvat și 2) cînd lărgimea rezoluției este mult mai mare decit rezonanța. Ne mărginim la concluzia că, în general, poate fi apreciată cantitatea minimă determinabilă ca fiind derivată simplu din condiția:  $n\sigma_0 \ll 0,2$ , sub rezerva că pentru acele elemente cu lărgimea nivelului  $\Gamma > 1$  sau care prezintă rezonanțe în domenii de energii mari este necesar să fie luate în analiză cantități mai mari de probă. De exemplu, în cazul Cd cu  $E_\gamma = 0,176$ ,  $\Gamma = 0,115$  și  $\sigma_0 = 7200$ , nivelul este complet rezolvat și  $n\sigma_0$  poate fi luat chiar egal cu 0,1, încit revine că  $n = 1,39 \cdot 10^{20}$ , respectiv  $2,6 \text{ mg/cm}^2$  Cd. În cazul Mn, pentru care  $E_\gamma = 300 \text{ eV}, \sim 5 \text{ eV}$  și  $\sigma_0 = 2000 \text{ barni}$ , revine că  $n = 3,06 \cdot 10^{20}$ , respectiv  $28 \text{ mg/cm}^2$  Mn. Pentru acest ultim caz,  $n\sigma_0 = 0,6$ .

## ANALIZA ROCILOR CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE NEUTRONI

Dintre metodele de analiză prezentate anterior, în analiza rocilor au fost folosite numai metoda cu flux de neutroni termici prin măsurători de transmisie („metoda de analiză prin transparentă pentru neutroni”) și mai ales, metoda prin radioactivare ( $n, \gamma$ ), (S. Ionescu, 1959). Metoda prin absorbție de rezonanță și împrăștiere, care de fapt este reprezentativă analizei prin spectrometrie de neutroni, nu a fost pînă în prezent introdusă în cercetarea rocilor, posibil din cauză că necesită o aparatură relativ complicată. În această lucrare ne-am propus să examinăm tocmăi posibilitățile pe care le are această metodă în rezolvarea unor probleme de analiză a rocilor — mai ales în privința determinării elementelor rare — avînd în vedere că Institutul de Fizică Atomieă din țara noastră este dotat cu aparatura cerută de metodă.

**Metoda de analiză prin transparentă pentru neutroni.** Această metodă a dat rezultate valoroase la determinarea de exemplu a borului din silicati<sup>1)</sup>, precum și în luerări mîniere, la sortarea minercului de gangă. De asemenea, metoda a fost folosită cu succes în prospectarea zăcămintelor de petrol, cunoscută sub numele de „metoda carotajului neutron-neutron”<sup>2)</sup> sau la determinarea *in situ* a umidității solurilor<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> J. Martelly, P. Sue. Bull. Soc. ch. France 103, 1946.

<sup>2)</sup> R. Țîteica. Fizica nucleară cu aplicații în industria de petrol. București 1962 (pag. 77).

<sup>3)</sup> Lucrările Conferinței pentru utilizarea energiei nucleare în scopuri pașnice. Geneva 1955, vol. XII: Lucrările Conferinței de pedologie. Paris, 1955 (vol. B).



**Metoda de analiză prin radioactivare ( $n, \gamma$ ).** Metoda a condus la rezultate remarcabile în caracterizarea compoziției a numeroase tipuri de roci, având o contribuție deosebită în stabilirea unor legități geochemice<sup>1)</sup>. L. J. A r h e n s (1957) apreciază că „obținerea de date precise asupra numeroaselor elemente rare, care constituie cea mai serioasă cerință în geoșimie, poate fi realizată prin utilizarea procedeelor instrumentale de înaltă precizie, ca activarea cu neutroni și diluția izotopică”.

În cele ce urmează vom prezenta posibilitățile metodei prin absorția de rezonanță și împrăștiere pentru analiza cantitativă și calitativă a roelilor, ilustrînd modul de întrebucințare a metodei în cazul determinării hafniului dintr-un concentrat de nisip zirconifer, făcînd totodată unele aprecieri asupra determinării de elemente minore din sulfuri complexe.

### Metoda de analiză prin absorție de rezonanță și împrăștiere

**Analiza calitativă.** Din ecuația transmisiei (1)  $\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma_1 t}$  se calculează pentru fiecare element în parte concentrația procentuală minimă care poate fi detectată prin această metodă, punîndu-se condiția:  $I/I_0 = 0,95$  și convertind numărul de nuclee  $n$  în concentrația procentuală.

Se aduce ecuația transmisiei în forma dependentă de concentrația procentuală, ușor accesibilă calculelor, după cum urmează: faptul că  $n$  reprezintă numărul de nuclee aflate în 1 cm<sup>3</sup> de probă, respectiv în  $d$  grame de probă, — unde  $d$  este densitatea probei, rezultă că în 100 grame probă se găsesc

$$N = \frac{n \cdot 100}{d} \text{ nuclee.}$$

Exprimăm N nuclee în funcție de concentrația procentuală  $C$  a elementului cu număr de ordine  $Z$  și număr de masă  $A$ ,

$$N = \frac{N}{A} C \text{ nuclee, unde } N = Nr. \text{ Avogadro.}$$

Prin corelarea celor două ecuații de mai sus, exprimăm numărul de nuclee  $n$  în funcție de concentrația procentuală  $C$ ,

$$n = \frac{N \cdot d}{A \cdot 100} C \text{ nuclee}$$

<sup>1)</sup> L. S i m o n. Analiza prin activare în geologie. Praga 1961.

S m a l e s și W a g e r. Methods in geochemistry. Londra 1960.



logaritmă ecuația transmisiei și introducem funcția  $n = n(C)$  notată mai sus :

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \frac{N \cdot dCl\sigma}{A \cdot 100},$$

explicităm concentrația  $C$  din ecuația de mai sus și obținem :

$$C = \frac{\ln I/I_0 \cdot A \cdot 100}{N \cdot d\sigma}$$

Punem condiția :  $I/I_0 = 0,95$  și introducem valoarea lui  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  atomi/atom gram, efectuând totodată unele operații numerice. Ecuația devine de forma :

$$C_{\text{lin.}} = \frac{85,3 \cdot A}{10^{25} d\sigma}$$

sau, în continuare, considerînd  $\sigma = K$  barni :

$$C_{\text{lin.}} = \frac{8,53 \cdot A}{Kdl} \%$$

unde :

$A$  = numărul de masă a elementului în UAM grame.

$K$  = secțiunea eficace totală a elementului în barni.

$d$  = densitatea rocii în grame/cm<sup>3</sup>.

$l$  = grosimea stratului de probă în cm.

Cu ajutorul ecuației de mai sus a fost calculată concentrația minimă  $C_{\text{lin.}}$ , detectabilă prin această metodă, pentru diferitele elemente conținute în silicați. În tabelul 3 (p. 44) sunt figurate valorile obținute.

Examinînd tabelul 3, rezultă că unele elemente ca H, Mn, Na pot fi detectate direct, iar o serie de elemente rare ca : Ag, Au, As, B, Cd, Co, Un, Hf pot fi detectate în concentrate.

Trebuie făcută observația că au fost folosite în calcule valorile maxime ale secțiunii eficace (secțiuni rezonante sau de difuzie), fără a se ține seama dacă aceste valori se situează în domenii cu secțiuni mari ale altor elemente.

*Analiza cantitativă.* Se consideră, în conformitate cu concluziile lui T. I. Havens și W. W. Taylor (vezi capit. II, pag. 18), că elementele rezonante aflate în cantitate mai mare decât aceea derivată din condiția :  $n\sigma_0 = 0,2$  (evidență, fără a se neglija restricțiile impuse de lărgimea nivelului  $\Gamma$ ) pot fi determinate cantitativ. Ilustrăm modul în care se folosește



TABELUL 3

*Sensibilitatea metodei de analiză cavitativă (valori calculate)*

Elementul	$\sigma$ barni	$E$ eV	C lim %
<i>ARGINTE</i>	13 000	5,3	0,028
Aluminiu	14	$0,1 - 3000$	6,5
<i>ARSEN</i>	1 000	41	0,025
Azot	22	$3 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^3$	1,1
<i>AUR</i>	30 000	1,8	0,022
<i>BOR</i>	4 500	$6,3 \cdot 10^{-4}$	0,0072
Bariu	79	80	4,5
Beriliu	6	$0,1 - 10^4$	7,2
Bismut	580	800	1,3
Brom	39	36	9,6
Carbon	5	$5 \cdot 10^2 - 10^4$	30
<i>CADMIU</i>	8 000	0,17	0,018
Cesiu	2 500	6	0,18
Clor	45	0,03	2,5
<i>COBALT</i>	7 000	140	0,03
Crom	28	$5 \cdot 10^3$	5,8
Cupru	42	1 200	5,5
Flor	4	$10^{-2} - 10^4$	23
Fier	13	$2 \cdot 10^{-2}$	15,4
Fosfor	4	$10^{-2} - 10^3$	37
Galiu	48	260	4,8
Germaniu	110	110	0,23
<i>HIDROGEN</i>	80	$3 \cdot 10^{-3}$	0,05
Mereur	500	33	1,3
<i>INDIU</i>	30 000	1,4	0,011
Iridiu	5 700	1,3	0,012
Iod	180	38	2,8
Potasiu	40	$2 \cdot 10^{-2}$	3,5
<i>LANTANIDE</i>			
Lantan	17,5	73	2,7
Ceriu	3,5	10	39
Praseodim	450	225	1,1
Neodim	340	375	1,2
<i>SAMARIU</i>	15 000	8	0,034
<i>EUROPIU</i>	12 000	0,15	0,013
<i>GADOLONIU</i>	130 000	0,002	0,0011
<i>TERBIU</i>	24 000	12	0,023
<i>DYSBROSIU</i>	7 000	5,4	0,075
Holmin	5 000	3,9	0,111
Erbiu	700	6,0	0,80
<i>TULIUM</i>	17 000	3,9	0,034



Tabelul 3 (continuare)

Elementul	$\sigma$ barni	E ev	C lim. %
Yterbiu	230	8	2,5
Lutețiu	2 000	14	0,3
HAFNIU	10 000	7,5	0,06
Magneziu	3	$3 \cdot 10^{-2}$ - $3 \cdot 10^2$	9,5
MANGAN	2 000	340	0,085
Molibden	900	14,5	0,33
SODIU	300	3 000	0,25
Niobiu	16	$2 \cdot 10^{-1}$	22
Nichel	30	$10^{-3} - 1$	7,2
Oxigen	12	$7 \cdot 10^4$	3,8
Osmiu	42	9,2	15
Plumb	10	$10^{-1} - 3 \cdot 10^2$	64
Platina	2 000	10,2	0,32
Paladiu	150	34	2,3
Renin	3 500	2,2	0,18
RODIU	4 500	1,4	0,074
Ruteniu	22	10	16
Sulf	16	$2 \cdot 10^{-2}$	6,5
Stibiu	1 400	6,2	0,29
Siliciu	22	$10^{-2}$	4,4
Staniu	20	40	19
Stronțiu	80	3,4	3,6
Seleniu	93	26	3,1
Titan	11	$2 \cdot 10^{-2}$	5
Telur	450	2,3	10,88
Scandiu	130	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,2
Tantal	13 000	4,2	0,05
Thoriu	700	26	1,3
Technețiu	350	5,5	1
Uraniu	4 000	6,4	0,2
Vanadiu	190	$4 \cdot 10^3$	0,9
Xenon	1 900	17	0,023
Wolfram	15 000	18	0,04
Ytriu	14	$2 - 2 \cdot 10^2$	21
Zinc	110	525	1,8
Zirconiu	15	300	20

Condiții folosite în calcule:  $I/I_0 = 0,95$ ;  $l = 1$  cm;  $d_{roci} = 2,5$  g/cm.

metoda prin calcul în cazul determinării hafniului într-o probă de concentrat zirconifer (proba 5/II). În acest scop vom folosi valorile teoretice constituite în baza cunoașterii compoziției chimice a probei și a



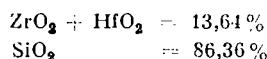
secțiunilor eficace totale a elementelor componente. Ele au meritul că ne dău prilejul să ilustrăm într-un caz concret de analiză atât modul în care trebuie să se procedeze pentru a aprecia posibilitățile de aplicare a metodei la determinarea unui element rar, cît și operațiile de calcul care le comportă în practică obținerea rezultatelor de analiză.

*Etapa I.* Aflarea secțiunii de atenuare a probei la neutronii cu energie aferentă regiunii de rezonanță cu  $\sigma_{\max}$ , a elementului de determinat, convenabilă măsurătorilor de transmisie.

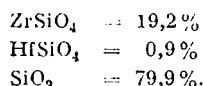
Această etapă de calcul cuprinde 2 părți :

Ia. Aflarea compoziției atomice  $n_i$  și  $n_z$  din datele analizei chimice a probei.

Buletinul de analiză chimică a probei de nisip concentrat zirconifer (proba 5/II) (uscat la 105°C) este următorul :



Analiza mineralologică a probei a arătat, pe de o parte, că singurul mineral de Zr prezent în probă este zirconul  $\text{ZrSiO}_4$ , iar pe de altă parte, absența vreunui mineral de Hf. Aceasta ne determină să presupunem, în conformitate cu legile de migrație a Hf, că Hf se găsește în probă ca element dispers, găzduit izomorf în rețea zirconului. În aceste condiții ne permiten să facem aproximarea, potrivit datelor privind geochemia Hafniului, că în probă de cercetat, conținutul de Hf se găsește față de conținutul de Zr într-un raport atomic de 1:30. Pe această bază, cîteva calcule stoichiometrice ne conduc la formularea următorului buletin de analiză rațională a probei :



Cu ajutorul buletinului de analiză în această formă se calculează cantitățile de  $\text{HfSiO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$  și  $\text{SiO}_2$  aflate în 1 cmc de probă, respectiv în  $d$  grame de probă ( $d = 3$  grame/cmc), din care derivă imediat cantitățile în atom-gram, respectiv numărul de nuclee de Hf, cît și de Zr, Si și O (elementele matricei probei). În tabelul 4 sunt figurate toate aceste mărimi.

TABELUL 4

Date asupra compoziției probei 5/II (valori raportate la 1 cmc de probă)

Elementul	$\text{HfSiO}_4$	$\text{ZrSiO}_4$	$\text{SiO}_2$	Total 1 cmc probă	
	0,027 g	0,575 g	2,398 g	atom gram	atom gram
Hafniu	$1.10^{-4}$	0	0	$1.10^{-4}$	$6,02 \cdot 10^{19}$
Zirconiu	0	$31,4 \cdot 10^{-4}$	0	$31,4 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{21}$
Siliciu	$1.10^{-4}$	$31,4 \cdot 10^{-4}$	0,04	$432,4 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{22}$
Oxigen	$4.10^{-4}$	$125,6 \cdot 10^{-4}$	0,08	$929,6 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^{22}$



**Ib.** Extragerea din colecția de secțiuni eficace a secțiunilor eficace totale a elementului  $Z$  de determinat și a elementelor matricei probei pentru regiunea de rezonanță a elementului  $Z$ , aleasă drept convenabilă măsurătorilor de transmisie.

Hafniu prezintă  $\sigma_{max}$  la 7,6 eV și, în consecință, măsurările de transmisie se vor efectua cu neutroni de energie corespunzătoare acestei regiuni. Pentru a urmări mai clar cum variază transmisia la rezonanța elementului de dozat, care de fapt constituie baza de estimare a metodei de analiză, am ales o regiune a neutronilor cu energii cuprinse între 1 și 10 eV.

Potrivit datelor din colecția de secțiuni eficace BNL 325 (D. J. Hughe s, și J. A. Harvey, 1955) rezultă că elementele matricei, ca oxigenul, siliciu și zirconiu prezintă valori constante ale secțiunii eficace totale în domeniul neutronilor de energie 1–10 eV ceea ce revine la o secțiune macroscopică (secțiune de atenuare) a matricei probei cu o valoare constantă  $\sigma_n = 0,283$  barni (vezi tabelul 5).

Secțiunea de atenuare a probei  $S_a = \sigma_n + \sum \sigma_i n_i$  este figurată în relație cu energia neutronilor în tabelul 6, coloana 4 (p. 48).

TABELUL 5

Date asupra secțiunii de atenuare a matricei probei ( $\sum \sigma_i n_i$ )

Elementul	$\sigma$ barni	număr nuclei $n_i/cm^3$	$\sigma_i n_i$ barni	$\sum \sigma_i n_i$ barni
Oxigen	3,8	$5,57 \cdot 10^{22}$	0,212	
Siliciu	2,3	$2,60 \cdot 10^{22}$	0,060	0,283
Zirconiu	6,2	$1,82 \cdot 10^{21}$	0,011	

### *Etapa II. Trasarea curbei de transmisie ( $T$ , eV) a probei.*

Se calculează valorile transmisiei  $T$  din secțiunile de atenuare a probei  $\sigma_n + \sum \sigma_i n_i$  prin multiplicare cu modulul de conversie de la logaritmi neperieni la logaritmi zecimali și, final, prin antilogaritmarea acestor ultime valori.

Notăm relațiile pe care se bazează calculurile, în ordinea în care sunt ele folosite :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-(\sigma_n + \sum \sigma_i n_i)t}$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -(\sigma_n + \sum \sigma_i n_i)t$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma_n + \sum \sigma_i n_i \quad (\text{pentru } t = 1)$$

$$\log \frac{I_0}{I} = (\sigma_n + \sum \sigma_i n_i) 0,43425$$

$$\text{antilog } (\sigma_n + \sum \sigma_i n_i) 0,43425 = I_0/I$$

$$1 : \frac{I_0}{I} = T$$



TABELUL 6  
Date asupra curbei de transmisie ( $T$ , eV)

eV	$\sigma$ barni	$\sigma_n$	$S = \sigma_n + \sum \sigma_i n_i$ (pt, $l = 1$ )	$S' = S \cdot 0,43425$	$\frac{I_o}{I}$	T
1,0	1 100	0,066	0,349	0,151	1,42	0,70
1,05	2 900	0,171	0,457	0,198	1,58	0,70
1,10	5 000	0,300	0,583	0,253	1,71	0,64
1,15	2 750	0,165	0,448	0,194	1,57	0,70
1,20	950	0,057	0,340	0,147	1,41	0,71
1,25	340	0,020	0,303	0,131	1,35	0,74
1,30	200	0,012	0,295	0,128	1,34	0,75
1,35	140	0,008	0,291	0,126	1,34	0,75
1,40	110	0,006	0,289	0,125	1,34	0,75
1,45	90	0,005	0,288	0,125	1,33	0,75
1,50	82	0,005	0,288	0,125	1,33	0,75
1,55	75	0,004	0,287	0,125	1,33	0,75
1,65	70	0,004	0,287	0,125	1,33	0,75
1,75	74	0,004	0,287	0,125	1,33	0,75
1,80	80	0,005	0,288	0,125	1,33	0,75
1,90	105	0,006	0,289	0,126	1,34	0,75
2,00	150	0,009	0,292	0,127	1,34	0,75
2,10	270	0,016	0,299	0,130	1,35	0,71
2,20	400	0,024	0,307	0,133	1,36	0,74
2,25	1 050	0,063	0,346	0,150	1,41	0,71
2,03	2 300	0,138	0,421	0,182	1,52	0,66
2,37	5 900	0,354	0,637	0,277	1,89	0,53
2,50	2 600	0,156	0,439	0,191	1,55	0,64
2,70	280	0,017	0,300	0,130	1,35	0,74
2,75	130	0,008	0,291	0,126	1,34	0,75
2,85	7,8	0,005	0,284	0,123	1,33	0,75
3,00	5,8	0,0033	0,283	0,123	1,33	0,75
3,5	3,3	0,0002	0,283	0,123	1,33	0,75
4,0	3,4	0,0002	0,283	0,123	1,33	0,75
4,5	3,8	0,0002	0,283	0,123	1,33	0,75
5,0	5,0	0,0003	0,283	0,123	1,33	0,75
5,1	6,4	0,0001	0,283	0,123	1,33	0,75
5,2	270	0,0016	0,299	0,129	1,35	0,74
5,4	180	0,011	0,291	0,128	1,34	0,75
5,7	1 100	0,066	0,346	0,150	1,41	0,71
5,9	1 100	0,066	0,346	0,150	0,41	0,71
6,2	160	0,009	0,293	0,127	1,34	0,75
6,5	1 100	0,066	0,349	0,151	1,41	0,71
7,0	160	0,0096	0,293	0,127	1,34	0,75
7,6	10 000	0,600	0,883	0,383	2,42	0,41
8,4	420	0,025	0,308	0,131	1,37	0,73



Tabelul 6 (continuare)

eV	$\sigma$ barni	$\sigma_n$	$S = \sigma_n + \sum \sigma_i n_i$ ( $i = 1$ )	$S' = S \cdot 0,43425$	$\frac{I_0}{I}$	T
8,7	720	0,043	0,326	0,141	1,38	0,72
9,0	275	0,043	0,299	0,130	1,34	0,75
9,2	160	0,016	0,293	0,127	1,34	0,75
9,5	100	0,0096	0,289	0,125	1,34	0,75
10	45	0,00027	0,283	0,123	1,33	0,75

TABELUL 7

Date asupra curbei de transmisie a rezonanței  $\left[ \left( 1 - \frac{T}{T_{const.}} \right), \text{ eV} \right]$

eV	T	$\frac{T}{T_{const.}}$	$1 - \frac{T}{T_{const.}}$
1,0	0,70	0,95	0,06
1,05	0,70	0,92	0,07
1,10	0,64	0,85	0,14
1,15	0,70	0,93	0,07
1,20	0,70	0,94	0,06
1,25	0,74	0,98	0,01
1,30	0,74	0,99	0,00
1,35	0,74	0,99	0,00
1,40	0,75	0,99	0,00
1,45	0,75	0,10	0,00
1,50	0,75	0,10	0,00
1,55	0,75	0,10	0,00
1,65	0,75	0,10	0,00
1,75	0,75	0,10	0,00
1,80	0,75	0,10	0,00
1,90	0,75	0,99	0,01
2,00	0,74	0,99	0,01
2,10	0,73	0,98	0,02
2,20	0,71	0,98	0,02
2,25	0,66	0,94	0,06
2,30	0,66	0,87	0,12
2,37	0,53	0,70	0,30
2,50	0,64	0,85	0,15
2,70	0,74	0,98	0,02
2,75	0,75	0,99	0,00
2,85	0,75	1,00	0,00
3,00	0,75	1,00	0,00
3,50	0,75	1,00	0,00



Tabelul 7 (continuare)

eV	T	$\frac{T}{T_{\text{const.}}}$	$1 - \frac{T}{T_{\text{const.}}}$
4,00	0,75	1,00	0,00
4,50	0,75	1,00	0,00
5,00	0,75	1,00	0,00
5,10	0,74	1,00	0,00
5,20	0,74	0,98	0,02
5,40	0,75	0,99	0,00
5,70	0,71	0,93	0,07
5,90	0,71	0,93	0,07
6,20	0,75	0,99	0,00
6,50	0,71	0,93	0,07
7,00	0,75	0,99	0,00
7,60	0,71	0,55	0,45
8,40	0,73	0,98	0,02
8,70	0,72	0,96	0,04
9,00	0,75	0,99	0,00
9,20	0,75	0,99	0,00
9,50	0,75	0,99	0,00
10,00	0,75	1,00	0,00

În tabelul 7 sunt figurate valorile transmisiei  $T$  cu energia eV a neutronilor, precum și celelalte valori intermediare care au intervenit în calcule, iar în fig. 7 este dată curba de transmisie ( $T$ , eV) a probei luată în discuție.

### Etapa III. Trasarea curbei de transmisie a rezonanței

$$\left[ \left( 1 - \frac{T}{T_{\text{const.}}} \right), \text{ eV} \right]$$

Prin examinarea curbei de transmisie ( $T$ , eV) se apreciază valoarea transmisiei constante  $T_{\text{const.}}$  și se calculează valoarea termenului  $T/T_{\text{const.}}$  care apoi se sead din 1. În cazul probei noastre  $T_{\text{const.}} = 0,75$ . În tabelul 7 sunt figurate valorile  $(1 - T/T_{\text{const.}})$  precum și valorile intermediare, iar în fig. 8 este dată curba.

### Etapa IV. Aflarea conținutului în elementul rezonant $Z$ cu ajutorul suprafetei închisă de curba de transmisie a rezonanței.

Evident, în cazul examinat aici nu procedăm propriu-zis la aflarea conținutului în element, aceasta fiind proprie prelucrării unor rezultate experimentale, ci de fapt realizăm o verificare a calculelor, care are totodată meritul că ilustrează modul în care se calculează în practică conținutul unui element din suprafața rezonanței. Dacă la trasarea curbei de transmisie ( $T$ , eV) toate calculele făcute anterior au semnificație doar în situația că judecăm aplicabilitatea metodei, ele neintervenind în experimentarea metodei, în cazul de față, calculele rămân valabile și în experimentarea metodei.



Prin integrarea numerică a suprafeței închise de curba transmisiei rezonanței la 7,6 eV se găsește valoarea  $A = 0,29$  eV.

Faptul că transmisia minimă este puțin mai mică decât 0,6, putem aprecia într-o primă aproximatie că proba este „rară” și folosim formula de calcul:  $n' = 2A/\pi\sigma_0\Gamma$ . Substituind valoarea  $\sigma_0\Gamma = 4000$  și  $A = 0,29$  eV, se obține  $n' = 4,61 \cdot 10^{19}$  nucleu/cm<sup>2</sup>.

Coresctăm valoarea  $n'$ . Curba de corecție din fig. 6 arată că pentru  $n' = 4,61 \cdot 10^{19} \times 2000 \cdot 10^{-24} = 0,92$ , corecția pentru formula aproximativă este de 25%. Se obține drept valoare precisă  $n = 5,75 \cdot 10^{19}$  atomi/cm<sup>2</sup> sau de 17,0 mg/cm<sup>2</sup> de hafniu. Aceasta corespunde la un conținut al probei de 0,84% hafniu ceea ce față de valoarea de 0,90% hafniu luată în calculele inițiale dovedește o bună concordanță.

**Potențialii de utilizare a metodei în unități nucleare de gradul II.**  
În literatură sînt descriși numeroși detectori de rezonanță bazați pe măsurarea intensității fasciculului de neutroni din radioactivitatea indușă prin reacții ( $n$ , gamma) în foi metalice de In, Au, Ag, sau Mn, etc. S-a stabilit că folosirea corespunzătoare de filtre de Cd sau B dă posibilitatea să se determine transmisia pentru un grup de neutroni cu energii în limite apropiate.

În aceste condiții se pune problema de a se utiliza acești detectori de rezonanță la determinarea unor elemente din roci cu secțiune rezonantă mare. Aceasta ar reveni, de exemplu, ca la determinarea indiului din sulfuri complexe să fie folosit un detector de rezonanță avînd foaia metalică de indiu. Desigur, numai printr-o examinare atentă a secțiunii eficace a elementelor probei în regiunea secțiunii de captură a elementului de determinat este posibil să fie aplicată metoda prin utilizarea detectorilor de rezonanță.

Semnalăm deosebită importanță ce ar reveni unui studiu asupra utilizării detectorilor de rezonanță în condițiile surselor neutronice de laborator în scopul de a înlocui selectoarele de viteză neutronice, ceea ce ar avea drept efect utilizarea metodei de analiză prin absorbția de rezonanță în unități nucleare de gradul II.

## PROTECȚIA ÎMPOTRIVA NEUTRONILOR

Faptul că absorbția neutronilor se face numai la energii mici este necesar ca în ecranarea surselor de neutroni să fie realizată mai întîi înecinirea neutronilor și apoi absorbția lor. În principiu, un ecran pentru neutroni trebuie să funcționeze atât ca moderator, cât și ca absorbant (M. Oncescu, 1958).

Acele substanțe cu secțiuni eficace de difuzie elastică mare și secțiuni eficace de absorbție mică realizează termizarea fasciculului de neutroni și sunt utilizate ca moderatori. O caracteristică a moderatorilor în



acest sens o constituie lungimea de încetinire a neutronilor  $\text{Ln}$  cm. S-a stabilit că patratul distanței la care neutronul devine termic este de 6 ori patratul lungimii de încetinire, încât această mărime care se găsește tabelată stă la baza calculului moderatoarelor.

Cei mai indicați moderatori sunt :  $\text{H}_2\text{O}$  cu  $\text{Ln} = 5,7$  cm,  $\text{D}_2\text{O}$  cu  $\text{Ln} = 11$  cm,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ln} = 9,9$  cm, grafitul,  $\text{Ln} = 17,3$  cm, parafina,  $\text{Ln} = 8$  cm. Dintre aceștia,  $\text{H}_2\text{O}$  are inconvenientul din cauza secțiunii eficace de absorbție relativ mare a hidrogenului că duce la reacții secundare, încât apa nu este preferată întotdeauna. Moderatorii, cu secțiuni eficace de absorbție mică sunt apa grea și grafitul. Fiind costisitoare, apa grea este rar folosită, cel mai des folosit este grafitul deși are o lungime de încetinire a neutronilor destul de mare. În laborator, se folosește însă apa distilată sau uleiul de parafină, adăugindu-se în exteriorul acestor moderatori un strat de plumb pentru absorbția radiațiilor secundare  $\text{H}^1(n, \gamma) \text{D}^2$ .

Pentru absorbția neutronilor încetiniți se utilizează substanțe cu secțiuni de absorbție mare, cum este cadmii și borul. Dintre aceștia, cadmii are absorbție mai puternică decât borul, având  $\sigma_a = 1,9 \cdot 10^2$  barni, pe cînd pentru bor,  $\sigma_a = 750$  barni, însă prezintă dezavantajul că reacția de captură este  $(n, \gamma)$ , pe cînd pentru bor, reacția este  $(n, \alpha)$ . De aceea, în cazul utilizării cadmiului ca absorbant este necesară utilizarea în exterior a unui strat de plumb, pe cînd pentru bor, utilizat sub formă de acid boric sau borax, ca soluție sau pulbere, se face ecranarea radiațiilor gamma privind numai reacțiile  $(n, \gamma)$  care au loc în moderator, a căror efect în cazul surselor mici de laborator este slab și poate fi neglijat.

În concluzie, un ecran pentru protecția împotriva neutronilor trebuie să se compună din trei părți : moderator (apă, grafit sau ulei de parafină), absorbant (cadmii sau bor) și ecran de plumb. Dimensionarea acestor trei strate se face cu ajutorul relațiilor care caracterizează procesele specifice funcționării fiecărui strat în parte. Astfel, în cazul moderatorului, caleulele se fac cu ajutorul lungimii de încetinire a neutronilor ; în cazul absorbantului, cu ajutorul secțiunii eficace de captură a substanței utilizate ; în cazul ecranului de plumb, în baza mărimii energiei radiației gamma emise de moderator și absorbant.

## B I B L I O G R A F I E

- Arhens L. H. (1957) A survey of the quality of some of the principal abundance data of geochemistry. Physics and chemistry of the earth, vol. II, pag. 44. Londra.



- Hughes D. J., Harvey J. A. (1955) Neutron cross sections. Brookhaven National Laboratory Report 325.
- Hughes D. J. (1957) Neutron cross section. New-York.
- Ionescu S. (1959) Elemente de radiochimie. Bucureşti.
- Onicescu M. (1958) Fizica protecției contra radiațiilor. București.
- Spotski E. V. (1953) Fizica atomieă, vol. II. București.
- Taylor T. I., Havens W. W. (1949, 1950) Neutron spectroscopy for chemical analysis. *Nucleonics* vol. 5, nr. 6, pag. 4-18; vol. 6 nr. 2 pag. 66-77; vol. 6 nr. 4, pag. 54-66.

## NOUVELLES POSSIBILITÉS DE DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS RARES DES ROCHES PAR L'UTILISATION DE LA SPECTROSCOPIE DES NEUTRONS

PAR

AL. DIMITRIU

(Résumé)

On discute en général les propriétés et les interactions des neutrons avec les substances, qui définissent la spectroscopie des neutrons, insistant sur l'absorption de résonance et de diffusion, mises en valeur par des mesures de radioactivité et de transmission.

On présente les principes de l'analyse chimique faite à l'aide de la spectroscopie des neutrons élaborés par T. I. Havens et W. W. Taylor, adoptés par l'auteur pour l'analyse des roches.

L'examen quantitatif des possibilités de la méthode d'absorption résonante et de diffusion a démontré que la présence de certains éléments rares, tels que l'Ag, Au, In, Ir, Hf, Sm, En, Gd, Tb, Dy peut être déterminée dans des concentrés avec une précision satisfaisante. On discute un cas concret d'analyse concernant la détermination du Hf dans les concentrés de sable zirconifère.

On illustre d'une façon détaillée le procédé employé afin de pouvoir apprécier l'applicabilité de la méthode.

Il ne faut pas oublier que cette méthode a l'avantage de ne rien consommer de l'échantillon à analyser, car elle se base sur de mesures de transmission des neutrons, mais étant laborieuse, elle ne peut être employée que dans des travaux de recherches.



Au cours de l'ouvrage on signale les amples possibilités de déterminer les éléments rares à l'aide de l'analyse par radioactivation employant des flux monoénergétiques, ce qui permettrait d'éviter les opérations chimiques, ainsi que pour ce qui est de l'emploi des détecteurs de résonance, qui permettrait de déterminer les éléments rares à l'aide d'une source de neutrons de laboratoire comprise dans l'équipement de toute unité nucléaire du II-ème degré, c'est-à-dire dans les laboratoires de géologie nucléaire.



# DETERMINAREA VÎRSTEI ABSOLUTE PRIN METODA Pb- $\alpha$

DE

JEANA IONESCU, I. TIEPAC, CONSTANTĂ UDRESCU

## Abstract

Absolute Age Determination by the Alpha - Lead Method.  
The alpha-lead method for the absolute age determination is presented applied to the Ditrău Massif. It was estimated that the absolute age is, in this case, 297 mill. years.

Determinarea vîrstei absolute se efectuează astăzi în multe țări după metode diferite, unele necesitând aparatură complexă și tehnici de lucru dificil de realizat.

Larsen și colab. 1952, au descris o metodă pentru determinarea vîrstei aproximative a mineralelor accesori din roci eruptive, bazată pe raportul dintre conținutul de Pb din mineralul accesoriu și activitatea  $\alpha$  măsurată a aceluiași mineral.

Vîrsta Pb -  $\alpha$  astfel determinată pe minerale accesori va reprezenta vîrsta rocii-gazdă în presupunerea că :

1. Mineralele accesori au cristalizat concomitent cu celelalte minerale ce formează roea ;

2. Tot plumbul din mineralele accesori este radiogenic — format prin dezintegrarea elementelor radioactive U și Th după formarea acestor minerale ;

3. Acestea nu au pierdut sau dobîndit produse radioactive sau plumb după cristalizare.

Pentru minerale ce conțin sub 10 ppm Pb erorile analitice sunt mai mari, pentru minerale cu conținuturi peste 10 ppm Pb precizia analitică este cca 10% din media măsurătorilor duble.



Acolo unde metoda a fost aplicată unui număr mare de probe dintr-un grup de roci mai tinere de Precambrian, rezultatele de vîrstă se încadrează în limitele erorilor experimentale, devierea standardă de la vîrstă medie fiind cca 10% pentru minerale din roci eruptive mai vechi de Cretacic.

Pentru roci mai tinere care conțin minerale accesori cu conținut redus de Pb, devierea standard este mai mare de 10%.

Primele încercări cu metoda Pb- $\alpha$  s-au efectuat pe cristale de zircon, apoi metoda s-a extins la alte minerale accesori: monazită, xenotim, allanita, sfen, apatit, ortit, etc.

În ultimii ani s-au întreprins cercetări numeroase pentru precizia, exactitatea și aplicabilitatea metodei Pb- $\alpha$  la zircon și alte minerale accesori; monazita, xenotimul și allanita par a fi la fel de recomandabile ca și zirconul pentru determinări de vîrstă. Apatita, sfenul, au dat rezultate discordante și par a fi nesatisfăcătoare.

Valabilitatea metodei Pb- $\alpha$  a fost controlată prin determinări de vîrstă pe roci bine date din punct de vedere geologic; cu puține excepții, literatura arată că datele vîrstei concordă cu succesiunea geologică a fenomenelor și cu scala timpului geologic.

Vîrstele absolute determinate prin metoda Pb- $\alpha$  sunt într-o bună concordanță cu vîrstele determinate cu ajutorul metodelor izotopice U-Pb, Ar<sup>40</sup>, K<sup>40</sup>, Sr<sup>87</sup>: Rb<sup>87</sup> pe minerale din roci eruptive nemetamorfozate mai tinere de Precambrian.

În ceea ce privește vîrstele măsurate ale zirconului Precambrian, datele obținute prin metoda Pb- $\alpha$  sunt neconcordante; de altfel și între metodele izotopice sunt neconcordanțe, — contradicție care cauță să se explice încă nesatisfăcător, probabil prin aceea că Pb s-a pierdut datorită unei recristalizări totale sau parțiale, ea o reacție a proceselor metamorfice.

Vîrstele Pb- $\alpha$  determinate la roci eruptive metamorfozate în general nu corespund cu vîrsta reală a activității eruptive dar se apropie de vîrsta metamorfismului.

*Selecționarea probelor.* În aplicarea și dezvoltarea metodei Pb- $\alpha$  pentru determinarea vîrstei mineralelor accesori a fost obținut un număr considerabil de date privind răspândirea și natura mineralelor accesori (V. V. Leahovič, 1961, C. L. Wang, H. W. Worth, 1953).

Cercetările au arătat că dintre mineralele accesori zirconul este cel mai adecvat pentru aplicarea metodei.

Cantitatea de zircon în roci eruptive variază de la 10—200 ppm și există o corelație între cantitatea de zircon, radioactivitatea sa și tipul de rocă ce îl conține.



Una din cerințele esențiale în selecționarea probelor pentru determinări de vîrstă prin metoda Pb- $\alpha$ , este ca mineralele accesori să fie cât mai proaspete posibil, libere de incluziuni minerale mai vechi sau sulfuri (pirita și molibdenita conțin Pb).

*Prepararea probelor monominerale*, asupra cărora se efectuează măsurările, constituie una din cele mai laborioase faze din metoda Pb- $\alpha$ .

Se studiază un număr mare de secțiuni pentru a observa mărimea, forma și gradul de dispersare a mineralelor accesori în roeă, în funcție de aceste observații se vor conduce operațiile de preparare.

Probele se sfarmă într-un concasor de laborator la o granulație convenabilă (V. V. Leahu, 1961) apoi se efectuează o analiză granulometrică obișnuită observând la microscop fiecare fracție.

Cu acele fracții în care se observă frecvența crescută a mineralelor accesori se procedează la separare care comportă în general operații de separare cu lichide grele (preferindu-se bromoformul), separări magnetice la intensități de câmp diferite, etc. Final frația cea mai slab magnetică (nemagnetie) se alege sub lupa binoculară și la lampa de cuarț, ultimul control efectuându-se în lichide de imersie sub microscop. În acest mod se asigură purificarea la maximum a materialului de analizat. Cantitatea de probă minimă necesară unei determinări este de 200 mg.

*Natura plumbului în mineralele accesori.* La elaborarea metodei, Larsen și alții au plecat de la presupunerea că Pb în zircon este în întregime de natură radiogenică afirmând că Pb<sup>2+</sup> bivalent nu poate substitui Zr<sup>4+</sup> tetravalent în rețea în timpul cristalizării.

Acest raționament este bazat pe informații privitoare la modul de ocurență al Pb<sup>2+</sup> în roci eruptive și pe considerații cristalo-chimice. Marea diferență de raze ionice a Zr<sup>4+</sup> și Pb<sup>2+</sup> (0,87 Å resp. 1,32 Å) și aranjamentul compact al Zr interzice intrarea Pb primar în rețeaua acestui mineral.

În ceea ce privește monazita sau xenotitmul, Pb<sup>2+</sup> bivalent poate intra mult mai ușor în structura acestor minerale, substituind ioni trivalenti din grupa elementelor de pământuri rare.

Zr <sup>4+</sup>	... 0,87	Pb <sup>2+</sup>	... 1,32	Ce <sup>3+</sup>	... 1,18
U <sup>4+</sup>	... 1,05			La <sup>3+</sup>	... 1,22
Th <sup>4+</sup>	... 1,10			Y <sup>3+</sup>	... 1,06

Și razele ionice ale Th<sup>4+</sup> și U<sup>4+</sup> fiind apropiate de ale TR<sup>3+</sup> permit intrarea mult mai ușor a acestor două elemente în rețeaua monazitei și xeno-



timului decît în zircon. Se constată faptul că  $\text{Th}^{4+}$  intră în rețeaua monazitei în substituție cuplată însotit de  $\text{Si}^{4+}$  în locul  $\text{Ce}^{3+}$   $\text{P}^{5+}$  menținîndu-se neutralitatea electrică (L. H. Ahrens, 1953, V. M. Goldschmidt, 1954, K. Rankama, G. Sahama, 1950).

Astfel privind monazita, considerațiile cristalochimice sugerează că poate fi găsit mai mult Pb primar în acest mineral decât în zircon.

Cu toate acestea procentul de Pb primar din cantitatea totală de Pb este mic față de plumbul radiogenic format pe seama concentrațiilor relativ mari de U și Th din monazit în comparație cu zirconul.

Analize izotopice ale plumbului din monazită arată că numai 1–3% din element este primar, restul fiind radiogenic.

*Raportul  $\text{Th}/\text{U}$  în monazită și zircon.* Cunoașterea raportului  $\text{Th}/\text{U}$  în diferite minerale accesoria este necesară pentru a stabili mai precis constanta C din ecuația după care se calculează vîrstă  $\text{Pb} - \alpha$  și pentru factorii de conversiune (transformare) care sunt folosiți la corectarea sursei groase de numerare  $\alpha$  în unități ale sursei subțiri de numere  $\alpha$ . Raportul poate fi stabilit prin spectrometrie gamma, spectrometrie alfa (P. M. Henry, 1956, M. F. Fachini, A. Malvaciini, T. Rossini, 1956). Datele cele mai precise se obțin prin metoda diluției izotopice.

TABELUL 1

*Raport  $\text{Th}/\text{U}$ , factorul R și constanta C pe zircon și monazit utilizate în calcul de vîrste (după E. S. Larsen, 1952)*

Mineral	Domeniul de variație al rap. $\text{Th}/\text{U}$ măsurate	Rap. $\text{Th}/\text{U}$ selectate	R	C
Zircon	0,1 – 5	1	0,496	2 485
Monazit	2,5 – 1 300	25	0,392	2 085

### Calculul vîrstei

Formula pentru calculul vîrstei prin metoda  $\text{Pb} - \alpha$  este :

$$T = C \frac{\text{Pb}}{\alpha}$$

în care :

$T$  este vîrstă în milioane ani, Pb este plumbul radiogenic în ppm,  $\alpha$  este radioactivitatea în  $\alpha/\text{mg/oră}$  și C o constantă care variază cu proporția dintre Th și U. Această constantă este 2 680 numai pentru U, 1980 numai pentru Th și 2 325 pentru prezența în cantități aproximativ egale a Th



și U în mineral. Folosind această valoare medie pentru constanta C se poate introduce o eroare de aprox. 17% în determinarea vîrstei.

Determinarea indicelui  $\alpha/\text{mg/oră}$  poate fi făcută fie prin analize chimice, fie prin măsurarea activității  $\alpha$  cu ajutorul contorilor de scintilație sau camerelor de ionizare (P. M. Hurley, 1956).

Calculara indexului de la conținuturile de U și Th se face după formula :

$$\alpha/\text{mg/oră} = 0,366 \text{ U} + 0,0869 \text{ Th}$$

U = uraniu în  $10^{-6}$  g

Th = thoriu în  $10^{-6}$  g

Determinarea activității se face măsurând activitatea  $\alpha$  a mineralului. Măsurarea se poate face folosind strate subțiri în care nu are loc absorbția radiațiilor  $\alpha$  sau a strate infinit groase.

Realizarea unor strate subțiri este dificilă, din care cauză în practica curentă se folosesc surse groase, care pot fi transformate în surse subțiri folosind o serie de factori de corecție ce diferă de la un mineral la altul.

a) Se determină indexul  $\alpha/\text{mg/oră}$  plecind de la conținuturile de U și Th.

$$\alpha/\text{mg/oră} = 0,366 \text{ U} + 0,0869 \text{ Th} \text{ exprimate în } 10^{-6} \text{ g}$$

b) pe aceleasi probe se determină activitatea alfa folosind strate infinit groase obținindu-se valoarea  $\alpha/\text{cm}^2/\text{oră}$  notată cu „E”.

Factorul „R”, de transformare a surselor groase în surse subțiri se obține din raportul celor două valori

$$R = \frac{\alpha}{E} = \frac{\text{determinat chimic}}{\text{determinat radiometric}}$$

Pentru zircon acest factor are valoarea 0,496 iar pentru monazită 0,392 (4).

**Determinări experimentale.** În continuare prezentăm metodica aplicată în condițiile noastre de lucru și primele rezultate obținute de determinarea vîrstei absolute cu metoda Pb -  $\alpha$  pe mineralele accesoriile din masivul Ditrău (zircon, monazită). S-au făcut determinări și pentru sfen dar după încercări preliminare nu s-au continuat cercetările deoarece s-a observat că sfenul analizat de noi conține sub 10 ppm Pb și activitatea  $\alpha$  este foarte scăzută.

Zirconul provine din probele de pe valea Ditrăului iar monazita din probele de pe valea Jolotca.



*Determinarea Pb-ului în zircon și monazită.* Dozările de plumb s-au efectuat pe cale spectrală stabilind condiții de lucru separat pentru zircon și monazită.

**Plumbul în zircon.** În literatură sunt date o serie de metode de analiză spectrală pentru dozarea Pb în zircon (H. Jr. Rose, T. Stern, 1960, C. L. Waring, H.W. Worthing, 1953). Toate au la bază același principiu de utilizare a etaloanelor sintetice care sunt arse împreună cu probele de analizat în astfel de condiții încât să se obțină sensibilitate ridicată și bună reproducibilitate. Literatura recomandă amperaj înalt în timpul arderii. S-au preparat etaloane sintetice, reconstituindu-se compoziția zirconului din  $\text{SiO}_2$  și  $\text{ZrO}_2$  spectral pure îu care s-a adăugat 1 000 ppm Pb și s-au făcut apoi diluții succesive pînă la 10 ppm Pb.

Condițiile de ardere s-au stabilit pe baza curbelor de volatilizare a etalonului de 300 ppm Pb și a unui zircon calit. II (mai impur) observîndu-se o evaporare completă a plumbului în timp de 90 sec., majoritatea plumbului se evaporă în primele 60 sec.

S-a lucrat cu spectrograful Q 24, la intensitatea curentului de arc de 15 A. Probele și etaloanele au fost amestecate cu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  în proporție (1 : 2); cantități exact cîntărite (40 mg) au fost arse în electrozi de cărbune cu  $\varnothing$  ext. 6 mm,  $\varnothing$  int. 3,5 mm, adîncime 5 mm. Fiecare determinare a fost repetată de cîte ori pe două seturi de probe. S-a efectuat preardere de 15" la 3 A apoi s-a ridicat amperajul la 15 A, menținîndu-se încă 80 sec. S-a citit linia Pb 2833, 069 Å care nu are interferență cu zirconiul. Fotometrarea s-a făcut la microfotometru, curbele de lucru trasîndu-se în coordinatele  $\lg I/\lg C$  după ce s-a făcut corecția de fond.

**Plumbul în monazită.** Dozarea Pb în monazită s-a efectuat la un spectrograf de dispersie mare KCA 1 pentru a rezolva liniile Pb 2833,069 Å, Ce 2833,044 Å care la spectrograful Q 24 interferă.

S-au utilizat etaloane sintetice de monazită preparate în laborator din făină de oase și  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  spectral pur în care s-a introdus plumb sub formă de  $\text{PbO}$ , domeniul de concentrații fiind euprins între 1000 – 10 ppm Pb. Condițiile de lucru au fost menținute aceleași ca la determinarea Pb în zircon, conținutul de Pb în monazită fiind media a 5 determinării pe 4 seturi de probe.

**Măsurarea radioactivității.** În lucrarea de față au fost folosite strate infinit de groase intervenind cu factorii de corecție menționați.

Mineralul fin mojarat a fost plasat în tăvițe cu diametru de 10 mm și adîncime 0,5 mm. Numărarea s-a făcut folosind un eontor de seintilație



a cărui eficacitate a fost stabilită cu ajutorul unui etalon de Pu<sup>239</sup> obținându-se un factor egal cu 1,70. Numărătorile s-au făcut pînă la obținerea unei erori de 5—8%.

Pentru constanta C s-a ales valoarea 2000, datorită faptului că raportul Th/U în monazita și zirconul analizat a fost găsit experimental de aprox. 1000 pentru monazita și 100 pentru zircon.

În tabelul 2 sunt date rezultatele determinărilor efectuate :

TABELUL 2  
*Rezultatele determinărilor*

Minerul	Pb ppm media	$\alpha/\text{mg/ora}$	C	Vîrstă calc. în mil. ani
Zircon	18,5	125,5	2 000	297
Monazit	274	1697	2 000	326

Diferența de vîrstă Pb— $\alpha$  dintre cele două minerale este de 23 mil. ani. Referindu-ne la vîrstă obținută pentru zircon care este de 287 mil. ani și știind că vîrstă monazitei a fost calculată după conținutul de 274 ppm Pb determinat în acest mineral, reiese că pentru vîrste identice conținutul de Pb din monazit ar fi trebuit să fie 254 ppm, valoare care se încadrează în limita erorilor experimentale ( $\pm 10\%$ ).

Determinări de vîrstă absolută prin metoda Pb— $\alpha$  pe monazită, ortit, chevchinit și alte minerale accesoria din rocile miaseitice din Urali, controlate prin metoda K—Ar pe biotit (Vladimir, 1961) au condus la vîrste de 284 mil. ani, (A. Krasnobayev, 1961), ceea ce reprezintă date comparabile cu vîrstă determinată de noi, prin aceeași metodă, pentru rocile alcaline de la Ditrău.

### Concluzii

Din cele prezentate reiese că metoda Pb— $\alpha$  pentru determinarea vîrstei pe baza mineralelor accesoria este mai simplă decât metodele izotopice în general și relativ rapidă permitînd un număr mare de determinări de vîrstă pe roci eruptive.

Datorită naturii presupunerilor inerente în această metodă și a erorilor sistematice analitice trebuie subliniat că metoda Pb— $\alpha$  este mai puțin preeisă decât metodele izotopice folosite în lucrările pentru determinări de vîrstă absolută.



Totuși mai multe măsurători ale vîrstei pe minerale diferite din același masiv geologic procură informații cronologice care în condițiile noastre ar putea fi utile în multe probleme geologice.

## BIBLIOGRAFIE

- Ahrens L. H. (1953) The use of ionisation potentials. Part 2: Anion affinity and geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* v 3 p. 1–29. Oxford—London
- Fachini M. F., Malvacini A., Rosini T. (1956) Analysis of U and Th minerals by  $\alpha$  spectrum. *Nucleonics* V 14 nr. 9 p. 129–131. New York.
- Goldschmidt V. M. (1954) Geochemistry. Clarendon Press. Oxford.
- Gottfried D., Jaffe H. W., Senftle F. E. (1954) Evaluation of lead alpha (Larsen) method for determining ages of igneous rocks. *Geol. Survey Bull.* 1097 A. Washington.
- Hurley P. M. (1956) Direct radiometric measurement by gamma ray scintillation spectrometer. *Geol. Soc. Am. Bull.* v 67 p. 395–404. New York.
- Krasnobayev A. (1961) Alfa svintovii vozrast nekotorih uralskih mineralov. *Geohimia* nr. 10 p. 931–937. Izd. AN SSSR Moskva.
- Leahovici V. V. (1961) Aktesorne minerali i absoluitnii vozrast izverjennih porod. *Vop. min. i. geoh. redkikh elementov vypusc 7. Izd. Nauk Ak. SSSR.* Moscova.
- Larsen E. S. Jr., Keevil N. B., Hareson H. C. (1952) Method for determining the age of igneous rocks using the accessory minerals. *Geol. Bull. Soc. Am.* V 63 p. 1045–1052. New York.
- Rankama K., Sahama G. (1950) Geochemistry. Univ. Chicago Press. Chicago.
- Rose H. Jr., Stern T. (1960) Spectrochemical determination of lead in zircon for the alpha-age measurements. *Am. Mineral.* vol. 45 p. 1313. Menasha, Wisconsin.
- Waring C. L., Worthing H. W. (1953) A spectrographic method for the determination of trace amounts of lead in zircon and other minerals. *Am. Mineral.* 38 p. 827–833. Menasha, Wisconsin.

## DÉTERMINATION DE L'ÂGE ABSOLU PAR LA MÉTHODE Pb- $\alpha$

PAR

JEANA IONESCU, I. TIEPAC, CONSTANTĂ UDRESCU

(Résumé)

L'introduction de cet ouvrage expose les principes de la détermination de l'âge absolu par la méthode Plomb — alpha tout en expliquant la méthode par laquelle les formules de calcul peuvent être obtenues.



Institutul Geologic al României

La seconde partie comprend les données concernant le moyen de déterminer le plomb de la monazite et du zircon par la méthode spectrographique. Par des sources infiniment grosses, on a déterminé l'activité alpha.

Enfin la dernière partie de l'ouvrage comprend les résultats obtenus à la suite de la détermination de l'âge du zircon et de la monazite dans le massif Ditrău. Les résultats ont abouti à 297 millions d'années pour le zircon et 326 millions d'années pour la monazite.





Institutul Geologic al României

# DETERMINAREA RADIOMETRICĂ A CONCENTRAȚIILOR DE POTASIU DIN FORAJELE I.S.E.M.—GURA BÂRZA

DE

MARIA LEMNE

## Abstract

Radiometric Determination of Potassium Concentrations in the Gura Barza Drillings. A correlation between the potassium concentration maxima along the Gura Barza 4051 and 4051 D drillings and the hydrothermal mineralization zones.

Metodele de detecție a radioactivității naturale, pun la dispoziția cercetării posibilitatea dozării rapide a elementelor radioactive naturale și prin aceasta, oferă un material în plus studiului fenomenelor geologice de care este legată prezența acestor elemente.

Possibilitatea dozării rapide a elementelor radioactive, uraniu, thoriu, potasiu, crează premisele urmăririi radioactivității unui mare număr de probe geologice prin analize de laborator și face utilă punerea în studiu a materialelor recuperate din diferite foraje.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem curba concentrației de potasiu de-a lungul a două foraje din regiunea Gura-Barza, plecind de la premisa că mineralizațiile hidrotermale întâlnite de-a lungul acestor foraje sunt în strînsă legătură și cu existența potasiului, antrenat în filoanele hidrotermale odată cu elementele conduceătoare principale : S, Fe, Cu, Zn, Ag, Pb, Au, etc.

Radioactivitatea potasiului a fost descoperită în 1903 de J. J. Thomson. În 1935 cu ajutorul spectrometrului de masă a fost pusă în evidență existența izotopului  $K^{40}$ , iar în 1937 au fost separați ceilalți doi izotopi ai potasiului —  $K^{39}$  și  $K^{41}$ . Studiindu-se activitatea lor, s-a precizat că numai izotopul de masă 40 este radioactiv. El este cuprins în amestecul

natural al izotopilor de potasiu într-un procent constant de 0,0119% (C. J. Corneauz, 1954—1956). Radioactivitatea  $K^{40}$  face posibilă dozarea potasiului global, prin metode radiometrice.

Radioactivitatea izotopului  $K^{40}$  se prezintă sub forma unei dezintegrări beta și captură K. Dezintegrarea beta are o probabilitate de 88% tormindu-se un nucleu excitat de  $Ca^{40}$ , iar captura K o probabilitate de 12%, formând un nucleu de  $Ar^{40}$  cu emisie de radiație X și gamma.

Energia maximă a particulelor beta emise prin dezintegrarea  $K^{40}$  a fost măsurată în 1946 de către Jelevov, Kopieve și Vorobiev. Ei au obținut :

$$E_{\beta \text{ max}} = 1,35 \text{ Mev.}$$

Energia medie a particulelor beta a  $K^{40}$  a fost stabilită la :

$$\bar{E}_{\beta} = 0,49 \pm 0,06 \text{ Mev.}$$

Valoarea medie a energiei radiațiilor gamma ale  $K^{40}$  este de :

$$\bar{E}_{\gamma} = 1,462 \pm 0,001 \text{ Mev} \text{ (luindu-se o medie a valorilor date de mai mulți autori).}$$

După cum s-a arătat, potasiu poate fi pus în evidență datorită radiațiilor beta și gamma ale izotopului său  $K^{40}$ .

Detectarea acestei radioactivități se poate face prin diferite procedee radiometrice, dintre care cea mai selectivă este spectrometria gamma.

Pentru forajele cercetate am folosit însă metoda clasică a contorilor Geiger—Müller, eliminând influența radioactivității ce nu aparține potasiului.

Dacă o probă analizată ar conține numai  $K^{40}$  ca element radioactiv, metoda de mare serie a determinării radioactivității în general, ar fi identică cu determinarea concentrației de potasiu, singurul lucru suplimentar ce ar rămâne de făcut, fiind compararea radioactivității probei cu aceia a unui etalon de potasiu bine cunoscut.

Probele pot conține însă și elemente beta și gamma active din seriile uraniu și thoriu și ceva mai rar, chiar elemente emițătoare diferite de seriile radioactive ( $Nd^{150}$ ;  $Sm^{152}$ ;  $Lu^{176}$ ;  $Re^{187}$ ) (G. Siborg, 1951). Aceste elemente radioactive conțin o gamă bogată de activități beta de energii maxime diferite, mai mici și mai mari decât a  $K^{40}$ .

Folosirea unui ecran ce ar absorbi radiațiile beta de energii mai mici decât ale potasiului nu rezolvă problema deoarece restul neecranat este compus din toate energiile beta superioare potasiului, plus potasiu.



Problema care se pune pentru stabilirea metodei este de a elimina radioactivitatea străină de a potasiului și de a asigura o sensibilitate mare la detectarea radiațiilor, ținând cont că acestea vor fi mășorate prin folosirea ecranelor și că activitatea naturală însăși dată de cîteva procente de potasiu este mică.

Pentru asigurarea unei bune sensibilități la detectare s-au analizat diferite tipuri de contori și ne-au stat la dispoziție folosind ca sursă, etalon de  $\text{SO}_4\text{K}_2$  100%.

TABELUL 1

Nr. crt.	t min.	tip contor	fond contor imp/min.	Nr. total imp./min. (sursă + fond)
1	10	VA—Z—111	13	990
2	10	VA—Z—320	14	165
3	10	CTC—5	5	330
4	10	CTC—6	80	1180

Din tabelul 1 se vede că numere mari de impulsuri se obțin cu contorii VA—Z—111 și CTC—6.

Fondul mare al contorului CTC—6 a făcut să ne oprim în alegere la tipul VA—Z—111, deoarece probele analizate au max. 50—60 imp/min.

Alegerea ecranului de aluminiu s-a făcut pe baza următorului raționament :

Un etalon de potasiu măsurat în condiții obișnuite dă un anumit număr de impulsuri, mai mare decât cel obținut în urma interpunerii între etalon și detector a unui ecran de aluminiu.

Astfel :

$$1. \beta_K + \gamma_K = N \text{ (fără ecran)}$$

$$2. \beta'_K + \gamma_K = N_1 \text{ (cu ecran)}$$

$N_1 < N$ ;  $\beta'_K < \beta_K$ ;  $\gamma_K$  rămîne identică deoarece grosimea ecranului folosit nu diminuiază sensibil radiația gamma. În ecuația 2 de fapt la  $\beta'_K$  se mai adaugă radiația gamma de frânare a radiației beta în aluminiu, care nu schimbă însă sensibil determinările noastre.

$\beta_K$  = număr de impulsuri datorit radiației  $\beta$  a  $\text{K}^{40}$

$\beta'_K$  = număr de impulsuri datorit radiației  $\beta$  a  $\text{K}^{40}$  în urma interpunerii ecranului.



$\gamma_K$  = număr de impulsuri datorită radiației  $\gamma$  a  $K^{40}$ .

$N$  și  $N_1$  = număr total de impulsuri, fără și cu ecran.

Raportul  $\frac{N_1}{N} = a$ , va fi același la orice probă cu conținut de potasiu, dacă nu vor exista elemente radioactive suplimentare.

Raportul  $a$  este deci o mărime constantă, indiferent de concentrația probei, la aceeași grosime a ecranului.

În cazul în care proba conține și alți emițători radioactivi, raportul de trecere nu va mai fi  $a$ , ci o mărime variabilă, funcție de concentrația elementelor suplimentare radioactive.

$$3. \beta_K + \beta_s + \gamma_K + \gamma_s = N'$$

$$4. \beta'_K + \beta'_s + \gamma_K + \gamma_s = N'$$

$$\frac{N_1}{N'} > a$$

$\beta_s$  = număr de impulsuri obținut datorită radiației beta a elementelor suplimentare radioactive.

$\gamma_s$  = număr de impulsuri datorită radiației gamă a elementelor suplimentare radioactive.

Deci, indiciul sigur al existenței mai multor elemente radioactive este schimarea valorii raportului  $\frac{N_1}{N}$ , adică  $\frac{N_1}{N} > a$ .

$a$ , cum am mai spus este funcție de grosimea ecranului folosit. S-a folosit un ecran de aluminiu de  $21,15 \text{ mg/cm}^2$ .

Pentru probele la care  $\frac{N_1}{N} = b > a$ , radioactivitatea suplimentară se elimină raportând numărul de impulsuri ce revin diferenței  $b - a$ , elementelor radioactive străine și scăzind-o din totalul de impulsuri obținut.

În concluzie, pentru determinarea concentrațiilor de potasiu s-a elaborat următorul procedeu: 10 minute numărarea probei în condiții normale obținându-se  $N$ , și 10 minute măsurarea probei în prezența ecranului obținându-se  $N_1$ .

La aceste măsurători se mai adaugă măsurarea fondului și a etalonului, operații care se execută odată pe zi.

Utilajul folosit a fost compus din numărător electronic VA-G-21, cu detectoari GM-VA-Z-111.



### Stabilirea timpului de măsură

Un rezultat  $R$  este semnificativ, dacă valoarea sa este mai mare sau cel puțin egală cu trei abateri standard  $R \geq 36_R$  (M. Onicescu, 1958) adică atunci cînd abaterea standard relativă este mai mică decît 33%.

În cazul nostru  $R$  este  $N$  (numărul de impulsuri dat de proba respectivă).

Notînd cu  $F$  numărul de impulsuri datorit fondului radioactiv și cu  $t$ , timpul de măsurare, relația care ne dă abaterea standard relativă este :

$$\frac{\sigma N}{N} = \frac{1}{\sqrt{t}} \sqrt{N + 2F}$$

Studiind această relație putem trage următoarele concluzii :

Cu cît  $N$  va fi mai mare,  $\sigma N$  va fi mai mic;

Cu cît  $F$  va fi mai mic,  $\sigma N$  va fi mai mic;

Cu cît  $t$  va fi mai mare,  $\sigma N$  va fi mai mic.

Deoarece lucrarea de față se situează în limitele unor activități slabe (concentrații naturale de potasiu), nu putem face discuții asupra primei concluzii.  $N$ , este  $N$ -ul dat de proba respectivă asupra căruia nu putem acționa decît în sensul folosirii unei cantități mai mari de probă care să dea însumat activitate mai mare.

Va trebui deci, mergînd pe linia obținerii unor abateri standard mici, să se mărească timpul de măsură, sau să se măsoareze fondul.

Determinările de potasiu au fost executate într-un ecran de plumb cu o grosime de 5 cm, care dă un fond de 16 imp/min. la contorul VA-Z-111.

Timpul de măsură poate fi mărit pînă la o astfel de valoare încît însăși fluctuațiile inerente metodei (dezintegrarea radioactivă fiind un fenomen statistic) să fie reduse.

Luînd pe  $\epsilon = 10\%$ , s-a calculat timpul necesar de măsură pentru diferite valori ale lui  $N$ , la fondul de lîncu 16 imp/min.



Valorile obținute se pot urmări în tabelul 2.

TABELUL 2

<i>N</i> imp/min.	<i>t</i> , min.
5	148,00
6	105,50
7	79,58
8	62,50
9	50,61
10	42,00
11	35,53
12	30,55
13	26,62
14	23,46
15	20,88
16	18,34
17	16,95
18	15,43
19	14,12
20	13,00

Deoarece majoritatea probelor studiate depășește 20 imp/min. am ales timp de măsură 10 minute.

### Prepararea probelor — Corecții

Probele în cantitate de 0,5—1 kg, au fost concasate și mojarate în între-gime, pentru a se face o cît mai bună omogenizare.

Din proba omogenizată se iau cca 50 gr, cantitate ce satisfacă volumul incintei folosite. Totuși această cantitate variază în funcție de densitatea probei. Având în vedere că s-a respectat geometria sursă-contor, singura corecție care a trebuit să se introducă a fost corecția de greutate. Influența compozиției chimice a rocilor nu s-a luat în considerare.

B. Jouve, A. Lansiar, R. Lé tolle și J. C. Morucci (1961), prezintă valori de absorbție ( $\mu$ ) în funcție de compoziția etaloanelor de potasiu.

Aștfel :

TABELUL 3

$\mu$	Compoziția etalonului
0,0518 cm <sup>2</sup> /g	nisip + KOH
0,0508 cm <sup>2</sup> /g	granit + KOH
0,0513 cm <sup>2</sup> /g	bazalt + KOH

ceea ce demonstrează că nu există diferență sensibilă pentru compozиții diferite a rocilor.

Etalonul folosit în lucrarea de față a fost preparat din  $\text{SO}_4\text{K}_2$  + marmoră inactivă.

### Studiul concentrației de K pe probele forajelor 4051 și 4051 D Gura-Barza

S-au analizat 277 probe andezitice luate din 2 în 2 m sau din 5 în 5 m.

Practic, prezența seriilor radioactive s-a făcut simțită la ordinul 1 pp. m uraniu ceea ce nu a adus la o modificare a aspectului general al



# GURA BARZA

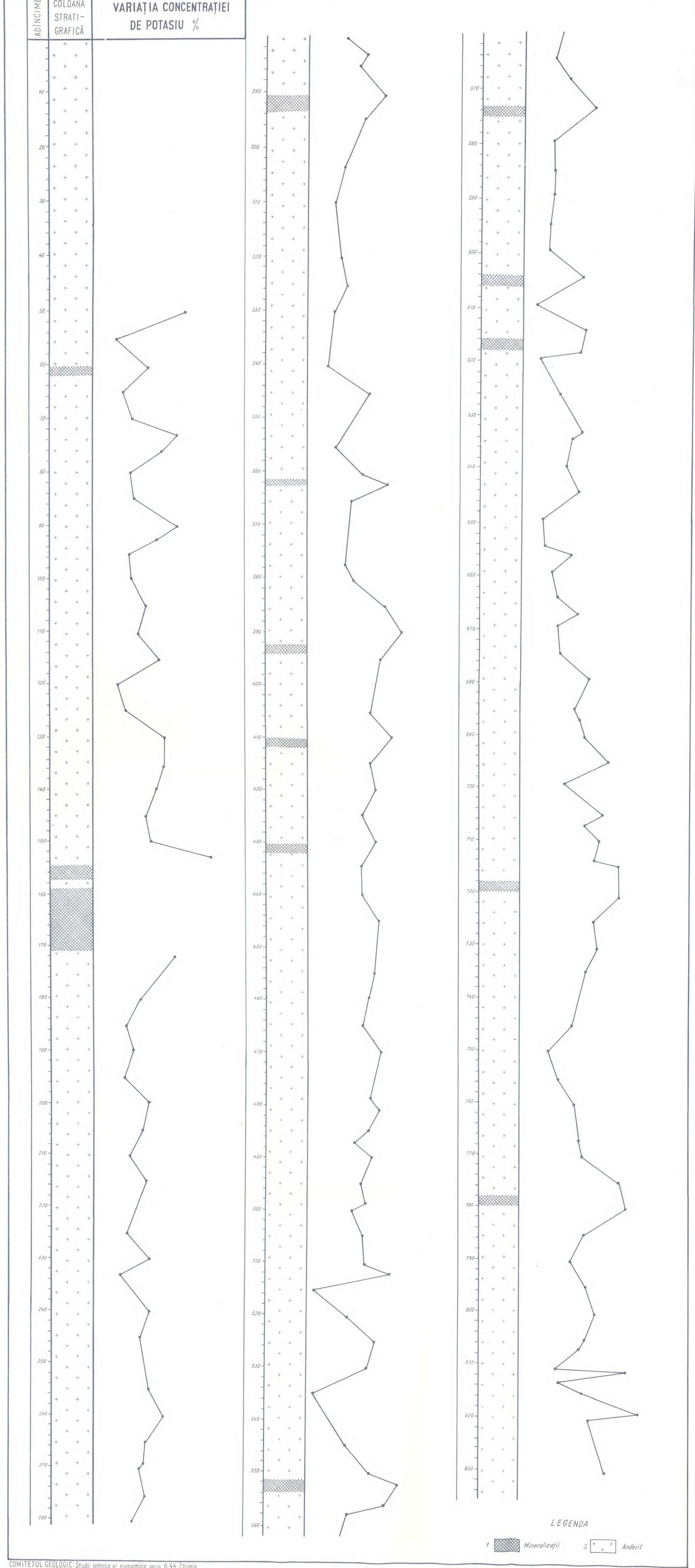
## FORAJUL 4051 I.S.E.M.

SCARA ÎNĂLTIMII 1:400

SCARA LUNGIMII 1mm = 0,1 % K

Pl.I

M.LEMNE: Determinarea radiometrică a concentrațiilor de potasiu din forajele Gura Barza



# GURA BARZA

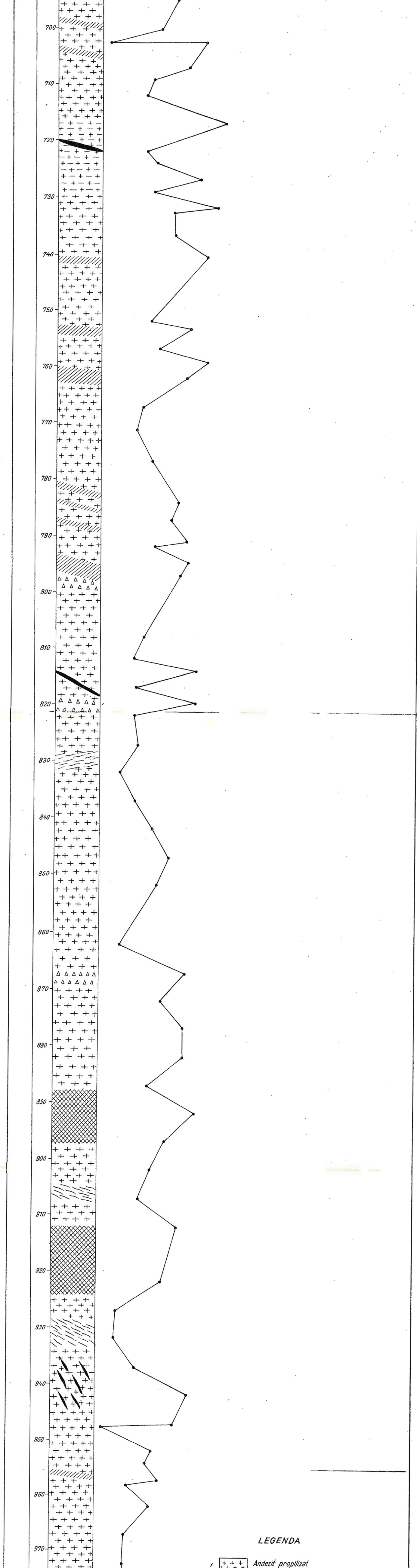
## FORAJUL 4051 DEVIAT I.S.E.M.

Scara 1:400

SCARA ORIZONTALĂ 1mm=0,1%

M. LEMNE: Determinarea radiometrică a concentrațiilor de potasiu din forajele Gura Barza

Pl. II



curbei concentrației de potasiu (în experimentările noastre 1 pp. m uraniu dă 1 imp/min. în timp ce 1% K dă 16--17 imp/min.).

La maximele obținute s-au efectuat și măsurători de spectrometrie gamma, pentru eliminarea din calcul a eventualilor emițători din seria uraniu și thoriu. Valorile de concentrații de potasiu pot fi urmărite în pl. I și II. Ele prezintă numeroase maxime de-a lungul andezitului terțiar pe care-l străbat.

Acolo unde am avut date, am constatat că maximele radiometrice obținute corespund zonelor de mineralizație hidrotermală. Radiometric s-au depistat mai multe maxime decât cele corespunzătoare zonelor mineralizate puse anterior în evidență prin diverse metode.

În concluzie, putem spune că pe baza studiului efectuat, zonele de mineralizație hidrotermală pot fi ușor puse în evidență, existând o corelație între maximele radiometrice și aceste zone.

Un pas mai mult îl putem face, trăgind concluzia că există o corelație între maximele concentrațiilor de potasiu din această zonă și mineralizația respectivă.

Lăsând la o parte însă radioactivitatea potasiului prin însăși urmărirea profilului radiometric, aceste zone se evidențiază indiferent căruia element este datorită această activitate.

Pe lîngă aspectele prezentate, metoda prezintă avantaje și din punct de vedere economic, fiind rapidă, puțin costisitoare și pentru analize de serie suficient de precisă.

Probele analizate nu suferă nici un tratament în afara mojarării deci pot fi folosite ulterior și la alte analize.

## BIBLIOGRAFIE

- Daniilevici S. I. (1955) Rolul potasiului în radioactivitatea pămîntului după datele actuale. „Aplicațiile pașnice ale energiei atomice” Ed. Acad. R.P.R. București.
- Cornaz J. C. (1954–1956) Despre proprietățile fizico-chimice ale potasiului. Simpozion asupra potasiului. Berna.
- Siborg G., Perlman I. (1951) Tablița izotopov. Editura pentru literatură străină. Moscova.
- Onicescu M. (1958) Fluctuațiile statistice în măsurarea radiațiilor. Academia R.P.R. Inst. de Fizică Atomică. București.
- Jouve B., Lansiart A., Létolle R., Morucci J. C. (1961) Utilisation de la radioactivité naturelle du potassium pour son dosage dans les roches par spectrométrie gamma. *Bulletin de la Société géologique de France* 7-e Série, tome III No 5. Paris.



## EXPLICATIONS DES PLANCHES

### Planche I

Forage 4051 I.S.E.M. — Gura Barza.

1, minéralisations; 2, andésite.

### Planche II

Forage 4051 dévié I.S.E.M. — Gura Barza.

1, andésite propilitisé; 2, andésite sérichtisé; 3, minéralisations à pyrite; 4, filons de quartz; 5, structure bâcheuse; 6, minéralisations à magnétite; 7, veinules et nids de tourmaline

## DÉTERMINATION RADIOMÉTRIQUE DE CONCENTRATIONS DE POTASSIUM DANS LES FORAGES DE GURA BARZA

PAR

MARIA LEMNE

(Résumé)

Une étude radiométrique de série pour les forages 4051 et 4051 D de Gura — Barza a été entreprise à partir de la prémise par laquelle les minéralisations hydrothermales rencontrées long des forages de la région Gura — Barza sont liées à l'existence du potassium entraîné dans les filons hydrothermaux.

On a employé la méthode radiométrique basée sur la mise en évidence de la radioactivité du potassium à l'aide des compteurs Geiger — Müller; on a utilisé les écrans d'aluminium capables d'arrêter les rayons  $\beta$  caractérisés par une certaine énergie.

En mesurant l'échantillon avec et sans écran, on peut construire un rapport des nombres d'impulsions au cas où il existerait dans cet échantillon, excepté potassium, d'autres éléments radioactifs, qui soient différent de celui étudié sur un étalon de potassium (rapport constant pour n'importe quelle concentration de potassium). La même géométrie Source-Compteur a été utilisée, le temps de mesure étant 10 minutes pour la mesure



avec écran et 10 minutes pour la mesure sans écran, effectuée sur un échantillon dont le poids était d'environ 50 gr ; on a exécuté les corrections de fond et de poids.

On est arrivé à la conclusion que les maxima radiométriques, c'est-à-dire les maxima des concentrations de potassium, correspondent aux zones de minéralisation hydrothermale. Si l'on compare le prix de revient de la méthode radiométrique et des méthodes chimiques et analytiques flammephotométriques employées pour des mesures de grands série, l'avantage économique de la méthode radiométrique ressort clairement.





Institutul Geologic al României

# PREPARAREA MINEREURILOR



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României

# CERCETĂRI PRIVIND PREPARAREA MINEREULUI DE LA TURȚI — TARNA MARE

DE

B. GEORGESCU, GR. MUȘTEANU

## Abstract

Researches Concerning Ore Preparation at Turți—Tarna Mare. The ore sample was composed by: 2.8% Zn, 0.6% Pb, 20—22% S. It was shown that it is possible to obtain a collective concentrate of Pb—Zn with minimum 40% Zn, 6% Pb, 720 gr/t Ag and a pyrite concentrate with 42% S by flotation. The separated flotation of a lead concentrate is not advantageous.

## Caracteristicile mineralogice și chimice ale probei

Pentru cunoașterea posibilităților tehnologice de valorificare a minereului cu sulfuri din zăcămîntul de la Turți—Tarna Mare, s-au executat, în 1962, o serie de cercetări de preparare, în laboratorul de prepararea și valorificarea substanțelor minerale utile de la Institutul Geologic.

Proba cu care s-au executat cercetările a fost colectată din filonul principal de la Turți, deschis cu galeria IV. Colectarea s-a făcut din toate lucrările care au traversat filonul, pe toată grosimea lui. Filonul este localizat în andezite cenușii transformate, sau la contactul acestora cu rocile sedimentare.

Lucrările de pregătire a probei, în laboratorul de preparare, s-au făcut conform schemei din fig. 1 și au constat din omogenizarea, sfârîmarea și reducerea probci primite, în vederea luării unor probe reprezentative reduse necesare încercărilor de preparare propriu zise și pentru analiza chimică generală.



Institutul Geologic al României

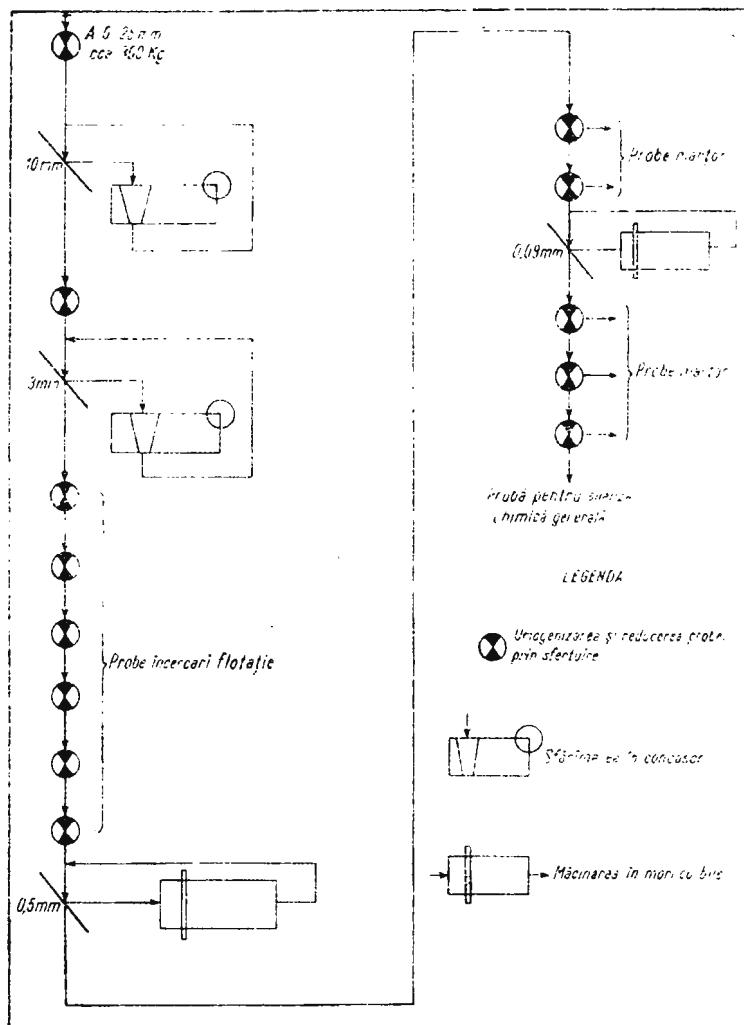


Fig. 1. — Schema de pregătire, omogenizare și reducere a probei.  
Schéma de préparation, homogénéisation et réduction de l'échantillon.

Compoziția chimică a probei a fost următoarea<sup>1)</sup>:

	%		%
Zn . . . . .	2,87	CaO . . . . .	urme
Pb . . . . .	0,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,75
Cu . . . . .	0,12	SiO <sub>2</sub> . . . . .	43,40

<sup>1)</sup> Analiza chimică generală a fost executată de către chimist E. Retezeanu din cadrul Întreprinderii Prospecțiuni și Laboratoare.

	%		%
S	20,87	$P_2O_5$	0,40
Fe	18,47	As	0,068
$TiO_2$	urme	V	urme
MgO	0,55		
MnO	0,44		

Studiul mineralologic (Olgă Drăghici), 1962<sup>1)</sup>) executat pe cșanțioane din proba tehnologică a arătat că, în principal, mineralizația filoaului este alcătuită din sulfuri ca pirită, marcasită, blendă, galenă, calcopirită, însorite de o gangă cuarțoasă. Pirită este în parte liberă, în parte asociată cu celelalte sulfuri. Marcasita este mai puțin răspândită decât pirita cu care este adesea asociată. Apare uneori asociată și cu blenda și uneori este liberă. Blenda este frecvent concrescută cu galena, pirita și calcopirita și mai puțin liberă, cind în secțiune apare ca mici plaje răspândite dezordonat în gangă. Galena este asociată mai ales cu blenda, pe care însorîște fie fiind inclusă în aceasta, fie formînd plaje sinuoase care bordează parțial sau total blenda. Calcopirita, cea mai puțin răspândită dintre sulfuri, este frecvent concrescută cu blenda sau, sporadic, cu galena și pirita, în care apare ca incluziuni de diferite forme (picături, vinișoare, etc.).

Printre mineralele de gangă predomină cuarțul.

Compoziția mineralologică aproximativă apreciată pe baza analizei chimice elementare și a datelor din studiul mineralologic este următoarea:

	%		%
Blenda	4,3	Galenă	0,6
Pirită	31–32	Cuarț	38
Pirotină	8	Calcit	0,1
Calcopirita	0,3–0,4	Alte minerale	8–10

Rezultă din cele de mai sus că minereul de la Turți — reprezentat prin proba tehnologică — este un minereu piritos cu conținuturi scăzute de Zn, Cu, Pb, Ag.

Prezintă interes economic pentru sulf, zinc și eventual pentru plumb și argint.

### Incerările de preparare

Pe baza caracteristicilor mineralogice și chimice ale minereului și a datelor din literatura de specialitate privind prepararea minereurilor cu sulfuri de metale neferoase, cercetările pentru obținerea unor concentrate de minerale utile din minereul de la Turți, — s-au făcut folosind ca metodă de concentrare, flotația.

<sup>1)</sup> Raport mineralologic asupra probei tehnologice de la Turți - Tarna Mare. Întreprinderea de Prospecții și Laboratoare. București, 1962.



Cercetările experimentale au cuprins : încercări informative de flotație pentru obținerea unor concentrate separate de galenă, blendă și pirită; încercări de flotație pentru obținerea unui concentrat colectiv Pb—Zn și separat, a unui concentrat de pirită.

**Încercări informative de flotație pentru obținerea unor concentrate separate de galenă, blendă și pirită.** Conținutul redus de plumb (0,5 %Pb) al minereului și mai ales modul de asociere al galenei cu blenda au arătat de la început că ar fi foarte dificil să se obțină un concentrat separat de galenă. De aceea încercările de flotație cu scopul obținerii unui concentrat separat, au fost limitate la cîteva încercări după scheme clasice la care s-a făcut depresarea blendei și piritei înaintea flotației galenei. Pentru blendă s-au folosit ca depresanți sulfat de zinc (300 g/t) și cianură de potasiu (100 g/t) iar pentru pirită, var (10 000 g/t). După flotarea primelor concentrate (socotite concentrate de galenă), la care s-a folosit xantat etil de potasiu (150 g/t) și flotanol (30 g/t), s-a făcut activarea blendei cu sulfat de cupru (500 g/t) și flotarea ei, folosindu-se drept colector xantatul etil de potasiu (168 g/t) și flotanolul (30 g/t) ca spumant. Pentru flotația piritei s-a folosit ca activant acidul sulfuric (1 000 g/t) și același spumant și colector ca la flotația galenei și blendei.

Rezultatele obținute sunt arătate în tabelul 1. Se vede că concentrațele de blendă și pirită au conținuturi de Zn, respectiv S, acceptabile, în timp ce concentratul plumbos are numai 5,6 % Pb, extractia de metal fiind de cca 17,7 %. O mare parte din galenă (peste 45%) trece în concentratul zincos, fapt explicabil prin asocierea intimă dintre galenă și blendă. Aceste rezultate confirmă cele spuse mai înainte privitor la dificultatea obținerii în condiții avantageoase a unui concentrat separat de galenă.

TABELUL 1

*Rezultatele încercărilor cu flotația separată a galenei*

	Extractia în greutate v %	Conținuturi			Extractii (m)	
		Pb %	Zn %	S %	Pb %	Zn %
Concentrat plumbos	1,9	5,6	7,6		17,7	4,9
Concentrat zincos I,	3,4	6,9	35,3		37,0	41,0
Concentrat zincos II,	4,2	1,4	23,4		9,6	33,0
Concentrat piritos	18,8	0,3	1,2	45	10,2	8,0
Steril final	71,7	0,2	0,5		25,5	13,1
Alimentare	100,0	0,63	2,94	22,0	100,0	100,0



În continuare s-a urmărit obținerea unui concentrat colectiv Zn—Pb, în ipoteza posibilității valorificării pe cale metalurgică a plumbului din concentratul zincos<sup>1)</sup>.

**Încercări de flotație pentru obținerea unui concentrat colectiv de Zn—Pb și a unui concentrat de pirită.** La aceste încercări s-a căutat să se floteze galena odată cu blenda obținându-se un concentrat zincos cu  $6 \cdots 7\%$  Pb.

În acest scop s-a depresat numai pirita, folosind var, blenda fiind activată de la început cu sulfat de cupru. După flotarea concentratului colectiv Zn—Pb, pirita a fost activată cu acid sulfuric și s-a flotat întrebuințând drept colector, xantatul etil de potasiu. La toate concentratele s-a folosit ca spumant flotanolul.

La unele încercări, la care s-a urmărit în mod special numai comportarea blendei și galenei nu s-a mai făcut flotarea piritei.

Finetă de măcinare cea mai potrivită a fost găsită de 0,20 mm. Încercările cu măcinări la dimensiuni mai mici nu a îmbunătățit rezultatele.

Încercările au fost făcute variindu-se diverse condiții de lucru (cantitățile de reactivi, modul lor de adăugare și locul de adăugare, pH-ul tulburelui, timpul de condiționare și de flotație etc.) pentru a se găsi condiții de lucru în care să se obțină indici tehnologici acceptabili (recuperări de metale eîn mai mari, concentrate cît mai curate).

În cele ce urmează sînt descrise sumar principalele serii de încercări făcute și sînt redatate rezultatele mai semnificative.

**Încercări pentru determinarea cantității necesare de var pentru depresarea piritei.** Varul a fost folosit ca reactiv modificator pentru depresarea piritei și pentru obținerea pH-ului necesar la flotarea blendei. În general flotația blendei este favorizată de un  $pH = 9 \cdots 11$ . Varul s-a adăugat parte în moară, parte în celulă.

Încercările au arătat că la  $pH \geq 10,5$  se obține o depresare satisfăcătoare a piritei și flotare în bune condiții a blendei. Pentru realizarea acestui pH, consumul specific de var a fost de ea 14 kg/t. Este de remarcat că acest consum este mare, însă la cantități mai mici de var (și deci la  $pH < 10,5$ ) pirita este insuficient depresată și flotează odată cu bleuda, impurificînd mult concentratul zincos.

<sup>1)</sup> În prezent sînt în curs de introducere în România metodele metalurgice moderne care fac posibilă recuperarea ambelor metale din concentratele colective de Zn—Pb.

Este probabil că necesitatea adăusului unei cantități mari de var pentru ridicarea pH-ului este datorată faptului că proba începuse să suferă un proces de alterare (oxidarea piritei), ca urmare a menținerii îndelungate a ei în contact cu atmosfera (prin cu care s-a lucrat a fost colectată cu 5–6 luni mai înainte de executarea încercărilor). În condiții de prelucrare, imediat după scoaterea mincinei din zăcămînt, consumul specific de var va fi cu siguranță mai mic.

*Încercări pentru determinarea cantității de sulfat de cupru necesară pentru activarea blendei.* Flotarea blendei, spre deosebire de a altor sulfuri necesită adesea activarea ei pentru a face posibilă acțiunea colectorului chiar dacă în prealabil nu a fost depresată.

La încercările executate, am folosit ca activant sulfatul de cupru, în cantitate de la 900 la 2 200 g/t, adăugat numai în celulă, în mai multe etape.

S-a constatat că cele mai bune rezultate se obțin la un consum total de sulfat de cupru de 1 700 g/t. Concentratele primare zincoase au 23% Zn corespunzînd unor extracții în greutate de 10% și de metal de cca 86%.

Menționăm că în legătură cu acțiunea activantului, s-au făcut și încercări la care s-a modificat timpul de condiționare, între 1 și 20 minute. Timpul de condiționare apreciat ca optim a fost de 4 minute.

*Încercări pentru determinarea cantității de colector necesară pentru flotarea blendei.* În condițiiile cantităților de var și activant, stabilite anterior, s-au făcut încercări comparative cu mai mulți colectori și cu cantități diferite: etilxantat de potasiu, izoamilxantat de potasiu, fosocrezol. Ca spumant s-a folosit flotanolul. În cazul fosocrezolului, care are și acțiune spumantă, nu s-a mai adăugat flotanol. Fosocrezolul a fost folosit singur sau odată cu etilxantatul de potasiu.

În funcție de colectorul folosit, rezultatele nu prezintă diferențe mari, foarte semnificative. Par ceea mai bune rezultatele obținute folosind etilxantatul de potasiu. Variind cantitatea de etilxantat de potasiu adăugată, între 0,150 și 0,260 kg/t s-a constatat că mărîrcă cantității de xantat pînă la 0,230 kg/t îmbunătășește sensibil extracția și conținutul de zine, mărînd în același timp, și viteza de flotație. Cu 230 g/t de xantat, s-au obținut concentrate primare ca 26,7% Zn corespunzînd unor extracții de metal de cca 80% sau concentrate cu 21,2 ... 23% Zn corespunzînd unor extracții de cca 87%. Cu cantități mai mari de xantat, rezultatele sunt sensibil mai slabe. Adăusul de fosocrezol, pare că îmbunătășește flotația în primele minute ale procesului (adăugind și fosocrezol, fracțiunea în



primele minute ale procesului (adăugind și fosocrezol, fracțiunea de concentrat colectată în primele 5 minute are 35,4% Zn și numai 30,7% în cazul cînd nu se adaugă fosocrezol) dar după cea 20' de flotație — timp necesar pentru obținerea unor extracții de zinc de peste 85% — influența fosocrezolului ne mai fiind evidentă.

Pentru ilustrarea celor spuse mai sus, dăm în tabelul 2 rezultatele cîtorva din încercările executate. În tabel sunt cuprinse valorile indicilor principali  $v$ ,  $e$ ,  $m$  după anumite intervale de timp de la începerea flotației.

TABELUL 2

*Indicii tehnici realizati după diferite tempi de flotatie*

Nr. crt.	Denumirea colectorului adăugat	Consum	5 minute			10 minute			15 minute			20 minute		
			v, %	e, % mediu	m, %	v, %	e, % mediu	m, %	v, %	e, % mediu	m, %	v, %	e, % mediu	m, %
31	Etilxantat de potasiu	150	3,2	11,64	12,50	5,32	14,45	25,8	7,92	22,10	58,8	8,95	22,65	68,05
25	Etilxantat	230	5,14	30,7	55,70	7,26	28,0	71,5	10,48	23,0	86,2	11,69	21,7	89,2
28	Etilxantat	260	2,04	8,31	6,95				5,89	17,9	44,25	7,15	18,8	56,75
58	Etilxantat și phosocrezol	230	3,84	35,37	48,8	8,52	26,7	80,3				11,59	21,2	87,05
		60												

*Încercări de flotație cu aerisirea prealabilă a tulburelui.*

Literatura de specialitate, precum și studii execute anterior în laboratorul nostru pentru prepararea unor probe de minereuri cu cantități mari de pirită, au arătat că aerisirea tulburelui înaintea flotației poate influența calitatea concentratului de blendă.

În cazul încercărilor noastre, o aerisire de cea 15' pare că îmbunătățește puțin calitatea concentratului față de cazul cînd nu se face aerisire. În tabelul 3 sunt date rezultatele obținute la o încercare cu aerisire de 15' în comparație cu rezultatele obținute la o încercare fără aerisire.

TABELUL 3

		Timp de colectare : 10			Timp de colectare : 20		
		v, %	e, %	m, %	v, %	e, %	m, %
Flotație fără aerisire		7,3	28,0	71,5	11,7	21,7	89,2
Flotație cu 15' aerisire		7,9	28,2	75,9	9,7	25,0	82,6



Aerisirea s-a executat concomitent cu adăugarea varului în celulă, înaintea adăugării activantului. Condițiile de lucru (măcinare, reactivi) fiind, în rest, acelea determinate anterior ca optime.

Diferențele dintre rezultate — o extracție mai mare, la același conținut, după 10' de flotație. În cazul flotației cu aerisire și extracție mai mică, după 20', dar conținut sensibil mai mare — arată o oarecare influență

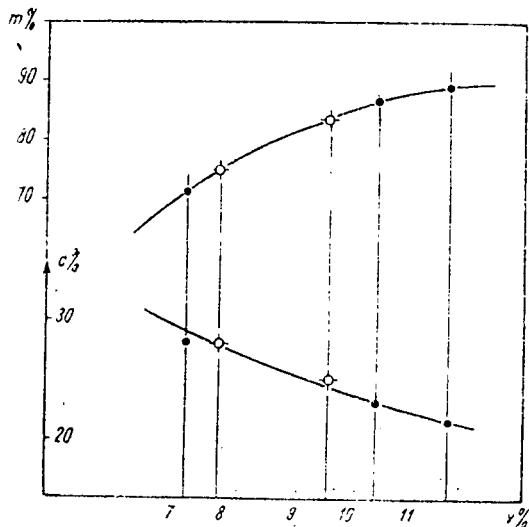


Fig. 2. -- Diagramă reprezentând extracțiile  $m$  și conținuturile  $c$  în funcție de  $v$ , la încercările cu aerisire și fără aerisire prealabilă.

Diagramme représentant les extractions  $m$  et les teneurs  $c$  en fonction de  $v$ , pour les essais avec et sans aérage préalable.

favorabilă a aerației asupra desfășurării în timp a procesului de flotație. Făcînd însă o comparație a extracțiilor de metal și calității concentratelor în funcție de extracția în greutate, se constată că nu există diferențe semnificative cel puțin pentru extracțiile de metal. În fig. 2 se vede că, într-o diagramă în care sunt reprezentate extracțiile  $m$  și conținuturile  $c$  în funcție de  $v$ , punctele corespunzătoare indicilor obținute la încercările cu aerisire și la aceleă fără aerisire se situează practic pe aceeași curbă pentru  $m$  și diferențele pentru  $c$  sunt mici, în favoarea încercărilor cu aerisire.

*Încercări de reflotare a concentratului de Zn - Pb.* Pentru îmbunătățirea calității concentratelor primare de Zn-Pb, care pentru extracții

de metal acceptabile, au avut un conținut de 32—33% Zn, insuficient pentru valorificarea metalurgică a concentratelor, s-au făcut încercări de reflotare.

Au fost supuse reflotării, concentrate primare de Zn—Pb, obținute în condițiile de lucru stabilite ca optime și arătate mai înainte. La reflotare s-a adăugat var 2 kg/t (pentru a menține pH 10,5), dar nu s-au mai adăugat colector și spumant.

Rezultatele cele mai bune obținute lucrând după schema din fig. 3 sunt în tabelul 4.

TABELUL 4

Timp de flotare min.	Produse	Extractie în greutate		Conținut în zinc		Extractie în zinc	
		v, %	v cum. %	c, %	c mediu %	m, %	m cum. %
4	C <sub>1</sub> reflotare	3,48	3,48	12,49	—	52,5	—
7	C <sub>2</sub> reflotare	1,50	4,98	33,56	4,00	17,9	70,4
—	B <sub>1</sub> steril reflotare	6,08	11,06	5,37	—	11,4	—
7	C <sub>3</sub> flotație primară	1,55	12,61	3,05	4,77	1,65	23,05
	Steril pirită	87,39	100,00	0,53	—	16,55	100,00
	Alimentare minereu brut	100,00	—	2,82	—	100,00	—

Considerind că prin reflotarea produselor intermediare („sterilul” de la reflotare + concentratul de la flotația de curățire), care se realizează industrial reintroducind aceste produse în circuitul flotației, se mai recuperă 70% din metalele pe care le conțin, se poate aprecia, că prin flotația în flux continuu, se pot obține concentrate cu minimum 40% Zn și 6% Pb, corespunzînd unor extracții de 75...77% pentru zinc și aprox. 70% pentru plumb.

*Încercări de flotare a piritei.* După flotarea concentratelor de Pb—Zn, la unele încercări s-a făcut și flotarea piritei pentru stabilirea condițiilor în care se poate face recuperarea ei cu indicii tehnici acceptabili.



Cele mai bune rezultate s-au obținut folosind următoarele cantități aproximative de reactivi și timp de flotație de 18 minute :

Acid sulfuric . . . . .	1,5 kg/t
Etilxantat de potasiu . . . . .	0,18 kg/t
Flotanol . . . . .	30 g/t
Fosocrezol . . . . .	30 g/t

Concentratele primare au avut 40—45% S și cca 0,5% Zn, corespunzînd unor extracții în greutate de 33 ··· 36% și de sulf în aceste con-

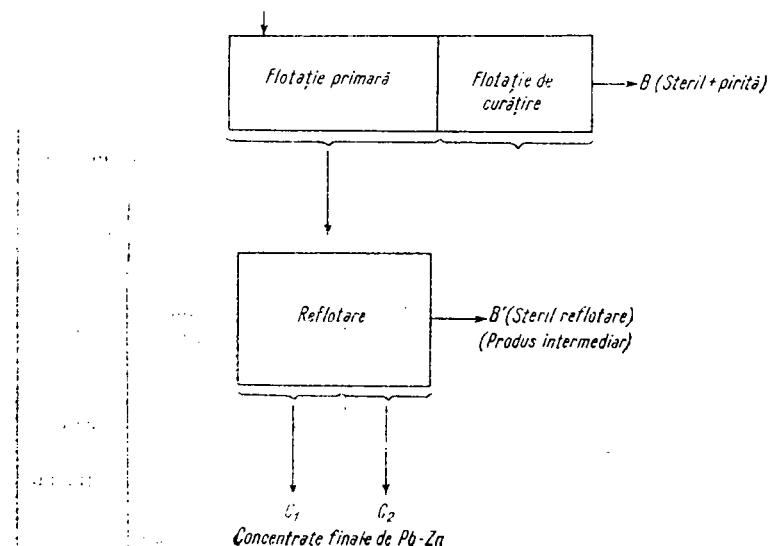


Fig. 3. — Schema de lucru la încercările de flotație colectivă (Pb—Zn), urmată de flotație diferențială.

Schéma de travail aux essais de flottation collective(Pb—Zn) suivie par la flottation différentielle.

centrate de 70 ··· 75%. Sterilele finale au avut 3 ··· 7% S și cca 0,45% Zn, iar originalul 20 ··· 22% S. Pierderile de sulf în sterile reprezintă aprox. 6 ··· 10% din sulful din minereul original.

Rezultatele acestor încercări arată că conținutul concentratului primar de pirite este destul de bun (piritele cu acest conținut săn valorificabile pentru fabricarea acidului sulfuric), iar pierderile de sulf în sterile săn reduse.

Tinînd seama că și sulful din concentratele zineoase este recuperabil, se poate considera că extracția totală de sulf în concentratele de la flotație depășește 90%.

## CONCLUZII

Studiul executat în laboratorul de prepararea substanțelor minerale a arătat că din minereul cu : 2,8—2,9% Zn ; 0,5 — 0,6% Pb ; 20—21% S ; 18,5% Fe, se pot obține prin flotare și refloatare concentrate de Zn—Pb cu minim 40% Zn, 6% Pb, și 28% S — corespunzînd unor recuperări de zinc de 75 — 77%, de plumb de cca 80%, de sulf de cca 15%, de argint de 20% — și concentrate de pirită cu 42% S corespunzînd unor extracții de sulf de cca 75%. Conținutul de aur al concentratelor (sub 1 g/t) este neglijabil. Greutatea concentratelor de Zn—Pb (reflotate) reprezintă aproximativ 5% din minereul brut iar a concentratului de pirită cca 35%. Dat fiind conținutul mic de plumb al minereului și modul de asociere al galenei cu blenda, încercările de flotare separată a unui concentrat plumbos nu a fost posibilă.

## RECHERCHES CONCERNANT LA PRÉPARATION DU MINERAU DE TURȚI — TARNA MARE

PAR

B. GEORGESCU, CR. MUŞEŞTEANU

(Résumé)

On a entrepris des essais de préparation sur un échantillon de minéral contenant 2,8% Zn, 0,6% Pb, 196 g/t Ag, 0,5 g/t Au, 20—22%. S. La minéralisation du filon se compose de pyrite, marcasite, blende, galène, chalcopyrite, accompagnée d'une gangue quartzeuse. Le minéral est intéressant du point de vue économique pour son contenu de soufre, zinc et en une certaine mesure pour le plomb et pour l'argent. L'étude faite au laboratoire indique qu'on peut obtenir par flottation et par reflootation des concentrés de zinc-plomb contenant au moins 40% Zn, 6% Pb, 726g/t Ag et des concentrés de pyrite à 42% S, ce qui correspond à des extractions de soufre d'environ 75%. Le poids des concentrés de Zn — Pb (reflottés) représente approximativement 5% du minéral brut, tandis que le concentré de pyrite ne représente que 35%. Étant donné la teneur réduite de plomb du minéral et la manière d'association de la galène avec la blende, les essais ont démontré que la flottation réalisée séparément d'un concentré plombé n'a pas été possible.





Institutul Geologic al României

# CONTRIBUȚII LA STUDIUL POSIBILITĂȚILOR DE VALORIZARE TEHNOLOGICĂ A MINEREULUI DE MERCUR DE LA SÂNTIMBRU-CIUC

DE

B. GEORGESCU, ANGELA OPREȘCU

## Abstract

Contributions to the Study of the Possibilities of Turning to Good Account the Technology of Mercury Ore from Sântimbru - Ciuc. Concentration tests were carried out on a sample containing about 0.120% Hg. It was proved that by flotation, concentrates with at least 2-3% Hg and recoveries of 80% or concentrates with 18% Hg and recoveries of over 70% may be obtained.

## OBIECTUL CERCETĂRII

În 1960 au fost semnalate iviri de mercur în zona de piroclastite de pe versantul estic al masivului Harghita în apropierea comunei Sântimbru-Ciuc.

Întrucât necesitățile de mercur ale țării sănătatele parțial acoperite de producția internă (zăcămîntul Izvorul Ampoiului), ivirile de mercur de la Sântimbru au prezentat interes, atât prin eventualitatea obținerii mercurului la un preț mai scăzut cît și prin posibilitatea acoperirii întregului consum din producția internă. Ca urmare, în 1961, s-au început lucrări de explorare ale zăcămîntului, iar în 1962 și în 1963, s-au executat cercetări tehnologice pentru stabilirea posibilităților de valorificare.

Cercetările de preparare din 1962 au făcut obiectul unei comunicări anterioare (B. Georgescu, Angela Oprescu, 1963<sup>1</sup>) și au fost executate pe o probă, colectată în iunie 1962.

<sup>1</sup>) B. Georgescu, Angela Oprescu — Cercetări privind posibilitățile de valorificare a minereului cinabriter din zăcămîntul de la Sântimbru - Ciuc. Comunicare prezentată la 8 martie 1963.



Proba a fost constituită din resturile rămase prin fracționarea probelor chimice colectate la începutul anului 1962 pe lungimea de 137 m a galeriei principale (galeria nr. 1). În probă, nu a fost inclus material din nici una din galeriile laterale sau suitorii. Conținutul mediu al probei a fost apreciat la  $0,07 \cdots 0,08\%$  Hg. Proba tehnologică a fost socotită probă medie reprezentativă pentru porțiunea de zăcămînt reprezentată prin galeria I. S-a considerat că, în măsura în care conținuturile de Hg determinate prin analizele chimice ale probelor din celelalte lucrări miniere nu vor fi cu mult diferite de  $0,07 \cdots 0,08\%$  Hg, conținutul mediu al probei tehnologice ca și rezultatele tehnologice, pot fi extinse la întreaga rezervă de minereu.

Cercetările din 1962 au arătat că recuperarea mercurului din minereul cu caracterele chimico-mineralogice ale probei studiate, este posibilă în condiții economice avantajoase : prin flotație s-au obținut concentrate cu cel puțin  $2,5 \cdots 3\%$  Hg, corespunzînd unor extracții de mercur de minim 75%. Din concentrate, mercurul poate fi obținut prin distilare în retorte, iar prețul de cost nu depășește prețul de valorificare.

În cursul anului 1962, lucrările miniere (galerii, suitorii) au fost continue, totalizînd pînă la sfîrșitul anului cca 560 m.

Rezultatele nesigure și adesea contradictorii ale analizelor chimice ale probelor colectate din restul luerărilor miniere, în anul 1962, ca și distribuția aparent întîmplătoare a concentrațiilor de cinabru, au pus la îndoială valabilitatea probei colectate pentru cercetările din 1962 și au introdus un grad mare de incertitudine cu privire la posibilitatea de a extinde rezultatele obținute prin cercetarea acestei probe parțiale care reprezenta cca 140 m luerări miniere, la întreg zăcămîntul. De aceea s-a hotărît să se reprobeze toate luerările miniere, colectîndu-se probe sistematice atît pentru analize chimice, pe porțiuni mici de luerări miniere (pe lungimi de maximum 2 m), cît și pentru încercări tehnologice. Ca urmare, în anul 1963, laboratorul de preparare a executat noi cercetări de preparare pe probele colectate în 1962. Aceste cercetări fac obiectul prezentei comunicări. După cum se va vedea, rezultatele obținute în 1963, confirmă în mare măsură aprecierile economice făcute în 1962.

#### PROBELE TEHNOLOGICE

Probele tehnologice noi au fost colectate pe fiecare lucrare minieră în parte, urmînd ca ele să fie amestecate, pentru realizarea unei probe unice, în funcție de conținutul lor.



În total, laboratorul de preparare a primit 11 probe diferite, ale căror conținuturi de Hg, determinate prin analize chimice pe probe reduse, au fost cuprinse între 0,003 % și 0,160 % Hg.

Conținuturile medii de mercur, diferite, ale probelor din diferitele lucrări miniere sugerează posibilitatea existenței unor zone mai bogate în mercur.

Într-adevăr cercetând distribuția spațială a conținuturilor probelor tehnologice în funcție de lucrările miniere, se constată că există o zonă



Fig. 1. — Variația conținuturilor medii ale probelor elementare de-a lungul galeriei nr. 1.  
Variation des contenus moyens des échantillons élémentaires le long de la galerie nr. 1.

de îmbogățire în partea de N-W a orizontului deschis prin lucrările miniere și tendința netă de scădere a conținutului în zona de sud care corespunde apropierii de contactul piroclastite-andezite compacțe. Toate analizele chimice ale probelor elementare din lucrările situate la sud de galeria 1, între galeria 1 și contactul cu andezitele, confirmă observația făcută pe baza probelor tehnologice, că această zonă este săracă.

Ar fi fost interesant de comparat și analizele chimice ale probelor elementare cu analizele chimice ale probelor tehnologice din zona mai bogată, însă, din nefericire rezultatele analizelor chimice ale probelor elementare nu ne-au parvenit pînă la redactarea prezentei comunicări.

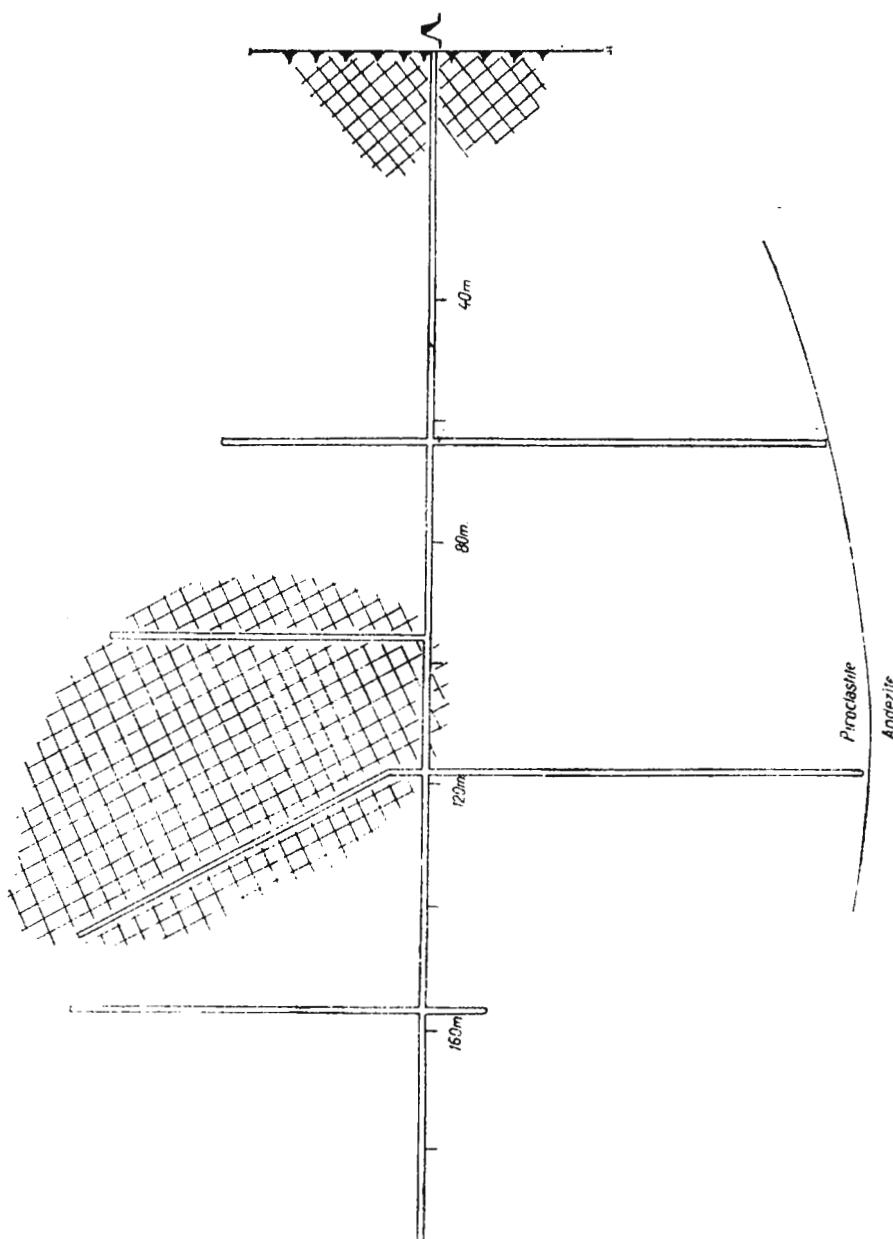


Fig. 2. — Poziția zonelor mai bogate în cinabru față de lucrările miniere.  
Position des zones plus riches en HgS en rapport avec les travaux miniers.

Urmărind însă variația conținuturilor probelor elementare de-a lungul galeriei 1, ilustrată grafic în fig. 1, se observă alături de variații cu caracter întâmplător două porțiuni cu conținuturi semnificativ mai mari decât media probei tehnologice: o porțiune cuprinsă aprox. între metrul 90 și metrul 130 — corespunzătoare galeriilor 98 dreapta și 120 dreapta, și o porțiune la începutul galeriei. Porțiunea cu conținuturi ridicate de la începutul galeriei, arată că se poate vorbi de asemenea de o zonă de îmbogățire în această parte a galeriei. (De altfel această zonă a fost aceia care a declanșat cercetarea zăcămîntului).

În fig. 2, care reprezintă schematică luerările miniere executate la nivelul orizontului galeriei 1, am hașurat porțiunile de zăcămînt care corespund acestor zone mai bogate.

Considerindu-se că reprezintă interes economic numai porțiunile de zăcămînt cu peste  $0,03 \cdots 0,04\%$  Hg, pentru constituirea probei tehnologice, s-au amestecat, ponderat cu lungimea luerărilor miniere, numai probele parțiale cu conținuturi de peste  $0,03\%$  Hg, și anume:

Proba din galeria direcțională cu  $0,106\%$  Hg;

Proba din galeria m 98 dreapta cu  $0,160\%$  Hg;

Proba din galeria m 120 dreapta cu  $0,122\%$  Hg.

A rezultat o probă cu un conținut mediu de aproximativ  $0,120\%$  Hg. Conținuturile probei apreciate pe baza bilanțurilor încercărilor au fost cuprinse între  $0,10$  și  $0,16\%$  Hg.

Prin analiza chimică generală și o analiză spectrală informativă, nu s-au putut pune în evidență și alte elemente care să prezinte interes economic.

#### CERCETĂRI DE PREPARARE

Cercetările de preparare au urmărit, așa cum s-a arătat, să stabilească dacă și în ce condiții este posibilă recuperarea economică a mercurului.

Linia pe care s-a mers, ca și în cazul probei anterioare, a fost flotația în diferite variante, cu obținerea de concentrate din care mercurul să poată fi extras economie prin prăjire în retorte închise. S-au executat și cîteva încercări de preconcentrare pe mese, dar care nu au dat rezultate concluzive. Încercările s-au făcut cu minereu măcinat la dimensiuni sub 0,2 mm, în mai multe trepte pentru a se evita supramăcinarea cina-brulni care este foarte friabil.

La flotație s-au folosit drept colector xantatul etil de potasiu, iar ea spumant, un amestec de ulei de pin și fosocrezol deoarece la încercările



executate anterior se constatase că uleiul de pin singur produce o spumă nepersistentă și nemineralizată, iar bulele de aer sunt prea mari. La unele încercări s-a înlocuit xantatul cu aerofloat 25, dar nu s-au obținut rezultate mai bune. În acest caz, întrucât aerofloatul are și proprietăți spumante, nu s-a mai adăugat alt spumant.

Pentru depresarea piritei s-a folosit varul dat și în scopul unei ușoare alcalinizări a tulburelui, deoarece un pH ceva mai mare decât 7, favorizează flotația cinabrusului.

În tabelul 1, sunt date rezultatele cîtorva încercări, mai semnificative, de flotație directă, fără refloatare.

Examinarea acestor rezultate — considerind fie numai primul concentrat C<sub>1</sub> de la încercările nr. 5 și 6, fie concentratele C<sub>1</sub> și C<sub>2</sub> cumulate la încercările nr. 16 și 19 — arată că prin flotație directă se pot obține concentrate cu cel puțin 2...2,5% Hg, corespunzînd unor extracții de minim 80%. La unele încercări, de exemplu la încercarea nr. 7, rezultatele par sensibil mai bune, dar ținând seama și de erorile de analiză chimică, care pot ajunge în valoare relativă la  $\pm 5\%$  din valoarea determinată, s-a socotit mai prudent să se bazeze concluziile pe rezultate aparent mai slabe. Cumulind fracțiunile colectate succesiiv pînă la o extracție în greutate de 6,5...7%, extracțiile de metal se pot mări, însă conținuturile concentratelor cumulate sead la 1,6...1,9% Hg. Ca și în cazul probelor anterioare s-a constatat și la proba nouă prezența mîlurilor fine — rezultat al gradului pronuntat de caolinizare a rocii purtătoare de cinabru — care produce unele dificultăți la flotație și impurifică concentratele.

Comparînd însă proba nouă cu proba anterioară, se poate aprecia că la proba nouă prezența mîlurilor s-a făcut mai puțin simțită. Totuși, date fiind rezultatele favorabile obținute prin deșlamare în cazul probei anterioare, se poate afirma că și în cazul probei noi, rezultatele ar putea fi îmbunătățite prin aplicarea deșlamării, înaintea flotației.

Calitatea concentratelor (care chiar la 2...3% Hg poate fi socotită acceptabilă), poate fi îmbunătățită sensibil prin refloatarea concentratelor primare și eventual deșlamarea lor. Industrial, mărirea conținutului procentual de mercur al concentratelor, poate prezenta interes, deoarece, fiind însotită de o scădere a cantității de concentrate, se micșorează cantitatea de material care trebuie supusă tratamentului termic în vederea recuperării mercurului metalic.

Possibilitatea îmbunătățirii calității concentratului prin refloatare și deșlamare este ilustrată de rezultatele unei încercări redate în tabelul 2.



TABELUL 1  
Rezultatele încercărilor de flotație directă

Incer- carea nr.	Producție	Extr. în greut.		Conținut Hg		Extr. de mercur		Condiții de lucru
		Fracț. cumu- elem. %	cumu- lat %	Fracț. cu mu- elem. %	cumu- lat %	Fracț. cumu- elem. %	Cumu- lat %	
5	C <sub>1</sub>	4,3	6,6	2,720	1,88	85,3	90,2	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 1 000 g/t
	C <sub>2</sub>	2,3		0,300		4,9		Var 3 600 „
	C <sub>3</sub>	2,5	9,1	0,040		0,6	KCN 210 „	
	Steril	90,9	100,0	0,014		9,2	Ex 210 „	
	Alimentare	100,0		0,138		100,0	Up 15 „	
6	C <sub>1</sub>	5,3	7,0	2,000	1,56	87,6	90,5	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 1 000 g/t
	C <sub>4</sub>	1,7		0,210		2,0		Var 3 600 „
	C <sub>3</sub>	1,7		0,036		0,5	KCN 210 „	
	Steril	91,3		0,012		9,0	Ex 210 „	
	Alimentare	100,0		0,121		100,0	Up 15 „	
7	C <sub>1</sub>	4,1	5,4	3,040	2,38	89,6	91,3	Var 360 „
	C <sub>2</sub>	1,3		0,190		1,7		KCN 210 „
	C <sub>3</sub>	1,9		0,064		0,8	Ex 210 „	
	Steril	92,7		0,012		7,9	Up 15 „	
	Alimentare	100,0		0,140		100,0	Ph 10 „	
16	C <sub>1</sub>	2,6	5,1	4,610	2,58	74,3	82,1	Var 360 g/t
	C <sub>2</sub>	2,5		0,500		7,8		KCN 528 „
	C <sub>3</sub>	1,9		0,146		1,7		Ex 210 „
	Steril	93,0		0,028		16,2		Up 15 „
	Alimentare	100,0		0,160		100,0		Ph 10 „
19	C <sub>1</sub>	2,8	4,3	3,100	2,32	71,1	81,9	Amidon caustificat:
	C <sub>2</sub>	1,5		0,880		10,8		amidon 90 g/t
	C <sub>3</sub>	1,7		0,180		2,5		NaOH 90 „
	Steril	94,1		0,020		15,6		Var 360 „
	Alimentare	100,0		0,120		100,0		KCN 528 „
								Ex 210 „
								Up 15 „
								Ph 10,0

Ex = etilxantat; Ph = phosocresol; Up = ulei pin.

Reflotarea a fost combinată cu o operație de îndepărțare a milului din concentratul final, prin decantare. Milurile — care mai conțineau ciabru — au fost refloatate împreună cu un produs intermediar. Schema după care s-a lucrat este arătată în fig. 3.



TABELUL 2

*Rezultatele încercării de flotație cu reflotarea și desflamarea concentratului*

Produse	Greutatea produselor		Conținut de Hg		Extractia de metal	
	Fracț. elem. %	Fracț. cumul. %	Fracț. elem. %	Cumulat %	Fracț. elem. %	Cumulat %
R <sub>1</sub>	0,15		46,00		57,3	
R <sub>2</sub>	0,30	0,45	4,80	18,4	11,9	69,2
C <sub>2</sub>	0,84		0,64		4,5	
B <sub>3</sub>	0,52		0,52		2,1	
B <sub>2</sub>	0,83		0,44		3,0	
C <sub>3</sub>	1,08		0,14		1,2	
B <sub>1</sub>	96,28		0,025		20,0	
Alimentare	100,00		0,121		100,0	

În acest fel s-a obținut un concentrat cu 46% Hg (concentrat R<sub>1</sub>) — corespunzînd unei extractii de 57,3% — sau, prin cumularea produselor R<sub>1</sub> și R<sub>2</sub>, un concentrat cu 18,5% Hg la o extractie de 69,2%.

Produsele C<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> au conținuturi de mercur apropiate (0,64% Hg, respectiv 0,44% Hg și 0,52% Hg) și sensibil mai mari ca originalul. Produsul C<sub>3</sub> are un conținut de același ordin de mărime ca al originalului. În cazul unui flux continuu (flux industrial), aceste produse vor fi reintroduse în circuit și se poate considera că cel puțin o parte din mercurul conținut în ele se va recupera în produsele de calitate mai bună. Adică, se poate aprecia că industrial recuperările corespunzătoare unor concentrate cu cca 18% Hg vor fi mai mari ca 70%.

Rezultatele obținute, atât la încercările fără reflotare, cât și la încercările cu reflotare, confirmă posibilitatea tehnologică a valorificării minereului de la Sântimbru-Ciuc, după o schemă cuprinzînd flotația urmată de recuperarea mercurului din concentrate prin prăjirea acestora în retorte închise.



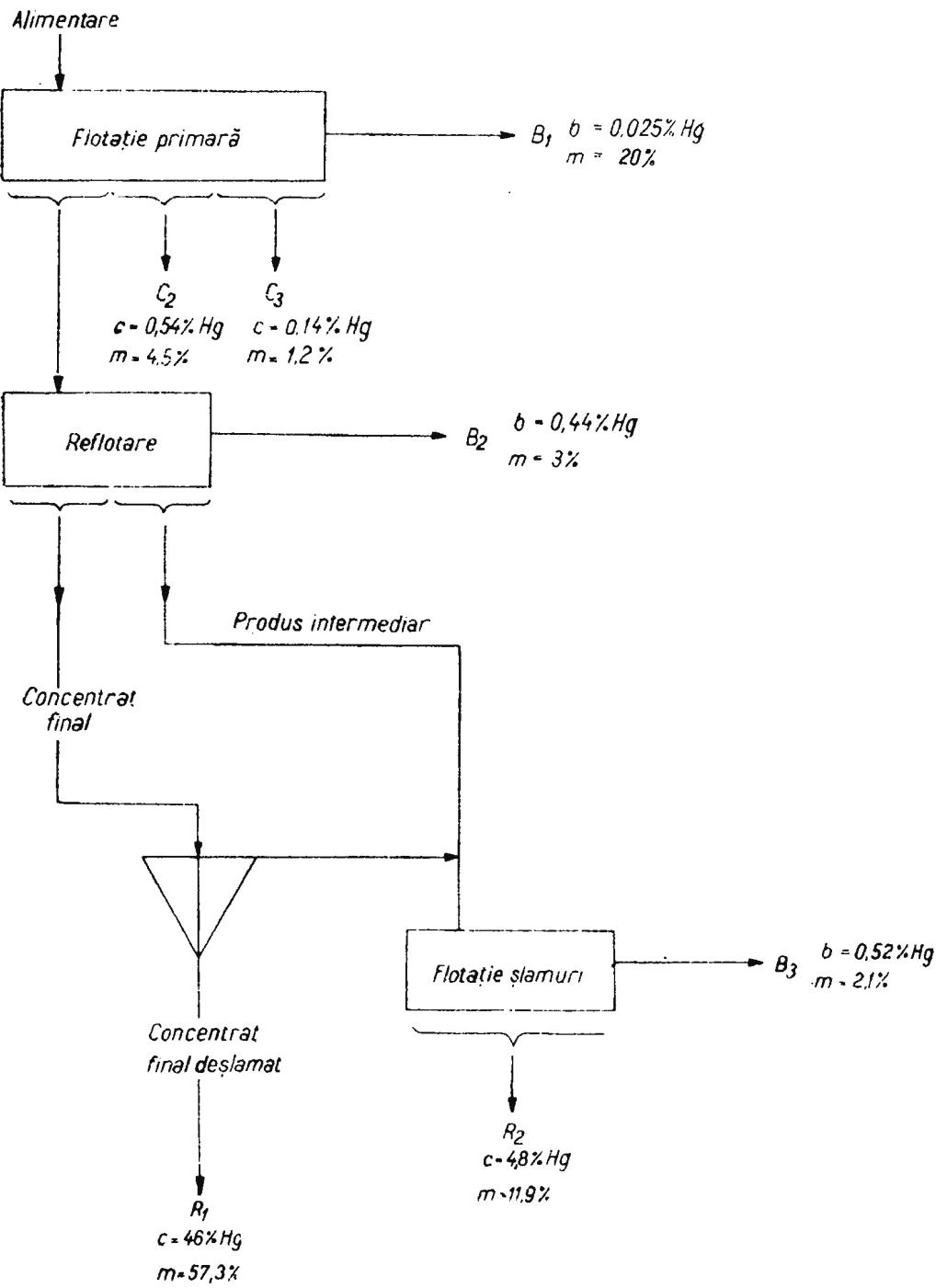


Fig. 3. — Schema încercărilor.  
 Schéma des essais.

## CONCLUZII

Așa cum s-a arătat, proba tehnologică, rezultată din amestecul probelor colectate din galeria principală și galeriile m 98 dr. și m 120 dr., a avut un conținut de cca 0,12% Hg, mai ridicat decât al probei care a făcut obiectul cercetării noastre anterioare (0,07%...0,08% Hg).

Cercetările de laborator cu proba nouă, au arătat că tehnologie, valorificarea este posibilă în bune condiții : prin flotație se pot obține cel puțin concentrate cu 2...3% Hg, recuperările fiind de peste 80%, sau concentrate cu 18% Hg, recuperările depășind 70%. Cantitatea de concentrate reprezintă 4–5% din minereul brut în cazul concentratelor cu 2...3% Hg și maxim 0,45% în ultimul caz.

Extracția metalului din concentrate prin distilarea în retorte închise făcindu-se cu randament mare (peste 99%), se poate considera că la un conținut minim al minereului de aprox. 0,120% Hg (1.200 g/t), se va obține cca 800 g mercur metalic pe tonă de minereu brut.

În asemenea condiții și în ipotezele făcute în cadrul comunicării anterioare privind costurile exploatarii în carieră, preparării și operațiiei de prăjire în retorte, costul mercurului metalic ar reveni, sensibil mai scăzut decât prețul actual de valorificare.

Din punct de vedere tehnologic, rezultatele obținute prin cercetarea probelor noi sunt mai favorabile față de proba anterioară. Ele confirmă rezultatele vechi, însă în același timp limitează extinderea acestor rezultate la zonele cu conținut acceptabil și atrage atenția asupra necesității stabilirii precise a zonelor cu conținuturi valorificabile, rezerva trebuind să fie constituită numai din aceste porțiuni.

## CONTRIBUTIONS À L'ÉTUDE DES POSSIBILITÉS DE LA MISE EN VALEUR TECHNOLOGIQUE DU MINERAIS DE MERCURE DE SÎNTIMBRU-CIUC

PAR

B. GEORGESCU, ANGELA OPRESCU

(Résumé)

En 1963 ont été exécutées, sur un nouvel échantillon, des recherches portant sur les possibilités de mise en valeur du minerais à cinabre de Sîntimbru-Ciuc.



Institutul Geologic al României

L'échantillon en question est le résultat du mélange de plusieurs échantillons partiels représentant chacun un travail minier et il a eu environ 0,120% Hg.

Les recherches au laboratoire ont montré que du point de vue technologique la mise en valeur est réalisable en bonnes conditions : par la flottation on peut obtenir au moins des concentrés à 2 — 3 Hg, les récupérations dépassant 80% ou des concentrés à 18% Hg, les récupérations dépassant 70%.

L'extraction du mercure métallique des concentrés peut être réalisée par distillation en retortes fermées.





Institutul Geologic al României

# PRIVIND POSIBILITĂȚILE DE VALORIZARE A GNAISELOR CU BARITINĂ DE LA OSTRA

ED

CR. MUŞTEANU

## Abstract

Researches on the Possibilities to Prepare Barytised Gneiss of Ostra. Preparation attempts were carried out on a sample with 45–46% BaSO<sub>4</sub>. It was showed that concentrates with 92–94% BaSO<sub>4</sub> and with total recovery of about 75% may be obtained by flotation.

**Considerații generale, scopul cercetării.** În zona zăcământului de baritină de la Ostra, se găsesc rezerve însemnate de gnaisse baritizate, al căror conținut în baritină ajunge la 40%.

Conținutul de baritină este relativ mic, astfel că folosirea directă a acestor gnaisse nu este posibilă. Totuși conținutul este apropiat de cel întîlnit la unele zăcăniște exploatare (de ex. la noi în țară, zăcământul de la Somova) la care, prin operații de concentrare se obțin produse valorificabile (concentrate cu peste 85–90% baritină).

De aceea laboratorul de preparare, prin cercetări începute în 1963 și continuante în prima parte a anului 1964, a urmărit să stabilească dacă este posibilă obținerea, prin operații de preparare, a unor concentrații valorificabile de baritină, cu alte cuvinte să stabilească dacă gnaissele baritizate prezintă interes economic și pot fi incluse în rezervele de bilanț.

**Proba, caractere chimico-mineralogice.** Cercetările s-au executat pe o probă de cca 500 kg colectată de ISEM din zonele în care s-au calculat rezerve de gnaisse baritizate conform documentului de proveniență.



Institutul Geologic al României

Din studiul mineralologic<sup>1)</sup> reiese că formarea corpului de baritină s-a datorat unor procese de umplere filoniană în zone puternic tectonizate. Gnaisele din apropierea corpului de baritină sunt intens brecificate și injectate cu baritină<sup>2)</sup>.

În general baritină prezintă o structură larg grăunțoasă trecind la structuri perifirice cu cristale largi (1...4 cm) prinse într-o masă de baritină microgranulară de culoare brun-roșcată datorită oxizilor de fier.

În masa gnaiselor baritină variază cantitativ în limite largi. Dimensiunea cristalelor de baritină este cuprinsă între cîțiva mm și cîțiva microni. Roca înconjurătoare este formată din elorit și cuart, pigmentată puternic cu limonit și hematit. Dintre mineralele de gangă cantitativ predomină cuartul. Acesta este microgrăunțos, cu dimensiuni variabile între 0,25 mm și 0,2 mm și 0,05/0,05 mm. În cantități mai mici apar: eloritul, siderita, pirla, caleitul, witheritul, marcasita, blenda, galena, calcopirita, tetraedritul.

Pentru executarea încercărilor de preparare și analizare chimică, proba a fost pregătită, prin operații de sfărîmare, omogenizare și reducere. Analiza chimică a dat următoarele rezultate :

	%		%
BaO	30,37	As	urmă
BaCO <sub>3</sub>	0,22	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,14
BaSO <sub>4</sub>	45,95	Fe	2,95
SO <sub>3</sub>	20,80	Th	lipsă
SiO <sub>2</sub>	35,58	Zr	lipsă
Fe	3,99	Sb	urmă
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,47	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,31
CaO	lipsă	TiO <sub>2</sub>	urmă
Pb	lipsă	MgO	1,48
Cu	urmă	Mo	urmă
Zn	lipsă	Na <sub>2</sub> O	urmă
V	0,0051		
Au	lipsă		
Ag	4 g/t		

Bilanțurile încercărilor de preparare au dat pentru conținutul originalului calculat pe baza conținutului produselor, valori cuprinse între 28,5% și 31,5% BaO, media fiind 30,5% BaO care confirmă rezultatele analizei generale.

1) Studiul mineralologic a fost executat de SITVIA Iliescu din cadrul Întreprinderii de Prospecționi.

2) F.I. Tănăsescu, G. Pitulea. Raport asupra prospecțiunilor de sulturi complexe din reg. Slătioara - Gemenea și baritină în Sect. P. Tarnița, P. Aluniș. București (1960 - 1961).

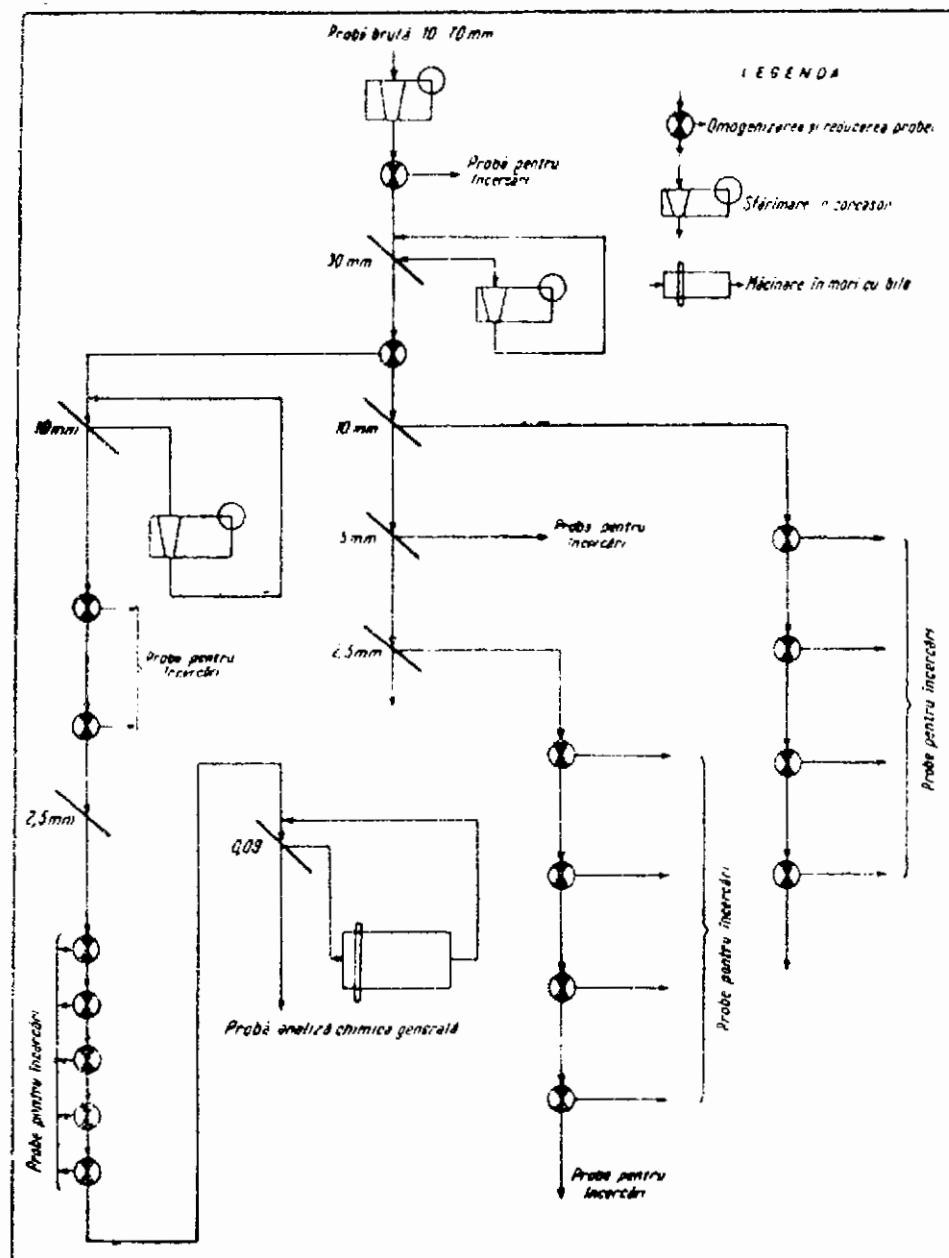


Fig. 1. -- Schema operațiilor de sfârșitare, reducere și omogenizare.  
Schéma des opérations de broyage, réduction et homogénéisation.

**Cercetări experimentale.** Caracterele chimico-mineralogice ale probei (asociația între baritină și celelalte minerale reprezentate prin cuart, clorit, limonit și hematit precum și conținutul de baritină în minereu) ne-a făcut să axăm cercetările pe posibilitatea obținerii unor concentrate valorificabile din punct de vedere calitativ prin flotație directă.

Este posibil ca folosind și alți reactivi specifici, pe care laboratorul nu i-a avut la dispoziție astăzi, să se îmbunătățească indicii obținuți, care oricum asigură valorificarea economică a găiselor cercetate.

**Încercări de flotație primară.** Încercările de flotație au fost executate în condiții variate (măcinări diferite, cu sau fără depresant sau modificatori, adăugare de silicat la refloatare, etc.) căutându-se să se găsească condiții în care să se obțină concentrate cât mai curate cu recuperări cât mai mari. Majoritatea încercărilor au fost executate într-o celulă cu capacitatea de cca 1 dm<sup>2</sup>, de la mașina de flotație WEDAG, la 300 g minereu. Diluția de lucru a fost 3,5/l.

Cercetările întreprinse în țara noastră cu ani în urmă, pentru minereul de la Somova au găsit că alcoolul cetilic sulfonat este suficient de selectiv pentru prepararea prin flotație a baritinei<sup>1)</sup>. Majoritatea încercărilor, au fost executate folosind acest reactiv. Măcinarea minereului pentru încercările de flotație primară a fost de -0,25 și -0,10 mm. În general s-a constatat că măcinarea nu constituie un element de bază la realizarea unor extracții și conținuturi maxime. În schimb s-a constatat că adaosul de sodă și silicat este important și influențează în mare măsură indicii tehnici realizăți.

Rezultatele unor încercări la care măcinarea minereului a fost făcută la -0,25 mm, s-a folosit alcoolul cetilic sulfonat 1500 g/t adăugat fraționat și diferite cantități de sodă pentru alcalinizare sau silicat de sodiu cu scopul depresării mineralelor de gangă înainte de flotație, sint date în tabelul 1. Adaosul de sodă sau silicat de Na a avut ca rezultat mărirea sensibilă a extracției de baritină îmbunătățind și calitatea concentratului (cca 88–89% baritină). În tabelul 2 sunt date rezultatele cîtorva încercări, dintr-o serie la care s-a variat cantitatea de alcool cetilic sulfonat, între 750 și 1875 g/t. La toate, consumul de silicat a fost de cca 800 g/t iar cel de sodă cca 2 kg/t. Din datele cuprinse în tabelul 2 rezultă un consum optim de alcool cetilic sulfonat de cca 1500 g/t. Încercările făcute cu măcinări la -0,10 mm au arătat că indicii ce se realizează nu prezintă diferențe semnificative.

<sup>1)</sup> I. Ioan – Raport privind posibilitățile de preparare a baritinei de la Somova. ICEMIN București. 1956.

**TABELUL 1**  
*Influența silicatului de sodiu și a sodei asupra flotașiei primare*

Nr. incercare, măcinare	Produse pH	Reactivi		Timp		Greutate v, %	Conținut % BaO (%)	Extrac- cie în BaO m, (%)
		Denumirea	g/t	Agita- re min.	Flota- tie min.			
159 - 0,25 mm	C 1      5,5 - 6	Fără sodă silicat			5	3	2,4	52,0
		Alcool cetilic sulfonat	300					4,4
	C 2	Idem	300	5	4	5,8	49,2	10,1
	C 3	Idem	300	5	2'30''	8,7	48,5	14,8
	C 4	Idem	300	5	4'30''	12,1	53,9	22,9
	Steril					71,0	19,1	47,8
	Alimentare					100,0	29,3	100,0
136 - 0,25 mm	G 1      6,5 - 7	Sodă	1 650					
		Alcool cetilic	300	5	3	12,0	60,3	22,8
	G 2	Alcool cetilic	300	5	4	25,4	57,6	44,8
	G 3	Idem	300	5	2'30''	6,5	53,0	10,2
	G 4	Idem	300	5	4'30''	6,5	48,9	10,0
	Steril					49,6	8,5	13,0
	Alimentare					100,0	32,6	100,0
158 - 0,25 mm	C 1      6	Silicat de Na	300	9				
		Alcool cetilic	300	5		2,3	50,4	4,0
	C 2	Idem	300	5	3	5,2	56,1	10,1
	C 3	Idem	300	5	4	7,1	51,8	12,7
	C 4	Idem	300	5	2'30''	10,1	56,5	19,8
	C 5	Idem	300	5	4'30''	7,8	52,7	14,2
	Steril				1'30''	67,5	16,7	49,2
150 - 0,25 mm	G 1      7,5 - 8	Alimentare				100,0	28,9	100,0
		Sodă	3 700	5				
	G 2	Alcool cetilic	300	5	3	26,7	59,2	51,3
	G 3	Idem	300	5	4	16,7	55,4	30,0
	G 4	Idem	300	5	2'30''	3,9	48,2	6,1
	G 5	Idem	300	5	4'30''	2,6	40,7	3,4
	Steril					47,6	4,1	2,7
158 - 0,25 m	C 1      7,5	Alimentare				100,0	30,78	100,0
		Silicat de Na	800					
	C 2	Sodă	2 200					
	C 1	Alcool cetilic	300	5	3	25,3	59,7	49,7
	C 2	Idem	300	5	4	16,4	56,7	30,6

1) Conținutul în BaO reprezintă cca 66% din conținutul respectiv în baritină  
66% BaO — 90% BaSO<sub>4</sub>)



Tabelul 1 (continuare)

Nr. Incerare, măcinare	Produse pH	Reactivi		Timp		Greutate v, %	Conținut % BaO(1)	Extracție în BaO m, %(1)
		Denumirea	g/t	Agitație min.	Floatație min.			
158 - 0,25 mm	G 3	Idem	300	5	2'30''	3,2	45,8	4,8
	C 4	Idem	300	5	4'30''	2,2	45,6	3,3
	C 5	Idem	300	5	1'30''	1,9	37,0	2,3
	Steril					51,0	5,6	9,3
	Alimentare					100,0	31,4	10,00

TABELUL 2

Condiții de lucru și indici tehnici obținuți la incercarea de floataje primară cu diferite cantități de alcool cetilic sulfonat

Nr. Incercare, măcinare	Pro- duse	pH	Reactivi	g/t	T i m p		Greutate v, %	Recu- perare BaO, %	Conținut BaO, %
					Agita- ție min.	Floata- ție min.			
163 - 0,25 mm		7--7,5	Silicat Na	800	9				
			Sodă	2 000	5				
	G 1		Alcool cetilic	150	5	3	11,4	57,6	21,4
	C 2		Idem	150	5	4	12,2	56,6	22,5
	C 3		Idem	150	5	2'30''	10,0	55,7	18,1
	C 4		Idem	150	5	4'30''	11,3	50,7	18,7
	C 5		Idem	150	5	1'30''	1,9	49,7	3,1
	B						53,2	9,4	16,2
	A						100,0	30,7	100,0
165 - 0,25 mm		7--7,5	Silicat Na	800	9				
			Sodă	2 000	5				
	G 1		Alcool cetilic s	240	5	3	15,0	55,2	28,8
	C 2		Idem	240	5	4	18,5	53,0	32,9
	C 3		Idem	240	5	2'30''	7,9	54,0	14,3
	C 4		Idem	240	5	4'30''	4,8	45,4	7,3
	C 5		Idem	240	5	1'30''	3,1	43,8	4,6
	B						50,7	7,7	13,1
	A						100,0	29,8	100,0
157 - 0,25 mm		7--7,5	Silicat Na	800	9				
			Sodă	2 000	5				
	G 1		Alcool cetilic s	300	5	3	25,3	59,6	49,7
	C 2		Idem	300	5	4	16,4	56,7	30,6
	C 3		Idem	300	5	2'30''	3,2	45,8	4,8
	C 4		Idem	300	5	4'30''	2,2	45,6	3,3
	C 5		Idem	300	5	1'30''	1,9	37,0	2,3
	B						51,0	5,6	9,3
	A						100,0	30,4	100,0



Tabelul 2 (continuare)

Nr. încercare-măcinare	Producție	pH	Reacțivi	g/t	Timp		Greutatea, %	Conținut BaO, %	Recuperare BaO, %
					Agitație min.	Floatație min.			
134 - 0,25 mm	C 1	7 - 7,5	Silicat Na	800	9				
			Sodă	2 000	5				
	C 2		Alcool cetilic sulfonat	375	5	3	20,5	59,4	41,5
	C 3		Idem	375	5	4	14,5	56,7	28,0
	C 4		Idem	375	5+	2'30"	7,5	45,7	11,6
	+		Idem	375	5+	4'30"	6,7	37,6	8,6
	C 5						50,8	5,9	10,3
	B						100,0	29,4	100,0
	A								

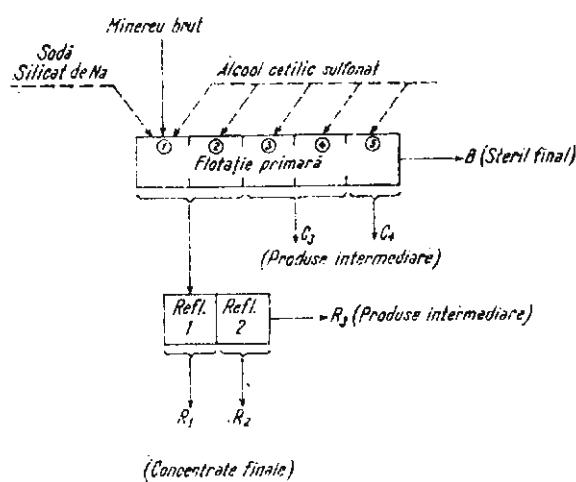


Fig. 2. — Schema de lucru cu refloatarea primelor două fracțiuni de concentrate obținute la flotarea primară.

Schéma de travail représentant la reflottation des deux premières fractions de concentrés résultées de la flottation primaire.

**Încercări de flotație cu reflotări.** Pentru îmbunătățirea conținutului în baritină a primelor fracțiuni<sup>1)</sup> ca și a fracțiunilor următoare<sup>2)</sup> am executat încercări de reflotare a produselor primare după diferite scheme de lucru.

TABELUL 3

*Condițiile de lucru și indicații tehnice realizate la încercările de flotație cu reflotarea primelor două fracțiuni primare*

Încercarea măcinarea	Operația	Reactivi	g/t	Timp (min.)			Producse	Greutate v, %	Conținut BaO, %	Extracție de BaO %
				Agita-	Flo-	tare				
139-0,25 mm	Flotare primară	Silicat de Na	1000	9						
		Sodă	3300	5						
		Aleool cetilic sulfonat	400	10	7'30''	C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	41,7	57,6	80,7	
		Aleool cetilic sulfonat	400	10	7'30''	C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	5,7	40,1	7,1	
			600	10	7'	B	49,6	7,2	12,1	
							100,0	31,6	100,0	
	Reflotare C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub>	Silicat de Na	250	5	2'	R <sub>1</sub>	31,7	62,3	62,6	
					4'	R <sub>2</sub>	2,8	61,0	5,3	
						R <sub>3</sub>	10,2	41,8	12,8	
							41,7	57,6	80,7	

Rezultatele unor reflotări, făcute după schema din fig. 2, la care s-au refloatat primele două concentrate obținute la flotația primară, după adăos de aleool cetilie sulfonat — cca 420 g/t (produse care aveau un conținut mediu de cca 85% baritină) sunt arătate în tabelul 3. Prin reflotarea acestor produse s-au obținut concentrate cu conținuturi depășind uneori 93% baritină. La o altă serie de încercări, fig. 3 și tabelul 4, s-au refloatat primele patru produse (care aveau un conținut mediu de 87...89% baritină). Prin reflotarea acestor produse s-au obținut concentrate având conținuturi de peste 93% baritină și produse intermediare cu cca 70% baritină.

La cîteva încercări s-a făcut reflotarea și a produselor intermediare.

<sup>1)</sup> Pentru export concentratul de baritină trebuie să aibă cel puțin 93% BaSO<sub>4</sub>.

<sup>2)</sup> Fracțiunile cu mai puțin de 90% baritină nu pot fi considerate valorificabile.



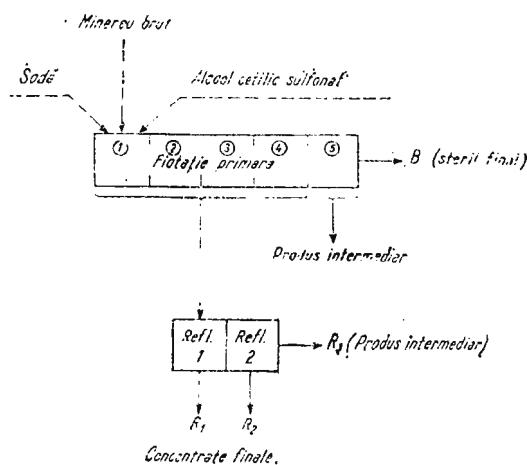


Fig. 3.— Schema de lucru cu reflotarea primelor patru fracțiuni de concentrate obținute la flotăția primară.

Schéma de travail représentant la reflootation des quatre premières fractions de concentrés obtenus à la flottation primaire.

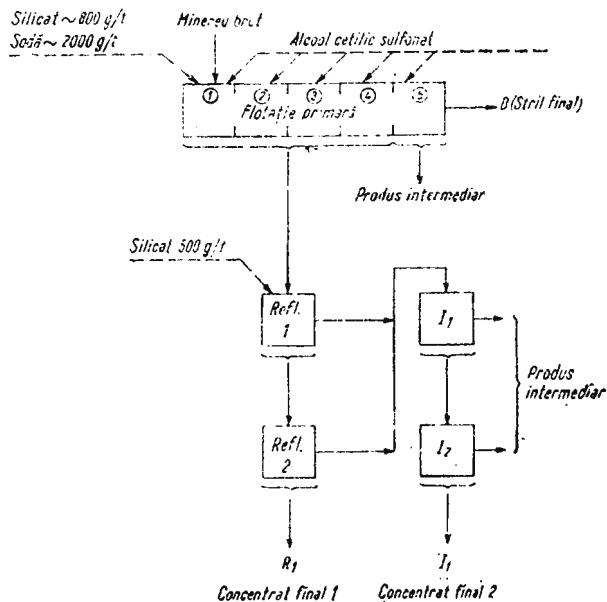


Fig. 4.— Schema de lucru cu reflotarea produselor intermedierăre.

Schéma de travail représentant la reflootation des produits intermédiaires.

TABELUL 4  
Condiții de lucru și indici tehnici realizati la incercările de flotație cu refloarea primelor 4 produse de la flotația primară

Încercarea măcinare	Operatie	Reactivi	g/t	Timp (min.)		Produse	Greutate v, %	Conținut BaO, %	Extracție de BaO, %
				Agitare	Flotare				
138 - 0,25 mm	Flotare primară pH = 7	Sodă	1 650	5					
		Alcool cetilic sulfonat	1 200	20	13'30''	C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	44,2	59,8	80,5
		Alcool cetilic	300	3	4'	C <sub>5</sub> B	4,1 51,7 100,0	46,7 8,2 32,8	6,8 12,7 100,0
	Refloare C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> +				2'	R <sub>1</sub>	30,3	62,5	57,8
					4'	R <sub>2</sub>	6,6	58,3	11,7
						R <sub>3</sub>	7,3	49,1	11,0
							44,2	59,8	80,5

TABELUL 5  
Condiții de lucru și indici tehnici realizati la incercările de flotație cu refloarea și a produselor intermedieare

Încercarea măcinare	Operatie	Reactivi	g/t	Timp (min.)		Produse	Greutate v, %	Conținut BaO, %	Extracție de BaO, %
				Agitare	Flotare				
169 - 0,25mm	Flotare primară pH=7,5	Silicat Na	800	9					
		Sodă	2000	5					
		Alcool cetilic sulfonat	1000	25	15'30''	C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	44,0	56,0	82,1
	Refloare C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	Alcool cetilic	200	5	2'30''	C <sub>5</sub> B A	3,8 52,2 100,0	37,2 7,7 30,1	4,6 13,3 100,0
	Refloare C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub>	Silicat Na	500	5	2'30''	R <sub>1</sub>	21,3	62,8 <sup>1)</sup>	44,4
		Alcool cetilic sulfonat	100	5	2'30''	I <sub>1</sub>	11,1	59,9	22,1
						I <sub>2</sub>	11,6	40,5	15,6
						$\Sigma C_{1-2}$	44,0	56,0	82,1

<sup>1)</sup> 62,8% BaO este echivalent cu cca 93 ... 94% barită.



Deși caracterul discontinuu a unei asemenea scheme face ca aprecierea indicilor tehnologici principali să se facă cu un grad oarecare de nesiguranță, totuși indicii realizați dau suficiente indicații în favoarea folosirii industriale a unei scheme tehnologice de acest gen.

Astfel la o încercare cu reflotarea primelor 4 fracțiuni de la flotația primară și reflotarea produselor intermediare, conform schemei din fig. 4, încercarea 169 tabelul 5, s-a obținut un concentrat final cu peste 93% baritină iar din reflotarea produselor intermediare s-a obținut un produs cu cca 90% baritină care reflotat în continuare și-ar mai putea îmbunătăți calitatea.

*Concluzii privind încercările de flotație.* Urmărind indicii tehnici realizați la încercările executate în diferite condiții de lueru — cu refloatare, fără refloatare, cu diferite măcinări, cu silicat de Na, cu sodă, etc., se poate afirma cu suficientă siguranță că va fi posibil să se obțină industrial concentrate cu 90...93% baritină; la concentrate calitativ superioare corespunzând recuperării mai slabe. La flotația primară cele mai bune rezultate s-au obținut folosind următoarele cantități aproximative de reactivi :

Silicat de Na . . . . .	cca 800 g/t
Sodă . . . . .	cca 2000 g/t
Alcool cetilic sulfonat . . .	cca 1200 . . 1300 g/t

Timpul de flotație a fost de cca 16 minute, iar măcinarea minereului de : 0,25 mm. Concentratele primare au avut un conținut de 87...89% baritină corespunzător unor extracții în greutate de 40...42% și de baritină în aceste concentrate de cca 75...80%. De asemenea rezultă un produs intermediar cu cca 70% baritină corespunzând unei extracții în greutate de 5,5...7,5% și de baritină în aceste concentrate de 8...10%. Sterilele finale mai conțin 4,5...6,5% BaO. La aprecierea indicilor se obțin s-a luat în considerare și posibilitatea reintroducerii în circuit a produselor intermediare (așa cum se întâmplă în instalațiile industriale) din care se poate recupera o parte din baritină.

Prin reflotarea produselor primare se obțin concentrate cu 92...94% baritină corespunzănd unor extracții în greutate de 32...35% și de baritină în aceste concentrate de cca 67...70%. În plus se obține un produs intermediar cu cca 60—65% baritină, corespunzător unei extracții în greutate de cca 16...20% și unei recuperări în baritină de cca 18...20%. Sterilele finale mai conțin cca 4...7,5% BaO corespunzând unor extracții în greutate de cca 50%...52% și unei pierderi de baritină de cca 12...15%.

Legat de finețea măcinării minereului pentru flotație, arătăm că măcinarea nu constituie un element esențial în realizarea indicilor tehn-

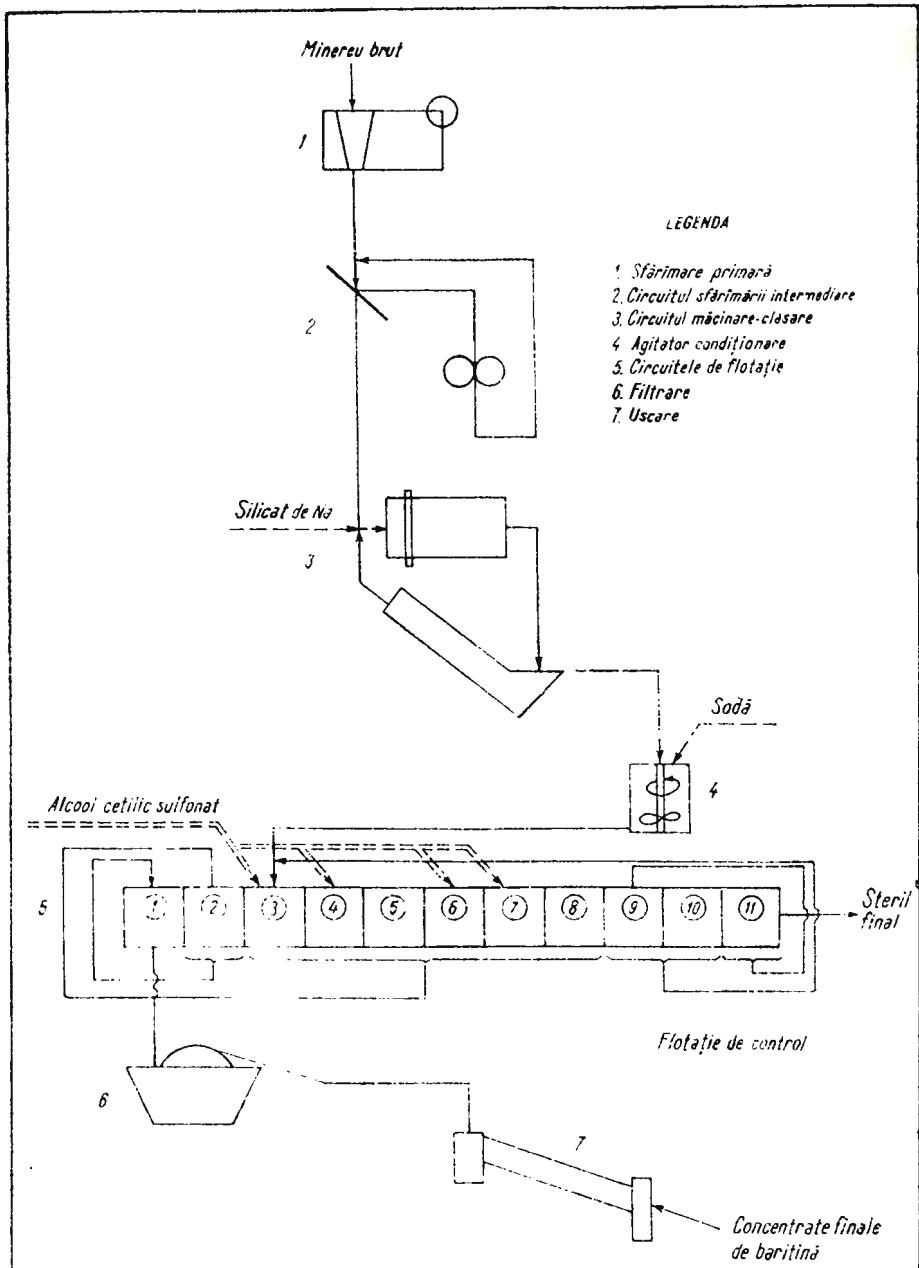


Fig. 5. — Schema tehnologică propusă.

Schéma technologique proposée.

1, broyage premier; 2, circuit du broyage intermédiaire; 3, circuit moutre-classement; 4, agitateur conditionnement; 5, circuits de flottation; 6, filtration; 7, séchage.

logici superiori, dar în același timp trebuie să satisfacă condițiile de finețe impuse și necesare noroaielor de foraj. Silicatul de sodiu, adăugat la reflotare, se pare că are influență în ceea ce privește calitatea concentratelor de baritină. Noi nu am reușit să observăm diferențe sensibile, la consumuri de silicat cuprinse între 250—500 g/t. La reflotare am adăugat 100 g/t de alcool eetilic sulfonat.

#### **Concluzii asupra încercărilor de preparare și fluxul tehnologic propus.**

Pentru determinarea posibilităților de valorificare a gnaiselor baritizate de la Ostra, s-au efectuat cercetări de preparare asupra unei probe din zonele (orizonturile gal. II și IV), în care s-au calculat rezerve de gnaise baritizate. Proba care a stat la baza studiului, a avut un conținut de cca 30% BaO (echivalent cu cca 45% baritină).

Obiectivul principal urmărit prin încercările de preparare a fost obținerea concentratelor de baritină care să îndeplinească condițiile de calitate impuse de către industriile consumatoare<sup>1)</sup>, cu alte cuvinte să stabilească dacă aceste gnaise prezintă interes economic și pot fi incluse la rezervele de bilanț. S-au executat cercetări de preparare folosind ca metodă de concentrare flotația, în mai multe variante de flux, care au dus la următoarele concluzii :

Prin flotație primară se pot obține concentrate cu conținut de 87...89% baritină, corespunzînd unor extracții în greutate de 40...42% și de baritină în aceste concentrate, de cca 75...80%; în plus rezultă un produs intermediar cu cca 70% baritină corespunzînd unor extracții în greutate de 5,5...7,5% de baritină în aceste concentrate de 8...10%. Sterilele finale mai conțin 4,0—7,0% BaO.

Prin reflotarea produselor primare se obțin concentrate cu 92...94% baritină corespunzînd unor extracții în greutate de 32..35% și de baritină de cca 68...70%. De asemenea se obține un produs intermediar cu cca 60...65% baritină corespunzînd unei extracții în greutate de cca 16...30% și a unei recuperări de cca 18...20%.

Într-un flux continuu se apreciază că din produsele intermediare se recuperează însă 30...50%. În acest fel putem conta pe o recuperare totală în baritină de cca 75%. Majoritatea încercărilor au fost executate cu minereu măcinat la —0,25 mm.

Rezultatele încercărilor precum și observațiile efectuate în timpul diverselor procese de preparare au condus în final la propunerea unei scheme tehnologice arătate în fig. 5. Conform schemei după măcinarea și clasarea minereului la —0,25 mm, operație la care se adaugă și silicatul

<sup>1)</sup> Anonime. Mines et Metallurgie, Nov. 1961, pag. 836—838.

de Na, tulbureala este condusă la un bazin de condiționare unde se adaugă soda și silicatul de Na pînă la pH: 7...7,5. Apoi tulbureala intră în circuitul primar de flotație unde prin refloatare se obține concentratul final ce este desecat, uscat, etc.

În concluzie: cercetările au arătat că prin operații de preparare, plecînd de la un minereu cu cca 45% baritină, nevalorificabil direct, se poate recupera cel puțin 75% din baritină într-un concentrat cu 92...94% baritină. Ca urmare se poate considera că această porțiune din zăcămînt prezintă interes economic și rezervele pot fi incluse în bilanț.

---

## RECHERCHES SUR LES POSSIBILITÉS DE METTRE EN VALEUR LES GNEISS À BARYTINE D'OSTRA

PAR  
CR. MUŞTEANU

(Résumé)

---

On a étudié en 1963 des problèmes de préparation sur un échantillon prélevé dans les zones où l'on avait calculé des réserves de gneiss barytés.

Le gneiss comporte un certain intérêt, au cas d'une éventuelle mise en valeur, à cause de sa teneur en barytine (environ 45% BaSO<sub>4</sub>). Par l'application de la flottation directe avec une ou deux reflottations on a obtenu un concentré contenant plus de 92...94% BaSO<sub>4</sub> et des récupérations de plus de 75% ce qui correspondrait à une extraction pesant environ 30...35%. Les derniers stériles contiennent encore 4...7% BaO. Les résultats obtenus ont montré que les gneiss barytisés appartenant à la zone du gisement d'Ostra présentent intérêt économique.



CERCETĂRI PRIVIND POSIBILITĂȚILE  
DE VALORIZARE A MINEREULUI DE SULFURI  
COMPLEXE DIN ZĂCĂMÎNTUL DE LA POJORÎTA

DE

ANGELA OPRESCU, MARIA NĂSTASE

**Abstract**

A Study of the Preparation Possibilities of the Complex Ore from Pojorita. The researches were carried out on a fine associated complex ore sample containing 37.2% S, 2.31% Zn, 0.73% Pb and 0.22% Cu. The preparation attempts have shown that it is possible to obtain collective concentrates with a mean content of 31% Zn, sterile with 0.41% Zn, the Zn extraction being 83%, and the weight of the extraction being 6.2% by direct collective flotation with aerofloat. Taking into account the different macroscopic aspects of mineralization types with different contents of Zn, Pb, Cu, which suggests the possibility of a rereduce trial during the floatation, the material quantity to be crushed and floated may be reduced. So it is sufficient to float a material with 4-5% Zn and 1.2-1.4% Pb instead of 2.3% Zn and 0.7% Pb.

Pentru stabilirea posibilităților de valorificare a zăcămîntului de sulfuri complexe de la Pojorîta, s-au efectuat cercetări de preparare asupra unei probe din acest zăcămînt.

Proba tehnologică primită pentru studiu, a fost colectată din galeria V-a și puțurile nr. 1, 2 și 3. Ea este constituită în mod predominant din minereu compact în care se deosebesc următoarele tipuri de mineralizare: mineralizarea cu pirită (pirită compactă cu granulație mare și sist sericitos impregnat cu pirită), mineralizarea cu pirită cu granulație fină însotită de blendă, galenă și calcopirită și mineralizarea cu pirotină.

Mineralizarea a avut loc cu predominarea piritei sau a pirotinei. Blendă, galena și calcopirită apar ca minerale accesori, mărunt cristalizate, cu dimensiuni medii de 0,03-0,06 mm, în sorturile de pirită cu granulație fină sau de pirotină și lipsesc în sortul de pirită compactă.



Mineralele de gangă sunt reprezentate prin cuarț, carbonat, clorit și muscovit, cuarțul fiind prezent în toate tipurile de mineralizare, iar carbonatul apare mai frecvent în mineralizația cu pirotină.

Asociația sulfurilor între ele, precum și cu mineralele de gangă, este destul de avansată.

Aspectul macroscopic net diferit al sorturilor diferențiate mineralogic și conținuturile diferite de zinc ale acestor sorturi, ne-au făcut să ne gîndim la faptul că însăși probele colectate din galeria V și puțurile 1, 2 și 3, au caractere net diferite. În parte, am verificat acest lucru, cercetând buletinele de analiză ale probelor chimice colectate din galeria V. Majoritatea analizelor arată lipsa elementelor de Pb și Zn, sau foarte rar conținuturi de 0,1 -- 0,2 %. Rezultă de aici că introducerea în proba generală a probei din galeria V, a dus la diluarea inutilă a conținutului de zinc.

De asemenea, cu caracter informativ, am ales manual din proba generală, cîte o mică probă din fiecare sort mineralogic, pe care le-am analizat pentru Zn, Pb, Cu, S. Rezultatele analizelor sunt date mai jos :

	Zn %	Pb %	Cu %	S %
Pirită compactă cu granulație mare	0,06	lipsă	0,07	37,96
Şist sericitos impregnat cu pirită	0,13	lipsă	0,12	32,30
Pirită cu granulație fină, însoțită de blegădă, galenă și calcopirită	3,29	urme	0,47	43,01
Mineralizare cu pirotină	5,45	2,12	0,36	29,80

Acste rezultate confirmă observația făcută mai înainte.

Analiza chimică elementară a probei medii de minereu de la Pojorîta, pe care s-au efectuat cercetările de preparare, indică următoarele conținuturi :

	%		%
Zn	2,31	MnO	0,43
Pb	0,73	CaO	0,49
Cu	0,22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60
Fe	35,89	SiO <sub>2</sub>	18,70
S	37,82		
TiO <sub>2</sub>	urme		

Compoziția mineralogică aproximativă, apreciată pe baza analizei chimice elementare și a datelor mineralogice, este următoarea :

	%		%
Blenda	≈ 3,5	Pirotina	≈ 15
Galena	≈ 0,9	Cuarț	≈ 16 - 18
Calcopirita	≈ 0,6	Calcit	≈ 1 - 2
Pirita	≈ 56,9	Alte minerale (muscovit, clorit, etc.)	≈ 4 - 6



Din analizele chimico-mineralogice rezultă că minereul prezintă interes economic pentru zinc și sulf. Conținuturile de plumb și cupru sunt foarte mici.

Pe baza caracteristicilor chimico-mineralogice a minereului, care arată că proba primită pentru cercetare este reprezentată printr-un mineriu complex (pirită și pirotină, cu blendă și foarte puțină galenă și calco-pirită) fin asociat, încercările de preparare ce s-au executat au avut ca linie principală de cercetare flotația colectivă Zn-Pb cu depresarea piritei. Prezența piritei și pirotinei în cantități mari, modul de asociere al mineralelor utile între ele și cu ganga, dau de la început indicații că prepararea minereului în vederea obținerii unui concentrat zincos separat de pirită, este foarte dificilă, iar conținutul scăzut de plumb nu face posibilă obținerea lui într-un concentrat separat.

Pentru a determina condițiile în care flotează minereul complex de la Pojorita și rezultatele care se pot obține, s-au executat : încercări de flotație colectivă cu xantați superiori, la care s-a urmărit varierea pH-ului, varierea consumului specific de depresant pentru pirită, de activant pentru blendă, de colector, de spumant, finețea de măcinare și încercări de flotație primară și de reflotare cu aerofloați.

#### INCERCĂRI DE FLOTATIE CU XANTATI SUPERIORI

Încercările de flotație cu xantați superiori s-au executat pe minereu măcinat la  $-0,06$  mm și la o finețe mai avansată, cu sau fără cianură, dată în scopul depresării piritei și pirotinei.

La încercările informative de flotație colectivă cu xantați superiori și cianură, s-au obținut concentrații cu conținut de zinc de cca  $5-8,3\%$ , extracție în greutate de ordinul  $46-23\%$ , care conduc la o extracție de zinc de cca  $96-80\%$  iar sterilele separate au un conținut de  $0,13-0,60\%$  Zn. Aceste încercări n-au condus la rezultate complet satisfăcătoare, în special în ceeace privește conținutul concentratului de zinc, datorită imposibilității depresării cantității mari de pirită și pirotină, întrucât consumurile mari de var și cianură afectează și depresarea celorlalte sulfuri metalice și în special a blendei.

Încercările de flotație colectivă cu xantați superiori, fără cianură, s-au executat pe minereu măcinat la  $-0,06$  mm și au urmărit : varierea pH-ului, varierea consumului specific de depresant pentru pirită și pirotină (var), de activant pentru blendă (sulfat de cupru, azotat de plumb), de colector (izoamylxantat de potasiu), de spumant (phosocresol). Condi-



țiile de lucru și rezultatele obținute ca valori medii la aceste serii de încercări, sunt cuprinse în tabelele 1, 2, 3.

Din analiza rezultatelor obținute la încercările de flotație colectivă cu xantați superiori, se desprind următoarele observații și concluzii :

Pentru variații apreciabile ale consumului specific de var (tabelul 1), de la 4000 gr/t la 8000 gr/t, pH-ul a variat într-un domeniu foarte restrins și anume de la 9—10 la 10—11. În ceeaace privește influența variației pH-ului asupra flotației zineului, se constată că la creșterea pH-ului de la 9—10 la 10 (corespunzător unui consum de var de 4000—5000 gr/t), crește atât conținutul de zinc al concentratului de la 3,90% la 9,40% zinc, cît și extracția de zinc de la 31,60% la 80,90%, în același timp conținutul sterilelor scăzind de la 2% Zn la 0,58% Zn. Pentru creșterea pH-ului de la 10 la 11 (creșterea consumului de var de la 5000 la 8000 gr/t) conținutul de zinc al sterilelor începe din nou să crească, ajungînd la 1,17% Zn, probabil datorită faptului că la consumuri ridicate de var date în scopul depresării piritei, apare tendința de depresare a blendei. În același timp se constată că deși consumul de var este foarte ridicat (8000 gr/t), depresarea piritei se face imperfect, aceasta invadînd concentratul de zinc care nu conține decît maximum 9% Zn.

S-a apreciat că optim  $pH = 10$ , pentru care corespunde consumul de var de 5000 gr/t, în care caz se obțin concentrate cu 9,40% Zn, reprezentînd ca extracție în greutate 20,60% și o recuperare de zinc de 80,90%, iar sterilele au un conținut de zinc de 0,58%.

Creșterea consumului specific de sulfat de cupru (tabelul 2) de la 1400 gr/t la 2000 gr/t dat într-o singură etapă în celula de flotație, influențează în mod pregnant recuperarea de zinc și într-o măsură mai redusă calitatea concentratului. Astfel, în timp ce conținutul concentratului crește numai cu circa 1% de la 6,5% Zn la 7,7% Zn, recuperarea crește sensibil de la 48,6% la 82,6%. La încercările cu sulfat de cupru dat în două etape, atât în moară cît și în celula de flotație, în vederea măririi timpului de condiționare, s-au obținut concentratice de zinc ceea mai bune, conținutul lor crescînd de la 7,7% la 9,4% Zn. S-a considerat că optim un consum de 1400 gr/t sulfat de cupru (1000 gr în moară + 400 gr în celulă), obținîndu-se în acest caz concentratice cu un conținut de 9,40% Zn. Menționăm că încercările de activare a blendei pe baza ionului Pb, adăugîndu-se în acest caz în moară, pe lîngă cantitatea optimă de sulfat de cupru și azotat de plumb în cantitate de 800—1000 gr/t, au condus la rezultate absolut comparabile cu cele obținute la activarea numai cu sulfat de cupru (1400 gr/t).

TABELUL 1  
Variația consumului de var

Măci-nare, mm Dilu-tie, L/S pH	Reactivi	Con-sum speci-fic g/t	Timp, min.		Extracție în greutate		Conținut de zinc		Extracție de metal	
			Acț.	Flot.	Produse	v, %	v <sub>cum</sub> %	c, %	c <sub>med</sub> %	m %
-0,06 3/l 9-10	Moară :									
		Silicat de sodiu	500	35	C <sub>1</sub>	2,25	2,25	2,90	2,90	2,75
		Var	2 000	35	C <sub>2</sub>	17,06	19,31	4,01	3,88	28,85
		Sulfat de cupru	1 000	35	B	80,69	100,00	2,01	2,37	31,60
		Izoamylxanthat K	50	35	A	100,00		2,37		68,40
	Celulă :									
		Var	2 000	10						
		Sulfat de cupru	1 000	1						
		Phosocresol	90	3						
-0,06 3/l 9-10	Moară :									
		Silicat de sodiu	500	35	C <sub>1</sub>	10,23	10,23	6,34	6,34	26,58
		Var	3 000	35	C <sub>2</sub>	7,80	18,03	6,90	6,58	22,05
		Izoamylxanthat K	50	35	B	81,97	100,00	1,53	2,44	49,63
		Celulă :								
		Var	1 500	11	A	100,00		2,44		
		Sulfat de cupru	1 400	4						
		Phosocresol	90	3						
-0,06 3/l 10	Moară :									
		Silicat de sodiu	500	35	C <sub>1</sub>	13,11	13,11	10,64	10,64	58,12
		Var	4 000	35	C <sub>2</sub>	7,52	20,63	7,26	9,40	80,86
		Sulfat de cupru	1 000	35	B	79,37	100,00	0,58	2,40	19,14
		Izoamylxanthat K	50	35	A	100,00		2,40		100,0
	Celulă :									
		Var	1 000	5						
		Sulfat de cupru	400	3						
		Phosocresol	90	3						
-0,06 3/l 10-11	Moară :									
		Silicat de sodiu	500	35	C <sub>1</sub>	13,04	13,04			
		Var	5 000	35	C <sub>2</sub>	6,24	19,28			
		Sulfat de cupru	1 000	35	B	80,72	100,00	1,08		
		Izoamylxanthat K	50	35	A	100,0				
	Celulă :									
		Var	2 000	10						
		Sulfat de cupru	400	3						
		Phosocresol	90	3						



Tabelul 1 (continuare)

Măci-nare, mm Dilu-tie, L/SpH	Reactivi		Timp, min.	Produc-e	Extrac-tie in greu-late		Con-tinut de zinc		Extrac-tie de metal	
	Denumirea	Con-sum specifi-c g/t			Act.	Flot.	v, %	v <sub>cum</sub> %	c, %	c <sub>med</sub> %
- 0,06 3/l 10 - 11	Moară :									
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>		15,88	15,88		
	Var	6 000	35	36	C <sub>2</sub>		5,92	21,80		
	Sulfat de cupru	1 000	35		B		78,20	100,00	1,17	
	Izoamylxanthat K	50	35		A		100,00			
	Celulă :									
	Var	2 000	10							
	Sulfat de cupru	400	3							
	Phosocresol	90	3							

TABELUL 2

## Variația consumului de sulfat de cupru

Măci-nare, mm Dilu-tie, L/SpH	Reactivi		Timp min.	Produc-e	Extrac-tie in greutate		Con-tinut de zinc		Extrac-tie de metal	
	Denumirea	Con-sum specifi-c g/t			Act.	Flot.	v, %	v <sub>cum</sub> , %	c, %	c <sub>med</sub> %
- 0,06 3/l 9 - 10	Moară :									
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>		10,23	10,23	6,34	6,34
	Var	3 000	35	36	C <sub>2</sub>		7,80	18,03	6,90	6,58
	Izoamylxanthat K	50	35		B		81,97	100,00	1,53	2,44
	Celulă :				A		100,00		2,44	51,37
	Var	1 500	5							100,00
	Sulfat de cupru	1 400	4							
	Phosocresol	90	3							
- 0,06 3/l 10	Moară :									
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>		18,37	18,37	7,87	7,87
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>		7,81	26,18	7,36	7,71
	Izoamylxanthat K	50	35		B		73,82	100,00	0,58	2,44
	Celulă :				A		100,00		2,44	17,47
	Var	1 000	5							100,00
	Sulfat de cupru	2 000	4							
	Phosocresol	90	3							



Tabelul 2 (continuare)

Măci- nare, mm Dilu- tie L/SpH	Reactivi		Timp, min.		Extractie in greutate		Conținut de zinc		Extractie de metal		
	Denumirea	Con- sum specifi- c g/t	Act.	Flot.	Producse	v, %	v <sub>cum</sub> , %	c, %	c <sub>med</sub> , %	m, %	m <sub>cum</sub> , %
-0,06 3/l 10	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	13,11	13,11	10,64	10,64	58,12	58,12
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	7,52	20,63	7,26	9,40	22,74	80,86
	Sulfat de cupru	1 000	35		B	79,37	100,00	0,58	2,40	19,14	100,00
	Izoamylxanthat K	50	35		A	100,00		2,40		100,00	
	Celulă :										
	Var	1 000	5								
	Sulfat de cupru	400	3								
-0,06 3/l 9--10	Phosocresol	90	3								
	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	2,25	2,25	2,90	2,90	2,75	2,75
	Var	2 000	35	36	C <sub>2</sub>	17,06	19,31	4,01	3,88	28,85	31,60
	Sulfat de cupru	1 000	35		B	80,69	100,00	2,01	2,37	68,40	100,00
	Izoamylxanthat K	50	35		A	100,00		2,37		100,00	
	Celulă :										
	Var	2 000	5								
-0,06 3/l 9--10	Sulfat de cupru	1 000	1								
	Phosocresol	90	3								

Mărirea cantității de colector (tabelul 3) de la 0 la 50 gr/t are influență favorabilă asupra conținutului și recuperării de zinc în concentrat. Fără adaos de colector, pierderile de zinc în sterile sunt foarte mari (cca 70%), conținutul acestora fiind asemănător cu al minereului original — 2% Zn — iar concentratele obținute au conținut foarte scăzut de cca 4% Zn. La creșterea cantității de izoamylxantat de potasiu de la 25 la 50 gr/t, conținutul de zinc al concentratului crește de la 6,8% la 9,4%, iar recuperarea de zinc de la 44% la 81%. Pentru același consum de colector



TABELUL 3  
Variația consumului de izoamylxanthat de potasiu

Măci-nare, mm Dilu-tie L/SpH	Reactivi	Con-sum speci-fic g/t	Timp, min.			Extracție în greutate		Conținut de zinc		Extracție de zinc	
			Act.	Flot.	Produc-te	v, %	v <sub>cum</sub> , %	c, %	c <sub>med</sub> , %	m, %	m <sub>cum</sub> , %
-0,06 3/l 10	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	12,08	12,08	3,73	3,73	19,02	19,02
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	6,06	18,14	4,38	3,95	11,20	30,22
	Sulfat de cupru	1000	35		B	81,86	100,00	2,02	2,37	69,78	100,00
	Celulă :				A	100,00		2,37		100,00	
	Var	1 000	5								
	Sulfat de cupru	400	3								
	Phosocresol	90	3								
-0,06 3/l 10	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	10,06	10,06	6,15	6,15	27,05	27,05
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	4,71	14,77	7,65	6,83	17,06	44,11
	Sulfat de cupru	1 000	35		B	85,23	100,00	1,50	2,28	55,89	100,00
	Izoamylxanthat K	25	35		A	100,00		2,28		100,00	
	Celulă :										
	Var	1 000	5								
	Sulfat de cupru	400	3								
	Phosocresol	90	3								
-0,06 3/l 10	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	14,45	14,45	8,24	8,24	49,16	49,16
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	6,83	21,18	7,09	7,91	19,99	69,15
	Sulfat de cupru	1 000	35		B	78,72	100,00	0,95	2,42	30,85	100,00
	Izoamylxanthat K	25	35		A	100,00		2,42		100,00	
	Celulă :										
	Var	1 000	5								
	Sulfat de cupru	400	3								
	Phosocresol	90	3								
-0,06 3/l 10	Moară :										
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	13,11	13,11	10,64	10,68	58,12	58,12
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	7,52	20,63	7,26	9,40	22,74	80,86
	Sulfat de cupru	1 000	35		B	79,37	100,00	0,58	2,40	19,14	100,00
	Izoamylxanthat K	50	35		A	100,00		2,40		100,00	
	Celulă :										
	Var	1 000	5								
	Sulfat de cupru	400	3								
	Phosocresol	90	3								

Tabelul 3 (continuare)

Măci-nare mm Diluție L/S pH	Reactivi		Timp. min.	Produse	Extracție în grădinață		Continut de zinc		Extracție de zinc			
	Denumirea	Con-su-m spe-cific g/t			Aj.	Flo.	v, %	v <sub>cum</sub> , %	c, %	c <sub>m,d.</sub> %		
					Aj.	Flo.	v, %	v <sub>cum</sub> , %	c, %	c <sub>m,d.</sub> %		
-0,06 3/l 10	Moară : Silicat de sodiu Var Sulfat de cupru Celulă : Var Sulfat de cupru Phosocresol Izoamylxanthat K	500 4 000 1 000 1 000 5 	35 35 35 5 3 3 3 5	13 36 B A    	C <sub>1</sub>	24,14	24,14	6,64	6,64	69,69		
					C <sub>2</sub>	7,50	31,64	1,82	5,50	5,92		
					B	68,36	100,00	0,82	2,30	24,39		
					A	100,00		2,30		100,0		

de 50 gr/t, în cazul cînd acesta este dat în celula de flotație, recuperarea de zinc seade de la 81% la 75%, iar extracția de concentrat v crește de la 20% la eea 32%, în acest caz colectorul acționînd în primul rînd asupra piritei care vine în concentratul zincos. Rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru un consum de 50 gr/t izoamylxantat de potasiu dat în moară, indicii realizării în acest caz fiind : conținutul de zinc al concentratului 9,40%, extracția de metal 81%, conținutul sterilelor 0,58% Zn. Încercările de flotație cu thiocarbanilidă executate în scopul îmbunătățirii calității concentratului de zinc, au arătat că indicii tehnologici obținuți pe această cale sînt inferiori celor obținuți la flotația cu xantați superiori, atît din punct de vedere al calității concentratului — 6,70% Zn — cît și al recuperării de zinc — eea 62%.

Variația consumului de phosocresol de la 45 la 90 gr/t influențează puțin puritatea concentratului, conținutul de zinc crescînd de la 8,7% la 9,4%, în timp ce recuperarea de substanță utilă crește apreciabil de la 51% la 81%, iar conținutul sterilelor scade de la 1,37% Zn la 0,58% Zn. S-a considerat ca optim consumul de phosocresol de 90 gr/t.

Prin urmare, rezultatele încercărilor de flotație colectivă Zn-Pb cu xantați superiori, nu sînt favorabile în special în ceeace privește calitatea concentratului care n-a depășit 9,40% Zn, datorită pe de o parte dificultăților legate de depresarea piritei, cît și faptului că xantații nu sînt colectorii cei mai indicați și eficienți în cazul minereurilor complexe de Zn, Pb, Cu, în prezența piritei.



## ÎNCERCĂRI DE FLOTATIE COLECTIVĂ CU AEROFLOATI

*Încercări de flotație primară.* S-au executat : încercări de flotație cu varierea cantității și felului de aerofloat, cu scopul de a stabili colectorul adecvat pentru flotația minereului de la Pojorita, încercări cu mărirea cantităților de colector și activant cu darea lor în mai multe etape în celula de flotație și încercări cu prelungirea timpului de flotație pentru realizarea unei îmbunătățiri a calității concentratului și a recuperării prin micșorarea pierderilor de zinc în steril.

În încercări au fost experimentați următorii colectori : aerofloat 404, aerofloat 208 și aerofloat 25, care au fost date fie în moară, fie în celula de flotație, fie atât în moară cât și în celulă. Rezultatele, condițiile de lucru și consumurile de reactivi pentru aceste încercări, sunt cuprinse în tabelele 4 și 5.

Din examinarea datelor obținute la aceste încercări, rezultă următoarele observații :

Mărirea cantității de aerofloat 404 de la 40 gr/t la 60 gr/t, are influență favorabilă asupra flotației zincului atât din punct de vedere al conținutului concentratului care crește de la 11 % la 14 % Zn, cât și al recuperării de zinc, aceasta crescind de la 61 % la 86 %, în timp ce conținutul sterilelor scade de la 0,89 % Zn la 0,39 % Zn. O creștere mai mare a cantității de colector de la 80 la 160 gr/t, conduce la măririce extracției de metal de la 86 la 96 %, în schimb scade puritatea concentratului de la 12 % la 4,50 % Zn. Ca și în cazul xantașilor, pentru același consum de aerofloat dat în celulă, se obțin extracții de concentrat mai mari și concentrate cu conținut mai redus de zinc, față de situația cînd se dă colectorul în moară (de ex. pentru 40 gr/t aerofloat dat în celula de flotație, extracția în greutate este 17 %, conținutul concentratului 10,90 % Zn, iar pentru 40 gr/t aerofloat dat în moară, extracția în greutate obținută este cca 9 %, iar conținutul concentratului 13,50 % Zn). Comparat cu izoamylxantatul de potasiu, aerofloatul 404 arată o putere colectoare mai mare, obținîndu-se rezultate superioare, recuperarea fiind pentru condițiile optime cu cca 5 % mai mare. În același timp și selectivitatea este mult mai mare, conținutul concentratului crescind cu cca 5 % (14 % Zn pentru aerofloat 404, față de 9,40 % Zn pentru izoamylxantat de potasiu). Rezultatele mai bune au fost obținute pentru un consum de 60 gr/t aerofloat 404 dat în moară și anume : concentrate cu cca 14 % Zn, extracția de zinc 86 %, extracția în greutate 14,50 % și sterile cu un conținut de 0,39 % Zn. Încercările comparative de flotație cu aerofloat 208 și 25 au arătat că pentru același consum specific de colector, aerofloatul 25 pare a fi foarte apropiat din punct de vedere al eficienței de aerofloatul 404, obținîndu-se indici



TABELUL 4

Variația consumului de aerofloat 404

Măci-nare mm Dilu-tie L/SpH	Reactivi Denumirea	Con-su-mu-s specif g/t	Timp min.	Produc-te	Extrac-ție în greutate		Con-tinut de zinc		Extrac-ție de zinc			
					Ac-tiv	Flo-ta	v. %	v <sub>cum</sub> . %	c %	c <sub>med</sub> . %	m %	m <sub>cum</sub> . %
- 0,06 3/l 10	Moară :											
		Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	4,61	4,61	15,27	15,27	33,90	33,90
		Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	4,76	9,37	11,89	13,55	27,26	61,16
		Sulfat de cupru	1 000	35		B	90,63	100,00	0,89	2,08	38,84	100,00
		Aerofloat 404	40	35		A	100,00		2,08		100,00	
	Celulă :											
		Var	1 000	5								
		Sulfat de cupru	400	3								
- 0,06 3/l 10	Moară :											
		Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	11,93	11,93	12,03	12,03	61,12	61,12
		Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	5,10	17,03	8,30	10,91	19,03	79,15
		Sulfat de cupru	1 000	35		B	82,97	100,00	0,59	2,35	20,85	100,00
		Aerofloat 404	40	5		A	100,00		2,35		100,00	
	Celulă :											
		Var	1 000	5								
		Sulfat de cupru	100	3								
		Aerofloat 404	40	5								
- 0,06 3/l 10	Moară :											
		Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	7,73	7,73	21,09	21,09	69,37	69,37
		Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	6,82	14,55	5,72	13,88	16,60	85,97
		Sulfat de cupru	1 000	35		A	85,45	100,00	0,39	2,35	14,03	100,00
		Aerofloat 404	60	35		B	190,90		2,35		100,00	
	Celulă :											
		Var	1 000	5								
		Sulfat de cupru	400	3								
- 0,06 3/l 10	Moară :											
		Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	10,80	10,80	15,69	15,69	70,19	70,19
		Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	6,24	17,04	6,08	12,11	15,72	85,91
		Sulfat de cupru	1 000	35		B	82,96	100,00	0,41	2,41	14,09	100,00
		Aerofloat 404	80	35		A	100,00		2,41		100,00	
	Celulă :											
		Var	1 000	5								
		Sulfat de cupru	400	3								



Tabelul 4 (continuare)

Măci-nare, mm Dilu- ței Li/S pH	Reactivi Denumirea	Con-sun- specifi- că/t	Timp min.		Extracție în greutate		Conținut de zinc		Extracție de zinc		
			Act.	Flot.	Producție	v, %	v <sub>cum.</sub> %	c, %	c <sub>med</sub> %	m, %	m <sub>cum.</sub> %
– 0,06 3/l 10	Moară : Silicat de sodiu Var Sulfat de cupru Aerofloat 404 Celulă : Var	500	35	13	C <sub>1</sub>	15,18	15,18	10,90	10,90	78,40	78,40
		4 000	35	36	C <sub>2</sub>	10,69	25,87	2,62	7,47	13,20	81,60
		1 000	35		B	74,13	100,00	0,24	2,11	8,40	100,00
		120	35		A	100,00		2,11		100,00	
		1 000	5								
		400	3								
– 0,06 3/l 10	Moară : Silicat de sodiu Var Sulfat de cupru Celulă : Var	500	35	13	C <sub>1</sub>	38,12	38,12	5,05	5,05	81,08	81,08
		4 000	35	36	C <sub>2</sub>	9,46	47,58	2,48	4,54	9,88	90,96
		1 000	35		B	52,42	100,0	0,41	2,37	9,04	100,00
		1 000	5		A	100,00		2,37		100,00	
		400	3								
		120	5								
– 0,06 3/l 10	Moară : Silicat de sodiu Var Sulfat de cupru Aerofloat 404 Celulă : Var	500	35	13	C <sub>1</sub>	38,30	38,30	5,69	5,69	89,16	89,16
		4 000	35	36	C <sub>2</sub>	11,81	50,11	1,40	4,67	6,76	95,92
		1 000	35		B	49,89	100,00	0,20	2,44	4,08	100,00
		120	35		A	100,00		2,44		100,00	
		1 000	5								
		400	3								
		40	5								

tehnologiei de același ordin de mărime, însă aerofloatul 208 pare a fi cel mai impropriu flotației blendei; extractiile de zinc realizate fiind cu circa 20% mai mici decât în cazul aerofloatului 404.

Încercările cu prelungirea timpului de flotație și mărirarea cantităților de colector și activant cu darca lor în mai multe etape în celula de flotație, au arătat posibilitatea obținerii pe aceste căi, a unor indici superiori atât din punct de vedere al conținutului de zinc în concentrat cît și al extractiei de metal. În general la aceste încercări s-au obținut concentrate cu conținut



TABELUL 5

*Incercări cu prelungirea timpului de flotajie și darea reactivului în celulă pe etape*

Măci-nare, mn Dilu-tie, L/S pH	Reactivi		Timp min.	Produse	Extracție în greutate		Conținut de zinc		Extracție de metal	
	Denumirea	Con-sum specif. g/t			Acț.	Flot.	v, %	v <sub>cum</sub> %	c, %	med. %
- 0,06 3/l 10	Moară :	500	35	C <sub>1</sub>	9,16	9,16	21,22	21,22	81,67	81,67
	Silicat de sodiu	4 000	35	C <sub>2</sub>	5,73	14,89	3,83	14,52	9,22	90,89
	Var	1 000	35	C <sub>3</sub>	11,21	26,10	1,04	8,73	4,89	95,78
	Sulfat de cupru	60	35	B	73,90	100,00	0,14	2,38	4,22	100,00
	Aerofloat 404						2,38		100,00	
	Celulă :									
	Sulfat de cupru	2 000	8							
	Var	2 000	10							
	Aerofloat 404	40	5							
- 0,06 3/l 10	Moară :	500	35	C <sub>1</sub>	11,15	11,15	16,28	16,28	80,67	80,67
	Silicat de sodiu	4 000	35	C <sub>2</sub>	4,80	15,95	6,01	13,18	12,83	93,50
	Var	1 000	35	C <sub>3</sub>	5,32	21,27	2,29	10,46	5,42	98,92
	Sulfat de cupru	60	35	B	78,73	100,00	0,03	2,25	1,08	100,00
	Aerofloat 404						2,25		100,00	
	Celulă :									
	Var	1 600	10							
	Sulfat de cupru	3 400	6							
	Aerofloat 404	40	5							
- 0,06 3/l 10	Moară :	500	35	C <sub>1</sub>	10,69	10,69	13,19	13,19	59,26	59,26
	Silicat de sodiu	4 000	35	C <sub>2</sub>	10,56	21,25	6,94	10,08	30,81	90,07
	Var	1 000	35	C <sub>3</sub>	1,76	23,01	1,60	9,43	1,18	91,25
	Sulfat de cupru	60	35	B	76,99	100,00	0,27	2,38	8,75	100,00
	Aerofloat 404						2,38		100,00	
	Celulă :									
	Var	1 000	5							
	Sulfat de cupru	400	3							
	Celulă, după C <sub>1</sub> :									
	Var	1 000	5							
- 0,06 3/l 10	Sulfat de cupru	2 000	3							
	Aerofloat 404	40	6							



Tabelul 5 (continuare)

Măci- nare, mm Dilu- tie L/Sph	Reactivi	Con- sum specif. g/t	Timp min.		Extracție în greutate		Conținut de zinc		Extracție de metal	
			Acț.	Flot.	Producere	v, %	v <sub>cum</sub> %	c, %	c <sub>med</sub> %	m, %
	Celulă :									
	Var	1 000	5		A	100,00		2,31		100,00
	Sulfat de cupru	400	3							
	Celulă după C <sub>1</sub> :									
	Aerofloat 404	40	6							
0,06 3/1 10	Moară :									
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	9,66	9,66	18,91	18,91	83,07
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	4,00	13,66	4,81	14,78	8,75
	Sulfat de cupru	1 000	35	26	C <sub>3</sub>	2,80	16,46	1,66	12,54	2,11
	Aerofloat 404	60	35		B	83,54	100,00	0,16	2,20	6,07
	Celulă :				A	100,00		2,20		100,00
	Var	500	5							
	Sulfat de cupru	400	3							
	Celulă după C <sub>2</sub> :									
	Sulfat de cupru	1 000	3							
	Aerofloat 404	40	10							
0,06 3/1 10	Moară :									
	Silicat de sodiu	500	35	13	C <sub>1</sub>	9,43	9,43	20,69	20,69	85,59
	Var	4 000	35	36	C <sub>2</sub>	6,11	15,54	3,58	13,96	9,59
	Sulfat de cupru	1 000	35	26	C <sub>3</sub>	3,07	18,61	0,72	11,79	0,96
	Aerofloat 404	60	35		B	81,39	100,00	0,11	2,28	3,86
	Celulă :				A	100,00		2,28		100,00
	Var	500	5							
	Sulfat de cupru	400	3							
	Celulă după C <sub>2</sub> :									
	Sulfat de cupru	3 000	5							
	Aerofloat 404	40	3							

de 16—21 % Zn, extracții de metal de 81—85,5 % și sterile cu 0,03—0,11 % Zn. Prin urmare, rezultatele obținute la flotația colectivă cu aerofloată sint bune, realizându-se recuperări destul de ridicate la conținuturi satisfăcătoare ale concentratului primar. S-au apreciat ca optime rezultatele date de aerofloatul 404, avindu-se în vedere îmbogățirea mai mare realizată cu acest aerofloat.



În concluzie, în urma tuturor încercărilor, s-au determinat pentru flotația primară a minereului de la Pojorita, următoarele condiții de lucru și consumuri de reactivi :

	gr/t	
Aerofloat 404 . . . . .	100	pH . . . . . 10
Sulfat de cupru . . . . .	4 400	Măcinare . . . . . -0,06 mm
Var . . . . .	4 500	Diluție (L/S) . . . . . 3/l
Silicat de sodiu . . . . .	500	Timp total de flotație : 75 minute

În aceste condiții se obțin concentrate cu 20,70 % Zn, sterile cu 0,11 % Zn, extracția de zinc 85,60 % și extracția în greutate 9,40 %.

*Încercări de reflotare.* Încercările de reflotare în circuit deschis și în flux continuu, au avut mai mult un caracter informativ și au urmărit în ce măsură pot fi îmbunătățite rezultatele flotației primare, în sensul îmbogățirii concentratului.

La încercările de reflotare în circuit deschis, fiecare fracțiune de concentrat obținută la flotația primară în condițiile optime stabilite, a fost reflotată separat conform schișmei din fig. 1, folosind ulei de pin și var,

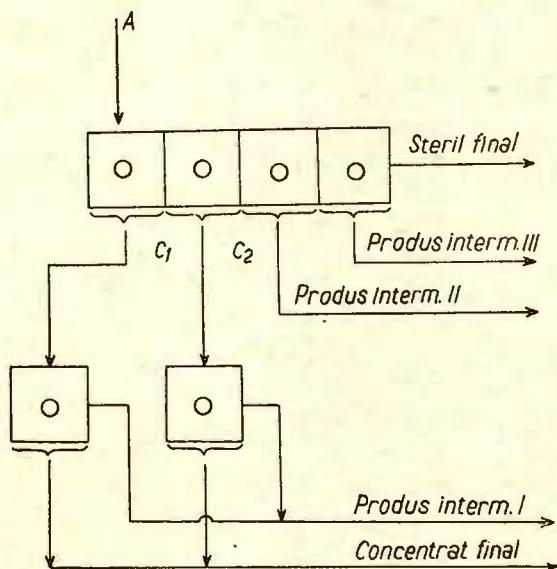


Fig. 1. — Schema încercărilor de reflotare în circuit deschis.  
Schéma des essais de reflootation en circuit ouvert.

pentru menținerea pH-ului optim (cca 10), consumurile totale fiind 40 gr/t ulei de pin și 3.300 gr/t var. Rezultatele sunt următoarele :

Produse	Extracție în greutate		Conținut de zinc $c_{Zn}$ , %	Extracție de zinc $m_{Zn}$ , %
	v, %	v <sub>cum</sub> , %		
Concentrat final	3,82	3,82	33,30	56,57
Prod. intermediar I	4,44	8,26	13,80	27,23
Prod. intermediar II	4,21	12,47	5,06	10,15
Prod. intermediar III	3,45	15,92	1,24	1,90
Steril	84,08	100,00	0,11	4,15
Alimentare	100,00		2,50	100,00

Considerîndu-se că prin retratarea produselor intermediare în flux continuu se recuperează cca 50 % din zincul conținut, extracția de metal va crește la 75 %, conținutul concentratului final fiind 33 % Zn. Pe baza rezultatelor încercărilor de reflotare în circuit deschis, s-au executat încercări de reflotare în flux continuu, după schema din fig. 2. Flotația primară s-a făcut după rețeta optimă stabilită, iar la reflotare s-a folosit numai spumant și var, consumurile specifice fiind 14 gr/t ulei de pin și 4.400 gr/t var. În aceste condiții s-au obținut concentrate finale cu un conținut mediu de 30,90 % Zn și sterile finale cu conținut mediu de 0,41 % Zn. Pentru aceste conținuturi rezultă o extracție tehnologică de zinc de 83,25 % și o extracție în greutate de 6,23 %. Concentratul conține 6,8 % Pb, 1,15 % Cu și 37 % S. Sterilele, care pot fi valorificate pentru conținutul în sulf (pirită) au 38 % S, 0,41 % Zn, 0,49 % Pb și 0,18 % Cu.

#### CONCLUZII

În concluzie, cercetările făcute în laboratorul de preparare, au urmărit să stabilească posibilitățile de recuperare din minereul de la Pojorita, a sulfurii de zinc și eventual de plumb, sub forma unor concentrate separate. Minereul, prin conținutul său de sulf (peste 37 %) ar putea fi valorificat direct, fără preparare, pentru sulf. În acest caz însă, zincul se pierde. Dificultatea preparării pe linia urmărită, este datorită atât prezenței piritei în cantitate mare și asocierii complexe și intime a compozițiilor minerali, cât și conținuturilor scăzute de Zn și Pb. Prezența piritei în cantitate mare împiedică separarea celorlalte sulfuri în bune condiții și necesită consumuri mari de reactivi depresanți.



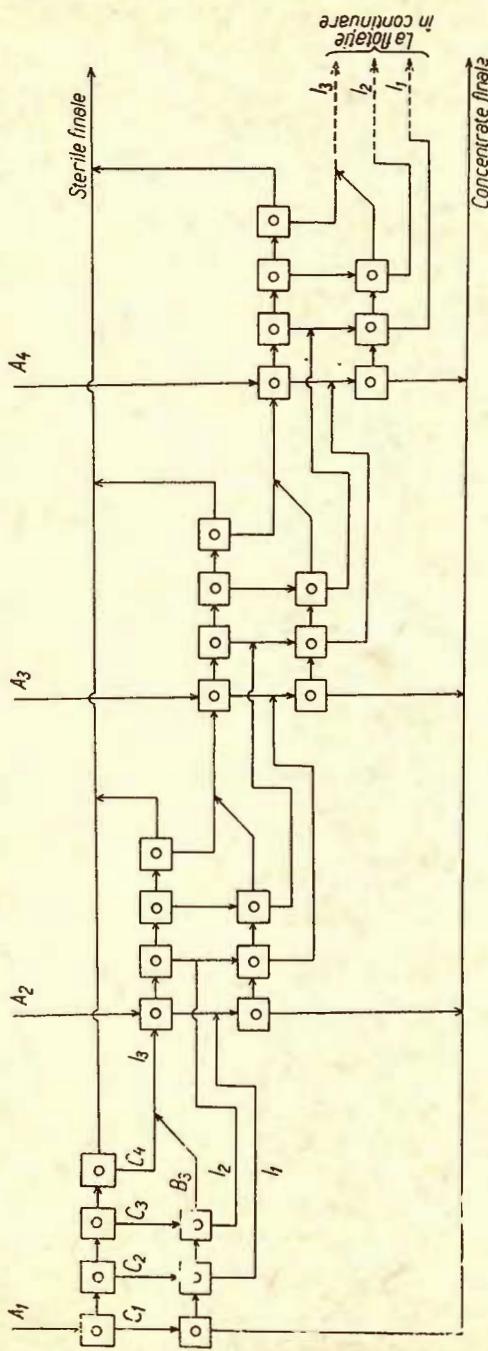


Fig. 2. — Schema încercărilor de refloatare în flux continuu.  
Schéma des essais de reflottation en flux continu.

Cu o anumită măcinare, pH și reactivi potriviti, se pot obține totuși concentrate zincoase cu cel puțin 31% Zn și 6,8% Pb. Plumbul nu se poate recupera în condiții avantajoase într-un concentrat separat. Resturile de la flotăția blendei sunt valorificabile pentru sulf, astfel că practic tot minereul extras este valorificabil.

În condițiile în care rezervele ar justifica exploatarea, va fi probabil posibil să se separe la exploatare porțiunile de zăcămînt cu minereu piritos, lipsite de zinc și plumb, astfel încît conținuturile de zinc și plumb ale minereului care ar urma să fie supus preparării, să nu mai fie diluate în mod inutil. S-ar putea realiza astfel, un conținut al minereului preparabil de cca 4% Zn și 1,2% Pb, care ar face posibilă și recuperarea separată a unui concentrat plumbos și ar îmbunătăți în orice caz aspectul economic al valorificării minereului. Trebuie observat, că și în acest caz, minereul ar fi valorificabil integral, părțile excluse de la preparare putind fi utilizate ca minereu de sulf.

## BIBLIOGRAFIE

- Eberlich G. (1961) Acțiunea combinată a colectorilor și spumanților la flotarea minereurilor sulfuroase. *Industria Minieră — Caiet selectiv*, vol. 6, nr. 9 (sept.) p. 508—511.
- Gaudin A. M. (1957) Flotation. Second edition. p. 429—460. New-York — London.
- Horace Havre (1938) Concentration des minerais par flotation. p. 295—337. Paris.
- Michell F. B. (1950) The practice of mineral dressing. p. 136—184. London.
- Mitrofanov S. I. (1959) Teoria i practica selektivnoi flotății rud. Moscova.
- Naghirneak F. I., Versinin E. A. (1958) Ukrupneno-laboratornlie ispitaniia kollektivno-selektivnoi flotății degtearskogo mestorajdenia. *Tsvet. metalli*, Moscova, U.R.S.S. 31, nr. 6 (iun.) p. 57—61.
- Polkin S. I. (1961) Prepararea minereurilor. p. 462—476 Ed. tehnică. București.
- Rey M. (1958) Flotation différentielle des minerais plomb-zinc. *Revue de l'Industrie Minérale*. Paris, France, 40, nr. 1 (ian.) p. 65—74.

## RECHERCHES SUR LES POSSIBILITÉS DE METTRE EN VALEUR LES MINERAIS DES SULFURES COMPLEXES DU GISEMENT DE POJORITA

PAR

ANGELA OPRESCU, MARIA NĂSTASE

(Résumé)

Les recherches concernant la préparation des minerais de Pojorita ont été effectuées sur un échantillon de minerai complexe, finement associé renfermant : S = 37,20% ; Zn = 2,31% ; Pb = 0,73% ; Cu = 0,22%.



Du point de vue minéralogique, on distingue dans cet échantillon plusieurs types de minéralisation, la pyrite ou la pyrrhotine dominant tous les autres. Le blende et la galène sont subordonnées et n'apparaissent que dans les types de pyrite à granulation fine et dans les minéralisations à pyrrhotine (qui constituent environ 60 % de l'échantillon) comme minéraux secondaires finement cristallisés dont la dimension moyenne est comprise entre 0,03—0,06 mm.

La pyrite compacte à granulation grossière et le schiste sériciteux imprégné de pyrite (environ 40 % de l'échantillon) ne contiennent pratiquement pas de zinc, de plomb, et de cuivre.

Les essais de préparation ont eu comme but de recherche la flottation collective Zn Pb avec dépressage de la pyrite.

Le problème principal qui se pose pour la préparation de ce minerai complexe-compact est constitué par les difficultés provoquées tant par la complexité des substances minérales contenues et sa faible teneur en éléments utiles, que par l'association très intime des composants minéraux qui exige une mouture très poussée afin de les rendre plus concentrés.

D'autre part, la teneur très élevée en soufre — 37 % — oppose quelque difficulté au dépressage d'une qualité énorme de pyrite et de pyrrhotine, étant données les quantités de chaux et de cianure qui ont une tendance de dépressoer les autres sulfures métalliques et spécialement la blende.

Les essais de flottation collective avec l'aerofloat 404 ont révélé la possibilité d'obtenir un concentré collectif de zinc + plomb, soit environ 31 % Zn et 6,8 % Pb, la récupération du zinc étant 83,25 % ; en ce qui concerne les stériles de la flottation, ils forment un matériel que l'on peut faire valoir du point de vue de soufre (ils contiennent 38 % S et 0,4 % Zn).

En même temps que les indices techniques, on a établi aussi une série de paramètres principaux du processus de préparation : réactifs nécessaires et consommation de réactifs, durées de conditionnement et de flottation, finesse de la mouture, pH etc.

Au cas où les réserves justifieraient l'exploitation du gisement, il faut tenir compte du fait que l'aspect macroscopique différent des types de minéralisation contenant diverses proportion de Zn, Pb, Cu suggère la possibilité d'un tri pendant l'exploitation même. Par ce tri on peut obtenir un mélange de sortiments riches en pyrite, dépourvus de blende et d'autres sulfures que l'on peut faire valoir directement à cause du soufre (des mottes de pyrite or et d'autre part, un mélange de sortiments de la blende et de la galène qui serait soumis à la préparation).



On pourrait exécuter aussi ce tri sur une bande de triage ; au cas où l'on ne pourrait pas le faire pendant l'exploitation cela réduirait sensiblement les dépenses de mise en valeur tout en réduisant la quantité de matériaux qui aurait du être soumise à la mouture et à la flottation et en réalisant la flottation d'un matériel contenant 4—5% Zn et 1.2—1,4% Pb au lieu de 2,3—Zn et 0,7% Pb.



**Redactor de carte: MIRCEA PAUCA**  
**Tehnoredactor și corector: L.FOTE**  
**Traduceri: N. POTOSKI, L. BRAILEANU**  
**Ilustrația: I. PETRESCU**

*Dat la cules: mai 1965. Bun de tipar: 13.IV.1966. Tiraj:  
750ex. Hărție cartografică 49 or m<sup>2</sup>. Ft. 70×100. Coli de  
tipar: 8,5 Com: nr. 2146. Pentru biblioteci indicile de  
clasificare: 643/8.*

*Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică  
„INFORMAȚIA” str. Brezoișanu nr. 23–25. București  
R.S.R.*



**Institutul Geologic al României**



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României



Institutul Geologic al României