Geología
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

Ciencia de los Minerales I

Análisis Químico de Minerales

Dr. Santiago Maza
santiagomaz@gmail.com

PPT tomado y modificado de la Dra. Patricia Larrea, Curso Ciencias de los Minerales I – Primavera 2022

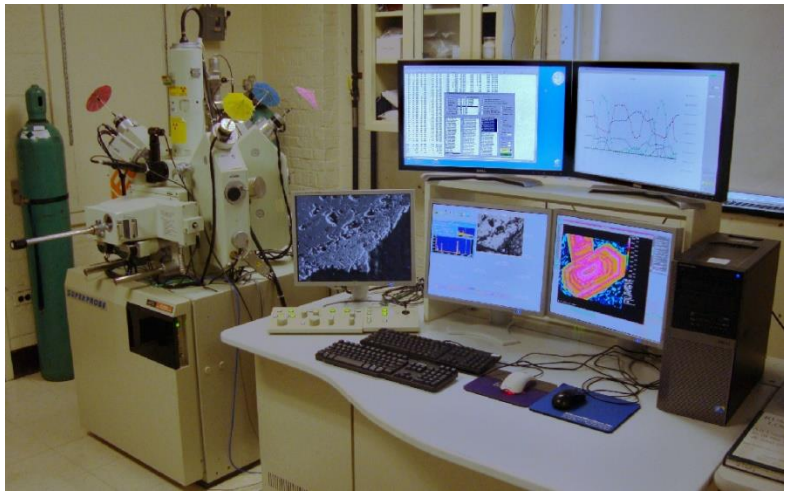
Programa del Curso

Programa de Cátedra			DESAFÍOS	
Agosto	6	Terreno profe		Cristalografía
	8	**Primera Cátedra:** Bienvenida, organización, programa y detalles del curso		
	13	Introducción a la cristalografía		
	15	Feriado		
	20	Química del Cristal		
	22	Estructura cristalina, simetría y sistemas cristalinos		
	27	Caras cristalinas y direcciones cristalográficas	Desafío I	
	29	Estructura cristalina II, coordinación, isomorfos, polimorfos,...		
Septiembre	3	Crecimiento Cristalino		Clasificación Minerales Silicatados
	5	Identificación de Minerales en muestras de mano Desafío ¿Que minerales tengo?	Desafío II	
	10	Introducción a los diagramas de fase - tipos		
	12	Continuación diagramas de fases + REV del desafío!	**Desafío III**	
	17	**SEMANA RECESO ACADÉMICO (No hay clase)**		
	19	**SEMANA RECESO ACADÉMICO (No hay clase)**		
	24	Clasificación Mineral. Introducción a los Silicatos. Nesosilicatos		
	26	Sorosilicatos y Ciclosilicatos.		
Octubre	**1**	Control 1		
	3	Inosilicatos		
	8	Filosilicatos		
	10	Tectosilicatos		
	15	Introducción a los minerales no silicatados. Introducción al Desafío IV	**Desafío IV**	Clasificación Minerales No-Silicatados
	17	Elementos nativos, sulfuros y sulfosales		
	22	Óxidos, hidróxidos y haluros		
	24	Sulfatos, carbonatos y fosfatos.		
	29	**SEMANA RECESO ACADÉMICO (No hay clase)**		
	31	**SEMANA RECESO ACADÉMICO (No hay clase)**		
Noviembre	5	Presentaciones estudiantes: Nitratos, boratos, volframatos, molibdatos, arseniatos, vanadatos	Desafío V - PRESENTACIONES	
	7	Presentaciones estudiantes: Nitratos, boratos, volframatos, molibdatos, arseniatos, vanadatos	Desafío V - PRESENTACIONES	
	11	Química mineral I		Química Mineral y Técnicas Analíticas
	12	Química mineral II		
	18	Técnicas analíticas en Mineralogía I		
	20	sin clses		
	26	Técnicas analíticas en Mineralogía II		
	28	Control 2		
Diciembre	**5**	Exámen Final		

Los Minerales son caracterizados por

ESTRUCTURA cristalina +
COMPOSICIÓN química

1. Identificación de minerales en función de su composición química.



Standard international A99		Oxydes % (poids)										
n° d'analyse		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Total
1		51,34	4,13	12,65	13,11	0,28	5,08	9,02	2,64	0,85	0,50	99,61
2		51,37	4,08	12,84	13,50	0,20	5,04	9,20	2,77	0,84	0,44	100,27
3		50,78	4,01	12,82	12,95	0,20	5,00	9,10	2,68	0,88	0,48	98,91
4		50,49	4,18	13,04	13,17	0,28	5,07	8,94	2,77	0,84	0,49	99,27
5		51,24	4,15	12,60	13,67	0,23	5,04	9,26	2,68	0,83	0,53	100,24
6		51,22	4,18	12,54	13,54	0,25	5,05	9,05	2,80	0,89	0,48	99,99
7		51,12	4,15	12,68	13,18	0,17	5,07	9,09	2,55	0,86	0,40	99,25
Cette étude	moyenne (n=7)	51,08	4,13	12,74	13,30	0,23	5,05	9,09	2,70	0,86	0,47	99,65
	écart-type	0,33	0,06	0,17	0,27	0,04	0,03	0,11	0,09	0,02	0,04	0,53
Oladottir et al. (2011) (UMR 6524 CNRS)	moyenne (n=1536)	51,00	4,17	12,65	13,20	0,20	5,01	9,14	2,69	0,86	0,46	99,35
	écart-type	0,54	0,06	0,15	0,29	0,07	0,09	0,09	0,11	0,02	0,02	
Jarosewich et al. (1979)		50,94	4,06	12,49	13,30	0,15	5,08	9,30	2,66	0,82	0,38	99,18
Thomber et al. (2002)	moyenne (n=418)	51,06	3,95	12,44	13,15	0,19	5,04	9,04	2,72	0,82	0,43	98,84
	écart-type	0,46	0,09	0,13	0,16	0,02	0,10	0,11	0,16	0,03	0,03	

Polissoir de Duruthy Paroi des vésicules	Oxydes % (poids)											
n° d'analyse	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Total	Caractéristiques faisceau
1	75,66	0,18	13,32	1,21	0,12	0,02	0,77	4,35	3,99	0,00	99,64	8 nA, 20 µm
2	74,87	0,18	13,58	1,15	0,09	0,01	0,87	4,83	3,83	0,07	99,49	4 nA, 20 µm
3	75,06	0,18	13,54	1,24	0,12	0,03	0,75	4,22	4,02	0,10	99,25	4 nA, 20 µm
4	75,10	0,15	13,45	1,12	0,10	0,05	0,76	4,44	4,01	0,00	99,18	8 nA, 20 µm
5	74,99	0,17	13,62	1,30	0,04	0,05	0,77	4,35	4,02	0,08	99,39	8 nA, 20 µm
6	74,80	0,17	13,74	0,94	0,06	0,02	0,75	3,98	4,07	0,00	98,53	4 nA, 20 µm
7	74,45	0,20	13,67	1,00	0,00	0,00	0,77	3,99	4,00	0,00	98,09	4 nA, 20 µm
8	75,50	0,17	13,25	1,31	0,07	0,04	0,76	4,22	4,02	0,01	99,35	8 nA, 20 µm
moyenne (n=8)	75,05	0,18	13,52	1,16	0,08	0,03	0,78	4,30	4,00	0,03	99,11	
écart-type	0,39	0,01	0,17	0,13	0,04	0,02	0,04	0,27	0,07	0,04	0,53	

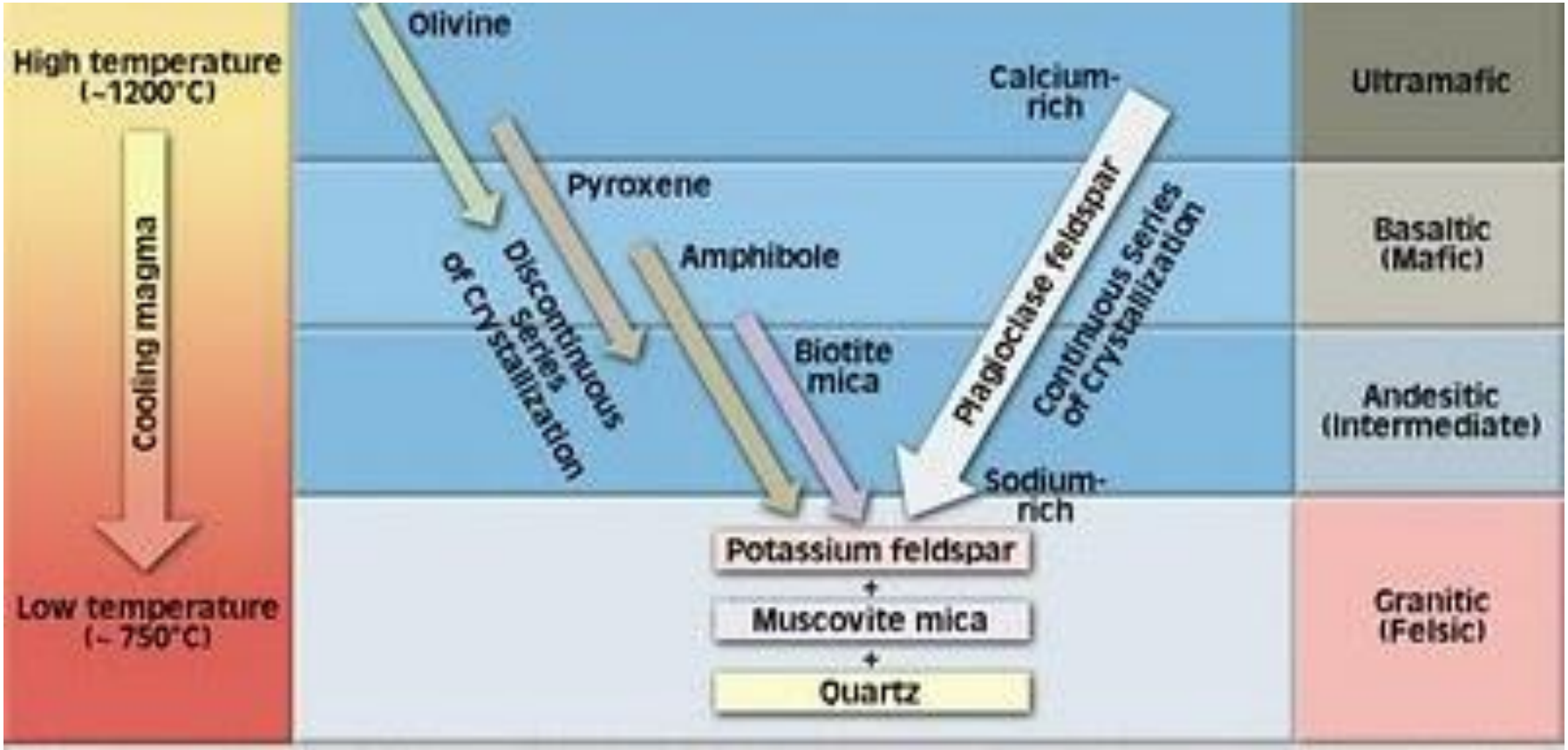
Polissoir de Duruthy Cristaux en baguettes	Oxydes % (poids)											
n° d'analyse	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total		
1	48,88	0,48	1,83	24,21	0,81	8,26	13,31	0,33	0,09	98,20 *		

Método Indirecto:

Una vez conocida la composición química, el mineral debe ser razonablemente identificado!!

Observa los cationes característicos!!

- ¿Es hidratada o anhidro? ¿Cuánto de H_2O?
- SiO_2: sí o no, silicato frente a no silicato
- En caso afirmativo, ¿qué proporción de sílice (± 50%)?
- MgO, FeO: ¿en qué proporción?
- ¿FeO o Fe_2O_3, o ambos?
- CaO: ¿en qué proporción? ¿qué significa?
- Na_2O, K_2O: ¿en qué proporción?
- ¿Hay otros aniones? OH, Cl...
- P_2O_5: ¿en qué proporción?
- ¿TiO_2? ¿En qué proporción?
- B_2O_3 ?: ¿qué significa esto?
- .....



Bowen's reaction series shows the progression of Mg, Fe-rich (left-side) and

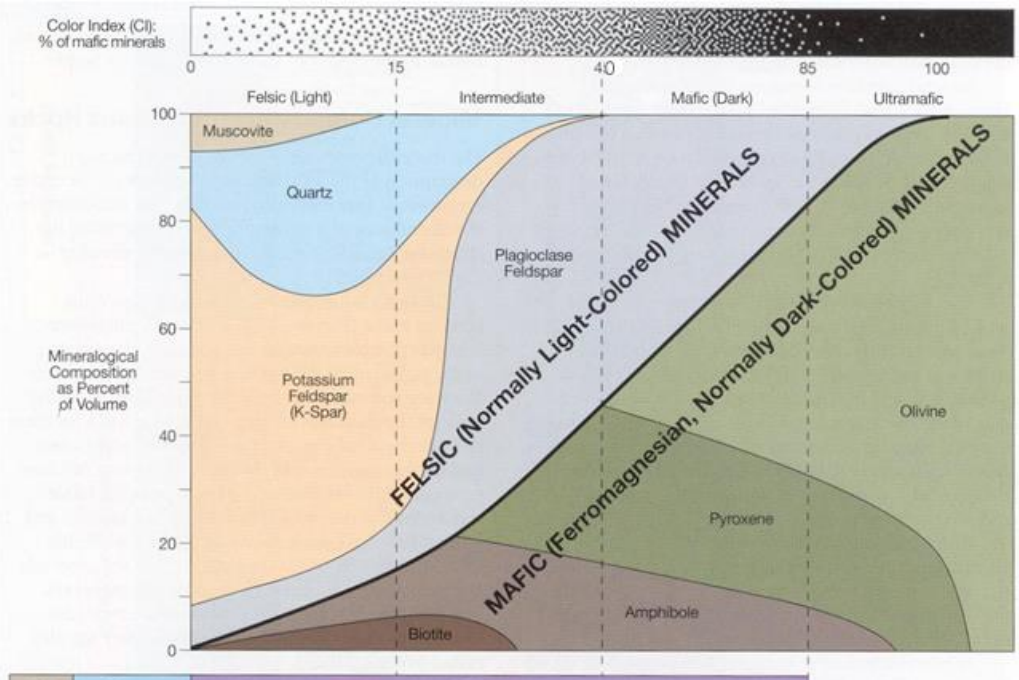
Algunos minerales mas….

- Nesosilicatos: Grupo del granate, silicatos de aluminio, circón,...
- Sorosilicatos: Epidota
- Ciclosilicatos: Turmalina, Cordierita
- Inosilicatos y Piroxenoides
- Filosilicatos: Clorita
- Tectosilicatos: Feldesfatoides
- y también los no silicatos!!

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	41.85	51.87	36.7	0.27	27.12	50.7	44.17	67.84		33.78
TiO_2	0.07	0.54	0.75			0.32				0.41
Al_2O_3		1.62	21.4	0.21	27.68	5.45	34.95	19.65		33.8
Cr_2O_3		0.09								
Fe_2O_3		1.29		68.85	0.2	1.81	0.56	0.03	0.03	0.2
FeO	2.05	10.57	29.9	30.78	1.24	6.59	0.08	0.02		15.11
MnO	0.21	0.23	1.14		0.54	0.17			0.01	0.25
NiO		0.03								
MgO	56.17	14.23	0.9		30.96	15.89		0.04		0.74
CaO		19.65	9.02			12.22	18.63		55.88	0.21
Na_2O		0.25				2.8	0.79	11.07		1.92
K_2O						1.23	0.05	0.29		0.11
P_2O_5									40.56	
Cl										
B_2O_3										10.7
F									3.72	0.98
H_2O					12.82	2.08	0.04		0.05	2.22
Total	100.35	100.37	99.81	100.11	100.56	99.26	99.27	98.94	100.25	100.43

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO_2	35.45	52.13	65.14	50.48	36.65	47.06	30.44	31.93	52.06	38.64
TiO_2	4.59	0.39	0.06	1.13	0.04	0.16	39.66		0.05	0.14
Al_2O_3	18.38	1.09	18.2	5.15	61.7	36.04		56.26	0.24	27.69
Cr_2O_3		0.02		0.06		0.03			0.06	
Fe_2O_3	1.13	0.48	0.65		0.75				0.69	7.57
FeO	21.11	23.49	0.28	15.55		1.37	0.14		12.2	0.14
MnO	0.42	0.42		0.25		0.03	0.05		0.69	0.04
NiO						0.01				
MgO	6.21	20.56	0.5	13.32	0.03	0.62			10.47	0.11
CaO	0.03	1.65		11.1			27.2		23.13	23.79
Na_2O	0.45	0.01	0.4	0.96		0.76	0.37		0.27	
K_2O	8.84	0.01	0.05	0.36		10.24			0.03	
P_2O_5										
Cl										
B_2O_3										
F							0.61	20.37		
H_2O	3.9		1.98	1.98		4.02	0.56	0.19		1.84
BeO			12.82							
Total	100.51	100.25	100.08	100.34	99.17	100.34	99.03	108.75	99.89	99.96

2. Relación de la composición geoquímica de la roca y su análisis modal.



Origin		Texture	Rock Names			
INTRUSIVE		Pegmatitic: very coarse-grained	GRANITE-PEGMATITE	DIORITE-PEGMATITE	GABBRO-PEGMATITE	
INTRUSIVE		Phaneritic: coarse-grained	**GRANITE** (SYENITE, if no quartz)	**DIORITE**	**GABBRO**	**PERIDOTITE**
INTRUSIVE / EXTRUSIVE	EXTRUSIVE	Porphyritic	PORPHYRITIC RHYOLITE or GRANITE	PORPHYRITIC ANDESITE or DIORITE	PORPHYRITIC BASALT or GABBRO	Rarely encountered
EXTRUSIVE	EXTRUSIVE	Aphanitic: fine-grained	**RHYOLITE**	**ANDESITE**	**BASALT**	
EXTRUSIVE	EXTRUSIVE	Glassy	OBSIDIAN			
EXTRUSIVE	EXTRUSIVE	Vesicular	PUMICE (like meringue)		SCORIA (VESICULAR BASALT)	
EXTRUSIVE	EXTRUSIVE	Pyroclastic or Fragmental	VOLCANIC TUFF (fragments ≤ 2 mm)	VOLCANIC BRECCIA (fragments > 2 mm)		

Relación intrínseca entre la composición química y modal de una roca (70% Ol+30%Cpx)

	Ol	Cpx	70% Ol (%x0.70)	30%Cpx (%x0.30)	Total Peridotita
SiO_2	40.96 %	52.34%	29%	16%	45%
TiO_2	0.01	0.18	0	0	0
Al_2O_3	0.21	2.72	0	1	1
Fe_2O_3	0.00	1.31	0	0.4	0
FeO	7.86	1.77	6	0.5	7
MnO	0.13	0.24	0	0	0
MgO	50.45	16.15	35	5	40
CaO	0.15	24.23	0	7	7
Na_2O	0.01	0.57	0	0	0

100%

Análisis químico de los minerales

% modal del mineral en la roca

¿Cómo estudiamos los minerales?

- Identificación
- Análisis

¿Cómo identificamos y caracterizamos los minerales?

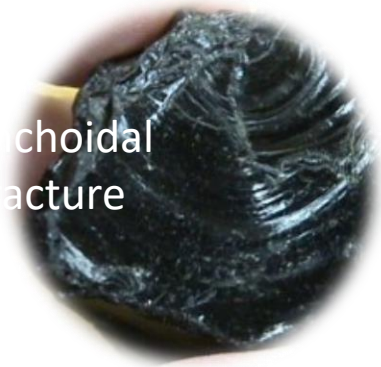
Variedad de técnicas, **complejidad y detalle crecientes...**

- **Muestras de Mano**
- **Microscopio Polarizado**
- **Técnicas Analíticas**
  - **Microscopía de rayos-X**: forma, tamaño, proporción de minerales, minerales asociados, dimensiones y contenido de la celda unitaria e identificación de minerales → difracción de rayos X → **estructura cristalina**
  - **Microscopía Electrónica**: análisis de superficies (morfología y texturas), paragénesis y zonación de minerales y **composición química.**

Descripción macroscópica de los minerales

Las propiedades más importantes a la hora de describir macroscópicamente los minerales son las propiedades **óptica y física:**

1. Forma exterior : Hábito, Agregados, maclas
2. Color (absorción!) / Ralla o 'color en polvo'
3. Lustre (Brillo): cómo refleja la luz un material - metálico, no metálico (transparente - vidrioso, graso, nacarado, ...)
4. Dureza *
5. Clivaje: perfecto – very bueno – bueno – pobre - malo
6. Fracture: concoidal, irregular, dentado,…
7. Otros (sabor, magnetismo, densidad,…)

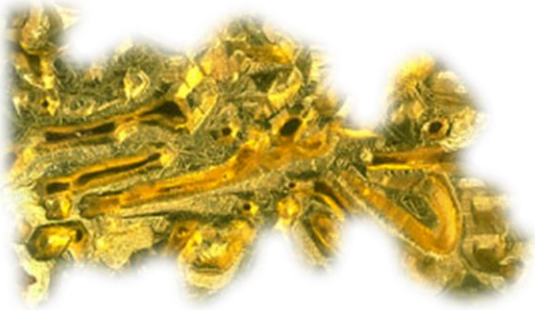


Descripción macroscópica de los minerales

Las propiedades más importantes a la hora de describir macroscópicamente los minerales son las **ópticas y las físicas:**

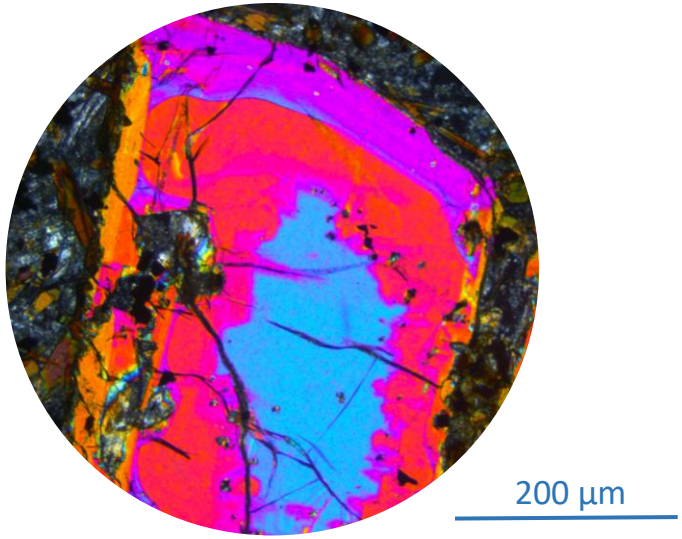
→ Utilizando esta metodología deberías ser capaz de hacer observaciones sistemáticas de minerales

→ Ten en cuenta: ¡¡¡lo que estas características significan para la estructura interna de los minerales!!!



Técnicas Analíticas …

… necesitamos caracterizar
Estructura cristalina + **composición química**



… descubrirá cosas como ésta!

Análisis químico de minerales (y rocas)

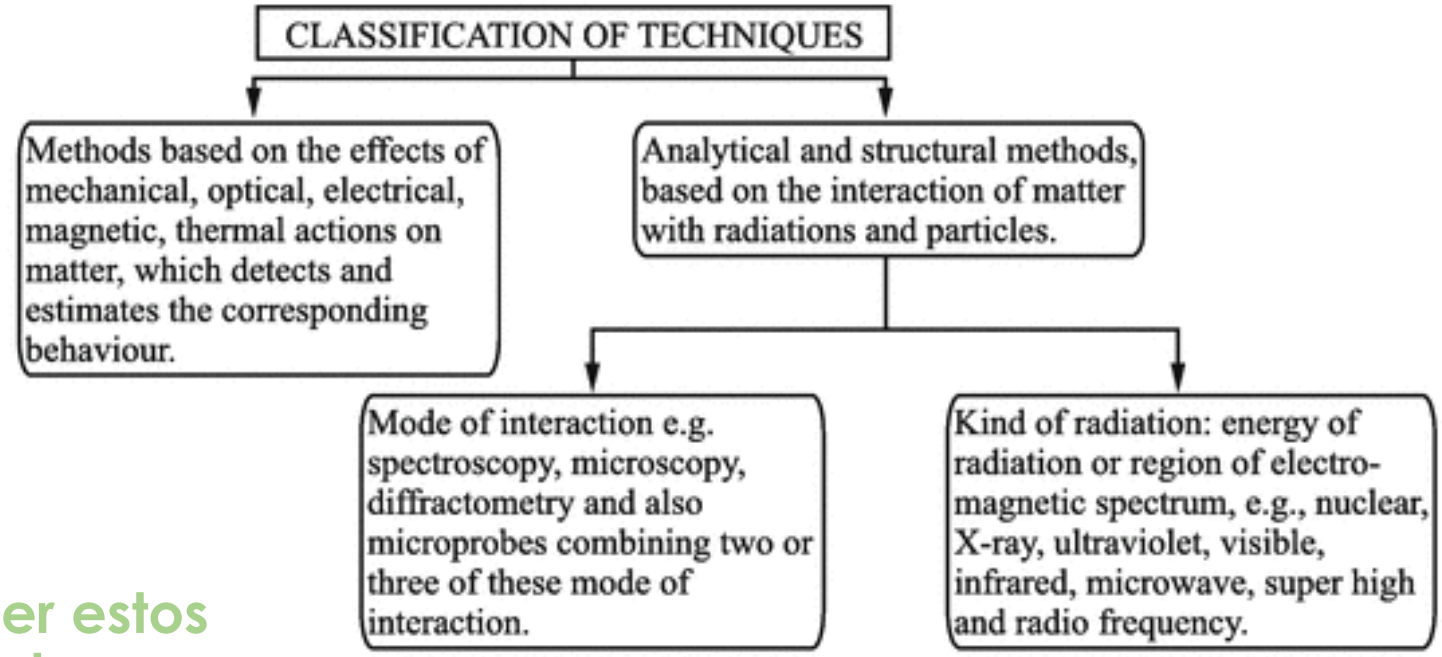


Fig. 13.1: Classification of techniques.

Para obtener estos conocimientos se han utilizado una gran variedad de métodos analíticos...

Análisis químico de minerales (y rocas)

- Existen muchos tipos diferentes, tanto cualitativos como cuantitativos.
- Las técnicas específicas se eligen en función de los objetivos del investigador y las características de las muestras estudiadas.
- Los cuatro aspectos más importantes a tener en cuenta son:

1. ¿Cuáles son los elementos concretos que esperamos analizar?
2. ¿Cuáles son las características de estos elementos (es decir, peso y número atómicos)?
3. ¿Cuáles son las concentraciones de los elementos que estamos analizando (% en peso, ppm, ppb o ppt)?
4. ¿Con qué mineral o fases minerales están asociados determinados elementos? Esto es especialmente importante para la puesta a punto del enfoque analítico.

TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

- En su mayor parte, todas estas técnicas espectroscópicas aprovechan los mismos principios energéticos :

1) By bombarding a sample with energy, electrons and/or neutrons can be excited.

2) Electrons (and neutrons) can be made to change energy levels. Subsequently, they will relax back to their ground state and release characteristic energy

3) Detectors can be set-up to look for specific characteristics of the electro-magnetic spectrum:

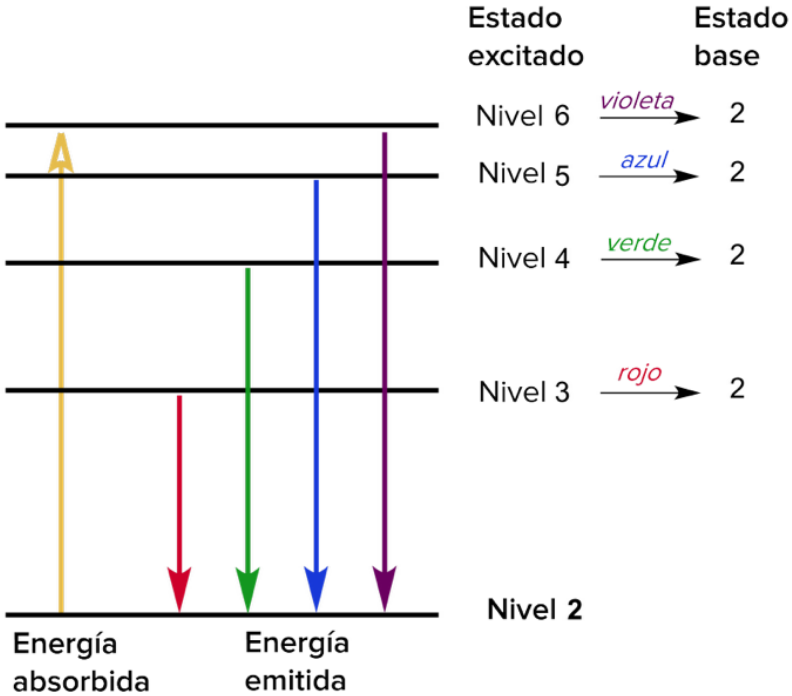
a) specific energies

b) specific wavelengths

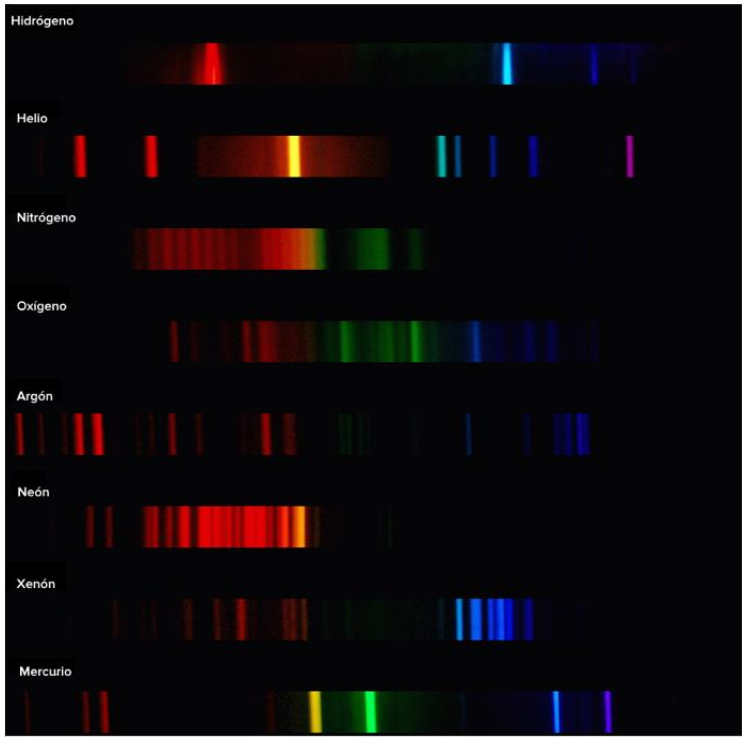
c) specific frequencies

Interactions átomo-fotón

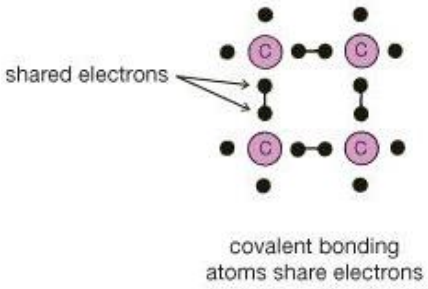
1-Interacción UV-átomo



Espectrómetro característico de átomos



2-Espectroscopía infrarroja (IR): vibraciones moleculares

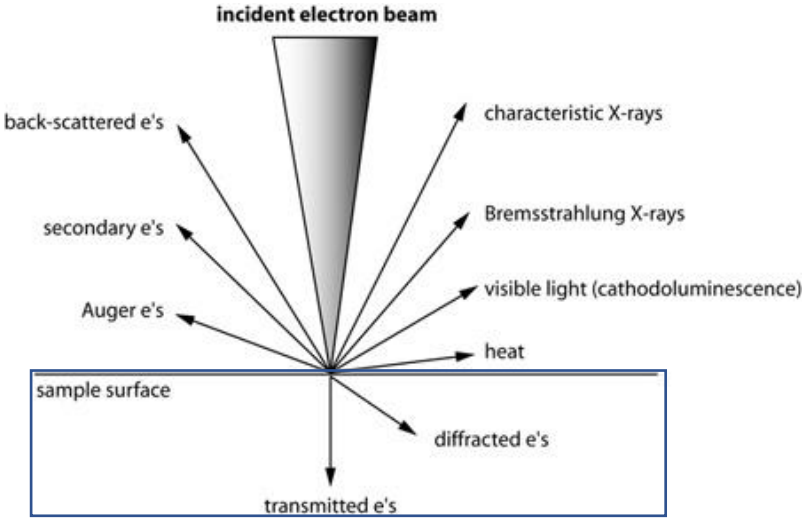


3-

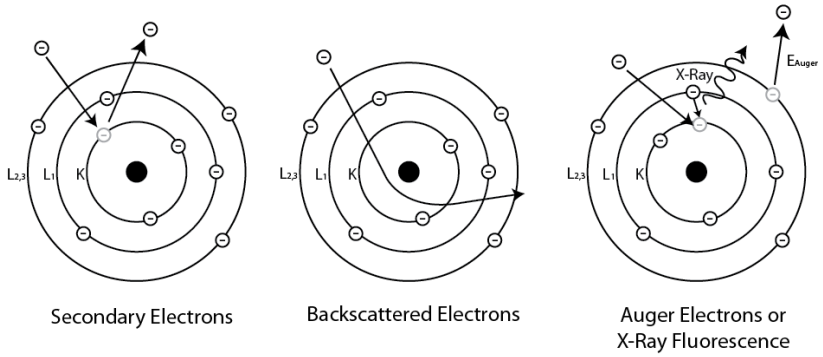
Soluciones de permanganato de potasio ($KMnO_4$)con distintas concentraciones. Mientras más concentrada está la solución, más oscura es y mayor es su absorbancia

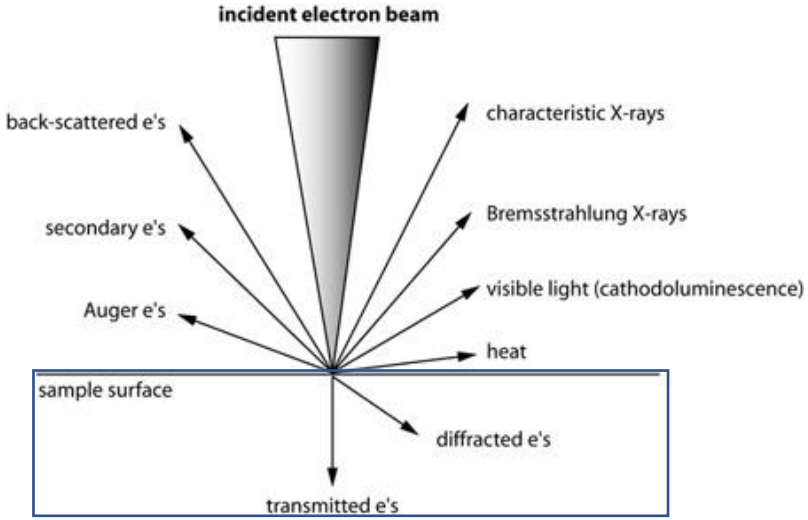
Interacción Electrón-Muestra

- Los electrones acelerados sobre un material dan lugar a una serie de interacciones con los átomos de la muestra objetivo.
- Los electrones acelerados pueden atravesar la muestra sin interacción, sufrir dispersión elástica y pueden dispersarse inelásticamente.
- La dispersión elástica e inelástica da lugar a una serie de señales que se utilizan para la obtención de imágenes, información cuantitativa y semicuantitativa de la muestra objetivo y generación de una fuente de rayos X.



Interacción Electrón-Muestra





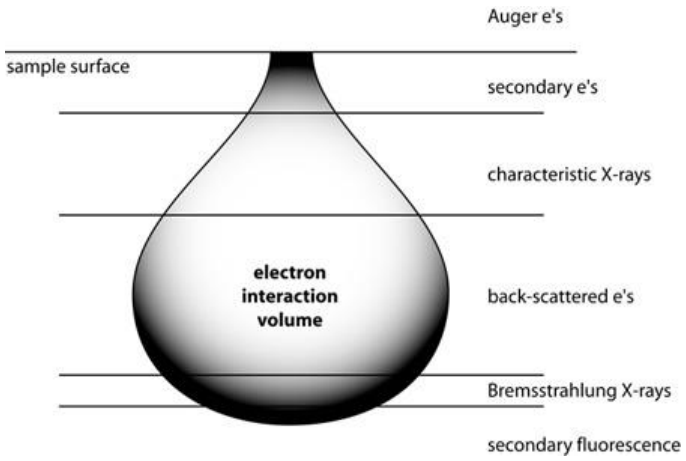
Electrones Secondarios se dispersan inelásticamente por la emisión de electrones internos.

Electrones retrodispersados se dispersan elásticamente y los átomos más grandes desvían más electrones, lo que aumenta la tasa de captación.

Rayos-X y Auger son causados por la expulsión de un electrón de la capa interna compensada por un electrón de un orbital superior que desciende y llena el nivel de energía vacante, donde el exceso de energía se emite en forma de un rayo X característico o por la expulsión de un electrón del orbital externo.

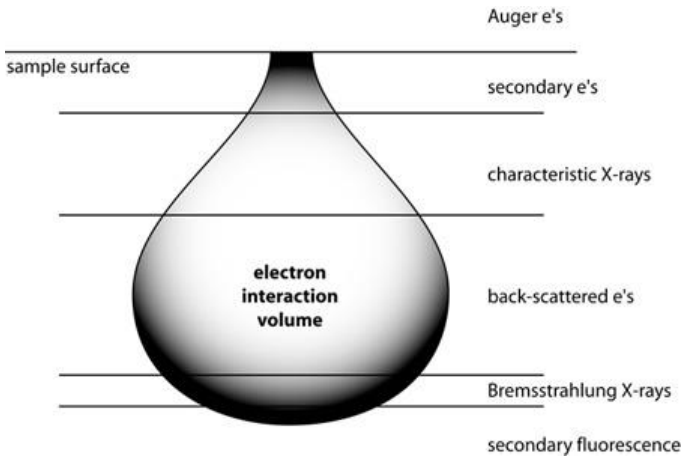
Interacción Electrón-Muestra

- Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, la dispersión de electrones y la producción de rayos X se desarrollan en un volumen que depende de varios factores. Entre ellos :
  - La energía del haz incidente (potencial de aceleración).
  - El volumen de interacción disminuye en función del peso atómico medio.
  - Los volúmenes de interacción más pequeños y asimétricos se desarrollan en muestras inclinadas con respecto al haz de electrones incidente..



Interacción Electrón-Muestra

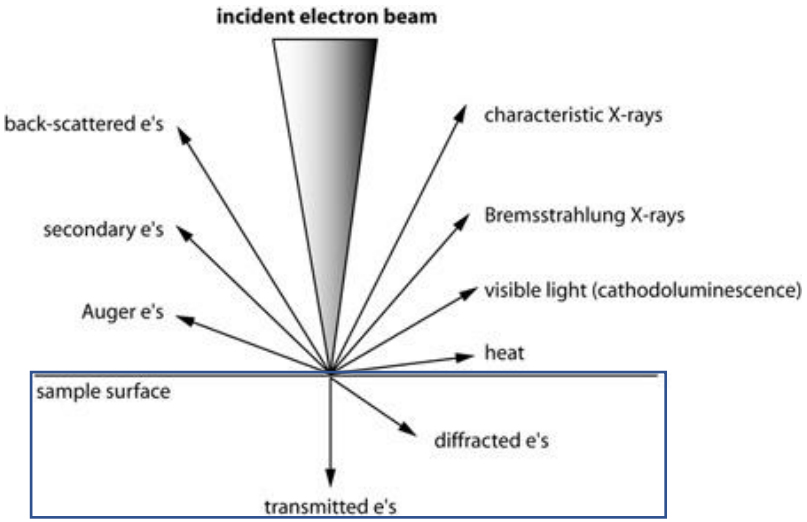
- Cuando un haz de electrones incide sobre una muestra, la dispersión de electrones y la producción de rayos X se desarrollan en un volumen que depende de varios factores. Entre ellos :
  - La energía del haz incidente (potencial de aceleración).
  - El volumen de interacción disminuye en función del peso atómico medio.
  - Los volúmenes de interacción más pequeños y asimétricos se desarrollan en muestras inclinadas con respecto al haz de electrones incidente..

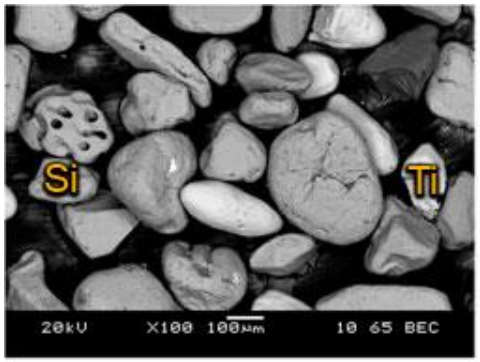


Como resultado... cada una de las señales utilizadas para la generación de imágenes o rayos X se genera a partir de diferentes volúmenes de interacción de electrones y, a su vez, cada una de las señales tiene diferente resolución analítica o de imagen.

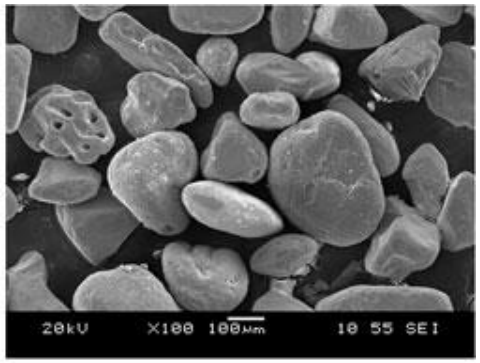
Interacción Electrón-Muestra

- Las señales típicas utilizadas para la obtención de imágenes incluyen electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE).



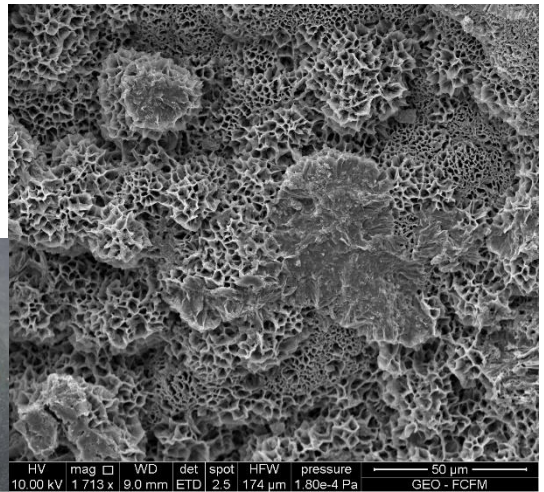


Backscattered electon image (BSE)



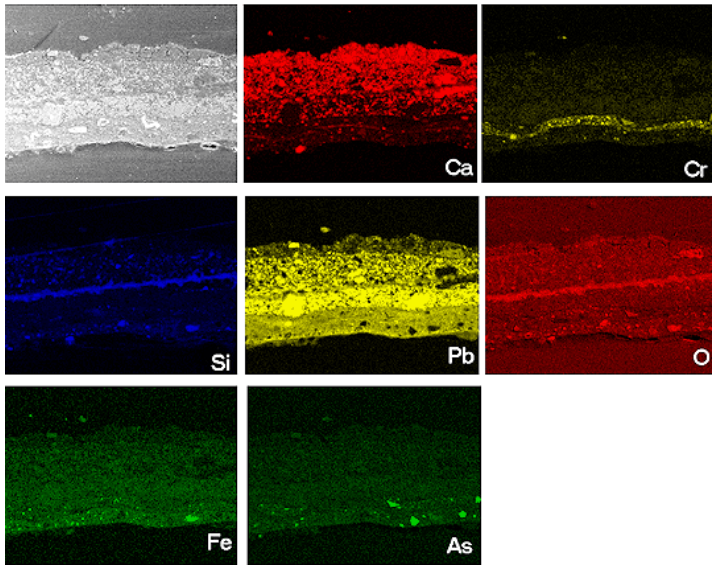
Secondary electron image (SE)

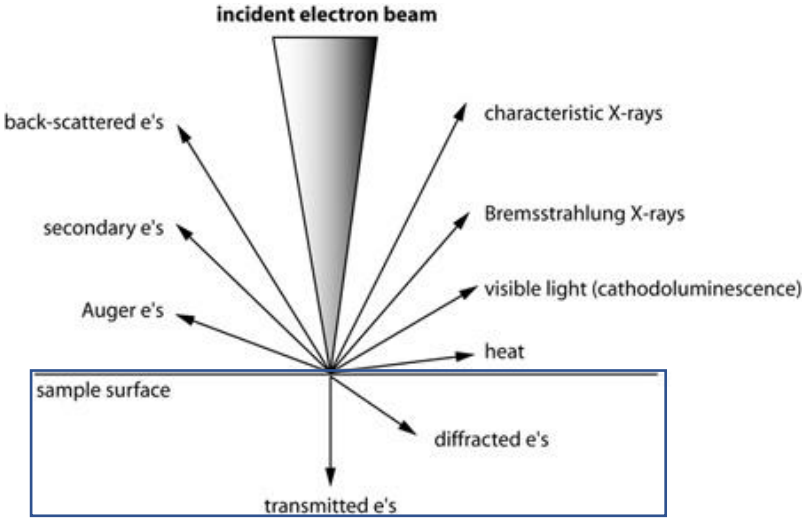
Mayor masa atómica → Más brillante



Interacción Electrón-Muestra

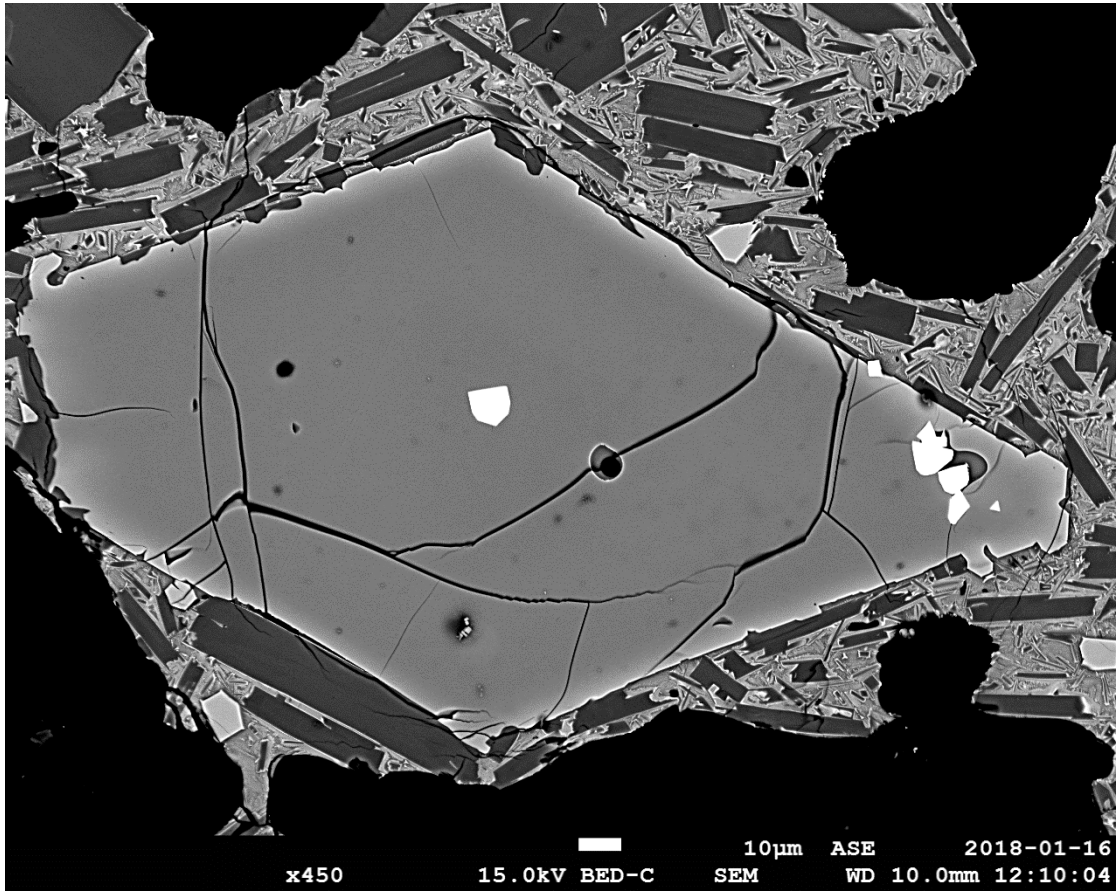
- Los análisis cuantitativos y semicuantitativos de materiales, así como la cartografía de elementos, suelen utilizar rayos X característicos.



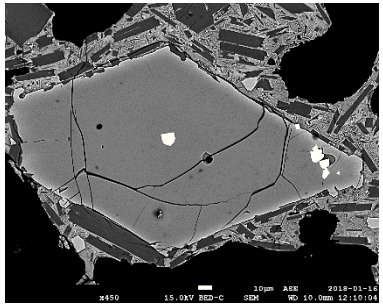


https://www.youtube.com/watch?v=KfQ4VNpWN4M

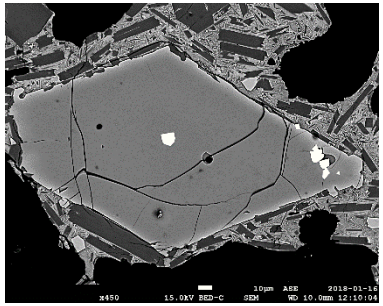
¿Qué estamos observando aquí?



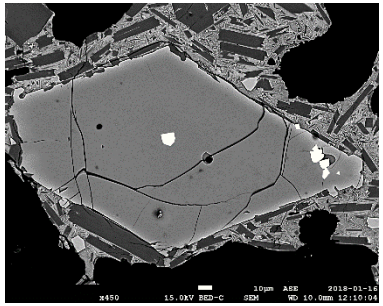
¿Qué estamos observando aquí?



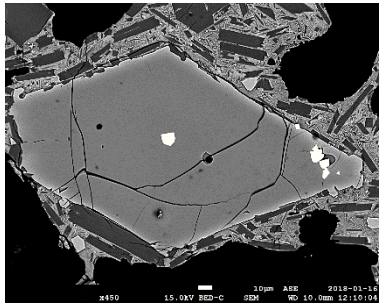
¿Qué estamos observando aquí?

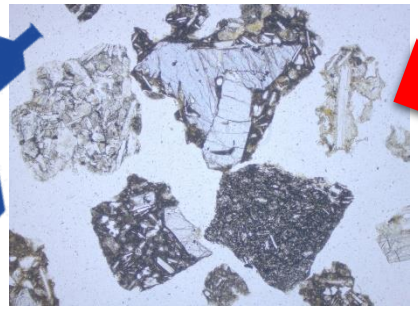


¿Qué estamos observando aquí?

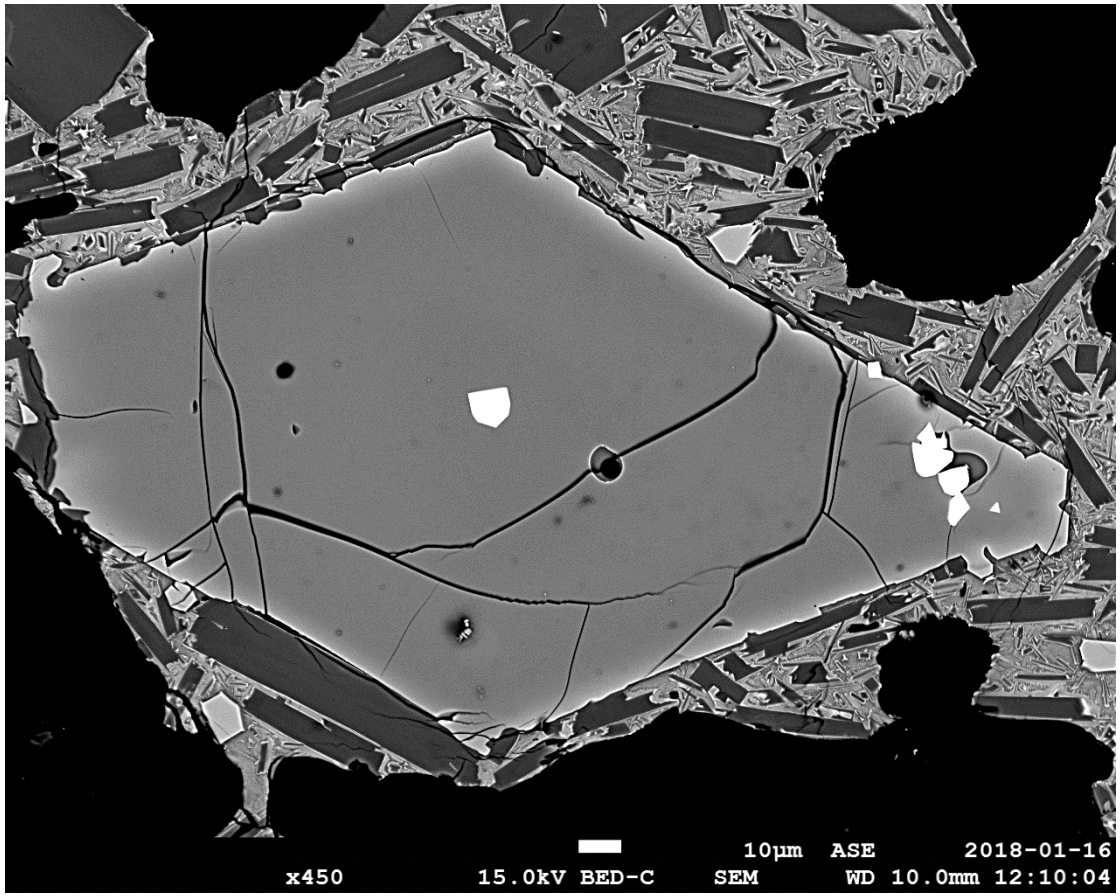


¿Qué estamos observando aquí?

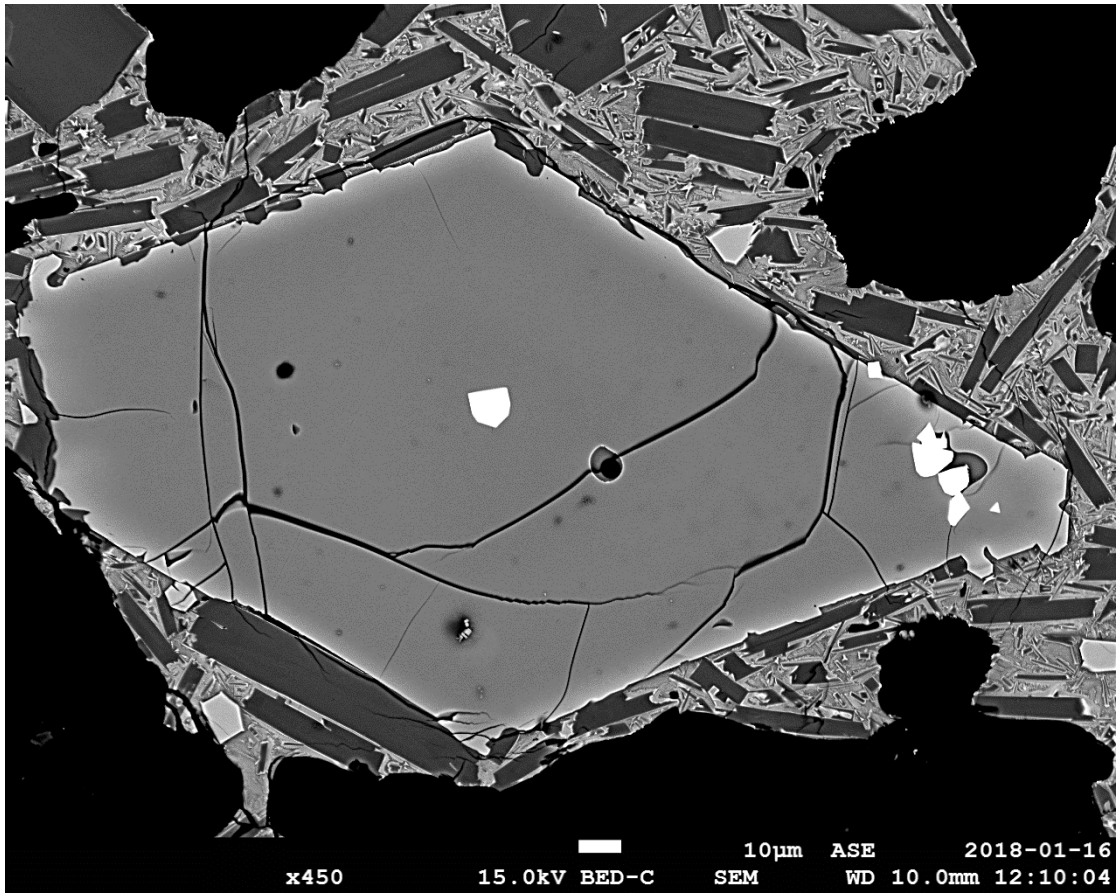




¿Qué estamos observando aquí?



¿Qué estamos observando aquí?

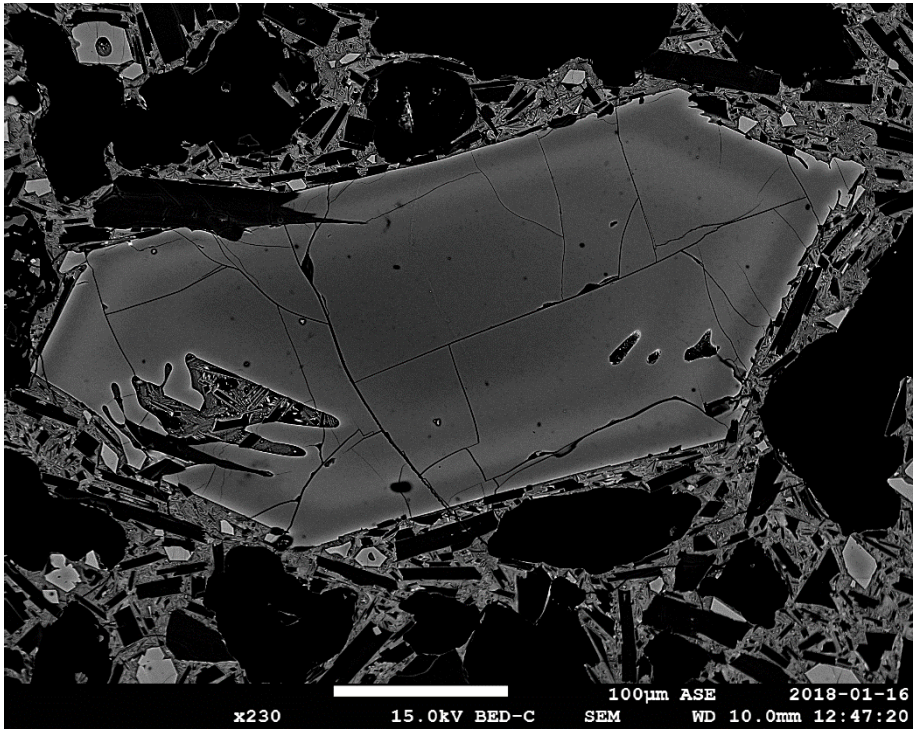


- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Imagen de electrones retrodispersados (imagen composicional)
- Varios minerals que componen la tefra
- ¿Qué minerales pueden ser?

TABLA PERIÓDICA DE LOS ELEMENTOS

(1) Atomic weights of the elements 2013, Pure Appl. Chem., 88, 265-291 (2016).

¿Qué estamos observando aquí?



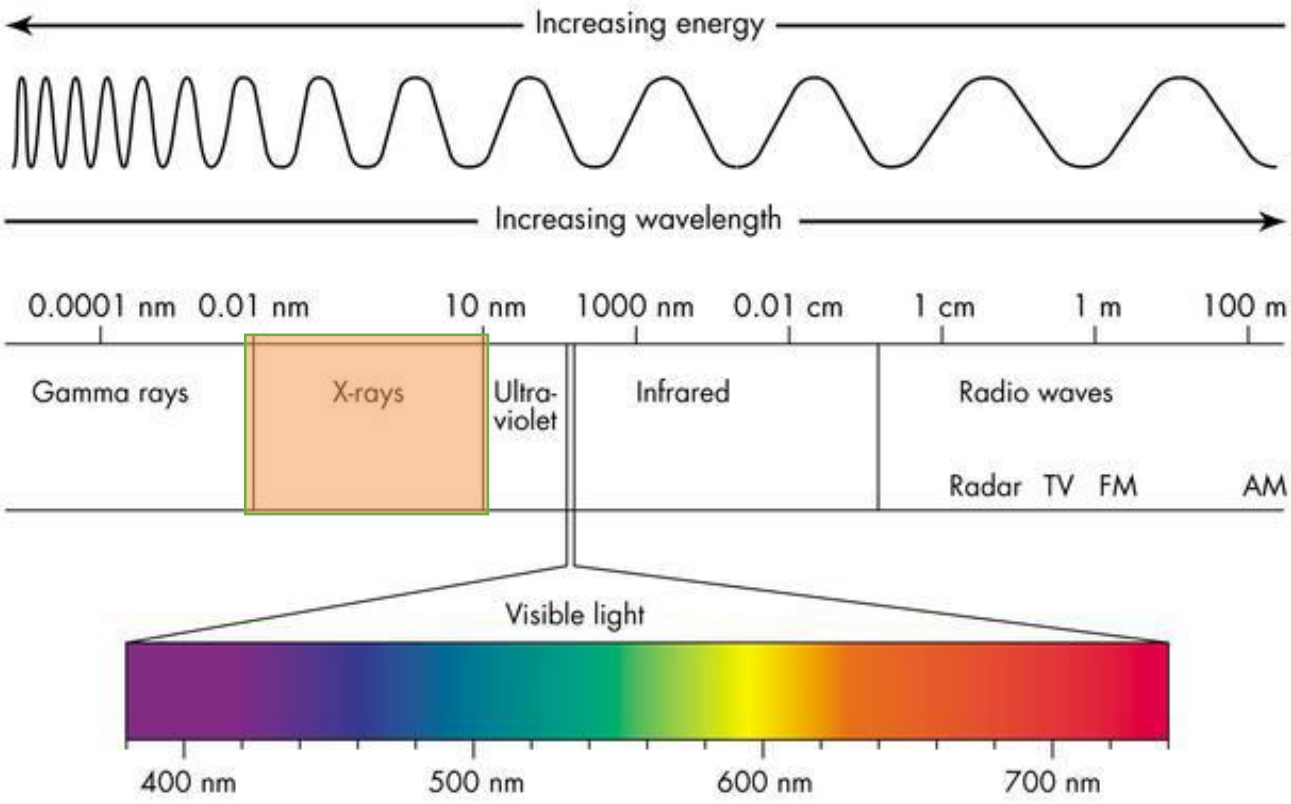
Técnices Analíticas

Cristalografía de rayo-X : forma, dimensiones y contenido de la celda unitaria e identificación mineral → difracción de rayos-X → **estructura cristalina**

Microscopía Electrónica: análisis de superficie & **Composición química!**

Cristalografía de rayos-X

Los rayos X tienen longitudes de onda(λ) entre 0.01-10 nm (0.1-100 Å)



Cristalografía de rayos-X

Los rayos X tienen longitudes de onda(λ) entre 0.01-10 nm (0.1-100 Å)

… incluye el orden de magnitud del espaciado atómico!!!

Así conseguir la interacción de los rayos X con los átomos → difracción

Esta interacción proporciona información sobre las distancias interatómicas→ geometría de la red cristalina→ **identificación de minerales!!**

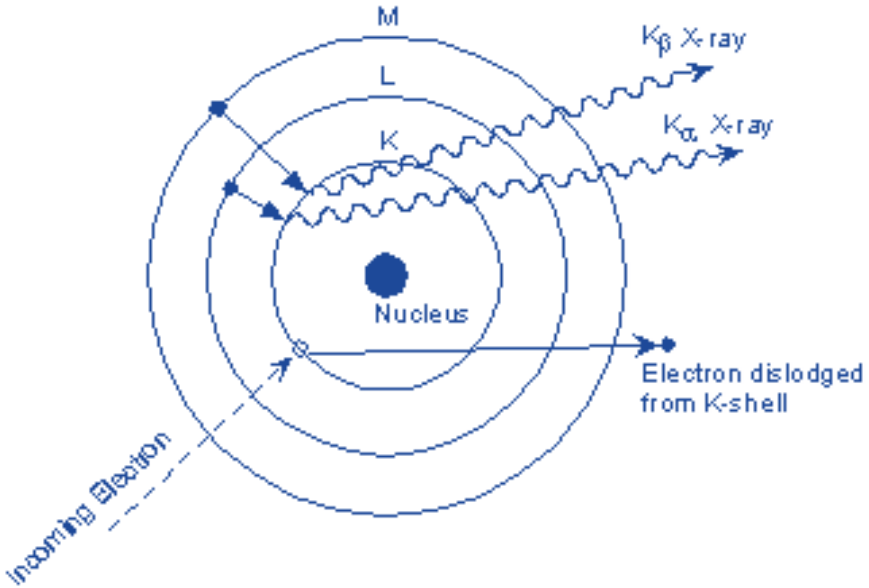
(y muchas otras aplicaciones)

cómo generamos los rayos X?

Rayos X por excitaciones

Lo más habitual es **bombardeo de un objetivo con un haz de electrones** → La energía se transforma en **rayos-X** y calor

- El electrón excita el electrón interno del átomo objetivo a un orbital superior
- Un electrón externo diferente vuelve a caer
- Esto produce rayos X con una longitud de onda (energía) característica
- La longitud de onda es característica del material objetivo

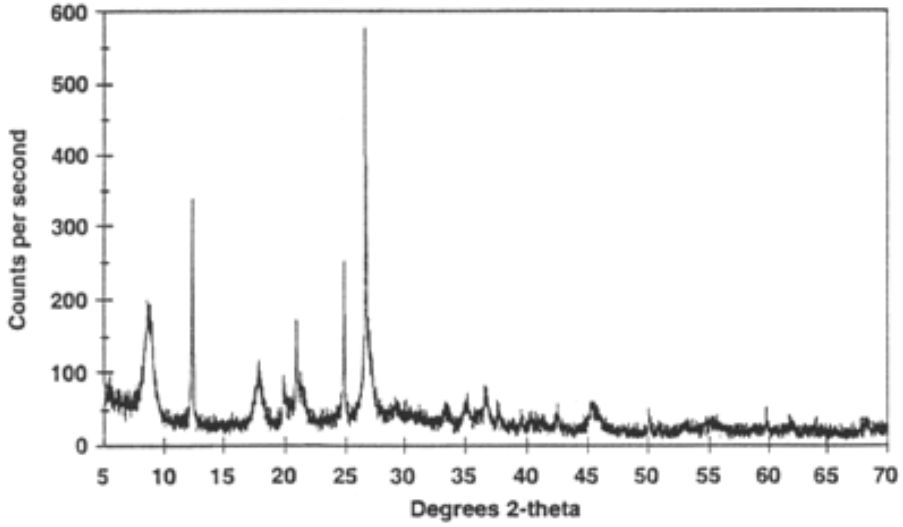


Para la generación de rayos x se calienta o exita un filamento de tugsteno y se utiliza un material como ánodo como el cobre, cobalto, molibdeno que será bombardeado por electrones…de aquí salen los rayos-X con longitudes de onda características para cada material Cu: 1,54Å y el Co: 1,78Å y de aquí irradian a la muestra

Difracción de rayos-X

- La difracción de rayos X en polvo (DRX) es una técnica analítica rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria. El material analizado se tritura finamente, se homogeneiza y se determina la composición media aparente.

1) se dispara un haz de rayos X a una muestra en una serie de ángulos, pero manteniendo las fuentes y el objetivo (muestra) siempre a las mismas distancias (llamado goniómetro)



Posición e intensidad del pico → información cristalográfica

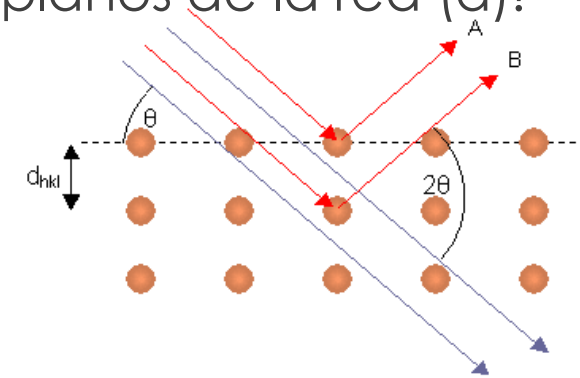
Difracción de rayos-X

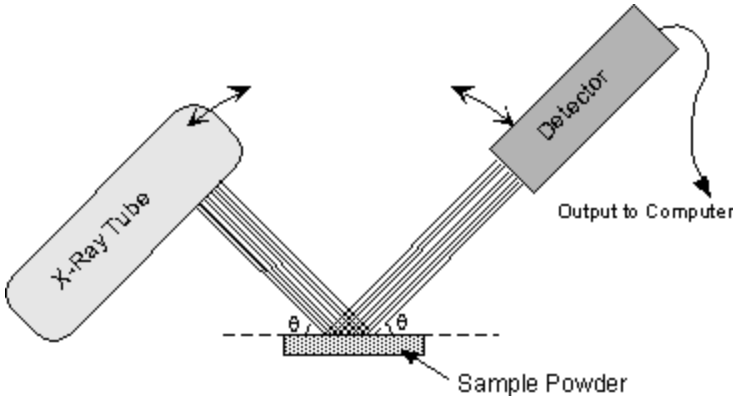
- La difracción de rayos X en polvo (DRX) es una técnica analítica rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de la celda unitaria. El material analizado se tritura finamente, se homogeneiza y se determina la composición media aparente.

1) **se dispara un haz de rayos X a una muestra en una serie de ángulos, pero manteniendo las fuentes y el objetivo (muestra) siempre a las mismas distancias (llamado goniómetro)**
2) **Los rayos X reflejados o difractados proporcionan un ángulo 2 theta tal que la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\,sen\theta$) puede resolverse y podemos utilizar el valor del espaciado d para definir los índices h, k y l de la celda unitaria.**
3) **Utilizando los tres índices, podemos calcular las dimensiones de la celda unida**

Difracción de rayos-X

Ecuanción de Bragg : **λ = 2d sinθ** → difracción sólo en determinados ángulos que dependen de las distancias entre los planos de la red (d)!

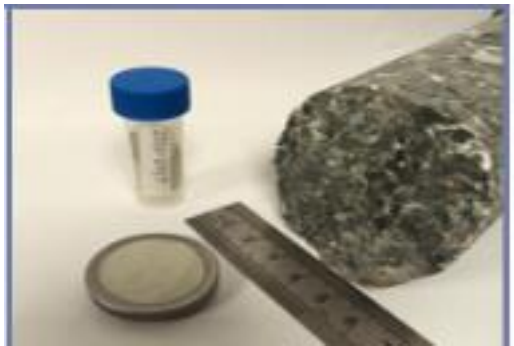




En cuanto se gira el cristal, el haz cesa

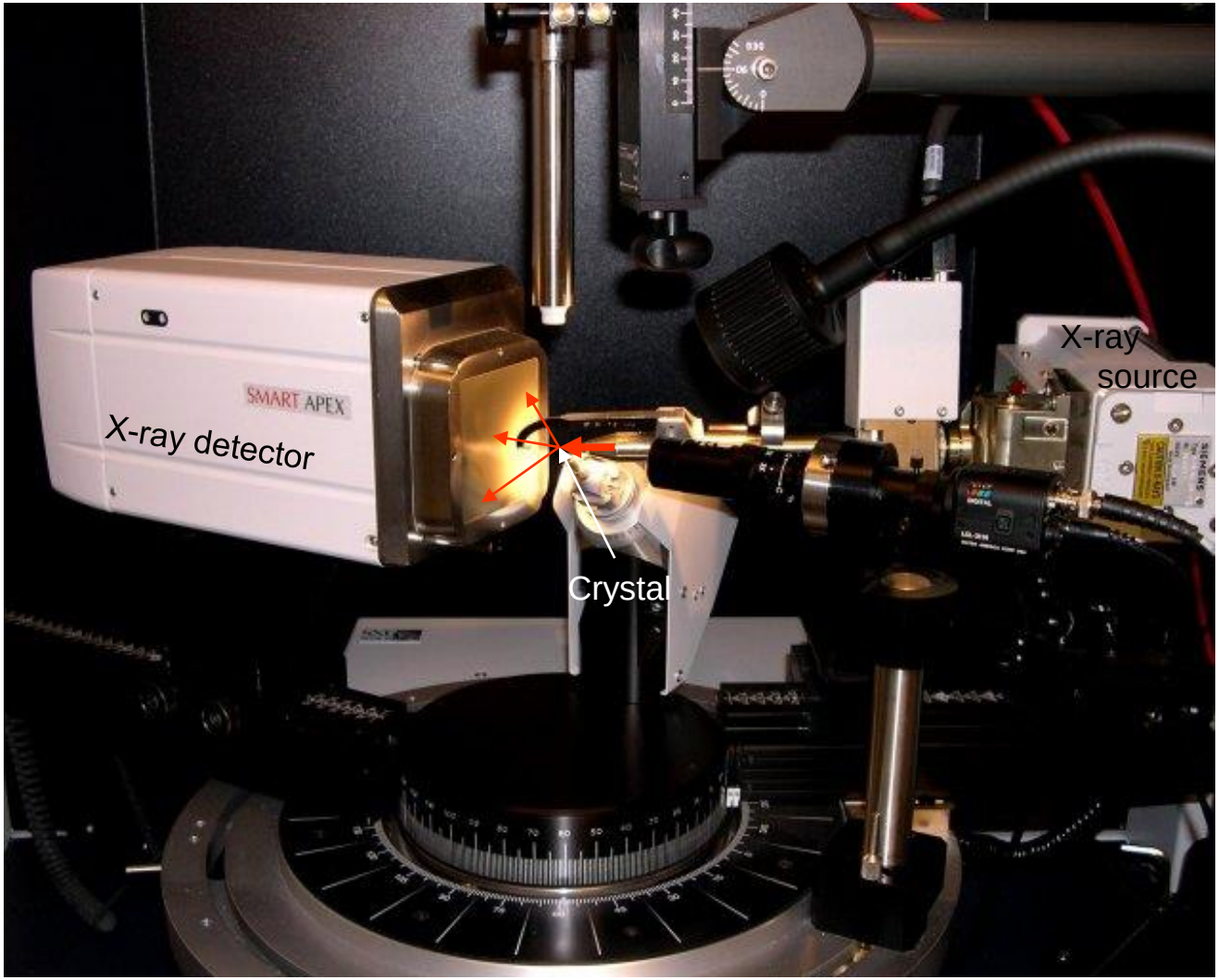
→ Sólo hay difracción en determinados ángulos.

→ Relación entre λ y d y θ

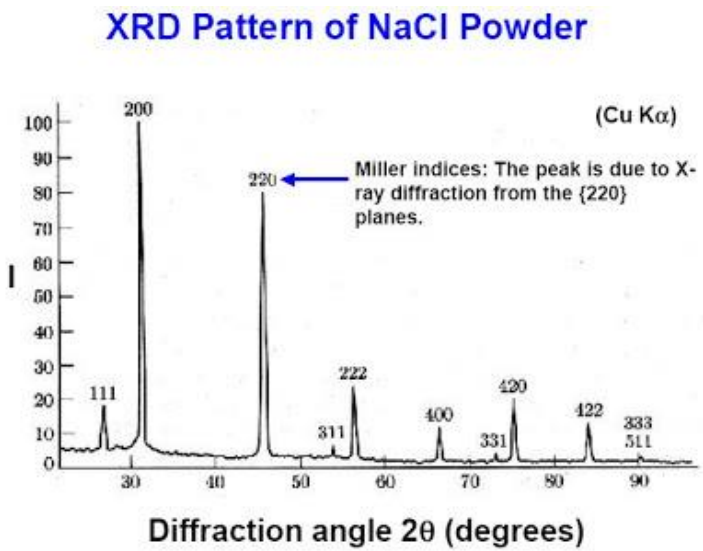


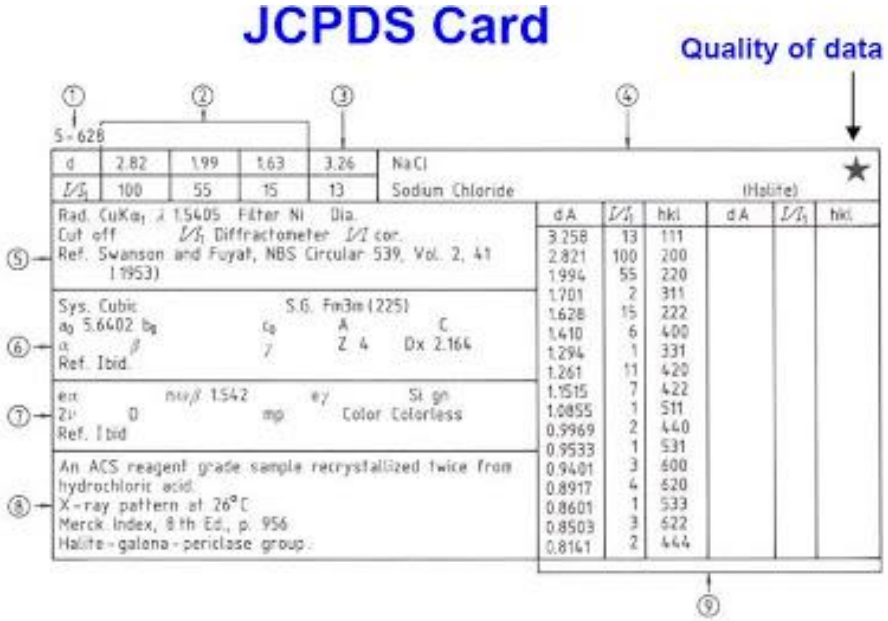
Muestras en polvo Infinitas orientaciones a la vez, por lo que sólo es necesario variar θ

IDENTIFICACIÓN DE MINERALES


SMART APEX
X-ray detector
X-ray
source
Crystal

Difracción de rayos-X



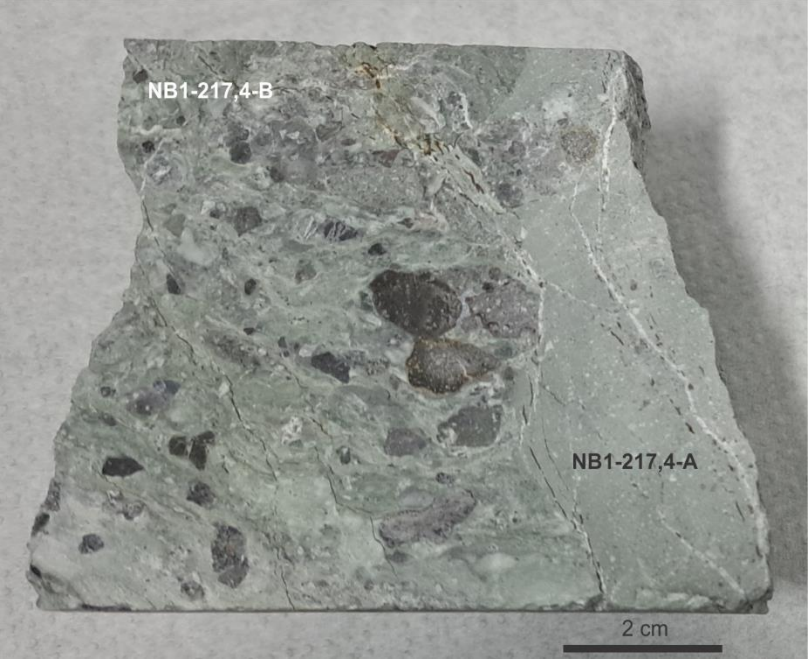


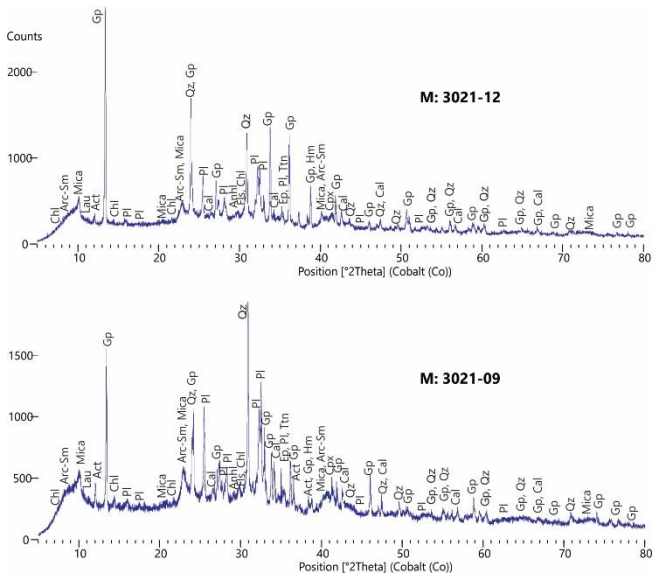
El espaciado d de cada peak se obtiene entonces mediante la solución de la ecuación de Bragg para el valor apropiado de λ. Una vez determinados todos los espaciamientos d, las rutinas automatizadas de búsqueda/ajuste es comparar los datos del material desconocido con los de los materiales conocidos. Dado que cada mineral tiene un conjunto único de espaciamientos d, la comparación de estos espaciamientos d proporciona una identificación de la muestra desconocida.

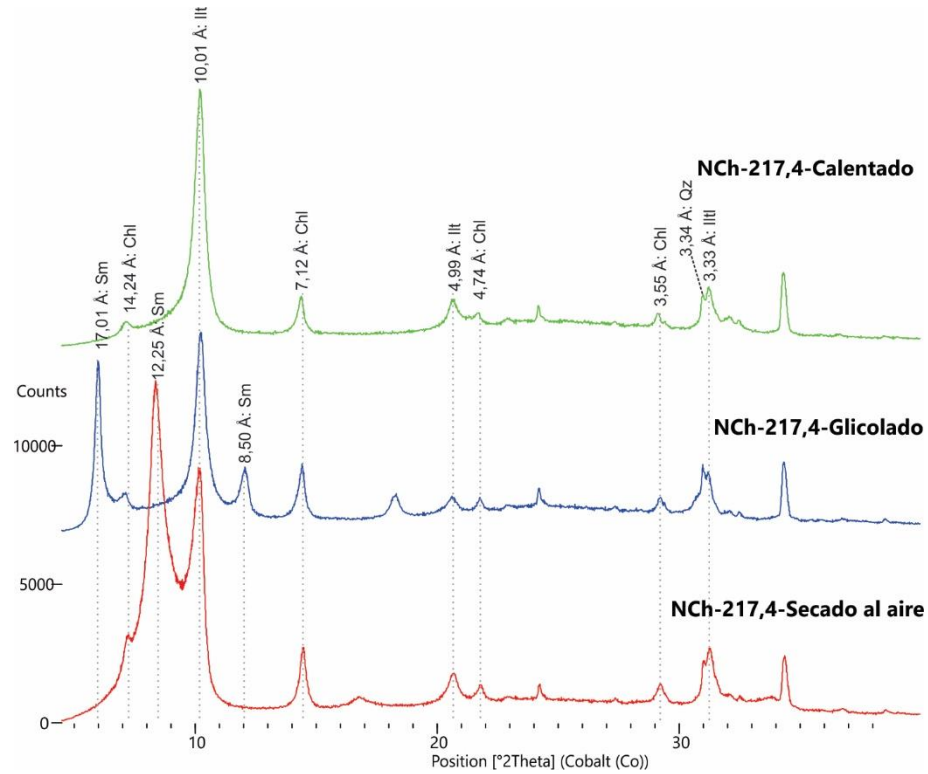
International Centre for Diffraction Data

https://www.youtube.com/watch?v=lwV5WCBh9a0

X-Ray Diffraction







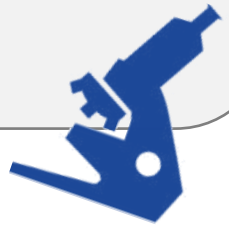
https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

SEM (Scanning Electron Microscopy) *vs.* EPMA (Electron Probe Microanalysis)

- Estudiaremos estas técnicas en detalle porque son las más utilizadas en Mineralogía para la composición de minerales.!!

SEM - Alta resolución de imágenes topográficas

EPMA – microanálisis cuantitativos

Summary!

Técnicas diferentes - diferentes usos!
Seleccione la más adecuada para su interés!