

Sıvı Kapanımlarının İki Farklı Yöntemle Kimyasal Analizleri

Chemical analysis of the fluid inclusions by two different methods.

REZAN BİRSOY D.E.Ü.M.M. Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İzmir

ÖZ : Fluoritteki sıvı kapanımlarının kimyasal analizi ilk önce dondurma deneyi ile birlikte kapanımdaki sıvının yıkanması yöntemiyle saptanmıştır. Daha sonra aynı örneklerde, kapanımdaki sıvının bileşiminin analizi taramalı elektron mikroskopla yapılmıştır. Her iki yöntem, NaCl ve KCl'in temel bileşenler olduğunu göstermiştir. Ayrıca ikinci yöntemin, birinci yönteme göre çok hızlı ve sağlıklı olmasına karşın daha pahalı olduğu anlaşılmıştır.

ABSTRACT : Chemical analysis of fluid inclusions of the fluorite were first obtained by leaching the fluid inclusion to the solution along with freezing experiments. Then, by using the same samples, chemical composition of the fluid inclusion was done by scanning electron microscopy technique. Both methods showed that NaCl and KCl are the main components of the inclusions. Furthermore, even though second method is faster and more reliable than the first one, it was understood that is more expensive.

GİRİŞ

Sıvı kapanımlar, içerisinde bulundukları mineralerin jeolojik ortamları ile doğrudan ilişkili olduklarından, bir çok araştırmalara konu olmuş ve bir çok jeolojik sorunun çözülmesine yardımcı olmuştur ve olmaktadır. Minerallerdeki sıvı kapanımları ile ilgili araştırmalar, başlangıçta kapanımın homojenleşme sıcaklığını ölçerek başlamış ve mineralin oluşum sıcaklığını saptamada kullanılmıştır (Roedder, 1962). Sıvı kapanımların bu şekilde bir jeotermometre olarak kullanımı bir çok araştırmaya ışık tutmuştur (Bailey, ve Cameron 1961; Rife, 1971).

Sıvı kapanımdaki sıvının bileşiminin ne olduğunu bilmek, oluşum sıcaklığının yanısıra diğer termodinamik verileri hesaplamada kullanılabileceğinden, daha sonraları sıvının kalitatif analizleri yapılmaya başlanmıştır (Roedder, 1958). Kapanımdaki sıvının donma sıcaklığının ölçülmesi ve buna bağlı olarak tuzluluğun hesaplanabilmesi, sıvının kantitatif bileşiminin hesaplanmasına olanak sağlamıştır (Roedder, 1963; Roedder ve diğerleri, 1963; Roedder, 1972). Sıvının hem oluşum sıcaklığının, hemde bileşiminin bilinmesiyle kökenle ilgili çeşitli sorunlar kolayca açıklanabilmektedir (Nash ve Theodore, 1971; Roedder 1971). Sıvının yarı kalitatif analizi, analiz edilecek elementin cinsine göre kolorimetrik yöntemle, alev fotometresiyle ve atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapılmıştır (Hall ve Freedmann, 1963, Sawkins, 1968; Almandinger, 1975). Sıvı kapanımındaki sıvının bileşiminin sağlıklı olarak bilinmesi ve analiz sonuçlarının çok çabuk elde edilmesi, köken ilişkilerini yorumlamada da daha güvenilir sonuçlara götürdüğü gibi, araştırma sürecini kısaltır.

Bu çalışmada üç fluorit örneğinin içerdiği sıvı kapanımları yukarıda kısaca söz edilen yöntemle analiz edilmişlerdir. Ayrıca aynı örneklerdeki sıvı kapanımları taramalı elektron mikroskopla (SEM) kalitatif olarak analiz edilmişlerdir. Daha sonra her iki yöntemin kıyaslaması yapılmıştır.

MATERYAL ve DENEYSEL YÖNTEMLER

Çalışmada kullanılan örnekler New Mexico (ABD) dan Gonzales (Yeşil renkte 15 örnek) ve Bingham (Yeşil renkte 12 ve mavi renkte 13 örnek) fluorit yataklarından derlenmiştir. Bu örneklerdeki birincil tipteki sıvı kapanımlarının homojenleşme sıcaklıkları ve donma sıcaklıkları Ohmoto ve Rye (1970) tarafından tanımlanan yolla uyarlanmış aygıtta ölçülmüştür. Sıvı kapanımlarının çözeltiye geçirilişi yine Ohmoto ve Rye (1970) tarafından tanımlanan yolla yapılmıştır. Çözeltinin kimyasal analizi ise Perkin Elmer 403 Model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Aynı örnekler sıvı kapanımını yıkamak için 0.1 N HCl asit çözeltisi içerisinde yaklaşık 1 x 0.5 x 0.5 cm³ boyutunda parçalanmıştır. Böylece patlayan sıvı kapanımlar doğrudan çözeltiye geçmişlerdir. Yine aynı boyuta getirilmek için sıvı kapanımları patlatıldığında, atmosfer basıncına çıkan bütün sıvı anında katılaşarak fluoritin yüzeyinde yer almıştır. Bu katılar gaz fazı dışındaki bütün elementleri içerdiklerinden daha sonra Ortec-non dispersive X-ışın analizatörü bağlanmış HHS-2R Hitachi Taramalı elektron mikroskopuyla kalitatif kimyasal analizleri yapılmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA

Gonzales (yeşil) ve Bingham'dan (Yeşil ve mavi) (New Mexico) alınan örnekler, Pensilvaniyen kireçtaşları ile faylı dokanağı bulunan Prekambriyen yaşlı granitler ile ilişkilidir. Fluorit yatakları Gonzales'te Prekambriyen granitleri içerisinde çamar dolguları olarak, Bingham'da ise kireçtaşları içerisinde açık dolgular halinde bulunmaktadır. Her iki bölgedeki fluorit barit galen, sfalerit, kalsit ve kuvars eşlik etmektedir. Mineralizasyona hidrotermal gelişmelerin yanı sıra Orta Tersiyer yaşlı dayk ve silller ısı bakımından, yeraltı suyu akımında yan kayaçtan madde taşıyarak katkıda bulunmuşlardır. Bu nedenle kurşun izotoplarının ve yan kayaçların kimyasal analizleriyle yatağı oluşturan çözeltinin sedimanter-hidrotermal kökenli olduğu saptanmıştır (Almendinger, 1975).

Her üç örnekte, sıvı kapanımlarının homojenleşme ve donma sıcaklıkları ölçüldükten sonra (Her bir örnek için ortalama 15 ölçüm yapılmıştır) örnekler-

deki sıvının molal NaCl eşdeğeri yani tuzluluğu hesaplanmıştır. Sıvı kapanımındaki sıvının yarı kantitatif analizi ise Roedder (1972) ve Roedder ve diğerleri (1963) de tanımlanan yöntemle atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. Molal NaCl eşdeğeri ve atomik absorpsiyondan elde edilen yarı kantitatif değerler birlikte kullanılarak tam kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bütün bu ölçümlerle ilgili sonuçlar çizelge 1'de verilmiştir. Ancak kapanımdaki sıvının yikanması ve bunların tam kantitatif duruma getirilmeleri oldukça uzun bir işlevi gerektirmektedir. Çizelge 1'deki veriler, özellikle Bingham'dan aynı damardan alınan yeşil ve mavi renkli örnekler farklı homojenleşme sıcaklığı ve farklı bileşimler göstererek fluoritlerin çözelti gelişmeleriyle ilgili olarak ard arda bir kaç aşamada gerçekleştiğine işaret etmektedir. Gerçekte Bingham'da fluoritin en az iki üç aşamada sonuçlandığı kurşun izotopları ile de gösterilmiştir (Almendinger, 1975). Aynı renkte olmak, benzer donma ve homojenleşme sıcaklığına neden olamayacağını da göstermektedir.

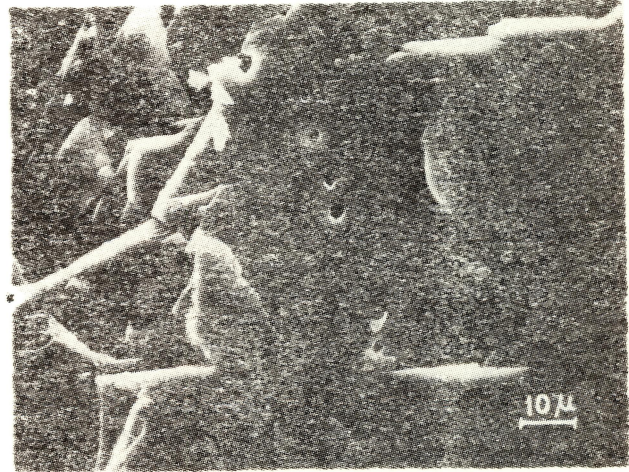
Örnek Adı ve Homojenleşme Sayısı	Ortalama Sıcaklığı	Ortalama Donma Sıcaklığı	Molal NaCl Eşdeğeri	Na	B i l e ş i m (Molal)				B i l e ş i m (ppm)				
					K	Ba	Pb	Zn	Na	K	Ba	Pb	Zn
Gonzales yeşil (15)	189°C	—11	2.95	2.433	0.517	0.020	0.005	0.003	52993	19802	2832	1097	222
Bingham yeşil (12)	197°C	—14	3.76	2.958	0.812	0.029	0.016	0.005	63498	30772	3967	3304	326
Bingham mavi (13)	191°C	—12	3.23	2.635	0.595	0.016	0.014	0.002	57141	22735	2192	2892	130

Çizelge 1 : Fluoritlerdeki sıvı kapanımlarının homojenleşme ve donma sıcaklıkları ile kimyasal analizleri.

Tablo 1 : Homogenization and freezing temperatures of fluid inclusions of fluorites along with chemical analyses.

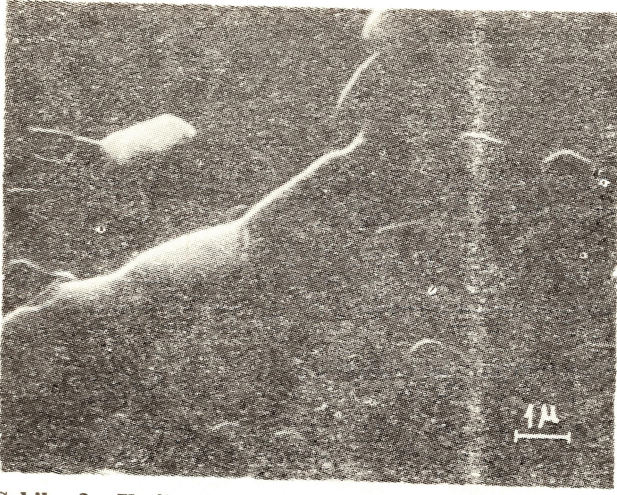
Aynı fluorit örneklerinden yeşil Gonzales fluoriti ilk önce 0.1 N HCl çözeltisi içerisinde parçalanarak yaklaşık 1 x 0.5 x 0.5 cm³ boyutunda taramalı elektronmikroskop için hazırlanmıştır. Bu yolla sıvı kapanımındaki akışkan katılaşmadan çözeltiye geçerek yikanmıştır. Bu örnek SEM'ta incelendiğinde Şekil 1'de görüldüğü gibi negatif kristalleri belirli olan içi boş ve çevresi temiz boşluklar olarak kalmışlardır. Aynı örnekten alınan başka bir parça havada parçalanarak mikroskop için hazırladığında, parçalanarak kapanımlardan çıkan akışkanlar kapanımın hemen yanında kristalin yüzeyinde katılaşmışlardır. Bu nedenle bu örnek SEM'ta incelendiğinde Şekil 2'deki gibi boşluklar ve onlara bağlı yüzeyde katılar gözlenmiştir. Bu katılar üzerinde yapılan X-ışın taraması sonucunda Na, K ve CL dan oluşan piklerini vermiştir (Şekil 3). Tarama daha uzun süre yapıldığında düşük konsantrasyonlu olan Ba elementide gözlenebilmiştir (Şekil 4).

Mavi Bingham fluoriti de aynı şekilde havada parçalanarak mikroskop için hazırlandığında akışkının



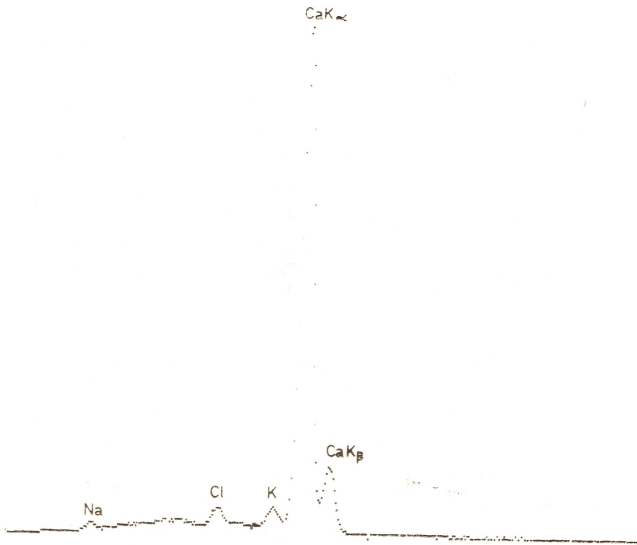
Şekil 1 : Yeşil Gonzales fluoritindeki negatif kristal yapısı, 1000 X.

Figure 1 : Negative crystal structure of the green Gonzales fluorite, 1000 X.



Şekil 2 : Yeşil Gonzales fluoritinde yüzeyde katılaşmış sıvı kapanımının yapısı, 10000 X.

Figure 2 : Solidified fluid inclusion structure on the surface of green Gonzales fluorite, 10000 X.

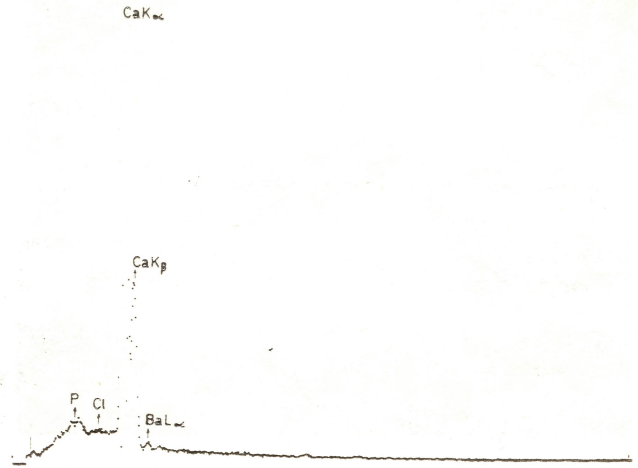


Şekil 3 : Yeşil Gonzales fluoritinin yüzeyinde katılaşmış sıvı kapanımının non-dispersif x-ışın taraması (25 kV).

Figure 3 : Non-dispersive x-ray scan of solidified fluid inclusion on the surface of green Gonzales fluorite (25 kV).

katılaşmış durumu gözlenmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6). Şekil 6 görüntüsü verilmiş olan katılaşmış sıvı kapanımının malzemesi üzerinde yapılan kısa bir X-ışın taraması, (2-3 dak) Şekil 7'de görüldüğü gibi yine Na, K ve Cl pikleri vermiştir.

Sulu-çözelti kökenli kapanımlarda NaCl ve KCl ün temel bileşenler olması beklenen bir sonuçtur. Tarama süresi uzun tutulursa diğer elementlerde saptanabilir. Elde edilen sonuçlar kantitatif olarak istendiğinde standart kullanılarak elde etmek olasıdır. Standart kullanımı işlemin süresini uzatacaktır, fakat bu süre kla-



Şekil 4 : Yeşil Gonzales fluoritinin yüzeyinde katılaşmış sıvı kapanımının (Şekil 3 deki aynı örnek ve kapanım) uzun süre x-ışın taraması. Ba da gözlenebiliyor (25 kV).

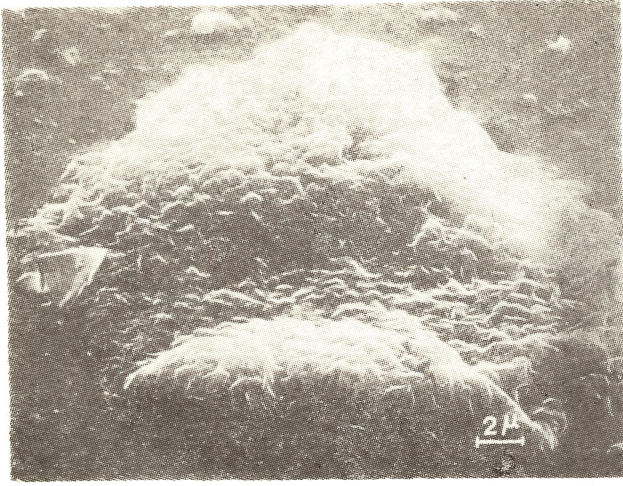
Figure 4 : The longer time x-ray scan of solidified fluid inclusion on the surface of green Gonzales fluorite (the same sample and the same inclusion of Fig. 3) Ba also is detectable (25 kV).



Şekil 5 : Mavi Bingham fluoritinde yüzeyde katılaşmış sıvı kapanımının yapısı, 2000 x.

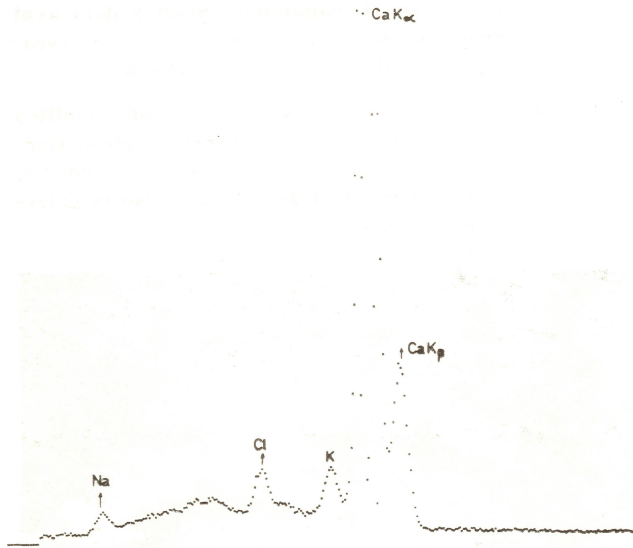
Figure 5 : Solidified fluid inclusion structure on the surface of blue Bingham fluorite, 2000 x.

sik yöntemle yapılan analizlerle kıyaslandığında en az 1/4 kadar daha kısadır. İşlemin aşamaları az olması nedeniyle sonuca eklenecek hata yüzdesi de doğal olarak az olacaktır. Özellikle metamorfik magmatik kayalardaki bazı minerallerdeki çok küçük çapta olan kapanımların kimyasal analizleri için, SEM'nin sunduğu büyütme oranı nedeniyle daha uygun bir yol gibi gözükmemektedir. Ancak bu yöntem klasik yöntemle göre daha pahalı bir yöntemdir. Bütün bunla-



Şekil 6 : Şekil 5 in büyütülmüş görüntüsü, 4500 x.

Figure 6 : Magnified image of figure 5, 4500 x.



Şekil 7 : Mavi Bingham fluoritinin yüzeyinde katılaşmış sıvı kapanımının non-dispersif x-ışın taraması (25 kV).

Figure 7 : Non-dispersive x-ray scan of solidified fluid inclusion on the surface of blue Bingham fluorite (25 kV).

ra karşın kolay, incelikli ve az zaman olan bir yöntem olduğundan az sayıdaki küçük çaplı kapanımlar için ideal olarak önerilebilir.

SONUÇLAR

Sıvı kapanımlarının scanning elektron mikroskopla yapılan kimyasal analizleri, aynı örneklerin donma sıcaklığı ölçümü ile paralel olarak yapılan ve beraberce değerlendirilen yıkama yöntemi analizine göre çok daha kısa zamanda sonuçlanmaktadır. SEM

yapılan analizlerin sağlıklı olması ve kısa zamanda sonuçlanması yanı sıra, özellikle küçük boyutlu ve ergiyik kökenli kapanımlarda daha kullanışlı olabilir. Sulu-çözeltili kökenli olan minerallerdeki sıvı kapanımlarının, her iki yöntemle yapılan analiz sonuçları, NaCl ve KCl ün bu tür kapanımlarda temel bileşenler olduğu bir kez daha göstermiştir.

Aynı renkte olan örneklerle ait sıvı kapanımlar benzer donma, ve homojenleşme sıcaklığı ile benzer bileşim sunmamışlardır.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Almendinger, R.J., 1975, A model for ore-genesis in the Hansonburg Mining District, New Mexico Institute of Mining and Technology, Socorro, N.M., Ph.D. Tezi (Yayınlanmamış) 190 s.
- Bailey, S.W., ve Cameron, E.N., 1961, Temperatures of mineral formation in bottom-run lead-zinc deposits of the Upper Mississippi Valley as indicated by liquid inclusions, Econ Geol. 46, 626-651.
- Hall, W.E. ve Friedman, I., 1963, Composition of fluid inclusions, Cave-in-Rock fluorite district, Illinois, and Upper Mississippi Valley lead-zinc district, Econ. Geol.; 58, 886-911.
- Nash, J.T. ve Theodore, T.G., 1971, Ore fluids in the Porphyry Copper Deposit at Copper Canyon, Nevada : Econ, Geol., 66, 385-400.
- Rife, D.L., 1971, Barite fluid inclusion geothermometry, Cartersville Mining District, Northwest Georgia: Econ. Geol. 66, 1164-1167.
- Roedder, E., 1958, Technique for the extraction and partial chemical analysis of filled fluid inclusions from minerals: Econ. Geol. 53, 235-269.
- Roedder, E., 1962, Ancient fluids in crystals: Scientific American off pirint No 854 W.H. Freeman and Company, 11 s.
- Roedder, E. 1963, Studies of fluid indusions III. Freezing data and their interpretations: Econ. Geol., 58, 167-211.
- Roedder, E., Ingram B., ve Hall, W.E., 1963, Studes of fluid inclusions IV. Extraction and quantative analysis of inclusions in the miligram range: Econ. Geol., 58, 353-374.
- Roedder, E., 1971, Fluid inclusion evidence on the environment of formation of mineral deposits of Southern Appalachian Valley: Econ. Geol., 66, 777-791.
- Roedder, E., 1972, Compostion of fluid inclusions: U. S.G.S. Prof. Paper 440-J.J., 164 s.
- Ohmoto, H. ve Rye, R.D., 1970, The Bluebell Mine, British Colombia. I. Mineralogy paragenesis, fluid inclusions and isotopes of hydrogen, oxygen and carbon: Econ. Geol 65 417-437.
- Sawkins, F.J., 1968, Significance of Na/K and Cl/SO₄ ratios in fluid inclusions and subsurface waters, with respect to the genesis of Mississippi Valley-type ore deposits; Econ. Geol., 63, 935-942.