

Yerbilimlerinde mikroanalitik yöntemler

A. Doğan Paktunç, CANMET, Min. and Mineral Sci. Lab. 555 Boo. Str. Ottawa

Mikroanaliz, mineral ve materyallerin bir ile birkaç yüz mikron küp arasında değişen kısımlarının elementsel veya izotopik analizi olarak tanımlanabilir. Yerbilimlerinde ve metallurjide kayaç ve cevher örnekleri içerisindeki minerallerin mikroanalizleri için kullanılan aletler şöyle sıralanabilir: elektron mikroprob (EPMA), enerji yayılımı spektrometre donanımlı taramalı elektron mikroskop (SEM - EDXA), proton mikroprob (micro - PIXE), iyon mikroprob (SIMS), lazer mikroprobları, akseleratör kütle spektrometresi, X-ışınları floresans mikroprobu (XRMF) ve sinkrotron X-ışınları floresansı (SXRF). Elektron mikroprob, minerallerin birkaç mikron büyüklüğündeki yerlerinin major ve minör element değerlerinin kantitatif olarak saptanmasında kullanılırken, taramalı elektron mikroskop'a bağlı enerji yayılımı x-ışını mikroanalizi (SEM - EDXA) ise esas olarak major ve minör elementlerin yarı kantitatif ve kalitatif analizlerinde kullanılmaktadır. Oksijen, karbon ve bunun gibi atom numarası 11'den küçük hafif elementlerin duraylı ve hassas bir şekilde kantitatif analizleri bu tekniklerle yapılamamaktadır. Proton ışınlarının oluşturulan X-ışınları emisyonu prensibine (μ PIXE) bağlı proton mikroprob, minerallerin iz element miktarlarının kantitatif olarak saptanması amacıyla geliştirilmiş bir teknik olup, en düşük saptama derecesi 1 ile 10 ppm arasında değişmektedir. İyon mikroprob, bir ilksel iyon ışın demetinin örneğe çarpması ile oluşturulan ikincil iyonların kütle spektrometresinde analizi prensibine (SIMS) dayanan bir alet olup, minerallerin iz element analizlerinde, hafif elementlerin (atom numarası ≤ 10) kantitatif analizleri ve izotop oranlarının saptanmasında kullanılmaktadır. Analitik duraylılıkları % 5 ile 10 arasında değişen bu tekniğin en düşük saptama değerleri

elemente ve mineral cinsine bağlı olarak birkaç yüz ppb'den yaklaşık 1 ppm'e kadar değişmektedir. Lazer mikroprobları ise lazer ışınlarınınca örneklenen materyallerin değişik kütle spektrometrelerce analizi prensibine dayanmaktadır. Lazer mikroproblarının kullanım alanları kullanılan kütle spektrometresinin cinsine bağlı olarak iz elementlerin kantitatif analizlerinden duraylı ve radyojenik izotop oranlarının saptanmasına kadar değişebilmektedir. İyon mikroprob ve lazer mikroproblarının kantitatif analizlerde etkin ve yaygın bir kullanım alanı bulmaları, aletlerin gerekli hassasiyette kalibrasyonlarının yapılmasına ve uygun standartların bulunmasına bağlı olmaktadır.

Giriş

Mikroanaliz, bir ile bir kaç yüz mikron küp hacmindeki yerlerin mikroışınlar aracılığı ile analizi olarak tanımlanabilir. Yerbilimleri, materyal bilimleri, metallurji, elektronik, çevre bilimleri, biyoloji ve tıp alanlarında geniş bir kullanım alanı bulan mikroanalitik teknikler küçük yerlerin analizlerinin yanısıra mikroskopik bölgelerin karakterize edilmesi ve yapısal özelliklerinin incelenmesi gibi amaçlarla da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Minerallerin ve materyallerin mikrometre ve daha düşük seviyelerde özelliklerinin incelenmesi ve tanımlanabilme gereksinimleri mikroanaliz konusundaki gelişmeleri zorunlu kılmıştır. Mikroanaliz ilk olarak 1940 larda elektron ışını ve optik mikroskop kullanımıyla gerçekleştirilmiştir. İlk elektron mikroprob 1949'da Castaing ve Guinier tarafından imal edilmiştir. Ticari amaçlı ilk elektron mikroprob ve taramalı elektron mikroskop yerbilimleri, metallurji ve materyal bilimlerinde kullanılmaya başlanmıştır. Teknolojik ilerlemeler ve aletlerin kullanım alanlarındaki gelişmelere paralel olarak mikroanalitik yöntemler bu süre içinde hızlı bir gelişme kaydetmiştir. Mikroanaliz amacıyla kullanılan teknikler şöyle sıralanabilir: elektron mikroprob, mikro-

analitik taramalı elektron mikroskop, iyon mikroprob, proton mikroprob, lazer mikroproblar, akselaratör mikroprob, X-ışınları mikrofloresansı ve sinkrotron X-ışınları floresansı.

Bu yazının amacı mikroanalitik yöntemler ve aletler konusunda öz bir bilgi vermek, aletlerin kullanım alanları, avantaj ve dezavantajlarını tartışmak ve bu konudaki son gelişmeleri incelemek ileriye yönelik yapılan araştırmalar konusunda bilgi sağlamaktır.

Elektron Mikroprob (EPMA)

Elektron mikroprob veya elektron prob mikroanalizi, mikroışın teknikleri arasında en güçlü, yerleşmiş ve en yaygın olarak kullanılan bir teknik olarak değerlendirilebilir. Enerji yayılımı spektrometresi ile donanmış taramalı elektron mikroskoplar da (SEM - EDXA) elektron mikroprob kadar uygun olarak kullanılmaktadır.

Bu tekniğin esas kullanım alanı minerallerin ve katı materyallerin ana ve minör element miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesidir. EPMA ve SEM - EDXA'nin rezolüsyonları yaklaşık 1 µm civarında olup analitik doğrulukları element miktarlarının %1 ile %2'si arasında değişmektedir. En düşük saptama limitleri kullanılan detektör tipine, analiz koşullarına ve element cinsine bağlı olarak değişmektedir. Optimum analiz koşullarında en düşük saptama limiti yaklaşık 200 ppm olarak belirlenebilir.

Bir elektron mikroprob esas olarak bir elektron kolonu, bir ikincil elektron (SE) detektörü, bir geri dağılımlı elektron (BSE) detektörü, bir ile dört adet arasında değişen dalgaboyu yayılımı spektrometreleri, bir enerji yayılımı spektrometresi ve bir analizörden oluşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan elektron ışın kaynakları tungsten veya LaB₆ filamentlerinden oluşmaktadır. Elektron ışın demeti vakum altında mercekle ve kolimatörlerden geçirilerek hızlandırılmakta, inceltilmekte ve örnek üzerine odaklaştırılmaktadır. Örneğe çarpan ışın demeti yaklaşık 1 µm çapında olmakta ve bu büyüklük analiz ve örnek cinsine bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Örneğin, Na gibi uçucu nitelikte elementlerin yaygın olduğu örnek analizlerinde, ışın çapının yüksek tutulması gerekmektedir.

Elektron ışın demeti örneğe çarpınca, Auger elektronlar, ikincil elektronlar ve geri dağılımlı elektronlar oluşmakta ve X-ışınları şeklinde elektromanyetik radyasyon ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ikincil elektronlar, geri dağılımlı elektronlar ve X-ışınları, EPMA ve SEM-EDXA tekniklerinin esasını oluşturmaktadırlar.

İkincil elektronlar örneğin bombardımanı sonucunda, örnek içerisindeki atomlardan fırlatılan elektronlar

olup çok düşük enerjiye sahiptirler. Bundan dolayı, sadece örnek yüzeyine yakın yerlerden üretilen elektronların saptanabilme şansları olmaktadır. Ayrıca bu düşük enerjili ikincil elektronların örneğin röliyefi yüksek yerlerinden saptanabilme şansları daha yüksek olmaktadır. Çukur yerlerden itibaren oluşan ikincil elektron elektronlar örnek yüzeyine çıkmadan örnek içerisinde enerjilerini yitirebilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı, ikincil elektronlar, SEM'de örneklerin yüzeyel özelliklerini gösteren imaj oluşturulmasında kullanılmaktadır. İkincil elektron imajlarında, parlak olarak beliren yerler örneğin yüksek röliyefe sahip yerlerini göstermekte, karanlık olarak beliren yerler ise örneklerin çukur kısımlarını temsil etmektedir.

Örneğe penetre eden ilksel elektronların büyük bir kısmı (yaklaşık %30 kadarı) sonuçta örnekten geri dağılımla kaçabilmektedir. Bu geri dağılılan elektronların miktarı örneğin ortalama atomik numarasına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek atomik numaralı element içeren örnekler minerallerin elektronlarca penetrasyonu daha zor olduğu için, geri dağılımlı elektronların büyük bir kısmı geri kaçabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, geri dağılımlı elektronlar örneklerin bileşimsel imajlarının oluşturulmasında kullanılmaktadır.

Elektron çarpması örnekteki atomların iç yörüngelerindeki elektronların fırlamasına yol açmaktadır. İç yörüngede oluşan elektron boşlukları daha yüksek enerjili yörüngelerdeki elektronlarca doldurulmaktadır. Böylece, daha düşük enerjili bir konuma düşen elektronlar, enerji farklarını elektromanyetik radyasyon şeklinde ortaya çıkarmaktadır. Bu şekilde oluşan elektromanyetik radyasyonun miktarları elektronik seviyeler arasındaki enerji farkına eşdeğer olduğu için, kaynak atomun tanımlanması olası olmaktadır. X-ışınları şeklinde ortaya çıkan elektromanyetik radyasyonlar dalgaboyu yayılımı ve enerji yayılımı spektrometrelerce saptanmakta ve analizi yapılmaktadır.

Dalgaboyu yayılımı ve enerji yayılımı prensiplerine dayanan iki tip X-ışını detektörü vardır. Bunlardan dalgaboyu yayılımı spektrometresi (WDS) bir kaç elektron volt ve daha yüksek enerji rezolüsyonuna sahip olup, enerji yayılımı spektrometresi (EDS) ise 150 eV ve daha yüksek enerji rezolüsyonuna sahiptir. Bundan dolayı, kompleks spektrumlardaki birbirine yakın çizgiler ve özellikle kuvvetli çizgiler yanında yeralan zayıf çizgilerin duyarlı bir şekilde birbirlerinden ayrılabilmesi WDS ile daha kolay olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bazı elementlerin güvenilir kantitatif analizleri EDS ile gerçekleştirilememektedir. Buna ek olarak, dalgaboyu yayılımı spektrometreleri daha iyi sinyal - taban oranına sahip oldukları için, minör ve iz elementlerin analiz-

lerinde en düşük saptama seviyeleri EDS'e kıyasla çok daha düşük olmaktadır. Analitik doğruluk derecesi dalgaboyu yayılımı spektrometrelerinde enerji yayılımı spektrometrelerine kıyasla daha büyüktür. Bu iki tip detektörler arasındaki diğer bir fark ise hafif elementlerin analizlerinde olmaktadır. Atom numarası 4 (Be) ve daha yüksek elementlerin kantitatif analizi WDS ile yapılabilmektedir. EDS ile atom numarası 11 (Na) ve daha yüksek elementlerin kantitatif analizleri gerçekleştirilebilmektedir. WDS ile bir anda sadece bir element analizi yapılabilmektedir. EDS ise tüm enerji spektrumu elde edildiği için aynı anda hemen hemen tüm elementlerin analizleri olası olmaktadır. Analiz süresi WDS'te genellikle 10 ile 40 saniye arasında değişirken EDS analizi için yaklaşık 200 saniye kadar bir süre gerekmektedir.

Tipik bir elektron mikroprobu 3 ile 4 arasında WDS içerdiği için aynı anda spektrometre sayısı kadar elementin analizi yapılabilmektedir. Her bir WDS birden fazla kristal içerebilmekte ve bu nedenle de kristal pozisyonları değiştirilerek arka arkaya aynı noktaların analizi yapılabilmektedir.

Geleneksel EDS'lerin Be pencereleri Na'dan daha hafif elementlerden gelen radyasyonları absorbe ettiği için hafif elementlerin EDS ile analizleri olası değildir. EDS tekniğindeki son gelişmeler penceresiz veya X-ışınlarına karşı geçirgen olan pencereden oluşan EDS detektörlerinin yapılmasını gerçekleştirir. Bu nedenle karbon dahil hafif elementlerin kantitatif veya yarı kantitatif analizlerini olası kılmıştır.

WDS'lerdeki yeni teknolojik gelişmeler sayım hızını arttırmış ve ağır elementlerden doğan karışımları azaltmıştır. Her ne kadar tabakalı sentetik kristal mikro yapıları hafif elementlerin WDS ile analizlerini daha duyarlı bir hale getirmiş olsa da, sodyum'dan hafif elementlerin güvenilir olarak kantitatif analizleri henüz gerçekleşmiş değildir.

SEM konusundaki son gelişmeler örneklerin düşük vakumlarda veya normal atmosferik basınç koşullarında incelenmesini sağlayıcı yönde olmaktadır. Çevresel SEM (Environmental SEM) ve değişken basınçlı SEM (variable pressure SEM) olarak tanımlanan bu tip SEM'ler özellikle su içeren materyallerin ve örneklerin doğal hallerinde, parlatılmadan ve karbon kaplanmadan incelenmesini sağlamaktadır.

Proton Mikroprob / Mikro - PIXE

Mikro - PIXE (Proton Induced X-ray Emission / proton kaynaklı X-ışınları emisyonu) veya nükleer mikroprob olarak tanınan bu teknikte, örneklerin mikroanalizleri 2 ile 4 MeV gücündeki bir elektrostatik akse-

leratörde üretilen proton ışınları ile yapılmaktadır. Elektron prob mikroanalizinin proton eşdeğeri olarak tanımlanabilecek bu teknikte, proton ışın demeti örnek içerisine penetre etmekte ve örnekteki atomların iç yörüngelerinden elektronların fırlamasına yol açmaktadır. Elektron mikroprob kısmında bahsedildiği gibi, bombardıman sonucu oluşan elektron kaybı X-ışınlarının oluşmasına yol açmaktadır. X-ışınlarının bir detektörce algılanarak sayılması ile de örneklerin mikroanalizleri gerçekleştirilmektedir. Bu teknikle atom numarası 11'den büyük elementlerin analizleri yapılabilmektedir.

Proton ışınları vakum altında örnek üzerinde 5 ile 15 μm^2 büyüklüğünde bir yere odaklanılmaktadır. Proton ışınının çapı 5 μm 'a kadar küçültülebilmekte, yalnız analiz süresi proton ışınının büyüklüğü ile ters orantılı olduğundan dolayı, 15 μm 'luk ışın kullanımı ile bir optimizasyon sağlanmaktadır. Bu koşullar altında, analiz süresi 5 ile 15 dakika arasında değişmektedir. Her ne kadar proton ışınlarının örnek üzerinde daha küçük yerlere (ör. 1 μm) odaklaştırılması olası olsa bile, 1 μm büyüklüğündeki yerlerden oluşturulan X-ışınları normal koşullarda kantitatif analiz için yeterli olmamaktadır. Son gelişmeler ve değişik özellikte aletlerin kullanımı ve bazı çalışma koşulları altında, proton ışın demetinin çapı 1 μm 'a kadar küçültülebilmektedir (ör. Roberts ve diğ., 1995, Zhou ve diğ., 1995). Proton ışını yoğunluğundan dolayı örnek içerisinde yaklaşık 40 ile 50 μm derinliğe kadar penetre edebilmektedir. Bu derinlik, örneğin cinsine ve algılanan elemente göre değişmektedir. Örneğin 3 MeV'luk proton ışını, kromit mineralleri içerisinde 12 μm kadar bir derinliği etkileyerek Ni analizini olası kılmaktadır. Bu derinlik kuvars mineralinde 40 μm 'a kadar çıkmakta ve bu nedenle, parlatılmış ince kesitlerin en az 50 μm kadar bir kalınlıkta olması gerekmektedir.

Mikro - PIXE analiz tekniği özellikle iz elementlerin analizi için geliştirilmiştir. Elektron ışını yerine proton ışını kullanılması ışın - örnek temasından dolayı ortaya çıkan sürekli veya temel radyasyonunun (bremstrahlung) enerji spektrumu üzerindeki etkisini azaltmaktadır. Sürekli radyasyonun şiddeti parça kütesinin karesi ile ters orantılı olduğundan dolayı, elektronlara göre oldukça ağır olan protonlar, çok daha düşük sürekli radyasyon oluşturmaktadır. Sürekli radyasyonun azlığı, iz elementlerin analizlerinde önemli bir rol oynayan pik - taban farkını arttırmakta ve dolayısı ile proton ışını ile daha düşük saptama limitleri elde edilmesini sağlamaktadır.

Jeolojik uygulamalarda minerallerin iz element analizlerinin yanısıra, sıvı kapanımlarının analizlerinde denenmiş olan bu teknikle başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Ryan ve diğ., 1995).

Mikro - PIXE tekniği ile en düşük saptama limitleri elementin cinsine bağlı olarak 1 ile 20 ppm arasında değişmektedir. Örneğin bu seviye Campbell ve diğ. (1990)'ce atom numarası 30 ile 40 arasındaki elementler için yaklaşık 1 ppm civarında olarak belirlenmiştir. Bu miktar pentlanditin Pd, Rh ve Ru analizinde 3 ile 4 ppm arasında değişmektedir (Paktunç ve diğ., 1990). Benzer olarak değişik silikat ve oksit minerallerinin Ni, Zn, Ga, Zr ve Y analizleri 2 ile 10 ppm'in üzerindeki seviyeler için yapılabilmektedir (Paktunç ve Cabri, 1995, yayımlanmamış). Riyolitik, bazaltik ve sentetik cam örneklerinden itibaren saptanmış en düşük analiz seviyeleri 2 ile 22 ppm arasında değişmektedir (Czamanske ve diğ., 1993, Mosbah ve diğ., 1995). Analiz doğruluk derecesi ise iz elementler için %10'un altında bulunmaktadır.

Mikro - PIXE tekniği ile iz elementlerin örnek içerisindeki dağılımları da incelenebilmektedir (ör. Campbell ve diğ., 1995, Malmqvist, 1995, Przybylowicz ve diğ., 1995). Taramalı elektron mikroskopuna benzer şekilde, mikro - PIXE tekniğinde de örneğe penetre eden protonların bir kısmı örnekten geri saçılmakta ve bu geri dağılan protonlar örneklerin bileşimleri konusunda bilgi verebilmektedir.

Mikro - PIXE'nin yanısıra, mikro - PIGE (Proton Induced Gamma - ray Emission) olarak tanımlanan, proton kaynaklı gamma - ışını emisyonunun algılanması prensibine dayanan bir teknik vardır. X-ışınları materyallerdeki atomların proton bombardımanı ile elektron yapılarının etkilenmesi sonucunda ortaya çıkarken, gamma - ışınları çekirdeğin etkilenmesinden dolayı oluşmaktadır. Bu teknikte, X-ışını detektörü yerine Ge (Li) veya NaI (TI) gibi gamma - ışını detektörleri kullanılmakta ve atom numarası 14'den küçük elementlerin duyarlı analizleri gerçekleştirilebilmektedir.

İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)

İkincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) tekniği, örneklerin ilksel iyon ışınları ile bombardımanı sonucu oluşturulan ikincil iyonların, kütle spektrometresi ile analizleri prensibine dayanmaktadır. İlksel iyon olarak genellikle Cs⁺ ve O⁻ iyonları kullanılmaktadır. İlksel iyon ışın demetinin çapı 10 ile 60 µm arasında değişmekte ve iyonların örneğe penetrasyonları sadece 2 µm kadar olmaktadır. İkincil iyonlar örnek yüzeyine yakın yerlerden oluşturulduğu için, SIMS esas olarak bir yüzey analiz tekniği olarak değerlendirilmektedir. Yüzey analizi özelliğinden dolayı da yarı - iletken endüstrisinde, mikro - devrelerin ve materyallerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. SIMS'in yerbilimlerdeki uygulama alanları şöyle sıralanabilir:

- iz elementlerin kantitatif analizleri,
- hafif elementlerin kantitatif analizleri,
- izotop oranlarının saptanması,
- yüksek rezolüsyonlu izotop dağılım haritası imajlarının oluşturulması,
- derinlik profili oluşturulması.

Bu teknikte, iz elementlerin milyarda bir (ppb) seviyesindeki analizleri mümkün olabilmektedir. Örneğin, silikat mineralleri içerisindeki nadir toprak elementlerinin (REE) ve diğer iz elementlerin analizleri ve sülfür mineralleri içerisinde Au, Ag, Pt ve Pd analizleri başarılı olarak yapılabilmektedir. Bunların yanısıra, elektron mikroproble kantitatif analizleri mümkün olmayan Li, Be, B v.b. atom numarası 10'dan küçük elementlerin analizleri SIMS ile yapılabilmektedir. SIMS'in diğer bir yaygın kullanım alanı minerallerin izotop oranlarının saptanması olarak verilebilir. Örneğin bu teknikte, ¹¹B/¹²B, ¹³C/¹²C, ¹⁸O/¹⁶O, ³⁴S/³²S, ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os, ²³²Th/²³⁸U, ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb ve ²³⁸U/²³⁵U oranları saptanabilmektedir.

Bu tekniğin dezavantajlarından birisi diğer tekniklere kıyasla kullanımının güç olmasıdır. Buna ilaveten, kantitatif analizler standart yetersizliği nedeniyle kolay ve güvenilir bir şekilde elde edilememektedir. İz element standartların yetersizliği bu konuda en büyük sorunu oluşturmaktadır. Bu tekniğin doğruluk derecesi 1 ppm seviyesindeki nadir toprak elementleri için yaklaşık % 10 kadar olmaktadır. Li, Be ve B gibi hafif elementlerin düşük ppm seviyelerindeki analizleri için, analitik belirsizlik miktarı % 20'nin altında olmaktadır.

Kullanılan kalibrasyon yöntemlerinden bir diğeri ise örneğe iyon yerleştirimi tekniğidir (ion implantation technique). Bu teknikte, bilinen miktarda bir element, analizi yapılacak örnek üzerine yaklaşık 1 µm kalınlığında yerleştirilmektedir. Sürekli olarak aynı noktanın ışınlanması sonucunda yüzeydeki standartın yitirimini takiben örneğin analizi gerçekleştirilmektedir. Standart ile örnekten gelen ikincil iyon sinyallerinin ayırımı sinyal piklerinin karakteristik gaussian şekline itibaren yapılarak, aynı koşullar altında aletin kalibrasyonu ve kantitatif analiz hassas olarak gerçekleştirilebilmektedir.

İyon yerleştirim SIMS'in ilksel iyon kaynağı ile gerçekleştirilebilmektedir. Yalnız standart SIMS'lerin ilksel iyon kaynaklarının düşük enerjili oluşu, kantitatif analiz için gerekli hassasiyette iyon yerleştirimini olası kılmamaktadır. Bu nedenle, iyon yerleştirimi genellikle yüksek enerjili iyon akselaratörlerde yapılmaktadır.

Bu kalibrasyon tekniği, ay örneklerinin ve değişik sülfid minerallerinin iz element analizlerinde başarılı olarak kullanılmıştır. Sülfid minerallerinin Au analizi için ^{197}Au izotopu örnek üzerine yerleştirilmekte ve 200 ppb seviyesinde Au analizleri yapılabilmektedir. Örneğin Au için en düşük saptama limitleri pirit minerallerinde 400 ppb, arsenopirit te 200 ppb ve demir oksitlerde ise 500 ppb olarak hesaplanmıştır. Cabri ve McMahon (1995)'a göre Au için en düşük saptama limitleri piritte 223 ppb, pirotinde 65 ppb ve kalkopiritte 130 ppb olup bu değerler Pt için pentlanditte 26 ppb, pirotinde 20 ppb ve kalkopiritte ise 13 ppb'dir. Bu tekniğin doğruluk derecesi 1 ppm konsantrasyonu için %15 tir. Diğer bir deyişle doğruluk derecesi 1 ppm konsantrasyonu için ± 150 ppb kadar olmaktadır. Analizlerin kesinlik derecesi (precision) ise % 2'nin altındadır. Bu kalibrasyon tekniğinin en büyük dezavantaj zaman alıcı ve pahalı olmasıdır.

Hervig ve diğer. (1992) silikat minerallerinin oksijen izotoplarının analizlerini, SIMS tekniği ile $\pm \%2$ 'lik bir hata ile gerçekleştirmiştiir.

SIMS'in izotop analizlerdeki duyarlılık dereceleri, jeokronolojik yaş tayini için yeterli olmamaktadır. Bu nedenle U - Pb tekniğiyle zirkon minerallerinin mikro analitik yaş tayinlerinde SHRIMP olarak adlandırılan, duyarlı ve yüksek rezolüsyonlu iyon mikroprob kullanılmaktadır. Bu teknik zirkon v.b. minerallerin kayaktan ayırma, temizleme ve zenginleştirme işlerini ortadan kaldırarak minerallerin direkt olarak kayaç içerisinde izotop oranlarının saptanmasını olası kılmaktadır. Radyojenik izotopların yanısıra, duraylı izotop analizlerinde de (Eldridge ve diğer., 1988) başarıyla kullanılan SHRIMP tekniğinde negatif şarjlı oksijen ilksel ışını ile örnek bombardıma tabi tutulmakta ve bombardıman sonucu örnek üzerinde 25 μm büyüklüğünde ve 5 μm derinliğinde bir krater oluşmaktadır. Bu çarpma sonucu oluşan ikincil iyonların kütle spektrometresinde analizi yapılarak sonuçlar elde edilmektedir.

Lazer Mikroproblar

Lazer ışınlarının örnek üzerinde bir yerde odaklaştırılması sonucunda oluşturulan termal enerji birikimi örnekten katı, sıvı ve gaz halinde küçük parçacıkların kopmasına neden olmakta ve koparılan parçacıkların bir argon gaz akımı altında kütle spektrometresine aktarılması sonucunda da örneklerin mikroanalizleri gerçekleştirilmektedir. Kullanılan lazer ışınının cinsine ve kütle spektrometresine bağlı olarak çeşitli kombinasyonlu ve değişik amaçlı lazer mikroprobları bulunmaktadır. Bunlar arasından en yaygın kullanım alanı bulan teknik, lazer koparımlı ICP kütle spektrometresidir. Bu

teknik literatürde LA-ICP-MS, LAM-ICP-MS veya LP-ICPMS gibi değişik kısaltmalarla tanımlanmaktadır.

Bu teknikte, lazer ışınlarının örnek üzerinde odaklaştırılması sonucunda, örnekten katı, eriyik ve gaz halinde materyaller koparılmakta ve bu materyaller bir argon gaz akımı yardımıyla ICP kütle spektrometresine gönderilmektedir. Kütle spektrometresi girişinde, bu materyaller 6000°C'lik sıcaklıkta voltalıe olmakta ve iyonlaşmaktadır. Yaygın olarak kullanılan lazer cinsine, Nd:YAG kısa adı ile bilinen Neodymium - Yttrium Aluminum Garnet'tir. 1.064 μm 'lik dalga boylu Nd:YAG lazer ışınının çapı 6 mm olup, örnek üzerinde 10 μm büyüklüğünde bir yere odaklaştırılması sonucunda oluşturulan kraterin büyüklüğü yaklaşık 50 μm civarında olmaktadır. Kraterin derinliği örneğin cinsine bağlı olarak değişmektedir. Daha düşük dalga boylu lazer ışınları kullanımı ile ışın çapı küçültülebilmekte, fakat koparılan parçacıkların miktarı hassas analizler için yeterli olamamaktadır. Bu teknikteki son gelişmelere göre, 266 nA'lik dalga boyundaki Nd:YAG UV lazer ışınları ve çok duyarlı kütle spektrometre kullanımı ile 10 - 15 μm büyüklüğündeki yerlerin analizleri konusunda olumlu gelişmeler kaydedilmiştir.

Yerbilimlerindeki uygulama alanları, iz elementlerin kantitatif analizleri, silikat minerallerinde nadir toprak elementlerinin analizleri, duraylı ve radyojenik izotop oranlarının saptanması ve sıvı kapanımlarının analizleri olarak sıralanabilir. Birden fazla elementin veya izotopun analizi kuadropol kütle analizörü kullanımıyla ve iyon şiddetlerinin arka arkaya ayarlanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir. Analiz süresi element başına yaklaşık 1 saniye kadar olmaktadır.

Jeokronolojik yaş tayinlerinde $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ve $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ izotop oranlarının bu teknikte duyarlı olarak belirlenebilmesi potansiyeli, bu tekniğin en önemli özelliklerinden birisi olarak sayılabilir. Örneğin Hirata ve Nesbitt (1995), LA - ICP - MS tekniği ile zirkon minerallerinin U - Pb yaş tayinlerinde oldukça başarılı sonuçlar elde etmiştir. $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ oranlarının kesinliği % 0.6 ile % 5 arasında olup, Pb/U oranındaki hata payı ise % 3 ile % 20 arasında değişmektedir.

Değişik tipte lazer mikroproblar, çeşitli minerallerin H, C, N, O ve S izotop bileşimlerinin mikroanalizlerinde denenmiş olup bu konuda değişik teknikler geliştirilmiştir. Crowe ve diğer., (1990) göre, Nd:YAG lazeri kullanımıyla gerçekleştirilen sülfür izotop analizlerinin kesinlik dereceleri $\%0.3$ ile $\%0.9$ arasında değişmektedir. CO_2 lazeri karbonat minerallerince aynı ekilde absorbe edildiğinden dolayı, karbonat minerallerinin izotop analizlerinde daha duyarlı sonuçlar vermiştir (Kyser, 1995).

Sıvı kapanımlarının analizlerinde de oldukça başarılı gelişmeler kaydedilmiştir. Örneğin, Shepherd ve Chenery (1995) florit, kuvars ve halit kristalleri içerisinde 60 µm'a kadar derinliklerdeki ve 10 ile 100 µm büyüklüğündeki sıvı kapanımlarının analizlerini Nd - YAG ultraviyole lazer ışınları kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Araştırmalar, lazer ışınlarıyla oluşturulan termal enerjinin örnek tarafından diferensiyel olarak absorbe edildiğini göstermektedir. Oluşturulan kraterlerin SEM fotomikrografları, krater civarının dereceli bir şekilde etkilendiğini göstermektedir. Bu dereceli etkilenme, izotopsal ve kimyasal bir farklılaşma olarak değerlendirilmekte ve bundan dolayı analiz sonuçların doğruluğu konusunda bazı soru işaretleri oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, analizi yapılan yerlerin büyüklüğü ve etkilenen derinlik, örnek içerisinde olabilecek küçük kapanımlarında dikkate alınması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Lazer iyonlaşması kütle spektrometresi (TOF - LIMS) tekniği

TOF - LIMS (Time - Of - Flight Laser Ionization Mass Spectrometer) tekniğinde diğer lazer mikroproblardan farklı olarak bir yerine iki ayrı lazer ünitesi kullanılmaktadır. Kullanılan lazerler 266 nm dalga boyulu Nd:YAG lazerleridir. Bu teknikte, örnek 2 - 5 µm çapındaki bir lazer ışını ile 4 - 10 nanosaniye kadar bir süreyle bombardımana tabi tutulmakta ve sonuçta örnekten itibaren genellikle nötral parçacıklar içeren bir plazma bulutu oluşturulmaktadır. Bu nötral parçacıklar, örnek yüzeyine paralel olarak yönlendirilmiş ikinci bir lazer ışını etkisiyle iyonlaştırılmaktadır. Bunun sonucunda nötral parçacıklar dış yörüngelerinden bir elektronu kaybederek katyonlar oluşturmaktadır. Oluşturulan iyonik parçacıkların kütle spektrometresinde analizleri yapılarak mikroanaliz gerçekleştirilmektedir. Toplam analiz süresi yaklaşık 2 dakika kadar olmaktadır.

İkinci lazer etkisi ile katyon oluşturulduğu için, bu teknik metallik iyonların analizleri için daha uygun olmaktadır. Bu teknikte lazer ışınlarının belli aralıklarla aynı nokta üzerine gönderilmesi sonucunda derinlik profilleri oluşturulabilmektedir. SIMS'e benzer şekilde bir yüzey mikroanaliz tekniği olarak değerlendirilen TOF - LIMS tekniği, mineral tanelerinin yüzeyel özellikleri konusunda bilgi verdiği için, cevher hazırlama çalışmalarında ve özellikle flotasyon devrelerinin denetiminde kullanım potansiyeli yüksek olan bir tekniktir.

Akselaratör Kütle Spektrometresi

Akselaratör kütle spektrometre tekniği, megaelektron voltunda yüksek enerjili bir SIMS olarak nitelenebilir.

Bu teknikte 200 ile 1000 µm çapındaki ilksel iyon ışınları kullanımı ile örnekten itibaren ikincil iyonlar oluşturulmakta ve bu ikincil iyonların analizleri bir kütle spektrometresinde yapılmaktadır. SIMS'e benzer şekilde, örnek üzerinde analizin yapıldığı yerde bir krater oluşmaktadır. Analiz süresi ve element sayısına bağlı olarak değişen krater büyüklüğü tipik olarak 1 mm civarındadır.

Bu teknik ¹⁰Be, ¹⁴C ve ¹²⁹I gibi uzun ömürlü radyoizotopların analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, sülfid minerallerinin Au, Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Ru v.b. gibi iz elementlerinin kantitatif olarak analizlerinde denenmiş olup iyi sonuçlar alınmıştır (Rucklidge ve diğ., 1992, Wilson ve diğ., 1995). Bu teknik ayrıca preslenmiş kayaç tozlarının çok düşük seviyelerdeki iz element analizlerinde de kullanılmıştır. Örneklerin iletkenlik gereksinimi, kayaç örneklerine %50 miktarda grafit tozu karıştırımı ile sağlanmaktadır.

Bu tekniğin en önemli avantajları, çok düşük saptama limitleri (küçük ppb seviyeleri) ve analiz süresinin kısa olması (element başına 100 ile 500 saniye) olarak belirlenebilir. Analiz yerinin büyüklüğü ve mevcut akselaratör kütle spektrometre laboratuvarlarının azlığı bu tekniğin dezavantajları arasında sayılabilir.

X-Işınları Mikrofloresansı (XRMF)

Kayaç analizlerinde yaygın olarak kullanılan, X-ışını floresansı (XRF) analiz tekniği, örneklerin X-ışını bombardımanı sonucunda oluşan, örneğe özgün floresans X-ışınlarının ölçümüne dayanan bir tekniktir. Standart XRF tekniğinde, X-ışını demetinin çapı 200 mm kadardır. Teknolojik gelişmelerle, X-ışınlarının daha küçük bölgelere odaklaştırılabilmesi ve bu bölgelerden oluşturulan sinyallerin daha hassas bir şekilde algılanabilmesi gerçekleştirilmiş ve sonuçta bu tekniğin, bir mikroanaliz tekniği olarak potansiyeli belirlenmiştir. Işın çapı 50 µm'a kadar küçültülmüş ve yaklaşık 100 µm kadar yerlerin bu teknikte analizleri mümkün olmaktadır (ör. Lu ve diğ., 1995). Bu teknik, örnekleri tahrip etmediği için özellikle mücevher ve diğer kıymetli materyallerin analizlerinde kullanım alanı bulmaktadır.

Sinkrotron X-ışını Floresansı (SXRF)

Elektron sinkrotron kaynağı, XRF analizlerinde kullanılan standart X-ışını tüplerine kıyasla çok daha yüksek enerjili X-ışını üretebilmektedir. Bu teknik örnek üzerinde 20 µm çapındaki bir yerden kantitatif analiz için yeterli enerji sağlayabilmekte ve bu özelliğinden

Tablo 1. Mikroanalitik yöntemler ve ana özellikleri

Mikroanalitik yöntem	ana kullanım alanları	ışın çapı/ etki alanı	en düşük saptama limiti
EPMA	kantitatif majör ve minör element analizi	1-2 μm	100 ppm
SEM-EDXA	kalitatif majör element analizi ve imajlama	0.1 μm	400 ppm
μPIXE	kantitatif iz element ($z > 13$) analizi	1-15 μm	1-10 ppm
SIMS	sıvı kapanım analizi kantitatif iz element analizi, hafif element analizleri, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	scanning 25-60 μm	>50 ppm 0.02-1 ppm
LA-ICP-MS	kantitatif iz element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	15-50 μm	0.01-0.1
TOF-LIMS	sıvı kapanım analizi kalitatif iz element analizi, yüzey özellikleri ve derinlik profili	2-5 μm	
AMS	kantitatif iz element analizi	200-1000 μm	<<1 ppb
XRMF	kantitatif majör, minör ve iz element analizleri ($z > 10$)	100 μm	düşük ppm
SXRF	kantitatif iz element ($z > 10$) analizleri, sıvı kapanım analizi	20 μm	0.1-4 ppm 2000 ppm

z: atom numarası

dolayı da mikroprob olarak kullanılabilir. Oluşturulan X-ışınları, standard Si(Li) detektörlerince algılanmakta ve örneklerin kantitatif iz element analizleri yaklaşık 1 ppm seviyesinde mümkün olmaktadır. Kantitatif analiz için gerekli kalibrasyon, miktarı başka tekniklerde belirlenmiş bir majör elemente karşı yapılabilir. Örneğin, bu teknikle feldispatların Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb and Sr konsantrasyonları (Lu ve diğ., 1989) ve granatlarda Y, Zr, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Pb ve Nb konsantrasyonları (Lanzirotti, 1995) hassas bir şekilde belirlenmiştir. Genel olarak en düşük saptama limitleri 0.1 ve 1 ppm arasında değişen bu tekniğin hafif element ($z < 10$) analizlerindeki hassasiyetleri limitlidir. Örneğin, Mosbah ve diğ. (1995)'ne göre sentetik cam örnekleri üzerinde, 300 saniyelik bir analiz süresiyle saptanan en düşük saptama limitleri Ni için 1.6 ppm, Ga için 1.1 ppm ve As için ise 3.6 ppm olarak belirlenmiştir.

X-ışınlarının örnekler hasar vermemesi, analiz sürelerinin azlığı (yaklaşık 1 dakika), tekniğin basitliği ve örnek hazırlama işlemlerinin diğer tekniklere kıyasla kolaylığı, bu tekniğin önemli avantajları arasındadır.

SXRF tekniği elementel analizlerin yanısıra, sıvı kapanımlarının kantitatif analizlerinde de denenmiş ve başarılı gelişmeler elde edilmiştir. Örneğin Mavrogenes ve diğ., (1995), bu teknikle 5 ile 10 μm kadar derin-

likteki sıvı kapanımları içerisinde, Sr'un en düşük saptama derecesini yaklaşık 2000 ppm olarak belirlemiştir.

Değerlendirme

Mikroanalitik tekniklerin ana kullanım alanları, ışın çapları ve en düşük saptama limitleri karşılaştırmalı olarak Tablo 1'de verilmektedir. Bu tablodan da görüldüğü gibi değişik tekniklerce kullanılan ışın demetlerinin çapları ve dolayısı ile örnekteki etkileme hacimleri oldukça farklıdır. Bu durum bazı tekniklerin yerbilimlerinde mikroanaliz amacıyla kullanımlarında önemli bir engel oluşturmaktadır. Örneklerin kesit üzerindeki büyüklüklerinin yanısıra, örnek kalınlığı konusunda da bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Örneğin, proton mikroprob analizlerinde kalın örnekler kullanılmalıdır. Gözönünde bulundurulması gerek diğer bir konuda yüzeye yakın yerlerde olabilecek inklüzyonların varlığıdır. Bu teknikler örnek üzerinde yapılan hasar konusunda da değerlendirilebilirler. SIMS ve lazer teknikleri analizi yapılan örnekler en çok hasar veren teknikler olup, X-ışınları floresansına dayalı tekniklerde hasar söz konusu değildir. Diğer mikroanalitik tekniklere kıyasla, LA-ICP-MS aletsel ve donanım olarak daha basit bir yapıya sahip olup, fiyat olarak da daha ucuzdur. Bunun yanısıra, analiz yöntemlerinin basitliği, sürati ve gelişme potansiyeli bu tekniğin önemli avantajları arasında sayılabilir.

KATKI BELİRTME

Bu yazı TÜBİTAK - UNISTAR'ın TOKTEN programı çerçevesinde Hacettepe Üniversitesi, Yer Bilimleri bölümünde 1995 Ekim ayında gerçekleştirilen danışmanlık görevini takiben hazırlanmıştır. Yazar TÜBİTAK ve Hacettepe Üniversitesi Yer Bilimleri yöneticilerine ve özellikle Hacettepe Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Yavuz Erkan'a davetlerinden ve görev süresince gösterdikleri ilgiden dolayı teşekkür eder.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Cabri, L.J. and McMahon, G., 1995, SIMS analysis of sulfide minerals for Pt and Au: Methodology and relative sensitivity factors (RSF). *Canadian Mineralogist* 33, 349 - 359.
- Camphell, J.L., Teesdale, W.J., and Halden, N.M., 1995, Theory, practice and application of micro - PIXE analysis and element - distribution maps. *Canadian Mineralogist* 33, 279 - 292.
- Camphell, J.L., Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Wang, J.-X. and Cabri, L.J., 1990, Micro - PIXE as a complement to electron probe microanalysis in mineralogy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 44, 347 - 356.
- Crowe, D.E., Valley, J.W., and Baker, K.L., 1990, Micro - analysis of sulfur - isotope ratios and zonation by laser microprobe; *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2075 - 2092.
- Czamanske, G.K., Sisson, T.W., Camphell, J.L., and Teesdale, W.J., 1993, Micro - PIXE analysis of silicate reference standards; *American Mineralogist*, 78, 893 - 903.
- Hirata, T. and Nesbitt, R.W., 1995, U - Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe - inductively coupled plasma mass spectrometry technique; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 2491 - 2500.
- Kyser, T.K., 1995, Micro - analytical techniques in stable - isotope geochemistry; *Canadian Mineralogist* 33, 261 - 278.
- Lanzirotti, A., 1995, Yttrium zoning in metamorphic garnets; *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 4105 - 4110.
- Lu, F-Q, Smith, J.V., Sutton, S.R., Rivers, M.L. and Davis, A.M., 1989, Synchrotron X-ray fluorescence analysis of rock - forming minerals: 1. Comparison with other techniques, 2. White - beam energy - dispersive procedure for feldspars. *Chemical Geology*, 75, 123 - 143.
- Lu, R., Le, A., Gu, Y., Wu, G. and Zhu, J., 1995, Precious metals assay by means of microbeam XRF technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 595 - 601.
- Malmqvist, K.G., 1995, Analytical techniques in nuclear microprobes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 138 - 151.
- Mosbah, M., Clocchiatti, R., Michaud, V., Piccot, D., Chevallier, P., Legrand, F., Nilsen, G.A., and Grübel, G., 1995, Micro PIXE and micro SXRF: comparison of the two methods and application to glass inclusions from Vulcano (Eolian Island - Italy); *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 481 - 488.
- Paktunç, A.D., Hulbert, L.J. and Harris, D.C., 1990, Partitioning of the platinum - group and other trace elements in sulfides from the Bushveld Complex and Canadian occurrences of nickel - copper sulfides. *Canadian Mineralogist* 28, 475 - 488.
- Paktunç, A.D. ve Cabri, L.J., 1995, A proton - and electron - microprobe study of gallium, nickel and zinc distribution in chromian - spinel. *Lithos*, 35, 261 - 282.
- Roberts, M.L., Bench, G.S., Heikkinen, D.W., Morse, D.H., Bach, P.R. and Pontau, A.E., (1995) The new nuclear microprobe at Livermore; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 13 - 18.
- Rucklidge, J.C., Wilson, G.C., Kilius, L.R. and Cabri, L.J., 1992, Trace element analysis of sulfide concentrates from Sudbury by accelerator mass spectrometry, *Canadian Mineralogist* 30, 1023 - 1032.
- Ryan, C.G., Heinrich, C.A., Van Ackerbergh, E., Ballhaus, C. and Mernagh, T.P., 1995, Microanalysis of ore - forming fluids using scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 182 - 190.
- Wilson, G.C., Rucklidge, J.C. and Kilius, L.R., 1995, Ultrasensitive trace - element analysis with accelerator mass spectrometry: The current state of the art. *Canadian Mineralogist*, 33, 237 - 242.
- Zhou, S., Ren, C., Tang, J. and Yang, F., 1995, SPM study on the distribution of Carlin - type gold mineral deposit in China; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 104, 437 - 444.