

# JEOLOJİ VE MİNERALOGİDE RÖNTGENOGRAFİK ANALİZ METODLARI

Önder ÖZTUNALI

*Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara*

## GİRİŞ

Röntgen ışınlarının maddelere nüfuz ederek onları «delip» geçtikleri ve bu yol esnasında muhtelif yapı ve özgül ağırlıktaki maddeler tarafından çeşitli şekilde zayıflatıldıkları, hepimizin bildiği bir hakikattir. Nitekim bu hakikate dayanarak, bilhassa tıpta kullanılan, röntgen filmi alma metodları inkişaf ettirilmiştir.

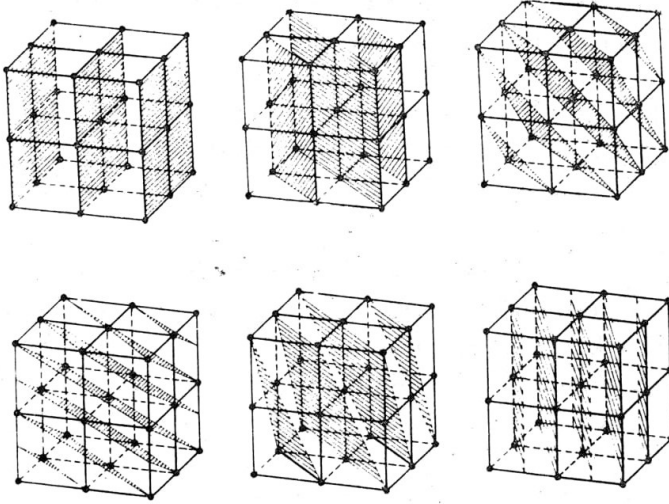
Mineraloji ve dolayısıyla jeolojide röntgen ışınlarının kullanılması ise, tamamen başka temellere dayanmaktadır. Gerek röntgen ışınlarının, gerekse röntgen ışınlarıyla muamele edilen maddenin özelliklerine bağlı olan bu temel olaylara dayanarak inkişaf ettirilen metodları iki büyük grupta toplamam mümkündür: (1) Röntgen ışınlarının «yansımaları» esas alan metodlar ve (2) Röntgen flüoresans ışınlarını esas alan spektral analiz metodları.

## YANSIMA METODLARI

Röntgen ışınlarının kristaller tarafından yansıtıldığı, Max von Laue tarafından 1912 de keşfedilmiştir. Tabiatta zuhur eden minerallerin ve laboratuvarında elde edilen organik ve anorganik bileşiklerin kristallerinin düzgün ve tarif edilmiş bir şebeke yapısına sahip olduklarını ispat etmesiyle çığır açan bu keşiften sonra, röntgen ışınları ile çalışma, mineralojinin dolayısıyla jeolojinin bünyesine girmiştir.

Anorganik dünyanın % 18 ini teşkil eden kristalleşmiş bileşiklerin şebeke yapılarının röntgen ışınlarını yansıtılmalarından istifade için kullanılan metodlardaki temel fikir şudur; Mademki kristal şebekesini teşkil eden yapı taşları, yani atomlar, o şebekeye mahsus bir düzen göstermektedirler ve yansıma bu düzene bağlıdır, o halde yansıyan ışınların özellik-

lerinin tespiti de yansıtın şebekenin özelliklerinin bir kısmının tespitine imkân vermelidir. Bu temel fikrin doğruluğunu bir misal ile açıklayalım: Kolay anlaşılın diye seçtiğimiz basit-kübik bir şebekedeki atomların yerleri, noktalar olarak işaret edilmiş olsun. Özdeşlik gösteren bu düzendeki noktaları, müşterek yüzeyler üzerinde tahayyül etmek güç bir şey değildir. «Ağ yüzeyler» diye isimlendirdiğimiz ve kristal yüzeyi olarak da zuhur eden bu yüzeylerden altısını şekilimizde görüyoruz (Şek. 1).



Şek. 1 - Kübikal sistemde özdeş ağ yüzeylerin örnekleri.

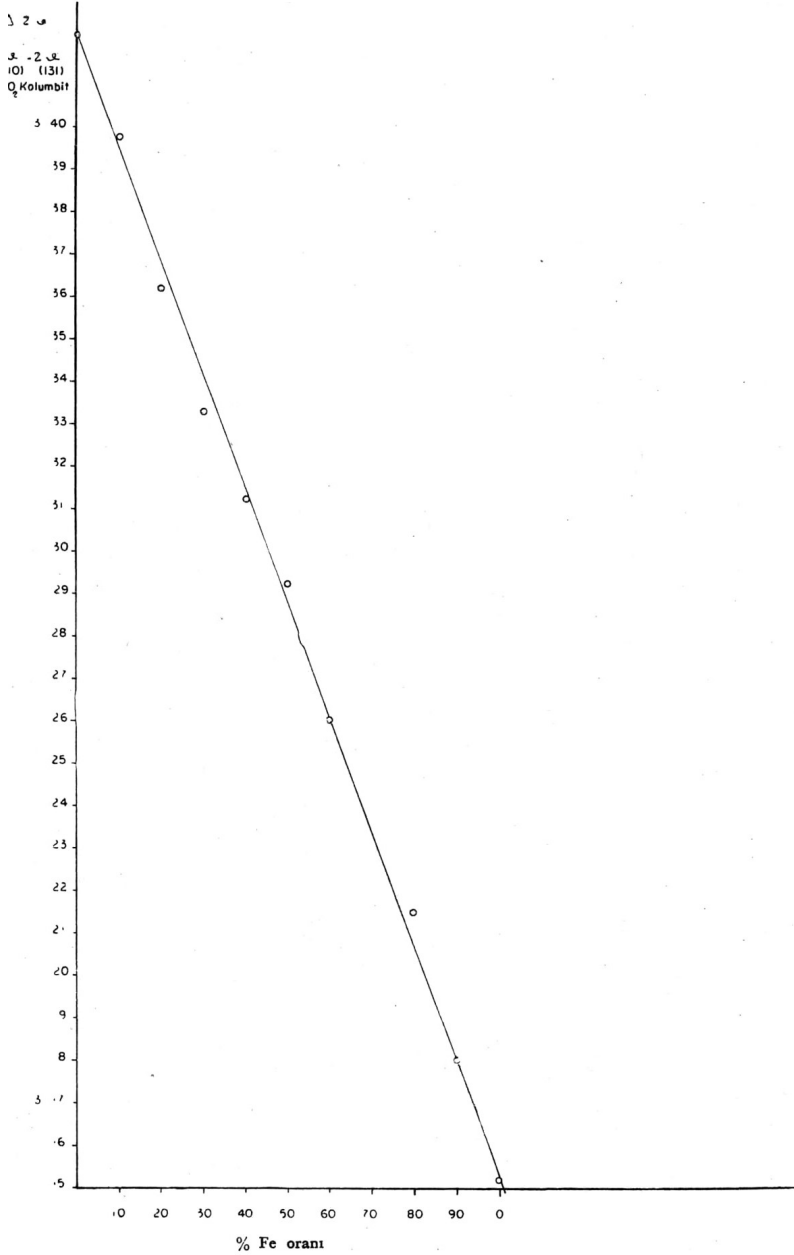
Özdeş noktaların tekrarı daima aynı durumda mümkün olacak şekilde hâsıl ettikleri en küçük hücre, «elemanter hücre»dir. (Şeklimizde basit-kübik dörder elemanter hücreyi teşkil eden atomlar gösterilmiştir.) Bu atomların, birbirine paralel «ağ yüzey»ler ile tamamen kap sanabileceği de şekilde açıkça görülmektedir. Böyle bir şebekeye, röntgen ışınları düşürüldüğü zaman, ışınlar bu yüzeylerden yansır. (Hakikatte optikte olduğu gibi bir yansıma bahis konusu değildir. Her atom kendi başına sekonder röntgen ışınlarını hâsıl eder ve bu sekonder röntgen ışınları ancak muayyen yönlerde birbirlerini takviye ederek—aynen dalga optiğinde olduğu gibi—bize yansıma gibi görünen sekonder ışın huzmesi hâsıl olur. Ancak neticede bir fark olmadığı için biz burada «yansıma»dan bahsetmeye devam edeceğiz.) Bu yansıma hadisesi W. H. ve W. L. Bragg tarafından bulunmuş  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin.\theta$  eşitliğine bağlı olarak vuku bulmaktadır. Bu eşitlikte n düzen sayısı,  $\lambda$  kullanılan röntgen ışınlarının dalga boyu, d «ağ yüzey»ler arasındaki me-

safe ve  $\mu$  ise, sekonder ışının teşekkül edebilmesi için lüzumlu açıdır ki, bu açıya «parlama açısı» (Glanzwinkel = glancing angle) tabir edilmektedir .

O halde röntgen ışınlarındaki yansıma, optikte olduğu gibi bütün açılar altında değil, ancak eşitliği sağlayan  $\mu$  değerleri tahtında mümkündür. Bu  $\mu$  değerlerine, tesadüflerden sıyrılıp, kat'iyetle ulaşabilmek için iki esas metod mevcuttur: (1) Bir tek kristali oryantasyonu malum bir eksen etrafında, primer ışın huzmesi içinde döndürerek yansıtma, (2) Maddeyi ince taneli toz haline getirip bu tozdan sekonder ışınlar elde etme. Her iki halde de gaye  $\mu$  değerlerini tespit etmektir. Zira,  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \mu$  eşitliğinde  $w, 1, 2, 3...$  gibi tam sayıdır. monokromatik röntgen kullanıldığında—ki bu metodlarda bu mecburiyet vardır—malum bir sayıdır.  $\mu$  nın da tespiti ile  $d$  değerleri bulunur.  $d$  değerlerinin bulunması demek şebeke parametrelerinin ( $a_0, b_0, c_0$ ) ve karakteristik ağ yüzeylerinin bulunması demektir.

Yansıtma metodları, mineral ve prensip itibariyle her türlü katı madde determinasyonlarında kullanılır. Bu determinasyon için, bir cam iğnecik ucuna tutturabileceğiniz en ufak madde miktarının kâfi gelmesi, kristal büyüklüğünün hiç bir rol oynamaması, yapılan determinasyonun matematik kat'iyette olması ve kullandığınız maddenin hiçbir surette bozulmaması metodların sağladığı en büyük avantajlardır. Ayrıca bilhassa karışım kristal gruplarında münferit fazların tespiti (jeolojik termometre ve barometre) ve bazan bir tek ölçü ile kantitatif analiz yapmış olmak imkânı, normal metodlarla çözümlenmesi imkânsız veya çok uzun zaman sürebilecek problemleri çok kolay ve çabuk halletmektedir. Son zikredilen hal için kendi çalışmalarımızdan bir misal gösterelim: Kolumbit minerali  $Fe(Nb, Ta)_2O_6$  ve  $Mn(Nb, Ta)_2O_6$  bileşiklerinin her oranda karışımı halinde zuhur etmektedir.

Tabiatта zuhur eden kolumbitlerin Fe: Mn münasebeti bu mineralin teşekkül şartları hakkında jeolojik termometre olarak kullanılabilir (Fe miktarı sıcaklıkla doğru, orantılı olarak yükselir). Bu münasebetin tespiti kimyasal analizle uzun zaman aldığı gibi, bir kısım materyeli tamamen elden çıkarmakla mümkündür. Halbuki tarafımızdan yapılan incelemelere göre mineralin kuvvetli yansıtan (131) yüzeyine ait refleks Fe: Mn münasebetine göre devamlı bir yükseliş göstermektedir (Şek. 2). Bahis konusu yükselişi müsait bir ayar maddesi ile sarahatle tespit imkânı vardır. Meselâ  $SnO_2$  nin (110) refleksi, kolumbitin (131) refleksine yakın olup, aradaki farkın Fe: Mn münasebetine göre açılması rahat ölçülebilecek sınırlar dahilindedir. Nitekim, gösterdiğimiz şekilde bir tek ölçü ile Fe: Mn münasebeti



Şek. 2 - Kolumbitlerdeki Fe oranına göre  $2\theta$ 'nın değişimi.  
(131)

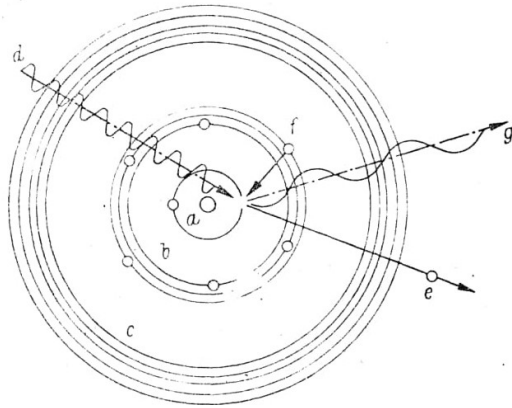
% 3 gibi mühim olmayan bir hata ile bulunmaktadır ki, işlem fevkalade süratli, ucuz ve materyel koruyucudur.

Yansıtma metodları mineralojiden başka, bilhassa izabe ve metalürji müesseselerinde, anorganik ve organik sentez yapan bütün tesislerde fevkalade muvaffakiyetle tatbik edilmektedir. Bu sayede mevzuda yetmişmiş mineralog ve jeologlara yeni ve geniş iş sahaları açılmıştır.

### RÖNTGEN FLÜORESANS ANALİTİK METODLARI

Hakikate şekil itibariyle uymadığı malum olan, fakat anlaşılması ve tahayyülü büyük faydalar sağlayan Niels Bohr atom modeline bir göz atalım. Pozitif yüklü bir çekirdekle etrafındaki, kapalı K, L, M, O, P, Q elektron halkalarından ibarettir (Şek. 3). Böyle bir atoma büyükçe enerjili bir röntgen ışını düştüğünde, bir d röntgen kuantının absorpsiyonu ile bir K elektronu atomdan çıkarılabilir. K halkasında hâsıl olan boşluğa L veya M halkasından bir elektron iner (şekilde f elektronu). Bu olay esnasında enerji serbest kalır ve daha az enerjili bir g röntgen kuantı neşredilir.

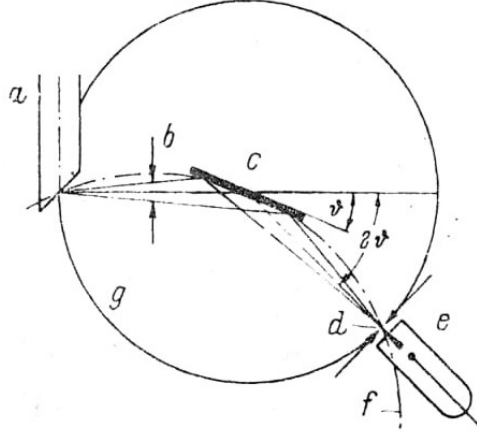
L,M,N halkalarından birinden bir elektronun inmesine bağlı olarak, hâsıl olan enerji farkı başka başkadır ve neticede bahis konusu atom için karakteristik olan bir spektrum husule gelir. L, M halkalarında hâsıl olan elektron boşluklarına da bir üst halkadan elektronların inmesi ile, daha uzun dalgalı L ve M serilerinin karakteristik röntgen ışınları neşredilir. Röntgen spektrumlarında, optik spektrumlara nazaran çok daha az hat vardır ve bu hatlar, kimyasal bileşme cinsine pratikman bağlı değillerdir. Atomların bu şekilde kendilerine has dalga uzunluğunda röntgen ışınları neşretmeleri, röntgen spektral analizinin temelidir. K serisini 3 düzen sayılı elemandan (lityum), L ve M serilerini de 11 (Na) veya 19 (K) numaralı elemandan itibaren elde etmek mümkündür. Bu sayede, kristalleşmiş olsun veya olmasın, her türlü katı maddelerin ve bunların çözüntülerinin sarih, çabuk ve kolay kalitatif ve kantitatif analizleri, maddeyi bozmadan ve yok etmeden yapılabilmektedir.



Şek. 3 - Niels Bohr atom modeli ve röntgen spektrumunun oluşumu.

### Yansıtma ve Röntgen spektral analize ait iki misal

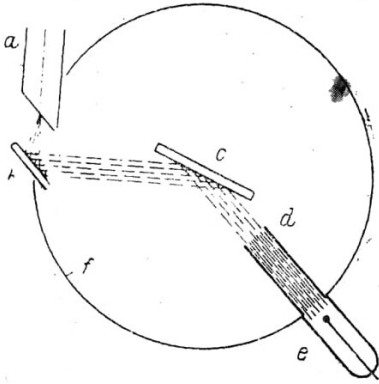
Yansıtma metodlarının hepsinde monokromatik röntgen ışını kullanılır (Şek. 4). *a* kuvvetli ışın veren röntgen tüpü (0.7 A ile 23 A arasında dalga boyu veren tüpler,  $I A = 10^{-8}$  cm), *c* toz haline getirilmiş numunedir. Numuneden hâsıl olan, şebeke yapışma bağlı ve # parlama açısı tahtında çıkan sekonder ışınlar *g* gonyometresi etrafında döndürülen *d* detektörü ile tespit edilir. Detektör olarak Geiger-Müller sayaçları, proporsiyonel sayaçlar veya sintilasyon sayaçları kullanılır. Bu sayaçların tespit ettiği kuantlar, kuvvetlendirici sayaçlara, oradan senkron işleyen yazıcılara sevkedilmek suretiyle, birkaç saniye içinde diğerleri ve bundan sonra da Bragg formülü yardımıyla *d* değerleri hesap edilir.



Şek. 4 - Yansıtma ile röntgen analizinde ışın yolu.

Flüoresans analizdeki durum temel itibarıyla farklıdır (Şek. 5). Flüoresans analizde monokromatik değil, devamlı

Spektrum veren röntgen tüpleri (W tüpleri gibi) kullanılır (a). Işınlardan *b* numunesine düştükten sonra, numunenin atomlarına has karakteristik ışınlar (kısaca tarif ettiğimiz gibi) hâsıl olurlar. Bu ışınlar gonyometrenin ortasına yerleştirilmiş, oriyante kesitli ve yalnız yatay yüzeyine paralel ağ yüzeyleri yansıtan bir kristale (kuars, lityum, flüorit v. b.) düşürülür. Bu yansıma suretiyle paralel demetler haline gelen karakteristik röntgen ışınları, hususî sayaçlarda değerlendirilerek karakteristik ışınların  $\gamma$  dalga boyu, dolayısıyla bu ışınları veren atom cinsi tespit edilmiş olur. Atom sayısı 20 (Ca) nin altında olan elemanların karakteristik ışınları çok yumuşak olduklarından, havada tamamen absorbe edilmektedirler. Bu sebeple 20 sıra sayısının altındaki elemanları tespit, ancak gonyometrenin vakum haline getirilmesi ile mümkündür.



**Şek. 5 - Röntgen flüoresans analizde ışın yolu.**

teki gümüş, çinkoblenddeki kadmiyum v. b. Ayrıca Nb, Ta, nadir topraklar gibi kimyasal metodlarla tespit ve tefrik şansları dahi çok güç hatta imkânsız olan elemanları, diğer elemanlarla aynı kolaylıkla tespit, bu metodun büyük avantaj noktalarından biridir.

Muayyen maksatlar için ayar edilmiş bit röntgen spektral analiz cihazı ile bir dakikadan kısa zamanlarda, münferit elemanların kantitatif tayini yapılabilmektedir. Mevzumuz olan mineral dünyasındaki birçok karışık problemleri halletmek için, elimizdeki tek çare, aynı prensipte çalışan, fakat daha pahalı ve daha mütakâmil elektron ışınli «mikro sonde» hariç, röntgen spektral analizdir. Meselâ pirit, kalkopirit v. b. içinde katı halde çözülmüş altın, galenit-

### İNCE STRÜKTÜR TAYİNİNİN ESASLARI

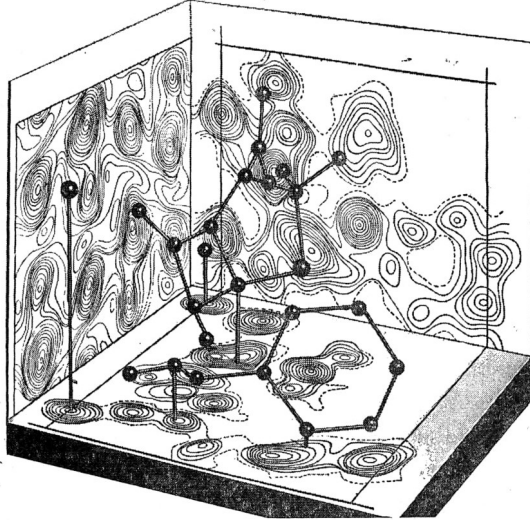
Yansıma metodlarından bahsederken, şebekeyi teşkil eden atomların «ağ yüzeyler» teşkil ettiklerini ve bu yüzeylerin röntgen ışınlarını «yansıttığını» söylemiştik. Hakikatte böyle bir yansıma olayı mevcut değildir. Muntazam bir şebeke yapısı olan bir maddeye röntgen ışınları düşürüldüğünde, şebekedeki her atom etrafındaki elektron halkaları titreşime başlarlar. Bu titreşim neticesi hâsıl olan ışınlar (sekonder ışınlar) dalga boyu ve faz bakımından gelen röntgen ışınları (primer ışınlar) ile hiçbir fark göstermezler. Ancak, ne kadar ince töz haline getirilirse getirilsin, bir kristalcikte mevcut olan milyonlarca atom ve dolayısıyla titreşim kaynağında hâsıl olan ışınlar, aynı optikte olduğu gibi, ancak muayyen yönlerde birbirlerini kuvvetlendirmekte, diğer yönlerde ise yok etmektedirler. Bir «ağ yüzey» üzerindeki atomlardan hâsıl olan ışınlar, yalnız gelen primer ışının yönüne göre aynen optikteki yansıma kanununa uygun yönde birbirlerini kuvvetlendirdiklerinden, hepsinin toplamı olan bu yöndeki sekonder ışın, sanki primer ışının bu yüzeye göre yansımasından neşet ediyormuş neticesi doğmakta ve hata olduğu bilinerek bir yansımadan bahsedilmektedir.

Sekonder röntgen ışınının hakikatte atomlar tarafından neşredildiğini tespit ettikten sonra, ince strüktür tayin prensiplerinin ilk basamağını zik-

rededebiliriz. En ağır ve en fazla atomlu (elektronu en fazla) yüzey en fazla sekonder ışın neşreder.  $\nu$  açısını bulurken, tespit ettiğimiz sekonder ışınların koyuluklarını (intansite) da tayin edebiliriz. Bu intansiteler aradığımız ince strüktürün karesiyle doğru orantılıdır. Bir ince strüktür tayini için birkaç bin refleksin intansitesinin tayini gerekmektedir. Bu intansiteler arasındaki münasebetler kristal simetrisini, yani eşit ve özdeş atom pozisyonlarını verirler. Bundan sonra intansitelerde gerekli doğrulamalar yapılır ve Fourier sıralarına ve Patterson sentezlerine geçirilir. Ancak elektronik hesap makineleri ile çözülebilen bu projeksiyon ve sentez işlemleri için 1935 te Patterson tarafından ortaya çıkarılan:

$$\vartheta_{mnp} = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l F^2 \cos 2\pi \left( \frac{h}{m} + \frac{k}{n} + \frac{l}{p} \right)$$

temel formülü kullanılmaktadır. Bu şekilde, eldeki hesap makinesinin kalitesine göre, bir hafta veya birkaç ay zarfında tamamlanabilen bir Patterson projeksiyon ve sentezinin bir misalini potasyum benzil penisilin misalinde görelim:



Şek. 6 . Potasyum benzil penisilinde elektron yoğunluğu dağılımı ve moleküler yapı.

Şekil 6 izometrik hatlar elektron sıklıklarını göstermekte, merkezleri atom merkezlerine tekabül etmektedir. İnce strüktür metodları ile, boyutları milimetrenin on milyonda biri ölçüsündeki elemanter hücrelerdeki atom pozisyonları en sarıh şekilde tayin edilmektedir.