

# Sıvı Kapanımlarının İki Farklı Yöntemle Kimyasal Analizleri

*Chemical analysis of the fluid inclusions by two different methods,,,*

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

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

Chemical analysis of fluid inclusions of the fluorite were first obtained by leaching the fluid inclusion to- the solution along<sup>1</sup> wifii freezing experiments. Then, by using the same samples, chemical composition of the field inclusion was done by scanning electron microscopy technique. Both methods showed that NaCl and KCl are- the main, components of the inclusions. Furthermore<sup>^</sup> even though second method is faster and more reliable than the first one, it was understood that is more expensive.,

GİBİŞ

Sıvı kapammlar, içerisinde buldukları mineralerin jeolojik ortamları ile doğrudan ilişkili olduklarından, bir<sup>1</sup> çok araştırmalara konu olmuş ve bir<sup>1</sup> 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. bağb olarak tuzluluğun hesaplanabilmesi, sıvının kantitaüf bileşiminin, hesaplanmasına olanak. sağlamıştır (Roedder, 1963; Roedder ve diğerleri, 1963;; Roedder, 1972). Sıvının hem oluşum, sıcaklığının, nemde bileşiminin bilinmesiyle kökenle ilgili çeşitli sorunlar kolayca açıklanabilmektedir (Nash ve Theodore, 1971; Roedder 1971). Sıvının yarı kalitatif analizi, analiz edilecek elementin emsine göre: kolorimetrik yöntemle, alev fotometresiyle ve atomik absorpsiyon spektrometresiyle yapılmıştır (Hail ve Freedmann, 1963, Sawkins», 1968; Almandinger, 1975), Sıvı kapanımdaki 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<sup>1</sup>) dan Gonzales (Yeşil renkte 15 örnek) ve Bingimin (Yeşil renkte 12 ve mavi renkte 13 örnek) fluorit yataklarından derlenmiştir. Bu örneklerdeki birincil, tip-teki sıvı kapammlarının 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 i-e Perkin Elmer 403 Model atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır.

Aynı örnekler sıvı kapanımını yıkmak için 0.1 N HCl asit çözeltisi içerisinde yaklaşık 1 x 0.5 x 0.5 cmP 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, Pensüvaniyen 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 fluoritte barit, sfalerit, kalsit ve kuvars eğilimindedir. Mineralizasyona hidrotermal çözeltilerin yanı sıra Orta Tersiyer yaşlı dayk ve siller ısı bakımından, yeraltı suyu akımında yan kayaçtan madde taşıyarak katkıda bulunmuşlardır. Bu nedenle kurşun izotoplarının ve yan kayaların kimyasal analizleriyle yatağı oluşturan çözeltinin sedimenter-hidrotermal kökenli olduğu saptanmıştır (Almandinger, 1975).

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

deki sıvının molal NaCl eşdeğeri, sıvı tuzluluğu hesaplanmıştır. Sıvı kapanımındaki sıvının yan 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 yan kantitatif değerler birlikte kullanılarak, yan kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. Bütün bu ölçümlerle ilgili sonuçlar çizelge 1'de verilmiştir. Ancak kapanımdaki sıvının yankanması ve bunların yan kantitatif duruma getirilmeleri oldukça uzun bir işlevi gerektirmektedir. Çizelge 1'deki veriler, özellikle Bingham'dan yan damardan alınan yeşil ve mavi renkli örnekler farklı homojenleşme sıcaklığı ve farklı bileşimler göstererek fluoritlerin çözelti gelimleriyle ilgili olarak yan ard arda bir kaç aşamada, gerçekleştiğine işaret etmektedir. Gerçekte Bingham'da fluorit yan az yan iki aşamada sonuçlandırılan kurşun izotopları ile de gösterilmiştir (Almandinger, 1975). Aynı yankte olmak, yanzer donma ve homojenleşme sıcaklığına yaneden yanlamayacağını yan göstermektedir.

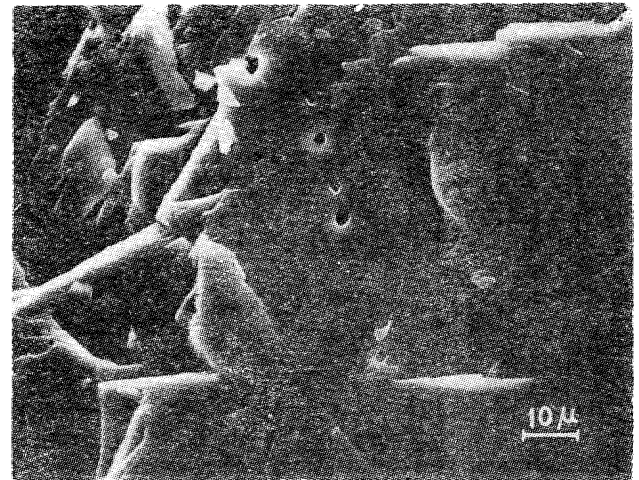
Örnek Adı ve Sayısı	Ortalama Homojenleşme Sıcaklığı	Ortalama Donma Sıcaklığı	Molal NaCl Eşdeğeri	Na	Bileşim (Molal)				Na	Bileşim (ppm)			
					K	Ba	Pb	Zn		K	Ba	Pb	Zn
Gonzales yeşil (15)	189 °C	-11	2.95	2.433	0.517	0.020	0.005	0.003	52093	19802	2832	1097	222
Bingham yeşil (12)	197 °C	-14	3.76	2.958	0.812	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 kapammların yan homojenleşme yan donma sıcaklıkları yan kimyasal analizleri.

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

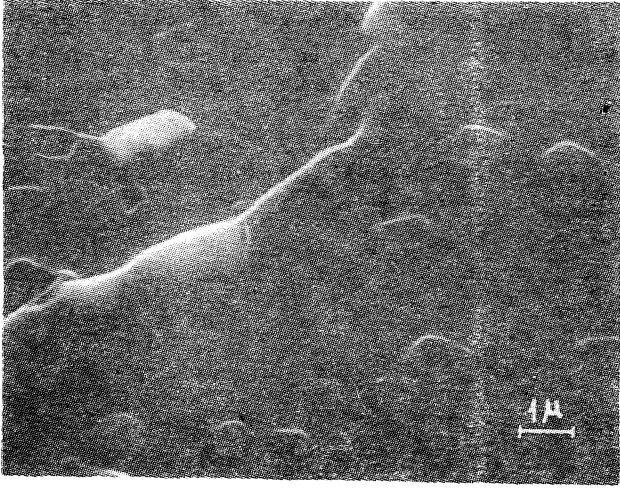
Aynı fluorit örneklerinden yeşil Gonzales fluoriti ilk önce 0.1 M HCl çözeltisi içerisinde parçalanarak yaklaşık 1 x 0.5 x 0.5 cm<sup>3</sup> boyutunda taramalı elektronmikroskop için hazırlanmıştır. Bu yanolla sıvı kapanımından yan akışkan katılamamadan çözeltiye geçerek yan kanmıştır. Bu yanörnek SEM'ta yan incelendiğinde Şekil 1'de yan görüldüğü gibi yan negatif kristalleri yan belirli yan içi boş yan ve yan çevresi yan temiz; boşluklar yan olarak yan kalmışlardır. Aynı yanörnek yan alman yan başka yan bir yan parça yan havada yan parçalanarak yan mikroskop için yan hazırladığında, yan parçalanın kapanımlardan yan çıkan yan akışkanlar yan kapanımın, yan hemen yanın yan da yan kristalin yan yüzeyinde yan katılmışlardır. Bu yanenden yan bu yanörnek yan SEM'ta yan incelendiğinde yan Şekil 2'deki yan gibi yan boşluklar yan ve yan onlara yan bağlı yan yüzeyde yan katılar yan gözlenmiştir. Bu yan katılar yan üzerinde yan yapılan yan X-ışın yan taraması yan sonucunda yan Na, yan K yan ve yan Cl\* yan dan yan oluşan yan piklerini yan vermiştir (Şekil 3). Yan tarama yan daha, yan uzun yan süre yan yapıldığında, yan düşük yan konsantrasyonla yan olan yan Ba yan elementide yan gözienefoilmiştir (Şekil 4).

Mavi Bingham fluoriti yan de: yan aynı yan şekilde yan havada yan parçalanarak yan mikroskop için yan hazırladığında yan akışkan



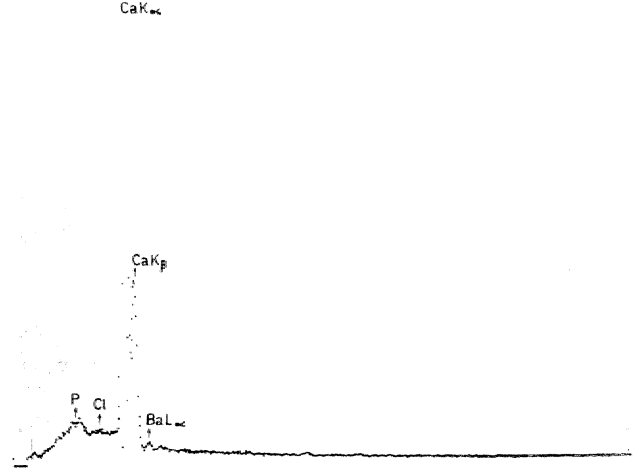
Şekil 1 ; Yeşil Gonzales fluoritinde yan negatif yan kristal yan yapısı, yan 1000 X.

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



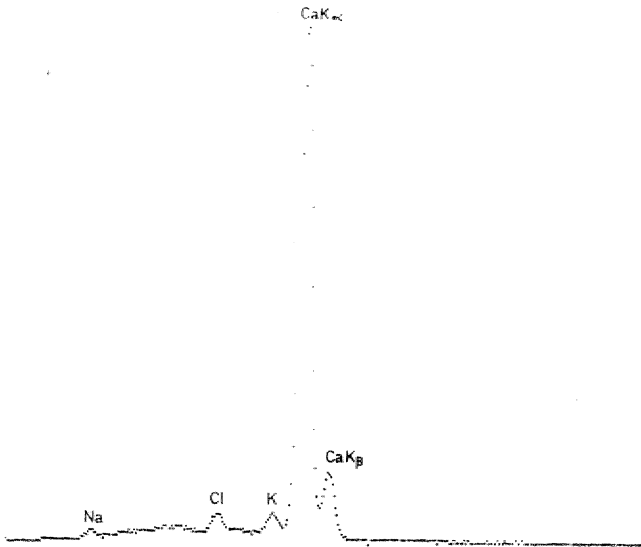
Şekil 2 : Yeşil Gonzales fluoritinde yüzeyde katılaştırmış sıvı kapanımının yapısı, 10000 X.

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



Şekli 4 ; Yeşil Gonzales fluoitinin yüzeyinde katılaştırmış sıvı kapanımının (Şekil 3 deki aynı örnek ve kapanım) uzun süre x-ışın taraması. Ba da gözlenebiliyor (25 kV).

Fig-ure 4 ; The longer' time x-ray scan of solidified fluid inclusion on the surface of green Gonzales- fluorite (ifec sain«! sample and the same inclusion of .Fig, S) Ba also is detectable (#5 kV).

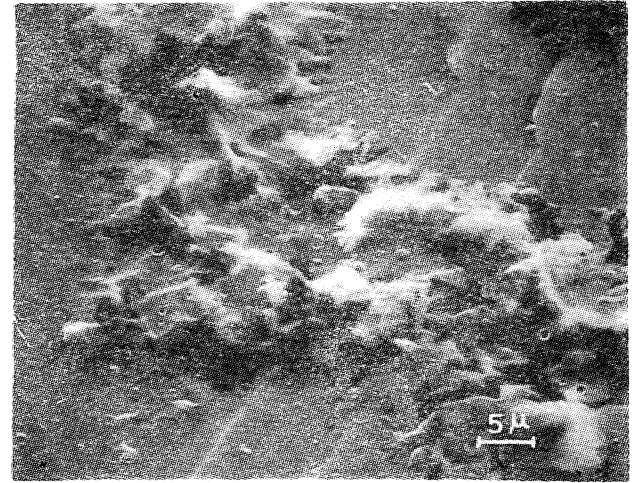


Şekil 3 : Mavi Binghain fluoitinin yüzeyinde katılaştırmış sıvı kapanımının uzun süreli x-ışın taraması (25 kV).

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

katılaştırmış durumu gözlenmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6). Şekil 6 görüntüsü verilmiş olan katılaştırmış 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.

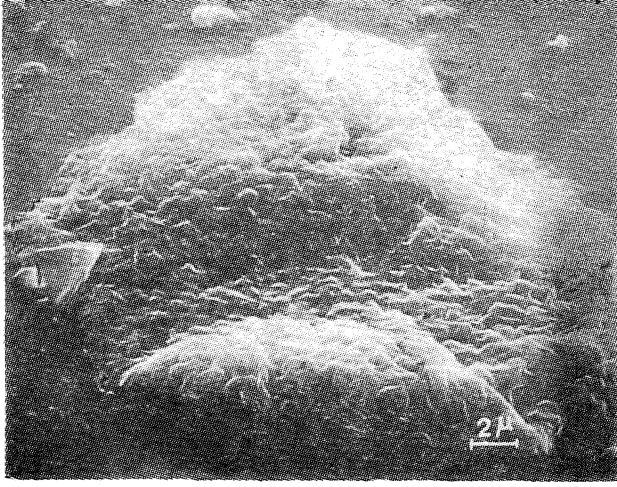
Sulu-çözelti kökenli kapanımlarda NaCl ve KCl ün temel bileşenler olması beklenen, bir sonuçtur. Tarama süresi uzun tutulursa diğer elementlerde saptanabilir. Elde edilen sonuçlar kantitatif olarak istendiğinde standart kullanılarak, elde etmek olasıdır. Standart kullanımı işlemin süresini uzatacaktır,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



Şekil 3: Mavi Binghain fluoitinin yüzeyinde katılaştırmış sıvı kapanımının yapısı, 2000 x.

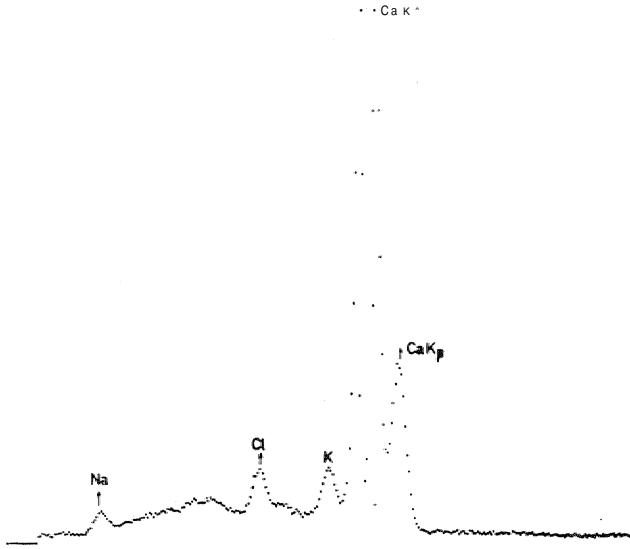
Figure 3 : Solidified fluid inclusion structure on the surface of blue Binghain fluorite 2000 x.

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 bulunduğu büyütme oranı, nedeniyle daha uygun bir yol gibi gözükmektedir. Ancak bu yöntem klasik yöntem göre daha pahalı bir yöntemdir. Bütün bunla-



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

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



Şekil 7 : Mavi Bingham fluoritinin yüzeyinde katılaşmış sıvı kapaınının 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 kapaınmlar için ideal olarak önerilebilir.

#### SONUÇLAR

Sıvı kapaınlarının 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: kuru boyutlu ve ergiyik kökenli kapaınmlarda daha kullanışlı olabilir., Sulu-çözeltili kökenli olan minerallerdeki sıvı kapaınlarının, her iki yöntemle yapılan analiz sonuçları, NaCl ve Kd ün bu tür kapaınmlarda temel bileşenler olduğu bir kez daha göstermiştir..

Aynı renkte olan örneklere ait sıvı kapaınmlar benzer donma, ve homojenleşme sıcaklığı, ile benzer bileşim, sunmamışlardır.

#### DEĞİNİLEN BELGELER

- Almandinger, 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 print No 854 W,H, Freeman and Company, 11 s,
- Roedder, E., 1963, Studies of fluid inclusions m. Freezing data and their interpretations: *Econ. Geol.*, 58, 167-211.
- Roedder, E., Ingram B., ve Hail, W.E., 1963, Studies of fluid inclusions IV. Extraction and quantitative analysis of inclusions in the milligram, 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, 777-79-1.
- Roedder, E., 1972, Composition of fluid inclusions: U. S.O.S. Prof. Paper 440-J.J., 164 s.
- Ohmoto, H. ve Rye, R.D., 1970, *The Bluebell Mine*, British Columbia. I. Mineralogy paragenesis, fluid inclusions and isotopes of hydrogen, oxygen and carbon: *Econ. Geol.* 85. 417-437.
- Sawkins, P.J., 1968, Significance of Na/K  $BMU$  Ca/SO<sub>4</sub> ratios in fluid inclusions and subsurface waters, with respect to the genesis of Mississippi Valley-type ore deposits.; *Econ. Geol.*, 63, 935-942.