

## CEVHERDEKİ TOPLAM DEMİR YÜZDESİNİN XRD-FLORESANS RADYASYON ŞİDDETİ YARDIMIYLA KANTİTATİF OLARAK BULUNMASI

Doğan AYDAL\*

ÖZ.- X-ray difraktometrelerinde floresans radyasyon olayları daima arzu edilmeyen olaylar olarak nitelenmiş ve bu ikincil radyasyon olaylarını yok etmek veya en aza indirmek için çeşitli yollar bulunmuştur. Bu çalışmada ise, arzu edilmeyen bu floresans radyasyon yardımıyla kantitatif analiz yapılabileceği gösterilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, çeşitli değerlerde demir ihtiva eden standartlar seçilmiş ve özellikle bakır-hedef (Cu-target) kullanılarak floresans radyasyon olayının oluşması sağlanmıştır. Sonuçta, demir tarafından yayımlanan ikincil floresans radyasyon şiddetinin, cevher içindeki toplam demir miktarına bağımlı olarak arttığı veya azaldığı belirlenmiştir. Kırk saniye gibi çok kısa bir sürede cevherdeki toplam demir miktarını öğrenme kolaylığı getiren bu metodun, özgün bir başka sonucu da, floresans radyasyon esnasındaki lineer artış ve eksilişlerin, demirin bileşik cinsine bağılı olmaksızın, toplam demir muhtevasına bağımlı olduğunun gösterilmiş olmasıdır.

### GİRİŞ

XRD ile kantitatif analizlerin yapılması yeni değildir; Gulbrandsen (1969), Norrish ve Taylor (1962), Schoen (1962), Johnson ve Andrews (1962), Graham (1969) ve Gunatilaka ve Till (1971) çalışmalarında, çeşitli minerallerin kantitatif analizlerini yapmışlardır. Bu tarihten sonra da XRD ile gerçekleştirilen birçok çalışma mevcuttur. Günümüzde bilgisayarlı X-ray emisyon spektrometre ile 24 ayrı elementin kayaç veya cevherdeki değerini son derece kısa sürede bulmak mümkün olabilmektedir. Ancak ülkemizde bu tip spektrometreler halen çok azdır ve mevcut X-ray difraktometrelerin ekonomik olarak kullanılması gerekliliği vardır. Bu çalışma da özellikle bu düşünceye hizmet gayesi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada kantitatif demir analizleri yapabilmek için bakır-hedef (Cu-target) özellikle kullanılarak floresans ışınlarının meydana gelmesi sağlanmış ve analizi yapılan numunelerdeki toplam demir yüzdesi ile bu numunelerin oluşturduğu floresans radyasyon şiddeti arasında oluşan lineer bağıntıdan faydalanarak kantitatif olarak toplam demir analizlerinin yapılabileceği gösterilmiştir.

### MATERYAL VE METOT

Bilindiği gibi X-ışınları fotonları bir cisim üzerine yönelttikleri zaman yeterli enerjiye sahipse atom iyonlaşır, yani elektronlarından birini kaybeder. İyonlaşmaya sebep olan parçacık ne kadar enerjili ise, atom yapısının o kadar iç elektronik seviyelerinden elektron sökmeye imkânı vardır. Hatta, kısa kısa dalga boyu X-ışınları, atomları iyonlaştırarak atomların kendilerine has X-ışınları spektrumları yayımlamalarına yol açar. İşte bu ışınlara floresans ışınları denir. X-ışınları, floresans ışınlarından daima daha kısa boylu, dolayısıyla daha büyük enerjilidir. Kırınım sebebiyle bir kristal üzerine yollanan X-ışınları, bu kristalin yapısındaki atomlara floresans ışınları yayımlatırsa, bu ışınlar difraksiyon ışınlarının tespitinde ve ölçülmesinde tabii olarak güçlük çıkarırlar. Floresans ışınlarının yayımlanmış olduğu, pratikte normalden daha yüksek olarak görülen taban yüksekliği (background) ile anlaşılır. Bu ışınların olumsuz olan bu etkilerinden kurtulmak için ise özel filtreler kullanılır. Ancak bu filtreler floresans ışınlarını zayıflattıkları gibi normal difraksiyon ışınlarını da zayıflatırlar. Bu sebeple floresans önlemede en iyi çare, difraksiyon için incelenen numunedeki atomları uyaramayacak bir dalga boyunun seçilmesidir. Bir başka deyişle X-ışınlarını yayımlayan hedefin (target) uygun seçilmiş olması gerekmektedir. Klug ve Alexandre da (1973) işaret edildiği gibi, bir demir analizi esnasında bakır hedef (Cu-target) kesinlikle kullanılmamalıdır. Zira en bilinen Fe K radyasyonu Cu K kullanıldığı zaman meydana gelmektedir.

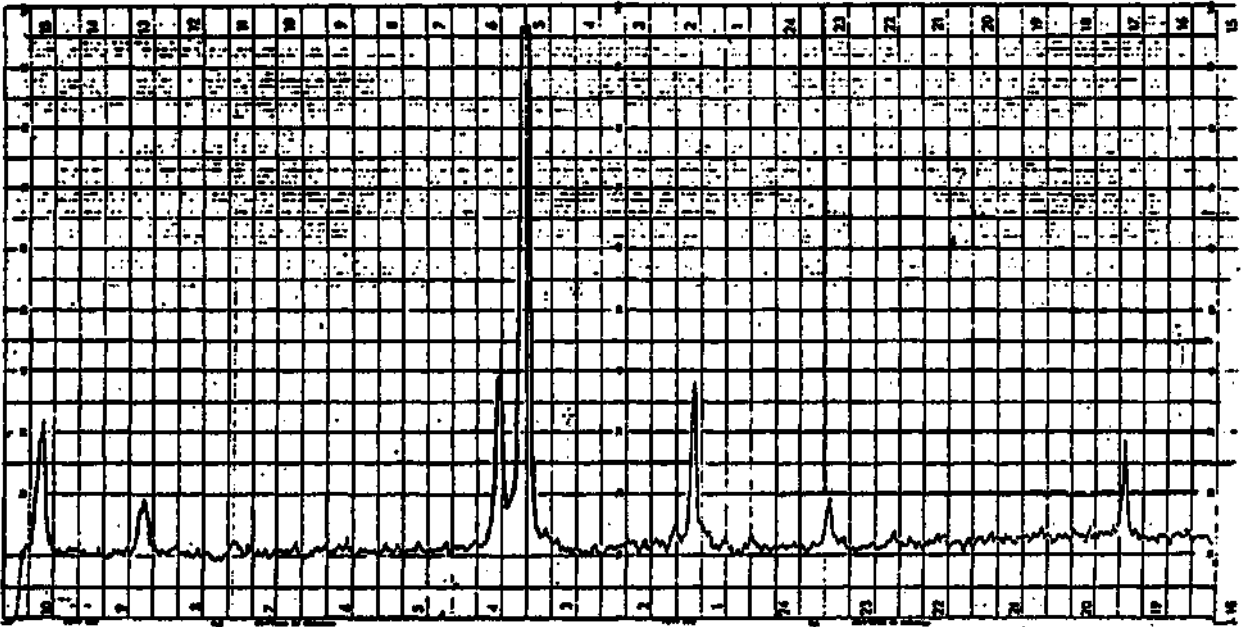
Şimdiki çalışmada ise, özellikle floresans olayının olması için ortam hazırlanmış, değişik miktarlardaki demir yüzdelere sahip numunelerin üzerine bakır hedef tarafından oluşturulan X-ışınları tatbik edilerek, meydana gelen floresans şiddetinin değişip değişmediği gözlenmiştir.

\* Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ankara.

Denemeler esnasında kullanılan Philips marka difraktometrede PW 1025 tipi yüksek voltaj vericisi, PW 4231 tipi yazıcı, PW 4261 tipi zamanlayıcı, PW 1362 tipi sayaç, PW 4280 tipi amplifayer ve analizör ile PW 1361 tipi goniometre kullanılmıştır. Ayrıca alet denemeler sırasında, her dakikada  $2^\circ$  dönecek şekilde, dolayısıyla yazıcının da her dakikada 2 cm kâğıt (chart) verebilecek şekilde çalışması ayarlanmıştır. 10 KW ve 20 mA de yapılan çalışma esnasında zaman sabiti olarak 2 alınmış ve hassasiyet  $1.10^3$  e ayarlanmıştır.

Denemelerde kullanılan 6 değişik karakterli numune, British Chemical standards Ltd (BCS), Kuro-Standards ve Bureau of Analysed Sample Ltd. tarafından 150 mesh lik tozlar halinde hazırlanmış ve kimyasal analizleri de ilgili kurumlarca yapılmıştır. Numunelerin ihtiva ettikleri toplam demir yüzdeleri Çizelge t te sunulmuştur.

Her bir numuneden alınan 5 örnek, numune taşıyıcıları içine yerleştirilmiş ve taşıyıcının goniometre içine yerleştirilmesinden sonra  $4^\circ$  ile  $60^\circ$  arasında, X ışınları altında dönmesi sağlanarak normal difraksiyon grafikleri elde edilmiştir (Şek. 1,2,3,4,5,6). Daha sonra numune  $35^\circ$  de sabit tutularak X—ışınları 40 saniye müddetle tat-

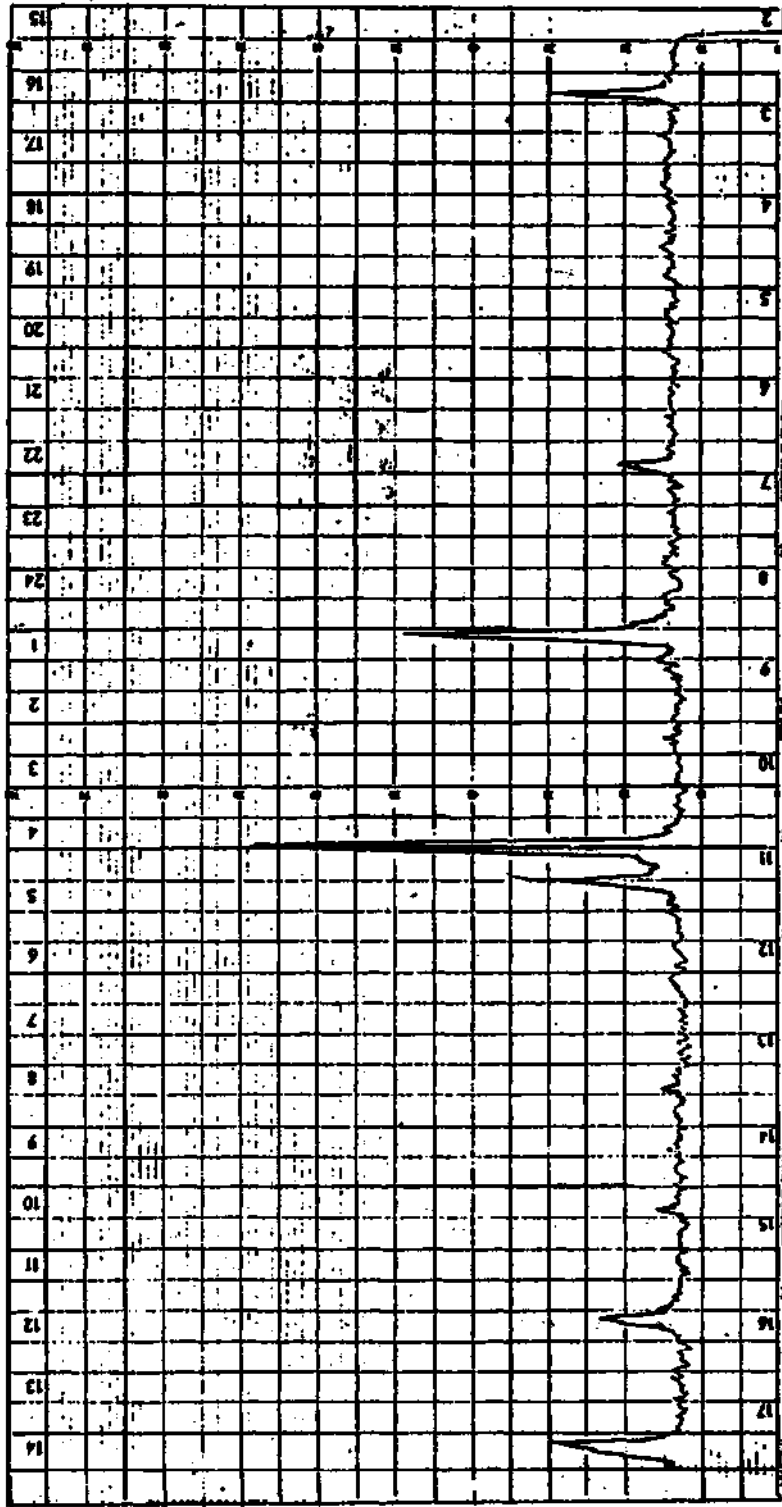


Şek. 1 - BCS 370 Manyezit-krom cevherinin normal X-ray grafiği ( $4^\circ$  - $60^\circ$ ).

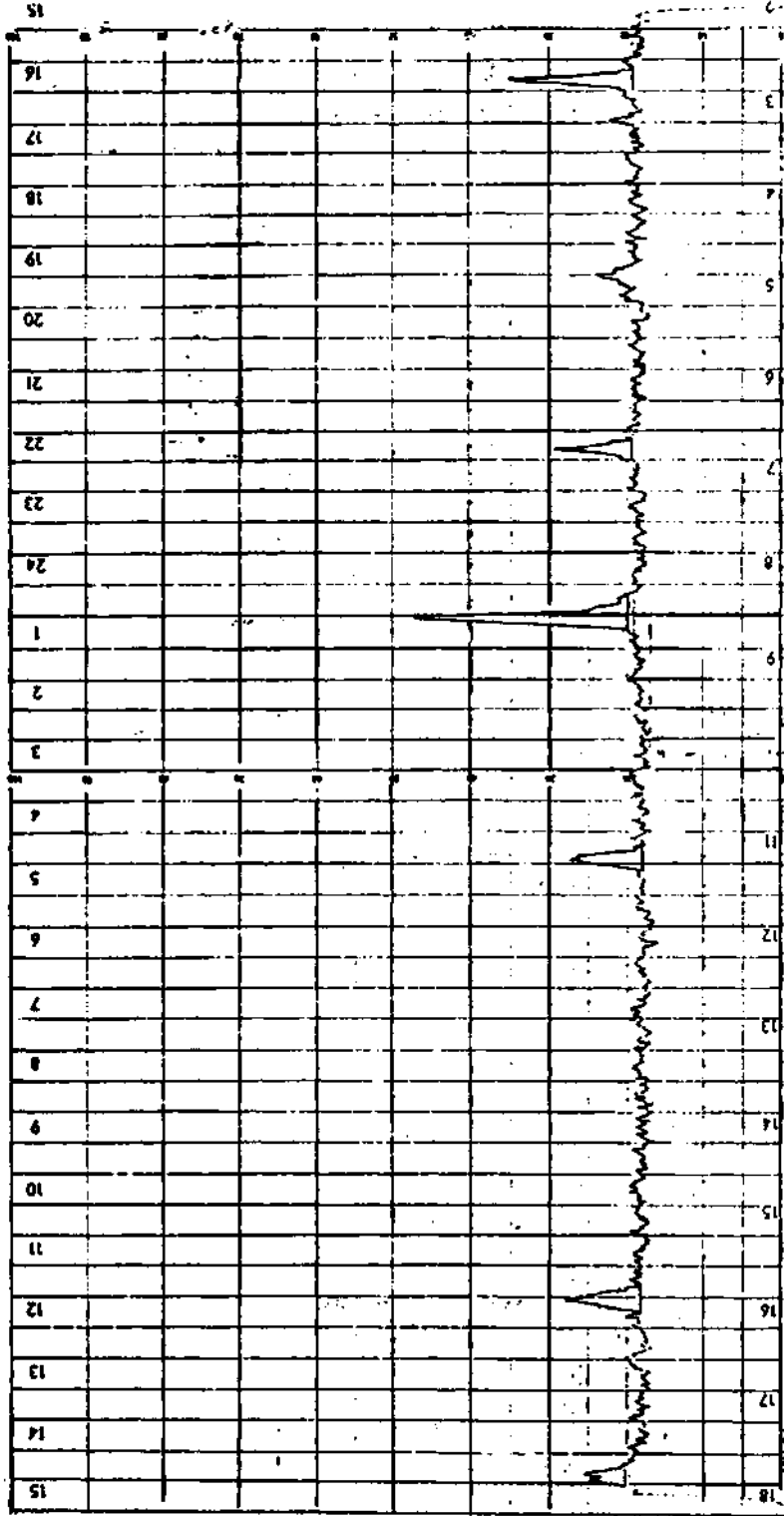
bik edilmiş ve meydana gelen şiddet, difraktometrenin dijital göstergeli sayacından okunarak çizelge üzerine kaydedilmiştir. Bu deneme, her numune için en az 11 kez yapılmış, daha sonra numune  $45^\circ$  ve  $55^\circ$  ye getirilerek sabit tutulup, daha önce yapılan işlemlerin aynısı yapılmış ve gene sonuçlar çizelge üzerine kaydedilmiştir (Çizelge 1 ). Ayrıca her 40 saniye ölçüm esnasında ortaya çıkan taban yüksekliği de (background) yazıcı tarafından kaydedilmiştir (Şek. 7,8,9,10,11,12).

Her numuneden alınan 5 örneğe de aynı işlemlerin yapılmasından sonra elde edilen değerlerin ayrı ve toplam standart sapmaları da hesaplanmıştır (Çizelge 2,3).

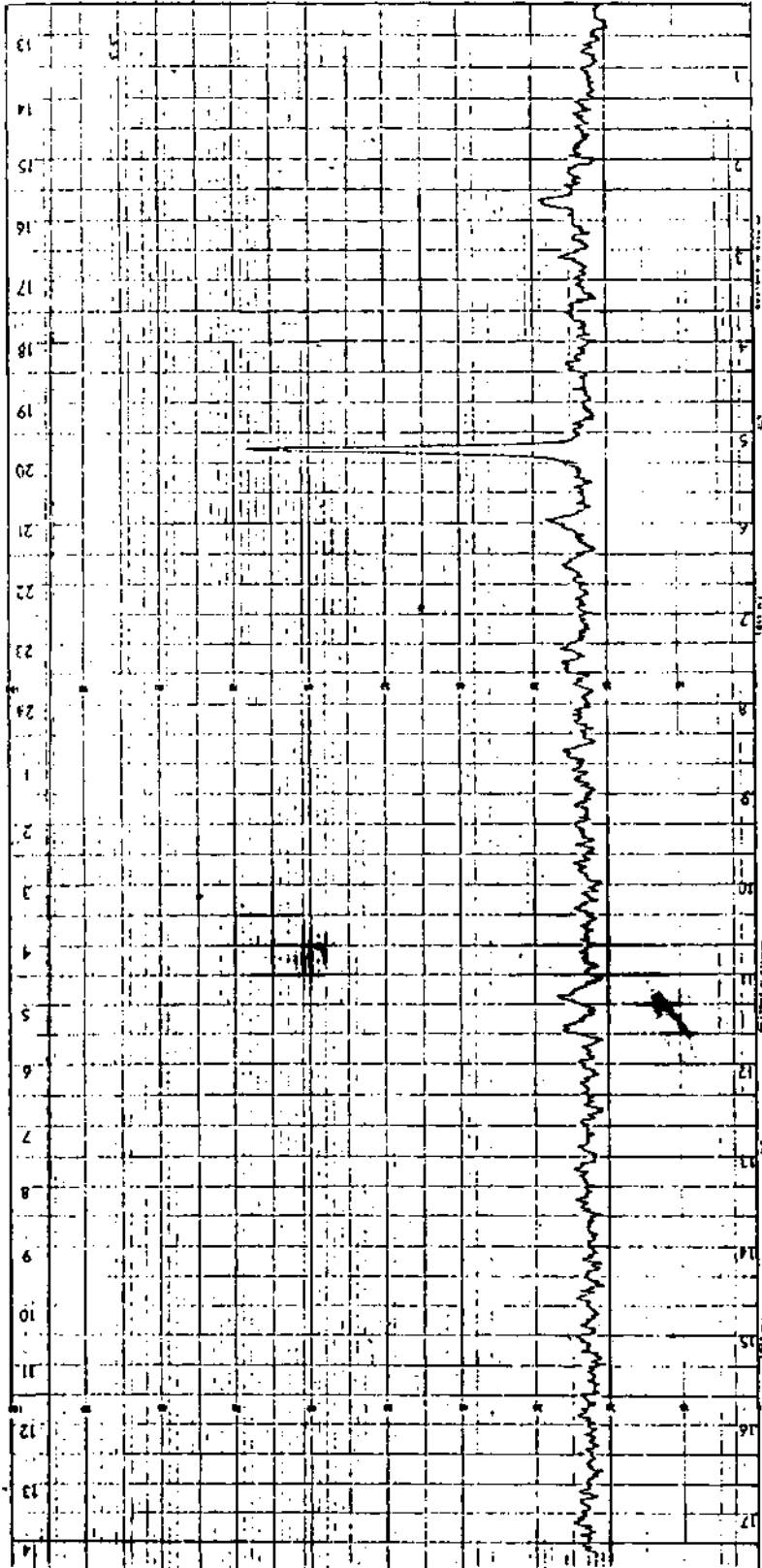
Her değişik numune için elde edilen ortalama değerler Y eksenine üzerine ve buna tekabül eden numunenin demir yüzdesinde X eksenine üzerine yerleştirilmesinden sonra, demir yüzdesine bağımlı olarak floresans şiddetinin lineer olarak arttığı görülmüş ve bu noktaların birleştirilmesiyle de metodu temsil eden grafik çizilmiştir (Şek.13).



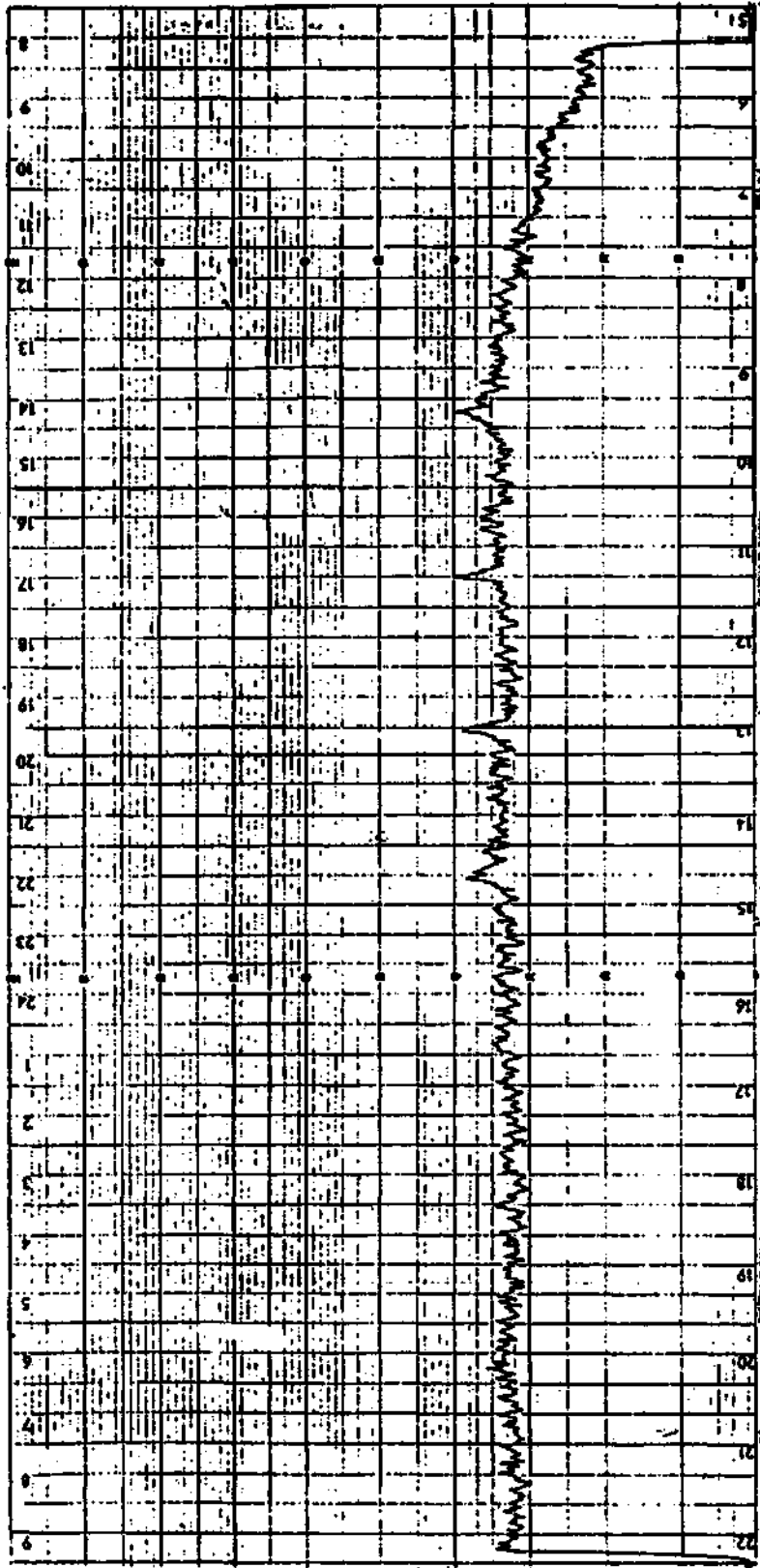
Şek. 2 - BCS 369 Manyezit-krom cevherinin normal X-ray grafiği ( $4^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ ).



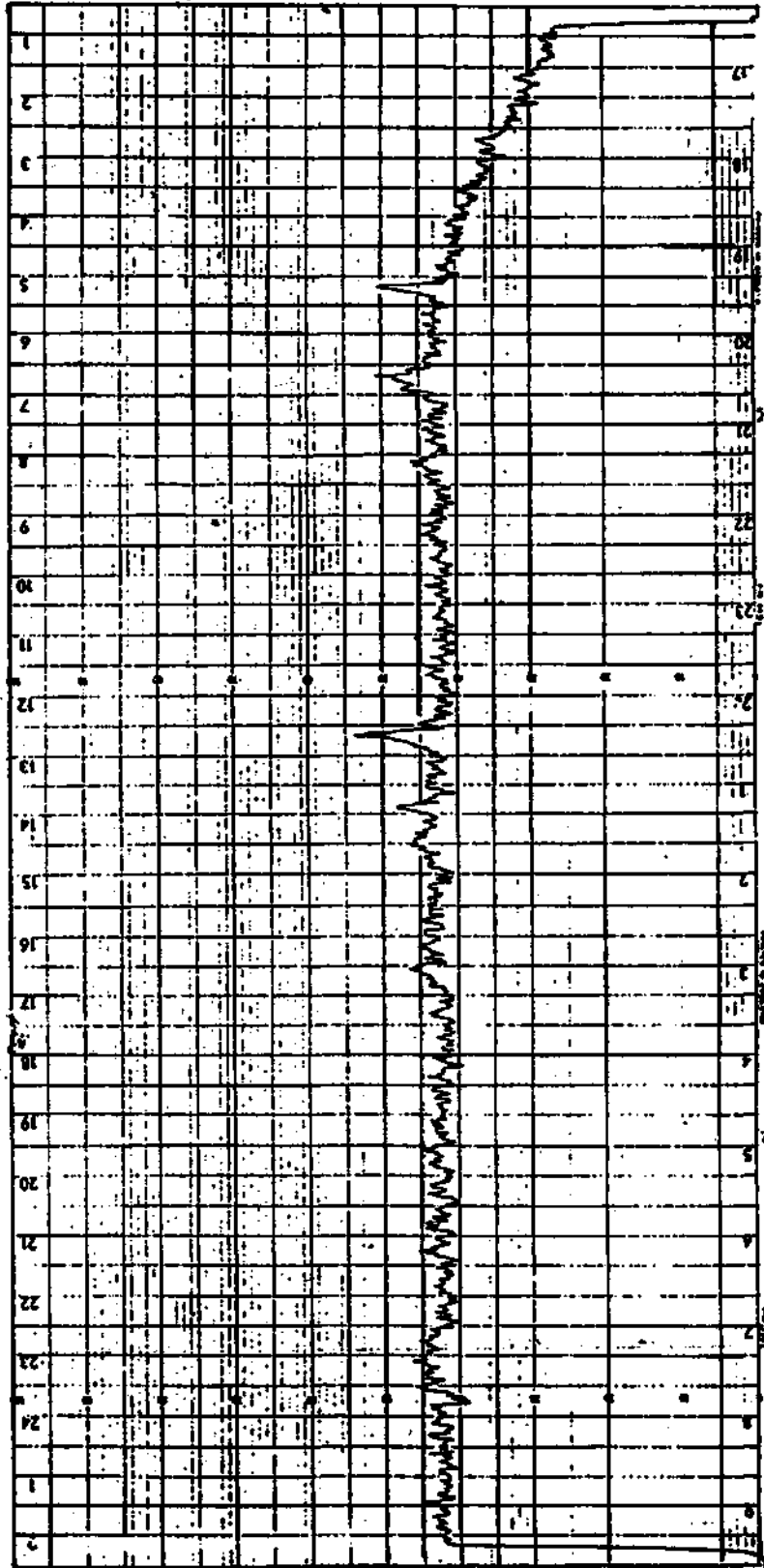
Şek. 3 - BCS 308 Yunan krom cevherinin normal X-ray grafiği ( $4^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ ).



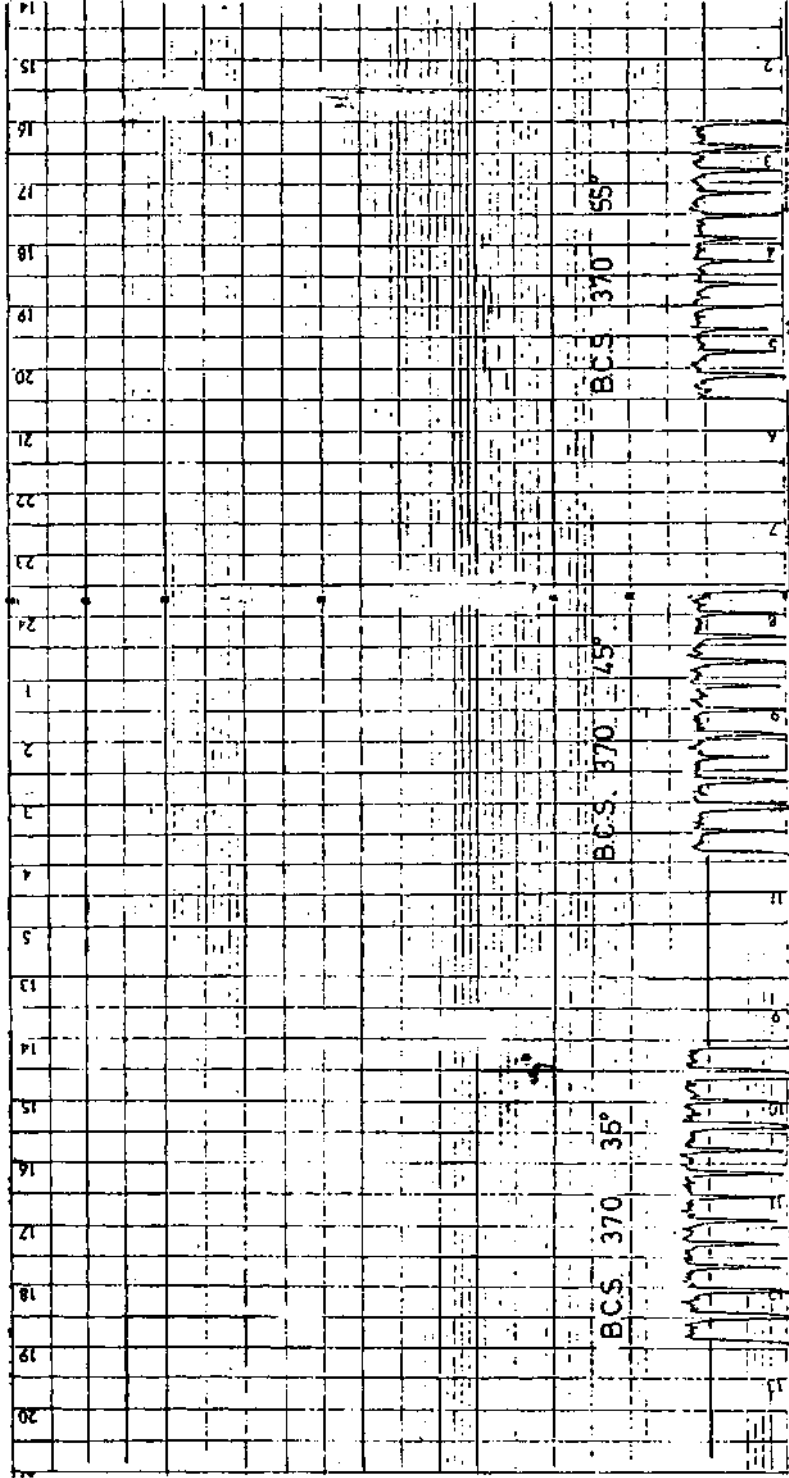
Şek. 4 - BCS 301/1 Lincolnshire demir cevherinin normal X-ray grafiği ( $\theta^{\circ} - 60^{\circ}$ ).



Şek. 5 - Euro-standard 681/1 demir cevherinin normal X-ray ıgrafığı ( $4^\circ - 60^\circ$ ).

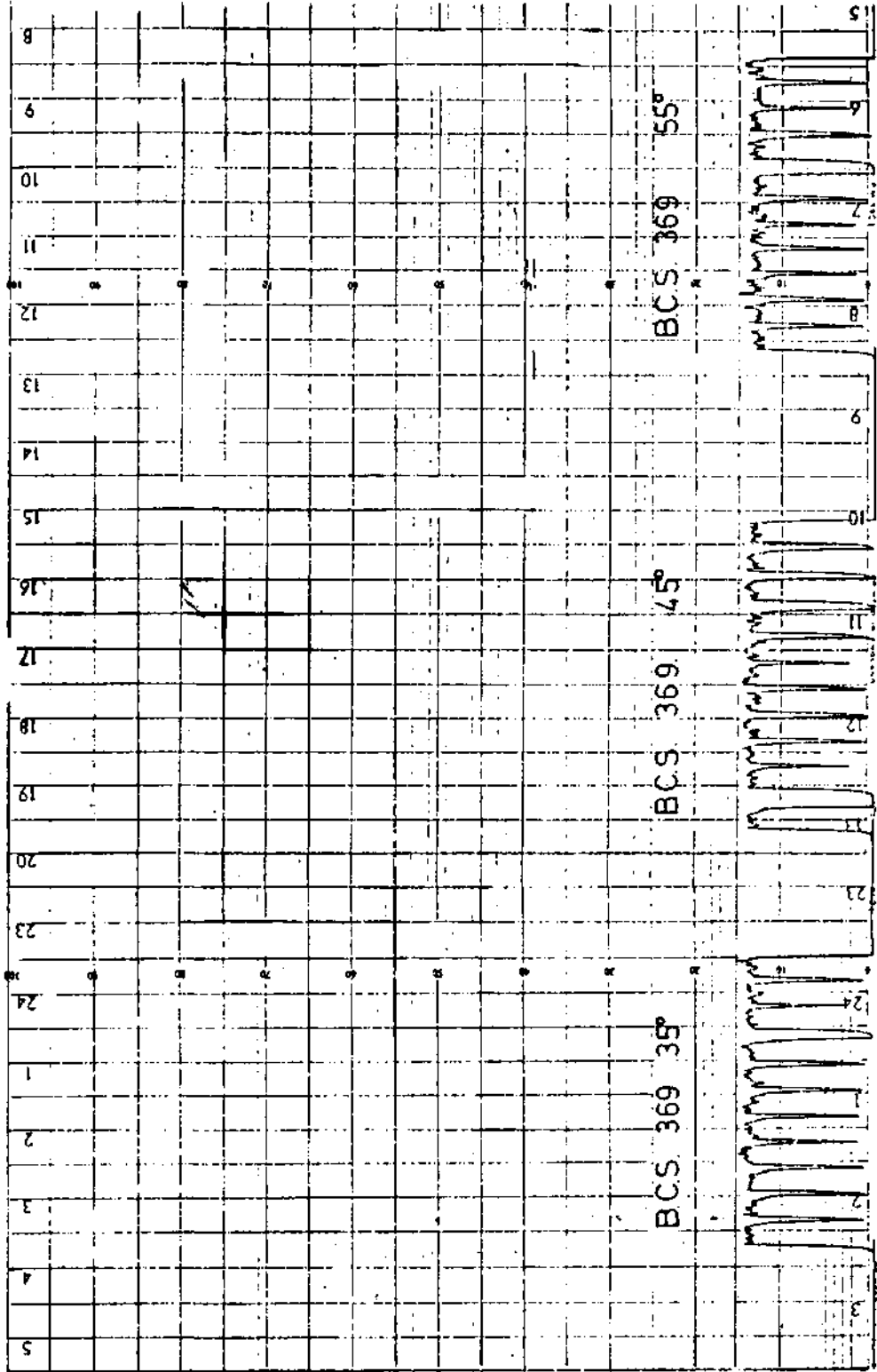


Şek. 6 - Bureau of Analysed Samples Ltd. 83 G, Mano river demir cevherinin normal X-ray grafiği ( $4^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ ).

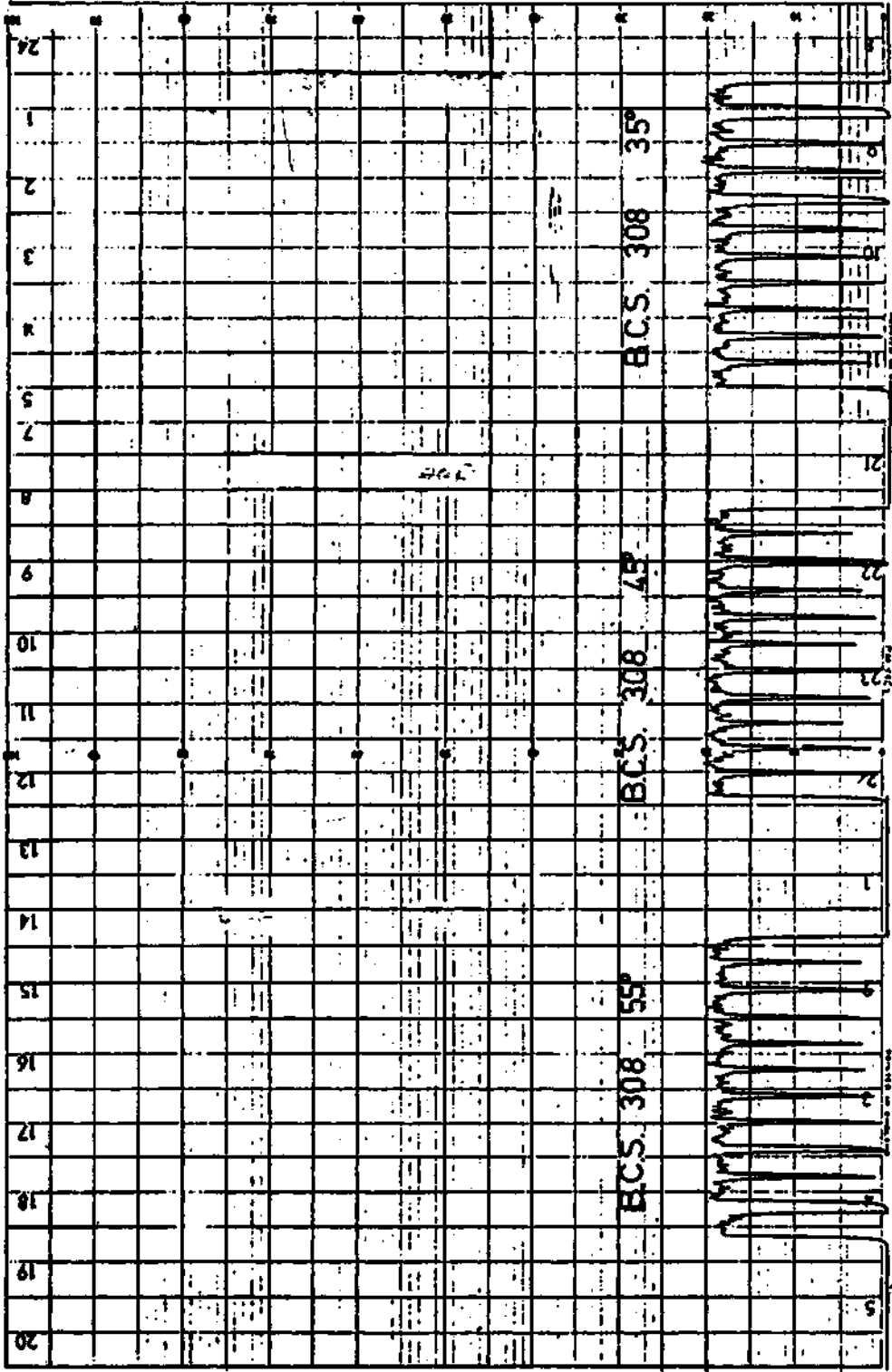


Şek. 7 - BCS 370 manyezit-krom, 35°, 45° ve 55° de 40 saniye için taban yüksekliği ölçüm denemeleri.

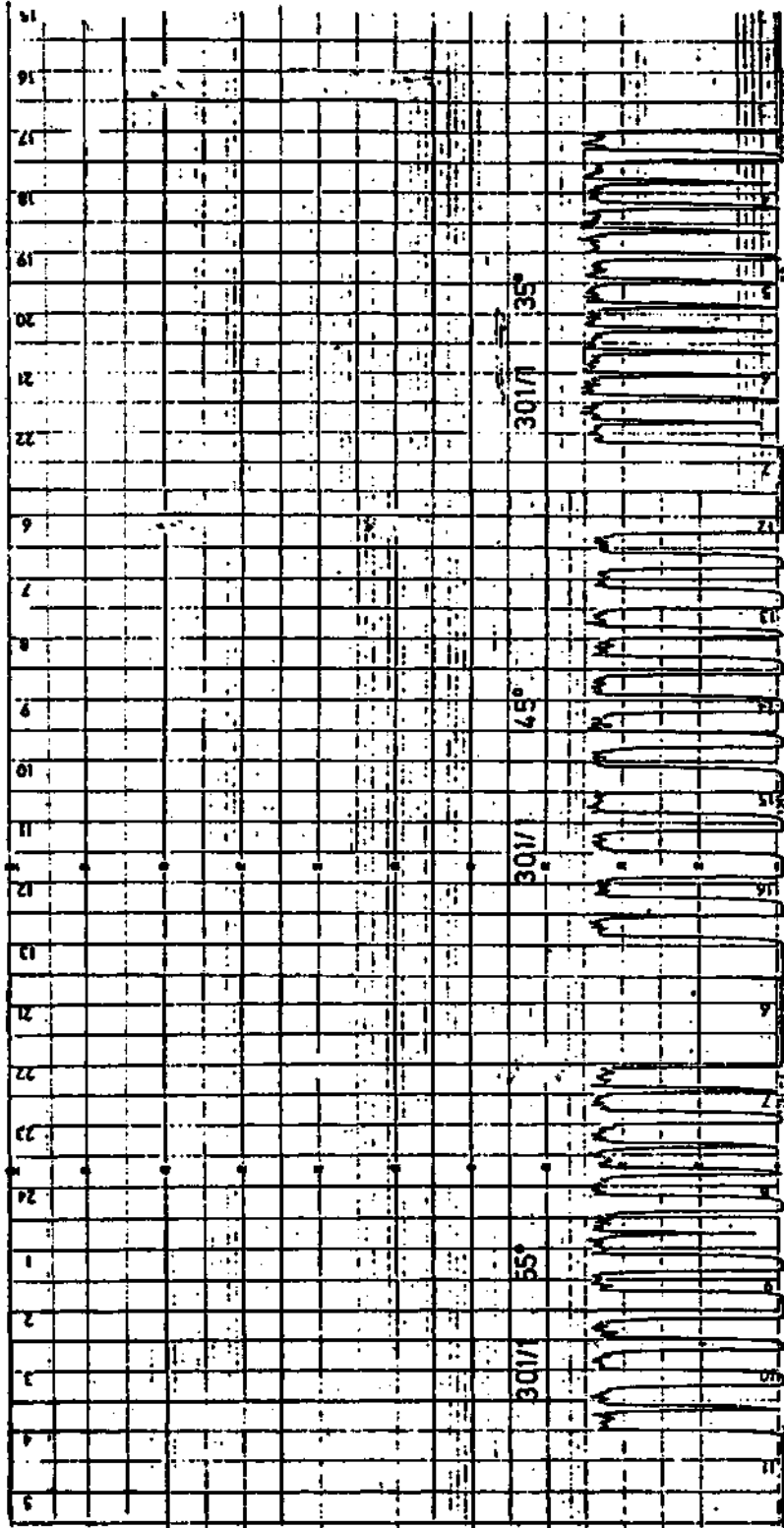




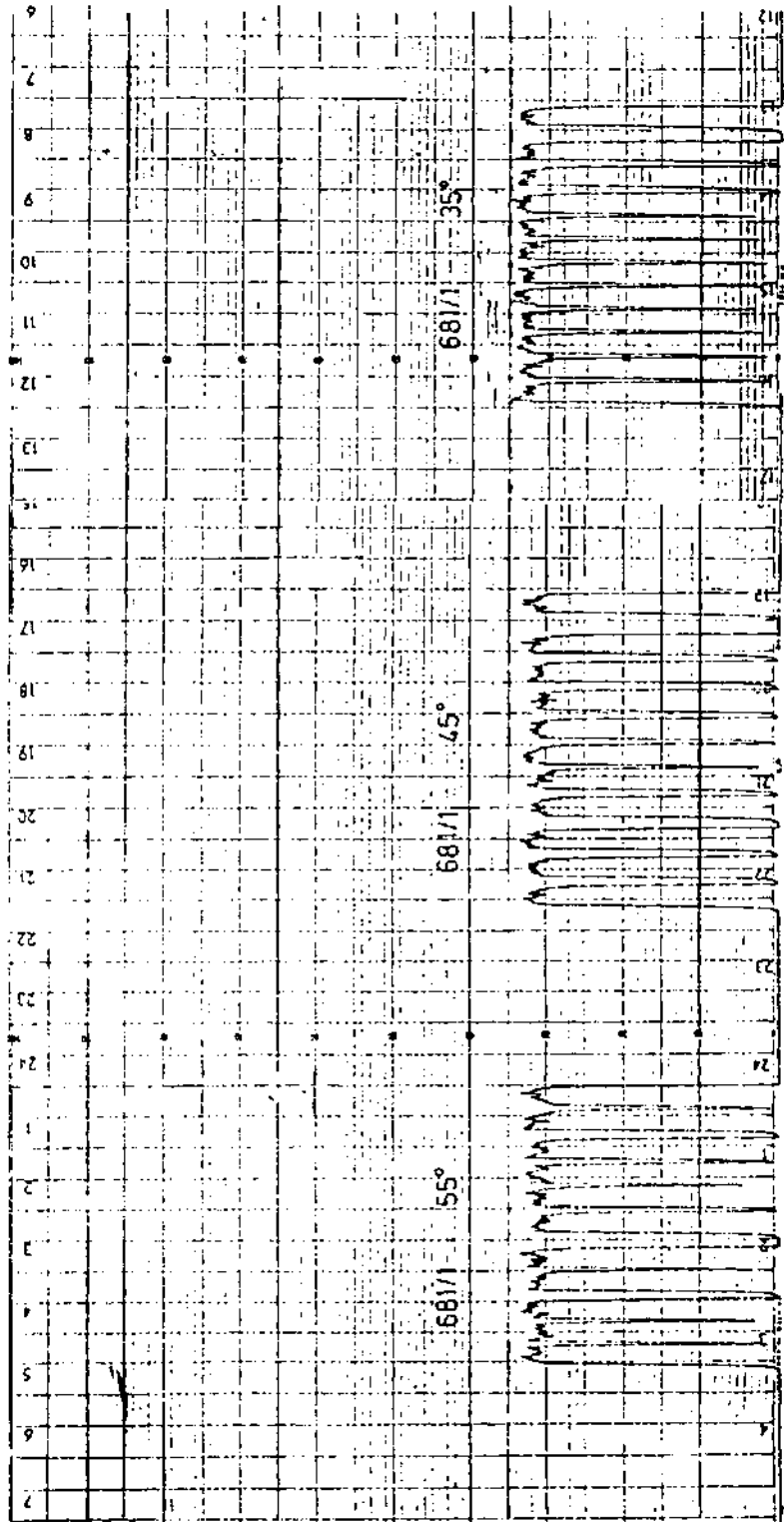
Şek. 8 - BCS 369 manyezi-krom, 35°, 45° ve 55° de 40 saniye için taban yüksekliği ölçüm denemeleri.



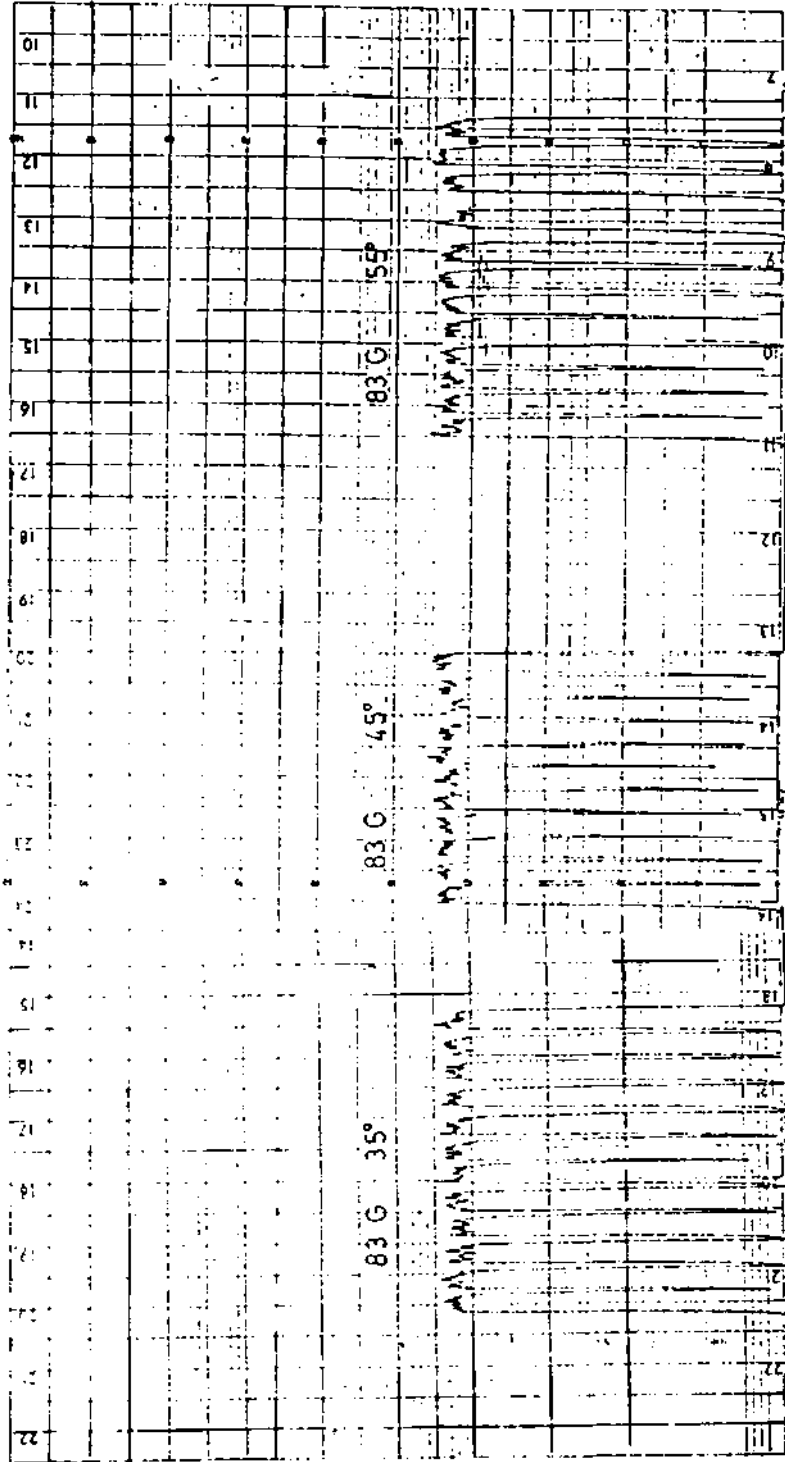
Şek. 9 - BCS 308 Yunan bronz cevheri 35°, 45° ve 55° de 40 saniye için taban yüksekliği ölçüm denemeleri.



Şek. 10 - BCS 301/1 Lincolnshire demir cevheri, 35°, 45° ve 55° de 40 saniye için taban yüksekliği ölçüm denemeleri.



Şek. 11 - Euro-Standard 681/1 demir cevheri, 35°, 45° ve 55° de 40 saniye içim taban yüksekliği ölçüm denemeleri.



Şek. 12 - Bureau of Analysed Samples Ltd. 83G, Mano river demir cevheri 35°, 45° ve 55° de 40 saniye için taban yüksekliği ölçüm denemeleri.

Çizelge 1 - Her numune için X işlemleri tabirleri ile 35°, 45° ve 55° lerde 40 saniye sonunda sayıya okunan değerler

350	9765	9612	9623	9874	9788	9668	9795	9810	9801	9918	9919	9863	9663
450	9257	9357	9493	9325	9595	9468	9531	9615	9487	9329	9509		
550	9356	9338	9306	9359	9426	9419	9441	9484	9333	9381	9344	9244	
350	7787	7838	7987	7929	7726	7650	7786	7689	7869	7764	7801		
450	7848	7602	7847	7830	7685	7604	7918	7811	7807	7788	7776		
550	7663	7651	7753	7641	7718	7570	7692	7688	7668	7763	7434		
350	13474	13494	13548	13630	13465	13581	13488	13664	13550	13592	13316	13567	
450	12959	12959	12869	12622	12825	12958	12595	12675	13154	13798	12863		
550	12710	13058	12831	12894	12900	12693	13029	12845	13036	12796	13046		
350	17241	17129	17098	17139	17184	17172	17160	17340	17037	17020	17278	17211	
450	17760	17239	17154	17400	17597	17257	17528	17472	17510	17515	17594		
550	17411	17822	17330	17154	17382	17600	17457	17314	17382	17532	17470	17327	
350	5722	5670	5762	5682	5723	5749	5734	5947	5688	5600	5832		
450	5666	5652	5772	5681	5746	5800	5636	5833	5770	5705	5638		
550	5620	5469	5634	5553	5546	5492	5558	5617	5652	5585	5507		
350	5182	5225	5240	5178	5345	5309	5267	5178	5251	5253	5106	5118	
450	4799	4783	4800	4855	4725	4806	4772	4873	4781	4732	4751		
550	4528	4622	4652	4743	4601	4661	4600	4675	4715	4640	4635		

Çizelge 2 - Her numune için 35°, 45° ve 55° de ekde edilen değerlerin aynı ayrı standart sapma değerleri

	n	Ex	Ex <sup>2</sup>	$\bar{x}$	on-1	$\bar{x} + 2\sigma$	$\bar{x} - 2\sigma$
301/1	35°	127099	12.4267x10 <sup>8</sup>	9776.8461	106.0345	9988.917	9564.775
	45°	103976	9.8277x10 <sup>8</sup>	9451.4545	117.4629	9780.38	9216.5286
	55°	112431	10.5344x10 <sup>8</sup>	9369.25	65.4	9500	9238.35
308	35°	85826	6.6974x10 <sup>8</sup>	7802.3636	99.856	8002.08	7602.65
	45°	85516	6.6492x10 <sup>8</sup>	7774.1818	101.85	7977.88	7570.48
	55°	84241	6.452 x10 <sup>8</sup>	7658.2727	91.70	7840.67	7478.87
681/1	35°	162369	21.97 x10 <sup>8</sup>	13530.75	91.8	13713.35	13348.15
	45°	141257	18.14 x10 <sup>8</sup>	12841.545	163.37	13168.29	12514.8
	55°	141838	18.29 x10 <sup>8</sup>	12894.363	133.66	13161.683	12627.04
836	35°	206009	35.3673x10 <sup>8</sup>	17167.416	93.186	17353.79	16981.04
	45°	191826	33.455 x10 <sup>8</sup>	17438.727	174.85	17788.427	17089.027
	55°	209141	36.467 x10 <sup>8</sup>	17431.75	168.0	17767.75	17095.75
369	35°	63109	3.6215x10 <sup>8</sup>	5737.1018	91.1086	5919.4	5554.95
	45°	62899	3.5971x10 <sup>8</sup>	5718.091	69.336	5858.83	5579.35
	55°	61233	3.409 x10 <sup>8</sup>	5566.6363	60.74	5688.12	5445.156
370	35°	62652	3.2716x10 <sup>8</sup>	5221	71.72	5364.44	5071.56
	45°	52677	2.523 x10 <sup>8</sup>	4788.8181	45.93	4880.69	4696.96
	55°	51072	2.371 x10 <sup>8</sup>	4642.909	58.28	4759.47	4526.35

Çizelge 3 - Her numune için toplam standart sapma değerleri

	n	$\Sigma x$	$\Sigma x^2$	$\bar{x}$	$on-1$	$\bar{x} + 2\sigma$	$\bar{x} - 2\sigma$
301/1	36	343469	$3279 \times 10^6$	9541.556	204	9949.55	9133.55
308	33	255573	$1979.9 \times 10^6$	7744.6364	185	8114.6364	7374.6364
681/1	34	445464	$5840.38 \times 10^6$	13101.882	346	13793	12409
83 G	35	607016	$10221.57 \times 10^6$	17343.314	194.7	17732.7	16953.6
369	33	187240	$1062.76 \times 10^6$	5673.96	106	5885.96	5461.96
370	34	166401	$788.86 \times 10^6$	4894.1471	258	5411.64	4376.64



**Çizelge 4—Kullanılan nünunelerdeki toplam demir yüzdelelerini gösterir çizelge**

Toplam demir muhtevası ayarlaması

$$F = \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 0.3497$$

$$F = \text{FeO} \times 0.773$$

örnekler ve demir bileşikleri aşağıdaki şekildedir :

BCS 370: Manyezit - krom

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7.32 \quad \% \text{Fe} = 2.52$$

BCS 369 : Manyezit - krom

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 10.3 \quad \% \text{Fe} = 3.60$$

BCS 308 : Yunan krom cevheri

$$\% \text{FeO} = 15.3 \quad \% \text{Fe} = 11.89$$

301/1 BCS : Lincolnshire demir cevheri

$$\% \text{Fe} = 23.8 \quad \% \text{Fe} = 23.8$$

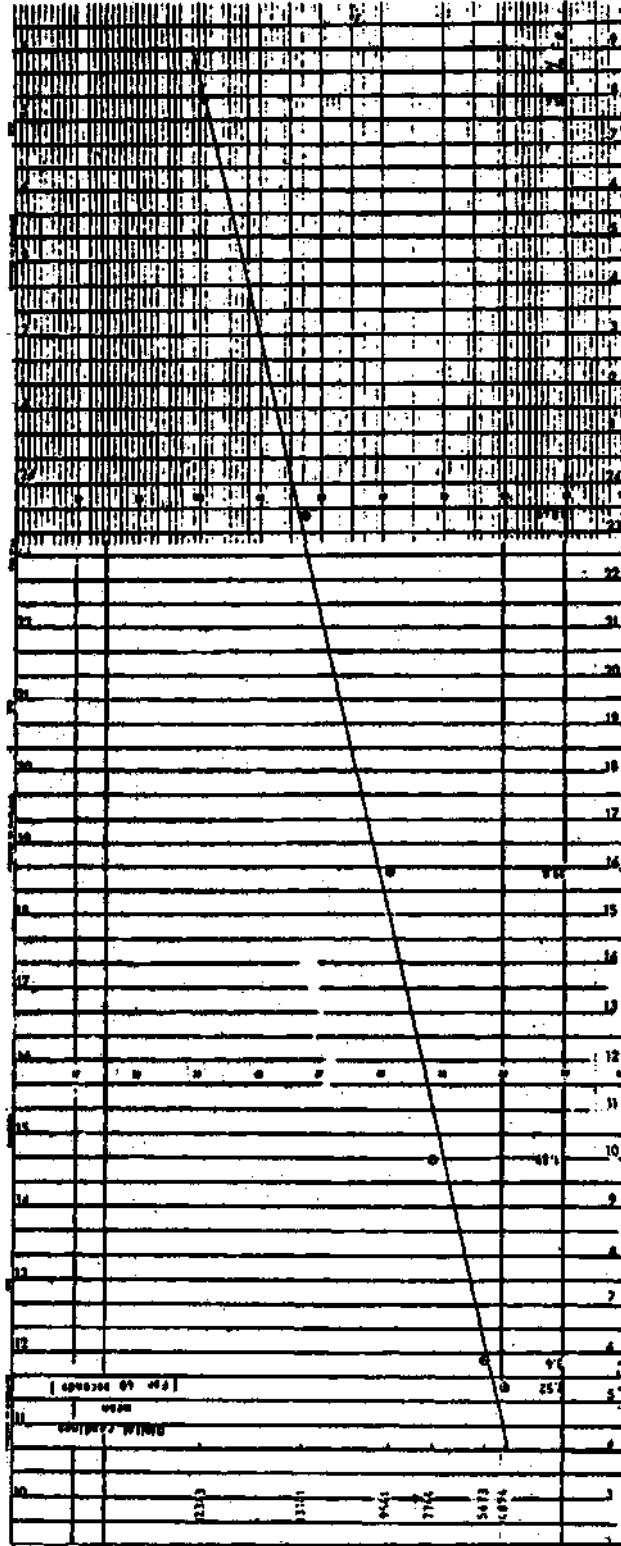
Euro-standart 681/1 demir cevheri

$$\% \text{Fe} = 33.21 \quad \% \text{Fe} = 33.21 \quad \% \text{Fe} = 38.494$$

$$\% \text{FeO} = 6.764 \quad \% \text{Fe} = 5.284$$

Bureau of Analysed Samples Ltd 83 G: Mano river demir cevheri

$$\% \text{Fe} = 55.6 \quad \% \text{Fe} = 55.6$$



Şek. 13 - Değişik değerlerde demir ihtiva eden örneklerden elde edilen ortalama sayıç okumaları yardımıyla çizilen grafik.

## TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Her şeyden önce denemeye tabi tutulan demirce zengin numuneler çok çeşitlilik arz etmemektedir, bir başka deyişle hematit, pirit, limonit başta olmak üzere birçok demir çeşidi, analizi yapılmış standart numune eksikliği sebebiyle denenenemiştir. Bundan başka, Hutchinson'da (1976) belirtilen, Si, Al başta olmak üzere manganez ve diğer yüksek background'a yol açan maddelerin numunelerimiz üzerindeki etkisi, standart numune eksikliği sebebiyle incelenememiştir.

Ayrıca incelenen nümunelerdeki toplam demir yüzdesinin % 2.5 ile % 55.6 arasında değişmesi, özellikle yüksek yüzdeli demirlerde çok deneme yapılamamış olması, bir eksiklik olarak düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, çok düşük demir yüzdesinde grafiğin güvenilirliği oldukça azdır. Zira numunede demir olmasa da numune belli bir taban yüksekliği gösterebilmektedir. Bu olumsuzluklara rağmen, 150 mesh'in altında öğütülmüş bir numuneye 40 saniye tatbik edilecek X—ışınlarıyla, oluşacak floresans radyasyon şiddetinin difraktometrenin sayacı üzerinde oluşturacağı rakamın (Şek.13) karşılaştırılmasıyla, bu floresans şiddetini oluşturabilecek toplam demir yüzdesini X—ekseni üzerinden çok kısa bir zamanda görmek mümkün olabilecektir.

X—ray difraktometre ile bileşiklerin yüzdeslerinin kantitatif tayinleri konularını da ihtiva eden, 1988 yılında Ciezen'de (Polonya) yapılan Kristallografi Kongresinde aynı metoda benzer teorik ve pratik tartışmaların USA ağırlıklı gruplarca gündeme getirildiği, ancak kesin sonuçlara ulaşamadığı bilinmektedir.

Bu çalışmada sunulan metot, XRF metodundan farklı olarak, matris faktörünün problem teşkil etmemesi, bileşen yüzdesi intensitesi arasındaki dağılımın normal dağılım olması ve lineer karakter taşıması gibi avantajları ile önem taşımaktadır.

Aynı zamanda, çok kısa zamanda çok fazla sayıda demir analizinin yapılabilmesi ise sunulan yöntem, pratik uygulamadaki etkin yanını ortaya çıkarmaktadır.

## KATKIBELİRTME

Çalışmalar esnasında çeşitli şekillerde yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Jack Mc Farlane'a (Leeds Uni.—İngiltere) teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Not:

Çalışmanın özü floresans radyasyon şiddeti ile ilgili olduğundan, konu sapmasını önlemek için grafiklerdeki pikler üzerine temsil ettiği mineral ve yüzeylerin hkl değerleri özellikle yazılmamıştır.

*Yayına verildiği tarih, 26 Eylül 1989*

## DEĞİNİLEN BELGELER

Graham, A.R., 1969, Quantitative determination of hexagonal and monoclinic pyrrhotite by X—ray diffraction: Can.Mineralogist, 10,4-24.

Gulbrandsen, R.A., 1969, A method of X-ray analysis for determining the ratio of calcite to dolomite in mineral mixture: US, Geol.Surv.Bull., 1111-D, 147-152.

- Gunatilaka, H.A. ve Till, R. 1971, A precise and accurate method for the quantitative determination of carbonate minerals by X-ray diffraction using a spiking technique: *Mineral Mag.*, 38, 481-487.
- Hutchinson, C.S., 1976, *Laboratory handbook of Petrographic techniques.*: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto.
- Johnson, W. ve Andrevvs, K.W., 1962, X-ray examination of aluminosilicates: *Trans.Brit.Ceram.Soc.*, 61, 724.
- Klug, H.P. ve Alexandre, L., 1973, *X-ray diffraction procedures*: John Wiley and Sons Inc., New York, London.
- Norrish, K. ve Taylor, R.M., 1962, Quantitative analysis by X-ray diffraction: *Clay Minerals Bull.*, 5, 98-109.
- Schoen, R., 1962, Semi-quantitative analysis of chlorites by X-ray diffraction: *Am.Mineralogist*, 47, 1384.