

APLIKASI TEKNIK PIXE UNTUK ANALISA UNSUR-UNSUR "UNOPENED FLUID INCLUSION" SAMPLE MINERAL GEOLOGI

Darsono

Bidang Fisika Nuklir dan Atom, PPNY-BATAN

INTISARI

Aplikasi teknik PIXE (Proton induced X-ray Emission) untuk analisa unsur-unsur unopened fluid inclusion sample mineral geologi dibahas dalam makalah ini. Berkas proton berdiameter $30\mu\text{m}$ dan berenergi 3,7 MeV berasal dari akselerator Van de Graaff digunakan untuk mengeksitasi sinar X karakteristik dari unsur-unsur yang terkandung dalam unopened fluid inclusion berasal dari Panasqueira Portugal yang mempunyai ukuran diameter berkisar dari $50\mu\text{m}$ sampai dengan $70\mu\text{m}$ dan tebal cap berkisar $15\mu\text{m}$ sampai dengan $35\mu\text{m}$. Dua detektor Si (Li) besar (untuk $Z > 20$) dan Si (Li) kecil (untuk $Z < 20$) digunakan untuk mendeteksi sinar X karakteristik. Hasil eksperimen memperlihatkan adanya unsur-unsur Sn, Rb, Zn, Cu, Fe dan K pada fluid inclusion dengan konsentrasi masing-masing adalah 690, 775, 60, 50, 20850, 785 dan 73.200 ppm. Unsur Cl yang seharusnya ada dalam fluid inclusion ini tidak dapat dideteksi disebabkan oleh faktor atenuasi oleh cap. Fluid inclusion yang mempunyai tebal cap $> 25\mu\text{m}$ sukar untuk dideteksi, disebabkan oleh rendahnya cacah. Dari hasil eksperimen ini dapat disimpulkan bahwa teknik PIXE mempunyai potensi yang sangat besar untuk studi fluid inclusion.

+ Penelitian ini dilakukan di Departemen Fisika, Queen's
University, Ontario, Canada.

I. PENDAHULUAN

Perkembangan teknik analisa 'tak merusak' untuk menganalisa unsur-unsur fluid inclusion telah menjadi riset yang sangat menarik pada dekade belakangan ini. Di antara metode analisa 'tak merusak' yang telah diaplikasikan untuk menganalisa unsur-unsur fluid inclusion adalah mikroprobe elektron (Dolomonova dkk, 1966), aktivasi neutron (Lucksheister dan Parekh, 1979), spektroskopi Raman Laser mikro (Rosasco, dkk., 1975), fluoresensi sinar X imbasan synchrotron berkas mikro (Frantz dkk. 1987).

Namun mengingat kemampuan penetrasi elektron yang dangkal mengakibatkan teknik ini tidak dapat digunakan untuk kebanyakan unopened fluid inclusion. Neutron mempunyai kemampuan penetrasi yang dalam, namun teknik analisa aktivasi neutron tidak dapat memberikan informasi data per-unopened fluid inclusion. Spektroskopi Raman hanya sensitif untuk unsur polynuklir. Sedangkan teknik fluoresensi sinar X imbasan synchrotron nampaknya mempunyai potensi sebagai salah satu teknik analisa 'tak merusak' untuk analisa unsur fluid inclusion (Frantz dkk., 1987).

Bertolak dari metode tersebut di atas, ternyata emisi sinar X imbasan proton (proton induced X-ray emission disingkat PIXE) telah terbukti sebagai metode analisa multi unsur yang cepat dan tak merusak. Metode ini sangat sensitif untuk analisa unsur-unsur yang mempunyai bilangan atom lebih besar 13, ($Z > 13$). Aplikasi teknik PIXE sangat luas dan dapat dijumpai dalam bidang biologi, kedokteran, analisa lingkungan, oceanography, geologi, material sains, metalurgi dan archeometry (Johansson dan Campbell, 1988). Mengingat suatu fakta bahwa proton yang berenergi beberapa MeV dapat mempenetrasi suatu bahan puluhan mikrometer dengan tanpa banyak kehilangan energinya, maka teknik PIXE mempunyai potensi besar untuk analisa unsur-unsur unopened fluid inclusion.

Tujuan penelitian di sini ialah mempelajari kelayakan teknik PIXE untuk analisa unsur-unsur sampel unopened fluid inclusion dari Panasqueira, Portugal. Berkas proton berdiameter $30 \mu\text{m}$ berasal dari 4 MV Van de Graaff akselerator digunakan untuk mengeksitasi sinar X karakteristik dari unsur-unsur unopened fluid inclusion yang berada pada lempeng mineral kuarsa yang digosok halus. Data yang diperoleh dari sampel unopened fluid inclusion yang mempunyai ukuran $50 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ dan tebal $15 \mu\text{m}$ (tebal mineral kuarsa di atas fluid inclusion) disajikan secara kualitatif dan kuantitatif.

II. TATA KERJA DAN PERCOBAAN

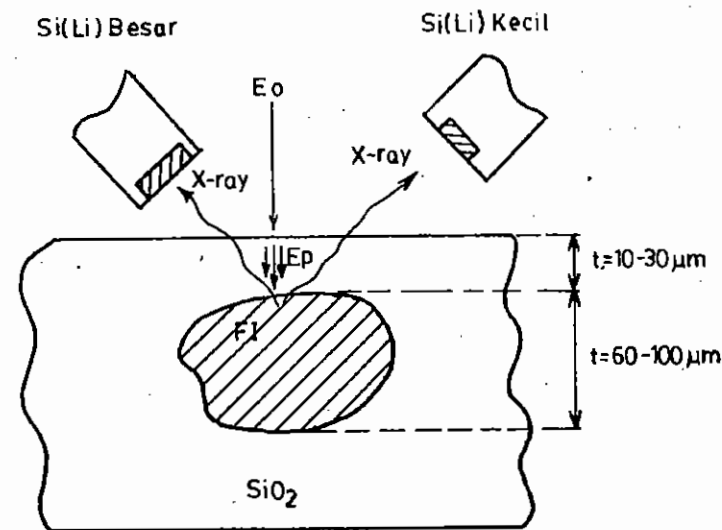
II. 1 Metode Analisa

Suatu berkas proton monoenergenetik E_0 MeV datang tegak lurus cap dari fluid inclusion yang mempunyai tebal $t \mu\text{m}$ seperti terlihat pada gambar 1. Ketika mempenetrasi cap berkas proton akan kehilangan energi dan akhirnya berkas proton mengenai permukaan fluid inclusion dengan energi E_p .

Besarnya E_p disajikan oleh persamaan (1):

$$E_p = E_0 - \int_0^t S(E)_c \rho dx \quad (1)$$

di mana $S(E)_c$ dan ρ masing-masing adalah daya henti dan densitas dari mineral kuarsa.



Gambar 1: Ilustrasi metode Analisa yang memperlihatkan tampak lintang vertikal dari unopened fluid inclusion serta detektor sinar X. FI adalah fluid inclusion.

Berkas proton berenergi E_p ini kemudian mengeksitasi atom-atom yang berada pada fluid inclusion. Atom-atom yang tereksitasi menjalani de-eksitasi dengan memancarkan sinar X karakteristik. Sinar X karakteristik yang mewakili unsur-unsur yang ada di dalam fluid inclusion kemudian dideteksi dengan peralatan spektroskopi sinar X.

Yield sinar X karakteristik terdeteksi berasal dari suatu unsur yang terdistribusi merata di dalam fluid inclusion diberikan oleh persamaan (2) berikut ini.

$$Y_z(E_0) = Y_z(E_p) \exp[-ct/\cos \beta] \quad (2)$$

dimana c adalah koefisien serapan sinar X pada cap, β adalah sudut antara sumbu detektor dan normalnya target sedangkan $Y_z(E_p)$ tak lain adalah Yield sinar X karakteristik pada permukaan fluid inclusion yang disajikan oleh persamaan (3) berikut ini

$$Y_z(E_p) = N_p b_z z C_z z \frac{N_{av}}{A} \int \frac{z(E) Y T_z(E)}{E_p S(E)_f} dE \quad (1)$$

dimana:

N_p = jumlah proton yang mengenai target

b_z = fraksi sinar X garis K

ϵ_z = efisiensi deteksi

C_z = konsentrasi unsur

ω_z = yield fluoresensi garis K

N_{av} = bilangan Avogadro

A_z = bilangan masa atom

Z = bilangan atom

$z(E)$ = tampang lintang ionisasi pada energi proton E

$S(E)_f$ = daya henti fluid inclusion pada energi proton E

$T_z(E)$ = transmisi foton berasal dari kedalaman beruntun di dalam fluid inclusion. matrik

$T_z(E)$ diberikan persamaan

$$T_z(E) = \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{z, \alpha} \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \int \frac{dE}{S(E)_f} \right] \quad (2)$$

dimana:

α = sudut antara sumber berkas proton dan normalnya target.

β = sudut antara sumbu detektor dan normalnya target.

$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_z$ = koefisien serapan massa sinar X pada fluid inclusion.

Faktor-faktor yang ada di dalam persamaan (2), (3) dan (4) dapat dikelompokkan menjadi satu faktor F_z , sedemikian rupa sehingga persamaan (2) dapat disajikan lebih sederhana, menjadi:

$$Y_z(E_0) = C_z N_p F_z \quad (5)$$

Faktor F_z disebut faktor sensitivitas. Faktor F_z ini dapat dihitung dengan bantuan komputer mengingat data parameter-parameter F_z tersedia. Secara teoretis dengan tanpa sampel standar, konsentrasi (C_z) suatu unsur di dalam sampel dapat diperoleh secara langsung dari persamaan (5). Namun dalam prakteknya untuk mendapatkan hasil pengukuran yang sangat akurat, suatu sampel standar yang diketahui komposisi dan konsentrasinya diperlukan. Besarnya konsentrasi suatu unsur di dalam sampel standar terhadap yield sinar X dari sampel yang akan diteliti pada kondisi eksperimen yang sama.

II.2 Persiapan dan Penanganan Cuplikan

Lempeng mineral yang permukaannya digosok halus dicuci dengan acetone di dalam pencuci ultrasonik untuk menghilangkan unsur pengotor dari bahan penggosok. Lempeng-lempeng ini kemudian ditaruh di bawah mikroskop untuk diseleksi berdasarkan kriteria seleksi sebagai berikut: ukuran besar, bening dan dekat permukaan atau dangkal. Kedangkalan fluid inclusion (tebal cap) ditentukan dengan cara mengukur pergeseran vertikal lensa obyektif dari citra terfokus permukaan cap tergosok ke permukaan fluid inclusion. Pergeseran vertikal ini kemudian dikoreksi dengan indeks bias cap. Cap dari fluid inclusion ini adalah kuarsa dengan indeks bias $n = 1.56$. Mengingat di dalam luasan 1 cm^2 lempeng mineral bisa terdapat puluhan fluid inclusion maka informasi yang penting sebelum percobaan dimulai adalah pembuatan peta lokasi fluid inclusion yang memenuhi kriteria seleksi. Lima unopened fluid inclusion yang mempunyai ukuran diameter berkisar $50 \mu\text{m}$ sampai dengan $70 \mu\text{m}$ dan tebal cap berkisar $15 \mu\text{m}$ sampai dengan $35 \mu\text{m}$ diteliti.

Spektrum sinar X berasal dari sampel fluid inclusion terlihat pada gambar 4, tidak memperlihatkan puncak foto Cl. Unsur Cl ini seharusnya ada di dalam fluid inclusion dalam bentuk NaCl (Kelly dan Rye, 1979). Ketidakmampuan teknik PIXE mengidentifikasi Cl disebabkan oleh efek serapan sinar X pada cap. Untuk tebal cap 15 μm dan sudut deteksi sebesar 45 derajat maka faktor atenuansi sinar X dari Cl oleh cap sebesar 106 kali. Ini berarti untuk konsentrasi Cl orde 1% di dalam fluid inclusion sangat sukar untuk dideteksi. Derajat efek serapan ini fungsi tebal cap, komposisi dan densitas cap, fungsi tenaga sinar X, serta fungsi sudut detektor terhadap normalnya target. Jadi sensitivitas teknik PIXE untuk uji tak merusak fluid inclusion ditentukan oleh efek serapan sinar X pada cap. Si dan Ge berasal dari mineral kuarsa sedangkan Fe, Zn, Cu, Rb, Sn, Mn dan K berasal dari fluid inclusion seperti terlihat pada gambar 4 dan 5. Sinar X Silikon pada detektor besar tidak muncul disebabkan atenuansi oleh Mylar. Sedangkan Si dan Ge jelas berasal dari mineral kuarsa sebagaimana diperlihatkan oleh spektrum sinar X pada gambar 4b dimana berkas proton tidak mengenai fluid inclusion (off inclusion) tapi mengenai mineral kuarsa.

Adanya cap memperumit analisa kuantitatif karena energi hilang berkas proton dan atenuansi sinar X oleh bahan cap harus diperhitungkan. Idealnya standar fluid inclusion yang diketahui komposisi dan tebal capnya dapat digunakan untuk mengkalibrasi set up eksperimen teknik PIXE. Pada tahap mula standar fluid inclusion belum tersedia, oleh karena itu kombinasi dari kalibrasi set-up eksperimen dan koreksi teori digunakan untuk mengestimasi konsentrasi unsur-unsur sampel fluid inclusion. Koreksi teori yaitu dengan melakukan komputasi numerik dari faktor sensitivitas (F_z). Program komputasi numerik F_z telah dilakukan oleh J.D. Mac Arthur (1989).

Dalam mengestimasi unsur-unsur sampel unopened fluid inclusion dibuat suatu model standar fluid inclusion. Model fluid inclusion ini terbuat dari lempeng NBS glass 611 yang telah diketahui komposisinya dilapisi kuarsa berbentuk wedge seperti terlihat pada gambar 7. Tebal kuarsa dari wedge diukur dengan menggunakan mikroskop yaitu dengan cara mengukur pergeseran vertikal mikroskop dari permukaan bawah kuarsa (yang diwakili oleh berkas spot proton) ke permukaan atas kuarsa. Pergeseran vertikal ini kemudian dikoreksi oleh indeks bias kuarsa sehingga didapat tebal wedge sesungguhnya. Gambar 8 memperlihatkan berkas spot proton pada batas antara kuarsa dan NBS glass 611.

Dalam mengestimasi ini set up eksperimen teknik PIXE dikalibrasi dengan menggunakan model standar fluid inclusion yang telah diketahui komposisinya dengan cara mencacah masing-masing unsur sebagai fungsi tebal cap. Dengan cara demikian akan didapat cpm/ppm untuk masing-masing unsur. Kemudian dibuat grafik antara cpm/ppm sebagai fungsi tebal cap. Analisa kuantitatif

didapat dengan cara membandingkan cpm dari sampel unopened fluid inclusion dengan cpm dari model standar unopened fluid inclusion pada tebal cap yang sama. Kemudian data analisa kuantitatif ini harus dikoreksi oleh faktor sensitivitas F_z karena komposisi matrik dari sampel unopened fluid inclusion dengan model standar unopened tidak sama. Untuk mempermudah perhitungan diasumsikan fluid inclusion sebagai 'thick target'. Cara analisa kuantitatif demikian memberikan estimasi konsentrasi cukup baik dengan kesalahan sebesar 30%. Kesalahan ini terutama disebabkan oleh ketidakpastian dalam menentukan tebal cap. Hasil analisa kuantitatif unopened fluid inclusion dari Panasqueira terlihat pada tabel 1. Hasil penelitian ini pada umumnya bersesuaian dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Neiva (1982) yaitu menggunakan metode destruktif. Namun beberapa unsur yang bernomor atom kecil seperti Na, F dan Li tidak dapat dideteksi oleh teknik PIXE.

Tabel 1: Konsentrasi Fluid Inclusion dari Panasqueira

Unsur	Konsentrasi (ppm) \pm 30%
Sn	690
Rb	775
Zn	60
Cu	50
Fe	20850
Mn	785
K	73200

IV. KESIMPULAN

Telah diperlihatkan bahwa teknik PIXE merupakan teknik analisa fluid inclusion yang tak merusak, multi unsur dan cepat. Hasil eksperimen memperlihatkan adanya unsur-unsur Sn, Rb, Zn, Cu, Fe dan K pada fluid inclusion dengan konsentrasi masing-masing adalah 690, 775, 60, 50, 20850, 785 dan 73200 ppm. Unsur Cl yang seharusnya ada dalam fluid inclusion ini tidak dapat dideteksi disebabkan oleh faktor atenuansi oleh cap. Fluid inclusion yang

mempunyai tebal cap $25 \mu\text{m}$ sukar untuk dideteksi disebabkan oleh rendahnya cacah. Hasil penelitian ini dilakukan oleh Neiva (1982) yaitu dengan menggunakan metode destruktif. Namun beberapa unsur yang bernomor atom kecil seperti Na, F dan Li tidak dapat dideteksi oleh teknik PIXE.

Walaupun teknik PIXE mempunyai keterbatasan dikarenakan sensitivitas teknik ini sangat tergantung pada tebal cap, teknik ini sebagai uji tak merusak fluid inclusion lebih baik dibandingkan dengan NAA dan EMP atau dibandingkan dengan metode ekstraksi kimia. Teknik PIXE dapat memberikan data analisa yang benar-benar berasal dari fluid inclusion. Dengan kata lain faktor kontaminasi dan hilangnya sebagian fluid inclusion yang dapat timbul pada analisa fluid inclusion dapat teratasi.

Dari hasil eksperimen ini dapat disimpulkan bahwa teknik PIXE mempunyai potensi yang sangat besar untuk studi fluid inclusion.

UCAPAN TERIMA KASIH

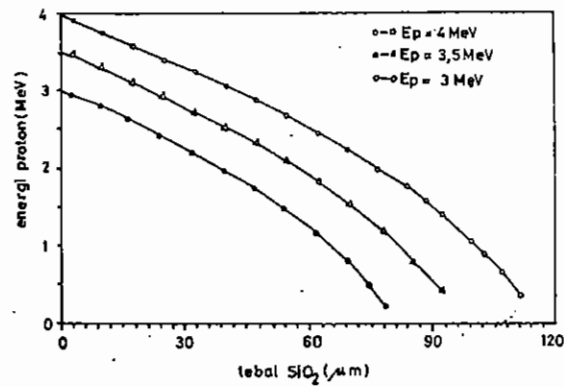
Kami ucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. J.D. MacArthur dari Departemen Fisika Queen's University, Ontario, Canada yang telah banyak memberikan pengarahan dalam penelitian ini. Juga kepada Mr. A.J. Anderson dari Departemen Geologi Queen's University yang telah membantu pembuatan sampel, dan tak lupa kepada OFP World Bank of Indonesia yang telah memberikan dana sehingga terwujudnya penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

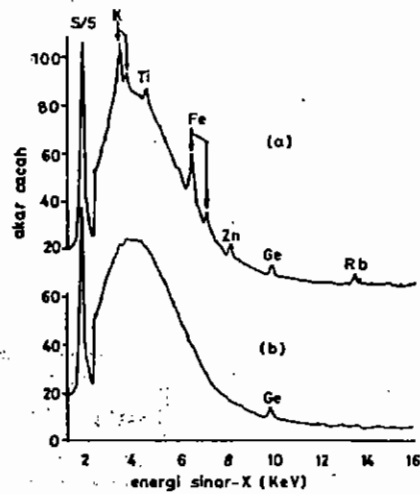
1. Dolomonova, E.I., V.V., Roghanski, V.N., and Elinson, M.M., (1966), Composition of solids in some gas-liquid inclusions in motion according to data of X-rays spectral point analysis (electron microprobe) : Akad. Nauk SSSR, Doklady, p. 176-179 (in Russian); translated in Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Sects., V. 167, p. 116-119.
2. Frantz, J.D., Mao, H.K., Zhang, Y.G., Wu, Y., Thompson, A.C., Underwood, J.M. and Giangue, R.D., (1987), Analysis of fluid inclusion by X-ray fluorescence using synchrotron radiation (abs.): Geol. Soc. America, Abstract with Programs, V. 19, p. 667.
3. Johansson, S.A.E. and Campbell, J.L., (1988), PIXE; A Novel technique for elemental Analysis, 347p, John Wiley & Sons Ltd.

4. Kelly, W.C. and Ryc, R.O., (1979), Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin tungsten deposits of Panasqueira Portugal: Econ. Geol., V. 74, p.1721-1819.
5. Luckscheiter, B., Parekh, P.D., (1979). A new method for the determination of dissolved elements in fluid inclusion: N. Jahrb. Mineral. Monats., p 135-144.
6. MacArthur, J.D., Amm, D., Barefoot, K.M. and Sayer, M., (1981), Material analysis with an external beam proton microprobe: Nucl. Instr. Meth., V.191, p. 204-210.
7. MacArthur J.D., (1989) tidak dipublikasi.
8. Neiva, A.M.R., (1982), Geochemistry of muscovite and some physio-chemical conditions of the formation of some tin- tungsten deposits in Portugal, in Evans, A.M., ed., Metallization associated with acid magmatism: New York, John Wiley and Sons, p.243-259.
9. Rosasco, G.J., Roedder, E. and Simmons, (1975), Laser Raman spectroscopy of individual phases in fluid inclusions in minerals: Science, V. 190, p.557-560.
10. Zaidin, C.S., (1974), A method for energy loss and range calculations based on empirical approximation: Nucl. Instr. and Meth., V.120, p.125-127.



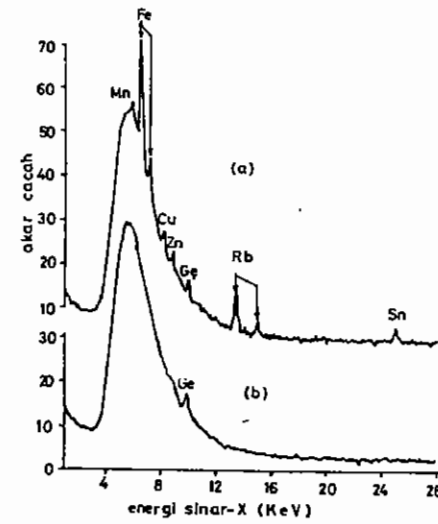


Gambar 3: Distribusi kedalaman energi proton di dalam kuarsa (SiO₂) untuk energi proton pembombardir yang beda.



Gambar 4: Spektrum sinar X berasal dari sampel fluid inclusion yang terlihat pada gambar 6 dikoleksi menggunakan detektor Si(Li) kecil selama 60 menit.

- (a). berkas proton datang di atas fluid inclusion.
- (b). berkas proton tidak di atas fluid inclusion.

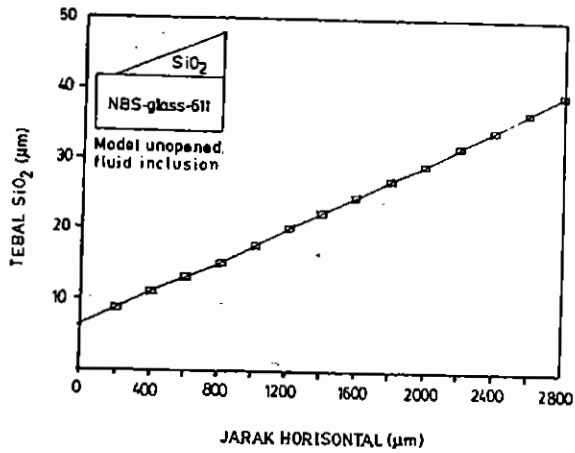


Gambar 5: Spektrum sinar X berasal dari sampel fluid inclusion yang terlihat pada gambar 6 dikoleksi menggunakan detektor Si(Li) besar selama 60 menit.

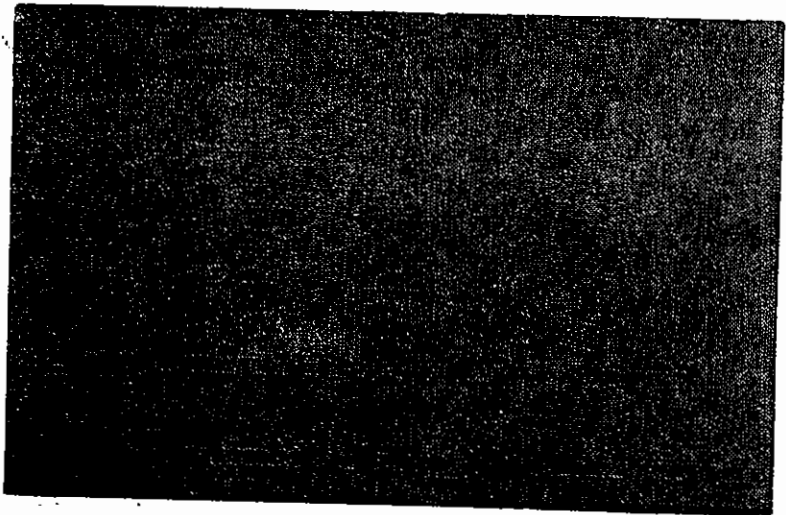
- (a). berkas proton datang di atas fluid inclusion.
- (b). berkas proton tidak di atas fluid inclusion.



Gambar 6: Fluid inclusion di dalam mineral kuarsa berasal dari Panasqueira. Tebal cap 15 μm. (a). Fluid inclusion mengandung gas (a) dan fluida (b).



Gambar 7: Tebal kuarsa berbentuk wedge dari model fluid inclusion terlihat di dalam gambar ini.



Gambar 8: Jejak berkas proton pada lem antara NBS glass dan kuarsa berbentuk wedge.