



Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) Tekniğindeki Yenilikler

Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) ile elde edilen veriler düşünüldüğünde başta yerbilimleri olmak üzere pek çok bilim dalına uzun yıllar hizmet edeceğine hiç şüphe yok. Kullanımından büyük keyif aldığım muhteşem bir sistem.

Kıymet Deniz Yağcıoğlu

Ankara Üniversitesi M
ühendislik Fakültesi
Jeoloji Mühendisliği Bölümü ve
Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi
(YEBİM), 06830, Gölbaşı-Ankara/Türkiye
kdeniz@eng.ankara.edu.tr

Giriş

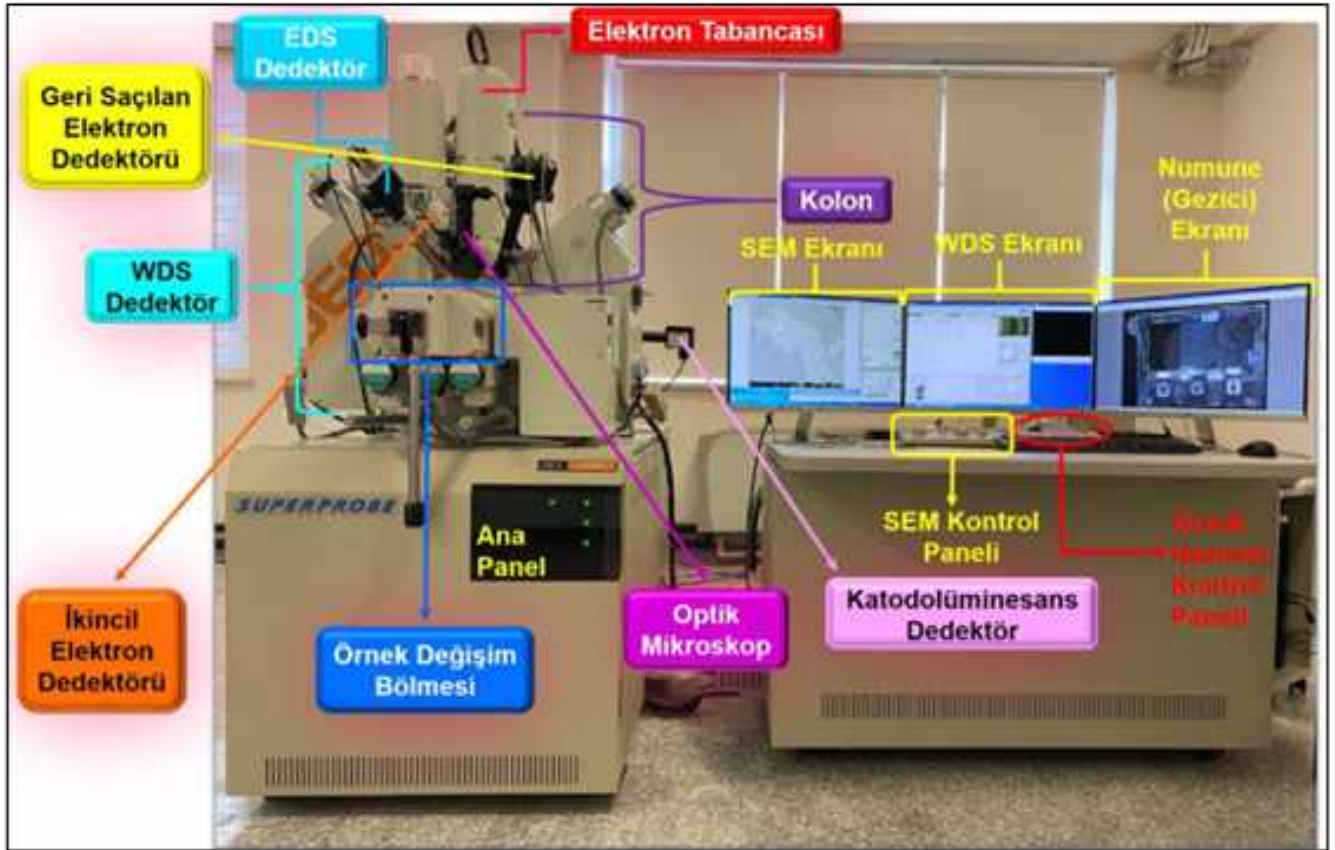
İnsanoğlu, yeryuvarını oluşturan katmanları, özelliklerini, oluşumlarını ve kökenlerini anlayabilmek ve açıklayabilmek amacıyla katmaları oluşturan kayaların ve bu kayaların içerisinde yer alan minerallerin kimyasal kompozisyonlarını tespit etmek için değişik enstrümental analiz teknikleri kullanılır. Söz konusu bir magmatik, metamorfik, sedimentar kayanın içerisindeki bir mineralin kimyasının, açık formülünün, mineralin olduğu basınç

(P), sıcaklık (T), derinlik (D), oksijen fugasitesi (f_{O_2}) gibi fizikokimyasal koşulların belirlenmesi olduğunda kullanılan analiz tekniği Elektron Prob Mikro Analiz'dir (EPMA). EPMA dünyada yalnızca yer bilimlerindeki problemlerin çözümüne yönelik kullanılan bir sistem olmayıp pek bilinmese de uzun yıllardır malzeme karakterizasyonu, kontrolü vb. gibi nedenlerle elektrik-elektronik, malzeme ve metalurji, fizik, kimya gibi pek çok bilim dalında da kullanılır [1]. EPMA, odaklanmış elektron demetinin bir numunenin yüzeyine gönderilip o yüzeyden görüntü, kimyasal analiz ve kimyasal yaşlandırmaya olanak sağlayan bir çeşit elektron mikroskobudur [1-13]. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya Geçirimli Elektron Mikroskobu'ndan (TEM) farklı olarak birden fazla Dalga boyu Dağılımlı Spektrometre (WDS) (gaz dedektörü) içermesiyle diğer elektron mikroskoplarından ayrılır [1-15]. EPMA'da bulunan Dalga boyu Dağılımlı Spektrometre (WDS) sayesinde standart numuneler kullanılarak oluşturulmuş metot ile yüksek hassasiyette doğru analitik verilerinin eldesi mümkündür [1]. EPMA'da yüksek büyütmede yüksek çözünürlükte görüntü elde etmek birincil amaç

olmadığı için diğer (SEM ve TEM) elektron mikroskopları kadar örneği büyütme imkânı söz konusu değildir [14-15]. Örneğin, SEM'de örnek 2 milyon kat büyütülebilirken EPMA'da en fazla 1 milyon kat büyütülebilir. EPMA, 1958'den beri jeolojik numunelerin kantitatif kimyasal analizi için kullanılmaktadır. 1977 yılından itibaren de kimyasal yaşlandırma için kullanılmaya başlanmıştır. EPMA tahribatsız, yerinde, yüksek çözünürlüklü, kolay erişilebilir ve uygulanabilir bir yöntemdir. Teknolojinin gelişimi ile birlikte EPMA'daki yenilikler genellikle elektron tabancaları ve dedektörler özelinde olmakta ve bunların uygulamasının geliştirilmesine yöneliktir [1].

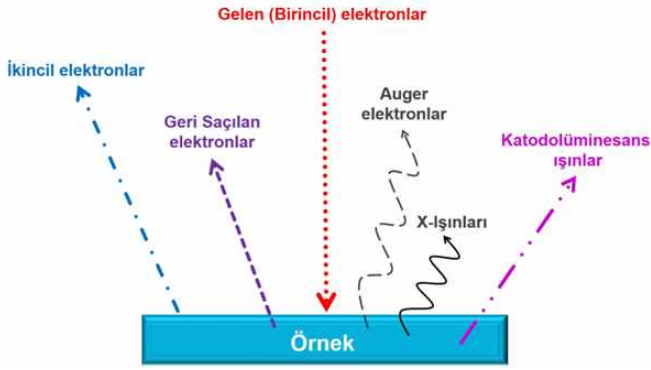
Çalışma Prensibi

EPMA esas olarak bir elektron tabancası, elektron kolonu, bir ikinci elektron (SE) dedektörü, bir geri dağılımlı elektron (BSE) dedektörü, bir ile beş adet arasında değişen Dalga boyu Dağılımlı Spektrometre (WDS) (gaz dedektörü), bir Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) (katı hal dedektörü) ve bir analizciden oluşur (Şekil 1) [1-13]. EPMA, bünyesinde bulunan elektron tabancasında üretilen elektronlar ile numunenin bombardıman edi-



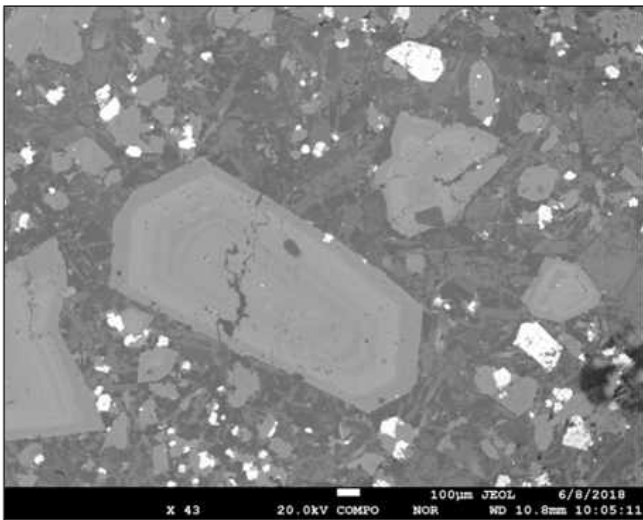
Şekil 1. Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (YEBİM) bulunan Jeol marka JXA-8230 süperpropun ve EPMA'nın kısımlarının görüntüsü

lerek, numuneden bir elektron koparılıp onun karakterize edilmesini sağlayan bir tekniktir [1-13]. Elektronlar numuneyi oluşturan atomlar ile etkileşerek değişik sinyaller/elektronlar/ışınlar üretir (ikincil elektronlar (SE), geri saçılan elektronlar (BSE), Auger elektronlar, X-ışınları, katodoluminesans ışınlar) (Şekil 2) [1-15].

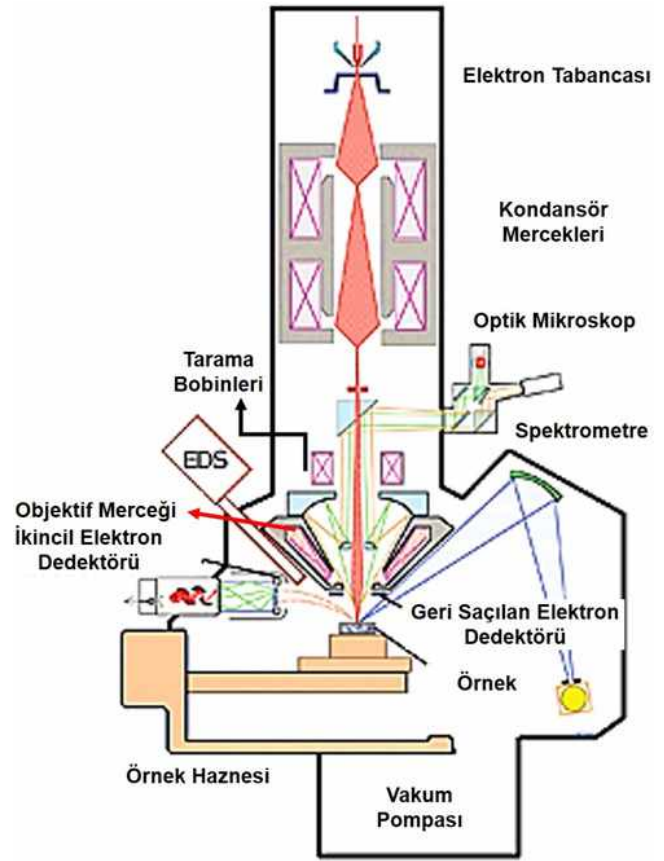


Şekil 2. Elektron tabancasında üretilen birincil elektronlar ile örneğin bombardıman edilmesiyle örnekten yayılan elektronlar ve ışınlar

Bu sinyaller farklı dedektörler (ikincil elektron dedektörü, geri saçılan elektron dedektörü, katodoluminesans ışın dedektörü, Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS), Dalga boyu Dağılımlı Spektrometri (WDS)) tarafından kaydedilerek, örneğin yüzey topografyasını, kompozisyonunu veya içsel yapısını karakterize eden görüntü ve/veya kimyasal bileşimi hakkında bilgi elde edilir (Şekil 1 ve Şekil 3) [1-15].



Şekil 3. Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (YEBİM) Jeol marka JXA-8230 model süperpropda alınmış BSE görüntüsü



Şekil 4. EPMA'nın kısımlarını gösteren şematik diyagram [38]

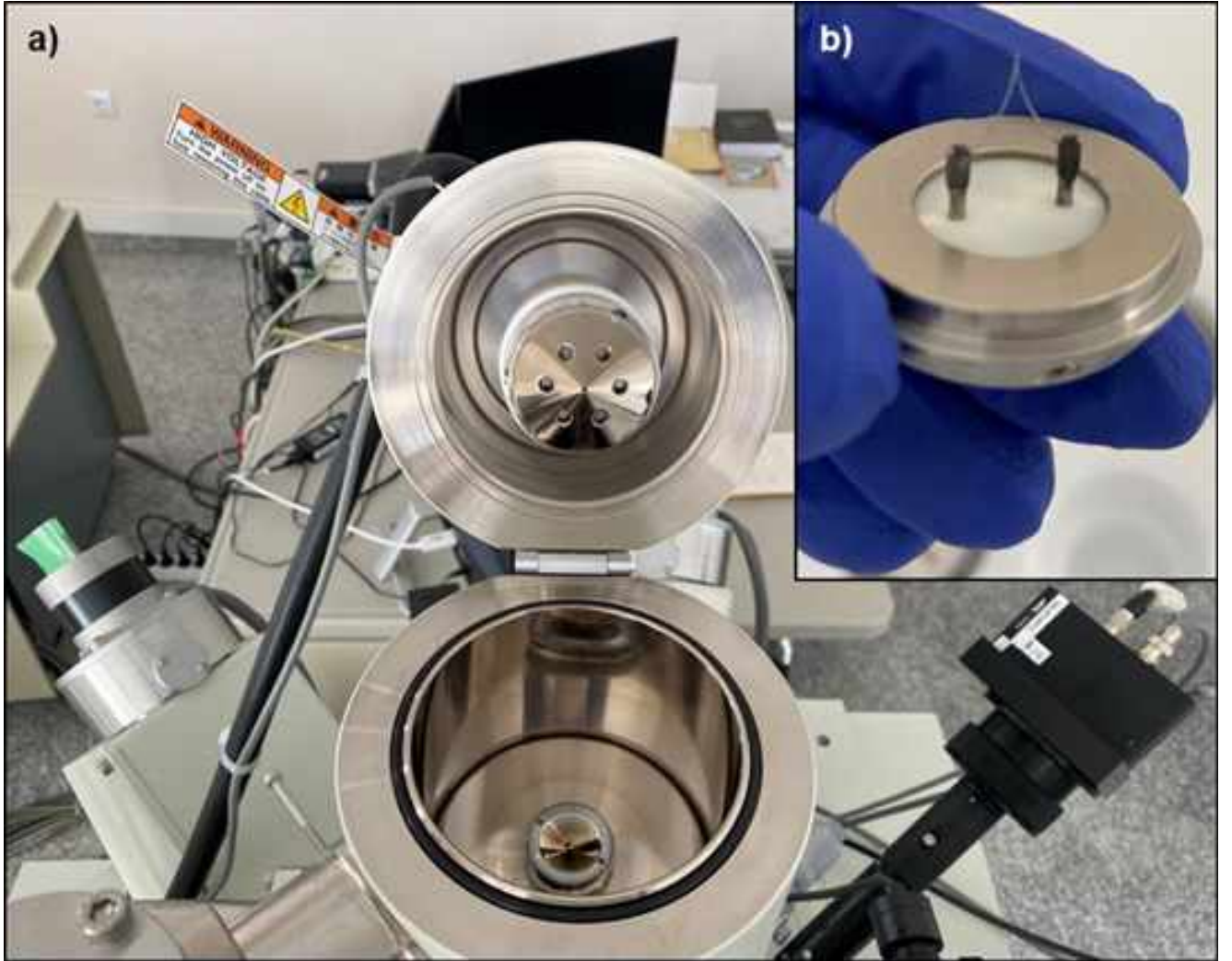
EPMA'nın en üst kısmında elektron tabancası bulunur (Şekil 4). Elektron tabancası monokromatik elektronların akımının üretildiği kısımdır. Elektron tabancasında elektron üretebilmek için tungsten (W) filaman, LaB₆ filaman veya alan emisyonlu bir kaynak gerekir (Şekil 5). EPMA'lar da çoğunlukla tungsten filamanlı elektron tabancası kullanılır (Şekil 6). Elektron tabancasında üretilen birincil elektronlar örneğe ulaşmaya kadar bir dizi mercek ve kolimatör sisteminin yer aldığı kolondan geçer (Şekil 4). Elektron akımı birinci kondansör mercek tarafından yoğunlaştırılır yani elektron demeti şekillendirilir ve demet akımının miktarı sınırlandırılır. Kondansör açıklığı ile birlikte yüksek açılı elektronlar demetten ayıklanır. Yüksek açılı elektronları kondansör açıklığı ortadan kaldırırken, elektron demetini de daraltmış olur. İkinci kondansör merceği elektronları ince, dar ve koherent bir şekle sokar. Bir bobin seti yardımıyla elektron demeti numune üzerinde düşürülür. Objektif merceği numunenin istenen bölgesinde elektron demetini odaklamayı sağlar. Örneğe çarpan elektron demeti yaklaşık 1 pm çapında olabilmekte ve çap analiz ve örnek



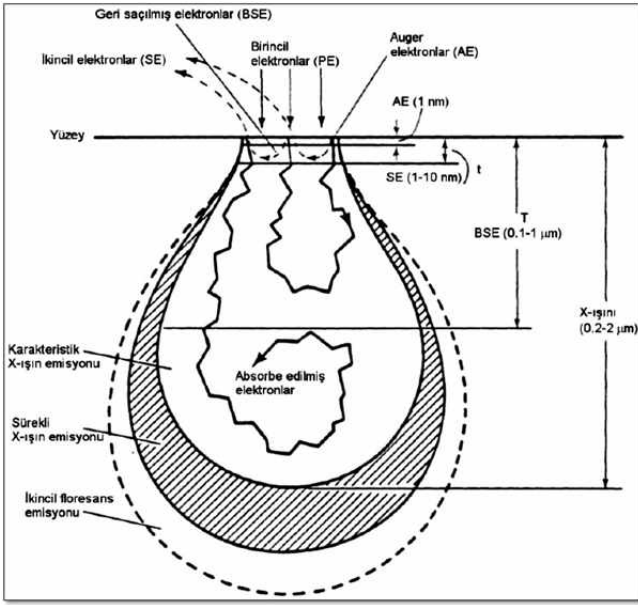
Şekil 5. Elektron tabancasında kullanılan (a) tungsten (W) filaman, (b) LaB6 filaman ve (c) alan emisyonlu elektron kaynaklarının görüntüleri [14]

cinsine bağlı olarak değiştirilebilir. Elektron demeti örneğe çarptığında ve birkaç mikro saniye örnek yüzeyinde kaldığında, numune atomlarının elektrostatik alanları ile etkileşir ve bu atomların yörüngelerindeki elektronlarla çarpışır. Numunenin içinde meydana gelen etkileşimler sonucunda değişik sinyaller/elektronlar/ışınlar (ikincil elektronlar (secondary electrons, SE), geri saçılan elektronlar (backscattered electrons, BSE), Auger

elektronlar, X-ışınları, katodoluminesans ışınları) üretilir (Şekil 2). İkincil elektronlar (SE), enerjileri düşük olduğu için numune yüzeyine yakın yerlerden, geri saçılan elektronlar da (BSE) enerjileri yüksek olduğundan daha derinden çıkar (Şekil 7). Birincil elektronlar numuneyi oluşturan atomların dış yörüngelerindeki elektronlarla çarpıştığında (Şekil 8). Bu elektronların sökülebilmeleri için az bir enerji yeterli olur. Bu elektronlara



Şekil 6. Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (YEBİM) Jeol marka JXA-8230 model süperprobun (a) elektron tabancasının ve (b) tungsten (W) filamanının görüntüsü



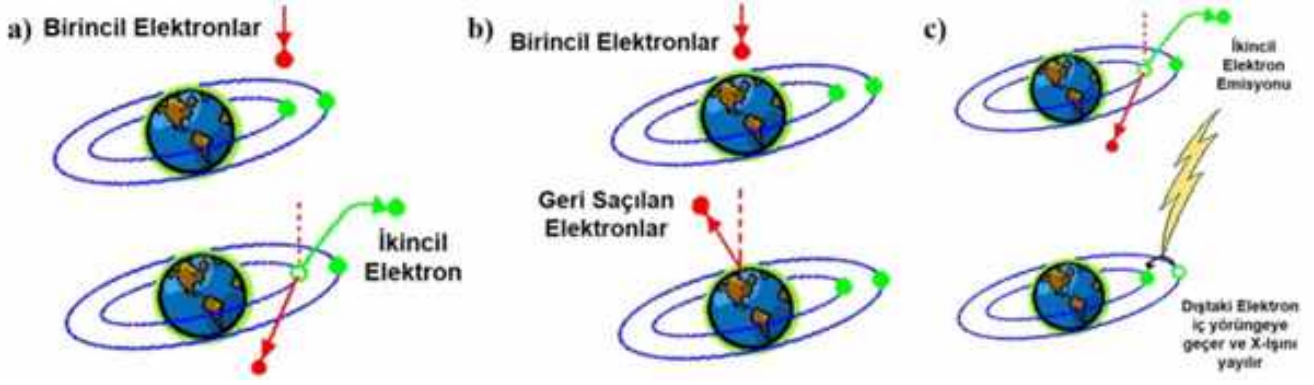
Şekil 7. Numune ile etkileşime uğrayarak saçılan elektron ve ışınların numune yüzeyinden etkileşim derinliklerini gösteren şekil [14]

ikincil elektronlar (SE) denilir (Şekil 8a). Enerjileri oldukça düşük olan bu elektronların ancak yüzeze yakın olanları numuneyi terk edebilir (Şekil 7). Birincil elektronlar numune elektronlarının elektrostatik alanları ve yörünge elektronları ile çarpıştıklarında enerjilerinin bir kısmını veya tamamını kaybeder. Bu tip saçılmaya inelastik saçılma denilir. Geri saçılan elektronların bir kısmı ile ikincil elektronların tamamı bu şekilde oluşur. Birincil elektronlar elektrostatik alanla yön değiştirirlerken, elektron hızı değişmediği için enerjisi de değişmez ve bu şekilde numune yüzeyinden geri çıkabilir. Bu tip saçılmaya elastik saçılma denilir. Enerjileri birincil elektronlarla aynı olan veya enerji kaybetmiş ancak birincil elektron enerjisine yakın enerjiye sahip olan elektronlara geri saçılmış elektronlar (BSE) denilir (Şekil 8b) [1-15].

İç yörüngedeki elektronlarla birincil elektronların çarpışması sonucunda, bu yörüngedeki elektronlar da yerlerinden sökülebilir (Şekil 8a) [1-15]. İç yörüngede sökülen elektronların meydana getirdiği boşluklar, dış yörüngedeki elektronlar tarafından doldurulduğunda ise iki konum arasındaki enerji farkı X-ışını olarak yayımlanır (Şekil 8c). Yörüngeler arası enerji farkı sabit olduğu için ve yörüngeler arasında yüksek olasılıklı transferler de kısıtlı olduğundan, yayımlanan X-ışınlarının büyük bir kısmı belirli enerjilerde orta-

ya çıkar. Bunlara karakteristik X-ışınları adı verilir (Şekil 7). X-ışını yayımlanması yerine enerji farkı dış yörüngeden bir elektronun serbest kalması ile karşılanırsa, bu elektrona Auger elektronu (AE) denilir (Şekil 8c) [1-15].

Farklı sinyaller farklı dedektörler tarafından kaydedilir (ikincil elektron dedektörü, geri saçılan elektron dedektörü, katodoluminesans ışın dedektörü, Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS), Dalga boyu Dağılımlı Spektrometre (WDS)) (Şekil 1, 4). İkincil elektron dedektörü, geri saçılan elektron dedektörü ve katodoluminesans ışın dedektöründe kaydedilen elektronlar ve ışınlar görüntü elde edilmesini sağlarken, Enerji Dağılımlı Spektrometre (EDS) ve Dalga boyu Dağılımlı Spektrometre’de (WDS) kaydedilen X-ışınları ile kimyasal kompozisyon tespit edilir [1-15]. WDS içerisinde farklı elementlerin dalga boylarını tespit eden talyum hidrojen ftalat (TAP), pentaeritrit (PET) ve lityum florür (LIF) gibi farklı kristaller bulunur (Şekil 9). Bunlardan dalga boyu yayılımı spektrometresi (WDS) bir kaç elektron volt ve daha yüksek enerji çözünürlüğüne sahipken, enerji yayılımı spektrometresi (EDS) ise 150 eV ve daha düşük enerji çözünürlüğüne sahiptir [1-16]. Birbirine çok yakın enerji ve/veya dalga boyuna sahip olan elementlerin ayrımı WDS ile mümkündür (Şekil 10) [1-17]. Bu nedenle bazı elementlerin güvenilir kantitatif analizleri EDS ile gerçekleştirilememektedir [1-17]. Minör ve iz elementlerin analizlerinde WDS’nin dedeksiyon limitleri EDS’ye kıyasla çok daha düşüktür (Çizelge 1). WDS’nin analitik doğruluk derecesi EDS’ye göre daha yüksektir (Çizelge 1). İki tip detektör arasındaki diğer bir fark ise hafif elementlerin analizlerinde ortaya çıkar. Atom numarası 4 (Be) ve daha yüksek elementlerin kantitatif analizi WDS ile yapılabilirken, EDS ile atom numarası 11 (Na) ve daha yüksek elementlerin kantitatif analizleri gerçekleştirilebilir (Çizelge 1). WDS ile bir spektrometrede aynı anda sadece bir elementin analizi yapılabilirken, EDS’de ise tüm enerji spektrumu elde edildiği için aynı anda örneğin içerisindeki tüm elementler tespit edilebilir [1-16]. Analiz süresi WDS’de ölçülecek element sayısına ve o elementlerin kaç farklı spektrometrede okunacağına ve sayım sürelerine bağlı olarak değişirken, EDS’de bir noktanın



Şekil 8. Birincil elektronlarla bombardıman edilen örnekte (a) ikincil elektronların, (b) geri saçılan elektronların ve (c) X-ışınlarının oluşumunu gösteren şematik görsel [14]

analizi 60 saniyede yapılmaktadır. EPMA'larda en az üç ila dört adet WDS olduğu için aynı anda spektrometre sayısı kadar elementin analizi yapılabilir. Her bir WDS birden fazla kristal içerebilir ve kristal pozisyonları değiştirilerek arka arkaya farklı elementlerin analizi yapılabilir. Geleneksel EDS'lerin Be pencereleri Na'dan daha hafif elementlerden gelen radyasyonları absorbe ettiği için hafif elementlerin EDS ile analizleri mümkün değildir [16].

Örnek Hazırlama

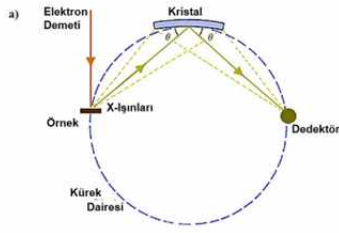
EPMA'da mineral, cam, seramik, metal alaşımlar, polimer gibi katı örneklerin niteliksel ve niceliksel karakterizasyonu yapılabilir [1]. EPMA'da karbon kaplanmış, yüzeyi parlatılmış, üstü açık bırakılmış ince kesitler veya bakalite/epoksiye alınmış numunelerin analizi yapılır (Şekil 11). Numune öncelikle kesiti/analizi yapılacak yüzey ve yön dikkate alınarak taş kesme makinesi ile küçük parçalar halinde kesilir [18]. Kesilen parçaların bir yüzü düzeltme diski üzerinde önce 220'lik aşındırma tozu (kaba), daha sonra 600'lük aşındırma tozu (ince) ile pürüzsüz temiz bir hale getirilir [18]. Bu işlemler sulu ortamda yapıldığı için numune dört-beş saatliğine etüvde bekletilerek kurutulur [18]. Kurutulan numunenin pürüzsüz hale getirilmiş yüzeyi bir yüzü düzeltme diskinde matlaştırılmış camın üzerine (lam) 4/5 oranında araldite, 1/5 oranında rently (sertleştirici) karışımından elde edilen yapıştırıcı kullanılarak yapıştırılır [18]. Numune cam üzerine yapıştırıldıktan sonra tekrar inceltilerek 220'lik aşındırma tozuyla düzeltme diskinde, 600'lük aşındırma tozuyla cam üzerinde düzeltilir ve 1 mm'lik kalınlığa kadar inceltir [18].

Bakalite/epoksiye alma işlemi için uygun boyutlarda kesilmiş numune örnek kabının boyutları ile uyumlu kalıba konulur ve belirli oranlarda karıştırılmış epoksi ve sertleştiricisi dikkatli bir şekilde kalıba dökülür. Epoksi sertleşinceye kadar beklenir. Sertleşen örnek kalıptan çıkarılarak yüzeyi parlatılır. İstenilen inceliğe/kalınlığa ulaşan örneklerin yüzeyi alüminyum oksit ve/veya elmas macun ile otomatik parlatma makinalarında parlatılır. Yüzeyi parlatılan örneklerin parlatmaları üstten aydınlatmalı mikroskopta kontrol edilir.

Yüzeyi parlatılmış üstü açık bırakılmış ince kesitler veya bakalite/epoksiye alınmış numunelerin yüzeyleri, elektronlar ile daha iyi etkileşmesini sağlamak amacıyla kaplama makinası kullanılarak karbon ile kaplandıktan sonra ilgili örnek haznesine yerleştirilerek ölçüme hazır hale getirilir (Şekil 12).

EPMA ile Kimyasal Analiz

EPMA ile hassas nokta analizi, çizgi analizi ve alan analizi (haritalama) yapılabilir. EPMA, diğer birçok analiz yönteminde olduğu gibi kimyasal kompozisyonu bilenenler ile bilinmeyenlerin karşılaştırılması yöntemine göre sonuç verir. Albit, ortoklaz, jadeyit, wollastonit, diyopsit, ojit, forsterit, olivin, kalsit, anhidrit, fluorit, apatit, beril, almandin, barit, willemit, zirkon, selestin, spesartin, rodonit, kyanit gibi doğal veya yapay mineraller ile metal standartlarından hazırlanan kalibrasyonlardan, bilinmeyen numune içerisindeki Na, Ca, Si, Al, K, Fe, Mg, Ti, Cr vb. elementlerin konsantrasyonları karşılaştırmalı olarak hesaplanır. Analiz sonuçları genellikle majör ve minör elementler için oksit cinsinden hesaplanır. Elde



b)	2d (nm)	Atom Numarası										
		6	14	22	30	38	46	54	62	70	78	86
TAP	2.576	80	35P	24Cr	41Nb	46Pd	79Au					
PET	0.8742	13Al	25Mn	36Kr	65Tb	70Yb						
LIF	0.4027	19K	37Rb	48Cd								

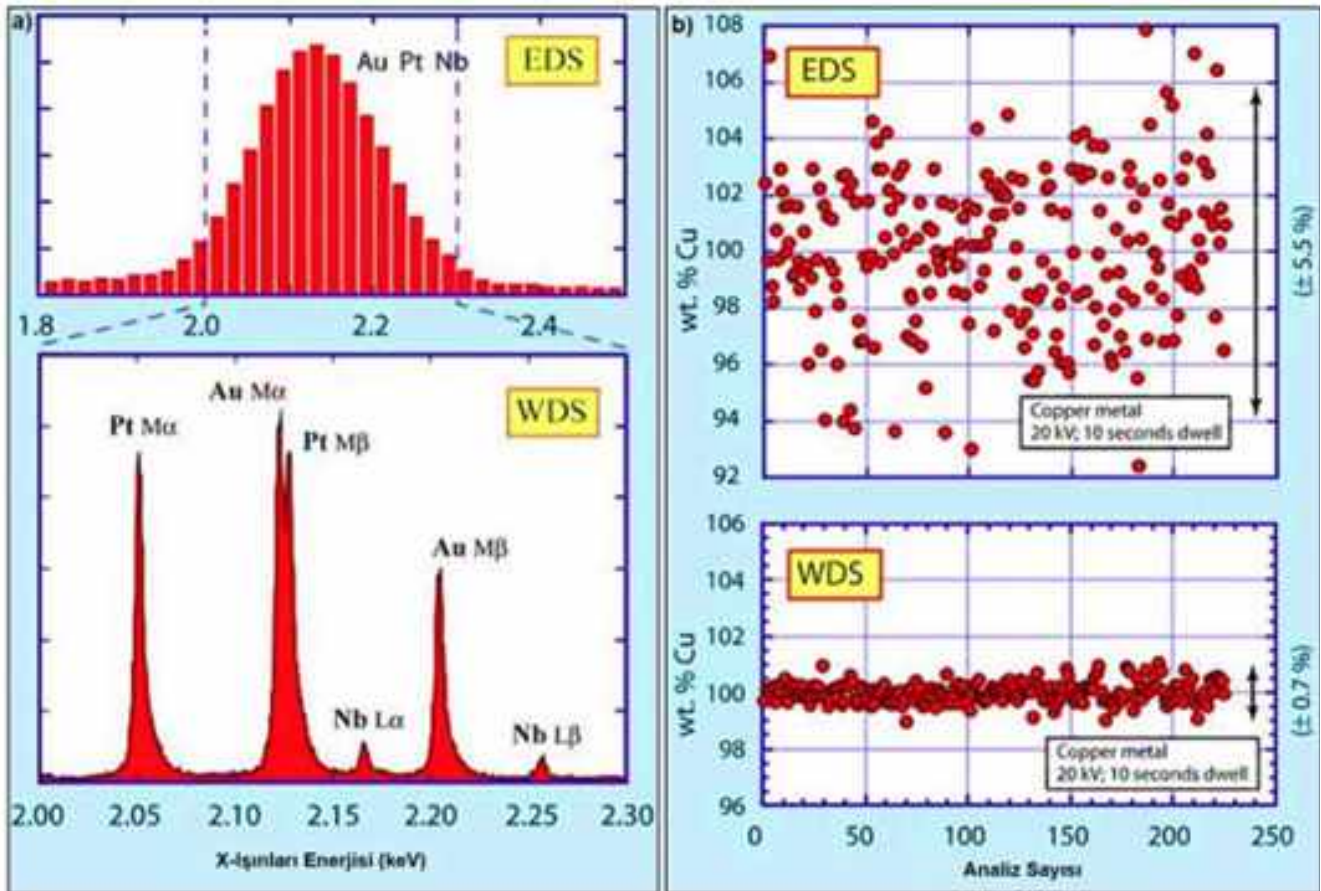
Şekil 9. (a) WDS'nin iç yapısını ve çalışma mekanizmasını gösteren şematik görsel ve (b) TAP, PET ve LIF kristalleri ile tespit edilebilen elementlerin atom numaraları

Edilen rakamsal değerlerden analizi yapılan mineralin kristal kafes yapısındaki oksijen sayısına göre katyon miktarları hesaplanır. Hesaplanan katyonlar ilgili mineralin kristal kafes yapısındaki odacıklara yerleştirilerek mineralin açık formülü elde edilir. Böylelikle mineralin türü tespit edilir.

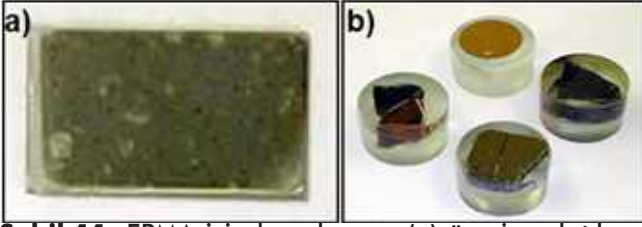
Elde edilen veriler kullanılarak basınç (P), sıcaklık (T), derinlik (D), oksijen fugasitesi (f_{O_2}) gibi mineralin oluşum koşulları bulunabilir. Mineralojik tanımlamalarda nokta analizi tercih edilse de çizgi analizleri ile mineraldeki zonlanma ve bileşimsel farklılıklar ortaya konulmaktadır. Alan analizleri veya haritalama ile belirlenen bir bölgedeki elementel farklılaşma belirlenmektedir.

EPMA ile Kimyasal Yaşlandırma

Yerkabuğunu oluşturan magmatik, metamorfik, sedimenter kaya birlikteliklerinin oluşumu veya metalojenik süreçler gibi jeolojik araştırmalarda doğru yaşlandırma çok önemlidir [12]. Göreceli stratigrafik yaşlandırma tekniklerinin yetersiz kalması ve mutlak yaşlandırmadaki radyometrik tekniklerin gelişimi neticesinde yüksek hassasiyette doğru analitik yaş verilerinin elde edilmesi mümkün olmuştur [12]. EPMA'da kimyasal yaşlandırma U-Th elementlerini içeren uranit, monazit, ksenotim, zirkon, badeleyit, torit, torianit, huttonit, keralit, brabantit, apatit gibi minerallerde



Şekil 10. (a) EDS ve WDS'nin enerji ayırım hassasiyetini gösteren diyagram ve (b) EDS ve WDS'nin analiz sayılarına karşı konsantrasyonu gösteren tekrarlanabilirlik diyagramları [17]



Şekil 11. EPMA için hazırlanmış (a) üzeri parlatılmış ince kesit ve (b) bakalite alınmış kaya ve mineral örnekleri

yapılır [12, 19-24]. Bu minerallerde Pb, Th ve U elementlerinin haritalamaları yapılarak elde edilen PbO, ThO₂ ve UO₂ miktarları ile söz konusu elementlerin moleküler ağırlıkları ve izotoplarının bozunma sabitleri önerilen formüller kullanılarak yaş verisi hesaplanabilmektedir. (Şekil 13) [12, 19-20]. Günümüzde mikroprob üreticileri kendi bilgisayar yazılımlarında yaş hesaplarını yapan programlar oluşturmuşlardır. Literatürde belirtilen yaş hassasiyeti yaklaşık olarak 7-30 My arasındadır ve ölçüm şartlarına bağlı olarak değişebilmektedir [12, 19-20].

EPMA ile kimyasal yaşlandırma minerallerde hızlı ve etkili bir yöntem sağlamaktadır. EPMA ile kimyasal yaşlandırma İzotop Seyreltme Termal İyonizasyon Kütle Spektrometresi (ID-TIMS), Lazer Ablasyon Endüktif Olarak Bağlı Kütle Spektrometresi (LA-ICP-MS), İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS) ve Hassas Yüksek Çözünürlüklü İyon Mikro Prop (SHRIMP) gibi izotopik yaşlandırma yöntemlerine göre nokta boyutunun çok küçük olması çok küçük boyuttaki minerallerde, minerallerdeki kapanımlarda, zonlu minerallerde ve birden fazla mineralleşmenin olduğu kayalar-

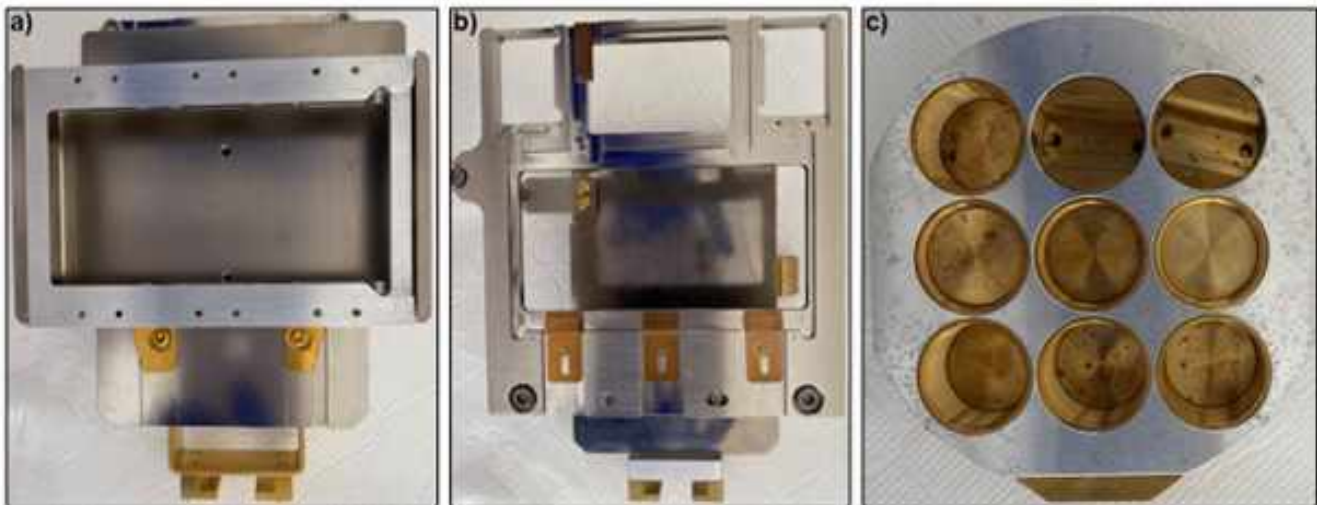
da yaşlandırma yapılmasına imkan vermektedir. EPMA, kimyasal zonlama yapan ve birden fazla jeolojik süreci kaydeden mineraller için çok kullanışlı bir yaşlandırma tekniğidir. Mineral ayırımına gerek olmadan kayanın petrografik incelemesinin yapıldığı ince kesitler üzerinden ölçümler yapılabilmektedir. Teknik 100 My'dan eski kayalar tarihlendirme için daha uygun olsa da 50 My'dan daha genç kayalar için de uygulanmaktadır.

EPMA'nın Kullanım Alanları

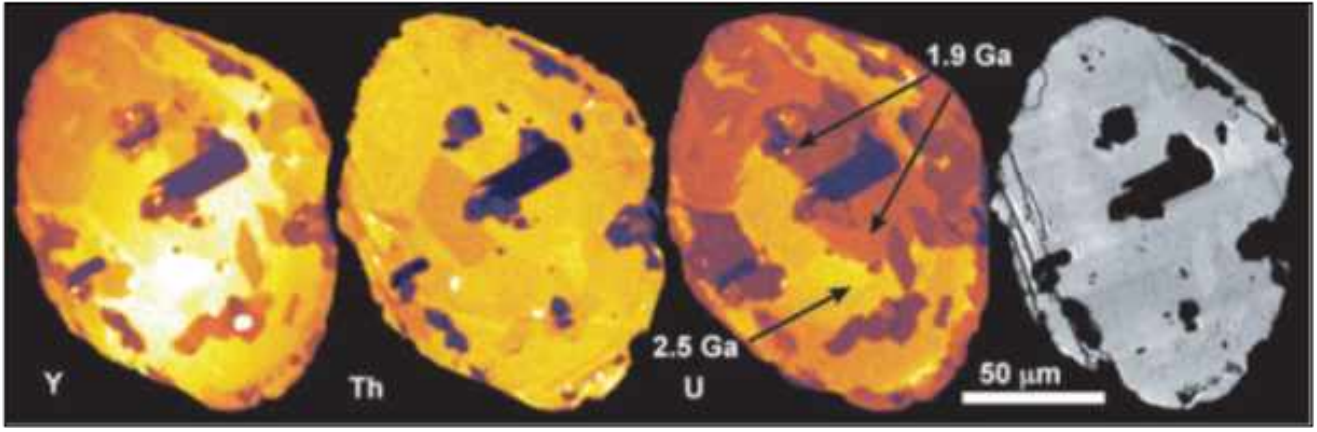
EPMA günümüzde yer bilimlerinin dışında elektrik-elektronik, malzeme, biyoloji gibi pek çok alanda da kullanılır [1-2]. Ülkemizde ise çoğunlukla jeoloji alanında kullanılır [25-28]. Özellikle mineralojik incelemelerde çok doğru ve başarılı sonuçlar elde edilir. Elde edilen kimyasal analiz sonuçları literatürde önerilen formüller kullanılarak minerallerin oluştuğu fizikokimyasal koşullar hesaplanabilir [29-36]. Günümüzde bahsi geçen hesaplamalar yapay zeka kullanılarak da yapılmaktadır [37]. Mineral tayinine yönelik olarak kullanılan bu yöntemle mineralin kimyası, açık formülü, mineralin oluştuğu basınç (P), sıcaklık (T), derinlik (D), oksijen fugasitesi (fO₂) gibi fiziko kimyasal koşullar belirlenerek kayanın ve kayayı veya cevherleşmeyi oluşturan ergiyiğin oluşum, kristalleşme süreçleri hakkında bilgi sahibi olunabilir [25-28].

Sonuçlar

EPMA çok yönlü kullanımı sayesinde birçok bilim dalına hizmet etmektedir. Yerbilimlerinde mineral



Şekil 12. Ankara Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki (YEBİM) Jeol marka JXA-8230 model süperpropda kullanılan (a-b) ince kesit ve (c) bakalit örnekleri için örnek haznelerinin görüntüleri



Şekil 13. Legs Gölü (Saskatchewan) Snowbird Tektonik Zonu'ndaki monazitlerin bileşim haritası ve BSE görüntüsü [21]

tanımlama, jeotermobarometre, modal analiz, deneysel mineraloji ve petroloji, yaş tayini, faz analizi, difüzyon çalışmaları, nadir bulunan fazların tespiti gibi farklı konulara ışık tutulabilmektedir. Mineral kimyası belirlemede sıklıkla kullanılmasına rağmen yaşlandırma amacıyla kullanımı oldukça sınırlıdır. EPMA ile kimyasal yaşlandırma radyometrik tekniklere göre nispeten daha ucuz olması, kolay örnek hazırlaması ve çok küçük boyutlu örneklerle uygulanabilir olması ile alternatif oluşturmaktadır.

Dedektörlerin ve ölçüm koşullarının teknolojik gelişimiyle birlikte birçok malzemenin bileşimsel tespiti EPMA ile mümkün olmuştur. Yerbilimcinin mineralin bünyesinde tespit ettiği kritik bir elementi, madencinin zenginleştirilmesi ve sonrasında malzeme, elektrik-elektronik ve makine gibi mühendislik dallarının uç ürüne dönüştürmeleriyle elde edilen ürünün bileşimsel kontrolü her üretim aşamasında EPMA'nın kullanımıyla mümkün olmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma Sayın Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU tarafından kurulan Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (YEBİM) laboratuvarlarında bulunan EPMA cihazının kullanımı sırasında edinilen bilgi ve tecrübeler ile literatürdeki çalışmalarla oluşturulmuştur. Araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek çalışmalarımı yönlendiren, YEBİM'de bulunan laboratuvarlardaki cihazların ve özellikle de EPMA'nın kullanımını öğrenmeme ve ça-

lıştırmama imkân sağlayan, akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişme katkıda bulunan, maddi manevi her konuda destekçi olan doktora danışman hocam, meslektaşım Sayın Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Değerli görüş ve önerilerinden dolayı makaleye katkı koyan ismi belirtilmeyen saygıdeğer hakemlere çok teşekkür ederim.

Kaynakça

- [1] Llovet, X., Moy, A., Pinard, P. T., Fournelle, J.H. Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering. *Progress in Materials Science* 116, 100673, 2021.
- [2] Goldstein J.. The Electron Microprobe as a metallographic tool. *Metallogr. Pract. Tool Correl. Struct. Prop. Mater.*, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International, 86–136,1974.
- [3] Mackenzie, A. P. Recent progress in electron probe microanalysis. *Reports Prog Phys.* 56, 557–604, 1993.
- [4] Lifshin, E. Electron microprobe analysis. In: Lifshin E, Cahn RW, Hassen P, Kramer EJ, editors. *Mater. Sci. Technol.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 351–421, 1997.
- [5] Rinaldi, R., Llovet, X. Electron probe microanalysis: a review of the past, present, and future. *Microsc. Microanal.* 21.1053–69, 2015.
- [6] Packwood, R. A. Comprehensive theory of electron probe microanalysis. In: Heinrich KFJ, Newbury DE, editors. *Electron Probe Quantitation.* New York: Springer; 1991. p. 83–104, 1991.
- [7] Reed, S. J. B. *Electron Microprobe Analysis.* 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- [8] Scott, V. D., Love G, Reed S. J. B. 1995. *Quantitative electron-probe microanalysis.* Cambridge University Press & Assessment, London and New York (Ellis Horwood), 311 s.
- [9] Reimer, L. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis.* vol.45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
- [10] Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray*

- Microanalysis. 4th ed. New York, NY: Springer New York, 2018.
- [11] Reed, S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press the Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 232 pp, 2005.
- [12] Deniz, K. Elektron Mikroprob ile Yaşlandırma Tekniği. 1st Geochronology and Mass Spectrometry Workshop (GEOMSWSHWP) Abstracts and Proceedings Book, 49-52, 2022.
- [13] Deniz Yağcıoğlu, K. ve Kadioğlu, Y. K. Elektron prob Mikro Analiz. 3. Meteorit Araştırmaları Çalıştayı, 12-13 Haziran 2023, Ankara-Türkiye, 2023.
- [14] Alkan, A. Taramalı elektron Mikroskopisi (SEM). 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK2015), 1 Eylül 2015, Kocaeli, Türkiye, 2015.
- [15] Alkan, A. Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDX). 22. Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi (EMK2015), 1 Eylül 2015, Kocaeli, Türkiye, 2015.
- [16] Paktunç, D. Yerbilimlerinde Mikroanalitik Yöntemler, Jeoloji Mühendisliği Dergisi 46, 41-49, 1996.
- [17] Zinin, P. Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS), GG 711: Advanced Techniques in Geophysics and Materials Science Lecture notes, 2011.
- [18] Erkan, Y. Kayaç Oluşturan Önemli Minerallerin Mikroskopta İncelenmeleri. T MMOB. Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları 42, 438 s., 2007.
- [19] Montel, J. M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C., Provost, A. Electron microprobe dating of monazite. Chemical Geology 131, 37-53, 1996.
- [20] Dutch, R. A. Monazite chemical dating via electron probe microanalysis. MESA Journal 53, 34-40, 2009.
- [21] Williams, M. L., Jercinovic, M. J., Hetherington, C. J. Microprobe Monazite Geochronology: Understanding Geologic Processes by Integrating Composition and Chronology. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 35, 137-75, 2007.
- [22] Ning, W., Wang, J., Xiao, D., Li, F., Huang, B., Fu, D. Electron Probe Microanalysis of Monazite and Its Applications to U-Th-Pb Dating of Geological Samples. Journal of Earth Science 30, 5, 952-963, 2019.
- [23] Scherrer, N. C., Engi, M., Gnos, E., Jakob, V., Liechti, A. Monazite analysis; from sample preparation to microprobe age dating and REE quantification. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 80, 93-105, 2000.
- [24] Cocherie, A. ve Legendre, O. Potential minerals for determining U-Th-Pb chemical age using electron microprobe. Lithos 93, 288-309, 2007.
- [25] Görmüş, M., Kadioğlu, Y. K., Deniz, K. The importance of EPMA and RAMAN data from Foraminiferous Shells. 19. Paleontoloji – Stratigrafi Çalıştayı, 27-29 Ekim 2018, Zonguldak / Türkiye, 59-60, 2018.
- [26] Koralay, T., Kadioğlu, Y. K., Deniz, K., Güllü, B. Mineral Chemistry Of Ophiolitic Gabbros Within Central Anatolia: Hirfanlı Dam Gabbros. 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference & Expo (SGEM 2019), 335-343, 29 Haziran-07 Temmuz 2019, Bulgaria, 2019.
- [27] Orhan, A. ve Deniz, K. Geochemistry of the Çelebi Granitoid Associated with the Kaman Fe-skarn Deposit, Mineral Chemistry and Crystallization Conditions (Kırşehir, Central Anatolia). 73rd Geological Congress of Turkey with international participation, 6-10 Nisan 2020, Ankara, Türkiye, 2021.
- [28] Akpınar, İ., Çiftçi, E., Demir, Y., Deniz, K., Kadioğlu, Y.K. Ore Mineralogy and Mineral Chemistry of Cerattepe Cu-Au Deposit Artvin, NE Turkey: A Genetical Approach. The International Online Engineering and Natural Sciences Conference (IOCENS'21), 05-07 July 2021 Gümüşhane, Turkey, 2021.
- [29] Lindsley, D. H. Pyroxene thermometry. Am. Mineral. 68, 477-493, 1983.
- [30] Henry, D. J., Guidotti, C.V., Thomson, J.A. The Ti-saturation surface for low-to medium pressure metapelitic biotites: implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms, Am. Mineral. 90, 316-328, 2005.
- [31] Putirka, K. Thermometers and barometers for volcanic systems: Reviews in Mineralogy and Geochemistry 69, 61-120, 2008.
- [32] Luhr, J. F. Carmichael, I.S.E., Varekamp, J.C., The 1982 eruptions of El Chichón volcano. Chiapas. Mexico: mineralogy and petrology of the anhydrite-bearing pumices, J Volcanol Geotherm Res 23, 69-108, 1984.
- [33] Uchida, E., Endo, S., Makino, M. Relationship Between Solidification Depth of Granitic Rocks and Formation of Hydrothermal Ore Deposits, Resource Geology 571-1, 47-56, 2007.
- [34] Ridolfi, F., Renzulli, A., and Puerini, M. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: An overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes: Contrib Mineral Petrol. 160, 45-66, 2010.
- [35] Holland, T. ve Blundy, J. Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. Contrib Mineral Petrol. 116, pp 433-447, 1994.
- [36] Anderson, J.L., ve Smith, D.R. The effects of temperature and fO₂ Al-in-hornblende barometer: Am. Mineral 80, 549-559, 1995.
- [37] Li, X., Zhang, C., Behrens, H., Holtz, F. Calculating biotite formula from electron microprobe analysis data using a machine learning method based on principal components regression. Lithos 356-357, 2020.
- [38] URL-1: <https://www.jeol.co.jp/en/science/epma.html>'dan alınarak Türkçeleştirilmiştir