

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi

Tayfun Yusuf Yünsel^{*1}, Adem Ersoy¹, Arman Ehsani¹

¹ *Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği, Adana*

Geliş Tarihi:21.10.2019

Kabul Tarihi:18.12.2019

Özet

X-ışını difraksiyonu yöntemi (XRD), daha çok mineral tipi tanımlaması (kalitatif analiz) için kullanılırken, minerallerin kantitatif kimyasal içerik analizi için titrasyon (yaş kimyasal analiz), X-Ray Fluorescence (XRF), Atomik Absorbsiyon Spektrometresi (AAS), İndüktif Çiftlenmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Kantitatif analiz yöntemleri, temelde analiz yöntemleri ve sonuçları bakımından benzer olmasına karşın analiz yöntemlerine göre büyük farklılıklar göstermektedir. X-ışını kırınımı tekniği ile kalitatif yani mineral tipi tanımlama işlemi yapılırken, başka teknikler kullanılarak bu minerallerin kantitatif sonuçları da elde edilebilmektedir. Bu yöntem tercihi, bir numunede belirli bir mineral türünün kantitatif analizinin araştırıldığı çalışmalarda önem arz etmektedir. Örneğin, bir kayaç numunesindeki Silisyum (Si) ve Kuvars (SiO₂) oranı birbirinden farklıdır. Çünkü silisyum sadece kuvarstan değil, kayaç içerisindeki diğer silisyum bileşiklerinden de kaynaklanmaktadır. Bir kayaç içerisindeki kuvars miktarı ince kesit veya parlak kesit hazırlanarak Polarize Işık Mikroskobu (PLM) ile tespit edilirken, silisyum içeriği sadece titrasyon ile tespit edilebilmektedir. Bu nedenle tekil minerallerin kantitatif analizinde X-ışını kırınımı tekniğinin çok daha etkin sonuçlar vermesi beklenmektedir. Bu çalışmada, bilinen değişik oranlardaki kalsit ve kuvars mineralleri X-ışını Kırınımı (XRD) Rietveld teknikleri ile tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda kontrol numune içerik değerleri elde edilmiş olup, bir örnekteki mineral tayinlerinde doğru sonuçlar alınacağı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kantitatif analiz, Kimyasal analiz, Mineral analizi, X-ışını kırınımı

Mineral content analysis by X-ray diffraction method and effects of working conditions

Abstract

While the X-Ray diffraction method is used rather for the determination of mineral type purposes (qualitative analyses), mineral content analyses (quantitative analyses) are carried out using X-Ray fluorescence (XRF), Inductive Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS), Atomic Absorption Spectrometer (AAS) etc. Although quantitative mineral analysis methods and their results are similar in principle, they exhibit big differences according to analysing types. Mineral type analyses can be done using X-Ray diffraction methods and then the mineral content can be obtained using other analysis methods, too. Preference for this type of analysis gains importance where individual mineral content analysis is required. For example, silica (Si) and Quartz (SiO₂) content of a rock are different from each other. Because silica content is not only originated from quartz but also comes from the rocks mineral's constitution. While quartz content of a rock is determined by thin or reflected light

^{*}Sorumlu yazar (Corresponding author): Tayfun Yusuf Yünsel, tyunsel@atu.edu.tr

sections under Polarising Light Microscope (PLM), silica content can be determined by only titration or instrumented chemical analyses (AAS, ICP-MS, XR-F). Thus, it is expected that the X-Ray Diffraction method will give promising results for the quantitative individual mineral content analysis. In this study, quartz and calcite minerals mixtures having different ratio was calculated by XRD Rietveld techniques. As a result of the study, good results are obtained and it has been seen that very healthy results may be obtained for finding the mineral ratio in a sample with aid of personal experience.

Keywords: Quantitative analysis, Chemical analysis, Mineral analysis, X-Ray diffraction

1. Giriş

Bu çalışmada kimyasal içeriği ve bileşimi bilinen çeşitli kayaçların kimyasal analiz ve mineral analizleri, X-Işını Kırınımı ile elde edilmeye çalışılmıştır. Burada önemli olan iki bölüm vardır. Birincisi, ilgili kayaç numunelerinin mineral ve kimyasal içeriklerinin doğru bir şekilde bulunması, ikinci bölüm ise doğru bir şekilde içeriği tespit edilen minerallerin X-Işını kırınımı tekniği ile bulunmasıdır. Bu nedenle, numunelerin mevcut mineral tipi ve içeriğinin doğru tespiti büyük önem arz etmektedir. Çünkü sonuçların karşılaştırılmaları bu analizlere göre yapılmıştır. Ayrıca ilgili minerallere ait ince kesit – parlak kesit numuneleri hazırlanarak polarize ışık mikroskobu altında ve elektron mikroskobu ile mineral tipi tayini gerçekleştirilmiştir.

Laboratuvarda mineral içeriği ve tipi bilinen minerallerin karışımından elde edilen numuneler üzerinde X-Işını analizleri yapılmıştır. X-Işını analizi iki aşamadan meydana gelmektedir. İlk aşamada minerale ait pik deseni elde edilirken, ikinci aşamada elde edilen pik deseninin mineral veri tabanında karşılaştırmalı analizleri ile hangi tür mineral olduğu ortaya konmaktadır. Ayrıca pik analizinde ilgili minerale bağlı diğer kristal parametreleri de elde edilip, kantitatif mineral içeriği bu kristal değerleri analiz edilerek elde edilmektedir. Ancak, burada önemli bir parametre hangi tür kristal parametrelerinin hangi minerali temsil ettiğinin belirlenmesinde ortaya çıkmaktadır. Bütün bu parametrelerin her biri farklı mineral içerik tayini vermektedir. Bu nedenle bu çalışmada gerçeğe en yakın mineral tipine göre mineral içeriğini tayin etmede etkili olan parametreler belirlenmiştir.

X-Işını Kırınımı tekniği mineral türü/tipi tayininde oldukça yaygın olarak kullanılırken, mineral içerik tayinindeki analiz yorumlamalarının özellikle kişisel tecrübelerden çok etkilendiği de göz önüne alındığında çok az olarak irdelendiği görülmektedir. Bu durumun nedeni aynı mineral bile değişik fiziksel koşullar altında yapısal farklılıklar sunabilmektedir. Yapılan literatür taramasında ülkemizde de mineral içeriğine ait literatür çalışması yok denecek kadar azdır.

Literatür incelendiğinde çokça mineral içeriğinin tayini ile ilgili [1-4], yine fazlaca kristal sistem analizi ile çalışma olduğu [5-8], fakat madencilik alanında mineral içerik analizinin çok az yer aldığı görülmektedir.

Hammond[9] kitabında detaylı bir şekilde kristal sistemleri, simetrisi, atomlar arası mesafeler, kafes sistemleri gibi konuları işlemiştir. Kristal kafes sistemlerine göre X-Işınının saçınım özellikleri ortaya konmuştur. Bu çalışma pik analizinde önemli bir yer tutmaktadır.

Cullity ve Stock [10]ise X ışını kırınımı tekniği hakkında çok detaylı bir kitap yazmışlardır. Kitaplarında, tanımlamaları, kristal sistem dizilimlerini ve özelliklerini, kristal yapılarının belirlenmesi, değişik kristal sistemlerinde X-ışını kırınımı olayı, Bragg kanunu, tarama açıları, pik analizi gibi konuları detaylıca incelemiştir.

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi

Frost ve arkadaşları [11] yaptıkları çalışmada, montogerit mineralinin tanımlanması için XRD tekniğinin de içinde bulunduğu bir kaç metot kullanmıştır. Raman spektroskopisinin de kullanılmasıyla ilgili mineralin kristal sistemi tanımlanmış, XRD ile kombine edilerek ilgili örnekteki montogerit varlığı tespit edilmiştir. Bu çalışma, sadece mineral tanımlamaya özgü bir çalışma olup, kantitatif bir analiz içermemektedir.

Literatür çalışmalarından da anlaşılacağı üzere bu konuda ülkemizde çok az sayıda kısıtlı çalışma mevcuttur. Bu çalışma ile bu konudaki literatür boşluğuna katkı sunulmaya çalışılmıştır. Çalışma yöntemi, sürekli X-ışını, elektron mikroskobu, XRF, AAS, Polarize ışık mikroskobu gibi enstrümanlarla analizi gerektirmesi gibi nedenlerden dolayı, çalışma kısıtlamasına sahiptir ve bu nedenle ilgili önemli çalışmaların tam olarak ortaya konamadığı düşünülmektedir. Bu çalışma ile mineral tipi ve içeriği tayininde tekil mineral davranışları analiz edilerek yeni ve hızlı sistematik metotlar ortaya konacak ve sonraki analizlerde spesifik örneklerle ait özgün sonuçlar hızlı ve doğru bir şekilde sadece X-ışını Kırınımı tekniği ile elde edilebilecektir.

2. Materyal ve metod

X-ışını kırınımı tekniği temel olarak bir X-ışını kaynağından (Cu) alfa (α), beta (β) parçacıkları üretilerek bir mineral üzerine yönlendirilmesi ve yönlendirilen parçacığın minerale ait kristal yapısına bağlı olarak yansıma açılarının tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu prensip X-ışını analizlerinin esas kanunu olan Bragg prensibinin de temelidir. Üretilen parçacığın kırınım özellikleri mineralin kafes sistemi ile ilgili detaylı bilgi vermektedir ve analizlerde bu ölçülen değerlere göre yapılmaktadır. Dolayısıyla burada mineralin kristal yapısı çok önem arz etmektedir. Diğer bir deyişle X-ışını parçacığının sapma gösteremediği kristal kafes sistemine sahip olmayan (Obsidiyen, cam) veya çok küçük kristal sistemine sahip element kökenli mineraller (bor) bu yöntemle analiz edilememektedir.

Bu metodun uygulanabilmesi için bu çalışmada, kuvars ve kalsit iri kristal yapıya sahip olmaları nedeni ile, yani diğer minerallerden kolayca ayırt edilebilecek özellikte olması nedeni ile seçilmiştir. Çalışmada kuvars ve kalsit mineralleri seçilmiştir ve endüstriden/meden firmalarından temin edilmiş numunelerdir.

Kantitatif XRD analizinde kristal yapısının analizinde farklı kristal veritabanını kullanan farklı yazılımlar vardır. Bunlara örnek olarak "PDXL", "Siroquant", "FullProf Suite", "Crystal Impact Match!", "X'pert" vb. verilebilir ve bunların çoğuna ücretsiz olarak ulaşılabilmektedir. Kantitatif X-ışını kırınımı tekniğinde yazılımsal olarak RIR (reference intensity ratio), Rietveld Refinement yöntemleri kullanılmaktadır. Sonuçların başarısı daha çok kişisel tecrübelerle mineral kristal karakteristiklerinin doğru bir şekilde analiz edilmesiyle doğru orantılıdır. Bu çalışmada yine iki ay süre ile deneme sürümü bulunan "Crystal Impact Match" ve ücretsiz "Fullprof Suite" yazılımları kullanılmıştır.

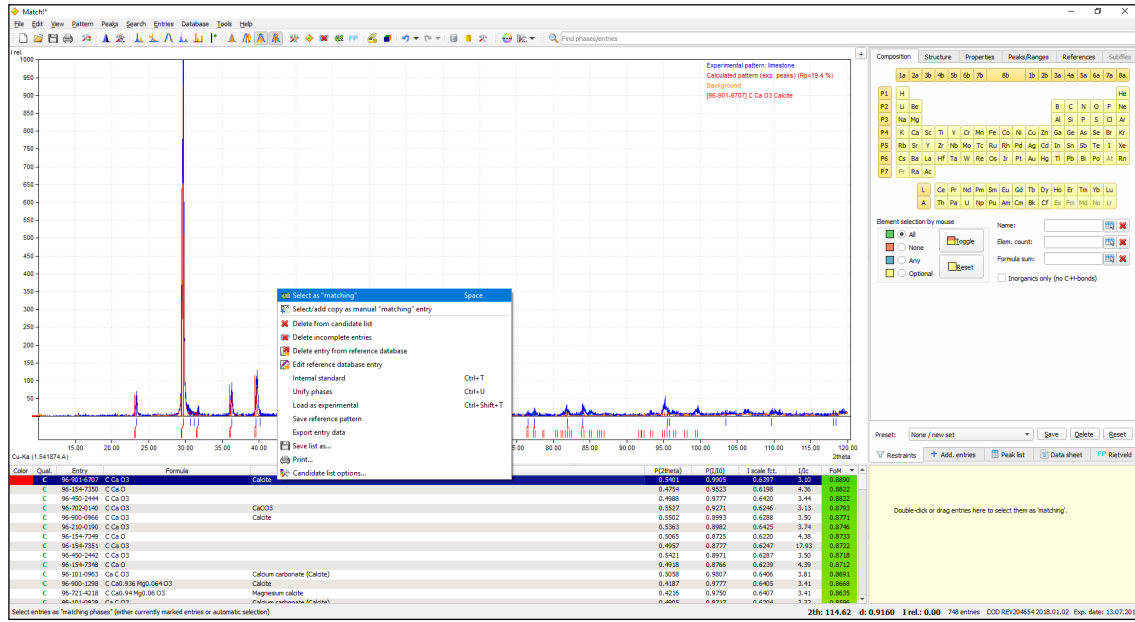
Çalışmalarda numune hazırlama şartlarında, pik çekimi ve yazılımsal analiz metoduna kadar bütün adımlar detaylı bir şekilde incelenerek, sonuçlara ne derece etki ettiği, gerçek mineral sonuçlarına hangi çalışma koşullarında sağlandığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, sadece X-ışını kırınımı tekniği kullanılarak elde edilen veriler ve bilgiler ışığında, diğer mineral tipi ve içeriği analizinde hızlı sonuca ulaştırarak bir çalışma metodu geliştirilmeye çalışılmıştır.

3. Bulgular

3.1. Numunelerin hazırlanması

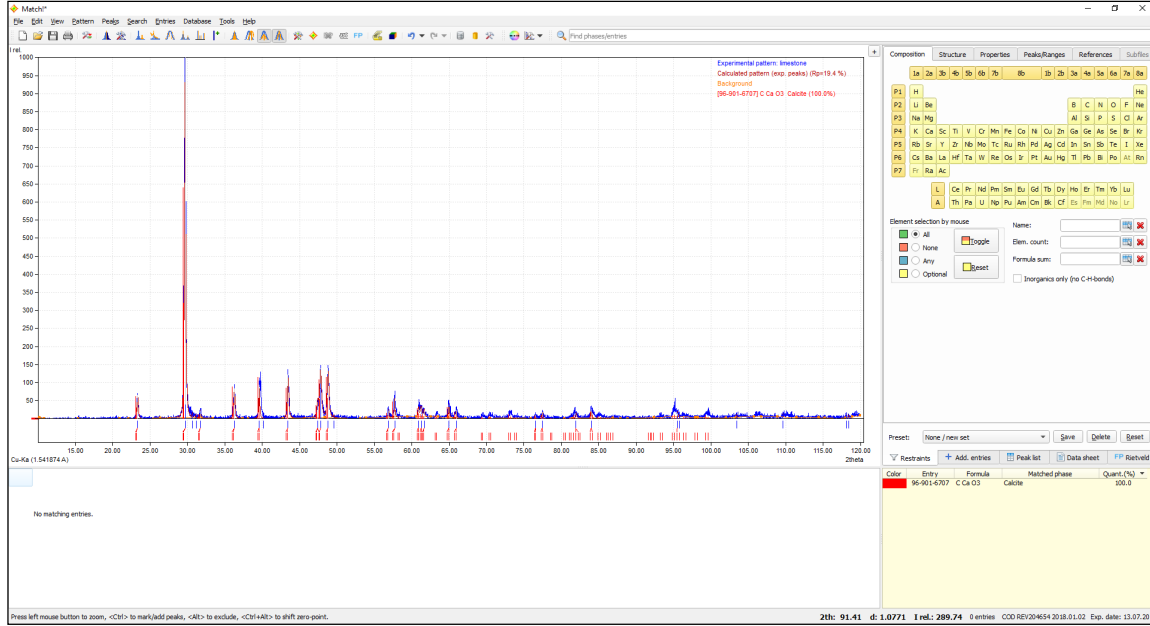
Çalışmada daha önceden de belirtildiği gibi saf kuvars ve kalsit mineralleri bölüm envanterinden karşılanmıştır. Bu minerallerin kristal boyutlarının iri olması nedeni ile diğer minerallerden kolay bir şekilde ayırt edilmesi özelliği dikkate alınmıştır. Bu amaçla saf haldeki bu mineraller değişik oranlarda karıştırılarak ve homojenize edilerek teorik karışım oranlarının yazılımsal olarak da elde edilme çalışmaları yapılmıştır. Burada amaç değişik mineral parametrelerin doğru seçiminin kantitatif hesaplarda ne derecede etkili olduğunun görülmesi ve bundan sonraki analizlerde olası etkilerin görülmesidir. Minerallerin içeriklerinin testi için ince kesit, analizleri ve saf haldeki pik çekimleri yapılmıştır.

Şekil 1.'de kullanılan kalsitin saflığının doğrulanması adına XRD analizi pik grafiği görülmektedir. Şekil 1a.'da temel pik analizleri yapıldıktan sonra database taramasında pik karşılaştırılması sonucunda olası tanımlanabilecek mineral adayları görülmektedir. Şekil 1b.'de ise aday mineral seçimi yapıldıktan sonra ikinci aday mineralin yer almaması örneğimizin saflığının bir göstergesidir. Bunun doğrulanması da Şekil 2 de yer alan ince kesit üzerinde görülen petrografik yapılarla da doğrulanmıştır. Şekil 2'de yer alan mineral yapısı klasik pijama desenli iri kalsit kristallerine özgü yapıya işaret etmektedir.



a)

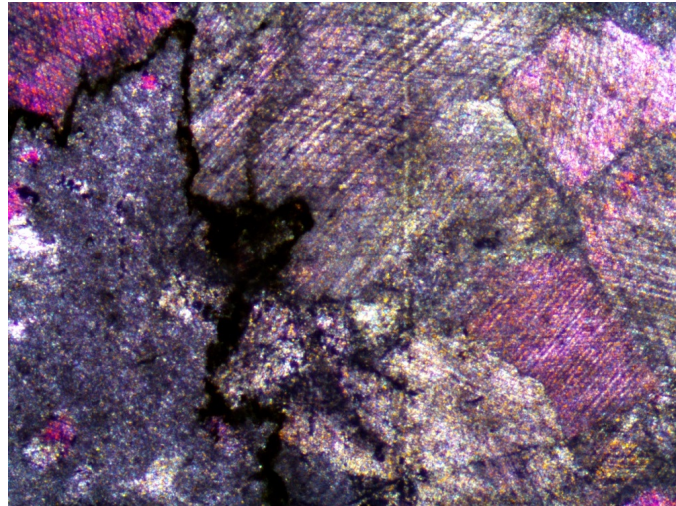
X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi



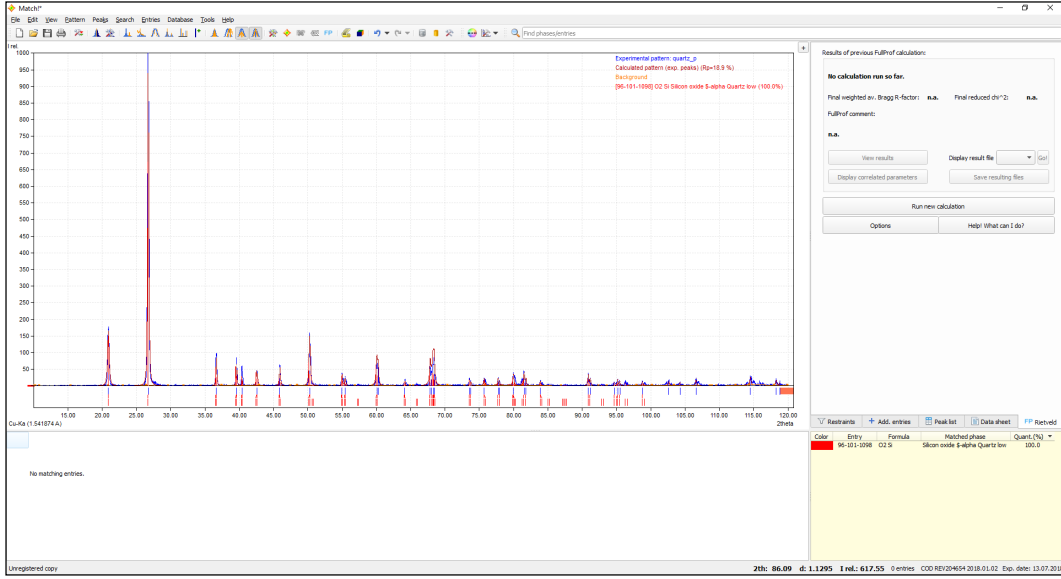
b)

Şekil 1. Saf kalsite ait XRD çekimi ve sonuçları. a) Aday mineraller listesi, b) Aday mineralin seçimi ve sonrası.

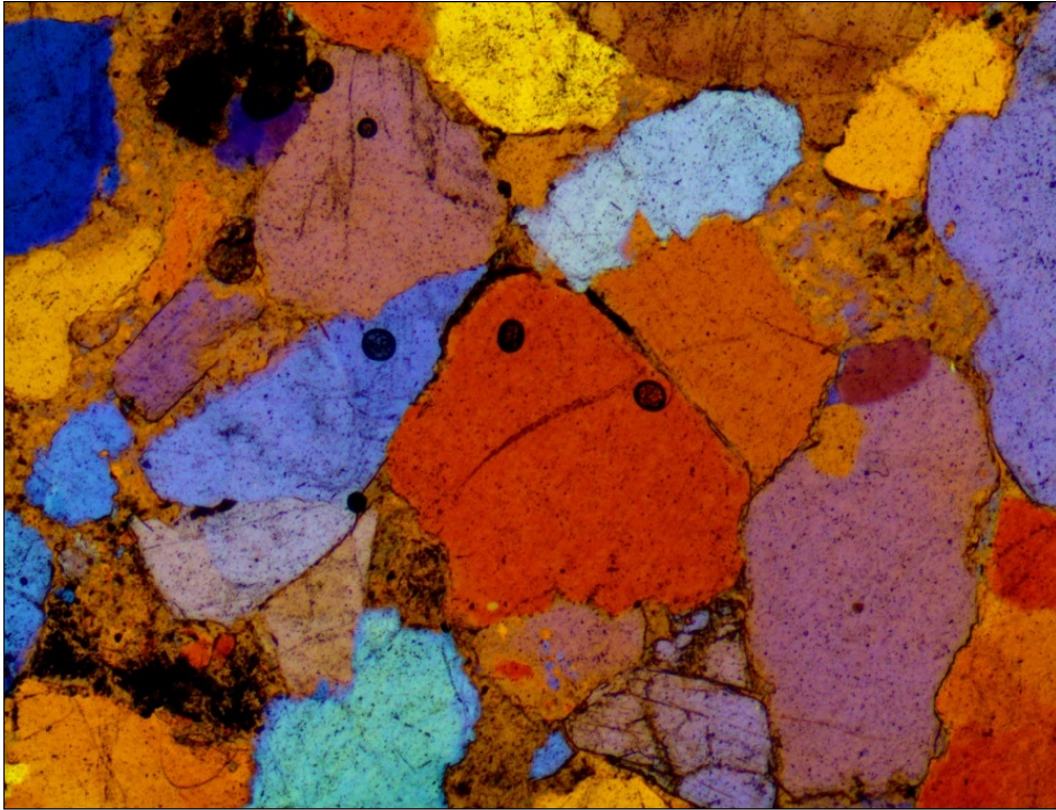
Şekil 3 de ise yine aynı şekilde analizlerde kullanılan kuvarsa ait XRD çekimleri ve ince kesit analizleri görülmektedir. Yine Şekil 3a'da kuvarsin aday mineral olarak seçilmesinden sonra başka mineralin bulunmaması, örneğin saflığının göstergesidir. Bilindiği gibi kuvars kayaç yapıcı bir mineraldir. Bu nedenle küçük boyutlarda bir araya gelerek kaya kütlelerini oluşturabilmektedir. Şekil 3b'de küçük boyutlu kuvars tanelerinden bir araya gelmiş bir topluluk görülmektedir. Bunlarının kuvars olduğu da kuvarslara özgü her 90 derecede maviden majentaya geçişi ile ortaya çıkan polarize anizotropik özelliğidir.



Şekil 2. Kalsite ait ince kesit görüntüsü (1st order red polarizer ile).



a)



b)

Şekil 3. Kuvarsa ait a) XRD pik analizi ve b) İnce kesit fotoğrafları

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi

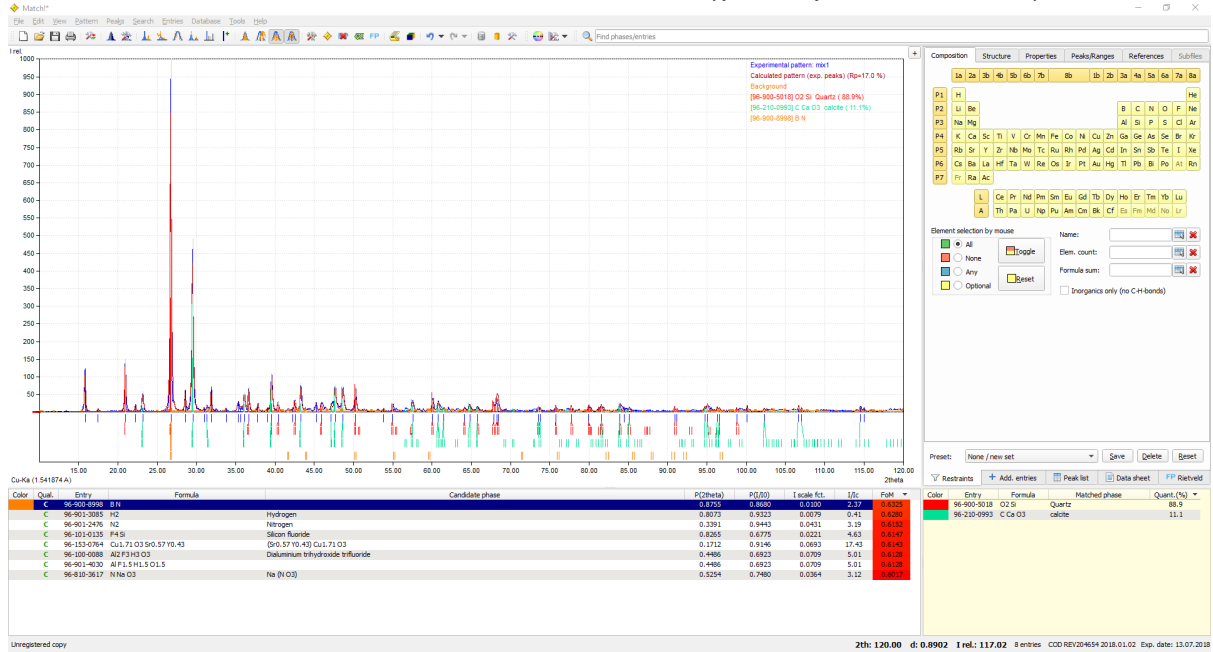
3.2. Kantitatif XRD analizi

Analizleri yapılacak olan minerallerin karışımları önem taşımaktadır. Bu aşamada daha ayırt edilebilir bir özellik sağlanması adına kuvars ve kalsit oranları 40/60, 60/40 ve 80/20 olarak karıştırılmış ve homojenize edilmiştir. Bu karışım numuneler sırası ile Mix1, Mix2 ve Mix3 olarak adlandırılmıştır. Bu karışım numuneleri Tablo 1’de özetlenmiştir. Bu tabloya göre yazılımsal olarak kantitatif analiz sonucunda bu değerlere en yakın analiz metodu bulunmaya çalışılmıştır.

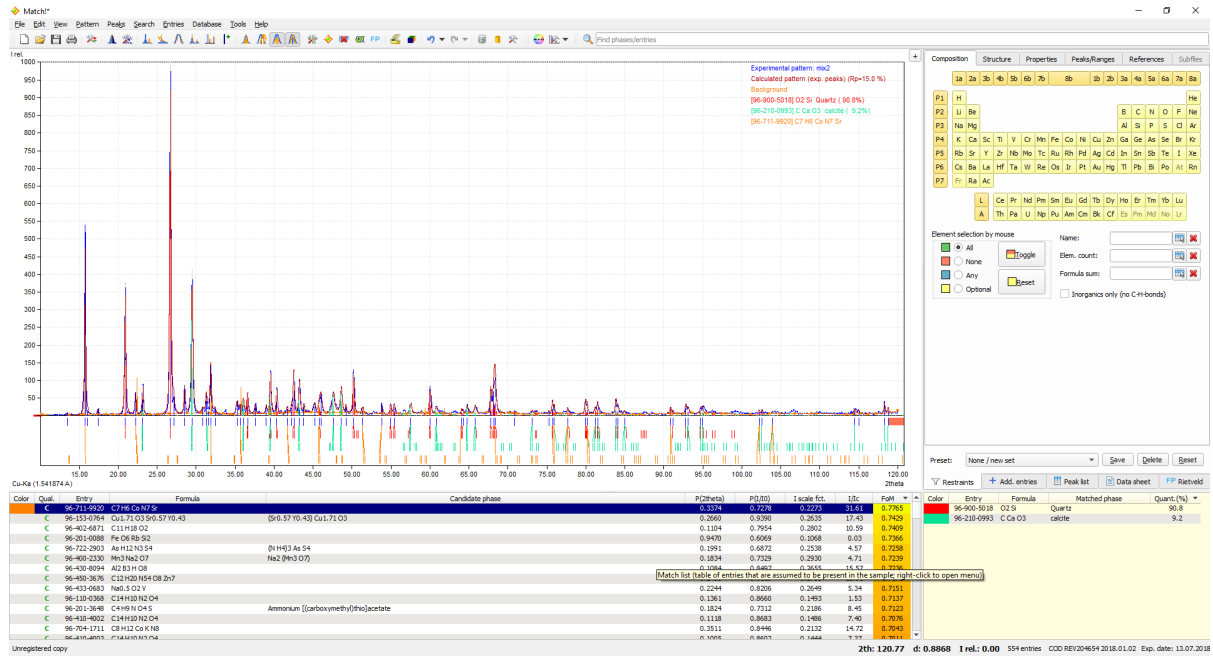
Tablo 1. Analizlerde kullanılan numuneler ve ilgili karışım oranları.

		Karışım adı ve oranları		
		Mix1	Mix2	Mix3
Karışım yüzdeleri	Kuvars (%)	40	60	80
	Kalsit (%)	60	40	20

Kantitatif analiz bölümü yazılımsal olarak bir kaç aşamada yapılmaktadır. Bunlardan ilki yazılımın kendi kaba ayarları ile yaptığı kantitatif analizdir. Bu analizde, karışmış halde bulunan minerallerin kristal boyutları dikkate alınmadan sadece pik yoğunlukları dikkate alınarak bir kantitatif analiz gerçekleştirilir. Teorik olarak sayıca fazla bir karışım içerisindeki bir minerale ait pik değer, saf haldeki pik değerinden daha düşüktür. Aynı minerale ait pik değerleri değişik karışım oranlarında değişiklik göstermektedir. Bu nedenle bir örnek içerisindeki çok küçük mineral oranları (ppm) kantitatif olarak sağlıklı bir şekilde tespit edilememektedir. Kantitatif analizler ile % mertebesinde analizler yapılabilmektedir. Temel olarak pik değerleri dikkate alınarak yapılan analiz sonuçları Şekil 4, 5 ve 6’da özet olarak Tablo 2’de verilmiştir. Şekil 4, 5 ve 6 incelendiğinde pik değerlerine göre beklenenden farklı değerler bulunduğu görülmektedir. Kristal yapı dikkate alınmadan yapılan analizlerde yanlış değerlerin ortaya çıkacağı bu şekilde görülmektedir. Ayrıca içeriğini bildiğimiz analizlerde yer alan sadece kuvars ve kalsit mineralinin seçiminden sonra geriye kalan aday listesinde hala bir çok mineral olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise pik değerlerinin yanlarında yer alan ikincil dalga boylarının $K\alpha_1$ ve $K\alpha_2$ değerlerinin de analize girmesidir. Yani sadece analize girmesi gereken 1. seviye dalga boyuna eşlik eden 2. Seviyenin de analize girmesi 2. Seviye dalga boyunun bir kristal yapısı olarak algılanmasına ve varolmayan bir mineral üretmesine neden olmaktadır. Yazılımsal analizlerde buna benzer faktörlerin kullanıcı tarafından dikkate alınması zorunludur. Dolayısı ile yazılımsal analizlerde kişisel tecrübe büyük bir önem kazanmaktadır.

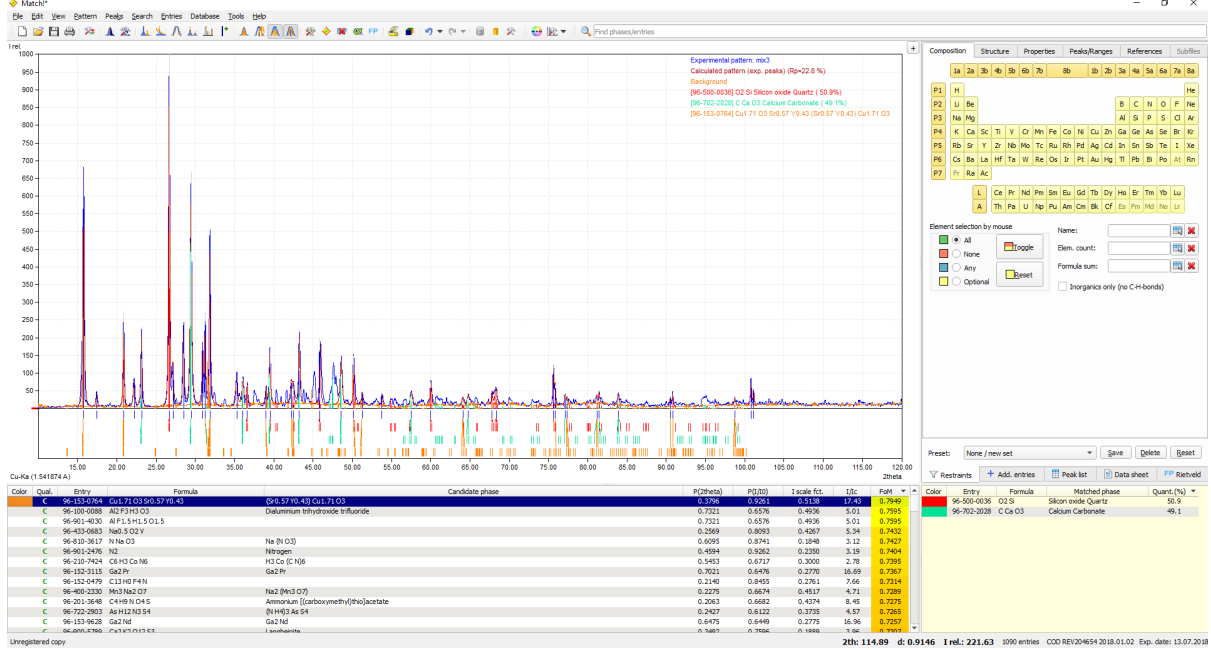


Şekil 4. Mix 1'e ait kantitatif analiz sonucu.



Şekil 5. Mix 2'ye ait kantitatif analiz sonucu.

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi

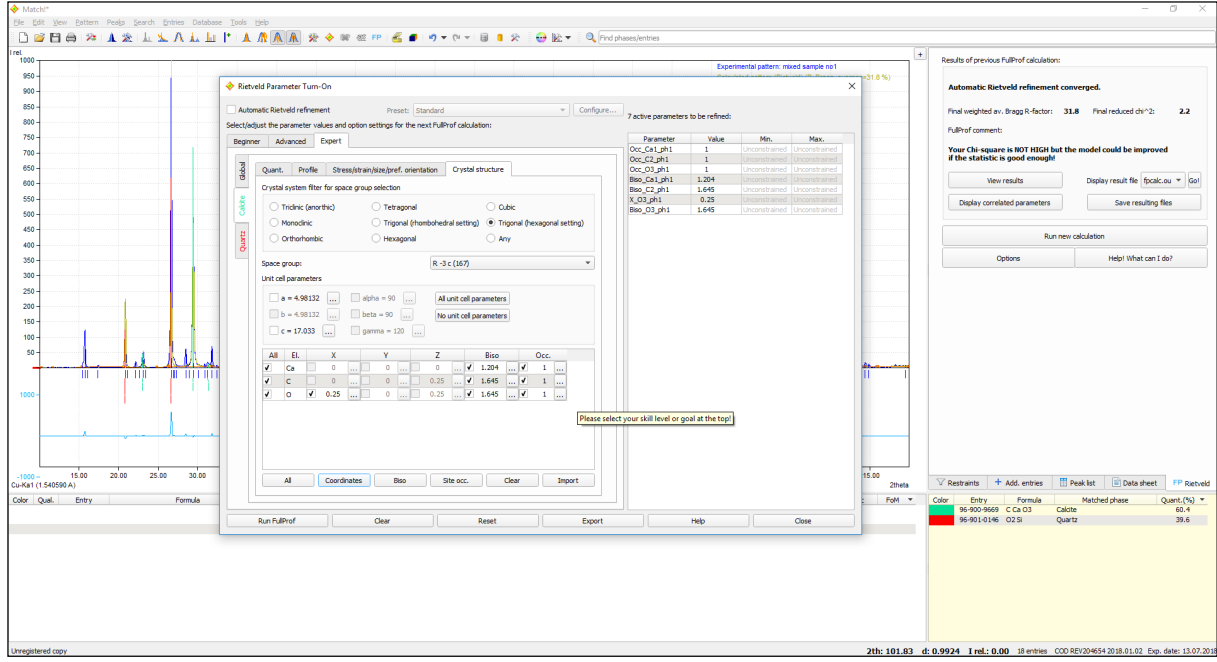


Şekil 6. Mix 3'e ait kantitatif analiz sonucu.

Tablo 2. Karışımlara ait pik değerleri dikkate alınarak yapılan yazılımsal kantitatif analiz sonucu.

		Karışım Adı		
		Mix1	Mix2	Mix3
Karışım yüzdeleri	Kuars (%)	11.9	9.2	50.9
	Kalsit (%)	88.1	90.8	49.1

Kristal yapısı dikkate alınarak yapılan analiz, temel yazılım olarak kullanılan Crystal Impact Match'e entegre veya ayrı olarak da kullanılabilen FullProf Suite ile yapılmıştır. Şekil 7 de Mix1'e ait Fullprof Suite kullanılarak yapılan Rietveld analiz sonucu görülmektedir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi, Fullprof Suite ara yüzü, karışım içerisinde bulundu olarak seçilen aday minerallerin kristal yapıları, kristal dedeksiyon enerji limitleri gibi birçok faktörü içeren parametreleri kontrol edebilmektedir. Tahmin edilebileceği gibi bu analiz kısmı oldukça uzun bir zaman almaktadır. Bir minerale ait bir sistem geliştirilmesi, aynı mineralin farklı çevre şartları altında değişebileceği nedeniyle değişiklikler gösterebilmektedir. Mesela aynı minerale ait kristal boyutları farklı sıcaklık ve basınç şartları altında değişebilmektedir. Bu nedenle, geliştirilen analiz sadece incelenen örneğe ait olmakla birlikte benzer örneklerle uygulanabilecek analiz metodu hakkında bilgi vermektedir. Benzer şekilde yoğun bir analiz sonucunda elde edilen diğer karışımlara ait kantitatif Rietveld analiz sonuçları Şekil 8 ve 9'da ayrıca özet olarak Tablo 3'de sunulmuştur. Şekil 7, 8 ve 9 ile Tablo3'de görüldüğü gibi Mix1 ve Mix2 karışımları için yaklaşık oranlar elde edilmiş Mix3'de ise bir miktar sapma ortaya çıkmıştır. Bu tür farklılıkların nedeninin belirlenmesi için çalışmalarımız devam etmektedir.

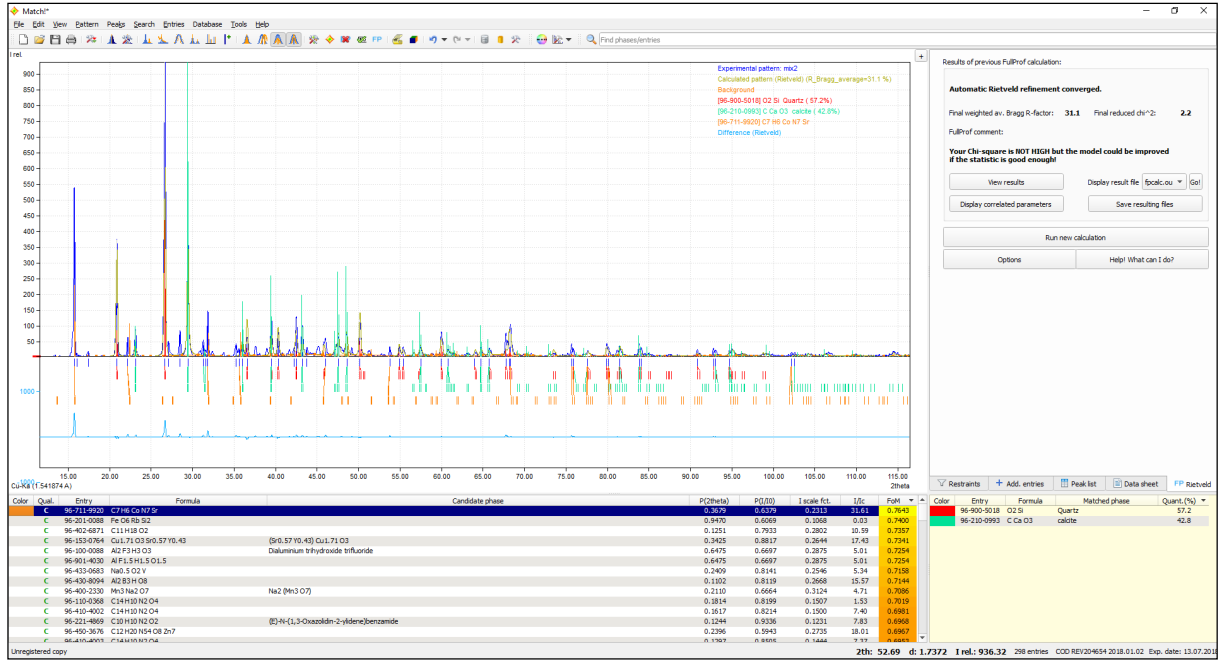


Şekil 7. Mix1'e ait Rietveld kantitatif analiz sonucu.

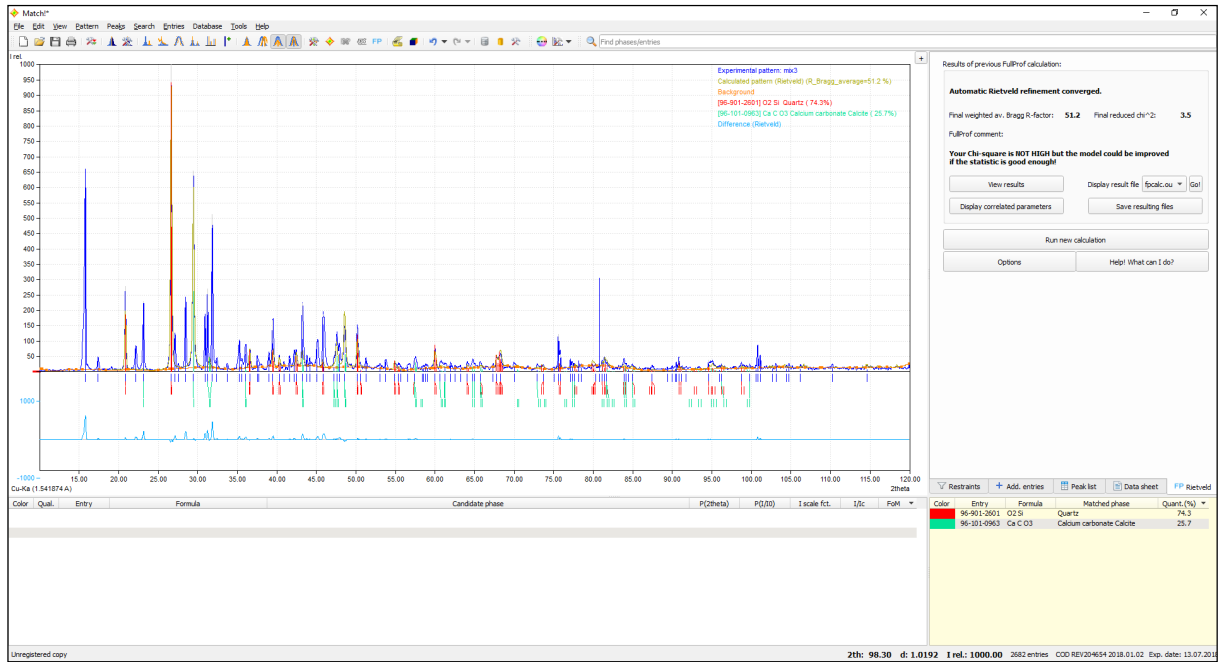
Tablo 3. Karışımlara ait Rietveld kantitatif analiz sonuçları.

		Karışım Adı		
		Mix1	Mix2	Mix3
Karışım yüzdeleri	Kuvars (%)	39.6	57.2	74.3
	Kalsit (%)	60.4	42.8	25.7

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi



Şekil 8. Mix2'ye ait Rietveld kantitatif analiz sonucu.



Şekil 9. Mix3'e ait Rietveld kantitatif analiz sonucu.

4. Sonuç

Bu çalışmada bilinen bir mineral karışımına XRD temelli analizler yapılarak örnek içerisindeki mineral oranları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmanın kimyasal analizlerden farkı, özellikle yer bilimlerinde önemli bir yere sahip olan farklı mineral gruplarının tespitidir. Örnek vermek gerekirse bir kil minerali saf kuvars içerebilir. Dolayısı ile bu örneğin kimyasal analizi sonucunda hem elementel analiz yapılarak SiO₂ oranı bulunabilecek hem de hem kilin kendi bünyesinde yer alan Si hem de kuvars mineralinden gelen Si toplamı analiz edilmiş olacaktır. Bu amaçlarla mineral tayinlerinin oranının tek yolu ince kesitlerin petrografik olarak sınırlı bir alanda (mikroskop kesit alanı) yapmak veya daha fazla uzmanlık ve tecrübe isteyen XRD analizi yapmaktır.

Çalışmalar sonucunda karışım oranları belirli örneklere kalitatif Rietveld XRD analizi yöntemi (FullProf Suite) ile yaklaşık olarak elde edilmiş ancak 3 nolu karışım (Mix3) beklenenden farklı çıkmıştır.

Bilgilendirme

Bu çalışma Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi BAP birimi 17103011 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] Duran, A., López-Montes, A., Castaing, J., Espejo, T. (2014). Analysis of a royal 15th century illuminated parchment using a portable XRF-XRD system and micro-invasive techniques, *J. Archaeol. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.02.011>.
- [2] Das, S., Hendry, M.J. (2011). Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes, *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.001>.
- [3] Bishop, J.L., Murad, E., Lane, M.D., Mancinelli, R.L. (2004). Multiple techniques for mineral identification on Mars: A study of hydrothermal rocks as potential analogues for astrobiology sites on Mars, *Icarus.* <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2003.12.025>.
- [4] Vingiani, S., Terribile, F., Meunier, A., Petit, S. (2010). Weathering of basaltic pebbles in a red soil from Sardinia: A microsite approach for the identification of secondary mineral phases, *Catena.* <https://doi.org/10.1016/j.catena.2010.07.001>.
- [5] Ouhadi, V.R., Yong, R.N. (2003). Impact of clay microstructure and mass absorption coefficient on the quantitative mineral identification by XRD analysis, *Appl. Clay Sci.* [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00096-6).
- [6] Hu, Y., Chen, K. (2007). Crystal splitting in the growth of β -FeO(OH), *J. Cryst. Growth.* <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.035>.
- [7] Ross, K., Kamber, B.S., McDonald, A.M. (2013). An empirical test of the crystal lattice strain model for rare-earth element partitioning into clinopyroxene, *Chem. Geol.* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.11.006>.
- [8] Brock-Hon, A., Johnston, S.E. (2014). Separation and characterization of pedogenic barite crystals from petrocalcic horizon materials for future isotopic and geochronological applications, *Geoderma.* <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.11.006>.
- [9] Grimmer, H. (2016). *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Fourth Edi, IUCr/Oxford Science Publications. <https://doi.org/10.1107/s2053273315020926>.

X-ışını difraksiyonu yöntemi ile kantitatif mineral içeriği tayini ve çalışma şartlarının etkisi

[10]Cullity, D.B., Stock, S.R. (2001). Elements of x-ray diffraction. Third Edition. Pearson Publications.

[11]Frost, R.L., Xi, Y., Palmer, S.J., Pogson, R.E. (2012). Identification of montgomeryite mineral [Ca₄MgAl₄(PO₄)₆(OH)₄·12H₂O] found in the Jenolan Caves - Australia, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.03.017>.