



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

<http://dergi.mta.gov.tr>



ICP-OES ve LA-ICP-MS cihazlarının birlikte kullanımıyla hassas tüm kayaç jeokimya analizleri

Accurate whole-rock geochemistry analysis by combined ICP-OES and LA-ICP-MS instruments

Gönenç GÖÇMENGİL^{a*}, Fatma ŞİŞMAN TÜKEL^b, Fulya UZUN^c, Marcel GUILLONG^d, İsaak YILMAZ^b, Namık AYSAL^b ve Nurullah HANILÇI^b

^a*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeokronoloji ve Jeokimya Laboratuvarı, İstanbul, Türkiye*

^b*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye*

^c*İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, Türkiye*

^d*Zürich Federal Teknoloji Enstitüsü, Yer Bilimleri Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Zürih, İsviçre*

Kısa Not

Anahtar Kelimeler:

LA-ICP-MS, Jeokimya, ICP-OES, Tüm kaya jeokimyası.

ÖZ

ICP-OES ve LA-ICP-MS cihazları farklı doğal ve sentetik malzemelerin jeokimyasal bileşimlerini belirlemek için rutin olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeokronoloji ve Jeokimya Laboratuvarı'nda kurulu ICP-OES ve LA-ICP-MS cihazlarının analitik rutinleri ve yöntem geliştirme prosedürleri, bilinen uluslararası kayaç standartları kullanılarak değerlendirilmiştir. Hem ICP-OES hem de LA-ICP-MS cihazları için numune hazırlama teknikleri, metod geliştirme, analiz düzeneği ve ölçüm koşulları tartışılmış ve NIST SRM 614, BCR-2, AGV-2, BCR-2G ve AGV-2G standartlarının kendilerine özgü analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Kurum içi tekniklerle üretilen, eritiş içermeyen USGS cam standartları ve numunenin ultra saf lityum-tetraborat, lityum metaborat ve lityumbromür karışımı ile eritiş yapılması sonucu üretilen eritiş katkılı camlar değerlendirilmiş ve literatürdeki iyi bilinen referans değerleri ile karşılaştırılmıştır. Majör oksit ölçümleri için verilen bağıl standart sapma değerleri % 0,0 ve 1,5 aralığında saptanmıştır. İz ve nadir toprak elementlerinin bağıl standart sapma değerleri genel olarak % 10'dan düşüktür. Sonuçlar, hem eritiş katkılı hem de eritiş içermeyen camların, uluslararası standart numuneler için dünya çapındaki laboratuvarlar arası değerler ile makul ölçüde eşleştiğini doğrulamaktadır. Bu iki cihazın kombinasyonu çeşitli katı doğal malzemenin jeokimyasal analizlerinin gerçekleştirilmesi için kullanılabilir.

Geliş Tarihi: 08.02.2021

Kabul Tarihi: 03.06.2021

Keywords:

LA-ICP-MS, Geochemistry, ICP-OES, Whole-rock geochemistry.

ABSTRACT

ICP-OES and LA-ICP-MS instruments routinely used to assess the geochemical properties of the various natural and synthetic materials. In this contribution, the analytical routines and method development procedures of the ICP-OES and LA-ICP-MS facilities installed at the İstanbul University-Cerrahpaşa Geological Engineering Department, Geochronology and Geochemistry Laboratory have been evaluated using well-known international rock standards. Sample preparation techniques, method development, experimental setup and measurement conditions for the both ICP-OES and LA-ICP-MS instruments were discussed and specific analyze results of NIST SRM

614, BCR-2, AGV-2, BCR-2G and AGV-2G were evaluated. Flux-free USGS glass standards were produced by in-house techniques and flux-bearing glasses were produced by fusion of sample with the mixture of ultra-pure lithium-tetraborate, lithium metaborate and lithiumbromide were evaluated and compared with the well-known reference values in the literature. Relative standard deviation (RSD) values for the major oxide measurements for standards changes between of 0.0 wt. % to 1.5 wt. %. RSD values for the trace and rare-earth-elements values were mainly lower than 10 wt. %. The results confirm that the both flux-bearing and flux-free glasses reasonably match with the world-wide inter-laboratory values for international standards samples. The combination of these two instruments can be used to conduct geochemistry of various solid earth materials.

1. Giriş

Tüm kayaç jeokimyasal verileri, petroloji çalışmalarının ve farklı yönlü jeokimyasal araştırmaların referans noktasıdır. 1970'lerin başından itibaren tüm kayaç jeokimyası kullanılarak magmatik, metamorfik ve sedimenter petroloji çalışmaları için dünyanın çeşitli bölgelerinden büyük veri setleri oluşturulmuştur (Pearce vd., 1984). Bu verilerin çoğu, X-ışını Floresansı (XRF, Potts ve Webb, 1992), Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS; Jenner vd., 1990), Endüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES) veya Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresidir (ICP-OES; Dahlquist ve Knoll, 1978) ve Jochum vd. (2011)'nde özetlenen birçok farklı teknik ile belirlenmiştir.

XRF teknikleri ile birlikte ICP-OES'de numunelerin tüm kayaç jeokimyası ya da belirli element içeriklerini değerlendirmek için sıklıkla kullanılmaktadır (Jarvis ve Jarvis, 1992; Navarro vd., 2002; Alomary ve Belhadj, 2007). ICP-OES, sulu çözeltilerin element içeriğini incelemek için kullanılan spektrometrik bir tekniktir. Numune hazırlama teknikleri, seyreltme faktörleri, element filtrelemeleri ve sonuçların yorumlanması ICP-OES cihazından alınan sonuçları önemli ölçüde etkilemektedir. Ancak ICP-OES, rutin olarak özellikle majör oksit elementlerin ve yüksek derişimdeki (>100 ppm) elementlerin miktarı analizinde kullanılmaktadır (Elburg vd., 2012; Shao vd., 2017).

Birleşik Lazer Ablasyon (LA) ve ICP-MS analizlerinin geliştirilmesiyle beraber bu cihazlar jeolojik numunelerin tüm kayaç jeokimyasını tayin etmek için güçlü ve rutin olarak kullanılan bir araç haline gelmiştir (Longerich vd., 1996; Norman vd., 1996; Günther vd., 2001; Petrelli vd., 2008; Tamura

vd., 2015). Mineraller, cam veya kayaç tozu pelletleri gibi gerçek numunelerin noktasal analizleri dışında, toz haline getirmiş (Imai, 1990), eritiş içermeyen cam (Fedorowich vd., 1993; Norman vd., 1996), Pt-kroze eritiş içermeyen cam (Chen vd., 2000), Pt-kapsül eritiş içermeyen cam (Kurosawa vd., 2006) ve lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) füzyonu (Günther vd., 2001; Eggins, 2003) gibi numune hazırlama teknikleri LA-ICP-MS ölçümlerine uygun numune hazırlamak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Jeokronoloji ve Jeokimya Laboratuvarı'nda kurulu ICP-OES ve LA-ICP-MS cihazlarının analitik ölçüm kapasiteleri incelenecektir. Birleşik ICP-OES ve LA-ICP-MS ve denetlenmiş deneysel analiz sistematiği ile doğal kayaçların tüm kayaç jeokimyası analizleri için geliştirilmiş metotlar USGS (ABD Jeoloji Araştırmaları) tarafından uluslararası referans numuneleri olan BCR-2 (ve BCR-2G-eritiş içermeyen cam) ve AGV-2 (ve AGV-2G eritiş içermeyen cam) ve ayrıca SRM NIST 614 ölçülerek sınanacaktır. Bir sonraki bölümde, ilk olarak tüm kayaç jeokimya analizi için ICP-OES ve LA-ICP-MS'in deneysel kurulumunun genel hatları verilerek numune hazırlama teknikleri açıklanacaktır. Ardından da veri elde edimi, veri yorumlama ve izleyen bölümde de sonuçlar tartışılacaktır.

2. Yöntem

Tüm kayaç jeokimyası ölçümleri için Perkin Elmer AVIO 200 ICP-OES ile birlikte ESI NWR213 katı hal lazeri ile birleşik Perkin Elmer NexION 2000 ICP-MS cihazları kullanılmıştır. İlk olarak ICP-OES için genel kurulum, numune hazırlama ve deneysel koşullar sunulacak ve ardından LA-ICP-MS analizlerinin genel karakteristikleri değerlendirilecektir.

2.1. ICP-OES için Çözme Yöntemleri ve Deneysel Koşullar

Tüm kayaç ölçümleri için BCR-2 ve AGV-2 kayaç tozları kullanılmıştır. ICP-OES'te çalışılacak numune içeriğini belirlemek için başlıca majör oksit elementleri (analitleri) ölçülmüştür. 0,2 gram kayaç tozu ile 1 gram ultra-saf lityum tetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), lityum metaborat (LiBO_2) ve lityum bromür (LiBr) karışımı eritilmiştir (Bu teknikten ilerleyen bölümlerde lityum tetraborat eritilmiştir ya da eritilerek bahsedilecektir). Karıştırılmış toz numuneler platin - altın (ağırlıkça %95 Pt + %5 Au) krozeler içerisine dökülerek 1050 °C'de 20 dakika ısıtılır. Ergitilmiş kayaç tozları ağırlıkça %5'lik (iz metal sınıfı, % 63,012'lik) HNO_3 çözeltisinde manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar üzerinde çözündürülür. Çözeltiler, ağırlığı bilinen falkon tüpler içerisine alınır ve son ağırlığı 50 g olacak şekilde %5'lik HNO_3 eklenerek tamamlanır. Numune çeşidine göre çözeltiler 1/1000 ya da 1/2000 seyreltme faktörü ile seyreltilir. Üç farklı USGS standardı dışında, Japonya Jeoloji Araştırmaları (GSJ; JR-1, JG1-A), farklı USGS standartları (BHVO-1; GSP-2; ve kör numuneler) da kalibrasyon ve içsel standardizasyon için ayrıca hazırlanmıştır.

Perkin Elmer AVIO 200 ICP-OES, çok düşük miktarda argon tüketim oranına (8 L/dk) sahiptir ve ölçüm esnasında matris toleranslı plazma üretir. Belirli elementler için kullanılan zayıflatılmış radyal, zayıflatılmış eksenel, radyal ve eksenel modtaki plazmalar ve ICP-OES'in plazma çalışma koşulları Mendeley veritabanında verilmektedir. Bu veri tabanına Mendeley Database, 2021 bağlantısından erişilebilmektedir. Daha yaygın olan majör oksitler radyal mod ile ölçülebilirken, oran olarak kısıtlı olan elementler eksenel modlarla ölçülmektedir. Numune yıkama / temizleme süresi 60 saniye olarak alınırken numunelerin analizi 100 saniyede gerçekleşmektedir. Majör oksit analitleri için spektral dalga boylarındaki tespit sınırları Mendeley Database (2021)'den verilmektedir. ICP-OES analizi için korelasyon katsayısı her zaman 0,9995'ten (>r) büyük değerler için kalibre edilmiştir.

2.2. ICP-MS için Çözme Yöntemleri ve Deneysel Koşullar

Numunelerdeki belirli analit içeriklerinin ölçümü için ESI NWR213 lazer sistemi ile birleşik Perkin

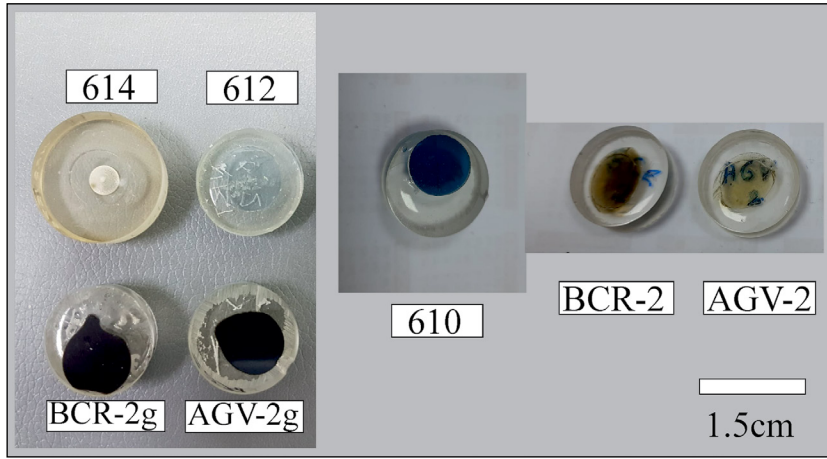
Elmer NexION 2000 ICP-MS kullanılmıştır. LA-ICP-MS ile yapılan jeokimyasal analizlerin hassasiyetini göstermek için BCR-2, AGV-2, BCR-2G ve AGV-2G USGS cam standartları ve NIST 614 standardı kullanılmıştır. Ayrıca veri yorumlaması sırasında doğrulama yapılması için analizler sırasında sadece 1 gram ultra saf $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 ve LiBr eklenmiş kör numune kullanılmıştır.

Yukarıdaki bölümde açıklanan lityum tetraborat eritilme yöntemi kullanarak BCR-2 ve AGV-2 cam diskleri oluşturulmuştur. Daha önce ICP-OES analizleri için kullanılan çözme yöntemlerinin aksine, ergitilmiş cam diskler potalara ayrılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğutulmuş olan diskler potalardan sökülerek epoksi içerisine gömülüp parlatılmış ve böylece analizler için pürüzsüz yüzeyler hazırlanmıştır. Ayrıca Wilson (2017) tarafından verilen şemaya göre eritilme içermeyen (lityum tetraborat eklenmemiş) BCR-2 ve AVG-2 cam diskleri de hazırlanmıştır. Bu BCR-2G ve AGV-2G cam diskler de epoksi içerisine gömülüp ardından parlatılmıştır (Şekil 1).

Analizlerin öncesinde numunelerin yüzeyleri metanol, ağırlıkça %2 içeren iz metal sınıfı HNO_3 ve 18 MΩ ultra saf su ile temizlenmiştir. Başlangıçtaki kalibrasyonları ve ara ölçümler için NIST 610 ve 612, aerosol oluşumu için ise taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. LA-ICP-MS için çalışma koşulları Mendeley Database, 2021'de özetlenmiştir.

LA-ICP-MS ölçümleri pik atlama modu (peak jumping mode) ile zaman çözömlü analiz kullanarak gerçekleştirilmiştir. Lazer tekrarlama oranı ve lazer enerji yoğunluğu ise sırasıyla 10 Hz ve $\sim 7 \text{ J/cm}^2$ olarak sabitlenmiştir (Mendeley Database, 2021). Veriler başlangıçta üç standart ölçüm (610 ve 612 numunelerinin her biri için) yapılarak toplanmış ve analizin sonuna doğru dokuz noktalı üç standart ölçüm alınmıştır. Petrelli vd. (2008) tarafından uygulanmış olan ölçüm şeması kullanılmıştır. BCR-2 ve AGV-2 numunelerinin ICP-OES ölçümleri için iç standart olarak ^{29}Si veya ^{42}Ca kullanılmıştır. İç standartların NIST 614 için değerleri GEOREM veri tabanından alınmış ve tüm numuneler (standartlar, örnekler ve kör numuneler) aynı numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir.

Değerlerin tespit sınırları (LOD) Longerich vd. (1996) tarafından verilen taslağa göre



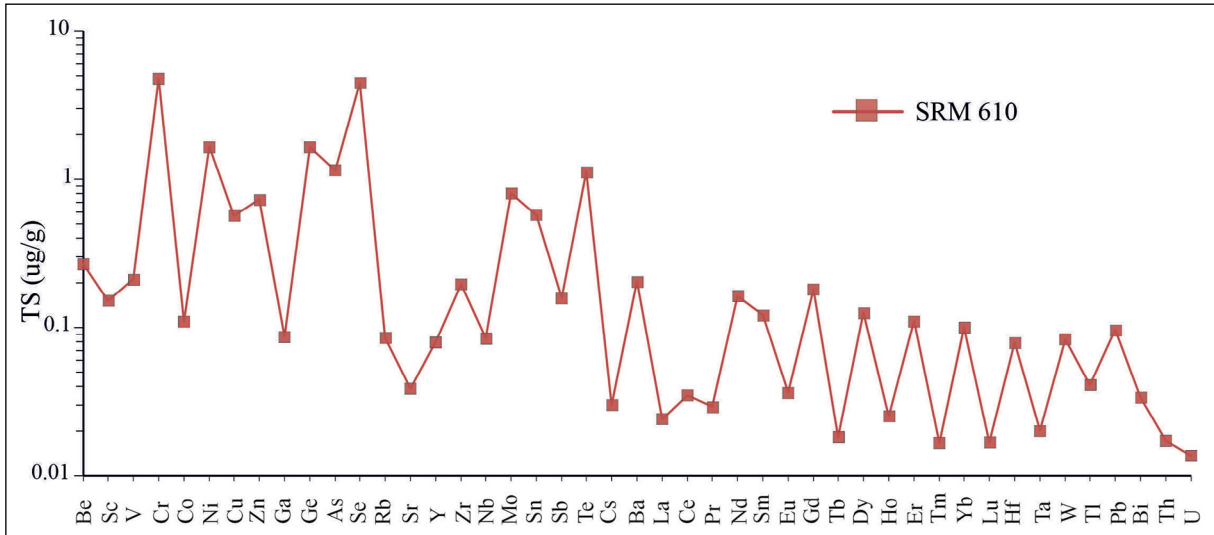
Şekil 1- LA-ICP-MS ölçümleri için hazırlanmış epoksiye gömülü disk numuneler.

değerlendirilmiştir. Standart referans malzeme 610 için genel tespit sınırları değerlerini Şekil 2’de verilmiştir. Tespit sınırı değerleri 40 µm’lik tanımlanmış alan için 4,7 ile 0,01 µg/g aralığında dağılmıştır. Tespit sınırları içerisindeki farklılıklar; tanımlanmış alan büyüklüğüne, cihaz sayım gücüne, hassasiyetine, elementlerin davranışına ve arka plan gaz değerlerine karşı son derece duyarlıdır (Günther vd., 2001). Tanımlanmış alan büyüklüğü dışındaki tüm diğer parametreler sabitse, tespit sınırı değer aralığı tanımlanmış alan büyüklüğünün artması ya da azalmasıyla kontrol edilir. Eğer 20 µm gibi daha küçük bir alan tanımlarsak, tespit sınırı değer aralığı düşer ancak lazerle analiz edilen alan numunenin

daha küçük bir bölümünü temsil eder ve bu nedenle ölçülen numunelerin temsili kötü olabilir. Bu nedenle denemelerde tespit sınır değer aralığı diğer tanımlanmış alan büyüklüklerine göre daha geniş bir aralıkta da olsa en güvenilir sonuçları elde edebilmek için 40 µm tanımlanmış alan seçilmiştir.

3. ICP-OES ve LA-ICP-MS için Veri Değerlendirmesi

ICP-OES analizleri için veri değerlendirme SYNGISTIX yazılımı ile yapılmıştır. Yazılımdaki algoritmalar ile ölçülen yoğunluklar doğrudan ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır. Doğal numuneler için hesaplamalar sırasında daha önceden



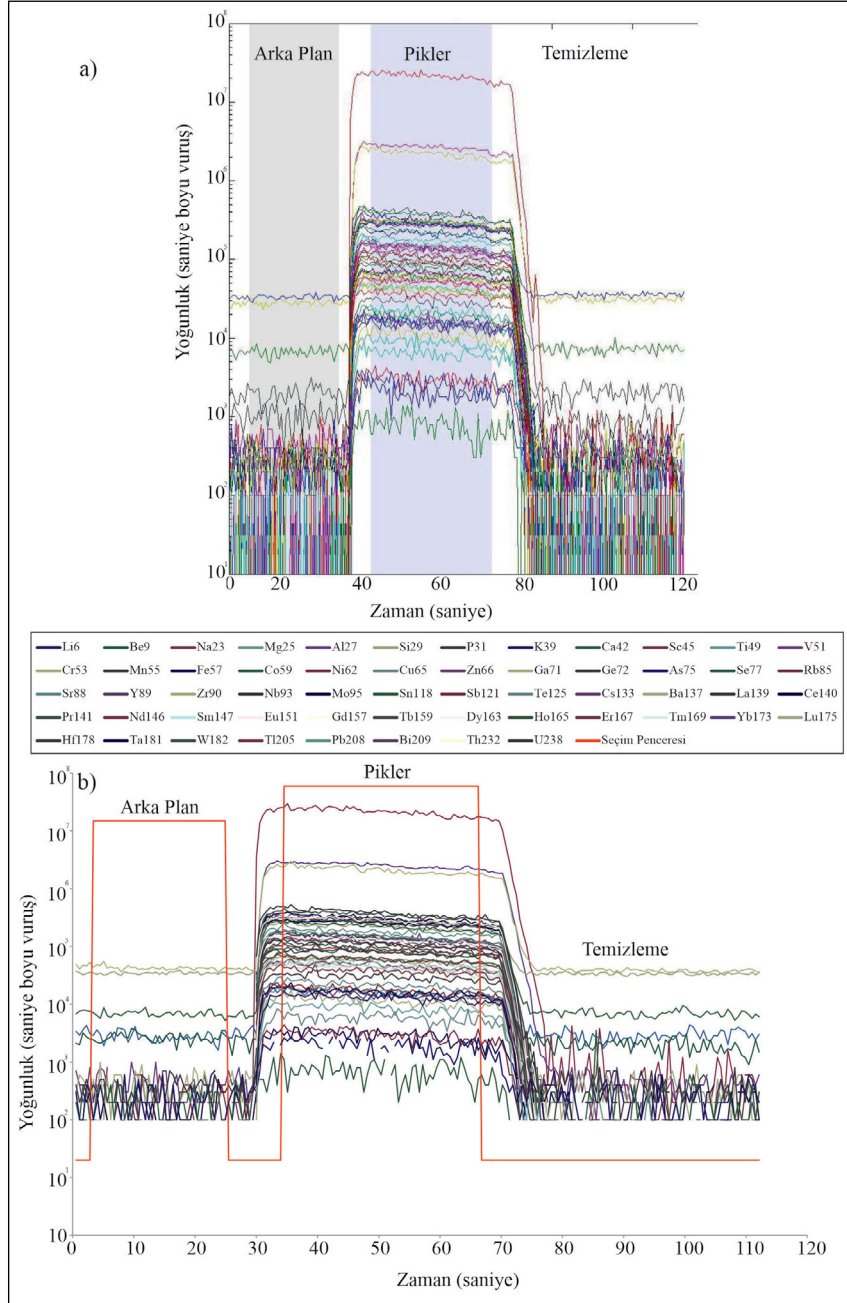
Şekil 2- SRM 610’da 40 µm lazer nokta boyutu için tespit sınırları.

hesaplanmış kızdırma kaybı değerleri eklenmiştir. Numunelerin demir içerikleri toplam FeO olarak sonuçlarda verilmektedir.

Seçilen numunelerin iz element analizleri LA-ICP-MS ile yapılmıştır ve veri değerlendirme için SILLS (Guillong vd., 2008) ve ICPMSDataCal (Liu vd., 2010) yazılımları kullanılmıştır (Şekil 3a ve 3b).

4. Tartışma

Bu bölümde nitrik asit teknikleri ile çözülen iki USGS standardının ICP-OES analiz sonuçları sunularak tartışılacaktır. Daha sonra LA-ICP-MS ile analiz edilen sonuçlar sunularak üretilen eritiş içeren ve eritiş içermeyen standart malzemelerin doğruluğu ve homojenliği tartışılacaktır.



Şekil 3- a) SILLS programının sinyal seçme penceresi, b) ICPMSDataCal programının veri azaltım ve sinyal seçme penceresi

4.1. ICP-OES Ölçümlerinin Sonuçları

BCR-2 ve AGV-2 numunelerinin majör oksit bileşenlerinin sonuçları bu iki iyi bilinen numune için literatürde verilen standart değerlerle makul bir aralıkta yer almaktadır (Govindaraju, 1994; Jochum vd., 2016). Ölçülen değerler, çeşitli tekniklerden derlenen BCR-2 ve AGV-2 için ölçüm sonuçları içeren Jochum vd.'nin (2016) geniş kapsamlı veri seti ile karşılaştırılmıştır. Veri setinde verilen değerler ile kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen sonuçlar ölçülen değerlere uymaktadır (Mendeley Database, 2021). En büyük bağıl standart sapma değerleri P_2O_5 ve MnO ölçümlerine ait olmayla birlikte 1,5 değerinin altında kalmaktadır. Doğruluk değeri (burada standart referans malzemeye göre bağıl sapma olarak ifade edilmektedir) tüm ölçümler için %2,5'ten daha iyidir. Bu sebeple analiz edilen USGS numuneleri doğru sonuç vermektedir ve LA-ICP-MS analizlerinde ölçülen çeşitli doğal ve sentetik kayaç ve mineral numunelerinde içsel standart olarak kullanılabilir.

4.2. LA-ICP-MS Ölçümlerinin Sonuçları

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi LA-ICP-MS analizlerinde ölçümü etkileyebilecek ve değiştirebilecek birçok farklı sorun olmasına rağmen numune üretim tekniği ve numune homojenliği de ölçümleri önemli ölçüde etkilemektedir (Liu vd., 2013). Jochum vd. (2011) çalışmaları, NIST SRM 610'den 617'ye değin örneklerde örnek boyunca yapılan analitik ölçümler boyunca farklı elementlerin çekirdek ve kenar varyasyonlarını açıkça göstermektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek için, bu çalışmada eritişli veya eritişsiz üretilen numunelerin çekirdek bölgeleri ölçülmüştür.

Ölçülen standartların sonuçları Mendeley Database'de verilmektedir. Tüm ölçümlerde, standartlar farklı laboratuvarlarda yapılan ölçümlerle mantıklı şekilde uyum içerisindedir. Hata değerleri 2 sigma (σ) olarak gösterilmiş ve çoğu majör, iz elementi için düşüktür. Lityum tetraborat eritişi, temel olarak sağlıklı bir numune çözünmesini sağlar ve neredeyse homojen ve kolaylıkla depolanabilecek ve uzun süreler sonunda tekrar analizi yapılabilecek sağlam numuneler oluşturur (Eggins, 2003). Bununla birlikte bu çalışmadaki eritiş içermeyen numunelerin üretimi eritiş ajanlarının olmaması ve numunedeki

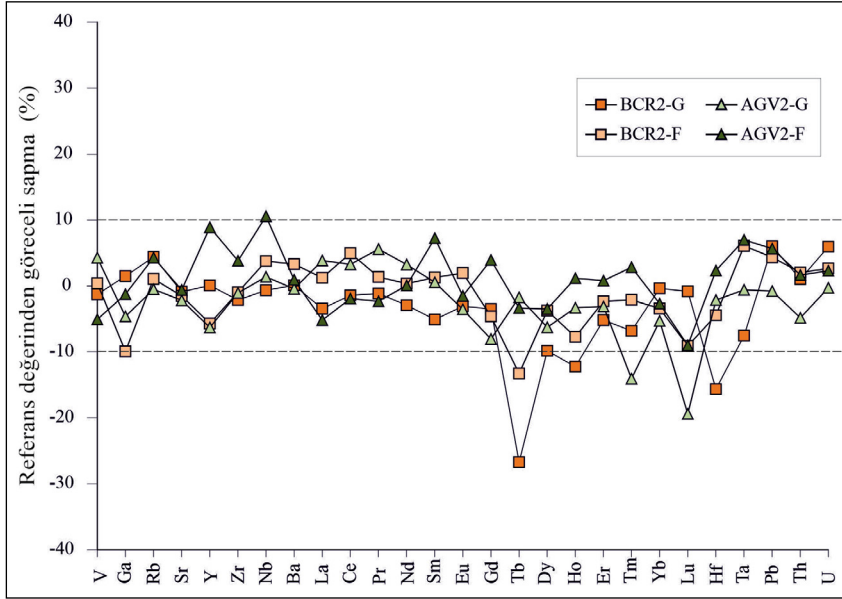
eksik homojenizasyon olasılığı nedeniyle sorunlar gözlenebilir (Petrelli vd., 2008; Jochum vd., 2016). Numunelerin sonuçları çizilip standarta göre bağıl sapmaları karşılaştırılmıştır (Şekil 4). Lityum tetraborat eritişi ile oluşturulmuş numunelerin çoğu (BCR-2 ve AGV-2) eritiş içermeyen numunelere göre (BCR-2g ve AGV-2g) daha düşük bağıl sapma göstermiştir. En belirgin artışlar eritiş içermeyen numunelerin Tb ve Lu ölçümlerinden elde edilmiştir. Bu sebeple istenilen numunelerin genel iz kimyasını anlamak için eritişle yapılan numunelerin daha uygun olduğu söylenebilir.

Nadir toprak elementleri jeokimyasal çalışmalarda en yaygın ayırıcılardan olduğu için (örn. Pearce vd., 1984), yapılan ölçümlerin güvenilirliğini göstermek için bağıl standart sapma değerleri ağırlıkça yüzde olarak Şekil 5'te verilmiştir. Bu bağıl sapma değerleri eritişmiş numuneler için standart referans değerlerine göre %10'dan daha düşük bir aralıkta yer alırken eritiş içermeyen numuneler yukarıda belirtildiği gibi çok daha yüksek bağıl standart bir dağılım sergiler. Ayrıca SRM 614 değerleri de bağıl dağılım değerlerine göre her zaman %10 daha düşük sonuç vermektedir. Şaşırtıcı şekilde hem AGV-2g hem de BCR-2g numunelerinde Tb değerleri yüksek bağıl sapmalar göstermektedir. Bu sapmaların muhtemel nedeni eritiş sırasında olası homojenizasyon problemleridir. Ancak buna rağmen numunelerin çoğu makul bir aralıkta yer almaktadır.

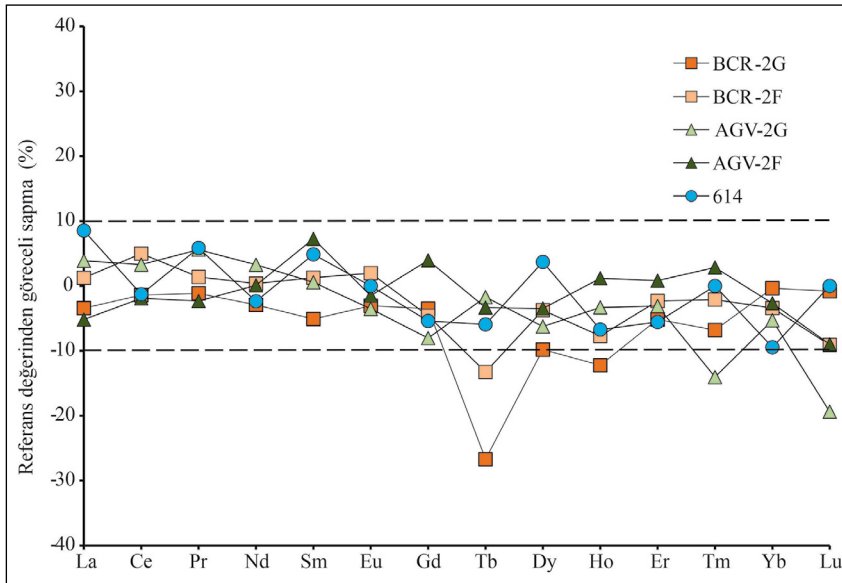
Bu sebeple, ICP-OES ve LA-ICP-MS ile elde edilmiş sonuçlar hem bu çalışmada üretilen eritiş içermeyen numunelerin hem de eritiş ile elde edilmiş numunelerin iyi hassasiyet seviyelerinde olduğunu göstermektedir.

5. Sonuçlar

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokronoloji ve Jeokimya Laboratuvarı'nda bulunan ICP-OES ve LA-ICP-MS cihazlarının ölçüm sonuçları, uluslararası alanda bilinen standart referans malzemelerle yapılmış analizlerin doğruluk değerlerini göstermektedir. Majör oksitlerin ICP-OES analiz sonuçları uluslararası standartlar ile uyum içerisindedir. Genellikle numunelerin çoğu %10'dan daha iyi bir bağıl standart sapma değeri göstermiştir. Eritiş



Şekil 4- Bu çalışmada yapılan ölçümlerin referans değere göre bağlı standart sapması. Referans değerler Jochum vd. (2016)'dan alınmıştır (BCR-2F ve AGV2-F eritiş (füzyonla) yapılan camları temsil eder).



Şekil 5- Ölçülen numunelerin özellikle nadir toprak elementleri değerlerinin referans değere göre bağlı standart sapmaları. SRM 614 için değerler Jochum vd. (2011)'den, diğer değerler ise Jochum vd. (2016)'dan alınmıştır (BCR-2F ve AGV2-F eritiş (füzyonla) yapılan camları temsil eder).

içermeyen BCR-2g ve AGV-2g numuneleri standart numunelere göre en fazla %25 kadar varabilen bağlı sapma değerleri göstermektedir. Bu sebeple lityum tetraborat eritiş LA-ICP-MS ölçümleri için daha homojen numuneler üretmektedir. Bu durumun sebebi analiz edilen numunenin eksik homojenizasyonu

ile ilişkilendirilebilir. Bununla beraber, yapılan ölçümlerin tamamı uluslararası standart değerlere yakın sonuçlar vermektedir.

Bu nedenle, birleşik analiz sistemleri, bu laboratuvaradaki çeşitli petroloji, jeokimya, doğal

ve sentetik numunelerin analizi, metaller, çevre numuneleri ve arkeolojik – arkeometri numunelerinin iyi çözümlenmelerini ve uygulama potansiyelini göstermektedir.

Katkı Belirtme

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Araştırma Fonu tarafından 23384 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Referanslar

- Alomary, A. A., Belhadj, S. 2007. Determination of heavy metals Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn by ICP-OES and their speciation in Algerian Mediterranean Sea sediments after a five-stage sequential extraction procedure. *Environmental Monitoring and Assessment* 135, 1-3, 265-280.
- Chen, Z., Canil, D., Longerich, H. P. 2000. Automated in situ trace element analysis of silicate materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 73-78.
- Dahlquist, R. L., Knoll, J. W. 1978. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. *Applied Spectroscopy* 32, 1-30.
- Eggins, S. M. 2003. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandards Newsletter* 27, 147-162.
- Elburg, M. A., Andersen, T., Bons, P. D., Weisheit, A., Simonsen, S. L., Smet, I. 2012. Metasomatism and metallogeny of A-type granites of the Mt Painter–Mt Babbage Inliers, South Australia. *Lithos* 151, 83-104.
- Fedorowich, J. S., Richards, J. P., Jain, J. C., Kerrich, R., Fan, J. 1993. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology* 106(3-4), 229-249.
- Georem database. <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/start.asp?dataversion=current>. 27 Şubat 2021.
- Govindaraju, K. 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* 18, 1-158.
- Guillong, M., Meier, D. L., Allan, M. M., Heinrich, C. A., Yardley, B. W. 2008. A Matlab-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions. *Mineralogical Association of Canada Short Course 40*, 328-333.
- Günther, D., Quadt, A. V., Wirz, R., Cousin, H., Dietrich, V. J. 2001. Elemental analyses using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry LA-ICP-MS of geological samples fused with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and calibrated without matrix-matched standards. *Microchimica Acta* 136(3-4), 101-107.
- Imai, N. 1990. Quantitative analysis of original and powdered rocks and mineral inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 235, 381-391.
- Jarvis, I., Jarvis, K. E. 1992. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 44(1-3), 139-200.
- Jenner, G. A., Longerich, H. P., Jackson, S. E., Fryer, B. J. 1990. ICP-MS—a powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected USGS reference samples. *Chemical Geology* 83(1-2), 133-148.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Enzweiler, J. 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35(4), 397-429.
- Jochum, K. P., Weis, U., Schwager, B., Stoll, B., Wilson, S. A., Haug, G. H., Enzweiler, J. 2016. Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 40(3), 333-350.
- Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S., Sasa, K. 2006. Trace element analysis of fused whole-rock glasses by laser ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostandards and Geoanalytical Research* 30(1), 17-30.
- Liu, Y., Hu, Z., Zong, K., Gao, C., Gao, S., Xu, J., Chen, H. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS. *Chinese Science Bulletin* 55(15), 1535-1546.
- Liu, Y., Hu, Z., Li, M., Gao, S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin* 58(32), 3863-3878.
- Longerich, H. P., Jackson, S. E., Günther, D. 1996. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient

- signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11(9), 899-904.
- Mendeley Database. <https://data.mendeley.com/datasets/tfxzf3v44s/draft?a=d0b2dfde-46dd-4c6b-b024-ea27310b85e1>. 27 Şubat 2021.
- Navarro, M. S., Ulbrich, H. H. G. J., Andrade, S., Janasi, V. A. 2002. Adaptation of ICP-OES routine determination techniques for the analysis of rare earth elements by chromatographic separation in geologic materials: tests with reference materials and granitic rocks. *Journal of Alloys and Compounds* 344(1-2), 40-45.
- Norman, M. D., Pearson, N. J., Sharma, A., Griffin, W. L. 1996. Quantitative analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards Newsletter* 20(2), 247-261.
- Pearce, J. A., Harris, N. B., Tindle, A. G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology* 25(4), 956-983.
- Perkin Elmer Syngistix Software. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/PRD_Syngistix-Atomic-Spec-Family_011968_01.pdf. 27 Şubat 2021.
- Petrelli, M., Perugini, D., Alagna, K. E., Poli, G., Peccerillo, A. 2008. Spatially resolved and bulk trace element analysis by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry LA-ICP-MS. *Periodico di Mineralogia* 77(3), 3-21.
- Potts, P. J., Webb, P. C. 1992. X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Geochemical Exploration* 44(1-3), 251-296.
- Shao, F., Niu, Y., Liu, Y., Chen, S., Kong, J., Duan, M. 2017. Petrogenesis of Triassic granitoids in the East Kunlun Orogenic Belt, northern Tibetan Plateau and their tectonic implications. *Lithos* 282, 33-44.
- Tamura, A., Akizawa, N., Otsuka, R., Kanayama, K., Python, M., Morishita, T., Arai, S. 2015. Measurement of whole-rock trace-element composition by flux-free fused glass and LA-ICP-MS: evaluation of simple and rapid routine work. *Geochemical Journal* 49(3), 243-258.
- Wilson, S. 2017. USGS microanalytical reference materials MRMS development. *Microscopy and Microanalysis* 23, 492-493.

