UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Correção de interferências isobáricas em análises de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS

VALESKA MEIRELLES SOUSA

Tese apresentada ao Programa de Geociências (Mineralogia e Petrologia) para obtenção do título de Doutora em Ciências

Área de concentração: Petrologia Ígnea e Metamórfica

Orientador: Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP
Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a) via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:
Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Meirelles Sousa, Valeska
Correção de interferências isobáricas em análises
de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS / Valeska Meirelles Sousa; orientador Valdecir de Assis Janasi. -- São Paulo, 2020.
235 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Mineralogia e Petrologia) -- Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2020.

1. LA-ICP-MS. 2. ETR. 3. Interferências. I. de Assis Janasi, Valdecir , orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Correção de interferências isobáricas em análises de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS

VALESKA MEIRELLES SOUSA

Orientador: Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi

Tese de Doutorado

Nº 626

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Valdecir de Assis Janasi

Dra. Adriana Alves

Dra. Jacinta Enzweiler

Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

Dr. Joaquim de Araujo Nobrega

A minha mãe, por ser minha mãe,

pai e o que eu precisar.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a todos que de alguma forma colaboraram para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Prof. Dr. Valdecir de Assis Janasi pelos ensinamentos e pela orientação com grande sabedoria e dedicação.

À Fapesp pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto de pesquisa (processo n. 2015/01817-6)

Ao Prof. Dr. Renato de Moraes por ter sido meu primeiro contato com o laboratório e ter me apresentado ao Prof. Valdecir.

A Drª Sandra Andrade pela orientação, pela paciência e pelos ensinamentos.

A Drª Simone Gioia pelos ensinamentos e conversas de incentivo.

A Raquel Rainone e Vinícius Manzoni de Almeida pela amizade, pelo apoio, pela confiança e por terem me dado a oportunidade de fazer o doutorado.

A José Vinícius Martins, pela amizade, pelo apoio e por sempre me ajudar.

A Maciel Santos Luz e Rodrigo Papai de Souza pelo incentivo e pela amizade.

Aos meus colegas de laboratório Marinês Lopes da Silva, Audrey Rodrigues Shön e Manoel Cícero Pereira da Silva pelo incentivo.

Aos meus colegas da Analítica, pela ajuda, pela compreensão e pelos honestos momentos de descontração.

E por fim, a minha mãe por ter acreditado em mim e pelo incentivo, e a Cris, Leo e Regina, que se tornaram minha família nesses dez anos de vida paulistana, por terem me acolhido em São Paulo e pela incansável ajuda.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

SOUSA, V. M., 2020. **Correção de interferências isobáricas em análises de elementos terras raras em apatita e feldspato alcalino por LA-ICP-MS.** Tese de doutorado, São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 234 p., anexos.

A residência dos elementos terras raras nos minerais tem sido amplamente estudada com o uso de técnicas de análise *in situ*, como a espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS). Esta técnica permite, além de uma elevada resolução espacial na análise de ETR em minerais com dimensões microscópicas, a quantificação desses elementos em teores na faixa de mg L^{-1} ou mesmo µg L^{-1}. Embora, para a grande maioria das matrizes, os resultados analíticos sejam plenamente satisfatórios, são conhecidas interferências espectrais importantes para alguns minerais, que podem deteriorar ou mesmo inviabilizar os resultados. Em particular, os ETR médios e pesados, normalmente presentes em teores mais baixos que os ETR leves, podem sofrer interferências significativas de óxidos de Ba e ETR leves, requerendo correções. Neste trabalho, foi feito um estudo sistemático das interferências de óxidos de Ba e ETR leves, observadas sobre os ETR médios e pesados, em amostras de feldspato alcalino e apatita nas análises por LA-ICP-MS provenientes do Maciço Sienítico Pedra Branca. Para a calibração de interferências, massas crescentes (*spot* entre 15 e 80 µm) foram utilizadas na ablação do padrão NIST K-378 contendo alta concentração de Ba para as análises de feldspato e padrões sintéticos monoelementares de La, Ce e Nd para as análises de apatita. Também foi feito um estudo usando soluções aquosas, gerando um híbrido entre o sistema LA e o convencional para soluções que serviu como alternativa à síntese de padrões, o que mostrou resultados preliminares menos satisfatórios. Nas análises de feldspato alcalinos, os óxidos de Ba interferem em Sm, Eu e Gd. Os resultados obtidos mostraram que a geração de 1 mg L^{-1} do interferido resulta de razões Ba/Sm, Ba/Eu e Ba/Gd da ordem de 1.400.000, 38.500 e 1.075.000, respectivamente. Nos dois conjuntos de amostras estudadas, a correção de Eu resultou em valores entre ~10% e ~90% mais baixos que os medidos. As correções de Sm e Gd, embora menores, são recomendadas, mas podem ser ineficazes em algumas amostras, cujos teores reais encontram-se abaixo do limite de quantificação do método. No caso da apatita, os óxidos de La, Ce e Nd interferem em Gd, Tb, Dy, Ho e Er. Para haver a formação de 1 mg L^{-1} de Gd, as razões La/Gd e Ce/Gd têm que ser da ordem de 250000 e 1800, respectivamente. Para Tb, a relação Ce/Tb é de 15000 mg L^{-1} e Nd/Tb de 3000 mg L^{-1}. Nos elementos Dy e Ho, a interferência causada por La, Ce e Nd foi praticamente nula. Já para Er, a relação em concentração de Nd/Er é de 7400. A calibração de interferência via padrão sintético tanto para feldspato quanto para apatita é mais eficiente quando se compara com a calibração via solução aquosa, na qual há um aumento dos precursores de interferências isobáricas com uma maior formação de óxidos e hidróxidos, afetando, assim, as correções das interferências. A correção de interferências é importante para gerar resultados de concentração de Sm, Eu e Gd em feldspato alcalino e Gd e Tb em apatita com melhores aproximações dos resultados

reais bem como valores mais exatos para as anomalias de Eu. No caso estudado, os resultados corrigidos das anomalias de Eu são consistentes com resultados independentes obtidos para minerais máficos das mesmas rochas, indicadores de contrastes nas condições de oxidação.

Palavras-chaves: LA-ICP-MS; elementos terras raras; interferências isobáricas; química mineral.

ABSTRACT

SOUSA, V. M., 2020. **Isobaric interferences correction in analysis of rare earth elements in apatite and alkaline feldspar by LA-ICP-MS.** PhD Thesis, São Paulo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 234 p.

The residence of REE in minerals has been widely studied with the use of in situ analysis techniques such as mass spectrometry with plasma inductively coupled with laser ablation (LA-ICP-MS) because it allows the quantification of these elements in levels within the range of mg L^{-1} or even µg L^{-1}

in addition to a high resolution spatial analysis of REE in minerals with microscopic dimensions. Although the analytical results are fully satisfactory for the vast majority of matrices, important spectral interferences are known for some minerals, which can deteriorate or even make the results unfeasible. In particular, medium and heavy RRE, normally present at lower levels than light REE, can suffer significant interferences from Ba oxides and light REE, requiring corrections. In this work, a systematic study was made on the interferences of light oxides of Ba and REE, observed on the medium and heavy REE, in samples of alkaline feldspar and apatite from Pedra Branca Syenite and in the analyzes by LA-ICP-MS. For the calibration of interferences, spot sizes between 15 e 80 µm were used for ablation of the NIST K-378 standard containing high concentration of Ba to analysis of feldspar and synthetic monoelementary standards of La, Ce and Nd in the analysis of apatite. A study was also carried out using aqueous solutions, generating a hybrid between the LA system and the conventional one for solutions in order to avoid the synthesis of patterns, once it is not so trivial. In feldspar analyzes, Ba oxides interfere with Sm, Eu and Gd. In order to generate 1 mg L^{-1} of the interference, the Ba/Sm, Ba/Eu and Ba/Gd ratio must be 1,400,000, 38,500 e 1,075,000, respectively. In the two groups of samples studied, the Eu correction resulted in values between ~ 10% and ~ 90% lower than those measured. The Sm and Gd corrections, although minor, are recommended, but may be ineffective in some samples, whose actual levels are below the method's quantification limit. For apatite, the oxides of La, Ce and Nd interfere in Gd, Tb, Dy, Ho and Er. For the formation of 1 mg L^{-1} of Gd, the ratio La/Gd and Ce/Gd must be 250000 and 1800, respectively. For Tb, the Ce/Tb ratio is 15000 mg L^{-1} and Nd/Tb is 3000 mg L^{-1}. In Dy and Ho elements, the interference caused by La, Ce and Nd was practically null. For Er, the ratio in concentration of Nd/Er is 7400. The interference calibration via synthetic standard for both feldspar and apatite is more efficient when compared to the calibration via aqueous solution, in which there is an increase in the interference of isobaric precursors with a greater formation of oxides and hydroxides, thus affecting the corrections of interferences. Correcting interference is important to generate Sm, Eu and Gd concentration results in alkaline feldspar and Gd and Tb in apatite with better approximations of the actual results as well as more accurate values for Eu anomalies. In the case studied, the corrected results Eu anomalies are consistent with independent results obtained for mafic minerals from the same rocks, indicators of contrasts in oxidation conditions.

Keywords: LA-ICP-MS; rare earth elements; isobaric interferences; mineral chemistry.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Apresentação do Problema 2

1.2 Objetivos 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 Classificação dos Elementos Quanto a sua Concentração 6

2.2 Elementos Terras Raras em Geoquímica 6

2.3 Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado 14

2.3.1 ICP-MS: instrumentação 15

2.3.2 Sistema de introdução de amostras 17

2.3.2.1 Tipos de Nebulizadores 21

2.3.3 Fonte de íons 25

2.3.4 Interface e focalização iônica 32

2.3.5 Dispositivo de separação de massa 35

2.3.5.1 Analisador de Massas do Tipo Quadrupolo 35

2.3.5.2 Célula de Colisão e/ou Reação 37

2.3.5.3 Analisador de Massas do Tipo Setor Magnético 39

2.3.5.4 Analisador de Massas do Tipo Tempo de Voo 42

2.3.6 Detectores 43

2.4 Laser Ablation (LA) 45

2.4.1 Lasers de Nd:YAG 48

2.4.2 Lasers a gás 49

2.4.3 LA-ICP-MS 50

2.5 Interferências em ICP-MS e LA-ICP-MS 53

2.5.1 Interferências espectrais 53

2.5.1.1 Óxidos, Hidróxidos, Hidretos e Dupla Carga 54

2.5.1.2 Interferências Isobáricas 56

2.5.2 Interferências não espectrais: matriz e física 56

2.5.2.1 Efeitos de Matriz 57
2.5.2.2 Efeitos Físicos 57
2.5.3 Interferências com ETR 58
MATERIAIS E MÉTODOS 61
3.1 Reagentes e Soluções 62
3.2 Instrumentação 63
3.2.1 Análises por microssonda eletrônica 63
3.2.3 Análises por LA-ICP-MS 64
3.3 Padronização Interna 68
3.4 Amostras e Sequência de Análises 68
3.4.1 Materiais analisados 68
3.4.2 Materiais de referência 69
3.4.3 Estratégias analíticas 69
3.5 Aquisição e Tratamento de Dados 70
3.6 Procedimentos Experimentais 71
3.6.1 Ajuste das condições operacionais 71
3.6.2 Ajuste das condições operacionais do LA-ICP-MS 72
3.7 Verificação do Acoplamento LA-ICP-MS 74
CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS EM FELDSPATO ALCALINO 77
4.1 Introdução: Elementos Traço em Feldspato Alcalino e sua Aplicação 78
4.2 O Maciço Sienítico Pedra Branca 79
4.3 Calibração 82
4.4 A Verificação de Interferências Usando NIST-K-378 84
4.5 Veliricação de Interferências Usando Soluções 89
4.6 Aplicação 94
4.6.1 Amostras PB09 e PB59 (unidade Sienito Supersaturado Central) 95
4.6.2 Amostras PB181A e PB185A (unidade Sienito Saturado Externo) ... 103

4.6.3 Amostra PB181A: uso de soluções aquosas 112

4.7 Avaliação Crítica dos Resultados 117

CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS EM APATITA 121

5.1 Elementos Traço em Apatita e sua Aplicação 122

5.2 Calibração 124

5.3 Verificação de Interferências Usando Padrões Sintéticos Monoelementares 124

5.4 Análise Usando Padrões Aquosos 130

5.5 Aplicação: Correções Usando Padrões Sólidos 138

5.5.1 Sienitos da unidade CSO (PB09 e PB59). 140

5.5.2 Sienitos da unidade LSS (PB181A e PB185A) 144

5.5.3 Rochas ultramáficas UM (PB115C e PB170) 147

5.5.4 A correção da interferência sobre Dy, Ho e Er 150

5.6 Verificação de Interferências Usando Soluções 151

5.7 Avaliação Crítica dos Resultados 152

5.7.1 Correção com padrões sólidos 152

5.7.2 Correção com solução aquosa 153

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 155

6.1 Correções de Interferência de Ba em Feldspato Alcalino 156

6.2 Correções de Interferências de ETRL (La, Ce, Nd) em Apatita 158

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 161

APÊNDICES 173

Apêndice I – Lâminas Escaneadas 174

Apêndice II – Feldspato Alcalino: Concentração de Ba e ETR nas Lâminas Analisadas 180

Apêndice III – Apatita: Correção em Gd e Tb nas Lâminas Analisadas 186

Apêndice IV – Apatita: Concentração de ETR nas Lâminas Analisadas 214

Apêndice V – Controle de Qualidade (CQ): Concentração de Ba E ETR nos Padrões de CQ 224

LISTA DE SIGLAS

C1	Condrito C1
CCD	Charge-Coupled Device
CPS	Contagens por segundo
CRM	Materiais de referência certificados
DC	Corrente contínua
EC	Eletroforese capilar
EDS	Espectrômetro de dispersão de energia
ESA	Analisador eletrostático
ETR	Elementos terras raras
ETRL	Elementos terras raras leves
ETRP	Elementos terras raras pesados
ETRM	Elementos terras raras médios
ETV	Evaporação eletrotérmica
GC	Cromatografia em fase gasosa
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado
ICP	Plasma indutivamente acoplado
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
KED	Discriminação de energia cinética
LA	Laser ablation
LA-ICP-MS	Espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado com ablação por laser
LASER	Light amplification by stimulated emission of radiation
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
LIBS	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser

m/z	Massa/carga
Nd:YAG	Granada de alumínio e ítrio dopada com neodímio
NIR	Infravermelho próximo
NIST	National Institute of Standards and Technology
PI	Padrão Interno
PFA	Perfluoroalcoxi
PTFE	Politetrafluoretileno
PVDF	Polivinilideno
OPO	Oscilador de parâmetros óticos
Q-ICP-MS	Espectrometria de massas quadrupolar por plasma indutivamente acoplado
RF	Radiofrequência
SEM	Detector do tipo multiplicador de elétron secundário
STD	Modo de leitura padrão do iCAP Q/RQ
TOFMS	Espectrômetro de massas do tipo tempo de voo
UV	Ultravioleta
WDS	Espectrômetros de dispersão de comprimento de onda

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação do Problema

O comportamento dos elementos terras raras (ETR) em materiais geológicos é tema de grande interesse atual, seja por se tratar de excelentes marcadores dos processos geradores de rochas, seja pela aplicação industrial de muitos desses elementos, notavelmente crescente em anos recentes, a ponto de serem considerados recursos estratégicos (McLennan et al., 1990; Chakhmouradian e Wall, 2012; Chakhmouradian e Zaitsev, 2012).

A residência dos ETR nos minerais tem sido amplamente estudada, particularmente, a partir do desenvolvimento de técnicas de análise *in situ*, tais como a espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado com ablação a laser (LA-ICP-MS), que permitem, além de uma elevada resolução espacial na análise de ETR em minerais com dimensões microscópicas, a quantificação desses elementos em teores na faixa de mg L^{-1} ou mesmo µg L^{-1}. Nesse tipo de abordagem analítica, pode-se evitar a interferência de inclusões na determinação da composição das fases minerais, permitindo também identificar e quantificar heterogeneidades composicionais em fases quimicamente zonadas.

Por sua rapidez e qualidade analítica, a técnica de análise por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) e amostrador por ablação a laser (LA) tem sido o método mais utilizado na análise quantitativa *in situ* de ETR em materiais geológicos. Embora, para a grande maioria das matrizes, os resultados analíticos sejam plenamente satisfatórios, são conhecidas interferências espectrais importantes para alguns minerais, que podem deteriorar ou mesmo inviabilizar os resultados. Em particular, os ETR médios e pesados, normalmente presentes em teores mais baixos que os ETR leves, podem sofrer interferências significativas de óxidos de Ba e ETR leves, requerendo correções. Uma situação crítica é a presença de interferências de óxidos de Ba sobre o Eu, que pode ser significativa nos feldspatos, minerais mais abundantes na crosta terrestre e para os quais o comportamento do Eu com relação aos ETR vizinhos é diagnóstico das condições redox e dos processos de formação das rochas (Lumiste et al., 2019). A interferência de ETR leves sobre os médios e pesados é observada no caso de minerais com alta razão ETRL/ETRP, tais como os fosfatos apatita e monazita.

Em cristais de apatita, os valores de concentração de ETR leves (normalizadas pelas concentrações condríticas) estão normalmente na mesma ordem de grandeza

que os de ETR médios e pesados (Bea, 1996), mas em muitos casos (por exemplo, em rochas ígneas alcalinas), as concentrações de ETR leves são significativamente mais elevadas. Nesses casos, a correção de interferências isobáricas pode ser necessária para a determinação mais precisa de ETR médios e pesados em apatita.

O presente projeto propõe o estudo sistemático das interferências de óxidos de Ba e ETR leves, observadas sobre os ETR médios e pesados, em materiais como feldspato alcalino e apatita nas análises por LA-ICP-MS. Pretende-se com este trabalho desenvolveu-se procedimentos analíticos que permitirão a eliminação dessa interferência ou, então, a correção adequada por tratamento matemático dos dados obtidos.

1.2 Objetivos

O objetivo desse projeto é a identificação e correção de interferências isobáricas de Ba sobre os elementos terras raras médios e pesados em feldspatos alcalinos e de óxidos de elementos terras raras leves sobre os elementos terras raras médios e pesados em apatitas usando a técnica de LA-ICP-MS. Para tal fim, foram usados material de referência certificado, material sintetizado e soluções aquosas com concentrações conhecidas dos interferentes. Os métodos de correção de interferências desenvolvidos tornaram possível obter resultados de concentração de Sm, Eu e Gd em feldspato alcalino e Gd e Tb em apatita com melhores aproximações dos resultados reais, que se refletiram em valores mais exatos para as anomalias de Eu desses minerais.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Classificação dos Elementos Quanto a sua Concentração

Em termos de sua concentração ou abundância, os elementos químicos constituintes das rochas são classificados em três grandes grupos, cujos limites são arbitrários, mas que contam com o reconhecimento tácito da maioria dos petrólogos e geoquímicos:

- Elementos maiores: seus óxidos constituem mais de 1%, em massa, de uma rocha, de um mineral ou de um minério. Definem-se basicamente oito elementos como formadores das rochas e que correspondem, comumente, a 99% da crosta (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K e Mg).

- Elementos menores: seus óxidos constituem entre 1,0 e 0,1%, em massa, de uma rocha, de um mineral ou de um minério, e são frequentemente Ti, Mn, P e S.

- Elementos traço: constituem menos de 0,1%, em massa, de uma rocha, de um mineral ou de um minério. Os elementos traço frequentemente correspondem a aproximadamente 0,5 % da composição da crosta.

Elementos menores são expressos em porcentagem (%) e elementos traço em mg L^{-1} (partes por milhão, 1% = 10^4 mg L^{-1}) (Wernick, 2004).

2.2 Elementos Terras Raras em Geoquímica

O grupo conhecido como elementos terras raras (ETR) é formado pelos elementos químicos de números atômicos 57 a 71 (La-Lu), denominados **lantanídeos**, mais os de número 21 e 39 (Sc e Y). Segundo recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y (Chemistry, 2005). Porém, na literatura, o termo **terras raras** tem sido usado como sinônimo de lantanídeos (Arantes de Carvalho et al., 2016).

O primeiro elemento dos ETR descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista suíço Axel Fredrik Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história dos ETR, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (que depois passou a ser conhecida como gadolinita), em uma

pequena vila, Ytterby, próxima a Estocolmo (Sousa Filho e Serra, 2014). Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e, somente em 1907, é que praticamente todos os terras raras naturais foram conhecidos.

A denominação terras raras se deve ao fato de terem sido descobertos na forma de seus óxidos, os quais se assemelham a materiais terrosos, e seus minerais de origem terem sido considerados raros. No entanto, sabe-se hoje da abundância desses elementos, sendo o cério de maior concentração na superfície do planeta que o chumbo e o estanho (Weber e Reisman, 2012). Outro exemplo, os elementos túlio e lutécio, que são os terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata e o bismuto (Figura 1). Uma característica que os ETR compartilham é que podem ser difíceis de separar (Goonan, 2011; Linnen et al., 2013).

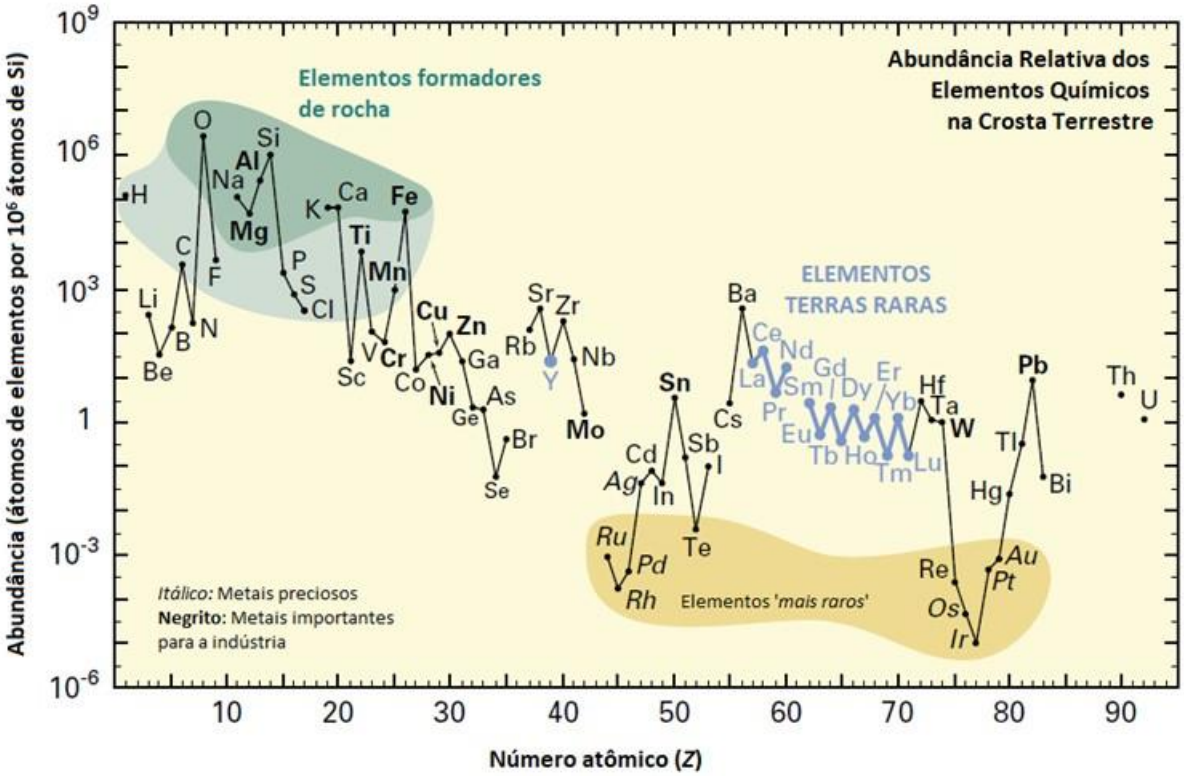

Figura 1: Abundância relativa de elementos químicos na crosta terrestre (adaptado de Haxel et al., 2002).

Os ETR podem ser divididos de duas maneiras: em ETR leves (La-Gd) e pesados (Tb-Lu + Y), com exceção do escândio (Sc) e do promécio (Pm), ou em três

grandes grupos, totalizando quinze elementos (Figura 2). Os de massas mais baixas, entre 57 e 60 (La, Ce, Pr, Nd), são denominados de terras raras leves (ETRL), enquanto os de massas intermediárias, entre 62 e 65 (Sm, Eu, Gd, Tb), são chamados de terras raras médios (ETRM). Já os de massas mais elevadas, entre 39, 66 e 71 (Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu + Y), são considerados como terras raras pesados (ETRP). O elemento Promécio (Pm) é radioativo e geralmente é proveniente de transformações nucleares. Não ocorre na natureza devido a rápida desintegração de seus isótopos. O escândio é muito menor que qualquer o íon (lantanídio)$^{3+}$, mas o ítrio é muito similar ao Ho^{3+} e, por isso, o ítrio é agrupado com os ETR pesados, porque seu raio iônico é quase idêntico ao do Ho. No entanto, a maioria dos cientistas exclui o Sc deste grupo devido a seu pequeno raio iônico, e classifica apenas os lantanídeos e Y (com raio iônico semelhante a Ho) como ETR (Cotton, 2006; Migaszewski e Gałuszka, 2015; Pyrzynska et al., 2016).

A classificação baseia-se, em parte, nos ETR leves que possuem elétrons não emparelhados no orbital 4f (com exceção do lantânio), e nos ETR pesados que têm elétrons emparelhados no orbital 4f (M. C. H. Figueiredo, 1985; Chakhmouradian e Wall, 2012; Bleiwas e Gambogi, 2013; Kramida et al., 2018).

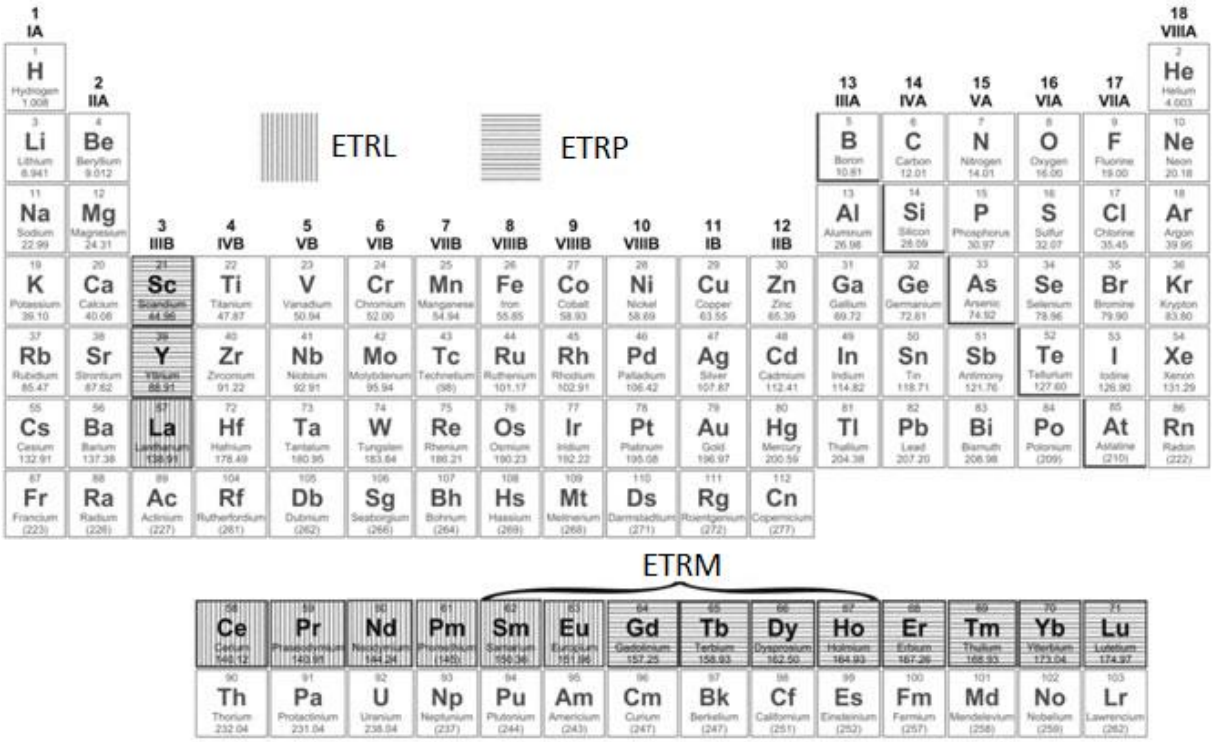

Figura 2: Tabela periódica com ênfase nos elementos terras raras (Migaszewski e Gałuszka, 2015).

Os ETR têm propriedades químicas extremamente similares. Essa semelhança química torna-os menos suscetíveis que outros grupos de elementos ao fracionamento mútuo em processos geoquímicos e, assim, simplifica a interpretação das frações observadas em sistemas naturais (Evensen et al., 1978).

Essa semelhança é decorrente de que todos formam íons estáveis 3^+ de tamanho semelhante. Como compartilham muitas propriedades semelhantes, podem ocorrer juntos em minerais e rochas. Desse modo, as diferenças que existem no comportamento cristaloquímico são consequência do pequeno, mas significativo, decréscimo no tamanho iônico com o aumento do número atômico e, no caso dos elementos Eu e Ce, do fato de que eles podem assumir valência distinta (Eu^{2+} e Ce^{4+}), que responde às variações nas condições redox do meio e, portanto, podem adquirir raios iônicos sensivelmente distintos dos demais (Tabela 1). Essas diferenças de comportamento são responsáveis por diferentes tipos de fracionamento dos ETR que podem ser usados em geoquímica para investigar os processos petrológicos que respondem pela gênese e evolução das rochas. Com isso, pode-se observar que o raio iônico dos ETR diminui gradualmente com o aumento do número atômico, fenômeno conhecido por contração lantanídica (Rollinson, 1993; Tyler, 2004; Stille et al., 2006). Assim, os ETRL são geralmente menos compatíveis que os ETRP em minerais comuns que formam rochas (Linnen et al., 2013).

Eles também têm propriedades magnéticas e óticas específicas, que são a base para o crescente número de aplicações técnicas (Brioschi et al., 2013). Embora os ETR sejam geralmente semelhantes em suas propriedades geoquímicas, suas abundâncias individuais na Terra não são, de forma alguma, iguais. Na crosta continental, nos depósitos de ETR, as concentrações entre os mais e menos abundantes diferem tipicamente de duas a cinco ordens de grandeza. À medida que as aplicações tecnológicas dos ETR se multiplicaram ao longo das últimas décadas, a demanda por vários dos ETR menos abundantes aumentou dramaticamente (Haxel et al., 2002).

Tabela 1: Propriedades dos elementos terras raras.

Número atômico	Nome	Símbolo	Distribuição eletrônica	Íon	Raio iônico* (coord. 8)
21	Escândio	Sc	[Ar] $3d^1$ $4s^2$	Sc^{3+}	0,74
57	Lantânio	La	[Xe] $5d^1$ $6s^2$	La^{3+}	1,160
58	Cério	Ce	[Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$	Ce^{3+} Ce^{4+}	1,143 0,970
59	Praseodímio	Pr	[Xe] $4f^3$ $6s^2$	Pr^{3+}	1,126
60	Neodímio	Nd	[Xe] $4f^4$ $6s^2$	Nd^{3+}	1,109
61	Promécio	Pm	[Xe] $4f^5$ $6s^2$	Não ocorre naturalmente	
62	Samário	Sm	[Xe] $4f^6$ $6s^2$	Sm^{3+}	1,079
63	Európio	Eu	[Xe] $4f^7$ $6s^2$	Eu^{3+} Eu^{2+}	1,066 1,250
64	Gadolínio	Gd	[Xe] $4f^7$ $5d^1$ $6s^2$	Gd^{3+}	1,053
65	Térbio	Tb	[Xe] $4f^9$ $6s^2$	Tb^{3+}	1,040
66	Disprósio	Dy	[Xe] $4f^{10}6s^2$	Dy^{3+}	1,027
67	Hólmio	Ho	[Xe] $4f^{11}6s^2$	Ho^{3+}	1,015
68	Érbio	Er	[Xe] $4f^{12}6s^2$	Er^{3+}	1,004
69	Túlio	Tm	[Xe] $4f^{13}6s^2$	Tm^{3+}	0,994
70	Itérbio	Yb	[Xe] $4f^{14}6s^2$	Yb^{3+}	0,985
71	Lutécio	Lu	[Xe] $4f^{14}5d^1$ $6s^2$	Lu^{3+}	0,977
39	Ítrio	Y	[Ar] $4d^1$ $5s^2$	Y^{3+}	1,019

**Raio iônico em Å (10^{-10} m)*

Os ETR encontram-se em boa parte residentes como constituintes menores ou traço de fases nas quais não são componentes essenciais; cada uma delas tem padrões de distribuição de ETR característicos, que são função de sua cristaloquímica, bem como da composição e das condições físicas (temperatura, fO_2) do meio em que se formam (Linnen et al., 2013). Em muitos casos, porém, eles se concentram em minerais acessórios nos quais são fases essenciais (monazita, allanita) ou aparecem em teores elevados (apatita, titanita, perovskita etc.). Os ETR são litófilos (afinidade pela sílica), porque seus íons preferem entrar em silicato iônico ou estruturas minerais de óxido em vez de sulfeto covalente ou compostos metálicos (Cornell, 1993).

A distribuição de ETR em materiais terrestres e extraterrestres segue um padrão característico em "zigue-zague" nas representações gráficas das abundâncias naturais de qualquer sequência de elementos ordenados por número atômico (Figura 3), o que reflete a maior abundância de elementos pares em relação a seus vizinhos ímpares (regra de Oddo-Harkins). Os padrões em zigue-zague são difíceis de usar em análise comparativa, mas podem ser facilmente suavizados ao normalizar as concentrações medidas de ETR para alguns valores de ETR de referência. Para eliminar este efeito, a abundância de cada elemento é geralmente normalizada para a sua concentração para um padrão de referência comum. A escolha do padrão de referência depende dos processos que são de interesse. Os padrões de normalização comumente empregados incluem meteoritos condríticos, manto primitivo e crosta continental ou oceânica. Mais comumente, são usados os valores para meteoritos condríticos, que foram escolhidos por serem considerados amostras relativamente não fracionadas do sistema solar datando da nucleossíntese original (Chakhmouradian e Wall, 2012; Linnen et al., 2013).

Este padrão de abundância em zigue-zague é também encontrado em rochas da crosta e do manto. Assim, a normalização condrítica possui duas funções importantes: primeiro, a eliminação da variação entre elementos de número atômico par e ímpar; e segundo, a possibilidade de detectar padrões geoquímicos, mais ou menos fracionados, em relação aos meteoritos condríticos. Com isso, os valores de concentração de ETR são normalmente apresentados num diagrama concentração *versus* número atômico ou elemento químico, no qual as concentrações são normalizadas pelo condrito, expressas como o logaritmo de base 10.

Os valores condríticos usados para a normalização de ETR encontram-se na Tabela 2.

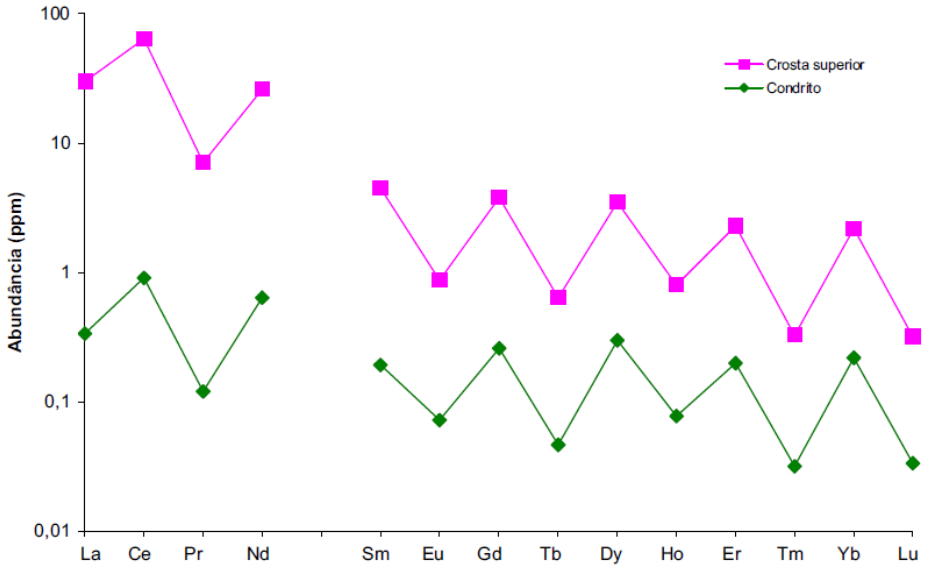

Figura 3: Abundância (μg g^{-1}) dos ETR na crosta superior e em meteroritos condríticos (NAVARRO, 2004).

Tabela 2: Valores condríticos usados para a normalização de ETR neste trabalho ((Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)(Taylor e McLennan, 1985)Taylor e McLennan, 1985).

Elemento	Concentração condrítica (mg kg^{-1})
Ba	2,410
La	0,237
Ce	0,613
Pr	0,093
Nd	0,457
Sm	0,148
Eu	0,056
Gd	0,199
Tb	0,036
Dy	0,246
Ho	0,055
Er	0,160
Tm	0,025
Yb	0,161
Lu	0,025

Em alguns casos, o valor de Eu plotado está fora da tendência geral definida por outros elementos em um diagrama de elementos de terras raras, o que pode definir uma anomalia de Eu. Se a composição estiver acima da tendência geral, então a anomalia é descrita como positiva e, se estiver abaixo da tendência, a anomalia é chamada negativa. Essa anomalia é devida ao fato do Eu ter valências de 3^+ e 2^+, levando a um comportamento anômalo para este elemento em relação aos outros ETR. As anomalias de européio podem ser quantificadas por meio da comparação da

concentração medida (Eu) com uma concentração esperada obtida pela interpolação entre o valor normalizado de Sm e Gd (Eu*). Assim, a relação Eu/Eu* é uma medida de anomalia de européio, e o valor maior que 1,0 indica uma anomalia positiva, enquanto um valor menor que 1,0 é uma anomalia negativa.

Os ETR têm sido amplamente utilizados em estudos geoquímicos e oceanográficos, pois são excelentes indicadores de processos geológicos. São os mais úteis de todos os elementos traço e seus estudos têm importantes aplicações na petrologia ígnea, sedimentar e metamórfica. Por essa razão, são amplamente utilizados para compreender a formação dos principais reservatórios da Terra (crosta-manto), a origem de rochas vulcânicas, o sistema sedimentar e processos em oceanografia (Baker et al., 2002; Gaiero et al., 2004; Stille et al., 2006; Geobrasil, 2015).

A distribuição dos ETR nas rochas pode ocorrer tanto nos minerais principais (também denominados minerais formadores de rocha ou minerais essenciais) quanto nos minerais acessórios (presentes nas rochas em quantidades menores que 5%).

O mais importante para a aplicação de técnicas geoquímicas à proveniência de rochas sedimentares é a suposição de que não há perda nem ganho dos elementos traço, mais especificamente os ETR, durante os processos de formação de rochas (diagênese). Outros estudos também mostraram que a maioria dos processos sedimentares e metamórficos não afeta significativamente a distribuição de ETR em rochas sedimentares (McLennan et al., 1980). A sua baixa solubilidade e relativa imobilidade na crosta terrestre tornam os ETR uma ferramenta muito útil no estudo da proveniência dos sedimentos, porque herdam a composição de ETR de sua fonte (Pyrzynska et al., 2016). O uso de elementos traço em estudos de proveniência baseia-se na premissa de que os processos pós-deposição, tais como a alteração química e mecânica superficial, retrabalho, ressuspensão e redeposição não alteram significativamente a química de certos elementos traço. Sabe-se que processos petrogenéticos e parâmetros termodinâmicos, tais como temperatura e fugacidade de oxigênio, podem ser detectados e acompanhados pelas variações identificadas nos teores de vários elementos traço, em especial, ETR (Gaiero et al., 2004; González López et al., 2005; Abanda e Hannigan, 2006).

A determinação dos ETR em amostras geológicas é uma das tarefas analíticas mais difíceis e complicadas, especialmente em níveis residuais, devido à semelhança de seu comportamento químico (Kantipuly e Westland, 1988).

2.3 Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado

A técnica ICP-MS é a espectrometria de massas acoplada com uma fonte de íons por plasma indutivamente acoplado. A técnica ICP-MS foi proposta por Houk e abreviatura ICP-MS está em conformidade com a IUPAC (Houk, 1986; MANNING e GROW, 1997; Murray et al., 2013). O plasma é uma fonte que atomiza os elementos em seus átomos constituintes e os ioniza para formar cátions. A técnica é bastante sensível para uma série de metais e todos não metais, exceto o flúor, provendo também informação sobre a distribuição isotópica dos elementos (Vessecchi et al., 2011) e também apresenta resultados analíticos comprovados para a maioria dos elementos que compõem a Tabela periódica, inclusive para os isótopos não naturais (Montaser, 1998a). As informações analíticas são geradas a partir de um simples espectro de massa/carga entre 4 e 290 u.m.a., e é possível fazer uma varredura nesse intervalo de massas em menos que 0,005 segundos.

Amostras geológicas para análises de elementos traço estão, raramente, na forma adequada para serem introduzidas diretamente em um espectrômetro de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em geral, essas amostras são dissolvidas e colocadas em soluções para serem aspiradas e levadas ao plasma que é fonte de íons para o espectrômetro de massas. Em muitos casos, deseja-se analisar amostras sólidas diretamente, sem preparações muito complexas e demoradas, que podem levar a problemas analíticos. A determinação de elementos de baixa concentração é um requisito essencial para muitos estudos geoquímicos. Os elementos de interesse variam, dependendo do conjunto de rochas sob investigação, mas frequentemente incluem os elementos mais pesados, bem como Pb, Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta e ETR (Zawisza et al., 2011). Nos últimos anos, alguns métodos analíticos desenvolvidos permitem a análise direta de sólidos, entretanto, cada um deles apresenta pontos fortes e fracos em sua estrutura. Uma das técnicas mais promissoras desenvolvidas é a de amostragem usando laser, à qual é acoplada a técnica de ICP-MS (Jarvis, 1990).

A técnica ICP-MS utilizando o sistema de introdução de amostras por ablação a laser (LA-ICP-MS) é uma poderosa técnica em espectrometria de massas inorgânica com capacidade multielementar para a determinação de elementos traço e ultratraço e que tem sido amplamente aplicada a análises diretas de sólidos (Jiménez et al., 2007; Hetzinger et al., 2011). Os limites de detecção para esse tipo de análise em

amostras sólidas por LA-ICP-MS foram determinados até sub ng g^{-1}, e para solução aquosa por ICP-MS até sub pg L^{-1}. Entre as principais vantagens do uso de LA-ICP-MS, está a oportunidade de se analisar matrizes complexas como materiais geológicos, resíduos ambientais, recobrimentos metálicos e cerâmicos, semicondutores, etc. (Cornell, 1993; Becker e Dietze, 2003). Tem também a vantagem da alta sensitividade, do intervalo linear analítico amplo, da mínima preparação e contaminação do material a ser analisado e da habilidade de análises elementares e isotópicas com resolução espacial (Günther e Mermet, 2000).

Um dos desafios de se trabalhar com ICP-MS é a presença de interferências espectrais e físicas. As interferências espectrais são causadas devido a íons mono e/ou poliatômicos e também aqueles com carga dupla. Já as interferências físicas são devidas aos efeitos de matriz (Thomas, 2002). Variações no design entre diferentes fabricantes podem levar a diferenças em alguns efeitos de interferência.

Pretende-se, neste trabalho, apresentar uma visão dos espectrômetros de massas de alta e baixa resolução, além dos principais amostradores com ablação a laser, disponíveis comercialmente.

2.3.1 ICP-MS: instrumentação

Atualmente, é a técnica mais utilizada para a caracterização de materiais, especialmente de alta pureza, para quaisquer soluções líquidas. Diferentes arranjos experimentais estão disponíveis comercialmente e diversas aplicações de ICP-MS têm sido descritas na literatura.

Uma visão geral da instrumentação do ICP-MS encontrada na literatura é dada na Figura 4.

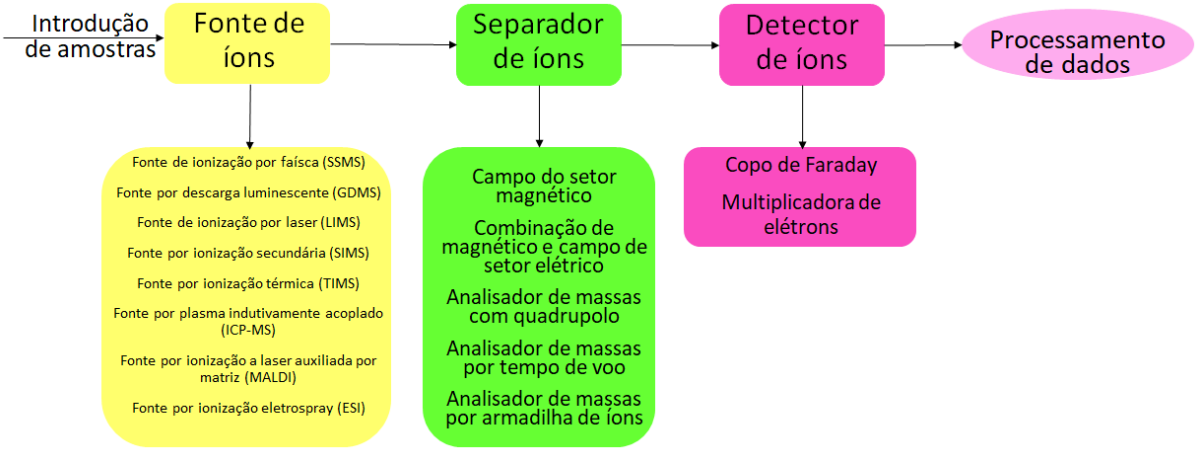

Figura 4: Diagrama básico de espectrômetros de massas (adaptado de Taylor, 2000; Becker and Dietze, 2003; Nelms, 2005).

A vantagem do uso de ICP-MS é o rápido procedimento de calibração e análises de traços e ultratraços de uma multiplicidade de soluções aquosas em curto período de tempo. Além disso, pode ser realizado um acoplamento fácil de cada tipo de ICP-MS com sistemas de introdução de amostras alternativos para sólidos [por exemplo, a ablação por laser (LA) ou evaporação eletrotérmico (ETV)], líquidos [cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), eletroforese capilar (CE)] ou gases [cromatografia em fase gasosa (GC)], como mostra a Figura 5 (Cawley e Flenker, 2008).

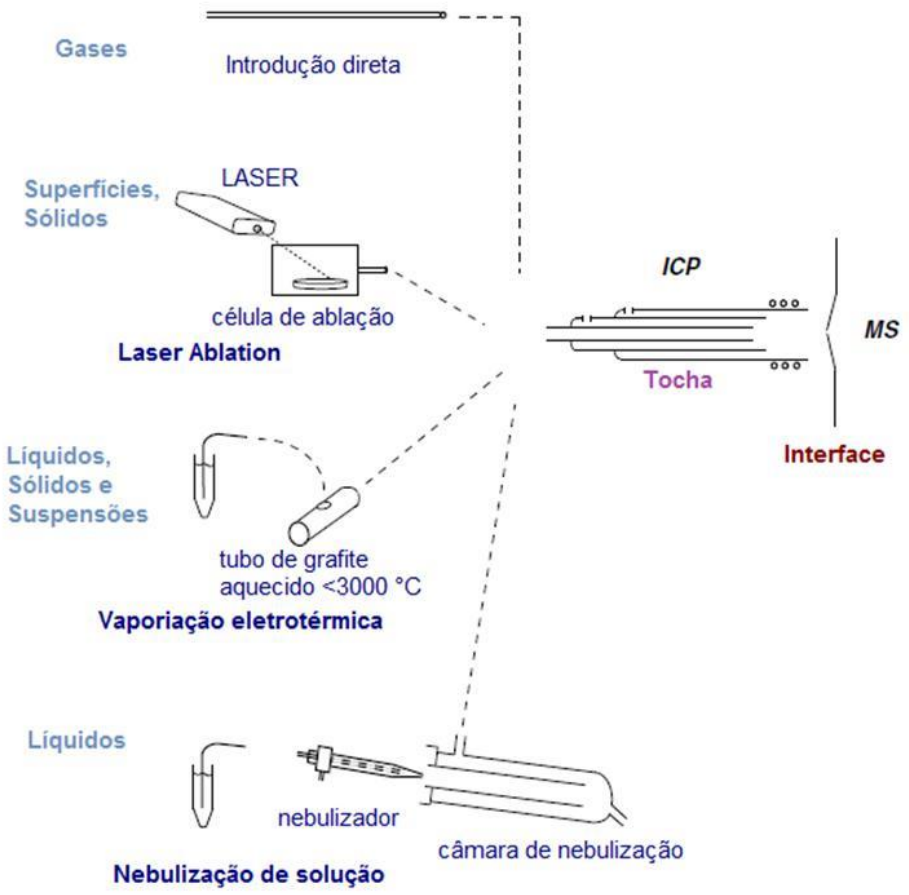

Figura 5: Principais sistemas de introdução de amostras em ICP-MS (adaptado de Ammann, 2007).

Há uma série de diferentes modelos ICP-MS disponíveis hoje no mercado e todos têm componentes muitos semelhantes entre si, tais como nebulizador, câmara de nebulização, tocha, cones de amostragem, câmara de vácuo, ótica iônica, analisador de massas e detector. No entanto, o projeto de engenharia e implementação desses componentes podem variar significativamente de um instrumento para outro. Alguns equipamentos possuem célula de colisão e/ou reação entre a interface e o analisador de massas. A seguir será explicado cada parte dos instrumentos.

2.3.2 Sistema de introdução de amostras

Todos os três estados (sólido, líquido, gás) podem ser introduzidos com sucesso em um ICP. Embora possa utilizar tanto solventes aquosos como não aquosos, a amostra mais comumente analisada está em forma de solução aquosa. Para soluções, o sistema de introdução de amostras é composto por:

a. Bomba peristáltica

Uma bomba peristáltica é de rolos compressores que giram à mesma velocidade e são utilizados para a propulsão de líquidos através da tubulação. O movimento constante e a pressão dos rolos sobre os tubos Tygon transportam a amostra para o nebulizador. O benefício de uma bomba peristáltica é a garantia de um fluxo constante de líquido, independentemente das diferenças de viscosidade entre amostras, padrões e brancos.

b. Nebulizador

Tem a função de converter a amostra líquida em um aerossol, consistindo em partículas que têm diâmetro de 1-5 µm. Depois que a amostra entra no nebulizador, há formação de um aerossol fino pela ação pneumática do fluxo de gás (~1 L min^{-1}), transformando o líquido em minúsculas gotas. Embora o bombeamento da amostra seja a abordagem mais comum para sua introdução, alguns nebulizadores pneumáticos, tais como o de desenho concêntrico, não necessitam de uma bomba, porque dependem do efeito Venturi natural da pressão positiva do gás nebulizador para fazer fluir aas soluções através do canal do nebulizador. No item 2.3.2.1 serão descritos alguns tipos de nebulizadores existentes no mercado.

c. Câmara de nebulização

A câmara de nebulização é usada para remover as gotas maiores do aerossol. Gotas grandes fazem o plasma perder energia e com isso o processo de atomização e ionização ficam comprometidos. Seu objetivo secundário é suavizar os pulsos que ocorrem durante o processo de nebulização, devido principalmente à bomba peristáltica. Serve também para formar uma mistura homogênea entre o aerossol e o argônio. Várias maneiras existem para garantir que apenas as pequenas gotículas passem, mas a mais comum é usar uma câmara de nebulização com restrição, na qual o aerossol emerge do nebulizador e é direcionado para um tubo central que percorre todo o comprimento da câmara. As gotas percorrem o comprimento deste tubo, no qual as grandes gotas (maiores que ~10 µm de diâmetro) caem pela

gravidade, saem através do tubo de drenagem na extremidade da câmara de nebulização e seguem para o descarte via bomba peristáltica. As gotas finas (1-5 μm de diâmetro) passam, então, entre a parede exterior e o tubo central, de onde emergem da câmara de nebulização e são transportadas para o tubo injetor de amostras da tocha. Embora muitos designs diferentes estejam disponíveis, a função principal da câmara de nebulização é permitir que apenas as gotículas menores atinjam o plasma para dessolvatação, evaporação, dissociação, atomização e, finalmente, ionização dos componentes elementares da amostra.

O desempenho do instrumento também pode ser melhorado por resfriamento. Em aplicações aquosas, o resfriamento da câmara de nebulização a 2-3°C remove mais o solvente, tornando os processos no plasma ainda mais eficientes, aumentando a estabilidade e a sensibilidade para a maioria dos elementos. A eliminação do solvente também reduz algumas interferências deles derivadas e reduz a formação de óxidos, novamente simplificando os espectros ainda mais. Em aplicações orgânicas, a câmara de nebulização pode ser resfriada ainda mais, até -15°C, para alterar a pressão de vapor do solvente. A câmara de nebulização é resfriada usando um dispositivo chamado Peltier que, para refrigerar, utiliza a água de recirculação.

A injeção direta de líquidos no plasma extinguiria o plasma ou faria com que os átomos fossem dessolvatados indevidamente, tornando a excitação e a emissão menos eficientes (Manning and Grow, 1997).

A área de introdução da amostra tem sido chamada de *calcanhar de Aquiles* do ICP-MS, porque é considerada o componente com maior susceptibilidade a variações do instrumento, com apenas 1-3% da amostra encontrando seu caminho no plasma, dependendo do tipo de introdução de amostras utilizado.

Além de diferentes tipos de nebulizadores, uma grande variedade de sistemas de introdução de amostras foi desenvolvida para ICP-MS. Uma visão geral de um tipo de sistema de nebulização para a introdução de amostras é mostrada na Figura 6.

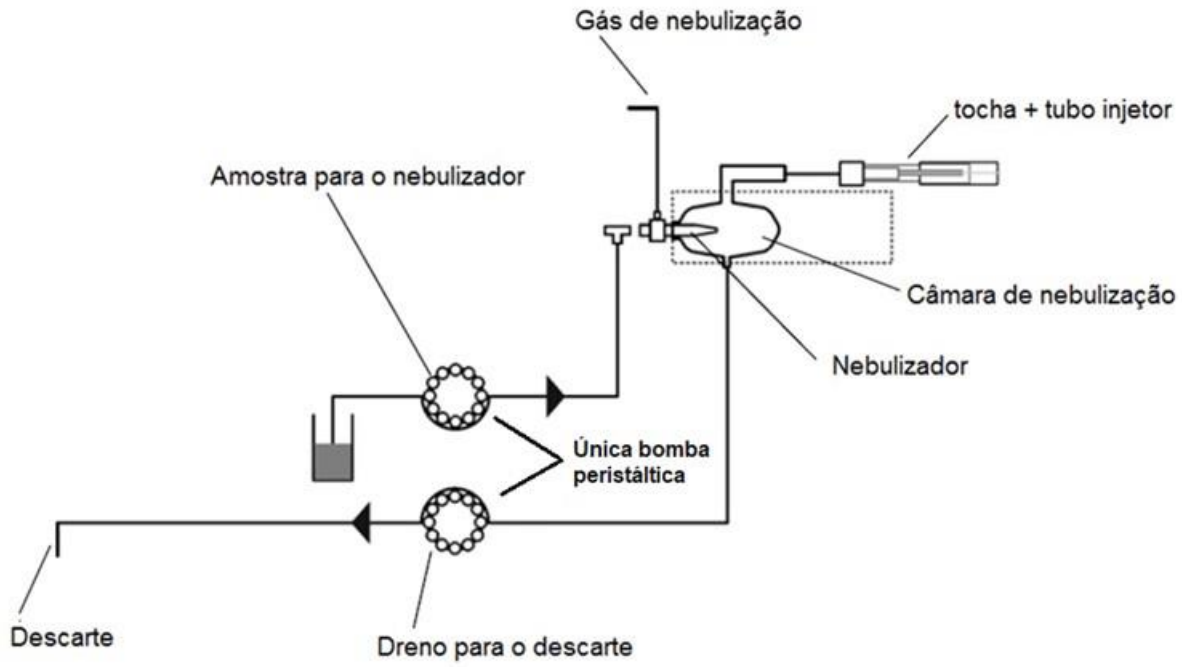

Figura 6: Sistema de introdução de amostras líquidas em ICP-MS (adaptado de Thermo Scientific, 2018)

A nebulização de solução líquida é, de longe, a técnica de introdução de amostra mais econômica e mais utilizada. Muitas amostras sólidas têm de ser digeridas e dissolvidas para se obter uma amostra homogênea. Para o acesso direto aos analitos em sólidos e superfícies, a ablação a laser (LA) é utilizada com resolução espacial na escala micrométrica (~4 µm), ideal para microamostragens em superfícies e análise de perfil em profundidade. Em vários campos, é a técnica preferida e, em alguns casos, a única via disponível. Este é o caso da análise de inclusões em rochas em geologia, anéis de árvores e seções de tecidos biológicos, e para muitas outras amostragens de área de microssuperfície, como nas ciências de materiais e de ciências forenses. Também é a técnica usada para a não destruição de amostras valiosas de objetos antigos e arqueológicos. A vaporização eletrotérmica (ETV) permite a preparação de amostras *in situ* (secagem, decomposição da matriz por aquecimento eletrotérmico) e, portanto, pré-concentração da amostra. Maior eficiência de introdução da amostra é proporcionada por nebulizadores de alta eficiência como os ultrassônicos (USN), LA e ETV. Se possível, são preferidos sistemas de introdução com nenhum ou pouco solvente, tais como aerossóis secos, LA e ETV, uma vez que geram menos íons poliatômicos e menor *background*. LA, ETV e nebulização de solução foram comparados para amostras líquidas, confirmando maior

reprodutibilidade, mas limites de detecção mais baixos para nebulização em solução (Ammann, 2007).

A seguir, serão expostos alguns tipos de nebulizadores disponíveis. A amostragem via LA será discutida no item 2.4.

2.3.2.1 Tipos de Nebulizadores

O *design* mais comum usado para a ICP-MS é o nebulizador pneumático, que utiliza forças mecânicas de um fluxo de gás argônio a uma pressão de ~20 psi para gerar o aerossol de amostra. Os projetos mais populares de nebulizadores pneumáticos incluem concêntrico, *crossflow e microflow*. São feitos geralmente de vidro, mas nebulizadores feitos com outros materiais, tais como vários tipos de polímeros, estão se tornando mais populares para soluções altamente corrosivas, aplicações especializadas e com presença de ácido fluorídrico.

a. Concêntrico

O design concêntrico é mais adequado para soluções de amostras limpas, enquanto o *crossflow* é geralmente mais tolerante a soluções de amostras contendo níveis mais altos de sólidos ou partículas.

No nebulizador concêntrico, a solução é introduzida através de um tubo capilar para uma região de baixa pressão criada por um gás que flui para além da extremidade do capilar. A baixa pressão e o gás de alta velocidade combinam-se, o que promove rompimento de forças intramoleculares, transformando a solução em um aerossol de pequenas partículas que se forma na extremidade aberta da ponta do nebulizador. A Figura 7 ilustra o desenho do nebulizador concêntrico.

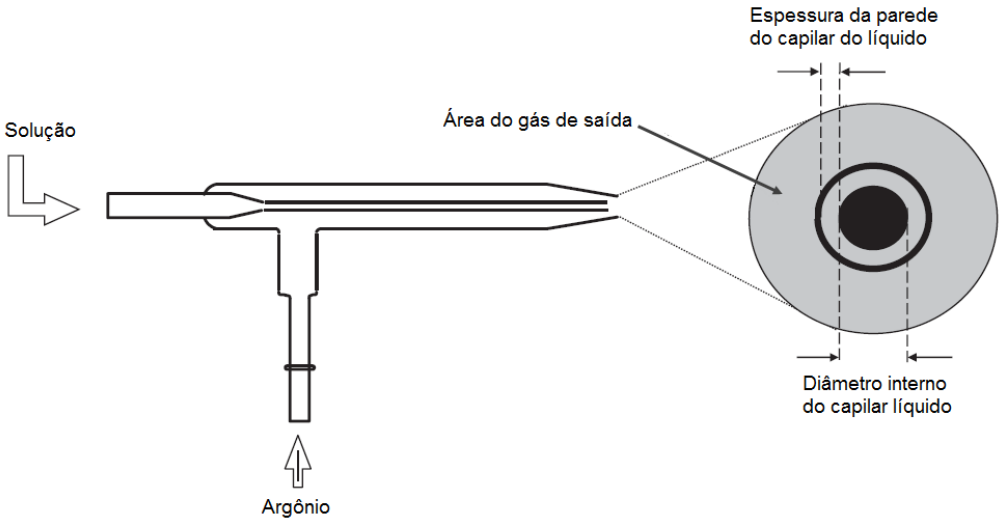

Figura 7: Nebulizador concêntrico (adaptado de Todolí and Mermet, 2006).

Os nebulizadores pneumáticos concêntricos podem proporcionar excelente sensibilidade e estabilidade, particularmente com soluções limpas. Contudo, os pequenos orifícios podem ser afetados por problemas de bloqueio, especialmente se forem aspiradas muitas amostras de matriz contendo altos teores de sólidos dissolvidos (>4%).

b. *Crossflow* (fluxo cruzado)

Para amostras que contêm uma matriz com altos teores de sólidos dissolvidos ou pequenas quantidades de matéria não dissolvida, o design *crossflow* é provavelmente a melhor opção. Com este design, o argônio é dirigido perpendicularmente à ponta de um tubo capilar, em contraste com o desenho concêntrico, em que o fluxo de gás é paralelo ao capilar. O contato entre o gás de alta velocidade e a solução faz com que o líquido se quebre num aerossol. Os nebulizadores de fluxo cruzado geralmente não são tão eficientes quanto os nebulizadores concêntricos na formação de gotículas muito pequenas, necessárias para análises em ICP-MS. No entanto, o maior diâmetro do capilar da amostra e a maior distância entre os capilares do gás e da solução reduzem os problemas com entupimento. A taxa de aspiração para esse tipo de nebulizador pode variar de 0,1 a 1 mL min^{-1}. A Figura 8**Figura** ilustra uma seção transversal de um nebulizador de fluxo cruzado (Todolí e Mermet, 2006).

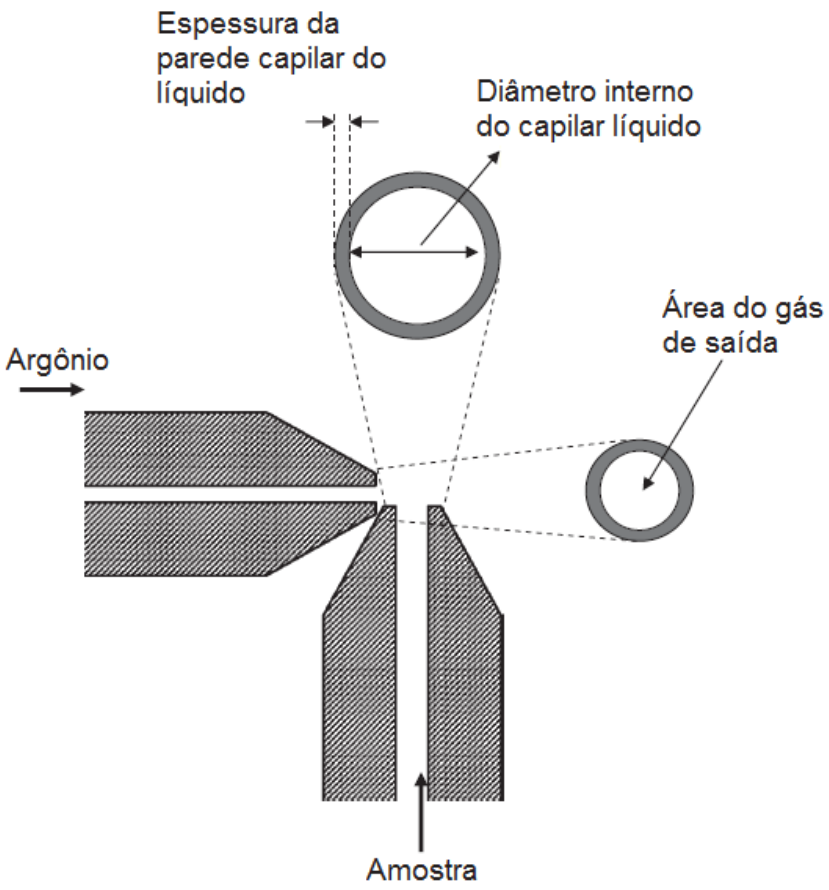

Figura 8: Nebulizador *crossflow* (adaptado de Todolí and Mermet, 2006).

c. *Microflow*

Uma nova geração de nebulizadores está sendo desenvolvida para a ICP-MS chamada de nebulizadores de microfluxo, que são projetados para operar em fluxos de amostra muito menores. Embora os nebulizadores convencionais tenham uma taxa de aspiração de amostra de cerca de 1 mL min^{-1}, os nebulizadores de microfluxo funcionam tipicamente entre 0,02 a 0,4 mL min^{-1}. Eles são baseados no princípio concêntrico, mas geralmente operam a uma pressão de gás mais alta para acomodar as menores taxas de fluxo da amostra. Estes nebulizadores e seus componentes são tipicamente construídos a partir de polímeros tais como politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcoxi (PFA) ou fluoreto de polivinilideno (PVDF). Um típico nebulizador de *microflow* feito de PFA é mostrado na Figura 9**Figura** .

Figura 9: Nebulizador *microflow* (Scientific, 2016).

d. Ultrassônico

Nesse tipo de nebulizador, uma bomba peristáltica introduz uma amostra líquida através de um transdutor piezelétrico oscilante. As oscilações dispersam a amostra num aerossol fino, que é empurrado para fora de uma câmara de nebulização por um fluxo de gás de argônio proveniente do ICP-MS. O aerossol passa através de um tubo aquecido e de um condensador resfriado eletrotermicamente. Uma bomba de drenagem integrada remove o solvente da amostra condensada e qualquer excesso de líquido da amostra da câmara de nebulização. Depois de passar através do condensador, as partículas de aerossol secas são varridas pelo gás nebulizador para o ICP-MS.

Os nebulizadores ultrassônicos apresentam elevada eficiência na formação de aerossóis e podem produzi-los com tamanho de gotículas menor e mais uniforme, promovendo o aumento da sensibilidade à qual está associado. A geração de um aerossol primário com um tamanho médio de gotícula muito pequeno (idealmente ≤5 µm) aumenta a eficiência de nebulização e essa eficiência é quase uma ordem de magnitude maior do que os nebulizadores pneumáticos, já que gotas finas de aerossol devem passar para o plasma com alta eficiência, gerando menor formação de óxidos devido a uma etapa de dessolvatação. Isso resulta em atomização mais eficiente, maior sensibilidade e efeitos de matriz reduzidos (Matusiewicz e Ślachciński, 2017; Muñoz et al., 2018) (Figura 10).

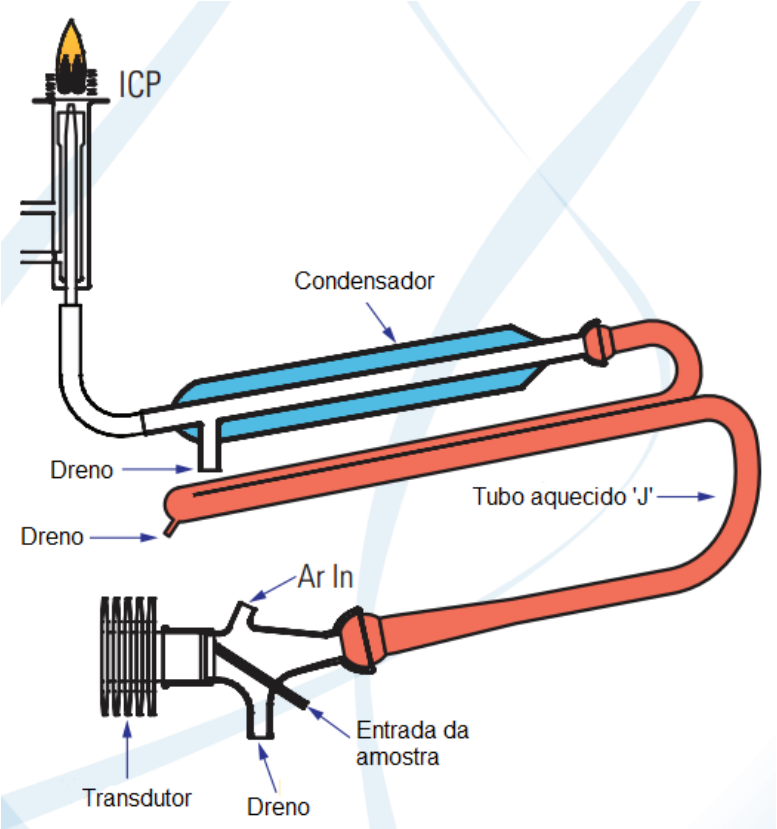

Figura 10: Nebulizador ultrassônico (adaptado de (Cetac, 2016).

2.3.3 Fonte de íons

O ICP (plasma indutivamente acoplado) é a fonte de íons de alta temperatura na qual um plasma é utilizado como fonte de ionização e é derivado e mantido por um campo eletromagnético. Um plasma é um gás eletricamente neutro, altamente ionizado, que consiste de íons, elétrons e átomos. A maioria dos plasmas analíticos operam com argônio puro. Os detalhes da fonte de plasma são dados na Figura 11.

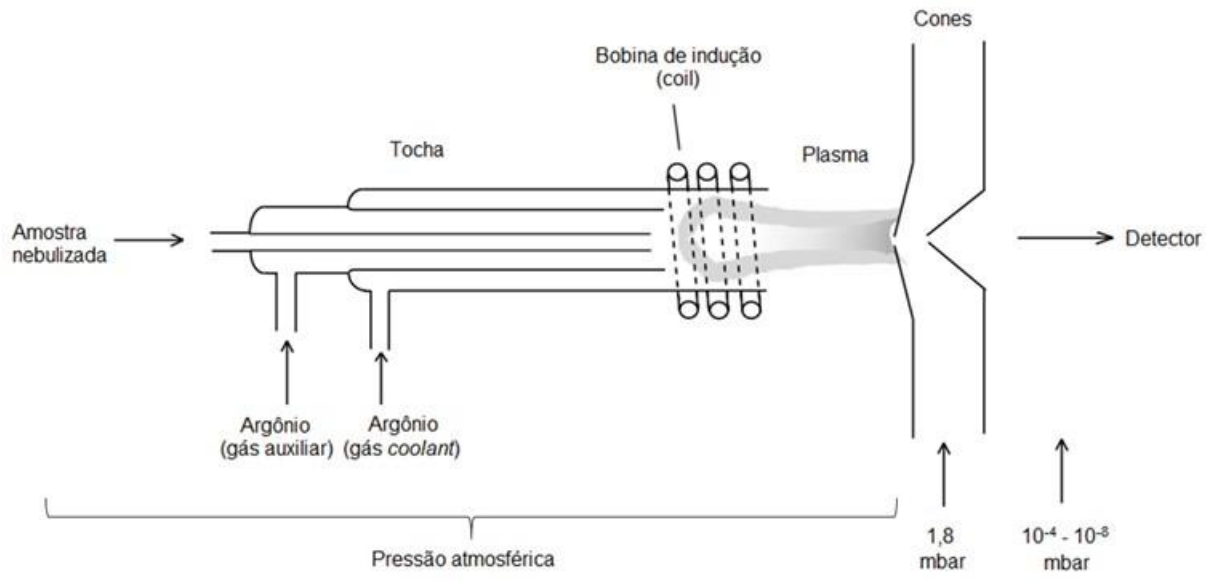

Figura 11: Fonte de íons e interface em ICP-MS. O plasma está à pressão atmosférica (adaptado de (Ammann, 2007).

Um fluxo tangencial (helicoidal) de gás argônio é direcionado entre o tubo externo e médio de uma tocha de quartzo (Figura 11). Uma bobina de indução (*coil*) de cobre, com ou sem revestimento de prata, envolve a extremidade superior da tocha e está conectada a uma fonte geradora de radiofrequência (RF). Para a formação do plasma de argônio, uma potência 1-2 kW é aplicada pela geradora de RF na bobina de indução e, com isso, uma corrente alternada oscila dentro da bobina a uma taxa correspondente à frequência do gerador. Na maioria dos geradores ICP, esta frequência é de 27 MHz (alguns poucos de 40 MHz). Esta oscilação de RF da corrente na bobina faz com que um campo eletromagnético intenso seja criado na área no topo da tocha. Com o gás de argônio que flui através da tocha, uma faísca de alta tensão é aplicada ao gás, fazendo com que alguns elétrons sejam removidos de seus átomos de argônio. Esses elétrons, que são apanhados e acelerados no campo magnético, então colidem com outros átomos de argônio, eliminando ainda mais elétrons. Esta ionização induzida por colisão do argônio continua em uma reação em cadeia, ionizando parte do gás, resultando na formação do plasma. A descarga do ICP é então mantida dentro da tocha e da bobina de indução, à medida que a energia de RF é continuamente transferida para ela através do processo de acoplamento indutivo. A quantidade de energia necessária para gerar íons de argônio neste processo é da ordem de 15,8 eV (primeiro potencial de ionização), energia suficiente para ionizar a maioria dos elementos da Tabela periódica. O aerossol da amostra é, então,

introduzido no plasma através de um terceiro tubo chamado injetor de amostra (Beauchemin et al., 2000; Robert Thomas, 2013).

Embora existam inúmeros modelos de tochas disponíveis, as tochas padrão utilizadas em instrumentos comerciais são geralmente do tipo Fassel e consistem em três tubos de quartzo concêntricos (Figura 12): um tubo externo para o gás de plasma (externo), um tubo intermediário para o gás auxiliar e um tubo central (chamado de tubo injetor ou tubo central) para a introdução da amostra (que também pode ser o gás nebulizador quando um nebulizador é usado para a introdução de soluções).

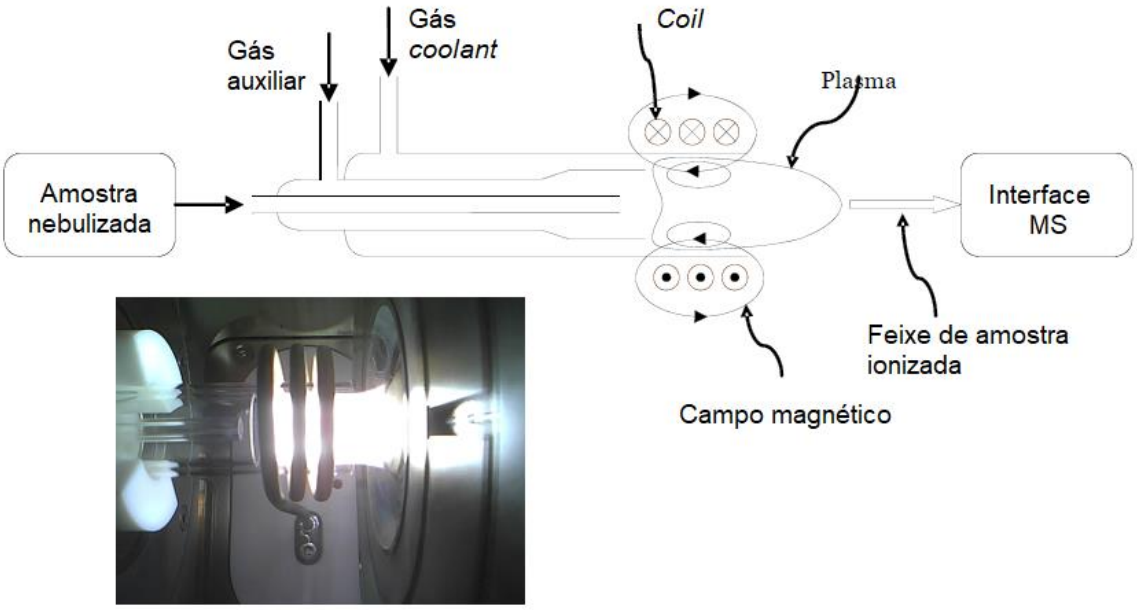

Figura 12: Tocha para formação do plasma (adaptado de ThermoScientific e Asogan, 2011).

Argônio é comumente usado como o gás operacional para os três fluxos de gás, cada um dos quais tem uma função diferente. O gás externo, que tem o maior fluxo, é utilizado para manter o plasma (juntamente com fonte de alimentação RF) e estabilizá-lo, bem como isolante térmico. O gás auxiliar posiciona o plasma dentro da tocha e também evita que ele sobreaqueça o rebordo do tubo interior. Finalmente, o gás da amostra é utilizado para transportá-la e introduzi-la no centro do plasma.

Plasmas são caracterizados por sua temperatura, bem como suas densidades de elétrons e íons. Os plasmas analíticos variam tipicamente na temperatura de 5000 a 10000 K (Figura 13) e nessas temperaturas nenhum material pode suportar. Assim, é o atomizador e ionizador elementar mais versátil disponível.

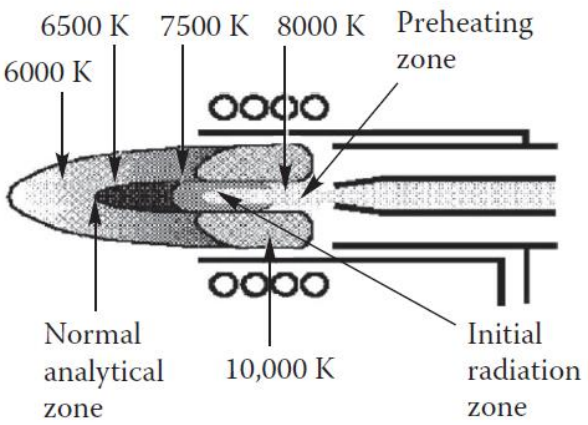

Figura 13: Diferentes zonas de temperatura no plasma (Thomas, 2001).

No plasma de argônio, todas as ligações são quebradas independentemente do tipo de ligação química. Assim, os dados adquiridos a partir do plasma como fonte de íons correspondem ao teor total de um elemento na amostra. A resposta elementar é independente das diferentes espécies que contêm o mesmo elemento, permitindo a quantificação de espécies simples e precisas, não específica, baseada em padrões multielementares certificados comercialmente e materiais de referência certificados (CRMs).

O ICP é muito menos vulnerável às cargas de sal e solvente introduzidas por uma amostra e tolera, por exemplo, concentrações de sal de 100 mmol L^{-1}. Contudo, existem restrições de tolerância ao sal e ao solvente, uma vez que estas podem induzir a obstrução do cone e, finalmente, contaminar o instrumento. No entanto, se os sais injetados contêm elementos voláteis que se decompõem no plasma em componentes gasosos, centenas de milimols por litro são tolerados e não ocorre contaminação do instrumento.

Uma vez que o aerossol úmido penetra no plasma, ocorrem vários processos sequencialmente em alguns milissegundos (Figura 14): (1) dessolvatação com que o solvente é evaporado em cada gota, resultando num sal anidro; (2) vaporização que envolve a transformação física das partículas de sal do sólido para a fase gasosa; (3) atomização das moléculas gasosas em átomos livres; e (4) ionização destes átomos. A excitação de átomos e íons, na qual átomos e íons individuais passam por transições espectroscópicas, também ocorre, resultando em emissões atômicas e iônicas que podem chegar ao detector e devem, de alguma forma, ser evitadas. Caso contrário, elevará o ruído e diminuirá a relação sinal/ruído das análises.

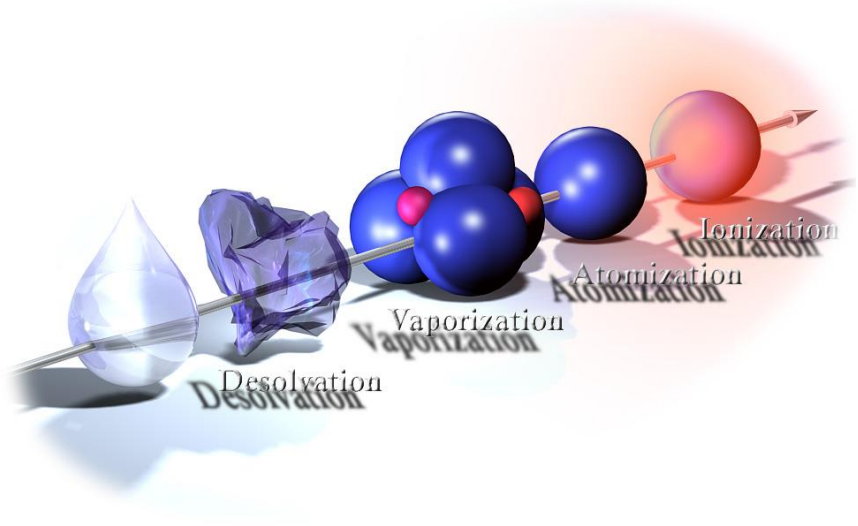

Figura 14: Processos que ocorrem no plasma (ThermoSicientific).

A maioria dos elementos da Tabela periódica ioniza cerca de 90% de sua população nas elevadas temperaturas no plasma (Houk, 1986; Montaser, 1998b). As exceções são os elementos que possuem a primeira energia de ionização próxima ou maior do que 15,76 eV (Tabela 3), que é a energia da primeira ionização do argônio (Dean, 1998).

Tabela 3: Potenciais de ionização (eV) dos principais elementos da Tabela periódica (William M Haynes, 2016).

Número Atômico	Elemento	I	II
2	He	24,58	54,42
3	Li	5,39	75,64
4	Be	9,32	18,21
5	B	8,30	25,15
6	C	11,26	24,39
7	N	14,53	29,60
8	O	13,62	35,11
9	F	17,42	34,97
10	Ne	21,57	40,96
11	Na	5,14	47,28
12	Mg	7,65	15,04
13	Al	5,99	18,83
14	Si	8,15	16,34
15	P	10,49	19,72
16	S	10,36	23,33
17	Cl	12,97	23,81
18	Ar	15,76	27,63
19	K	4,34	31,62
20	Ca	6,11	11,87
21	Sc	6,54	12,80
22	Ti	6,82	13,58
23	V	6,74	14,65
24	Cr	6,77	16,50
25	Mn	7,43	15,64
26	Fe	7,87	16,18
27	Co	7,86	17,06
28	Ni	7,64	18,17
29	Cu	7,72	20,29
30	Zn	9,39	17,96
31	Ga	6,00	20,51
32	Ge	7,90	15,93
33	As	9,81	18,63
34	Sc	9,75	21,19
35	Br	11,81	21,76
36	Kr	14,00	24,36
37	Rb	4,18	27,28
38	Sr	5,69	11,03
39	Y	6,38	12,24
40	Zr	6,84	13,13
41	Nb	6,88	14,32
42	Mo	7,10	16,15
44	Ru	7,37	16,76
45	Rh	7,46	18,07
46	Pd	8,34	19,43
47	Ag	7,58	21,48
48	Cd	9,00	16,90
49	In	5,78	18,87
50	Sn	7,35	14,63
51	Sb	8,64	16,53
52	Te	9,01	18,60
53	I	10,45	19,13
54	Xe	12,13	21,20
55	Cs	3,90	23,15
56	Ba	5,21	10,00
57	La	5,58	11,06
58	Ce	5,47	10,85
59	Pr	5,42	10,55
60	Nd	5,49	10,73
62	Sm	5,63	11,07
63	Eu	5,67	11,24
64	Gd	6,14	12,09
65	Tb	5,85	11,52
66	Dy	5,93	11,67
67	Ho	6,02	11,80
68	Er	6,10	11,93
69	Tm	6,18	12,05
70	Yb	6,25	12,17
71	Lu	5,43	13,89
72	Hf	7,05	14,92
73	Ta	7,89	
74	W	7,98	
75	Re	7,88	
76	Os	8,71	
77	Ir	9,12	
78	Pt	9,02	18,56
79	Au	9,22	20,52
80	Hg	10,44	18,76
81	Tl	6,10	20,43
82	Pb	7,42	15,03
83	Bi	7,29	16,69
88	Ra	5,28	10,15
89	Ac	6,94	12,13
90	Th	6,08	11,50
91	Pa	5,89	
92	U	6,20	

I: primeiro potencial de ionização; II: segundo potencial de ionização.

Uma vez que o primeiro potencial de ionização do argônio é maior do que a maioria dos potenciais de ionização dos demais elementos, mas menor que o segundo potencial de ionização da maioria deles, os íons formados no plasma de argônio são, em geral, carregados com uma única carga positiva. A porcentagem de íons com uma e duas cargas pode ser estimada a partir da equação de Saha, que relaciona as densidades de átomos ionizados (íons) e átomos neutros com a energia de ionização aplicada aos átomos gasosos em uma dada temperatura. Tais valores são mostrados entre parênteses na Figura 15 para os elementos com as energias de ionização mais baixas e para os quais valores necessários para os cálculos estão disponíveis. O nível mais elevado de formação de íons com carga dupla esperada para qualquer elemento é apenas aproximadamente 10% da densidade total de íons de analito. Estes níveis de M^{2+} são esperados apenas para Ba e vários elementos terras raras. A maioria dos elementos tem uma segunda energia de ionização comparável ou maior que a de Ar, de modo que os íons duplamente carregados devem ser desprezíveis. Íons de carga mais elevada exigem ainda mais energia e também são insignificantes. O interior do plasma consiste majoritariamente em argônio (~99,9%). Nas regiões mais frias do plasma, os íons provenientes da amostra eventualmente podem se recombinar com o Ar, formando espécies moleculares.

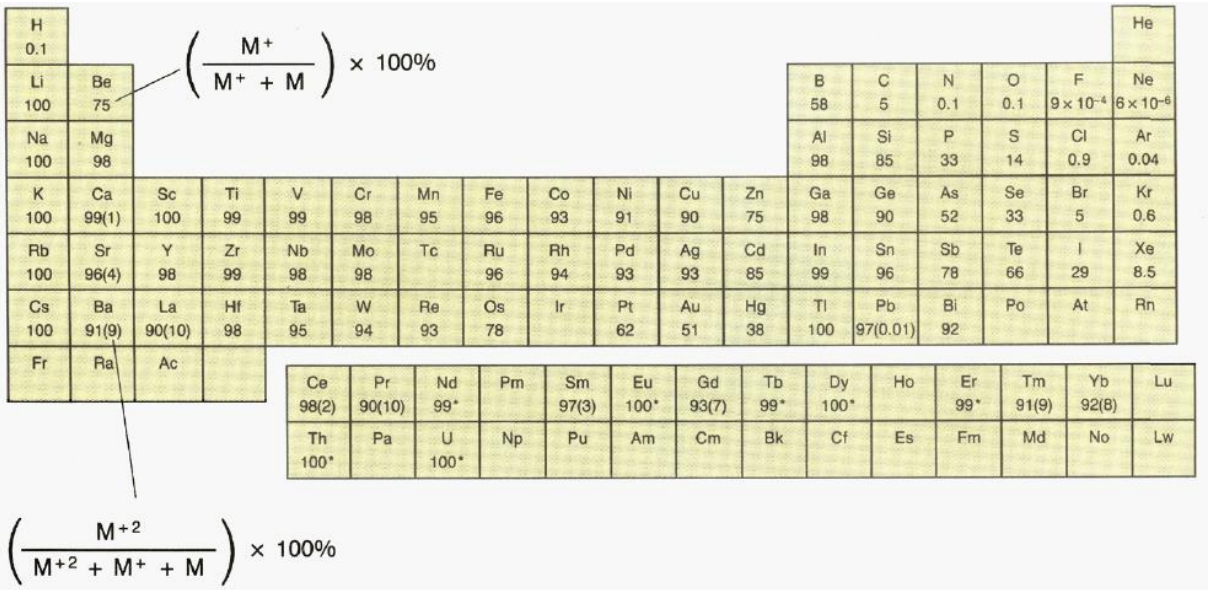

Figura 15: Valores calculados para o grau de ionização para M^+ em $T_{íon}$ = 7500 K, n_e = 1.1015 cm^{-3}. Valores em parênteses representam as percentagens de M^{2+} formados. Elementos marcados por asteriscos com M^{2+} significantes, mas sem valores completos disponíveis (adaptado de Houk, 1986).

2.3.4 Interface e focalização iônica

A região de interface é provavelmente a área mais crítica de todo o sistema de espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Certamente deu aos primeiros pioneiros da técnica o maior número de problemas a superar. Apesar de todos os benefícios da técnica, o processo de tomar uma amostra líquida, gerando um aerossol que é adequado para ionização no plasma e, em seguida, amostrar um número representativo de íons do analito, transportando-os através da interface, focalizando-os através das lentes iônicas para o espectrômetro de massas, finalmente terminando com a detecção e conversão para um sinal eletrônico não é tarefa trivial. Cada parte do percurso tem seus próprios problemas únicos para superar, mas provavelmente o mais desafiador é o transporte dos íons do plasma para o espectrômetro de massas (Date e Gray, 1981).

O papel da interface de amostragem é extrair íons do analito do ICP, tão eficientemente quanto possível, e transportá-los ao espectrômetro de massas do instrumento em que a análise e a separação de massas ocorrem. Fundamentalmente isto envolve o transporte dos íons do analito do ambiente de alta temperatura (~ 7500 K) e com pressão atmosférica de ~1000 mbar do ICP para o espectrômetro que funciona à temperatura ambiente (~ 300 K) e a pressões reduzidas (10^{-5}-10^{-8} mbar). Sob tais condições ocorrem a separação de massas e a detecção dos íons dos analitos selecionados. Por isso, a interface tem um papel fundamental na formação de íons moleculares (MO^+, MCl^+, etc). É necessária uma enorme alteração de pressão (redução de um fator de 10^8-10^{11}), e a maior parte tem de ser realizada numa distância muito curta (<10 cm) utilizando bombas de vácuo relativamente pequenas, se o instrumento inteiro for mantido compacto.

Todos os instrumentos modernos de ICP-MS (setor magnético, tempo de voo e quadrupolo) empregam uma interface de amostragem amplamente similar, na qual há uma série de componentes comuns. O *layout* básico é mostrado na Figura 16. Tornou-se uma característica padrão do ICP-MS a tocha do ICP estar sempre montada horizontalmente, embora não existam razões físicas especiais pelas quais orientações alternativas não possam ser adotadas com a mesma eficácia. O plasma é centrado numa abertura, tipicamente de ~1 mm de diâmetro, formada na ponta de um cone metálico, geralmente fabricado de níquel ou platina. As propriedades físicas importantes do material do cone são: ponto de fusão, condutividade térmica,

resistência ao choque térmico e resistência química (principalmente a oxidação e, em menor grau, ataque ácido).

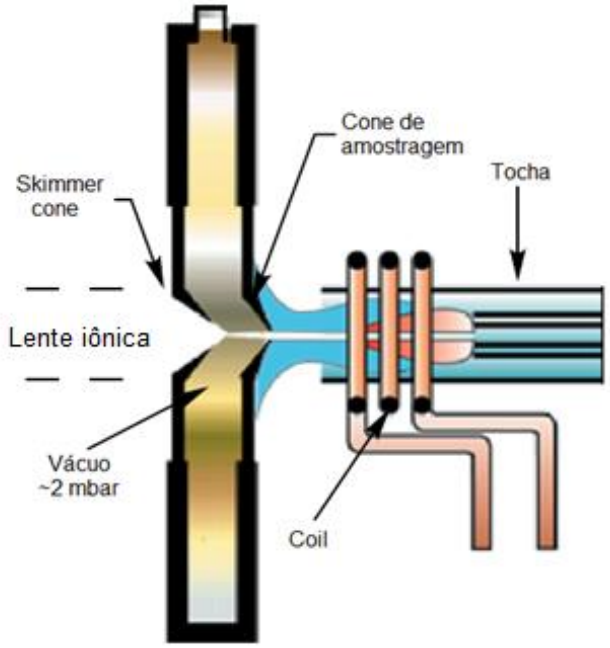

Figura 16: Vista detalhada da região de interface. Adaptado de (Thomas, 2001b)

O primeiro cone é normalmente chamado de cone de amostragem. A fim de evitar a fusão deste cone no ICP, ele é montado numa placa resfriada à água. Atrás do cone de amostragem está a câmara de expansão que é bombeada por uma bomba rotativa de um ou dois estágios com uma capacidade de bombeamento, normalmente, na faixa de 18-30 m^3 h^{-1}, produzindo uma pressão de operação na faixa de 1-5 mbar. Como resultado da região de pressão reduzida por trás do cone de amostra, uma porção significativa do plasma é extraída através da abertura do cone de amostragem para dentro da câmara de expansão. Nesse estágio, a maioria dos átomos de argônio é removida pela bomba de vácuo. A nuvem de átomos de gás, moléculas, íons e elétrons que entram na câmara de expansão aumenta rapidamente em velocidade e expande-se para fora sob a influência da pressão reduzida nesta região, resultando na formação de um jato livre. A velocidade de fluxo do gás em expansão excede a velocidade local do som, resultando em expansão supersônica. O plasma nesse ponto expande-se significativamente, pois passa de ~2 mbar para 10^{-4} mbar, provocando assim uma queda abrupta da temperatura.

Atrás do cone de amostragem há um segundo cone com um orifício menor na ponta (0,4-0,7 mm), chamado de *skimmer cone* (Figura 17). A forma do *skimmer* e a

condição de sua ponta têm um grande efeito na transmissão dos íons, na resposta em massa, nos fundos moleculares, nos efeitos da matriz e até na geometria das lentes iônicas subsequentes, com isso, afeta profundamente a sensibilidade do ICP-MS. Os *skimmers* podem ser fabricados a partir da mesma gama de materiais do cone de amostra. Os íons emergem então do cone *skimmer*, onde são dirigidos através das lentes iônicas e, finalmente, são guiados para o dispositivo de separação de massas.

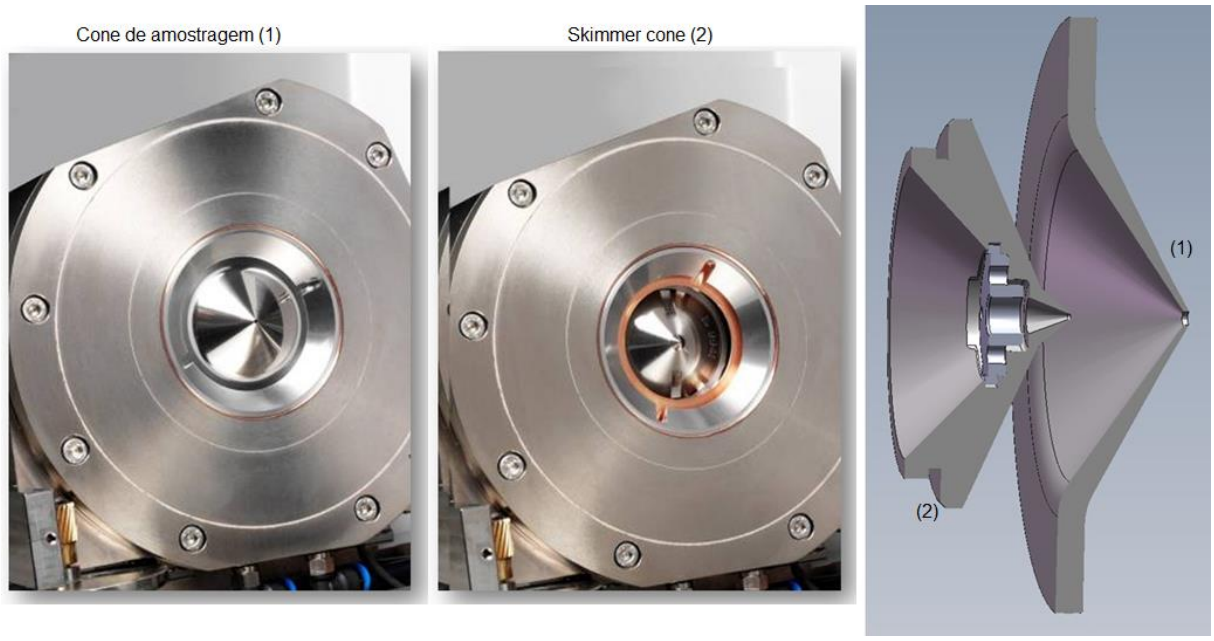

Figura 17: Cones de amostragem e *skimmer* do iCAP RQ, Thermo Scientific (Bremen, Alemanha).

As lentes iônicas, também chamadas de ótica iônica, são posicionadas entre o cone *skimmer* e o dispositivo de separação de massa. Elas consistem tipicamente em um ou mais componentes de lente controlados eletrostaticamente e mantidos a um vácuo de aproximadamente 10^{-4} mbar por uma bomba turbomolecular. Não se trata de uma ótica tradicional como a que associamos ao ICP OES ou à absorção atômica, mas é constituída por uma série de placas metálicas ou lentes iônicas que têm uma tensão sobre elas. Qualquer que seja o design, a função do sistema ótico iônico é extrair íons positivos do plasma à pressão atmosférica através dos cones de interface e orientá-los para o analisador de massas, que está sob alto vácuo. As espécies não iônicas, tais como partículas, espécies neutras e fótons, são desviadas ou eliminadas através de diferentes tipos de artefatos, como anteparo de fótons (*photon stop*), caminhos óticos perpendiculares à extração ou posicionamento do analisador de massas fora do eixo do feixe de íons. Isso evita que passem pelo sistema de lente

iônica e, dessa forma, não atinjam o detector e sejam contabilizados como massa (Montaser, 1998b).

2.3.5 Dispositivo de separação de massa

O dispositivo de separação de massas também é chamado de analisador de massas ou filtro de massa. É a região do ICP-MS que separa os íons de acordo com sua relação massa/carga (m/z). Este processo de seleção é conseguido de várias maneiras diferentes, dependendo do dispositivo de separação de massas, mas todos eles têm um objetivo comum: separar os íons de interesse de todos os outros íons não analíticos, da matriz, do solvente e de argônio.

Nos primeiros dez anos do desenvolvimento do ICP-MS, utilizou-se principalmente a tecnologia de separação de massas quadrupolar tradicional para separar os íons de interesse. Esta funcionou excepcionalmente bem para a maioria das aplicações, mas provou ter limitações na determinação de elementos difíceis ou em lidar com matrizes de amostras mais complexas. Isto levou ao desenvolvimento de dispositivos de separação de massas alternativos que pudessem ser utilizados para aplicações mais desafiadoras, o que impulsionou as capacidades do ICP-MS. Existem basicamente três tipos de analisadores de massas comercialmente disponíveis: separadores de massas do tipo quadrupolo, setor magnético e tempo de voo. Os equipamentos com analisador de massas do tipo quadrupolo possuem um dispositivo entre o analisador de massas e a interface chamado de célula de colisão e reação. Esse dispositivo funciona como um pré-filtro para eliminar e/ou minimizar interferências isobáricas antes dos íons serem transportados para o analisador de massas.

2.3.5.1 Analisador de Massas do Tipo Quadrupolo

Desenvolvido no início dos anos 1980, os sistemas baseados em quadrupolos representam aproximadamente 90% de todos os espectrômetros de massas ICP usados hoje. Esse projeto foi o primeiro a ser comercializado. Como resultado, a tecnologia de ICP-MS de quadrupolo (Q-ICP-MS) de hoje é considerada uma técnica muito madura e rotineira (Raut et al., 2005). Um quadrupolo consiste em quatro hastes metálicas cilíndricas ou hiperbólicas do mesmo comprimento e diâmetro e está

localizado em geral na parte intermediária do espectrômetro, que é mantida sob vácuo, a pressões de 10^{-4}-10^{-8} mbar, por uma bomba turbomolecular. Eles são tipicamente feitos de aço inoxidável ou molibdênio, e às vezes têm um revestimento cerâmico para resistência à corrosão. Os quadrupolos utilizados em ICP-MS têm tipicamente 15-20 cm de comprimento e cerca de 1 cm de diâmetro e operam a uma frequência de 2-3 MHz.

A capacidade de separar diferentes massas com um quadrupolo é determinada por uma combinação de fatores, incluindo a forma, o diâmetro e o comprimento das hastes do quadrupolo, a frequência, o vácuo, as tensões RF-DC aplicadas e o movimento e a energia cinética dos íons que entram e saem do quadrupolo. Todos estes fatores terão um impacto direto sobre a estabilidade dos íons à medida que se deslocam pelas hastes. Nessa ação está a capacidade do quadrupolo de separar íons de diferentes relações massa-carga.

Ao aplicar um campo de corrente contínua (DC) num par de hastes e um campo de radiofrequência (RF) no par oposto, os íons de uma massa selecionada podem a passar através das hastes para o detector (Figura 18), enquanto os outros são ejetados do quadrupolo, sendo então coletados pela bomba turbomolecular. Com isso, as intensidades dos potenciais aplicados em cada polo são ajustadas, de modo a permitir que um dado íon, que apresente uma relação massa-carga *m/z*, seja acelerado na direção z em uma trajetória estável e ultrapasse a região do quadrupolo. Qualquer outro íon de relação massa-carga diferente da ajustada tem uma trajetória, na direção z, instável e colide contra um dos polos ou é expulso para fora da região de ação dos campos. Este processo é, então, repetido para outro analito a uma proporção *m/z* completamente diferente até que todos os analitos numa análise de múltiplos elementos tenham sido medidos (Monteiro, 2000).

Com o ICP-MS quadrupolar, há possibilidade de fazer leituras no intervalo de massas dos elementos entre 4-290 unidades de massa atômica (uma) com tempo de 100 µs em cada massa. Devido a essa conFiguração do analisador de massas quadrupolo, tem-se resolução das relações massa/carga de 0,3 a 1,0 uma, o que o caracteriza como um analisador de baixa resolução.

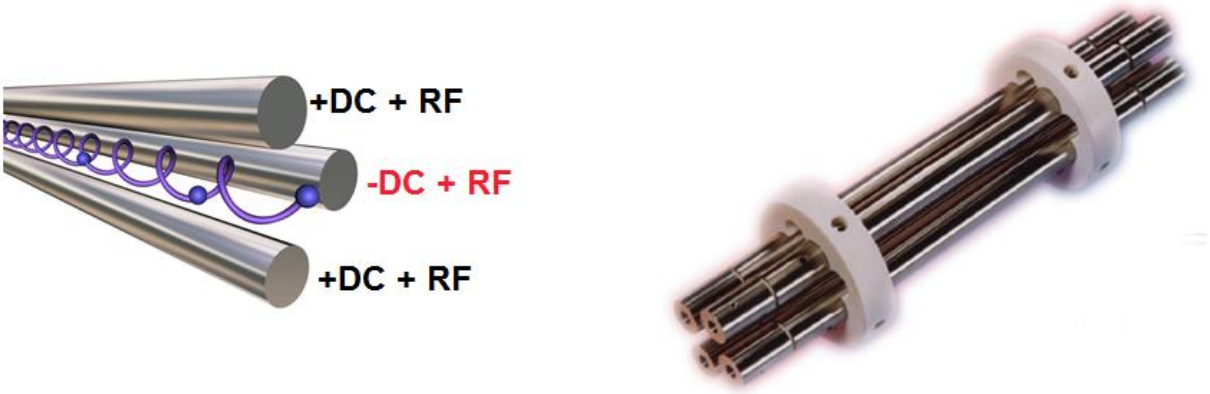

Figura 18: Representação esquemática da trajetória de um íon em um quadrupolo (esquerda). À direita, a foto de um quadrupolo utilizado em ICP-MS. Adaptado de ThermoScientific.

Devido às interferências poliatômicas causadas e a menor resolução de um analisador do tipo quadrupolo, os equipamentos comerciais hoje são equipamentos com célula de colisão e/ou reação. Esse tipo de tecnologia é descrito no item a seguir.

2.3.5.2 Célula de Colisão e/ou Reação

A capacidade de detecção de ICP-MS quadrupolares tradicionais para alguns elementos críticos é severamente comprometida pela formação de interferências espectrais poliatômicas geradas por argônio, solvente ou espécies iônicas provenientes das amostras. Para esse tipo de equipamento, foi desenvolvida uma tecnologia chamada de célula de colisão e/ou reação, que elimina ou minimiza a formação de muitas destas espécies prejudiciais antes de entrarem no analisador de massas.

A própria célula de colisão e/ou reação é um tipo de lente iônica localizada entre os cones de interface do instrumento e o espectrômetro de massas quadrupolar. Quando operado em modo de célula de colisão, um fluxo de gás é passado para dentro da célula. Íons que vêm através dos cones de interface do plasma interagem com o gás, e uma gama de processos então ocorre dependendo de qual gás é passado para a célula. A escolha do gás reagente a ser usado na célula de colisão/reação é influenciada pela reatividade desse gás em relação tanto ao íon de interferência como ao íon do analito.

Um gás de colisão/reação (hélio, hidrogênio, amônia ou oxigênio, dependendo do fabricante do equipamento) é então introduzido através de uma na célula contendo

um multipolo (quadrupolo, hexapolo, octapolo ou flatapolo), normalmente operado com apenas radiofrequência (RF). Apenas um campo RF não separa as massas como um analisador de massas quadrupolar tradicional faz, mas, em vez disso, tem o efeito de focalizar os íons, que então colidem e reagem com moléculas do gás de colisão/reação. Graças a vários mecanismos de colisão e reação de moléculas de íons diferentes, íons de interferência poliatômicos tais como $^{40}Ar^{+}$, $^{40}Ar^{16}O^{+}$ e $^{38}ArH^{+}$ serão convertidos em espécies não interferentes.

Os principais processos que ocorrem na operação de células de colisão (reação química simples, transferência de carga e retardamento de colisão) são mostrados na Figura 19, usando H_2 (na prática, misturado com He por razões de segurança) e He como exemplo.

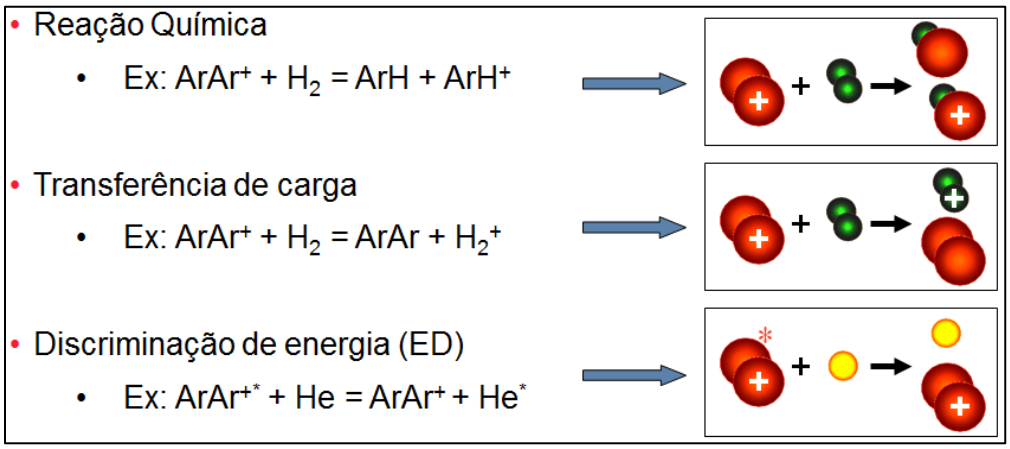

Figura 19: Processos que ocorrem dentro da célula (Thermo Scientific).

Utilizando uma mistura de H_2 em He, a Figura 17 mostra que a interferência $ArAr^{+}$ reage com H_2 para gerar o íon ArH^{+}, mais leve, juntamente com uma espécie ArH neutra, e sofre troca de carga com H_2, removendo assim a interferência $ArAr^{+}$ em Se.

Usar He puro permite que os analitos e as interferências poliatômicas colidam com os átomos de He à medida que percorrem a célula de colisão. Ao fazer isso, tanto analitos quanto interferências perdem parte de sua energia cinética. Como os íons poliatômicos têm uma área de seção transversal de colisão maior do que os íons monatômicos com os quais interferem, eles sofrem mais colisões quando atravessam a célula. O efeito é que, no momento em que o analito e os íons de interferência poliatômicos atingem a saída da célula, os íons poliatômicos perderam uma energia cinética muito maior do que os íons de analito. Simplesmente estabelecendo uma

barreira de tensão entre a célula de colisão e o analisador quadrupolar, pode-se, então, filtrar muito eficazmente os íons poliatômicos de menor energia, removendo assim a interferência. Esse processo é conhecido como discriminação de energia cinética (KED). Isto leva a resultados muito mais precisos e limites de detecção mais baixos no modo de célula de colisão KED em comparação com o modo padrão.

Uma célula de colisão e reação é mostrada Figura 20. Esse tipo de célula é chamado de *flatapole*, e se caracteriza pelo uso de quatro hastes para focalizar os íons e por onde o gás de reação e/ou colisão é inserido.

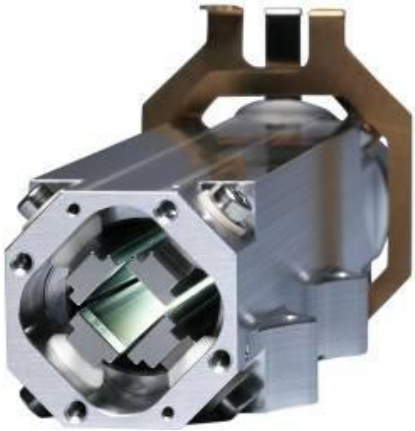

Figura 20: Célula de colisão QCell do ICP-MS iCAP RQ da Thermo Scientific (Bremen, Alemanha).

2.3.5.3 Analisador de Massas do Tipo Setor Magnético

As limitações em quadrupolos levaram os pesquisadores a desenvolver a tecnologia de alta resolução do setor magnético para melhorar a quantificação, melhorando a resolução do analito da interferência espectral.

Até a região da interface, o sistema de geração dos íons pelo plasma e pela extração através dos cones de amostragem e do *skimmer* é semelhante ao descrito para os espectrômetros quadrupolo.

O projeto do setor magnético foi usado pela primeira vez em espectroscopia molecular para a análise estrutural de compostos orgânicos complexos. Infelizmente, inicialmente verificou-se que era inadequado como um dispositivo de separação para um sistema ICP, porque requeria alguns milhares de volts de potencial na área de interface de plasma para acelerar os íons no analisador de massas. Por esta razão, foram necessárias alterações básicas ao mecanismo de aceleração iônica para otimizá-lo como um dispositivo de separação em um ICP-MS. Este era um desafio significativo quando os sistemas do setor magnético foram desenvolvidos

primeiramente no fim da década de 1980. No entanto, no início da década de 1990, esse problema foi resolvido movendo os componentes de alta tensão para longe do plasma e da interface e mais perto do espectrômetro de massas. A instrumentação de hoje se baseia em dois métodos diferentes, comumente referidos como geometria Nier-Johnson padrão ou reversa. Ambas as conFigurações, que utilizam os mesmos princípios básicos, consistem em dois analisadores: um eletroímã tradicional e um analisador eletrostático (ESA). No design padrão (Figura 22), o ESA é posicionado antes do ímã, e no desenho inverso é posicionado após o ímã. Um esquema de um espectrômetro Nier-Johnson inverso é mostrado na Figura 19.

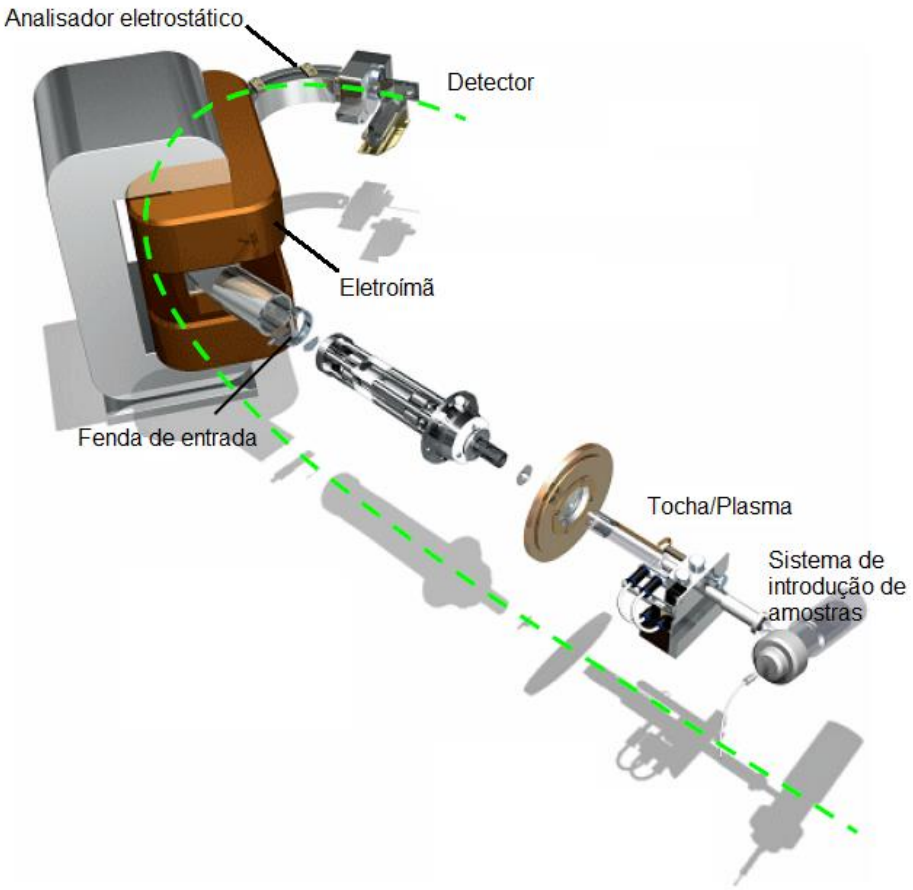

Figura 21: Geometria de Nier-Johnson reversa – ICP-MS Element2, Thermo Scientific (Bremen, Alemanha).

Quando se utiliza essa combinação de ESA e campo magnético, a configuração é conhecida como dupla focalização (*double-focusing*), na qual as aberrações direcionais e energéticas de uma população de íons são simultaneamente minimizadas, melhorando assim as capacidades de resolução do instrumento.

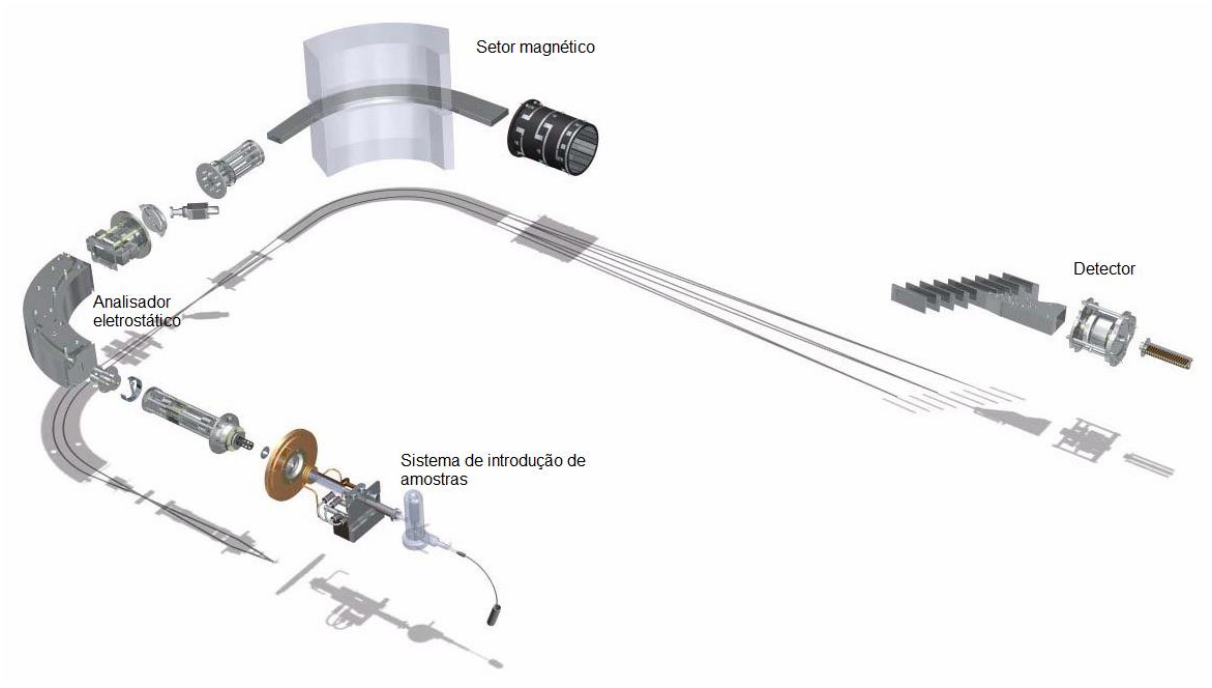

Figura 22: Geometria de Nier-Johnson padrão – ICP-MS Neptune, Thermo Scientific (Bremen, Alemanha).

Nas duas conFigurações os íons são amostrados a partir do plasma e depois acelerados na região da ótica iônica para alguns quilovolts antes de entrarem no analisador de massas. O campo magnético, que é dispersivo em relação à energia e à massa iônica, concentra todos os íons com ângulos divergentes de movimento na fenda de entrada. O ESA, que é apenas dispersivo em relação à energia iônica, então focaliza os íons na fenda de saída, na qual o detector está posicionado. A fenda de saída resulta na seleção de uma massa específica. A redução da largura da fenda de entrada e/ou de saída pode ser usada para aumentar a resolução da massa se a distribuição de energia for uniforme.

O vácuo é mantido a 10^{-8}-10^{-9} mbar por um sistema de bombeamento diferencial (bomba giratória tipo palheta e bombas turbo moleculares). Este vácuo é consideravelmente mais baixo do que utilizado no sistema quadrupolo, mas é absolutamente necessário que este seja baixo para uma dispersão adequada dos íons em relação à maior trajetória de voo dos íons.

O espectrômetro de massas de dupla focalização possui alta resolução (HR-ICP-MS) em comparação ao quadrupolo (Q-ICP-MS), porque sua conFiguração permite diferenciar massas com resolução de 0,01 uma, o que leva à redução dos níveis de interferência de íons poliatômicos introduzidos pelo ICP.

2.3.5.4 Analisador de Massas do Tipo Tempo de Voo

Embora o primeiro espectrômetro de massas do tipo tempo de voo (TOF) tenha sido descrito pela primeira vez na literatura no final da década de 1940, levou mais de cinquenta anos para adaptá-lo para uso em um sistema ICP-MS (Håkansson, 1999).

Todos os instrumentos TOF-MS baseiam-se no mesmo princípio fundamental de que a energia cinética (E_k) de um íon é diretamente proporcional a sua massa (*m*) e sua velocidade (*v*). Portanto, se uma população de íons (todos com massas diferentes) receberem a mesma energia cinética por uma tensão de aceleração (U), suas velocidades serão todas diferentes, com base em suas massas. Este princípio é então utilizado para separar íons de diferentes razões massa/carga (*m/z*).

Todos os íons que contribuem para o espectro de massas são amostrados através dos cones da interface, mas em vez de serem concentrados no analisador de massas da forma convencional, pacotes (grupos) de íons são injetados eletrostaticamente no tubo de voo exatamente ao mesmo tempo. Um potencial de aceleração é aplicado ao feixe de íons da fonte de plasma e os eles são deixados à deriva dentro do tubo de voo onde os íons são detectados em função do tempo, de acordo com suas velocidades. Com isso, íons com razões *m/z* diferentes, acelerados num tubo de voo, chegam ao detector em momentos diferentes. Com base em suas velocidades, o íon mais leve chega primeiro, seguido pelo íon de massa média e, finalmente, o mais pesado (Figura 23).

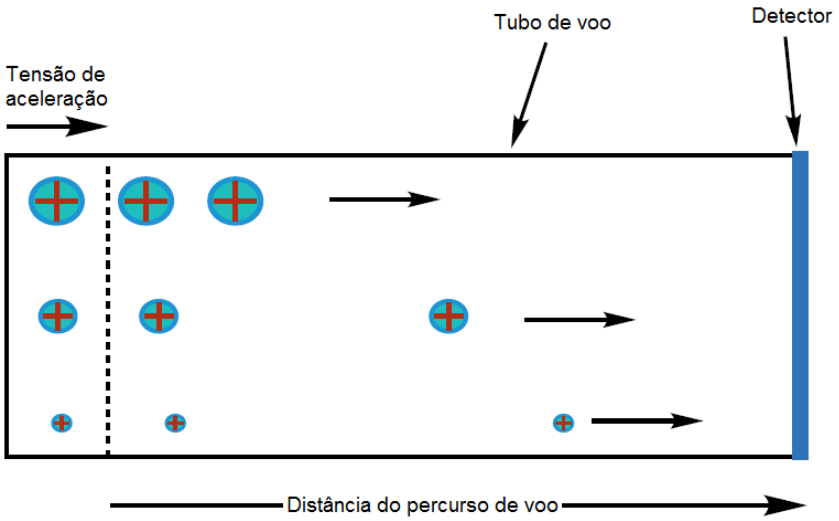

Figura 23: Princípios de detecção de íons usando tecnologia TOF, mostrando a separação de três massas em função do tempo. Adaptado de (Thomas, 2003)

2.3.6 Detectores

O detector converte os íons em pulsos elétricos, que são contados por seus circuitos de medição integrados. A magnitude dos impulsos elétricos corresponde ao número de íons de analito presentes na amostra. A quantificação de elementos numa amostra desconhecida é, então, realizada comparando o sinal de íons com padrões de calibração ou referência conhecidos.

Vários modelos diferentes de detecção de íons foram usados, sendo os mais populares os multiplicadores de elétrons e os coletores de Faraday. Hoje, a maioria dos sistemas ICP-MS utilizados para análise de traços utilizam detectores que são baseados em multiplicador discreto de elétrons.

Um exemplo de multiplicador de elétrons é o detector do tipo multiplicador de elétron secundário (SEM), formado por dinodos que geram elétrons de íons ao colidir em sua superfície. A Figura 24 (Asogan, 2011) ilustra os princípios de funcionamento deste dispositivo.

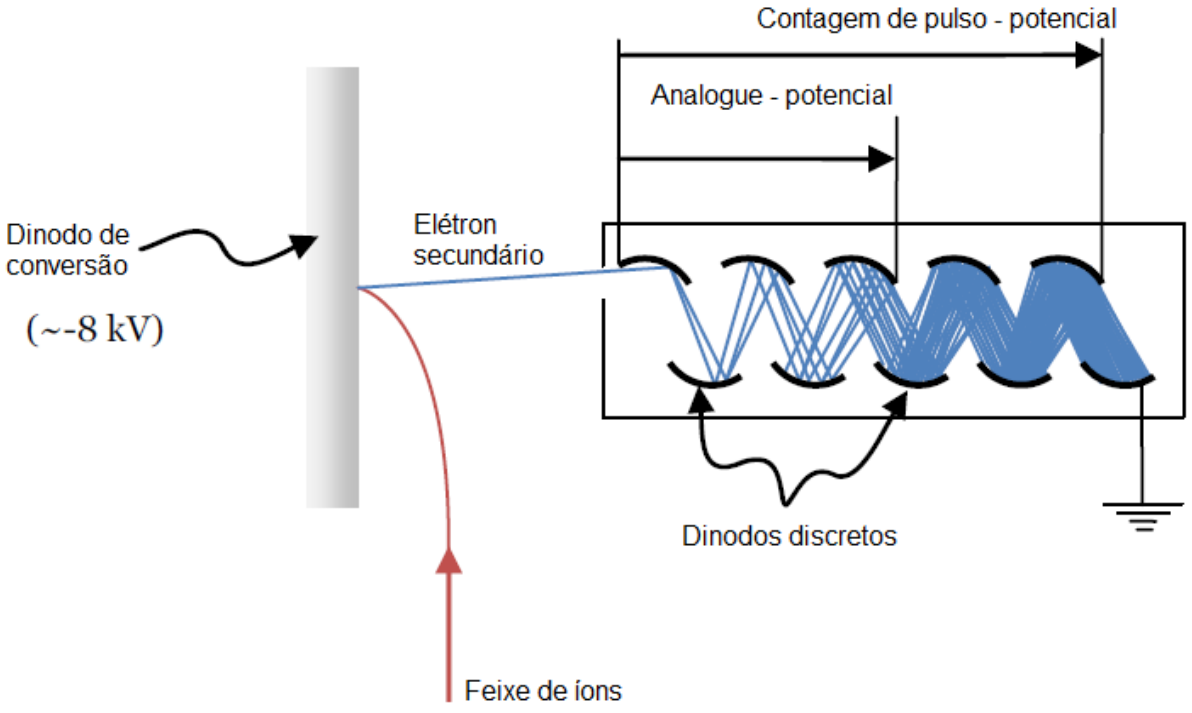

Figura 24: Esquema de um detector multiplicador de elétron secundário (SEM). Adaptado de Asogan, 2011.

Quando um íon emerge do analisador de massas, percorre um caminho até atingir o dinodo de conversão do multiplicador de elétrons, que causa a emissão de

um elétron secundário. Em seguida, há a aceleração destes elétrons secundários ao dinodo seguinte, onde geram mais elétrons. Este processo é repetido em cada dinodo, gerando um pulso de elétrons que é finalmente capturado pelo coletor multiplicador ou ânodo. Dessa forma, os íons que atingem o detector além de serem detectados são também amplificados.

O detector do tipo multiplicador de elétrons pode ser operado de dois modos: contagens de pulso (*pulse counting*) ou analógico (*analog*). O modo de contagem de pulsos é o modo de operação mais sensível, pois os elétrons são multiplicados exponencialmente até o último dinodo. Alternativamente, o multiplicador pode ser operado em modo analógico que é menos sensível, pois nem todos os dinodos são usados para a multiplicação de elétrons. Esse modo pode ser usado para concentrações de analito que são muito mais elevadas, tipicamente até três ordens de magnitude mais altas do que para a contagem de pulsos. A operação de modo duplo resulta numa gama dinâmica linear extremamente grande de até nove ordens de grandeza.

Nos detectores do tipo copo de Faraday, o feixe de íons do analisador de massas é direcionado para um copo de Faraday. Os detectores de copo de Faraday consistem num eletrodo coletor que está rodeado por uma gaiola. O eletrodo é posicionado num ângulo em relação ao feixe de íons, de modo que os íons que saem do analisador de massas atingem o eletrodo, mas as emissões secundárias são refletidas para fora da entrada do detector. A função da gaiola é prevenir que os íons detectados e os elétrons secundários escapem do detector. O copo de Faraday converte a corrente induzida por íons impactantes em um pulso de tensão, cuja altura é uma medida do número de íons que atingem o detector por unidade de tempo. Com esta conFiguração, não há nenhum controle sobre a tensão aplicada (ganho), portanto um copo de Faraday pode ser somente usado para correntes iônicas elevadas (Günzler e Williams, 2001).

A tecnologia de copo de Faraday ainda é usada em alguns instrumentos de setor magnético, particularmente naqueles em que são encontrados sinais dos íons elevados na determinação da razão isotópica de alta precisão usando um sistema de detecção de multicoletores. O copo de Faraday oferece alta precisão e estabilidade adequada; mas, para detectar sinais extremamente pequenos, é necessária a alta amplificação com um multiplicador de elétrons.

2.4 Laser Ablation (LA)

A ablação a laser (LA) é utilizada em uma ampla gama de aplicações, entre elas como procedimento de amostragem para a análise química elementar de materiais. Com este objetivo, muitas técnicas analíticas fazem uso de LA. Entre as mais populares estão, provavelmente, a Ablação a Laser com Espectrometria de Massas por plasma indutivamente acoplado (LA-ICP) e a Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido por Laser (LIBS) (Sharon E. Black, 2011).

A sensibilidade, a precisão e a exatidão da análise de amostra sólida foram grandemente melhoradas pelo acoplamento de LA com ICP OES/MS. As espécies abladas são transportadas com um gás de transporte (argônio geralmente) para a tocha do plasma. Como resultado de suas características atrativas, o LA-ICP-MS está sendo usado atualmente para uma grande variedade de aplicações, como a análise de elementos traço *in situ* de vidros, amostras geológicas, metais, materiais cerâmicos, polímeros e partículas atmosféricas.

LA-ICP-MS é utilizada para análise direta da composição elementar e isotópica de amostras sólidas. Os fótons da fonte de laser são focados em um pulso de energia de alta potência que interage com a amostra. Como resultado desta interação, partículas pequenas, átomos e íons são removidos das camadas atômicas superiores formando um aerossol induzido por laser acima da superfície da amostra. O aerossol é então transportado por uma corrente de gás inerte para o ICP-MS. Após a vaporização, a atomização e a ionização das partículas, filtros de massa do ICP-MS, como quadrupolo, setor magnético ou tempo de voo, são utilizados para a separação em massa. Devido às propriedades dos sistemas a laser disponíveis atualmente, são possíveis análises em massa com baixa resolução espacial (> 100 μm) e análise local com alta resolução espacial (<20 μm). Uma vez que apenas quantidades de amostras pequenas são abladas por laser, um sistema de detecção analítica de alta sensibilidade é um pré-requisito para a análise de traço e ultratraço (Nelms, 2005).

A palavra *laser* é um acrônimo para a "*light amplification by stimulated emission of radiation*" (amplificação da luz por emissão estimulada da radiação), que descreve sumariamente o processo controlado pelo qual os fótons são liberados dos átomos energizados nestes dispositivos. A luz emitida de um laser é monocromática, coerente e direcional, o que o torna adequado para interação direcionada com amostras.

Para obter estas três propriedades, é necessária a emissão estimulada no meio laser em condições de inversão populacional. A realização de uma inversão significativa da população em estados de energia atômica ou molecular é uma condição prévia para a ação do laser. Uma inversão de população é caracterizada por um maior número de elétrons em um estado de alta energia específico em relação ao estado de baixa energia. Os elétrons residem normalmente no estado de energia mais baixo disponível. Para manter a inversão de população necessária, utiliza-se um mecanismo de bombeamento para elevar os elétrons a um estado metaestável (normalmente são utilizados *flashes* muito intensos de luz ou descargas elétricas para este fim), de forma que alguns fótons com energia adequada irão disparar a formação de uma cascata de fótons de mesma energia. Essa cascata de fótons é focada numa amostra. A interação com o feixe de laser permite a conversão da energia do fóton em energia térmica, a qual é responsável pela vaporização das partículas constituintes das superfícies sólidas expostas (Durrant, 1999).

Em geral, um laser é constituído de três elementos: meio de ganho, fonte de bombeamento e cavidade ressonante.

O meio de ganho é o local onde ocorre a emissão estimulada. Pode ser sólido (Nd:YAG, rubi, GSGG, Alexandrita, Cr:safira, Ti:safira e outros), líquido (Dye, Chelate), gasoso (CO_2, HeNe, argônio, nitrogênio, kriptônio) ou mesmo plasma (Raios X e elétrons livres). Os átomos e moléculas desses materiais são excitados com a finalidade de que níveis mais energéticos sejam preenchidos. A fonte de bombeamento é o dispositivo responsável pela excitação dos átomos do material de ganho. Esse bombeamento pode ser ótico (comum em laser de estado sólido), elétrico a partir de uma junção PN (utilizado em lasers diodo), por descarga elétrica (na maioria dos lasers a gás), ou mesmo através de uma reação química. Por último, temos a cavidade ressonante, que permite o processo de multiplicação dos fótons (Figura 25).

O meio de ganho é posicionado entre um par de espelhos, um em cada extremidade. Estes espelhos de cavidade têm de cumprir rigorosas especificações dependentes de comprimento de onda, a fim de causar amplificação em um determinado comprimento de onda, enquanto suprime outros. Quando uma estrutura do ressonador é gerada pelos espelhos, os fótons que são emitidos ao longo do eixo da cavidade podem ser refletidos várias vezes entre os espelhos. Estes fótons refletores podem interagir com outros átomos excitados (mesmo nível de excitação) e fazer com que emitam luz (emissão estimulada), terminando com uma amplificação

de luz cada vez que os fótons passam através do meio de ganho amplificador. Devido ao efeito cascata, muitos fótons do mesmo comprimento de onda e fase são liberados. Um dos espelhos, chamado refletor total, reflete quase toda a luz, e o outro reflete entre 20 e 98% da luz incidente, dependendo do tipo de laser. A porção transmitida constitui o feixe de saída do laser. O diâmetro, a largura de banda e a qualidade de polarização são determinados pelas propriedades dos espelhos ressonadores e de outros componentes óticos que se situam ao longo do eixo do ressonador ótico. A cavidade garante que a divergência do feixe seja pequena. Apenas a luz que se desloca numa direção muito paralela ao eixo da cavidade pode sofrer múltiplas reflexões nos espelhos. Apenas certas frequências de radiação irão conFigurar ondas estacionárias dentro da cavidade. Estas frequências de oscilação permitidas são referidas como modos axiais ou longitudinais da cavidade.

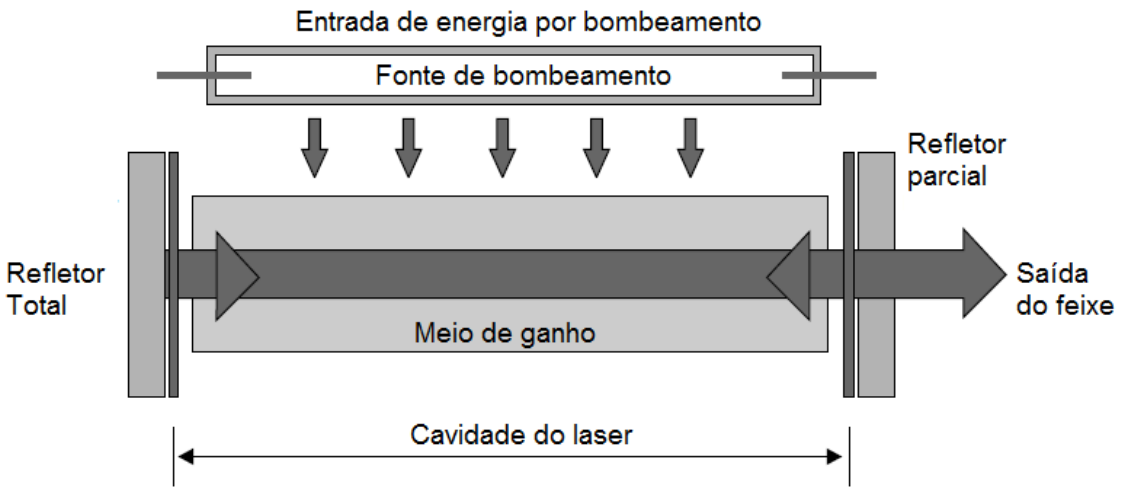

Figura 25: Estrutura básica de um laser de Nd:YAG. Adaptado de (Nelms, 2005).

Muitos tipos de lasers têm sido utilizados para a ablação. Lasers de rubi foram os primeiros utilizados para ablação de materiais sólidos em aplicações de análise química. Os sistemas de ablação a laser atualmente disponíveis no mercado são baseados em lasers Nd:YAG ou de gás (excímero) que produzem uma variedade de comprimentos de onda diferentes a durações de pulso entre 3 e 25 nanossegundos (ns; 10^{-9} seg) (Russo, 2002; Paul Sylvester, 2008).

Em lasers de estado sólido, como o Nd:YAG (granada de alumínio e ítrio dopada com neodímio), os átomos que emitem luz são fixados dentro de um cristal ou material vítreo. Os lasers são caracterizados principalmente por seu comprimento de

onda (1064 nm para Nd:YAG), sua potência de saída e seu comprimento de pulso (PL), que é dado por sua geometria (nanosegundo ou picossegundo):

$$PL = \frac{2Ln}{c(1-R)}$$

onde: L = comprimento da cavidade; c = velocidade da luz no vácuo; n = índice de refração do meio laser; R = refletividade do espelho de saída

Em lasers *excímers*, a luz é emitida por uma molécula de curta duração composta de um átomo de gás raro. Sua operação depende de transições eletrônicas em moléculas.

2.4.1 Lasers de Nd:YAG

Os sistemas de estado sólido de Nd:YAG têm sido amplamente utilizados porque são relativamente baratos, requerem pouca manutenção e são facilmente incorporados em sistemas de ablação comerciais pequenos. Este é um laser de estado sólido em que a haste de granada é excitada usando uma lâmpada de *flash* semelhante ao *flash* de lâmpadas usadas na fotografia (Paul Sylvester, 2008).

Lasers de Nd:YAG têm geralmente um intervalo de pulso curto na região de 4 a 10 ns. A saída de energia fundamental deste laser está em um comprimento de onda de 1064 nm no infravermelho próximo (NIR). Usando cristais adequados, a frequência da saída do laser pode ser multiplicada. Esse comprimento de onda pode ser desdobrado, através de cristais geradores de frequências harmônicas, em dupletes, tripletes, quadrupletes e quintupletes, produzindo os respectivos comprimentos de onda 532, 355, 266 e 213 nm. O 532 nm (verde) raramente é usado. A energia do 266 nm é uma das energias mais utilizadas em LA, sendo um compromisso entre facilidade e economia de uso com uma aplicabilidade geral a um grande número de materiais. Enquanto muitos materiais absorvem em 266 nm, a energia do fóton não é tão alta. As maiores energias são os 213 nm e 193 nm que são agora mais comumente adquiridos por causa de sua aplicabilidade mais geral. A energia quintuplicada (213 nm) é mais versátil do que 266 nm, uma vez que é altamente absorvida por uma vasta gama de materiais e tem encontrado um lugar em muitos laboratórios. Uma energia de fóton de energia mais elevada em 193 nm é produzida utilizando um Oscilador de Parâmetros Óticos (OPO), também é obtida a partir do laser Nd:YAG e é produzida comercialmente.

2.4.2 Lasers a gás

Existem quatro grupos de lasers a gás: lasers He-Ne, íons iônicos (íons de gás nobre), lasers de gás molecular (CO, CO_2) e lasers excímeros (F_2, ArF, KrCl, KrF, XeCl, XeF). Os mais utilizados são os lasers excímeros.

Laser com comprimento de onda de 193 nm, que é encontrado em muitos laboratórios, também pode ser obtido a partir de um excímero de ArF que emite energia perto do limite entre o UV e o UV vácuo (VUV), no qual a radiação é absorvida pelo ar. Os lasers excímero produzem normalmente intervalos de pulso entre 10 ns e 20 ns (Guillong et al., 2003). É mais complicado de operar e mais caro de comprar do que os lasers de estado sólido. Contudo, verificou-se que a energia de fóton mais elevada possui um número de características muito desejáveis, portanto, são a escolha de muitos laboratórios, especialmente aqueles que analisam uma gama muito vasta de materiais. Como o 193 nm é o comprimento de onda fundamental do laser, elimina a necessidade de multiplicar a frequência com uso de cristais harmônios e a necessidade de alinhar o conjunto ótico para a frequência de multiplicação e separação. Para esse tipo de equipamento, é necessário um fornecimento de gases argônio (Ar) e flúor (F) que devem ser periodicamente trocados. Em uso, os gases Ar e F enchem uma célula fechada, em que a energia de excitação vem de uma descarga elétrica através da célula de gás.

A ablação é afetada pelo comprimento de onda do laser. Em geral, quanto menor o comprimento de onda do laser, maior a taxa de ablação e menor o fracionamento. Foi alcançado um consenso na comunidade de ciências da terra sobre o uso de pulsos ultravioleta (UV) para a ablação de materiais de interesse geológico, porque a maioria destes materiais absorve fortemente na região UV e a absorção é uma constante do material. Os comprimentos de onda mais utilizados são 213 nm, a frequência quintuplicada do laser Nd:YAG e 193 nm, o comprimento de onda fundamental do laser excímero ArF.

A Tabela 4 mostra as características dos principais lasers utilizados em análises químicas.

Tabela 4: Resumo dos lasers utilizados para ablação laser (Longerich, 2008).

Tipo de laser	λ (nm)	Características e limitações
Nd:YAG estado sólido	1064	Frequência fundamental, utilizado em geral para análises de rocha total.
	266	Bom compromisso entre a facilidade de uso, durabilidade e custo. Aplicável a um grande número de tipos de amostras, mas o acoplamento é mais difícil para minerais mais claros e/ou transparentes.
	213	Melhor compromisso analítico com as amostras devido ao melhor acoplamento com quase todos os tipos de amostras (claras, transparentes e escuras). No entanto, é mais caro e requer também mais manutenção que o 266 nm.
	193	Obtido através de óptica OPO (oscilador paramétrico óptico). Permite as vantagens do laser de estado sólido, com a desvantagem de uma óptica mais complicada. Maior aplicabilidade para os diversos tipos de amostras.
ArF Excimer gas	**193**	Custo mais elevado, entretanto, utiliza o comprimento de onda fundamental, eliminando assim a necessidade do uso de cristais multiplicadores de frequência, de sua manutenção e alinhamento. Comprimento de onda para múltiplas aplicações.

2.4.3 LA-ICP-MS

Um estágio típico de ablação a laser consiste em uma lente, uma câmara de ablação e uma plataforma ajustável. A lente pode ser incorporada num microscópio ótico de modo que a focagem ótica e visual coincidam. Muitas vezes, a superfície da amostra pode ser visualizada remotamente através de uma câmera CCD (Charge-Coupled Device) (Figura 26).

A amostra está localizada dentro da câmara de ablação que tem uma janela de sílica fundida transparente para o comprimento de onda de laser utilizado. A câmara de ablação (célula de amostra) também possui uma entrada e uma saída de gás, e disposições ópticas para iluminar a amostra com luz transmitida ou refletida.

A plataforma ajustável, tipicamente sob controle do computador, permite o posicionamento da amostra nas direções X, Y e Z. Deslocamento tão pequeno quanto alguns microns pode ser conseguido sem dificuldade. Dependendo do tempo entre os pulsos individuais do laser e o movimento da plataforma, são possíveis diferentes usos, como perfis de profundidade, perfilamento espacial, análise de superfície e massa.

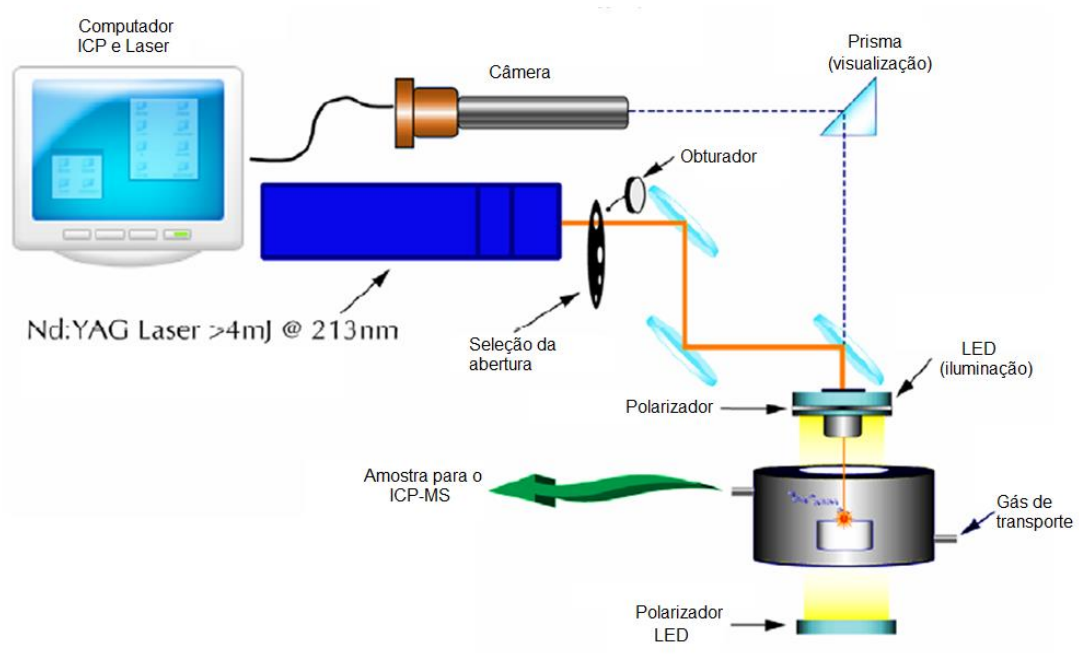

Figura 26: Esquema de um sistema de ablação a laser (Cetac, 2016).

Para aplicações que utilizam LA-ICP, a câmara é purgada com um gás inerte para transportar a amostra removida para o ICP. Argônio e hélio têm sido empregados proporcionando melhores taxas de ablação e transporte. Deve ser incluída uma disposição para purga de câmara, geralmente por uma válvula de três vias. Desde a década de 1980, uma variedade de diferentes projetos de câmara de ablação foi desenvolvida e testada para LA-ICP-MS. O volume da câmara e o tubo de transporte podem influenciar a densidade da amostra que chega ao ICP.

A eficiência de transporte para o ICP é tipicamente baixa para partícula de pequeno diâmetro (< 5nm), que tende a ser perdida por difusão, e também para partículas de baixo ou grande diâmetros (> 3 mm), que se perdem devido à gravidade. Partículas com diâmetros entre estes extremos são transportadas com uma eficiência de > 80%.

LA-ICP-MS é um método amplamente aceito para amostragem direta de materiais sólidos para análise de elementos traço. O número de aplicações para o LA-ICP-MS é amplo, sendo usado como biologia, metalurgia, arqueologia e ciência dos materiais, embora seu principal campo de aplicação ainda seja a análise de amostras geológicas (Koch e Günther, 2011).

Desde sua primeira demonstração de uso, em 1985 (Gray, 1985), o interesse em LA-ICP-MS está aumentando continuamente devido à melhoria da instrumentação e estratégias refinadas de quantificação.

Embora a determinação quantitativa dos elementos nas amostras acima seja o principal campo de aplicação de LA-ICP-MS, a técnica também oferece a possibilidade de realizar análises espacialmente resolvidas, o que é interessante para o estudo da distribuição de elementos (mapeamento ou imagem e análise de perfil de profundidade) em muitos materiais.

De acordo com a literatura, há inúmeros trabalhos usando LA-ICP-MS na área de geologia, como análises de elementos traços, isótopos radiogênicos e também é amplamente aplicada em geocronologia para obter idades U – Pb para zircão. A geocronologia usando LA-ICP-MS está sendo estendida rapidamente a outros minerais datáveis, incluindo hematita, apatita, cassiterita, por exemplo (Cook et al., 2016).

Uma metodologia bastante conhecida é a medição *in situ* de isótopos de Hf em zircão e na aplicação do sistema isotópico Lu-Hf para ajudar a restringir as fontes que contribuíram para a formação de zircão (Pearson; et al., 2011). Em outro trabalho, investigou-se a viabilidade do uso do vidro NIST-610 como padrão externo para a geocronologia U-Th-Pb de allanita por LA-ICP-MS (McFarlane, 2016).

A determinação da composição elementar das rochas silicáticas fornece informações essenciais sobre suas características geoquímicas. A análise de amostras em solução em ICP-MS por digestão ácida ou fusão alcalina é um método convencional para determinações de elementos traço em rochas, mas consome tempo e é sujeito a contaminação e outros problemas. A fim de minimizar as desvantagens dos métodos de preparação de amostras, muitos laboratórios têm usado a técnica de LA-ICP-MS também para análises de rotina de elementos traço em rocha total, a partir de vidros obtidos por fusão do pó de rocha. Esse método tem um grande potencial para fornecer análises rápidas e confiáveis das concentrações de elementos traços em rochas silicáticas, especialmente para rochas extrusivas e rochas intrusivas mais máficas a intermediárias (He et al., 2016). Além disso, a aplicação de LA-ICP-MS pode evitar os problemas relacionados à digestão da amostra, por exemplo, digestão incompleta de alguns minerais, baixo efeito de estabilidade/memória de alguns elementos em soluções ácidas diluídas, bem como as fortes interferências de óxidos e hidretos (Lin et al., 2016).

2.5 interferências em ICP-MS e LA-ICP-MS

Os efeitos que influenciam a medição da concentração de íons isotópicos específicos no espectro de massas são identificados como interferências espectrométricas. Em geral, estes tipos de interferências resultam num erro positivo na medição da concentração iônica do analito (Taylor, 2000).

Interferências em ICP-MS são geralmente classificadas em dois grandes grupos: espectral e não espectral (matriz e física). Cada um deles tem o potencial de ser problemático por si só, mas a instrumentação moderna e um bom software, combinados com metodologias analíticas otimizadas, minimizam o seu impacto negativo sobre as determinações de elementos traço por ICP-MS (Durrant, 1999).

2.5.1 Interferências espectrais

As sobreposições espectrais são provavelmente os tipos mais graves de interferências observadas em ICP-MS. O tipo mais comum é conhecido como uma interferência espectral poliatômica ou molecular, que é produzida pela combinação de dois ou mais íons atômicos. Eles são formados por uma variedade de fatores, mas geralmente são associados com o plasma e o gás de nebulização usados, componentes de matriz no solvente e na amostra, ou pela presença de oxigênio ou nitrogênio arrastados do ar circundante. Por exemplo, no plasma de argônio, sobreposições espectrais causadas por íons de argônio e combinações de íons de argônio com outras espécies são muito comuns. O isótopo mais abundante de argônio está na massa 40, que interfere dramaticamente com o isótopo mais abundante de cálcio na massa 40, enquanto a combinação de argônio e oxigênio em uma amostra aquosa gera a interferência $^{40}Ar^{16}O$, que tem um impacto significativo no isótopo principal de Fe na massa 56. Há muitos mais exemplos desses tipos de interferências poliatômicas e moleculares.

Acredita-se que a formação de espécies poliatômicas resulte de processos que incluem reações de condensação na região de expansão, reações de colisão na camada limite ao redor do exterior do cone de amostragem e sobrevivência da espécie através do plasma (por exemplo, íons de óxido de metal refratário). A formação de íons poliatômicos é difícil de prever e depende da composição e da concentração da

matriz, bem como das condições de nebulização e plasma, resultando em incerteza significativamente aumentada no sinal analítico medido.

A Tabela 5 representa algumas das interferências mais comuns observadas em ICP-MS.

Tabela 5: Algumas interferências espectrais poliatômicas comuns no plasma, na matriz e no solvente observadas em ICP-MS (Maria Fernanda Giné, 1999)..

Isótopo/Elemento	Matriz/Solvente	Interferência
^{39}**K**	H_2O	^{38}ArH
^{40}**Ca**	H_2O	^{40}Ar
^{56}**Fe**	H_2O	$^{40}Ar^{16}O$
^{80}**Se**	H_2O	$^{40}Ar^{40}Ar$
^{51}**V**	HCl	$^{35}Cl^{16}O$
^{75}**As**	HCl	$^{40}Ar^{35}Cl$
^{28}**Si**	HNO_3	$^{14}N^{14}N$
^{44}**Ca**	HNO_3	$^{14}N^{14}N^{16}O$
^{55}**Mn**	HNO_3	$^{40}Ar^{15}N$
^{48}**Ti**	H_2SO_4	$^{32}S^{16}O$
^{52}**Cr**	H_2SO_4	$^{34}S^{18}O$
^{64}**Zn**	H_2SO_4	$^{32}S^{16}O^{16}O$
^{63}**Cu**	H_3PO_4	$^{31}P^{16}O^{16}O$
^{24}**Mg**	Orgânicos	$^{12}C^{12}C$
^{52}**Cr**	Orgânicos	$^{40}Ar^{12}C$
^{65}**Cu**	Minerais	$^{48}Ca^{16}OH$
^{64}**Zn**	Minerais	$^{48}Ca^{16}O$
^{63}**Cu**	Água do mar	$^{40}Ar^{23}Na$

2.5.1.1 Óxidos, Hidróxidos, Hidretos e Dupla Carga

Outro tipo de interferência espectral é produzido por elementos da amostra que combinam com H^+, $^{16}O^+$ ou $^{16}OH^+$ (de água ou ar) para formar hidretos moleculares (+ $^{1}H^+$), óxidos (+ $^{16}O^+$) e hidróxidos (+ $^{16}OH^+$), que ocorrem em unidades de massa de 1, 16 e 17, respectivamente, superiores à massa do elemento (Kent e Ungerer, 2005; Velásquez et al., 2012; Cook et al., 2016). Essas interferências são tipicamente

produzidas nas zonas mais frias do plasma, imediatamente antes da região de interface. Geralmente são mais graves quando elementos terras raras ou refratários estão presentes na amostra, porque muitos deles formam facilmente espécies moleculares (particularmente óxidos) que criam problemas de sobreposição espectral em outros elementos no mesmo grupo.

As interferências espectrais provenientes de espécies duplamente carregadas (dupla carga) são espécies que são formadas quando um íon é gerado com uma carga positiva dupla em oposição a uma única carga normal e produz um pico isotópico na metade de sua massa. Semelhante à formação de óxidos, o nível de espécies duplamente carregadas está relacionado com as condições de ionização no plasma (Lin et al., 2016), em que a energia do plasma maior que 10 eV favorece a segunda ionização dos elementos, aumentando, assim, a taxa de formação de íons duplamente carregados (Gray e Williams, 1987). A formação dessas espécies pode geralmente ser minimizada por otimização cuidadosa do fluxo de gás de nebulização, potência de RF e posição de amostragem no plasma, dessa forma alterando o tempo de residência no plasma (Aries et al., 2000). O uso de técnicas de dessolvatação, como nebulizador ultrassônico e dessolvatação criogênica, pode efetivamente reduzir a carga de água no plasma para restringir a formação de óxidos (Russo, 2002; Raut et al., 2003). A célula de reação/colisão dos equipamentos com analisador de massas do tipo quadrupolo é muitas vezes utilizada para reduzir o nível de óxidos presentes no feixe de íons, com ajuda de um gás para colisão/reação.

A Tabela 6 mostra um grupo selecionado de elementos que formam rapidamente óxidos, hidróxidos, hidretos e espécies duplamente carregadas, juntamente com os analitos por eles afetados.

Tabela 6: Alguns elementos que rapidamente formam óxidos, hidróxidos, hidretos e espécies de dupla carga no plasma, juntamente com os analitos afetados pela interferência (Maria Fernanda Giné, 1999).

Óxido, hidróxido, hidreto, espécie de carga dupla	Analito afetado por interferência
$^{40}Ca^{16}O^{+}$	$^{56}Fe^{+}$
$^{48}Ti^{16}O^{+}$	$^{64}Zn^{+}$
$^{98}Mo^{16}O^{+}$	$^{114}Cd^{+}$
$^{138}Ba^{16}O^{+}$	$^{154}Sm^{+}$, $^{154}Gd^{+}$
$^{139}La^{16}O^{+}$	$^{155}Gd^{+}$
$^{140}Ce^{16}O^{+}$	$^{156}Gd^{+}$, $^{156}Dy^{+}$
$^{40}Ca^{16}O^{+}$	$^{57}Fe^{+}$
$^{31}P^{18}O^{16}OH^{+}$	$^{66}Zn^{+}$
$^{79}BrH^{+}$	$^{80}Se^{+}$
$^{31}P^{16}O2H^{+}$	$^{64}Zn^{+}$
$^{138}Ba^{2+}$	$^{69}Ga^{+}$
$^{139}La^{2+}$	$^{69}Ga^{+}$
$^{140}Ce^{2+}$	$^{70}Ge^{+}$, $^{70}Zn^{+}$

2.5.1.2 Interferências Isobáricas

Outro tipo de interferência espectral é chamado de interferência isobárica, produzida principalmente por diferentes isótopos de outros elementos da amostra, criando interferências espectrais na mesma massa que o analito. Por exemplo, o vanádio tem dois isótopos de massas 50 e 51 uma. Contudo, a massa 50 é o único isótopo prático a ser utilizado na presença de uma matriz de cloreto devido à grande contribuição da interferência $^{16}O^{35}Cl^{+}$ na massa 51. Infelizmente, a massa 50, que é apenas 0,25% abundante, coincide também com isótopos de titânio e cromo, que são 5,4% e 4,3% abundantes, respectivamente. Isto torna a determinação do vanádio na presença de titânio e cromo muito difícil.

2.5.2 Interferências não espectrais: matriz e física

Vários efeitos de interferência química e física podem afetar seriamente a precisão das análises em ICP-MS. Em geral, estes efeitos de interferência são

independentes da sobreposição espectral ou das interferências isobáricas discutidas anteriormente. Elas podem-se manifestar tanto na supressão como no aumento das intensidades iônicas que são medidas para quantificação. Algumas destas interferências também podem ter um efeito prejudicial na estabilidade dos sinais e na precisão da análise. Estes efeitos podem originar de fontes múltiplas e são frequentemente muito complexos e difíceis de determinar ou de medir. Além disso, a magnitude dessas interferências pode ser dependente de hardware ou equipamento.

2.5.2.1 Efeitos de Matriz

Existem basicamente dois tipos de interferências induzidas pela matriz. O primeiro e mais simples de superar é, muitas vezes, chamado de efeito de transporte de amostra. Trata-se de uma supressão física do sinal de analito provocada pelo nível de sólidos dissolvidos ou pela concentração de ácido na amostra. É causado pelo impacto da amostra sobre a formação de gotículas no nebulizador ou pela seleção do tamanho de gotícula na câmara de nebulização. No caso de matrizes orgânicas, é geralmente causado por variações na taxa de aspiração de solventes com diferentes viscosidades. O segundo tipo de supressão da matriz é causado quando a amostra afeta as condições de ionização da descarga do plasma. Isto resulta no suprimento do sinal por quantidades variáveis, dependendo da concentração dos componentes da matriz. Reduzindo a concentração absoluta dos componentes da matriz (por diluição), os efeitos de supressão podem ser reduzidos para um nível insignificante.

A magnitude destes efeitos de interferência pode ser reduzida ajustando os parâmetros do instrumento, tais como a tensão das lentes iônicas, a potência de RF e as taxas de fluxo de gás do nebulizador. As técnicas de separação de matrizes podem ser utilizadas para reduzir a quantidade de interferente da matriz na amostra, apesar de consumir tempo e poder ocasionar alguma perda ou contaminação de elementos de analito de concentração muito baixa durante o processo.

2.5.2.2 Efeitos Físicos

Um tipo de efeito de interferência física é o associado a um alto teor de sólidos dissolvidos na amostra. À medida que a concentração dos sólidos totais na amostra

aumenta, a possibilidade de desvio nos sinais de intensidade dos íons do analito torna-se mais problemática.

Os diâmetros do orifício dos cones de amostragem (~1m m de diâmetro interno) e do *skimmer* (~0,7 mm de diâmetro interno) diminuem lentamente quando um revestimento de sais de matriz de amostra se acumula nos cones. À medida que o diâmetro do orifício do cone de amostragem diminui, a transmissão de íons para o espectrômetro de massas diminui, o que resulta em uma diminuição das intensidades dos íons do analito.

Outros tipos de efeitos de interferência física incluem aqueles que afetam o processo de nebulização e a introdução da amostra. Estes efeitos de transporte de amostras resultam de diferenças de viscosidade, tensão superficial e volatilidade.

2.5.3 Interferências com ETR

Um obstáculo para se medir com acurácia os valores de concentração de ETR é a interferência isobárica devido a altos teores de bário e ETR leves que interferem nos valores de ETR médios e pesados. Na análise quantitativa do ETR usando a técnica de ICP-MS, a interferência de óxidos (por exemplo, BaO^+ e CsO^+) pode causar incertezas analíticas nas medições de Eu (Kon et al., 2011).

Fisher et al. (2011) descrevem os desafios das análises de isótopos Sm-Nd *in situ*, dada a interferência do nível percentual de ^{144}Sm em ^{144}Nd. Talvez o maior desafio analítico para a obtenção de dados precisos *in situ* por LA-ICP-MS em zircão é a interferência isobárica de ^{176}Yb e ^{176}Lu em ^{176}Hf. Destas duas interferências, de longe a maior correção necessária é de ^{176}Yb. Como ^{176}Lu compreende apenas 2,6% de Lu, e Lu/Hf em zircão é geralmente muito baixo ($^{176}Lu/^{177}Hf < 0,001$), a interferência isobárica de ^{176}Lu também é muito baixa, e uma correção precisa pode ser aplicada. Em contraste, o ^{176}Yb apresenta uma correção muito mais significativa, porque o conteúdo de Yb em zircão é aproximadamente quatro vezes maior do que o de Lu e também porque o ^{176}Yb compreende mais de Yb (12,7%) (Fisher et al., 2014).

As razões para essa complexidade espectral são duas: primeiro, os elementos ETR são comumente compostos de múltiplos isótopos (com exceção de Pr, Tb, Ho e Tm) e a frequente sobreposição de diferentes isótopos de ETR faz a seleção adequada de isótopos de ETR uma tarefa difícil. Em segundo lugar, os ETR formam facilmente no seu interior íons mono-óxido menores no plasma e, como resultado, os

ETR abundantes leves podem facilmente exercer uma tendência positiva sobre um isótopo no médio e no alto, por exemplo, ^{157}Gd pode ser facilmente interferido pelo ^{141}PrO no modo padrão ICP-MS se alta concentração de Pr estiver presente na amostra (Helmeczi et al., 2016).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções utilizadas no presente estudo foram preparadas utilizando água ultrapura, com resistividade de 18,0 MΩ cm, obtida usando o sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, Estados Unidos). Soluções-padrão foram preparadas a partir de soluções estoque monoelementares contendo 1000 mg/L (Specsol, São Paulo, Brasil). O material utilizado no preparo de padrões e amostras, como ponteira, tubos Falcon e vidrarias, passou por processo de descontaminação em banho de HNO_3 10% $v.v^{-1}$ por, no mínimo, oito horas. Argônio líquido 99,999% de pureza (White Martins, Sertãozinho, Brasil) foi utilizado no ICP-MS.

Para a amostragem sólida, padrões sintéticos homogêneos com composições definidas $(Ca,R)PO_4$ (R = Ce, La, Nd e Th) foram utilizados. A síntese desses materiais baseou-se no trabalho de Cherniak et al. (2004) e foi feita anteriormente pelo laboratório, fundindo reagentes com 99,995% de pureza, como $CaHPO_4$, $LaPO_4$, $CePO_4$ e $NdPO_4$ (previamente obtidos de sais de nitrato), ThO_2 e $NH_4H_2PO_4$, a temperaturas de 1100 a 1300°C na presença de fluxos contendo misturas de MoO_3, Li_2CO_3 e Na_2CO_3 em cadinhos de platina. A mistura foi mantida em aquecimento por 72 horas, e os cristais obtidos foram separados do bolo por dissolução com hidróxido de sódio a 10% (Cherniak et al., 2004). A composição química dos materiais sintéticos utilizados é dada a seguir: $(Ca,Ce,Th)PO_4$ (Ca=0,11%, Ce=59,2%, Th=6,0%, PO_4=34,7%); $(Ca,La,Th)PO_4$ (Ca=0,15%, La=54,2%, Th=8,2%, PO_4=35,8%); $(Ca,Pr,Th)PO_4$ (Ca=0,16%, Pr=52,6%, Th=8,6%, PO_4=38,2%). Análises mineralógicas por difração de raios X também indicaram estrutura compatível com monazita.

Os padrões de referência certificados NIST-610 e K-378 também foram empregados para calibração e controle de *drift*. O padrão K-378 foi um material de referência desenvolvido nos anos 1970 pelo NIST (do inglês, Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia), para determinações analíticas por microssonda eletrônica. Ele foi descontinuado há muitos anos, no entanto, um exemplar desse material foi fornecido pelo prof. dr. Silvio Vlach. O material é um vidro que possui a seguinte composição química: SiO_2 66,42%, Na_2O 13,74%, ZnO 6,02%, BaO 11,34% e U_3O_8 2.48%.

A apatita Durango é um material de fácil obtenção e é reconhecido como material de referência devido ao fato de ser bem homogêneo e por ter sido analisado

por diversos métodos e em diferentes laboratórios durante vários anos. Essa apatita Durango foi utilizada como amostra desconhecida nas análises de apatita, como controle de qualidade analítico, pois é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para comprovar que os métodos de análise conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida (Young et al., 1969; McDowell et al., 2005; Fisher et al., 2011; INMETRO, 2016).O NIST-612 também foi utilizado como controle de qualidade nas análises de apatita e feldspato.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Análises por microssonda eletrônica

Análises químicas para determinar a concentração dos elementos maiores em feldspato das amostras em lâminas delgadas foram obtidas na dissertação de mestrado de Carvalho (2011). A pesquisadora empregou microssonda eletrônica JEOL modelo JXA-8600S, provida de cinco espectrômetros de dispersão de comprimento de onda (WDS) com Rowland Circle de 140 mm. Cada espectrômetro possui dois cristais analisadores permutáveis tipo Johann: espectrômetro 1 com cristais STE/TAP, espectrômetro 2 com TAP/PET e espectrômetros 3-5 com cristais tipo PET/LiF. O sistema é acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) NORAN Voyager (v. 4.3), e os efeitos de matriz foram corrigidos pelo sistema PROZA. As condições analíticas foram: voltagem 15 kV, corrente do feixe 20 nA, e diâmetro do feixe 5 µm.

Na Tabela 7 estão listados os padrões utilizados para a calibração dos diferentes elementos e o tempo das contagens durante as análises.

Tabela 7: Padrões e tempo de integração durante análises WDS (adaptado de Carvalho, 2011).

Linha	Cristal	Padrões Feldspato	$t_{(background)} - t_{(sinal)}$ (s)
Si Kα	TAP	Microclínio	10-20
Ti Kα	LiF	Rutilo (S)	20-40
Al Kα	TAP	Anortita (S)	10-40
Fe Kα	LiF	Olivina	20-30
Mn Kα	LiF	Olivina	20-40

Mg Kα	TAP	Diopsídio	20-40
Ca Kα	PET	Anortita (S)	10-30
Na Kα	TAP	Albita	10-20
K Kα	PET	Microclínio	20-40

3.2.3 Análises por LA-ICP-MS

A determinação das concentrações de Ba, ETR e outros elementos foi feita por LA-ICP-MS, com um amostrador laser ablation modelo UP-213 da New Wave (Fremont, California, Estados Unidos) acoplado a ICP-MS modelo iCAP Qc da Thermo Scientific (Bremen, Alemanha). Para iniciar as análises com o LA-ICP-MS, é necessário fazer o *autotune* do ICP-MS para otimizar o sinal dos elementos de interesse sem ultrapassar 3% de formação de dupla carga e 2% de óxidos, como especificado pelo fabricante. É necessário também checar o sistema LA-ICP-MS, verificando as intensidades de ^{7}Li, ^{42}Ca, ^{44}Ca, ^{45}Sc, ^{89}Y, ^{138}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{202}Hg, ^{208}Pb, ^{220,5}Bkg, ^{232}Th, ^{238}U, ^{138}Ba^{++}, bem como a razão ^{232}Th/^{238}U e a formação de ^{232}Th^{16}O. Essa análise das intensidades é feita com o método *daily*, criado pelo laboratório como referência para o padrão NIST-610.

Os parâmetros instrumentais do método *daily* estão listados nas Tabelas 8 e 9, e os dados sobre os parâmetros dos métodos encontram-se nas Tabelas 10 a 12.

Tabela 8: Parâmetros instrumentais do sistema LA-ICP-MS utilizados no método *daily* de verificação instrumental.

ICP-MS	**iCAP Qc**
Potência da RF	1550 W
Fluxo do gás auxiliar (Ar)	0,8 L min^{-1}
Fluxo do gás do plasma (Ar)	14 L min^{-1}
Fluxo do gás de nebulização (Ar)	0,75 L min^{-1}
LASER	LASER New Wave UP-213
Tipo	Nd:YAG
Comprimento de onda	213 nm
Duração do pulso	5 ns
Frequência	15 Hz
Potência	78%
Spot/raster	55 μm
Velocidade	5 μm/s
Cela de amostra	Super Cell
Gás de arraste	He: 0,25 L min^{-1}
Energia	0,230 mJ
Fluência	11 J cm^{-2}

Tabela 9: Analitos, massas dos isótopos e tempo de integração do sinal (dwell time) para o programa de verificação diária do equipamento (*daily*).

Analito	Massa (u.m.a)	Dwell time (ms)	Referência para NIST-610
^{7}Li	7,02	0,05	≥ 350 (kcps)
^{42}Ca	41,96	0,025	≥ 1500 (kcps)
^{44}Ca	43,96	0,025	≥ 500 (kcps)
^{45}Sc	44,96	0,05	≥ 300 (kcps)
^{89}Y	88,91	0,05	≥ 350 (kcps)
^{139}La	137,91	0,05	≥ 450 (kcps)
^{140}Ce	139,91	0,05	≥ 450 (kcps)
^{202}Hg	201,97	0,05	≤ 500 (cps)
^{208}Pb	207,98	0,05	≥ 200 (kcps)
$^{220.5}$Bkg	220,50	0,05	< 2 cps
^{232}Th	232,04	0,05	≥ 400 (kcps)
^{238}U	238,05	0,05	≥ 500 (kcps)
^{138}Ba++/^{138}Ba	---	---	<1%
^{232}Th.16O/^{232}Th	---	---	<1%
^{232}Th/^{238}U	---	---	~1 (≥0,8)

Após certificar que o equipamento se encontrava dentro das especificações do fabricante e do método *daily,* as aquisições foram feitas de acordo com os parâmetros instrumentais para a análise de feldspato e apatita, presentes nas Tabelas 10 a 12. Esse tipo de verificação é importante para analisar o sistema LA-ICP-MS antes de iniciar os ensaios, a fim de identificar possíveis problemas com o sistema. Caso os valores de intensidades obtidos para o padrão NIST-610 fossem menores que os de referência adotados pelo laboratório, haveria a necessidade de verificar o LA e/ou ICP, por exemplo, cones do ICP-MS, vazão do gás de arraste e He etc.

Tabela 10: Parâmetros instrumentais do sistema LA-ICP-MS utilizados para a determinação elementar.

ICP-MS	iCAP Qc
Potência da RF	1550 W
Fluxo do gás auxiliar (Ar)	0,8 L min^{-1}
Fluxo do gás do plasma (Ar)	14 L min^{-1}
Fluxo do gás de nebulização (Ar)	0,75 L min^{-1}
Sweeps	30
Replicatas	3
Modo de scan	Peak hopping
Unidade	cps

Canais	1
Modo de leitura	STD
Resolução	Normal
LASER	LASER New Wave UP-213
Tipo	Nd:YAG
Comprimento de onda	213 nm
Duração do pulso	5 ns
Frequência	15 Hz
Potência	80%
Spot/raster	80 μm
Velocidade	3 μm/s
Cela de amostra	Super Cell
Gás de arraste	He: 0,25 L min^{-1}
Energia	0,230 mJ
Fluência	11 J cm^{-2}

Tabela 11: Analitos, massas dos isótopos e tempo de integração do sinal (*dwell time*) para o programa de determinação elementar em feldspato.

Analito	Massa (u.m.a)	Dwell time (ms)
^{7}**Li**	7,0160	0,0167
^{11}**B**	11,0093	0,0167
^{23}**Na**	22,9898	0,0167
^{25}**Mg**	24,9858	0,0167
^{27}**Al**	26,9815	0,0083
^{29}**Si**	28,9765	0,0083
^{31}**P**	30,9738	0,0167
^{39}**K**	38,9637	0,0167
^{42}**Ca**	41,9586	0,0083
^{45}**Sc**	44,9559	0,0167
^{49}**Ti**	48,9479	0,0167
^{51}**V**	50,9440	0,0167
^{55}**Mn**	54,9380	0,0167
^{57}**Fe**	56,9354	0,0167
^{66}**Zn**	54,9380	0,0167
^{71}**Ga**	70,9247	0,0167
^{85}**Rb**	84,9118	0,0167
^{88}**Sr**	87,9056	0,0167
^{89}**Y**	88,9059	0,0167
^{90}**Zr**	89,9047	0,0167
^{93}**Nb**	92,9064	0,0167
^{133}**Cs**	132,9054	0,0167
^{137}**Ba**	136,9058	0,0167
^{139}**La**	138,9064	0,025
^{140}**Ce**	139,9054	0,025
^{141}**Pr**	140,9077	0,025
^{143}**Nd**	142,9098	0,025
^{147}**Sm**	146,9149	0,025
^{151}**Eu**	150,9199	0,025
^{157}**Gd**	156,9240	0,025
^{159}**Tb**	158,9254	0,025
^{161}**Dy**	160,9269	0,025
^{165}**Ho**	164,9303	0,025

^{166}Er	165,9303	0,025
^{169}Tm	168,9342	0,025
^{173}Yb	172,9364	0,025
^{175}Lu	174,9408	0,025
^{179}Hf	178,9458	0,0167
^{181}Ta	180,9480	0,0167
^{208}Pb	207,9766	0,0167
^{232}Th	232,0381	0,0167
^{238}U	238,0508	0,0167

Tabela 12: Analitos, massas dos isótopos e tempo de integração do sinal (*dwell time*) para o programa de determinação elementar em apatita.

Analito	Massa (u.m.a)	Dwell time (ms)
^{11}B	11,0093	0,0167
^{24}Mg	23,985	0,0167
^{29}Si	27,9769	0,0167
^{31}P	29,9738	0,0167
^{43}Ca	42,9588	0,0083
^{45}Sc	44,9559	0,0167
^{48}Ti	47,9479	0,0167
^{51}V	50,9440	0,0167
^{55}Mn	54,9380	0,0167
^{57}Fe	56,9354	0,0167
^{69}Ga	68,9256	0,0167
^{70}Ge	69,9242	0,0167
^{75}As	74,9216	0,0167
^{85}Rb	84,9118	0,0167
^{88}Sr	87,9056	0,0083
^{89}Y	88,9059	0,0167
^{90}Zr	89,9047	0,0167
^{93}Nb	92,9064	0,0167
^{137}Ba	136,9058	0,0083
^{139}La	138,9064	0,0083
^{140}Ce	139,9054	0,0083
^{141}Pr	140,9077	0,0167
^{145}Nd	144,9126	0,0167
^{147}Sm	146,9149	0,0167
^{151}Eu	150,9199	0,0167
^{157}Gd	156,9240	0,0167
^{159}Tb	158,9254	0,0167
^{163}Dy	162,9287	0,0167
^{165}Ho	164,9303	0,0167
^{166}Er	165,9303	0,0167
^{169}Tm	168,9342	0,0167
^{173}Yb	172,9364	0,0167
^{175}Lu	174,9408	0,0167
^{179}Hf	178,9458	0,0167
^{181}Ta	180,9480	0,0167
^{208}Pb	207,9766	0,0167
^{232}Th	232,0381	0,0167
^{238}U	238,0508	0,0167

3.3 Padronização Interna

Os padrões internos (PI) vêm sendo extensamente utilizados para correção de erros sistemáticos e aleatórios e também para calibração de equipamentos (Cuadros-Rodríguez et al., 2001; Grotti et al., 2003), ou seja, a padronização interna, entre outros métodos, por exemplo a compatibilidade de matrizes ou a adição padrão, é usada para corrigir a instabilidade do sinal (compensação dos efeitos da matriz). As condições que garantem a obtenção dessas melhorias estão relacionadas com a similaridade entre as propriedades físico-químicas do analito e as do PI, ou seja, ambos devem se comportar de maneira o mais semelhante possível frente às variações instrumentais e frente as condições experimentais adotadas.

Em LA-ICP-MS, é usada para lidar com as diferenças nos rendimentos da ablação e nos efeitos da matriz entre as amostras e o material de calibração (no caso, o vidro NIST) (Valley et al., 2010; Matusiewicz e Ślachciński, 2017). Em outras palavras, a concentração de pelo menos um elemento deve ser conhecida ou determinada por um método independente antes da análise de LA-ICP-MS. Para metais ou minerais quimicamente simples (por exemplo, quartzo, rutilo, zircão, fluorita ou apatita), o padrão interno pode ser determinado de acordo com sua estequiometria constante. No entanto, para a maioria dos silicatos (por exemplo, olivina, piroxênio, granada, feldspatos), as concentrações dos elementos que podem ser usados como padrões internos (por exemplo, Si, Mg e Ca) podem variar amplamente e são geralmente determinadas por microssonda eletrônica (Liu et al., 2008).

A distribuição espacial do padrão interno deve ser homogênea, e o padrão interno e o analito devem ser igualmente afetados pela ablação. Em geral, o padrão interno e o elemento desejado exibem o mesmo comportamento da taxa de ablação em massa (Harmon e Russo, 2013).

3.4 Amostras e Sequência de Análises

3.4.1 Materiais analisados

Seis amostras de rochas sieníticas (PB09, PB59, PB115C, PB170, PB181A, PB185A) foram utilizadas neste trabalho. Trata-se de diferentes variedades de sienitos do Maciço Pedra Branca, caracterizado por elevados teores de elementos litófilos (K,

Ba, Sr), P e elementos terras raras leves (Carvalho, 2011; Carvalho e Janasi, 2012; Carvalho et al., 2014). Análises prévias do conteúdo de elementos traço de minerais do Maciço Pedra Branca (Carvalho e Janasi, 2012) mostraram composições ideais para investigar as interferências analíticas que são de interesse deste trabalho (amostra de feldspato alcalino com altos teores de Ba, e de apatitas com altos teores de elementos terras raras leves). Maiores detalhes sobre as variedades de rocha que constituem o Maciço Pedra Branca são apresentados no Capítulo 4.

3.4.2 Materiais de referência

Após verificar o sistema LA-ICP-MS, as análises de feldspato K e apatita deram-se em duas sequências distintas, por diferentes métodos. O padrão NIST-610, com teores de elementos traço da ordem de 500 mg kg^{-1} (Jochum et al., 2011) foi usado como padrão externo e controle de *drift*.

O vidro NIST-612 (Jochum et al., 2011) foi utilizado como padrão de controle de qualidade tanto para os feldspatos alcalinos quanto para as apatitas, visto que este material de referência apresenta teores dos elementos terras raras mais baixos (citar: 50 mg kg^{-1}), e mais próximos aos encontrados nestes minerais. Para as análises de apatita, optou-se também por usar apatita natural Durango, por apresentar a mesma matriz do mineral analisado e ser um dos materiais de referência mais homogêneos e mais dados disponíveis na literatura.

3.4.3 Estratégias analíticas

Duas estratégias foram utilizadas para a identificação das interferências de óxidos de Ba sobre Eu e outros ETR em feldspatos alcalinos e, também, para a interferência de óxidos de ETR leves sobre os ETR médios e pesados em apatitas. A primeira estratégia foi utilizar padrões sólidos analisados após cada corrida de amostras, com a finalidade de se obter uma curva de calibração da formação do interferente EO (ex.: BaO, LaO, CeO, SmO etc) sobre o interferido (ex.: Eu, Gd etc). Nesta estratégia, utilizou-se, para os feldspatos alcalinos, o padrão NIST K-378 (silicato de zinco e bário, com teor de bário bem determinado e na faixa de porcentagem), permitindo assim a correção de BaO sobre Eu. Para as apatitas, como não são disponíveis os padrões sólidos monoelementares e com elevados teores para

ETR leves, foram sintetizados no laboratório os fosfatos puros ($LaPO_4$, $CePO_4$ e $NdPO_4$), com estruturas cristalinas similares a monazitas, de acordo com o procedimento de Cherniak et al. (2004). Esses fosfatos puros permitem calcular a interferência de cada um dos ETR leves (La, Ce, Pr) sobre os médios (Eu, Sm, Gd) e pesados presentes em apatitas. A segunda estratégia testada foi a utilização de um conjunto de soluções (três a quatro) com concentrações variadas dos elementos interferentes sobre os interferidos para cada um dos minerais em análise, conforme descrição detalhada nos capítulos 4 e 5.

A estratégia de calibração e cálculo das concentrações de elementos menores e traço em apatita e feldspato K, utilizados neste trabalho, foi a calibração externa com material de referência sólido associada a padronização interna. Este método possibilita uma calibração mais robusta, porque associa um material de referência sólido com isótopos bem determinados a uma padronização interna com um analito com teores elevados tanto no padrão de calibração quanto na amostra. Esta estratégia permite que a taxa de ablação seja corrigida para todos os analitos, tanto nas amostras quanto nos materiais de referência de controle de qualidade, em cada uma das amostras analisadas, além da correção do *drift* ao longo do tempo de análise. Neste tipo de calibração, podem ser usados até materiais de calibração que não sejam exatamente iguais à matriz das amostras sob análises. O material de referência NIST-610 foi utilizado tanto para o feldspato quanto para apatita como padrão de calibração externa. O isótopo para padronização interna no procedimento analítico do feldspato alcalino foi o ^{29}Si e, para a apatita, utilizou-se o ^{43}Ca.

3.5 Aquisição e Tratamento de Dados

Os resultados obtidos foram tratados *off-line* utilizando o software Glitter (GEMOC, 2002), que efetua as correções do *drift* instrumental (variação das intensidades com o tempo numa mesma amostra) e da taxa de ablação por meio de padrão interno (SiO_2 para a rotina de feldspato alcalino e CaO para a rotina de apatita). Esse software efetua os cálculos das concentrações e limites de detecção a partir da análise de linha de base (*background*) e sinal espectral de cada um dos materiais de referência e amostras. Os limites de detecção foram calculados para cada analito em cada amostra diretamente pela planilha eletrônica Glitter. As concentrações de SiO_2

e CaO foram obtidas por meio dos valores obtidos por microssonda eletrônica (nos casos dos minerais feldspato alcalino e apatita, respectivamente) e pelos valores certificados dos materiais de referência.

O tempo de leitura usado foi de 120 segundos. Nos primeiros sessenta segundos, são efetuadas medidas do sinal gerado apenas pelos gases (He e Ar) que passam pela cela de amostra e chegam ao plasma, esse sinal é chamado de branco. Ele é utilizado como linha de base (*background)* e para o cálculo dos limites de detecção para cada elemento em cada uma das amostras. Os sessenta segundos seguintes são usados para aquisição de dados do material sob ablação (linha *raster*), feitos pela interação do laser sobre a amostra.

Os resultados obtidos serão apresentados na forma de Tabelas e tratados por meio de diagramas e gráficos que possam mostrar a correlação dos parâmetros avaliados nas amostras.

3.6 Procedimentos Experimentais

3.6.1 Ajuste das condições operacionais

O ajuste das condições operacionais do ICP-MS ocorre de maneira automatizada usando uma função no software Qtegra denominada *autotune*. A função do *autotune* é obter um feixe de íons que se deslocam com maior eficiência da fonte do plasma para o analisador quadrupolo de massas. Essa eficiência é obtida ajustando as tensões nas lentes iônicas para maximizar a sensibilidade do instrumento. Isso permite que o equipamento opere na maior sensibilidade e com a menor formação de potenciais interferentes (óxidos e íons de dupla carga). A função *autotune source tune high matrix*, associada a uma solução contendo Li, Co, In, U, Ce e Ba com concentração de 1 µg L^{-1}, possibilita que o programa ajuste os parâmetros instrumentais a fim de aumentar a sensibilidade para um intervalo grande de massas, desde as mais leves até as mais pesadas – $^{7}Li^{+}$, $^{59}Co^{+}$, $^{115}In^{+}$ e $^{238}U^{+}$ –; além disso, simultaneamente mantém a formação de $^{140}Ce^{16}O^{+}$ menor que 2%, a fim de garantir a robustez do plasma. São ajustadas também as demais condições operacionais, tais como: vazão do gás de nebulização, posição da tocha (x,y), voltagem das lentes de extração 2 e de focalização da CCT. Outros parâmetros instrumentais, como vazão

do gás auxiliar, vazão do gás do plasma, potência aplicada de RF, entre outros, são mantidos fixos e não são otimizados, de acordo com indicações do fabricante do equipamento. Após otimização do equipamento com solução aquosa é necessário otimizar o acoplamento do sistema laser ao espectrômetro de massas quadrupolo ICP-MS.

3.6.2 Ajuste das condições operacionais do LA-ICP-MS

Após a escolha das melhores condições do ICP-MS, foi efetuado o acoplamento do sistema *laser ablation* e a seguir foram otimizados os parâmetros potência do laser, fluxo de gases He e Ar, tamanho de *spot* a ser utilizado e potência de RF do plasma, até se obter as condições para início dos trabalhos.

A otimização das condições de acoplamento do laser com o ICP-MS foi efetuada com o material NIST-610 em setembro de 2016 e foram avaliados os parâmetros instrumentais discutidos a seguir.

A potência do laser ou porcentagem de potência está relacionada à energia que o laser dispensa sobre a amostra. A potência do laser é ajustada de forma a obter a melhor interação entre o laser e a amostra. Para tanto, ajusta-se um valor inicial de potência de forma que a amostra comece a sofrer ablação. Em seguida, inicia-se o processo de otimização com incrementos pequenos na potência, de forma que se obtenha maiores intensidades de sinal e menor ruído. Valores maiores de energia se relacionam com a formação de plasmas com maiores temperaturas, que, em geral, favorecem o grau de dissociação e de excitação das espécies atômicas e iônicas, e por consequência melhoram a sensibilidade analítica (Santos Jr. et al., 2006). No entanto, valores muito elevados de potência e, consequentemente, de energia podem causar interação muito forte entre o laser e a amostra, causando possível craquelamento da amostra, o que pode gerar partículas grandes (maiores que 10 µm) que favorecem a coagulação e deposição do material abladado próximo aos furos (*spot*) ou trincheiras (*raster*) formados pelo laser.

Os valores de intensidade dos analitos e das razões são mostradas na Figura 27.

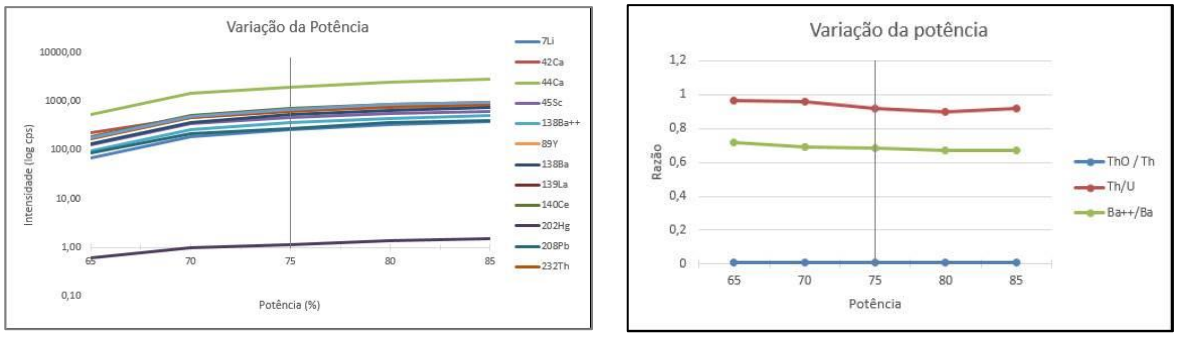

Figura 27: Intensidade de sinal com a variação da potência do laser.

O valor de potência escolhido foi de 75%, apesar de não haver diferenças significativas da razão Th/U, que é um indicador do tamanho de partículas formadas na interação do laser com a amostra. Essa razão próxima de 1, em padrão NIST-610 que possui teores iguais para estes dois elementos, indica que o fracionamento entre esses eles é pequeno, e, portanto, a maioria das partículas formadas durante a ablação do padrão NIST-610 estão com dimensões adequadas (aproximadamente10 µm). Outra razão controlada é a de ThO/Th, que deve ter valores menores que 1%. Ela é uma indicadora da formação de óxidos, principalmente de ETR, e por este motivo é mantida o mais baixo possível. Além destas duas razões controladas durante a otimização, as intensidades de sinal de isótopos como ^{7}Li, ^{42}Ca, ^{44}Ca, ^{45}Sc, ^{89}Y, ^{130}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{202}Hg, ^{232}Th, ^{238}U e a formação de íons bivalentes Ba^{2+} também são controladas. A formação de íons bivalentes é controlada pela razão Ba^{2+}/Ba, a qual é mantida menor que 3%, pois indica que o laser não está muito energético e, portanto, formando muitos íons bivalentes.

O diâmetro do feixe de laser está relacionado com a irradiância (J mm^{-2}), buscando a melhor razão de sinal/ruído analítico (Harmon et al., 2009). A Figura 28 mostra os valores de intensidade do sinal e dos parâmetros de formação de óxidos e de bivalentes em função da variação do diâmetro do *spot*.

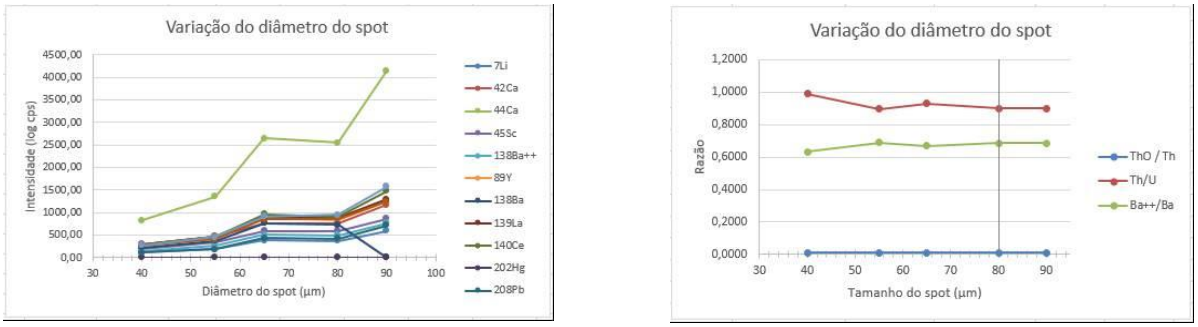

Figura 28: Intensidade de sinal com a variação da potência do laser.

O diâmetro do *spot* escolhido foi de 80 µm, o que propiciou melhores valores de limite de detecção e menor desvio padrão relativo (RSD).

3.7 Verificação do Acoplamento LA-ICP-MS

A verificação do sistema LA-ICP-MS é importante para analisar o acoplamento antes de iniciar as análises, a fim de verificar possíveis problemas com o sistema. Caso os valores de intensidades obtidos para o padrão NIST-610 fossem menores que os de referência adotados pelo laboratório, haveria a necessidade de verificar o LA e/ou ICP, por exemplo, os cones do ICP-MS, a vazão do gás de arraste e He etc. Esses valores são importantes até mesmo para identificar problemas com o equipamento.

Na Tabela 13, encontram-se os valores médios obtidos entre 2015 e 2019 e os valores esperados para esses parâmetros.

Tabela 13: Dados médios obtidos entre 2015 e 2019 para NIST-610 e valores esperados para os isótopos e razões de otimização do sistema LA-ICP-MS

Isótopos e razões analisadas	Valores esperados	Dados médios obtidos (cps)				
		2015	2016	2017	2018	2019
^{7}Li	≥ 350 (kcps)	254.382	174.073	185.277	141.734	91.911
^{42}Ca	≥ 1500 (kcps)	632.612	391.736	444.548	331.812	244.778
^{44}Ca	≥ 500 (kcps)	594.213	1.299.491	966.869	1.171.997	870.283
^{45}Sc	≥ 300 (kcps)	359.702	320.545	362.531	242.467	148.501
^{89}Y	≥ 350 (kcps)	511.748	544.665	458.348	352.854	242.708
^{138}Ba	---	435.475	506.156	340.585	257.498	176.158
^{139}La	≥ 450 (kcps)	569.241	738.368	434.315	328.442	159.255
^{140}Ce	≥ 450 (kcps)	660.462	735.355	438.083	323.924	170.958

^{202}Hg	≤ 500 (cps)	707	1.261	532	465	381
^{208}Pb	≥ 200 (kcps)	260.580	357.688	170.493	153.273	77.151
$^{220.5}$Bkg	< 2 cps	0	0	0	0	0
^{232}Th	≥ 400 (kcps)	506.634	804.204	387.266	371.931	170.526
^{238}U	≥ 500 (kcps)	621.582	899.924	416.519	393.879	182.306
^{138}Ba++/^{138}Ba	<1%	0,06%	4,84%	4,6%	6,39%	6,02%
^{232}Th.16O/^{232}Th	<1	0,000013	0,01	0,012	0,01	0,012
^{232}Th/^{238}U	~1 (≥0,8)	0,78	0,90	0,93	0,97	0,94

Com esses dados, observa-se a queda de sinal de 2017 a 2019, indicando problemas no acoplamento LA-ICP-MS. Mesmo após inúmeras tentativas de aumentar o sinal, como limpeza e troca do sistema de introdução de amostras, troca do cone e *skimmer*, não foi possível aumentá-lo, indicando problemas com o sistema de ablação por laser, já que para as análises de solução aquosa não foi observado queda da intensidade de sinal.

Outro ponto a ser observado é a formação de dupla carga. Os valores, a partir de 2016, estavam muito altos, indicando que o plasma estava muito energético. Para as análises pretendidas neste trabalho não haveria problemas, já que maior taxa de formação de Ba^{2+} diminui a recombinação de óxido de Ba. O fabricante indica monitorar a formação de dupla carga usando o isótopo 137 já que o 138 possui interferência do ^{138}Ce.

CAPÍTULO 4

CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS EM FELDSPATO ALCALINO

4.1 Introdução: Elementos Traço em Feldspato Alcalino e sua Aplicação

Os feldspatos são os minerais mais abundantes na crosta terrestre, e suas composições químicas podem ser descritas segundo três membros finais:

- $KAlSi_3O_8$ (ortoclásio-Or)
- $NaAlSi_3O_8$ (albita-Ab)
- $CaAl_2Si_2O_8$ (anortita-An)

Os membros da série entre $KAlSi_3O_8$ e $NaAlSi3O_8$ são conhecidos como feldspatos alcalinos, e os membros da série entre $NaAlSi3O_8$ e $CaAl_2Si_2O_8$, como plagioclásios (Figura 29).

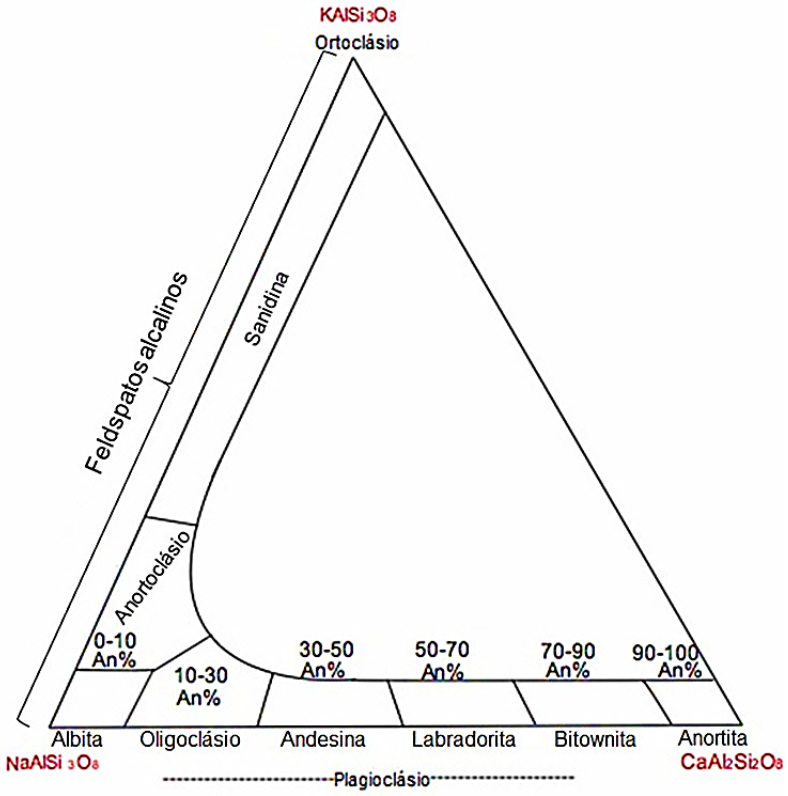

Figura 29: Variação na composição dos feldspatos (adaptado de Klein; Dutrow, 2012).

Os feldspatos são tectossilicatos, subclasse dos silicatos na qual existe polimerização completa dos tetraedros SiO_4^{4-}, ou seja, todas as quatro cargas negativas são neutralizadas por ligações entre o oxigênio e outro cátion Si^{4+}, resultando na fórmula SiO_2, do mineral quartzo e seus polimorfos. Nos feldspatos, um ou dois cátions Si^{4+} são substituídos por Al^{3+}, resultando em cargas que são compensadas, respectivamente, pelo ingresso de um cátion monovalente (na albita e no ortoclásio) ou bivalente (no caso da anortita) que ocupam interstícios maiores na

estrutura (em coordenação 6 a 8). Os plagioclásios têm simetria triclínica, enquanto os feldspatos alcalinos têm simetria monoclínica em alta temperatura (os polimorfos sanidina e ortoclásio) e triclínica em baixa temperatura (o polimorfo microclínio).

Entre os principais elementos que podem substituir os cátions maiores nos feldspatos, estão os elementos litófilos de íon grande Ba^{2+}, Sr^{2+} e Rb^{+}, cujos raios iônicos, em coordenação 6, são, respectivamente, 1,35, 1,18 e 1,52 Å (comparados a 1,38 Å do K^{+}). Esses três elementos podem substituir o K^{+} na molécula de ortoclásio, sendo que, no caso do Ba^{2+} e do Sr^{2+}, é necessária uma substituição adicional de Si por Al para compensação de cargas. Como mostra a semelhança de raios iônicos, Ba é o elemento com maior preferência para os feldspatos potássicos. De modo geral, são consideradas variedades de feldspato alcalino de Ba quando o teor de BaO excede 2%; o feldspato com mais de 90% da molécula $BaAl_2Si_2O_8$ é denominado celsiana; compostos intermediários entre ortoclásio e celsiana são denominados hialofano.

Os feldspatos têm baixa concentração de elementos terras raras (ETR), com teores um pouco mais elevados dos terras raras leves (ETRL) em relação aos pesados (ETRP), cujos raios iônicos são incompatíveis com as posições catiônicas desses minerais. No entanto, parte significativa do Eu está presente no estado bivalente, e seu raio maior permite que ele ocupe a posição dos interstícios maiores nos feldspatos. Deste modo, os feldspatos são bastante seletivos, desenvolvendo padrões de elementos terras raras com anomalias positivas de Eu, cuja intensidade depende da razão Eu^{2+}/Eu^{3+}, constituindo um excelente sensor do estado de oxidação da rocha em que se formaram. O valor numérico da anomalia de Eu baseia-se na comparação com os valores interpolados de seus vizinhos trivalentes (Sm e Gd), de modo que a determinação precisa desses três elementos é necessária para sua determinação.

4.2 O Maciço Sienítico Pedra Branca

Os cristais de feldspato alcalino e apatita estudados nesta tese são provenientes de amostras de diferentes variedades do Maciço Sienítico Pedra Branca (MSPB). Estudos anteriores sobre a mineralogia e petrologia dessas rochas foram realizados como parte da dissertação de mestrado de Bruna B. Carvalho (2011), a partir da qual foram produzidas publicações sobre o conteúdo de elementos traço nos

minerais principais e acessórios (Carvalho and Janasi, 2012) e sobre a petrogênese do maciço (Carvalho et al., 2014).

A escolha do MSPB deveu-se à informação prévia de que os feldspatos alcalinos, que formam tipicamente mais da metade do volume das rochas, são tipicamente ricos em Ba, de modo que os efeitos da interferência de compostos deste elemento sobre o sinal dos elementos terra raras médios (ETRM), especialmente o Eu, são um problema geoquímico relevante. Do mesmo modo, as rochas do MSPB são bastante ricas em apatita, e este mineral apresenta teores elevados de ETR leves (Carvalho and Janasi, 2012), e compostos desses elementos podem gerar interferência nos ETR médios. Adicionalmente, as rochas sieníticas do MSPB apresentam variações nas suas composições, permitindo a análises dos minerais de interesse com diferentes razões interferente/interferido.

O MSPB tem uma forma elíptica com área de aproximadamente noventa quilômetros quadrados; sua metade ocidental foi cortada pela intrusão das rochas alcalinas cretáceas do maciço de Poços de Caldas (Breiter et al., 2014). Uma foliação magmática de alto ângulo de mergulho (geralmente >60°) para o interior, definida pela orientação do feldspato alcalino tabular, é notável em todos os tipos de rochas e é organizada paralelamente aos contatos externos com as rochas encaixantes (migmatitos e granitos). O mapeamento geológico do maciço permitiu a identificação de quatro unidades principais (Carvalho et al., 2014), uma delas saturada a insaturada em SiO_2 (sem a presença do mineral quartzo: LSS, ou sienito saturado laminado) e outras três supersaturadas em SiO_2: LSO, ou sienito supersaturado laminado; CSO: sienito supersaturado central; ESO: sienito supersaturado externo.

Para o estudo da interferência de Ba sobre ETR de feldspatos alcalinos, foram selecionadas quatro amostras, duas da unidade LSS (PB-181A e PB-185A) e duas da unidade CSO (PB-09 e PB-59). Como mostrado por Carvalho e Janasi (2012), os sienitos de LSS têm leve tendência peralcalina, sendo caracterizados pela presença de clinopiroxênios cálcico-sódicos e indicações de cristalização sob condições fortemente oxidantes. Em contraste, os sienitos de CSO exibem clinopiroxênio cálcico e ortopiroxênio, e cristalizaram sob condições menos oxidantes. Várias diferenças no comportamento dos elementos traço em minerais principais e acessórios foram identificadas e discutidas por Carvalho e Janasi (2012); entre as mais importantes para este trabalho, destacam-se os teores mais elevados de Ca, Eu e Sr nos

feldspatos alcalinos de amostras das unidades supersaturadas em sílica, quando comparadas a LSS.

Em relação aos demais minerais máficos e acessórios, destacam-se as presenças de anfibólios (cuja abundância é inversamente proporcional à de piroxênios) e de mica escura (biotita-flogopita), cuja abundância é sempre inferior a 5%. Óxidos de Fe-Ti (da série ilmenita-hematita e mais raramente, magnetita), apatita, titanita e zircão são minerais acessórios; apatita é particularmente abundante em todas as amostras.

Enclaves máficos e ultramáficos ocorrem especialmente nas unidades LSS e LSO como camadas, veios ou corpos irregulares, geralmente concordantes com a foliação magmática, com dimensões de até quarenta centímetros. Esses enclaves são interpretados como resultados do retrabalho das camadas cumuláticas originais durante o fluxo magmático e contêm 40 a 60% de clinopiroxênio, 15 a 20% de mica escura, além de apatita (até 8%), titanita (até 5%) e óxidos de Fe–Ti (até 10%) como principais minerais. O feldspato alcalino atinge até 15% e sulfetos podem estar presentes em algumas ocorrências. Ocorrências raras de leuco-sienito de granulação grossa, compostas principalmente por feldspato alcalino (~90%), são observadas como manchas irregulares em associação com esses cumulados máficos ou com mela-sienitos com índice de cor superior a 45.

O feldspato alcalino (Afs; 65 –70% em volume das rochas; composições em tordo de 60% da molécula $KAlSi_3O_8$ e 40% de $NaAlSi_3O_8$ em todas as unidades), que tem formato tabular e inclusões abundantes, especialmente de minerais opacos, clinopiroxênio e apatita, que geralmente aparecem como minúsculas inclusões aciculares alinhadas ao longo das faces do crescimento.

A apatita é abundante (2 a 3% nos sienitos contendo quartzo; até 4% no LSS) e ocorre como cristais independentes prismáticos ou como cristais em forma de agulha incluídos nos Afs (Carvalho et al., 2014). Análises de elementos traço obtidas por LA-ICP-MS revelam padrões de elementos terras raras fortemente fracionados (Carvalho and Janasi, 2012); a diferença mais significativa observada entre as unidades são os teores mais elevados de Sr na unidade LSS.

4.3 Calibração

A calibração externa com material de referência sólido associada a padronização interna é o procedimento de calibração mais robusto para análises por LA-ICP-MS, uma vez que permite aplicar uma correção sobre o rendimento de ablação (massa do material retirado) entre o material de referência e a amostra. Adicionalmente, permite corrigir também o efeito matriz e o *drift* no sinal do ICP-MS.

Na prática, o padrão interno é um constituinte químico maior, presente na amostra e no material de referência, com concentração bem determinada por outra técnica analítica (microssonda eletrônica, por exemplo). O elemento silício (ou SiO_2) pode ser usado como padrão interno para feldspato e possui três isótopos (28, 29 e 30) com as respectivas abundâncias 92,23%, 4,67% e 3,10%.

Assume-se neste caso que o *drift* ocorre linearmente com o tempo e igualmente para todas as massas. As concentrações dos elementos, calculadas diretamente pelo software Glitter, são obtidas com a delimitação do intervalo de tempo para integração de sinais, tanto para branco quanto para a amostra, pelas equações abaixo:

$$C_{AN_{Amostra}} = \frac{I_{AN_{Amostra}}}{S} \quad \text{(equação 1)}$$

onde $C_{AN_{amostra}}$ é a concentração do analito na amostra, $I_{AN_{Amostra}}$ é a intensidade em cps do analito na amostra e S é a sensibilidade normalizada, dada pela equação 2:

$$S = \frac{I_{AN_{referencia}}}{C_{AN_{referencia}}} \left(\frac{I_{SI_{amostra}}}{I_{SI_{referencia}}} \times \frac{C_{SI_{referencia}}}{C_{SI_{amostra}}} \right) \quad \text{(equação 2)}$$

$I_{AN_{referencia}}$ é a intensidade em cps do analito no material de referencia (NIST-610); $C_{AN_{referencia}}$, a concentração do analito no material de referência (NIST-610); $I_{SI_{Amostra}}$, a intensidade em cps do padrão interno (Si) na amostra; $I_{SI_{referencia}}$, a intensidade em cps do padrão interno (Si) no material de referência; $C_{SI_{referencia}}$, a

concentração do padrão interno (Si) no material de referência; e $C_{SI_{ramostra}}$, a concentração do padrão interno (Si) na amostra.

Além das diferentes condições experimentais que podem levar a expressivas alterações tanto nos limites de detecção (LD) como na precisão, a combinação dos diferentes espectrômetros de plasma com sistemas de *laser ablation* (LA) podem levar estes limites a variarem em até algumas ordens de magnitude para diferentes usuários e aplicações. Para as aplicações de LA com Q-ICP-MS espera-se a precisão no intervalo de 2-5%. Entretanto, uma piora neste parâmetro pode ocorrer se houver um fracionamento dos elementos em relação ao padrão interno utilizado. O limite de detecção é função da massa retirada por ablação da amostra e do tempo de contagem por elemento, ou seja, da quantidade de material presente no plasma para análise e da quantidade de tempo utilizada pelo sistema para determinar cada elemento. Desta forma, como a resolução e o tempo de integração do sinal podem variar em quase todas as análises, a determinação do LD é complexa e deve ser calculada para cada elemento em cada análise. O cálculo destes limites, formulado inicialmente por Longerich et al. (1996), é apresentado na equação 3 abaixo:

$$DL = \frac{3x\sigma_{BCG}}{S \times Y} \times \sqrt{\frac{1}{N_{BCG}} + \frac{1}{N_{PK}}} \qquad \text{(equação 3)}$$

σ_{BCG} = desvio padrão das determinações em replicata de pré-ablação do *background*; N_{BCG} e N_{PK} são o número de replicatas das determinações usadas na integração do sinal do *background* e do pico, respectivamente; S é a sensibilidade interpolada em cps por unidade de concentração para o material de referência (NIST); Y é o rendimento de ablação relativo ao padrão de referência, determinado a partir da medida da intensidade de contagens e da concentração conhecida do padrão interno.

Nos instrumentos atuais, para uma resolução espacial moderada de 30-40 µm, são esperados limites de detecção na faixa de cinco até décimos de mg L^{-1} (mg L^{-1}) (Li~5 mg L^{-1} à U~0.1 mg L^{-1}). Para spots com cerca de 100 µm e, portanto, com baixa resolução e maior massa ablada, os limites de detecção estão na faixa de mg L^{-1} até centésimos de mg L^{-1} (Li~1mg L^{-1} à U~0.075 mg L^{-1}) (Durrant, 1999).

4.4 A Verificação de Interferências Usando NIST-K-378

Na Tabela 14, encontram-se as informações retiradas do software *Qtegra* do ICP-MS com alguns dos possíveis interferentes para Sm, Eu e Gd para soluções aquosas. No caso de análise de ETR em feldspatos alcalinos, as interferências mais significativas são aquelas que envolvem combinações de O e H com isótopos de Ba de maior abundância. Não são consideradas importantes combinações envolvendo C e N, que não fazem parte da amostra e não devem apresentar teores significativos no plasma gerado por fluxo de Ar-He.

Para fins de correção de interferências provocadas por elevados teores de Ba em análises de feldspato alcalino, uma curva de calibração foi construída usando o padrão NIST-K-378 com 10,157% de Ba e empregando massas (*spot*) crescentes variando entre 15 e 100 µm desse padrão, para verificar as interferências formadas sobre as massas medidas de ^{147}Sm, ^{151}Eu e ^{157}Gd.

Tabela 14: Dados de alguns dos interferentes nos isótopos selecionados para as análises.

Isótopo	Massa (u.m.a)	Abundância relativa (%)	Interferente	Massa (u.m.a)	Abundância relativa (%)
^{147}Sm	146,9149	15	^{1}H+^{146}Nd	146,9209	17,187
			^{12}C+1^{35}Ba	146,9057	6,519
			^{16}O+^{1}H+^{130}Ba	146,9090	0,106
^{151}Eu	150,9199	47,8	^{134}Ba+^{17}O	150,9036	0,001
			^{135}Ba+^{16}O	150,9006	6,576
			^{12}C+^{139}La	150,8666	98,811
			^{14}N+^{137}Ba	150,9089	11,189
			^{1}H+^{150}Sm	150,9251	7,399
			^{16}O+^{135}Ba	150,9006	6,576
			^{1}H+^{150}Nd	150,9287	5,639
			^{16}O+^{1}H+^{134}Ba	150,9072	2,411
			^{13}C+^{138}Ba	150,9086	0,789
^{157}Gd	156,9240	15,65	^{16}O+^{141}Pr	156,9026	99,762
			^{16}O+^{1}H+^{140}Ce	156,9082	88,256
			^{1}H+^{156}Gd	156,9300	20,467
			^{14}N+^{143}Nd	156,9129	12,135
			^{12}C+^{145}Nd	156,9126	8,209
			^{13}C+^{144}Nd	156,9055	0,262
			^{18}O+^{139}La	156,9055	0,200
			^{16}O+^{3}H+^{138}Ba	156,9162	0,000
			^{17}O+^{2}H+^{138}Ba	156,9185	0,000
			^{18}O+^{1}H+^{138}Ba	156,9122	0,143

As análises de feldspato alcalino foram realizadas em lâminas de 80 µm de espessura de rochas provenientes de diferentes unidades do Maciço Sienítico Pedra Branca. Em cada lâmina de rocha, foram analisados diferentes cristais de feldspato alcalino, como na sequência abaixo:

CD_n, CQ_n, AM_n a-d, CD_{n+1}, AM_{n+1} a-d, CD_{n+2}, AM_{n+2} a-d, CD_{n+3}, ... AM_{n+x}, CQ_{n+1}, CD_{n+x+1}, Padrão a-d, CQ_{n+2} e CD_{n+x+2}.

Onde:

CD: padrão e controle de *drift* (NIST-610)

AM_n: amostras de feldspato

a-d: determinações efetuadas em um período de trinta minutos

CQ: controle de qualidade NIST-612

Observa-se, como esperado, uma correlação linear entre a intensidade do sinal de Ba com a intensidade dos interferentes sobre as massas investigadas, com valores de R^2 superiores a 0,99 para a linearidade ser considerada adequada.

Como pode-se observar nas Figuras 28 a 30, ao usar um padrão com aproximadamente 10% de Ba (NIST-K-378), a taxa de ocorrência de interferência em ^{147}Sm, em intensidade, devido à formação do interferente na massa 147, varia entre 0,03 e 0,07%, e com R^2, entre 0,991 e 0,997. Pouca dispersão houve entre os coeficientes angulares das curvas de calibração. Os coeficientes com maiores inclinações coincidem, a partir dos dados retirados das análises via método *daily* 2018, com a maior sensibilidade do acoplamento LA-ICP-MS, como observado na Tabela 15. Outro fato importante a se observar é que, para as retas com menores inclinações, a taxa de formação de dupla carga foi maior, e a taxa de formação de óxidos (ThO/Th) foi menor, fazendo com que menos Ba esteja disponível para formação de interferente. Esse fato normalmente está atrelado ao sistema de introdução de amostras, bem como às condições dos cones de amostragem e *skimmer*.

Tabela 15: Dados médios obtidos em outubro de 2018 no método *daily* para os dias de análise das amostras.

Isótopos e razões analisadas	*Daily* para menores inclinações	*Daily* para maiores inclinações
^{7}Li	22.344	253.386
^{42}Ca	451.481	488.519
^{44}Ca	1.587.137	1.770.420
^{45}Sc	281.877	438.776
^{89}Y	532.958	557.695
^{138}Ba	423.432	445.045
^{139}La	536.558	596.097
^{140}Ce	569.797	890.420
^{202}Hg	797	968
^{208}Pb	249.145	243.398
$^{220.5}$Bkg	0	0
^{232}Th	598.201	617.044
^{238}U	636.958	1.002.816
^{138}Ba++/^{138}Ba	6,53%	5,92%
^{232}Th.16O/^{232}Th	0,808	0,939
^{232}Th/^{238}U	0,939	0,808

Devido ao fato do ^{147}Sm ser interferido pelo isótopo ^{130}Ba, que apresenta a menor abundancia (0,101%), para que o oxido deste isótopo mostre uma interferência

significativa sobre o isótopo de ^{147}Sm seria necessário, no caso de maior taxa de formação de óxido (0,07%), que se tenha uma relação de concentração Ba/Sm de cerca de 1428571/1 em mg L^{-1}, ou seja, para cada 10000 mg L^{-1} em Ba, ocorreria a formação de 0,007 mg L^{-1} de interferência sobre ^{147}Sm (Figura 30).

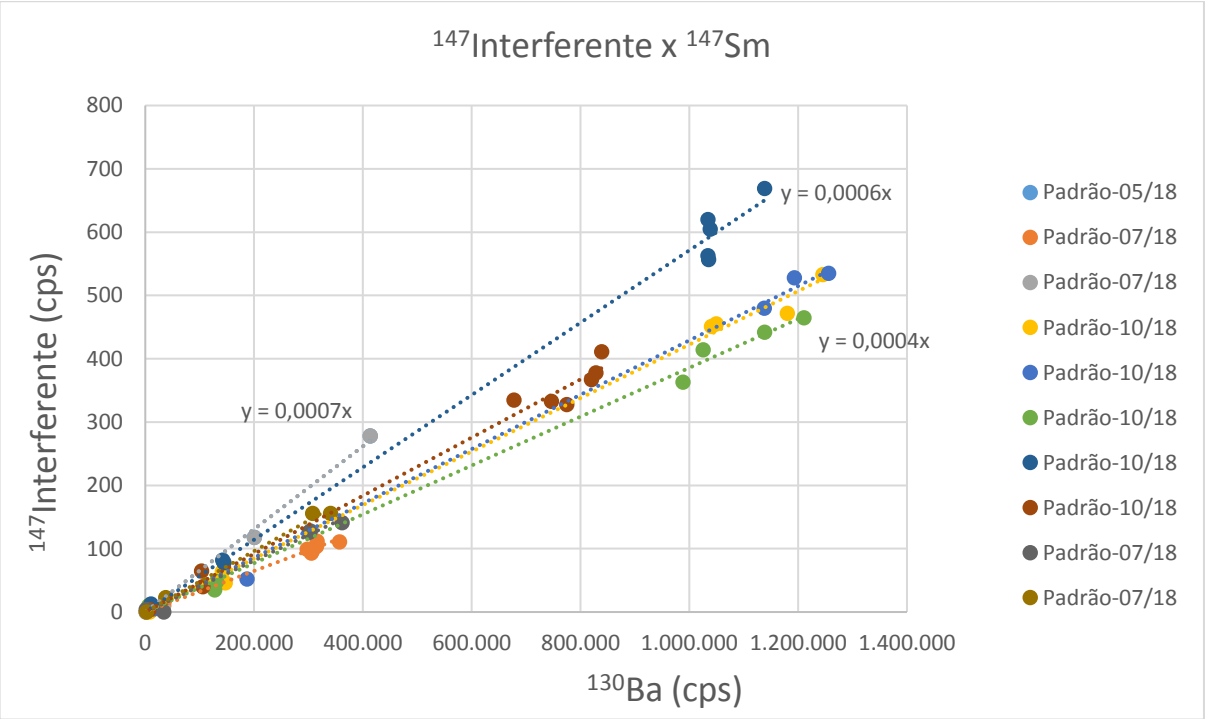

Figura 30: Formação de interferente ^{147}Sm (valores em cps). 05/18, 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: maio/2018, julho/2018 e outubro/2018.

Para a formação de ^{151}Eu devido ao interferente gerado na massa 151 (Figura 31), a taxa varia entre 0,02 e 0,04%, com R^2 entre 0,998 e 0,999. Pelo gráfico da Figura 29, observa-se que, independente do dia e do mês analisados, não houve grande variação da taxa de formação de interferente. Como a interferência ocorre para o isótopo ^{135}Ba, que tem abundância isotópica de 6,59%, tem-se que, para taxa de formação de 0.04%, teremos, para cada 10000 mg L^{-1} em Ba, a formação de 0,26 mg L^{-1} de interferência sobre ^{151}Eu (38461/1 em mg L^{-1} para $^{135}Ba/^{151}Eu$).

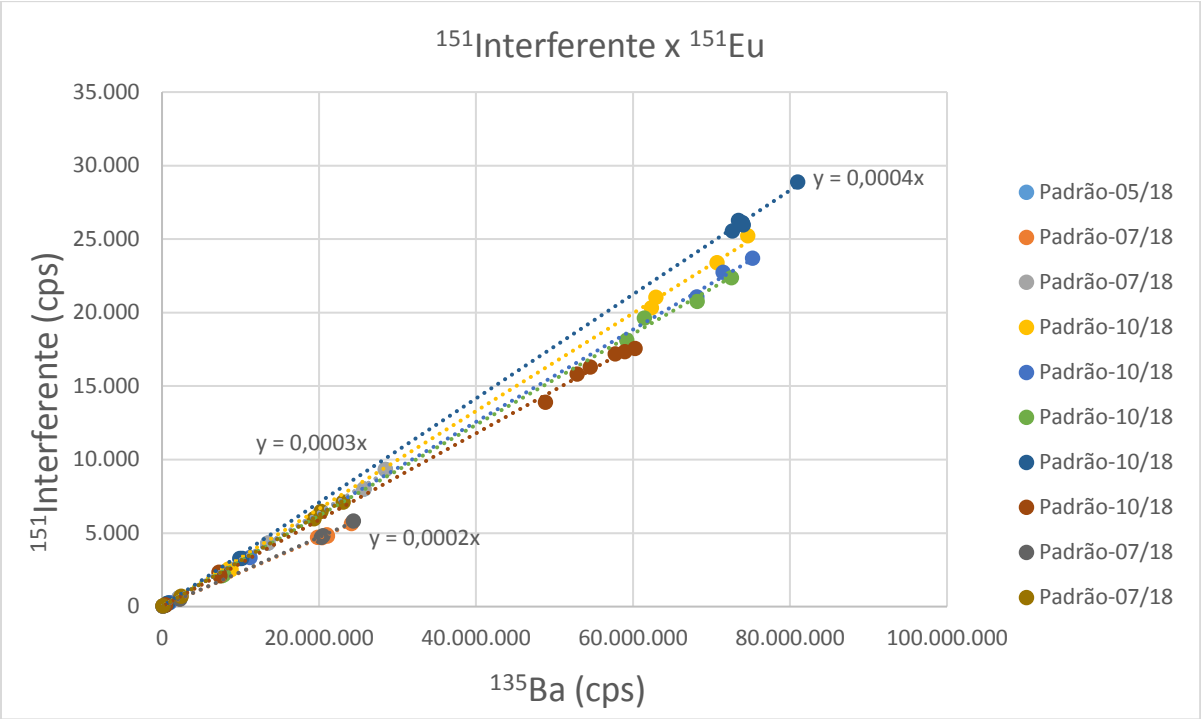

Figura 31: Formação de interferente ^{151}Eu (valores em cps). 05/18, 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: maio/2018, julho/2018 e outubro/2018.

Para o interferente em ^{157}Gd, a inclinação varia entre 0,00008 e 0,00013%, com R^2 entre 0,992 e 0,999 (Figura 32). Embora seja o isótopo de Ba com maior abundância (71,66%), a formação do hidróxido interferente envolve o isótopo de oxigênio com massa 18, o qual apresenta abundância de apenas 0,204%, além do que, a própria taxa de formação de hidróxidos no plasma seco, como o encontrado com o sistema de *laser ablation*, também é bem mais difícil. Desta forma, para cada 10000 mg L^{-1} em Ba, teremos a formação de apenas 0,0093 mg L^{-1} de interferência sobre ^{157}Gd (1075268/1 em mg L^{-1} para Ba/^{157}Gd).

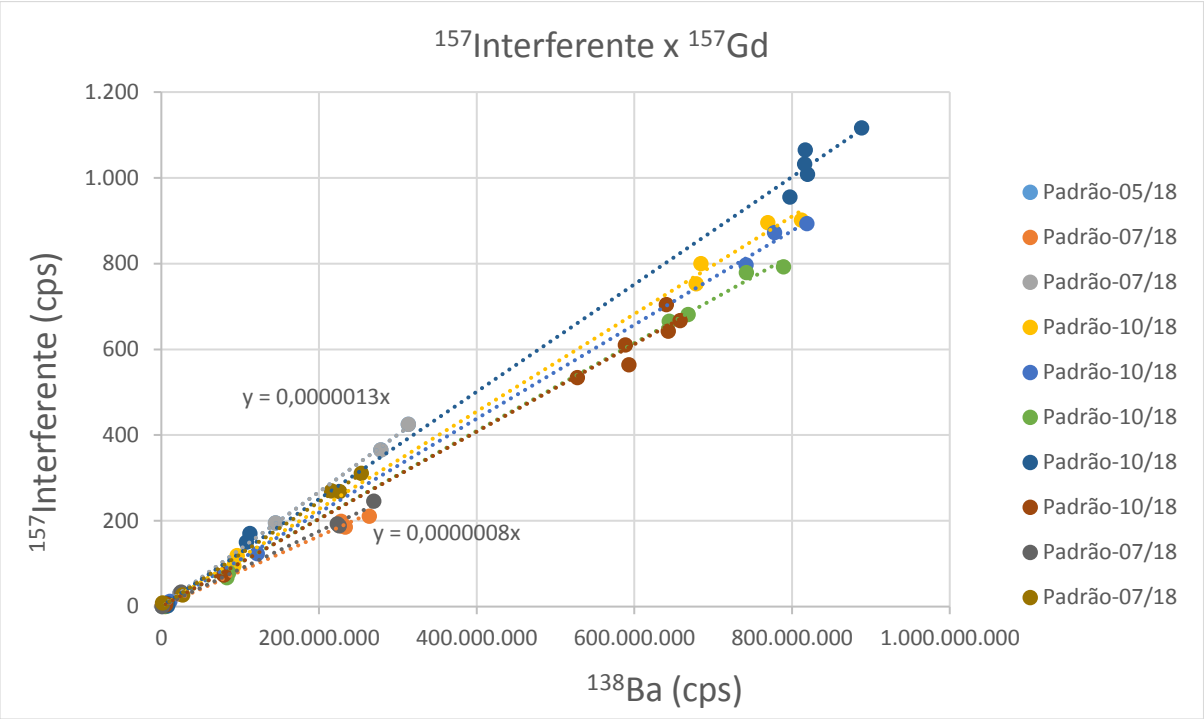

Figura 32: Formação de interferente ^{157}Gd (valores em cps). 05/18, 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: maio/2018, julho/2018 e outubro/2018.

Comparando os gráficos, a intensidade de sinal dos elementos e interferentes são muito maiores para Eu que para Sm e Gd, por isso, espera-se que para Eu a correção de interferência seja maior.

4.5 Veliricação de Interferências Usando Soluções

Um segundo procedimento para quantificar a formação de interferências é utilizando uma curva de calibração em meio aquoso, introduzindo concomitantemente solução aquosa e amostra via *laser ablation*. Este procedimento representa uma alternativa quando não há padrões monoelementares disponíveis no laboratório, devido à dificuldade de síntese e/ou compra desses materiais. Para essa metodologia, soluções contendo Ba com concentrações de 0 a 1000 µg L^{-1} foram preparadas em meio HNO_3 0,1% (branco). A sequência de análise se deu na seguinte ordem:

CD_n, CQ_n, AM_n a-d, CD_{n+1} , AM_{n+1} a-d , CD_{n+2} , AM_{n+2} a-d , CD_{n+3} , ... AM_{n+x} , CQ_{n+1} , CD_{n+x+1} , padrões aquosos, CQ_{n+2} e CD_{n+x+2} .

Onde:

CD: controle de *drift* (NIST-610)

AM_n: amostras de uma das regiões de cada um dos minerais de feldspato alcalino escolhidos para análise

a-d: determinações efetuadas em um período de trinta minutos

CQ: controle de qualidade NIST-612

padrões aquosos: padrões aquosos de Ba de 200, 500 e 1000 µg L^{-1}

Como as amostras para calibração de interferentes são efetuadas em meio aquoso, é importante que toda a corrida de análises seja realizada sob o mesmo efeito de solução no plasma e na linha de gases, para que a formação de óxidos e hidróxidos seja igual para todo o procedimento analítico. Durante todo a sequência de análise, é necessário introduzir uma solução aquosa (HNO_3 0,1%) junto com os padrões e as amostras, a fim de compatibilizar a matriz e também para não haver interferências físicas.

A leitura é efetuada da mesma forma como no sistema *laser ablation*, ou seja, sessenta segundos para leitura de branco e sessenta segundos para leitura da amostra. A diferença aqui é na montagem do sistema de introdução da amostra, pois ele será um híbrido entre o sistema LA e o convencional para soluções. O nebulizador *microflow* será colocado na câmara de nebulização, no entanto, a entrada do gás proveniente do sistema LA na tocha deverá ocorrer através da câmara de nebulização.

Ao preparar a curva de calibração via solução aquosa para verificar a formação de interferência, observam-se correlações lineares entre a intensidade do sinal de Ba com a intensidade dos interferentes sobre as concentrações investigadas, com valores de R^2 entre 0,9942 e 0,9999.

Como pode-se observar na Figura 33, ao usar soluções com concentrações de 200, 500 e 1000 µg L^{-1}, a taxa de formação de interferência em ^{147}Sm, em intensidade, devido à formação do interferente na massa 147, foi de 0,1%. Comparando as intensidades de sinal, a proporção ^{130}Ba:^{147}Sm é de 5000:1. Esse valor é maior que o usado apenas com padrão sólido, já que a quantidade de oxigênio disponível para a formação de interferência é maior com solução aquosa em conjunto com o padrão sólido. Ao usar soluções aquosas, também devem ser consideradas outras possibilidades de interferências, como mostrado anteriormente na Tabela 14, como interferências causadas por recombinações com H.

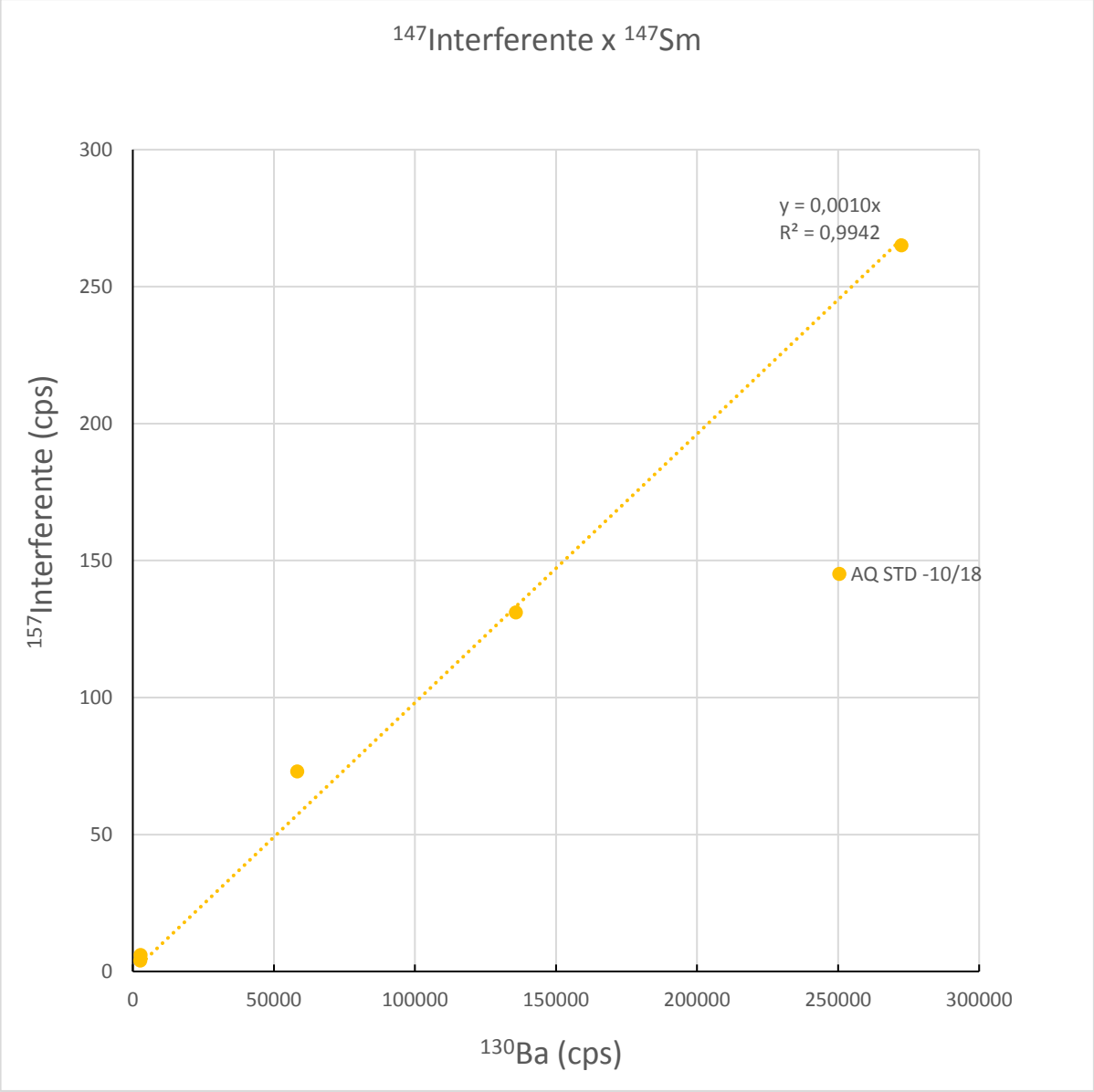

Figura 33: Formação de interferente ^{147}Sm (valores em cps) usando padrão monoelementar aquoso. 10/18 representa quando a análise foi feita: outubro/2018.

Já para a formação de ^{151}Eu devido ao interferente gerado na massa 151, a taxa foi de 0,07%, com R^2 de 0,9999, indicativo de uma excelente correlação na formação de interferência. Comparando as intensidades de sinal, a proporção ^{135}Ba:^{151}Eu é por volta de 1400:1 (Figura 34).

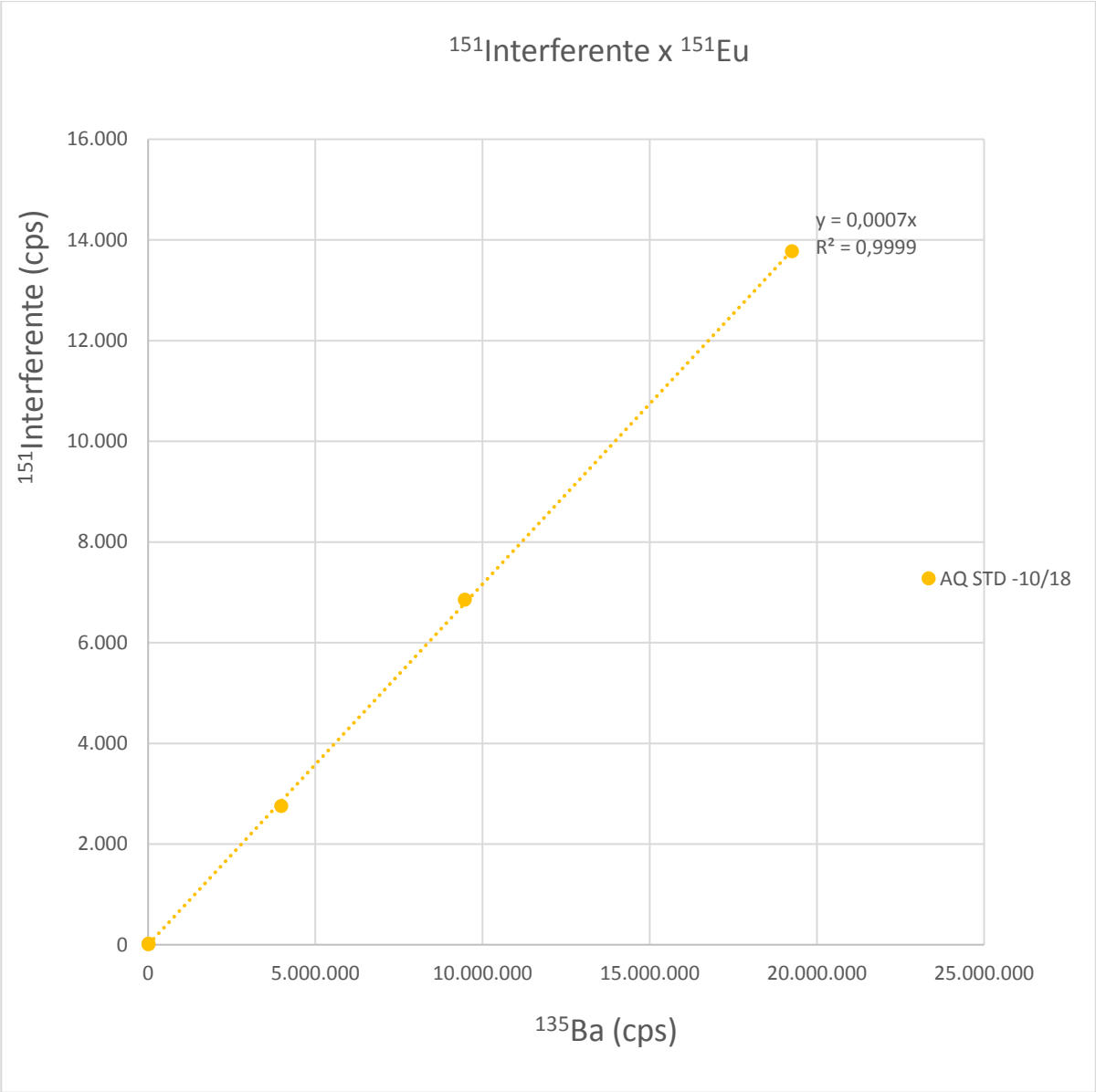

Figura 34: Formação de interferente ^{151}Eu (valores em cps) usando padrão monoelementar aquoso. 10/18 representa quando a análise foi feita: outubro/2018.

Para a formação do interferente em ^{157}Gd, a taxa foi de 0,0002%, com R^2 de 0,9988. Comparando as intensidades de sinal, a proporção ^{138}Ba:^{157}Gd é de 500000:1 (Figura 35).

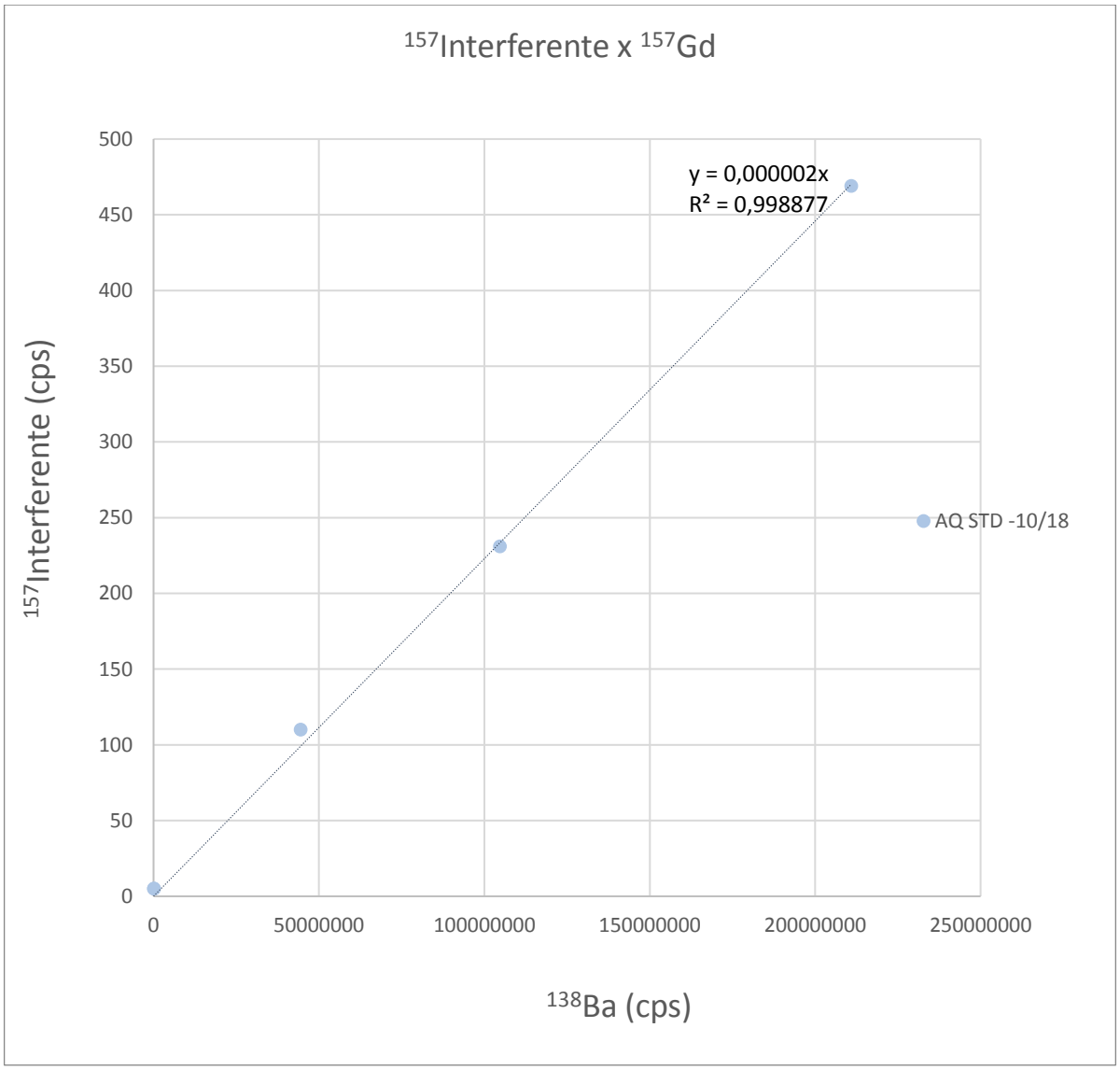

Figura 35: Formação de interferente ^{157}Gd (valores em cps) usando padrão monoelementar aquoso. 10/18 representa quando a análise foi feita: outubro/2018.

4.6 Aplicação

As concentrações das amostras foram calculadas via Glitter, e os resultados para todas as amostras de feldspato alcalino estudadas encontram-se no Apêndice II. Para a correção das interferências, foram usadas as taxas de formação de interferentes mostradas nos itens 4.4 e 4.5 e aplicada seguinte fórmula:

$$Concentração\ M_{corrigida} = Concentração_{medida} \times fator_{correção} \text{ (equação 4)}$$

onde:

$$M = elemento\ a\ ser\ corrigido \text{ (equação 5)}$$

$$fator_{correção} = \frac{M_{Corrigido}(cps)}{M_{medido}(cps)} \text{ (equação 6)}$$

$$M_{corrigido}(cps) = M_{medido}(cps) - Interferente\ (cps) \text{ (equação 7)}$$

$$Interferente(cps) = Intensidade\ do\ Ba(cps) \times Taxa\ de\ formação\ de\ interferente$$
(equação 8)

A Figura 36 mostra a imagem de uma planilha do Excel como exemplo dos cálculos executados para correção de interferência, utilizando a correção sobre a massa ^{147}Sm.

U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
	^{130}Ba	"^{147}Sm" (^{147}Interferente)						
	Inclinação	0,000569907						
	BaO sobre Sm				fator Correção		[Sm medida]	[Sm corrigida]
	130Ba (cps)	Interf 147 (cps)	Sm (cps)	Sm corrigido (cps)	Medido/Corrigido		[via Glitter]	=AB10*Z10
	Intensidade	Equação 8	Intensidade	Equação 7	Equação 6		Equação 5	Equação 4
	=B9	=W4*V10	=K10	=X10-W10	=Y10/X10			
FK4	28473	16	125	109	0,870		0,104	0,090
FK5	42005	24	32	8	0,252		0,036	0,009
FK6	41263	24	56	32	0,580		0,066	0,038
FK8	33717	19	24	5	0,199		0,027	0,005
FK9	39267	22	39	17	0,426		0,036	0,015
FK12	36173	21	32	11	0,356		0,030	0,011
FK13	50587	29	38	9	0,241		0,033	0,008
FK14	57690	33	267	234	0,877		0,250	0,219
FK25	35920	20	76	56	0,731		0,075	0,055
FK37	50500	29	24	-5	-0,199		0,019	-0,004

Figura 36: Imagem de planilha do Excel com os cálculos de correção de interferência sobre a massa do ^{147}Sm.

O Glitter fornece um valor de limite de detecção para cada amostra e padrão analisado. Para os cálculos, foram utilizadas as medianas nesses LDs calculados, pois a mediana sofre pouca influência de valores extremos.

O limite de quantificação (LQ), que é definido como a menor concentração do analito passível de quantificação na amostra com exatidão e precisão aceitáveis (Polese e Ribeiro, 2003), foi calculado como 3 vezes o LD da equação 3.

4.6.1 Amostras PB09 e PB59 (unidade Sienito Supersaturado Central)

Os teores de Eu medidos nestas amostras das lâminas PB09 e PB59 estão na ordem de 2 mg L^{-1} (Tabela 16). A correção para os teores de Ba resulta em interferência equivalente a 0,17-0,20 mg L^{-1}, como observado nas Tabelas 17 a 19. A correção para os teores de Sm é da ordem de 0,01-0,02 mg L^{-1}, e a de Gd da ordem de 0,02-0,03 mg L^{-1}. Os teores originalmente medidos (sem correção) são da ordem de 0,12 e 0,11 mg L^{-1} para Sm e Gd, respectivamente, já próximos ao LQ (identificados nas Figuras 34 a 40). Apesar de os valores de Ba estarem na faixa de 4000-7000 mg L^{-1} e as correções dos interferentes na faixa de 10%, elas não são muito notáveis nos gráficos logarítmicos normalizados pelo condrito, pois os teores de ETR médios são relativamente altos para o Eu e muito próximos aos LQ para os elementos Gd e Sm, o que leva a um erro maior nas suas determinações.

Para essas amostras, La e Ce são os ETR mais abundantes e a concentração dos elementos La, Ce, Pr, Nd e Eu estão acima do LQ (resultados completos no APÊNDICE II). Comparando os resultados para as amostras na lâmina PB59 analisada em diferentes meses, não houve diferença significativa nos teores dos analitos, como mostrado na Tabela 18.

Tabela 16: Comparação das medianas dos resultados obtidos para as lâminas PB09 e PB 59.

	PB 09 Julho	PB 59 Maio	PB59 Outubro
Ba	6727	3657	3935
Sm^a	0,10	0,12	0,13
Sm^b	0,08	0,10	0,12
Sm^a-Sm^b	0,01	0,02	0,01
LD	0,03	0,01	0,04
LQ	0,09	0,03	0,14
Eu^a	2,58	2,35	2,04
Eu^b	2,38	2,17	1,85
Eu^a-Eu^b	0,20	0,16	0,19
LD	0,01	0,00	0,01
LQ	0,03	0,01	0,04
Gd^a	0,09	0,12	0,13
Gd^b	0,06	0,09	0,10
Gd^a-Gd^b	0,02	0,02	0,02
LD	0,03	0,01	0,03
LQ	0,09	0,03	0,10

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 17: Resultados obtidos para a lâmina PB09 em julho/2018.

	Ba	Sm^a	Sm^b	a-b	Eu^a	Eu^b	a-b	Gd^a	Gd^b	a-b
FK01a	4822	0,06	0,05	0,01	2,19	2,05	0,14	0,07	0,05	0,02
FK01b	5215	0,16	0,15	0,01	2,46	2,30	0,16	0,12	0,10	0,02
FK01c	4734	0,52	0,51	0,01	2,15	2,01	0,14	0,24	0,23	0,02
FK01d	5079	0,52	0,51	0,01	2,86	2,71	0,15	0,34	0,32	0,02
FK02a	7375	0,09	0,07	0,02	3,00	2,78	0,22	0,07	0,04	0,03
FK02b	7267	0,09	0,07	0,02	2,84	2,62	0,22	0,10	0,07	0,02
FK02c	7737	0,08	0,07	0,02	3,01	2,78	0,23	0,07	0,05	0,03
FK02d	7015	0,07	0,05	0,02	2,63	2,42	0,21	0,08	0,06	0,02
FK03a	7231	0,20	0,18	0,02	3,06	2,84	0,22	0,10	0,07	0,02
FK03b	6949	<0,058			3,04	2,83	0,21	<0,051		
FK03c	6780	<0,071			2,83	2,63	0,20	0,07	0,04	0,02
FK04a	7616	0,11	0,10	0,02	3,02	2,79	0,23	<0,029		
FK04b	6463	0,10	0,08	0,01	2,43	2,24	0,19	<0,049		
FK04c	7171	0,08	0,06	0,01	2,72	2,50	0,22	0,06	0,04	0,02
FK05a	6655	0,09	0,08	0,01	2,34	2,14	0,20	0,05	0,03	0,02
FK05b	6450	0,13	0,11	0,01	2,23	2,04	0,19	0,12	0,10	0,02

FK05c	6631	0,16	0,14	0,01	2,25	2,05	0,20	0,09	0,07	0,02
FK06a	6876	0,19	0,18	0,02	2,54	2,33	0,21	0,11	0,09	0,02
FK06b	6206	0,05	0,03	0,01	2,28	2,09	0,19	0,04	0,02	0,02
FK06c	6767	0,06	0,05	0,01	2,43	2,23	0,20	0,07	0,05	0,02
FK07a	6727	0,07	0,06	0,01	2,63	2,43	0,20	0,10	0,07	0,02
FK07b	6677	0,23	0,22	0,01	2,58	2,38	0,20	0,28	0,25	0,03
FK07c	6119	0,10	0,09	0,01	2,07	1,89	0,18	0,06	0,03	0,03
MED	6727	0,10	0,08	0,01	2,58	2,38	0,20	0,09	0,06	0,02

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 18: Resultados obtidos para a lâmina PB59 em maio/2018.

	Ba	**Sm[a]**	**Sm[b]**	**a-b**	**Eu[a]**	**Eu[b]**	**a-b**	**Gd[a]**	**Gd[b]**	**a-b**
FK8	5895	<0,051			2,82	2,56	0,26	0,10	0,06	0,04
FK9a	4118	0,06	0,04	0,02	2,25	2,07	0,18	0,11	0,08	0,03
FK9c	4035	0,12	0,10	0,02	2,35	2,17	0,18	0,13	0,11	0,03
FK9d	4238	0,13	0,10	0,02	2,41	2,22	0,19	0,13	0,11	0,03
FK10a	4197	0,12	0,09	0,02	2,35	2,16	0,19	0,12	0,09	0,03
FK10b	3792	0,37	0,35	0,02	2,44	2,27	0,17	0,23	0,20	0,02
FK13a	3491	<0,117			2,02	1,87	0,16	0,12	0,09	0,02
FK13b	5593	0,12	0,10	0,03	2,88	2,63	0,25	0,09	0,05	0,03
FK13c	4204	0,08	0,06	0,02	2,02	1,83	0,19	<0,076		
FK13d	6033	<0,114			2,76	2,49	0,27	<0,051		
FK13e	4062	0,08	0,06	0,02	2,28	2,10	0,18	<0,116		
FK15a	3532	0,20	0,18	0,02	2,16	2,00	0,16	0,08	0,06	0,02
FK15b	3963	0,71	0,69	0,02	2,54	2,36	0,18	0,64	0,62	0,03
FK15c	3306	0,06	0,04	0,02	2,06	1,92	0,15	0,08	0,06	0,02
FK17b	3293	0,05	0,03	0,02	1,49	1,34	0,15	0,06	0,04	0,02
FK17c	2986	0,20	0,19	0,01	1,47	1,34	0,13	<0,062		
FK20a	3657	4,97	4,95	0,02	2,80	2,64	0,16	3,23	3,21	0,02
FK20b	4289	<0,120			2,51	2,32	0,19	0,18	0,15	0,03
FK20c	3680	0,04	0,02	0,02	2,00	1,83	0,16	<0,081		
FK20d	3746	<0,090			2,08	1,92	0,17	<0,100		
FK22a	3338	0,10	0,08	0,02	1,90	1,75	0,15	0,09	0,07	0,02
FK22b	3940	0,27	0,25	0,02	2,06	1,88	0,18	<0,096		
FK22c	3381	<0,060			1,82	1,67	0,15	<0,045		
FK24a	3689	<0,077			1,98	1,81	0,17	0,12	0,10	0,02
FK24b	3358	0,11	0,09	0,02	1,83	1,68	0,15	0,08	0,06	0,02
FK24d	3096	0,11	0,09	0,02	1,62	1,48	0,14	0,06	0,04	0,02
FK25a	3323	0,12	0,10	0,02	1,91	1,77	0,15	0,09	0,06	0,02
FK25b	3525	0,12	0,10	0,02	1,65	1,49	0,15	0,09	0,06	0,02

FK25c	3561	0,05	0,03	0,02	1,65	1,49	0,16	<0,074		
FK25d	3199	0,29	0,28	0,02	1,68	1,54	0,14	0,18	0,16	0,02
FK27a	3740	<0,111			2,06	1,90	0,16	0,09	0,07	0,02
FK27b	3397	0,17	0,15	0,02	1,85	1,70	0,15	0,18	0,16	0,02
FK27c	3322	0,08	0,06	0,02	1,94	1,80	0,14	<0,087		
FK29a	2898	0,05	0,03	0,01	1,75	1,62	0,13	<0,080		
FK29b	3732	<0,082			1,75	1,59	0,16	<0,065		
FK29c	3439	0,14	0,12	0,02	1,72	1,57	0,15	0,07	0,04	0,02
MED	3657	0,12	0,10	0,02	2,35	2,17	0,16	0,12	0,09	0,02

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 19: Resultados obtidos para a lâmina PB59 em outubro/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK01	2952	0,38	0,37	0,01	1,55	1,41	0,14	0,34	0,32	0,02
FK08	3691	0,11	0,10	0,01	1,98	1,81	0,17	0,13	0,11	0,02
FK09	3085	0,22	0,21	0,01	1,62	1,47	0,15	0,22	0,20	0,02
FK9	3696	0,19	0,18	0,01	2,14	1,97	0,17	0,13	0,11	0,02
FK10	3947	0,10	0,08	0,01	2,37	2,18	0,19	0,12	0,09	0,02
FK12	3999	0,13	0,12	0,01	2,04	1,85	0,19	0,10	0,07	0,02
FK13	3858	0,08	0,06	0,01	1,90	1,72	0,18	0,07	0,05	0,02
FK15	4491	0,12	0,10	0,02	2,44	2,23	0,21	0,12	0,09	0,02
FK17	3248	0,05	0,04	0,01	1,59	1,44	0,15	0,08	0,06	0,02
FK20	4328	0,09	0,08	0,02	2,27	2,07	0,20	0,06	0,04	0,02
FK22	3935	0,17	0,16	0,01	1,95	1,76	0,19	0,13	0,10	0,02
FK24	4406	0,10	0,09	0,02	2,24	2,03	0,21	0,13	0,10	0,02
FK25	4325	0,18	0,16	0,02	2,05	1,85	0,20	0,17	0,15	0,02
FK27	5390	0,14	0,12	0,02	2,72	2,47	0,25	0,17	0,14	0,03
FK29	3897	0,17	0,16	0,01	2,04	1,86	0,18	0,14	0,12	0,02
MED	3935	0,13	0,12	0,01	2,04	1,85	0,19	0,13	0,10	0,02

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

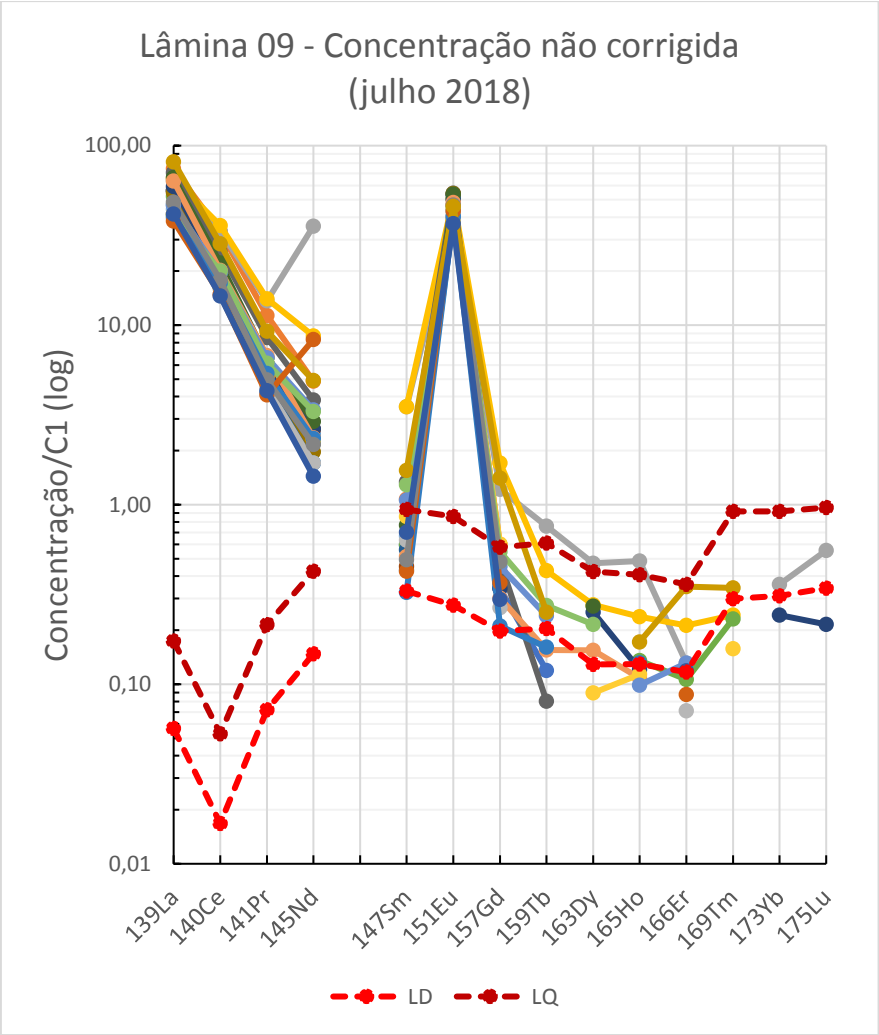

Figura 37: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB09, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

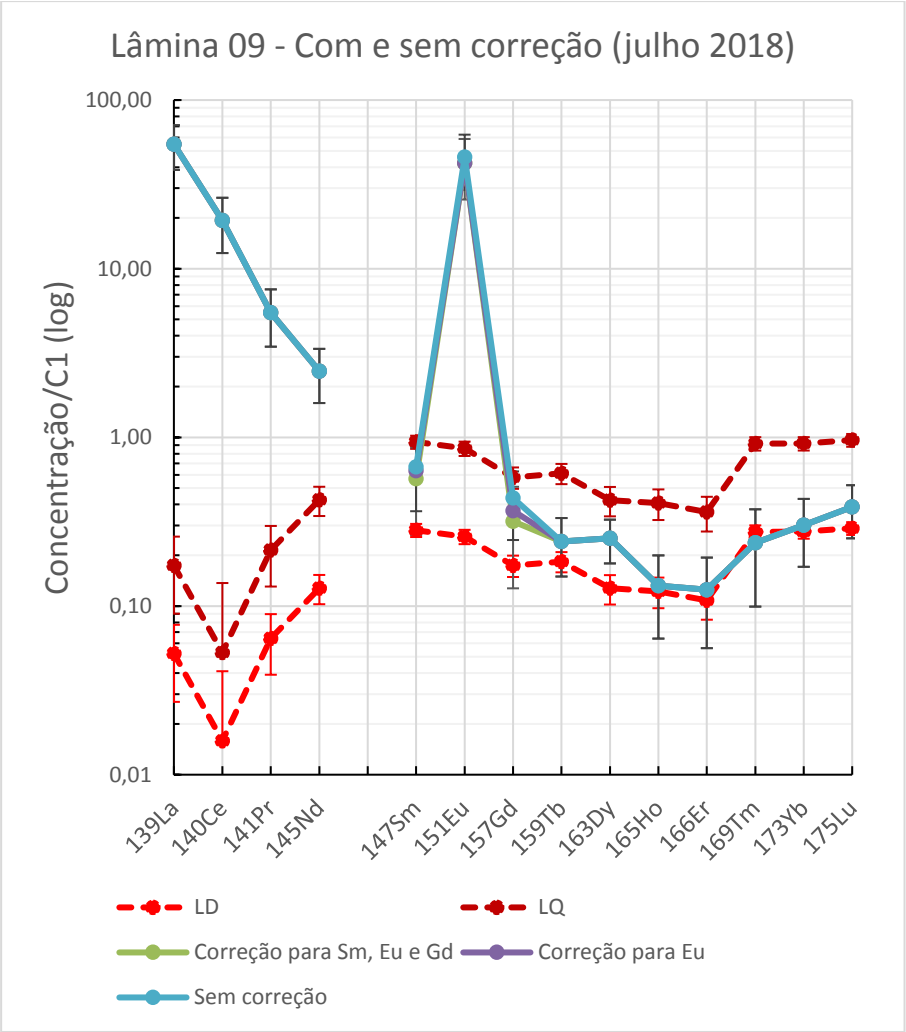

Figura 38: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB09, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

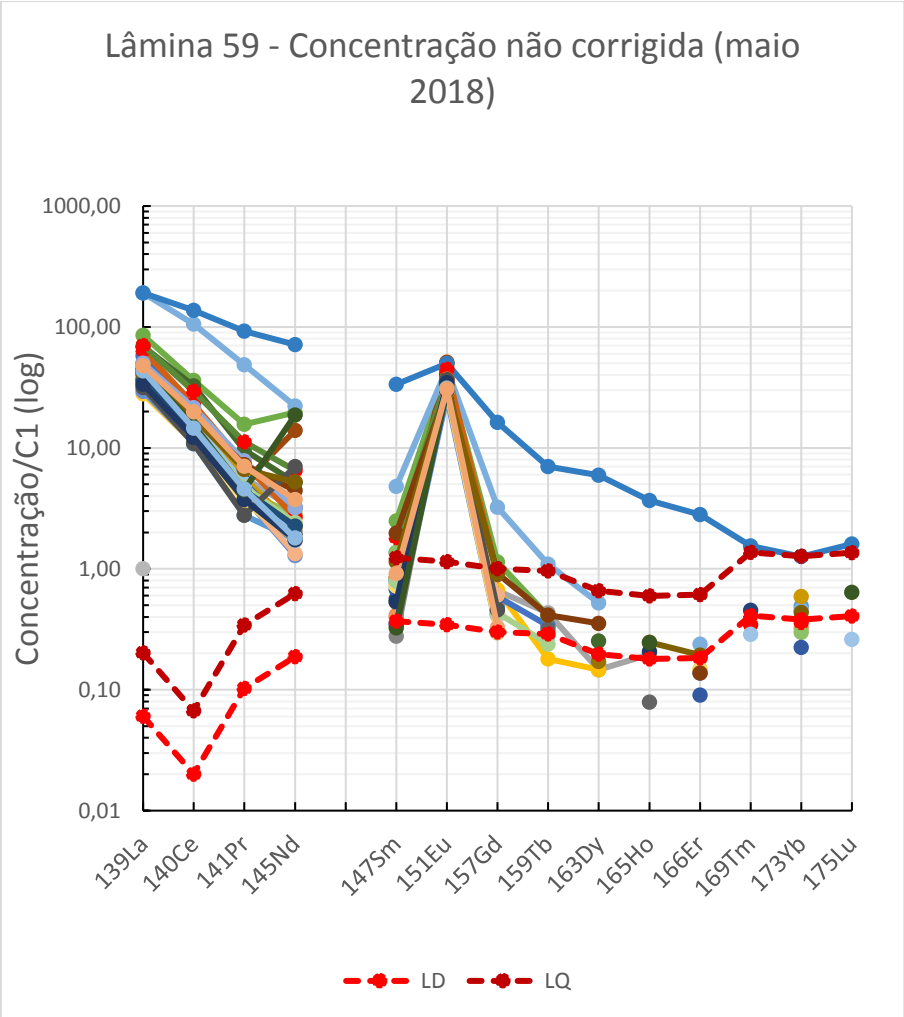

Figura 39: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB59, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

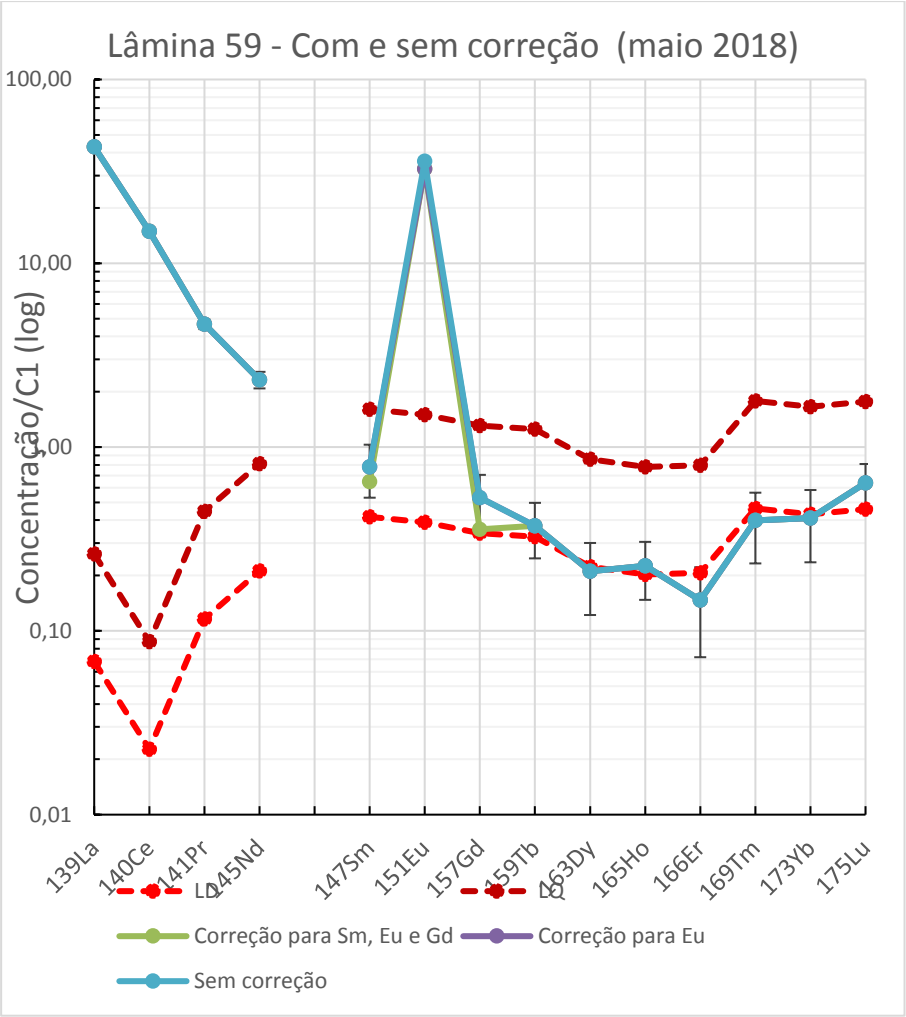

Figura 40: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em maio de 2018, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

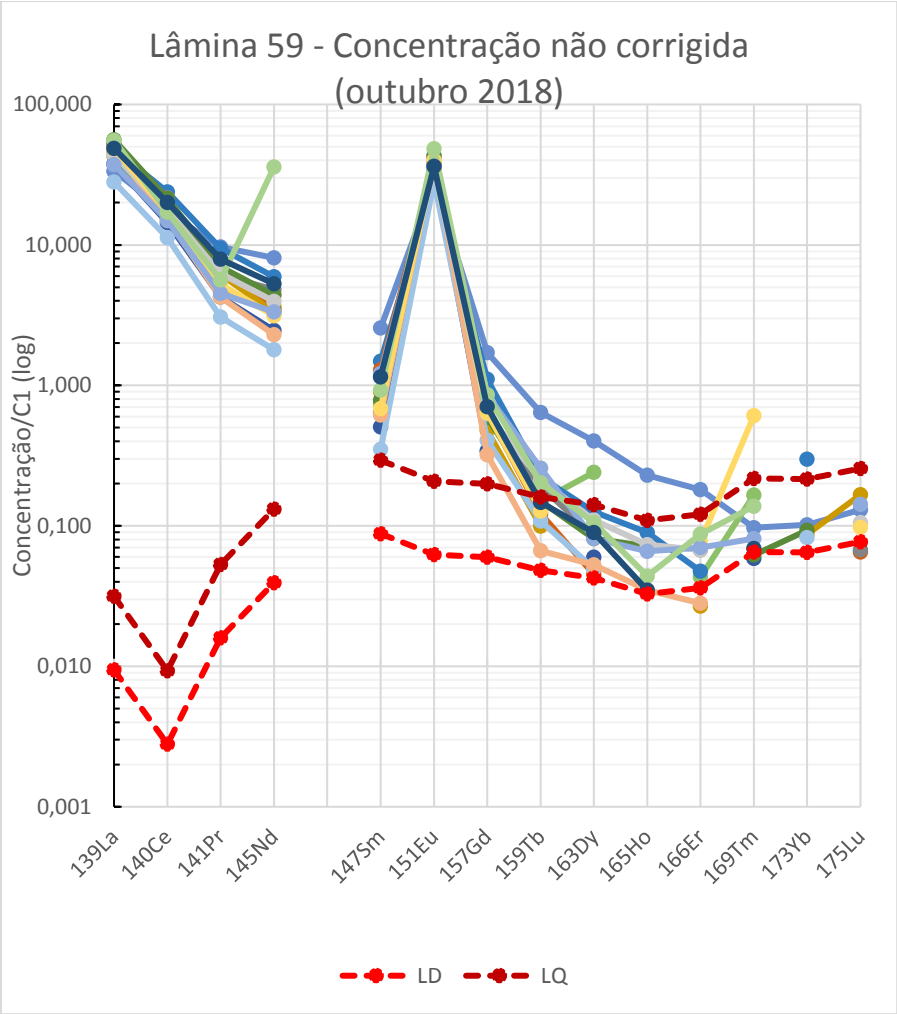

Figura 41: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB59, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

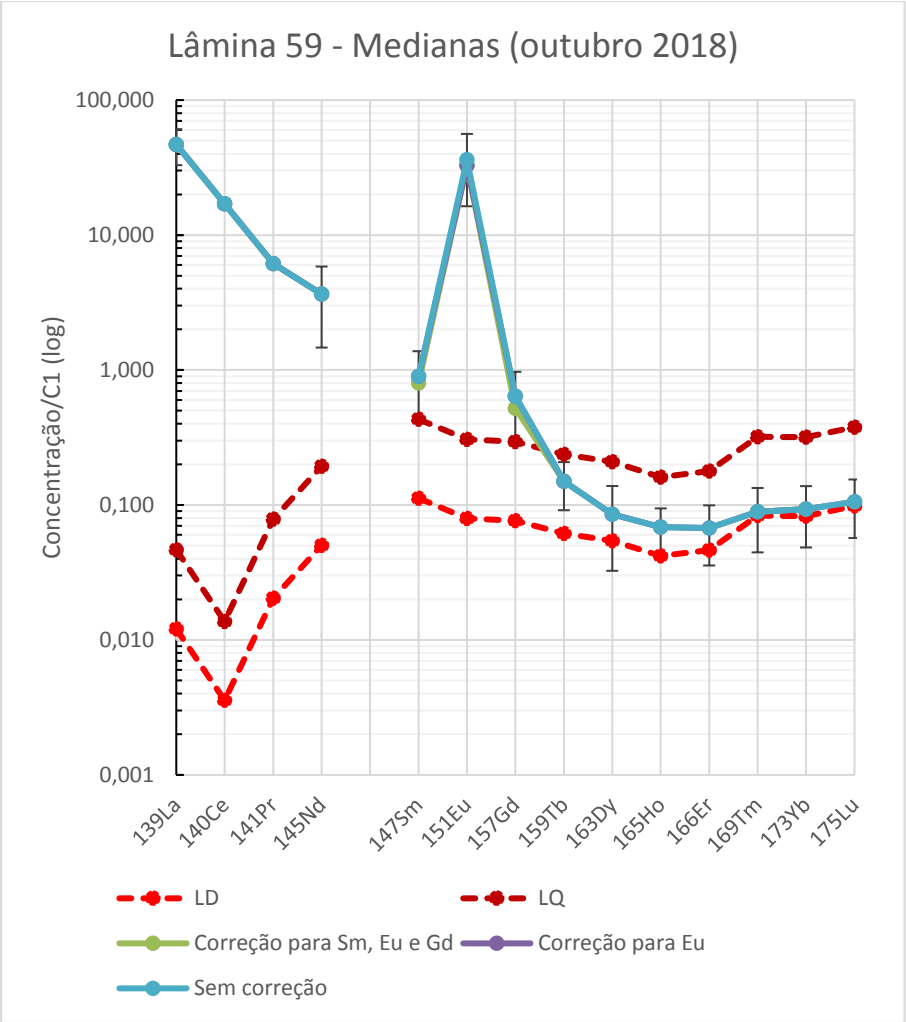

Figura 42: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB59, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

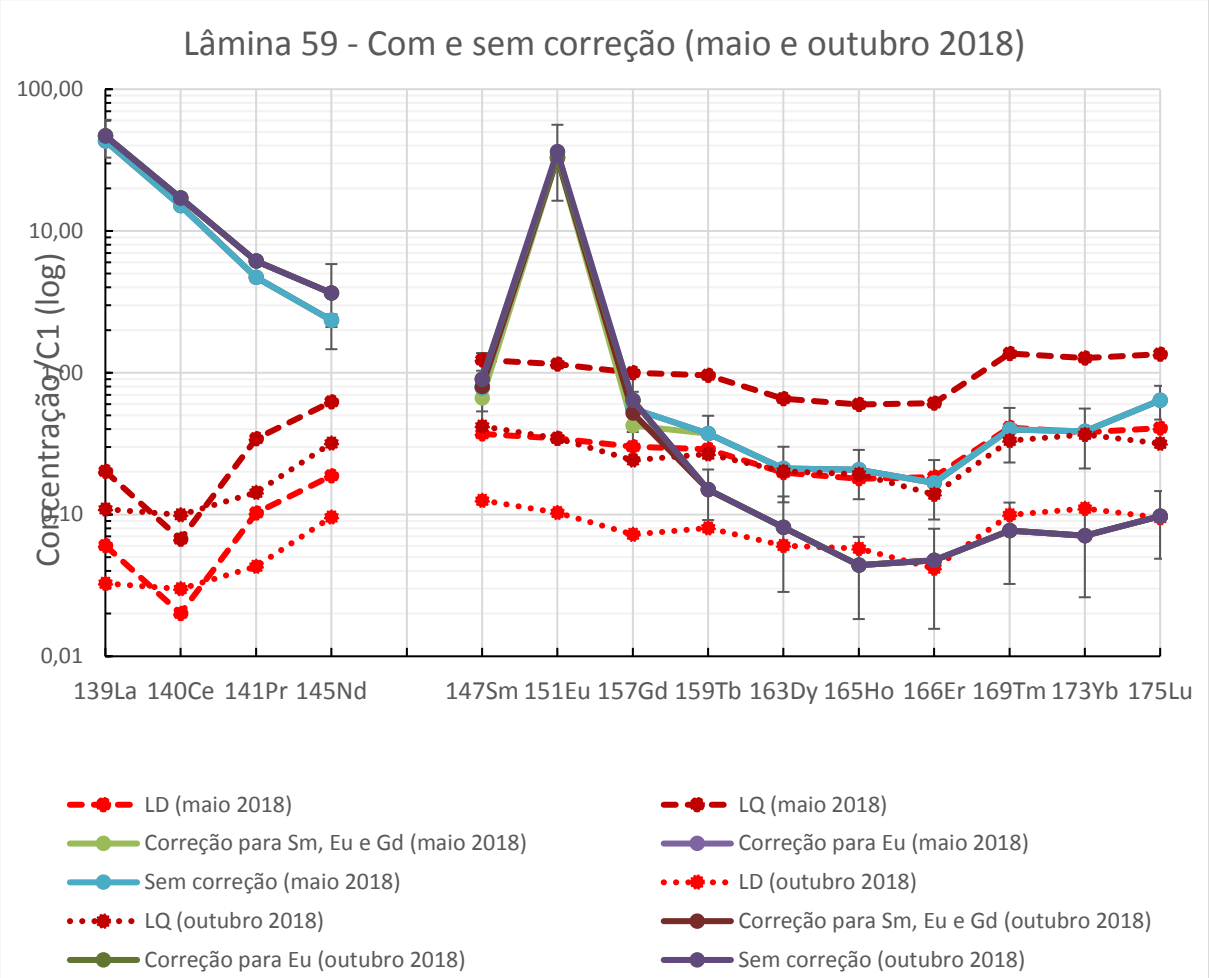

Figura 43: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB59, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

4.6.2 Amostras PB181A e PB185A (unidade Sienito Saturado Externo)

A concentração de Eu medida nas amostras das lâminas PB181A e PB185A é da ordem de 0,25 mg L^{-1}. Neste caso, a correção para os teores de Ba, que variam de 6000 a 10000 mg L^{-1}, como observado nas Tabelas 20 a 26, resulta em diminuição de 50 a 86% dos teores originais. Ou seja, a razão Ba/Eu é uma ordem de magnitude maior quando comparada às amostras PB-09 e PB-59. Nessas amostras, a correção de interferentes passa a ser muito crítica não somente para o Eu, como também para Sm (medido ~0,05 mg L^{-1} corrigido ~0,02 mg L^{-1} – 60% correção) e Gd (medido ~0,05 mg L^{-1} e corrigido ~0,01 mg L^{-1} – 80% correção). Entretanto, para esses dois últimos elementos, a correção geralmente leva os teores reais para valores abaixo do LD, o que compromete sensivelmente os resultados.

Para essas amostras, La e Ce são os ETR mais abundantes, e a concentração dos elementos La, Ce, Pr, Nd e Eu estão acima do LQ (resultados completos no Apêndice II). Comparando os resultados para as amostras nas lâminas PB181A e PB185A analisada em diferentes meses, não houve diferença significativa nos teores dos analitos, como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20: Comparação das medianas dos resultados obtidos para as lâminas PB181A e PB185A.

	PB181A Julho	**PB181A Outubro**	**PB185A Julho**	**PB185A Outubro**
Ba	5826	5643	9508	10343
Sm^a	0,06	0,04	0,07	0,03
Sm^b	0,04	0,01	0,04	0,01
Sm^a-Sm^b	0,02	0,02	0,03	0,03
LD	0,03	0,01	0,04	0,01
LQ	0,09	0,03	0,14	0,06
Eu^a	0,24	0,35	0,42	0,46
Eu^b	0,07	0,08	0,03	0,04
Eu^a-Eu^b	0,18	0,28	0,39	0,41
LD	0,01	0,003	0,01	0,003

LQ	0,03	0,01	0,04	0,01
Gd^a	0,04	0,05	0,1	0,06
Gd^b	0,02	0,02	0,03	0,02
Gd^a-Gd^b	0,02	0,03	0,06	0,05
LD	0,03	0,01	0,03	0,012
LQ	0,09	0,03	0,10	0,05

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 21: Resultados obtidos para a lâmina PB181A em julho/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK01a	4205	0,04	0,03	0,01	0,20	0,07	0,13	<0,028		
FK01b	3816	<0,021			0,14	0,02	0,12	0,03	0,02	0,01
FK02a	7696	0,06	0,04	0,02	0,34	0,10	0,24	0,10	0,07	0,03
FK02b	7325	0,03	0,01	0,02	0,32	0,10	0,23	0,03	0,01	0,03
FK03a	6671	<0,016			0,29	0,08	0,21	0,03	0,00	0,03
FK03b	6532	<0,035			0,27	0,06	0,20	0,02	-0,01	0,03
FK04a	5789	0,06	0,05	0,02	0,25	0,07	0,18	<0,032		
FK04b	5829	0,16	0,15	0,02	0,24	0,06	0,18	0,11	0,08	0,02
FK05a	4886	<0,036			0,25	0,10	0,15	<0,027		
FK05b	5037	0,10	0,08	0,01	0,23	0,07	0,16	0,03	0,01	0,02
FK06a	5416	<0,039			0,19	0,02	0,17	<0,021		
FK06b	5614	0,03	0,01	0,02	0,22	0,04	0,18	<0,040		
FK07a	5875	0,00	-0,03	0,03	0,25	0,07	0,18	0,04	0,01	0,02
FK07b	6587	0,64	0,62	0,02	0,41	0,21	0,21	0,26	0,24	0,02
FK08a	9313	0,10	0,08	0,02	0,37	0,08	0,29	0,07	0,04	0,03
FK08b	7086	0,07	0,05	0,02	0,31	0,08	0,22	<0,047		
FK09a	5460	<0,029			0,20	0,02	0,17	<0,040		
FK09b	4482	0,04	0,03	0,01	0,15	0,00	0,14	<0,025		

FK10a	5823	0,05	0,04	0,02	0,23	0,05	0,18	0,05	0,02	0,02
FK10b	6425	0,05	0,03	0,02	0,19	-0,02	0,20	0,03	0,00	0,02
MED	5826	0,06	0,04	0,02	0,24	0,07	0,18	0,04	0,02	0,02

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 22: Resultados obtidos para a lâmina PB181A em outubro/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK4	3608	0,10	0,09	0,01	0,270	0,091	0,18	0,11	0,09	0,02
FK5	6902	0,04	0,01	0,03	0,441	0,099	0,34	0,05	0,01	0,04
FK6	7210	0,07	0,04	0,03	0,440	0,083	0,36	0,07	0,03	0,04
FK8	5592	0,03	0,01	0,02	0,331	0,054	0,28	0,04	0,01	0,03
FK9	5160	0,04	0,02	0,02	0,298	0,043	0,26	0,05	0,02	0,03
FK12	5044	0,03	0,01	0,02	0,308	0,058	0,25	0,05	0,02	0,03
FK13	6175	0,03	0,01	0,02	0,396	0,090	0,31	0,04	0,01	0,04
FK14	7728	0,25	0,22	0,03	0,544	0,160	0,38	0,22	0,17	0,05
FK25	5159	0,08	0,05	0,02	0,293	0,037	0,26	0,05	0,02	0,03
FK37	5693	0,02	0,00	0,02	0,360	0,077	0,28	0,05	0,01	0,04
MED	5643	0,04	0,01	0,02	0,35	0,08	0,28	0,05	0,02	0,03

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 23: Resultados obtidos para a lâmina PB185A em julho/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK01a	9463	<0,044			0,50	0,12	0,39	0,05	0,00	0,05
FK01b	9025	0,06	0,04	0,02	0,41	0,04	0,37	0,06	0,00	0,06
FK02a	8875	<0,031			0,31	-0,06	0,36	<0,028		
FK02b	9428	0,07	0,04	0,03	0,41	0,02	0,38	0,10	0,05	0,06
FK03a	7352	0,08	0,05	0,02	0,35	0,05	0,30	0,04	0,00	0,04

FK03b	17798	0,23	0,19	0,04	0,58	-0,15	0,73	0,23	0,16	0,07
FK04a	9728	0,04	0,01	0,03	0,39	-0,01	0,40	<0,069		
FK06a	16812	0,05	0,00	0,05	0,66	-0,03	0,69	0,11	0,02	0,09
FK05a	11211	<0,023			0,51	0,05	0,46	0,10	0,04	0,06
FK07a	9552	0,07	0,04	0,03	0,43	0,04	0,39	0,10	0,05	0,05
MED	9508	0,07	0,04	0,03	0,42	0,03	0,39	0,10	0,03	0,06

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 24: Resultados obtidos para a lâmina PB185A em outubro/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK01	10501	0,08	0,05	0,03	0,61	0,20	0,41	0,07	0,02	0,05
FK02	10343	0,05	0,02	0,03	0,53	0,12	0,41	0,05	0,00	0,05
FK03	9861	0,03	0,00	0,03	0,43	0,03	0,40	0,05	0,00	0,05
FK04	8142	0,01	-0,01	0,03	0,37	0,04	0,33	0,05	0,01	0,04
FK05	11395	0,03	0,00	0,03	0,46	0,01	0,45	0,07	0,02	0,06
FK06	18890	0,06	0,01	0,06	0,81	0,04	0,76	0,12	0,03	0,09
FK07	6995	0,03	0,01	0,02	0,32	0,04	0,28	0,06	0,02	0,03
MED	10343	0,03	0,01	0,03	0,46	0,04	0,41	0,06	0,02	0,05

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

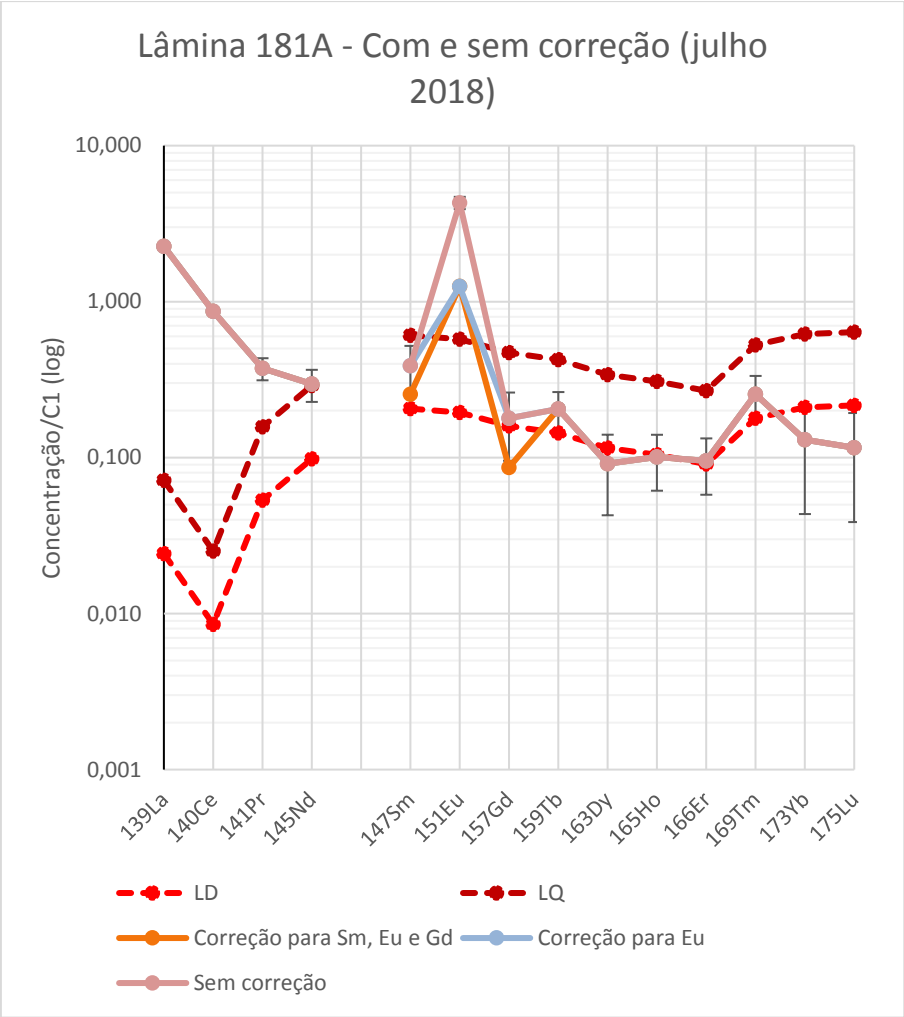

Figura 44: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

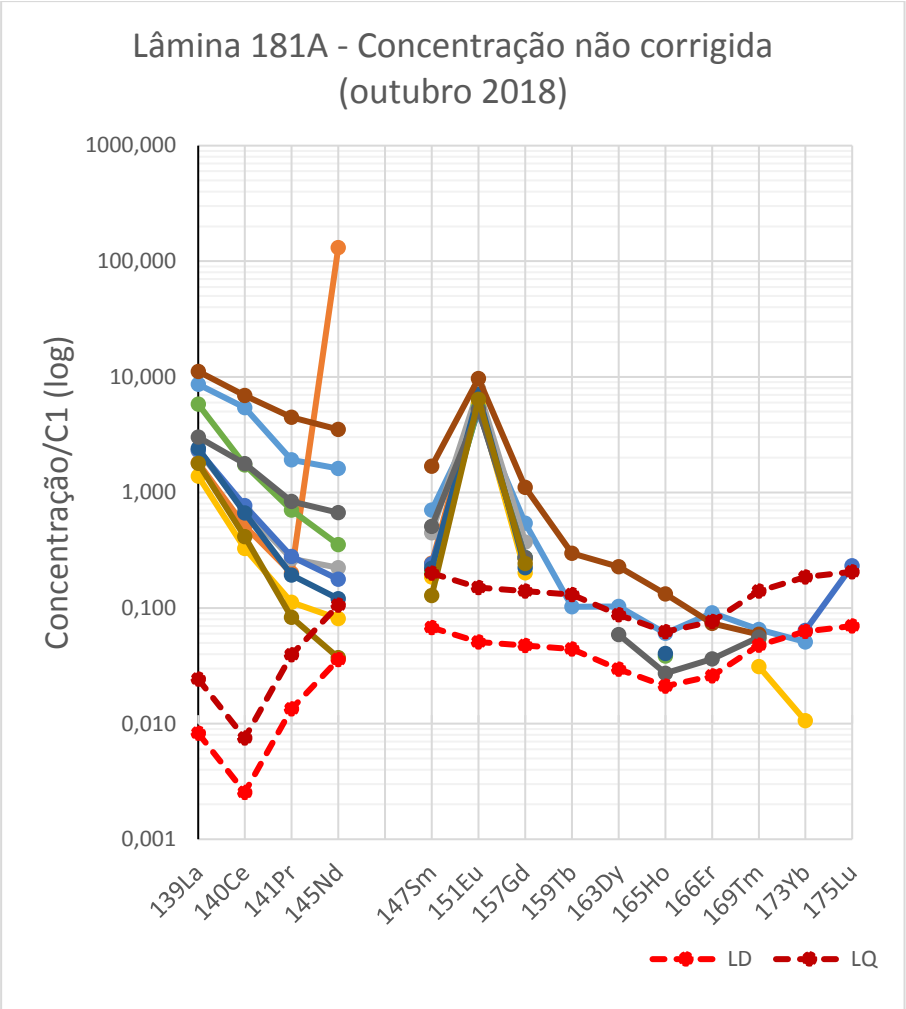

Figura 45: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

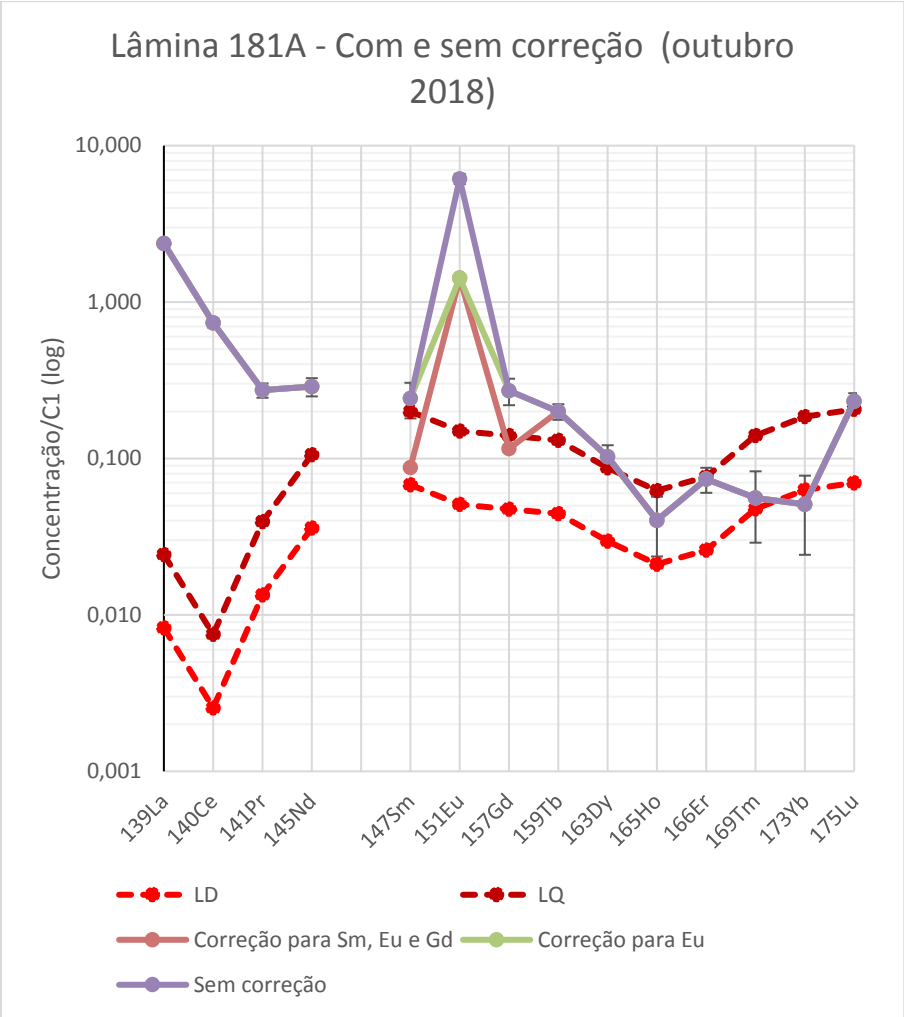

Figura 46: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

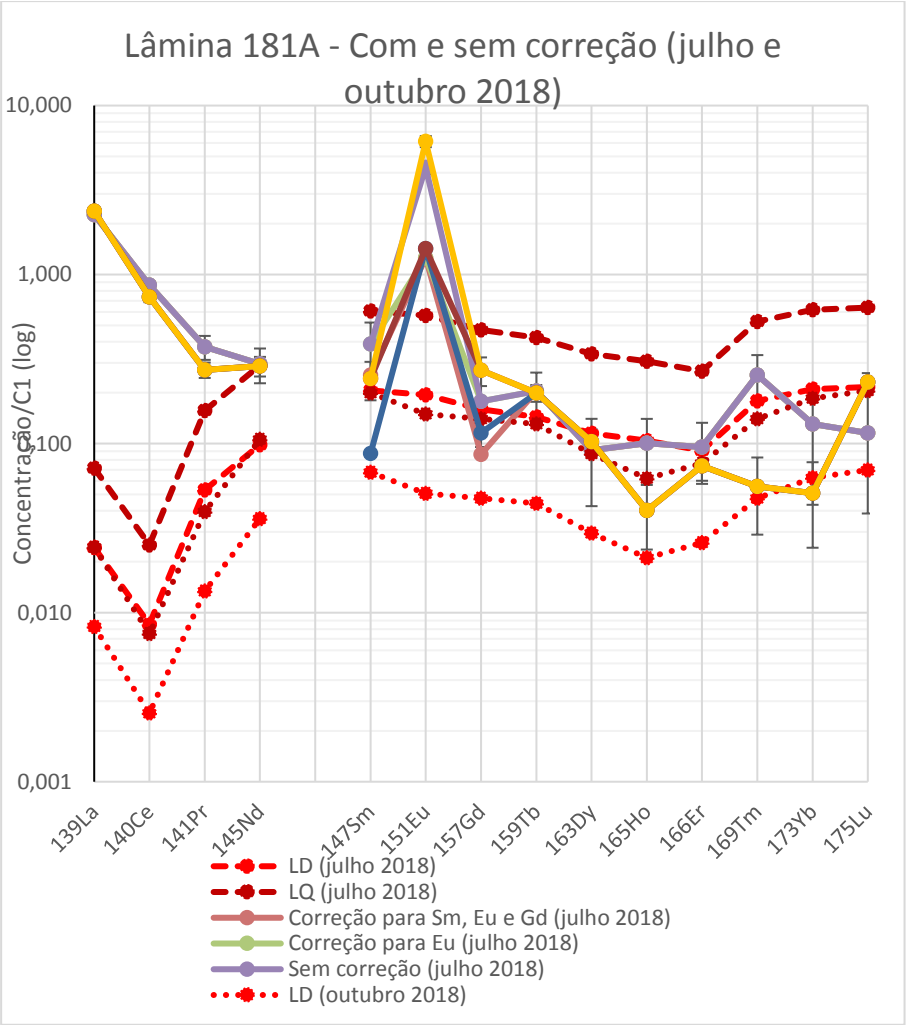

Figura 47: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

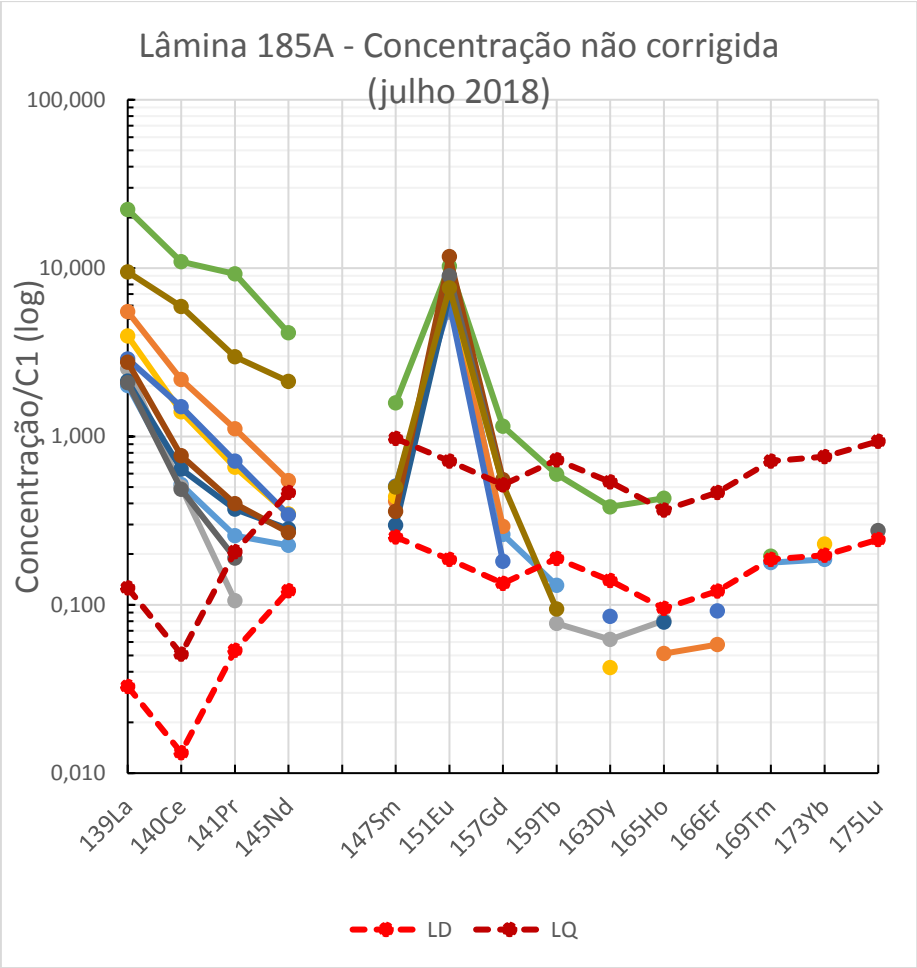

Figura 48: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

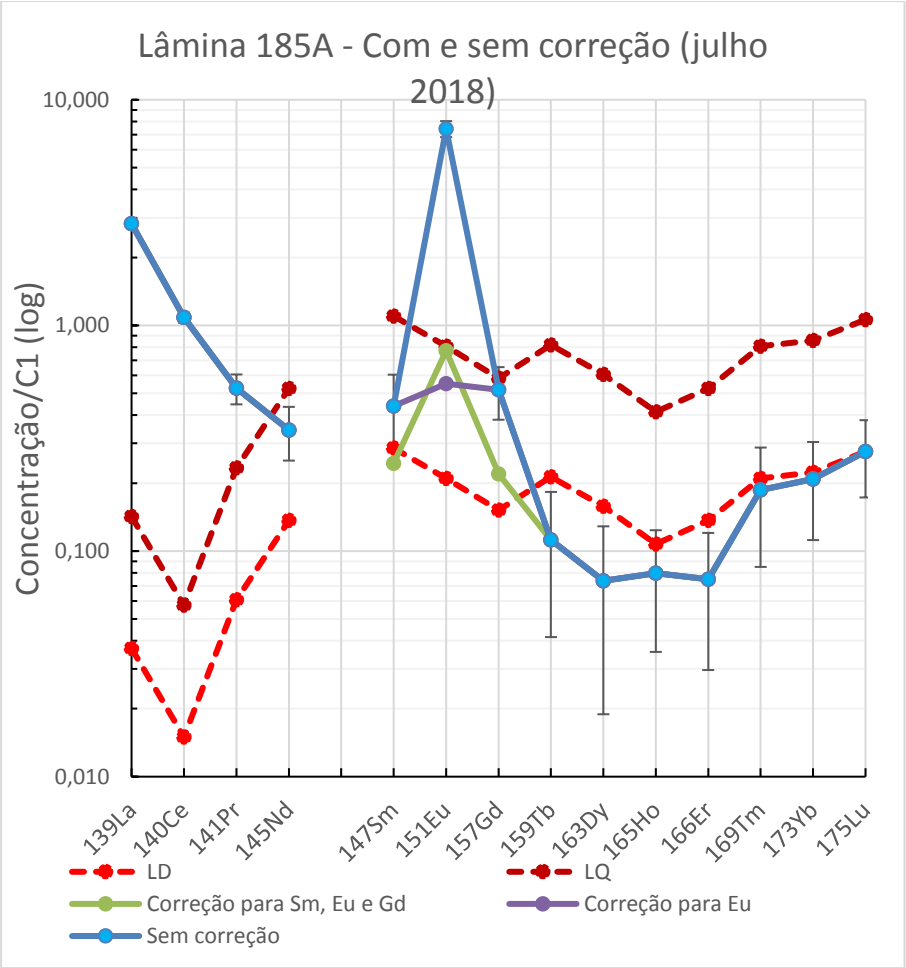

Figura 49: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

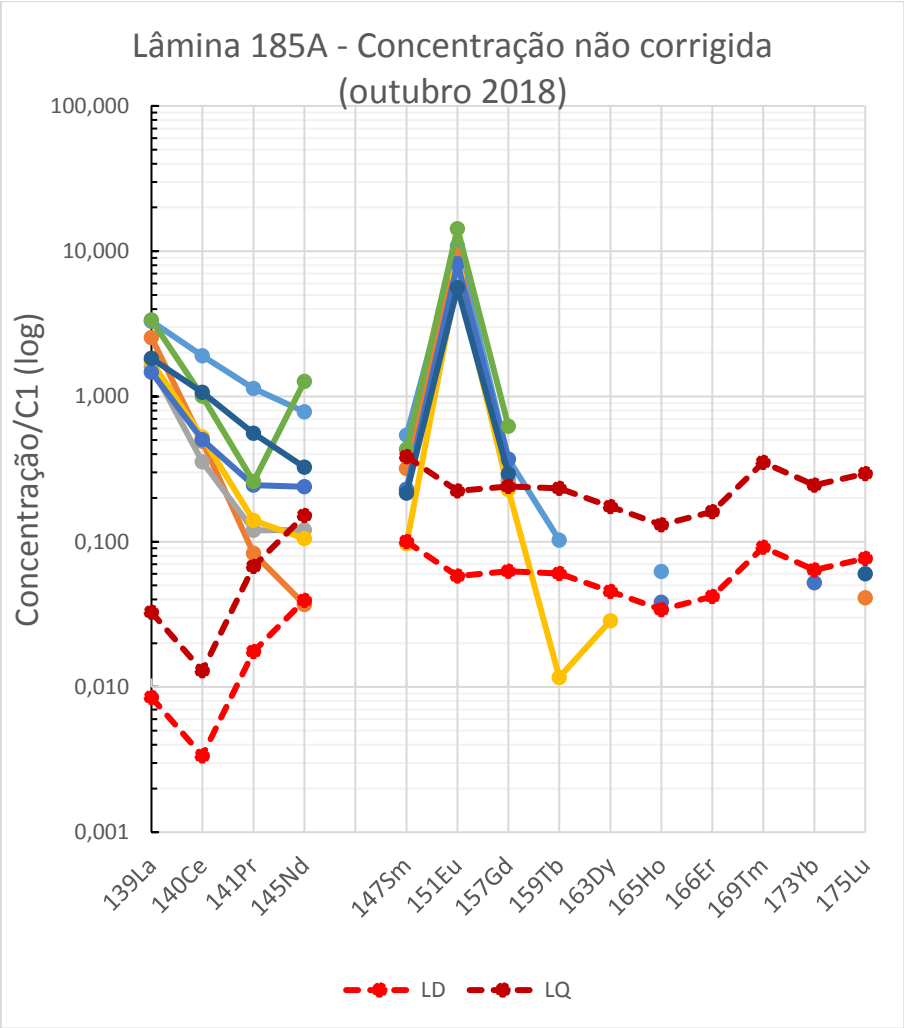

Figura 50: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

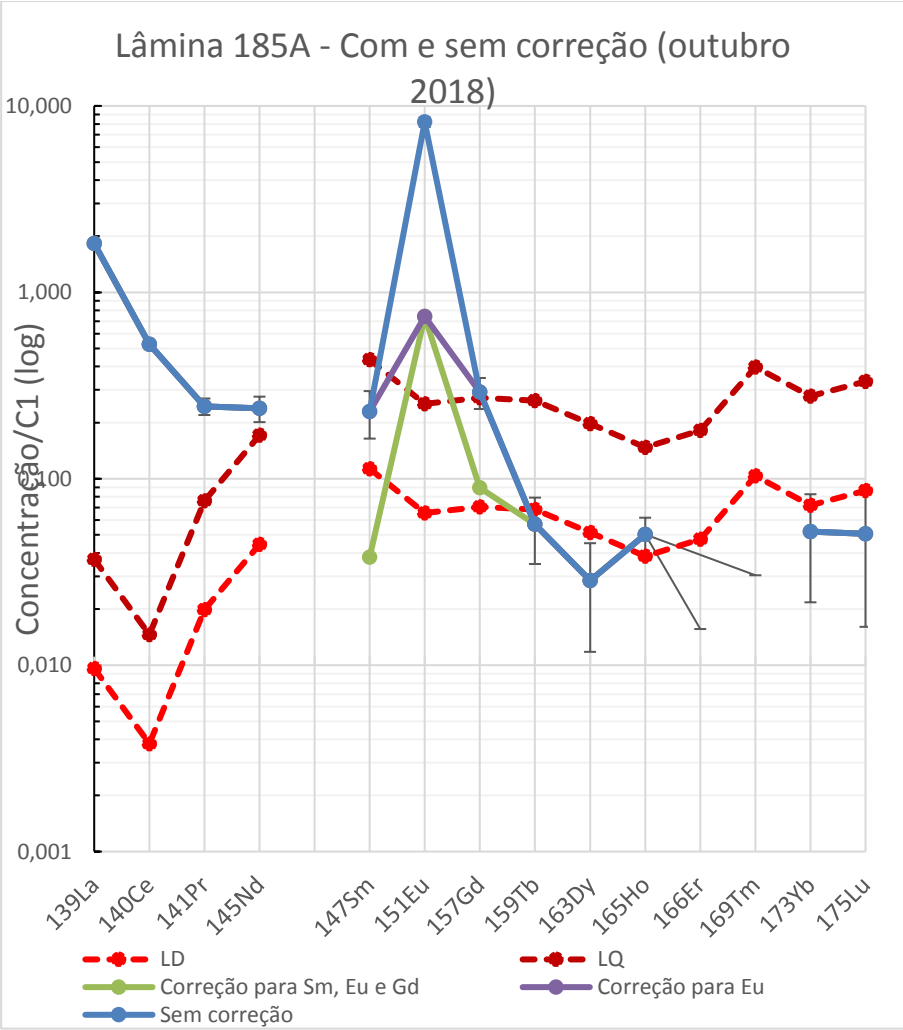

Figura 51: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

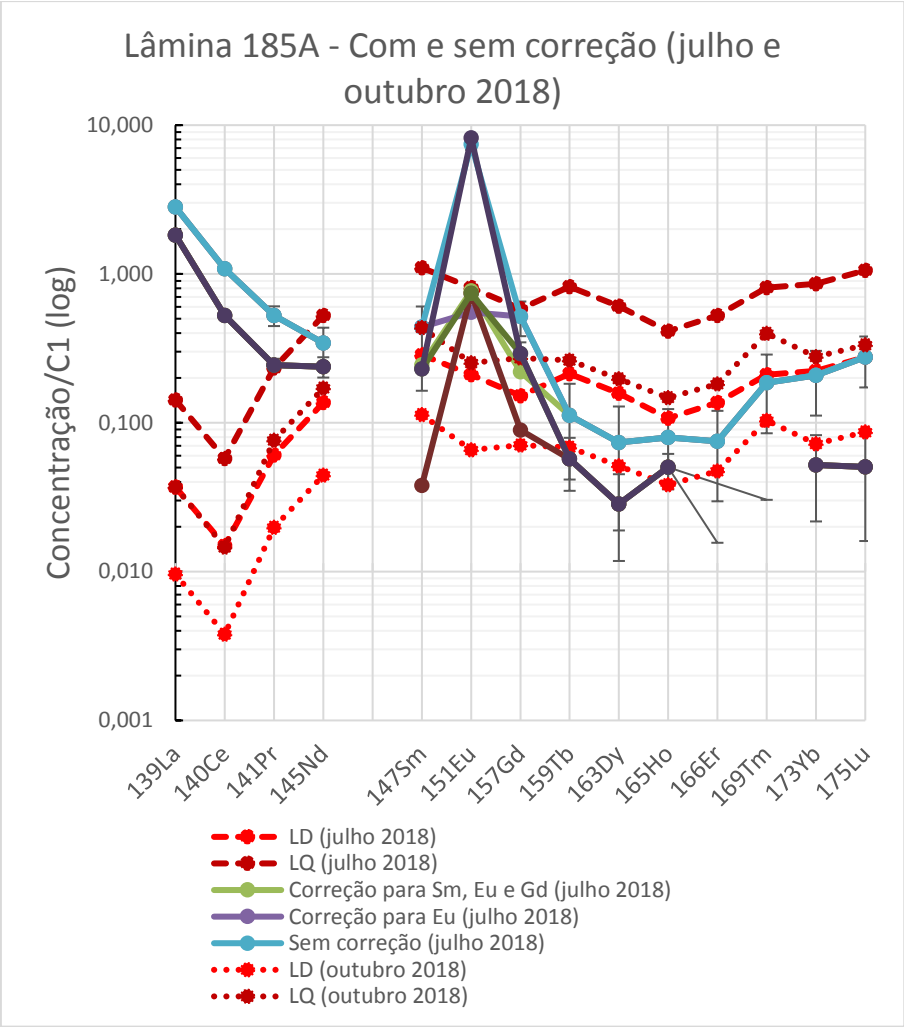

Figura 52: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

4.6.3 Amostra PB181A: uso de soluções aquosas

A verificação de interferência via solução foi feita usando o modo STD (*standard*) de leitura do equipamento e também o modo KED, que utiliza He na cela de colisão e discriminação de energia cinética para eliminação de interferências espectrais, como descrito no capítulo 2, item 2.3.5.2. Nesse último modo, somente La, Ce e Eu ficam com teores de concentração acima do LQ.

Comparando as análises feitas para a mesma amostra e com diferentes calibrações (sólido, aquoso STD e aquoso KED), para Sm, os valores com e sem correção no modo KED são iguais e equiparáveis aos valores com correção no modo STD e via sólido, apesar de estarem na região entre o LD e LQ (Tabelas 25 a 27). Esse comportamento é esperado, já que é uma tecnologia instrumental para correção de interferência.

Para Eu, o valor da concentração não corrigida no modo STD é mais elevado, o que é esperado, uma vez que, com solução aquosa, a possibilidade de interferências aumenta, como mostrado anteriormente na Tabela 14. Novamente, no modo KED, os valores corrigidos e não corrigidos são equiparáveis.

As concentrações corrigidas e não corrigidas para Gd no modo KED são idênticas e estão entre o LD e LQ. Já no modo STD, o valor sem correção é muito mais alto e, após a correção, fica na ordem de 0,01 mg L^{-1}, que é o LQ para esse método. Os gráficos para esses resultados encontram-se das Figuras 52 a 56.

Tabela 25: Comparação das medianas dos resultados obtidos para a lâminas PB181A via calibração sólida e aquosa.

	PB181A julho - Sólido	**PB181A outubro - Sólido**	**PB181A outubro - Aquoso STD**	**PB181A outubro - Aquoso KED**
Ba	5826	5643	6918	3653
Sm[a]	0,06	0,04	0,06	0,03
Sm[b]	0,04	0,01	0,04	0,03
Sm[a]-Sm[b]	0,02	0,02	0,03	0,00
LD	0,03	0,01	0,003	0,01
LQ	0,09	0,03	0,01	0,06
Eu[a]	0,24	0,35	0,66	0,06

Eu^b	0,07	0,08	0,11	0,05
Eu^a-Eu^b	0,18	0,28	0,59	0,01
LD	0,01	0,003	0,002	0,004
LQ	0,03	0,01	0,01	0,01
Gd^a	0,04	0,05	0,07	0,01
Gd^b	0,02	0,02	0,01	0,01
Gd^a-Gd^b	0,02	0,03	0,06	0,00
LD	0,03	0,01	0,003	0,01
LQ	0,09	0,03	0,01	0,04

onde: a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 26: Resultados obtidos para a lâmina PB181A, via solução no modo STD de leitura, em outubro/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK5	7782	0,06	0,02	0,04	0,91	0,20	0,71	0,11	0,04	0,07
FK13	6918	0,06	0,02	0,04	0,75	0,16	0,59	0,07	0,01	0,06
FK14	7787	0,06	0,04	0,03	0,54	-0,07	0,61	0,06	-0,01	0,07
FK25	4814	0,06	0,04	0,02	0,35	-0,09	0,44	0,06	0,01	0,04
FK37	6108	0,11	0,08	0,03	0,66	0,11	0,54	0,09	0,04	0,05
MED	6918	0,06	0,04	0,03	0,66	0,11	0,59	0,07	0,01	0,06

onde: a = medido; b = corrigido; MED = Mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 27: Resultados obtidos para a lâmina PB181A, via solução no modo KED de leitura, em outubro/2018.

	Ba	**Sm^a**	**Sm^b**	**a-b**	**Eu^a**	**Eu^b**	**a-b**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**
FK4	6109	<0,0132			0,15	0,13	0,03	0,01	0,01	0,00
FK5	4946	<0,0149			0,11	0,08	0,02	0,01	0,01	0,00
FK6	3161	0,01	0,01	0,00	0,06	0,05	0,01	<0,0089		
FK8	3653	0,05	0,05	0,00	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00
FK9	3417	<0,0094			0,04	0,03	0,01	<0,0103		
MED	3653	0,03	0,03	0,00	0,06	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00

onde: a = medido; b = corrigido; MED = Mediana
Resultados em mg L^{-1}

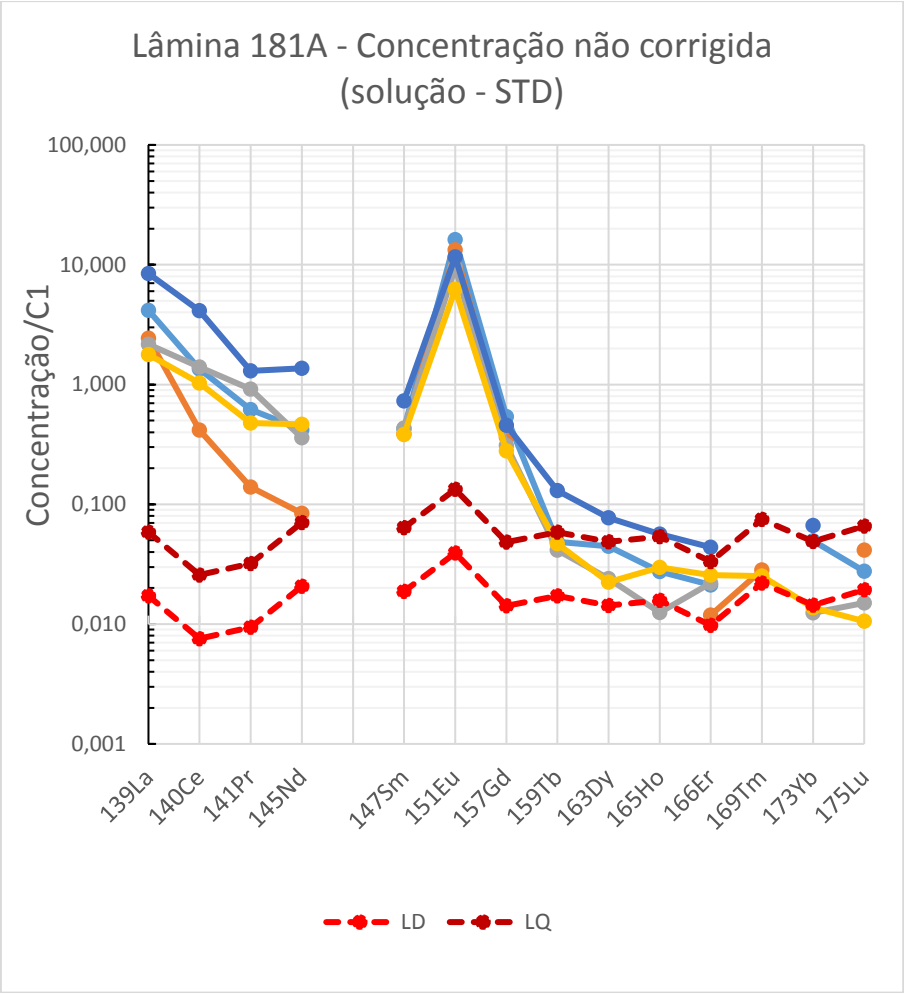

Figura 53: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo STD, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

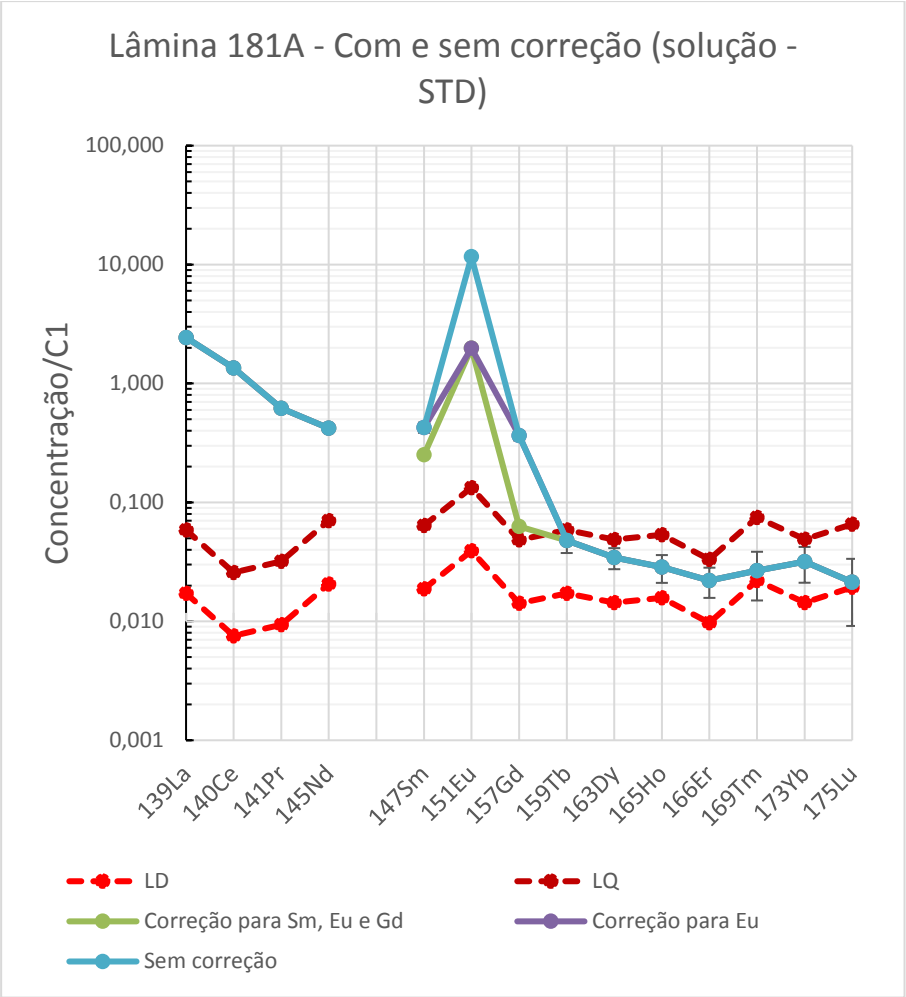

Figura 54: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo STD, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

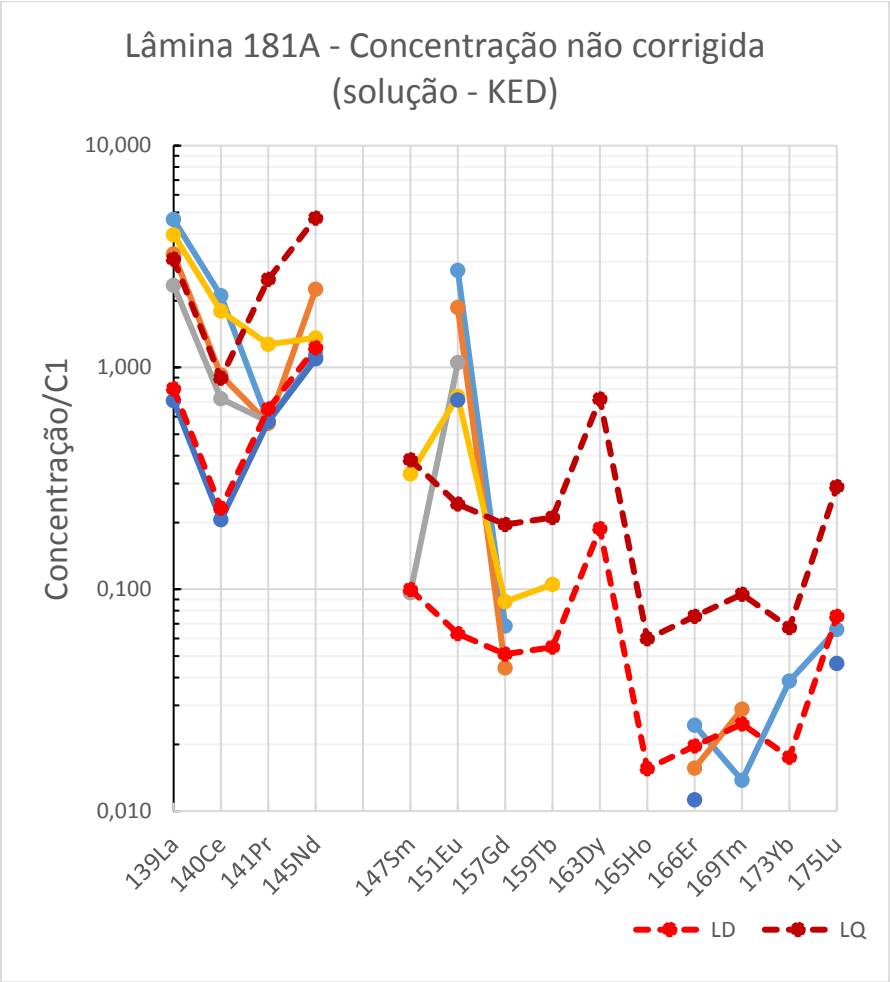

Figura 55: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Sm, Eu e Gd das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

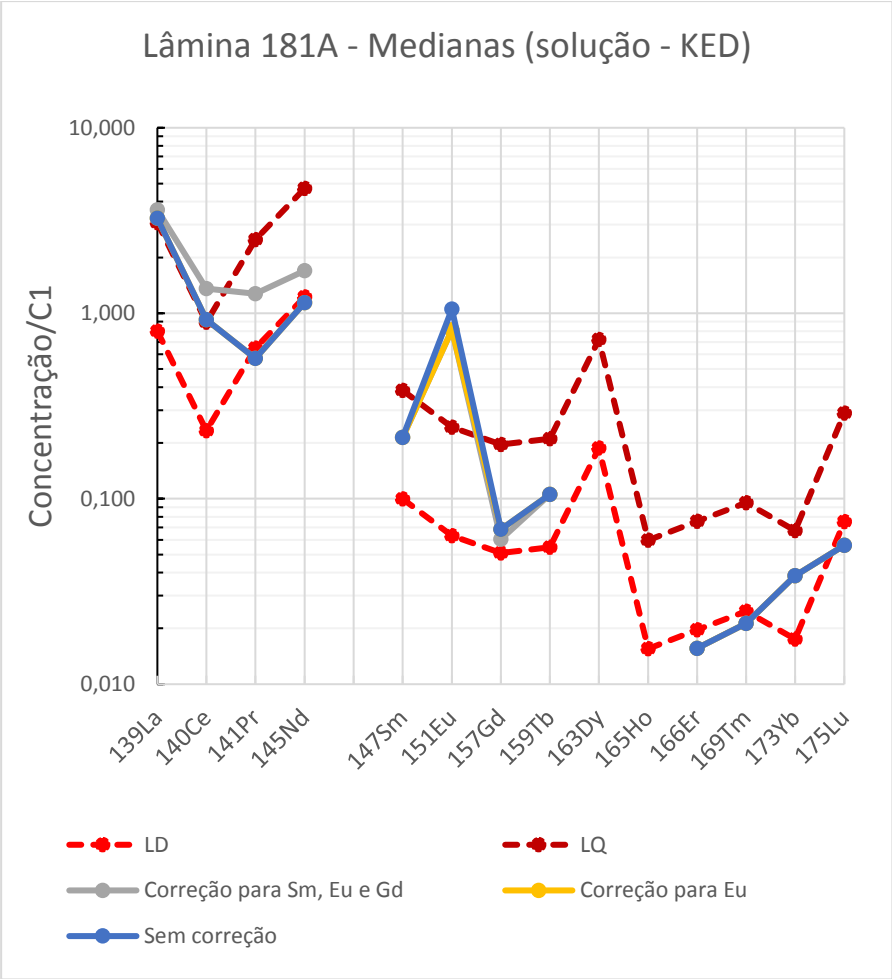

Figura 56: Gráfico em escala logarítmica da mediana das concentrações/C1 com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

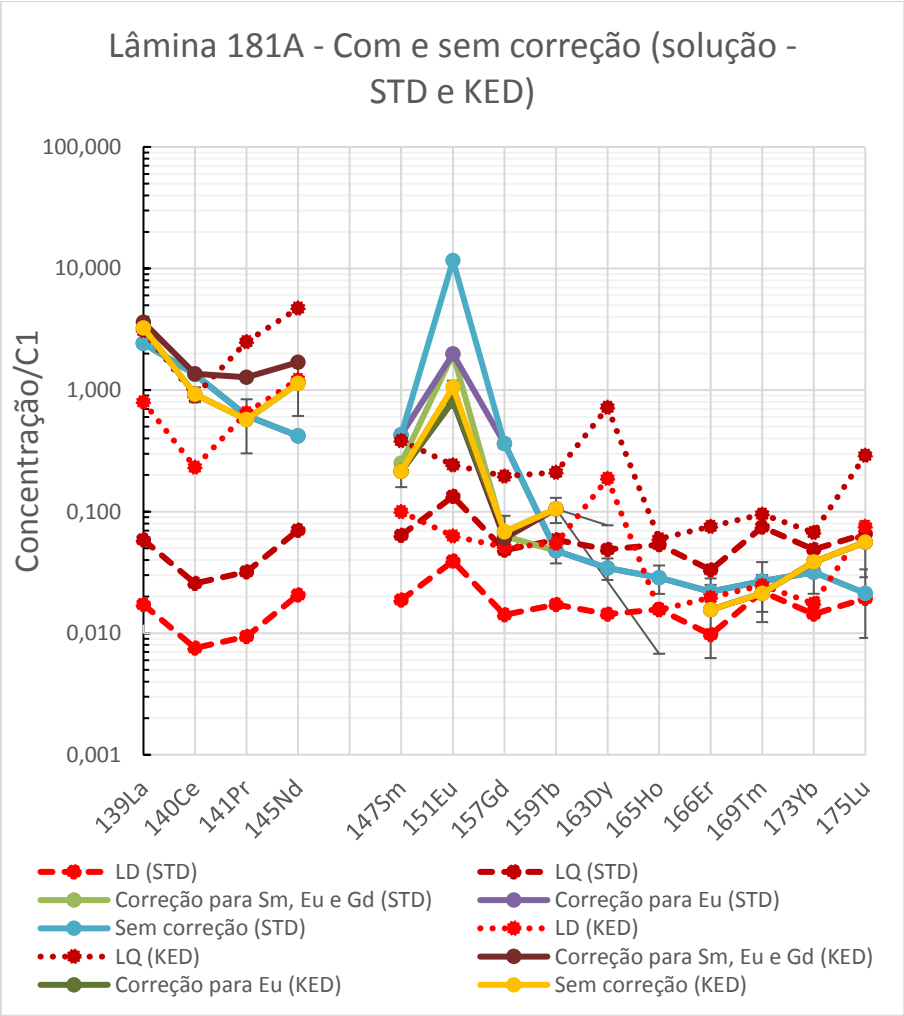

Figura 57: Gráfico em escala logarítmica da mediana das concentrações/C1 com correção para Eu, para Sm, Eu e Gd e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e nos modos STD e KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

4.7 Avaliação Crítica dos Resultados

Ao verificar os resultados das correções para as amostras analisadas, observa-se que os erros devidos à formação de interferências podem variar de 0,2 a 99,8% para Sm, 0,007 a 98% para Eu e 0,3 a 93,7% para Gd. Os limites inferiores dos erros não trariam prejuízos analíticos importantes, enquanto que os limites superiores acarretam erros significativos nos resultados.

Para Sm e Gd, observa-se que, no geral, quanto menor o valor de concentração determinado nas amostras, maior é o fator de conversão. Alguns valores estão em branco por serem menores que o LD ou estarem na mesma ordem de grandeza, como mostrado nas Figuras 34 a 50. Não foi aplicada correção nos valores com sinal de “<”, devido ao fato de serem incertos.

Para Eu, nas lâminas PB09 e PB59, os teores deste elemento são maiores que nas lâminas PB181A e 185A, e por isso o fator de correção é maior para o segundo grupo.

Para melhorar os resultados para Sm e Gd, haveria a necessidade de, por exemplo, aumentar o tamanho do *spot*, o que no laser utilizado neste trabalho não é possível. Existem alguns equipamentos no mercado que permitem trabalhar com *spots* de até 200 µm (Technologies, 2019). O spot de 80 µm utilizado neste trabalho, próximo ao limite superior do equipamento, produziu resultados para os ETR das amostras estudadas de Tb a Lu, entre o LD e LQ.

A Figura 58 ilustra adequadamente a formação do interferente na massa 147 na lâmina 181A. Com o aumento da concentração de Ba, aumenta também a concentração de ^{147}Eu. No entanto, após aplicar o fator de correção obtido com a utilização do padrão NIST-K-378, a concentração de Eu mostra valores menos variáveis e não tem correlação evidente com os teores de Ba, o que atesta a eficiência da correção adotada.

Os resultados em baixa concentração pelo modo KED podem não ser muito discrepantes, mas quando olhamos o resultado da concentração de Ba, este é quase 40% menor que via calibração sólida. Pela Figura 97 do Apêndice II, uma significativa e sistemática diminuição/variação da intensidade foi verificada no modo de análise com KED. Tal comportamento pode ter sido induzido pela estratégia de amostragem por laser adotada neste trabalho. No procedimento experimental efetuado, inicialmente foram acumulados sessenta segundos de pulsos do laser em cinco linhas

(perfil de *raster*) sobre a superfície das amostras intactas, obtendo-se nessa condição os resultados para o modo de análise em STD. Em seguida, após a conclusão da análise no modo STD e visando o início da análise no modo KED, foi selecionada uma nova região de amostragem, sendo esta localmente próxima da região amostrada anteriormente. Tal estratégia de amostragem pode ter resultado numa sobreposição de regiões, consequentemente provocando: (i) dificuldade da focalização do pulso de laser e (ii) comprometimento da repetibilidade de ablação, que se reflete na variação das intensidades obtidas experimentalmente.

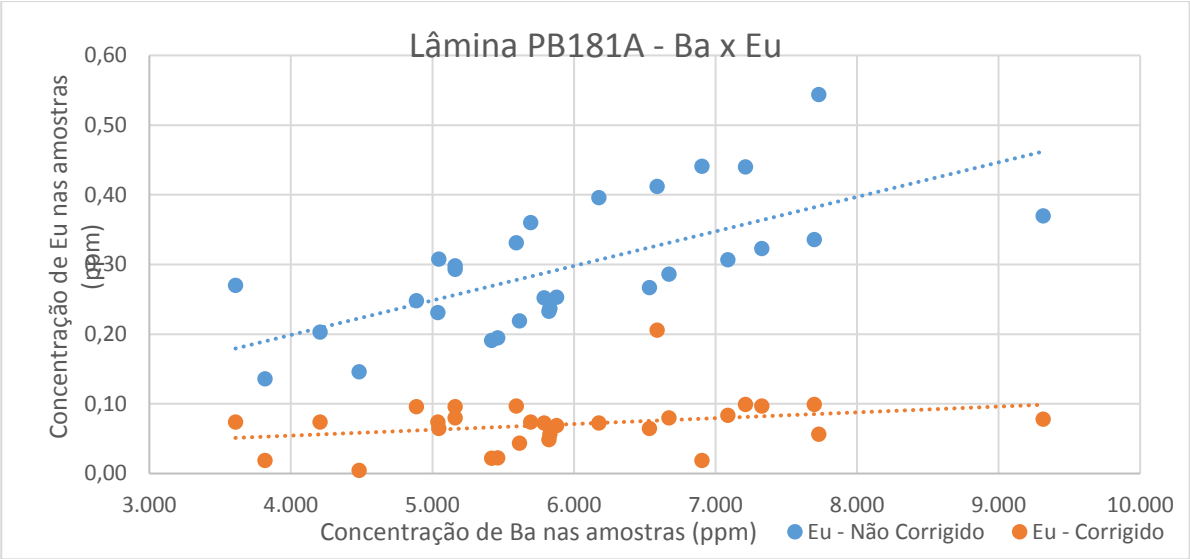

Figura 58: Comparação da concentração entre Ba e Eu corrigido e não corrigido na lâmina PB181A, com a utilização do padrão NIST-K-378.

Nas Figuras 59 e 60, há a comparação entre os modos de medida STD e KED. Com o modo KED, há a tendência de normalização dos teores de Eu, apesar de não existir número significativo de valores para comparação, como na Figura 52. Já no modo STD, observa-se que a concentração de Eu segue a tendência de aumento, mesmo após aplicar a correção, com o aumento da concentração de Ba.

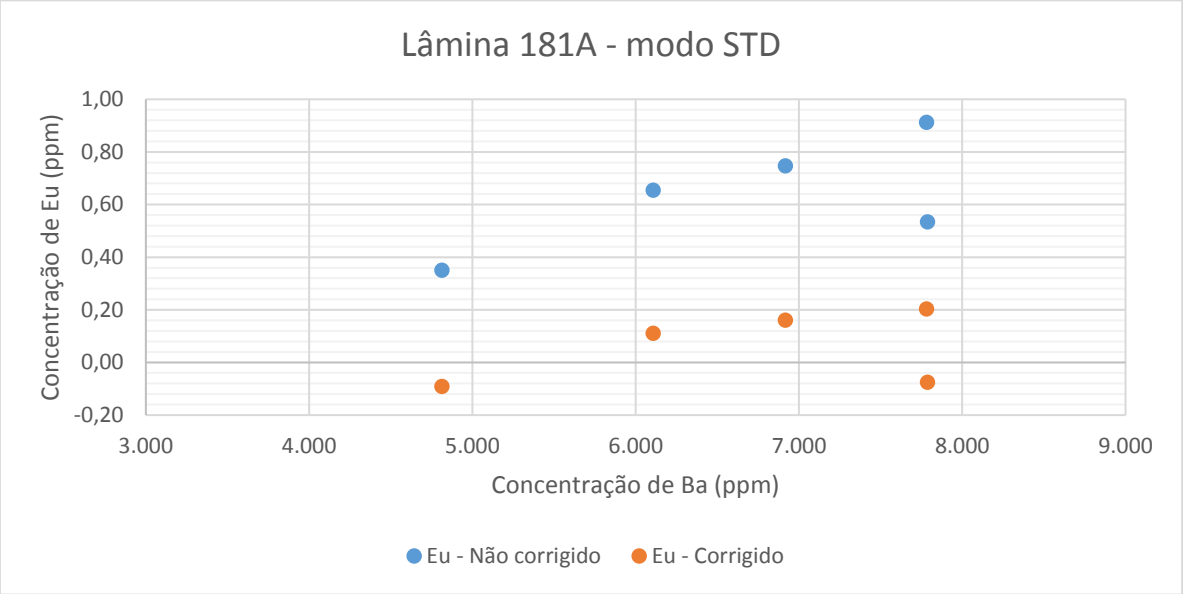

Figura 59: Comparação da concentração entre Ba e Eu corrigido e não corrigido na lâmina PB181A no modo STD.

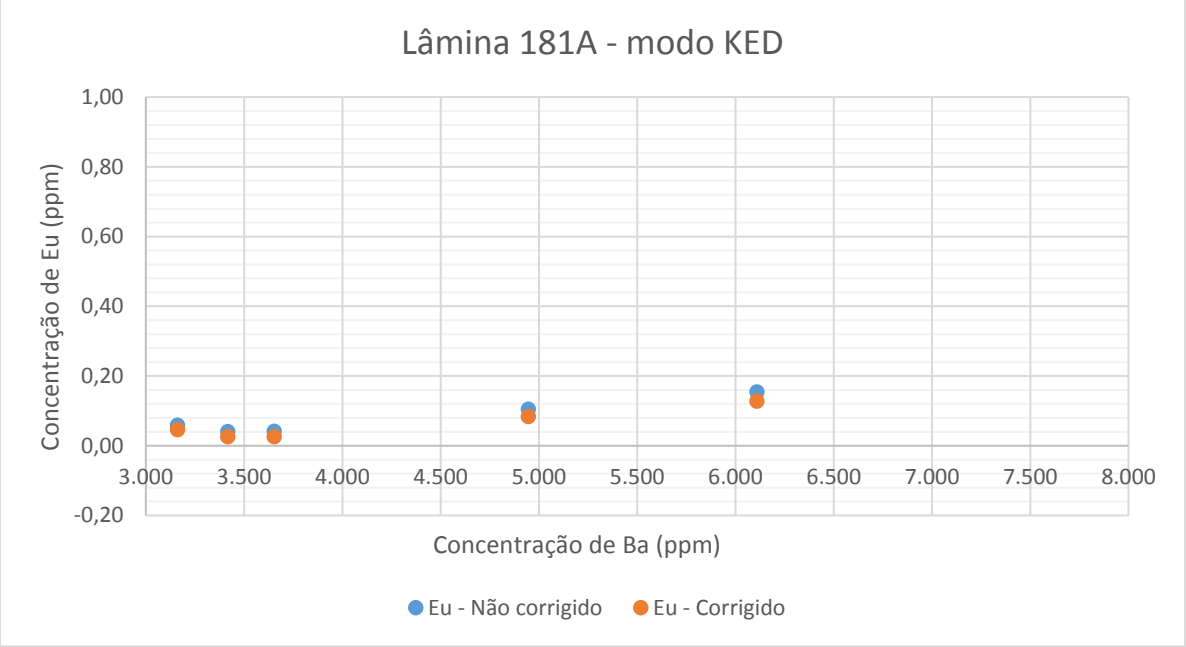

Figura 60: Comparação da concentração entre Ba e Eu corrigido e não corrigido na lâmina PB181A no modo KED.

Anomalias positivas de Eu são características de feldspatos alcalinos e constituem uma informação importante para diversas aplicações, como no estudo da evolução de rochas magmáticas. Em rochas como as aqui estudadas, os elevados teores de Ba podem gerar teores superdimensionados de Eu, cuja correção é necessária. A dimensão das anomalias de Eu é medida pela razão Eu_N/Eu^*_N, onde Eu^*_N (Eu interpolado) é dado por $(Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$. Em análises de feldspato alcalino por

LA-ICP-MS, os teores de Sm e Gd estão muitas vezes abaixo do limite de quantificação (ou mesmo de detecção), como no caso das amostras PB181A e PB185A, o que gera incerteza ou inviabiliza a obtenção desta medida. A existência de interferências de compostos de Ba também sobre as massas desses dois elementos é um fator adicional que gera incerteza nesta medida.

A Tabela 28 mostra os valores de Eu_N/Eu^*_N e La_N/Sm_N com e sem correção para as amostras estudadas, utilizando a correção para padrão de vidro. Observa-se que existem diferenças importantes entre os dois grupos: os sienitos da unidade CSO têm anomalias positivas de Eu muito mais pronunciadas (>50) se comparadas às da unidade LSS (<10). A correção aplicada gera resultados mais próximos dos reais, a despeito das incertezas associadas aos baixos teores. As razões La_N/Sm_N são significativamente mais elevadas em CSO (>50); a correção para Sm, quando aplicada, aumenta os valores em LSS, mas eles são sempre inferiores a 26 (Tabela 28).

Tabela 28: Valores de Eu/Eu* e La/Sm nas amostras com e sem correção.

	Sem correção		**Correção Eu**		**Correção para Sm, Eu e Gd**	
	Eu/Eu*	La/Sm	Eu/Eu*	La/Sm	Eu/Eu*	La/Sm
PB09 Julho	92±41	69	92±44	86	109±47	78
PB59 Maio	57±13	56	53±11	56	66±14	67
PB59 Outubro	54±32	58	49±28	58	58±34	66
PB181A Julho	14±5	8	3±1	8	5±2	11
PB181A Outubro	22±4	9	4±1	9	9±3	26
PB185A Julho	18±4	9	1,1±0,3	9	2±1	24
PB185A Outubro	28±6	8	3±1	8	21±2	42
PB181A STD Outubro	26±2	6	3,4±0,4	6	15±1	17
PB181A KED Outubro	4±2	18	3±2	18	3±2	18

CAPÍTULO 5

CORREÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS EM APATITA

5.1 Elementos Traço em Apatita e sua Aplicação

A apatita é um mineral da classe dos fosfatos, de fórmula química [$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$] e classe cristalina P $6_3/m$ (sistema hexagonal), comum e largamente disseminado como mineral acessório em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. A apatita é um mineral acessório típico de rochas graníticas, especialmente em dioritos, granodioritos e monzogranitos, onde pode atingir 1% de abundância modal. Ocorre em grãos de tamanho e morfologia variáveis, de até 500 µm. Constitui recursos minerais de grande importância econômica na indústria de fertilizantes. O nome é originado da palavra grega *apate*, que significa engano, pois as variedades gemológicas eram confundidas com outros minerais (Wright et al., 1987; FREITAS et al., 2000).

A estrutura da apatita comporta variações químicas importantes, que dão origem a outros minerais do chamado grupo da apatita.

Variações importantes estão associadas a substituições dos ânions; F é geralmente o ânion mais abundante, e o membro final com predomínio deste ânion é designado flúor-apatita.

O íon P^{5+} (raio em coordenação tetraédrica= 0,17 Å) pode ser substituído em pequenas proporções por Si^{4+} (0,26 Å). Existem arseniatos e vanadatos isoestruturais com a apatita, com substituição do P por As^{5+} (raio iônico= 0,335 Å) e V (raio iônico= 0,355 Å). S^{6+} (raio iônico= 0,37 Å) pode ocorrer como traço (até 0,6% de SO_3; e.g., Chu et al., 2009) em apatita.

O Ca^{2+} ocorre em duas posições estruturais diferentes na estrutura da apatita; em uma delas (Ca1) tem sempre número de coordenação (N.C.) 9 (raio iônico= 1,18 Å), e na outra (Ca2), N.C. 8 (raio iônico= 1,12 Å) na hidroxiapatita e clorapatita e 7 (raio iônico= 1,06 Å) na fluorapatita. Diversos elementos podem substituir o Ca^{2+} na estrutura da apatita, como Pb^{2+} (raio iônico em coordenação 8= 1,29 Å), Sr^{2+} (1,26 Å) e Mn^{2+} (0,96 Å), que formam minerais iso-estruturais como piromorfita $Pb_5(PO_4)_3Cl$), stronadelphite $Sr_5(PO_4)_3F$ e pieczkaite $Mn_5(PO_4)_3Cl$ (Pan and Fleet, 2019, Mindat, s.d.).

Além desses cátions, diversos outros podem estar presentes em proporção de elementos traço na apatita, com especial destaque para os elementos terras raras (ETR), cujos raios iônicos variam entre 1,216 e 1,042 Å (La até Yb em coordenação 9) e 1,16 e 0,985 Å (N.C.= 8). Deste modo, o elemento terra rara leve Pr^{3+} tem, em

N.C.= 9, raio iônico idêntico ao do Ca no sítio (Ca1) da apatita (1,179 Å) e Ce^{3+} tem, em N.C.= 7, raio iônico muito próximo ao de Ca2 na fluorapatita (1,07 Å) (raios iônicos extraídos de Atomistic Simulation Group, s.d.).

A Figura 60, extraída de Bea (1996), mostra que existe uma ampla variação no conteúdo de elementos terras raras e na proporção entre eles em diferentes tipos de rochas graníticas; variações importantes são também observadas para outros elementos traço como Y, Th e U. Essas variações estão frequentemente associadas ao caráter químico das rochas. Assim, as apatitas das rochas peraluminosas geralmente são as mais ricas em Y, U, Th e ETR pesados, e têm padrões de ETR normalizados pelo condrito de formato plano (com proporções semelhantes de ETR leves e pesados) com uma forte anomalia de Eu negativa. Apatitas de granitos metaluminosos têm menores teores de ETR, Y, Th e U, e seus padrões de ETR podem mostrar uma inclinação positiva de La para Sm e uma anomalia negativa de Eu menos pronunciada, além de serem quase planos de Gd para Lu. As apatitas das rochas peralcalinas analisadas por Bea (1996) possuem os menores teores de Y, ETR, Th e U, mas são as mais ricas em elementos terras raras leves (ETRL), não apresentam anomalia de Eu e apresentam padrões de ETR com uma inclinação negativa íngreme de La para Lu.

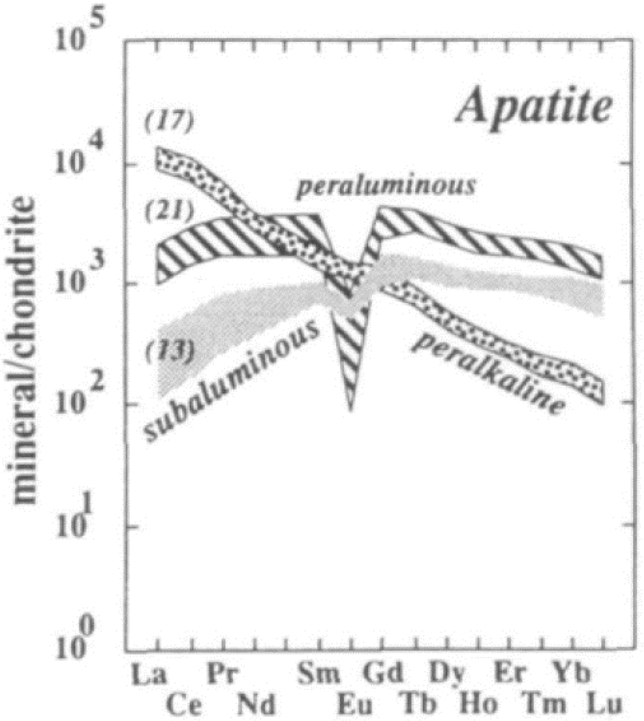

Figura 61: Padrões de elementos terras-raras típicos de apatitas de rochas graníticas (Bea, 1996).

No Brasil, apatitas associadas a complexos carbonatíticos apresentam elevados teores de ETR. São exemplos os complexos de Araxá e Tapira (MG), em Catalão I (GO) e Jacupiranga (SP).

As apatitas dos carbonatitos apresentam enriquecimento importante de ETRL, enquanto em algumas apatitas de pegmatitos graníticos, o enriquecimento de ETRL não é tão nítido ou é inexistente (Dutra, C.V., Formoso, 1995).

5.2 Calibração

A calibração para correção de interferências em apatita segue o mesmo procedimento já descrito anteriormente no item 4.2. O elemento cálcio (ou CaO) pode ser usado como padrão interno para apatita e possui cinco isótopos (40, 42, 43, 44 e 48) com as respectivas abundâncias 96, 94, 0,65, 0,14, 2,09 e 0,19%.

5.3 Verificação de Interferências Usando Padrões Sintéticos Monoelementares

Na Tabela 29, encontram-se as informações retiradas do software Qtegra do ICP-MS com alguns dos possíveis interferentes para Gd e Tb para soluções aquosas. No caso de análise de ETR em apatita, as interferências mais significativas são aquelas que envolvem combinações de O e H com isótopos de La, Ce e Nd. Não são consideradas importantes combinações envolvendo C e N, que não fazem parte da amostra e não devem apresentar teores significativos no plasma gerado por fluxo de Ar-He.

Para fins de correção de interferências provocadas por elevados teores de La e Ce em análises de apatita, uma curva de calibração foi construída usando padrões sintéticos homogêneos com composições definidas $(Ca,R)PO_4$ (R = Ce, La, Nd e Th) e empregando massas (*spot*) crescentes variando entre 15 e 100 µm desse padrão, para verificar e quantificar as interferências formadas sobre as massas medidas de ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho e ^{166}Er devido à formação de óxidos de La, Ce, Pr e Nd.

Tabela 29: Dados de alguns dos interferentes nos isótopos ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho e ^{166}Er selecionados para as análises.

Isótopo	Massa (u.m.a)	Abundância relativa (%)	Interferente	Massa (u.m.a)	Abundância relativa (%)
^{157}Gd	156,9240	15,65	$^{16}O+^{141}Pr$	156,9026	99,762
			$^{16}O+^{1}H+^{140}Ce$	156,9082	88,256
			$^{1}H+^{156}Gd$	156,9300	20,467
			$^{14}N+^{143}Nd$	156,9129	12,135
			$^{12}C+^{145}Nd$	156,9126	8,209
			$^{13}C+^{144}Nd$	156,9055	0,262
			$^{18}O+^{139}La$	156,9055	0,200
			$^{16}O+^{3}H+^{138}Ba$	156,9162	0,000
			$^{17}O+^{2}H+^{138}Ba$	156,9185	0,000
			$^{18}O+^{1}H+^{138}Ba$	156,9122	0,143
^{159}Tb	158,9254	100	$^{16}O+^{1}H+^{142}Nd$	158,9105	27,061
			$^{1}H+^{158}Gd$	158,9319	24,836
			$^{12}C+^{147}Sm$	158,9149	14,835
			$^{16}O+^{143}Nd$	158,9047	12,151
			$^{16}O+^{1}H+^{142}Ce$	158,9120	11,052
			$^{40}Ar+^{119}Sn$	158,8657	8,546
			$^{14}N+^{145}Nd$	158,9156	8,270
			$^{1}H+^{158}Dy$	158,9322	0,100
			$^{18}O+^{141}Pr$	158,9068	0,200
			$^{13}C+^{146}Nd$	158,9165	0,189
			$^{16}O+^{3}H+^{140}Ce$	158,9164	0,00
			$^{17}O+^{2}H+^{140}Ce$	158,9187	0,00
			$^{18}O+^{1}H+^{140}Ce$	158,9124	0,177
			$^{36}Ar+^{123}Sb$	158,8718	0,144
^{161}Dy	160,9269	18,90	$^{40}Ar+^{121}Sb$	160,8662	57,071
			$^{16}O+^{1}H+^{144}Nd$	160,9128	23,740
			$^{1}H+^{160}Gd$	160,9349	21,857
			$^{14}N+^{147}Sm$	160,9180	14,945
			$^{12}C+^{149}Sm$	160,9172	13,648
			$^{16}O+^{145}Nd$	160,9075	8,280
			$^{16}O+^{1}H+^{144}Sm$	160,9147	3,092
			$^{1}H+^{160}Dy$	160,9330	2,340
			$^{13}C+^{148}Sm$	160,9182	0,124
^{165}Ho	164,9303	100,00	$^{12}C+^{153}Eu$	164,9212	51,626
			$^{14}N+^{151}Eu$	164,9229	47,625
			$^{1}H+^{164}Dy$	164,9370	28,196
			$^{16}O+^{149}Sm$	164,9121	13767
			$^{16}O+^{1}H+^{148}Sm$	164,9176	11,271
			$^{40}Ar+^{125}Te$	164,8668	7,111
			$^{16}O+^{1}H+^{148}Nd$	164,9196	5,745
			$^{1}H+^{164}Er$	164,9370	1,610
			$^{13}C+^{152}Sm$	164,9231	0,294
^{166}Er	165,9303	33,60	$^{1}H+^{165}Ho$	165,9382	99,985

	$^{14}N+^{152}Sm$	165,9228	26,602
	$^{12}C+^{154}Sm$	165,9222	22,450
	$^{40}Ar+^{126}Te$	165,8657	18,874
	$^{16}O+^{1}H+^{149}Sm$	165,9199	13,765
	$^{16}O+^{150}Sm$	165,9122	7,382
	$^{16}O+^{150}Nd$	165,9158	5,627
	$^{12}C+^{154}Gd$	165,9209	2,156
	$^{13}C+^{153}Eu$	165,9246	0,574
	$^{14}N+^{152}Gd$	165,9229	0,199
	$^{15}N+^{151}Eu$	165,9200	0,175
	$^{36}Ar+^{130}Te$	165,8738	0,114

As análises de apatita foram realizadas em lâminas de 80 µm de espessura de rochas provenientes de diferentes unidades do Maciço Sienítico Pedra Branca. Em cada lâmina de rocha, foram analisados diferentes cristais de apatita, segundo a sequência abaixo:

CD_n, CQ_n, AM_n a-d, CD_{n+1}, AM_{n+1} a-d, CD_{n+2}, AM_{n+2} a-d, CD_{n+3}, ... AM_{n+x}, CQ_{n+1}, CD_{n+x+1}, Padrão a-d, CQ_{n+2} e CD_{n+x+2}.

Onde:

CD: padrão e controle de *drift* (NIST-610)

AM_n: amostras de apatita

a-d: determinações efetuadas em um período de trinta minutos

CQ: controle de qualidade NIST-612 e Durango

Observa-se, como esperado, uma correlação linear entre a intensidade do sinal de La e Ce sobre as massas investigadas, com valores de R^2 superiores a 0,99. Como pode-se observar nas Figuras 62 a 63, ao usar um padrão com aproximadamente 54% de La e 59% de Ce (item 3.1), a taxa de formação de interferência em ^{157}Gd, em intensidade, devido à formação do interferente na massa 157, é na ordem de 0,0004%, e com R^2, entre 0,992 e 0,999 (Figuras 64 e 64). Os interferentes nessa massa são oriundos da formação de óxidos de La e Ce, por isso a necessidade da calibração com padrões monoelementares.

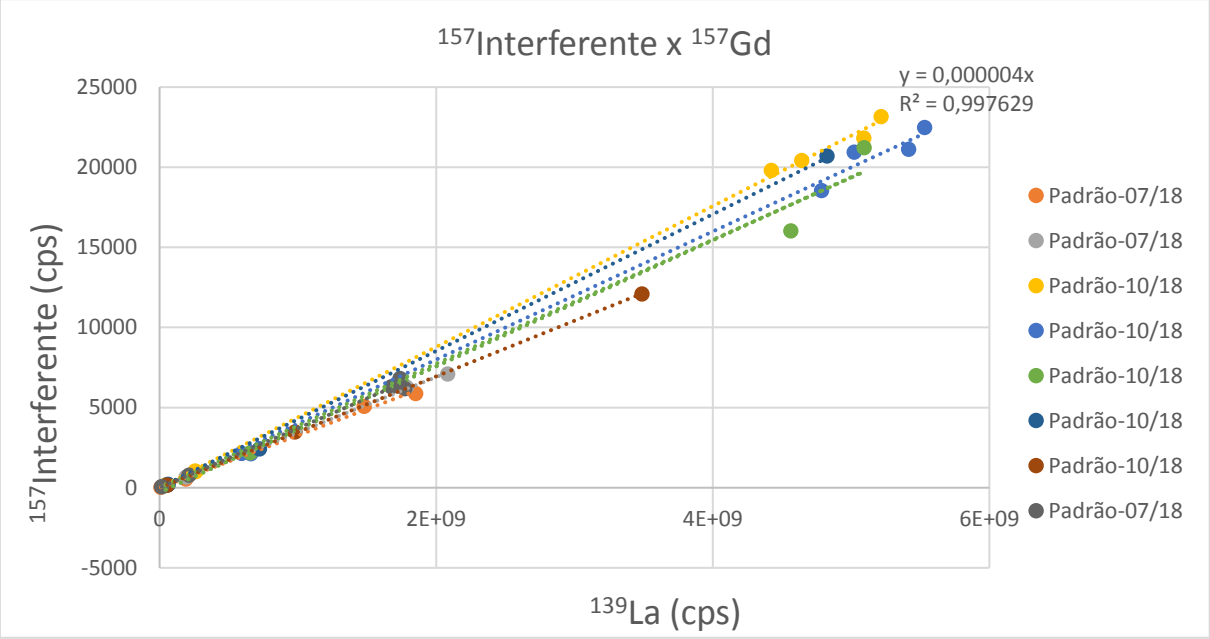

Figura 62: Formação de interferente em ^{157}Gd (valores em cps). 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: julho/2018 e outubro/2018.

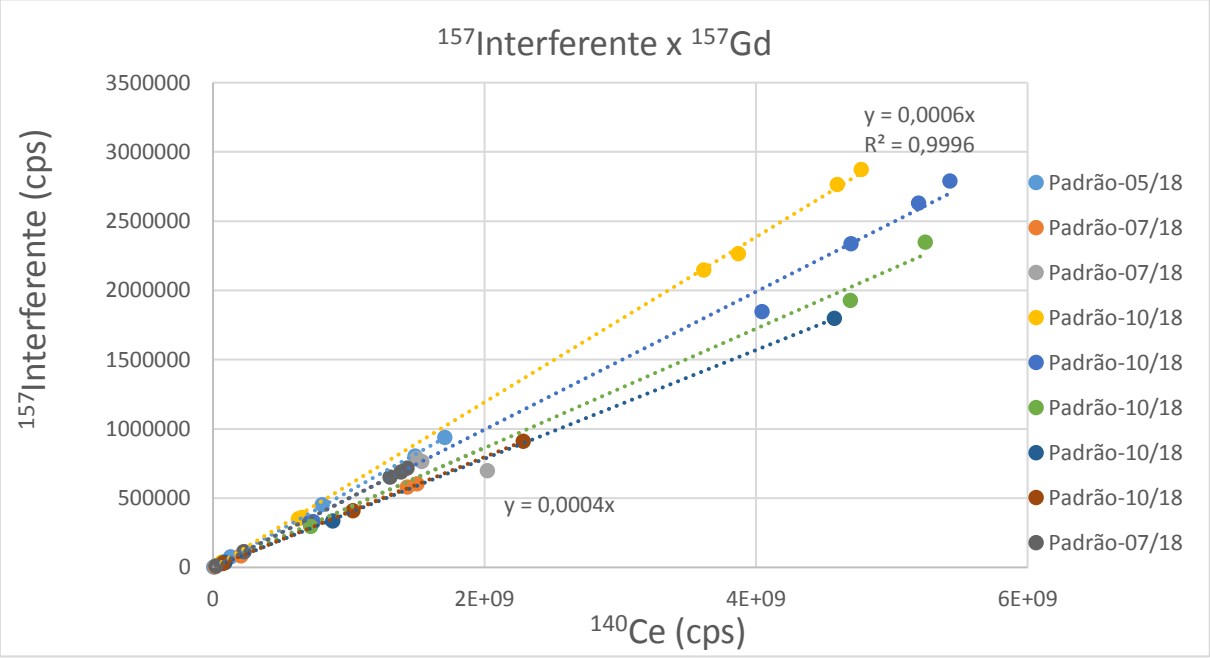

Figura 63: Formação de interferente em ^{157}Gd (valores em cps). 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: julho/2018 e outubro/2018.

Já para a formação de ^{159}Tb devido ao interferente gerado na massa 159 por recombinações com Ce, a taxa varia entre 0,005 e 0,007%, com R^2 entre 0,998 e 0,999 (Figura 64).

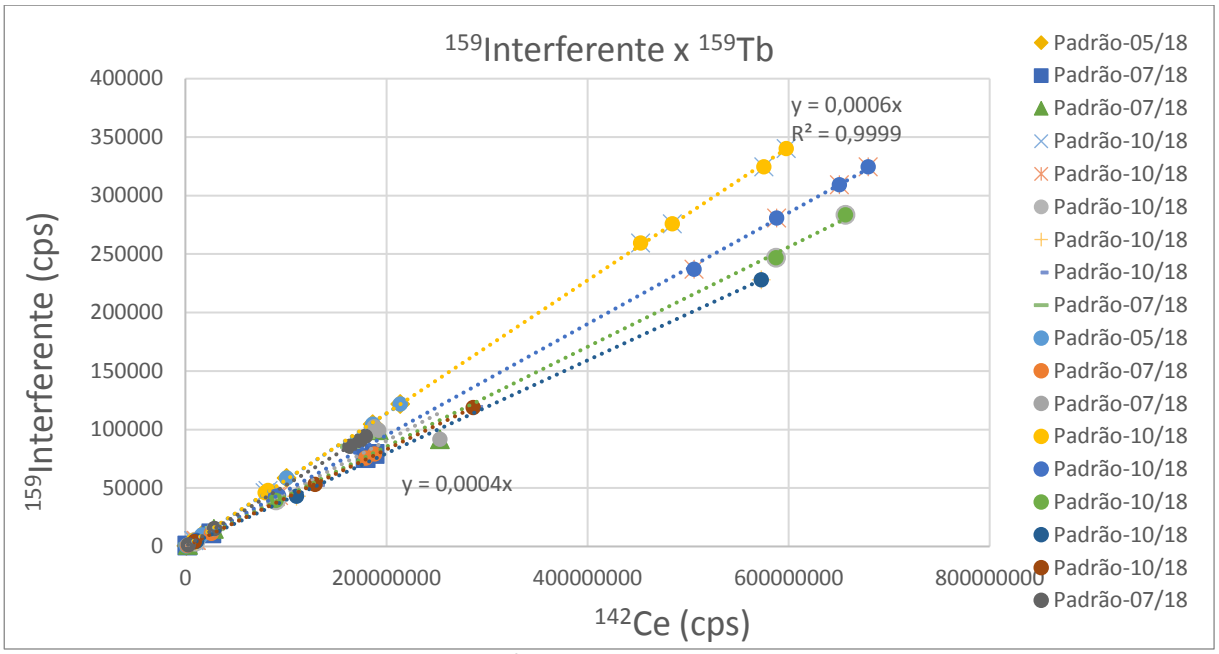

Figura 64: Formação de interferente em ^{159}Tb (valores em cps). 05/18, 07/18 e 10/18 representam as diferentes datas em que as análises foram feitas: maio/2018, julho/2018 e outubro/2018.

Outras interferências investigadas foram nas massas ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho e ^{166}Er devido a interferência oriunda de recombinações com Nd.

Para a interferência em ^{159}Tb devido ao Nd, a taxa foi de 0,27%, com R^2 de 0,9999, indicativo de uma excelente correlação na formação de interferência (Figura 65).

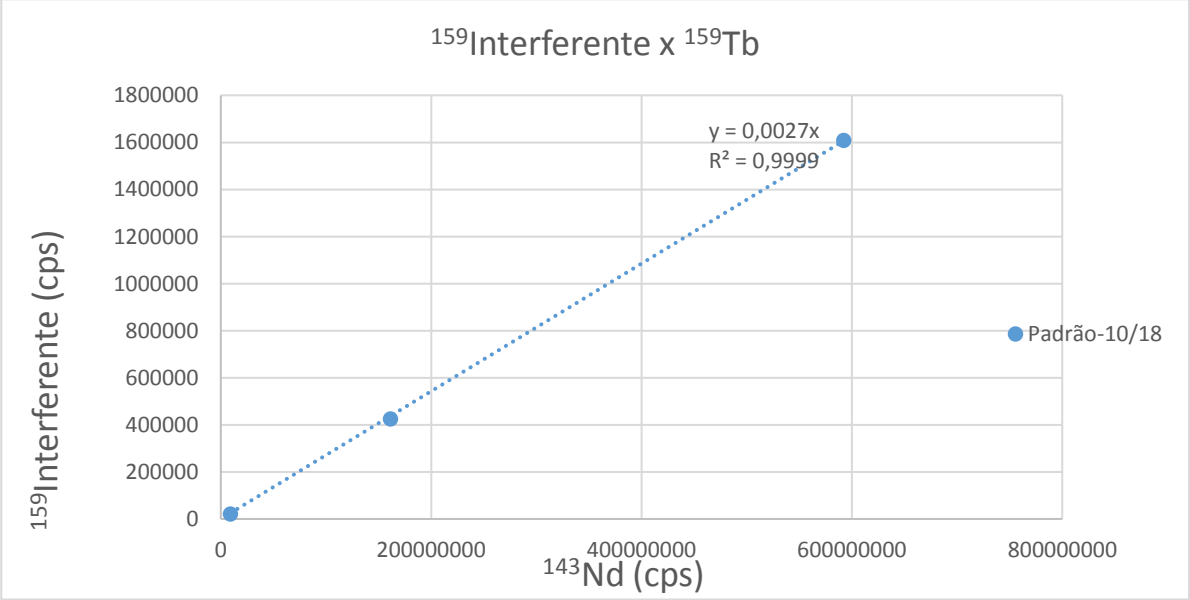

Figura 65: Formação de interferente em ^{159}Tb (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

Para a formação do interferente em ^{163}Dy, a taxa foi de 0,03%, com R^2 de 1 (Figura 66).

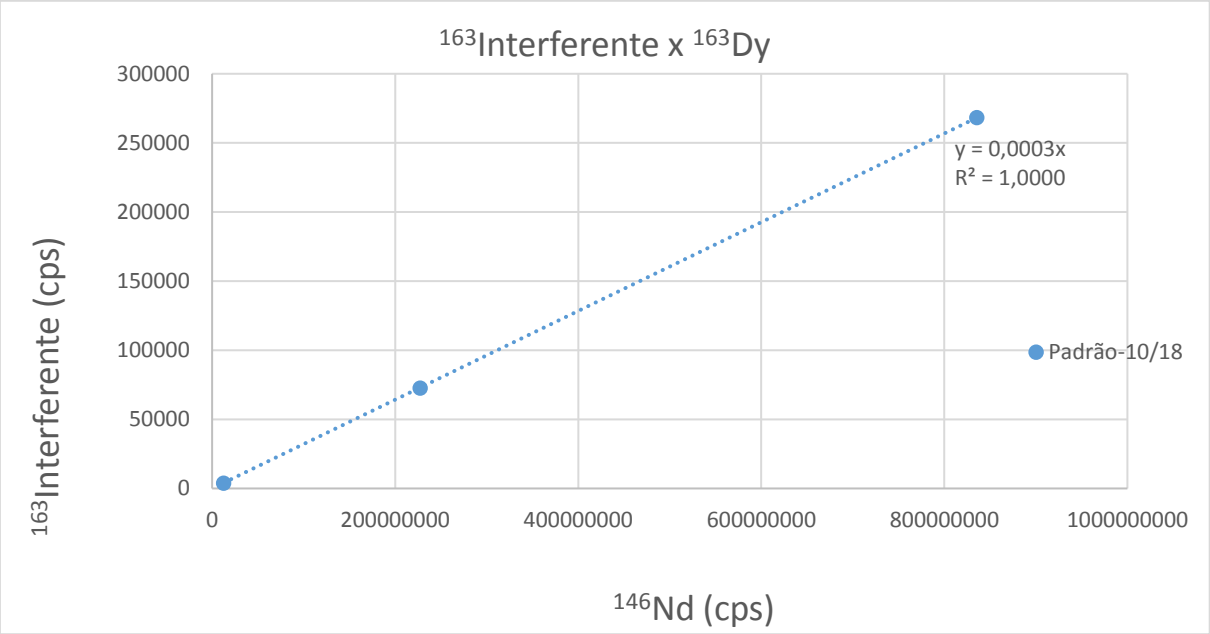

Figura 66: Formação de interferente em ^{163}Dy (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

Já para a formação do interferente em ^{165}Ho, a taxa também foi de 0,03%, com R^2 de 1 (Figura 67).

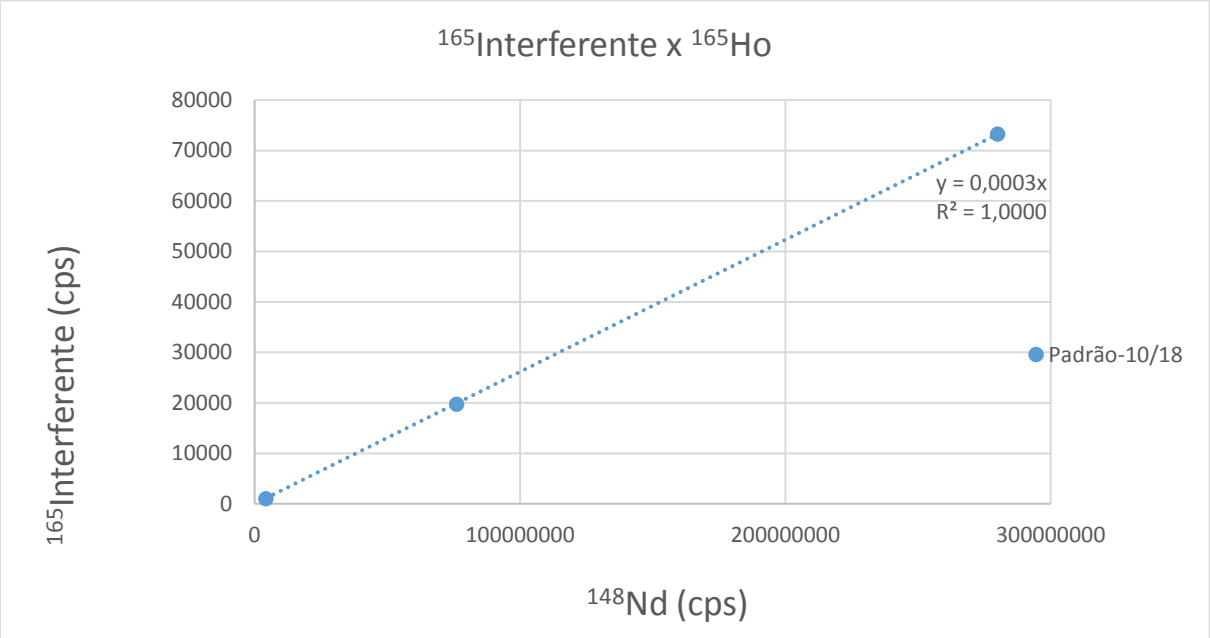

Figura 67: Formação de interferente em ^{165}Ho (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

Para a formação do interferente em ^{166}Er, a taxa foi de 0,24%, com R^2 de 0,9999 (Figura 68).

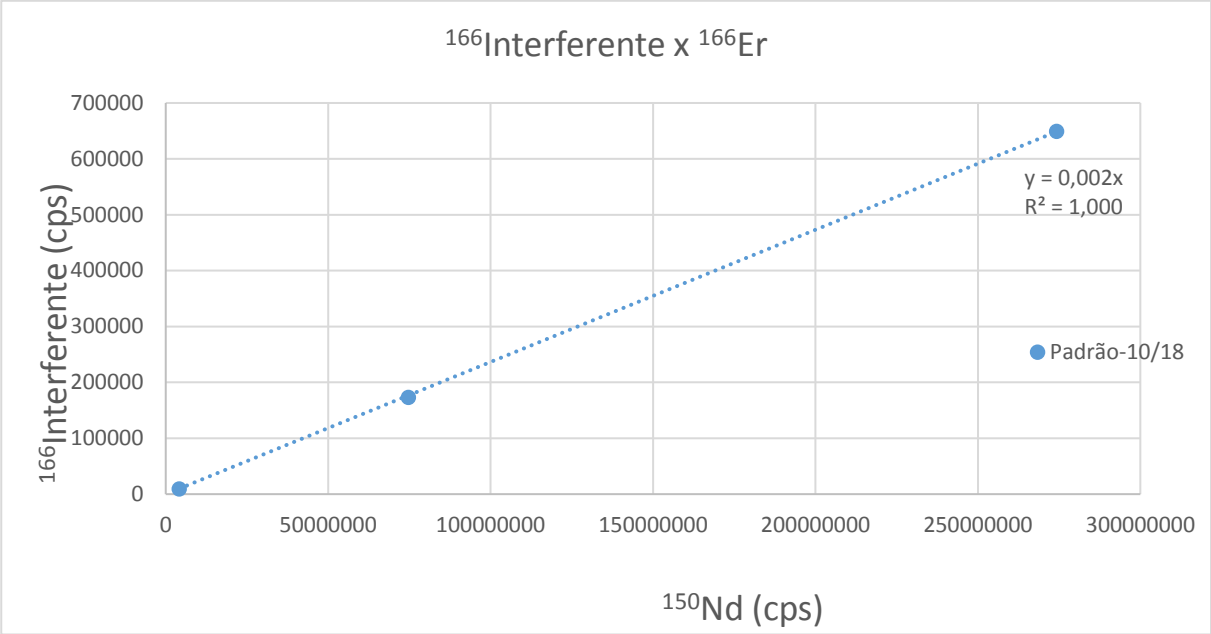

Figura 68: Formação de interferente em ^{166}Er (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

5.4 Análise Usando Padrões Aquosos

A calibração via solução aquosa seguiu o mesmo procedimento como descrito no item 4.5. Para essa metodologia, soluções monoelementares contendo La, Ce, Pr e Nd com concentrações de 0 a 100 µg L^{-1} foram preparadas em meio HNO_3 0,1% (branco). A sequência de análise se deu na seguinte ordem:

CD_n, CQ_n, AM_n a-d, CD_{n+1}, AM_{n+1} a-d, CD_{n+2}, AM_{n+2} a-d, CD_{n+3}, ... AM_{n+x}, CQ_{n+1}, CD_{n+x+1}, padrões aquosos, CQ_{n+2} e CD_{n+x+2}.

Onde:

CD: controle de *drift* (NIST-610)

AM_n: amostras de cristais de apatita

a-d: determinações efetuadas em um período de trinta minutos

CQ: controle de qualidade NIST-612 e a apatita Durango

Padrões aquosos: padrões aquosos contendo La (50, 100, 200, 500 e 1000 µg L^{-1}), Ce (200,500 e 1000 µg L^{-1}), Pr (50,200 e 500 µg L^{-1}) e Nd (40, 200, 500 µg L^{-1}).

Durante toda a sequência de análise, é necessário introduzir uma solução aquosa com HNO_3 0,1% junto com os padrões e as amostras para compatibilizar a matriz e também para não haver interferências físicas.

Ao fazer a curva de calibração via solução aquosa para verificar a formação de interferência, observam-se correlações lineares entre a intensidade do sinal de La, Ce, Pr e Nd com a intensidade dos interferente sobre as concentrações investigadas, com valores de R^2 entre 0,9997 e 1.

Como pode-se observar nas Figuras 69 e 70, ao usar soluções com concentrações crescentes, a taxa de formação de interferência em ^{157}Gd, em intensidade, devido à formação do interferente na massa 157, foi de 0,002% via La e de 0,1% via Ce, com R^2 de 0,999 para ambos os casos (Figura 69 e 70). Esse valor é maior que o observado apenas com padrão sólido, já que a quantidade de oxigênio disponível para a formação de interferência é maior com solução aquosa em conjunto com o padrão sólido.

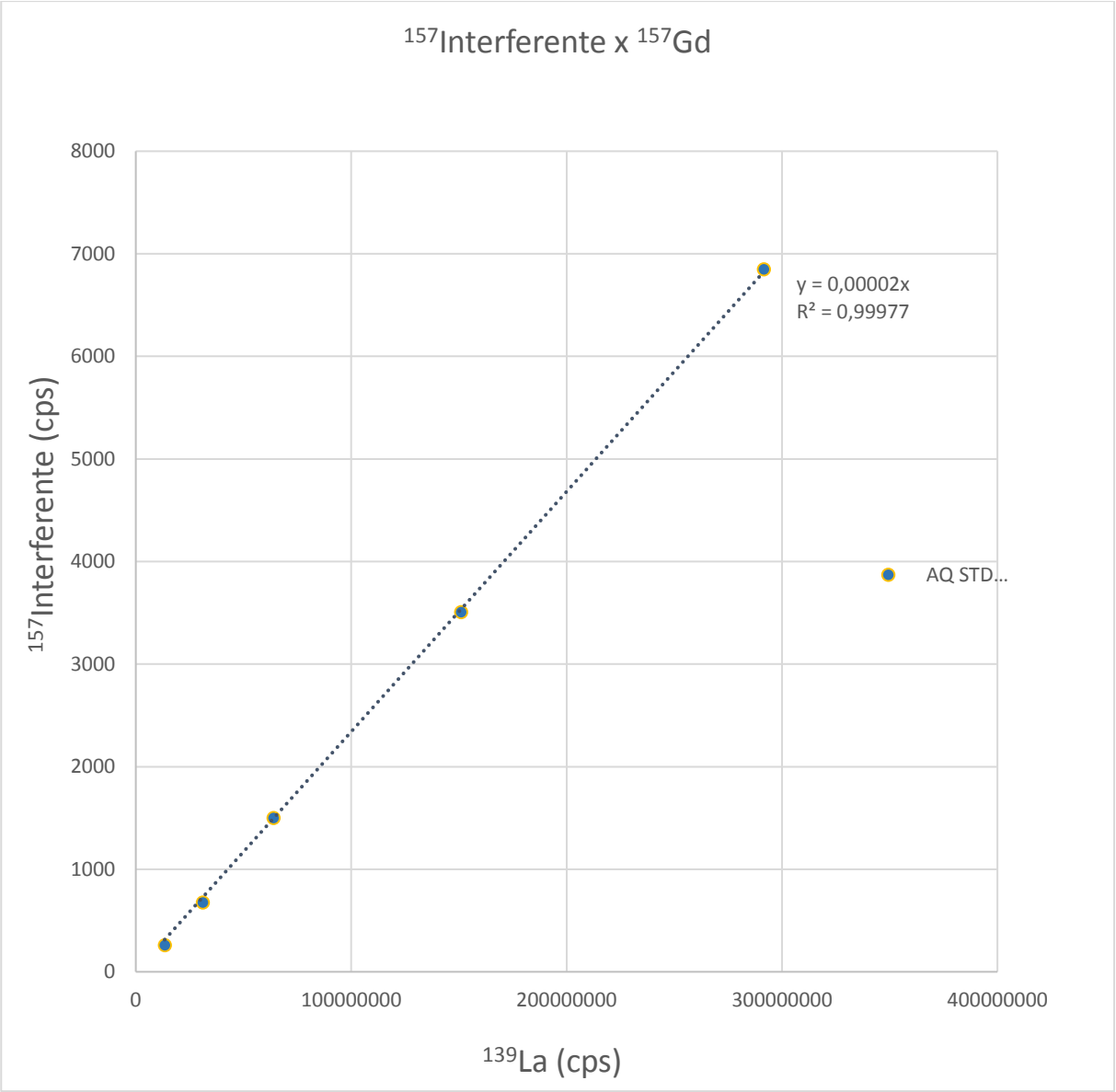

Figura 69: Formação de interferente em ^{157}Gd (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

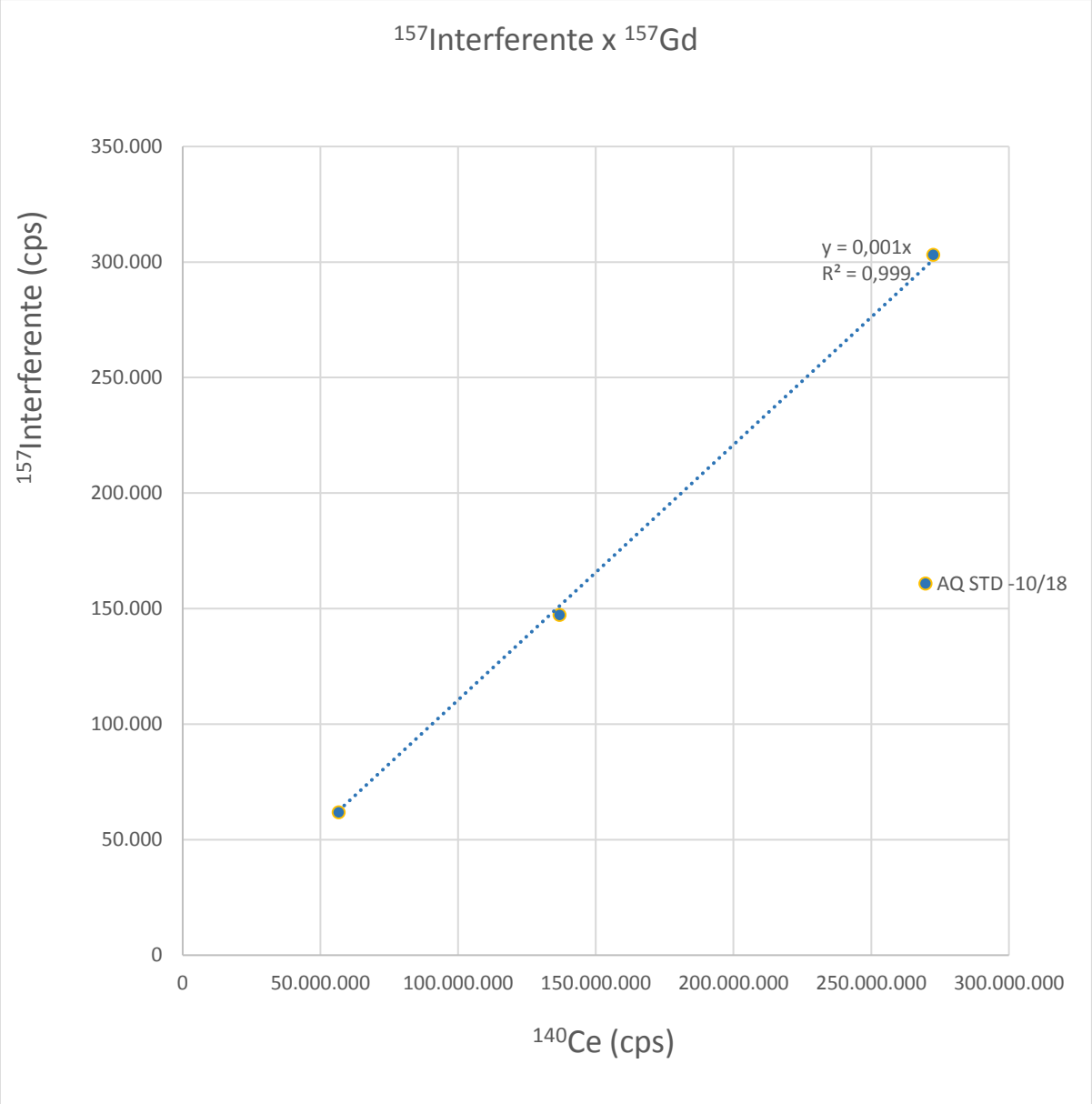

Figura 70: Formação de interferente em ^{157}Gd (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

As Figuras 71 a 73 mostram as correlações entre a formação de interferentes na massa 159. Ao usar soluções com concentrações crescentes, a taxa de formação de interferência em ^{159}Tb, em intensidade, devido à formação do interferente na massa 159, foi de 0,1% via Ce, 1% via Nd e 0,003% via Pr, com R^2 de 1, 1 e 0,999, respectivamente.

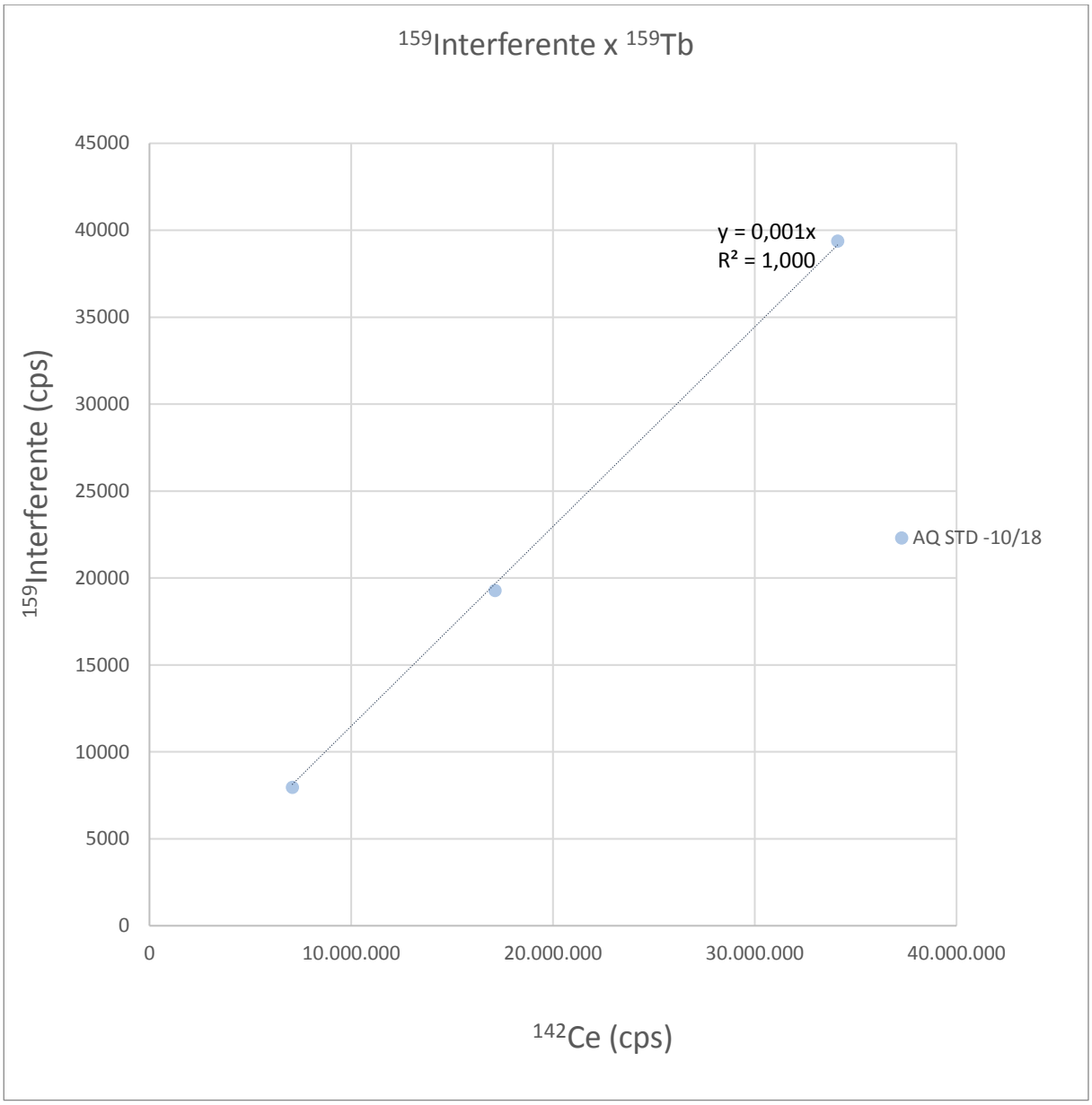

Figura 71: Formação de interferente em ^{159}Tb (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

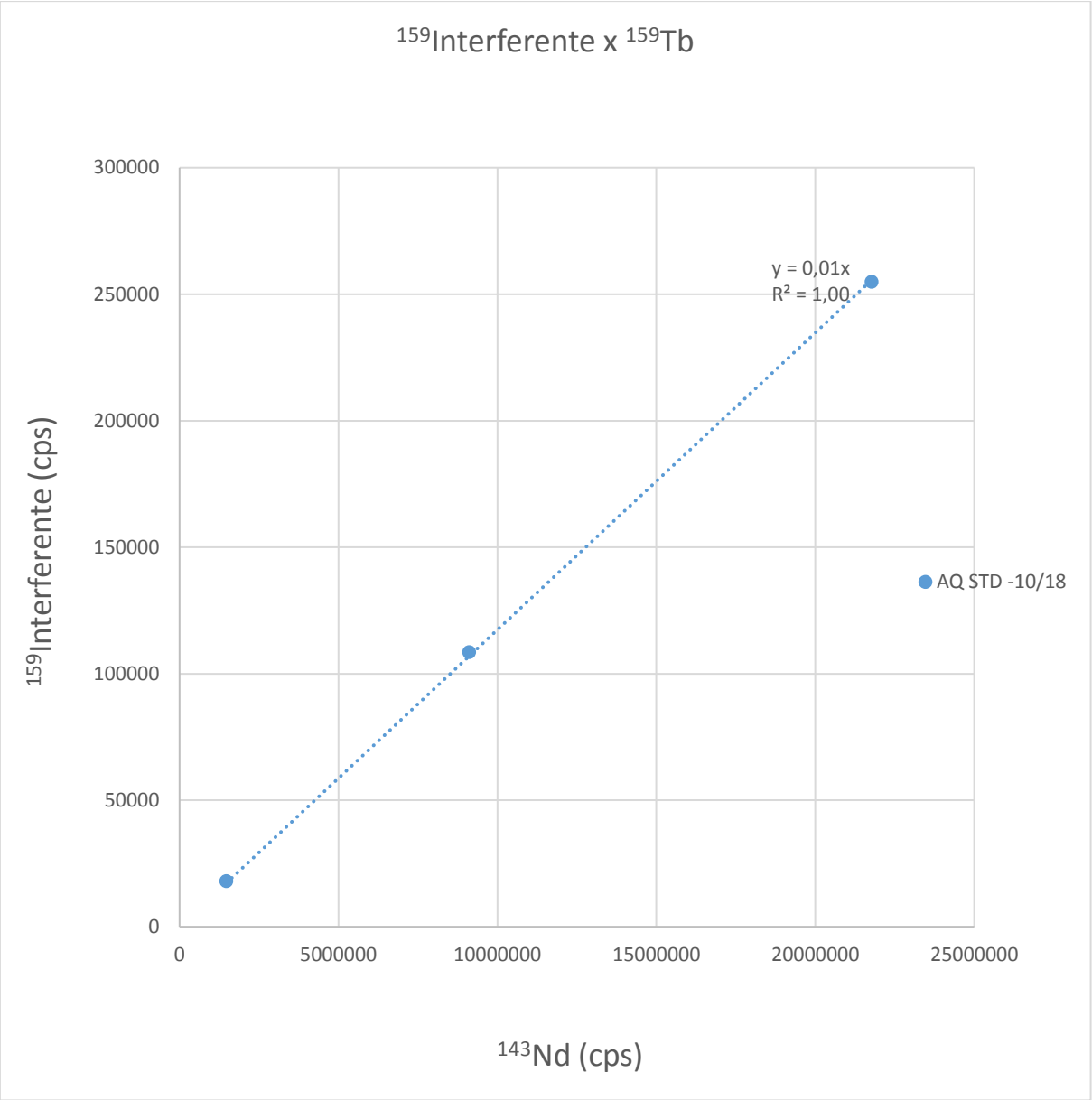

Figura 72: Formação de interferente em ^{159}Tb (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

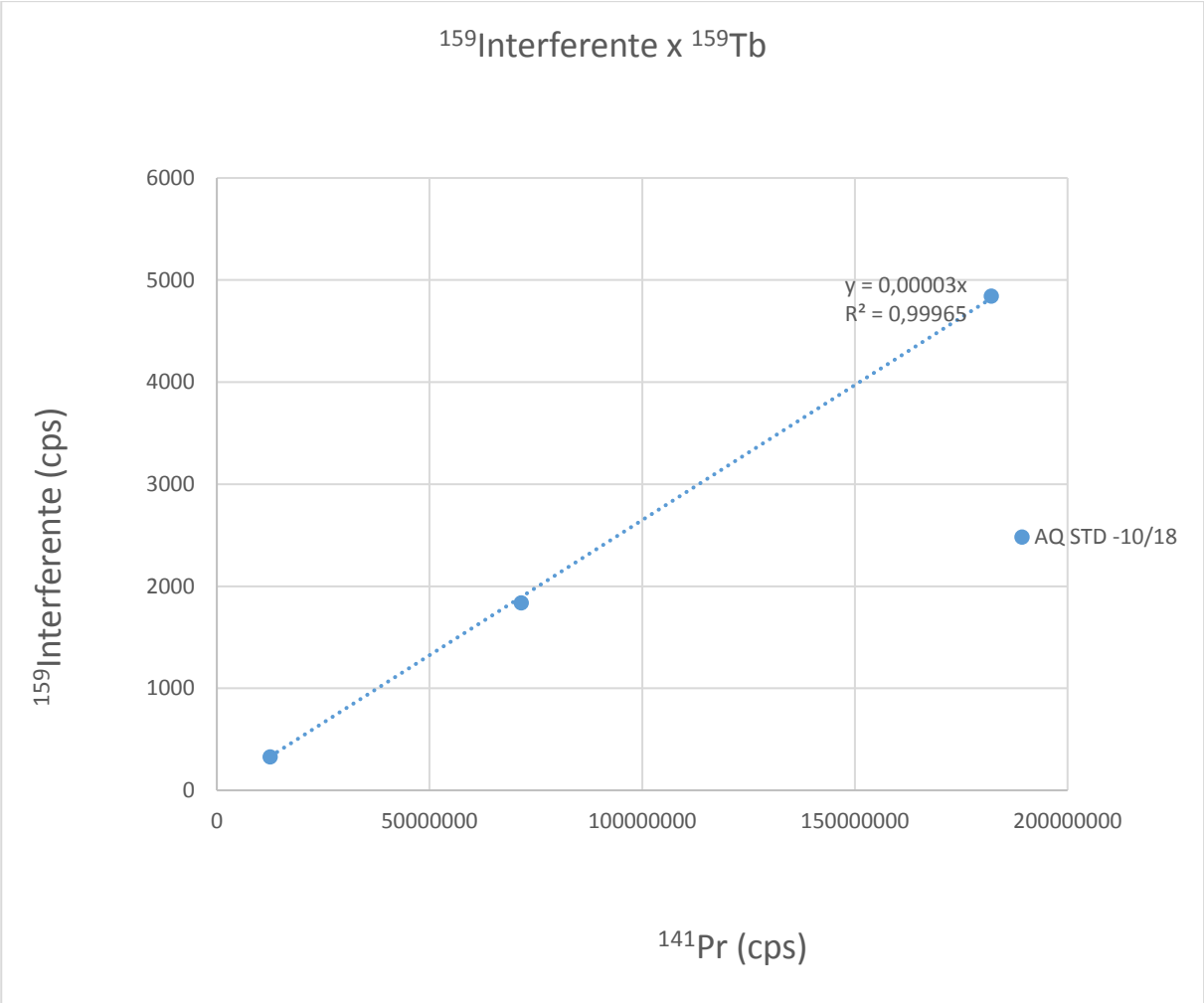

Figura 73: Formação de interferente em ^{159}Tb (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

Já para a formação de ^{163}Dy devido ao interferente gerado na massa 163, a taxa foi de 0,06%, com R^2 de 0,9999, indicativo de uma excelente correlação na formação de interferência (Figura 74).

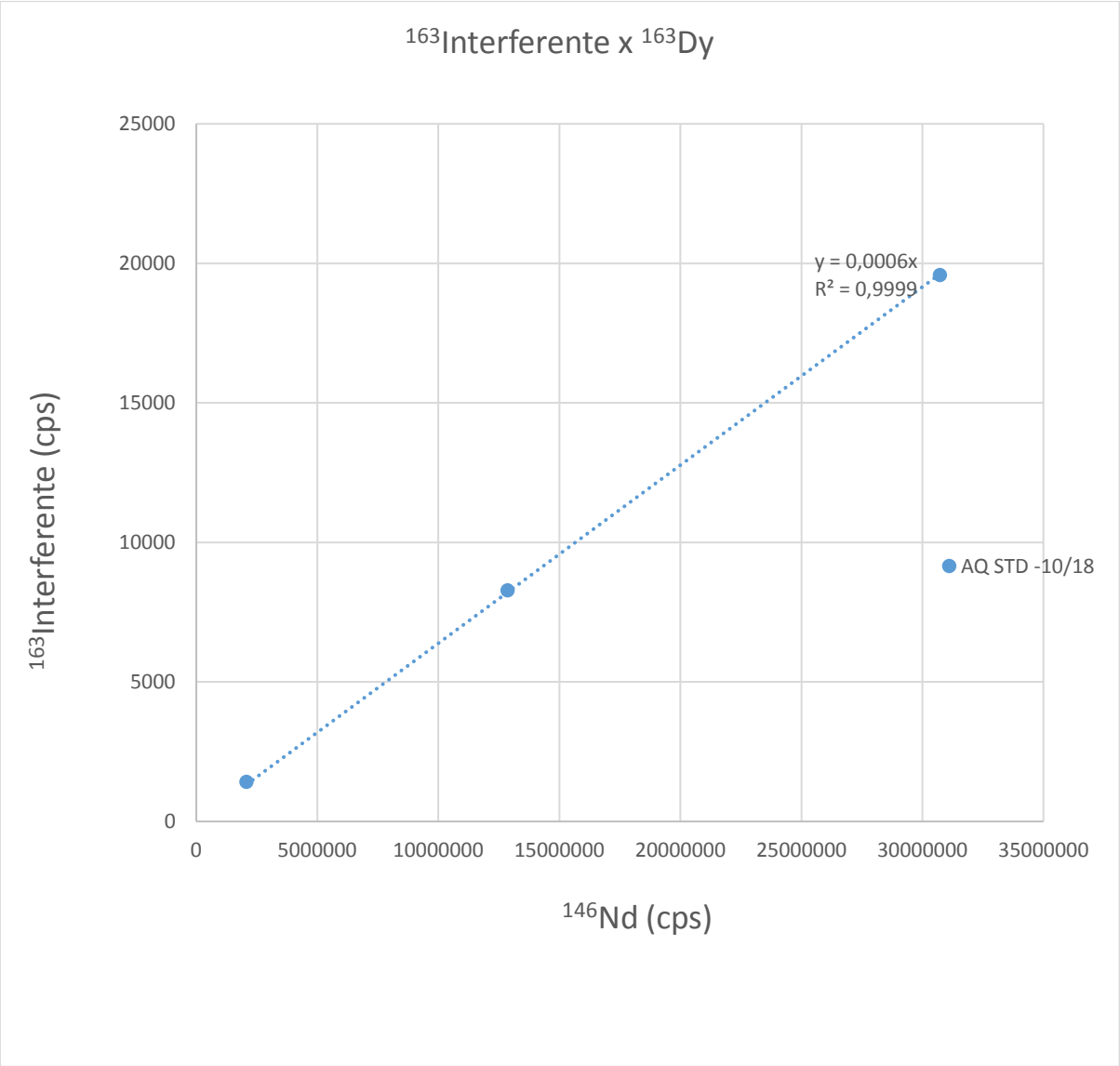

Figura 74: Formação de interferente ^{163}Dy (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

Para a formação do interferente em ^{165}Ho, a taxa foi de 0,06%, com R^2 de 1 (Figura 75).

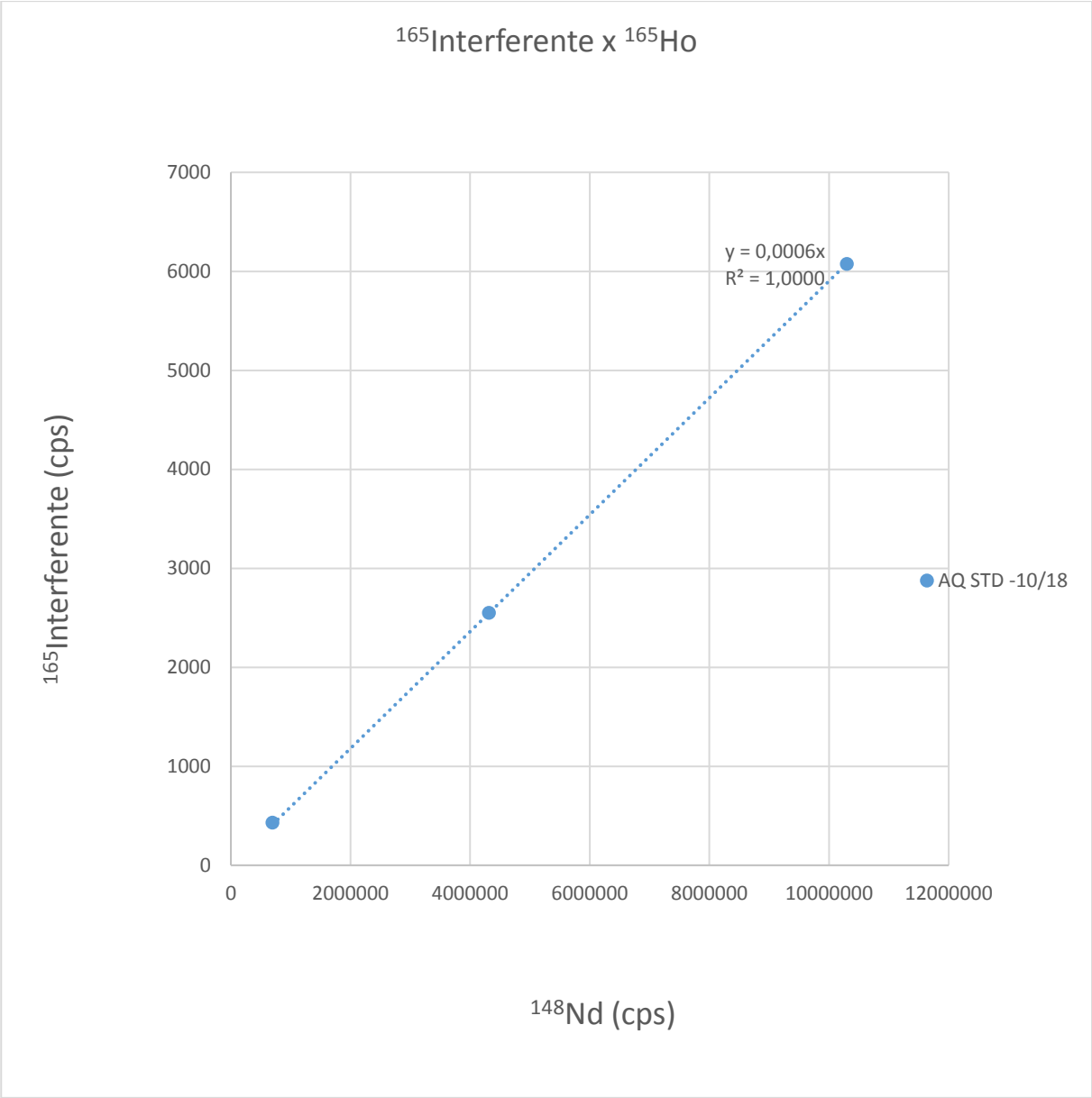

Figura 75: Formação de interferente ^{165}Ho (valores em cps). 10/18 representa a data em que a análise foi feita: outubro/2018.

5.5 Aplicação: Correções Usando Padrões Sólidos

As concentrações das amostras foram calculadas via Glitter, e os resultados para todas as amostras de apatita estudadas encontram-se no Apêndice II. Para a correção das interferências, foram usadas as taxas de formação de interferentes mostradas nos itens 5.3 e 5.4. As correções para Gd e Tb foram feitas usando as equações 5, 6, 7 e 9 apresentadas a seguir, devido ao fato de esses elementos

apresentarem mais de um interferente. Para Dy, Ho e Er, foram usadas as equações de 5 a 8, porque apresentam apenas um isótopo interferente.

$$M = elemento\ a\ ser\ corrigido \text{ (equação 5)}$$

$$fator_{correção} = \frac{M_{Corrigido}(cps)}{M_{medido}(cps)} \text{ (equação 6)}$$

$$M_{corrigido}(cps) = M_{medido}(cps) - Interferente\ (cps) \text{ (equação 7)}$$

$$Interferente(cps) = Intensidade\ do\ La(cps) \times Taxa\ de\ formação\ de\ interferente$$
(equação 8)

$$Interferente(cps) = [Intensidade\ do\ La(cps) \times Taxa\ de\ formação\ de\ interferente] + [Intensidade\ do\ Ce(cps) \times Taxa\ de\ formação\ de\ interferente] \text{ (equação 9)}$$

A Figura 76 mostra a imagem de uma planilha do Excel como exemplo dos cálculos executados para correção de interferência, utilizando a correção sobre a massa ^{157}Gd.

	^{139}La	^{157}Gd = ^{157}Interferente						
	Inclinação	0,00000386						
	^{140}Ce	^{157}Gd = ^{157}Interferente						
	Inclinação	0,00049997						
						fator correção		
	La (cps)	Ce(cps)	Interf 157 (cps)	Gd medido (cps)	Gd corrigido (cps)	medido/corrigido	[Gd medida]	[Gd corrigida]
	Intensidade	Intensidade	Equação 9	Intensidade	Equação 7	Equação 6	Equação 5	Equação 4
	=C20	=D20	=(R20*(S12))+(S20*(S14))	=I20	=U20-T20	=V20/U20	[via Glitter]	=Y20*W20
AP01a_spot	13208357	26913264	13507	108021	94514	0,875	233,61	204,40
AP01b_spot	11417624	20464622	10276	77462	67186	0,867	200,80	174,16
AP02a_spot	19578892	38046404	19098	77700	58602	0,754	103,21	77,84
AP02b_spot	12410380	23675990	11885	74205	62320	0,840	149,27	125,36
AP03a	12193614	27357288	13725	120632	106907	0,886	261,26	231,53
AP03b	10429795	23354110	11717	100347	88630	0,883	227,55	200,98
AP04a	6882938	13509285	6781	59814	53033	0,887	180,45	159,99
AP04b	6991903	13893812	6974	60900	53926	0,885	187,64	166,15
AP05a	7738248	16008113	8033	67256	59223	0,881	202,45	178,27
AP05b	8236427	16259644	8161	72427	64266	0,887	222,46	197,39
AP06a_spot	5396723	10202677	5122	35440	30318	0,855	133,82	114,48
AP06b_spot	6288397	12181345	6115	43098	36983	0,858	141,23	121,19

Figura 76: Imagem de planilha do Excel com os cálculos de correção de interferência sobre a massa do ^{157}Gd.

Foram analisadas apatitas de três grupos de amostras do Maciço Pedra Branca: sienitos da unidade CSO (PB09 e PB59) e da unidade LSS (PB181A e PB185A), e rochas ultramáficas (PB115C e PB170). Em todos os casos, os padrões de terras raras apresentam forte fracionamento, com teores de ETR leves elevados,

e elevadas razões Ce/Gd (25-65). Exceção é a amostra PB170, com teores bem mais baixos de La e Ce, mas também com padrões fracionados (Ce/Gd ~20).

Para todas as amostras, as concentrações dos ETR ficaram significativamente acima dos limites de quantificação (LQs) (resultados no Apêndice III). Todas as amostras foram analisadas em duas corridas distintas, separadas pelo intervalo de três meses; os resultados obtidos são sempre comparáveis. Os dados analíticos corrigidos para todas as amostras são apresentados nas Tabelas 40 a 56 e Figuras 98 a 132 do Apêndice III, e nas Figuras 133 a 145 do Apêndice IV. Dados analíticos completos aparecem no Apêndice IV.

5.5.1 Sienitos da unidade CSO (PB09 e PB59).

Os teores de La medidos nas amostras das lâminas PB09 e PB59 estão entre 2000 e 2700 mg L^{-1}. Para Ce, esses teores variam entre 5000 e 6500 mg L^{-1}. As concentrações de Nd para essas amostras estão na ordem de 2500 mg L^{-1} (Tabela 30). As concentrações de La e Ce nessas amostras resulta em uma correção de interferência na ordem de 5% (PB09) a 10% (PB59) para Gd. A correção para a concentração de Tb não ultrapassou a 1,5%, ou seja, na ordem de 0,3 mg L^{-1}, apesar das concentrações de Ce e Nd serem maiores que 2000 mg L^{-1}, que são os precursores de interferência para o isótopo de Tb medido. Os LQs para Gd e Tb foram de 0,16 e 0,03 mg L^{-1}, respectivamente. Os resultados são apresentados nas Tabelas 40 a 42 e Figuras 99 a 105 do Apêndice III.

A pequena diferença entre os valores medidos e corrigidos é visualmente muito discreta nos gráficos (Figuras 76 e 77), que mostram os valores com e sem correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB09 e PB59, sendo possível observar também que os padrões de ETR são semelhantes e maior concentração de ETRL, com razão 26,9 para Ce/Gd nesse grupo de amostras. Após a correção, observa-se um pequeno aumento no valor anomalia negativa de Eu, como observado na Tabela 30.

Tabela 30: Valores de $(Eu/Eu^*)_N$ nas amostras PB09 e PB59 com e sem correção para Gd.

	Sem correção	**Correção para Gd**
	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Eu/Eu^*)_N$
PB09 Julho	0,70±0,03	0,72±0,03
PB59 Maio	0,57±0,02	0,60±0,02
PB59 Outubro	0,60±0,07	0,63±0,07

Tabela 31: Resultados obtidos para as lâminas PB09 e PB59.

	N	Amostra	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	b/a	Tb[a]	Tb[b]	a-b	b/a	Ce/Gd
CSO	23	PB-09	2628	6525	2656	240	227	14	94,6%	24,0	23,7	0,3	98,8%	28,7
CSO	46	PB-59 maio	2207	5815	2490	253	230	25	90,5%	24,8	24,4	0,4	98,5%	25,3
CSO	19	PB-59 outubro	2008	5086	2183	213	192	18	91,3%	21,2	20,7	0,4	98,1%	26,6

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

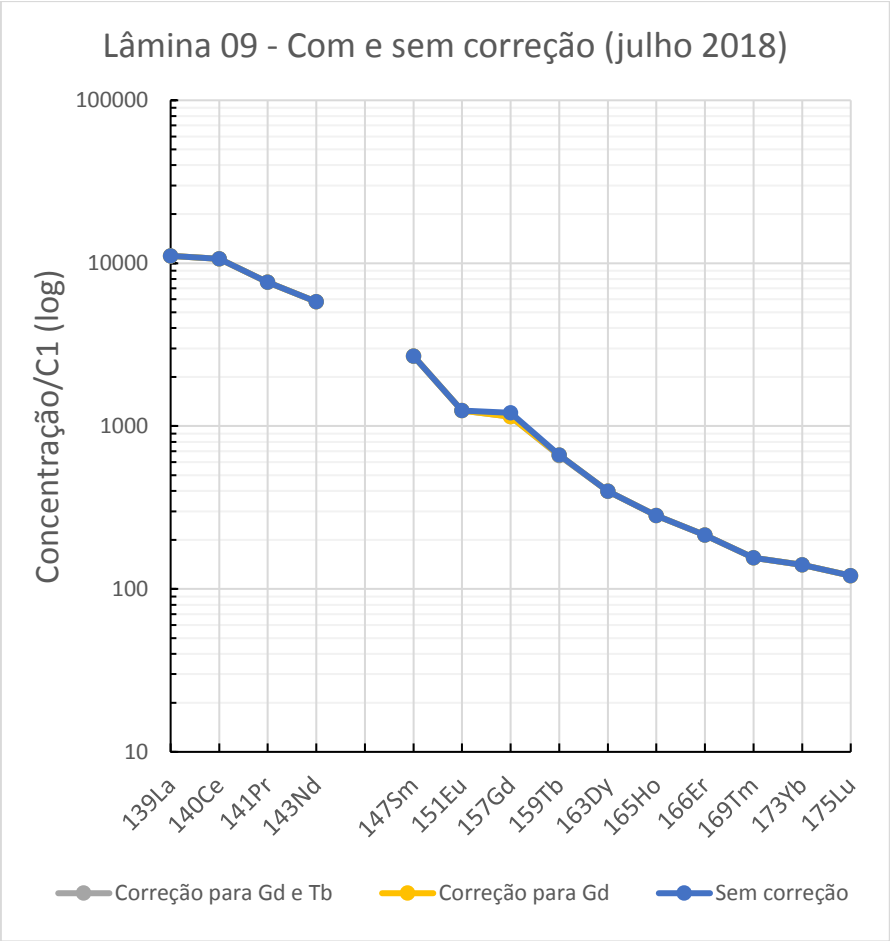

Figura 77: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB09.

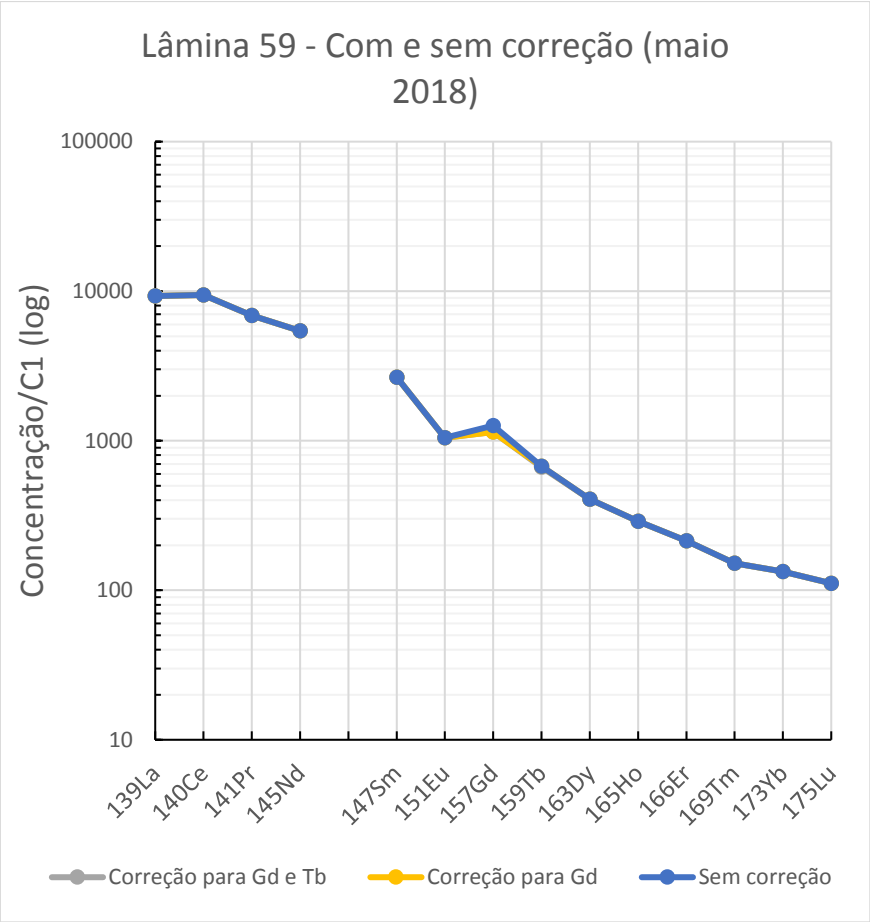

Figura 78: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB59.

5.5.2 Sienitos da unidade LSS (PB181A e PB185A)

As concentrações de La medidas nas amostras das lâminas PB181A e PB185A estão entre 3000 e 4500 mg L^{-1}. Para Ce, esses teores variam entre 7000 e 9600 mg L^{-1}. As concentrações de Nd são da ordem de 2500 mg L^{-1} (Tabela 33).

Os teores de La, Ce e Nd nessas amostras são maiores que no grupo anterior. Como resultado, a correção de interferência sobre o Gd é maior, com valores entre 20 e 37 mg L^{-1}, correspondendo a teores 12-17% inferiores aos medidos. A correção sobre o Tb varia entre 3 e 9%, ou seja, quase 1 mg L^{-1} de Tb é oriundo de formação de interferências. Os LQs para Gd e Tb foram de 0,2 e 0,003 mg L^{-1}, respectivamente. Os resultados são apresentados nas Tabelas 46 a 52 e Figuras 116 a 127 do Apêndice III.

As Figuras 79 e 80 mostram os padrões de ETR normalizados com e sem correção para Gd e Tb nas amostras das lâminas PB181A e PB185A. É possível observar também que os padrões de ETR das apatitas das duas amostras são semelhantes. Elas mostram maior concentração de ETRL, e padrões de ETR mais fracionados que os das apatitas de CSO, com razões Ce/Gd entre 51 e 65.

Após a correção, observa-se que praticamente não existe anomalia de Eu, como observado na Tabela 32.

Tabela 32: Valores de $(Eu/Eu^*)_N$ nas amostras PB181A e PB185A com e sem correção para Gd.

	Sem correção	**Correção para Gd**
	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Eu/Eu^*)_N$
PB181A Julho	0,91±0,05	0,97±0,06
PB181A Outubro	0,94±0,04	1,00±0,04
PB185A Abril	0,91±0,04	1,00±0,05
PB185A Julho	0,94±0,09	1,0±0,1
PB185A Outubro	0,92±0,08	0,97±0,08

Tabela 33: Resultados obtidos para as lâminas PB181A e PB185A.

	N	Amostra	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	b/a	Tb[a]	Tb[b]	a-b	b/a	Ce/Gd
LSS	26	PB181A julho	3699	7052	2147	160	138	20	87,8%	13,8	13,4	0,4	96,9%	51,3
LSS	10	PB181A outubro	3141	7535	1716	135	116	19	87,6%	10,5	9,7	0,9	92,7%	65,0
LSS	12	PB185A abril	4645	9664	2701	210	173	37	82,5%	17,0	16,1	0,9	94,7%	56,0
LSS	10	PB185A julho	4556	8789	2427	195	170	25	87,6%	16,4	15,8	0,5	96,8%	51,7

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

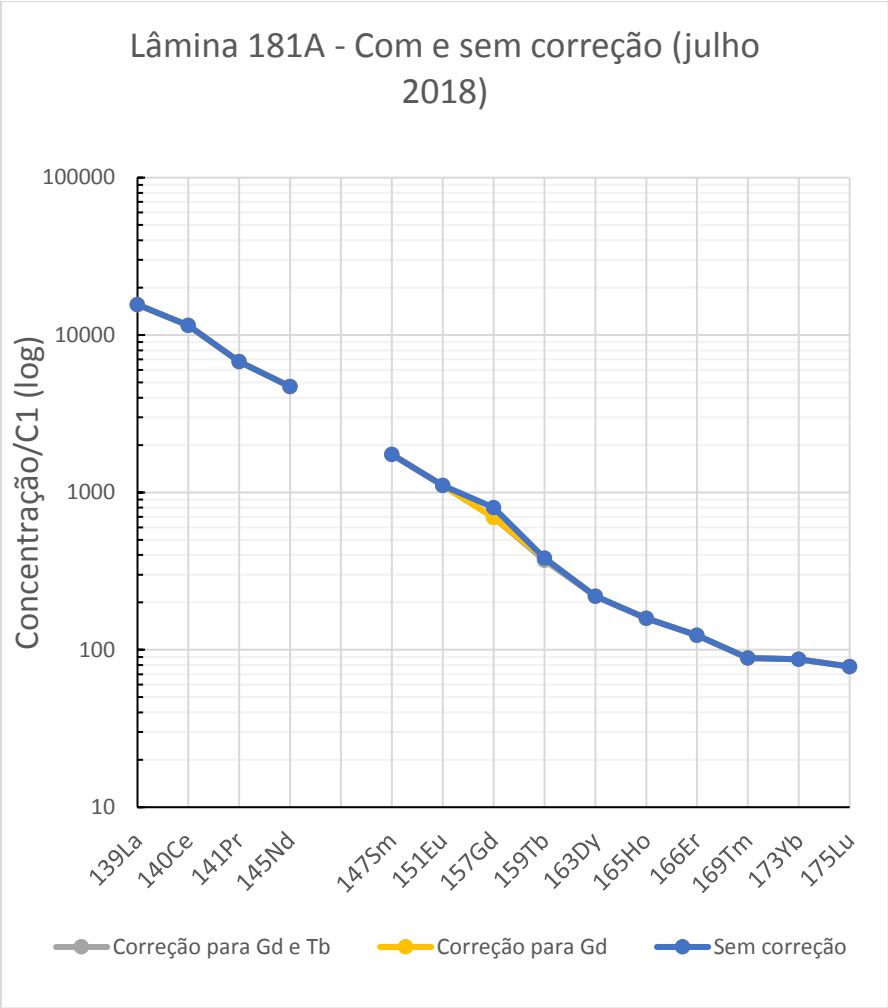

Figura 79: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB181A.

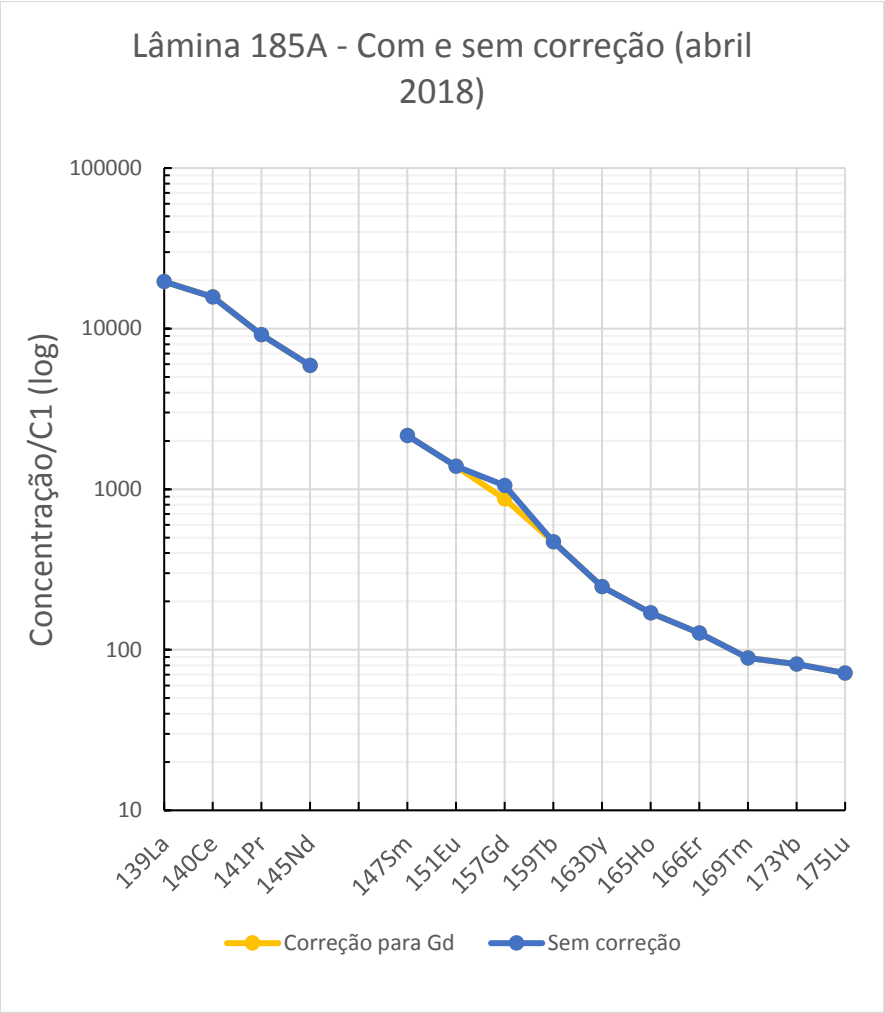

Figura 80: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em abril de 2018 na lâmina PB185A.

5.5.3 Rochas ultramáficas UM (PB115C e PB170)

As apatitas da lâmina PB115C têm comportamento muito semelhante aos sienitos LSS, com forte fracionamento de ETRL (Ce/Gd= 49). As concentrações de La medidas nestas amostras, que foram divididas em duas populações (outubro 1 e 2), são da ordem de 4500 mg L^{-1}. Ce apresenta valores entre 8900 e 12700 e Nd entre 3000 e 10000 mg L^{-1}. A correção é da ordem de 20% do Gd, de 3% no Tb. O padrão de ETR corrigido é também praticamente isento de anomalia de Eu (Tabela 34).

Os teores de ETR para as amostras em PB170 são bem diferentes, sendo os mais baixos de todos grupos, com menor fracionamento de ETRL e razão Ce/Gd de 20. As concentrações de La medidas nestas amostras não ultrapassam 800 mg L^{-1}. Ce apresenta valores na ordem de 1700 mg L^{-1} e Nd, 800 mg L^{-1} (Tabela 35).

As concentrações de La e Ce estão na ordem de 2000-3000 vezes o condrito C1, quando nas outras amostras são sempre superiores a 10000 vezes. Os padrões são fracionados, com Ce/Gd ~20, Gd corrigido 5-9% inferior ao medido e Tb corrigido apenas 1% inferior ao medido. Essas proporções são similares às dos sienitos CSO.

Após a correção, observa-se uma mudança no valor da razão $(Eu/Eu^*)_N$, que aumenta e se torna praticamente ausente, ou até positiva, como observado na Tabela 34.

Tabela 34: Valores de $(Eu/Eu^*)_N$ nas amostras PB115C e PB170 com e sem correção para Gd.

	Sem correção	**Correção para Gd**
	$(Eu/Eu^*)_N$	$(Eu/Eu^*)_N$
PB115C maio	0,86±0,03	0,97±0,03
PB115C outubro2	0,90±0,08	0,97±0,08
PB115C outubro1	1,05±0,86	1,08±0,94
PB170 maio	0,89±0,07	0,93±0,07
PB170 outubro	0,92±0,04	0,94±0,04

Tabela 35: Resultados obtidos para as lâminas PB115C e PB170.

	N	Amostra	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	b/a	Tb[a]	Tb[b]	a-b	b/a	Ce/Gd
UM_e	27	PB115C maio	4696	9388	3036	243	195	47	80,4%	21,9	21,2	0,7	96,8%	48,1
UM_e	3	PB115C outubro2	4826	8950	4070	328	284	44	86,4%	19,2	18,6	0,6	96,8%	31,6
UM_e	5	PB115C outubro1	4717	12794	10840	1050	993	57	94,5%	85,0	84,2	0,8	99,0%	12,9
UM_ext	10	PB170 maio	740	1746	800	93	85	8	91,2%	9,4	9,3	0,1	99,0%	20,5
UM_ext	12	PB170 outubro	728	1607	760	83	79	4	94,9%	8,9	8,8	0,1	98,9%	20,3

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

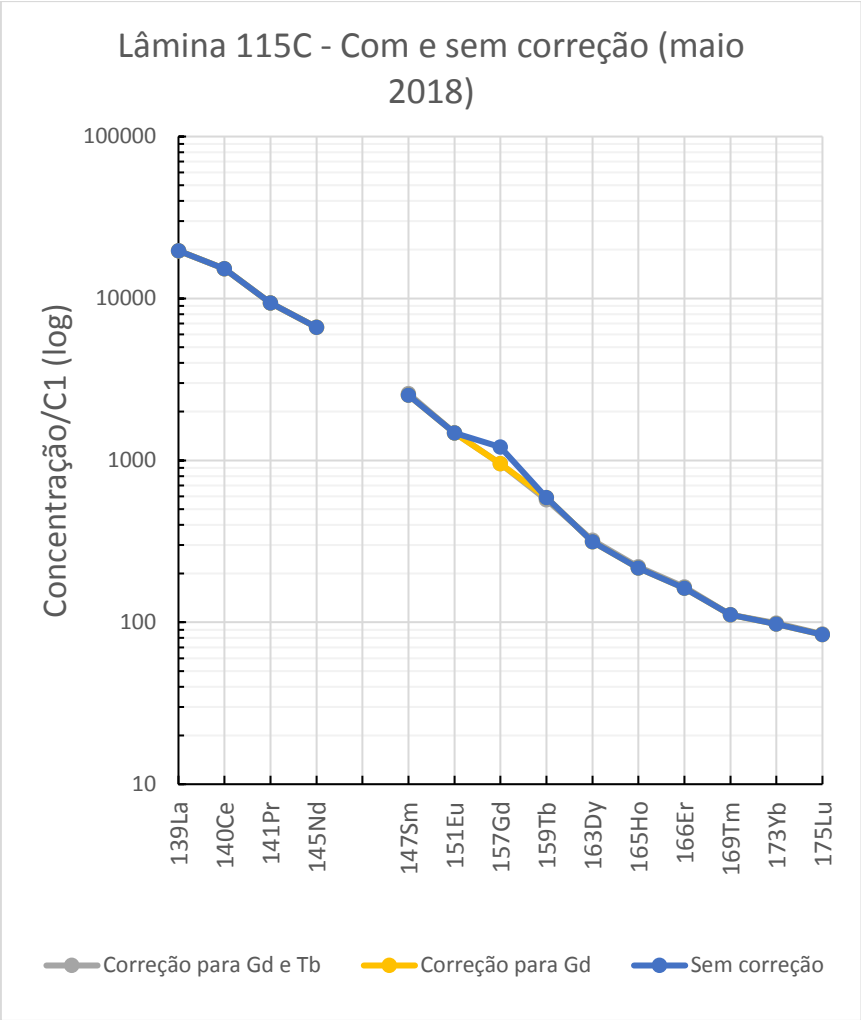

Figura 81: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB115C.

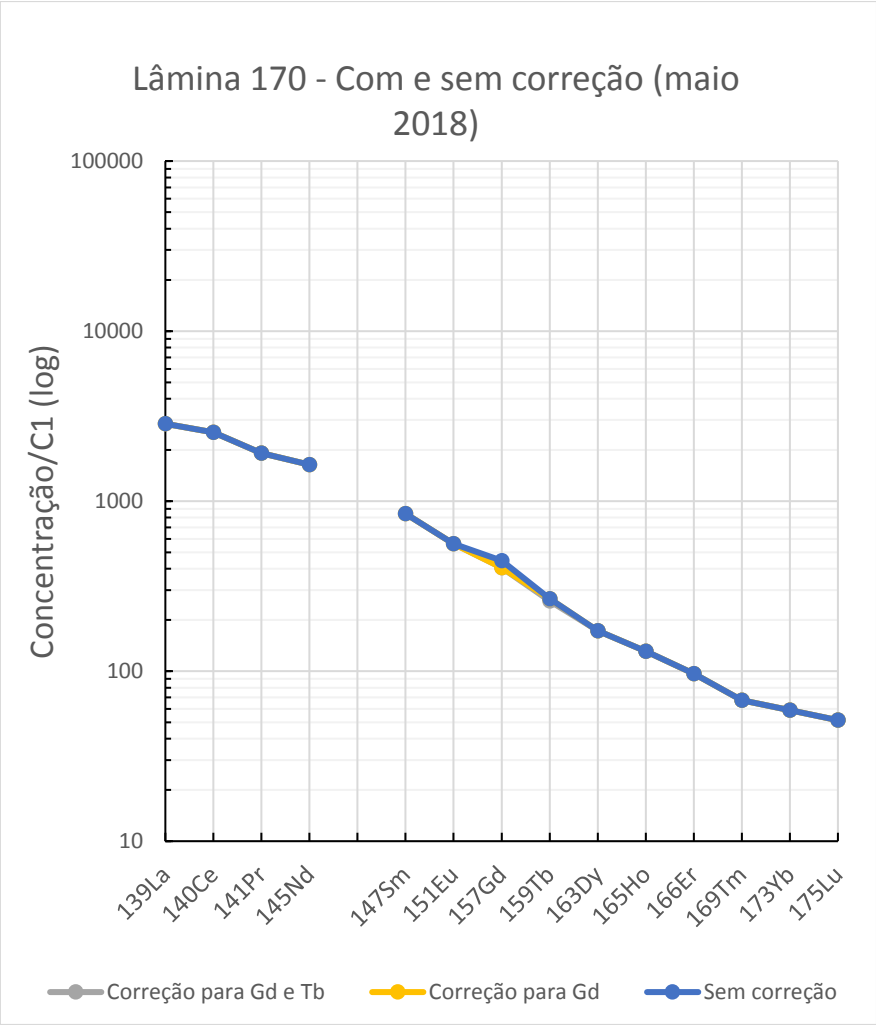

Figura 82: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB170.

5.5.4 A correção da interferência sobre Dy, Ho e Er

O estudo para correção de interferência em Dy, Ho e Er foi realizado apenas para as amostras de sienitos LSS (PB181A e 185A).

O teor de Nd nessas amostras, entre 1700 e 2700 mg L^{-1}, resultou em correções menores que 1% para Dy e Er. Nenhuma variação de concentração foi observada para Ho, ou seja, esses teores para Nd não interferem na concentração de Ho, como mostra a Tabela 36.

Tabela 36: Correção de Dy, Ho e Er nas lâminas PB181A e PB185A em outubro/2018..

	PB181A Outubro	**PB185A Outubro**
Nd	1716	2597
Dy[a]	41,7	59,0
Dy[b]	41,3	58,5
a-b	0,3	0,6
b/a	99,2%	99,1%
LD	0,01	0,01
LQ	0,03	0,05
Ho[a]	6,32	9,16
Ho[b]	6,31	9,16
a-b	0,00	0,00
b/a	100,0%	100,0%
LD	0,002	0,003
LQ	0,01	0,01
Er[a]	15,3	20,2
Er[b]	15,2	20,1
a-b	0,0	0,1
b/a	99,7%	99,6%
LD	0,01	0,01
LQ	0,02	0,04

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}

5.6 Verificação de Interferências Usando Soluções

A calibração de interferência via solução foi feita usando o modo *standard* (STD) de leitura do equipamento e também com o modo KED, que utiliza He na cela de colisão e discriminação de energia cinética para eliminação de interferências espectrais. Em ambos os modos de leitura, todos os ETR ficaram com valores de concentração acima do LQ, como mostrado nas Figuras 128 a 132 no Apêndice III.

Comparando as análises feitas para a mesma amostra (lâmina 181A) e com diferentes calibrações (sólido, aquoso STD e aquoso KED), para Gd e Tb, os teores sem correção no modo STD são equiparáveis, na ordem de 160 mg L^{-1} para Gd e 12 mg L^{-1} para Tb, mas no modo KED, são bem menores (Tabela 37).

Enquanto a correção para Gd, utilizando calibração via sólido, é de 14%, para a solução aquosa no modo STD esse valor chega a 56% e no modo KED, 12%. Para Tb, a correção via calibração sólida ficou na faixa de 3 a 7%, para solução aquosa no modo STD esse valor foi de 30% e no modo KED, 7%.

Para Dy e Ho, em nenhum dos dois modos (aquoso STD e aquoso KED) houve formação significativa de interferência; com isso, os valores finais não foram afetados. Já para Er, houve uma diferença nos resultados, chegando a 21% de correção no modo STD e 2,5% no modo KED. Esse comportamento pode ser observado na Figura 129 do Apêndice III.

A Tabela 37 mostra a comparação desses resultados para a lâmina PB181A, em que as correções para solução aquosa são bem maiores quando se compara com a calibração via sólido. No modo KED, os teores obtidos ficaram bem abaixo dos outros modos de medida, sugerindo problemas analíticos, como será discutido adiante.

Tabela 37: Comparação das medianas dos resultados obtidos para a lâminas PB181A via calibração sólida e aquosa.

	PB181A Julho	**PB181A Outubro**	**PB181A STD Outubro**	**PB181A KED Outubro**
La	3699	3141	3065	1274
Ce	7052	7535	6481	2480
Nd	2147	1716	1544	723
Gd[a]	160	135	161	34
Gd[b]	138	116	71	30

a-b	20	19	92	3
b/a	86%	86%	44%	88%
LD	0,04	0,02	0,008	0,009
LQ	0,2	0,1	0,03	0,04
Tb[a]	13,8	10,4	11,5	3,2
Tb[b]	13,4	9,7	8,1	3
a-b	0,4	0,8	3,4	0,2
b/a	96,8%	93,3%	70,7%	93,8%
LD	0,01	0,002	0,001	0,002
LQ	0,03	0,01	0,004	0,007
Dy[a]	----	41,7	35,8	15,3
Dy[b]	----	41,3	35,2	15,2
a-b	----	0,3	0,6	0,1
b/a	----	99,0%	98,3%	99,3%
LD	----	0,01	0,005	0,04
LQ	----	0,03	0,02	0,1
Ho[a]	----	6,32	5,08	1,94
Ho[b]	----	6,31	5,02	1,93
a-b	----	0,01	0,06	0,01
b/a	----	99,97%	98,82%	99,48%
LD	----	0,002	0,001	0,0007
LQ	----	0,01	0,004	0,003
Er[a]	----	15,3	14,5	4,0
Er[b]	----	15,2	11,4	3,9
a-b	----	0,0	3,1	0,1
b/a	----	99,3%	78,6%	97,5%
LD	----	0,01	0,003	0,003
LQ	----	0,02	0,01	0,01

a = medido; b = corrigido
Resultados em mg L^{-1}.

5.7 Avaliação Crítica dos Resultados

5.7.1 Correção com padrões sólidos

Os resultados das correções de interferências para as amostras de apatita do Sienito Pedra Branca utilizando padrão sintético revelam a importância de fazer a

correção sistemática para amostras com padrões de ETR ricos em ETR leves e com forte fracionamento, como medido pela razão Ce/Gd. Nos casos estudados, as concentrações de Gd precisam ser corrigidas e estão entre 5,3 e 19,7% menores que as medidas. O exagero nos teores de Gd, quando não é feita a correção, resulta em valores errados e menores que os reais para as anomalias de Eu. Para o Tb, as concentrações corrigidas são entre 1 e 8,7% mais baixas que as medidas, sendo também recomendadas como prática sistemática em apatitas semelhantes.

A interferência de compostos de Nd sobre Dy, Ho e Er praticamente não resulta em incrementos significativos nos teores desses elementos. Para Dy e Er, os teores corrigidos são da ordem de 1% mais altos que os medidos, inferiores ao erro intrínseco às determinações. Para o Ho, o valor da correção é praticamente nulo.

5.7.2 Correção com solução aquosa

Pelas Tabelas 38 e 39, fica claro que a utilização de solução para a calibração de interferentes é uma metodologia mais simples e aplicável em qualquer laboratório. No entanto, ela traz prejuízos, porque as interferências passam a ter grande peso nas correções, justamente por aumentar a formação de óxidos e hidróxidos. Avaliando os interferidos e interferentes, verifica-se que, para o ^{157}Gd, o principal interferente é o ^{140}Ce, que pode facilmente contribuir com quase 10 mg L^{-1} no teor de ^{157}Gd. Para o ^{159}Tb, o principal interferente é o ^{143}Nd, que pode causar uma contribuição até maior quando se utiliza solução na calibração de interferentes.

A calibração no modo KED, como discutida no capítulo anterior, poderia ser uma calibração eficaz para correção de interferências, mas observa-se que problemas analíticos ocorreram durante as medidas. Problemas como variação na vazão do gás He durante as análises e até mesmo o tipo de gás utilizado na célula de colisão (CCT) podem influenciar nesse modo de medida. Recomenda-se que mais testes sejam feitos, como mais calibrações e maior número de amostragem, bem como sejam testados o tipo e a mistura de gás utilizados na CCT.

Tabela 38: Proporção de interferente para gerar 1 mg L^{-1} de interferido na apatita.

Isótopos interferentes	Razão Isotópica (%)	Isótopos interferidos	Taxa de formação sólido	Interferente (mg L^{-1}) que resulta 1 mg L^{-1} interferido sólido	Taxa de formação sistema híbrido (STD)	Interferente (mg L^{-1}) que resulta 1mg L^{-1} interferido sistema hibrido (STD)
^{139}La	99,911	^{157}Gd	0,000004	250223	0,00002	50045
^{140}Ce	88,48	^{157}Gd	0,0006	1884	0,001	1130
^{142}Ce	11,07	^{159}Tb	0,0006	15056	0,001	9033
^{143}Nd	12,17	^{159}Tb	0,0027	3043	0,01	822
^{146}Nd	17,62	^{163}Dy	0,00032	17736	0,0006	9459
^{148}Nd	5,73	^{165}Ho	0,0003	58173	0,0006	29087
^{150}Nd	5,62	^{166}Er	0,0024	7414	0,01	1779
^{141}Pr	100	^{159}Tb			0,00003	33333

Tabela 39: Variação da concentração dos elementos interferentes e interferidos nas amostras analisadas.

Elementos Interferentes	Variação nas amostras (mg L^{-1})	Valores extremos (mg L^{-1})	Elementos interferidos	Variação nas amostras (mg L^{-1})
La	700-5000	5000	Gd	80-900
Ce	1500-12000	12000	Tb	9-72
Nd	700-9000	9000	Dy	34-90
Pr	300-1000	1000		

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os ETR médios e pesados, normalmente presentes em teores mais baixos que os ETR leves em apatita e feldspato alcalino, podem sofrer interferências significativas de óxidos de Ba e ETR leves, requerendo correções em análises por LA-ICP-MS. Uma opção para o estudo dessas correções é a utilização de materiais monoelementares certificados, que não estão disponíveis comercialmente, sendo necessária sua síntese, além de estudos para certificação da concentração dos elementos nesses materiais. Uma segunda opção, também testada neste trabalho, é a introdução de soluções.

6.1 Correções de Interferência de Ba em Feldspato Alcalino

Análises de feldspato alcalino em amostras de rochas sieníticas ricas em Ba e ETR foram utilizadas neste trabalho para o estudo da calibração das interferências. O uso do padrão sólido (vidro sintético) NIST K-378 se mostrou eficiente, já que contém alta concentração de Ba e não contém ETR em sua composição. Deve ser considerado, no entanto, que esse material não está mais disponível para aquisição, podendo ser substituído por outros de características similares. O procedimento consistiu na preparaç de curvas de calibração nas quais o aumento do diâmetro do *spot* (entre 15 e 80 µm) gerou sinais proporcionalmente maiores dos interferentes. As curvas de calibração obtidas apresentam elevados coeficientes de correlação (em geral >0,995), mas devem ser calibradas em cada rotina analítica, para obter equações corretas.

De acordo com os dados obtidos para as amostras de feldspato alcalino analisadas, para o isótopo ^{151}Eu, que é o elemento com interferência mais pronunciada causada pelo Ba, a relação Ba/Eu para formação de interferência em Eu é de 38461 mg L^{-1} de Ba para 1 mg L^{-1} de Eu. Nas amostras estudadas, a correção necessária variou entre proporções da ordem de 8-12% (amostras da unidade CSO, com teores mais altos de Eu) e até 90% (amostras da unidade LSS, pobres em Eu e outros ETR médios).

Devido ao fato do ^{147}Sm ser interferido pelo isótopo ^{130}Ba, que apresenta a menor abundância (0,11%), para que o óxido deste isótopo mostre uma interferência e eleve em 1 mg L^{-1} a concentração real na amostra sobre o isótopo ^{147}Sm, seria necessário que se tivesse uma relação de concentração Ba/Sm de cerca de

1428571/1 em mg L^{-1}. Ou seja, para cada 1428571 mg L^{-1} em Ba teremos a formação de 1 mg L^{-1} de interferência sobre ^{147}Sm. No caso dos feldspatos alcalinos analisados, os dois grupos apresentam resultados distintos: nos sienitos CSO, com teores mais elevados de Sm, a interferência foi da ordem de 0,1 mg L^{-1}, com correções de até 20% para esse isótopo, enquanto em sienitos LSS, com teores baixos, abaixo do limite de quantificação por LA-ICP-MS, a elevação foi de 0,05 mg L^{-1} e correções entre 33 e 75%.

Para a interferência na massa do ^{157}Gd que é proveniente do isótopo ^{138}Ba, embora seja o isótopo de Ba com maior abundância (71,70%), a formação deste interferente resulta na formação de 1 mg L^{-1} de interferência sobre ^{157}Gd para cada 1075268 mg L^{-1} de Ba. Teores de bário na faixa de 15000 mg L^{-1} a 40000 mg L^{-1}, muito comuns nos feldspatos alcalinos estudados, podem elevar sobremaneira os teores de ^{157}Gd, como é o caso da amostra PB09, em que a correção para ^{157}Gd chegou a 33%. Em feldspatos alcalinos com baixos teores de ETR e ricos em Ba, como os da amostra PB181A, na qual os teores de ETR médios estão abaixo do limite de quantificação, a correção necessária pode inviabilizar a obtenção de resultados adequados para Gd.

A calibração de interferentes via solução aquosa, no modo STD, um sistema híbrido de solução associada ao *laser ablation*, mostrou uma tendência maior de formação de interferências, o que era esperado, pois o uso de solução aquosa associada ao laser introduz maior quantidade de precursores para formação de interferências, como o caso de H, O e C. O modo KED, em teoria, seria melhor para esse tipo calibração já que é uma estratégia para evitar a formação de interferências poliatômicas; entretanto, os resultados das concentrações dos elementos analisados ficaram muito discrepantes dos dados obtidos nas rotinas com correção por padrão sólido. Deste modo, considerou-se ser necessário realizar, futuramente, novos testes com maior número de análises, para comprovar a eficiência da calibração, bem como utilizando outro tipo de gás para a célula de reação/colisão, por exemplo uma mistura $He\text{-}NH_3$.

A correção de interferências de Sm, Eu e Gd também se mostrou importante para o cálculo das anomalias de Eu e da razão La/Sm nas amostras analisadas, nas quais os valores corrigidos de Eu_N/Eu^*_N são melhores aproximações dos resultados reais. Há diferenças importantes nos valores de Eu_N/Eu^*_N entre os dois grupos de amostras estudados: os sienitos da unidade CSO têm anomalias positivas de Eu muito

mais pronunciadas (>50) se comparadas às da unidade LSS (<10). As razões La_N/Sm_N são significativamente mais elevadas em CSO (>50); a correção para Sm, quando aplicada, aumenta os valores em LSS, mas eles são sempre inferiores a 26.

6.2 Correções de Interferências de ETRL (La, Ce, Nd) em Apatita

Nas análises de apatitas, houve a necessidade do uso de padrões sintéticos monoelementares, que foram eficientes na investigação da formação de interferentes devido aos óxidos de La, Ce e Nd em Gd, Tb, Dy, Ho e Er. A calibração sólida seguiu o mesmo procedimento adotado para aos feldspatos alcalinos e se mostrou eficiente para a correção de interferências.

Os resultados das correções estudadas para amostras de apatita de rochas sieníticas e ultramáficas associadas neste trabalho mostram a importância de correções, especialmente para o Gd, em apatitas ricas em ETR leves.

Nossos resultados revelam que, para a formação de 1 mg L^{-1} de interferente na massa ^{157}Gd, a razão da concentração de La/Gd e Ce/Gd tem que ser de 250000 e 1800, respectivamente, já que compostos desses dois elementos (La e Ce) são responsáveis pela formação de interferências em ^{157}Gd. Nas amostras analisadas, com teores de Gd na ordem de 200 mg L^{-1}, a correção de interferência em ^{157}Gd foi menor, 8%, para o grupo de amostras (CSO) com menor concentração de La e Ce, de 2200 e 5800 mg L^{-1}. Para o grupo com maiores teores de La e Ce (LSS), a correção foi de 13%

A interferência de compostos de Ce e Nd sobre a massa ^{159}Tb gera 1 mg L^{-1} deste isótopo quando a relação Ce/Tb é de 15000 mg L^{-1} e Nd/Tb de 3000 mg L^{-1}. A amostra PB115C, com maiores concentrações de Ce (8500 mg L^{-1}) e Nd (3000-4000 mg L^{-1}), apresentou um maior fator de correção para Tb, na ordem de 3%.

Para os elementos Dy e Ho, a interferência causada pelo Nd foi praticamente nula. Para que ela gere 1 mg L-1 desses elementos, a relação Nd/Dy deverá ser de aproximadamente 17000 e de Nd/Ho, 58000. Já para Er, a relação Nd/Er de 7400 é necessária para gerar 1 mg L-1 de interferência. Para todas as amostras estudadas, as interferências observadas para esses três elementos são inferiores às incertezas analíticas, e as correções podem ser desnecessárias.

A calibração de interferência via padrão sintético, assim como no caso das análises de feldspato alcalino, é mais eficiente quando se compara com a calibração via solução aquosa, em que há um aumento dos precursores de interferências isobáricas com uma maior formação de óxidos e hidróxidos, afetando, assim, as correções das interferências.

Nas amostras de sienitos da unidade CSO, após a correção de interferência para Gd, observa-se um pequeno aumento no valor anomalia negativa de Eu. Nas amostras da unidade LSS, observa-se que praticamente não existe anomalia de Eu após a correção. Esses contrastes, que revelam condições de oxidação mais elevadas na unidade LSS quando comparada a CSO, são consistentes com os observados nos feldspatos alcalinos das mesmas amostras e com estudos prévios baseados na química de minerais máficos (Carvalho and Janasi, 2012).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abanda, P.A., e Hannigan, R.E., 2006, Effect of diagenesis on trace element partitioning in shales: Chemical Geology, v. 230, p. 42–59, doi:10.1016/j.chemgeo.2005.11.011.

Ammann, A.A., 2007, Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool: Journal of Mass Spectrometry, v. 42, p. 419–427, doi:10.1002/jms.1206.

Arantes de Carvalho, G.G., Kondaveeti, S., Petri, D.F.S., Fioroto, A.M., Albuquerque, L.G.R., e Oliveira, P. V., 2016, Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP OES analysis: Talanta, v. 161, p. 707–712, doi:10.1016/j.talanta.2016.09.027.

Aries, S., Valladon, M., Polvé, M., e Dupré, B., 2000, A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples: Geostandards Newsletter, v. 24, p. 19–31, doi:10.1111/j.1751-908X.2000.tb00583.x.

Asogan, D., 2011, A non-contact laser ablation cell for mass spectrometry.

Baker, J., Waight, T., e Ulfbeck, D., 2002, Rapid and highly reproducible analysis of rare earth elements by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 66, p. 3635–3646, doi:10.1016/S0016-7037(02)00921-3.

Bea, F., 1996, Residence of REE, Y, Th and U in Granites and Crustal Protoliths; Implications for the Chemistry of Crustal Melts: Journal of Petrology, v. 37, p. 521–552, doi:10.1093/petrology/37.3.521.

Beauchemin, D., Grégoire, D.C., Günther, D., Karanassios, V., Mermet, J.-M., e Wood, T.J., 2000, Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled: Elsevier Science, 594 p.

Becker, J.S., e Dietze, H.J., 2003, State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials: International Journal of Mass Spectrometry, v. 228, p. 127–150, doi:10.1016/S1387-3806(03)00270-7.

Bleiwas, D.I., e Gambogi, J., 2013, Preliminary Estimates of the Quantities of Rare-Earth Elements Contained in Selected Products and in Imports of Semimanufactured Products to the United States, 2010: , p. 14.

Breiter, K., Nery, C., Munhoz, R., Borges, K., e Dall, R., 2014, Lithos Chemical

characteristics of zircon from A-type granites and comparison to zircon of S-type granites: LITHOS, v. 192–195, p. 208–225, doi:10.1016/j.lithos.2014.02.004.

Brioschi, L., Steinmann, M., Lucot, E., Pierret, M.C., Stille, P., Prunier, J., e Badot, P.M., 2013, Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: Implications for the environmental availability of anthropogenic REE: Plant and Soil, v. 366, p. 143–163, doi:10.1007/s11104-012-1407-0.

Carvalho, B.B., e Janasi, V. de A., 2012, Crystallization conditions and controls on trace element residence in the main minerals from the Pedra Branca Syenite, Brazil: An electron microprobe and LA-ICPMS study: Lithos, v. 153, p. 208–223, doi:10.1016/j.lithos.2012.05.003.

Carvalho, B.B., Janasi, V. de A., e Henrique-Pinto, R., 2014, Geochemical and Sr-Nd-Pb isotope constraints on the petrogenesis of the K-rich Pedra Branca Syenite: Implications for the Neoproterozoic post-collisional magmatism in SE Brazil: Lithos, v. 205, p. 39–59, doi:10.1016/j.lithos.2014.06.016.

Cawley, A.T., e Flenker, U., 2008, The application of carbon isotope ratio mass spectrometry to doping control.: Journal of mass spectrometry : JMS, v. 43, p. 854–864, doi:10.1002/jms.

Cetac, T., 2016, No Title:, http://www.teledynecetac.com/site-products/Brochures/Flyer_U5000AT.pdf.

Chakhmouradian, A.R., e Wall, F., 2012, Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more): Elements, v. 8, p. 333–340, doi:10.2113/gselements.8.5.333.

Chakhmouradian, A.R., e Zaitsev, A.N., 2012, Rare earth mineralization in igneous rocks: Sources and processes: Elements, v. 8, p. 347–353, doi:10.2113/gselements.8.5.347.

Chemistry, I.U. of P. and A., 2005, Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recomendations 2005: 366 p., doi:10.1515/ci.2005.27.6.25.

Chen, W., e Simonetti, A., 2013, In-situ determination of major and trace elements in calcite and apatite, and U-Pb ages of apatite from the Oka carbonatite complex: Insights into a complex crystallization history: Chemical Geology, v. 353, p. 151–172, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.04.022.

Cherniak, D.J., Pyle, J., e Rakovan, J., 2004, Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol: American

Mineralogist, v. 89, p. 1533–1539, doi:10.2138/am-2004-1023.

Chew, D.M., Babechuk, M.G., Cogné, N., Mark, C., O'Sullivan, G.J., Henrichs, I.A., Doepke, D., e McKenna, C.A., 2016, (LA,Q)-ICPMS trace-element analyses of Durango and McClure Mountain apatite and implications for making natural LA-ICPMS mineral standards: Chemical Geology, v. 435, p. 35–48, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.03.028.

Cook, N., Ciobanu, C., George, L., Zhu, Z.-Y., Wade, B., e Ehrig, K., 2016, Trace Element Analysis of Minerals in Magmatic-Hydrothermal Ores by Laser Ablation Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry: Approaches and Opportunities: Minerals, v. 6, p. 111, doi:10.3390/min6040111.

Cornell, D.H., 1993, Rare earths from supernova to superconductor: Pure and Applied Chemistry, v. 65, p. 2453–2464, doi:10.1351/pac199365122453.

Cotton, S., 2006, Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy: 280 p., doi:10.1002/0470010088.

Cuadros-Rodríguez, L., Gámiz-Gracia, L., Almansa-López, E.M., e Bosque-Sendra, J.M., 2001, Calibration in chemical measurement processes. II. A methodological approach: TrAC - Trends in Analytical Chemistry, v. 20, p. 620–636, doi:10.1016/S0165-9936(01)00111-X.

Date, A.R., e Gray, A.L., 1981, Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter: The Analyst, v. 106, p. 1255, doi:10.1039/an9810601255.

Dean, J.A., 1998, Lange's Handbook of Chemistry: The McGraw-Hill Companies, 1424 p., http://books.google.co.in/books?id=C7QPAQAAMAAJ%5Cnhttp://books.google.co.in/books?id=56KPMQEACAAJ&dq=Lange's+handbook+of+chemistry+fifteenth+edition&hl=en&sa=X&ei=RFwBVK26Kc-zuASd1IKgCQ&ved=0CB0Q6AEwAA.

Durrant, S.F., 1999, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: achievements, problems, prospects: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 14, p. 1385–1403, doi:10.1039/a901765h.

Dutra, C.V., Formoso, M.L.., 1995, Considerações sobre elementos de terras raras em apatitas: Geochim. Brasil., v. 9, p. 185–199.

Evensen, N.M., Hamilton, P.J., e O'Nions, R.K., 1978, Rare-earth abundances in chondritic meteorites: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 42, p. 1199–1212, doi:10.1016/0016-7037(78)90114-X.

Fisher, C.M., McFarlane, C.R.M., Hanchar, J.M., Schmitz, M.D., Sylvester, P.J., Lam, R., e Longerich, H.P., 2011, Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: Methods and potential natural and synthetic reference materials: Chemical Geology, v. 284, p. 1–20, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.01.012.

Fisher, C.M., Vervoort, J.D., e Hanchar, J.M., 2014, Guidelines for reporting zircon Hf isotopic data by LA-MC-ICPMS and potential pitfalls in the interpretation of these data: Chemical Geology, v. 363, p. 125–133, doi:10.1016/j.chemgeo.2013.10.019.

FREITAS, J.S. de, SALOMÃO, G.C., e GOMES, M. de F.T., 2000, Remoção de íons metálicos de soluções aquosas, por apatitas sintéticas, usando o método de troca iônica em coluna: Eclética Química, v. 25, p. 19–29, doi:10.1590/S0100-46702000000100002.

Gaiero, D.M., Depetris, P.J., Probst, J.L., Bidart, S.M., e Leleyter, L., 2004, The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: A view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations: Earth and Planetary Science Letters, v. 219, p. 357–376, doi:10.1016/S0012-821X(03)00686-1.

Geobrasil, 2015, No Title:

González López, J.M., Bauluz, B., Fernández-Nieto, C., e Oliete, A.Y., 2005, Factors controlling the trace-element distribution in fine-grained rocks: The Albian kaolinite-rich deposits of the Oliete Basin (NE Spain): Chemical Geology, v. 214, p. 1–19, doi:10.1016/j.chemgeo.2004.08.024.

Goonan, T.G., 2011, Rare earth elements: end use and recyclability:, doi:10.3133/sir20115094.

Gray, A.L., 1985, Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled: Analyst, v. 110, p. 551–556.

Gray, A.L., e Williams, J.G., 1987, System optimisation and the effect on polyatomic, oxide and doubly charged ion response of a commercial inductively coupled plasma mass spectrometry instrument: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 2, p. 599, doi:10.1039/ja9870200599.

Grotti, M., Magi, E., e Leardi, R., 2003, Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 18, p. 274–281,

doi:10.1039/b212653b.

Guillong, M., Horn, I., e Gunther, D., 2003, A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 18, p. 1224–1230, doi:10.1039/B305434A.

Günther, D., e Mermet, J.-M., 2000, Chapter 4 Laser ablation for inductively coupled plasma-mass spectrometry, *in* Comprehensive Analytical Chemistry, v. 34, p. 445–501, doi:10.1016/S0166-526X(00)34006-5.

Günzler, H., e Williams, A., 2001, Handbook of Analytical Techniques (H. Gnzler & A. Williams, Orgs.): Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH, v. 1–2, 1–1182 p., doi:10.1002/9783527618323.

Håkansson, P., 1999, An introduction to the time-of-flight technique: Brazilian Journal of Physics, v. 29, p. 422–427, doi:10.1590/S0103-97331999000300004.

Harmon, R.S., Remus, J., McMillan, N.J., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J.L., DeLucia, F.C., e Miziolek, A.W., 2009, LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: Applied Geochemistry, v. 24, p. 1125–1141, doi:10.1016/j.apgeochem.2009.02.009.

Harmon, R.S., e Russo, R.E., 2013, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Elsevier Ltd., v. 15, 245–272 p., doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.01417-0.

Haxel, G.B., Hedrick, J.B., Orris, G.J., Stauffer, P.H., e II, J.W.H., 2002, Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology:, doi:10.3133/fs08702.

He, Z., Huang, F., Yu, H., Xiao, Y., Wang, F., Li, Q., Xia, Y., e Zhang, X., 2016, A Flux-Free Fusion Technique for Rapid Determination of Major and Trace Elements in Silicate Rocks by LA-ICP-MS: Geostandards and Geoanalytical Research, v. 40, p. 5–21, doi:10.1111/j.1751-908X.2015.00352.x.

Helmeczi, E., Wang, Y., e Brindle, I.D., 2016, A novel methodology for rapid digestion of rare earth element ores and determination by microwave plasma-atomic emission spectrometry and dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Talanta, v. 160, p. 521–527, doi:10.1016/j.talanta.2016.07.067.

Hetzinger, S., Halfar, J., Zack, T., Gamboa, G., Jacob, D.E., Kunz, B.E., Kronz, A., Adey, W., Lebednik, P.A., e Steneck, R.S., 2011, High-resolution analysis of trace elements in crustose coralline algae from the North Atlantic and North Pacific by

laser ablation ICP-MS: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 302, p. 81–94, doi:10.1016/j.palaeo.2010.06.004.

Houk, R.S., 1986, Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas: Analytical Chemistry, v. 58, p. 97A-105A, doi:10.1021/ac00292a003.

INMETRO, 2016, DOQ-CGCRE-008 - Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, p. 31.

Jarvis, K.E., 1990, A critical evaluation of two sample preparation techniques for low-level determination of some geologically incompatible elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry: Chemical Geology, v. 83, p. 89–103, doi:10.1016/0009-2541(90)90142-T.

Jiménez, M.S., Gómez, M.T., e Castillo, J.R., 2007, Multi-element analysis of compost by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry: Talanta, v. 72, p. 1141–1148, doi:10.1016/j.talanta.2007.01.006.

Jochum, K.P. et al., 2011, Determination of reference values for NIST SRM 610-617 glasses following ISO guidelines: Geostandards and Geoanalytical Research, v. 35, p. 397–429, doi:10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x.

Kantipuly, C.J., e Westland, a D., 1988, Review of methods for the determination of lanthanides in geological samples.: Talanta, v. 35, p. 1–13.

Kent, A.J.R., e Ungerer, C.A., 2005, Production of barium and light rare earth element oxides during LA-ICP-MS microanalysis: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 20, p. 1256–1262, doi:10.1039/b505734e.

Klein, C., e Dutrow, B., 2012, Manual de Ciência dos Minerais: Bookman, 716 p.

Koch, J., e Günther, D., 2011, Review of the state-of- The-art of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Applied Spectroscopy, v. 65, p. 155–162, doi:10.1366/11-06255.

Kon, Y., Murakami, H., Takagi, T., e Watanabe, Y., 2011, The development of whole rock analysis of major and trace elements in XRF glass beads by fsLA-ICPMS in GSJ geochemical reference samples: Geochemical Journal, v. 45, p. 387–416, doi:10.2343/geochemj.1.0133.

Kramida, A., Ralchenko, Y., Reader, J., e Team, N.A., 2018, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1):, doi:https://doi.org/10.18434/T4W30F.

Lin, J., Liu, Y., Yang, Y., e Hu, Z., 2016, Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios: Solid Earth Sciences, v. 1, p. 5–27, doi:10.1016/j.sesci.2016.04.002.

Linnen, R.L., Samson, I.M., Williams-Jones, A.E., e Chakhmouradian, A.R., 2013, Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits: Elsevier Ltd., v. 13, 543–568 p., doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.01124-4.

Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Günther, D., Xu, J., Gao, C., e Chen, H., 2008, In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard: Chemical Geology, v. 257, p. 34–43, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.004.

Longerich, H.P., Jackson, S.E., e Günther, D., 1996, Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 11, p. 899–904, doi:10.1039/JA9961100899.

Lumiste, K., Mänd, K., Bailey, J., Paiste, P., Lang, L., Lepland, A., e Kirsimäe, K., 2019, REE+Y uptake and diagenesis in Recent sedimentary apatites: Chemical Geology, v. 525, p. 268–281, doi:10.1016/j.chemgeo.2019.07.034.

M. C. H. Figueiredo, 1985, Introdução a Geoquímica Dos Elementos Terras Raras: Bol. IG-USP, Série Científica, v. 16, p. 15–31.

MANNING, T.J., e GROW, W.R., 1997, Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry: The Chemical Educator, v. 2, p. 1–19, doi:10.1007/s00897970103a.

Maria Fernanda Giné, 1999, Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS): Piracicaba, CENA, 118 p.

Marks, M.A.W. et al., 2012, The volatile inventory (F, Cl, Br, S, C) of magmatic apatite: An integrated analytical approach: Chemical Geology, v. 291, p. 241–255, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.10.026.

Matusiewicz, H., e Ślachciński, M., 2017, Simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by microwave induced plasma spectrometry using a quadruple-mode microflow ultrasonic nebulizer for in situ hydride generation with internal standardization: Microchemical Journal, v. 131, p. 70–78, doi:10.1016/j.microc.2016.11.017.

McDowell, F.W., McIntosh, W.C., e Farley, K.A., 2005, A precise 40Ar-39Ar reference age for the Durango apatite (U-Th)/He and fission-track dating standard: Chemical Geology, v. 214, p. 249–263, doi:10.1016/j.chemgeo.2004.10.002.

McFarlane, C.R.M., 2016, Allanite U--Pb geochronology by 193 nm LA ICP-MS using NIST610 glass for external calibration: Chemical Geology, v. 438, p. 91–102,

doi:10.1016/j.chemgeo.2016.05.026.

McLennan, S.M., Nance, W.B., e Taylor, S.R., 1980, Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44, p. 1833–1839, doi:10.1016/0016-7037(80)90232-X.

McLennan, S.M., Taylor, S.R., McCulloch, M.T., e Maynard, J.B., 1990, Geochemical and NdSr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic associations: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 54, p. 2015–2050, doi:10.1016/0016-7037(90)90269-Q.

Migaszewski, Z.M., e Gałuszka, A., 2015, The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: A review: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 45, p. 429–471, doi:10.1080/10643389.2013.866622.

Montaser, A., 1998a, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Journal of the American Chemical Society, v. 121, p. 4310–4310, doi:10.1021/ja9857413.

Montaser, A., 1998b, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Wiley-VCH, 1004 p.

Monteiro, L.R., 2000, Desenvolvimento e validação de uma metodologia de análise multielementar em amostras de soro sanguíneo por espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma indutivo.

Muñoz, M., Goutier, S., Foucaud, S., Mariaux, G., e Poirier, T., 2018, Droplet size prediction in ultrasonic nebulization for non-oxide ceramic powder synthesis: Ultrasonics, v. 84, p. 25–33, doi:10.1016/j.ultras.2017.10.001.

Murray, K.K., Boyd, R.K., Eberlin, M.N., Langley, G.J., Li, L., e Naito, Y., 2013, Definitions of terms relating to mass spectrometry (IUPAC Recommendations 2013)*: Pure Appl. Chem, v. 85, p. 1515–1609, doi:10.1351/PAC-REC-06-04-06.

Nelms, S.M., 2005, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook (S. M. Nelms, Org.): Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd., doi:10.1002/9781444305463.

Pan, Y., e Fleet, M.E., 2019, Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors: Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance, v. 48, p. 13–50, doi:10.2138/rmg.2002.48.2.

Paul Sylvester, 2008, Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues: Mineralogical Assn of Canada, v. 40, 348 p.,

http://171.66.125.216/content/5/3/197.full.pdf.

Pearson;, N.J., Payne, J.L., e Grant, K.J., 2011, Matrix effects and Hf isotope analysis of zircon by laser ablation MC-ICP-MS: Mineralogical Magazine, doi:10.1017/S0026461X00006502.

Polese, L., e Ribeiro, M.L., 2003, VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS : ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO: , p. 129–146.

Pyrzynska, K., Kubiak, A., e Wysocka, I., 2016, Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples: Talanta, v. 154, p. 15–22, doi:10.1016/j.talanta.2016.03.022.

Raut, N.M., Huang, L.S., Aggarwal, S.K., e Lin, K.C., 2003, Determination of lanthanides in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using thorium as oxide and hydroxide correction standard: Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v. 58, p. 809–822, doi:10.1016/S0584-8547(03)00016-8.

Raut, N.M., Huang, L.S., Lin, K.C., e Aggarwal, S.K., 2005, Uncertainty propagation through correction methodology for the determination of rare earth elements by quadrupole based inductively coupled plasma mass spectrometry: Analytica Chimica Acta, v. 530, p. 91–103, doi:10.1016/j.aca.2004.08.067.

Robert Thomas, 2013, Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners: CRC Press, 446 p.

Rollinson, H.R., 1993, Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation: 384 p.

Russo, R., 2002, Laser ablation in analytical chemistry—a review: Talanta, v. 57, p. 425–451, doi:10.1016/S0039-9140(02)00053-X.

SANTOS JR., D.., ARELHO, L.V.G.., KRUG, F.J.., MILOR, D.M.B.P.., e MARTIN NETO, L.V.J.N.D., 2006, LIBS Fundamentos aplicações e perspectivas.: Analytica, p. 72–81.

Scientific, E., 2016, No Title:, http://www.icpms.com/products/nebulizers-pfa-microflow.php.

Sharon E. Black, 2011, Laser Ablation: Effects and Applications: Nova Science Publishers, 276 p.

Sousa Filho, P.C. de, e Serra, O.A., 2014, Rare Earths in Brazil: Historical Aspects, Production, and Perspectives: Química Nova, v. 37, p. 753–760, doi:10.5935/0100-4042.20140121.

Stille, P., Steinmann, M., Pierret, M.-C., Gauthier-Lafaye, F., Chabaux, F., Viville, D., Pourcelot, L., Matera, V., Aouad, G., e Aubert, D., 2006, The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case): Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 70, p. 3217–3230, doi:10.1016/j.gca.2006.04.028.

Taylor, H.E., 2000, Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy Practices and Techniques: Academic Press, 294 p.

Taylor, S.R., e McLennan, S.M., 1985, The continental crust: its composition and evolution: Blackwell Scientific Publications, 312 p.

Technologies, T.C., 2019, Technical specifications:, www.cetac.com.

Thomas, R., 2002, A Beginner's Guide to ICP-MS: Spectroscopy, v. 16, p. 4, doi:10.1007/978-0-387-93837-0.

Thomas, R., 2001a, A beginner's guide to ICP-MS - Part III: The plasma source: Spectroscopy, v. 16, p. 26- +, doi:10.1007/978-0-387-93837-0.

Thomas, R., 2001b, A Beginner's Guide to ICP-MS - Part IV: The Interface Region: Spectroscopy, v. 16, p. 26–34.

Thomas, R., 2003, Practical Guide to ICP-MS:, doi:10.1201/9780203027073.

Todolí, J.L., e Mermet, J.M., 2006, Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS: Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, v. 61, p. 239–283, doi:10.1016/j.sab.2005.12.010.

Trotter, J.A., e Eggins, S.M., 2006, Chemical systematics of conodont apatite determined by laser ablation ICPMS: Chemical Geology, v. 233, p. 196–216, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.03.004.

Tyler, G., 2004, Rare Earth Elements_Review.Pdf: , p. 191–206, doi:10.1007/s11104-005-4888-2.

Valley, P.M., Fisher, C.M., Hanchar, J.M., Lam, R., e Tubrett, M., 2010, Hafnium isotopes in zircon: A tracer of fluid-rock interaction during magnetite-apatite ("Kiruna-type") mineralization: Chemical Geology, v. 275, p. 208–220, doi:10.1016/j.chemgeo.2010.05.011.

Velásquez, G., Borisova, A.Y., Salvi, S., e Béziat, D., 2012, In Situ Determination of Au and Cu in Natural Pyrite by Near-Infrared Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Quadrupole Mass Spectrometry: No Evidence for Matrix Effects: Geostandards and Geoanalytical Research, v. 36, p. 315–324, doi:10.1111/j.1751-908X.2012.00152.x.

Vessecchi, R., Lopes, N.P., Gozzo, F.C., Därr, F.A., Murgu, M., Lebre, D.T., Abreu, R., Bustillos, O.V., e Riveros, J.M., 2011, Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa: Quimica Nova, v. 34, p. 1875–1887, doi:10.1590/S0100-40422011001000025.

Weber, R.J., e Reisman, D.J., 2012, Rare Earth Elements : A Review of Production , Processing , Recycling, and Associated Environmental Issues: United States Environmental Protection Agency, p. 135.

Wernick, E., 2004, Rochas magmáticas: UNESP, 656 p.

William M Haynes, 2016, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition: CRC Press.

Wright, J., Schrader, H., e Holser, W.T., 1987, Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 51, p. 631–644, doi:10.1016/0016-7037(87)90075-5.

Young, E.J., Meyers, A.T., Munson, E.L., e Conklin, N.M., 1969, Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico: Geological Survey Professional Paper 600-D, p. D84–D93, doi:10.3133/pp650D.

Zawisza, B., Pytlakowska, K., Feist, B., Polowniak, M., Kita, A., e Sitko, R., 2011, Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: A review: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 26, p. 2373–2390, doi:10.1039/c1ja10140d.

APÊNDICES

Apêndice I – Lâminas Escaneadas

Figura 83: Lâmina PB09 escaneada.

Figura 84: Lâmina PB59 escaneada

Figura 85: Lâmina PB115C escaneada.

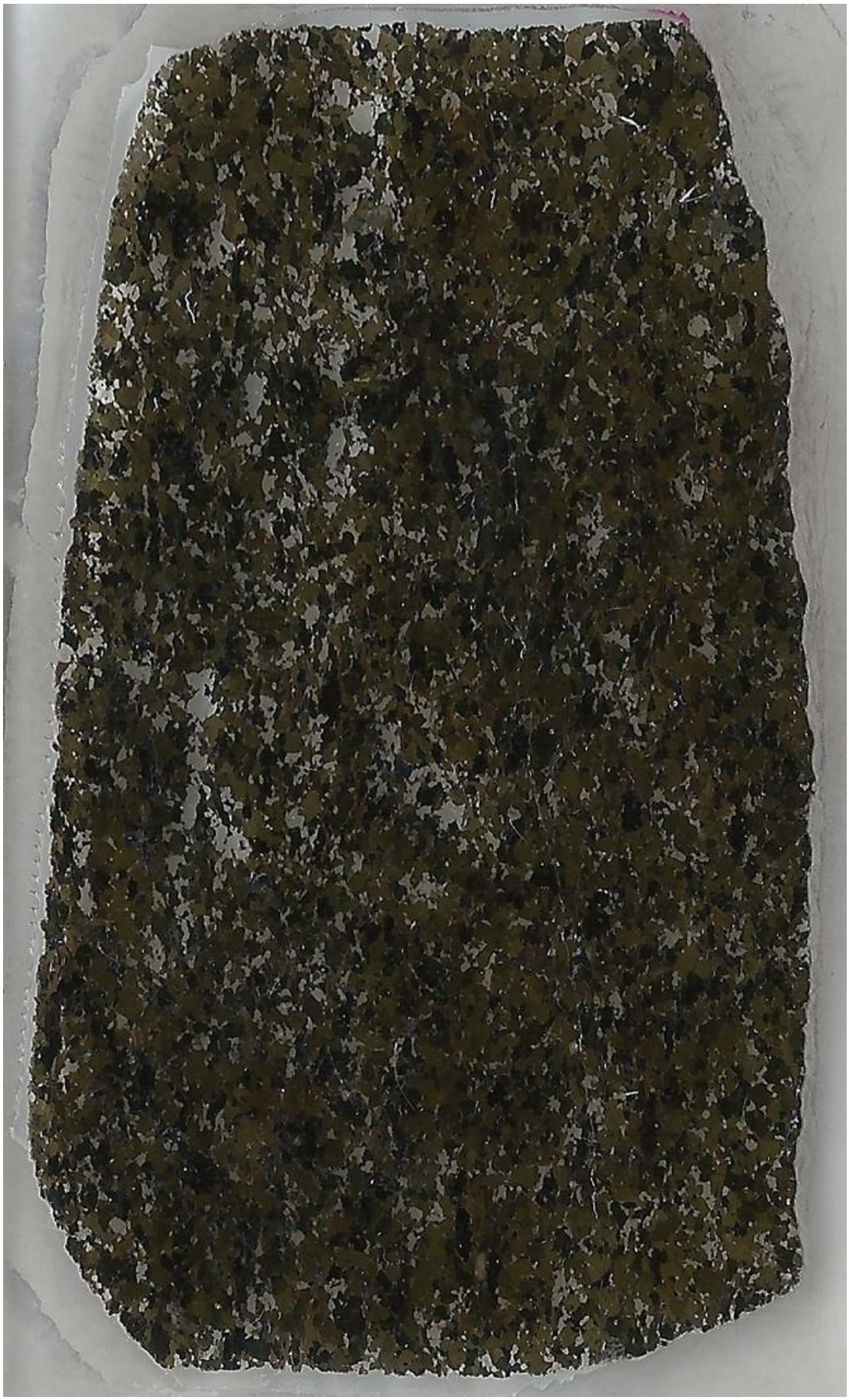

Figura 86: Lâmina PB170 escaneada

Figura 86: Lâmina PB181A escaneada.

Figura 88: Lâmina PB185A escaneada

Apêndice II – Feldspato Alcalino: Concentração de Ba e ETR nas Lâminas Analisadas

Feldspato alcalino (FK-PB09)																														
	Concentrações sem correção de BaO (µg/g)															Concentrações com correção de BaO (µg/g)														
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm[1]	151Eu[1]	157Gd[1]	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01a	4.822	11,12	11,87	0,52	1,13	0,06	2,19	0,07	<0,0059	<0,028	<0,0031	<0,0176	<0,0050	<0,033	<0,0044	4.822	11,12	11,87	0,52	1,13	0,05	2,05	0,05	<0,0059	<0,028	<0,0031	<0,0176	<0,0050	<0,033	<0,0044
FK01b	5.215	17,63	20,36	1,05	2,23	0,16	2,46	0,12	<0,0067	<0,030	<0,0040	<0,0229	<0,0075	<0,042	<0,0081	5.215	17,63	20,36	1,05	2,23	0,15	2,30	0,10	<0,0067	<0,030	<0,0040	<0,0229	<0,0075	<0,042	<0,0081
FK01c	4.734	15,10	20,45	1,27	16,23	0,52	2,15	0,24	0,03	0,12	0,03	0,02	<0,0058	0,06	0,01	4.734	15,10	20,45	1,27	16,23	0,51	2,01	0,23	0,03	0,12	0,03	0,02	<0,0058	0,06	0,01
FK01d	5.079	15,56	21,99	1,30	3,98	0,52	2,86	0,34	0,02	0,07	0,01	0,03	0,01	<0,042	<0,0035	5.079	15,56	21,99	1,30	3,98	0,51	2,71	0,32	0,02	0,07	0,01	0,03	0,01	<0,042	<0,0035
FK02a	7.375	13,31	11,23	0,51	1,01	0,09	3,00	0,07	0,00	<0,023	<0,0044	<0,0126	<0,0083	<0,046	<0,0044	7.375	13,31	11,23	0,51	1,01	0,07	2,78	0,04	0,00	<0,023	<0,0044	<0,0126	<0,0083	<0,046	<0,0044
FK02b	7.267	12,37	10,05	0,46	1,01	0,09	2,84	0,10	<0,0054	<0,042	0,01	0,02	0,01	<0,034	<0,0069	7.267	12,37	10,05	0,46	1,01	0,07	2,62	0,07	<0,0054	<0,042	0,01	0,02	0,01	<0,034	<0,0069
FK02c	7.737	13,35	10,53	0,50	0,78	0,08	3,01	0,07	<0,0082	<0,034	<0,0066	<0,0215	<0,00	<0,032	<0,0120	7.737	13,35	10,53	0,50	0,78	0,07	2,78	0,05	<0,0082	<0,034	<0,0066	<0,0215	<0,00	<0,032	<0,0120
FK02d	7.015	13,28	12,05	0,57	1,20	0,07	2,63	0,08	<0,0078	<0,035	<0,0094	<0,0188	<0,0087	<0,049	<0,0093	7.015	13,28	12,05	0,57	1,20	0,05	2,42	0,06	<0,0078	<0,035	<0,0094	<0,0188	<0,0087	<0,049	<0,0093
FK03a	7.231	16,76	15,64	0,79	1,75	0,20	3,06	0,10	0,00	<0,043	<0,0116	<0,013	<0,0098	<0,040	<0,0081	7.231	16,76	15,64	0,79	1,75	0,18	2,84	0,07	0,00	<0,043	<0,0116	<0,013	<0,0098	<0,040	<0,0081
FK03b	6.949	12,97	11,32	0,51	0,90	<0,058	3,04	<0,051	<0,0069	<0,027	<0,0102	<0,0144	<0,0095	<0,068	<0,0050	6.949	12,97	11,32	0,51	0,90		2,83		<0,0069	<0,027	<0,0102	<0,0144	<0,0095	<0,068	<0,0050
FK03c	6.780	14,01	11,88	0,51	1,21	<0,071	2,83	0,07	<0,0081	0,06	0,01	<0,027	<0,0100	0,04	0,01	6.780	14,01	11,88	0,51	1,21		2,63	0,04	<0,0081	0,06	0,01	<0,027	<0,0100	0,04	0,01
FK04a	7.616	15,72	13,58	0,61	1,33	0,11	3,02	<0,029	<0,0107	0,07	<0,0071	<0,024	<0,0092	<0,067	<0,0085	7.616	15,72	13,58	0,61	1,33	0,10	2,79		<0,0107	0,07	<0,0071	<0,024	<0,0092	<0,067	<0,0085
FK04b	6.463	10,48	10,55	0,39	0,78	0,10	2,43	<0,049	<0,0067	<0,026	<0,0070	<0,020	<0,0064	<0,051	<0,0108	6.463	10,48	10,55	0,39	0,78	0,08	2,24		<0,0067	<0,026	<0,0070	<0,020	<0,0064	<0,051	<0,0108
FK04c	7.171	15,06	12,40	0,63	1,08	0,08	2,72	0,06	0,01	0,04	0,01	<0,0147	<0,0048	<0,054	<0,0072	7.171	15,06	12,40	0,63	1,08	0,06	2,50	0,04	0,01	0,04	0,01	<0,0147	<0,0048	<0,054	<0,0072
FK05a	6.655	9,88	9,81	0,42	0,78	0,09	2,34	0,05	<0,0061	<0,029	<0,0055	0,01	<0,0059	<0,033	<0,0044	6.655	9,88	9,81	0,42	0,78	0,08	2,14	0,03	<0,0061	<0,029	<0,0055	0,01	<0,0059	<0,033	<0,0044
FK05b	6.450	9,85	9,99	0,48	1,05	0,13	2,23	0,12	<0,0063	0,02	0,01	<0,0131	0,00	<0,058	<0,00	6.450	9,85	9,99	0,48	1,05	0,11	2,04	0,10	<0,0063	0,02	0,01	<0,0131	0,00	<0,058	<0,00
FK05c	6.631	11,00	11,93	0,61	1,54	0,16	2,25	0,09	0,01	<0,027	0,01	0,02	<0,0059	<0,044	<0,0081	6.631	11,00	11,93	0,61	1,54	0,14	2,05	0,07	0,01	<0,027	0,01	0,02	<0,0059	<0,044	<0,0081
FK06a	6.876	9,67	12,27	0,57	1,51	0,19	2,54	0,11	0,01	0,05	<0,0054	<0,0185	<0,0085	<0,032	<0,0052	6.876	9,67	12,27	0,57	1,51	0,18	2,33	0,09	0,01	0,05	<0,0054	<0,0185	<0,0085	<0,032	<0,0052
FK06b	6.206	9,41	10,51	0,50	1,07	0,05	2,28	0,04	0,01	<0,040	0,01	<0,015	<0,0071	<0,045	<0,0075	6.206	9,41	10,51	0,50	1,07	0,03	2,09	0,02	0,01	<0,040	0,01	<0,015	<0,0071	<0,045	<0,0075
FK06c	6.767	8,99	9,10	0,38	3,80	0,06	2,43	0,07	<0,0065	<0,035	<0,0107	0,01	<0,0062	<0,069	<0,0092	6.767	8,99	9,10	0,38	3,80	0,05	2,23	0,05	<0,0065	<0,035	<0,0107	0,01	<0,0062	<0,069	<0,0092
FK07a	6.727	11,48	10,95	0,46	0,99	0,07	2,63	0,10	<0,0057	<0,043	<0,0084	<0,017	<0,0066	<0,060	<0,0070	6.727	11,48	10,95	0,46	0,99	0,06	2,43	0,07	<0,0057	<0,043	<0,0084	<0,017	<0,0066	<0,060	<0,0070
FK07b	6.677	19,24	17,44	0,86	2,25	0,23	2,58	0,28	0,01	<0,057	0,01	0,06	0,01	<0,049	<0,0080	6.677	19,24	17,44	0,86	2,25	0,22	2,38	0,25	0,01	<0,057	0,01	0,06	0,01	<0,049	<0,0080
FK07c	6.119	9,84	8,91	0,40	0,66	0,10	2,07	0,06	<0,0062	<0,027	<0,0074	0,02	<0,0067	<0,022	<0,0079	6.119	9,84	8,91	0,40	0,66	0,09	1,89	0,03	<0,0062	<0,027	<0,0074	0,02	<0,0067	<0,022	<0,0079
LD mediana	0,34	0,01	0,01	0,01	0,07	0,05	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,05	0,01	0,34	0,01	0,01	0,01	0,07	0,05	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,05	0,01
LQ mediana	1,32	0,05	0,04	0,03	0,26	0,19	0,06	0,15	0,03	0,12	0,03	0,07	0,03	0,19	0,03	1,32	0,05	0,04	0,03	0,26	0,19	0,06	0,15	0,03	0,12	0,03	0,07	0,03	0,19	0,03
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
* Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação								[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO												

Figura 89: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB09 analisada em julho/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB59)																														
	Concentrações sem correção de BaO (µg/g)															Concentrações com correção de BaO (µg/g)														
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm[1]	151Eu[1]	157Gd[1]	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK8	5.895	8,87	6,63	0,26	0,80	<0,051	2,82	0,10	<0,0087	0,04	<0,0092	<0,026	<0,0061	0,08	<0,0103	5.895	8,87	6,63	0,26	0,80		2,56	0,06	<0,0087	0,040	<0,0092	<0,026	<0,0061	0,079	<0,0103
FK9a	4.118	9,50	8,26	0,40	1,06	0,06	2,25	0,11	<0,0128	<0,047	<0,0100	<0,026	<0,0059	<0,054	<0,0045	4.118	9,50	8,26	0,40	1,06	0,04	2,07	0,08	<0,0128	<0,047	<0,0100	<0,026	<0,0059	<0,054	<0,0045
FK9c	4.035	10,31	9,77	0,52	1,41	0,12	2,35	0,13	0,02	0,04	0,01	<0,030	<0,0061	<0,068	<0,0081	4.035	10,31	9,77	0,52	1,41	0,10	2,17	0,11	0,016	0,036	0,011	<0,030	<0,0061	<0,068	<0,0081
FK9d	4.238	9,53	8,81	0,43	1,08	0,13	2,41	0,13	0,01	0,04	<0,0079	0,02	<0,0074	<0,067	<0,0064	4.238	9,53	8,81	0,43	1,08	0,10	2,22	0,11	0,007	0,036	<0,0079	0,024	<0,0074	<0,067	<0,0064
FK10a	4.197	13,68	12,80	0,64	1,48	0,12	2,35	0,12	0,01	<0,058	<0,0087	0,02	<0,0081	<0,060	<0,0087	4.197	13,68	12,80	0,64	1,48	0,09	2,16	0,09	0,012	<0,058	<0,0087	0,022	<0,0081	<0,060	<0,0087
FK10b	3.792	20,18	22,17	1,45	8,94	0,37	2,44	0,23	0,01	<0,051	<0,0080	<0,042	<0,0105	<0,058	<0,0097	3.792	20,18	22,17	1,45	8,94	0,35	2,27	0,20	0,015	<0,051	<0,0080	<0,042	<0,0105	<0,058	<0,0097
FK13a	3.491	9,44	8,85	0,43	0,82	<0,117	2,02	0,12	<0,0087	<0,048	<0,0112	<0,037	<0,0104	<0,055	<0,0111	3.491	9,44	8,85	0,43	0,82		1,87	0,09	<0,0087	<0,048	<0,0112	<0,037	<0,0104	<0,055	<0,0111
FK13b	5.593	11,80	10,13	0,49	6,36	0,12	2,88	0,09	<0,0145	<0,040	<0,0076	<0,022	<0,0142	<0,079	<0,0132	5.593	11,80	10,13	0,49	6,36	0,10	2,63	0,05	<0,0145	<0,040	<0,0076	<0,022	<0,0142	<0,079	<0,0132
FK13c	4.204	9,04	8,37	0,344	0,792	0,078	2,019	<0,076	0,0114	<0,069	0,0043	<0,0189	<0,0124	<0,056	<0,0093	4.204	9,04	8,37	0,344	0,792	0,06	1,83		0,011	<0,069	0,004	<0,0189	<0,0124	<0,056	<0,0093
FK13d	6.033	10,31	8,33	0,389	0,86	<0,114	2,76	<0,051	<0,0120	0,042	<0,0179	<0,036	<0,0144	<0,053	<0,0126	6.033	10,31	8,33	0,389	0,86		2,49		<0,0120	0,042	<0,0179	<0,036	<0,0144	<0,053	<0,0126
FK13e	4.062	10,41	9,68	0,484	1,05	0,083	2,28	<0,116	<0,0222	<0,061	<0,0165	<0,033	0,0112	<0,099	<0,0232	4.062	10,41	9,68	0,484	1,05	0,06	2,10		<0,0222	<0,061	<0,0165	<0,033	0,011	<0,099	<0,0232
FK15a	3.532	16,33	19,94	0,893	2,36	0,201	2,157	0,084	<0,0102	0,062	<0,0087	<0,031	<0,0100	<0,064	<0,0061	3.532	16,33	19,94	0,893	2,36	0,18	2,00	0,06	<0,0102	0,062	<0,0087	<0,031	<0,0100	<0,064	<0,0061
FK15b	3.963	45,3	64,75	4,5	10,14	0,709	2,54	0,641	0,0393	0,128	<0,0176	0,038	<0,0164	0,074	<0,0174	3.963	45,3	64,75	4,5	10,14	0,69	2,36	0,62	0,039	0,128	<0,0176	0,038	<0,0164	0,074	<0,0174
FK15c	3.306	10,64	9,29	0,402	0,808	0,059	2,064	0,082	<0,0149	<0,082	<0,0128	<0,045	<0,0084	0,052	<0,0155	3.306	10,64	9,29	0,402	0,808	0,04	1,92	0,06	<0,0149	<0,082	<0,0128	<0,045	<0,0084	0,052	<0,0155
FK17a	3.003	6,6	6,79	0,367	0,777	0,108	1,468	<0,058	<0,0074	<0,024	<0,0111	<0,032	<0,0084	0,062	<0,0100	3.003	6,6	6,79	0,367	0,777	0,09	1,33		<0,0074	<0,024	<0,0111	<0,032	<0,0084	0,062	<0,0100
FK17b	3.293	6,97	6,83	0,363	0,587	0,051	1,489	0,059	<0,0076	<0,048	<0,0103	<0,0228	<0,0096	<0,067	<0,0079	3.293	6,97	6,83	0,363	0,587	0,03	1,34	0,04	<0,0076	<0,048	<0,0103	<0,0228	<0,0096	<0,067	<0,0079
FK17c	2.986	8,06	8,35	0,4	1,29	0,202	1,472	<0,062	<0,0103	<0,044	<0,0068	<0,039	<0,0063	0,048	<0,0107	2.986	8,06	8,35	0,4	1,29	0,19	1,34		<0,0103	<0,044	<0,0068	<0,039	<0,0063	0,048	<0,0107
FK20a	3.657	45,24	84,03	8,54	32,56	4,97	2,8	3,23	0,252	1,46	0,2	0,45	0,0382	0,203	0,0395	3.657	45,24	84,03	8,54	32,56	4,95	2,64	3,21	0,252	1,460	0,200	0,450	0,038	0,203	0,040
FK20b	4.289	15,13	14,05	0,69	1,22	<0,120	2,51	0,178	<0,0091	<0,061	<0,0135	0,03	<0,0125	0,058	<0,0115	4.289	15,13	14,05	0,69	1,22		2,32	0,15	<0,0091	<0,061	<0,0135	0,030	<0,0125	0,058	<0,0115
FK20c	3.680	10,67	8,78	0,386	0,93	0,041	1,998	<0,081	<0,0123	<0,043	<0,0116	<0,0234	<0,0093	<0,091	<0,0081	3.680	10,67	8,78	0,386	0,93	0,02	1,83		<0,0123	<0,043	<0,0116	<0,0234	<0,0093	<0,091	<0,0081
FK20d	3.746	11,46	10,8	0,514	1,01	<0,090	2,084	<0,100	<0,0118	<0,053	<0,0072	<0,029	<0,0133	0,095	<0,0158	3.746	11,46	10,8	0,514	1,01		1,92		<0,0118	<0,053	<0,0072	<0,029	<0,0133	0,095	<0,0158
FK22a	3.338	10,03	8,98	0,483	0,86	0,1	1,904	0,092	<0,0083	<0,053	<0,0101	0,0144	<0,0081	0,036	<0,0111	3.338	10,03	8,98	0,483	0,86	0,08	1,75	0,07	<0,0083	<0,053	<0,0101	0,014	<0,0081	0,036	<0,0111
FK22b	3.940	16,64	17,98	1,038	2,98	0,267	2,055	<0,096	<0,0105	<0,047	<0,0143	<0,036	0,0085	<0,076	<0,0125	3.940	16,64	17,98	1,038	2,98	0,25	1,88		<0,0105	<0,047	<0,0143	<0,036	0,009	<0,076	<0,0125
FK22c	3.381	10,16	9,88	0,47	0,824	<0,060	1,819	<0,045	0,01	<0,029	<0,0096	<0,031	0,0071	<0,057	0,0064	3.381	10,16	9,88	0,47	0,824		1,67		0,010	<0,029	<0,0096	<0,031	0,007	<0,057	0,006
FK24a	3.689	9,09	8,23	0,37	0,61	<0,077	1,98	0,12	<0,0116	<0,045	<0,0086	<0,030	<0,0113	<0,096	<0,0120	3.689	9,09	8,23	0,37	0,61		1,81	0,10	<0,0116	<0,045	<0,0086	<0,030	<0,0113	<0,096	<0,0120
FK24b	3.358	9,81	9,04	0,43	0,77	0,11	1,83	0,08	<0,0099	<0,071	<0,0105	<0,030	<0,0125	<0,072	<0,0157	3.358	9,81	9,04	0,43	0,77	0,09	1,68	0,06	<0,0099	<0,071	<0,0105	<0,030	<0,0125	<0,072	<0,0157
FK24d	3.096	8,24	7,39	0,32	0,83	0,11	1,62	0,06	<0,0056	<0,044	<0,0084	0,02	<0,0095	<0,061	<0,0154	3.096	8,24	7,39	0,32	0,83	0,09	1,48	0,04	<0,0056	<0,044	<0,0084	0,023	<0,0095	<0,061	<0,0154
FK25a	3.323	11,86	13,21	0,73	1,46	0,12	1,91	0,09	<0,0178	<0,049	<0,0142	<0,022	<0,0142	<0,056	<0,0076	3.323	11,86	13,21	0,73	1,46	0,10	1,77	0,06	<0,0178	<0,049	<0,0142	<0,022	<0,0142	<0,056	<0,0076
FK25b	3.525	9,16	9,16	0,44	1,10	0,12	1,65	0,09	0,01	<0,041	<0,0090	<0,029	<0,0073	<0,054	<0,0045	3.525	9,16	9,16	0,44	1,10	0,10	1,49	0,06	0,009	<0,041	<0,0090	<0,029	<0,0073	<0,054	<0,0045
FK25c	3.561	8,54	8,24	0,41	1,03	0,05	1,65	<0,074	<0,0113	<0,062	<0,0105	<0,026	<0,0110	<0,078	<0,0075	3.561	8,54	8,24	0,41	1,03	0,03	1,49		<0,0113	<0,062	<0,0105	<0,026	<0,0110	<0,078	<0,0075
FK25d	3.199	10,19	11,44	0,68	2,02	0,29	1,68	0,18	0,01	0,09	<0,0072	0,02	<0,0083	<0,062	<0,0115	3.199	10,19	11,44	0,68	2,02	0,28	1,54	0,16	0,015	0,087	<0,0072	0,022	<0,0083	<0,062	<0,0115
FK27a	3.740	7,48	6,64	0,26	3,20	<0,111	2,06	0,09	<0,0105	<0,041	<0,0109	<0,050	<0,0126	<0,066	<0,0192	3.740	7,48	6,64	0,26	3,20		1,90	0,07	<0,0105	<0,041	<0,0109	<0,050	<0,0126	<0,066	<0,0192
FK27b	3.397	9,78	10,91	0,61	2,39	0,17	1,85	0,18	<0,0148	<0,074	0,01	0,03	<0,0103	0,07	<0,0090	3.397	9,78	10,91	0,61	2,39	0,15	1,70	0,16	<0,0148	<0,074	0,014	0,031	<0,0103	0,070	<0,0090
FK27c	3.322	7,93	7,46	0,35	0,79	0,08	1,94	<0,087	<0,0092	<0,050	0,01	<0,027	<0,0064	<0,058	<0,0097	3.322	7,93	7,46	0,35	0,79	0,06	1,80		<0,0092	<0,050	0,011	<0,027	<0,0064	<0,058	<0,0097
FK29a	2.898	10,33	9,50	0,42	8,53	0,05	1,75	<0,080	<0,0163	<0,036	0,01	<0,040	<0,0113	<0,094	0,02	2.898	10,33	9,50	0,42	8,53	0,03	1,62		<0,0163	<0,036	0,013	<0,040	<0,0113	<0,094	0,016
FK29b	3.732	10,25	8,92	0,42	0,82	<0,082	1,75	<0,065	<0,0108	<0,072	<0,0098	<0,032	<0,0106	<0,069	<0,0100	3.732	10,25	8,92	0,42	0,82		1,59		<0,0108	<0,072	<0,0098	<0,032	<0,0106	<0,069	<0,0100
FK29c	3.439	11,35	12,14	0,66	1,71	0,14	1,72	0,07	<0,0080	<0,053	<0,0084	<0,0169	<0,0124	<0,072	<0,0135	3.439	11,35	12,14	0,66	1,71	0,12	1,57	0,04	<0,0080	<0,053	<0,0084	<0,0169	<0,0124	<0,072	<0,0135
LD mediana	0,19	0,02	0,01	0,01	0,10	0,06	0,02	0,07	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01	0,19	0,02	0,01	0,01	0,10	0,06	0,02	0,07	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01
LQ mediana	0,71	0,06	0,05	0,04	0,37	0,24	0,08	0,26	0,05	0,21	0,04	0,13	0,04	0,27	0,04	0,71	0,06	0,05	0,04	0,37	0,24	0,08	0,26	0,05	0,21	0,04	0,13	0,04	0,27	0,04
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação												[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO								

Figura 90: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB59 analisada em maio/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB59)																														
	Concentrações sem correção de BaO (µg/g)															Concentrações com correção de BaO (µg/g)														
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm(1)	151Eu(1)	157Gd(1)	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01	2.952	7,95	10,44	0,90	3,70	0,38	1,55	0,34	0,02	0,10	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	5.895	7,95	10,44	0,90	3,70	0,37	1,41	0,32	0,023	0,099	0,013	0,029	0,002	0,016	0,003
FK08	3.691	10,18	9,45	0,44	1,67	0,11	1,98	0,13	0,01	0,06	<0,0022	0,01	0,00	<0,0104	<0,0019	4.118	10,18	9,45	0,44	1,67	0,10	1,81	0,11	0,005	0,059	<0,0022	0,007	0,004	<0,0104	<0,0019
FK09	3.085	11,39	14,60	0,88	2,71	0,22	1,62	0,22	0,01	0,03	0,00	0,01	<0,00218	0,05	<0,00132	4.035	11,39	14,60	0,88	2,71	0,21	1,47	0,20	0,008	0,031	0,005	0,008	<0,00218	0,048	<0,00132
FK9	3.696	12,18	11,73	0,59	1,59	0,19	2,14	0,13	0,00	0,01	<0,00155	<0,0058	<0,00164	<0,0086	0,00	4.238	12,18	11,73	0,59	1,59	0,18	1,97	0,11	0,004	0,011	<0,00155	<0,0058	<0,00164	<0,0086	0,002
FK10	3.947	12,28	13,28	0,57	2,20	0,10	2,37	0,12	0,01	0,02	<0,0024	0,01	<0,00158	<0,0108	0,00	4.197	12,28	13,28	0,57	2,20	0,08	2,18	0,09	0,007	0,021	<0,0024	0,011	<0,00158	<0,0108	0,002
FK12	3.999	11,01	10,58	0,57	1,52	0,13	2,04	0,10	0,00	<0,0154	<0,0025	0,00	<0,0019	0,01	0,00	3.792	11,01	10,58	0,57	1,52	0,12	1,85	0,07	0,004	<0,0154	<0,0025	0,004	<0,0019	0,014	0,004
FK13	3.858	8,93	8,83	0,40	1,12	0,08	1,90	0,07	<0,00161	0,01	<0,00172	<0,0066	0,00	<0,0099	<0,00160	3.491	8,93	8,83	0,40	1,12	0,06	1,72	0,05	<0,00161	0,015	<0,00172	<0,0066	0,001	<0,0099	<0,00160
FK15	4.491	13,31	13,10	0,65	2,01	0,12	2,44	0,12	0,01	0,02	0,00	<0,0062	0,00	0,02	<0,00245	5.593	13,31	13,10	0,65	2,01	0,10	2,23	0,09	0,005	0,020	0,004	<0,0062	0,002	0,015	<0,00245
FK17	3.248	6,63	6,91	0,284	0,82	0,052	1,59	0,081	0,0039	0,0122	<0,0026	<0,0068	<0,0018	0,0133	<0,0020	4.204	6,63	6,91	0,284	0,82	0,04	1,44	0,06	0,004	0,012	<0,0026	<0,0068	<0,0018	0,013	<0,0020
FK20	4.328	11,11	9,42	0,393	1,05	0,091	2,27	0,064	0,0024	0,013	0,0019	0,0045	<0,00155	<0,0063	<0,0025	6.033	11,11	9,42	0,393	1,05	0,08	2,07	0,04	0,002	0,013	0,002	0,005	<0,00155	<0,0063	<0,0025
FK22	3.935	10,38	10,86	0,58	1,81	0,17	1,95	0,125	0,0077	0,027	0,004	0,0108	<0,00192	<0,0109	0,0026	4.062	10,38	10,86	0,58	1,81	0,16	1,76	0,10	0,008	0,027	0,004	0,011	<0,00192	<0,0109	0,003
FK24	4.406	11,45	10,47	0,489	1,43	0,101	2,24	0,127	0,0046	<0,018	<0,0020	0,0123	0,015	<0,0114	0,0024	3.532	11,45	10,47	0,489	1,43	0,09	2,03	0,10	0,005	<0,018	<0,0020	0,012	0,015	<0,0114	0,002
FK25	4.325	8,84	9,13	0,419	1,52	0,18	2,05	0,17	0,0093	0,02	0,0036	0,0112	0,002	<0,0072	0,0035	3.963	8,84	9,13	0,419	1,52	0,16	1,85	0,15	0,009	0,020	0,004	0,011	0,002	<0,0072	0,004
FK27	5.390	13,17	10,47	0,523	16,41	0,137	2,72	0,17	0,0073	0,026	0,0024	0,014	0,0034	<0,020	<0,0029	3.306	13,17	10,47	0,523	16,41	0,12	2,47	0,14	0,007	0,026	0,002	0,014	0,003	<0,020	<0,0029
FK29	3.897	11,55	12,31	0,734	2,41	0,17	2,04	0,14	0,0053	0,022	0,0019	<0,0082	0,0017	<0,0122	<0,0020	3.535	11,55	12,31	0,734	2,41	0,16	1,86	0,12	0,005	0,022	0,002	<0,0082	0,002	<0,0122	<0,0020
LD mediana	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
LQ mediana	0,06	0,01	0,01	0,01	0,09	0,06	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,01	0,01	0,09	0,06	0,02	0,06	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção					LQ = limite de quantificação							(1) - isótopos corrigidos para formação de BaO												

Figura 91: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB59 analisada em outubro/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)

Concentrações sem correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01a	4205	0,91	0,04	0,12	3,70	0,04	0,20	<0,028	<0,0041	0,02	<0,0049	0,01	<0,0039	<0,030	<0,0042
FK01b	3816	0,26	0,02	<0,037	1,67	<0,0212	0,14	0,03	0,00	<0,0208	<0,0051	0,01	<0,0047	<0,028	0,00
FK02a	7696	2,52	0,14	0,44	2,71	0,06	0,34	0,10	<0,0053	0,04	0,01	0,02	<0,0051	<0,033	<0,0031
FK02b	7325	0,30	0,02	0,10	1,59	0,03	0,32	0,03	<0,0054	<0,0252	<0,0068	<0,0175	<0,0026	0,02	<0,0055
FK03a	6671	0,17	0,01	<0,040	2,20	<0,016	0,29	0,03	<0,0041	<0,0223	<0,0025	<0,0099	<0,0032	<0,030	<0,0049
FK03b	6532	0,60	0,02	0,07	1,52	<0,035	0,27	0,02	<0,0045	0,02	<0,0047	<0,0107	<0,0049	<0,037	<0,0027
FK04a	5789	0,32	0,02	0,04	1,67	0,06	0,25	<0,032	<0,0046	<0,025	<0,0048	<0,0135	<0,0036	<0,038	<0,0039
FK04b	5829	2,14	0,19	0,89	2,71	0,16	0,24	0,11	0,01	<0,034	<0,0072	0,02	0,00	<0,028	<0,0056
FK05a	4886	1,26	0,06	0,15	1,59	<0,036	0,25	<0,027	<0,0046	0,03	0,00	<0,0190	<0,0025	<0,024	<0,0039
FK05b	5037	1,53	0,09	0,26	2,20	0,10	0,23	0,03	<0,0027	0,01	<0,0063	<0,0158	<0,0026	0,03	<0,0039
FK06a	5416	0,31	0,02	0,06	1,52	<0,039	0,19	<0,021	<0,0036	<0,031	<0,0027	<0,0106	0,01	<0,032	<0,0026
FK06b	5614	0,55	0,04	0,12	1,12	0,03	0,22	<0,040	<0,0055	<0,029	0,00	<0,0113	<0,0053	<0,043	<0,0049
FK07a	5875	0,26	0,02	<0,047	2,01	0,00	0,25	0,04	<0,0035	<0,023	<0,0037	<0,0127	<0,0048	<0,0160	<0,0045
FK07b	6587	18,34	1,423	4,53	0,82	0,642	0,412	0,263	0,0334	0,108	0,0161	0,033	0,0071	<0,031	<0,0051
FK08a	9313	1,753	0,216	0,668	1,05	0,101	0,37	0,069	0,0052	<0,025	0,0055	0,0119	<0,0037	<0,025	0,0037
FK08b	7086	0,512	0,0238	<0,075	1,81	0,072	0,307	<0,047	<0,0040	0,0169	<0,0072	<0,0164	<0,0054	<0,025	<0,0058
FK09a	5460	0,471	0,0492	0,087	1,43	<0,029	0,195	<0,040	<0,0052	<0,039	<0,0044	<0,0151	<0,0071	0,021	<0,0044
FK09b	4482	0,424	0,0321	<0,044	1,52	0,04	0,146	<0,025	<0,0043	0,018	<0,0045	<0,0089	<0,0029	<0,039	<0,0055
FK10a	5823	0,73	0,098	0,273	16,41	0,053	0,233	0,046	<0,0051	0,03	<0,0093	<0,0212	<0,0061	<0,033	<0,0084
FK10b	6425	0,178	0,0056	<0,047	2,41	0,049	0,185	0,029	<0,01	<0,042	<0,0082	<0,0162	<0,0054	<0,056	<0,0071
LD mediana	0,10	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01
LQ mediana	0,35	0,02	0,02	0,01	0,13	0,09	0,03	0,09	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,10	0,02
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Concentrações com correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm(1)	151Eu(1)	157Gd(1)	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01a	4.205	0,91	0,04	0,12	3,70	0,03	0,07		<0,0041	0,02	<0,0049	0,01	<0,0039	<0,030	<0,0042
FK01b	3.816	0,26	0,02	<0,037	1,67		0,02	0,02	0,00	<0,0208	<0,0051	0,01	<0,0047	<0,028	0,00
FK02a	7.696	2,52	0,14	0,44	2,71	0,04	0,10	0,07	<0,0053	0,04	0,01	0,02	<0,0051	<0,033	<0,0031
FK02b	7.325	0,30	0,02	0,10	1,59	0,01	0,10	0,01	<0,0054	<0,0252	<0,0068	<0,0175	<0,0026	0,02	<0,0055
FK03a	6.671	0,17	0,01	<0,040	2,20		0,08	0,00	<0,0041	<0,0223	<0,0025	<0,0099	<0,0032	<0,030	<0,0049
FK03b	6.532	0,60	0,02	0,07	1,52		0,06	-0,01	<0,0045	0,02	<0,0047	<0,0107	<0,0049	<0,037	<0,0027
FK04a	5.789	0,32	0,02	0,04	1,67	0,05	0,07		<0,0046	<0,025	<0,0048	<0,0135	<0,0036	<0,038	<0,0039
FK04b	5.829	2,14	0,19	0,89	2,71	0,15	0,06	0,08	0,01	<0,034	<0,0072	0,02	0,00	<0,028	<0,0056
FK05a	4.886	1,26	0,06	0,15	1,59		0,10		<0,0046	0,03	0,00	<0,0190	<0,0025	<0,024	<0,0039
FK05b	5.037	1,53	0,09	0,26	2,20	0,08	0,07	0,01	<0,0027	0,01	<0,0063	<0,0158	<0,0026	0,03	<0,0039
FK06a	5.416	0,31	0,02	0,06	1,52		0,02		<0,0036	<0,031	<0,0027	<0,0106	0,01	<0,032	<0,0026
FK06b	5.614	0,55	0,04	0,12	1,12	0,01	0,04		<0,0055	<0,029	0,00	<0,0113	<0,0053	<0,043	<0,0049
FK07a	5.875	0,26	0,02	<0,047	2,01	-0,03	0,07	0,01	<0,0035	<0,023	<0,0037	<0,0127	<0,0048	<0,0160	<0,0045
FK07b	6.587	18,34	1,42	4,53	0,82	0,62	0,21	0,24	0,03	0,11	0,02	0,03	0,01	<0,031	<0,0051
FK08a	9.313	1,75	0,22	0,67	1,05	0,08	0,08	0,04	0,01	<0,025	0,01	0,01	<0,0037	<0,025	0,00
FK08b	7.086	0,51	0,02	<0,075	1,81	0,05	0,08		<0,0040	0,02	<0,0072	<0,0164	<0,0054	<0,025	<0,0058
FK09a	5.460	0,47	0,05	0,09	1,43		0,02		<0,0052	<0,039	<0,0044	<0,0151	<0,0071	0,02	<0,0044
FK09b	4.482	0,42	0,03	<0,044	1,52	0,03	0,00		<0,0043	0,02	<0,0045	<0,0089	<0,0029	<0,039	<0,0055
FK10a	5.823	0,73	0,10	0,27	16,41	0,04	0,05	0,02	<0,0051	0,03	<0,0093	<0,0212	<0,0061	<0,033	<0,0084
FK10b	6.425	0,18	0,01	<0,047	2,41	0,03	-0,02	0,00	<0,01	<0,042	<0,0082	<0,0162	<0,0054	<0,056	<0,0071
LD mediana	0,10	0,01	0,01	0,00	0,04	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01	0,00	0,03	0,01
LQ mediana	0,35	0,02	0,02	0,01	0,13	0,09	0,03	0,09	0,02	0,08	0,02	0,04	0,01	0,10	0,02
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95) LD = limite e detecção LQ = limite de quantificação (1) - isótopos corrigidos para formação de BaO

Figura 92: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB181A analisada em julho/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)

Concentrações sem correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK4	3.608	2,04	3,31	0,18	0,74	0,10	0,27	0,11	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	<0,00131
FK5	6.902	0,43	0,31	0,02	60,09	0,04	0,44	0,05	<0,00240	<0,0104	<0,00217	<0,0036	<0,00165	<0,0121	<0,00155
FK6	7.210	0,54	0,43	0,02	0,10	0,07	0,44	0,07	<0,00150	<0,0142	<0,00240	<0,0052	<0,00146	<0,0124	<0,00182
FK8	5.592	0,33	0,20	0,01	0,04	0,03	0,33	0,04	<0,00145	<0,0065	<0,00215	<0,0025	0,00	0,00	<0,00125
FK9	5.160	0,55	0,47	0,03	0,08	0,04	0,30	0,05	<0,00122	<0,0087	<0,00181	<0,0037	<0,00168	0,01	0,01
FK12	5.044	1,37	1,06	0,07	0,16	0,03	0,31	0,05	<0,00116	<0,0064	0,00	<0,0050	0,00	<0,0085	<0,00157
FK13	6.175	0,57	0,41	0,02	0,06	0,03	0,40	0,04	<0,00059	<0,0065	0,00	<0,0025	<0,00099	<0,0065	<0,00107
FK14	7.728	2,64	4,23	0,41	1,60	0,25	0,54	0,22	0,01	0,06	0,01	0,01	0,00	<0,0089	<0,00164
FK25	5.159	0,71	1,08	0,08	0,31	0,08	0,29	0,05	<0,00150	0,01	0,00	0,01	0,00	<0,0118	<0,00176
FK37	5.693	0,42	0,25	0,01	0,02	0,02	0,36	0,05	<0,00	<0,0063	<0,00	<0,0039	<0,00077	<0,0063	<0,00132
LD mediana	0,03	0,002	0,002	0,001	0,02	0,01	0,003	0,01	0,002	0,01	0,001	0,004	0,001	0,01	0,002
LQ mediana	0,11	0,01	0,005	0,004	0,05	0,03	0,01	0,03	0,005	0,02	0,003	0,01	0,003	0,03	0,01
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Concentrações com correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm(1)	151Eu(1)	157Gd(1)	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK4	3.608	2,04	3,31	0,18	0,74	0,03	0,07		0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	<0,00131
FK5	6.902	0,43	0,31	0,02	60,09		0,02	0,02	<0,00240	<0,0104	<0,00217	<0,0036	<0,00165	<0,0121	<0,00155
FK6	7.210	0,54	0,43	0,02	0,10	0,04	0,10	0,07	<0,00150	<0,0142	<0,00240	<0,0052	<0,00146	<0,0124	<0,00182
FK8	5.592	0,33	0,20	0,01	0,04	0,01	0,10	0,01	<0,00145	<0,0065	<0,00215	<0,0025	0,00	0,00	<0,00125
FK9	5.160	0,55	0,47	0,03	0,08		0,08	0,00	<0,00122	<0,0087	<0,00181	<0,0037	<0,00168	0,01	0,01
FK12	5.044	1,37	1,06	0,07	0,16		0,06	-0,01	<0,00116	<0,0064	0,00	<0,0050	0,00	<0,0085	<0,00157
FK13	6.175	0,57	0,41	0,02	0,06	0,05	0,07		<0,00059	<0,0065	0,00	<0,0025	<0,00099	<0,0065	<0,00107
FK14	7.728	2,64	4,23	0,41	1,60	0,15	0,06	0,08	0,01	0,06	0,01	0,01	0,00	<0,0089	<0,00164
FK25	5.159	0,71	1,08	0,08	0,31		0,10		<0,00150	0,01	0,00	0,01	0,00	<0,0118	<0,00176
FK37	5.693	0,42	0,25	0,01	0,02	0,08	0,07	0,01	<0,00	<0,0063	<0,00	<0,0039	<0,00077	<0,0063	<0,00132
LD mediana	0,03	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
LQ mediana	0,11	0,01	0,00	0,00	0,05	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,01
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95) LD = limite e detecção LQ = limite de quantificação (1) - isótopos corrigidos para formação de BaO

Figura 93: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB181A analisada em outubro/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)

Concentrações sem correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01a	9.463	0,48	0,32	0,02	0,10	<0,044	0,50	0,05	0,00	<0,030	<0,0073	<0,0131	0,00	0,03	<0,0057
FK01b	9.025	1,31	1,33	0,10	0,25	0,06	0,41	0,06	<0,0045	<0,022	0,00	0,01	<0,0035	<0,020	<0,0043
FK02a	8.875	0,60	0,31	0,01	<0,047	<0,031	0,31	<0,028	0,00	0,02	0,00	<0,0192	<0,0022	<0,026	<0,0048
FK02b	9.428	0,94	0,86	0,06	0,16	0,07	0,41	0,10	<0,0060	0,01	<0,0036	<0,0177	<0,0082	0,04	<0,0051
FK03a	7.352	0,68	0,92	0,07	0,16	0,08	0,35	0,04	<0,0054	0,02	<0,0046	0,01	<0,0060	<0,035	<0,0056
FK03b	17.798	5,28	6,69	0,86	1,89	0,23	0,58	0,23	0,02	0,09	0,02	<0,016	0,00	<0,00	<0,0041
FK04a	9.728	0,51	0,39	0,03	0,13	0,04	0,39	<0,069	<0,0067	<0,036	0,00	<0,0140	<0,0092	<0,031	<0,0099
FK06a	16.812	0,66	0,47	0,04	0,12	0,05	0,66	0,11	<0,0091	<0,040	<0,0067	<0,0247	<0,0036	<0,024	<0,0055
FK05a	11.211	0,50	0,30	0,02	<0,080	<0,023	0,51	0,10	<0,0071	<0,038	<0,0064	<0,021	<0,0060	<0,05	0,01
FK07a	9.552	2,25	3,62	0,28	0,97	0,07	0,43	0,10	0,00	<0,031	<0,0070	<0,0198	<0,0033	<0,043	<0,0060
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,06	0,04	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01
LQ mediana	0,03	0,04	0,02	0,24	0,16	0,05	0,12	0,03	0,15	0,02	0,08	0,02	0,14	0,03	0,02
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95) LD = limite e detecção LQ = limite de quantificação

Concentrações com correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm(1)	151Eu(1)	157Gd(1)	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01a	9.463	0,48	0,32	0,02	0,10		0,12	0,00	0,00	<0,030	<0,0073	<0,0131	0,00	0,03	<0,0057
FK01b	9.025	1,31	1,33	0,10	0,25	0,04	0,04	0,00	<0,0045	<0,022	0,00	0,01	<0,0035	<0,020	<0,0043
FK02a	8.875	0,60	0,31	0,01	<0,047		-0,06		0,00	0,02	0,00	<0,0192	<0,0022	<0,026	<0,0048
FK02b	9.428	0,94	0,86	0,06	0,16	0,04	0,02	0,05	<0,0060	0,01	<0,0036	<0,0177	<0,0082	0,04	<0,0051
FK03a	7.352	0,68	0,92	0,07	0,16	0,05	0,05	0,00	<0,0054	0,02	<0,0046	0,01	<0,0060	<0,035	<0,0056
FK03b	17.798	5,28	6,69	0,86	1,89	0,19	-0,15	0,16	0,02	0,09	0,02	<0,016	0,00	<0,00	<0,0041
FK04a	9.728	0,51	0,39	0,03	0,13	0,01	-0,01		<0,0067	<0,036	0,00	<0,0140	<0,0092	<0,031	<0,0099
FK06a	16.812	0,66	0,47	0,04	0,12	0,00	-0,03	0,02	<0,0091	<0,040	<0,0067	<0,0247	<0,0036	<0,024	<0,0055
FK05a	11.211	0,50	0,30	0,02	<0,080		0,05	0,04	<0,0071	<0,038	<0,0064	<0,021	<0,0060	<0,05	0,01
FK07a	9.552	2,25	3,62	0,28	0,97	0,04	0,04	0,05	0,00	<0,031	<0,0070	<0,0198	<0,0033	<0,043	<0,0060
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,06	0,04	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01
LQ mediana	0,03	0,04	0,02	0,24	0,16	0,05	0,12	0,03	0,15	0,02	0,08	0,02	0,14	0,03	0,02
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(1) - isótopos corrigidos para formação de BaO

Figura 94: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB185A analisada em julho/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)

Concentrações sem correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01	10.501	0,780	1,164	0,105	0,357	0,080	0,611	0,074	0,004	<0,0126	0,003	<0,0055	<0,00179	<0,0090	<0,00195
FK02	10.343	0,601	0,301	0,008	0,017	0,047	0,527	0,053	<0,00185	<0,0111	<0,00197	<0,0040	<0,00214	<0,0120	0,001
FK03	9.861	0,382	0,218	0,011	0,055	0,034	0,430	0,051	<0,00116	<0,0102	<0,00	<0,0072	<0,00233	<0,0119	<0,0027
FK04	8.142	0,412	0,322	0,013	0,048	0,014	0,373	0,046	0,000	0,007	<0,00164	<0,0052	<0,00097	<0,0077	<0,00166
FK05	11.395	0,349	0,309	0,023	0,109	0,034	0,462	0,073	<0,00206	<0,0099	0,002	<0,0059	<0,00206	0,008	<0,00136
FK06	18.890	0,796	0,615	0,024	0,581	0,064	0,805	0,124	<0,00201	<0,0086	<0,00165	<0,0061	<0,00200	<0,0129	<0,00167
FK07	6.995	0,433	0,654	0,052	0,149	0,032	0,315	0,058	<0,00142	<0,0068	<0,00150	<0,0065	<0,00141	<0,0091	0,001
LD mediana	0,00	0,002	0,002	0,020	0,02	0,00	0,014	0,00	0,013	0,00	0,008	0,00	0,012	0,00	0,002
LQ mediana	0,01	0,01	0,01	0,08	0,06	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01
C1 (**)	2,41	0,237	0,613	0,093	0,457	0,148	0,056	0,199	0,036	0,246	0,055	0,160	0,025	0,161	0,025

(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95) LD = limite e detecção LQ = limite de quantificação

Concentrações com correção de BaO (µg/g)

	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm(1)	151Eu(1)	157Gd(1)	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK01	10.501	0,78	1,16	0,11	0,36	0,05	0,20	0,02	0,00	<0,0126	0,00	<0,0055	<0,00179	<0,0090	<0,00195
FK02	10.343	0,60	0,30	0,01	0,02	0,02	0,12	0,00	<0,00185	<0,0111	<0,00197	<0,0040	<0,00214	<0,0120	0,00
FK03	9.861	0,38	0,22	0,01	0,06	0,00	0,03	0,00	<0,00116	<0,0102	<0,00	<0,0072	<0,00233	<0,0119	<0,0027
FK04	8.142	0,41	0,32	0,01	0,05	-0,01	0,04	0,01	0,00	0,01	<0,00164	<0,0052	<0,00097	<0,0077	<0,00166
FK05	11.395	0,35	0,31	0,02	0,11	0,00	0,01	0,02	<0,00206	<0,0099	0,00	<0,0059	<0,00206	0,01	<0,00136
FK06	18.890	0,80	0,62	0,02	0,58	0,01	0,04	0,03	<0,00201	<0,0086	<0,00165	<0,0061	<0,00200	<0,0129	<0,00167
FK07	6.995	0,43	0,65	0,05	0,15	0,01	0,04	0,02	<0,00142	<0,0068	<0,00150	<0,0065	<0,00141	<0,0091	0,00
LD mediana	0,00	0,002	0,002	0,020	0,02	0,00	0,014	0,00	0,013	0,00	0,008	0,00	0,012	0,00	0,002
LQ mediana	0,01	0,01	0,01	0,08	0,06	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01	0,01
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(1) - isótopos corrigidos para formação de BaO

Figura 95: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB185A analisada em outubro/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)																															
	Concentrações sem correção de BaO (µg/g)																Concentrações com correção de BaO (µg/g)														
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu		135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm[1]	151Eu[1]	157Gd[1]	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK5	7782	0,99	0,83	0,06	0,19	0,06	0,91	0,11	0,00	0,01	0,00	0,00	<0,00081	0,01	0,00		7782	0,99	0,83	0,06	0,19	0,02	0,20	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	<0,00081	0,01	0,00
FK13	6918	0,58	0,26	0,01	0,04	0,06	0,75	0,07	<0,00065	<0,0031	<0,00083	0,00	0,00	<0,0035	0,00		6918	0,58	0,26	0,01	0,04	0,02	0,16	0,01	<0,00065	<0,0031	<0,00083	0,00	0,00	<0,0035	0,00
FK14	7787	0,51	0,86	0,08	0,16	0,06	0,54	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	<0,00042	0,00	0,00		7787	0,51	0,86	0,08	0,16	0,04	-0,07	-0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	<0,00042	0,00	0,00
FK25	4814	0,42	0,63	0,04	0,21	0,06	0,35	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		4814	0,42	0,63	0,04	0,21	0,04	-0,09	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FK37	6108	2,00	2,54	0,12	0,63	0,11	0,66	0,09	0,00	0,02	0,00	0,01	<0,00077	0,01	<0,00058		6108	2,00	2,54	0,12	0,63	0,08	0,11	0,04	0,00	0,02	0,00	0,01	<0,00077	0,01	<0,00058
LD mediana	0,36	0,004	0,005	0,001	0,009	0,003	0,002	0,003	0,001	0,004	0,001	0,002	0,001	0,002	0,000		0,36	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LQ mediana	1,40	0,02	0,02	0,003	0,04	0,01	0,01	0,01	0,002	0,01	0,003	0,01	0,002	0,01	0,002		1,40	0,02	0,02	0,00	0,04	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02		2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção					LQ = limite de quantificação						[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO														

Figura 96: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB181A analisada via solução no modo STD em outubro/2018.

Feldspato alcalino (FK-PB181A)																															
	Concentrações sem correção de BaO (µg/g)																Concentrações com correção de BaO (µg/g)														
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu		135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm[1]	151Eu[1]	157Gd[1]	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
FK5	6.109	1,10	1,29	<0,053	0,52	<0,0132	0,15	0,01	<0,00203	<0,040	<0,00054	0,00	0,00	0,01	0,00		6.109	1,10	1,29	<0,053	0,52		0,13	0,01	<0,00203	<0,040	<0,00054	0,00	0,00	0,01	0,00
FK13	4.946	0,77	0,57	<0,052	1,03	<0,0149	0,11	0,01	<0,00175	<0,041	<0,00071	0,00	0,00	<0,0023	<0,00133		4.946	0,77	0,57	<0,052	1,03		0,08	0,01	<0,00175	<0,041	<0,00071	0,00	0,00	<0,0023	<0,00133
FK14	3.161	0,56	0,44	<0,053	<0,50	0,01	0,06	<0,0089	<0,00224	<0,041	<0,00075	<0,0037	<0,00080	<0,00245	<0,00		3.161	0,56	0,44	<0,053	<0,50	0,01	0,05		<0,00224	<0,041	<0,00075	<0,0037	<0,00080	<0,00245	<0,00
FK25	3.653	0,94	1,10	0,12	<0,62	0,05	0,04	0,02	0,00	<0,053	<0,00103	<0,0044	<0,00055	<0,0047	<0,00195		3.653	0,94	1,10	0,12	<0,62	0,05	0,03	0,02	0,00	<0,053	<0,00103	<0,0044	<0,00055	<0,0047	<0,00195
FK37	3.417	<0,168	<0,126	<0,053	<0,50	<0,0094	0,04	<0,0103	<0,00172	<0,040	<0,00078	0,00	<0,00042	<0,0025	0,00		3.417	<0,168	<0,126	<0,053	<0,50		0,03		<0,00172	<0,040	<0,00078	0,00	<0,00042	<0,0025	0,00
LD mediana	1,77	0,19	0,14	0,06	0,56	0,01	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		1,77	0,19	0,14	0,06	0,56	0,01	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LQ mediana	6,83	0,73	0,55	0,23	2,15	0,06	0,01	0,04	0,01	0,18	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01		6,83	0,73	0,55	0,23	2,15	0,06	0,01	0,04	0,01	0,18	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
C1 (**)	2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02		2,41	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção					LQ = limite de quantificação						[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO														

Figura 97: Imagem de planilha de Excel com resultados da concentração de Ba e ETR sem e com correção para Sm, Eu e Gd nas amostras da lâmina PB181A analisada via solução no modo KED em outubro/2018.

Apêndice III – Apatita: Correção em Gd e Tb nas Lâminas Analisadas

Tabela 40: Correção de Gd e Tb na lâmina PB09.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01a	2374	5831	2636	240	227	13	23,9	23,6	0,3
AP01b	2514	6328	2763	252	238	13	24,8	24,5	0,3
AP01c	2380	6013	2625	239	226	13	23,7	23,4	0,3
AP01d	2449	6058	2640	237	224	13	24,0	23,7	0,3
AP02a	3287	7689	2186	194	177	16	19,5	19,2	0,3
AP02b	2628	6385	2170	183	169	14	18,7	18,4	0,3
AP03a	2786	6714	2856	255	241	14	24,8	24,4	0,3
AP03b	2826	6638	2992	265	251	14	27,0	26,7	0,3
AP03c	2705	6463	2900	251	237	14	25,0	24,7	0,3
AP04a	1953	4820	2098	188	178	10	18,4	18,2	0,2
AP04b	2030	5076	2246	203	192	11	19,7	19,5	0,2
AP04c	2294	5897	2599	227	215	12	22,4	22,1	0,3
AP04d	1976	5055	2125	189	178	11	18,9	18,6	0,2
AP05a	2803	6660	3104	287	273	14	28,4	28,1	0,3
AP05b	2751	6745	3028	274	260	14	27,4	27,1	0,3
AP05c	2758	6597	3057	278	264	14	27,8	27,5	0,3
AP05d	2892	7041	3325	298	283	15	29,9	29,6	0,3
AP06a	2254	6506	2380	200	187	14	19,3	19,0	0,3
AP06b	2292	6525	2483	209	195	14	20,5	20,2	0,3
AP06c	2474	6592	2656	226	212	14	22,6	22,3	0,3
AP07a	2937	7232	3224	287	271	15	28,5	28,2	0,3
AP07b	2687	7000	2940	264	250	15	26,6	26,3	0,3
AP07c	2848	7015	3111	279	264	15	27,9	27,6	0,3
MED	2628	6525	2656	240	227	14	24,0	23,7	0,3

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 41: Correção de Gd e Tb na lâmina PB59 em maio/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01a	2252	6725	2452	249	221	28	22,7	22,2	0,4
Ap01b	2350	5660	2720	282	257	25	27,1	26,8	0,4
AP01c	2579	5889	2951	306	279	26	28,5	28,1	0,4
AP02a	2213	6238	2702	268	242	26	25,4	25,0	0,4
AP02b	2564	7150	3139	312	282	30	30,6	30,1	0,5
AP02c	2302	6011	2775	269	243	26	25,9	25,5	0,4
AP02d	2564	6727	3098	312	283	29	30,7	30,2	0,4
AP03a	2372	6533	1724	176	149	28	17,2	16,7	0,4
AP03b	2406	6139	1591	161	134	26	15,5	15,1	0,4
AP03c	2567	6625	1655	167	139	28	15,9	15,5	0,4
AP03d	3434	5805	1407	109	80	29	10,6	10,3	0,4
AP04a	2254	6158	2720	267	241	26	25,5	25,1	0,4
AP04b	2111	5646	2576	248	224	24	24,2	23,8	0,4
AP04c	2201	5824	2680	261	236	25	25,4	25,1	0,4
AP04d	2455	6267	2987	308	281	27	29,5	29,1	0,4
AP06a	2351	6684	2881	277	249	28	26,4	25,9	0,4
AP06b	2307	6326	2806	274	247	27	26,4	26,0	0,4
AP06c	2126	6037	2618	248	222	25	23,7	23,3	0,4

AP06d	2190	6261	2662	260	234	26	24,4	24,0	0,4
AP07a	1990	5405	2300	217	194	23	19,9	19,6	0,3
AP07b	1859	4886	2138	204	183	21	19,2	18,9	0,3
APINCa	2998	6042	3131	322	294	28	30,2	29,8	0,4
APINCb	2702	6558	3047	296	268	29	28,6	28,1	0,4
AP10a	2258	5758	2606	266	241	25	26,1	25,7	0,4
AP10b	2430	6039	2844	281	255	26	27,6	27,2	0,4
APa	2091	5147	2475	252	229	22	25,1	24,7	0,3
APb	2071	5248	2482	253	230	23	25,1	24,7	0,3
APc	2022	5056	2438	247	225	22	24,3	24,0	0,3
APd	2022	5163	2355	239	217	22	23,7	23,3	0,3
AP12a	2146	5608	1403	140	116	24	13,6	13,2	0,4
AP12b	2214	5285	1899	188	165	23	17,2	16,9	0,3
AP12c	1942	4994	2135	204	182	21	20,2	19,9	0,3
AP12_A	2063	5266	2408	242	219	22	24,2	23,9	0,3
AP12_B	1983	4936	2332	227	205	21	22,5	22,2	0,3
AP12_C	2492	6142	2925	297	270	27	29,8	29,4	0,4
AP12_D	1908	4674	2182	221	201	20	21,7	21,4	0,3
AP16	1867	4779	2104	209	189	20	20,1	19,8	0,3
AP18a	1780	4493	2131	221	202	19	21,8	21,5	0,3
AP18b	2144	5218	2499	258	235	23	26,6	26,3	0,3
AP19a	1867	4737	2179	220	200	20	22,0	21,7	0,3
AP19b	1920	4812	2255	223	202	21	22,7	22,4	0,3
AP19c	2043	5000	2414	247	225	22	24,1	23,7	0,3
AP23a	2200	5931	2644	263	238	25	27,7	27,3	0,4
AP23b	2118	5673	2457	256	232	24	26,4	26,0	0,4
AP23c	2406	6010	2879	308	282	26	30,5	30,1	0,4
AP23d	2564	6545	2659	273	245	28	26,9	26,4	0,4
MED	2201	5782	2490	251	227	25	24,3	24,0	0,4

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 42: Correção de Gd e Tb na lâmina PB59 em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
Teste AP01	2420	7871	2097	203	175	28	27,9	27,4	0,5
Teste AP02	2543	6369	3028	299	276	23	29,8	29,4	0,4
Ap02	2101	5289	2196	222	203	19	21,5	21,1	0,4
Ap03	1752	4902	1567	155	137	18	14,8	14,5	0,3
Ap04a	1666	4769	1036	97	80	17	9,5	9,1	0,3
Ap04b	2148	4816	1514	154	137	17	15,3	15,0	0,3
AP06a	2056	6841	2405	220	196	25	20,8	20,3	0,5
AP06b	1606	5121	1794	173	154	18	15,4	15,0	0,4
AP07	1943	4933	2171	203	185	18	19,8	19,4	0,3
AP10c	2389	5907	2741	268	246	21	26,6	26,1	0,4
AP19a	1624	4662	1852	177	160	17	16,7	16,4	0,3
AP19b	1829	4927	2150	205	187	18	19,8	19,4	0,3
Ap12	2093	5505	2410	231	211	20	22,3	21,9	0,4
AP12	2050	5569	2659	258	238	20	25,6	25,2	0,4
AP16	1966	4861	2227	222	205	18	21,6	21,2	0,3
AP18	1921	5050	2222	226	207	18	21,8	21,5	0,4
AP19	1820	4850	2121	198	181	18	19,4	19,0	0,3
AP23	2233	5581	2684	268	248	20	27,0	26,6	0,4
MED	1954	4992	2183	204	186	18	20,3	19,9	0,4

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 43: Correção de Gd e Tb na lâmina PB115C em maio/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01a	3969	6699	1900	143	107	36	11,6	11,1	0,5
AP01b	4560	8126	2267	173	130	42	14,4	13,8	0,6
AP01c	4159	7407	2089	156	118	39	13,1	12,6	0,5
AP01d	4403	7908	2226	168	127	41	14,0	13,4	0,6
AP01e	4272	7801	2220	164	124	40	13,4	12,9	0,6
AP01f	4367	7833	2250	167	126	41	13,9	13,4	0,6
AP02a	4914	10000	3105	246	197	50	22,0	21,3	0,7
AP02b	4970	10375	3251	260	209	51	23,0	22,2	0,7
AP03c	5714	10367	3459	280	227	54	24,3	23,5	0,7
AP04a	4451	8979	2858	230	185	45	20,7	20,0	0,6
AP06a	3779	7492	2331	190	152	38	16,6	16,1	0,5
AP06b	4299	8500	2701	216	174	43	19,5	18,9	0,6
AP08	5693	10292	3097	238	184	53	20,0	19,3	0,7
AP10a	4151	8454	2700	221	179	42	19,8	19,2	0,6
AP10b	4841	10078	3163	256	206	50	23,0	22,3	0,7
AP10c	4745	9629	3053	253	205	48	22,9	22,2	0,7
AP11a	4520	9274	3018	247	201	46	22,0	21,3	0,7
AP11b	4649	9466	3064	256	209	47	23,4	22,8	0,7
AP11c	4697	9313	3088	253	206	47	22,7	22,1	0,7
AP20a	4696	9736	2680	210	162	48	18,1	17,4	0,7
AP31	4291	8209	2465	196	154	42	17,1	16,5	0,6
AP32	4977	9388	3036	243	195	48	21,9	21,2	0,7
AP34a	5108	10096	3302	275	225	51	25,3	24,6	0,7
AP34b	4909	9452	3211	266	218	48	24,3	23,7	0,7
AP34c	5417	10566	3544	299	246	53	27,1	26,3	0,7
AP41a	5022	9515	3326	285	237	49	26,5	25,8	0,7
AP41b	5436	10169	3587	307	255	52	28,6	27,9	0,7
MED	4673	9350	3036	240	190	47	21,3	20,6	0,7

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 44: Correção de Gd e Tb na lâmina PB115C em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP10	5256	13884	13638	1329	1262	67	102,7	101,8	0,9
AP17	4520	11827	9084	904	851	53	73,6	72,8	0,8
AP18	4455	11549	9296	893	842	51	71,2	70,4	0,7
AP20	4881	14092	11365	1068	1007	61	86,6	85,7	0,9
AP32	4473	12617	10817	1058	1004	53	91	90,2	0,8
MED	4520	12617	10817	1058	1004	53	86,6	85,7	0,8
AP8a	4303	8594	3650	285	242	43	15,9	15,3	0,6
AP8b	5058	9548	4228	344	296	47	20,4	19,8	0,6
AP11	5117	8708	4332	355	313	41	21,4	20,8	0,6
MED	5058	8708	4228	344	296	43	20,4	19,8	0,6

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 45: Correção de Gd e Tb na lâmina PB170 em maio/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01c	805	1791	830	96	88	10	10,3	10,1	0,1
AP02b	455	1273	731	101	95	11	11,1	11,0	0,1
AP3b	786	1856	842	102	93	10	10,3	10,2	0,1
AP6b	718	1711	773	89	82	10	9,7	9,6	0,1
AP9	716	1708	805	88	80	9	9,3	9,2	0,1
AP10	854	2019	905	103	94	11	10,8	10,7	0,1
AP11	761	1781	795	90	82	9	9,5	9,4	0,1
AP12a	690	1604	749	87	79	9	9,0	8,9	0,1
AP16	803	2051	861	97	88	10	10,0	9,9	0,1
AP17	661	1502	692	80	73	9	8,7	8,6	0,1
AP19	784	1874	825	95	86	10	9,9	9,8	0,1
AP23	900	1887	938	113	104	12	12,0	11,9	0,1
AP26a	655	1501	747	88	81	9	9,4	9,3	0,1
MED	761	1781	805	96	87	10	10,0	9,8	0,1

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 46: Correção de Gd e Tb na lâmina PB170 em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01c	783	1642	795	90	86	10	9,5	9,4	0,1
AP02b	692	1567	761	81	77	11	8,7	8,6	0,1
AP3b	786	1769	812	92	87	10	9,6	9,5	0,1
AP6b	797	1750	814	90	85	10	9,5	9,4	0,1
AP9	721	1584	766	83	79	9	8,6	8,5	0,1
AP10	648	1519	692	72	68	11	7,6	7,5	0,1
AP11	671	1438	726	77	73	9	8,1	8,0	0,1
AP12a	736	1746	760	84	79	9	8,9	8,8	0,1
AP16	674	1525	700	77	73	10	8,2	8,1	0,1
AP17	734	1689	759	82	78	9	8,5	8,4	0,1
AP19	825	1607	855	98	94	10	10,5	10,4	0,1
AP23	702	1678	759	85	81	12	8,8	8,7	0,1
MED	727	1624	760	84	79	10	8,7	8,6	0,1

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 47: Correção de Gd e Tb na lâmina PB181A em julho/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01a	3565	7718	2361	185	164	21	16,3	15,8	0,5
AP01b	3742	7762	2307	175	154	22	15,2	14,7	0,5
AP02a	3725	7784	1926	142	120	22	11,8	11,3	0,5
AP02b	3965	7410	1999	144	123	21	12,1	11,6	0,4
AP03a	4131	7492	2147	160	139	21	13,1	12,7	0,5
AP03b	4991	7025	1955	140	120	20	11,6	11,2	0,4
AP04a	4310	7800	2499	193	171	22	17,6	17,1	0,5
AP04b	3419	6150	1952	150	132	17	13,7	13,3	0,4
AP05a_spot	3474	7079	2273	150	132	18	12,8	12,4	0,4
AP06a_spot	3356	5900	1720	157	136	20	13,5	13,1	0,4
AP07a	4087	7620	2147	183	163	20	16,0	15,5	0,4
AP07b	3690	6792	1860	122	105	17	10,5	10,2	0,4
AP08a_spot	3024	6636	2255	161	142	19	14,3	13,9	0,4
AP09a	3070	7847	2613	155	133	22	12,4	12,0	0,5
AP09b	3105	7173	2390	131	112	19	10,8	10,4	0,4
AP10a_spot	3475	6464	2327	118	101	16	10,2	9,8	0,3
AP11a_spot	3215	5502	1693	117	99	18	9,8	9,4	0,4
AP11b_spot	3723	6214	1973	160	136	23	14,3	13,8	0,5
AP12a	3682	7164	2077	189	170	19	17,3	16,9	0,4
AP12b_spot	3708	6715	2085	163	140	24	13,9	13,4	0,5
AP13a	3451	5691	1624	217	194	22	20,6	20,1	0,5
AP13b	3606	6142	1681	196	176	20	18,0	17,6	0,4
AP14a	3863	8114	2271	189	171	18	18,1	17,7	0,4
AP14b	3923	8211	2315	130	114	16	11,3	10,9	0,3
AP15a_spot	3866	6921	2269	175	155	20	15,7	15,2	0,4
AP15b_spot	4075	6694	2264	185	165	19	17,2	16,7	0,4
MED	3699	7052	2147	160	138	20	13,8	13,4	0,4

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 48: Correção de Gd e Tb na lâmina PB181A em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP7	3606	7772	1752	136	116	20	9,9	9,0	0,9
AP10	3909	6569	2163	173	156	17	14,5	13,5	0,9
AP15	2743	6871	1681	134	116	17	10,6	9,8	0,8
AP16	3057	7529	1544	113	94	19	8,4	7,6	0,8
AP20	3166	7562	1573	117	98	19	8,4	7,6	0,8
AP27	2938	7541	2072	167	148	19	14,0	13,0	1,0
AP28	3150	7801	2076	169	149	20	13,6	12,7	1,0
AP29	2887	8000	2136	176	156	20	15,4	14,4	1,0
AP42	3182	6107	1555	115	100	15	9,2	8,4	0,7
AP45	3131	5628	1670	126	112	14	10,3	9,6	0,7
MED	3141	7535	1716	135	116	19	10,4	9,7	0,8

a = medido; b = corrigido; MED = Mediana.
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 49: Correção de Dy, Ho e Er na lâmina PB181A em outubro/2018.

	Nd	Dy[a]	Dy[b]	a-b	Ho[a]	Ho[b]	a-b	Er[a]	Er[b]	a-b
AP7	1752	38,9	38,5	0,3	6,03	6,03	0,00	14,9	14,8	0,0
AP10	2163	59,8	59,4	0,4	9,29	9,29	0,00	23,1	23,0	0,1
AP15	1681	41,1	40,8	0,3	5,97	5,97	0,00	13,7	13,6	0,0
AP16	1544	32,4	32,1	0,3	4,92	4,92	0,00	12,1	12,1	0,0
AP20	1573	32,4	32,1	0,3	5,05	5,05	0,00	12,0	12,0	0,0
AP27	2072	56,5	56,1	0,4	8,20	8,20	0,00	19,2	19,2	0,1
AP28	2076	53,5	53,1	0,4	7,93	7,93	0,00	18,1	18,1	0,1
AP29	2136	62,1	61,7	0,4	9,41	9,41	0,00	22,6	22,5	0,1
AP42	1555	36,1	35,8	0,3	5,53	5,53	0,00	13,8	13,8	0,0
AP45	1670	42,2	41,9	0,3	6,60	6,60	0,00	15,7	15,6	0,0
MED	1716	41,7	41,3	0,3	6,32	6,31	0,00	15,3	15,2	0,0

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 50: Correção de Gd e Tb na lâmina PB185A em abril/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
Ap01	5095	10762	2973	231	190	41	18,1	17,1	1,0
Ap02	4616	9985	2562	199	162	37	15,5	14,6	0,9
Ap03	4719	10108	2652	205	167	38	15,9	14,9	0,9
Ap04	4267	9346	2409	181	146	35	14,3	13,5	0,8
Ap05	4668	9495	2695	207	170	37	16,7	15,8	0,9
Ap6	4795	9546	2707	212	175	37	17,2	16,3	0,9
Ap7	4692	9171	2606	204	168	36	16,6	15,7	0,8
Ap8	4588	8867	2623	204	169	35	16,4	15,6	0,8
AP09	4568	9946	2997	242	204	38	20,5	19,6	0,9
Ap10	4622	9782	2996	245	207	38	20,8	19,8	0,9
Ap11	4689	10109	3024	242	204	39	20,7	19,8	0,9
Ap12	4279	9153	2727	221	186	35	18,7	17,9	0,9
MED	4645	9664	2701	210	173	37	16,9	16,1	0,9

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 51: Correção de Gd e Tb na lâmina PB185A em julho/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP01a_spot	5349	10416	3153	234	204	29	19,3	18,7	0,6
AP01b_spot	5543	9495	2720	201	174	27	16,6	16,0	0,6
AP02a_spot	4872	9046	1406	103	78	25	8,4	7,9	0,5
AP02b_spot	4677	8526	1994	149	125	24	12,2	11,6	0,5
AP03a	4950	10609	3429	261	232	30	22,7	22,0	0,6
AP03b	4434	9483	3036	228	201	27	19,7	19,1	0,6
AP04a	3894	7299	2366	180	160	20	15,5	15,0	0,4
AP04b	4041	7667	2487	188	166	21	16,1	15,6	0,5
AP05a	4370	8631	2701	202	178	24	17,2	16,7	0,5
AP05b	4747	8947	2894	222	197	25	19,0	18,5	0,5
AP06a_spot	3824	6902	1921	134	114	19	11,0	10,6	0,4
AP06b_spot	3868	7153	1988	141	121	20	11,5	11,1	0,4
AP07a	3778	7025	2029	141	122	20	12,1	11,7	0,4
AP07b	4033	7287	2166	157	136	20	13,3	12,8	0,4
MED	4402	8578	2427	184	163	24	15,8	15,3	0,5

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

Tabela 52: Correção de Gd e Tb na lâmina PB185A em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
Ap01	4902	10128	2735	204	179	24	16,6	15,1	1,5
AP02	4521	9245	2490	189	167	22	15,5	14,2	1,3
AP03	4708	9406	3008	235	213	23	20,6	19,1	1,5
AP05	4712	9290	2704	209	187	22	17,5	16,0	1,4
AP06	4014	6524	1918	143	127	16	11,3	10,3	1,0
AP07	4146	8430	2106	157	137	20	12,4	11,2	1,2
MED	4615	9267	2597	196	173	22	16,1	14,7	1,4

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 53: Correção de Dy, Ho e Er na lâmina PB185A em outubro/2018.

	Nd	Dy[a]	Dy[b]	a-b	Ho[a]	Ho[b]	a-b	Er[a]	Er[b]	a-b
Ap01	2735	60,5	59,9	0,6	9,46	9,46	0,00	20,8	20,7	0,1
AP02	2490	57,5	57,0	0,5	8,86	8,86	0,00	19,6	19,5	0,1
AP03	3008	78,5	77,8	0,7	11,87	11,87	0,00	25,1	25,0	0,1
AP05	2704	65,1	64,5	0,6	10,00	10,00	0,00	22,0	21,9	0,1
AP06	1918	40,7	40,3	0,4	6,55	6,55	0,00	14,3	14,3	0,1
AP07	2106	44,9	44,5	0,4	7,06	7,06	0,00	15,9	15,8	0,1
MED	2597	59,0	58,5	0,6	9,16	9,16	0,00	20,2	20,1	0,1

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 54: Correção de Gd e Tb na lâmina PB181A, via solução no modo STD de leitura, em outubro/2018.

	La	Ce	Nd	Gd[a]	Gd[b]	a-b	Tb[a]	Tb[b]	a-b
AP7	3286	6419	1563	162	68	94	11,4	8,0	3,4
AP10	3781	6895	2062	212	109	103	16,9	12,6	4,3
AP15	1980	5197	1160	103	34	69	8,3	5,7	2,6
AP16	3072	6542	1496	159	70	89	10,9	7,5	3,3
AP42	2950	6167	1524	159	73	86	11,6	8,3	3,3
AP45	3058	6732	1697	175	78	97	12,7	9,0	3,6

AP7	3286	6419	1563	161	71	92	11,5	8,1	3,4
MED	3065	6481	1544	162	68	94	11,4	8,0	3,4

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 55: Correção de Dy, Ho e Er na lâmina PB181A, via solução no modo STD de leitura, em outubro/2018.

	Nd	**Dy^a**	**Dy^b**	**a-b**	**Ho^a**	**Ho^b**	**a-b**	**Er^a**	**Er^b**	**a-b**
AP7	1563	35,6	35,0	0,6	5,09	5,03	0,06	14,0	10,8	3,2
AP10	2062	62,3	61,4	0,9	9,52	9,44	0,08	27,0	22,9	4,2
AP15	1160	20,6	20,3	0,4	2,65	2,61	0,04	7,4	5,0	2,3
AP16	1496	30,6	30,1	0,5	4,45	4,40	0,05	13,9	10,9	3,0
AP42	1524	36,0	35,4	0,6	5,07	5,01	0,06	15,0	11,9	3,1
AP45	1697	39,0	38,3	0,6	5,50	5,44	0,06	16,3	12,9	3,4
AP7	1563	35,8	35,2	0,6	5,08	5,02	0,06	14,5	11,4	3,1
MED	1544	35,6	35,0	0,6	5,09	5,03	0,06	14,0	10,8	3,2

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 56: Correção de Gd e Tb na lâmina PB181A, via solução no modo KED de leitura, em outubro/2018.

	La	**Ce**	**Nd**	**Gd^a**	**Gd^b**	**a-b**	**Tb^a**	**Tb^b**	**a-b**
AP7	1576	3266	808	42	38	4	3,7	3,5	0,2
AP10	1496	2656	800	54	51	4	5,2	5,0	0,2
AP15	1062	2280	719	34	31	3	3,4	3,3	0,2
AP16	1449	3286	727	34	30	4	2,9	2,7	0,2
AP42	1099	2305	578	29	27	3	2,9	2,7	0,2
AP45	978	1672	593	32	30	2	2,5	2,4	0,1
MED	1274	2480	723	34	30	3	3,2	3,0	0,2

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}

Tabela 57: Correção de Dy, Ho e Er na lâmina PB181A, via solução no modo KED de leitura, em outubro/2018.

	Nd	**Dy^a**	**Dy^b**	**a-b**	**Ho^a**	**Ho^b**	**a-b**	**Er^a**	**Er^b**	**a-b**
AP7	808	18,3	18,2	0,1	2,66	2,65	0,01	5,2	5,1	0,2
AP10	800	25,0	24,9	0,1	3,71	3,70	0,01	7,4	7,3	0,2
AP15	719	16,5	16,4	0,1	1,89	1,89	0,00	4,0	3,8	0,1
AP16	727	14,1	14,0	0,1	1,98	1,98	0,00	4,1	3,9	0,1
AP42	578	13,7	13,6	0,1	1,76	1,76	0,00	3,6	3,5	0,1
AP45	593	13,6	13,6	0,1	1,58	1,58	0,00	3,6	3,5	0,1
MED	723	15,3	15,2	0,1	1,94	1,93	0,00	4,0	3,9	0,1

a = medido; b = corrigido; MED = mediana
Resultados em mg L^{-1}.

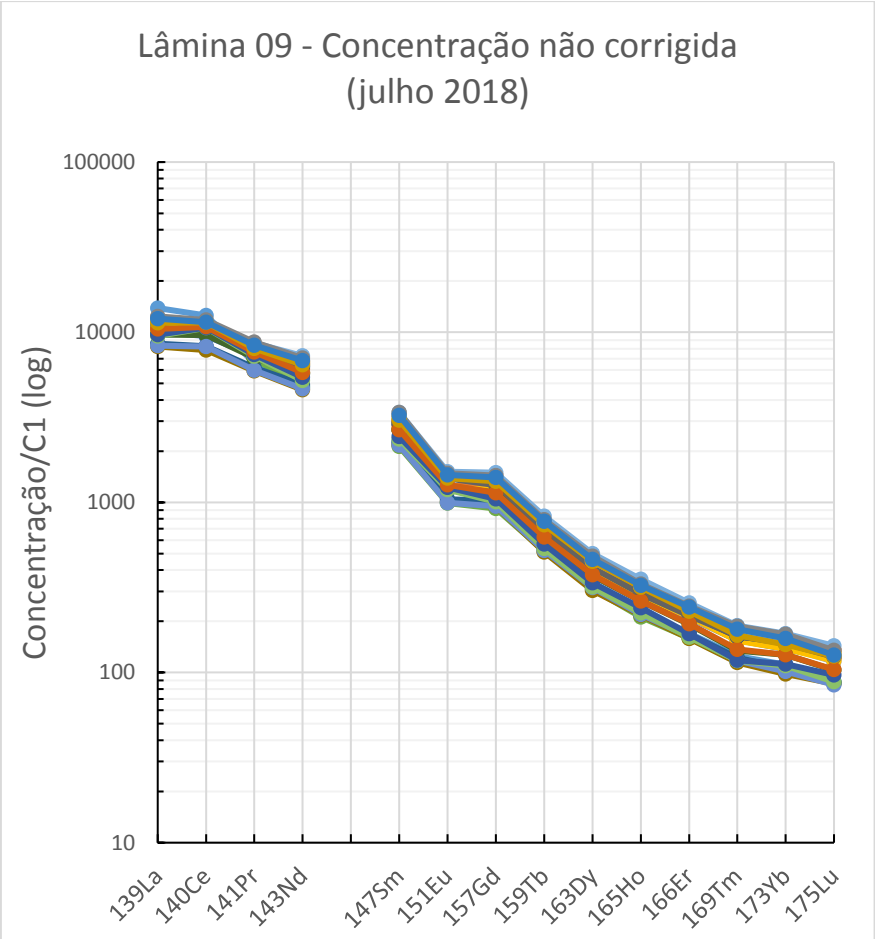

Figura 99: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB09.

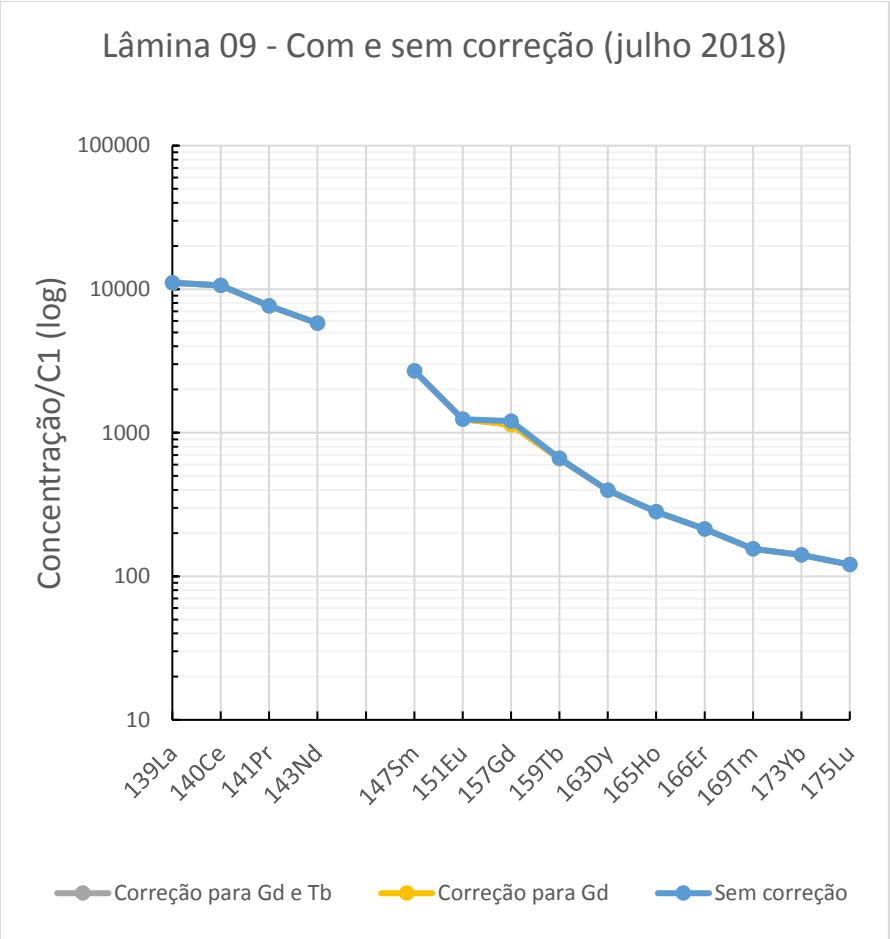

Figura 100: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB09.

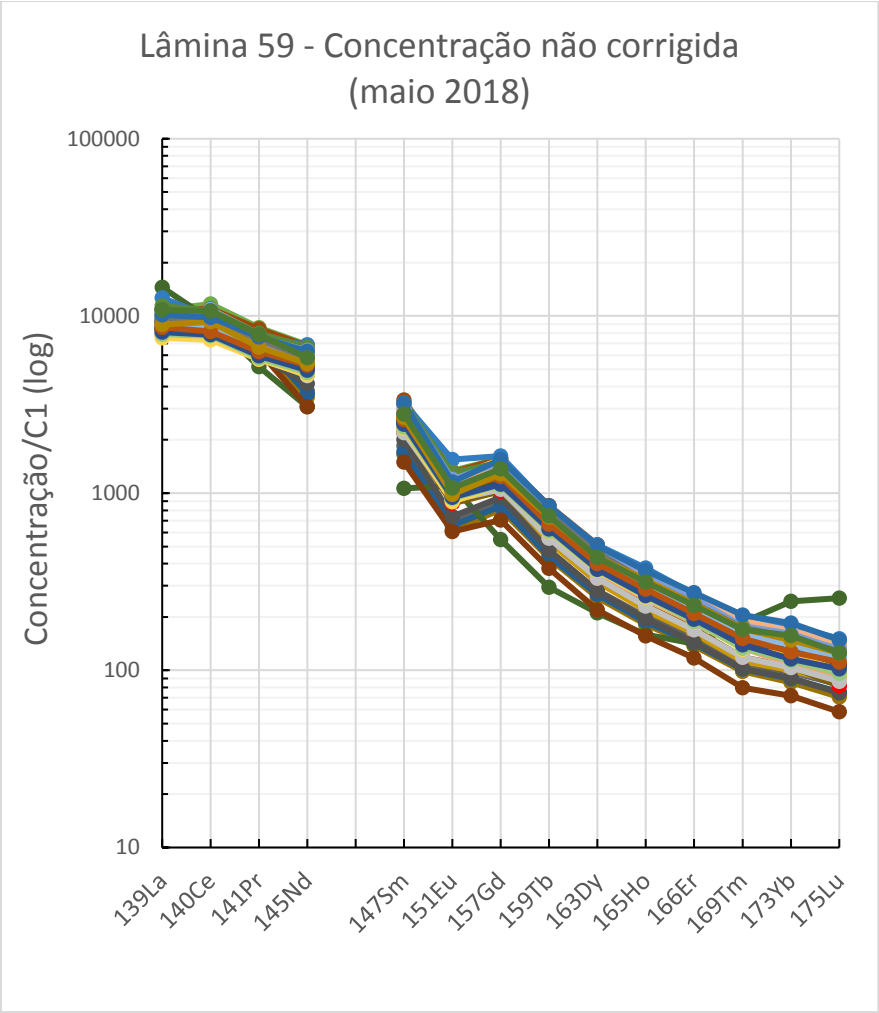

Figura 101: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB59.

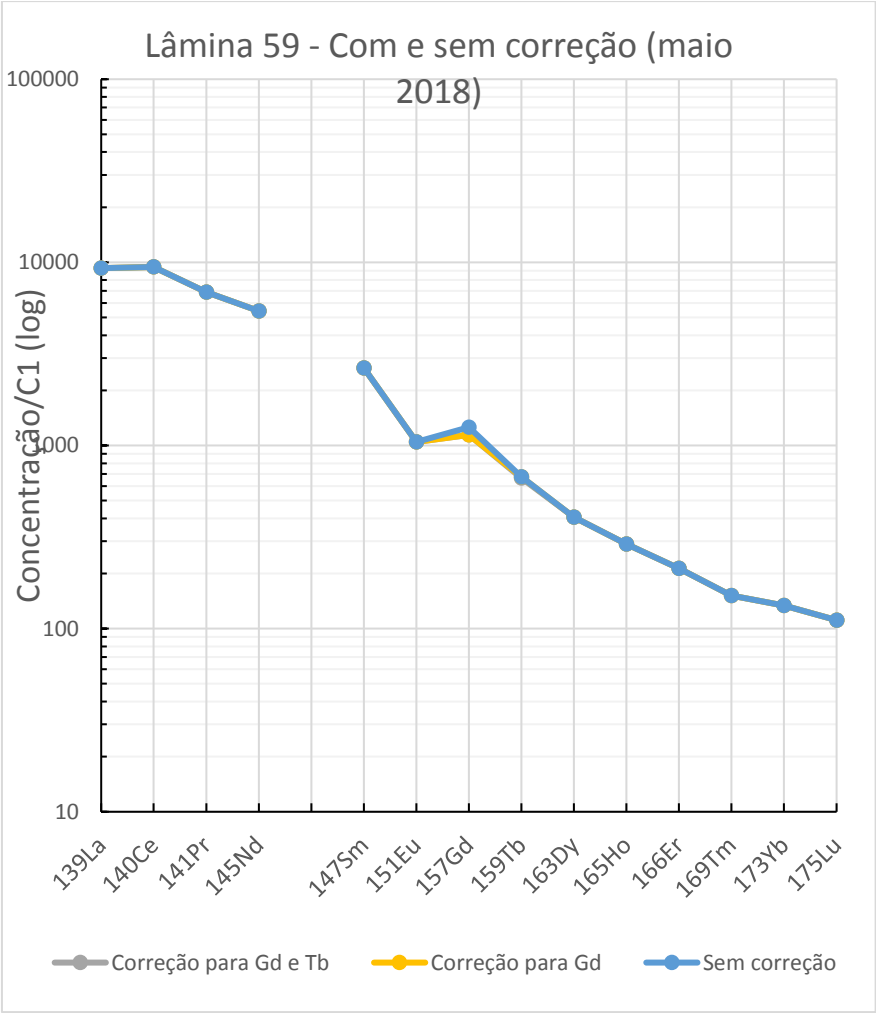

Figura 102: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB59.

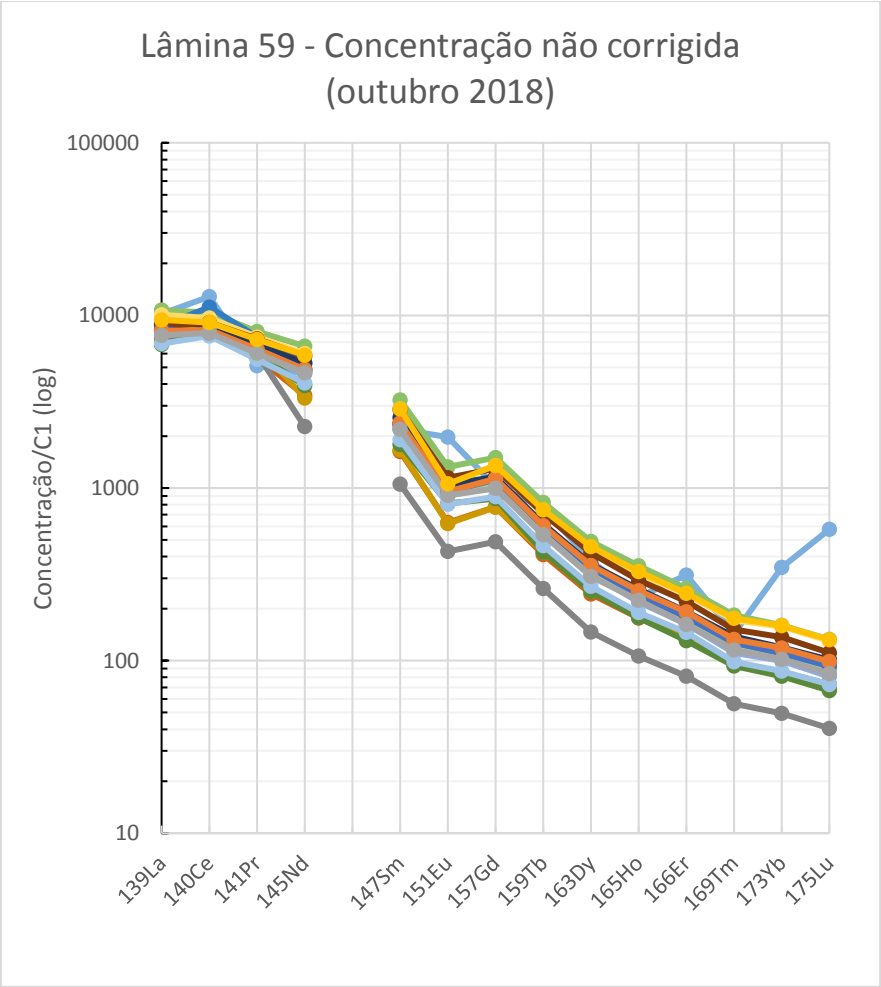

Figura 103: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB59.

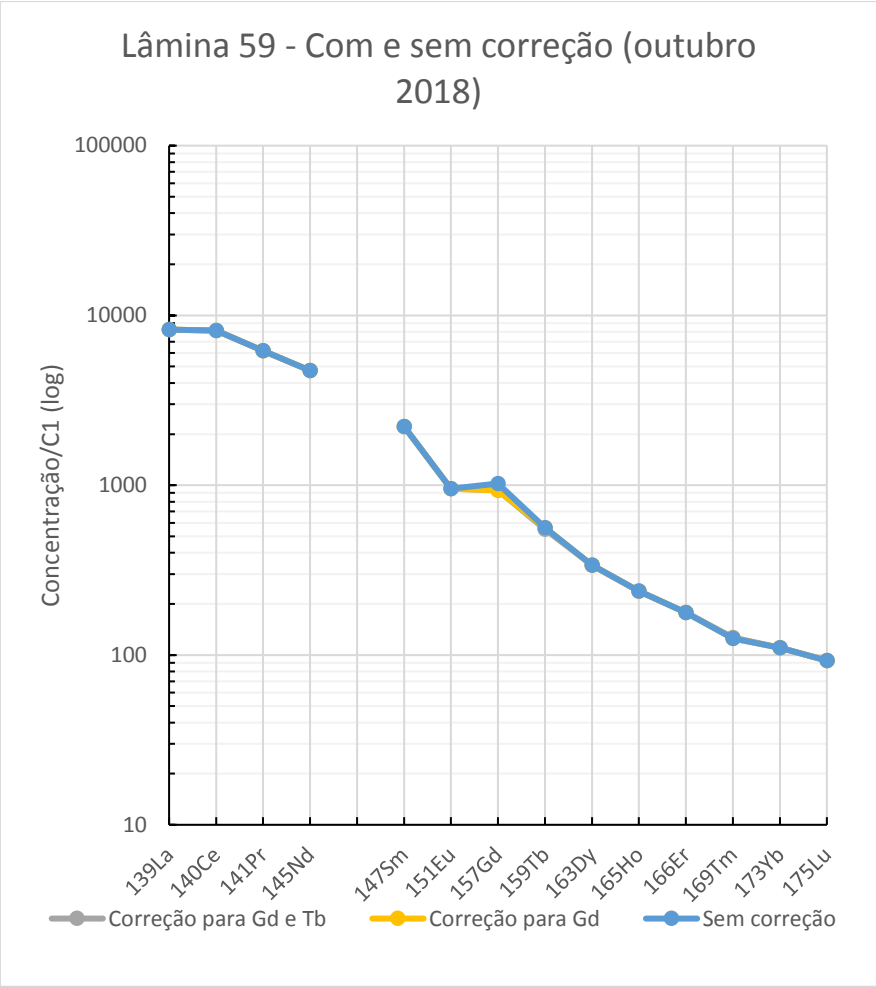

Figura 104: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB59.

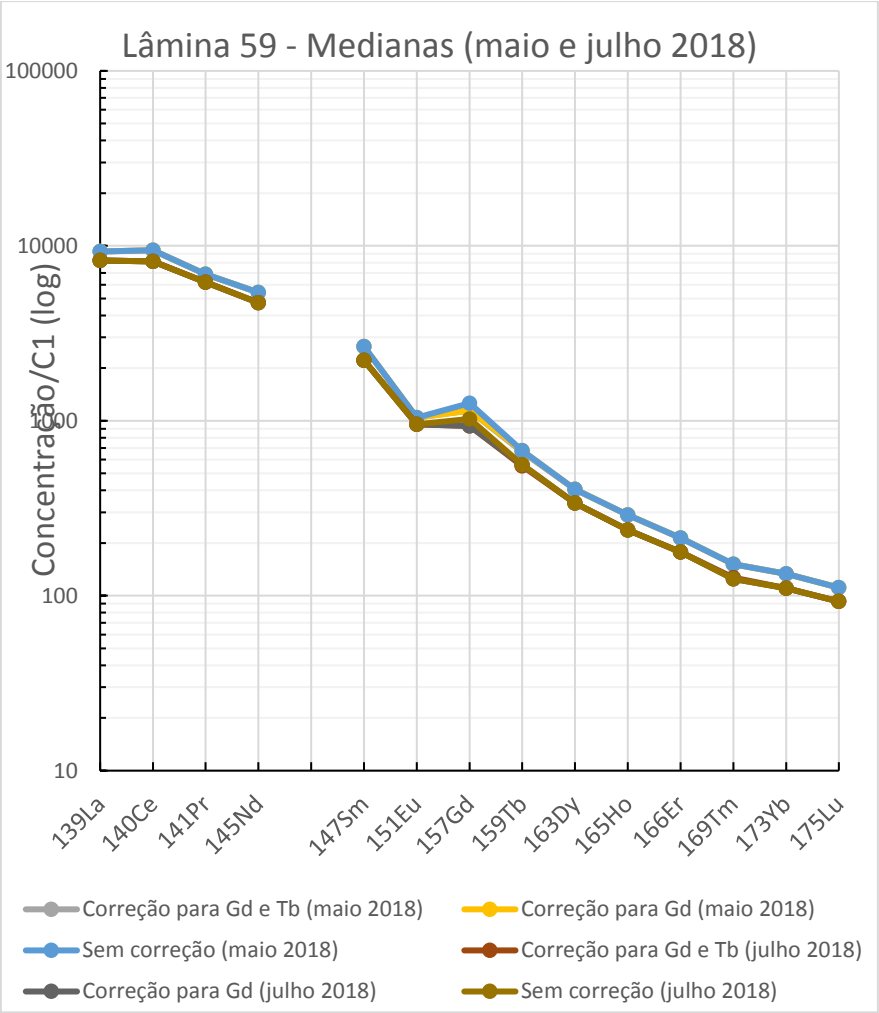

Figura 105: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB59.

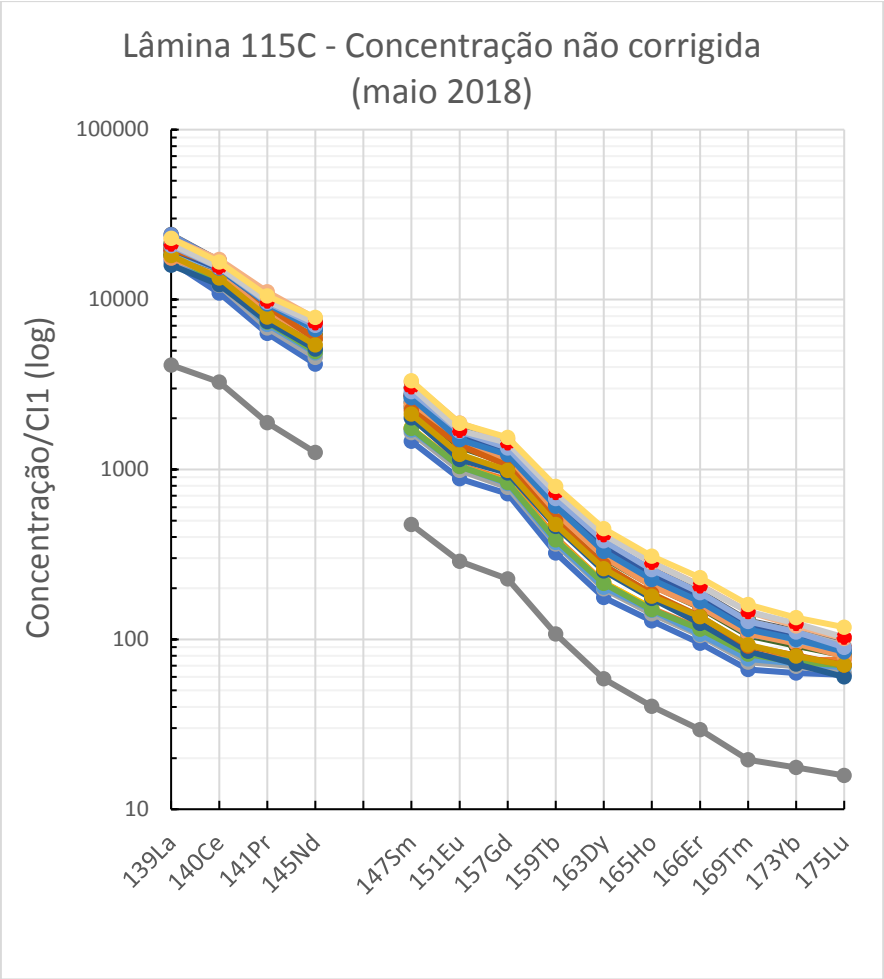

Figura 106: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB115C.

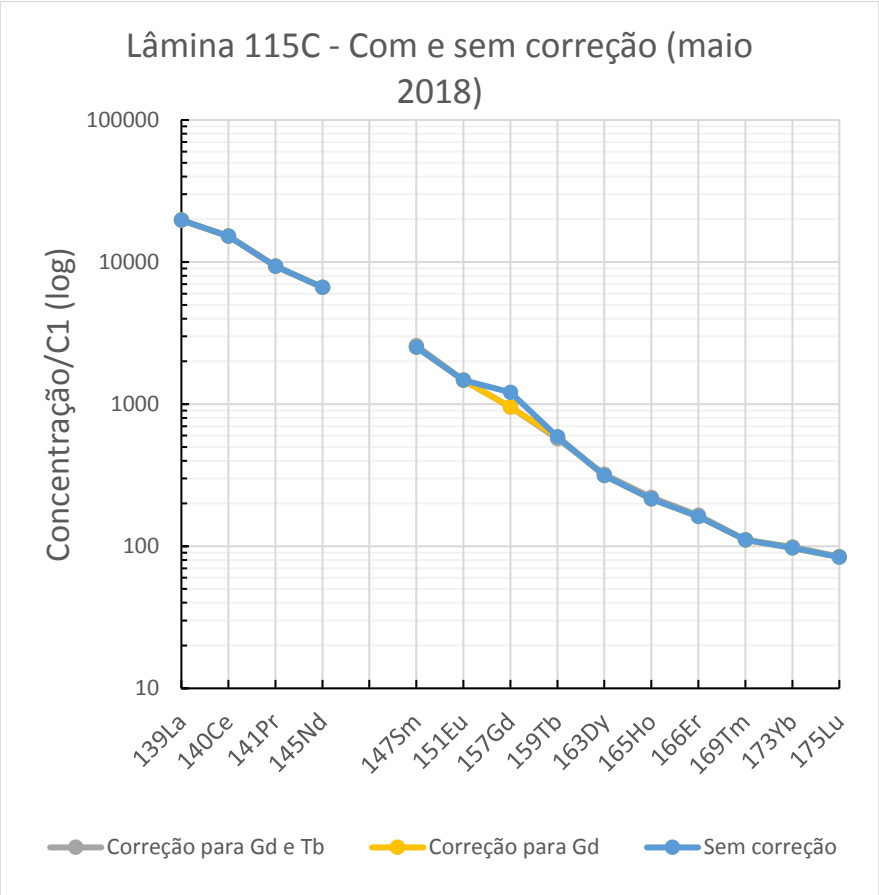

Figura 107: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB115C.

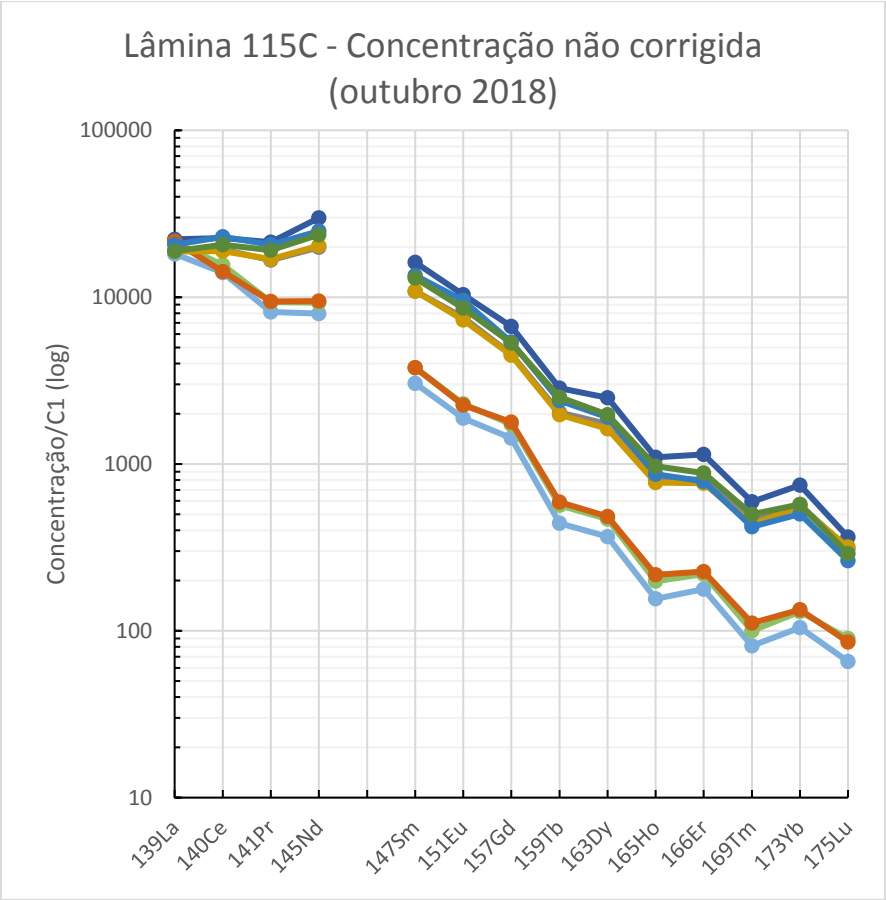

Figura 108: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB115C, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

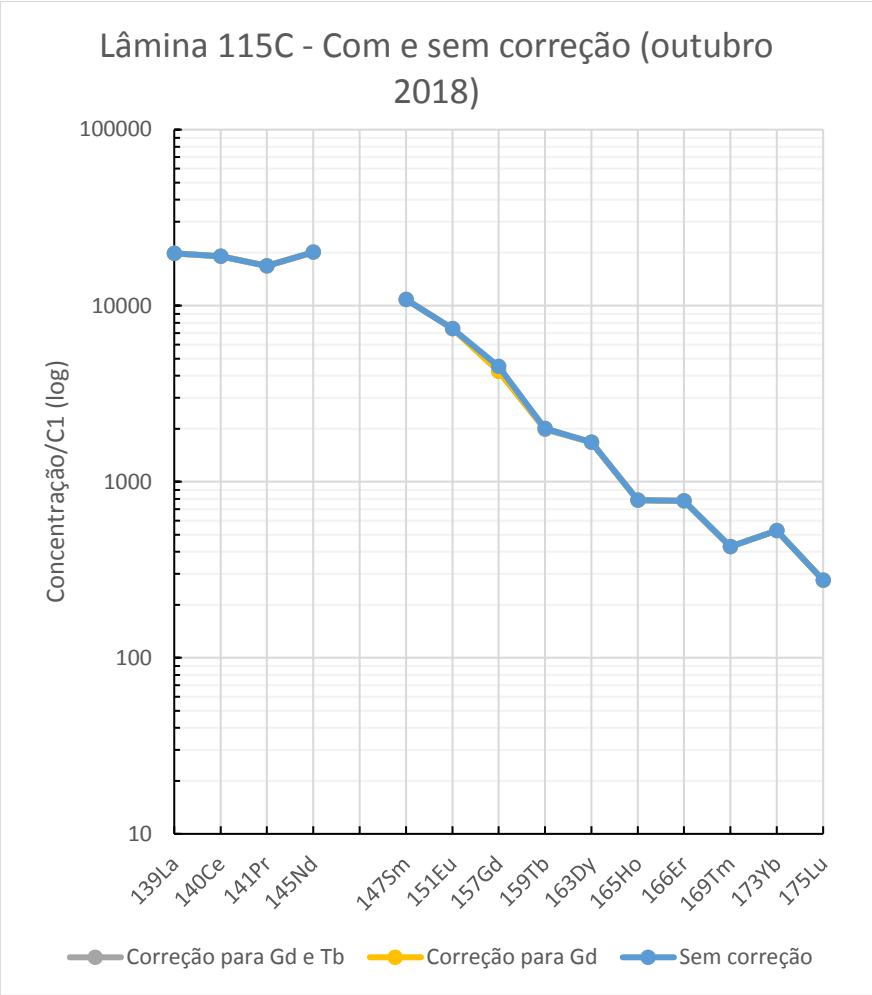

Figura 109: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB115C, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

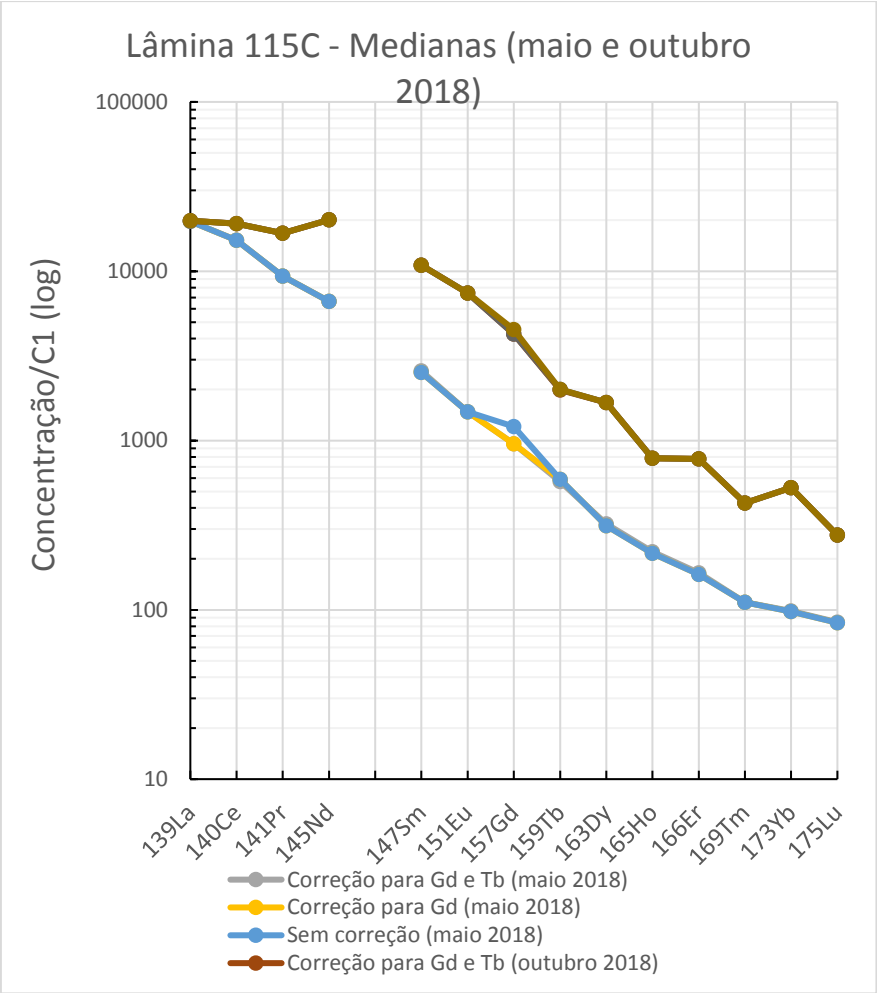

Figura 110: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB115C.

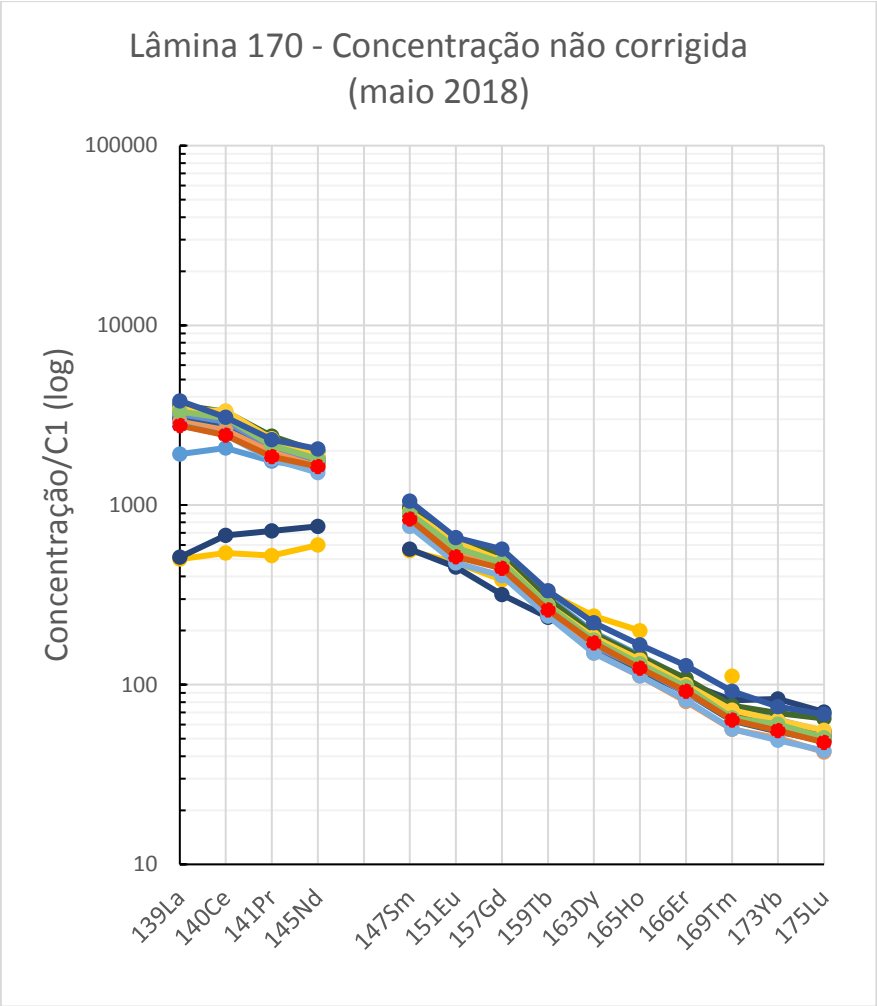

Figura 111: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB170.

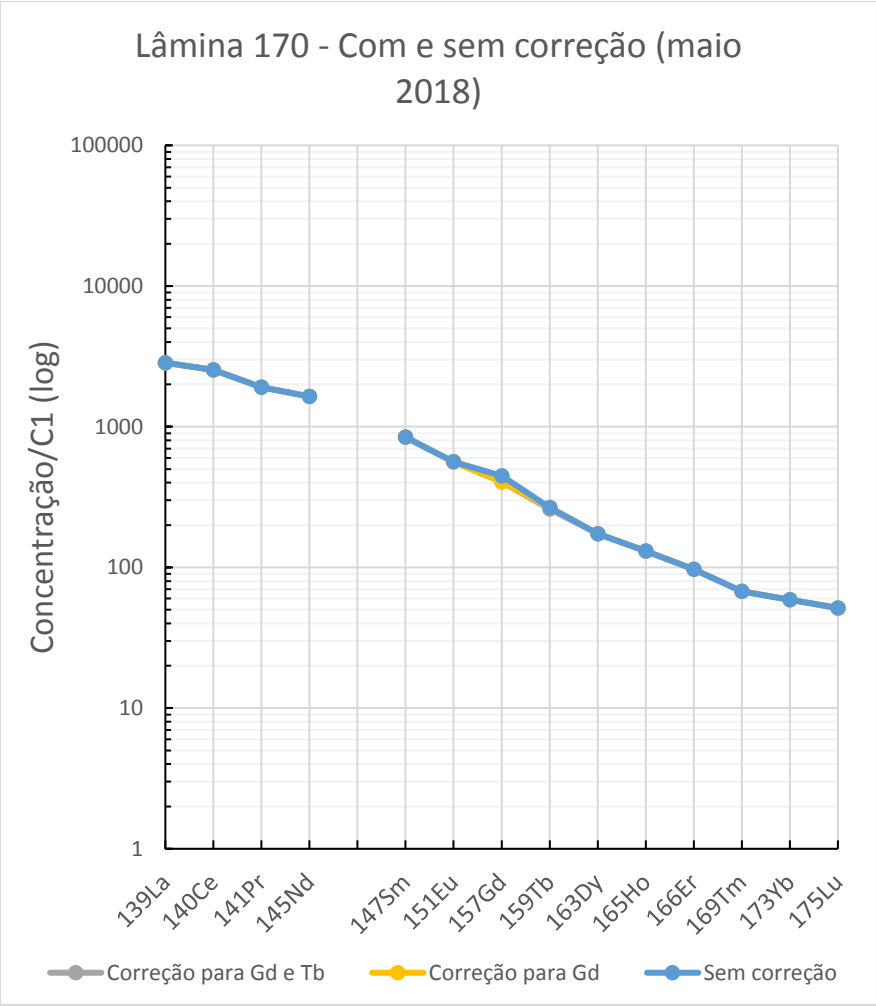

Figura 112: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em maio de 2018 na lâmina PB170.

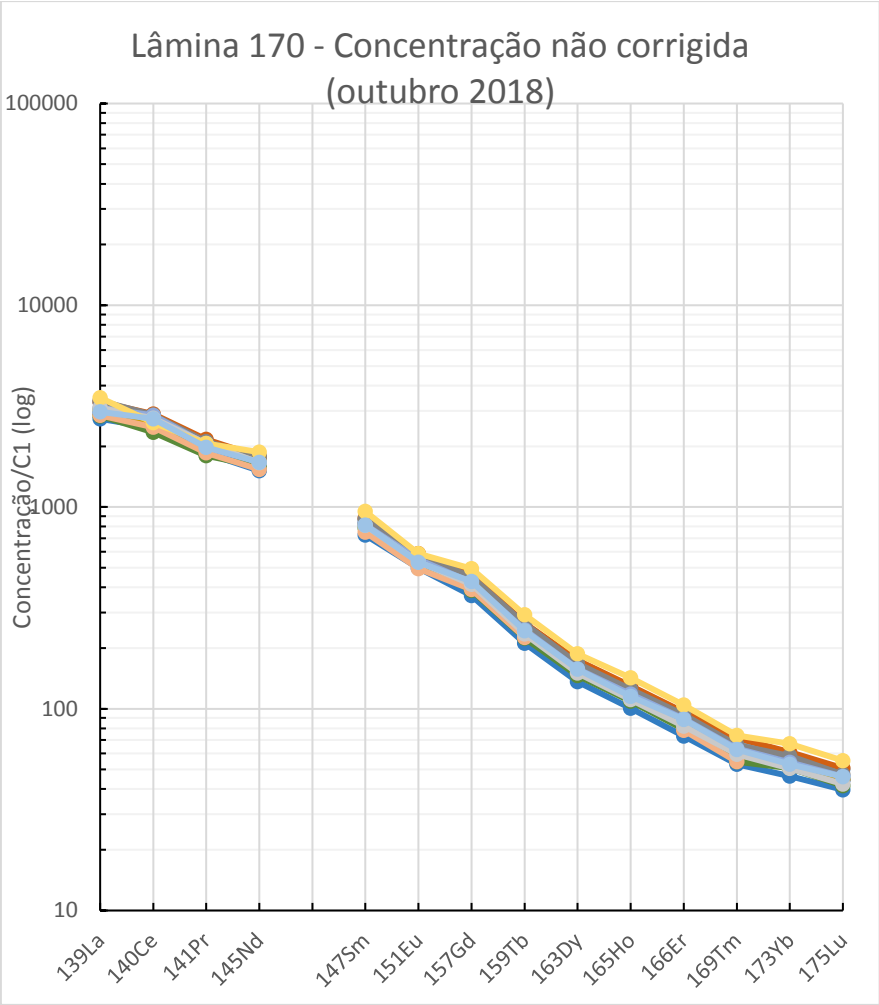

Figura 113: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB170, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

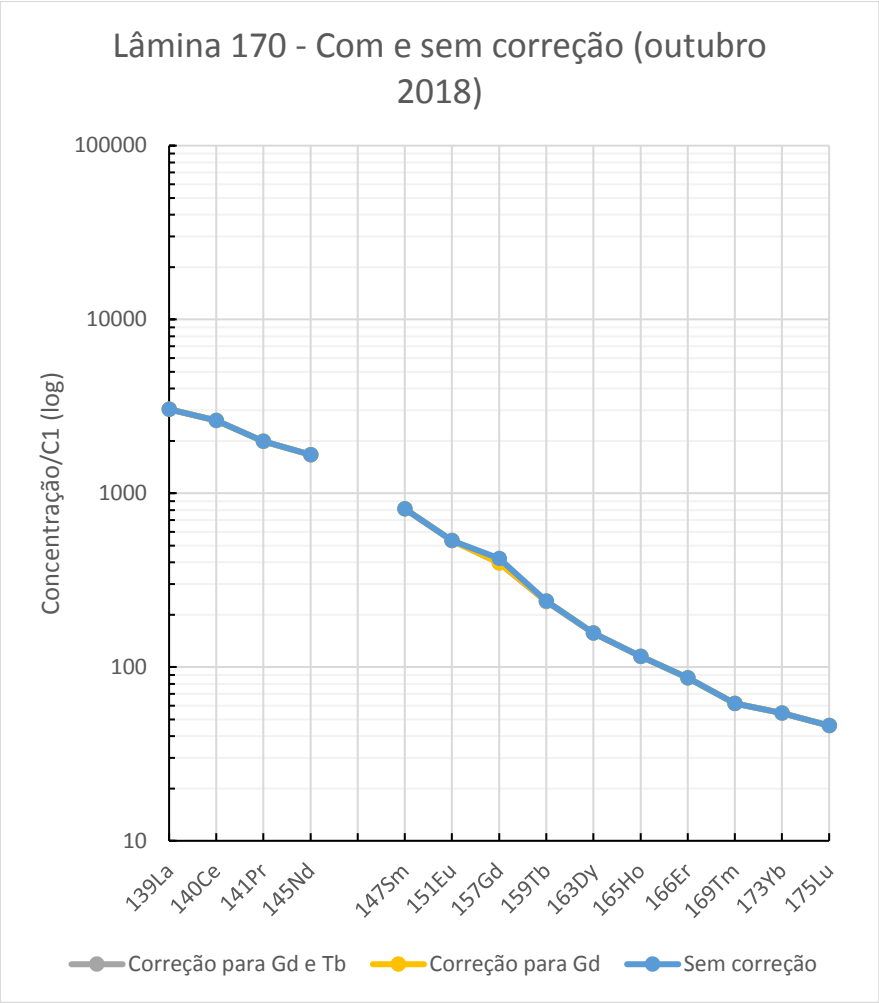

Figura 114: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB170, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

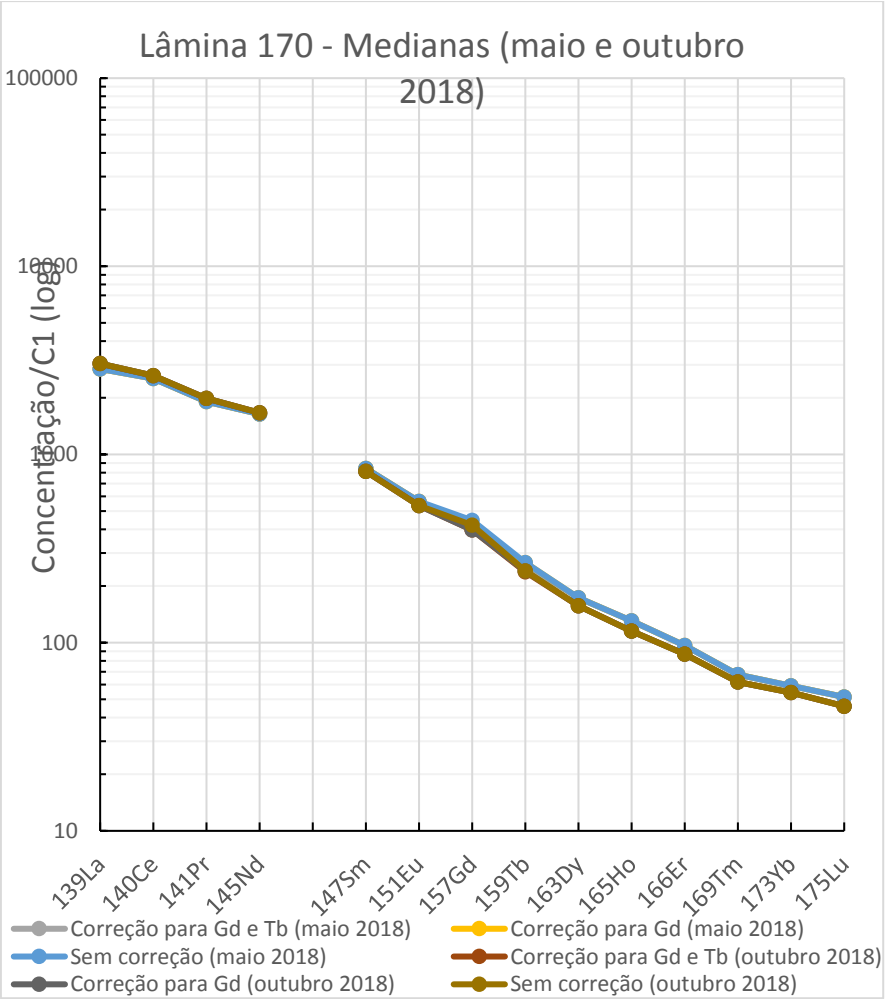

Figura 115: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB170.

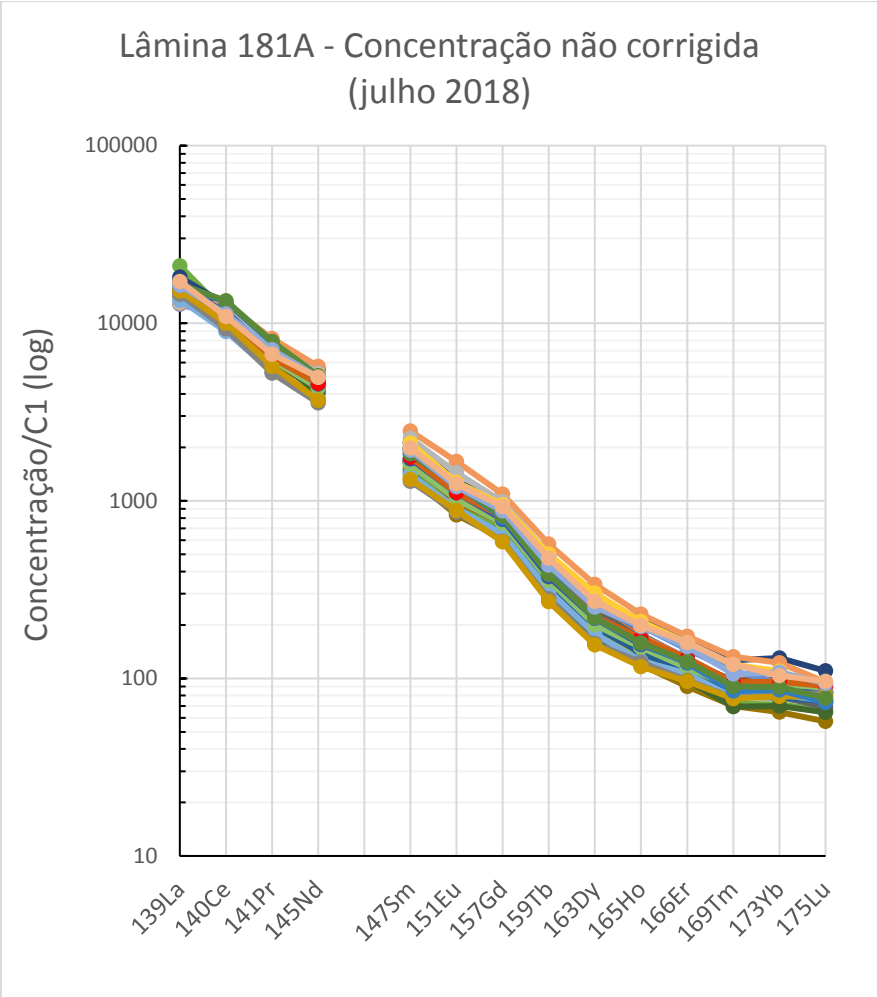

Figura 116: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB181A.

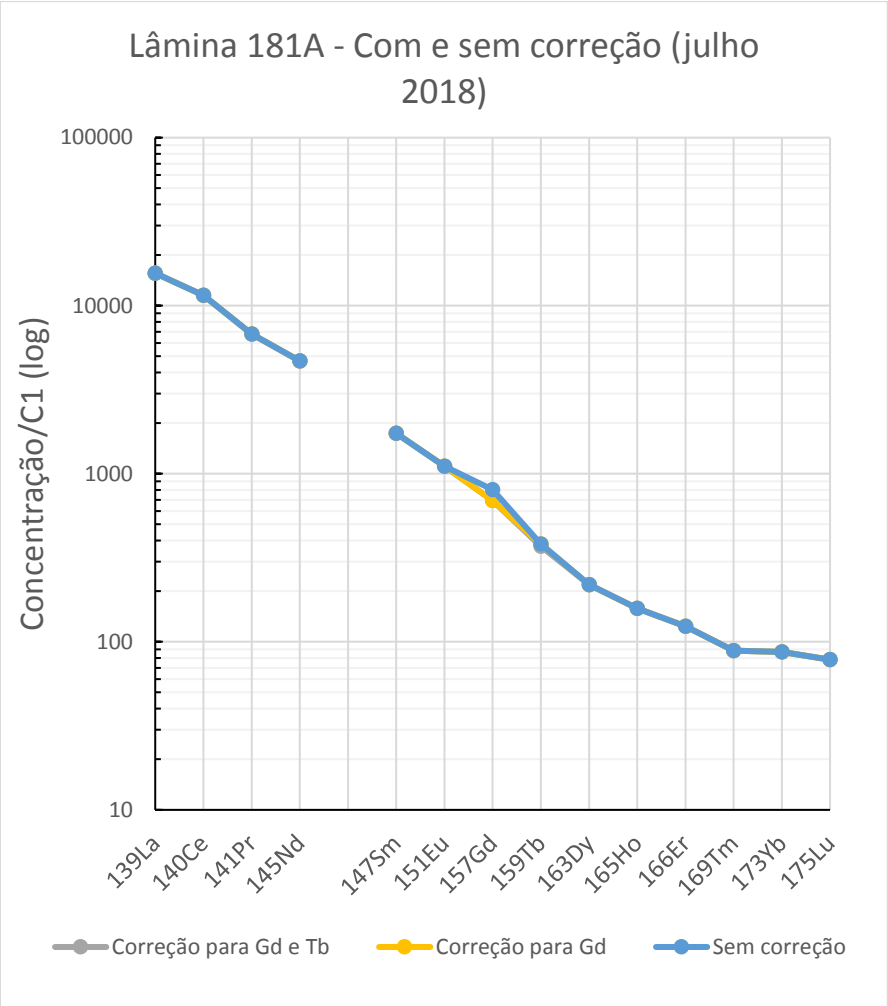

Figura 117: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

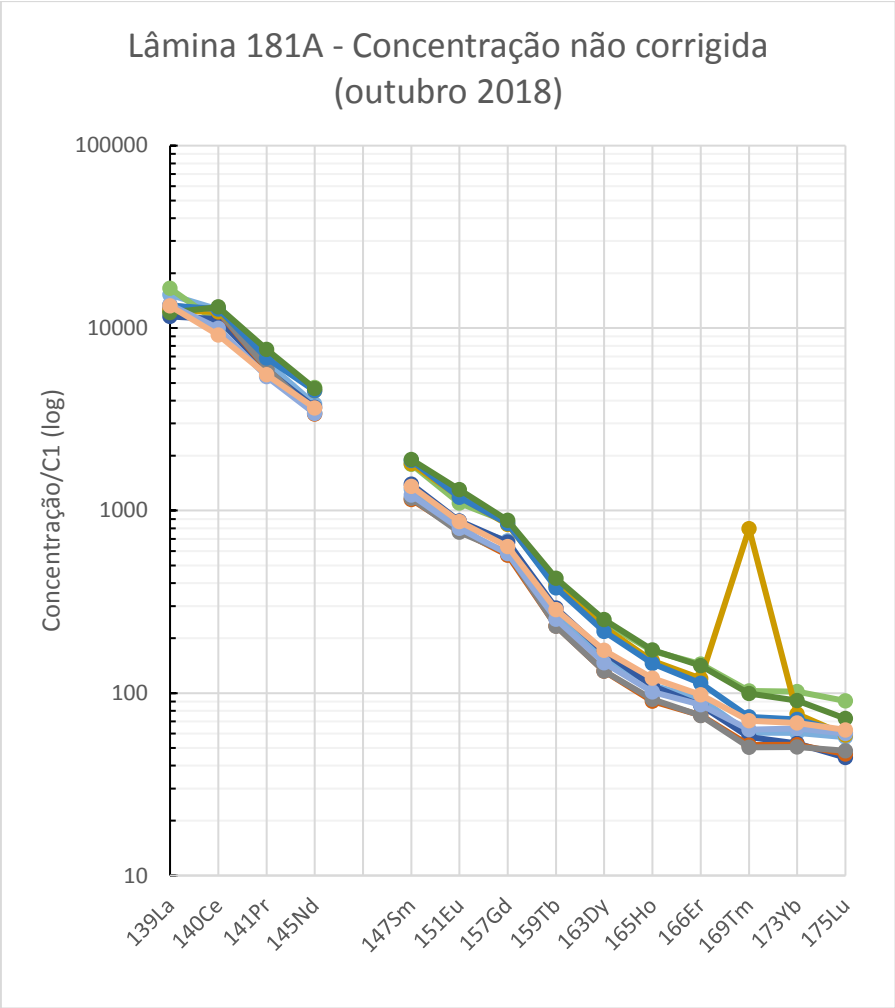

Figura 118: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

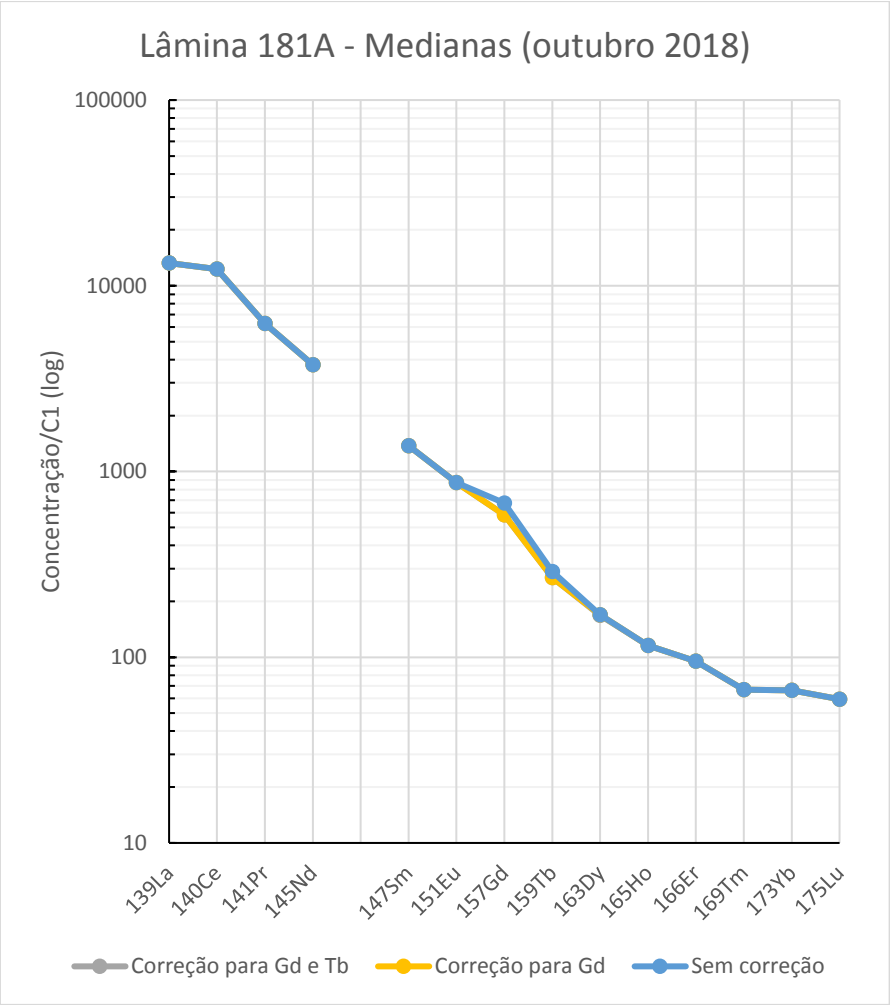

Figura 119: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

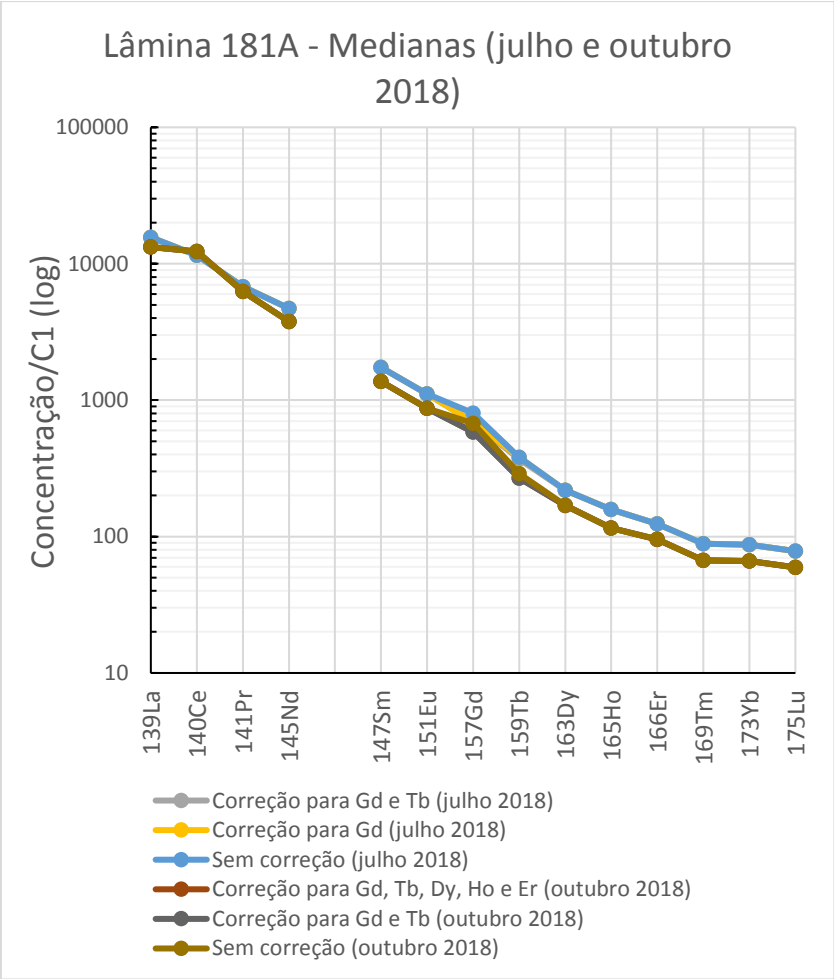

Figura 120: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB181A.

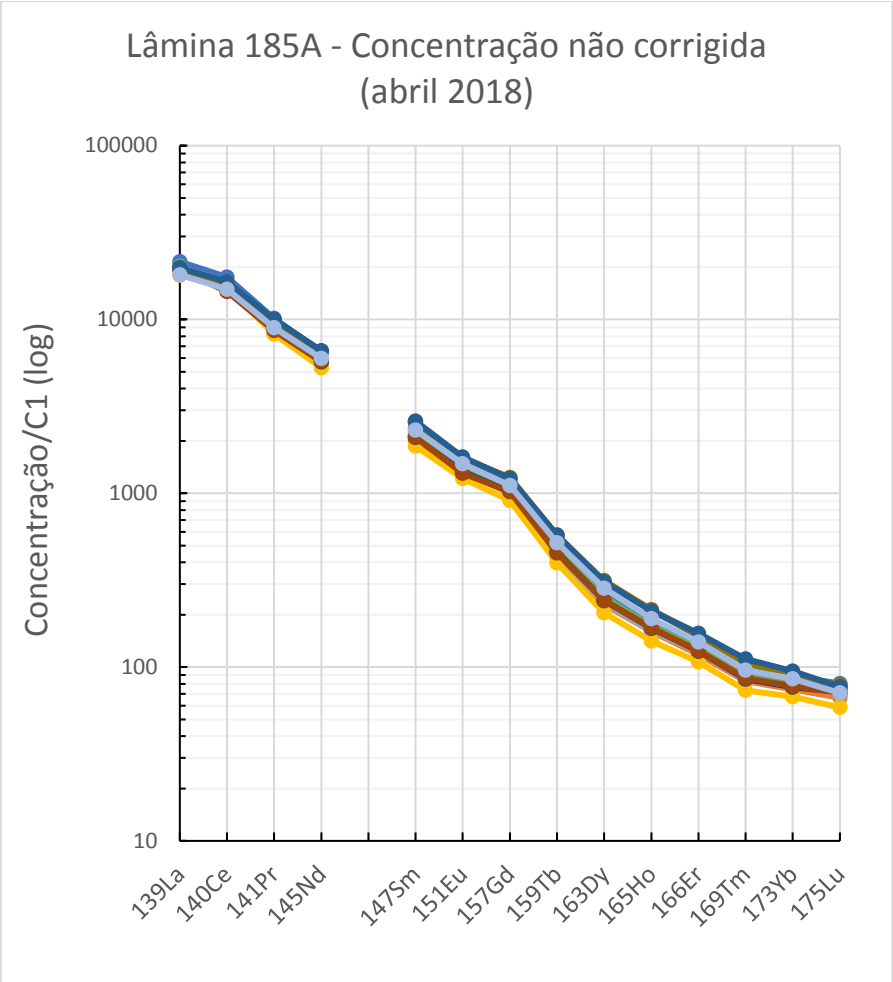

Figura 121: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em abril de 2018 na lâmina PB185A.

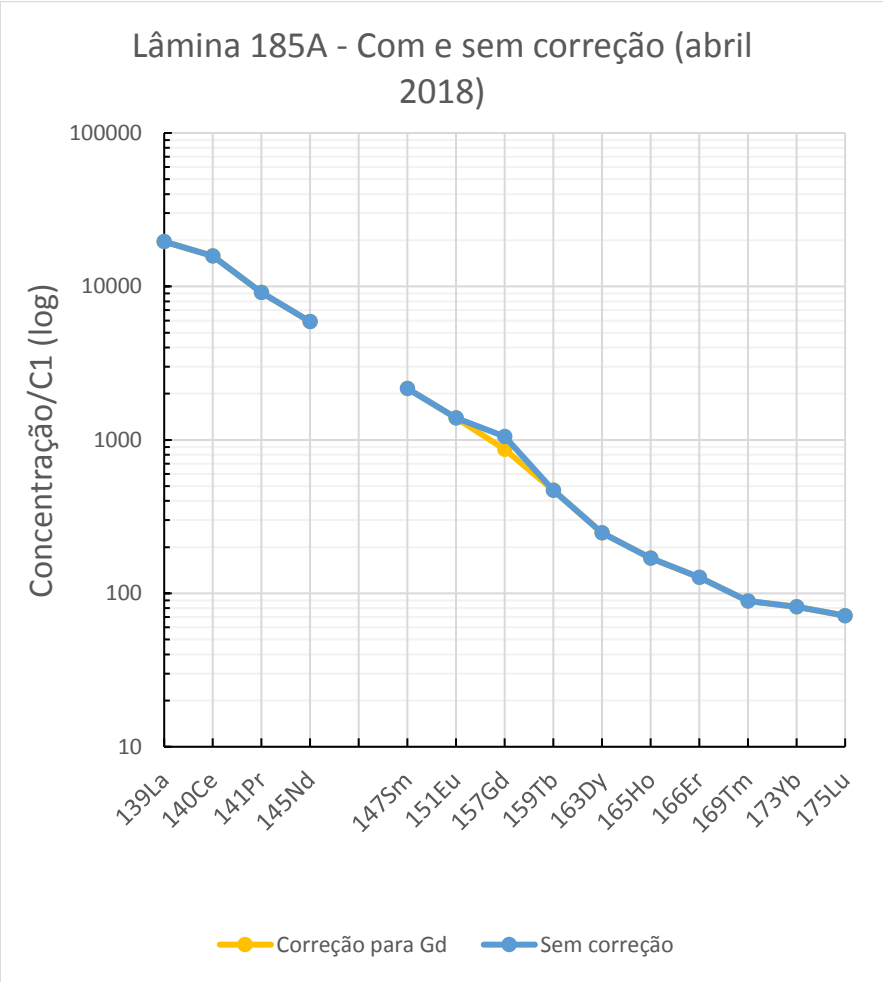

Figura 122: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em abril de 2018 na lâmina PB185A.

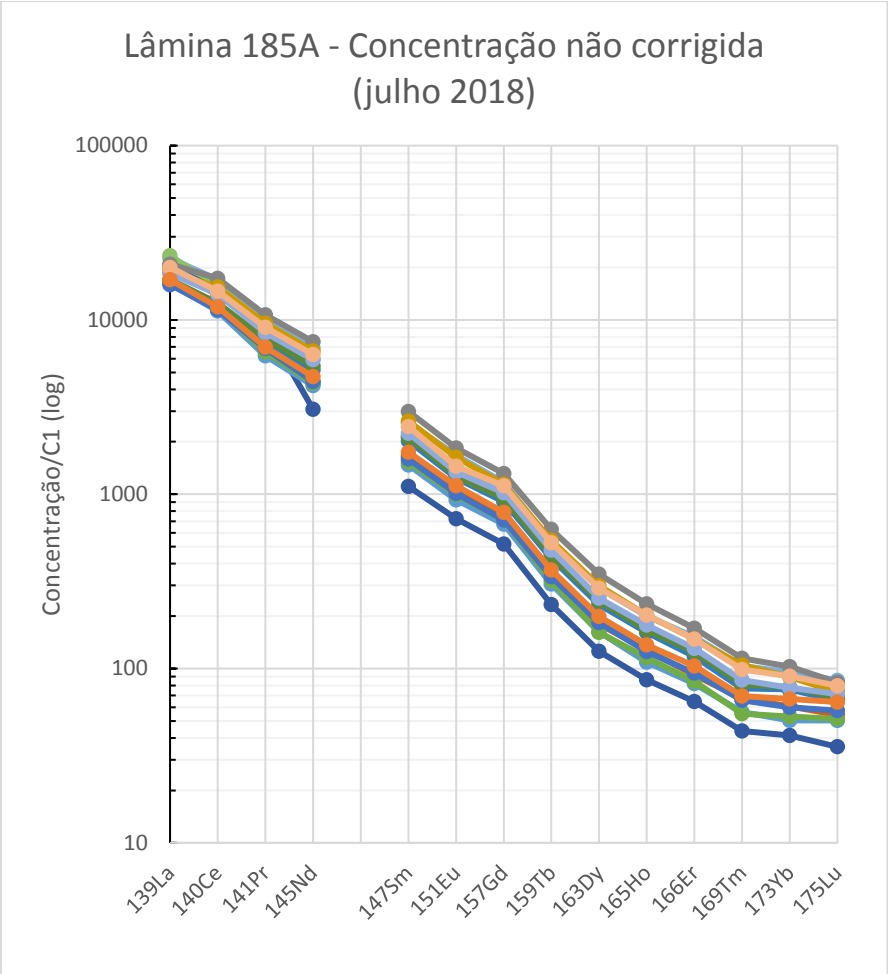

Figura 123: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB185A.

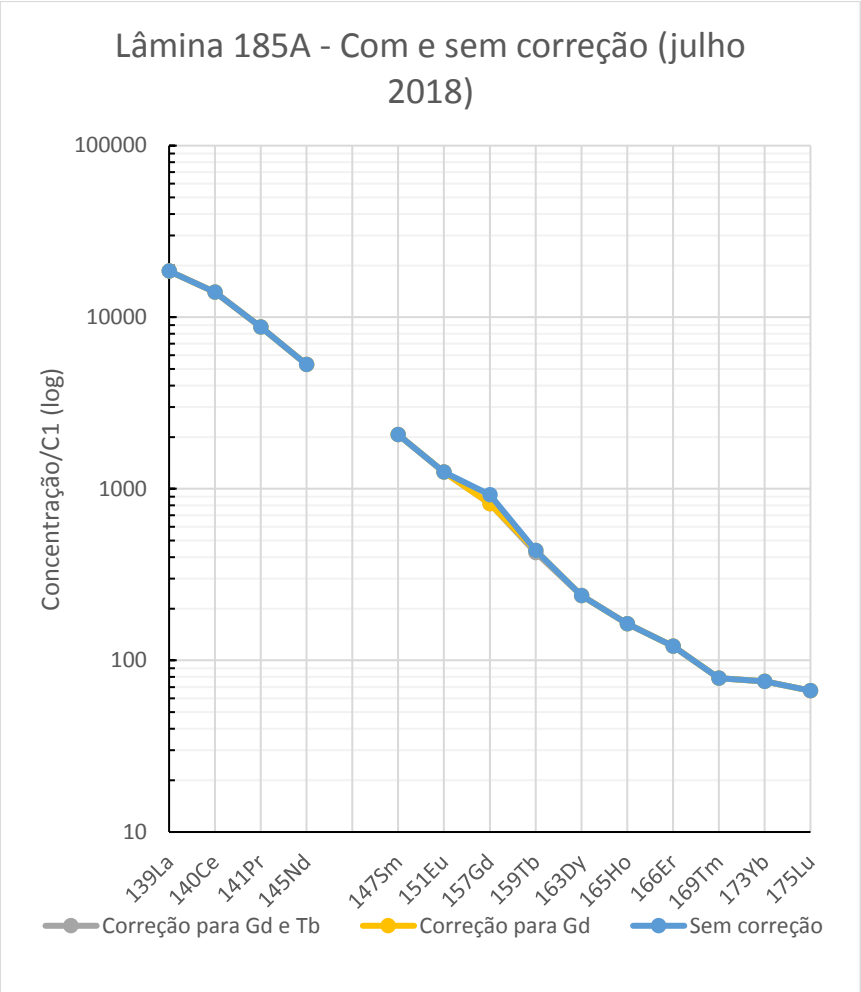

Figura 124: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em julho de 2018 na lâmina PB185A.

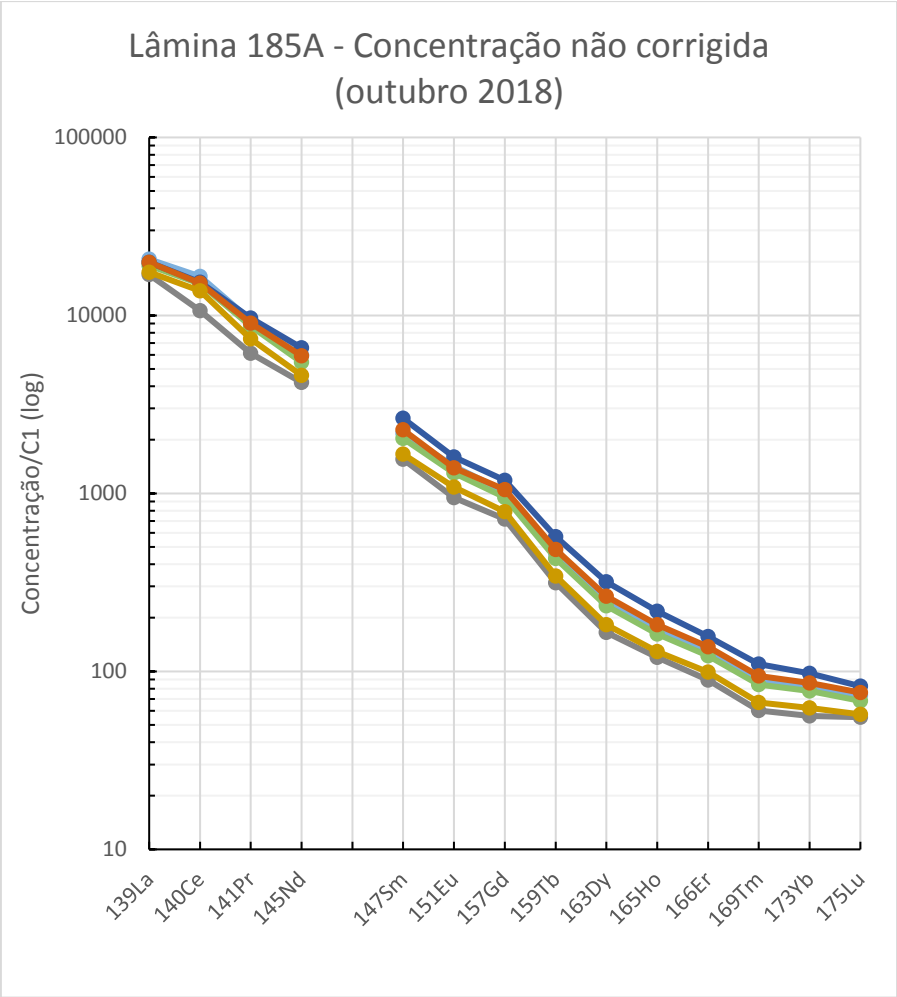

Figura 125: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida para Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

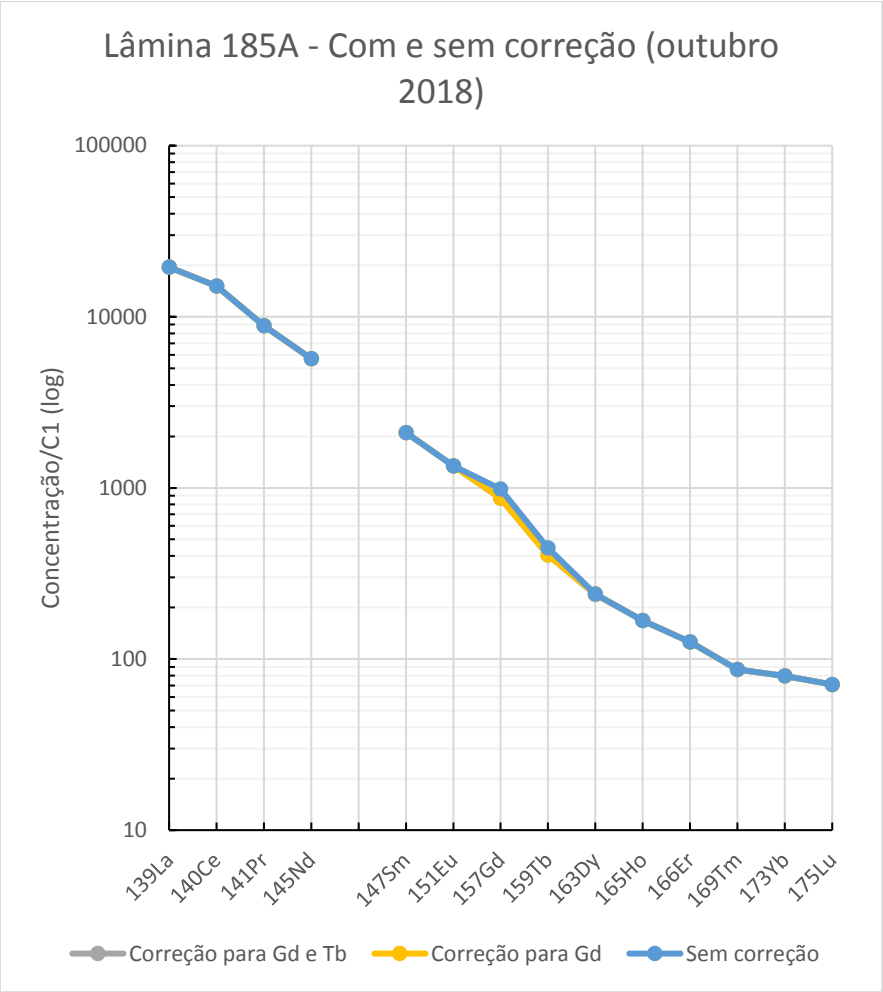

Figura 126: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

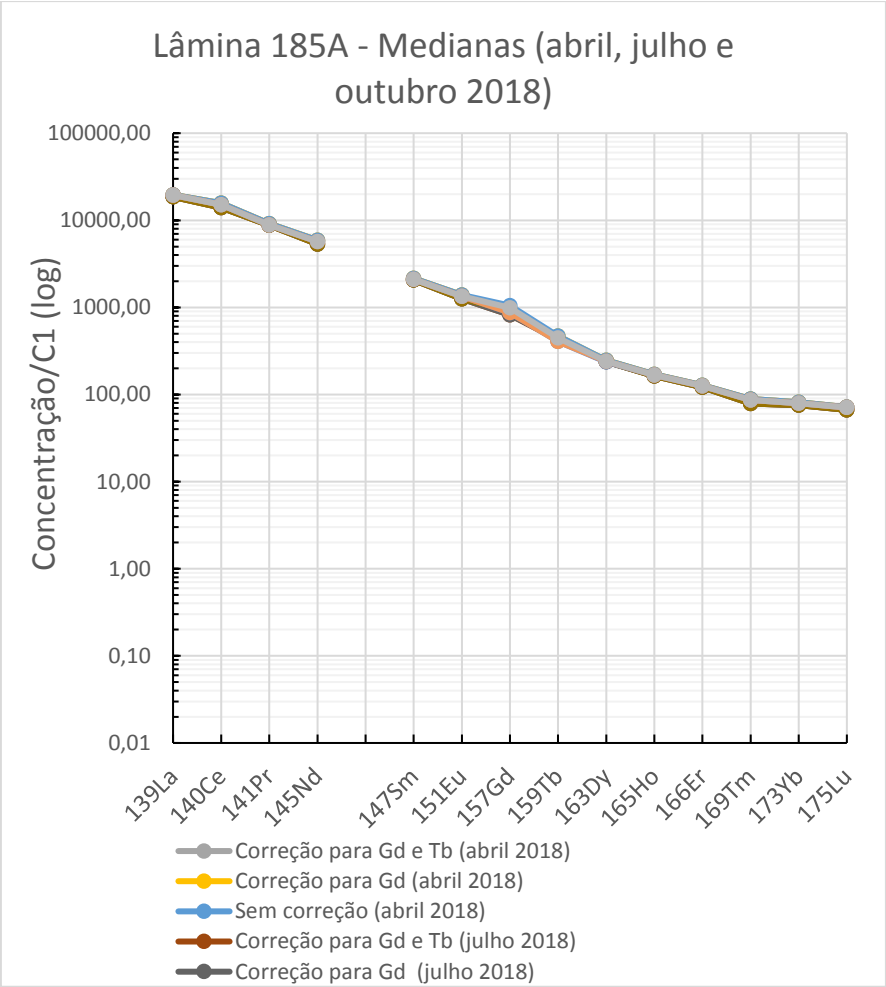

Figura 127: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd e Tb, correção para Gd somente e sem correção das amostras analisadas em abril, julho e outubro de 2018 na lâmina PB185A, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

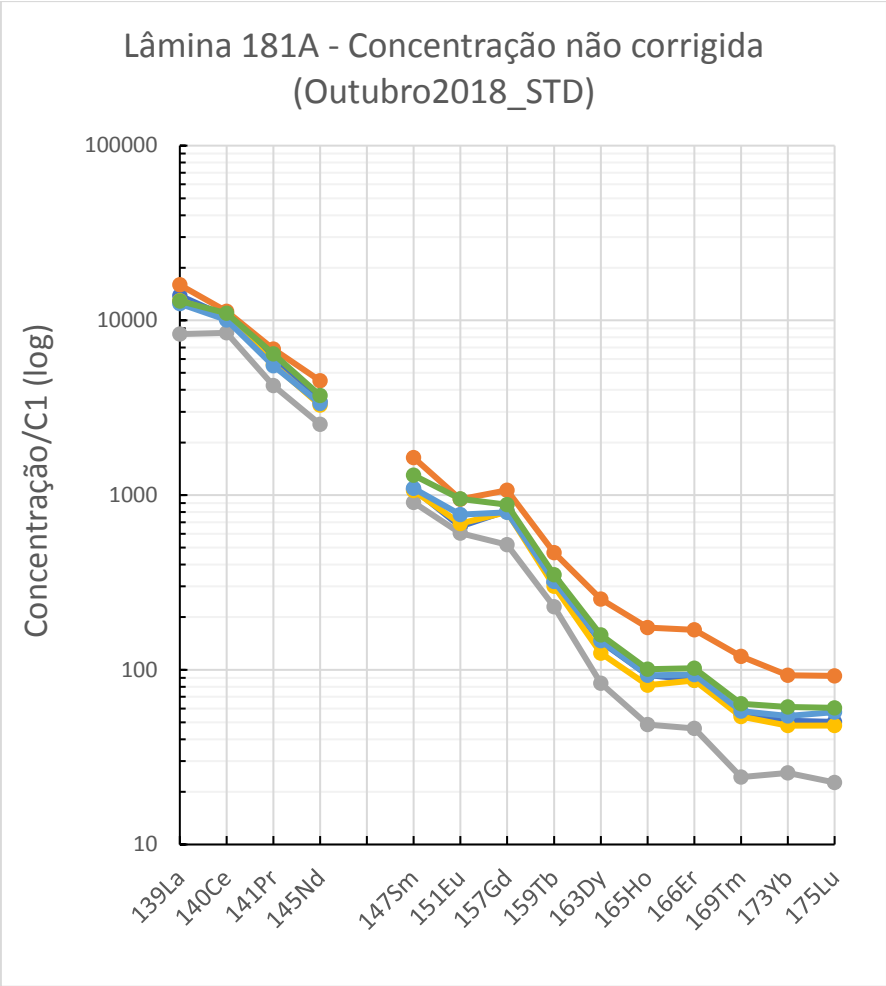

Figura 128: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida Gd e Tb das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo STD.

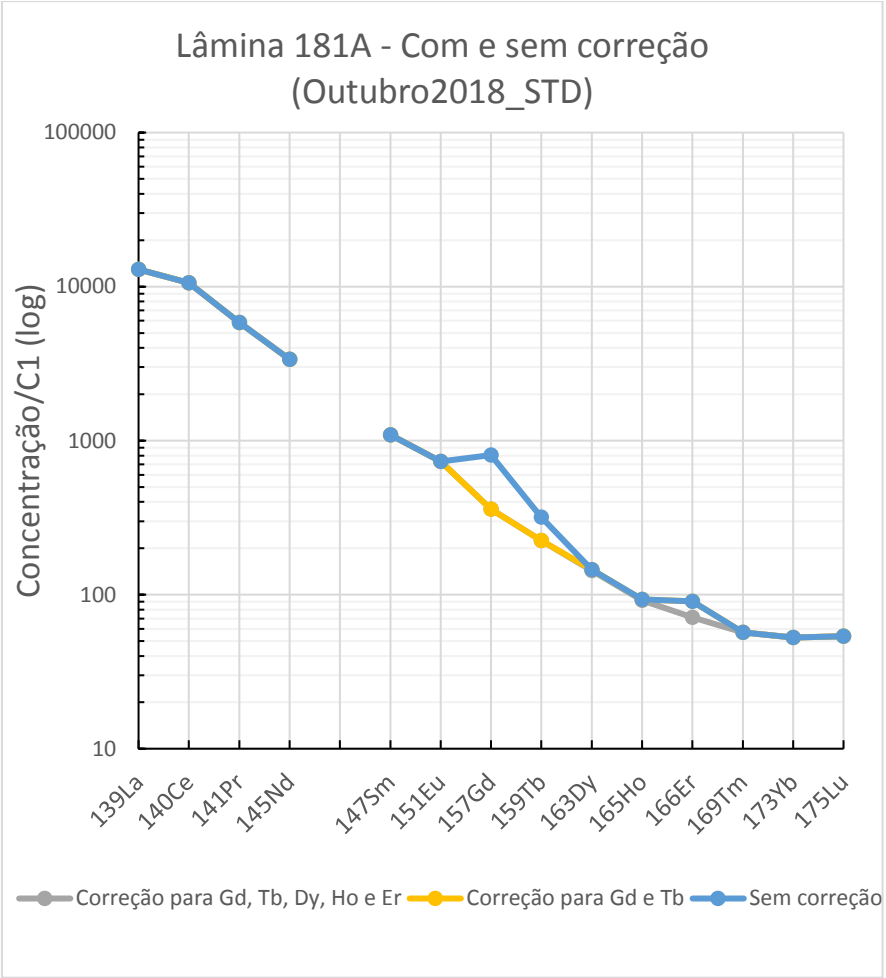

Figura 129: Concentração normalizada pelo condrito (C1) com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er, para Gd e Tb e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo STD.

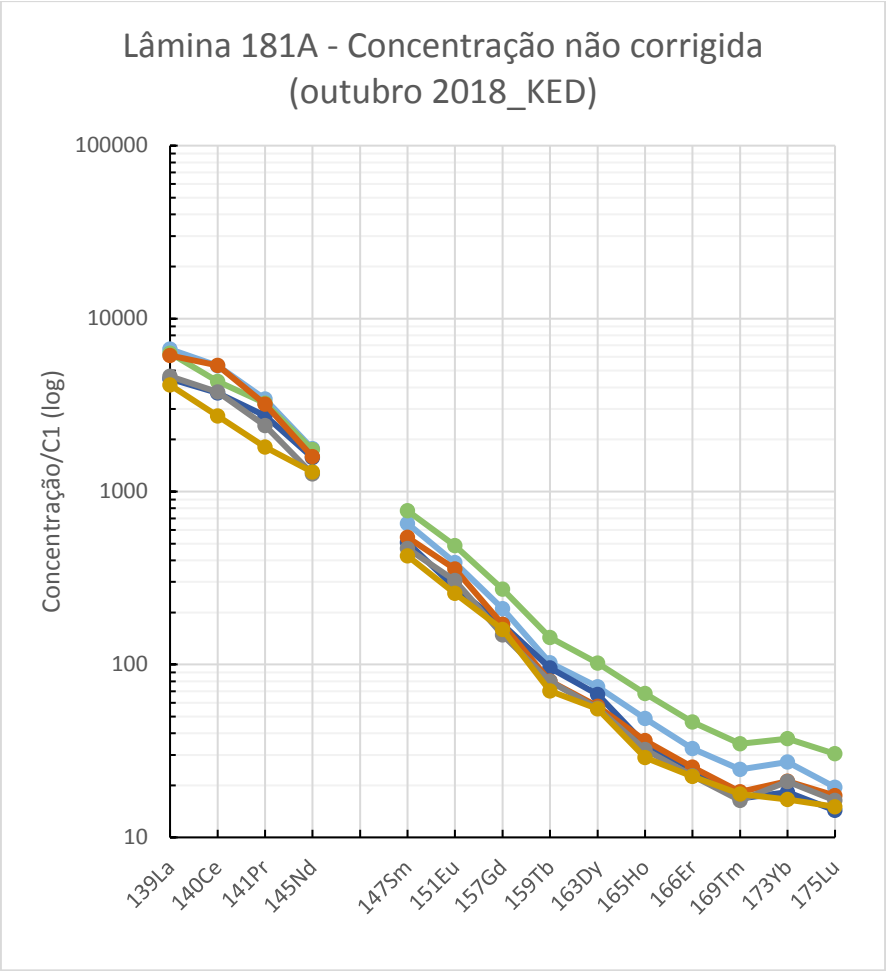

Figura 130: Concentração normalizada pelo condrito (C1) não corrigida das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

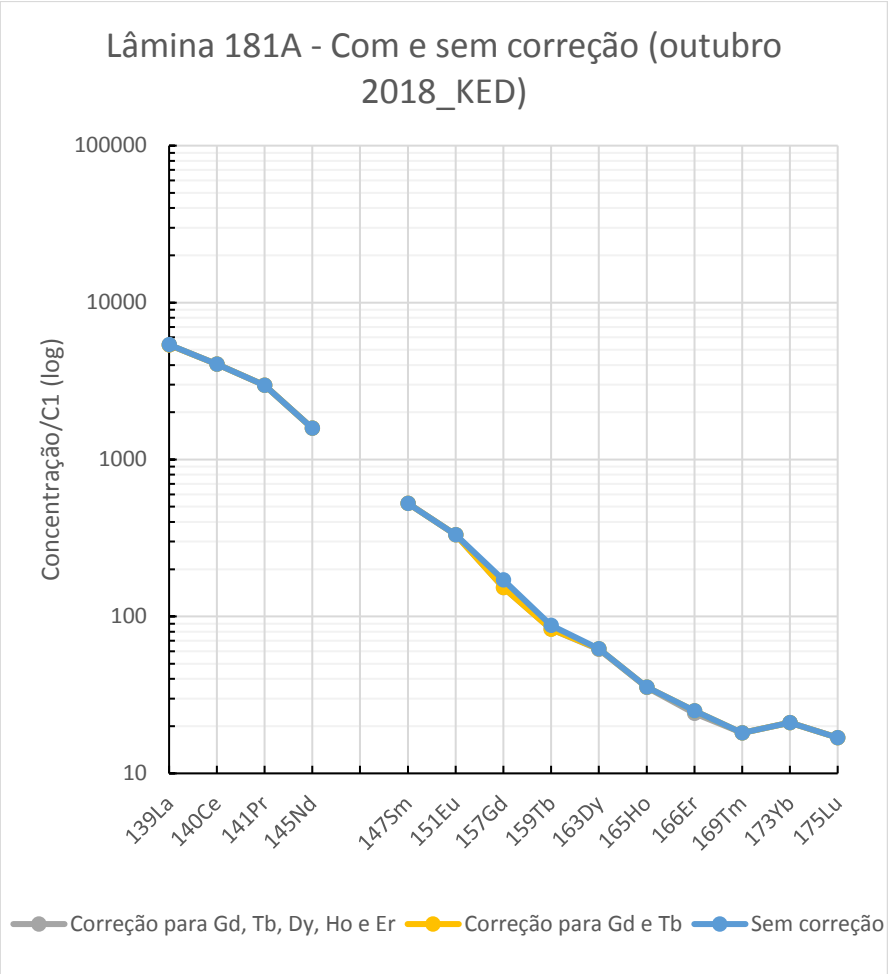

Figura 131: Gráfico em escala logarítmica da mediana das concentrações/C1 com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er, para Gd e Tb e sem correção das amostras analisadas em outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e no modo KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

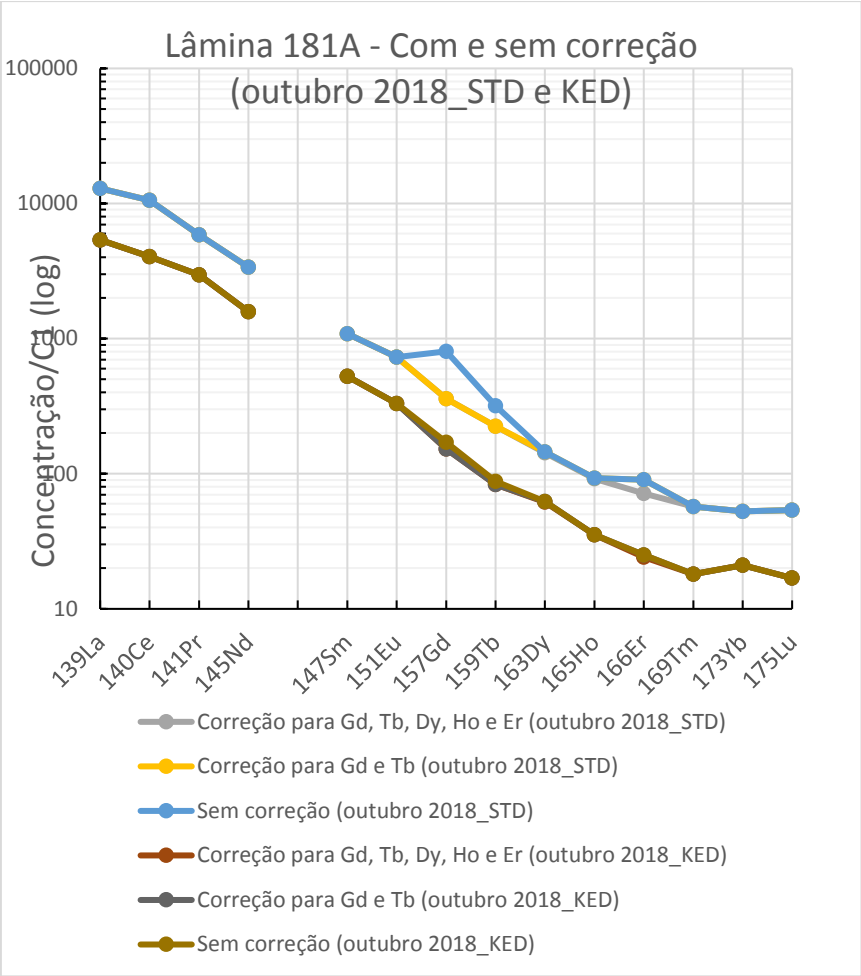

Figura 132: Gráfico em escala logarítmica da mediana das concentrações/C1 com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er, para Gd e Tb e sem correção das amostras analisadas em julho e outubro de 2018 na lâmina PB181A via solução e nos modos STD e KED, onde LD=limite de detecção e LQ=limite de quantificação.

Apêndice IV – Apatita: Concentração de ETR nas Lâminas Analisadas

Apatita (PB09)

	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a	2.374	5.831	675	2.636	397	66	240	24	97	15	34	4	22	3
AP01b	2.514	6.328	713	2.763	417	70	252	25	102	16	36	4	24	3
AP01c	2.380	6.013	690	2.625	398	66	239	24	97	15	34	4	23	3
AP01d	2.449	6.058	677	2.640	399	68	237	24	98	15	34	4	22	3
AP02a_spot	3.287	7.689	613	2.186	329	56	194	20	81	12	27	3	18	2
AP02b_spot	2.628	6.385	651	2.170	316	56	183	19	76	12	25	3	16	2
AP03a	2.786	6.714	752	2.856	428	79	255	25	103	16	35	4	24	3
AP03b	2.826	6.638	753	2.992	449	81	265	27	109	17	38	4	25	3
AP03c	2.705	6.463	729	2.900	435	78	251	25	101	16	34	4	24	3
AP04a	1.953	4.820	551	2.098	322	57	188	18	75	12	25	3	16	2
AP04b	2.030	5.076	573	2.246	338	59	203	20	79	12	27	3	17	2
AP04c	2.294	5.897	657	2.599	394	69	227	22	91	14	31	3	20	3
AP04d	1.976	5.055	555	2.125	321	56	189	19	78	12	26	3	16	2
AP05a	2.803	6.660	754	3.104	483	81	287	28	114	18	40	4	26	3
AP05b	2.751	6.745	745	3.028	460	78	274	27	111	17	38	4	25	3
AP05c	2.758	6.597	758	3.057	468	79	278	28	115	18	39	4	26	3
AP05d	2.892	7.041	802	3.325	499	85	298	30	123	19	41	5	27	4
AP06a	2.254	6.506	671	2.380	348	67	200	19	78	12	26	3	18	2
AP06b	2.292	6.525	687	2.483	361	69	209	21	83	13	27	3	18	2
AP06c	2.474	6.592	709	2.656	395	72	226	23	92	14	31	3	20	3
AP07a	2.937	7.232	813	3.224	499	84	287	29	119	18	39	5	27	3
AP07b	2.687	7.000	743	2.940	451	78	264	27	111	17	37	4	23	3
AP07c	2.848	7.015	779	3.111	481	82	279	28	114	18	39	4	25	3
LD mediana	0,03	0,05	0,01	0,13	0,05	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01
LQ mediana	0,11	0,21	0,05	0,49	0,21	0,07	0,16	0,03	0,12	0,03	0,10	0,03	0,17	0,03
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

	Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a	2.374	5.831	675	2.636	397	66	227	24	97	15	34	4	22	3
AP01b	2.514	6.328	713	2.763	417	70	238	25	102	16	36	4	24	3
AP01c	2.380	6.013	690	2.625	398	66	226	23	97	15	34	4	23	3
AP01d	2.449	6.058	677	2.640	399	68	224	24	98	15	34	4	22	3
AP02a_spot	3.287	7.689	613	2.186	329	56	177	19	81	12	27	3	18	2
AP02b_spot	2.628	6.385	651	2.170	316	56	169	18	76	12	25	3	16	2
AP03a	2.786	6.714	752	2.856	428	79	241	24	103	16	35	4	24	3
AP03b	2.826	6.638	753	2.992	449	81	251	27	109	17	38	4	25	3
AP03c	2.705	6.463	729	2.900	435	78	237	25	101	16	34	4	24	3
AP04a	1.953	4.820	551	2.098	322	57	178	18	75	12	25	3	16	2
AP04b	2.030	5.076	573	2.246	338	59	192	19	79	12	27	3	17	2
AP04c	2.294	5.897	657	2.599	394	69	215	22	91	14	31	3	20	3
AP04d	1.976	5.055	555	2.125	321	56	178	19	78	12	26	3	16	2
AP05a	2.803	6.660	754	3.104	483	81	273	28	114	18	40	4	26	3
AP05b	2.751	6.745	745	3.028	460	78	260	27	111	17	38	4	25	3
AP05c	2.758	6.597	758	3.057	468	79	264	27	115	18	39	4	26	3
AP05d	2.892	7.041	802	3.325	499	85	283	30	123	19	41	5	27	4
AP06a	2.254	6.506	671	2.380	348	67	187	19	78	12	26	3	18	2
AP06b	2.292	6.525	687	2.483	361	69	195	20	83	13	27	3	18	2
AP06c	2.474	6.592	709	2.656	395	72	212	22	92	14	31	3	20	3
AP07a	2.937	7.232	813	3.224	499	84	271	28	119	18	39	5	27	3
AP07b	2.687	7.000	743	2.940	451	78	250	26	111	17	37	4	23	3
AP07c	2.848	7.015	779	3.111	481	82	264	28	114	18	39	4	25	3
LD mediana	0,03	0,05	0,01	0,13	0,05	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,04	0,01
LQ mediana	0,11	0,21	0,05	0,49	0,21	0,07	0,16	0,03	0,12	0,03	0,10	0,03	0,17	0,03
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95) LD = limite e detecção LQ = limite de quantificação [1] - isótopos corrigidos para formação de BaO

Figura 133: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB09 analisada em julho/2018.

Apatita (PB59)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a	2.252	6.725	698	2.452	379	60	249	23	92	14	31	3	20	3	2.252	6.725	698	2.452	379	60	221	22	92	14	31	3	20	3
Ap01b	2.350	5.660	656	2.720	434	66	282	27	108	17	37	4	24	3	2.350	5.660	656	2.720	434	66	257	27	108	17	37	4	24	3
AP01c	2.579	5.889	691	2.951	458	68	306	28	117	18	39	4	27	3	2.579	5.889	691	2.951	458	68	279	28	117	18	39	4	27	3
AP02a	2.213	6.238	684	2.702	412	67	268	25	101	16	34	4	22	3	2.213	6.238	684	2.702	412	67	242	25	101	16	34	4	22	3
AP02b	2.564	7.150	796	3.139	478	75	312	31	123	19	41	5	26	3	2.564	7.150	796	3.139	478	75	282	30	123	19	41	5	26	3
AP02c	2.302	6.011	690	2.775	428	67	269	26	104	16	35	4	22	3	2.302	6.011	690	2.775	428	67	243	25	104	16	35	4	22	3
AP02d	2.564	6.727	784	3.098	496	74	312	31	126	19	43	5	27	4	2.564	6.727	784	3.098	496	74	283	30	126	19	43	5	27	4
AP03a	2.372	6.533	661	1.724	274	39	176	17	70	11	24	3	16	2	2.372	6.533	661	1.724	274	39	149	17	70	11	24	3	16	2
AP03b	2.406	6.139	609	1.591	244	35	161	16	63	10	22	2	14	2	2.406	6.139	609	1.591	244	35	134	15	63	10	22	2	14	2
AP03c	2.567	6.625	675	1.655	253	37	167	16	66	10	23	3	14	2	2.567	6.625	675	1.655	253	37	139	15	66	10	23	3	14	2
AP03d	3.434	5.805	480	1.407	158	62	109	11	52	9	23	5	39	6	3.434	5.805	480	1.407	158	62	80	10	52	9	23	5	39	6
AP04a	2.254	6.158	685	2.720	419	61	267	25	103	17	35	4	22	3	2.254	6.158	685	2.720	419	61	241	25	103	17	35	4	22	3
AP04b	2.111	5.646	628	2.576	393	57	248	24	98	15	33	4	21	3	2.111	5.646	628	2.576	393	57	224	24	98	15	33	4	21	3
AP04c	2.201	5.824	665	2.680	409	60	261	25	104	16	34	4	21	3	2.201	5.824	665	2.680	409	60	236	25	104	16	34	4	21	3
AP04d	2.455	6.267	704	2.987	473	69	308	30	121	19	41	4	27	3	2.455	6.267	704	2.987	473	69	281	29	121	19	41	4	27	3
AP06a	2.351	6.684	735	2.881	435	67	277	26	105	17	37	4	24	3	2.351	6.684	735	2.881	435	67	249	26	105	17	37	4	24	3
AP06b	2.307	6.326	715	2.806	422	65	274	26	107	17	35	4	22	3	2.307	6.326	715	2.806	422	65	247	26	107	17	35	4	22	3
AP06c	2.126	6.037	681	2.618	387	60	248	24	96	15	33	4	20	2	2.126	6.037	681	2.618	387	60	222	23	96	15	33	4	20	2
AP06d	2.190	6.261	677	2.662	396	62	260	24	103	16	34	4	22	3	2.190	6.261	677	2.662	396	62	234	24	103	16	34	4	22	3
AP07a	1.990	5.405	601	2.300	332	52	217	20	80	13	27	3	16	2	1.990	5.405	601	2.300	332	52	194	20	80	13	27	3	16	2
AP07b	1.859	4.886	553	2.138	321	51	204	19	77	12	26	3	16	2	1.859	4.886	553	2.138	321	51	183	19	77	12	26	3	16	2
APINCa	2.998	6.042	707	3.131	477	87	322	30	125	21	43	5	29	4	2.998	6.042	707	3.131	477	87	294	30	125	21	43	5	29	4
APINCb	2.702	6.558	740	3.047	475	74	296	29	116	18	37	4	24	3	2.702	6.558	740	3.047	475	74	268	28	116	18	37	4	24	3
AP10a	2.258	5.758	648	2.606	398	56	266	26	110	17	39	4	24	3	2.258	5.758	648	2.606	398	56	241	26	110	17	39	4	24	3
AP10b	2.430	6.039	694	2.844	436	61	281	28	118	19	41	5	27	4	2.430	6.039	694	2.844	436	61	255	27	118	19	41	5	27	4
APa	2.091	5.147	602	2.475	389	61	252	25	100	16	34	4	21	3	2.091	5.147	602	2.475	389	61	229	25	100	16	34	4	21	3
APb	2.071	5.248	610	2.482	399	59	253	25	101	16	35	4	22	3	2.071	5.248	610	2.482	399	59	230	25	101	16	35	4	22	3
APc	2.022	5.056	600	2.438	388	58	247	24	98	16	33	4	20	3	2.022	5.056	600	2.438	388	58	225	24	98	16	33	4	20	3
APd	2.022	5.163	585	2.355	379	56	239	24	94	15	32	4	21	3	2.022	5.163	585	2.355	379	56	217	23	94	15	32	4	21	3
AP12a	2.146	5.608	588	1.403	222	34	140	14	54	9	19	2	12	1	2.146	5.608	588	1.403	222	34	116	13	54	9	19	2	12	1
AP12b	2.214	5.285	549	1.899	296	42	188	17	69	11	23	3	15	2	2.214	5.285	549	1.899	296	42	165	17	69	11	23	3	15	2
AP12c	1.942	4.994	554	2.135	330	49	204	20	81	13	27	3	17	2	1.942	4.994	554	2.135	330	49	182	20	81	13	27	3	17	2
AP12_A	2.063	5.266	595	2.408	379	57	242	24	97	15	32	4	20	3	2.063	5.266	595	2.408	379	57	219	24	97	15	32	4	20	3
AP12_B	1.983	4.936	566	2.332	365	55	227	23	90	15	30	3	18	2	1.983	4.936	566	2.332	365	55	205	22	90	15	30	3	18	2
AP12_C	2.492	6.142	700	2.925	470	67	297	30	120	19	41	4	26	3	2.492	6.142	700	2.925	470	67	270	29	120	19	41	4	26	3
AP12_D	1.908	4.674	534	2.182	348	52	221	22	87	14	30	3	17	2	1.908	4.674	534	2.182	348	52	201	21	87	14	30	3	17	2
AP16	1.867	4.779	538	2.104	325	51	209	20	81	13	27	3	17	2	1.867	4.779	538	2.104	325	51	189	20	81	13	27	3	17	2
AP18a	1.780	4.493	528	2.131	344	50	221	22	90	14	30	3	20	2	1.780	4.493	528	2.131	344	50	202	21	90	14	30	3	20	2
AP18b	2.144	5.218	617	2.499	412	58	258	27	109	17	36	4	22	3	2.144	5.218	617	2.499	412	58	235	26	109	17	36	4	22	3
AP19a	1.867	4.737	536	2.179	349	53	220	22	91	14	30	3	18	2	1.867	4.737	536	2.179	349	53	200	22	91	14	30	3	18	2
AP19b	1.920	4.812	552	2.255	362	53	223	23	91	14	31	3	19	3	1.920	4.812	552	2.255	362	53	202	22	91	14	31	3	19	3
AP19c	2.043	5.000	582	2.414	385	58	247	24	98	16	33	4	20	3	2.043	5.000	582	2.414	385	58	225	24	98	16	33	4	20	3
AP23a	2.200	5.931	679	2.644	411	57	263	28	113	17	38	4	25	3	2.200	5.931	679	2.644	411	57	238	27	113	17	38	4	25	3
AP23b	2.118	5.673	618	2.457	397	55	256	26	107	18	38	4	24	3	2.118	5.673	618	2.457	397	55	232	26	107	18	38	4	24	3
AP23c	2.406	6.010	707	2.879	477	65	308	31	124	20	44	5	30	4	2.406	6.010	707	2.879	477	65	282	30	124	20	44	5	30	4
AP23d	2.564	6.545	728	2.659	414	60	273	27	107	17	37	4	25	3	2.564	6.545	728	2.659	414	60	245	26	107	17	37	4	25	3
LD mediana	0,11	0,16	0,05	0,33	0,11	0,03	0,10	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01	0,11	0,16	0,05	0,33	0,11	0,03	0,10	0,02	0,05	0,01	0,03	0,01	0,07	0,01
LQ mediana	0,43	0,62	0,19	1,25	0,43	0,10	0,39	0,06	0,21	0,05	0,12	0,04	0,25	0,04	0,43	0,62	0,19	1,25	0,43	0,10	0,39	0,06	0,21	0,05	0,12	0,04	0,25	0,04
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 134: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB59 analisada em maio/2018.

Apatita (PB59)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
TesteAP01	2.420	7.871	474	2.097	324	111	203	28	93	13	50	4	56	14	2.420	7.871	474	2.097	324	111	175	27	93	13	50	4	56	14
TesteAP02	2.543	6.369	750	3.028	479	74	299	30	120	19	42	5	26	3	2.543	6.369	750	3.028	479	74	276	29	120	19	42	5	26	3
Ap02	2.101	5.289	613	2.196	349	55	222	21	87	14	30	3	18	2	2.101	5.289	613	2.196	349	55	203	21	87	14	30	3	18	2
Ap03	1.752	4.902	531	1.567	241	35	155	15	60	10	21	2	13	2	1.752	4.902	531	1.567	241	35	137	14	60	10	21	2	13	2
Ap04a	1.666	4.769	558	1.036	156	24	97	9	36	6	13	1	8	1	1.666	4.769	558	1.036	156	24	80	9	36	6	13	1389	8	1
Ap04b	2.148	4.816	621	1.514	246	35	154	15	62	10	22	2	14	2	2.148	4.816	621	1.514	246	35	137	15	62	10	22	2	14	2
AP06a	2.056	6.841	697	2.405	352	60	220	21	83	13	28	3	17	2	2.056	6.841	697	2.405	352	60	196	20	83	13	28	3	17	2
AP06b	1.606	5.121	556	1.794	265	46	173	15	62	10	21	2	13	2	1.606	5.121	556	1.794	265	46	154	15	62	10	21	2	13	2
AP07	1.943	4.933	561	2.171	329	51	203	20	78	12	26	3	16	2	1.943	4.933	561	2.171	329	51	185	19	78	12	26	3	16	2
AP10c	2.389	5.907	695	2.741	424	62	268	27	107	17	39	4	25	3	2.389	5.907	695	2.741	424	62	246	26	107	17	39	4	25	3
AP19a	1.624	4.662	516	1.852	282	45	177	17	66	10	23	2	14	2	1.624	4.662	516	1.852	282	45	160	16	66	10	23	2	14	2
AP19b	1.829	4.927	558	2.150	327	52	205	20	79	12	27	3	17	2	1.829	4.927	558	2.150	327	52	187	19	79	12	27	3	17	2
Ap12	2.093	5.505	627	2.410	378	59	231	22	89	14	31	3	19	2	2.093	5.505	627	2.410	378	59	211	22	89	14	31	3	19	2
AP12	2.050	5.569	678	2.659	421	65	258	26	103	16	35	4	22	3	2.050	5.569	678	2.659	421	65	238	25	103	16	35	4	22	3
AP16	1.966	4.861	587	2.227	346	54	222	22	84	13	29	3	18	2	1.966	4.861	587	2.227	346	54	205	21	84	13	29	3	18	2
AP18	1.921	5.050	593	2.222	351	54	226	22	88	14	31	3	19	2	1.921	5.050	593	2.222	351	54	207	21	88	14	31	3	19	2
AP19	1.820	4.850	559	2.121	323	51	198	19	76	12	26	3	16	2	1.820	4.850	559	2.121	323	51	181	19	76	12	26	3	16	2
AP23	2.233	5.581	673	2.684	425	60	268	27	112	18	39	4	26	3	2.233	5.581	673	2.684	425	60	248	27	112	18	39	4	26	3
LD mediana	0,02	0,03	0,01	0,12	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,03	0,01	0,12	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
LQ mediana	0,08	0,13	0,04	0,46	0,15	0,03	0,11	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01	0,08	0,13	0,04	0,46	0,15	0,03	0,11	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 135: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB59 analisada em outubro/2018.

Apatita (PB115C)																											
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)												
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a	3.969	6.699	586	1.900	217	50	143	12	43	7	15	2	10	2	3.969	6.699	586	1.900	217	50	107	11	43	7	15	2	10	2
AP01b	4.560	8.126	698	2.267	257	59	173	14	53	8	19	2	12	2	4.560	8.126	698	2.267	257	59	130	14	53	8	19	2	12	2
AP01c	4.159	7.407	630	2.089	243	55	156	13	49	8	17	2	11	2	4.159	7.407	630	2.089	243	55	118	13	49	8	17	2	11	2
AP01d	4.403	7.908	679	2.226	259	59	168	14	53	8	18	2	13	2	4.403	7.908	679	2.226	259	59	127	13	53	8	18	2	13	2
AP01e	4.272	7.801	662	2.220	252	59	164	13	50	8	17	2	12	2	4.272	7.801	662	2.220	252	59	124	13	50	8	17	2	12	2
AP01f	4.367	7.833	683	2.250	258	59	167	14	53	8	18	2	12	2	4.367	7.833	683	2.250	258	59	126	13	53	8	18	2	12	2
AP02a	4.914	10.000	945	3.105	392	92	246	22	82	13	26	3	16	2	4.914	10.000	945	3.105	392	92	197	21	82	13	26	3	16	2
AP02b	4.970	10.375	990	3.251	408	98	260	23	86	13	28	3	17	2	4.970	10.375	990	3.251	408	98	209	22	86	13	28	3	17	2
AP03c	5.714	10.367	963	3.459	447	93	280	24	92	14	30	3	18	2	5.714	10.367	963	3.459	447	93	227	24	92	14	30	3	18	2
AP04a	4.451	8.979	840	2.858	366	82	230	21	77	12	25	3	15	2	4.451	8.979	840	2.858	366	82	185	20	77	12	25	3	15	2
AP06a	3.779	7.492	688	2.331	298	64	190	17	62	10	20	2	12	1	3.779	7.492	688	2.331	298	64	152	16	62	10	20	2	12	1
AP06b	4.299	8.500	776	2.701	345	76	216	19	74	11	25	3	15	2	4.299	8.500	776	2.701	345	76	174	19	74	11	25	3	15	2
AP08	5.693	10.292	929	3.097	373	81	238	20	76	12	25	3	16	2	5.693	10.292	929	3.097	373	81	184	19	76	12	25	3	16	2
AP10a	4.151	8.454	799	2.700	356	82	221	20	75	11	25	3	15	2	4.151	8.454	799	2.700	356	82	179	19	75	11	25	3	15	2
AP10b	4.841	10.078	927	3.163	412	94	256	23	89	13	29	3	18	2	4.841	10.078	927	3.163	412	94	206	22	89	13	29	3	18	2
AP10c	4.745	9.629	921	3.053	401	91	253	23	86	13	28	3	17	2	4.745	9.629	921	3.053	401	91	205	22	86	13	28	3	17	2
AP11a	4.520	9.274	868	3.018	403	91	247	22	86	13	27	3	16	2	4.520	9.274	868	3.018	403	91	201	21	86	13	27	3	16	2
AP11b	4.649	9.466	894	3.064	406	93	256	23	88	13	29	3	17	2	4.649	9.466	894	3.064	406	93	209	23	88	13	29	3	17	2
AP11c	4.697	9.313	871	3.088	405	92	253	23	87	13	28	3	17	2	4.697	9.313	871	3.088	405	92	206	22	87	13	28	3	17	2
AP20a	4.696	9.736	842	2.680	331	78	210	18	67	10	22	2	13	2	4.696	9.736	842	2.680	331	78	162	17	67	10	22	2	13	2
AP31	4.291	8.209	732	2.465	313	69	196	17	64	10	22	2	13	2	4.291	8.209	732	2.465	313	69	154	17	64	10	22	2	13	2
AP32	4.977	9.388	873	3.036	391	84	243	22	81	12	27	3	16	2	4.977	9.388	873	3.036	391	84	195	21	81	12	27	3	16	2
AP34a	5.108	10.096	957	3.302	443	98	275	25	98	14	31	3	18	2	5.108	10.096	957	3.302	443	98	225	25	98	14	31	3	18	2
AP34b	4.909	9.452	895	3.211	425	94	266	24	93	14	30	3	18	2	4.909	9.452	895	3.211	425	94	218	24	93	14	30	3	18	2
AP34c	5.417	10.566	1029	3.544	484	106	299	27	104	15	33	4	19	2	5.417	10.566	1029	3.544	484	106	246	26	104	15	33	4	19	2
AP41a	5.022	9.515	909	3.326	454	95	285	26	102	16	33	4	20	3	5.022	9.515	909	3.326	454	95	237	26	102	16	33	4	20	3
AP41b	5.436	10.169	975	3.587	492	105	307	29	110	17	37	4	22	3	5.436	10.169	975	3.587	492	105	255	28	110	17	37	4	22	3
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,11	0,06	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01	0,01	0,01	0,01	0,11	0,06	0,02	0,06	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,05	0,01
LQ mediana	0,05	0,04	0,03	0,41	0,24	0,07	0,22	0,04	0,16	0,04	0,11	0,04	0,21	0,04	0,05	0,04	0,03	0,41	0,24	0,07	0,22	0,04	0,16	0,04	0,11	0,04	0,21	0,04
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 136: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB115C analisada em maio/2018.

Apatita (PB115C)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP10	5.256	13.884	1983	13.638	2388	583	1329	103	613	60	183	15	120	9	5.256	13.884	1983	13.638	2388	583	1329	103	613	60	183	15	120	9
AP17	4.520	11.827	1549	9.084	1607	425	904	74	427	44	130	11	91	8	4.520	11.827	1549	9.084	1607	425	904	74	427	44	130	11	91	8
AP18	4.455	11.549	1569	9.296	1604	411	893	71	399	42	123	11	89	8	4.455	11.549	1569	9.296	1604	411	893	71	399	42	123	11	89	8
AP20	4.881	14.092	1912	11.365	1997	539	1068	87	469	47	126	10	81	6	4.881	14.092	1912	11.365	1997	539	1068	87	469	47	126	10	81	6
AP32	4.473	12.617	1777	10.817	1923	484	1058	91	485	53	141	12	92	7	4.473	12.617	1777	10.817	1923	484	1058	91	485	53	141	12	92	7
AP8a	4.303	8.594	755	3.650	449	106	285	16	90	9	28	2	17	2	4.303	8.594	755	3.650	449	106	285	16	90	9	28	2	17	2
AP8b	5.058	9.548	867	4.228	559	129	344	20	115	11	35	2	21	2	5.058	9.548	867	4.228	559	129	344	20	115	11	35	2	21	2
AP11	5.117	8.708	873	4.332	560	127	355	21	119	12	36	3	22	2	5.117	8.708	873	4.332	560	127	355	21	119	12	36	3	22	2
LD mediana	0,02	0,03	0,01	0,12	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,03	0,01	0,12	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00
LQ mediana	0,08	0,13	0,04	0,46	0,15	0,03	0,11	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01	0,08	0,13	0,04	0,46	0,15	0,03	0,11	0,01	0,07	0,01	0,04	0,01	0,06	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 137: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB115C analisada em outubro/2018.

Apatita (PB170)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01c	805	1.791	204	830	135	33	96	10	44	7	16	2	10	1	805	1.791	204	830	135	33	88	10	44	7	16	2	10	1
AP02b	455	1.273	163	731	136	34	101	11	48	8	17	2	10	1	455	1.273	163	731	136	34	95	11	48	8	17	2	10	1
AP3b	786	1.856	207	842	138	33	102	10	45	8	16	2	10	1	786	1.856	207	842	138	33	93	10	45	8	16	2	10	1
AP6b	718	1.711	188	773	124	32	89	10	41	7	15	2	9	1	718	1.711	188	773	124	32	82	10	41	7	15	2	9	1
AP9	716	1.708	196	805	126	33	88	9	39	7	14	2	9	1	716	1.708	196	805	126	33	80	9	39	7	14	2	9	1
AP10	854	2.019	225	905	144	37	103	11	47	8	17	2	11	2	854	2.019	225	905	144	37	94	11	47	8	17	2	11	2
AP11	761	1.781	197	795	126	32	90	10	40	7	14	2	9	1	761	1.781	197	795	126	32	82	9	40	7	14	2	9	1
AP12a	690	1.604	183	749	123	32	87	9	37	6	13	1	8	1	690	1.604	183	749	123	32	79	9	37	6	13	1	8	1
AP16	803	2.051	217	861	136	35	97	10	45	7	16	2	10	1	803	2.051	217	861	136	35	88	10	45	7	16	2	10	1
AP17	661	1.502	167	692	112	27	80	9	37	6	13	1	8	1	661	1.502	167	692	112	27	73	9	37	6	13	1	8	1
AP19	784	1.874	199	825	133	33	95	10	43	7	16	2	10	1	784	1.874	199	825	133	33	86	10	43	7	16	2	10	1
AP23	900	1.887	214	938	156	37	113	12	54	9	20	2	12	2	900	1.887	214	938	156	37	104	12	54	9	20	2	12	2
AP26a	655	1.501	173	747	123	29	88	9	42	7	15	2	9	1	655	1.501	173	747	123	29	81	9	42	7	15	2	9	1
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,13	0,09	0,03	0,07	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,13	0,09	0,03	0,07	0,01	0,05	0,01	0,03	0,01	0,08	0,01
LQ mediana	0,05	0,05	0,03	0,50	0,34	0,11	0,29	0,05	0,18	0,05	0,13	0,05	0,31	0,05	0,05	0,05	0,03	0,50	0,34	0,11	0,29	0,05	0,18	0,05	0,13	0,05	0,31	0,05
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 138: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB170 analisada em maio/2018.

Apatita (PB170)																											
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)												
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP1	783	1.642	192	795	127	31	90	9	41	7	15	2	9	1	783	1.642	192	795	127	31	90	9	41	7	15	2	9	1
AP3	692	1.567	179	761	122	33	81	9	38	6	14	2	9	1	692	1.567	179	761	122	33	81	9	38	6	14	2	9	1
AP6	786	1.769	201	812	130	33	92	10	43	7	15	2	10	1	786	1.769	201	812	130	33	92	10	43	7	15	2	10	1
AP9	797	1.750	196	814	129	32	90	10	41	7	15	2	9	1	797	1.750	196	814	129	32	90	10	41	7	15	2	9	1
AP10	721	1.584	184	766	120	30	83	9	38	6	13	1	8	1	721	1.584	184	766	120	30	83	9	38	6	13	1	8	1
AP11	648	1.519	172	692	107	28	72	8	34	6	12	1	7	1	648	1.519	172	692	107	28	72	8	34	6	12	1	7	1
AP12	671	1.438	167	726	117	29	77	8	36	6	13	1	8	1	671	1.438	167	726	117	29	77	8	36	6	13	1	8	1
AP16	736	1.746	190	760	121	31	84	9	39	6	14	2	9	1	736	1.746	190	760	121	31	84	9	39	6	14	2	9	1
AP17	674	1.525	172	700	111	28	77	8	35	6	13	1	8	1	674	1.525	172	700	111	28	77	8	35	6	13	1	8	1
AP19	734	1.689	192	759	120	30	82	8	37	6	13	1	8	1	734	1.689	192	759	120	30	82	8	37	6	13	1	8	1
AP23	825	1.607	192	855	141	33	98	11	46	8	17	2	11	1	825	1.607	192	855	141	33	98	11	46	8	17	2	11	1
AP26	702	1.678	183	759	120	30	85	9	39	6	14	2	9	1	702	1.678	183	759	120	30	85	9	39	6	14	2	9	1
LD mediana	0,01	0,01	0,004	0,05	0,03	0,01	0,03	0,004	0,02	0,003	0,01	0,004	0,02	0,003	0,01	0,01	0,004	0,05	0,03	0,01	0,03	0,004	0,02	0,003	0,01	0,004	0,02	0,003
LQ mediana	0,04	0,04	0,02	0,19	0,11	0,03	0,10	0,02	0,07	0,01	0,05	0,02	0,08	0,01	0,04	0,04	0,02	0,19	0,11	0,03	0,10	0,02	0,07	0,01	0,05	0,02	0,08	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02

Figura 139: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB170 analisada em outubro/2018.

Apatita (PB181A)																											
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)												
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a	3.565	7.718	687	2.361	291	65	185	16	62	10	21	2	14	2	3.565	7.718	687	2.361	291	65	164	16	62	10	21	2	14	2
AP01b	3.742	7.762	686	2.307	290	63	175	15	59	9	21	2	14	2	3.742	7.762	686	2.307	290	63	154	15	59	9	21	2	14	2
AP02a	3.725	7.784	609	1.926	223	53	142	12	45	7	16	2	12	2	3.725	7.784	609	1.926	223	53	120	11	45	7	16	2	12	2
AP02b	3.965	7.410	625	1.999	232	54	144	12	46	7	17	2	13	2	3.965	7.410	625	1.999	232	54	123	12	46	7	17	2	13	2
AP03a	4.131	7.492	641	2.147	250	58	160	13	50	8	18	2	13	2	4.131	7.492	641	2.147	250	58	139	13	50	8	18	2	13	2
AP03b	4.991	7.025	598	1.955	223	51	140	12	41	7	16	2	11	2	4.991	7.025	598	1.955	223	51	120	11	41	7	16	2	11	2
AP04a	4.310	7.800	715	2.499	314	72	193	18	72	11	27	3	21	3	4.310	7.800	715	2.499	314	72	171	17	72	11	27	3	21	3
AP04b	3.419	6.150	561	1.952	244	56	150	14	53	9	20	2	16	2	3.419	6.150	561	1.952	244	56	132	13	53	9	20	2	16	2
AP05a_spot	3.474	7.079	653	2.273	293	67	183	16	60	9	20	2	13	2	3.474	7.079	653	2.273	293	67	132	12	60	9	20	2	13	2
AP06a_spot	3.356	5.900	519	1.720	200	47	122	11	41	7	14	2	10	1	3.356	5.900	519	1.720	200	47	136	13	41	7	14	2	10	1
AP07a	4.087	7.620	651	2.147	247	57	155	12	48	8	17	2	13	2	4.087	7.620	651	2.147	247	57	163	16	48	8	17	2	13	2
AP07b	3.690	6.792	596	1.860	212	49	131	11	40	7	16	2	11	2	3.690	6.792	596	1.860	212	49	105	10	40	7	16	2	11	2
AP08a_spot	3.024	6.636	633	2.255	315	71	189	17	68	11	23	3	15	2	3.024	6.636	633	2.255	315	71	142	14	68	11	23	3	15	2
AP09a	3.070	7.847	762	2.613	366	94	217	21	83	13	28	3	20	2	3.070	7.847	762	2.613	366	94	133	12	83	13	28	3	20	2
AP09b	3.105	7.173	700	2.390	332	81	196	18	72	11	25	3	17	2	3.105	7.173	700	2.390	332	81	112	10	72	11	25	3	17	2
AP10a_spot	3.475	6.464	646	2.327	313	72	189	18	74	11	25	3	18	2	3.475	6.464	646	2.327	313	72	101	10	74	11	25	3	18	2
AP11a_spot	3.215	5.502	497	1.693	209	51	130	11	44	7	17	2	13	2	3.215	5.502	497	1.693	209	51	99	9	44	7	17	2	13	2
AP11b_spot	3.723	6.214	576	1.973	239	57	150	13	49	8	18	2	15	2	3.723	6.214	576	1.973	239	57	136	14	49	8	18	2	15	2
AP12a	3.682	7.164	627	2.077	255	63	157	14	54	8	20	2	14	2	3.682	7.164	627	2.077	255	63	170	17	54	8	20	2	14	2
AP12b_spot	3.708	6.715	594	2.085	260	62	161	14	55	9	21	2	15	2	3.708	6.715	594	2.085	260	62	140	13	55	9	21	2	15	2
AP13a	3.451	5.691	487	1.624	191	49	118	10	39	7	16	2	13	2	3.451	5.691	487	1.624	191	49	194	20	39	7	16	2	13	2
AP13b	3.606	6.142	531	1.681	195	50	117	10	38	6	15	2	13	2	3.606	6.142	531	1.681	195	50	176	18	38	6	15	2	13	2
AP14a	3.863	8.114	720	2.271	273	69	160	14	54	9	19	2	14	2	3.863	8.114	720	2.271	273	69	171	18	54	9	19	2	14	2
AP14b	3.923	8.211	732	2.315	273	69	163	14	54	9	20	2	14	2	3.923	8.211	732	2.315	273	69	114	11	54	9	20	2	14	2
AP15a_spot	3.866	6.921	658	2.269	285	68	175	16	62	11	24	3	17	2	3.866	6.921	658	2.269	285	68	155	15	62	11	24	3	17	2
AP15b_spot	4.075	6.694	620	2.264	293	70	185	17	67	11	25	3	17	2	4.075	6.694	620	2.264	293	70	165	17	67	11	25	3	17	2
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,08	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,08	0,04	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01
LQ mediana	0,03	0,04	0,02	0,31	0,16	0,05	0,16	0,03	0,10	0,02	0,08	0,03	0,16	0,03	0,03	0,04	0,02	0,31	0,16	0,05	0,16	0,03	0,10	0,02	0,08	0,03	0,16	0,03
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação					[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO												

Figura 140: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB181A analisada em julho/2018.

Apatita (PB181A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy[1]	165Ho[1]	166Er[1]	169Tm	173Yb	175Lu
AP7	3.606	7.772	604	1.752	194	47	136	10	39	6	15	1	10	1	3.606	7.772	604	1.752	194	47	116	9	39	6	15	1	10	1
AP10	3.909	6.569	634	2.163	265	62	173	14	60	9	23	3	16	2	3.909	6.569	634	2.163	265	62	156	14	59	9	23	3	16	2
AP15	2.743	6.871	549	1.681	206	49	134	11	41	6	14	1	9	1	2.743	6.871	549	1.681	206	49	116	10	41	6	14	1	9	1
AP16	3.057	7.529	551	1.544	170	44	113	8	32	5	12	1	8	1	3.057	7.529	551	1.544	170	44	94	8	32	5	12	1	8	1
AP20	3.166	7.562	560	1.573	173	43	117	8	32	5	12	1	8	1	3.166	7.562	560	1.573	173	43	98	8	32	5	12	1	8	1
AP27	2.938	7.541	680	2.072	268	67	167	14	56	8	19	20	12	1	2.938	7.541	680	2.072	268	67	148	13	56	8	19	20	12	1
AP28	3.150	7.801	636	2.076	279	67	169	14	54	8	18	2	12	1	3.150	7.801	636	2.076	279	67	149	13	53	8	18	2	12	1
AP29	2.887	8.000	709	2.136	281	73	176	15	62	9	23	2	15	2	2.887	8.000	709	2.136	281	73	156	14	62	9	23	2	15	2
AP42	3.182	6.107	503	1.555	180	45	115	9	36	6	14	2	10	1	3.182	6.107	503	1.555	180	45	100	8	36	6	14	2	10	1
AP45	3.131	5.628	516	1.670	201	49	126	10	42	7	16	2	11	2	3.131	5.628	516	1.670	201	49	112	10	42	7	16	2	11	2
LD mediana	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,01	0,02	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002	0,01	0,002
LQ mediana	0,05	0,06	0,02	0,17	0,05	0,02	0,06	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01	0,05	0,06	0,02	0,17	0,05	0,02	0,06	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação					[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 141: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er nas amostras da lâmina PB181A analisada em outubro/2018.

Apatita (PB185A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
Ap01	5.095	10.762	942	2.973	347	86	231	18	66	10	22	2	14	2	5.095	10.762	942	2.973	347	86	231	18	66	10	22	2	14	2
Ap02	4.616	9.985	857	2.562	299	75	199	16	56	9	19	2	12	2	4.616	9.985	857	2.562	299	75	199	16	56	9	19	2	12	2
Ap03	4.719	10.108	899	2.652	310	79	205	16	57	9	20	2	13	2	4.719	10.108	899	2.652	310	79	205	16	57	9	20	2	13	2
Ap04	4.267	9.346	766	2.409	276	69	181	14	50	8	17	2	11	1	4.267	9.346	766	2.409	276	69	181	14	50	8	17	2	11	1
Ap05	4.668	9.495	840	2.695	318	77	207	17	59	9	20	2	13	2	4.668	9.495	840	2.695	318	77	207	17	59	9	20	2	13	2
Ap6	4.795	9.546	836	2.707	322	77	212	17	62	9	20	2	13	2	4.795	9.546	836	2.707	322	77	212	17	62	9	20	2	13	2
Ap7	4.692	9.171	817	2.606	309	75	204	17	60	9	20	2	12	2	4.692	9.171	817	2.606	309	75	204	17	60	9	20	2	12	2
Ap8	4.588	8.867	801	2.623	311	73	204	16	59	9	20	2	13	2	4.588	8.867	801	2.623	311	73	204	16	59	9	20	2	13	2
AP09	4.568	9.946	930	2.997	381	89	242	20	75	12	24	3	15	2	4.568	9.946	930	2.997	381	89	242	20	75	12	24	3	15	2
Ap10	4.622	9.782	912	2.996	382	90	245	21	77	12	25	3	15	2	4.622	9.782	912	2.996	382	90	245	21	77	12	25	3	15	2
Ap11	4.689	10.109	928	3.024	385	91	242	21	76	12	25	3	15	2	4.689	10.109	928	3.024	385	91	242	21	76	12	25	3	15	2
Ap12	4.279	9.153	833	2.727	342	83	221	19	70	10	22	2	14	2	4.279	9.153	833	2.727	342	83	221	19	70	10	22	2	14	2
LD mediana	0,02	0,02	0,01	0,05	0,02	0,01	0,02	0,004	0,01	0,004	0,01	0,003	0,02	0,003	0,02	0,02	0,01	0,05	0,02	0,01	0,02	0,004	0,01	0,004	0,01	0,003	0,02	0,003
LQ mediana	0,07	0,08	0,03	0,18	0,09	0,03	0,09	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,08	0,01	0,07	0,08	0,03	0,18	0,09	0,03	0,09	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,08	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação					[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 142: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB185A analisada em abril/2018.

Apatita (PB185A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
AP01a_spot	5.349	10.416	974	3.153	380	94	234	19	71	11	24	3	15	2	5.349	10.416	974	3.153	380	94	204	19	71	11	24	3	15	2
AP01b_spot	5.543	9.495	847	2.720	319	79	201	17	62	9	20	2	12	2	5.543	9.495	847	2.720	319	79	174	16	62	9	20	2	12	2
AP02a_spot	4.872	9.046	860	1.406	164	41	103	8	31	5	10	1	7	1	4.872	9.046	860	1.406	164	41	78	8	31	5	10	1	7	1
AP02b_spot	4.677	8.526	842	1.994	246	60	149	12	44	7	15	2	10	1	4.677	8.526	842	1.994	246	60	125	12	44	7	15	2	10	1
AP03a	4.950	10.609	991	3.429	441	104	261	23	86	13	27	3	17	2	4.950	10.609	991	3.429	441	104	232	22	86	13	27	3	17	2
AP03b	4.434	9.483	890	3.036	389	92	228	20	74	11	24	3	14	2	4.434	9.483	890	3.036	389	92	201	19	74	11	24	3	14	2
AP04a	3.894	7.299	692	2.366	299	70	180	15	57	9	19	2	12	2	3.894	7.299	692	2.366	299	70	160	15	57	9	19	2	12	2
AP04b	4.041	7.667	720	2.487	313	71	188	16	60	9	20	2	13	2	4.041	7.667	720	2.487	313	71	166	16	60	9	20	2	13	2
AP05a	4.370	8.631	783	2.701	331	75	202	17	62	10	21	2	12	2	4.370	8.631	783	2.701	331	75	178	17	62	10	21	2	12	2
AP05b	4.747	8.947	842	2.894	362	82	222	19	71	11	24	2	15	2	4.747	8.947	842	2.894	362	82	197	18	71	11	24	2	15	2
AP06a_spot	3.824	6.902	577	1.921	218	52	134	11	40	6	13	1	8	1	3.824	6.902	577	1.921	218	52	114	11	40	6	13	1	8	1
AP06b_spot	3.868	7.153	608	1.988	227	56	141	12	40	6	13	1	9	1	3.868	7.153	608	1.988	227	56	121	11	40	6	13	1	9	1
AP07a	3.778	7.025	637	2.029	236	57	141	12	45	7	15	2	10	1	3.778	7.025	637	2.029	236	57	122	12	45	7	15	2	10	1
AP07b	4.033	7.287	647	2.166	259	63	157	13	49	7	17	2	11	2	4.033	7.287	647	2.166	259	63	136	13	49	7	17	2	11	2
LD mediana	0,02	0,01	0,01	0,07	0,05	0,01	0,03	0,004	0,02	0,01	0,02	0,004	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,07	0,05	0,01	0,03	0,004	0,02	0,01	0,02	0,004	0,03	0,01
LQ mediana	0,06	0,05	0,03	0,26	0,18	0,05	0,12	0,02	0,08	0,02	0,07	0,02	0,12	0,02	0,06	0,05	0,03	0,26	0,18	0,05	0,12	0,02	0,08	0,02	0,07	0,02	0,12	0,02
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)					LD = limite e detecção					LQ = limite de quantificação					[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 143: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd e Tb nas amostras da lâmina PB185A analisada em julho/2018.

Apatita (PB185A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd[1]	159Tb[1]	161Dy[1]	165Ho[1]	166Er[1]	169Tm	173Yb	175Lu
Ap01	4.902	10.128	875	2.735	322	80	204	17	60	9	21	2	13	2	4.902	10.128	875	2.735	322	80	204	17	60	9	21	2	13	2
AP02	4.521	9.245	807	2.490	301	73	189	16	58	9	20	2	13	2	4.521	9.245	807	2.490	301	73	189	16	58	9	20	2	13	2
AP03	4.708	9.406	898	3.008	392	90	235	21	78	12	25	3	16	2	4.708	9.406	898	3.008	392	90	235	21	78	12	25	3	16	2
AP05	4.712	9.290	839	2.704	337	78	209	17	65	10	22	2	14	2	4.712	9.290	839	2.704	337	78	209	17	65	10	22	2	14	2
AP06	4.014	6.524	570	1.918	230	53	143	11	41	7	14	1	9	1	4.014	6.524	570	1.918	230	53	143	11	41	7	14	1	9	1
AP07	4.146	8.430	685	2.106	246	61	157	12	45	7	16	2	10	1	4.146	8.430	685	2.106	246	61	157	12	45	7	16	2	10	1
LD mediana	0,01	0,02	0,003	0,04	0,02	0,01	0,02	0,003	0,01	0,003	0,01	0,002	0,02	0,004	0,01	0,02	0,003	0,04	0,02	0,01	0,02	0,003	0,01	0,003	0,01	0,002	0,02	0,004
LQ mediana	0,04	0,06	0,01	0,17	0,09	0,02	0,08	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,07	0,01	0,04	0,06	0,01	0,17	0,09	0,02	0,08	0,01	0,05	0,01	0,04	0,01	0,07	0,01
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)					LD = limite e detecção					LQ = limite de quantificação					[1] - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 144: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er nas amostras da lâmina PB185A analisada em outubro/2018.

Apatita (PB181A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy(1)	165Ho(1)	166Er(1)	169Tm	173Yb	175Lu
AP7	3.286	6.419	569	1.563	160	37	162	11	36	5	14	1	8	1.238	3.286	6.419	569	1.563	160	37	162	11	36	5	14	1	8	1
AP10	3.781	6.895	636	2.062	243	53	212	17	62	10	27	3	15	2	3.781	6.895	636	2.062	243	53	212	17	62	10	27	3	15	2
AP15	1.980	5.197	392	1.160	134	34	103	8	21	3	7	1	4	1	1.980	5.197	392	1.160	134	34	103	8	21	3	7	1	4	1
AP16	3.072	6.542	518	1.496	157	39	159	11	31	4	14	1	8	1	3.072	6.542	518	1.496	157	39	159	11	31	4	14	1	8	1
AP42	2.950	6.167	510	1.524	162	44	159	12	36	5	15	1	9	1	2.950	6.167	510	1.524	162	44	159	12	36	5	15	1	9	1
AP45	3.058	6.732	597	1.697	192	54	175	13	39	6	16	2	10	1	3.058	6.732	597	1.697	192	54	175	13	39	6	16	2	10	1
LD mediana	0,01	0,01	0,003	0,02	0,01	0,003	0,01	0,001	0,01	0,001	0,003	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,003	0,01	0,001	0,01	0,001	0,003	0,001	0,01	0,001
LQ mediana	0,03	0,04	0,01	0,08	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,03	0,04	0,01	0,08	0,03	0,01	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação					(1) - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 145: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er nas amostras da lâmina PB181A analisada via solução no modo STD em outubro/2018.

Apatita (PB181A)																												
	Concentrações sem correção de LaO e CeO (µg/g)														Concentrações com correção de LaO e CeO (µg/g)													
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd(1)	159Tb(1)	161Dy(1)	165Ho(1)	166Er(1)	169Tm	173Yb	175Lu
AP7	1.576	3.266	317	808	97	22	38	3	18	3	5	1	4	0	1.576	3.266	317	808	97	22	42	4	18	3	5	1	4	0
AP10	1.496	2.656	300	800	115	27	51	5	25	4	7	1	6	1	1.496	2.656	300	800	115	27	54	5	25	4	7	1	6	1
AP15	1.062	2.280	255	719	75	16	31	3	16	2	4	0	3	0	1.062	2.280	255	719	75	16	34	3	16	2	4	0	3	0
AP16	1.449	3.286	297	727	80	20	30	3	14	2	4	0	3	0	1.449	3.286	297	727	80	20	34	3	14	2	4	0	3	0
AP42	1.099	2.305	223	578	69	17	27	3	14	2	4	0	3	0	1.099	2.305	223	578	69	17	29	3	14	2	4	0	3	0
AP45	978	1.672	168	593	63	15	30	2	14	2	3	0	3	0	978	1.672	168	593	63	15	32	3	14	2	4	0	3	0
LD mediana	0,09	0,13	0,06	0,64	0,01	0,003	0,01	0,002	0,04	0,001	0,003	0,001	0,003	0,01	0,09	0,13	0,06	0,64	0,01	0,003	0,01	0,002	0,04	0,001	0,003	0,001	0,003	0,01
LQ mediana	0,35	0,50	0,23	2,46	0,05	0,01	0,04	0,01	0,14	0,00	0,01	0,00	0,01	0,04	0,35	0,50	0,23	2,46	0,05	0,01	0,04	0,01	0,14	0,00	0,01	0,00	0,01	0,04
C1 (**)	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02	0,24	0,61	0,09	0,46	0,15	0,06	0,20	0,04	0,25	0,05	0,16	0,02	0,16	0,02
(** Condrito C1 - McDonough & Sun 95)						LD = limite e detecção				LQ = limite de quantificação					(1) - isótopos corrigidos para formação de BaO													

Figura 146: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR sem e com correção para Gd, Tb, Dy, Ho e Er nas amostras da lâmina PB181A analisada via solução no modo KED em outubro/2018.

Apêndice V – Controle de Qualidade (CQ): Concentração de Ba E ETR nos Padrões de CQ

Concentrações dos elementos no NIST 612 nas análises de feldspato alcalino (µg/g)															
	135Ba	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
NIST 612 - Referência	41	36	39	38	36	39	36	39	38	35	38	39	37	39	37
PB09 Julho	38	32	34	30	32	34	35	32	31	31	31	31	30	35	31
PB59 Maio	32	25	28	28	31	28	27	26	23	22	22	22	22	26	20
PB59 Outubro	36	32	35	31	32	34	35	32	32	31	32	32	31	35	32
PB181A Julho	38	32	33	30	33	35	35	32	31	31	32	31	30	35	31
PB181A Outubro	38	31	34	30	32	34	34	30	31	30	31	31	30	34	31
PB185A Abril	30	26	33	27	25	26	27	22	23	22	23	22	22	25	22
PB185A Julho	38	32	34	30	33	35	35	33	32	31	31	32	30	35	31
PB185A Outubro	36	25	24	21	32	32	32	29	27	29	27	29	27	32	29
PB181A STD Outubro	33	27	33	33	37	31	29	34	28	26	26	26	24	29	24
PB181A KED Outubro	38	32	34	30	32	34	35	32	31	31	31	31	30	35	31

Figura 147: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de Ba e ETR no NIST-612 durante as análises de feldspato.

Concentrações dos elementos no NIST 612 nas análises de apatita (µg/g)														
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
NIST 612 - Referência	36	39	38	36	39	36	39	38	35	38	39	37	39	37
PB09 Julho	30	32	28	29	30	30	27	26	27	26	27	25	29	27
PB59 Maio	29	31	28	28	29	30	28	27	26	27	27	26	30	27
PB59 Outubro	32	34	31	32	34	34	31	32	31	32	31	30	34	31
PB115C Maio	33	38	33	31	32	32	28	30	28	30	28	28	31	29
PB115C Outubro	29	36	33	28	29	29	26	28	24	27	25	26	27	26
PB170 Maio	30	33	29	29	30	30	27	27	27	27	28	26	30	27
PB170 Outubro	27	31	31	35	31	28	31	26	24	24	24	24	28	23
PB181A Julho	27	31	30	32	31	28	31	26	24	24	24	24	28	23
PB181A Outubro	30	39	32	35	33	28	27	27	28	27	25	28	33	27
PB185A Abril	34	42	35	32	33	34	30	31	29	31	28	29	32	29
PB185A Julho	30	32	29	31	31	31	28	27	28	27	29	26	32	29
PB185A Outubro	29	37	30	35	32	29	28	27	27	24	27	30	32	26

Figura 148: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR no NIST-612 durante as análises de apatita.

Concentrações dos elementos na apatita Durango nas análises de apatita (µg/g)														
	139La	140Ce	141Pr	143Nd	147Sm	151Eu	157Gd	159Tb	161Dy	165Ho	166Er	169Tm	173Yb	175Lu
2006 - Trotter	3370	4282	336	1040	127	15	109	13	74	14	39	4,9	28	3,7
2012 - Marks	3310	4430	320	870	120	17	103	14	68	15	35	5,0	27	3,8
2013 - Chen	4234	5073	433	1389	198	17	190	27	150	31	85	11	60	7
2016 - Chewa	3720	5184	452	1567	224	19	189	23	136	27	72	9,0	48	5,4
PB09 Julho	3487	4494	314	1067	131	17	117	13	70	14	36	4,5	24	3,5
PB59 Outubro	2871	3454	273	877	113	14	95	12	61	12	32	4	24	3,1
PB170 Outubro	3641	4673	366	1129	142	18	115	15	78	16	40	5,0	30	4,0
PB185A Outubro	2668	4581	297	769	91	13	71	8,4	45	9,0	23	2,9	18	2,3

Figura 149: Imagem de planilha do Excel com os resultados da concentração de ETR na apatita Durango durante as análises de apatita. Valores de referência em: (Trotter e Eggins, 2006; Marks et al., 2012; Chen e Simonetti, 2013; Chew et al., 2016)