

# O Uso da Ablação a Laser Combinada com a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (LA-ICP-MS) para a Quantificação de Elementos de Terras-raras em Amostras Geológicas: um Tutorial Básico

## *The Use of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) for the Quantification of Rare Earth Elements in Geological Samples: A Basic Tutorial*

Lilian Irene Dias da Silva,<sup>a,\*</sup> Livia Gonçalves Leida Soares,<sup>a</sup> Mariana Mello Santos Cerveira Pereira,<sup>a</sup> Arnaldo Alcover Neto,<sup>a</sup> Inês Gomes Fraga,<sup>a</sup> Manuel Castro Carneiro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Tecnologia Mineral, Coordenação de Análises Mineraias, Cidade Universitária, Avenida Pedro Calmon 900, CEP 21941-908, Rio de Janeiro-RJ, Brasil

\*E-mail: [lilianirene1@gmail.com](mailto:lilianirene1@gmail.com)

Recebido: 01 de Julho de 2023

Aceito: 13 de Novembro de 2023

Publicado online: 21 de Novembro de 2023

Several types of rare earth element bearing minerals are considered strategic because they have a high technological and economic value and often have important levels of associated radioactive elements as well. In addition, rare earth elements have been widely used as geochemical tracers of geological processes and in geochronological studies for minerals and hydrocarbons prospecting. The abundances of the mass fractions of rare earth elements present in geological materials can be determined by several multi-elementary analytical techniques, being that the technique of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) has many advantages. This work aims to present a brief report on the importance of the characterization of rare earth elements and the benefits and challenges imposed on the use of the LA-ICP-MS technique.

**Keywords:** Rare earth elements; strategic minerals; geochemical tracer; LA-ICP-MS.

## 1. Introdução

Diversos tipos de minerais que contêm elementos terras-raras (ETRs ou REEs, do inglês *rare earth elements*) são considerados minerais estratégicos. Esses minerais interessam à nossa sociedade por dois motivos principais: (i) possuem um alto valor tecnológico e econômico; e (ii) apresentam, frequentemente, importantes teores de elementos radioativos associados.<sup>1</sup>

A demanda mundial por ETRs cresceu muito nos últimos anos devido aos avanços tecnológicos, principalmente nas áreas de energias alternativas e tecnologias da informação. Isso resultou no aumento do interesse em encontrar novas fontes desses elementos, já que existe uma grande variedade de minerais que contêm ETRs, como por exemplo, carbonatos, silicatos, óxidos, fosfatos, haletos ou sulfatos. Assim, a caracterização mineralógica dos depósitos de ETRs é importante para a compreensão das condições de formação e conhecimento da sua viabilidade econômica.<sup>1</sup>

Os ETRs também têm sido amplamente utilizados como traçadores geoquímicos de processos geológicos e em estudos geocronológicos, visando contribuir para a prospecção mineral, que é uma das etapas mais importantes da exploração de minérios. Também, o estudo da proveniência de ETRs em ambientes sedimentares é uma ferramenta que tem sido cada vez mais utilizada na análise de bacias e, particularmente, na exploração de reservatórios de hidrocarbonetos.<sup>2</sup>

As abundâncias das frações mássicas de elementos traço, incluindo os ETRs presentes em materiais geológicos, podem ser determinadas por várias técnicas analíticas multielementares, sendo que a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado combinada com amostragem por ablação a laser (LA-ICP-MS, do inglês Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) apresenta inúmeras vantagens, principalmente pelas suas altas resoluções pontuais e analíticas.<sup>3</sup>

## 2. Elementos de Terras-Raras

Segundo a recomendação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o conjunto de 17 elementos denominados de terras-raras, encontram-se no Grupo 3 da Tabela Periódica, correspondendo aos quinze elementos químicos conhecidos como lantanídeos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), com números atômicos ( $Z$ ) variando de 57 a 71, respectivamente, além do ítrio (Y) e escândio (Sc), com números atômicos 39 e 21, respectivamente, e apresentarem propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes. Em geral, os ETRs podem ser agrupados de acordo com seu número atômico em ETRs leves (ETRs-L) e ETRs pesados (ETRs-P). Os ETRs-L incluem os elementos do La ao Eu ( $Z = 63$ ), enquanto os ETRs-P incluem os elementos do Gd ao Lu ( $Z = 71$ ), além do Sc e do Y, que, apesar de seus baixos números atômicos, fazem parte dessa série por apresentarem propriedades químicas semelhantes. Dentre os ETRs, apenas o Pm ( $Z = 61$ ) não ocorre naturalmente na crosta terrestre devido à sua instabilidade radioativa. Seu isótopo mais estável ( $^{147}\text{Pm}$ ) é gerado em processos de fissão nuclear natural em quantidades infinitamente pequenas em toda a crosta terrestre, tornando-o potencialmente indetectável e impraticável a sua extração de materiais geológicos. A abundância terrestre dos ETRs apresenta uma peculiaridade, sua quantidade diminui com o aumento do número atômico. Os elementos com números atômicos pares são mais abundantes do que os seus vizinhos com números atômicos ímpares (Efeito Oddo-Haskins), baseado nas diferentes energias de ligação.<sup>4,5</sup>

Os ETRs apresentam a seguinte configuração eletrônica:  $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^x 6s^2$ , com  $n$  de 0 a 14, sendo  $x = 1$  para La, Ce, Gd e Lu e  $x = 0$  para os demais. Do Ce ao Lu, eles se diferenciam progressivamente no preenchimento da camada interna  $4f$ . Os demais ETRs não apresentam elétrons em orbitais  $f$ . Como a variação na configuração eletrônica dos ETRs está confinada geralmente a uma camada interna, isso lhes confere um comportamento químico bastante estável e semelhante entre eles. Os lantanídeos apresentam relativamente baixo potencial de ionização, alta eletropositividade e caráter iônico. Eles possuem estado de oxidação preferencialmente trivalente, com exceção daqueles que mostram configuração eletrônica  $f^0$ ,  $f^7$  e  $f^4$ , com estados bivalentes e tetravalentes também estáveis (mas menos que o trivalente). O Sm, Eu e Yb existem no estado bivalente, enquanto Ce, Pr e Tb existem no estado tetravalente.<sup>6</sup>

O termo “terras-raras” pode induzir a conclusões equivocadas, levando ao entendimento de que estes elementos são raros e ocorrem fisicamente como terras (solos). No entanto, os ETRs são encontrados com relativa

abundância na crosta terrestre, muitos deles podendo ser comparados aos elementos de transição. Cério (Ce), lantânio (La) e neodímio (Nd), por exemplo, são mais abundantes do que zinco (Zn), cobre (Cu), cobalto (Co), níquel (Ni) e chumbo (Pb). Além disso, os ETRs menos abundantes, como Tm (0,5 ppm) e Lu (0,8 ppm), são mais facilmente encontrados na crosta terrestre do que prata (Ag) (0,07 ppm) e bismuto (Bi) (0,008 ppm), bem como os outros metais do grupo da platina, além de arsênio (As), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e selênio (Se). A denominação “terras-raras” foi dada pelo tenente do exército sueco e mineralogista Carl Axel Arrhenius, em 1787, que as descobriu em cavernas na Suécia, em regiões próximas a Ytterb, e se deve ao fato de ocorrerem na forma ou aparência de óxidos, denominados “terras” na antiguidade, e por possuírem um processo de separação bastante complexo e exaustivo. Arrhenius também acreditava se tratar de um tipo de “terras” muito raro.<sup>3,4,7</sup>

Na natureza, os ETRs não existem como metais nativos individuais, como por exemplo, ouro, cobre e prata, por causa da sua reatividade. Contrariamente, eles ocorrem juntos, em proporções variadas, com numerosos minérios/minerais acessórios como constituintes principais ou menores. Embora os ETRs sejam encontrados em uma ampla gama de minerais, incluindo silicatos, carbonatos, óxidos e fosfatos, eles não se encaixam na maioria das estruturas minerais, e só podem ser encontrados em alguns ambientes geológicos. As principais fontes econômicas de minerais de ETRs são bastnasita, monazita e xenotima, bem como argilas de adsorção de íons lateríticos. As principais fontes de ETRs-P são as argilas lateríticas e a xenotima, enquanto a monazita e a bastnasita são, principalmente, fontes de ETRs-L. Existem mais de 250 minerais que contêm ETRs como constituintes importantes em sua fórmula química e estrutura cristalina.<sup>3,9</sup> A Tabela 1 apresenta os nomes e as fórmulas de alguns importantes minerais portadores de ETRs associados a seus depósitos e respectivas percentagens em massa dos óxidos de TR (OTRs).<sup>7,8</sup>

Os principais depósitos minerais de onde são extraídas os ETRs são encontrados na China, Estados Unidos, Austrália, Índia, Brasil, Canadá, Países Escandinavos e países da antiga União Soviética. ETRs são considerados metais críticos globalmente. Cerca de 62% dos recursos globais de ETRs ocorrem associados a carbonatitos e complexos alcalinos.<sup>10</sup> As reservas de terras-raras (TRs) no mundo são estimadas em aproximadamente 132.000.000 ton (em termos de OTRs), sendo que a China é detentora de aproximadamente um terço desse valor. O Brasil possui reservas expressivas de TRs (22.000.000 ton em OTRs), assim como Vietnã e Rússia, mas a China ainda é isoladamente o principal centro na exploração e separação de TRs.<sup>11</sup> Há numerosas ocorrências de ETRs no Brasil, com importantes reservas geológicas. Os principais depósitos estão localizados no Planalto de Poços de Caldas (MG), em Catalão (GO) e no Complexo Carbonatítico de Araxá (MG), com teores em óxidos de terras-raras de 3,9%, 10%

**Tabela 1.** Nomes e fórmulas de alguns importantes minerais portadores de ETRs associados a seus depósitos e suas respectivas percentagens do óxido em massa (adaptado de Dostal<sup>7</sup> e Castor; Hedrick<sup>8</sup>)

Mineral	Fórmula química	OTRs (% em massa)
Aesquenita	(Ln*,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb) <sub>2</sub> (O,OH) <sub>6</sub>	36
Allanita	(Y,Ca,Ln) <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>3</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH)	39
Ancilita	SrLn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH).H <sub>2</sub> O	46
Apatita	(Ca, Ln) <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl,OH)	19
Bastnasita	(Ln,Y)CO <sub>3</sub> F	75
Brannerita	(U,Ca,Ln)(Ti,Fe) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6
Britolita	(Ln,Ca) <sub>5</sub> (SiO <sub>4</sub> ,PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH,F)	62
Cerianita	(Ce,Th)O <sub>2</sub>	81
Curquita	YPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	44
Eudialita	Na <sub>15</sub> Ca <sub>6</sub> (Fe,Mn) <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> (Si,Nb)Si <sub>25</sub> O <sub>73</sub> (OH,Cl,H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	10
Euxenita	(Ln,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	< 40
Fergusonita	Ln(Nb,Ti)O <sub>4</sub>	47
Florencita	LnAl <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	32
Gadolinita	LnFeBe <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	52
Huangoita	BaLn (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	38
Hidroxilbastinasita	LnCO <sub>3</sub> (OH)	75
Kainosita	Ca <sub>2</sub> (Y,Ln) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> CO <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	38
Limoriita	Y <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) (CO <sub>3</sub> )	68
Loparita	(Ln,Na,Ca)(Ti,Nb)O <sub>3</sub>	36
Monazita	(Ln,Th)PO <sub>4</sub>	65
Mosandrita	(Ca,Na) Ca <sub>3</sub> Ln <sub>12</sub> (Ti,Nb,Zr) (Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (O, OH, F) <sub>4</sub>	33
Parisita	CaLn <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	61
Queralita	(Ln,Ca,Th)(P,Si)O <sub>4</sub>	5
Rinkita (rinkolita)	(Ca,Ln) <sub>4</sub> Na(Na,Ca) <sub>2</sub> Ti(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> (O,F) <sub>2</sub>	20
Samarskita	(Ln,U,Fe) <sub>3</sub> (Nb,Ta,Ti) <sub>5</sub> O <sub>16</sub>	12
Steenstrupina	Na <sub>14</sub> Ln <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (Zr,Th) (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> .3H <sub>2</sub> O	31
Synchisita	CaLn(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F	51
Thalenita	Y <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH)	63
Xenotima	(Y,Yb)PO <sub>4</sub>	61
Yttrotantalita	(Y,U,Fe)(Ta,Nb)O <sub>4</sub>	< 24
Zircão	(Zr,Ln)SiO <sub>4</sub>	4

\* Ln – Lantanídeo

e 6,3%, respectivamente, considerando fórmula geral como sendo TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essas reservas aumentam substancialmente quando se considera as TRs associadas a outros minerais como anatásio, fluorita, apatita, cassiterita, dentre outros.<sup>12</sup>

### 3. Aplicações dos ETRs

As aplicações dos ETRs estão ligadas às suas propriedades químicas, elétricas, catalíticas, ópticas e magnéticas. Como metais, eles são tipicamente dúcteis, maleáveis, de baixa dureza, altamente magnetizáveis e bons condutores de calor e eletricidade. São considerados minerais estratégicos e têm sido aplicados em diversos setores da indústria tradicional e de alta tecnologia. Eles se tornaram extremamente importantes tecnologicamente,

devido às suas propriedades magnéticas, luminescentes e catalíticas únicas. Devido ao aumento de seu uso em indústrias de alta tecnologia ambientalmente amigáveis, os ETRs são internacionalmente considerados como as reservas do futuro. Os ETRs também têm sido utilizados como traçadores de processos geológicos.<sup>3,9,10</sup> Isótopos de ETRs, particularmente Nd e Sm, são utilizados em modelagem petrogenética e geocronologia.<sup>8</sup> Na medicina moderna, as propriedades de emissão de radiação ou magnetismo dos ETRs permitem seu uso em diversas aplicações terapêuticas e diagnósticas. O gadolínio (Gd), por exemplo, é utilizado na forma quelada como contraste em exames de imagem por ressonância magnética nuclear, porém, ambientalmente, seu uso tem sido apontado como uma grande contaminação em sistemas aquáticos na Europa e nos Estados Unidos, pois, após ser excretado pela urina humana, ele passa pelas

estações de tratamento de efluentes e chega quase inalterado ao sistema aquático.<sup>3</sup>

### 3.1. Minerais estratégicos

Os ETRs têm sido empregados em setores tradicionais, como têxtil, de petróleo, metalúrgico e agricultura, bem como na indústria de alta tecnologia como turbinas eólicas, carros híbridos, televisores de tela plana, *displays* de telefones celulares, lâmpadas fluorescentes compactas, ímãs permanentes, catalisadores de gases de escapamento, lentes de alta refração e mísseis teleguiados. Além disso, íons de ETRs como  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  apresentam propriedades luminescentes únicas capazes de uma alta eficácia luminescente e boa qualidade de luz branca. Um composto cristalino de terra-rara e fósforo pode ter o fósforo ativado pela substituição de seus cátions por íons de outro ETR, alcançando um alto grau de fluorescência. Telas de plasma têm usado tantalato de ítrio ativado por túlio ( $YTaO_4:Tm$ ) ou nióbio ( $YTaO_4:Nb$ ).<sup>9</sup>

### 3.2. Traçador de processos geológicos

O conteúdo e a variação dos padrões de terras-raras em sedimentos clásticos refletem a evolução composicional da crosta continental superior. Os ETRs têm sido considerados como imóveis durante o metamorfismo e geralmente eles fornecem valiosas informações a respeito dos materiais pré-metamórficos. Contudo, a remobilização dos ETRs foi observada em vários casos onde há uma elevada razão fluido/rocha, tais como durante processos de espilitização, metassomatismo de alta temperatura, metamorfismo hidratado de baixa temperatura, intemperismo etc. Os ETRs têm sido também utilizados como monitores das modificações químicas envolvidas em depósitos de minérios hidrotermais.<sup>13</sup> Os ETRs também têm sido amplamente utilizados em estudos petrogenéticos, pois são excelentes traçadores de processos geológicos. Nas rochas ígneas, os processos de fusão parcial e de cristalização fracionada levam a um enriquecimento relativo dos ETRs-L na fase líquida de sistemas silicáticos. Desse modo, há um enriquecimento de ETRs-L em rochas crustais, particularmente nas mais félsicas. Além disso, os petrólogos reconhecem que os magmas félsicos surgem em áreas de compressão na crosta (suítes orogênicas), bem como em áreas em extensão (suítes anorogênicas).<sup>14</sup> Outra área de aplicação dos ETRs como traçadores é a metalogenia, que é a ciência da formação de minérios e depósitos minerais no espaço e no tempo geológico. A metalogenia é interdisciplinar por natureza, compreendendo elementos de disciplinas de ciências naturais, como planetologia, física e química do estado sólido e vulcanologia. É a vanguarda experimental da pesquisa e do pensamento arrojado, em uma base cada vez maior de conhecimento sólido. Portanto, a metalogenia não é um sistema fechado de conhecimento, mas um conjunto crescente de informações estruturadas e não estruturadas

em fluxo perpétuo.<sup>15</sup>

Na literatura, foram encontrados vários estudos envolvendo a utilização de ETRs como traçadores geoquímicos de processos geológicos e em estudos geocronológicos em diferentes sistemas, como por exemplo: magmáticos,<sup>16</sup> metamórficos<sup>16-17</sup> e sedimentares.<sup>18-19</sup>

O estudo da proveniência sedimentar é uma ferramenta que tem sido crescentemente utilizada na análise de bacias, e particularmente na exploração de reservatórios de hidrocarbonetos. Os sedimentos, uma vez depositados, tornam-se registros do passado e carregam informações sob a forma de assinatura geoquímica. Diferentes assinaturas fornecem diferentes informações. Os ETRs apresentam características similares, são pouco solúveis e estão presentes em baixas concentrações em águas de rios e oceanos. O seu comportamento coerente ao longo de uma coluna sedimentar é útil nos estudos de proveniência sedimentar, uma vez que o fator mais importante é a fonte que contribuiu para o conteúdo destes elementos nos sedimentos.<sup>2</sup>

Estudos de proveniência permitem inferir as características da área fonte (ou áreas fontes) com base nas propriedades composicionais e texturais dos sedimentos, proporcionando a identificação das direções de transporte sedimentar e fornecendo informações sobre ambientes tectônicos e a história de soterramento dos sedimentos.<sup>20,21</sup>

Em litologias relacionadas aos sistemas petrolíferos brasileiros pós-evaporíticos, nas bacias *on-shore* e *off-shore*, a principal rocha-reservatório é o turbidito, que é formado predominantemente por minerais silicáticos.<sup>22</sup> Nas extensas reservas de petróleo e gás do pré-sal, no entanto, os carbonatos passaram a ser os minerais dominantes.<sup>23</sup> A composição da rocha fonte controla diretamente os tipos e a intensidade dos processos diagenéticos de redução e geração da porosidade das rochas reservatório. Por isso, estudos de proveniência capazes de identificar a distribuição espacial e temporal da composição original da rocha fonte são fundamentais para a predição da qualidade de potenciais reservatórios.<sup>20</sup>

## 4. Caracterização de ETRs

A caracterização química e mineralógica dos ETRs é extremamente importante para a etapa preliminar de compreensão das condições da composição/formação mineral. Essa etapa fornecerá dados para a prospecção mineral, que determina os alvos geológicos que apresentam algum potencial econômico de um mineral.

As abundâncias das frações mássicas de elementos traço, incluindo os ETRs, presentes em materiais geológicos, podem ser determinadas por várias técnicas analíticas multielementares, quais sejam: espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry), análise instrumental por ativação com nêutrons (INAA, do inglês), espectrometria de fluorescência

de raios-X (XRF, do inglês) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês). Dentre elas, esta última é a mais empregada por causa da sua elevada sensibilidade para a maior parte dos elementos mensuráveis.<sup>24</sup> Em 1985, Gray foi o primeiro a demonstrar a viabilidade da análise direta de sólidos por ICP-MS utilizando amostragem por ablação a laser (LA-ICP-MS). A partir de então, essa técnica tem se mostrado muito útil para estudos de proveniência geológica. Comparado com as análises de soluções por ICP-MS, a técnica de LA-ICP-MS apresenta inúmeras vantagens.<sup>3</sup>

## 5. Sistema LA-ICP-MS

### 5.1. Princípio básico do sistema LA-ICP-MS

A ablação a laser em combinação com a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) é uma técnica microanalítica muito utilizada na geoquímica, química ambiental e ciências da vida.<sup>25</sup>

No sistema LA-ICP-MS, um feixe de radiação laser é focalizado na superfície de uma amostra contida em uma célula de ablação. Se a radiação incidente na amostra for suficientemente energética, o material será ablado (formando vapor, partículas e aglomerados) e transportado até o plasma do ICP-MS com auxílio de um gás carreador (Ar ou He). O ICP-MS funciona como uma fonte de excitação adicional, em que as partículas geradas na ablação

são vaporizadas, atomizadas e ionizadas. Posteriormente, os íons são transportados até a interface e guiados para o separador de massas, que ocorre em função da razão massa/carga ( $m/z$ ).<sup>26</sup>

### 5.2. Utilização do laser para introdução de amostras no ICP-MS

A vantagem da utilização da ablação a laser na amostragem *in situ*, está em oferecer tamanhos de pontos de apenas alguns micrômetros até centenas de micrômetros de diâmetro. O LA-ICP-MS permite calibração em concentrações da ordem de traço, da mesma forma que os petrólogos experimentais têm tradicionalmente usado a microsonda eletrônica para elementos majoritários.<sup>27</sup> Além disso, permite análise tanto em profundidade quanto na superfície da amostra e mapeamento elementar bidimensional e tridimensional.<sup>25</sup> Sólidos de difícil solubilização, condutores ou não de eletricidade, orgânicos ou inorgânicos, *in natura* ou pulverizados, podem ser diretamente analisados.<sup>28</sup> A amostragem *in situ* evita os problemas associados à contaminação ou perda de analitos, bem como solubilização incompleta, que podem ocorrer durante os procedimentos de preparação da amostra, como por exemplo, digestão ou dissolução.<sup>29</sup>

Ao longo dos anos, vários tipos de lasers pulsados, com diferentes comprimentos de onda, foram testados para a ablação, como mostra a Tabela 2.<sup>30</sup> A ablação com laser com comprimento de onda na região do ultravioleta (UV)

**Tabela 2.** Progressão dos tipos de laser usados para LA-ICP-MS nos últimos anos<sup>30</sup>

Ano	Laser/ Região do feixe de laser	$\lambda$ (nm)	Duração do pulso
1985	Rubi / Visível	693	$\mu$ s
1987	Nd:YAG / Infravermelho	1064	ns
1993	Nd:YAG / Visível	537	ns
1993	Nd:YAG / Visível	266	ns
1994	Nd:YAG / Visível	357	ns
1996	ArF Excimer / Ultravioleta	238	ns
1997	ArF Excimer / Ultravioleta	193	ns
1997	Nd:YAG / Visível	537	ps
1997	XeCl Excimer / Ultravioleta	308	ns
1998	Nd:YAG / Ultravioleta	213	ns
2001	Ti:safira / Infravermelho	780	fs
2003	Ti:safira / Ultravioleta	266	fs
2003	Nd:YAG / Ultravioleta	193	ns
2003	F2 Excimer / Ultravioleta	157	ns
2005	Yb-diodo / Infravermelho	1023	fs
2006	Ti:safira / Ultravioleta	196	fs
2008	Yb-diodo / Infravermelho	800	ps
2012	Yb-diodo / Ultravioleta	344	fs
2015	Yb-diodo / Ultravioleta	257	fs

$\mu$ s = microssegundo; ns = nanossegundo, ps = picossegundo, fs = femtossegundo, Excimer = dímero excitado

tem características superiores às do laser com comprimento de onda na região do infravermelho (IV), devido ao menor fracionamento elementar gerado no ponto de amostragem. Como consequência, fontes de laser na região UV, tais como lasers de Nd:YAG (aluminato de ítrio dopado com neodímio, 266 ou 213 nm), bem como lasers de dímeros gasosos excitados, ArF (193 nm) e F<sub>2</sub> (157 nm), têm sido aplicados preferencialmente.<sup>28,31</sup>

### 5.3. Acoplamento da técnica de LA ao ICP-MS

O acoplamento do amostrador a laser ao plasma do espectrômetro de massa apresenta inúmeras vantagens, entre elas: (i) baixos limites de detecção (em torno de 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, usualmente denominado ppm); (ii) facilidade de calibração do equipamento; (iii) quantificação de muitos elementos (do Li ao U) e (iv) rapidez na análise.<sup>26</sup> Além disso, a introdução de uma amostra sem os componentes típicos da solução (plasma seco) no ICP melhora a atomização e reduz alguns efeitos de matriz.<sup>29</sup> O plasma seco de sólidos ablatados por laser contém uma quantidade significativamente reduzida de óxidos, que são sempre uma fonte de interferências isobáricas no espectro de massa resultante.<sup>31</sup> Utilizando-se uma estratégia adequada de calibração e condições instrumentais otimizadas, é possível obter melhor precisão e exatidão do que utilizando ICP-MS.<sup>26,32</sup>

Apesar das inúmeras vantagens, vários fatores, considerados críticos, podem afetar a quantificação exata de elementos por LA-ICP-MS, como por exemplo: (i) fracionamento elementar; (ii) efeitos de matriz; (iii) parâmetros instrumentais (comprimento de onda, largura do pulso do laser, sensibilidade e resolução do ICP-MS) e (iv) padrões utilizados para a calibração. Esses fatores críticos serão discutidos nos subitens a seguir.

#### 5.3.1. Fracionamento elementar

A primeira grande desvantagem do LA-ICP-MS é a ocorrência de uma diferença entre a abundância dos íons detectados após a separação m/z e aquela originalmente presente na amostra. Na literatura, esse problema é frequentemente chamado de fracionamento elementar, embora este termo também seja usado para descrever mudanças na dependência da composição do feixe de íons com o tempo no espectrômetro de massa.<sup>25</sup>

Além do próprio processo de ablação (por exemplo, efeitos não estequiométricos, que ocorrem devido à ablação preferencial de compostos mais voláteis), o transporte das partículas da câmara de ablação para o ICP (por exemplo, diferenças gravitacionais entre partículas menores e maiores), vaporização, atomização e ionização no ICP (menos eficiente para partículas maiores) também são importantes contribuintes para os efeitos de fracionamento.<sup>25</sup>

O fracionamento elementar depende fortemente do comprimento de onda do laser e da sua irradiância, assim como da duração do pulso e do diâmetro do feixe. Está em grande parte relacionado à interação do laser com a amostra

e varia de acordo com o elemento e a matriz da amostra analisada.<sup>24,28</sup>

Durante a ablação da amostra, geralmente há uma diminuição na intensidade do sinal, cuja taxa de decaimento é mais rápida para alguns elementos do que para outros, devido ao que é denominado “*down-hole*” ou fracionamento elementar induzido por laser (LIEF, do inglês laser-induced elemental *fractionation*). O LIEF é comumente atribuído a diferenças na massa atômica elementar, primeiro potencial de ionização, temperatura de condensação e comportamento geoquímico.<sup>27</sup>

O fracionamento pode ser minimizado com a criação de crateras bem definidas, garantindo alta absorção (baixa profundidade de penetração) da luz do laser no material, aplicação de comprimentos de onda curtos e ajuste cuidadoso do fluxo de gás.<sup>29</sup>

#### 5.3.2. Efeitos de matriz

O segundo grande problema relacionado ao uso do LA-ICP-MS para análise direta de amostras sólidas é a diferença na interação entre o feixe de laser e a superfície da amostra que ocorre para várias matrizes, causando mudanças na massa de analito ablatado por pulso, devido às diferenças nas propriedades das matrizes investigadas (p.ex., absorção, refletividade e condutividade térmica). As partículas de aerossol produzidas durante a ablação de diferentes matrizes podem variar em tamanho e geometria, afetando o transporte da amostra da célula de ablação para o plasma. Ambos os efeitos contribuem para diferenças na concentração de partículas (*mass load*) no plasma, dando origem aos efeitos de matriz, já que a eficiência de vaporização, atomização e ionização dos analitos introduzidos no plasma dependem da concentração de partículas.<sup>25</sup>

Para reduzir o efeito de matriz, os lasers de femtossegundos (fs) são utilizados como alternativa aos lasers de nanossegundos (ns), pois seu tempo de duração de pulso ultracurto é insuficiente para a energia do fóton provocar aquecimento, o que induziria ao derretimento da amostra, sendo assim, menor a zona atingida pelo calor na ablação.<sup>24,30</sup>

#### 5.3.3. Parâmetros instrumentais

Alguns parâmetros são definidos na aquisição dos equipamentos tais como o comprimento de onda do laser, desenho e volume da célula de ablação e a duração do pulso de laser. Outros parâmetros do LA-ICP-MS podem ser otimizados, quais sejam: energia do pulso do laser, fluência (densidade energética) do laser, taxa de repetição do pulso, tamanho do *spot*, tipo e vazão do gás carreador na célula de ablação e parâmetros do plasma do ICP, tais como: profundidade de amostragem e potência do plasma.<sup>33</sup>

As características da ablação podem variar significativamente, dependendo das especificidades do foco do laser, comprimento de onda, energia e duração do pulso, podendo alterar a forma dos dados brutos resultantes. Conhecer esses parâmetros é, portanto, essencial para

interpretar os dados brutos. A aplicação de pulsos de fs aumenta a eficiência da ablação e a resolução, melhorando a precisão e sensibilidade.<sup>29,34</sup>

Além das características do equipamento empregado, outros fatores podem contribuir para uma limitação da exatidão analítica na técnica de LA-ICP-MS, como a variação na sensibilidade do ICP-MS, causados pelo número atômico e abundância isotópica, e fatores envolvendo a calibração, como natureza dos padrões, efeito de matriz e fracionamento.<sup>24</sup> O isótopo escolhido para o elemento a ser analisado deve ser aquele com menor probabilidade de sofrer interferências de espécies poliatômicas, que possuem semelhante razão m/z. Essas interferências podem ser resolvidas com a utilização de células de colisão/reação.<sup>27</sup>

### 5.3.4. Padrões de calibração do LA-ICP-MS

A calibração do LA-ICP-MS visa estabelecer uma correlação matemática adequada entre o sinal analítico e a fração mássica do analito na amostra, sendo uma das etapas mais importantes na análise quantitativa. Nessa etapa, muitos problemas podem comprometer os resultados analíticos que resultam dos efeitos não estequiométricos que ocorrem durante a vaporização, transporte do aerossol ablado, atomização e ionização no plasma. Esses efeitos, chamados de fracionamento elementar, são principalmente dependentes da matriz da amostra e, portanto, os padrões utilizados para a calibração deveriam ser semelhantes à matriz da amostra.<sup>29</sup> A distribuição homogênea de elementos maiores e traços dentro de um material de referência é também fundamental para ele ser utilizado como padrão na calibração de um LA-ICP-MS.<sup>35</sup>

Independentemente do progresso indiscutível da tecnologia laser, bem como da melhoria dos procedimentos de quantificação nas últimas décadas, a técnica ainda sofre da limitada disponibilidade de padrões comerciais de calibração. A dependência do sinal analítico com a matriz é o calcanhar de aquiles da amostragem por ablação a laser, especialmente para ablação de metais e semimetais usando *nanosecond pulsed lasers (ns-lasers)*.<sup>29</sup>

O método de calibração geralmente utilizado para a análise quantitativa por LA-ICP-MS envolve calibração externa e normalização com padrão interno (ou padronização interna).<sup>32</sup> Os padrões internos corrigem os efeitos multiplicativos, ou seja: desvio de sensibilidade e diferenças de matriz no volume (massa) da amostra ablada em relação ao material de calibração (correção da sensibilidade durante a ablação). Entretanto, efeitos aditivos, como por exemplo, interferências de íons poliatômicos, não são corrigidas.<sup>36</sup>

Os vidros da série SRM 610-617 do National Institute of Standards & Technology (NIST) têm sido muito utilizados como materiais de referência padrão (SRM, do inglês Standard Reference Material) nas técnicas microanalíticas, especialmente a de LA-ICP-MS. Entretanto, estudos realizados por Eggs e Shelley (2002) envolvendo análises quantitativas desse material por técnicas de microscopia

óptica e LA-ICP-MS (com laser de 193 nm tipo Excimer) revelaram que o material é homogêneo somente para os seguintes elementos: Be, Mg, Sr, Ba, Sc, Y, V, Zr, Hf, Ta, Th, U, Ga, In, Sn, Co, Ni, Zn e ETRs. A distribuição heterogênea é uma consequência da perda de espécies voláteis da superfície do vidro fundido durante a sua fabricação. Elementos que formam óxidos refratários (ou seja, dos grupos 2, 13, 14 e 15 da Tabela Periódica) são todos distribuídos homoganeamente, enquanto os outros elementos, particularmente os do lado direito da Tabela Periódica, não o são.<sup>37</sup>

## 5.4. Relato dos dados gerados pelo LA-ICP-MS e os resultados processados

Para a avaliação dos resultados gerados pela técnica de LA-ICP-MS por pesquisadores independentes, Branson e colaboradores (2019) ressaltaram quais parâmetros operacionais do instrumento e protocolos de processamento dos dados deveriam ser mencionados no relatório ou manuscrito. As especificidades do equipamento dificultam que um usuário externo reproduza exatamente as condições analíticas, mas esses parâmetros fornecem um contexto importante para o tratamento e interpretação dos dados gerados durante o processamento, permitindo que um usuário externo realize as análises em condições semelhantes. Os parâmetros operacionais que devem ser relatados são descritos a seguir.

### 5.4.1. Parâmetros do ICP-MS

Os parâmetros do ICP-MS variam conforme o tipo do equipamento, mas devem ser fornecidos detalhes suficientes para permitir que as condições analíticas sejam compreendidas e potencialmente replicadas. Em particular, o tempo de permanência (*dwell time*) para cada massa e o tempo total do ciclo é essencial, pois a interação entre a taxa de repetição do laser e o tempo de ciclo pode gerar um sinal serrilhado (*aliasing*) e distorção espectral nos dados.<sup>34</sup>

### 5.4.2. Parâmetros do laser

Calibrações regulares de foco e energia do laser no ponto de ablação são necessárias para relatar esses parâmetros com precisão. A taxa de repetição do laser pode influenciar a intensidade do sinal e padrões nos perfis brutos. Por exemplo, se a taxa de repetição é muito baixa, pode introduzir um sinal periódico serrilhado (*aliasing*) nos dados não tratados. O tamanho do ponto de ablação determina o grau em que as informações espaciais devem ser interpretadas e a intensidade dos sinais medidos. Portanto, os seguintes parâmetros devem ser reportados: (i) tipo de instrumento/descrição da óptica do feixe (fabricante e modelo podem ser suficientes, se não for substancialmente modificado, ou um instrumento customizado); (ii) comprimento de onda do laser (nm); (iii) duração do pulso do laser ( $\mu$ s, ns, ps, fs); (iv) energia do laser calibrado no ponto (*spot*) de ablação ( $J\ cm^{-2}$ ); (v) diâmetro do ponto (*spot*) de ablação ( $\mu$ m);

(vi) taxa de repetição do laser (Hz); e (vii) taxa de ablação calibrada (distância pulso<sup>-1</sup>).<sup>34</sup>

#### 5.4.3. Parâmetros da interface

O tipo da célula de ablação determina as características de eliminação do sinal (*washout*) e é um contexto importante para interpretar padrões nos dados brutos (por exemplo, célula Helex de 2 volumes). Os tipos de gases usados para transportar a amostra do laser para o ICP-MS e as vazões (L min<sup>-1</sup>) determinam a taxa de transferência da amostra. Configuração do fluxo de gás, por exemplo, uso de uma conexão direta (*squid*) ou de um tubo em “Y” para entrada de gás de *make up* (He ou Ar), vai influenciar a forma dos perfis brutos e permitem uma melhor interpretação dos padrões e tendências nos dados. Em face do exposto, os seguintes parâmetros devem ser reportados: (i) tipo da célula de ablação/extração; (ii) tipo de gás; (iii) vazão dos gases e (iv) configuração do fluxo de gás.<sup>34</sup>

#### 5.4.4. Processamento dos dados gerados por LA-ICP-MS

A técnica de LA-ICP-MS é amplamente reconhecida como uma maneira rápida de obter dados causando danos mínimos à amostra. No entanto, como desvantagem, os dados obtidos por LA-ICP-MS são extremamente complexos e exigem várias etapas de processamento, isto é, de redução de dados.<sup>38</sup>

Segundo Branson e colaboradores (2019), o relato adequado dos procedimentos de redução dos dados brutos gerados por LA-ICP-MS é primordial, já que a maioria deles envolve um grau de subjetividade que é difícil de descrever completamente em publicações. Os dados brutos gerados por LA-ICP-MS refletem as medidas resolvidas no tempo de analitos específicos, enquanto o laser é ativado e desativado. A operação normal produz uma alternância entre regiões de fundo (*laser-off*) e sinal (*laser-on*) na série temporal resultante. O feixe de ablação pode descrever um caminho geométrico definido na superfície da amostra para produzir análises resolvidas horizontalmente, ou permanecer no mesmo local por um período prolongado, ablando a superfície da amostra para produzir uma análise resolvida verticalmente (perfil de profundidade). Os dados resultantes podem ser usados para investigar a superfície ou heterogeneidade química subsuperficial, ou ainda podem ser integrados para fornecer composições químicas médias de uma amostra ou regiões de uma amostra, com uma estimativa de erro refletindo a heterogeneidade da amostra, ou a variabilidade entre medições repetidas. A redução de dados pode ser dividida em processamento básico, que deve ser aplicado a todos os dados gerados no LA-ICP-MS para converter as regiões dos perfis de sinal analítico (*laser-on*) para perfis composicionais calibrados e em estágios de seleção e integração necessários para extrair os dados composicionais integrados. As etapas fundamentais de um processamento básico de dados gerados por LA-ICP-MS geralmente incluem: (i) “limpeza” dos dados por exclusão de erros tais como aqueles oriundos do

detector; (ii) separação de dados para identificar regiões de sinal (*laser-on*) e ruído de fundo (*laser-off*) dentro dos perfis e exclusão das regiões de transição entre esses estados. A região de ruído de fundo corresponde ao sinal da linha de base do detector em uma massa particular, e a região do sinal contém as contagens adicionais do material removido da amostra; (iii) correção de fundo, onde as regiões de fundo identificadas são interpoladas e subtraídas das regiões de “sinal”, para fornecer um sinal corrigido da linha de base; (iv) padronização para um elemento internamente homogêneo (por exemplo, Ca no caso dos minerais carbonáticos) para contabilizar as variações na eficiência da ablação, tanto dentro das amostras quanto entre padrões e amostras; e (v) conversão das razões de contagem para taxas de composição por calibração para um ou mais padrões externos, incluindo correção de desvio dos parâmetros de calibração, especialmente se os dados foram coletados durante um período prolongado. Normalmente, os vidros do NIST são usados como materiais de referência padrão, embora padrões com composições semelhantes às amostras (*matrix-matched standards*) com composições homogêneas e bem documentadas, possam melhorar a precisão. Essas etapas são relativamente simples, bem descritas e realizadas igualmente bem pela maioria dos pacotes de processamento de dados existentes (por ex., *Iolite*, *Glitter*). Embora a capacidade de calibração em relação a vários materiais de referência esteja ausente nos pacotes comerciais mais utilizados, o *Glitter* permite a inserção de novos padrões em sua base de dados para calibração. A Tabela 3 apresenta uma lista dos programas disponíveis para a redução dos dados brutos gerados por LA-ICP-MS nos últimos anos.<sup>34,39,40</sup>

A etapa de seleção e integração dos dados brutos gerados requer alguns cuidados a serem considerados. Em amostras homogêneas, na escala das análises por LA-ICP-MS, toda a região de sinal dos dados pode ser integrada para calcular um valor de composição robusto. Porém, em amostras heterogêneas, a escolha da região sobre a qual calcular a integral é mais complexa e subjetiva, podendo variar significativamente dependendo do tipo de amostra. Em muitos materiais, a heterogeneidade é devida a micro domínios de uma fase contaminante, um material secundário que não é alvo da análise química, ou mesmo a própria região de interesse. Em amostras heterogêneas, subseções do perfil de ablação que são características do material de interesse devem ser identificadas para a obtenção de uma composição integrada representativa. Os critérios usados para selecionar ou remover regiões de integração devem ser baseados no conhecimento da amostra e das composições prováveis das fases contaminantes. Alguns materiais, que têm heterogeneidades sistemáticas conhecidas, devem ser incluídos no processamento de dados, como por exemplo, magnésio em cascas de foraminíferos (microfósseis unicelulares abundantes em rochas sedimentares).<sup>41</sup> Em tais casos, o analista deve ter certeza de que a análise por LA-ICP-MS coletou dados suficientes para produzir uma estimativa composicional total robusta, apesar da



**Tabela 3.** Programas disponíveis para a redução dos dados gerados por LA-ICP-MS nos últimos anos (modificada de BRANSON e colaboradores<sup>34</sup>)

Programa	Plataforma	Custo	Endereço eletrônico/Referência
<i>Iolite</i>	Igor Pro	Pago	<a href="https://iolite-software.com">https://iolite-software.com</a>
<i>Glitter</i>	Windows	Pago	<a href="http://www.glitter-gemoc.com">http://www.glitter-gemoc.com</a>
SILLS	Matlab	Grátis	Guillong <i>et al.</i> , 2008
AMS	Windows	Grátis	Mutchler <i>et al.</i> , 2008
Pepita	Windows	Grátis	<a href="http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/software/pepita.html">http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/software/pepita.html</a>
LARS-C	Excel	Grátis	<a href="http://www.immr.tu-clausthal.de/geoch/labs/icp-ms/laplot/lars-c.shtml">http://www.immr.tu-clausthal.de/geoch/labs/icp-ms/laplot/lars-c.shtml</a>
ComPbCorr	Excel	Grátis	<a href="http://gemoc.mq.edu.au/comPbcorrect/practical.htm">http://gemoc.mq.edu.au/comPbcorrect/practical.htm</a>
LamDate	Excel	Grátis	<a href="https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/icplab/lamd1.html">https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/icplab/lamd1.html</a>
TERMITE	R	Grátis	Mischel <i>et al.</i> , 2017
<i>LAtools</i>	Python	Grátis	Branson <i>et al.</i> , 2019 <a href="http://latools.readthedocs.io">http://latools.readthedocs.io</a>
<i>Dezirteer</i>	Python	Grátis	Powerman <i>et al.</i> , 2021 <sup>39</sup> <a href="https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120437">https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120437</a>
<i>Ilaps</i>	Python	Grátis	Faltusová <i>et al.</i> , 2022 <sup>40</sup> <a href="https://doi.org/10.1039/D1JA00383F">https://doi.org/10.1039/D1JA00383F</a>

heterogeneidade. O método selecionado para a identificação e remoção das regiões contaminantes, que são identificadas e removidas, assim como a identificação e seleção das regiões de interesse podem ter um efeito significativo na composição integrada de uma amostra heterogênea.<sup>34</sup>

Para redução e/ou tratamento dos dados gerados por LA-ICP-MS, diversos programas gratuitos foram desenvolvidos nos últimos anos. Em 2019, Branson e colaboradores<sup>34</sup> apresentaram o programa *LAtools* - um pacote Python de código aberto, gratuito, para processamento dos dados gerados por LA-ICP-MS. Até então, os inúmeros dados gerados exigiam certo grau de processamento manual, o que introduzia subjetividade na análise dos dados e, analistas independentes, podiam obter resultados significativamente diferentes a partir dos mesmos dados brutos. Esse fato afetava os resultados apresentados nas publicações, pois dificultava a reprodução dos trabalhos. O *LAtools* foi projetado para resolver esse problema.

De acordo com esses autores, o programa traz uma série de novos algoritmos de seleção de dados para facilitar a redução reprodutível dos dados gerados por LA-ICP-MS. Também não é necessário ser fluente em *Python* para entender o *LAtools*, pois entender o que cada etapa de processamento faz com seus dados é mais importante do que como isso é feito. Os métodos de redução até então utilizados eram inadequados, particularmente para amostras heterogêneas. A ferramenta *LAtools* para redução dos dados obtidos por LA-ICP-MS é projetada para tornar o processamento e redução dos dados de amostras complexas e heterogêneas quantitativamente reprodutíveis e rastreáveis. No final de uma sessão de processamento, o *LAtools* permite a exportação de todos os dados e parâmetros analíticos necessários para reproduzir uma análise, que deve acompanhar os valores apresentados nas publicações.<sup>34</sup>

Powerman e colaboradores,<sup>39</sup> em 2021, desenvolveram um programa chamado *Dezirteer*, capaz de tratar um número enorme de dados de idades U-Pb de zircônio detrítico (dZr) adquiridos no mundo todo, a fim de abrir novos horizontes para o emprego de abordagens de *big data*. O programa pode ser utilizado em qualquer sistema operacional como um pacote *Phyton* e pode ser instalado no *Windows*, por meio de um instalador executável.

O *Dezirteer* importa dados geocronológicos de U-Th-Pb do LA-ICP-MS (tanto como arquivos “.csv” do *Iolite* ou *Glitter*, quanto de um modelo manualmente preenchido). Permite ao usuário, inicialmente, definir e aplicar filtros (de elevada discordância, incerteza analítica e concentração de U) e depois definir cálculos (cálculo de incerteza, tipo de correção de Pb, escolhendo “melhor idade”). Então o programa os aplica em conjuntos de dados dZr. E, por fim, o programa exporta os dados e o tratamento desses dados, inequivocamente separados.<sup>39</sup>

Como já foi dito, os dados adquiridos por LA-ICP-MS são extremamente complexos e requerem inúmeras etapas de processamento, como segmentação de dados, correção de fundo, calibração e normalização. Além disso, a imagem de distribuição também exige uma reconstrução dos dados numa matriz bidimensional. Faltusová e colaboradores<sup>40</sup> (2022) desenvolveram um programa autônomo, chamado *Ilaps*, também escrito em *Phyton*, que permite o processamento fácil e direto dos dados gerados por essa técnica, para análise total (*bulk analysis*) e de imagem. O *Ilaps* é construído usando um pacote *Phyton* gratuito e de acesso aberto *imgMS*, que simplifica a adequação das funções utilizadas. A combinação de *imgMS*, como um pacote *Phyton*, com um programa gráfico independente, permite que pesquisadores com ou sem experiência em programação possam utilizá-lo no mesmo nível. O *Ilaps* não requer preparação de dados

e pode processar dados de análise total ou converter dados em uma imagem, em questão de minutos. Este programa oferece uma seleção automática dos sinais que são representativos da composição da amostra, mas ao mesmo tempo permite que o usuário exclua dados manualmente, como por exemplo, excluir contaminantes. Os pesquisadores que desenvolveram o *Ilaps* demonstraram seu potencial em dois casos distintos, um focado na análise total de amostras de vidro arqueológico e o outro na geração de imagens do cérebro de um camundongo.<sup>39</sup>

## 6. Conclusões

A técnica de LA-ICP-MS apresenta muitas vantagens para a quantificação pontual de ETRs em seus minerais portadores. Essas composições podem auxiliar nos estudos de proveniência, que são fundamentais para a predição da qualidade de potenciais jazidas, no caso de ocorrências minerais de relevância econômica, pois permitem a identificação da distribuição espacial e temporal da composição original da rocha fonte.

As condições instrumentais, os padrões (externos e internos) utilizados para a calibração, os efeitos de fracionamento e/ou de matriz e a variação da sensibilidade do instrumento podem afetar a exatidão e precisão da quantificação de ETRs por LA-ICP-MS. Portanto, eles devem ser estudados e otimizados para a análise de cada tipo de amostra.

Os programas utilizados para o processamento e a redução dos dados obtidos por LA-ICP-MS devem ser projetados para fornecerem resultados quantitativamente reproduzíveis e rastreáveis de todos os tipos de amostras, incluindo aquelas complexas e heterogêneas.

## Referências Bibliográficas

- Gouveia, R. M.; A caracterização química e mineralógica de Terras-raras e minerais associados no CDTN. Disponível em: <<https://www.cdtm.br/ultimas-noticias/121-newsletter/360-caracterizacao-quimica-e-mineralogica-de-terras-raras-e-minerais-associados>>. Acesso em: 20 março 2023.
- De Sousa, T. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, 2017. [[Link](#)]
- Balaram, V.; Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* **2019**, *10*, 1285. [[Crossref](#)]
- Chakhmouradian, A. R.; Wall, F.; Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements* **2012**, *8*, 333. [[Crossref](#)]
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H.; *Trace Elements in Soils and Plants*, 3a ed., CRC Press: Boca Raton, 2000.
- Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N.; *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, 1a ed., CRC Press: Boca Raton, 2004.
- Dostal, J.; Rare Earth Element Deposits of Alkaline Igneous Rocks. *Resources* **2017**, *6*, 34. [[Crossref](#)]
- Castor, S. B.; Hedrick, J. B.; Em *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration: Littleton, 2006, p 769.
- De Moraes, L. C.; Seer, H. J.; Em *Recursos minerais de Minas Gerais*, Companhia de Desenvolvimento de Minas Gerais (CODEMGE): Belo Horizonte, 2018. [[Link](#)]
- Aranha, M.; Porwal, A.; Sundaralingam, M.; González-Álvarez, I.; Markan, A.; Rao, K.; Rare earth elements associated with carbonatite-alkaline complexes in western Rajasthan, India: exploration targeting at regional scale. *Solid Earth* **2022**, *13*, 497. [[Crossref](#)]
- De Sousa Filho, P. C.; Galaço, A. R. B. S.; Serra, O. A.; Terras-raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. *Química Nova* **2019**, *42*, 1208. [[Crossref](#)]
- Loureiro, F. E. L.; Terras-raras no Brasil: depósitos, recursos identificados, reservas. *Série Estudos e Documentos - CETEM* **1994**, *21*. [[Link](#)]
- Figueiredo, M. C. H.; Introdução à geoquímica dos elementos terras-raras. *Boletim IG-USP. Série Científica* **1985**, *16*, 15. [[Crossref](#)]
- Martin, R. F.; De Vito, C.; The patterns of enrichment in felsic pegmatites ultimately depend on tectonic setting. *The Canadian Mineralogist* **2005**, *43*, 2027. [[Crossref](#)]
- Pohl, W. L.; Metallogenic models as the key to successful exploration — a review and trends. *Mineral Economics* **2022**, *35*, 373. [[Crossref](#)]
- Gaspar, M.; Knaack, C.; Meinert, L. D.; Moretti, R.; REE in skarn systems: A LA-ICP-MS study of garnets from the Crown Jewel gold deposit. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2008**, *72*, 185. [[Crossref](#)]
- Hoskin, P. W. O.; Ireland, T. R.; Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology* **2000**, *28*, 627. [[Crossref](#)]
- Mendes, M.; Lobato, L. M.; Kunzmann, M.; Halverson, G. P.; Rosière, C. A.; Iron isotope and REE+Y composition of the Cauê banded iron formation and related iron ores of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Mineralium Deposita* **2017**, *52*, 159. [[Crossref](#)]
- Gonçalves, M. A.; Vuckovic, M.; Fiorelli, A.; Barrulas, P.; Mirão, J.; Trace element geochemistry of carbonates in the Jurassic Lusitanian Basin records mineral-fluid interactions. *E3S Web of Conferences* **2019**, *98*, 01017. [[Crossref](#)]
- Remus, M. V. D.; Souza, R. S.; Cupertino, J. A.; De Ros, L. F.; Dani, N.; Vignol-Lelarge, M. L.; Proveniência sedimentar: métodos e técnicas analíticas aplicadas. *Revista Brasileira de Geociências* **2008**, *38*, 166. [[Crossref](#)]
- Batista, Z. V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, 2010. [[Link](#)]
- Milani, E. J.; Brandão, J. A. S. L.; Zalán, P. V.; Gamboa, L. A. P.; Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. *Revista Brasileira de Geofísica* **2000**, *18*, 352. [[Crossref](#)]
- Carminatti, M.; Wolff, B.; Gamboa, L.; *19th World Petroleum Congress*, Madrid, Espanha, 2008. [[Link](#)]
- Magaldi, T. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2017. [[Link](#)]

25. Limbeck, A.; Galler, P.; Bonta, M.; Bauer, G.; Nischkauer, W.; Vanhaecke, F.; Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2015**, *407*, 6593. [[Crossref](#)]
26. Farias, F. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2018. [[Link](#)]
27. Jenner, F. E.; Arevalo, R. D.; Major and Trace Element Analysis of Natural and Experimental Igneous Systems using LA-ICP-MS. *Elements* **2016**, *12*, 311. [[Crossref](#)]
28. Leite, T. D. F.; *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2006. [[Link](#)]
29. Miliszkiewicz, N.; Walas, S.; Tobiasz, A.; Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2015**, *30*, 327. [[Crossref](#)]
30. Sylvester, P. J.; Jackson, S. E.; A Brief History of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Elements* **2016**, *12*, 307. [[Crossref](#)]
31. Delmdahl, R.; von Oldershausen, G. Quantitative solid sample analysis by ArF excimer laser ablation. *Journal of Molecular Structure* **2005**, *744–747*, 255. [[Crossref](#)]
32. Li, F.; Gong, A.; Qiu, L.; Zhang, W.; Li, J.; Liu, Y.; Yuan, H.; Simultaneous determination of trace rare-earth elements in simulated water samples using ICP-OES with TODGA extraction/back-extraction. *PLoS One* **2017**, *12*, e0185302. [[Crossref](#)]
33. Diwakar, P. K.; Harilal, S. S.; LaHaye, N. L.; Hassanein, A.; Kulkarni, P.; The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, *28*, 1420. [[Crossref](#)]
34. Branson, O.; Fehrenbacher, J. S.; Vetter, L.; Sadekov, A. Y.; Eggins, S. M.; Spero, H. J.; LAtools: A data analysis package for the reproducible reduction of LA-ICPMS data. *Chemical Geology* **2019**, *504*, 83. [[Crossref](#)]
35. Jochum, K. P.; Dingwell, D. B.; Rocholl, A.; Stoll, B.; Hofmann, A. W.; Becker, S.; Besmehn, A.; Bessette, D.; Dietze, H.-J.; Dulski, P.; Erzinger, J.; Hellebrand, E.; Hoppe, P.; Horn, I.; Janssens, K.; Jenner, G. A.; Klein, M.; McDonough, W. F.; Maetz, M.; Mezger, K.; Mürker, C.; Nikogosian, I. K.; Pickhardt, C.; Raczek, I.; Rhede, D.; Seufert, H. M.; Simakin, S. G.; Sobolev, A. V.; Spettel, B.; Straub, S.; Vincze, L.; Wallianos, A.; Weckwerth, G.; Weyer, S.; Wolf, D.; Zimmer, M.; The Preparation and Preliminary Characterisation of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards Newsletter* **2000**, *24*, 87. [[Crossref](#)]
36. Longerich, H. P.; Jackson, S. E.; Günther, D. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1996**, *11*, 899. [[Crossref](#)]
37. Eggins, S. M.; Shelley, J. M. G. Compositional Heterogeneity in NIST SRM 610-617 Glasses. *Geostandards Newsletter* **2002**, *26*, 269. [[Crossref](#)]
38. Carter, S.; Clough, R.; Fisher, A.; Gibson, B.; Russell, B.; Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2022**, *37*, 2207. [[Crossref](#)]
39. Powerman, V. I.; Buyantuev, M. D.; Ivanov, A. V.; A review of detrital zircon data treatment, and launch of a new tool ‘Dezirteer’ along with the suggested universal workflow. *Chemical Geology* **2021**, *583*, 120437. [[Crossref](#)]
40. Faltusová, V.; Vaculovič, T.; Holá, M.; Kanický, V.; Ilaps – python software for data reduction and imaging with LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2022**, *37*, 733. [[Crossref](#)]
41. Petró, S. M.; *Introdução ao estudo dos Foraminíferos*, 1a ed., IGeo/UFRGS: Porto Alegre, 2018. [[Link](#)]