

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO  
DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS  
UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ABLAÇÃO A  
LASER (LA-ICP-MS)**

**ALINE CELUPPI WEGNER**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Cristine Porcher**

**Porto Alegre, 2022.**

**DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO  
DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS  
UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM  
PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ABLAÇÃO A  
LASER (LA-ICP-MS)**

**ALINE CELUPPI WEGNER**

**ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Cristine Porcher**

**BANCA EXAMINADORA:**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Cristine Lenz – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Sergipe**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Anelise Losangela Bertotti – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco**

**Prof<sup>a</sup>. Dra. Fernanda Gervasoni – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Tese de doutorado apresentada  
como requisito parcial para obtenção  
do título de Doutora em Ciências.**

**Porto Alegre, 2022.**

CIP - Catalogação na Publicação

Wegner, Aline Celuppi

Determinação e validação de método analítico de elementos traço em materiais geológicos utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (LA-ICP-MS) / Aline Celuppi Wegner. -- 2022.

247 f.

Orientadora: Carla Cristine Porcher.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. elementos traço. 2. espectrometria de massas. 3. geoquímica. 4. LA-ICP-MS. 5. microanálises de materiais geológicos. I. Porcher, Carla Cristine, orient. II. Título.

**Dedico esta tese a meus pais Helmuth (*in memoriam*) e Graciosa, rochas  
sobre as quais construí a minha casa.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a Deus, pelo dom da vida e da resiliência, pela fé e pela inteligência.

A minha mãe, pelo amor, compreensão e por nunca deixar de acreditar em mim.

A minha orientadora Carla Cristine Porcher, pela orientação em todos os passos deste trabalho, as infinitas aulas de geologia que me fizeram enxergar o mundo com olhos geoquímicos.

Ao colega e amigo Felipe Padilha Leitzke, que foi meu coorientador na prática, por todas as horas discutindo, analisando, aprendendo e revisando o trabalho, foste um parceiro de trabalho incansável!

Aos professores do LGI, por todas as contribuições a esta tese.

Aos colegas técnicos científicos do LGI – André, Daniel, Gisela, Mariana e Renato – pelas contribuições, apoio e companheirismo.

Aos colegas do Instituto de Geociências, pela amizade e parceria.

Aos projetos que financiaram e tornaram possível a realização deste trabalho: “Estudo Experimental da Interação de Rochas Sedimentares e Fluidos /Líquidos Magmáticos (Alcalinos e Toleíticos) Aplicado à Geração Abiogênica de Hidrocarbonetos de Cadeia Longa e Mudanças no Sistema Permo-Poroso dos Reservatórios” (2017/00216-4 – PD/PETROBRAS TC 5850.0107099.18.9), coordenado pelo prof. Rommulo Vieira Conceição, e “Estudo e Caracterização de Níveis Argilosos do Pré-Sal e Análogos” (2.8314 – GEO/PETROBRAS TC 5850.0107216.18.9), coordenado pelo prof. André Mexias.

Aos meus familiares, por parentesco ou por afinidade, que me apoiaram e compreenderam as ausências. Em especial a família Hidalgo, meus parentes por WiFi, e a família Klaus Capel, meus compadres, que estiveram sempre por perto.

As minhas irmãs do Ruah, que oraram por mim em todos os momentos. Amo vocês.

Aos amigos do Emaús, que partilham da caminhada de fé, em especial ao Mons. Urbano Zilles, pela amizade e carinho.

Aos amigos da corrida, em especial ao Rafael Nunes, que me ajudou a manter a sanidade durante os períodos mais tensos, me mandando correr: missão dada é missão cumprida!

A todos os amigos que me apoiaram e acompanharam no período em que estive realizando este trabalho, em especial: Pe. Querino Ludwig, Denise Pinzon, Cristhiane Alvim Valente, Carlos Eduardo Fagundes, Daniel Schröder, Pablo Lorenzo, Maria do Carmo Dischinger, Iara Collet e Lara Gomes. A amizade de vocês é inestimável e vocês são parte importante da minha vida.

Muito obrigada!

*“Cientistas devem continuar fazendo o que sempre fizeram, que é entender a Terra,  
tão bem o quanto possam.”*

Naomi Oreskes (1958 - )

*“Não há futuro com a negação da ciência.”*

Mercedes Bustamante

(1963 - )

## RESUMO

Elementos traço (ET) são aqueles encontrados em baixas concentrações, na faixa de  $\mu\text{g/g}$  e  $\text{ng/g}$ . Em amostras geológicas podem fornecer informações a respeito da gênese das rochas e minerais, identificação destes, datação, e contribuir em estudos de proveniência, correlação e prospecção. As técnicas analíticas instrumentais indicadas para determinar as concentrações dos ET em um material geológico devem apresentar alta sensibilidade, poder de resolução, capacidade de realizar análises multielementares e versatilidade na introdução de amostras. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e amostragem por ablação a laser (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – LA-ICP-MS*) atende estes requisitos, com possibilidade de realizar microanálises *in situ*, devido a suas configurações. Neste trabalho são apresentadas duas metodologias de quantificação de ET por LA-ICP-MS em materiais geológicos. A primeira apresenta dados de quantificação de ET em sete vidros geológicos, obtidos por fusão direta a partir de materiais de referência de rocha total por LA-ICP-MS. Os resultados obtidos apresentam boa precisão em relação as concentrações de ET, com mais de 90 % dos valores sendo determinados corretamente. A metodologia apresenta sensibilidade, limites de detecção, incertezas e erros relativos com valores apropriados, e é considerada válida para determinações de ET em materiais similares. A segunda metodologia apresenta resultados preliminares da quantificação de ET em fases minerais por LA-ICP-MS, com dados obtidos de três minerais de referência. Os valores de concentrações de ET foram considerados corretos em mais de 80 % dos elementos analisados, com boa precisão. Os valores de sensibilidade, limites de detecção, incerteza e erros relativos não foram satisfatórios, porém podem ser melhorados com a realização de mais experimentos desta metodologia. A metodologia apresenta potencial para validação após nova coleta de dados, e ampliação do conjunto de materiais de referência analisados. As metodologias analíticas apresentadas neste trabalho são consideradas robustas na determinação de ET, com resultados confiáveis e potencial aumento de metodologias a serem implementadas.

**Palavras-chave:** elementos traço; espectrometria de massas; geoquímica; LA-ICP-MS; metodologia analítica; microanálises de materiais geológicos.



## ABSTRACT

Trace elements are those found in low concentrations, in the  $\mu\text{g/g}$  e  $\text{ng/g}$  range. In geological samples can provide information about rocks and mineral genesis, identification, dating, and contribute to provenance, correlation, and prospection studies. Indicated instrumental analytical techniques to determine TE concentrations in geological materials must present high sensitivities, resolution, ability to perform multielemental analysis, and sample introduction versatility. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)* complies these requirements with microanalysis *in situ* performing possibility, due to its configuration. In this work, two TE quantification methodologies in geological materials by LA-ICP-MS are presented. The first methodology presents TE quantification data using LA-ICP-MS in seven geological glasses, which were obtained from whole-rock reference materials by direct fusion. Obtained results present good accuracy in TE concentrations, and more than 90 % of obtained values were correctly determined. Sensitivities, detection limits, uncertainties, and relative errors presented appropriated values in the methodology, which is considered valid for TE determinations in similar materials. The second methodology presents preliminary results of TE quantification in mineral phases by LA-ICP-MS, with obtained data from three reference minerals. TE concentration values were considered correct to more than 80 % from analyzed elements, with good accuracy. Sensitivity, detection limits, uncertainties and relative errors values were not satisfactory, however, they can be improved by executing more experiments with this methodology. There is validation potential of the analytical methodology after new data collection, and extension of reference materials set analyzed. The analytical methodologies presented in this work are considered robust to determine TE concentrations, with reliable results and increase in methodologies to be implemented.

**Key words:** trace elements; mass spectrometry; geochemistry; LA-ICP-MS; analytical methodology; geological materials microanalysis.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Imagens das seções polidas confeccionadas para a realização das análises apresentadas neste trabalho. (A) Seção polida 1 "  $\emptyset$  com fragmentos de NIST-SRM 610, 612 e KL2-G embutidos. (B) seção polida de 1 "  $\emptyset$  com fragmentos de vidros geológicos ML3B-G, StHs 6/80-G, GOR128-G, GOR132-G, ATHO-G e T1-G. (C) Montagem da seção polida com fragmento de Apatita Durango antes da aplicação da resina epóxi. (D) Seção polida de 0,4 "  $\emptyset$  contendo fragmento de Zircão Mud Tank embutido em resina epóxi após a etapa de polimento. 16
- Figura 2: Equipamento ThermoFinnigan Element2 sector field ICP-MS, utilizado para obter os dados apresentados nesta tese. Fonte: arquivo pessoal. 18
- Figura 3: Plataforma de ablação a laser (Laser ablation - LA), New Wave UP213, utilizada para obter os dados apresentados nesta tese. Fonte: arquivo pessoal. 19
- Figura 4: Marcha analítica da determinação de elementos traço em materiais geológicos. 30
- Figura 5: Descrição dos elementos do ICP-MS Element2. Adaptado de : (THERMO FINNIGAN SCIENTIFIC, 2005). 42
- Figura 6: Representação da aparelhagem LA conectada ao ICP-MS no momento da ablação de uma amostra. Adaptado de Smith (2018). 44
- Figura 7: Imagem de uma descarga ICP através de filtro UV em um ICP-MS *Thermo®Finnigan Element2*. Fonte: arquivo pessoal. 50
- Figura 8: Eletro multiplicadora de dinodo discreto. Fonte: arquivo pessoal. 55

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Laboratórios que realizam análise de ET no Brasil (dados de agosto/2021).	12
Tabela 2: Classificação dos elementos de interesse geológico segundo Goldschmidt e de acordo com suas características nos materiais geológicos.	24

## LISTA DE ABREVIATURAS

EPMA: *Electron Probe Micro Analyzer*, Micro analisador de sonda eletrônica

ET: elementos traço

ETR: elementos terras raras

HFS: *High Field Strength*, grupo de elementos de campo forte

HR-ICP-MS: *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*, espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado de alta resolução

ICP-MS: *inductively coupled plasma-mass spectrometry*, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

*in*: *Inche*. O mesmo que polegada.

KOH: Hidróxido de potássio

LA: *laser ablation*, ablação a laser

LFS: *Low Field Strength*, grupo de elementos de campo fraco

Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Tetraborato de lítio

LiBO<sub>2</sub>: Metaborato de lítio

LILE: *Large Ion Lithophile Elements*, grupo de elementos litófilos de íon grande

MGP: metais do grupo platina

MPI: *Max Planck Institut für Chemie*, Instituto de Química Max Planck, Mainz, Alemanha

MR: material de referência

MS: *mass spectrometry*, espectrometria de massas

MT: metais de transição

Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>].8H<sub>2</sub>O: Borato de sódio octahidratado

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Tetraborato de sódio

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Carbonato de sódio

$\text{Na}_2\text{O}_2$ : Peróxido de sódio

*NAA*: *neutron activation analysis*, análise de ativação de nêutrons

NaOH: Hidróxido de sódio

ppb: parte por bilhão. O mesmo que ng/g.

ppm: parte por milhão. O mesmo que  $\mu\text{g/g}$ .

ppt: parte por trilhão. O mesmo que pg/g.

RF: radiofrequência

*WDS*: *Wavelength Dispersive mode*, modo de comprimento de onda dispersivo

## SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT .....	2
LISTA DE FIGURAS .....	3
LISTA DE TABELAS .....	4
SUMÁRIO.....	7
1. INTRODUÇÃO.....	11
1.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
1.1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
1.1.2. MATERIAIS DE REFERÊNCIA E PADRÕES .....	14
1.1.3. CONFECÇÃO DE <i>MOUNTS</i> .....	15
1.1.4. MICROSSONDA ELETRÔNICA .....	16
1.1.5. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.....	17
1.1.6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....	18
1.1.7. ABLAÇÃO A LASER .....	18
2. ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM MATERIAIS GEOLÓGICOS .....	21
2.1. ELEMENTOS TRAÇO EM GEOLOGIA.....	21
2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO EM GEOLOGIA .....	22
2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO.....	25
2.2.1. ESPECTROMETRIA DE MASSAS NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO .....	26
2.3. APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS TRAÇO EM ESTUDOS GEOLÓGICOS.....	28
2.4. ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS UTILIZANDO LA-ICP-MS .....	29
2.4.1. DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO EM ROCHA TOTAL .....	31
2.4.1.1. DECOMPOSIÇÃO POR FUSÃO DIRETA.....	34
2.4.1.2. DECOMPOSIÇÃO POR FUSÃO EM FLUXO.....	35
2.5. O ICP-MS.....	38
2.5.1. O HISTÓRICO DO ICP-MS.....	40
2.5.2. INSTRUMENTAÇÃO ICP-MS .....	41
2.5.2.1. INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS .....	42
2.5.2.1.1. ABLAÇÃO A LASER .....	43
2.5.2.1.2. FRACIONAMENTO INDUZIDO POR LASER .....	46
2.5.2.2. IONIZAÇÃO DA AMOSTRA .....	48
2.5.2.2.1. TOCHA.....	48
2.5.2.2.2. PLASMA.....	49
2.5.2.3. SISTEMA DE ÓTICA IÔNICA.....	51
2.5.2.4. ANÁLISE DAS MASSAS .....	52
2.5.2.5. DETECTORES .....	54
2.6. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTAIS EM GEOCIÊNCIAS .....	55
3. HIGH-PRECISION LA-ICP-MS DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN GEOLOGICAL GLASSES BY INTERNAL STANDARDIZATION.....	60

4.	TRACE ELEMENTS QUANTIFICATION IN THE MINERAL PHASES REFERENCE MATERIALS DURANGO APATITE, MUD TANK AND GJ-1 ZIRCONS .....	107
9.	DISCUSSÃO/PROPOSTAS .....	136
10.	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	149
11.	BIBLIOGRAFIA .....	151
12.	ANEXOS.....	169
12.1.	ANEXO 1.....	169
12.2.	ANEXO 2.....	202
12.3.	ANEXO 3.....	226
12.4.	ANEXO 4.....	228
12.5.	ANEXO 5.....	230
12.6.	ANEXO 6.....	231
12.7.	ANEXO 7.....	233
12.8.	ANEXO 8.....	235
12.9.	ANEXO 9.....	237
12.10.	ANEXO 10 .....	238

## **SOBRE A ESTRUTURA DESTA TESE**

Esta tese de Doutorado está estruturada e desenvolvida em torno de artigos publicados e submetidos em periódicos científicos. Conseqüentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

- I) Capítulo 1 – Introdução sobre o tema, descrição do objeto da pesquisa de Doutorado e as metodologias de pesquisa desenvolvidas.
- II) Capítulo 2 – Estado da arte sobre o tema abordado: A análise de Elementos Traço em Materiais Geológicos por LA-ICP-MS.
- III) Capítulos 3 e 4 – Artigos escritos pela autora durante o desenvolvimento de seu Doutorado:
  - *High-precision LA-ICP-MS determination of trace elements in geological gasses by internal standardization*, publicado no periódico *Brazilian Journal of Geology*, Volume 51, e20210018.
  - *Trace elements quantification in the mineral phases reference materials Durango Apatite, Mud Tank and GJ-1 zircons*, submetido no periódico *Brazilian Journal of Geology*.
- IV) Capítulo 6 – Integração dos artigos na forma de discussões sobre os desafios encontrados e sua resolução.
- V) Capítulo 7 – Conclusões sobre os temas abordados na tese de doutorado.



# **CAPÍTULO 1**

## 1. INTRODUÇÃO

Na presente tese está disposto o resultado do trabalho de pesquisa desenvolvido pela autora como aluna no curso de pós-graduação em Geociências, nível doutorado e área de concentração Geoquímica, efetuado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O projeto de tese tem por objetivo realizar análises e o desenvolvimento, implementação e validação de métodos analíticos de elementos traço (ET) em materiais geológicos no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq) situado no Instituto de Geociências (IGeo), no qual a autora atua como servidora. Os métodos analíticos de espectrometria de massas (MS) existentes que são capazes de determinar ET em materiais geológicos são conhecidos e divulgados em publicações acadêmicas. A implementação destas metodologias analíticas faz com que o LGI/CPGq/UFRGS esteja alinhado às mais modernas práticas internacionais, de modo a atender a comunidade científica mundial. Uma vez que há demanda para dados de ET em materiais geológicos, no Brasil diversos laboratórios contam com equipamentos capazes de realizar estas análises, como pode-se observar na Tabela 1. Mesmo havendo diversos laboratórios capazes de realizar tais análises, a capacidade analítica ainda fica aquém da necessidade apresentada não só por empresas, mas também por pesquisadores e estudantes.

O LGI/CPGq/UFRGS possui um conjunto de espectrômetros de massas bastante diverso com os quais se pode desenvolver e implementar tais metodologias analíticas. Esta possibilidade já justifica a pesquisa, ajustamentos, implantação e validação destas metodologias. Os métodos propostos neste trabalho trazem as adequações necessárias para sua implantação específica nos equipamentos disponíveis e para atender as demandas de determinação de teores de ET em materiais geológicos.

Tabela 1: Laboratórios que realizam análise de ET no Brasil (dados de agosto/2021).

Instituição	Grupo de pesquisa	Equipamento	Análises realizadas
ALS Global Service	Laboratório privado	Não especificados	ET em rocha total e litogeoquímica
PUCRS	Laboratório de Análises Geoquímicas	ICP-OES Perkin Elmer	ET em amostras geológicas
SGS GEOSOL	Laboratório Privado	ICP-MS e ICP-OES (modelos e marcas não especificados)	ET em materiais geológicos
UENF	Laboratório de Ciências ambientais	ICP-OES Varian - 720 ES	ET em materiais biogeoquímicos
UFBA	Laboratório do Grupo de Pesquisa em Química e Quimiometria do Instituto de Química	ICP-OES Vista Pro (Varian)	ET em amostras de sedimentos
UFOP	Applied Isotope Research Group	Thermo Finnigan Element2 ICP-MS Quadrupole Agilent 7700	ET em fases minerais
UNB	Laboratório de Estudos Geodinâmicos, Geocronológicos e ambientais	Thermo Finnigan Neptune	Imageamento multielementar
UNB	Laboratório de Geoquímica	LA-ICP-MS Finnigan Mat Element	ET em rochas, solos e minerais
UNESP	Laboratório de Geoquímica	Thermo Finnigan Element2 ICP-MS	ETR em materiais geológicos
UNISINOS	Instituto Tecnológico de Micropaleontologia	ICP-MS iCAP-QC Thermo Scientific	ET em amostras líquidas
USP	Laboratório de Química-ICP-NAP - Geoanalítica	ICP-MS iCAP-Q Thermo Scientific	ET em solos, minerais silícicos e carbonáticos

*PUCRS: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; UENF: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; UFBA: Universidade Federal da Bahia; UFOP: Universidade Federal de Ouro Preto; UNB: Universidade Federal de Brasília; UNESP: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”; UNISINOS: Universidade do Vale dos Sinos; USP: Universidade de São Paulo; ICP-OES: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer; ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometer; LA-ICP-MS: laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometer.*

Aparentemente, a implementação de um método pode parecer trivial. Ao se ler um artigo científico que apresenta os dados de validação de uma metodologia neste campo de pesquisa (e.g. Ebihara *et al.*, 2020; Jenner & O'Neill, 2012; Ling *et al.*, 2020; Tamura *et al.*, 2015), se prefigura simples realizar todos os procedimentos envolvidos na rotina analítica. Porém, ao iniciar tal empreitada, fica claro que essa tarefa é muito mais do que “apertar um botão”. Se deve ter em consideração que os métodos analíticos apresentados foram desenvolvidos e adequados à infraestrutura disponível no LGI. Dadas as complexidades da técnica de MS, cada metodologia requer um protocolo específico em cada laboratório em que é implementada, e isto é uma inovação em si. Para esta tarefa é necessário construir um arcabouço de conhecimento técnico e científico anterior a obtenção do dado para validação da metodologia. Tais competências foram sendo adquiridas ao longo do período que compreende o doutorado através de estudos de materiais bibliográficos, consultas técnicas e participação em cursos e seminários acerca do tema. Isto permitiu resolver impasses analíticos inerentes à técnica escolhida. Dentre estes estão: a correção sistemática de *drifts* (desvios) ao longo do procedimento analítico; a elucidação da redução de dados de teores de ET utilizando padronização interna (Artigos 1 e 2), obtenção de dados de materiais geológicos de origem natural (Artigo

2 e Anexo 2); a influência dos diferentes métodos de redução de dados e da utilização de diferentes padrões internos nas concentrações de ET obtidas (Artigo 1); identificação e correção de fracionamento induzido por laser e associado ao ICP nos dados de ET (Artigos 1 e 2); influência da calibração externa pela utilização de padrão com matriz diferente da amostra (Artigo 2), a obtenção de teores de ET de alto ponto de ebulição (Anexo 1) utilizando decomposição por fusão em fluxo. A publicação das metodologias analíticas implementadas no laboratório é uma maneira de disponibilizar para a avaliação dos pares a documentação relacionada à validação do método, os dados obtidos e estratégias de tratamento de dados. Ao submeter uma metodologia em forma de artigo, sujeitamos não só os dados, mas todo procedimento técnico a avaliação de comunidade científica, que pode revisar, criticar e sugerir mudanças ao método adotado. Além disso, a metodologia fica disponível para ser reproduzida em outros laboratórios, o que aumenta a confiabilidade nas técnicas utilizadas.

Para que o tema desta tese possa ser mais bem compreendido, é apresentado no capítulo 2 uma revisão que trata dos assuntos pesquisados durante o desenvolvimento das metodologias analíticas. Nos capítulos 3 e 4 são apresentados os artigos científicos que compõem a tese. No capítulo 5 são apresentadas discutidos como a implementação e validação do método analítico foi constituída e como foram superados os problemas encontrados, além de propostas de continuidade do desenvolvimento de metodologias analíticas e no capítulo 6 são apresentadas as conclusões gerais sobre o tema. Nos Anexos são apresentados artigos e resumos publicados durante o período do doutorado, e abrangem tanto as metodologias apresentadas nesta tese, como outras dentro deste mesmo assunto e que foram desenvolvidas em paralelo.

O objetivo desta tese é apresentar os resultados obtidos com análises e validação do método de análise de ET em materiais geológicos utilizando espectrometria de massas por LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) nos equipamentos *New Wave Research® high performance Nd:YAG deep UV* (213 nm) e *Element2 (Thermo®Finnigan Scientific)* no LGI/CPGq/UFRGS. Outros objetivos são a formação e qualificação da servidora técnica do LGI, atualização das noções técnicas da instrumentação do espectrômetro, do tratamento e decomposição de diferentes tipos de amostras geológicas, padrões e materiais de referência (MRs), redução e tratamento de dados, estatística e validação de resultados. De posse destes dados, a tese propõe

a realização de análises de quantificação ET em fases minerais e em rocha total, descrevendo a metodologia e discutindo os resultados, suas análises estatísticas e possíveis fontes de erro. Um exemplo de aplicabilidade dos métodos desenvolvidos está apresentado no Anexo 2, com a determinação dos ET por LA-ICP-MS em amostras de corais de Abrolhos (RJ) contaminados por resíduos provenientes do colapso da Barragem do Fundão (MG).

## **1.1. MATERIAIS E MÉTODOS**

As metodologias adotadas possibilitaram a elaboração das metodologias de análise de ET em rocha total, e estão descritas a seguir. Com estes procedimentos foi possível obter um conjunto de dados analíticos que permitiram a proposição de protocolo analítico e validação das metodologias desenvolvidas para a quantificação de ET em amostras de rocha total e de minerais descritos detalhadamente nos capítulos 3 e 4 desta tese. Além do ICP-MS, foram utilizadas metodologias complementares que são descritas brevemente a seguir.

### **1.1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Foi realizado um levantamento bibliográfico preliminar de artigos científicos, boletins, periódicos, manuais técnicos, dissertações de mestrado, teses de doutorado, protocolos analíticos, procedimentos operacionais padrão (POP), livros técnicos, manuais de operação, transcrições de cursos e certificados analíticos. Esta etapa deu início ao trabalho de pesquisa desta tese de doutorado e foi uma das últimas a ser finalizada devido à constante evolução de ideias e hipóteses referentes ao tema estudado.

### **1.1.2. MATERIAIS DE REFERÊNCIA E PADRÕES**

Para a realização de implementação e validação de metodologias analíticas, é necessário um conjunto de MRs que devem possuir características específicas. Por definição, um MR é “um material ou substância em que um ou mais dos seus valores próprios são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos para serem usados na calibração de um aparato, na avaliação de um método de medida ou para designar valores para os materiais” (International Organization for Standardization, 1992; Jochum *et al.*, 2000; Kane & Potts, 1999). Em 2005, o conceito foi atualizado para “material suficientemente homogêneo e estável em relação a um ou mais

propriedades específicas, que devem ser estabelecidas para se encaixar no seu uso pretendido em um processo de medida” (Horn, 2008; ISO/REMCO, 2005). No presente estudo foram utilizados dois conjuntos de padrões e MRs geoquímicos, para cada uma das metodologias desenvolvidas. O primeiro consiste em um conjunto de vidros geológicos obtidos a partir de pó de rocha classificados como MRs, cedidos pelo *Max-Planck-Institut für Chemie* (MPI), e são os seguintes: dois basaltos dos vulcões Kilauea (KL2-G) e Mauna Loa (ML3B-G), um andesito do vulcão Santa Helena (StHs 6/80-G), dois komatiitos (GOR128-G e GOR132-G) da Ilha de Górgona, um riolito (ATHO-G) da Islândia e um quartzo diorito (T1-G) proveniente dos alpes italianos. O segundo conjunto de MRs é composto de fases minerais certificadas, e são os seguintes: um fragmento de Apatita Durango (Young *et al.*, 1969), um fragmento do Zircão Mud Tank (Black & Gulson, 1978) e um fragmento de Zircão GJ-1 (Jackson *et al.*, 2004).

Além destes MRs foram utilizados padrões para calibração e ajustes dos equipamentos utilizados nas determinações das concentrações de ET. Para os ajustes dos espectrômetros de massa para as melhores condições analíticas foi utilizada a solução *Tune-up Solution Element*, 5% HNO<sub>3</sub>, (*Thermo Scientific*, Bremen, Alemanha). Para as calibrações de concentrações de ETs usando ablação a laser foram utilizados dois padrões de vidro certificados NIST-SRM 610 e 612 (*National Institute of Standards and Technology, U.S., Department of Commerce: Gaithersburg*).

### 1.1.3. CONFECÇÃO DE MOUNTS

Para a realização das análises utilizando a plataforma de ablação a laser, é necessário embutir os fragmentos de amostras em discos de resina epóxi (*mounts*), de maneira a ficarem fixos no porta amostras. Os fragmentos de MRs de rocha total foram embutidos em discos com 1 *in* de diâmetro, assim como os fragmentos de padrão NIST SRM 610 e 612. Exemplos dos *mounts* confeccionados neste trabalho estão dispostos na Figura 1. Os fragmentos de fases minerais foram embutidos em discos de ~ 0,5 *in* de diâmetro. Foram utilizadas estas dimensões de acordo com o tamanho do porta amostras da plataforma de LA. Para confecção do *mount* foi utilizada resina epóxi (*EpoFix Resin*, Struers, Dinamarca) com endurecedor (*EpoFix Hardener*, Struers, Dinamarca) na proporção 15:1 (v/v). Os fragmentos foram posicionados nos respectivos moldes, identificados e preenchidos com a mistura de resina e endurecedor, e deixados para endurecer por 24h. Após este tempo foram

polidos a fim de expor os fragmentos e eliminar ranhuras e pequenos defeitos, produzindo uma superfície lisa para a análise por LA. Para o polimento, se utilizou lixa d'água com gramatura 15  $\mu\text{m}$  (*Struers*, Dinamarca) e em sequência pastas de diamante com gramaturas decrescente utilizando tecido como base, a seguir: 3  $\mu\text{m}$  (Arotec S.A., São Paulo, Brasil) com tecido de poliéster, 1 $\mu\text{m}$  (Arotec S.A., São Paulo, Brasil) com tecido de poliéster, e 1/4  $\mu\text{m}$  (*DP Paste-P*, *Struers*, Dinamarca) com pano de veludo (Arotec S.A., São Paulo, Brasil). Em todas as etapas de polimento foi utilizado Lubrificante Azul concentrado para polimento (Arotec S.A., São Paulo, Brasil). Durante o polimento, os *mounts* eram observados periodicamente em lupa com luz refletida e em microscópio com luz transmitida, a fim de verificar a redução dos defeitos e garantir a superfície mais plana o possível para ablação.

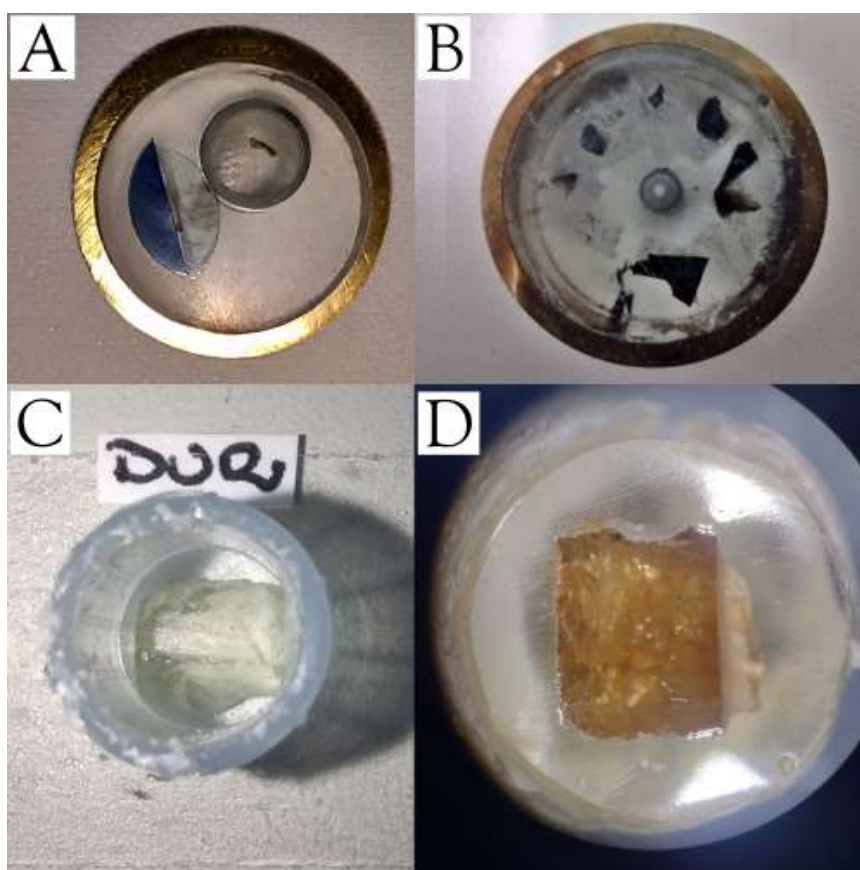


Figura 1: Imagens das seções polidas confeccionadas para a realização das análises apresentadas neste trabalho. (A) Seção polida 1 "  $\varnothing$  com fragmentos de NIST-SRM 610, 612 e KL2-G embutidos. (B) seção polida de 1 "  $\varnothing$  com fragmentos de vidros geológicos ML3B-G, StHs 6/80-G, GOR128-G, GOR132-G, ATHO-G e T1-G. (C) Montagem da seção polida com fragmento de Apatita Durango antes da aplicação da resina epóxi. (D) Seção polida de 0,4 "  $\varnothing$  contendo fragmento de Zircão Mud Tank embutido em resina epóxi após a etapa de polimento.

#### 1.1.4. MICROSSONDA ELETRÔNICA

A microsonda eletrônica foi utilizada como técnica auxiliar para a redução dos dados de concentração obtidos no Artigo 1 (Capítulo 3) utilizando LA como modo de

amostragem para o ICP-MS. Para a metodologia desenvolvida, o cálculo de obtenção das concentrações de ET necessita da concentração de um elemento maior para ser utilizado como padrão interno. Para isto, a concentração deste elemento deve ser obtida por outro método analítico independente. O elemento escolhido deve estar distribuído de forma homogênea, em concentração suficiente para ser detectado por ambas técnicas analíticas e ter o mesmo comportamento de fracionamento que os analitos (Frick & Günther, 2012). Desta forma, foram analisados elementos maiores e menores dos materiais de referência de vidros geológicos. Foram determinadas as concentrações de Na, Al, Si, Mg, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Cr, usando uma microsonda eletrônica (*Electron Probe Microanalyzer, EPMA*) modelo Cameca® SXFive do Laboratório de Microsonda Eletrônica do CPGq/UFRGS. As análises foram realizadas em modo de comprimento de onda dispersivo (*Wavelength Dispersive mode, WDS*), utilizando uma aceleração de voltagem de 15 kV e um feixe de corrente de 15 nA. Os pontos de amostragem foram escolhidos de forma aleatória em cada vidro silícico utilizado na metodologia descrita no artigo apresentado no capítulo 3. Foram amostrados dez pontos de cada MR com o feixe eletrônico desfocado para 5 µm. As calibrações para obter o sinal de *background* foram realizadas em Albite (Na), Sanidina (Al, Si e K), Diopsídio (Ca e Mg), Rutilo (Ti), Rodonita (Mn), Hematita (Fe) e Cromita (Cr). Com os resultados de elementos maiores e menores obtidos por EPMA, pode-se obter as concentrações necessárias para efetuar as medidas de ET e atestar que as concentrações dos elementos analisados estão distribuídas de forma homogênea nos MRs.

#### **1.1.5. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA**

Os MRs de materiais geológicos também foram analisados com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificar suas homogeneidades texturais, presença de fraturas e de inclusões de outras fases minerais. Foram obtidas imagens retroespalhadas de elétrons (*backscattered electron, BSE*) utilizando um MEV Jeol® 6610-LV localizado no LGI/CPGq/UFRGS. Para a obtenção das imagens, os MRs foram revestidos de uma única camada de carbono e analisados com uma aceleração de voltagem de 15 kV, uma distância de trabalho de 10 mm e tamanho *spot* de 65 µm. Com este procedimento foi possível atestar a homogeneidade dos vidros geológicos e das fases minerais utilizados para as pesquisas realizadas nesta tese. Em um dos MRs (GOR128-G) foram encontrados espinélios que, embora nunca tenham sido descritos na literatura neste material, estes minerais não



interferiram significativamente na determinação dos ET, visto que puderam ser evitados durante a análise. As fases minerais analisadas no Artigo 2 (Capítulo 4) também foram analisadas no MEV, a fim de observar sua homogeneidade e a presença de inclusões. As crateras de ablação feitas nas fases minerais também foram observadas a fim de verificar a evidência de derretimentos durante o procedimento analítico.

#### **1.1.6. ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Para o desenvolvimento das metodologias descritas nesta tese, foi utilizado um ICP-MS *Thermo®Finnigan Element2 sector field* (Figura 2) pertencente ao LGI/CPGq/UFRGS. As análises realizadas foram no modo multielementar, utilizando LA como meio de introdução de amostras. Uma descrição mais detalhada do equipamento está apresentada no capítulo 2.5.



Figura 2: Equipamento ThermoFinnigan Element2 sector field ICP-MS, utilizado para obter os dados apresentados nesta tese. Fonte: arquivo pessoal.

#### **1.1.7. ABLAÇÃO A LASER**

Para as metodologias descrita nos capítulos 3 e 4, foi utilizado um sistema de ablação a laser *New Wave Research® high performance Nd:YAG deep UV* (213 nm)

(Figura 3) ligado em *tandem* com o ICP-MS. A descrição do funcionamento deste tipo de amostragem encontra-se no capítulo 2.5.2.1.1.



Figura 3: Plataforma de ablação a laser (Laser ablation - LA), New Wave UP213, utilizada para obter os dados apresentados nesta tese. Fonte: arquivo pessoal.

## **CAPÍTULO 2**

## 2. ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS EM MATERIAIS GEOLÓGICOS

### 2.1. ELEMENTOS TRAÇO EM GEOLOGIA

Os ET são definidos como elementos químicos que compõem menos que 0,1% da massa de um material, e suas concentrações se apresentam entre aproximadamente 1 µg/g ( $10^{-6}$  g/g) e 1 ng/g ( $10^{-9}$  g/g) (Becker, 2007; Gill, 2015; Grotzinger & Jordan, 2013; Trace Element, 2015). Também são encontrados elementos em concentração ainda mais baixa, denominados ultratraço. Nestes, a concentração é menor do que 1 pg/g ( $10^{-12}$  g/g) (Becker, 2007). Dentre os diversos campos de estudo que utilizam as informações fornecidas pelos ET, está a geoquímica. Nesta área, as concentrações de ET podem fornecer informações sobre a gênese de rochas e minerais, contribuir na identificação e prospecção de minérios (e.g. ouro, platina etc.), na localização de reservas de combustíveis fósseis como o petróleo e gás natural, por exemplo. A determinação da razão isotópica de alguns ET (e.g. Sm/Nd, Rb/Sr, U/Pb) nos materiais geológicos torna possível calcular o período em que esse material foi formado (Thomas, 2003).

Deve-se levar em consideração que o conceito de ET é um termo empregado de modo flexível em geologia. Isso porque a concentração de um mesmo elemento químico pode variar demasiado em diferentes materiais geológicos. Um exemplo clássico é o potássio (K), que em um peridotito está presente em baixa concentração e é considerado ET. Porém, em um granito a concentração de K é alta, e é considerado um elemento maior. Atendendo a isto, White (2013, p. 257) estabelece como ET “aqueles elementos que não são componentes estequiométricos de uma das fases do sistema de interesse”. Uma definição mais atualizada para os ET em geologia é considerar como traço todos os elementos que não estão relacionados entre os mais abundantes na crosta terrestre (Hossain *et al.*, 2021).

Ao analisar um conjunto de amostras de materiais geológicos que pertençam a mesma série, as concentrações dos elementos maiores podem ser muito similares em diferentes amostras. Por isso, as informações necessárias para elucidar os mecanismos de formação de tais amostras se encontram nas concentrações de ET, que não podem ser ignoradas pois fornecem informações que vão muito além das suas abundâncias (Pearce *et al.*, 2011; Raimondo *et al.*, 2017). Por apresentarem concentrações muito pequenas em relação ao todo da amostra, as variações de concentração dos ET são relativamente muito mais significativas que as variações dos elementos maiores. Isso porque cada elemento tem propriedades químicas que

são singulares e próprias, e existe uma informação geoquímica distinta na variação de concentração de cada ET. Por exemplo, a variação da concentração de alguns ET em magmas e rochas magmáticas podem estar relacionadas com variações de fusão (*melting*) destas rochas (White, 2013).

### 2.1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO EM GEOLOGIA

Dentro da grande variedade de rochas existentes, os elementos que serão considerados traço também irão variar, conforme as características de cada tipo de rocha (ígneas, sedimentares, metamórficas etc.). E conforme os processos que cada grupo de rochas sofre, os ET serão sensíveis a eles e apresentarão um comportamento geoquímico que pode ser diferente do esperado naquele grupo de elementos químicos (Rollinson, 1993; White, 2013). Assim, conforme o seu comportamento geoquímico frente aos processos petrológicos, pode-se classificar os ET em grupos:

a) Elementos Terras Raras (ETR): compreende os elementos da série do lantânio e do actínio na tabela periódica, que tem meia-vida estável;

b) Metais do Grupo Platina (MGP): também chamados de metais nobres, devido a sua baixa reatividade com outros elementos e íons;

c) Metais de transição (MT): elementos do centro da tabela periódica, que possuem dois ou mais estados de valência naturalmente e são eletronegativos;

d) Elementos de Campo Forte (*High Field Strength Elements – HFSE*): cátions de elementos com raio iônico pequeno e altamente carregados;

e) Elementos Litófilos de Íon Grande (*Large Ion Lithophile Elements – LILE*) ou Elementos de Campo Fraco (*Low Field Strength – LFS*): elementos de grande raio atômico e pouca carga;

f) Outros elementos: elementos que não se encaixam em nenhum dos grupos, mas que podem ser encontrados em concentrações traço e tem importância geológica: B, Re e Pb, por exemplo (Rollinson, 1993; White, 2013).

Ainda dentro destes grupos, ao se considerar os sistemas magmáticos no manto terrestre fundido, onde há a fase *melt* (fundida) e a fase mineral (sólida). Os ET podem ser classificados pelo grau de afinidade com as duas fases: os ET com afinidade pela fase *melt* são chamados elementos incompatíveis com a crosta terrestre, e os ET com afinidade pela fase mineral são chamados elementos compatíveis (Rollinson, 1993). Os elementos HFSE, LFS e LILE são reconhecidos, de forma geral, como elementos incompatíveis, por exemplo.

Ainda conforme o comportamento dos elementos (sejam traço ou maiores), eles podem ser caracterizados usando a classificação de Goldschmidt em atmófilos, litófilos, siderófilos e calcófilos. Atmófilos são elementos muito voláteis e comumente encontrados na atmosfera e hidrosfera. Litófilos são os elementos que demonstram afinidade com as fases silicáticas e formam a crosta e o manto terrestre. Os elementos siderófilos são os que apresentam inclinação pela fase líquida metálica e provavelmente são encontrados em abundância no núcleo da terra. Calcófilos são elementos que têm propensão pela fase líquida sulfídica. Estas relações de compatibilidade ocorrem em virtude do tipo de ligação química que os elementos fazem (iônica, covalente, metálica e de *van der Waals*). Muitos dos elementos que são apresentados como siderófilos também podem ser apresentados como calcófilos, e o inverso também é verdadeiro. A compatibilidade dos siderófilos e calcófilos pode variar de muito a moderadamente incompatíveis (Jackson, 1998; White, 2013).

Na Tabela 2, os elementos da tabela periódica com interesse geológico estão dispostos e ordenados conforme a classificação de Goldschmidt e com suas características nos materiais geológicos. Estas duas classificações não são excludentes, mas se sobrepõem e complementam. Não é incomum que o resultado da concentração na análise de um determinado elemento traço seja compreendido pelas suas características descritas por estas classificações (e.g. um elemento calcófilo pode sofrer fracionamento a altas temperaturas). A compreensão de que tais classificações se completam são úteis na pesquisa em geoquímica de materiais geológicos. Também é possível observar que os mesmos elementos aparecem em diferentes classificações (como no caso dos ETRs). Isso ocorre porque pertencem a um subgrupo que integra um grupo maior – como no caso dos ETRs, que fazem parte dos Metais de Transição – ou porque podem assumir comportamentos diferentes na crosta terrestre, como o Fe, que é um metal siderófilo, mas tem comportamento que varia entre calcófilo e litófilo na crosta terrestre, ou ainda, assumem diferentes comportamentos em forma metálica e em forma iônica (e.g., Eu) (White, 2013).

Tabela 2: Classificação dos elementos de interesse geológico segundo Goldschmidt e de acordo com suas características nos materiais geológicos.

Grupos de elementos	ETR	MGP	MT	HFSE	LILE/LFS	Outros
Siderófilos		Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt, Au	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, MGPs	MGPs, W,		C*, Ga, Ge, As, Sn, Sb
Calcófilos		Ru*, Rh*, Pd*, Re*, Os*	Fe*, Co*, Ni*, Cu*, Zn, Mo*, Ag, Cd, Hg	Pb		S, Ga*, Ge*, As*, Se, In, Sn*, Sb*, Te, Tl, Bi
Litófilos	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, U		Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe*, Co*, Ni*, Zn, Y, Zr, Nb, ETRs, Hf, Ta, W,	P, Ti, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, W*, Pb <sup>4+</sup> , Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th, MGPs	K, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Th, U, Eu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>	H, Li, Be, B, C*, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, Ca, Sc, Cr, Ge*, Br, Sn*, I.
Atmófilos						H, He, C, N, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn.

\*Comportamento que pode ser assumido na crosta terrestre. ETR: Elementos terras raras. MGP: Metais do grupo Platina. MT: Metais de transição. HFSE: *High field Strength*, elementos de campo forte. LILE/LFS: *Large ion lithophile elements/Low field Strength*, elementos litófilos de íon grande, elementos de campo fraco. Fonte: (Jackson, 1998; McLennan, 1998; Railsback, 2003; Rollinson, 1993; Rudnick, 1998; Salters, 1998; White, 2013).

Para materiais geológicos de diferentes origens, um ou mais grupos de ET podem ser selecionados para serem quantificados e assim fornecerem as informações necessárias capazes de elucidar inúmeros processos geológicos. Dentre as diferentes informações que podem ser obtidas a partir das concentrações de ET em nos materiais geológicos, pode-se citar como exemplo: definir as características dos ET nos tipos principais de rochas e relacioná-los a dados petrográficos e de elementos maiores, identificar episódios de enriquecimento, seus mecanismos e suas fontes, delinear as relações dos eventos metassomáticos a configurações históricas tectônicas e litosféricas, estudos de correlação, petrogênese e proveniência, complementação de descrições petrológicas de rochas, classificação de tipos de rocha, estabelecer as diferenças entre os processos petrológicos, determinar a mobilidade e fracionamento dos elementos, e como progrediram as cristalizações e fusões de rochas e minerais durante os diferentes processos geológicos (Ionov *et al.*, 2006; Orihashi & Hirata, 2003; Pearce *et al.*, 2011; Rollinson, 1993).

Portanto, para realizar a correta determinação das concentrações de ET, é necessário conhecer antecipadamente a natureza geoquímica das amostras e dos MRs a serem utilizados e quais são os métodos de preparação mais indicados para os diferentes materiais, levando em conta quais são os ET de interesse. São necessários estudos sobre resolução, interferências isobáricas, comportamento dos elementos nos materiais geológicos, fracionamento, métodos de redução e tratamento estatístico de dados, etc., para que a metodologia possa fornecer resultados válidos e robustos. Cada técnica analítica tem suas particularidades

inerentes que devem ser tratadas com atenção, e os artigos apresentados nesta tese buscam solucionar as dificuldades que se apresentaram no decorrer de sua realização.

## 2.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS DE DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO

Em meio ao conjunto de técnicas analíticas capazes de determinar concentrações de elementos na faixa de  $\mu\text{g/g}$ , apenas algumas são tecnicamente capazes de contribuir com dados geoquímicos relevantes dentro do contexto geológico, com a precisão e exatidão necessárias. As técnicas que abrangem esta faixa de concentração atendendo a estes pré-requisitos incluem diversas práticas espectrais, entre elas a espectrometria de massas (*mass spectrometry – MS*), que tem como um dos principais exemplos a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e dentre outros métodos analíticos pode-se citar a espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica, espectrometria de fluorescência atômica e cromatografia líquida de alta performance.

A espectrometria de massas inorgânica se sobressai pois é uma técnica capaz de fornecer os resultados necessários com a sensibilidade adequada para a determinação de ET e ultratraço em amostras sólidas, líquidas e gasosas, e na análise de superfícies sólidas. É uma técnica bem estabelecida por fornecer dados confiáveis de alta sensibilidade na análise multielemental de traços, do qual se obtém uma extensa faixa de leituras que permite a determinação de concentrações e abundâncias isotópicas de elementos maiores, menores e traços, podendo chegar ao nível ultratraço de forma relativamente rápida (Becker, 2005, 2007; Hossain *et al.*, 2021; Jenner & Arevalo, 2016; Sader & Ryan, 2020).

Dependendo do tipo de ionização e detecção empregados na espectrometria de massas, ela pode ser utilizada para determinar concentrações, razões isotópicas ou ambos. A determinação de razões isotópicas com alta precisão permite calcular a idade das rochas e minerais analisados. Dentre os métodos espectrométricos utilizados com este fim, tem-se o acima citado ICP-MS, a espectrometria de massas com de fonte de faísca, espectrometria de massas de ionização térmica, espectrometria de fonte de gás e espectrometria de massas de íon secundário (Potts, 1987).

Ainda há outros métodos que conseguem detectar ET, mas não possuem a alta sensibilidade muitas vezes necessária, e são utilizados como métodos auxiliares



a espectrometria de massas. São eles: fluorescência de raios-X, análise de ativação de nêutrons, voltametria de redissolução anódica, eletroforese capilar, microssonda eletrônica (Hossain *et al.*, 2021).

### **2.2.1. ESPECTROMETRIA DE MASSAS NA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO**

O uso da espectrometria de massas para quantificar ET em amostras geológicas é bem estabelecido e com literatura abundante sobre as diferentes técnicas e métodos de análise. O conjunto de informações fornecido pelos teores de ET pode ser associado aos dados de razões isotópicas que permitem a datação do material geológico. Estas informações contribuem para a compreensão da evolução física e química da crosta do terrestre ao longo do tempo, auxilia a elucidar processos petrogenéticos e geoquímicos de formação e de fenômenos como o fracionamento e a fusão de rochas (Becker, 2007; Gross, 2011, 2017).

Dentro da espectrometria de massas, diversas técnicas diferentes permitem a identificação e quantificação dos elementos presentes em um material geológico. Grande parte dos equipamentos utilizados na espectrometria de massas inorgânica não viabiliza as determinações de concentrações e de razões isotópicas de forma simultânea. Isto está associado ao tipo de detector utilizado no equipamento pois cada arranjo instrumental diferente irá resultar em um espectrômetro de massas com pontos fortes para detecção de ET ou de isótopos, com limitações inerentes a esta mesma composição. Os detectores de um espectrômetro de massas são classificados como multicoletores ou monocoletores.

Um ICP-MS equipado com múltiplos detectores dispostos próximos uns aos outros, que em conjunto podem detectar e medir múltiplos sinais iônicos simultaneamente é denominado multicoletor. Os dados gerados neste modelo de ICP-MS possuem alta resolução e precisão e são muito utilizados em campos de geoquímica e geocronologia, com a obtenção de razões isotópicas (Sato & Kawashita, 2002; Thomas, 2003). Resolução em espectrometria de massas é o quanto um espectrômetro é capaz de separar os sinais de cada massa sem sofrer interferência dos sinais vizinhos de massas próximas. Um MS com boa resolução é capaz de distinguir entre os sinais de massas com poucas diferenças, de modo que um sinal não se sobreponha ao outro (Vanhaecke, 2012).

Os equipamentos monocoletores, são utilizados para determinar elementos em concentração traço e ultratraço. Possuem um único coletor que multiplica o sinal dos

íons que alcançam o setor de detecção, o que explica sua alta sensibilidade. Tem custo mais baixo que os multicoletores, e fornecem análises rápidas, com alta taxa de transferência de amostras associado a uma alta sensibilidade (Reiners & Nicolescu, 2007). A resolução pode ser variada nestes equipamentos, permitindo a determinação rápida da concentração de elementos que não tenham razões massa/carga próximas (Becker, 2007; Elburg, 2012; Wieser *et al.*, 2012). O equipamento *Thermo®Finnigan Element2* (Figura 2) utilizado para o desenvolvimento das metodologias apresentadas nesta tese é um exemplo de ICP-MS monocolletor. No capítulo 2.5.2.5 está descrito em maior detalhe o funcionamento do modelo de coletor utilizado para obter os dados apresentados nesta tese.

Ao se utilizar um aparelho multicoletor, que permite que apenas um grupo pequeno de elementos pode ser medido a cada análise, a demanda por uma análise multielementar se torna um processo lento e caro. Para cada conjunto de ET/isótopos será necessário um processo de tratamento de amostras, separação dos elementos de interesse e análise no espectrômetro de massas. Depois de completo o processo analítico, será preciso tratar os dados, que envolve cálculos sofisticados. É necessário considerar que equipamentos com alta resolução, capazes de diferenciar os diferentes isótopos de um mesmo elemento não costumam ter boa sensibilidade analítica, o que muitas vezes impede que concentrações em nível traço e ultratraço sejam obtidas nos resultados. Devido a estas dificuldades, os equipamentos de espectrometria de massas utilizados para determinação de razões isotópicas (e.g. SS-MS, TIMS etc.), embora forneçam um resultado de concentrações mais preciso, não são recomendados quando o objetivo são análises multielementares. Para obter tais dados, o uso das técnicas como o ICP-MS com setor de campo de duplo foco e detectores do tipo monocolletor são mais recomendadas, pois permitem a realização de análises multielementares com melhor sensibilidade em relação a outras técnicas. Técnicas de espectrometria de massas inorgânica que realizam análises multielementares permitem determinar de forma praticamente simultânea os teores de diversos ET de interesse geológico, podendo chegar a determinar na faixa de ultra traço (Becker & Dietze, 2003). Esta característica faz do ICP-MS monocolletor uma técnica vantajosa em relação às demais práticas de MS, pois possibilita a quantificação de um conjunto diverso de ET, e por estes motivos foi a técnica escolhida para o desenvolvimento das metodologias analíticas de ET apresentadas nesta tese.

Dentre as maneiras de realizar amostragem para análise em ICP-MS, a utilização do equipamento de ablação a laser (*Laser ablation – LA*) para a realização de microanálises registrou crescimento de interesse e de desenvolvimento de metodologias analíticas para aplicação em geoquímica (Jiao *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2013). A amostragem por LA dispensa, em alguns casos, que a amostra seja decomposta, reduzindo o tempo para análise e a possibilidade de contaminação (Becker, 2007; Liu *et al.*, 2013). O LA também apresenta a possibilidade de realizar a amostragem em um pequeno ponto, sendo de especial interesse na análise de fases minerais em monogrão, podendo amostrar zonamentos dentro dos minerais fornecendo dados de ET na faixa de ppm e ppb (Becker, 2007; Raimondo *et al.*, 2017). Uma descrição com maior detalhe da ablação a laser se encontra no capítulo 2.5.2.1.1.

Estas informações acerca das diferentes técnicas de espectrometria de massas auxiliam na conclusão que a determinação das concentrações de ET em amostras geológicas necessita de técnicas analíticas de MS que: (a) permitam análises multielementares, (b) tenha boa sensibilidade, emitindo resultados na faixa de  $\mu\text{g/g}$  ou menor, (c) tenham uma resolução adequada, capaz de separar isótopos de diferentes elementos, permitindo a redução de interferências, e (d) permita a versatilidade na introdução de amostras líquidas e sólidas (Becker & Dietze, 1998). Os equipamentos de LA-ICP-MS serão abordados a partir do capítulo 2.5.

### **2.3. APLICAÇÕES DOS ELEMENTOS TRAÇO EM ESTUDOS GEOLÓGICOS**

Estabelecida a relevância da determinação das concentrações de ET em rocha total, os estudos que seguem como exemplo abaixo ilustram algumas aplicações. Também demonstram o interesse da comunidade científica na obtenção de dados precisos e confiáveis neste campo de estudo. Embora esta tese vise a implementação e validação de métodos analíticos, um trabalho que é anterior a demonstração direta da aplicabilidade, é importante visualizar a diversidade de aplicações em que os dados de ET podem ser utilizados após a validação das metodologias analíticas.

Tang *et al.* (2021) realizou um estudo em zircões e apatitas provenientes de minério pórfiro Mo(Cu) de diorito de quartzo de Lakang'e, distrito Nêdong, Tibet. Foram analisados Isótopos e ET de zircão e apatita por LA-ICP-MS a fim de apresentar a composição geoquímica da rocha inteira, realizar datações e caracterizações. Além de obter as idades a partir de análises de U-Pb em zircão, foi

possível caracterizar fracionamentos de ETR, enriquecimento em LILE e depleção de HFSE na rocha a partir das análises nas fases minerais, permitindo inferir como se deu a formação do depósito de minério Mo(Cu) pórfiro a partir do magma utilizando teores de F, Cl e S, Mn e Ce em apatita, e dos dados isotópicos de Hf, Sr, Y, Nd, Ce e Eu em zircão.

Estudo de ET foi realizado por Cardoso et al. (2021) em amostras de bandas de corais do Banco de Abrolhos por LA-ICP-MS. O objetivo desta investigação foi determinar o grau de contaminação causado pelo rompimento da Barragem do Fundão (MG) em 2015. Os resultados das análises demonstraram que a contaminação por metais pesados (Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Pb, Sr, V, Y e Zn) afetaram bancos de corais localizados entre 70 e 250 km da foz do Rio Doce – principal rio atingido pelo colapso da barragem – e a 150 km da costa. Os valores das concentrações dos elementos analisados indicam que houve um pico de concentração de Fe após o colapso, com concentrações crescentes de Pb, V, Zn e Y. Como consequência houve redução do crescimento das bandas de corais no período após o rompimento da Barragem do Fundão.

Amostras da Formação Cauê (MG) foram analisadas por Sousa et al. (2020) para a determinação dos teores de ETRs e Y (ETR+Y). Foram utilizadas amostras pulverizadas da formação, bem como de MRs para a confecção de discos vítreos com tetraborato de Lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{LiBO}_2$ ). O teor dos ET pesquisados foi obtido por análise em LA-ICP-MS e calibração externa utilizando padrões NIST-SRM 612 e 614. Os resultados foram validados pelos teores de ET dos MRs analisados de forma semelhante às amostras. O método foi efetivo para quantificação de ET em minerais oxi-hidróxidos de ferro, com bons limites de detecção, precisão e linearidade, mesmo na ausência de um MRs de composição próxima a das amostras.

#### **2.4. ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS UTILIZANDO LA-ICP-MS**

Para determinar as concentrações de ET em uma amostra de origem geológica, deve-se levar em consideração a sua natureza. Uma amostra de fase mineral irá demandar um tratamento diferente de uma amostra de rocha, que provavelmente se trata de um exemplar heterogêneo. Uma amostra de rocha para uma análise de composição total (*bulk*) é normalmente constituída de diferentes minerais, com diferentes pontos de fusão e distribuídos de forma desigual (Becker,

2007; Hu & Qi, 2014; Willbold & Jochum, 2005). Uma amostra de fase mineral pode ser homogênea, e deve ser avaliada em sua totalidade para verificar a existência de inclusões ou heterogeneidades, como zonamento composicional. Mas não necessitará de um tratamento complexo anterior à análise por LA-ICP-MS, podendo ser analisada *in situ*. Fases minerais podem ser fragmentadas e embutidas em resina epóxi em lâminas ou seções polidas para análise direta (Becker, 2007). Já amostras de rocha total devem ser tratadas de forma que a determinação da concentração de ET forneça resultados que correspondem a composição da rocha total. As etapas que antecedem a decomposição da amostra devem garantir a sua homogeneidade, e incluem moagem, quarteamento e homogeneização da rocha (Bychkova *et al.*, 2017; Grembecka & Szefer, 2016; Hoenig, 2003; Matusiewicz, 2016; Potts, 1987; Potts & Robinson, 2003). Os tratamentos das amostras geológicas são distintos e atendem as particularidades das amostras abordadas neste trabalho. A Figura 4 apresenta de forma esquematizada a marcha analítica para a determinação de ET em materiais geológicos utilizando as metodologias de MS apresentadas nesta tese, a partir do momento em que a amostra chega ao laboratório de análise.

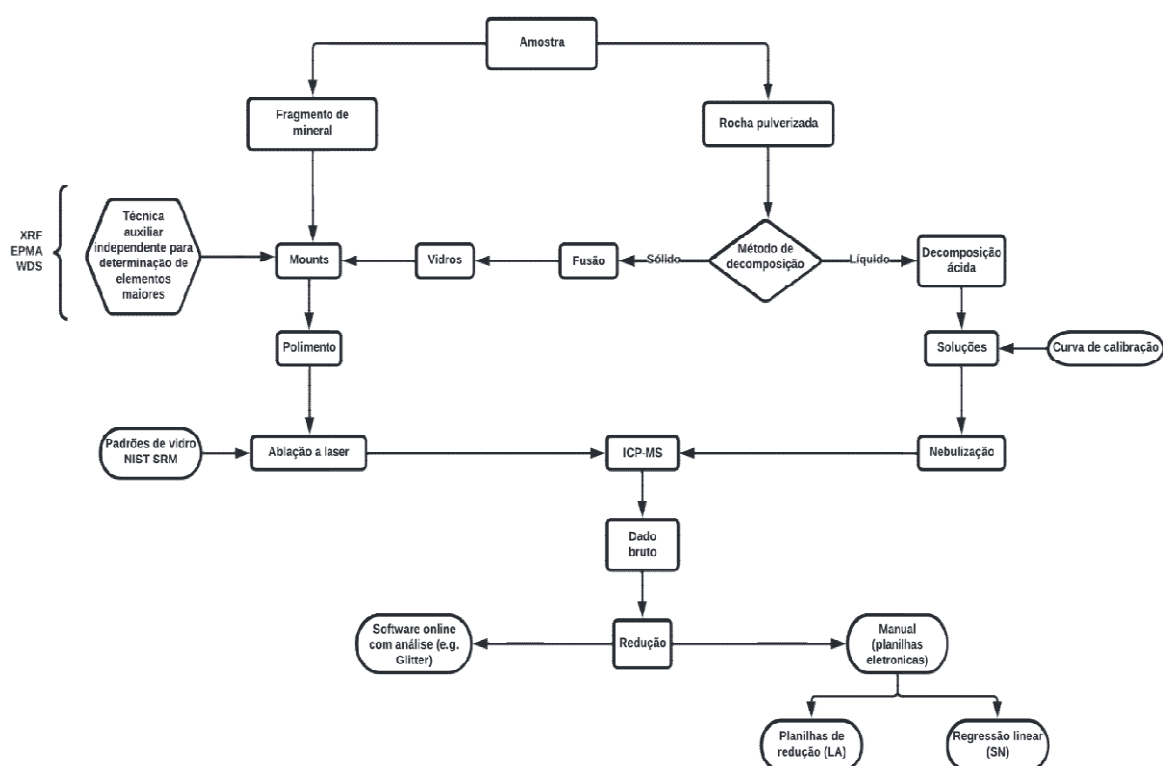


Figura 4: Marcha analítica da determinação de elementos traço em materiais geológicos.

Uma amostra pulverizada encaminhada para análise de rocha total deve ter o retículo cristalino silícico quebrado para liberar os ET contidos nos minerais que a compõem. Esta etapa do procedimento é denominada decomposição e quando bem executada, permite a determinação correta das concentrações dos ET. A escolha da técnica de decomposição depende diretamente do tipo de rocha a ser analisado, se há presença de minerais refratários, e do modo de introdução de amostras disponível no MS. A decomposição pode ser realizada de muitas maneiras, com maior ou menor uso de aparatos especiais. A introdução de amostras também pode variar e depende do modelo de MS, o tipo de material alvo a ser analisado e o resultado esperado. Os resultados obtidos na realização deste trabalho utilizaram amostragem por LA, que permite a análise *in situ* e combina alta resolução espacial associada a sensibilidade obtida pelo ICP-MS (Jochum *et al.*, 2012). Na metodologia apresentada no Artigo 1 (capítulo 3), foram realizadas análises em amostras vidros geológicos de rocha total que foram decompostas por fusão em fluxo e cedidas pelo *MPI*. A decomposição por fusão em fluxo foi realizada no CPGq/IGEO/UFRGS para a produção dos vidros geológicos analisados no artigo apresentado nos Anexos 1. Essa técnica de decomposição de amostras é discutida com mais detalhe no capítulo 2.4.1. Já o trabalho apresentado no Artigo 2 (Capítulo 4) tratou da determinação de concentrações de ET em fases minerais por LA-ICP-MS, e não foi necessário realizar procedimento de decomposição das amostras. A decomposição por digestão ácida não foi utilizada na obtenção de dados para os artigos que compõem essa tese, porém foi utilizada na produção dos dados apresentados no resumo nos Anexos 5 e 8, e é apresentada e discutida sucintamente no capítulo 2.4.1. Os dois modos de introdução de amostras no ICP-MS são amplamente utilizados na pela comunidade científica (e.g. Ackerman *et al.*, 2015; Jochum *et al.*, 2005b, 2007; Sousa *et al.*, 2020).

#### **2.4.1. DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE ELEMENTOS TRAÇO EM ROCHA TOTAL**

O objetivo da decomposição de amostras é transformar uma matriz relativamente heterogênea sólida em uma amostra homogênea, que seja adequada para a análise química, seja na forma de uma solução líquida ou sólida (Becker, 2007; Chao & Sanzolone, 1992; Hu & Qi, 2014; Matusiewicz, 2016). A etapa analítica instrumental (i.e. a leitura no equipamento de MS) é dependente da preparação e decomposição das amostras de rocha total, o que reforça a

importância desta etapa para garantir a introdução de uma quantidade representativa da amostra no instrumento de medição, e produz um resultado que retrata a matriz com fidelidade. A precisão e exatidão do resultado analítico final não podem ser melhores do que a precisão e exatidão conjuntas das etapas de preparação (Settle, 1998). Deste modo a melhor técnica disponível e cuja execução seja possível deve ser utilizada para decompor as amostras de rocha total. O procedimento de decomposição pode envolver diversas reações químicas que transformam a matriz de maneira completa. Assim os ET são liberados das ligações químicas que os retêm e podem ser solubilizados em uma forma compatível com a técnica analítica escolhida (Lamble & Hill, 1998; Šulcek *et al.*, 1977).

Devido à natureza das ligações químicas nos minerais, a maioria das amostras geológicas não são solúveis em água, portanto é necessário que seja executada uma etapa de decomposição (Hu & Qi, 2014; Pinto *et al.*, 2012). A decomposição tem por objetivo destruir a estrutura cristalina dos minerais presentes na amostra. Assim, a forma química elemental dos componentes é modificada, que passam da forma de óxido para forma de sal iônico (Chao & Sanzalone, 1992).

Antes da escolha da técnica de decomposição de amostra, se deve delinear o perfil dos ET de interesse. Isto porque não existe um método único de decomposição de amostras que seja capaz de disponibilizar todos os elementos presentes em uma amostra geológica. A técnica de fusão em fluxo, por exemplo, irá liberar os ET do retículo com eficiência, incluindo os elementos litófilos e siderófilos mais refratários. Porém, a alta temperatura utilizada na técnica leva a perda de elementos voláteis (e.g. metais alcalinos e alcalino terrosos) e ao fracionamento dos elementos calcófilos. Portanto, a técnica de decomposição escolhida deve ser apropriada tanto para a matriz quanto ao objetivo específico da análise (Chao & Sanzalone, 1992; Hu & Qi, 2014).

A técnica de decomposição deve ser consistente com a composição física e química da amostra, com os elementos a serem analisados, com as condições de laboratório e equipamentos disponíveis, a técnica de introdução acessível no espectrômetro de massas e até mesmo com o consumo de reagentes e de tempo necessário para completar esta etapa (Chao & Sanzalone, 1992; Hu & Qi, 2014; Pinto *et al.*, 2012). As amostras geológicas possuem matrizes diversas e complexidades físicas e químicas em suas estruturas e composição, com presença de inclusão de fases segregadas e heterogeneidades (Brenner *et al.*, 1980; Bychkova *et al.*, 2017; Šulcek & Povondra, 1989).

Portanto, a técnica de decomposição escolhida deve promover uma decomposição completa da amostra, com a destruição completa de qualquer matéria orgânica e a parte inorgânica transformada em sais. Também deve ser capaz de eliminar, pelo menos em grande parte a matriz residual da amostra, reduzindo as interferências. A metodologia da decomposição deve ser a mais simples possível, dentro da realidade do laboratório, com preferência por aquelas com uma única etapa de decomposição. A etapa de decomposição é normalmente o fator limitante da precisão, exatidão e qualidade dos dados obtidos por ICP-MS (Chao & Sanzalone, 1992; Chen *et al.*, 2017; Pinto *et al.*, 2012).

Dentre as técnicas de decomposição, pode-se citar as seguintes: dissolução parcial ou lixiviação, ensaio de fogo, Tubo de Carius, fusão direta de pó de rocha, digestão ácida e fusão em fluxo. A dissolução parcial ou lixiviação é um processo no qual se assume que os ET de interesse estão em uma determinada porção da amostra. Esta porção é decomposta através de reações químicas e seus ET analisados (e.g. ET em carbonatos cuja matriz contenha silicatos, exploração de metais nobres em matriz de rocha silicática) (Hu & Qi, 2014; Potts & Robinson, 2003). O ensaio de fogo é uma técnica para análise de EGPs, Au e Ag. Parte do princípio que estes elementos irão fundir a alta temperatura (> 1000 °C) em contato com compostos redutores. O produto é uma gema que pode ser analisada diretamente por LA-ICP-MS ou pode ser decomposta por digestão ácida para análise por ICP-MS (Hu & Qi, 2014; Jarvis *et al.*, 1995; Potts & Robinson, 2003; Zhang & Hu, 2019).

A técnica de decomposição utilizando Tubo de Carius combinado com o *Asher* de alta pressão (*High Pressure Asher – HPA*) faz uso de vidros selados preenchidos com ácido/mistura de ácidos. O HPA é um equipamento que permite a decomposição química de uma amostra por via úmida, à altas temperatura e pressão. Tem sido utilizado para determinar teores de EGP e isótopos de Re-Os em amostras geológicas desde os anos 1990 (Anton Par GmbH, 2018; Hu & Qi, 2014; Matusiewicz, 2003; Settle, 1998).

A decomposição por digestão ácida é uma das técnicas mais conhecidas, e se trata de uma digestão por via úmida utilizando misturas de ácidos na amostra de rocha total (Becker, 2007; Dinali *et al.*, 2019; Pinto *et al.*, 2012). Utiliza ácidos minerais fortes, sozinhos ou em mistura, que tenham sido purificados (e.g. HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>). Como é uma técnica em que a amostra fica exposta, necessita de vidraria em material inerte e cuidadosamente limpa, capelas de fluxo laminar e



procedimento executado em sala limpa (Carraro & Meditsch, 1977; Chao & Sanzolone, 1992; Hu & Qi, 2014; International Organization for Standardization, 2015; Knapp & Schramel, 2003; Košler & Magna, 2014; Matusiewicz, 2003; Moody & Lindstrom, 1977; Pinto *et al.*, 2012; Potts, 1987; Settle, 1998; Yu *et al.*, 2003). Pode ser executada em frasco aberto ou fechado, em baixa ou alta pressão. A escolha destas opções de digestão ácida dependem do tipo de amostra a ser trabalhada e dos equipamentos disponíveis para sua execução. É uma técnica bastante eficiente para obter os ET de ponto de ebulição mais baixo e obtém resultados com maior sensibilidade (concentrações ultratraço). Pode ser considerada uma técnica complementar a fusão em fluxo para a determinação de ET em rocha total (Chao & Sanzolone, 1992; Hu & Qi, 2014; Jarvis & Jarvis, 1992; Matusiewicz, 2003; Potts & Robinson, 2003; Šulcek & Povondra, 1989; Yu *et al.*, 2001).

As técnicas que utilizam fusão (fusão direta e fusão em fluxo), foram utilizadas para a produção dos vidros geológicos analisados no Artigo 1 e no Anexo 1, respectivamente. A técnica de fusão direta foi realizada pelo MPI, que cedeu os vidros geológicos para este estudo. A fusão em fluxo foi realizada no CPGq/UFRGS. Por este motivo, serão descritas em maior detalhe nos próximos capítulos.

#### **2.4.1.1. DECOMPOSIÇÃO POR FUSÃO DIRETA**

A fusão direta utilizando unicamente o pó de rocha é a forma mais simples de obter uma amostra homogênea para a quantificação dos ET. Foi utilizada inicialmente para análises em EPMA, e posteriormente nos equipamentos LA-ICP-MS. É uma técnica simples e rápida, que utiliza uma pequena massa da amostra (10 a 50 mg), e necessita de altíssimas temperaturas de fusão (entre 1700 e 1800 °C) por longos períodos ( $\pm 80$  s). É bastante útil para amostras valiosas (e.g. amostras lunares) e que sejam bem caracterizadas, para que se possa efetuar a melhor escolha de temperatura e tempo de fusão (Becker *et al.*, 2000; Hu & Qi, 2014; Jochum & Stoll, 2008; Nicholls, 1974; Tamura *et al.*, 2015). É conhecida por sua simplicidade e a rapidez de sua execução, por não necessitar de reagentes adicionais e com metodologia simples. Amostras tratadas com esta técnica apresentam precisão e exatidão nas análises por LA-ICP-MS comparável com as demais técnicas analíticas de rotina para amostras bulk. Suas limitações elencam a perda de ET voláteis (e.g. Pb, Zn, Sn, Ge, In e Cs) durante a fusão devido ao longos tempos necessário, a imposição de fornos que alcancem altas temperaturas, fazendo desta uma técnica relativamente cara, a grande quantidade de amostra

utilizada em relação ao método com fusão em fluxo, e a necessidade de adicionar MgO em amostras com altos teores de SiO<sub>2</sub> (> 55 %) (Becker *et al.*, 2000; Brown, 1977; Fedorowich *et al.*, 1993; Hu & Qi, 2014; Sindern, 2017; Sylvester, 2008).

Os equipamentos automatizados de fusão controlados por computador facilitaram a execução desta técnica de decomposição, e permitiram ampliar as condições de temperatura e tempo de fusão, produzindo vidros geológicos mais homogêneos e com maior retenção de elementos voláteis (Tamura *et al.*, 2015). Dados da literatura demonstram que vidros geológicos obtidos por fusão direta podem preservar elementos voláteis e metais de transição, exceto Cu, com concentrações pouco maiores do que alguns  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , e apresentam-se distribuídos homogeneamente por todo disco de vidro gerado. Além disso, produzem ótimos resultados para a quantificação de elementos refratários, que dificilmente são obtidos por métodos de decomposição ácida (Becker *et al.*, 2000; Fedorowich *et al.*, 1993; Jochum *et al.*, 2000; Kurosawa *et al.*, 2006). O uso da fusão com LA direta no vidro obtido produz resultados melhores para Zr, Nb, Hf e Ta, pois evita a perda destes elementos que são instáveis em solução, além de reduzir o risco de contaminação da amostra (Fedorowich *et al.*, 1993).

#### **2.4.1.2. DECOMPOSIÇÃO POR FUSÃO EM FLUXO**

Esta técnica de decomposição foi desenvolvida para amostras compostas de minerais extremamente refratários, e utiliza sais alcalinos como fundentes. Seu uso primário foi para análises de AAS e XRF. Na fusão em fluxo a amostra é transformada em uma peça de vidro com altíssima homogeneidade, achatada, polida e com a espessura infinita com relação a penetração de raios-X. Os primeiros registros de uso desta técnica datam de 1964 (Bezerra de Oliveira *et al.*, 2019; Claisse, 2003; Potts, 1987). Tem sido adotada como técnica alternativa para a decomposição de rochas cuja constituição apresente minerais e óxidos refratários. Realiza um ataque completo da amostra, com a decomposição de todos os elementos constituintes da rocha na solução sólida (vidro). Teoricamente, não há minerais conhecidos que não possam ser decompostos quando o fluxo apropriado é utilizado (Hu & Qi, 2014; Pinto *et al.*, 2012; Potts & Robinson, 2003). O sucesso da fusão em fluxo depende das energias térmica e química para quebrar as fases minerais das amostras e convertê-las em formas sólidas diferentes e homogêneas (Chao & Sanzalone, 1992).

O princípio da técnica é a mistura da amostra geológica com um sal alcalino escolhido (i.e. fluxo) em excesso em um cadinho de liga de Pt – 5 % Au, nitreto de boro ou de grafite. Um agente oxidante pode ser adicionado à mistura (Brenner *et al.*, 1980; Harvey, 2000; Potts, 1987; Šulcek *et al.*, 1977; Zhu *et al.*, 2013). A mistura é aquecida em altíssimas temperaturas ( $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), fundindo completamente a amostra e o fluxo. A mistura é homogeneizada até que a amostra tenha se dissolvido completamente no fluxo, e vertida em um molde no diâmetro apropriado para análise. Após o resfriamento, o disco de amostra é retirado do molde e está pronto para análise. A proporção de fluxo para amostras normalmente usada é de 5:1 ou 7:1, e mais recentemente, 3:1. As primeiras metodologias publicadas sugeriam o uso de mufla para a ignição da mistura (Claisse, 2003; Gupta, 1994; Potts, 1987 *apud* Van Loon & Parissis, 1969).

Atualmente existem equipamentos capazes de realizar a fusão em fluxo de forma automatizada, desde o aquecimento até o lançamento do fluido nos moldes, tais como o *PanAnalytical*<sup>®</sup> *Eagon 2*, utilizado para obter as amostras analisadas no artigo apresentado no Anexo 1. Também é possível a programação de uma rampa de aquecimento gradual da amostra e fluxo no cadinho. É importante ressaltar que o uso de temperaturas acima de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  leva a volatilização de ET mais leves, como metais alcalinos e alcalino terrosos, com exceção do Li.

O uso de sais alcalinos como fluxo eliminam a presença de reagentes perigosos (e.g. HF, HClO<sub>4</sub>) e a exigência de vidraria em material inerte (Potts, 1987). Os sais alcalinos mais utilizados para a fusão em fluxo são: NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiBO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, e uma das desvantagens de seu uso é o alto valor de branco em análises sensíveis, como a de ET (Hu & Qi, 2014). Por este motivo, o sal escolhido como fluxo deve ter alta pureza, evitando a contaminação das amostras. Os brancos obtidos, mesmo que apresentem altos valores, devem ser descontados das amostras e controlados para verificar eventuais contaminações (Potts & Robinson, 2003). Sais alcalinos com alto teor de água devem ser evitados como fluxo, pois a água pode ser expelida do sal de forma explosiva durante a fusão, causando espalhamento e perda da amostra, comprometendo a análise (Claisse, 2003).

Os sais alcalinos mais comumente utilizados como fluxo são os boratos de lítio, LiBO<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. São sais não oxidantes que realizam as fusões em fluxo em temperaturas de 950 a 1050  $^{\circ}\text{C}$  respectivamente. O LiBO<sub>2</sub> decompõe facilmente a maioria das rochas e minerais como quartzo, feldspato, anfibólios, piroxênios e

micas. A adição de  $\text{SiO}_2$  pode ser utilizada para facilitar a decomposição de alguns minerais especialmente resistentes (Chao & Sanzolone, 1992; Hu *et al.*, 2013; Potts, 1987; Potts & Robinson, 2003). O uso do  $\text{LiBO}_2$  é melhor para a decomposição de rochas básicas e ácidas, enquanto o  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  decompõe com maior eficiência rochas ultrabásicas. Os boratos de lítio são mais comuns na confecção de discos de vidro de amostras geológica para determinar os elementos maiores por XRF (Hu *et al.*, 2013; Yu *et al.*, 2001, 2003). A precisão analítica reportada na literatura é na faixa de 2 a 7 % para a maioria dos ET, o que sugere que a maior parte dos vidros obtidos por fusão com boratos de lítio são homogêneos para amostragem por laser (Hu & Qi, 2014).

Uma das desvantagens da técnica de fusão em fluxo é a impossibilidade de determinar os elementos que compõem o fluxo (e.g. Na, B, Li, K), pois estes elementos estão adicionados em alta quantidade na amostra (Potts & Robinson, 2003). Neste sentido, o uso de sais de lítio apresenta como desvantagem a contaminação do MS com lítio, por efeito de memória. Isso acaba por inutilizar o equipamento para medidas de concentração de lítio em nível traço e ultratraço. Quando o equipamento em uso não analisa o elemento sódio, por não ser um ET na maioria dos materiais geológicos, a troca do sal de lítio pelo de sódio deve ser considerada. A partir da proposição de evitar a contaminação do MS utilizado nas análises de ET com Li, foi elaborada a metodologia de fusão em fluxo utilizando  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4].8\text{H}_2\text{O}$ , apresentado no Anexo 1. Com os discos obtidos após a fusão em fluxo, foram preparados *mounts* em resina epóxi e foi possível obter os dados de concentrações de ET dos seguintes MRs: JP-1, BRP-1, NIM-P, DR-N e JA-1, com resultados em concordância com a literatura em mais de 90 % dos ET analisados. Desta forma foi proposta uma solução que abrange a análise de ET presentes em minerais refratários e a contaminação originária do sal utilizado na fusão em fluxo.

A perda de elementos como Ni, Cu e Zn durante a produção do vidro geológico é outra desvantagem da técnica. A perda destes elementos pode se dar tanto por volatilização, quanto por difusão destes metais para a Pt metálica do cadinho. Este fenômeno pode resultar em dados com valores depletados em relação ao esperado na análise de MRs, e estudos relacionados à difusão dos elementos em materiais produzidos em MGP têm sido apresentados recentemente (e.g., Steenstra *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020).

A opção de dissolver o vidro obtido pela fusão em fluxo já foi muito utilizada e citada na literatura (e.g. Brenner *et al.*, 1980; Chao & Sanzolone, 1992; Claisse,

2003; Crock *et al.*, 1984; Govindaraju *et al.*, 1971; Potts, 1987). Porém esta técnica de decomposição não apresenta bons resultados com a solubilização do vidro, devido ao alto teor de sólidos totais dissolvidos. Em uma análise de ET em ICP-MS por nebulização de soluções, pode levar a entupimentos de nebulizadores e formação de crostas nos cones do equipamento (Potts & Robinson, 2003). O desenvolvimento da amostragem por ablação a laser em *tandem* com o ICP-MS eliminou a etapa de dissolução, uma vez que os vidros podem ser fragmentados e dispostos em mounts para análise *in situ*, conforme disposto no Anexo 1.

## 2.5. O ICP-MS

Resolução e sensibilidade, duas características necessárias para que uma técnica de MS seja considerada adequada para a análise de ET em materiais geológicos, tem como melhor resposta nos equipamentos ICP-MS e LA-ICP-MS, tanto para a determinação de ET quanto para razões isotópicas em materiais geológicos (Becker & Dietze, 2003). Os diversos modelos de ICP-MS, nos seus diferentes arranjos instrumentais podem fornecer uma melhor resolução, ou uma maior sensibilidade, ou ainda uma análise mais rápida.

A boa resolução de um equipamento, que diferencia razões massa/carga com pequenas diferenças, associada a uma alta sensibilidade é imprescindível para produzir em uma análise de ET com resultados verossímeis. Somados a estas propriedades e as características próprias de cada equipamento, se deve considerar as desvantagens e vantagens da técnica de ICP-MS, e suas implicações gerais. Dentre estas são citadas alta temperatura da fonte de plasma quando a pressão do gás é alta (>1000 mbar), levando a reações químicas que podem formar íons poliatômicos com alta energia; a completa destruição da amostra após ser introduzida no equipamento; o tempo de preparação de amostras que envolvem processos de decomposição com as possibilidades de contaminação durante estes processos (Becker & Dietze, 2003; Gross, 2017; Thomas, 2003). Como a análise instrumental é dependente do preparo da amostra, o tempo necessário para esta etapa não pode ser ignorado.

As vantagens da técnica superam as desvantagens, e são as que seguem: a introdução da amostra se dá sob pressão atmosférica, e pode ser realizada por nebulização de solução (líquidos) e LA (sólidas); permite a associação direta de outros equipamentos para trabalho em *tandem* (e.g. cromatografia gasosa); a amostra é considerada completamente dessolvada e ionizada nas altas

temperaturas do plasma (cerca de 8000 K); o ICP-MS gera uma grande quantidade de íons positivamente carregados, aumentando a sensibilidade da técnica (podendo chegar a ordem de pg/g); a baixa energia inicial dos íons gerados no plasma, o que permite o uso de analisadores de massas simples (e.g. quadrupolo, analisador de tempo de voo); as interferências são limitadas e podem ser identificadas; amostras heterogêneas podem ser decompostas para uma análise *bulk*; os dados gerados não necessitam de cálculos sofisticados para gerar resultados em termos de concentração de ET; as análises *per se* costumam ser rápidas; é possível realizar análises multielementares em uma única leitura da amostra e existe a possibilidade de realizar análises de razões isotópicas, se necessário (Aramendía *et al.*, 2010; Balaram, 2018; Becker & Dietze, 1998; Gross, 2017; Sato & Kawashita, 2002; Thomas, 2003).

Em termos de aparelhagem, a técnica de ICP-MS está em contínua evolução instrumental. Melhorias contínuas são apresentadas, como a introdução de um sistema de triplo quadrupolo (i.e., três quadrupolos alinhados em sequência formando o sistema MS-MS) e que permite uma melhor resolução de massas de equipamentos quadrupolo, por exemplo (Balaram, 2018). O cenário de associação em *tandem* com um sistema de LA, permite que o ICP-MS realize análises de sólidos homogêneos (e.g. pastilhas de vidro fundido), e de objetos micrométricos, como grãos de fases minerais. Este conjunto analítico é capaz de fornecer resultados de ET de forma rápida, com boa sensibilidade e com amostragem *in situ* (Kotzeva *et al.*, 2011; Orihashi & Hirata, 2003).

Porém, o ICP-MS não é uma técnica com fim em si mesma. É preciso levar em conta que para analisar o conjunto completo de ET em uma amostra geológica é preciso aliar técnicas diferentes para obter elementos maiores e menores e ET (e.g. EPMA, XRF, MEV). As técnicas de preparo e decomposição de amostras, já discutidas, devem ser levadas em consideração para a escolha da técnica e da metodologia analítica a ser adotada. Tanto a amostragem *in situ* no sistema LA-ICP-MS, como a introdução de amostras por nebulização de soluções após uma digestão ácida exigem preparos de amostras distintos e que demandam infraestrutura, reagentes e conhecimentos específicos (Madinabeitia *et al.*, 2008; Potts, 1987). Embora a técnica de ICP-MS apresente inúmeras vantagens, se deve considerar que não existe um equipamento de espectrometria de massas que preencha todos os requisitos para analisar qualquer tipo de amostra, com as mais diferentes composições com máxima eficiência (Gross, 2017). É necessário avaliar qual técnica

de MS melhor se aplica para obter o resultado desejado. No caso da determinação de ET em materiais geológicos, o ICP-MS é uma das melhores alternativas disponíveis.

### 2.5.1. O HISTÓRICO DO ICP-MS

O desenvolvimento da técnica de espectrometria de massas se deu para inicialmente determinar a presença de átomos, seus isótopos e para realizar a datação de amostras de rocha. As primeiras contribuições neste campo foram para demonstrar a existência dos isótopos, por J.J. Thomson em 1910 (Becker, 2007). A produção de equipamentos mais sofisticados, hoje capazes de quantificar ET, foi possível devido a este interesse inicial pela estrutura do átomo. O espectrógrafo de massas só veio a ser desenvolvido em 1918, por Arthur Jeffrey Dempster, e contava com um setor de campo magnético e fendas (*slits*) capazes de focar os feixes de íons. Em 1919, Aston desenvolveu um equipamento composto de setores de separação de campos elétrico e magnético consecutivos (Griffiths, 2008).

O analisador de massas por duplo foco como conhecemos hoje só veio a ser desenvolvido em 1936, por Josef Mattauch e Richard Herzog, com as curvaturas e geometrias adotadas atualmente (Becker, 2007). Após a segunda guerra mundial o espectrômetro de massas já estava disponível comercialmente e bem estabelecido como uma técnica analítica, mas seu principal emprego em análises era industrial (Griffiths, 2008). Nos anos 1950 foi desenvolvido o quadropolo que substituiu em muitos equipamentos o setor magnético, tornando o espectrômetro menor, mais leve e barato. Houve uma diversificação nas fontes de ionização e nos analisadores de massas, os tempos necessários para realizar uma análise reduziram, e em 1969 já havia espectrômetros de massas quadropolo disponíveis comercialmente. O plasma indutivamente acoplado veio a ser desenvolvido em 1980, por Houk, Fassel e seus colaboradores, possibilitando obter limites de detecção mais baixos com análises mais rápidas. Em 1985, Gray propôs acoplar um sistema de LA em *tandem* com o ICP-MS, permitindo a análise de materiais sólidos *in situ* (Becker, 2007; Sylvester & Jackson, 2016). Atualmente o ICP-MS é uma técnica já consagrada para análise de ET – podendo chegar a ultratraço – e razões isotópicas, que ao ser acoplada com uma plataforma de LA permite amostragem direta de sólidos das mais diversas proveniências, podendo realizar desde microanálises de zoneamentos em fases minerais a imageamento dos materiais analisados.

### 2.5.2. INSTRUMENTAÇÃO ICP-MS

Os diversos modelos de ICP-MS encontrados disponíveis comercialmente têm como ponto em comum o modo de ionização da amostra e a região de interface. O restante da instrumentação varia conforme as características idealizadas para cada tipo de equipamento, e o tipo de análise que se almeja realizar. A configuração instrumental de um equipamento de ICP-MS, considerando o “caminho” que a amostra percorre no equipamento, pode ser descrita sucintamente como segue: introdução da amostra, ionização, sistemas de ótica iônica, análise de massas e detecção de íons. Usualmente, após a detecção dos íons, encontra-se o processamento de dados, que transforma os sinais elétricos obtidos em dados brutos. Cabe ao analista o tratamento e interpretação destes dados, bem como a preparação da amostra antes de ser introduzida no equipamento.

Nos próximos capítulos será feita uma breve descrição do ICP-MS, para compreensão dos atributos do equipamento utilizado no desenvolvimento das metodologias apresentadas nos Artigos dos capítulos 3 e 4. Será dada uma atenção maior na descrição da ionização pela descarga de plasma e na introdução de amostras por *Laser Ablation*, uma vez que as energias envolvidas nestes setores influenciam diretamente os resultados obtidos que são apresentados nos artigos que compõem esta tese. A descrição do equipamento é focada no espectrômetro de massas *Thermo®Finnigan Element2 Sector Field*, que foi estudado e no qual as análises foram realizadas, representado na Figura 5 com seus elementos identificados. Este espectrômetro é um equipamento monocoletor com setor de duplo foco apropriado para análises multielementares que demandam alta sensibilidade. Embora tenha suas particularidades, sua configuração e funcionamento não difere muito de equipamentos similares. É necessário o entendimento mínimo do funcionamento do equipamento e a influência dos diversos parâmetros envolvidos em uma análise de MS. Não se pode, ao realizar uma análise, simplesmente copiar procedimentos e indicadores utilizados em outros equipamentos, mesmo que seja hábito a publicação destes dados. As particularidades de cada equipamento, a infraestrutura disponível, as condições ambientais (e.g. temperatura local, umidade etc.) e analíticas influenciam no funcionamento do equipamento e no resultado obtido. Se deve tomar os dados já publicados como orientação, e o estudo auxilia na obtenção dos parâmetros para a melhor condição analítica. A correta operação, com a compreensão das variáveis instrumentais envolvidas, resulta em redução das fontes de erro, obtenção de altas



sensitividades com a melhor resolução possível, além de evitar paradas longas em virtudes da falta de manutenção correta.

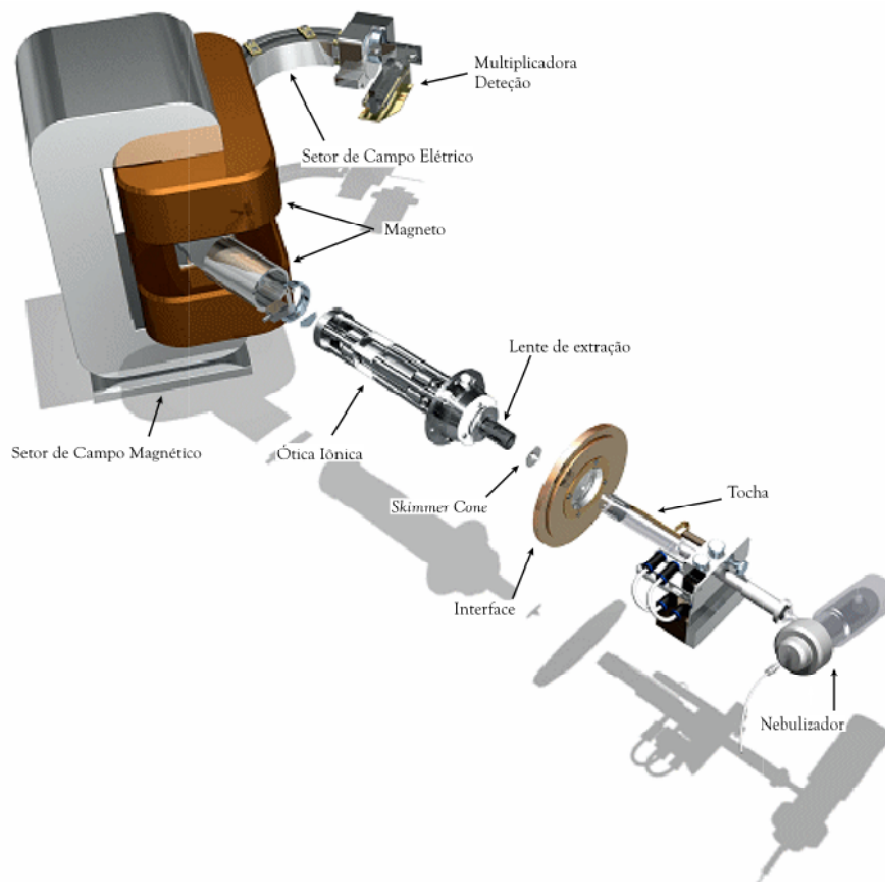


Figura 5: Descrição dos elementos do ICP-MS Element2. Adaptado de : (THERMO FINNIGAN SCIENTIFIC, 2005).

### 2.5.2.1. INTRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Embora haja diversos sistemas de introdução de amostras para o ICP-MS, o objetivo desta etapa permanece o mesmo: produzir um aerossol da amostra, fino o suficiente para ser ionizado pelo plasma (Becker, 2007; Thomas, 2003). O sistema de introdução de amostras deve ser selecionado conforme a natureza desta e o tipo de análise pretendida. As duas técnicas mais comuns para a introdução de amostra são a nebulização de soluções e a ablação a laser (LA). Esta última, por ter sido o modo de amostragem utilizado para obter os dados desta tese, será descrita em detalhe no capítulo 2.5.2.1.1. Outras técnicas conhecidas de introdução de amostras são a injeção de fluxo, cromatografia a gás, *spark ablation*, vaporizador eletrotérmico e a geração de hidreto. Descrições destas técnicas podem ser encontradas em Becker, 2007; Becker & Dietze, 1998; Coedo *et al.*, 2000; Günther *et al.*, 1999; Pinto *et al.*, 2012; Thomas, 2003.

### 2.5.2.1.1. ABLAÇÃO A LASER

Dentre todos os métodos de introdução de amostra citados acima, o mais empregado é a ablação a laser (*Laser ablation* – LA), devido a sua propriedade de dessorver analitos de materiais sólidos (Pinto *et al.*, 2012). Uma de suas principais vantagens é realizar uma amostragem capaz de gerar um aerossol seco, que pode ser transportado diretamente ao ICP para ser vaporizado e ionizado (Fricker & Günther, 2016). Amostras geológicas que tenham sido decompostas por fusão em fluxo (capítulo 2.4.1.2), podem ser introduzidas diretamente no ICP através da amostragem direta (*in situ*). Assim, se evita a demorada e passível de contaminações dissolução do vidro em solução ácida seguida de nebulização. Estas vantagens não se resumem somente aos vidros obtidos por fusão, mas para amostras em geral em que a decomposição do analito não é possível ou não recomendada (e.g. fases minerais, bandas de coral, fósseis e amostras com valor histórico ou financeiro) (Pinto *et al.*, 2012; Thomas, 2003). O LA em *tandem* com MS possui farta bibliografia, e seu uso associado ao ICP-MS para a determinação de ET data de 1985 (Sylvester & Jackson, 2016; Woodhead *et al.*, 2016).

Ablação é uma palavra derivada do latim “*ablate*”, que significa levar adiante, carregar, mas sem descrever como o transporte e a análise desta amostra acontece (Günther *et al.*, 1999). A ablação a laser é promover o impacto do pulso de laser na amostra, causando uma abrasão pela transformação de energia fotoelétrica do laser em energia térmica. A energia emitida na superfície da amostra é absorvida, quebrando as ligações químicas que compõem o sólido. Com a quebra das ligações, fragmentos mínimos da amostra na forma de átomos, moléculas, vapor, gotículas, flocos sólidos ou particulados se desprendem e formam um aerossol seco devido ao fluxo de hélio (He) ou Ar na câmara de ablação. Este gás arrasta o aerossol até a fonte de ionização do ICP-MS (Becker, 2007; Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006; Pinto *et al.*, 2012; Sato & Kawashita, 2002; Vanhaecke, 2012). A Figura 6 apresenta um esquema simplificado representando os elementos da ablação a laser, onde o feixe de laser incide diretamente na amostra gerando o aerossol, enquanto o gás de arraste realiza o transporte da amostra dessorvida até o ICP para ser ionizada e introduzida no MS.

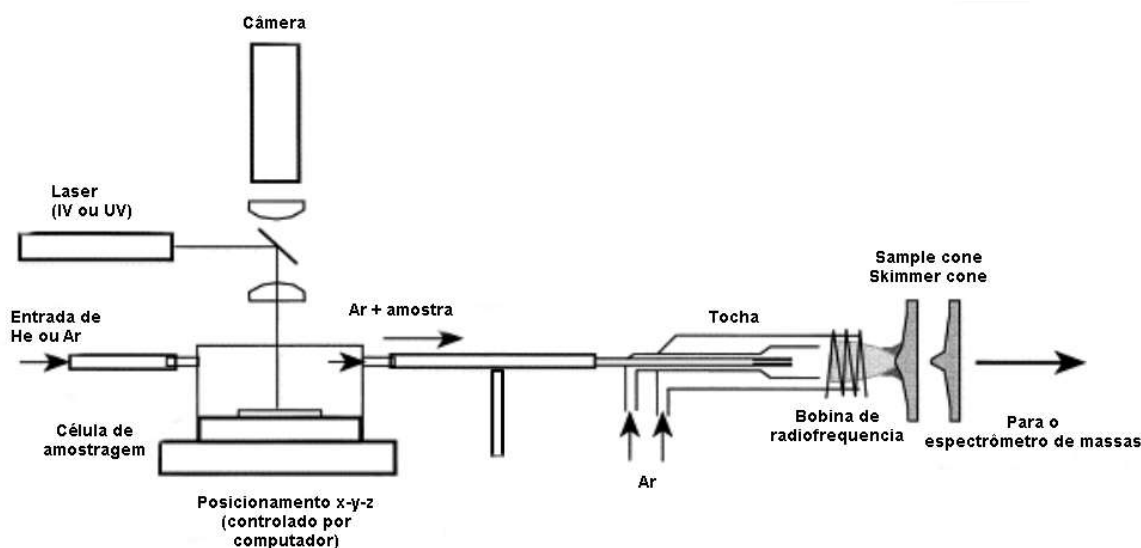


Figura 6: Representação da aparelhagem LA conectada ao ICP-MS no momento da ablação de uma amostra. Adaptado de Smith (2018).

Segundo Sylvester e Jackson (2016), a ablação ideal é capaz de realizar duas tarefas: (a) ablar um ponto específico no analito por processos fotoquímicos, sem desagregação física ou derretimento; e (b) gerar e entregar ao ICP-MS um aerossol com a mesma composição da amostra. Os sistemas de LA com comprimento de onda menores proporcionam uma melhor absorção dos fótons emitidos, e por isso são os mais utilizados para análise de materiais geológicos, pois são mais eficientes para romper o retículo cristalino de fases minerais, por exemplo. Entre os mais utilizados com estas características, estão o laser de estado sólido Nd:YAG (*neodymium-doped yttrium aluminium garnet*) com pulso de nanosegundo e comprimentos de onda de 266 ou 213 nm, e o de estado gasoso ArF *Excimer*, com comprimento de onda de 193 nm. Este último atinge a faixa de ultravioleta profundo com pulsos de duração de nanosegundos ( $10^{-9}$  s), e são os equipamentos que mais se aproximam da ablação ideal (Becker, 2007; Smith, 2018; Vanhaecke, 2012). As análises realizadas para a produção dos Artigos 1 e 2 (capítulos 3 e 4, respectivamente) apresentados nesta tese, e dos Anexos utilizou uma plataforma de LA com laser Nd:YAG com comprimento de onda de 213 nm modelo *New Wave*<sup>®</sup> UP213 UV YAG (*New Wave Research, Inc.*). O LGI/CPGq/UFRGS também conta com uma plataforma de *Analyte Excite*<sup>+</sup> *Excimer LA System* (*Teledyne*<sup>®</sup> *Cetac Technologies*), cujo uso em microanálises para determinação de concentrações de ET está em planejamento.

Também utilizados associados a espectrometria de massas, os lasers femtosegundo ( $fs = 10^{-15}$  s), Ti-safira e Yb-diodo, apresentam comprimento de ondas na faixa de infravermelho e ultravioleta, respectivamente. Possuem a propriedade e

emitir pulsos em intervalos menores que 1 ps ( $10^{-12}$  s), e a ablação que realizam é mais estável e aumenta a sensibilidade do ICP (Sylvester & Jackson, 2016; Vanhaecke, 2012). Quanto menor o comprimento de onda do laser, menores serão as partículas de amostra geradas, o que torna a ablação mais controlada, pois a energia emitida pelo laser é distribuída homoganeamente. Deste modo, a taxa de ablação aumenta e o fracionamento induzido pelo LA diminui (Fricker & Günther, 2016; Guillon *et al.*, 2003; Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006; Smith, 2018).

As plataformas de ablação são equipadas de modo a permitir que o analista possa manusear as propriedades do laser e a quantidade de material que é ablado para o ICP. Com isso, se pode minimizar os efeitos de fracionamento, ajustando os parâmetros para obter uma ablação eficiente. Dentre estes parâmetros de controle, estão o diâmetro do feixe do laser (que de modo geral, pode variar entre valores <10 e 100  $\mu\text{m}$ ), a taxa de repetição dos pulsos, a energia transferida e o formato geométrico do ponto de ablação (Becker, 2007; Chew *et al.*, 2021; Woodhead *et al.*, 2016). A análise de pastilhas de vidro produzidas por fusão em fluxo que apresentaram boa homogeneidade, por exemplo, não demanda diâmetros de feixe diminutos, e o maior diâmetro disponível foi utilizado. Estas amostras foram utilizadas para determinar qual o menor diâmetro de ablação que fornece sensibilidade igual ou próxima ao maior diâmetro do LA, e com isso definir o menor diâmetro de ablação útil do equipamento, como foi demonstrado no Artigo 1 (capítulo 3).

A amostragem por LA apresenta as seguintes vantagens: obtenção de resultados rápidos, com calibrações simplificada, alta taxa de transferência de amostra, realização de análises *in situ*, a quantidade de amostra pode ser mínima e a dispensa de realizar um processo de decomposição de amostras longo e sujeito a contaminações. Porém se deve levar em consideração que esta amostragem é menos precisa do que a amostragem por nebulização de soluções, pois a quantidade de analito introduzido no ICP-MS é menor. Outras desvantagens dessa técnica de amostragem são os fracionamentos induzidos por laser e a necessidade de um padrão de calibração com semelhança de matriz com a amostra (Becker, 2007; Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006; Sato & Kawashita, 2002; Vanhaecke, 2012; Xue *et al.*, 2019).

### 2.5.2.1.2. FRACIONAMENTO INDUZIDO POR LASER

Devido a importância do fracionamento elemental induzido por laser nos métodos que utilizam esta amostragem, é necessário entender as causas e possíveis correções a serem realizadas de modo a minimizar esta fonte de erros. De forma simples, fracionamento elemental ocorre "quando a composição isotópica ou elemental do material analisado não é a mesma que a composição verdadeira" (Smith, 2018). Fracionamento elemental é a variação da resposta do analito durante o processo de ablação e pode estar relacionado a características da amostra, mas apesar disto é intrínseco ao sistema de amostragem (Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006). De forma geral, é gerado pelo desprendimento de partículas grandes da amostra, devido a uma ablação imperfeita, que causa o fracionamento (Fricker & Günther, 2016; Guillong & Günther, 2002; Horn, 2008; Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006). Com isso, a intensidade do sinal e o número de contagens por segundo sofre uma variação, e os valores de concentração obtidos são diferentes do esperado (Sylvester, 2008b). Esta diferença nos valores é observada ao realizar a quantificação de ET em materiais de referência e comparando o resultado obtido utilizando amostragem por LA com os resultados obtidos com diferentes técnicas de amostragem (nebulização de soluções em ICP-MS, por exemplo) ou analíticas (e.g. dados de concentração obtidos por diluição isotópica, EPMA, AAS) que podem ser encontrados em banco de dados como o GeoReM (Jochum *et al.*, 2005a).

As variáveis analíticas aplicadas ao LA influenciam diretamente neste fenômeno, e dentre estas se pode citar o comprimento de onda do laser, o tempo de duração do pulso de laser, energia, estratégia de ablação, condições de ablação, formato do porta amostras e gás de arraste (Golitko, 2016; Jochum *et al.*, 2007; Sylvester, 2008a). Plataformas de LA com comprimentos de onda menores (e.g. 193 ou 213 nm) e capazes de gerar pulsos em menores intervalos são mais eficientes e induzem a menos fracionamentos (Dussubieux *et al.*, 2016; Guillong *et al.*, 2003; Guillong & Günther, 2002; Sylvester, 2008b). A energia do feixe de laser deve ser alta o suficiente para arrancar um pedaço da amostra, vaporizando-a, mas uniforme para que isso ocorra sem produzir partículas grandes causando rachaduras ou fragmentações na amostra (Guillong & Günther, 2002; Günther & Koch, 2008; Sylvester, 2008b). Estas duas variáveis estão diretamente relacionadas a mudanças de fase no ponto de amostragem, como evaporação, condensação, fusão ou transformação da fase em estado sólido. Estas transformações ocorrem devido a

energia térmica do pulso de laser gerada sobre o local de ablação, que muitas vezes leva a derretimentos ao longo do ponto de amostragem. Este fracionamento resulta num viés constante devido a ablação não estequiométrica (Eggins *et al.*, 1998; Košler, 2007; Kuhn *et al.*, 2004).

Na estratégia de ablação, é feita a seleção se a amostragem será em ponto - gerando um poço de ablação - ou por varredura (*raster*). A ablação em ponto pode gerar um poço de ablação muito profundo se o tempo empregado for longo e a energia do laser não for eficiente. Esta amostragem deve ser realizada por tempos curtos. A ablação por *raster* apresenta um fracionamento menor em relação a ablação por ponto, e deve ser considerada sempre que possível (Guillong *et al.*, 2003; Košler, 2007; Russo & Baldwin, 2003; Sylvester, 2008b). Estas condições são selecionadas no momento da análise, e se atribui ao analista a escolha dos melhores parâmetros para a amostragem (Kroslakova & Günther, 2007; Sylvester, 2008b).

O formato do porta amostras influencia na circulação dos aerossóis gerados e na velocidade com que estes deixarão a câmara de ablação. Se permanecerem circulando na câmara podem retardar a extração de partículas, ocasionando um transporte de aerossol ineficiente (Sylvester, 2008b). O gás de arraste deve ser regulado em um fluxo de forma a evitar o desenvolvimento de condensados de superfície na amostra. Um ambiente contendo He aumenta a sensibilidade do ICP-MS em relação ao Ar, devido ao fato de He ser mais leve e remover o aerossol com mais eficiência da câmara de ablação (Eggins *et al.*, 1998; Günther & Koch, 2008; Sylvester, 2008b).

O controle destas condições é importante para reduzir o fracionamento, pois uma ablação imperfeita causa o desprendimento de partículas grandes do analito, que podem se acomodar sobre a amostra e não chegar até o ICP (Fricker & Günther, 2016; Guillong & Günther, 2002; Horn, 2008; Mokgalaka & Gardea-Torresdey, 2006). Partículas muito grandes podem ser perdidas durante o transporte, seja por assentamento gravitacional, pelo transporte diferencial ou pela condensação seletiva de vapor nas paredes da tubulação. As que eventualmente alcançam a tocha não são vaporizadas completamente, e sua ionização não é eficaz (Guillong *et al.*, 2003; Günther & Koch, 2008; Jackson, 2008; Košler, 2007; Russo & Baldwin, 2003; Sylvester, 2008b).

O fracionamento também está relacionado à utilização padrões de calibração com matriz diferente das amostras (e.g. padrões de vidro NIST SRM cuja

composição difere de uma amostra de vidro geológico). Este fracionamento ocorre porque a sensibilidade do analito pode variar em diferentes matrizes (Golitzko, 2016; Jochum *et al.*, 2007; Sylvester, 2008b). Tanto o fracionamento decorrente das condições de ablação quanto os derivados de efeitos de matriz e características da amostra são referidos na literatura como fracionamento elemental (Günther & Koch, 2008).

O uso da calibração por padronização interna é um recurso apropriado para minimizar o fracionamento elemental, porém não corrige com precisão as diferenças de dependentes de matriz, como a sensibilidade relativa dos elementos (Sylvester, 2008b). Os elementos podem fracionar um em relação ao outro, e as intensidades dos sinais obtidos não serão representativas em relação a amostra. Se um elemento fraciona com intensidade diferente do elemento padrão interno, a proporção da intensidade será medida errado e os resultados serão imprecisos (Jackson, 2008). Propriedades como potencial de ionização, ponto de fusão e de ebulição e especialmente a temperatura de condensação do elemento se correlacionam com o fracionamento (Chen, 1999; Jackson, 2008; Outridge *et al.*, 1997). O comportamento geológico dos elementos também tem influência no fracionamento relativo, por exemplo: elementos litófilos não exibem uma grande diferença em suas sensibilidades relativas em matrizes diferentes. Logo, os dados obtidos pela análise em LA-ICP-MS terão uma maior precisão, mesmo utilizando um padrão de calibração de matriz diferente da amostra (Sylvester, 2008b). Elementos calcófilos, siderófilos e voláteis apresentam fracionamentos diferentes entre si, especialmente se a matriz da amostra diferir muito do padrão de calibração. Isto leva a obtenção de sensibilidades diferentes e os valores de concentração obtidos podem se mostrar imprecisos (Jackson, 2008; Jochum *et al.*, 2012; Regnery *et al.*, 2010).

O uso de correções matemáticas é um artifício válido para contornar os erros causados pelo fracionamento elemental no uso do LA-ICP-MS e é encontrada na literatura (ver Jackson, 2008; Jochum *et al.*, 2007; Míková *et al.*, 2009; Willbold *et al.*, 2003). Uma destas estratégias de correção é empregada em ambos artigos, e discutida no Artigo 1 (capítulo 3).

## **2.5.2.2. IONIZAÇÃO DA AMOSTRA**

### **2.5.2.2.1. TOCHA**

A tocha, por definição, são tubos por onde a fonte de ionização é gerada e por onde a amostra é transportada em forma de aerossol. Este transporte se dá pelo gás

de arraste, usualmente Ar ou mistura de Ar e He (Thermo Finnigan Scientific, 2005; Thomas, 2003). O modelo mais comum de tocha é o *Fassel*, que consiste em três tubos de quartzo concêntricos coaxialmente alinhados através dos quais passam diferentes fluxos de Ar, e inseridos ao longo do eixo central de uma bobina de radiofrequência (RF) resfriada a água (Boss & Fredeen, 1999; Gross, 2017; Nelms, 2005). A função do fluxo de Ar é o resfriamento da tocha e alimentação da descarga de plasma. Pelo meio da tocha é posicionado o injetor, que efetivamente transporta a amostra até o plasma. Este é confeccionado em materiais refratários, como quartzo, safira, alumina ou cerâmica (Becker, 2007; Gross, 2017; Nelms, 2005; Thermo Finnigan Scientific, 2005; Thomas, 2003).

Junto a tocha ficam acoplados o eletrodo de guarda e a bobina de carga. O eletrodo de guarda consiste em uma tira de cobre e que cumpre a função de aterrar a tocha. Seu uso evita descargas secundárias, reduz o espalhamento de íons e melhora a sensibilidade. O plasma é gerado na extremidade da tocha voltada para a interface do equipamento, onde está posicionada a bobina de carga. No interior da bobina flui uma corrente de água resfriada que recebe radiofrequências (RF) oscilando entre 27,12 e 40,68 MHz. Esta oscilação de frequências gera um campo magnético de alta intensidade na região, que acelera os elétrons presentes no plasma forçando a se movimentarem de forma circular (Becker, 2007; Thermo Finnigan Scientific, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012). O fluxo de argônio através da tocha empurra a descarga de plasma para longe das laterais desta enquanto resfria suas paredes, o que evita o derretimento do conjunto (Becker, 2007; Boss & Fredeen, 1999; Nelms, 2005). A tocha pode ser movimentada de modo que a saída do injetor fique perfeitamente alinhada com a entrada na interface, a fim de se obter a melhor sensibilidade (Thermo Finnigan Scientific, 2005).

#### **2.5.2.2.2. PLASMA**

O plasma é definido como uma mistura gasosa a alta temperatura, contendo íons e elétrons em conjunto com partículas neutras, e é uma das mais eficientes formas de ionizar totalmente uma amostra (Vanhaecke, 2012). O campo eletromagnético dependente do tempo varia nas mesmas frequências do campo gerado pela RF (Boss & Fredeen, 1999; Gross, 2017; Nelms, 2005; Vanhaecke, 2012).

Pelo fato de o Ar ser um gás neutro (i.e. sem ocorrência natural de átomos com carga positiva ou negativa) é necessário uma “semeadura” de elétrons para dar



início a geração do plasma. Aplica-se uma faísca de alta voltagem no gás, arrancando alguns elétrons dos átomos de Ar. O campo eletromagnético captura e acelera estes elétrons por um caminho em espiral, levando a colisões destes com outros átomos de Ar. Estas colisões arrancam mais elétrons, e acabam por produzir uma reação em cadeia, gerando a descarga de Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma – ICP*). Esta reação de adição de energia aos elétrons pelo uso de uma bobina é conhecido como acoplamento indutivo. O ICP é mantido enquanto a RF for transferida através do acoplamento induzido e houver fluxo de Ar. A aparência do ICP depende do fluxo de gás de alimentação, do modelo de introdução de amostras, do tipo e concentração do analito (Becker, 2007; Boss & Fredeen, 1999; Gross, 2017; Nelms, 2005; Thermo Finnigan Scientific, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke & Kyser, 2012). A Figura 7 apresenta uma descarga de ICP vista através de um filtro ultravioleta no visor de um equipamento *Thermo®Finnigan Element2*.

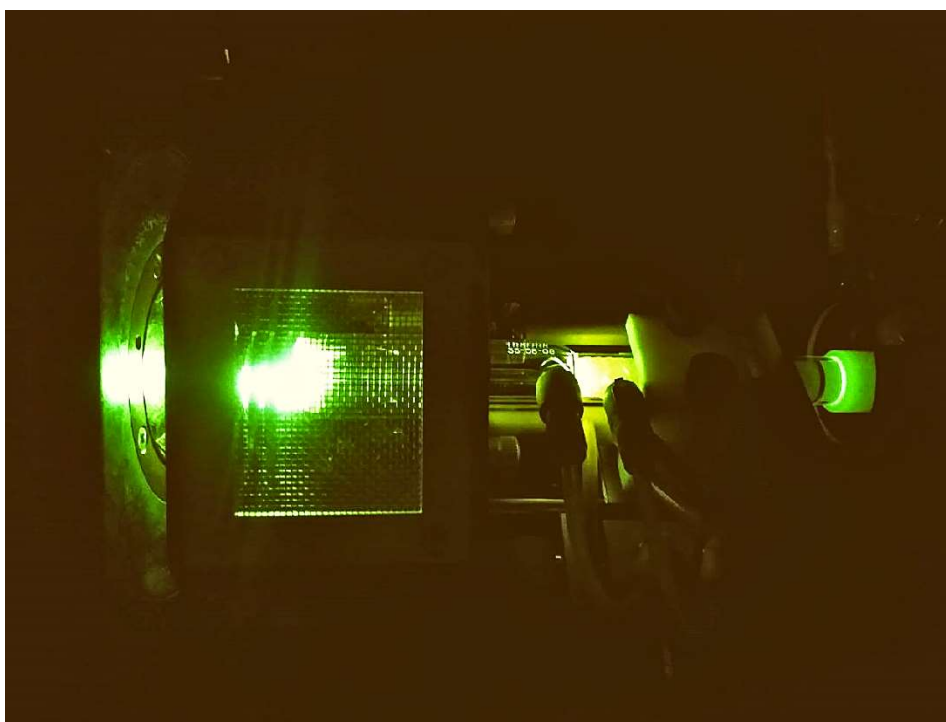


Figura 7: Imagem de uma descarga ICP através de filtro UV em um ICP-MS *Thermo®Finnigan Element2*. Fonte: arquivo pessoal.

A temperatura do ICP chega a 8000 K na região onde ocorre a evaporação e atomização da amostra. Diferentes autores relatam temperaturas variadas em zonas diferentes do ICP, variando entre 6800 e 10000 K (Boss & Fredeen, 1999; Gross, 2017; Thomas, 2003; Ulianov *et al.*, 2015). Devido a esta alta temperatura o ICP alcança a alta eficiência na ionização das amostras. A amostra em aerossol

atravessa o ICP e passa por várias transformações, sendo dessolvatada, mudando para o estado sólido, a seguir para o estado gasoso, e imediatamente para o estado fundamental (átomo). Depois disso é ionizada através das colisões com elétrons livres e com a transferência de energia dos átomos de Ar excitados. Todas estas etapas ocorrem entre 1 e 2 ms, que é o tempo que a amostra permanece no ICP. O íon obtido sai do ICP direto para a interface do MS (Becker, 2007; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012).

### 2.5.2.3. SISTEMA DE ÓTICA IÔNICA

O sistema de ótica iônica é composto pela interface e a ótica propriamente dita. A interface tem como função promover a movimentação dos íons gerados pelo ICP que está a pressão ambiente ( $\sim 1,035$  bar), até os analisadores de massas que estão em alto-vácuo ( $10^{-4}$  e  $10^{-7}$  mbar). Consiste em dois cones metálicos, dispostos coaxialmente, ambos com uma pequena abertura (Vanhaecke, 2012). Estas peças são confeccionadas em níquel ou platina em tamanhos diferentes. O primeiro cone (*sample cone*) recebe os íons gerados no ICP, possui uma abertura com diâmetro entre 0,8 e 1,2 mm. O segundo (*skimmer cone*) possui um orifício de diâmetro entre 0,4 e 0,8 mm (Thomas, 2003).

O vácuo no espaço entre os cones é produzido por uma bomba mecânica, e este sistema permite que haja uma transição estável entre a pressão atmosférica e o alto-vácuo do MS. Uma válvula gaveta de isolamento para alto vácuo (*skimmer valve*) fica posicionada após o *skimmer cone*, e permite selar o setor de alto-vácuo caso seja necessário (Becker, 2007; Nelms, 2005; Thermo Finnigan Scientific, 2005). Este espaço entre os cones e a válvula é chamado de câmara de expansão, pois parte o ICP se expande através do orifício do *skimmer cone*. Trata-se de uma expansão quase supersônica que afasta os íons gerados no ICP uns dos outros. O feixe central dos íons é direcionado para a parte de ótica iônica (Becker, 2007; Nelms, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012).

A função do setor de ótica iônica é focar e transferir o maior número de íons para o setor de detecção. Os íons analito (com carga positiva) repelem-se uns aos outros, o que espalha o feixe. Isso faz com que o feixe central seja formado por íons com alta razão massa/carga, e repele os de menor massa. As lentes posicionadas neste setor evitam este fenômeno e mantêm os feixes agrupados. A lente de extração, composta em carbono, atrai os íons da interface. A lente metálica carregada negativamente repele a passagem de fótons e nêutrons, bem como de

partículas negativas. Os íons de interesse são direcionados à análise de massas e os demais são eliminados pelo sistema de vácuo (Becker, 2007; Fricker & Günther, 2016; Gross, 2017; Nelms, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012).

#### **2.5.2.4. ANÁLISE DAS MASSAS**

Na entrada e na saída do setor de análise de massas de um equipamento duplo foco existem fendas (*slits*) que ajustam as condições de resolução do ICP-MS. Por estas fendas só serão transmitidos os íons que tenham sido devidamente ajustados pelo setor de ótica iônica. A resolução do equipamento aumenta à medida que o tamanho da fenda selecionada diminui. Usualmente estão disponíveis a baixa, média e alta resoluções (Becker, 2007; Gross, 2017; Nelms, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012).

Dentre os modelos de ICP-MS comercializados, estão disponíveis três tipos principais de analisadores de massas: o filtro quadrupolo, o analisador tempo de voo, e o campo de setor de duplo foco (Vanhaecke, 2012). Os analisadores de massas dos modelos quadrupolo e tempo de voo possuem farta literatura descritiva, como pode ser visto em Balaram (2018); Becker (2007); Dussubieux *et al.* (2016); El-Aneed *et al.* (2009); Gross (2017); Henkel & Gilmour (2014); Linge & Jarvis (2009); Paré & Yaylayan (1997); Picó (2015); Sato & Kawashita (2002); Thomas (2001), (2003); Vanhaecke (2012).

O setor de campo de duplo foco pode separar interferências entre íons atômicos e espécies moleculares. É composto por dois elementos de dispersão e foco de feixes: um setor magnético, que filtra o feixe de íons que apresentam as mesmas razões massa/carga e energia; e um setor eletrostático, que filtra a fonte de feixe com base na energia cinética (Gross, 2017; Nelms, 2005; Potts, 1987). Um equipamento dotado deste separador de massas pode chegar a uma sensibilidade na faixa de concentração de fg/mL. Na prática se sabe que tal performance necessita de condições especiais e raramente é possível. Porém, mesmo em baixa resolução, um separador de massas duplo foco possui uma sensibilidade maior do que um analisador quadrupolo (Becker, 2007; Becker & Dietze, 1998; Sylvester & Jackson, 2016; Vanhaecke, 2012).

Os campos de setor magnético e elétrico são combinados de forma que a energia de dispersão do campo magnético possa ser compensada pela energia do campo elétrico de forma adequada. Assim se obtêm feixes de íons separados e com maior energia e foco iônico, evitando a perda de eficiência na transmissão mesmo

em alta resolução (Becker, 2007; Vanhaecke, 2012). O magneto do setor de campo magnético gera um campo homogêneo entre os dois polos do ímã. Este setor tem efeito de lente sob o feixe de íons, dispersando os íons em relação à razão massa/carga. Feixes de íons com a mesma razão massa/carga serão focados no mesmo ponto, e feixes de razões massa/carga diferentes serão separados com foco direcional (Becker, 2007; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012).

O setor elétrico gera um campo eletrostático simetricamente radial, que deflete os feixes de íons em um ângulo de  $90^\circ$ . Os raios dessa deflexão irão variar conforme suas energias. O setor elétrico é dispersivo somente em relação a energia dos íons, e foca todos os feixes na fenda de saída, separando-os em relação a suas massas (Becker, 2007; Thermo Finnigan Scientific, 2005; Thomas, 2003; Vanhaecke, 2012). A máxima eficiência destes setores é atingida quando o posicionamento faz com que o foco de um setor compense a dispersão do outro, de maneira correta. Existem disponíveis três geometrias para um MS de duplo foco, cada uma com suas propriedades e aplicações, que são utilizadas conforme o interesse analítico envolvido.

A geometria Mattauch-Herzog posiciona o setor elétrico antes do setor magnético e a deflexão dos feixes ocorre em direções opostas, assumindo um formato de “S”. Esta geometria permite monitorar simultaneamente todo – ou grande parte – do espectro de massas (Becker, 2007; Gross, 2017; Vanhaecke, 2012). Na geometria Nier-Johnson os dois setores são posicionados em forma de “C”, com ângulos de  $90^\circ$  de deflexão. O setor elétrico fica posicionado antes do magnético e ambos ficam em posições estáticas durante a análise. Esta geometria permite detectar uma pequena porção do espectro de massas com altíssima resolução, e é utilizada em equipamentos multicoletores (Becker, 2007; Gross, 2017; Vanhaecke, 2012).

A geometria Nier-Johnson reversa tem o mesmo formato em “C”, porém com o setor magnético antes do setor elétrico, e o mesmo ângulo de deflexão de  $90^\circ$ . Este posicionamento reduz o número de feixes de íons no setor magnético, limitando colisões e comportamentos erráticos, diminuindo o ruído de fundo aumentando a sensibilidade. O campo magnético e a aceleração da voltagem podem ser variados nesta geometria, o que permite monitorar sinais de íons espalhados em um grande intervalo de massas. Esta propriedade faz com que esta geometria seja utilizada em análises multielementares, pois oferece a combinação de resolução e sensibilidade ideais (Gross, 2017; Vanhaecke, 2012).

### 2.5.2.5. DETECTORES

Os detectores de um ICP-MS são os responsáveis por converter os íons detectados em pulsos elétricos, e operam em alto-vácuo ( $10^{-7}$  mbar). Os de uso mais frequente em ICP-MS são os coletores Faraday, multiplicadora de elétrons secundários, detector *channeltron* e a eletro multiplicadora de dinodo discreto (Becker, 2007; Sato & Kawashita, 2002; Thomas, 2003). Os dois primeiros são utilizados principalmente em equipamentos multicoletores para determinação de razões isotópicas, e sua descrição pode ser encontrada em Becker (2007), Gross (2017), Hirata (2012), Nelms (2005), Sato & Kawashita (2002), Sylvester (2008b), Thomas (2003). Para a quantificação de ET são utilizados o detector *channeltron* ou a eletro multiplicadora de dinodo discreto. A descrição do *channeltron* pode ser encontrada em (Becker, 2007; Gross, 2017; Thomas, 2003).

A eletro multiplicadora de dinodo discreto (comumente referida somente como multiplicadora) é o modelo de detector utilizado no equipamento *Element2*. É o modelo indicado para determinações multielementares em equipamento monocolletor com geometria Nier-Johnson reversa para (Becker, 2007). A Figura 8 apresenta uma fotografia de uma eletromultiplicadora de dinodo discreto do equipamento *Element2*, batida quando foi realizada a troca desta peça. Este detector é composto de dinodos, que é a designação genérica para um eletrodo que emite elétrons por emissão secundária (*Dinodo*, 2022), que são posicionados em lado a lado, como se pode observar na Figura 6. Os materiais utilizados na sua fabricação (ligas metálicas de Ag/Mg 2 – 4 % ou Cu/Be 2 %) fazem com que a sensibilidade seja maior do que nos outros modelos de detectores, devido ao efeito de "cascata de elétrons" que é capaz de produzir. Este se dá por multiplicação eletrônica, e ocorre quando um íon positivo sai do analisador de massas, colide com o primeiro dinodo e ejeta um número de pelo menos 2 elétrons secundários. A grande diferença de potencial aplicada no detector acelera os elétrons de encontro ao próximo dinodo, duplicado o seu número. Isto ocorre em todos os dinodos, e o aumento de elétrons ocorre em progressão geométrica. Logo, se uma quantidade X de elétrons é arrancada e ejetada no primeiro dinodo, o número final de elétrons será  $X^n$ , onde n é o número de dinodos na multiplicadora. O número final de elétrons ejetados pelo detector pode chegar à ordem  $10^8$  elétrons, o que explica o potencial de alta sensibilidade de um equipamento ICP-MS de duplo foco monocolletor (Becker, 2007; Gross, 2017; Hirata, 2012; Nelms, 2005; Sato & Kawashita, 2002; Sylvester, 2008a; Thomas, 2003).

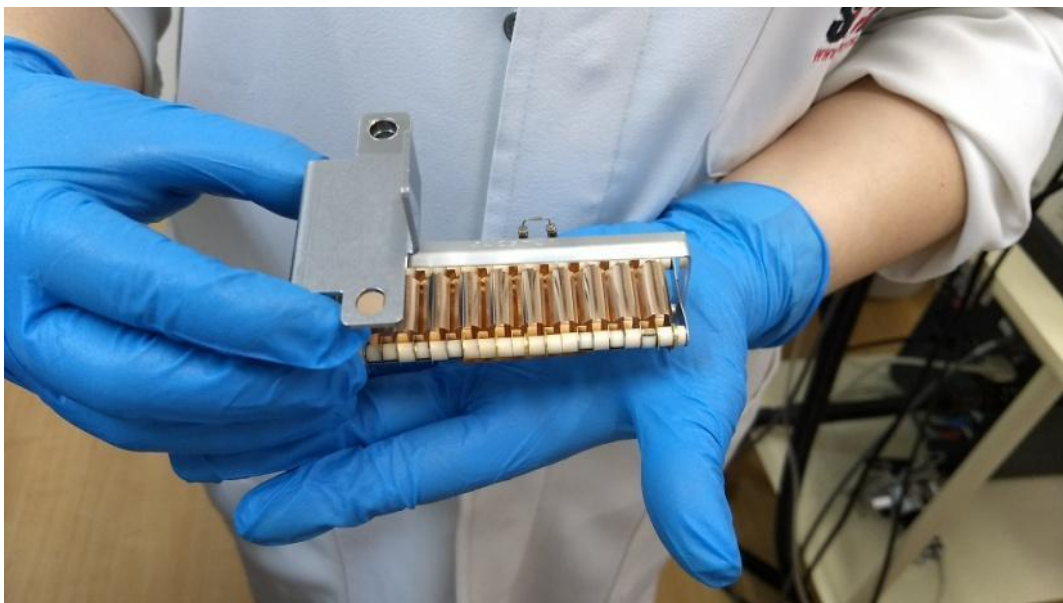


Figura 8: Eletro multiplicadora de dinodo discreto. Fonte: arquivo pessoal.

## **2.6. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTAIS EM GEOCIÊNCIAS**

A validação de um método analítico é a demonstração de que a metodologia possui os recursos de performance necessários, e deve ser suficientemente abrangente para atender as necessidades de uma determinada área de aplicação (ASTM International, 2015; INMETRO, 2020). Em geociências, o que difere a validação de um método da realização de uma análise, é teste da repetibilidade dos resultados. Uma amostra geológica, como um mineral monogrão ou uma fase mineral em uma lâmina espessa são únicas, dificultando que a análise seja repetida. Na validação são analisados materiais de referência e padrões que possuem concentrações e matrizes similares a das amostras, porém apresentam homogeneidade na distribuição das concentrações que não é encontrada usualmente na natureza. Esta característica é importante pois permite verificar a repetibilidade do método, já que a determinação analítica será realizada inúmeras vezes durante e após o procedimento de validação.

O propósito da validação é demonstrar que o método está sendo executado corretamente, e os resultados obtidos devem apresentar qualidade de dados. Dentre os parâmetros que atestam a qualidade, estão a precisão na repetibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, e a suscetibilidade de introdução de viés (ASTM International, 2015).

A precisão de repetibilidade implica que os experimentos de quantificação sejam repetidos em um curto intervalo de tempo a fim de que sejam obtidos resultados no mesmo material e laboratório, mas em dias diferentes. Com esse conjunto de dados é possível obter valores robustos para desvio padrão, desvio padrão relativo e variância (ASTM International, 2015; Chan *et al.*, 2004). Limite de detecção é a menor quantidade de analito que pode ser distinguida do ruído de fundo em um método analítico, mas não necessariamente quantificada. Já o limite de quantificação é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser determinado quantitativamente com precisão e exatidão admissível (ASTM International, 2015; INMETRO, 2020; Taverniers *et al.*, 2004).

Viés é a diferença entre o resultado obtido e o valor verdadeiro medido. Seletividade trata de o quanto um método pode distinguir e quantificar o analito na presença de matriz ou outros interferentes (ASTM International, 2015; INMETRO, 2020; Taverniers *et al.*, 2004). As diferentes matrizes de rochas das amostras geológicas podem causar interferências analíticas nas determinações de ET, causando o efeito de matriz. Um método analítico com boa seletividade minimiza estes efeitos e fornece resultados com boa precisão.

Para que o método analítico seja válido, é necessário que a calibração seja testada por métodos estatísticos e tenha sua robustez avaliada. Os métodos estatísticos irão avaliar se o método de calibração foi escolhido, e a robustez trata da resistência dos resultados frente a variações a pequenas variações nos parâmetros de execução do método (ASTM International, 2015).

Dentre os modos de validar um método analítico instrumental, o que melhor se adequa a amostras geológicas por LA-ICP-MS são as análises de materiais de referência. Estes materiais deverão apresentar o escopo pretendido pelo método, no caso, concentrações de ET que espelhem as amostras reais. As análises devem ser repetidas e registradas para que se possa determinar a precisão do método, os desvios padrão e o intervalo em torno do resultado que possui nível de confiança (ASTM International, 2015; INMETRO, 2020). A norma Orientações Sobre Validação de Métodos Analíticos (2020) estabelece que a validação deve ser planejada conforme a disponibilidade de padrões e materiais de referência. No caso de amostras geológicas, não é possível obter a matriz sem o analito, para realizar o devido desconto dos sinais da matriz e evitar interferências. Portanto, o indicado é estabelecer dois grupos de amostras-teste para serem analisadas e validar o método analítico: um grupo de amostras com matriz e outro grupo sem matriz

(INMETRO, 2020). As amostras-teste com matriz que enquadram neste critério são os materiais de referência, que podem ser vidros geológicos preparados por fusão a partir de pó de rochas cuja composição é conhecida e registrada, como os analisados no Artigo 1 ou de minerais que sejam considerados materiais de referência por sua homogeneidade na distribuição dos ET, como os utilizados para obter os dados do Artigo 2. A matriz pode ou não afetar os dados analíticos, e testes estatísticos (e.g. teste *t student*, teste *F Snedecor*) podem ser aplicados para inferir se a matriz interfere na precisão dos dados.

É recomendado que as análises sejam feitas pelo menos em triplicata (INMETRO, 2020), porém instruções de validação mais rigorosas recomendam para métodos instrumentais que sejam estabelecidos 3 níveis de concentração diferentes que cubram toda a faixa analítica do método, e para cada nível sejam feitas 3 repetições da análise. Também se recomenda que sejam realizados 6 medidas de brancos de matriz (e.g. o sal utilizado como fluxo na fusão de amostras geológicas, fundido sem amostra) e 10 brancos independentes (ruído de fundo) para a determinação dos limites de detecção e quantificação (Taverniers *et al.*, 2004).

O método é considerado válido se a avaliação do material de referência demonstra que o método reproduz resultados que vão de encontro com a qualidade de dados que o laboratório quer produzir (ASTM International, 2015). A publicação da rotina de análise, dados obtidos, resultados e discussão de erros é uma das maneiras de comprovar e tornar pública a validação do método. Com este propósito, o método de análises de ET em materiais geológicos por LA-ICP-MS está apresentado no Artigo 1, e o protocolo preliminar de ET em fases minerais para futura validação do método tem seus resultados dispostos no Artigo 2.



## **CAPÍTULO 3**

**Decision Letter (BJGEO-2021-0018,R1)**

**From:** riccomin@usp.br  
**To:** alineceluppi@gmail.com, celuppi@ufrgs.br  
**CC:** secretaria@zeppelin.com.br  
**Subject:** Brazilian Journal of Geology - Decision on Manuscript ID BJGEO-2021-0018.R1  
**Body:** 03-Aug-2021

Dear Miss Celuppi Wegner:

It is a pleasure to accept your manuscript entitled "HIGH-PRECISION LA-ICP-MS DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN GEOLOGICAL GLASSES BY INTERNAL STANDARDIZATION" in its current form for publication in the Brazilian Journal of Geology. The comments of the reviewer(s) who reviewed your manuscript are included at the foot of this letter.

Thank you for your fine contribution. On behalf of the Editors of the Brazilian Journal of Geology, we look forward to your continued contributions to the Journal.

Sincerely,  
 Dr. Claudio Riccomini  
 Editor-in-Chief, Brazilian Journal of Geology  
 riccomin@usp.br

Associate Editor

Comments to the Author:

Na versão revisada de acordo com os comentários dos revisores os pontos fundamentais levantados foram corrigidos e/ou melhorados. Duas das sugestões não foram atendidas mas não comprometem o texto final. Assim sendo recomendamos a aceitação do manuscrito para publicação no BJG

Entire Scoresheet:

Reviewer: 1

Recommendation: Accept

Comments:

Acredito que o manuscrito revisado está em condições de ser publicado; questões menores de linguagem e referências (por exemplo, Le Bas et al. ao invés de apenas Bas et al. na lista das referências) podem ser corrigidas quando da prova final do artigo

Additional Questions:

Does the manuscript contain new and significant information to justify publication?: Yes

Does the Abstract (Summary) clearly and accurately describe the content of the article?: Yes

Is the problem significant and concisely stated?: Yes

Are the methods described comprehensively?: Yes

Are the interpretations and conclusions justified by the results?: Yes

Is adequate reference made to other work in the field?: Yes

Length of article is: Adequate

Number of tables is: Adequate

Number of figures is: Adequate

Please state any conflict(s) of interest that you have in relation to the review of this paper (state "none" if this is not applicable).: Não há conflito

Rating:

Interest: 1, Excellent

Quality: 2, Good

Originality: 2, Good

Overall: 2, Good

**Date Sent:** 03-Aug-2021

### 3. HIGH-PRECISION LA-ICP-MS DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN GEOLOGICAL GLASSES BY INTERNAL STANDARDIZATION

Aline Celuppi Wegner<sup>1,3</sup>, Felipe Padilha Leitzke<sup>1,2</sup>, Carla Cristine Porcher<sup>1,3</sup>, Rommulo Vieira Conceição<sup>2,3</sup>, Marcia Elisa Boscato Gomes<sup>3,4</sup>, Daniel Grings Cedeño<sup>2,3</sup>, Marcio Roberto Wilbert de Souza<sup>2,3</sup>.

1. Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), CPGq/IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43129. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

2. Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE), IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43133. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

3. Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO), IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43113. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

4. Laboratório de Microsonda Eletrônica, CPGq/IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43165. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

Emails: ACW: [alineceluppi@gmail.com](mailto:alineceluppi@gmail.com), FPL: [felipe.leitzke@gmail.com](mailto:felipe.leitzke@gmail.com), CCP: [carla.porcher@ufrgs.br](mailto:carla.porcher@ufrgs.br), RVC: [rommulo.conceicao@ufrgs.br](mailto:rommulo.conceicao@ufrgs.br), MEBG: [marcia.boscato@ufrgs.br](mailto:marcia.boscato@ufrgs.br), DGC: [daniel.gringscedeno@gmail.com.br](mailto:daniel.gringscedeno@gmail.com.br), MRWS: [rwsmarcio@gmail.com](mailto:rwsmarcio@gmail.com)

Academy section: Earth Sciences, Geology, Geochemistry, Analytical Methods.

Corresponding author: Aline Celuppi Wegner. Address: Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 9500, 43129. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil. Phone number: +55 51 993235982. E-mail: [alineceluppi@gmail.com](mailto:alineceluppi@gmail.com)

<https://doi.org/10.1590/2317-4889202120210018>

## ABSTRACT

The analysis of trace elements (TE) in geological materials is a valuable tool to understand geological processes, including studies in geochemistry and petrology. Among the methods applied to determine TE, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) detects TE contents in the  $\mu\text{g/g}$  and  $\text{ng/g}$  range. The aim of this paper is to validate, at Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) — Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica/Universidade Federal do Rio Grande do Sul (CPGq/UFRGS), a high-precision method for LA-ICP-MS analyses of TE in geological materials. Samples used in this work were reference Max-Planck-Institut für Chemie — Dingwell (MPI-DING) glasses. The method is used in tandem with the Electron Probe Microanalyzer — Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer (EPMA-WDS) technique to determine the major and minor elements of the samples and check for homogeneity. Analyses were conducted in a Thermo<sup>®</sup>Element2 Inductively Coupled Mass Spectrometer (ICP-MS) coupled to a New Wave Research<sup>®</sup> Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet (Nd:YAG) (213nm) laser ablation system.  $^{43}\text{Ca}$  and  $^{29}\text{Si}$  were used as internal standards (IS). Glitter<sup>®</sup> software and in-house spreadsheets were utilized for reduction treatments. The results using  $^{29}\text{Si}$  as IS present a high degree of fractionation errors compared to the results using  $^{43}\text{Ca}$ . Uncertainties caused by matrix interferences and fractionation effects can be corrected applying a correction factor. The obtained results demonstrate an effective recovery of TE content for the analyzed reference materials. Moreover, these silicate glasses proved to be robust to create an internal database of matrix matching standards in routine silicate analyses.

Key words: analytical method; geochemistry; laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer; mass spectrometry; trace elements.

## INTRODUCTION

For geochemical purposes, trace elements are those present in concentrations lower than 1000 µg/g in a geological material, such as mineral phases, volcanic glasses, or whole rock (Gill 2014). Their low concentrations in nature occur because most of them, having heavy atomic masses, were not extensively produced during nucleosynthesis, usually having low cosmochemical abundances (Palme & O'Neill 2014). Moreover, because they generally have large ionic radii, such as the Large Ion Lithophile Elements (LILE), or a high valence state, such as the Rare-Earth Elements (REE) and the High-field Strength Elements (HFSE), they do not constitute the stoichiometric compounds of major rock forming minerals (White 2013). Obviously, the concept of trace element will be relative to the geochemical system of interest, being a classical example that of K, which is a trace element in the Earth's mantle (peridotite) but a major element in crustal rocks, such as granites. Despite their rarity, the study of trace elements can provide crucial information about the origin and evolution of geological materials, mainly because their variation is by orders of magnitude larger than the one observed in major elements, and their behavior is independent of the phase relationships between the minerals that crystallize from magmas, being used to track geological processes that are not recorded by major elements (e.g., Kelemen et al. 1993, Münker 2000). With the advent of mass spectrometry, especially coupled to techniques of microanalyses, the study of trace elements in geological materials has become a fundamental part of any geochemical or petrological study. For example, trace elements have long been successfully applied to constrain tectonic settings & petrogenesis of a given geological unit (e.g., Pearce et al. 1984, Whalen et al. 1987, Maniar & Piccoli 1989, Prowatke & Klemme 2006), in mineral exploration and the origin of ore deposits (e.g., Pearce & Gale 1977, Hutchinson & McDonald 2008, Reich et al. 2017), or even to constrain large-scale planetary formation and differentiation processes (e.g., Pfänder et al. 2007, Leitzke et al. 2017, Thiemens et al. 2019).

Among the commonly used methods for determining trace element abundance in minerals and rocks are the Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and the laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). Both methods allow for trace determination to sub-trace concentrations in situ with a laser spot size of 10 to 100 µm<sup>2</sup> and, due to their lower limits of detection, are more appropriate than Electron Probe Micro-Analyzer (EPMA) to determine trace element contents or even the X-Ray Fluorescence (XRF) technique which, despite not

performing in situ analysis, is able to determine a few trace elements (Stalder et al. 2001). The determination of trace elements by LA-ICP-MS is a well-established and documented technique. Among the advantages of using this technique, the following can be mentioned: MS high sensitivity, possibility of performing multi-element analysis of trace elements, ease of use and versatility in sample introduction (e.g., nebulization, laser ablation), ability to perform an in situ analysis of mineral phases and microanalysis, enables accurate, direct, and rapid analysis, high temperatures in the plasma source, ensuring desolvation and ionization of the sample molecules (Becker & Dietze 1998, Sato & Kawashita 2002, Thomas 2003, Orihashi & Hirata 2003, Sylvester & Jackson 2016). Despite that, the technique also has some downsides, including the destruction of the ablated sample and the chemical reactions between the high-energy ions formed in the plasma source, which can cause interference due to fractionation effects and isobaric interferences (Sato & Kawashita 2002, Thomas 2003, Becker 2007). When compared to other techniques of analysis commonly used to determine trace elements in geological materials (e.g., EPMA, XRF), the main advantage is the high sensitivity of the LA-ICP-MS, detecting concentrations in the order of ng/g, while more traditional techniques detect a maximum of tens of  $\mu\text{g/g}$  in trace element determinations. In this case, only the most abundant trace elements in the sample will be determined with less-sensitive techniques, excluding information about trace elements in small abundance.

Therefore, the main goal of this study was to validate a method for high-precision microanalyses (50 to 100  $\mu\text{m}$ ) of trace elements in the range of ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) to ppb (ng/g) in geological samples by LA-ICP-MS at the Laboratório de Geologia Isotópica (LGI) of Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil. This study also aimed to compare the data obtained at the LGI for major elements and homogeneity of the geological reference glasses used to validate this method with literature data, determine the best conditions for laser ablation analysis in geological glasses, determine spot size limits for laser ablation analysis, and determine detection limits for trace element determinations. The results of this work can be applied to the analysis of geological glasses obtained from whole rock samples, can be used to determine the best conditions of the equipment for future analysis in varied materials (e.g., mineral phases, corals), and to validate the reference materials analyzed to be used as external standards among National Institute of Standards and Technology — Standard Reference Materials (NIST-SRM) in future analysis with the same methodology. The study was carried out using several analytical techniques

commonly used in the investigation of geological materials, including EPMA, Scanning Electron Microscope (SEM), and LA-ICP-MS. Among the dataset of trace elements chosen to be analyzed are those most relevant for geochemical applications, i.e., V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, and U.

## **MATERIALS AND METHODS**

### **SAMPLE SELECTION**

For this study, we selected a set of seven reference silicate glasses provided by the Max Planck Institut für Chemie (MPI – DING). These glasses comprise a large compositional range observed in nature, from mafic to silicic rocks, and are well described in the literature (Jochum et al. 2005), enabling not only direct comparison and validation of the method developed, as well as the use of these samples as future matrix-match external reference materials for LA-ICP-MS analyses. Among the selected samples, there are two basalts from the Kilauea (KL2-G) and Mauna Loa (ML3B-G) volcanoes in Hawaii, one andesite from the St. Helen volcano (StHs6/80-G), two komatiites (GOR128-G and GOR132-G) from the Gorgona Island, one rhyolite (ATHO-G) from Iceland, and a quartz diorite (T1-G) from the Italian Alps. Samples from the silicate glasses used in this study were produced at the MPI (Mainz), without changing the original composition, by direct fusion and stirring of rock powders in the range of 1400 – 1600°C in a platinum crucible (Bagdassarov & Dingwell 1992, Stebbins et al. 1995, Jochum et al. 2000).

### **EPMA-WDS AND SEM**

Major and minor element (Na, Al, Si, Mg, K, Ca, Ti, Mn, Fe, and Cr) concentrations were determined using a Cameca SXFive EPMA (Instituto de Geociências — UFRGS) in WDS mode, employing 15 kV acceleration voltage and 15 nA beam current with a count integration time of 20 s at the peak and 10 s at the background. Each sample of silicate glass was measured by randomly allocating ten spots with an electron beam defocused to 5 µm, a spot-size that showed a stable signal during the analyses, excluding any possibility of thermal migration. Peak to background calibrations were performed in Albite (Na), Sanidine (Al, Si and K), Diopside (Ca and Mg), Rutile (Ti), Rhodonite (Mn), Hematite (Fe), and Chromite (Cr). To verify the homogeneity of the glass standards, back-scattered electron (BSE) images were obtained in a SEM. The equipment used was a Jeol 6610-LV at the

LGI/UFRGS. Samples were coated with a single carbon layer and analyzed with accelerating voltage of 15 kV, working distance of 10 mm, and spot size of 65  $\mu\text{m}$ .

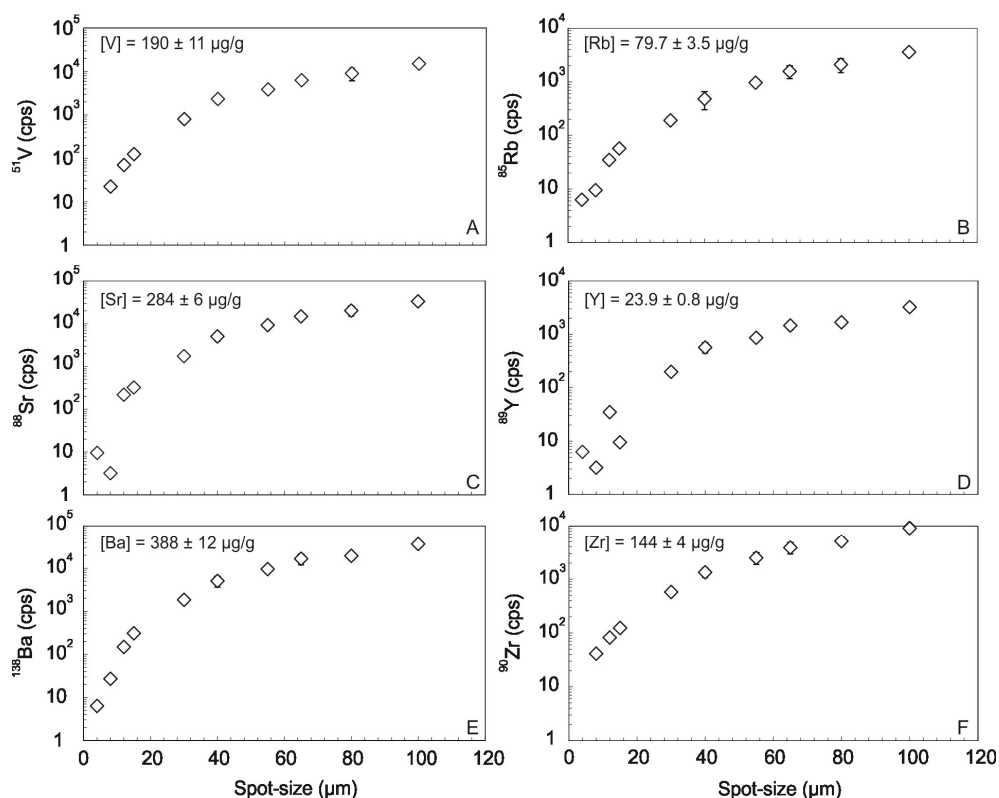


Figure 1: Comparison between laser spot-size and ICP-MS cps for selected analytes at the T1-G quartz diorite glass: (A)  $^{51}\text{V}$ , (B)  $^{85}\text{Rb}$ , (C)  $^{88}\text{Sr}$ , (D)  $^{89}\text{Y}$ , (E)  $^{138}\text{Ba}$ , (F)  $^{90}\text{Zr}$ . Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value and only plotted above 40  $\mu\text{m}$ . When not shown, error bars are smaller than the symbol.

## LA-ICP-MS

The trace element analysis was performed on a Thermo Fisher<sup>®</sup> Element2 Sector Field ICP-MS coupled to a New Wave Research<sup>®</sup> high performance Nd: YAG deep UV (213 nm) laser ablation system. To choose the best frequency, energy, and spot size for maximizing sensitivity and precision during the analyses, we performed tests on the T1-G sample with a laser spot size ranging from 4 to 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 1). Below 30  $\mu\text{m}$ , the variation of the mean value measured is higher than one order of magnitude between each spot. The ICP-MS measured signal shows uncertainty values above the mean value of the measurement itself, below 15  $\mu\text{m}$  and at least more than 50% of the mean value from 15 to 30  $\mu\text{m}$ . Above 40  $\mu\text{m}$ , the signal reaches a stable plateau and a spot size larger than this could be potentially used for the analyses, given that values are similar or at least not varying by more than one order of magnitude for the tested analytes, with overall uncertainty below 25% of the mean value. This spot size criterion is not so straightforward and universally applicable, because the sensitivity will depend on the settings of the ICP-MS during the analyses (Tab. 1) and the concentration of the element in the sample.



Nevertheless, based on these preliminary results, and the fact that there was not a size limit for the glass samples, we chose to use a 100  $\mu\text{m}$  spot size and frequency of 20 Hz as standard settings, with 100% output power to obtain a minor deviation from the literature concentration (Gaboardi & Humayun 2009).

Table 1: Operating Conditions and Instrument Settings.

ICP-MS		Laser ablation	
Magnetic Sector Field ICP-MS Model	Finnigan Element2 from Thermo Fischer Scientific®	Model	UP213 Nd:YAG New Wave
Forward Power	1300 W	Wavelength	213 nm
Reflected Power	3 W	Max. output energy	100%
Cool Gas flow rate (Ar)	1.5L/min	Pulse width	4 ns
Auxiliary Gas flow rate (Ar)	0.86L/min	Energy density	100 mJ
Ablation Cell gas flow (He)	0.5 L/min	Focus	Fixed at sample surface
Injector	Injektor quartz ICP II Ø 1,75 mm	Repetition rate	20Hz
Sample Cone	Ni with 1.15 mm orifice	Spot size	100 $\mu\text{m}$
Skimmer Cone	Ni with 0.6 mm orifice	Ablation cell	Ø 2.54 cm
Runs	3	Sample time	0,075 s
Passes	2	Sample per peak	35
Take-up time	5 s	Passes	1
Magnet mass	42.958, 138.906, 180.947, 235.043	Depth/pass	30 $\mu\text{m/s}$
Dwell time	0.285s	Sampling scheme	spot
Mass Window	150		
Acquisition Mode	EScan		

After achieving optimal laser ablation conditions in the silicate glasses, the best sensitivity in the ICP-MS analysis (Tab. 1) was reached after a series of adjustments usually called tuning performance enhancement (Thermo Finnigan Scientific 2005). These focus on adjusting the better count rates for the masses of  $^7\text{Li}$ ,  $^{115}\text{In}$ , and  $^{238}\text{U}$  using a tune solution (Tune-up Solution Element, 5%  $\text{HNO}_3$ , Thermo Scientific, Bremen, Germany) with a quartz double pass spray chamber and a concentric nebulizer and only Argonium as sample gas (Argon Pure Liquid 99.9%, Air Products, Guaíba, Brazil). After that, tuning of the ICP-MS for laser ablation was also performed on the NIST-612 to maximize sensitivity, count rate, and detection limit with the laser (Tab. 2), by monitoring the count rates for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , and oxygen production rate. To optimize the signal, a take-up ablation time of 5 seconds was used on the sample/standard before starting the analysis in the ICP-MS. This ensures that the entire system is purged with the ablation gas and set with the mixture of the sample and sample gas, certifying there is no “gap” time in the analysis. Sample chamber was emptied and flushed with Helium gas (compressed, purity of 99.5 – 100%, White Martins/Praxair Inc., Rio de Janeiro, Brazil) between each sample analysis to prevent the formation of oxide compounds, which were monitored by the oxide production rate based on the count rates for the  $\text{Th}/\text{ThO}^+$  ratio. We performed five analysis runs, performing around 10 analyzes for each MP-DING glass in each run. The following isotopes were monitored during analyses in low resolution, albeit not all of them yielded meaningful results for several reasons and a preferred one was selected for each element:  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,

<sup>88</sup>Sr, <sup>89</sup>Y, <sup>90</sup>Zr, <sup>91</sup>Zr, <sup>92</sup>Zr, <sup>93</sup>Nb, <sup>137</sup>Ba, <sup>138</sup>Ba, <sup>139</sup>La, <sup>140</sup>Ce, <sup>141</sup>Pr, <sup>146</sup>Nd, <sup>150</sup>Nd, <sup>147</sup>Sm, <sup>152</sup>Sm, <sup>154</sup>Sm, <sup>153</sup>Eu, <sup>157</sup>Gd, <sup>160</sup>Gd, <sup>161</sup>Dy, <sup>163</sup>Dy, <sup>165</sup>Ho, <sup>166</sup>Er, <sup>168</sup>Er, <sup>170</sup>Er, <sup>172</sup>Yb, <sup>174</sup>Yb, <sup>175</sup>Lu, <sup>174</sup>Hf, <sup>178</sup>Hf, <sup>180</sup>Hf, <sup>181</sup>Ta, <sup>232</sup>Th, <sup>235</sup>U, <sup>238</sup>U. Among all the isotopes measured in this study, the masses selected to quantify each element are listed in Table 2.

Considering the nature of the LA-ICP-MS technique, our results for trace element are based on the analysis of a specific isotope mass of that element, called analyte. Therefore, selecting an appropriate analyte for each mass for those elements that are not monoisotopic is an essential step. To do that, atomic masses were selected that presented the closest values to the preferred ones, i.e., having negligible isobaric interferences with the rest of the elements in the sample. This procedure is sample-specific, given that different sample compositions can show different amounts of interfering masses in the measured mass (Jenner & Arevalo Jr. 2016). There are several possible interferences for each elemental isotope chosen to be the analyte, and they are presented in a Table that can be found in the Supplementary Table A1.

Limits of detection on LA-ICP-MS analyses are a function of the amount of material extracted from the sample and introduced in the mass spectrometer, being, therefore, variable for each analysis (Longerich et al. 1996). To quantify the limit of detection for each mass, it is necessary to measure several samples with no analyte, which is normally done by acquiring data only with the gas flow to the ICP-MS, without firing the laser, i.e., equivalent to the machine back-ground (e.g., Luo et al. 2007). Calculating the detection limit this way poses an issue because the machine background is normally extremely low in LA-ICP-MS, especially for heavy isotopes, unlike the values found when measuring solution blanks. Therefore, to avoid dealing with the non-gaussian distribution of the background values when there are only a few measurements, Poisson counting statistics is used and the detection limit (DL) for each analyte (x) is determined by the Equation 1 (Dussubieux et al. 2016):

$$DL_X = \frac{3.29 \cdot \sqrt{\mu_{BGx} \cdot \frac{1}{n}} + 2.71}{S_x \cdot DT_x} \quad (1)$$

Where:

$\mu_{BGx}$  = the mean value in counts per second (cps) of all background measurements multiplied by the dwell time (DT);

n = the number of backgrounds measurements;

$S_x$  = the sensitivity, i.e., the signal detected per unit of concentration.

By applying Equation 1, we obtained the detection limit values ranging from the lowest value of 0.001  $\mu\text{g/g}$  for Th to the highest value of 0.6  $\mu\text{g/g}$  for Ni (Tab. 2). The 2.71 factor is related to 5% of false positive results, which corresponds to a confidence level of 95% (Tanner 2010).

Table 2: LA-ICP-MS trace element sensitivities and detection limit (DL) on MPI-DING glasses.

Element	Mass analyzed	Avg. Sensitivity (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$\pm$	Detection limit ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
V	51	6391	1823	0.01
Cr	53	531	161	0.2
Ni	62	197	42	0.6
Cu	63	3612	1352	0.02
Zn	66	636	209	0.08
Rb	85	8337	1905	0.01
Sr	88	9137	1789	0.01
Y	89	9858	1529	0.006
Zr	90	4837	810	0.01
Nb	93	8748	766	0.006
Ba	138	7501	1597	0.008
La	139	12212	4429	0.004
Ce	140	12312	2675	0.004
Pr	141	13351	1035	0.005
Nd	146	2163	354	0.01
Sm	152	2460	446	0.01
Eu	153	6397	1214	0.007
Gd	160	1888	313	0.02
Dy	161	1841	365	0.02
Ho	165	8840	1680	0.006
Er	166	2949	531	0.01
Yb	172	1687	315	0.03
Lu	175	7170	1394	0.007
Hf	178	3887	1275	0.01
Ta	181	11761	1178	0.005
Th	232	13948	5872	0.001
U	238	13325	2235	0.004

## CALIBRATION STRATEGY AND DATA REDUCTION

Differences in ablation yield are a common issue in LA-ICP-MS analyses and are produced through transporting different amounts of sample material to the ICP-MS during the acquisition time with the laser on. These differences can arise not only from changes in laser ablation conditions (i.e., laser spot size, frequency, and energy), but also due to the different physicochemical properties of the samples, which will weakly or strongly absorb a particular laser wavelength causing extensive variation in the ablation yield (Kurosawa et al. 2002, Rege et al. 2008). Moreover, differences in the ionization potential, melting and boiling point, and, in turn, volatility

of the chemical elements can cause elemental fractionation between the vapor and the solid phase during laser ablation, even when the rest of the conditions in the system are ideal (e.g., Fryer et al. 1995, Outridge et al. 1997, Chen 1999, Guillong et al. 2003). To overcome any issues with changes in the amount of material that is ablated, transported, and ionized in the ICP-MS, a correction factor is applied by using internal standardization. In this study, LA-ICP-MS data were calibrated and quantified by periodically combining (at the beginning and end) the ablation of an external standard (NIST-610/612 glasses) with an IS ( $^{43}\text{Ca}$  or  $^{29}\text{Si}$ ), that is, with an element of known concentration in the sample and standard (e.g., Rege et al. 2008). This procedure has been recognized to provide accurate analyses for many trace elements, even when using external standards without matrix matching ( Jackson et al. 1992, Perkins et al. 1993, Eggins 2003, Wu et al. 2018). The choice of  $^{43}\text{Ca}$  as IS fulfils the requirements established by Frick & Günther (2012), as follows: the element must be homogeneously distributed individually in the samples and in the reference material, must be present in sufficient concentration for determination both by LA-ICP-MS and an independent method (in our case, EPMA-WDS), and must have the same fractionation behavior as the analytes. We also chose to use  $^{29}\text{Si}$  as an alternative IS in a second step of this work to compare the data obtained and have an alternative IS element if needed. It also fulfils the requirements as  $^{43}\text{Ca}$  and was determined by EPMA-WDS. The choice of the NIST 610 and 612 glasses as external standards is justified because they have been used successfully and routinely to calibrate LA-ICP-MS trace element analyses of several geological materials, from strong UV-absorbing materials (e.g., titanite) to colorless, weak UV-absorbing materials, such as fluorite or silicate glasses (see Jackson et al. 1992, Rege et al. 2008). At the beginning and between the analyses, blank (background) values were recorded by flushing the carrier gas (He) into the ICP-MS, without firing the laser, and these values were deducted from the laser signal values. IS standard normalized count rates were converted to concentrations using the count rates of spots carried out on the NIST 610 and 612 glasses as the external standard, using the preferred values from Jochum et al. (2011), and the methodology of Longerich et al. (1996), which is represented by the Equation 2:

$$[C]_M^S = [C]_M^{ES} \cdot \frac{(CR)_M^S}{(CR)_M^{ES}} \cdot \left[ \frac{[C]_M^{IS}}{(CR)_M^{IS}} \cdot \frac{(CR)_{ES}^{IS}}{[C]_{ES}^{IS}} \right] \quad (2)$$

Where:

[C] = concentration;

S = sample;

M = mass (analyte);

( ) = count rate;

IS = internal standard (in our study,  $^{43}\text{Ca}$  or  $^{29}\text{Si}$ );

ES = external standard (in our study, NIST SRM 610 and 612 glasses).

The data reduction in this work was conducted in two different ways. One dataset was reduced using in-house Microsoft<sup>®</sup> Excel (2007) spreadsheets tables applying the method of Longerich et al. (1996). A different dataset was obtained and treated with the Glitter<sup>®</sup> software (v 4.4) for data reduction of LA-ICP-MS (Griffin et al. 2008). With this tool, the background measurement procedure changed, as the critical analysis of the data. The software allows measuring the background signal and the analytic signal in the same measurement. After completing the ICP-MS analysis, the signal can be reviewed, and the background signal can be correctly separated from the analytical signal. Another advantage of using a reduction software is the ability to vary the IS element without the inconvenience having to manually enter the data to the chart. Thus, the data from a second round of analysis was reduced using both  $^{43}\text{Ca}$  and  $^{29}\text{Si}$  as IS. Therefore, we present trace element data in three groups, and use them to make a comparison, understand, and validate our measurements.

### Data evaluation

The critical evaluation of the data obtained is necessary since different sources of uncertainty can occur in LA-ICP-MS, such as fractionation effects, ion formation, transmission, and ablation behavior. These uncertainty sources are considered routine when proceeding with trace elements analysis with LA-ICP-MS and have already been approached by several authors (e.g., Eggins et al. 1997, Chen 1999, Jochum et al. 2007, Jochum & Stoll 2008, Liu et al. 2008, Jenner & O'Neill 2012). To correct these factors of interference in this study, we used the Relative Sensitivity Factor (RSF), which can correct the negative effects, as well as issues regarding transportation efficiency, ablation yield, and detection of the elements (Willbold et al. 2003, Jochum et al. 2007). According to Jochum et al. (2007), the RSF is defined as Equation 3:

$$RSF = \frac{C_{EL,uncorr}}{C_{EL,true}} \quad (3)$$

Where:

$C_{EL,uncorr}$  = the uncorrected concentration of a given element, the experimental data obtained;

$C_{EL,true}$  = the reference value of the concentration for the element in analysis, obtained as the average value of a given element in the literature. With the RSF, we obtain the corrected value of the element under analysis, in  $\mu\text{g/g}$  as  $C_{EL}$ , according to the Equation 4:

$$C_{EL} = C_{EL,uncorr} \times \left( \frac{1}{RSF} \right) \quad (4)$$

The RSF factor is an empirical value that is different for each element and can vary according to the operating conditions of the analysis. It also helps to understand the nature of the identified error. For differences up to 15% from the unity, it can be related to matrix effects and element fractionation between the external standard and the geological glass. A RSF ranging from 3 to 10% is accepted as common for daily work. When the major element composition of the external standard and the glasses are different, the RSF is around 5% (Jochum et al. 2007). The RSF was applied in all data obtained in this study to identify the fractionation interferences and correct the values obtained. This factor can also help to understand if the interference is a negligible or significant fractionation product. In routine work, the proposal is to obtain the RSF of a reference material, identify the trace elements with high degree of fractionation, and use the correction factor in these elements only, as well as having standard reference glasses with good reproducibility during routine analysis.

## RESULTS

### MAJOR AND MINOR ELEMENT COMPOSITION OF THE SILICATE GLASSES

The major and minor element contents of the MPI-DING glasses in this study were obtained by EPMA-WDS and are shown in Table 3 and plotted on the TAS classification diagram (Bas et al. 1986) in Figure 2. The chart in Figure 3 shows the mean WDS values ( $n = 10$ ) normalized by the standard concentration values of the reference materials of geological and environmental interest database (GeoREM) (Jochum et al. 2005). Major and minor elements show good concordance with the standard values, except for alkalis and manganese, which diverge in more than 10% in some samples. On the alkalis vs. silica diagram, all samples are classified as subalkaline or tholeiitic in composition, covering a range of  $\text{SiO}_2$  from 45 to 76 wt.% from basalts to andesite, dacite and rhyolite. Overall, the glasses are homogeneous, with relative standard deviation values for major elements between ca. 0.1 and 4%. The exceptions are the komatiite glasses, which, in the case of the GOR128-G, can show

a variation of up to 30% in MgO and CaO, FeO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, related to the formation of quenched olivine crystals after rock fusion (Fig. 4A), as already reported in the literature for this reference material (Jochum & Stoll 2008). However, we have also found disseminated Fe-Cr spinel crystals in the matrix (Figs. 4B-4D) of the GOR128-G sample, which to the best of our knowledge, have not been described for this reference material yet. When evaluating natural komatiites from the Gorgona Island, we find that spinel is common in a mineral assemblage (Kerr et al. 1996, Kamenetsky et al. 2010). However, we were surprised at having found spinel in GOR128-G, as this reference material should be homogeneous. Regarding minor elements, relative standard deviations are higher (up to 30% for Na, K, and Mn; and up to 80% for Cr) because operating conditions are close to the detection limit of the EPMA (0.01 wt.%) in some cases. Nevertheless, the major and minor element analyses from EPMA-WDS reported herein are within error from the recommended values ( Jochum et al. 2000, 2005), which is of fundamental importance for the use of internal standardization.

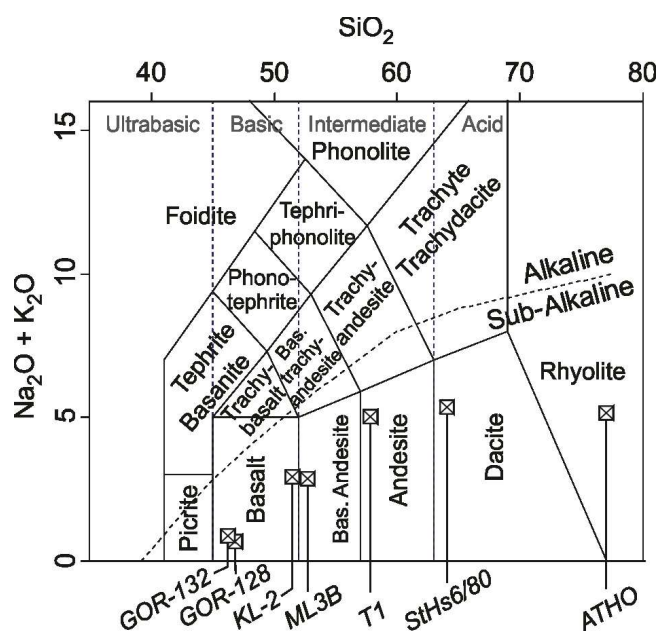


Figure 1: TAS (Total alkali vs. Silica) classification diagram following Bas et al. (1986) for the selected MPI-DING Glasses ( Jochum et al. 2000).

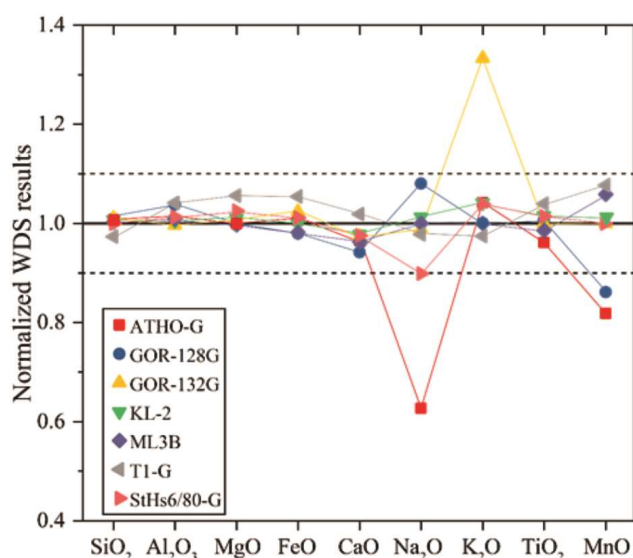


Figure 2: Mean EPMA-WDS concentration of the analyzed MPI-DING glasses normalized to the preferred values reported in the GEOREM (Jochum et al. 2007). Black dashed lines are two standard deviations. The colored markers represent the concentration of major elements in the following reference materials: Red squares represent ATHO-G, blue circles represent GOR128-G, yellow triangles represent GOR132-G, green triangles represent KL2-G, purple diamonds represent ML3B-G, grey triangles represent T1-G, and orange triangles represent StHs6/80-G reference materials.

Table 3: Major element composition of the MPI-DING silicate glasses obtained via WDS-EPMA (n=10). Bdl: below detection limit (i.e., 0.01 wt%).

	Na2O	Al2O3	SiO2	MgO	K2O	CaO	TiO2	MnO	FeO	Cr2O3	Total
<i>KL-2G</i>	2.38	13.4	50.7	7.42	0.50	10.7	2.60	0.18	10.7	0.06	98.5
±	0.04	0.06	0.27	0.06	0.01	0.09	0.03	0.02	0.10	0.04	
<i>GOR-128G</i>	0.62	10.3	46.5	25.9	0.04	5.88	0.29	0.16	9.61	0.32	99.7
±	0.21	3.14	2.19	8.73	0.01	2.13	0.09	0.03	1.56	0.08	
<i>GOR-132G</i>	0.82	10.9	45.9	22.6	0.04	8.23	0.31	0.15	10.3	0.35	99.7
±	0.03	0.05	0.13	0.11	0.01	0.07	0.01	0.03	0.09	0.07	
<i>StHs6/80G</i>	3.99	18.0	63.6	2.02	1.34	5.15	0.71	0.08	4.42	0.04	99.4
±	0.07	0.08	0.14	0.05	0.02	0.06	0.01	0.02	0.07	0.03	
<i>T1-G</i>	3.06	17.8	57.0	3.96	1.91	7.23	0.79	0.14	6.79	Bdl	98.7
±	0.06	0.15	0.19	0.05	0.03	0.09	0.02	0.02	0.08	-	
<i>ML3B-G</i>	2.40	13.7	51.5	6.57	0.39	10.1	2.10	0.18	10.7	0.05	97.7
±	0.05	0.05	0.38	0.09	0.01	0.08	0.02	0.02	0.11	0.04	
<i>ATHO-G</i>	2.35	12.3	76.0	0.10	2.75	1.64	0.25	0.09	3.29	Bdl	98.8
±	0.09	0.12	0.22	0.01	0.02	0.05	0.01	0.01	0.07	-	

## TRACE ELEMENT COMPOSITION OF THE SILICATE GLASSES

Average trace element composition obtained via LA-ICP-MS and reduced with the in-house spreadsheets and reduction software, and the different ISs are listed in Table 4. To check for method accuracy and precision, the dataset obtained in this work was compared with the preferred values of Jochum et al. (2007, 2011) and the GEOREM (Jochum et al. 2005). The data from their study on these reference materials have been extensively double checked by several other analytical methods, such as SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), ID-TIMS (Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry), and conventional acid digestion and solution



nebulization ICP-MS. The results are presented below, separately for each reduction method.

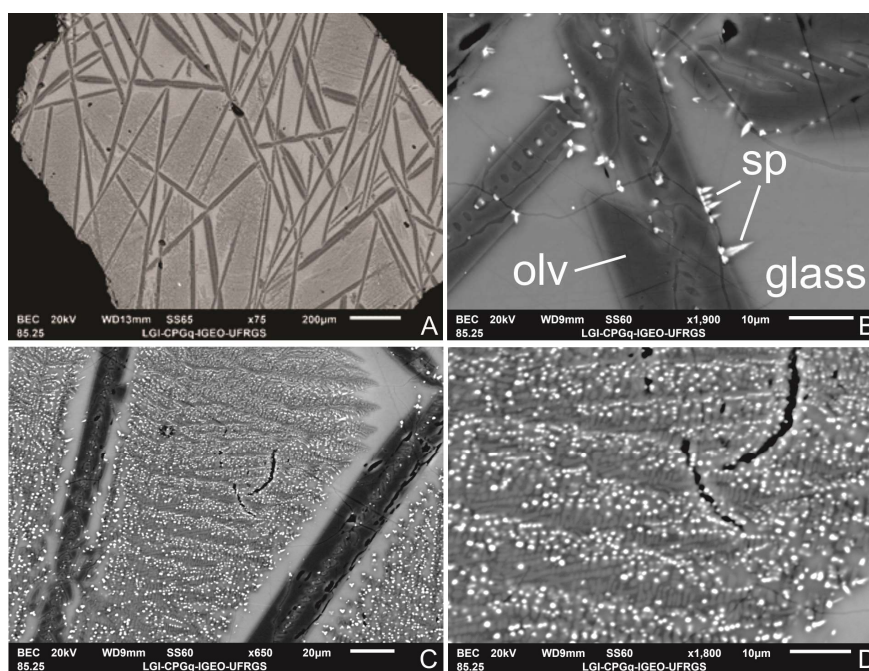


Figure 3: Back-scattered electron image of geological reference glass GOR128-G showing spinifex texture with elongated “plate-like” olivine crystals in a glassy matrix (3A), as well as Fe-Mg zonation within the olivine crystals, and the presence of Fe-Cr Spinel micrometric crystals (3B), which are found disseminated in the glassy matrix in some portions (3C), intergrown with micrometric olivine quenched crystals (3D).

## TRACE ELEMENTS RESULTS USING IN-HOUSE SPREADSHEETS

When our data reduced with in-house spreadsheets are compared with minimum and maximum literature values for the Kilauea Basalt (KL2-G), all elements are within error from the reported values (Jochum et al. 2005), which means that their concentration was correctly determined by the method (Fig. 5A). The same is observed for the komatiite GOR132-G (Fig. 6A) and the rhyolite ATHO-G (Fig. 7A) reference materials. For the quartz diorite (T1-G), all elements are within error from literature values, except for Ta, whose obtained value was below the minimum reported in the literature (Fig. 8A). For the GOR128-G komatiite (Fig. 9A), only Nb and Th did not produce values according to literature. For the StHs6/80-G andesite (Fig. 10A), trace elements are within error from literature values, except for V, whose obtained concentration was below the minimum reported. The Mauna Loa Basaltic Glass (ML3B-G) has shown values within error from the reported GeoReM values, except for Cr, Sr, Ce, and Eu, which are ca. 10 to 0.04  $\mu\text{g/g}$  lower than literature values (Fig. 11A). If we consider mean values plus two standard deviations (95 % confidence), the reproducibility of literature values increases. Almost all the values obtained with the reduction using in-house spreadsheets in our study are within the

error reported in the literature, except for three cases only: Th, in the GOR128-G; V, in the StHs6/80-G; and Cr, in the ML3B-G. These trace elements show concentration values lower than the lowest values reported in the literature, although being at the same order of magnitude.

### **TRACE ELEMENTS RESULTS USING GLITTER<sup>®</sup> SOFTWARE**

All the results obtained using Glitter<sup>®</sup> reduction software were also compared with the preferred values of Jochum et al. (2005) (see Tab. 4) and are presented according to the isotope used as IS.

Table 4: LA-ICP-MS trace element contents obtained on MPI-DING silicate glasses ( $\mu\text{g/g}$ ) with the software Glitter®, using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{43}\text{Ca}$  as Internal Standards. The uncertainty (SD) is two standard deviation. Concentration values and uncertainty are rounded to the last significant digit. ND: non detected. It means the counts obtained of the element are below the detection limit of the technique. RSD %: Relative Standard Deviation %.

Element	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	
<b>KL2-G</b>																												
<i>Minimum(literature)</i>	206	200	83.4	66	78.9	5	317	20.7	127	13	102	8	39.2	4.11	18.9	4.88	1.73	4.86	3.9	0.8	2.1	1.5	0.17	3.22	0.74	0.8	0.3	
<i>Maximum (literature)</i>	465	450	139	106	130	11.6	407	33.6	218	20.7	170	15.7	28.9	5.28	29	10	2.18	7.8	5.7	1.06	2.9	2.32	0.35	5.7	1.1	1.47	1.1	
<i>Average (literature)</i>	309	294	112	87.9	110	8.7	356	25.4	152	15	123	13.1	27	4.6	21.6	5.54	1.92	5.92	5.22	0.96	2.54	2.1	0.28	3.93	0.96	1.02	0.55	
Manual Spreadsheet	339	226	94.3	65.4	80.1	7.55	451	25.7	171	14.3	117	13.9	29.9	4.80	23.3	6.13	2.18	6.73	5.64	1.14	2.60	1.99	0.32	3.85	0.84	0.99	0.44	
SD ( $2\sigma$ )	26.4	62.2	6.16	4.09	12.9	0.62	30.2	2.07	12.9	1.14	12.4	1.43	3.20	0.43	1.86	0.58	0.20	0.60	0.43	0.09	0.22	0.29	0.03	0.29	0.08	0.12	0.05	
RSD (%)	3.89	13.8	3.26	3.12	8.06	4.10	3.34	4.01	3.78	3.98	5.32	5.13	5.35	4.49	4.01	4.77	4.71	4.48	3.77	4.15	4.20	7.26	5.48	3.81	4.74	6.11	6.29	
Glitter ( $^{29}\text{Si}$ as IS)	326	274	103	14.6	19.2	8.62	352	22.3	131	14.2	119	13.0	32.9	4.55	21.0	5.21	1.76	5.18	4.72	0.90	2.25	1.96	0.28	3.55	0.93	0.99	0.55	
SD( $2\sigma$ )	34.8	26.0	9.74	23.8	23.9	0.97	48.9	2.74	14.6	1.40	16.0	1.85	3.32	0.55	1.75	0.65	0.21	0.54	0.47	0.10	0.23	0.19	0.04	0.72	0.23	0.26	0.15	
RSD (%)	5.34	4.75	4.72	81.2	62.1	5.64	6.95	6.14	5.61	4.95	6.72	7.12	5.04	6.00	4.16	6.22	6.05	5.17	4.96	5.45	5.11	4.74	6.39	10.1	12.6	13.3	13.2	
Glitter ( $^{43}\text{Ca}$ as IS)	359	301	114	20.7	23.3	9.54	388	24.6	144	15.6	131	14.3	36.3	5.02	23.2	5.74	1.94	5.71	5.20	0.99	2.48	2.17	0.31	3.93	1.04	1.10	0.62	
SD( $2\sigma$ )	30.3	29.7	10.7	51.1	37.5	1.41	45.0	2.57	10.8	1.36	12.1	1.79	2.85	0.75	1.70	0.77	0.47	0.66	0.59	0.34	0.41	0.44	0.36	1.13	0.94	0.94	0.85	
RSD (%)	4.22	4.94	4.68	124	80.5	7.41	5.79	5.23	3.76	4.35	4.61	6.23	3.92	7.46	3.67	6.72	12.2	5.81	5.66	17.2	8.20	10.1	58.7	14.4	45.4	42.5	68.9	
<b>GOR132-G</b>																												
<i>Minimum(literature)</i>	167	1282	1000	171	62	1.54	12.6	10.6	8.7	0.04	0.54	0.07	0.30	0.07	0.37	0.45	0.20	0.96	1.78	0.41	1.28	1.3	0.19	0.28	0.021	0.006	0.04	
<i>Maximum (literature)</i>	242	2137	1357	234	76	2.32	24	15.4	11.3	0.15	2	0.12	0.62	0.91	0.78	1.06	0.46	1.48	2.82	0.59	1.85	1.8	0.26	0.44	0.04	0.01	0.07	
<i>Average (literature)</i>	190	1710	1170	200	76	2.1	15.3	12.7	10.3	0.07	0.81	0.08	0.38	0.09	0.7	0.5	0.25	1.2	2.14	0.5	1.5	1.61	0.23	0.35	0.03	0.009	0.04	
Manual Spreadsheet	197	2223	1035	173	63.7	1.58	14.9	14.2	10.7	0.02	0.64	0.05	0.22	ND	0.66	0.48	0.18	1.12	2.15	0.41	1.52	1.68	0.17	0.32	ND	ND	ND	
SD( $2\sigma$ )	8.05	242	35.3	14.4	8.32	0.04	0.36	0.53	0.42	ND	0.03	0.03	0.02	ND	0.09	0.07	0.05	0.20	0.35	0.13	0.32	0.32	0.08	0.15	ND	ND	ND	
RSD (%)	2.03	5.44	1.70	4.15	6.53	1.15	1.21	1.87	1.97	ND	2.45	27.5	4.22	ND	7.14	7.24	15.5	8.95	8.15	15.7	10.6	9.57	23.3	23.7	ND	ND	ND	
Glitter ( $^{29}\text{Si}$ as IS)	283	2540	1208	40.5	26.8	2.63	17.0	16.1	12.1	0.07	1.56	0.09	0.39	0.09	0.75	0.58	0.28	2.02	2.48	0.58	1.73	1.71	0.28	0.39	0.04	0.01	0.05	
SD( $2\sigma$ )	45.1	603	255	65.9	56.4	1.11	2.47	2.54	1.85	0.03	2.92	0.05	0.09	0.03	0.26	0.26	0.27	2.30	0.73	0.16	0.47	0.54	0.10	0.15	0.03	0.01	0.03	
RSD (%)	7.97	11.9	10.6	81.4	105	21.2	7.28	7.89	7.66	23.4	93.5	27.0	12.3	19.8	17.4	22.3	48.8	56.9	14.6	14.2	13.6	15.8	16.8	19.8	37.8	47.2	26.7	
Glitter ( $^{43}\text{Ca}$ as IS)	246	2594	1052	45.4	25.1	2.33	14.7	14.0	10.5	0.06	1.43	0.08	0.33	0.08	0.65	0.51	0.33	1.86	2.15	0.50	1.51	1.49	0.24	0.34	0.04	0.01	0.04	
SD( $2\sigma$ )	37.2	457	216	65.2	49.0	0.97	1.34	1.36	1.19	0.03	2.48	0.04	0.07	0.03	0.21	0.22	0.23	1.95	0.58	0.13	0.38	0.43	0.08	0.13	0.03	0.007	0.03	
RSD (%)	7.55	8.81	10.3	71.9	97.7	20.7	4.54	4.85	5.64	22.7	86.8	25.8	10.2	19.1	16.3	21.7	34.1	52.3	13.6	13.1	12.4	14.6	15.9	18.8	37.2	46.8	25.6	

Continue...



Table 4: LA-ICP-MS trace element contents obtained on MPI-DING silicate glasses ( $\mu\text{g/g}$ ) with the software Glitter®, using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{43}\text{Ca}$  as Internal Standards. The uncertainty (SD) is two standard deviation. Concentration values and uncertainty are rounded to the last significant digit. ND: non detected. It means the counts obtained of the element are below the detection limit of the technique. RSD %: Relative Standard Deviation %.

<b>GOR128-G</b>																											
<i>Minimum(literature)</i>	164	2000	815	40.9	25.1	0.35	25.2	9.88	8.4	0.08	0.90	0.09	0.39	0.09	0.66	0.43	0.2	0.91	1.7	0.38	1.17	1.15	0.18	0.28	0.013	0.006	0.008
<i>Maximum (literature)</i>	216	2800	1630	93	92.2	0.51	34	14.3	12.2	0.14	1.21	0.14	0.54	0.12	1.08	0.618	0.31	1.8	2.4	0.53	1.67	1.76	0.25	0.42	0.04	0.01	0.04
<i>Average (literature)</i>	190	2180	1070	63.8	74	0.4	30	11.3	10	0.11	1.06	0.12	0.45	0.1	0.78	0.52	0.26	1.17	1.97	0.44	1.4	1.39	0.2	0.34	0.03	0.007	0.01
Manual Spreadsheet	165	2052	951	64.3	73.8	0.43	28.0	10.7	9.41	0.07	0.96	0.10	0.39	0.08	0.70	0.50	0.24	1.16	1.80	0.42	1.25	1.33	0.19	0.28	0.01	0.002	0.008
SD(2 $\sigma$ )	12.5	128	51.6	3.32	14.5	0.06	1.38	1.15	1.06	0.01	0.05	0.01	0.02	0.009	0.06	0.04	0.02	0.18	0.28	0.07	0.28	0.30	0.05	0.01	0.002	0.0009	0.003
RSD (%)	3.79	3.12	2.71	2.58	9.82	7.49	2.47	5.37	5.65	8.58	2.71	7.36	3.01	5.31	4.08	3.66	4.20	7.92	7.71	7.92	11.3	11.2	14.3	2.03	10.3	19.9	17.2
Glitter ( $^{29}\text{Si}$ as IS)	241	272	1280	13.5	23.7	ND	36.7	16.8	13.2	0.18	ND	0.20	0.49	0.14	0.58	0.94	0.27	1.21	2.30	0.48	1.32	1.79	0.31	0.40	0.08	0.03	0.04
SD(2 $\sigma$ )	39.1	555	272	22.0	49.9	ND	6.13	2.89	2.52	0.16	ND	0.23	0.26	0.15	0.75	1.01	1.46	15.4	1.44	0.26	0.71	0.97	0.24	0.45	0.13	0.04	0.07
RSD (%)	8.11	10.2	10.6	81.5	105	ND	8.35	8.62	9.54	42.3	ND	56.4	26.2	52.6	64.3	53.9	267	635	31.3	26.8	27.0	27.3	40.1	56.4	78.0	64.7	87.1
Glitter ( $^{43}\text{Ca}$ as IS)	195	2219	1054	14.1	20.8	ND	29.5	13.5	10.6	0.15	ND	0.17	0.40	0.12	0.49	0.72	0.32	1.41	1.82	0.38	1.06	1.40	0.24	0.32	0.07	0.03	0.03
SD(2 $\sigma$ )	31.9	415	225	20.3	40.7	4.52	3.92	1.76	1.80	0.12	13.0	0.17	0.20	0.12	0.60	0.80	1.15	11.9	1.13	0.20	0.56	0.76	0.19	0.35	0.10	0.03	0.06
RSD (%)	8.18	9.35	10.7	72.1	98.0	ND	6.65	6.55	8.44	42.1	ND	52.6	25.0	51.8	60.8	55.3	179	424	31.1	26.4	26.3	27.0	39.8	55.3	75.7	63.6	86.6
<b>StHs 6/80-G</b>																											
<i>Minimum(literature)</i>	72.06	7.47	15.31	30	52.4	18	353	9.08	97.6	4	198	9.14	18	2	8.2	2	0.75	1.76	1.6	0.1	0.94	0.83	0.1	2.5	0.1	1.5	0.73
<i>Maximum (literature)</i>	352	60	41.4	68	82.3	43	572	14.8	176	8.08	376	14.1	33	4	15	3.6	1.08	3.3	3	0.7	1.37	1.4	0.21	5	0.5	4.5	1.26
<i>Average (literature)</i>	90.3	16.9	23.7	41.5	65	29.9	482	11.3	118	6.94	298	11.9	25.7	3.17	12.7	2.78	0.95	2.59	2.19	0.41	1.17	1.11	0.17	3.07	0.42	2.22	1.01
Manual Spreadsheet	67.9	10.3	15.3	38.1	53.0	22.7	417	9.24	100	5.21	259	10.8	22.8	2.75	10.8	2.34	0.82	2.19	1.90	0.36	1.00	0.91	0.15	2.69	0.32	2.06	0.86
SD(2 $\sigma$ )	10.4	2.03	0.42	12.7	17.7	12.3	58.6	4.31	27.1	2.17	92.7	17.8	32.9	3.15	11.2	1.81	0.31	1.06	0.93	0.17	0.41	0.47	0.04	0.79	0.07	2.74	0.25
RSD (%)	7.65	9.89	1.36	16.7	16.7	27.2	7.02	23.3	13.5	20.8	17.9	82.6	72.3	57.3	52.0	38.7	19.1	24.3	24.5	23.3	20.5	25.9	14.3	14.6	11.6	66.4	14.5
Glitter ( $^{29}\text{Si}$ as IS)	117	22.5	21.1	7.34	24.0	30.3	593	15.2	153	8.28	319	14.8	29.8	3.48	14.3	3.00	1.05	4.61	2.41	0.57	1.14	1.39	0.18	3.72	0.45	2.97	1.14
SD(2 $\sigma$ )	18.9	9.63	5.41	12.0	50.4	5.24	83.5	2.49	22.7	1.32	50.7	2.72	4.88	0.58	2.78	1.01	0.76	6.69	1.06	0.20	0.47	0.65	0.12	1.14	0.19	0.89	0.35
RSD (%)	8.09	21.4	12.8	81.5	105	8.63	7.04	8.18	7.41	7.96	7.95	9.17	8.17	8.35	9.70	16.9	36.4	72.7	21.9	17.9	20.5	23.3	34.2	15.3	20.6	15.0	15.5
Glitter ( $^{43}\text{Ca}$ as IS)	93.1	14.2	16.8	7.52	20.5	24.1	469	12.1	121	6.58	251	11.74	23.6	2.75	11.3	2.38	0.84	3.95	1.91	0.45	0.90	1.10	0.15	2.94	0.36	2.36	0.91
SD(2 $\sigma$ )	14.7	7.47	4.26	10.8	40.1	4.59	42.6	1.35	13.6	0.90	31.7	1.52	2.42	0.40	1.92	0.79	0.59	5.21	0.80	0.15	0.36	0.50	0.10	0.82	0.14	0.63	0.26
RSD (%)	7.9	26.4	12.7	72.0	97.8	9.5	4.5	5.6	5.6	6.8	6.3	6.5	5.1	7.3	8.5	16.6	35.1	66.1	21.0	17.1	19.8	22.7	33.0	14.0	19.8	13.3	14.2

Continue...



## USING $^{29}\text{Si}$ AS IS

The KL2-G basalt presented 25 of the trace elements correctly determined and two within values that are lower than the preferred ones (Fig. 5B), which are Cu and Zn. The GOR132-G komatiite produced 24 trace elements correctly determined, except for Cr, Cu, and Gd. Chromium and Gd presented values above the maximum values found in the literature, while Cu values were below the minimum reported (Fig. 6B). For the ATHO-G, all trace elements were correctly determined, except for Cu (Fig. 7B), which presented values below the minimum reported. Out of all trace elements determined in the T1-G quartz diorite (Fig. 8B), 10 values vary slightly from the literature data and remain within the uncertainty of the method ( $2\sigma$ ): V, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Ho, Er, and Th. Again, Cu and Zn are in total disagreement with the literature values, with values below the minimum reported.

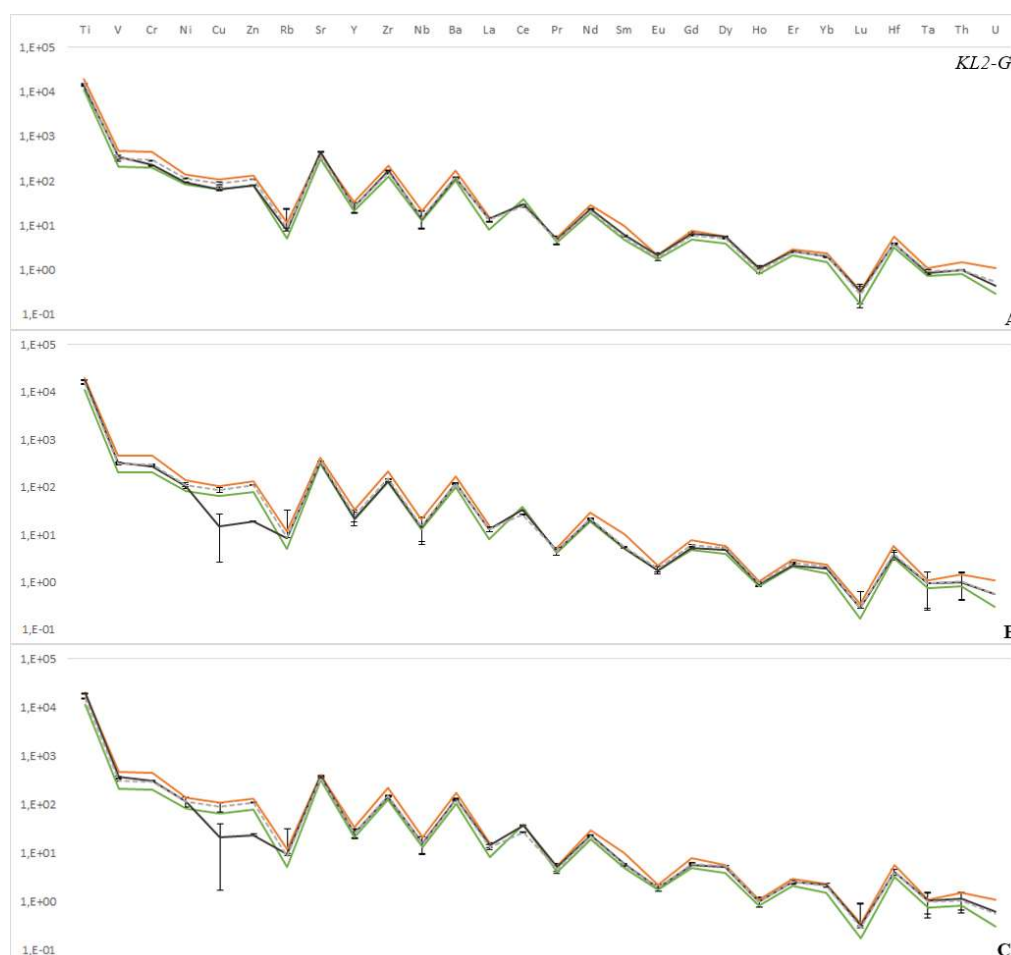


Figure 5: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass KL2-G (Kilauea Basalt) obtained in this study (solid black lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed grey lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of KL2-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets-reduced data. (B) Trace elements of KL2-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of KL2-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

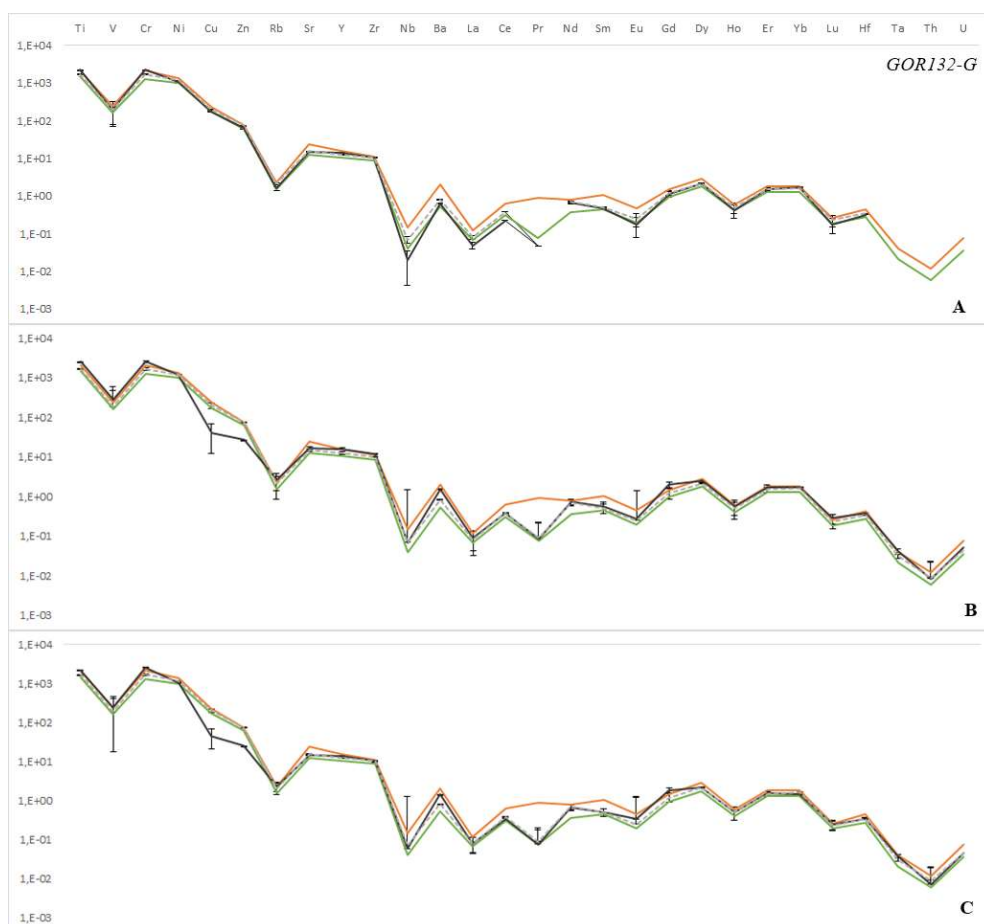


Figure 6: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass GOR132-G (Gorgona Island Komatiite) obtained in this study (solid black lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed grey lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of GOR132-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets-reduced data. (B) Trace elements of GOR132-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of GOR132-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

The GOR128-G presented two trace elements with values below the detection limit: Rb and Ba (Fig. 9B). For the same reference material, four trace elements presented values that differ from the literature: Cu had values below the minimum reported in the literature, and Sm, Ta, and Th had concentrations that were above the maximum values reported. For the StHs6/80-G andesite, all elements were correctly determined, except for Cu and Zn, whose values were below the minimum values, and Gd that had a concentration value above the maximum reported (Fig. 10B). For the ML3B-G, all trace elements were correctly determined, except again for Cu and Zn, whose values were below the minimum reported in the literature (Fig. 11B).



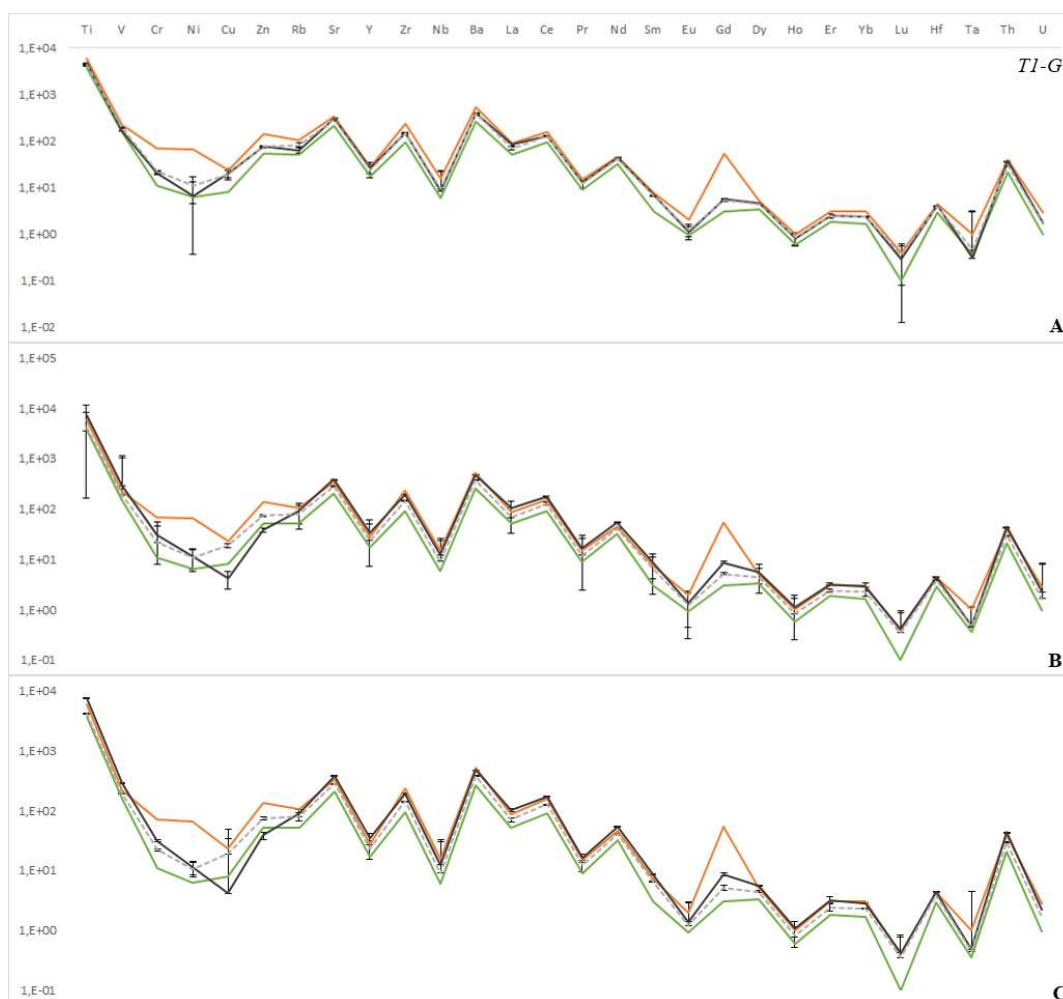


Figure 7: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass ATHO-G (Rhyolite) obtained in this study (solid grey lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed black lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of ATHO-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets reduction data. (B) Trace elements of ATHO-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data, (C) trace elements of ATHO-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

### USING $^{43}\text{Ca}$ AS IS

The results obtained for the KL2-G basalt (Fig. 5C) presented only two values below the minimum reported, which are Cu and Zn. For the GOR132-G komatiite, the same pattern obtained for  $^{29}\text{Si}$  as IS was observed for  $^{43}\text{Ca}$ . Chromium and Gd presented values above the maximum reported, while Cu and Zn presented values below the minimum found in the literature (Fig. 6C). In the ATHO-G, the only trace element that presented a value below the minimum was Cu (Fig. 7C). In the quartz diorite T1-G, only Cu, Zn, and Th had values below the minimum reported in the literature (Fig. 8C). The GOR128-G presented the same two trace elements with values below the detection limit: Rb and Ba (Fig. 9C). The trace elements Cu, Zn, Nd, and Er presented concentrations below the minimum reported, while La, Sm, Ta, and Th had values above the maximum found in the literature. For the StHs6/80-G

andesite, the elements with erroneous values were Cu and Zn, with values below the minimum reported in the literature, and Gd concentration above the maximum reported (Fig. 10C). Finally, for the ML3B-G, the exceptions were Cu and Zn, which presented values below the minimum found in the literature (Fig. 11C).

If we compare Glitter<sup>®</sup> data with the in-house spreadsheet reduced results, when we consider the mean values plus two standard deviations, a higher reproducibility of the literature data for MPI-DING glasses is observed, but some elements still differ from the literature values. By using <sup>29</sup>Si as IS, concentration data always have a higher standard deviation for several elements. In some cases, even higher than 50% (see Tab. 4). Although the use of <sup>43</sup>Ca as IS has produced more results in disagreement with the literature, the standard deviation obtained for such results is smaller than that obtained for <sup>29</sup>Si as IS. The data obtained using in-house spreadsheets presented the largest number of results in agreement with the data found in the literature for the same trace elements. Some of the values found in both reduction methods are quite different from the maximum or minimum values in the literature, and the reason for such inconsistencies are discussed below.

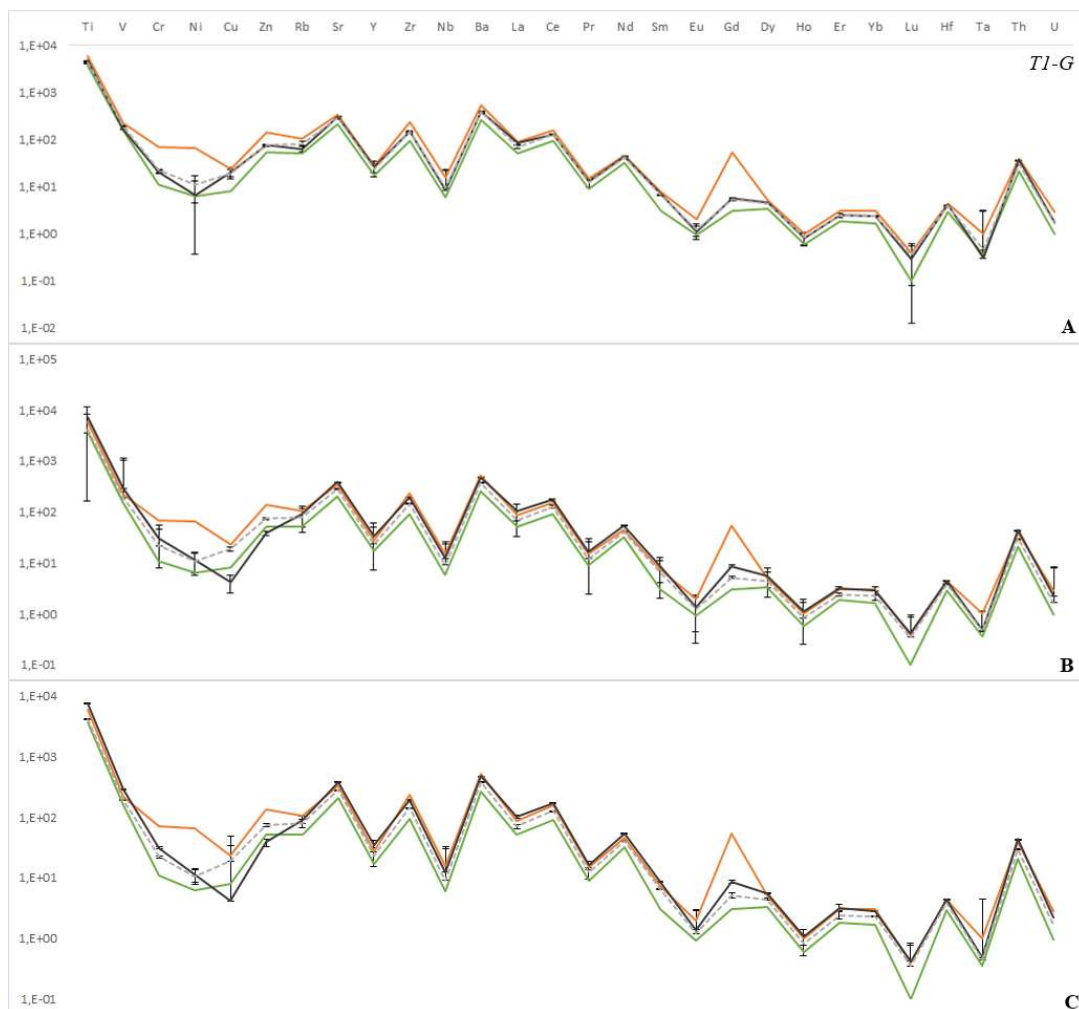


Figure 8: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass T1-G (quartz diorite Alps) obtained in this study (solid grey lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed black lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of T1-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets-reduced data. (B) Trace elements of T1-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of T1-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

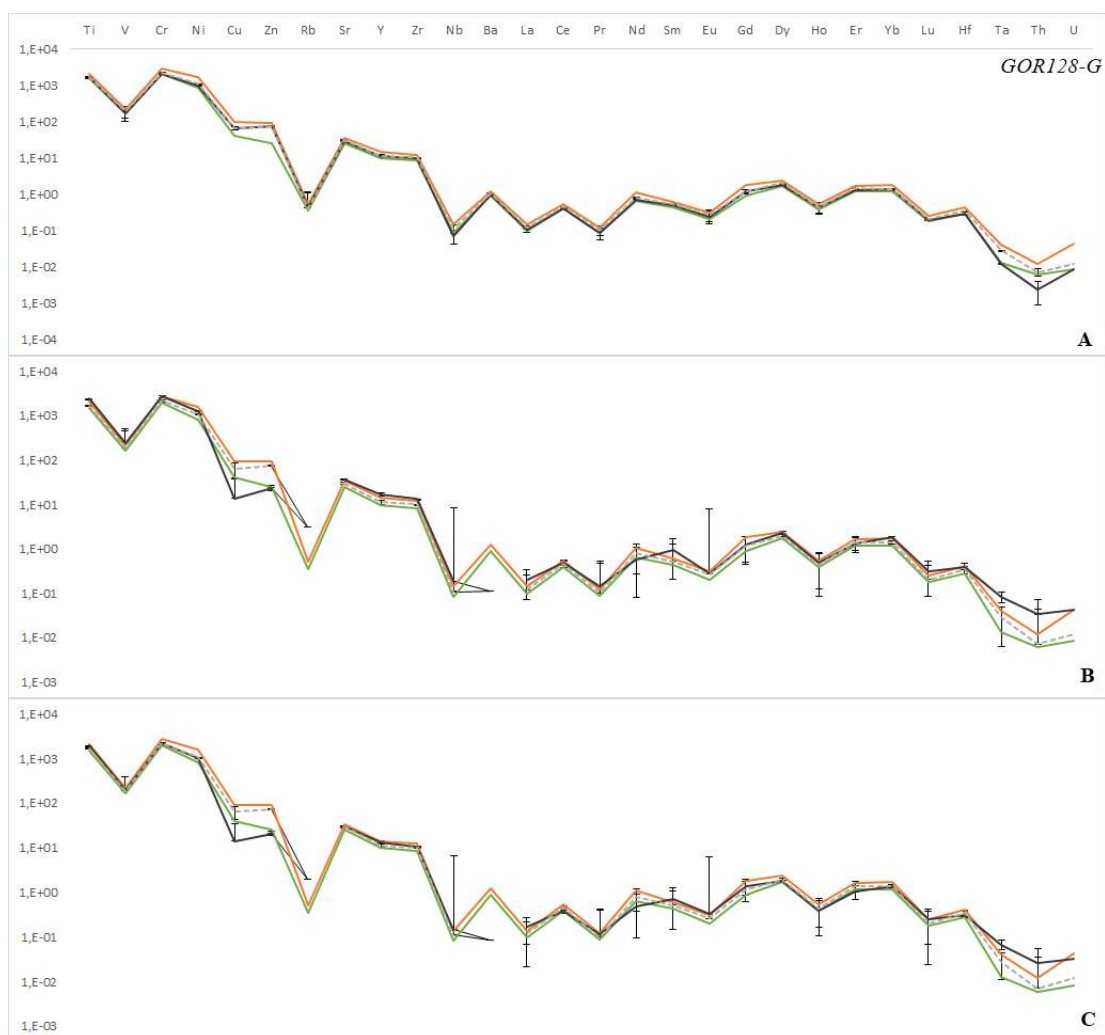


Figure 9: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass GOR128-G (Gorgona Island Komatiite) obtained in this study (solid black lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed grey lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of GOR128-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets reduction data. (B) Trace elements of GOR128-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of GOR128-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

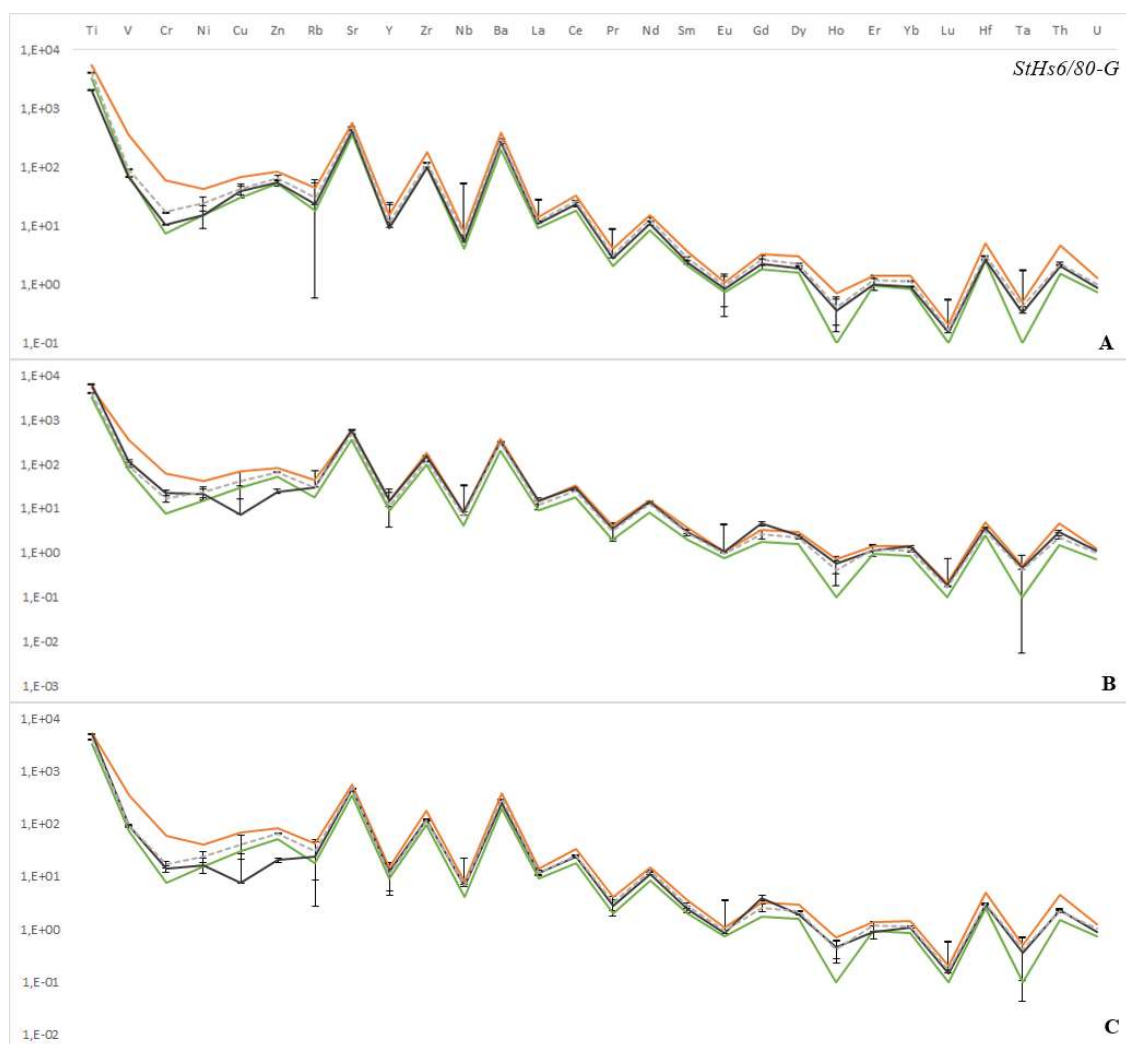


Figure 10: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass StHs6/80-G (Andesite St. Helen) obtained in this study (solid black lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed grey lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of StHs6/80-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets reduction data. (B) Trace elements of StHs6/80-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of StHs6/80-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

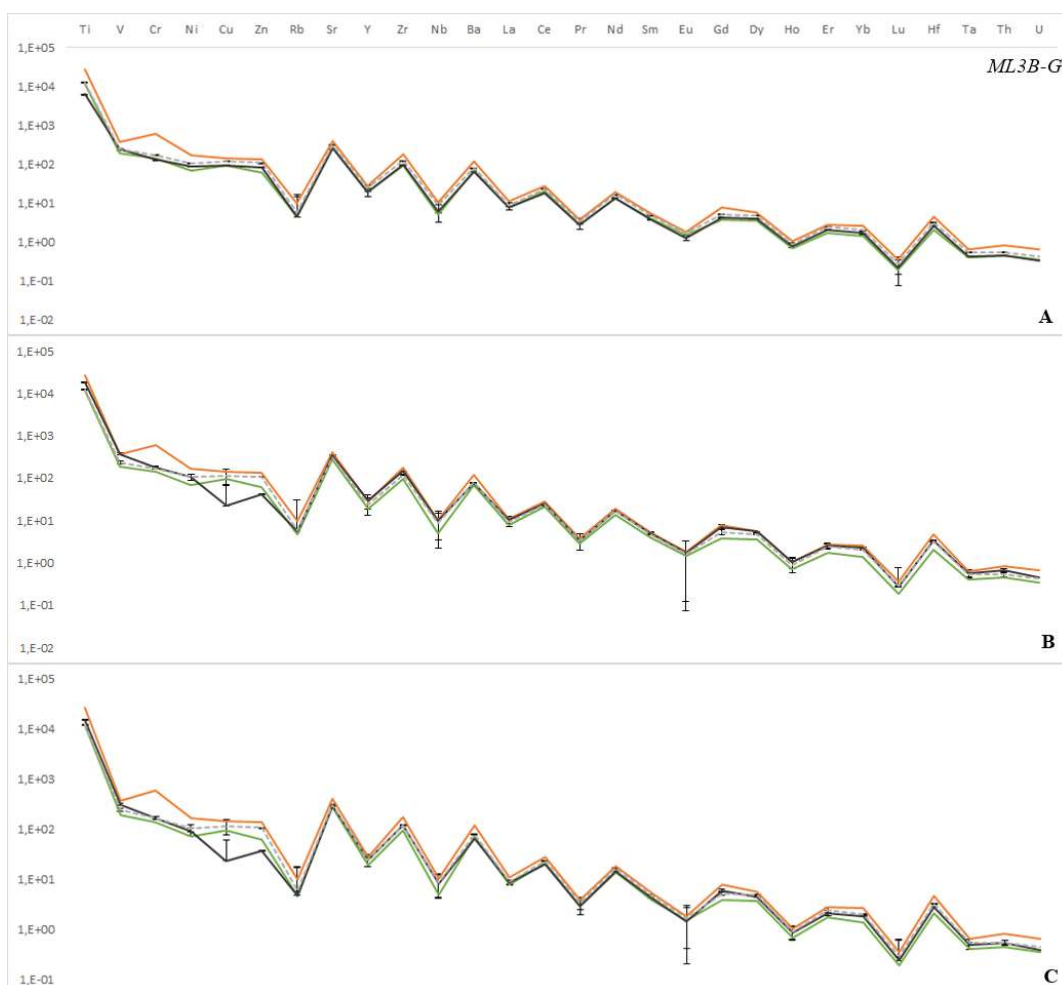


Figure 11: LA-ICP-MS trace element concentration of MPI-DING silicate glass ML3B-G (Mauna Loa basalt) obtained in this study (solid black lines), trace element concentration corrected with RSF (dashed grey lines) and compared with the minimum and maximum values reported in the literature (green and orange solid lines, respectively). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) Trace elements of ML3B-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and in-house spreadsheets-reduced data. (B) Trace elements of ML3B-G using  $^{29}\text{Si}$  as IS and software-reduced data. (C) Trace elements of ML3B-G using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and software reduction. Literature data were extracted from Jochum et al. (2005).

## RSF VALUES

The RSF values, calculated using Equation 3, are shown in Figures 12 and 13. The trace element contents that were considered correct presented an RSF value that ranges from 5 to 10% of the unity (between  $\pm 1.05$  and  $\pm 1.10$  in the charts). The trace elements that represent a slight difference from the literature, but remain within the uncertainty of the method, had an RSF value around 15%. Trace elements with a great RSF value represent the elements not detected or the elements in total disagreement with literature data.

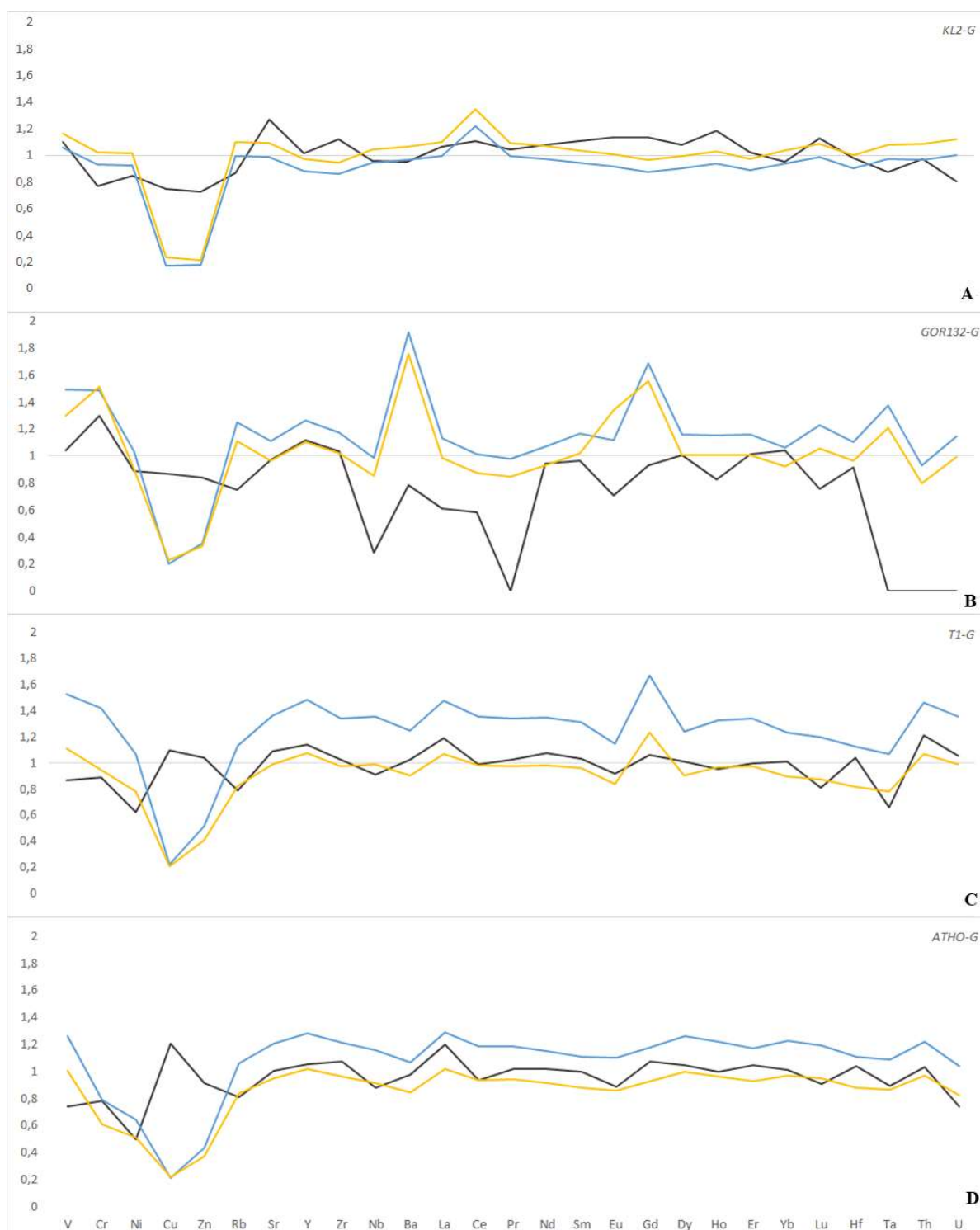


Figure 12: RSF values obtained for (A) KL2-G, (B) GOR132-G, (C) T1-G, and (D) ATHO-G. The values obtained with in-house spreadsheets reduction using  $^{43}\text{Ca}$  as IS are represented by the black lines. The values obtained using software reduction are represented by blue lines ( $^{29}\text{Si}$  as IS) and yellow lines ( $^{43}\text{Ca}$  as IS). A simple way to interpret the RSF chart is to consider the values close to one with low interferences of matrix match and fractionation, and small error value. The values much higher or lower than one are considered to have a high degree of interference or even a non-detectable element.

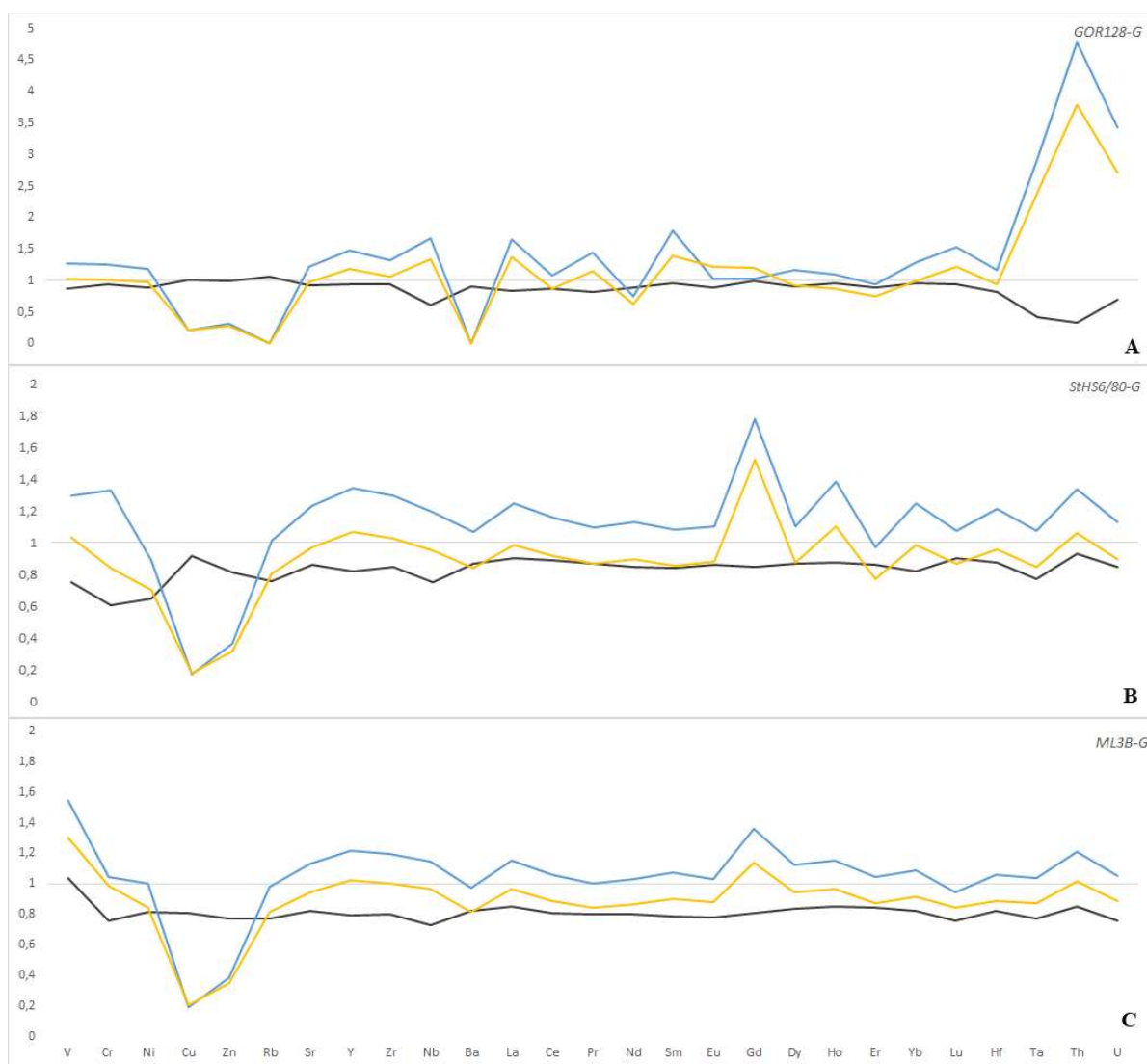


Figure 13: RSF values obtained for (A) GOR128-G, (B) StHs6/80-G, and (C) ML3B-G. The values obtained with in-house spreadsheets reduction using  $^{43}\text{Ca}$  as IS are represented by the black lines. The values obtained using software reduction are represented by blue lines ( $^{29}\text{Si}$  as IS) and yellow lines ( $^{43}\text{Ca}$  as IS).



## DISCUSSION

After electing appropriate isotopes to avoid isobaric interferences, we can examine each group of results separately to understand the causes for outliers. The results obtained with in-house spreadsheets for trace element contents of MPI-DING silicate glasses have been correctly determined when compared with literature values. A few exceptions were observed, which are, in all cases, lower than the minimum values reported in the literature, confirming the systematic negative shift for trace elements when NIST SRM 61x (x = 0, 2, 4, etc.) series are used as a calibration standard (Jochum et al. 2007, Chen et al. 2011, Kimura & Chang 2012, Zhang et al. 2019). These results cannot be reconciled by isobaric interferences, for example, which would increase the concentration of the trace elements due to a higher count rate during the analyses. MPI-DING glasses are widely reported in the literature and, at least for major elements measured via EPMA-WDS, are homogeneous in composition (Jochum et al. 2000, Jochum & Stoll 2008). However, it should be noted that the composition of the major elements in NIST SRM glasses are different from the composition of major elements in standards of geological origin (Jochum & Stoll 2008) and can lead to errors based on matrix effects and the reduction step. The Gorgona komatiite glasses, especially GOR-128G, have been described in the literature as having quenched olivine crystals (Jochum et al. 2000). This is also found in our samples, in addition to the presence of Fe-Cr spinel, the former being a possible explanation for the lower values of Th found in our study, given that  $D_{Th}^{olv/melt}$  is extremely low for mafic melts, at the order of 10<sup>-5</sup> (Leitzke et al. 2016). Jochum & Stoll (2008) argue that trace element content for refractory lithophile elements is homogeneous in MPI-DING glasses.

However, some of the trace element reported values show an extensive range of concentrations, for example, Cr contents in the ML3B-G range from 140 to 600 µg/g (Fig. 3), which corroborates the value of 129 ± 4 measured in our study as being related to the natural heterogeneity of the sample. The same argument could be used for the measured value of 65 ± 5 obtained in our study for V in the StHs6/80-G, while reported literature values show a wide range, from 72 to 350 µg/g. In fact, according to Jochum & Stoll (2008), heterogeneous distribution of trace elements in MPI-DING glasses has been observed for siderophile (e.g., platinum group elements and gold), as well as for some chalcophile elements (Bi, Sn, and Cu). This is explained by element fractionation and loss of volatile components during the fusion

and production of these glasses, as well as platinum crucible, by the formation of alloys (Eggins & Shelley 2002). Even though both V and Cr are mainly lithophile, they tend to form oxide minerals in the spinel group in nature, for example, chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) and coulsonite ( $\text{FeV}_2\text{O}_4$ ), which are highly refractory. If even at the nano- or micro-scale, the formation of these oxide phases occurred. This could affect the homogeneity of the glasses and result in lower values.

The software-reduced data showed some results outside the expectations for the reference materials analyzed. It is important to highlight that the measurement of the trace elements in this round was the same for both ISs. The IS for calculation of the mean values was changed after the measurements, only affecting the reduction step. When analyzing the data obtained using  $^{29}\text{Si}$  as IS, Cu is in disagreement in all glasses, with values lower than expected. This may be due to several factors, including fractionation effects in chalcophile/siderophile and volatile elements (Horn & von Blanckenburg 2007, Jochum et al. 2014), mass load of the sample, volatility effect caused by a non-stoichiometric sampling (Gaboardi & Humayun 2009), and even heterogeneities due alloy formations with the platinum crucible used to produce the glasses (Jochum et al. 2000, Eggins & Shelley 2002). These very same factors can explain the low value obtained for Zn in KL2-G, T1-G, StHs6/80-G, and ML3B-G glasses. As a chalcophile element with moderate volatility, the Zn values are affected by fractionation and the mass loaded into the ICP-MS (Jochum et al. 2012, 2014).

Rubidium and Ba presented signal values below the detection limit in GOR128-G. It does not necessarily mean that these elements are absent (they were detected before when the results were reduced using spreadsheets). One of the potential causes for this error is the background signal with a value higher than the signal measured for these elements, and this factor can be corrected in the future. These elements are also prone to high fractionation, associated to the medium boiling and melting points (in the case of Rb), and oxide formation for Ba, both of which will contribute to lower peak intensities (Outridge et al. 1997, Gaboardi & Humayun 2009). The high mean values obtained for the lithophile element Ta in GOR128-G can also be explained by formation of isobaric molecules. We can mention, for example,  $^{141}\text{Pr}^{40}\text{Ar}$  and  $^{165}\text{Ho}^{16}\text{O}$  as molecules with the same mass as Ta (Gaboardi & Humayun 2009). The strong matrix effect in elements of group 3 and REE observed by Chan et al. (2000) must also be considered, related to the low second ionization potential of these elements. In GOR132-G, Cr presented a mean value higher than expected, but it is known that the formation of Cr-rich “islands” in basaltic

glasses (like BCR-2G observed by Rocholl 1998) can increase the average concentration obtained. The formation of  $\text{Cr}_2^{6+}$  dimers in spinel-like structures is also observed in the cooling phase of the melts that may influence the increased concentration of Cr (Colson et al. 2000, Jochum et al. 2000). The presence of olivine and Fe-Cr spinel in this glass is an evident cause of heterogeneity and increased concentration of Cr. Lithophile elements such as Gd (in GOR132 and StHs6/80-G), Sm, and Th (in GOR128-G) also presented increased values, and even a minimum formation of oxides like  $^{139}\text{La}^{18}\text{O}$ ,  $^{131}\text{Xe}^{16}\text{O}$ , and ThO whose intensities are added to Gd, Sm, and Th, increasing the mean value (Gaboardi & Humayun 2009). Nevertheless, there is abundant literature related to the heterogeneity of the lithophile elements found in reference glasses such as NIST-SRM and MP-DING, which corroborate this hypothesis (Jochum et al. 2000, 2005, Eggins & Shelley 2002, Kempnaers et al. 2003, Regnery et al. 2010).

The data obtained using Glitter<sup>®</sup> software and  $^{43}\text{Ca}$  as IS are slightly different from the literature compared to the data obtained using  $^{29}\text{Si}$  as IS. Note the presence of Cu as an outlier in all reference glasses used in this work. Only two elements showed values different from the literature using  $^{43}\text{Ca}$  and not  $^{29}\text{Si}$ , which are La in the GOR128-G sample, probably related to the formation of  $^{139}\text{La}^{16}\text{O}$  species, and Zn in the GOR132-G sample, probably caused by fractionation. These results corroborate the data of Jenner & Arevalo Jr. (2016), and Jenner & O'Neill (2012) that showed that the use of  $^{29}\text{Si}$  as IS with NIST SRM glasses as external standard leads to an increase in element fractionation with decreasing volatility, and that siderophile and lithophile elements are prone to negative fractionation when compared to  $^{43}\text{Ca}$ , for example, being necessary to apply a matrix correction to increase accuracy. However, when  $^{43}\text{Ca}$  is used as IS, as in our study, even for non-matrix matching external standards, laser induced element fractionation is less significant and has fewer deviation from the literature values (Jenner & Arevalo Jr. 2016).

The variation obtained in the values for the trace elements of our LA-ICP-MS analysis may also have been caused by other fractionation sources, like laser-induced element fractionation, which is caused by decreasing the laser pit size during progressive ablation (e. g. Eggins et al. 1998, Jenner & Arevalo Jr. 2016). Whenever this occurs, the count rates for different elements and their ratio can vary progressively with time during the analyses, being not representative of the sample itself (e.g., Fryer et al. 1995, Eggins et al. 1998, Rege et al. 2008, Jenner & O'Neill 2012). It should be noted that these analyses were all performed in low resolution,

which does not resolve peaks in nearby masses and may cause interferences, decreasing sensitivity. Another aspect that could increase uncertainty in our analyses is the fact that the sample holder is individual, so that the NIST-610/612 glasses had to be measured before and after the MPI-DING glasses by voiding the chamber and emptying it once again, which is not ideal, given that laser ablation parameters can vary during this procedure (Rege et al. 2008, Russo et al. 2013, Arevalo Jr. 2014, Jenner & Arevalo Jr. 2016). All these factors show how important it is to document trace element analyses in reference materials when implementing a methodology for their analyses in each geochemical laboratory, not only for comparing data accuracy and precision, but also being aware of how trace elements can respond differently during ablation (e.g., Rege et al. 2008, Jenner & O'Neill 2012). Once more analyses using the MPI-DING reference materials are routinely performed to validate our calibration, we will obtain more datapoints improving the statistical treatment of the data. Despite all the uncertainty factors identified so far, both the results reduced using in-house spreadsheets and those obtained using Glitter<sup>®</sup> software showed few results that need further correction and most of the lithophile trace elements were correctly determined.

To verify the accuracy of the data obtained with both reduction strategies, we compared our data with the values of reference materials, following Eggins (2003). This comparison can be expressed as the difference between our values and the correspondent reference values (RV) (Eq. 5):

$$|x_{LA-ICP-MS} - x_{RV}| \quad (5)$$

Korotev (1996) used the maximum uncertainty ( $\sigma_{max}$ ) as the greatest uncertainty of the reference value ( $\sigma_{RV}$ ) and the data obtained in the LA-ICP-MS analysis ( $\sigma_{LA-ICP-MS}$ ). A more rigorous tactic was presented by Eggins (2003), making a pooled uncertainty estimate with  $\sigma_{RV}$  and  $\sigma_{LA-ICP-MS}$  (Eq. 6):

$$\sigma_{pooled} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \cdot \left(\sqrt{(\sigma_{RV}^2 + \sigma_{LA-ICP-MS}^2)}\right) \quad (6),$$

and the test for agreement between the obtained data and the reference value at 95% confidence level is (Eq. 7):

$$|x_{LA-ICP-M} - x_{RV}| < 1.96 \cdot \sigma_{max} \quad (7)$$

When using Equation 7, the concentration of the trace elements for KL2-G presented the following percentage of accuracy: 74% using spreadsheets, with Zn, Sr, and Ho as outliers; 92% using software reduction and both  $^{29}\text{Si}$  and  $^{43}\text{Ca}$  as IS, with Cu and Zn as outliers in both cases. For the GOR132-G reference material, 91% of the trace elements were correctly determined using spreadsheets, and the exceptions were Zn and Rb. When using the software for data treatment and  $^{29}\text{Si}$  and  $^{43}\text{Ca}$  as IS, 85% and 89 % of the elements were precisely measured, respectively, being V, Cr, Cu, and Zn outliers with the first IS, and Cu and Zn outliers with  $^{43}\text{Ca}$ . The T1-G reference material had 100% of the trace elements correctly determined when using the spreadsheets, while 70% using the software and  $^{29}\text{Si}$  as IS, with V, Cu, Sr, Y, La, Ce, Nd, and Sm as less accurate. On the other hand, also for the T1-G reference material, when  $^{43}\text{Ca}$  was used as IS and when data was reduced using the software, 96% of the trace elements were accurately determined and the only exception was Cu.

In the reference material ATHO-G, 100% of the trace elements were determined precisely using the spreadsheets, and the software and  $^{29}\text{Si}$  as IS. When using  $^{43}\text{Ca}$  as IS and the software, 96% of the elements were accurate in their results and Cu was the only exception. GOR128-G had 96% of the results correctly determined with the spreadsheets, with Nb as exception, 84% of results correct with the software and  $^{29}\text{Si}$  as IS, with Y, Zn, Cu, and V as outliers, and 92% with  $^{43}\text{Ca}$  as IS and the software, with Cu and Zn as exceptions. The StHs6/80-G reference material presented 100% of the trace elements precisely determined with the spreadsheets, and the software with  $^{29}\text{Si}$  as IS. When using the software and  $^{43}\text{Ca}$  as IS, 96% of the elements had the aimed precision, and Cu was the exception. Finally, ML3B-G reference material had 81% of the analyzed trace elements determined with precision when using the spreadsheets, with the results for Nb, Pr, Nd, Sm, and Eu do not showing the same accuracy. When using the software and  $^{29}\text{Si}$  as IS, only Cu presented imprecise results. When using  $^{43}\text{Ca}$  as IS, 92% of trace elements were properly determined, and Cu and Zn were the outliers.

Such results corroborate the idea of multiple error sources, which has already been discussed, but also demonstrates the overall precision and accuracy of the method developed in our study, since most of the determinations had an accuracy above 90% and the few results with low precision can be corrected in the future. In this sense, the RSF values (Figs. 12 and 13) show the nature of the error obtained with the different ISs used and the different reduction strategies. RSF values of ca.

15% show that the value remains within the uncertainty of the method, possibly due to small fractionation and/or matrix match effects. The elements that have a RSF value about and/or over 20%, represent a strong fractionation or a non-detectable element. It is important to note that most of this order of RSF value occurred using  $^{29}\text{Si}$  as IS for reduction. This inference agrees with the aforementioned literature (Jenner & O'Neill 2012, Jenner & Arevalo Jr. 2016) that associates the use of  $^{29}\text{Si}$  as IS for reduction with higher fractionation and matrix match interference. We used the RSF values to correct the trace element data obtained, and the results are presented in Figures 3 to 9. This strategy proved to be efficient so that the trace elements values detected for all MPI-DING glasses with the different reduction strategies and the different ISs used could be corrected to a value between the known maximum and minimum value in the literature (Willbold et al. 2003, Jochum et al. 2005, 2011, 2014). The use of the RSF value to evaluate the element trace data obtained and to correct the concentration values has proven to be a powerful tool in trace element quantification using the LA-ICP-MS method. In an analysis of a whole rock sample, the use of MPI-DING glass reference material with the same matrix, or an approximate matrix, and the RSF calculation allow for the identification of the matrix match and fractionation interferences. This factor can also be useful to identify the elements with a high error in quantification and correct their values properly in the future.

### **CONCLUDING REMARKS**

We presented a high-precision method for analyzing trace elements in silicate materials via LA-ICP-MS, using two different methods to manage the data: in-house reduction using a chart software and automated reduction using the Glitter<sup>®</sup> software. The NIST SRM 610/612 glasses were used as external standards, with two different elements as IS:  $^{43}\text{Ca}$  (in chart and automated reduction) and  $^{29}\text{Si}$  (in automated reduction only) (Jackson et al. 1992, Perkins et al. 1993, Jochum et al. 2011). When using the in-house spreadsheet reduction and  $^{43}\text{Ca}$  as IS, this method had almost all values within error from the values reported in the literature for the MPI-DING glasses. The use of Glitter<sup>®</sup> software to process data reduction is a good alternative that yields an online and rapid response to quantify the data more effectively during the analyses. However, like any analytical method, the use of the software requires attention and adjustments to accurately assess background and intensity signals and avoid a false non-detected value. When using the in-house spreadsheets, the blank/background signals are acquired in a separate measure, without performing

laser ablation (as describe in “Materials and methods: LA-ICP-MS”). This measure is easily subtracted from the analytic signal in the spreadsheet, and leaving no doubt as to the intensity of the blank signal. However, when using Glitter<sup>®</sup> reduction software, the blank/background signal is measured together with the sample analysis immediately before laser ablation. This makes the use of the reduction software advantageous over the manual spreadsheet. As the blank/background and the analytical signals are in the same measure, it is easy and quick to subtract one signal from the other in the software. However, the analyst must be careful to determine the end of the blank/background signal and the beginning of the analytic signal. Another advantage of the reduction software is that the results can be obtained almost instantly after the analysis. This avoids errors when transferring the data from the ICP-MS software to the spreadsheet and makes obtaining the result less laborious. Results obtained using  $^{43}\text{Ca}$  and the reduction software were acceptable with a considerable number of trace elements identified properly. The same occurred when using  $^{29}\text{Si}$  as IS, although the fractionation interference already registered compromise the quantification of trace elements in silicate glasses (Jenner & O’Neill 2012, Jenner & Arevalo Jr. 2016). Therefore,  $^{43}\text{Ca}$  is the more appropriate element to use as IS to analyze trace elements in silicate glasses. This inference can be extended to mineral phases with silicate basis (e.g., clinopyroxene and apatite), considering the analogue matrix of the glasses and minerals. Nevertheless, this cannot be generalized indiscriminately, and parameters such as the spot size or IS chosen must be in accordance with the sample type, its size, and composition. The use of  $^{29}\text{Si}$  as IS cannot be ruled out in future analysis of mineral phases. The use of NIST SRM 610/612 as calibration standard was adequate and the different matrixes did not interfere in the quantification analysis of the trace elements. It was possible to optimize the LA-ICP-MS system using a spot size above 40  $\mu\text{m}$  and detection limits in the magnitude of tens of ng/g for good yield results. The use of a correction factor as the RSF has shown to be an effective approach to correct fractionation and matrix matched interferences when using the LA-ICP-MS method and allowed for the correct evaluation of the trace elements with a measurable signal in this study. The RSF is of foremost importance to identify the source of errors during the analyses and correct the trace element contents that show evidence of strong fractionation. The geological glasses analyzed to validate this method showed results for major and minor elements in good accordance with the literature values, except for alkalis and manganese. The glasses are homogeneous, except for the GOR128-G komatiite

that presented Fe-Cr spinel crystals when analyzed in SEM. This spinifex structure is already known, but it had not yet been described in GOR128-G. These results demonstrate that the geological glasses can be used as external standards among the NIST-SRM standards in future analyses of trace elements in similar materials. Finally, the method developed can be widely used to determine whole-rock and mineral trace element geochemistry in research projects carried out in South America, when the correct analytical parameters are observed, being of great interest to the scientific community.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

We acknowledge the technical and scientific staff at the Isotope Geology Laboratory (LGI) and the Graduate Program in Geosciences (PPGGEO), Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) for assistance and support. Klaus Jochum, Brigitte Stoll and the *Max-Planck-Institut für Chemie* (MPI) are thanked for providing standard reference materials. This study has received funding from PETROBRAS Science and Technology development program (2017/00216-4).

ARTICLE INFORMATION Manuscript ID: 20210018. Received on: 07/20/2020. Approved on: 08/03/2021. A.W. performed the LA-ICP-MS analysis and treatment of trace element data, wrote the first draft of the manuscript, and prepared Figures 5 to 13; F.L. performed the LA-ICP-MS analysis and treatment of trace element data, wrote the first draft of the manuscript, improved the manuscript through corrections, and prepared Figures 1 to 4; C.P. contributed with suggestions in method development and validation, interpreted SEM data, and improved the manuscript through corrections and suggestions; R.C. contributed with suggestions in method development and validation, improved the manuscript through corrections and suggestions, and managed the financial contribution for conducting the analysis; M.G. performed the EPMA-WDS analysis and provided data for the major elements; M.S. contributed with the preparation of reference materials for LA-ICP-MS and improved the manuscript through corrections; D.C. performed the SEM analysis and provided the back-scattered images.

Competing interests: The authors declare no competing interests.



## REFERENCES

- Arevalo R. 2014. Laser Ablation ICP-MS and Laser Fluorination GS-MS. In: Turekian K.K. & Holland H.D. (Eds), *Treatise on Geochemistry*, 15th ed. Amsterdam: Elsevier, p 425–444. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01432-7
- Bagdassarov N.S., Dingwell D.B. 1992. A rheological investigation of Vesicular rhyolite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 50: 307–322. DOI: 10.1016/0377-0273(92)90099-Y
- Bas M.J.L., Maitre R.W.L., Streckeisen A., Zanettin B. 1986. A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *Journal of Petrology*, 27: 745–750. DOI: 10.1093/petrology/27.3.745
- Chan G.C-Y., Chan W., Mao X., Russo R.E. 2000. Investigation of matrix effect on dry inductively coupled plasma conditions using laser ablation sampling. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55: 221–235. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00140-3
- Chen L., Liu Y., Hu Z., Gao S., Zong K., Chen H. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*, 284: 283–295. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2011.03.007
- Chen Z. 1999. Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1823–1828. DOI: 10.1039/A903272J
- Colson R.O., Colson M.C., Nermoe M.K.B., Floden A.M., Hendrickson T.R. 2000. Effects of aluminum on Cr dimerization in silicate melts and implications for Cr partitioning and redox equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 527–543. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00202-1
- Dunn T., Kelemen P.B., Shimizu N. 1993. Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 120: 111–134.
- Dussubieux L., Golitko M. & Gratuze B. (Eds). 2016. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 361p. DOI: 10.1007/978-3-662-49894-1
- Eggins S.M. 2003. Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 27: 147–162. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x

- Eggins S.M., Kinsley L.P.J., Shelley J.M.G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, 127–129:278–286. DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00643-0
- Eggins S.M., Shelley J.M.G. 2002. Compositional Heterogeneity in NIST SRM 610-617 Glasses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 26: 269–286. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2002.tb00634.x
- Eggins S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt J.M., Handler M.R. 1997. A simple method for the precise determination of  $\geq 40$  trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardization. *Chemical Geology*, 134: 311–326. DOI: 10.1016/S0009-2541(96)00100-3
- Frick D.A., Günther D. 2012. Fundamental studies on the ablation behavior of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 1294–1303. DOI: 10.1039/c2ja30072a
- Fryer B.J., Jackson S.E., Longrich H.P. 1995. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM- ICP-MS) in the Earth sciences. *Canadian Mineralogist*, 33: 303–312.
- Gaboardi M., Humayun M. 2009. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24:1188–1197. DOI: 10.1039/b900876d
- Gill R. 2014. *Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience*, 3rd ed. John Wiley & Sons Ltd. Publishing, Cambridge, 288p.
- Guillong M., Horn I., Günther 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*, 18: 1224–1230. DOI: 10.1039/B305434A
- Horn I., Von Blanckenburg F. 2007. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy*, 62: 410–422. DOI: 10.1016/j.sab.2007.03.034
- Hutchinson D., McDonald I. 2008. laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulphides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the

- Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 43: 695–711. DOI: 10.1007/s00126-008-0190-6
- Jackson S.E., Longerich H.P., Dunning G.R., Fryer B.J. 1992. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30: 1049–1064. DOI: 1992\_01CL\_25
- Jenner F.E., Arevalo R.D. 2016. Major and Trace Element Analysis of Natural and Experimental Igneous Systems using LA-ICP-MS. *Elements*, 12: 311–316. DOI: 10.2113/gselements.12.5.311
- Jenner F.E., O'Neill H.S.C. 2012. Major and trace analysis of basaltic glasses by laser-ablation ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13:1-17. DOI: 10.1029/2011GC003890
- 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., Münker 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. 2000. The Preparation and Preliminary Characterization of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 24: 87–133. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2000.tb00590.x
- Jochum K.P., Nohl U., Herwig K., Lammer E., Stoll B., Hofmann A.W. 2005. GeoREM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 333–338. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x
- Jochum K.P., Scholz D., Stoll B., Weis U., Wilson S.A., Yang Q., Schwalb A., Börner N., Jacob D.E., Andreae M.O. 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 318–319:31–44. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.05.009
- Jochum K.P. , Stoll B. 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs. In: Sylvester P.J. (Ed), Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: *Current Practices and Outstanding Issues*. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 40: 147–168.

- Jochum K.P., Stoll B., Herwig K., Willbold M. 2007. Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22: 112–121. DOI: 10.1039/B609547J
- Jochum K.P., Stoll B., Weis U., Jacob D.E., Mertz-Kraus R., Andreae M.O. 2014. Non-Matrix-Matched Calibration for the Multi-Element Analysis of Geological and Environmental Samples Using 200 nm Femtosecond LA-ICP-MS: A Comparison with Nanosecond Lasers. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38: 265–292. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2014.12028.x
- Jochum K.P., Weis U., Stoll B., Kuzmin D., Yang Q., Raczek I., Jacob D.E., Stracke A., Birbaum K., Frick D.A., Günther D., Enzweiler J. 2011. Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 397–429. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x
- Kamenetsky V.S., Gurenko A.A., Kerr A.C. 2010. Composition and temperature of komatiite melts from Gorgona Island, Colombia, constrained from olivine-hosted melt inclusions. *Geology*, 38: 1003–1006. DOI: 10.1130/G31143.1
- Kempenaers L., Janssens K., Jochum K.P., Vincze L., Vekemans B., Somogyi A., Drakopoulos M., Adams F. 2003. Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING, NIST glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18: 350–357. DOI: 10.1039/b212196d
- Kerr A.C., Marriner G.F., Arndt N.T., Tarney J., Nivia A., Saunders A.D., Duncan, R.A. 1996. The petrogenesis of Gorgona komatiites, picrites and basalts: new field, petrographic and geochemical constraints. *Lithos*, 37:245–260. DOI: 10.1016/0024-4937(95)00039-9
- Kimura J-I., Chang Q. 2012. Origin of the suppressed matrix effect for improved analytical performance in determination of major and trace elements in anhydrous silicate samples using 200 nm femtosecond laser ablation sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 1549–1559. DOI: 10.1039/c2ja10344c
- Korotev R.L. 1996. A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical references samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 20: 217–245. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1996.tb

- Kurosawa M., Jackson S.E., Sueno S. 2002. Trace Element Analysis of NIST SRM 614 and 616 Glass Reference Materials by Laser Ablation Microprobe-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 26: 75–84. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2002.tb00625.x
- Leitzke, F.P., Fonseca, R.O.C., Sprung, P., Mallmann, G., Lagos, M., Michely, L.T., Münker, C. 2017. Redox dependent behavior of molybdenum during magmatic processes in the terrestrial and lunar mantle: Implications for the Mo/W of the bulk silicate Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 474:503-515. DOI: 10.1016/j.epsl.2017.07.009
- Leitzke F.P., Fonseca R.O.C., Michely L.T., Sprung P., Münker C., Heuser A., Blanchard H. 2016. The effect of titanium on the partitioning behavior of high-field strength elements between silicates, oxides and lunar basaltic melts with applications to the origin of mare basalts. *Chemical Geology*, 440: 219–238. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.07.011
- Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., 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*, 257: 34–43. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2008.08.004
- Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D. 1996. Inter-laboratory note. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11: 899–904. DOI: 10.1039/JA9961100899
- Luo Y., Gao S., Longerich H.P., Günther D., Wunderli S., Yuan H-L., Liu X-M. 2007. The uncertainty budget of the multi-element analysis of glasses using LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22: 122–130. DOI: 10.1039/B608010C
- Maniar P.D. , Piccoli P.M. 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*, 101: 635–643. DOI: 10.1130/0016-7606(1989)101<0635:TDOG>2.3.CO;2
- Münker C. 2000. The Isotope and Trace Element Budget of the Cambrian Devil River Arc System, New Zealand: Identification of Four Source Components. *Journal of Petrology*, 41: 759–788. DOI: 10.1093/petrology/41.6.759
- Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C. 1997. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper. *Spectrochimica*

- Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 52: 2093–2102. DOI: 10.1016/S0584-8547(97)00112-2
- Palme H., O'Neill H.S.C. 2014. Cosmochemical estimates of Mantle composition. In: Holland H.D. , Turekian K.K. (Eds), *Treatise on Geochemistry*, 2nd ed., Amsterdam: Elsevier. p. 1–39. DOI: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1
- Pearce J.A., Gale G.H. 1977. Identification of ore-deposition environment from trace-element geochemistry of associated igneous host rocks. *Geological Society, London, Special Publications*, 7: 14–24. DOI: 10.1144/GSL.SP.1977.007.01.03
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. 1984. Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. *Journal of Petrology*, 25: 956–983. DOI: 10.1093/petrology/25.4.956
- Perkins W.T., Pearce N.J.G., Jeffries T.E. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 475–482. DOI: 10.1016/0016-7037(93)90447-5
- Pfänder J.A., Münker C., Stracke A., Mezger K. 2007. Nb/Ta and Zr/Hf in ocean island basalts — Implications for crust–mantle differentiation and the fate of Niobium. *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 158–172. DOI: 10.1016/j.epsl.2006.11.027
- Prowatke S., Klemme S. 2005. Effect of melt composition on the partitioning of trace elements between titanite and silicate melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 695–709. DOI: 10.1016/j.gca.2004.06.037
- Rege S., Griffin W.L., Kurat G., Jackson S.E., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. 2008. Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallization of diamond from kimberlite–carbonatite melts. *Lithos*, 106: 39–54. DOI: 10.1016/j.lithos.2008.06.002
- Regnery J., Stoll B., Jochum K.P. 2010. High-Resolution LA-ICP-MS for Accurate Determination of Low Abundances of K, Sc and Other Trace Elements in Geological Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34: 19–38. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2009.00025.x
- Reich M., Large R., Deditius A.P. 2017. New advances in trace element geochemistry of ore minerals and accessory phases. *Ore Geology Reviews*, 81: 1215–1217. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2016.10.020.
- Rocholl A. 1998. Major and Trace Element Composition and Homogeneity of Microbeam Reference Material: Basalt Glass USGS BCR-2G. *Geostandards*

- and Geoanalytical Research*, 22: 33–45. DOI: 10.1111/j.1751-908X.1998.tb00543.x
- Russo R.E., Mao X., Gonzalez J.J., Zorba V.J. 2013. Laser Ablation in Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*, 85: 6162–6177. DOI: 10.1021/ac4005327
- Stalder R., Ulmer P., Thompson A., Günther D. 2001. High pressure fluids in the system MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140:607–618. DOI: 10.1007/s004100000212
- Stebbins J.F., McMillan P.F., Dingwell D.B. 1995. Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, n.32. Washington: De Gruyter, 632 p. DOI: 10.1515/9781501509384
- Thermo Finnigan Scientific. 2005. *Element2 / Element XR - Operating Manual*. 257 p.
- Thiemens, M.M., Sprung, P., Fonseca, R.O.C., Leitzke, F.P., Münker, C. 2019. Early Moon formation inferred from hafnium–tungsten systematics. *Nature Geoscience*, 12:696-700. DOI: 10.1038/s41561-019-0398-3
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95:407–419. DOI: 10.1007/BF00402202
- White W.M. 2013. *Geochemistry*. Oxford: Wiley, 701p.
- Willbold M., Jochum K.P., Raczek I., Amini M.A., Stoll B., Hofmann A.W. 2003. Validation of multi-element isotope dilution ICPMS for the analysis of basalts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377: 117–125. DOI: 10.1007/s00216-003-2037-4
- Wu S., Karius V., Schmidt B.C., Simon K., Wörner G. 2018. Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42: 575–591. DOI: 10.1111/ggr.12230
- Zhang L., Ren Z-Y.Y., Xia X-P.P., Yang Q., Hong L-B., Wu D. 2019. In situ determination of trace elements in melt inclusions using laser ablation inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 33: 361–370. DOI: 10.1002/rcm.8359

## **CAPÍTULO 4**



---

**Brazilian Journal of Geology - Manuscript ID BJGEO-2022-0064**

1 mensagem

**Tatiana Alonso** <onbehalf@manuscriptcentral.com>

25 de agosto de 2022 18:30

Responder a: secretaria@zeppelini.com.br

Para: celuppi@ufrgs.br

Cc: celuppi@ufrgs.br, felipe.leitzke@gmail.com, carla.porcher@ufrgs.br, rommulo.conceicao@ufrgs.br, lidia.vignol@ufrgs.br, daniel.triboli@ufrgs.br

25-Aug-2022

Dear Dr. Wegner:

Your manuscript entitled "TRACE ELEMENTS QUANTIFICATION IN THE MINERAL PHASES REFERENCE MATERIALS DURANGO APATITE, MUD TANK AND GJ-1 ZIRCONS" has been received by the Editorial Office of the Brazilian Journal of Geology.

Please note that this message is not a confirmation of submission, which will only be given once your manuscript is considered to be within the scope and of interest to the journal.

Your manuscript ID is BJGEO-2022-0064,

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to ScholarOne Manuscripts at <https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Author Center after logging in to <https://mc04.manuscriptcentral.com/bjgeo-scielo>.

Thank you for submitting your manuscript to the Brazilian Journal of Geology.

Sincerely,  
Brazilian Journal of Geology Editorial Office

#### **4. TRACE ELEMENTS QUANTIFICATION IN THE MINERAL PHASES REFERENCE MATERIALS DURANGO APATITE, MUD TANK AND GJ-1 ZIRCONS**

Aline Celuppi Wegner<sup>1,2</sup>, Felipe Padilha Leitzke<sup>1,3</sup>, Carla Cristine Porcher<sup>1,2</sup>, Rommulo Vieira Conceição<sup>2,4</sup>, Maria Lídia Vignol-Lelarge<sup>1</sup>, Daniel Triboli<sup>1</sup>,

4. Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), CPGq/IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43129. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

5. Programa de Pós-Graduação em Geociências (PPGGEO), IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43113. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

6. Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas, Rua Benjamin Constant, 989 - Porto Pelotas - RS, Brasil - 96010-020.

7. Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE), IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43133. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

Emails: ACW: [celuppi@ufrgs.br](mailto:celuppi@ufrgs.br), FPL: [felipe.leitzke@gmail.com](mailto:felipe.leitzke@gmail.com), CCP: [carla.porcher@ufrgs.br](mailto:carla.porcher@ufrgs.br), RVC: [rommulo.conceicao@ufrgs.br](mailto:rommulo.conceicao@ufrgs.br), MLV-L: [lidia.vignol@ufrgs.br](mailto:lidia.vignol@ufrgs.br) DT: [daniel.triboli@ufrgs.br](mailto:daniel.triboli@ufrgs.br)

Academy section: Earth Sciences, Geology, Geochemistry, Analytical Methods.

Corresponding author: Aline Celuppi Wegner. Address: Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avenida Bento Gonçalves 9500, 43129. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil. Phone number: +55 51 993235982. E-mail: [celuppi@ufrgs.br](mailto:celuppi@ufrgs.br)

## ABSTRACT

Trace elements (TE) analysis in mineral phases provides useful information to studies of sedimentary provenance, petrogenesis, thermochronology and petrochronology. Such determinations are performed using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) technique, which is capable to determine TE in  $\mu\text{g/g}$  and  $\text{ng/g}$  concentrations. The objective of this study is to conduct TE analysis in mineral phase reference materials and verify precision, sensitivity, detection limits and deviations associated with the method. Analysis were conducted using a Thermo<sup>®</sup>Finningan Element2 ICP-MS coupled to a New Wave Research<sup>®</sup> Nd:YAG (213nm) LA system at the *Laboratório de Geologia Isotópica* (CPGq/UFRGS). Three mineral phases had their TE quantified: Durango Apatite, Mud Tank and GJ-1 zircons. Data were treated using software spreadsheets, and internal standardization as reduction strategy. Standard glasses NIST-SRM 610 and 612 were used as external standards. The results were compared with those in *GeoReM (Max Planck Institut für Chemie)* database. Obtained results presented an overall accuracy of 85 %, and uncertainties were caused probably by cross-quantification matrix interferences and fractionation effects. The mineral phases do not present heterogeneities or inclusions that could affect the analytical method and are suitable to be used as secondary standards in similar composition mineral phase analysis.

Key words: analytical method, geochemistry, LA-ICP-MS, mineral phases, trace elements.

## INTRODUCTION

The chemical elements that make up a geological material with concentration is less than 1000 mg/g are called trace elements (TE). These are not part of the stoichiometry of most rock forming minerals, so that usual concentration of TE are between hundreds of  $\mu\text{g/g}$  in rocks, but can be as low as  $\text{ng/g}$  (Becker, 2007; Gill, 2015; Grotzinger & Jordan, 2013; Trace Element, 2015). Trace element data that can be obtained from a single mineral phase allows to understand the numerous geological processes that crystallized the mineral, the crystallization environment and the history of the geological body, since they can record large chemical variations that imprint these elements to host-rock composition, fluid composition and age of formation. Moreover TE data has applications ranging from mineralogy, ore geology, geochronology, to provenance studies (Harley & Kelly, 2007; Reich *et al.*, 2017; Shenghua *et al.*, 2020; Wang & Krzemnicki, 2021). The TE data obtained in accessory minerals as zircon, apatite, monazite, and titanite can be linked to the ages provided by the same minerals, forming a petrochronological dataset for the host rock (Cioffi *et al.*, 2019).

Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (LA-ICP-MS) has been widely used in TE determinations in geological samples (Liao *et al.*, 2019). The technique can perform microanalysis, which is convenient when dealing with mineral phases (Schmidt *et al.*, 2018). The analysis can be performed *in situ*, with high resolution and in a multi-element mode, providing results in the ppm to ppb concentration range and requiring a minimal sample preparation (Shenghua *et al.*, 2020; Ver Hoeve *et al.*, 2018; Wang & Krzemnicki, 2021). Another advantages of the LA-ICP-MS in TE determinations is the high spatial resolution that can be achieved, with fast, accurate and exact results, without the need for sample digestion procedures, avoiding contamination and interference, with lower sample consumption and cost-benefit analysis (Liu *et al.*, 2013; Longerich *et al.*, 1990; Norman *et al.*, 1996; Schmidt *et al.*, 2018; Sylvester & Jackson, 2016; Ver Hoeve *et al.*, 2018). The high sensitivity that can be reached by the MS and the possibility to perform analysis with a laser spot size ranging from 10 to 100  $\mu\text{m}^2$  makes the LA-ICP-MS the most suitable analytical technique for determining the TE content in mineral phases, whether in the form of large crystals or mono-grains (Becker & Dietze, 1998; Stalder *et al.*, 2001; Sylvester & Jackson, 2016). A major drawback in LA-ICP-MS determinations is fractionation effects due to the laser energy used, which is associated to the ICP energy (Eggins *et al.*, 1998; Kimura *et al.*, 2000). These

fractionations occur due to inefficient ablation as the ablation pit increases, and the sample is not conducted properly to ICP. The laser high energy can cause a sample melting in the vicinity of the ablation pit, reducing the amount of material sampled. An inefficient sampling affects size, homogeneity, and distribution of particles in the aerosol, which leads to ineffective evaporation and ionization inside the ICP. The primary effect caused by these combined effects is the decreasing of response signal (Eggins *et al.*, 1998; Elburg, 2012; Sylvester, 2008a) These effects can be mitigated by using shorter laser wavelengths and, if it is not possible, using matrix-free standards to determine which elements undergo fractionation to apply correction factors after analysis (Günther *et al.*, 1997; Jochum *et al.*, 2007; Kimura *et al.*, 2000; Willbold *et al.*, 2003).

In the present work, zircon and apatite were the minerals chosen as study objects of TEs in mineral phases due to their geological and geochronological importance. Both are well-known geochronometers, at elevated temperature and low temperature, respectively (Chew & Spikings, 2015; Jiao *et al.*, 2013). They have wide applications in different research, from dating metamorphic igneous rocks, exhumation events, to thermal evolution of basins. Their data can also be applicable in provenance studies due to their characteristics as heavy minerals (Belousova *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2010; Rubatto, 2002). This means the chemical compositions from crystallization of these minerals stay preserved face of several geological phenomena such as: weathering, erosion, transport, sedimentation, and lithification (Burnham & Berry, 2012; Cogné *et al.*, 2020; Henrichs *et al.*, 2018). They also retain data from the isotopic character and TEs of the host-rocks, added to chemical and mechanical stability across geological events, that can connect pressure, temperature and time (Burnham & Berry, 2012; Hanchar & van Westrenen, 2007; Harley *et al.*, 2007; Harley & Kelly, 2007; Jiao *et al.*, 2013; Piazzolo *et al.*, 2017; Rubatto & Hermann, 2007; Scherer *et al.*, 2007). TEs concentrations in zircon allow understanding the magma evolution in which the mineral formed, the extinction episodes, formation of mountains, and construction of supercontinents. In the apatite, such data clarify crustal thermal processes, such as thermal evolution of sedimentary basins, exhumation, oil maturation, and tectonic events (Chew & Spikings, 2015; Harley & Kelly, 2007; Hurford *et al.*, 2019; Inácio Alves *et al.*, 2019; Lisker *et al.*, 2009; Powell *et al.*, 2018; Rubatto & Hermann, 2007).

Apatite the used term to designate a super group of minerals that share the same atomic arrangement. With a general formula of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ , is a very

versatile accessory mineral, common in igneous, metamorphic, sedimentary, hydrothermal, and clastic sedimentary rocks. It is also known as a low-temperature thermochronometer, used in dating methods as U-Pb, U/Th-He and Apatite Fission Track (AFT) (Chew & Spikings, 2021; Hughes & Rakovan, 2015). Due to its capability to host multiple elements as REE, Y and Sr in its structure, it is a useful mineral in igneous petrogenesis, exploration and sedimentary provenance studies (Bonilla *et al.*, 2020; Gawęda *et al.*, 2014; Henrichs *et al.*, 2018; Mao *et al.*, 2016; Pang *et al.*, 2017; Prowatke & Klemme, 2006). Like zircon, apatites present the ability to fingerprint TE to its host-rock at the time of crystallization, and geochemical processes that they have undergone. Medium Rare Earth Elements (MREE, Sm, Eu, Gd) and HREE have their contents enriched with increasing metamorphic grade of apatite (Belousova *et al.*, 2002; Henrichs *et al.*, 2018; Hughes & Rakovan, 2015).

Zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) is a common accessory mineral enriched in Rare Earth Elements (REEs) that is common in igneous rocks of intermediate to felsic composition (Piazolo *et al.*, 2017; Zhong *et al.*, 2019). Significant amounts of TEs as REE, Y and Ti can be accommodated in the crystal sites, which are sensitive to temperature or crustal evolution processes, hydrothermal alteration and diagenesis (Geisler *et al.*, 2007; Hanchar & van Westrenen, 2007; Harley *et al.*, 2007; Harley & Kelly, 2007; Inácio Alves *et al.*, 2019). The obtained data of TEs from a zircon sample can be applied in U/Pb geochronology; U/Th-He thermochronometry; Lu/Hf for studies about crustal residence time, continental growth, petrogenesis and composition of the host rock, and evolution of Earth's crust and mantle; Y and REE contents in reconstruction of magmatic histories and determination of the nature of host-rock; and Ti in zircon thermometry, as a few examples (Batumike *et al.*, 2009; Hanchar & van Westrenen, 2007; Harley & Kelly, 2007; Inácio Alves *et al.*, 2019; Piazolo *et al.*, 2017; Xie *et al.*, 2008).

The REE data provides information about the chemical/physical environment of zircon's growth, assists to elucidate crystallization or recrystallizations mechanisms that could occur under elevated temperature metamorphism (Kooijman *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2010). The hardness and refractory resistance of zircon to various energetic geological processes allow the use of its REE data to monitor coexistent paragenesis of concurrent minerals, provide information about metamorphism of the host-rock, determine sediments provenance, contribute in uplift and erosion studies, tectonics and magma genesis (Hoskin & Ireland, 2000; Rubatto, 2002; Scherer *et al.*, 2007). Among the REE, High Rare Earth Elements (HREE; Tb - Lu) deserve

attention due to their compatibility with accessory minerals that form in the final stages of magma crystallization, such as zircon, and makes its grains enriched in HREE (Burnham & Berry, 2012; Hanchar & van Westrenen, 2007; Harley & Kelly, 2007; Rollinson, 1993).

The purpose of this study was obtain preliminary data of TE in mineral phases using high-precision method of microanalyses (100  $\mu\text{m}$ ) in the range of ppm ( $\mu\text{g/g}$ ) to ppb (ng/g) in mineral phases using LA-ICP-MS at the *Laboratório de Geologia Isotópica (LGI)*, *Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica (CPGq)* of the *Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)*, Brazil. Among the aims, it is the statistical treatment of the results obtained the identification of interferences and fractionation effects, and to set the best conditions of the equipment for future validation of the analytical method and analysis in mineral phases. Two different mineral phases were focused, which in addition to being used for the validation of the analytical method, will also be used to build the internal database for the method and as external standards in future analysis. With the same purpose, two NIST-SRM standard glasses were used as external standards for calibration of the analysis, and as samples to confirm our analysis. The study was conducted using a New Wave Research<sup>®</sup> Nd:YAG-UV Laser Ablation system coupled to a ThermoFinnigan<sup>®</sup> Element2 ICP-MS located at the LGI/CPGq, UFRGS, Brazil. Trace elements relevant to geochemical applications were chosen including Rare Earth Elements (REE), Transition Metals (TM), High Field Strength Elements (HFSE) and Large Ion Lithophile Elements (LILE).

## **MATERIALS AND METHODS**

### **SAMPLE SELECTION**

To obtain the necessary data, mineral phases with geochronological and petrological importance were chosen, whose reference materials were in use in geochronological analyzes at LGI, as follows: zircon (Mud Tank and GJ-1), and apatite (Durango). TEs standards NIST-SRM (610 and 612) were used as external standards to calibrate and confirm the obtained data. There is evidence of different elemental fractionation when using NIST-SRM glasses in mineral analysis with natural compositions (Jochum *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2008; YongSheng *et al.*, 2016). To avoid these effects the following cares were taken: control of the oxygen production rate by monitoring the Th/ThO<sup>+</sup> ratio, which should vary no more than 10 % at the NIST SRM glasses (610 and 612), comparing the obtained results with

those from the mineral phases to identify fractionation effects and to apply corrections factors, and comparing results obtained with published data to identify outliers.

### **APATITE**

Durango Apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ) is a reference material for thermochronological and petrochemical purposes (Belousova *et al.*, 2002; Hughes & Rakovan, 2015). Durango Apatite (DUR) TE data has been obtained associated with dating analytical methods as AFT, U/Th-He, U-Pb, comprising a large dataset of TE contents (e.g. (Belousova *et al.*, 2002; Bonilla *et al.*, 2020; Chen & Simonetti, 2013; Chew *et al.*, 2016; Pang *et al.*, 2017). According to literature (Chew *et al.*, 2016; Johnstone *et al.*, 2013), DUR presents a relative homogeneity regarding the distribution of TE in its structure. Moreover, DUR is a mineral available in large fragments, which facilitates the identification of heterogeneities, and makes it easy to avoid them during laser ablation. Considering this, DUR is a reference material for TE determinations in apatites and other minerals with similar composition and used as a secondary standard in analytical methods, alongside primary standards such as NIST (610 and 612, as example).

### **ZIRCON**

The Mud Tank Zircon (MTZ) is known as a reference material for dating using U/Pb and Lu/Hf methods. Its properties, such as be readily available as large crystals and present a relative homogeneous distribution of the TEs (Gain *et al.*, 2019), allow it to be used as reference material for TE determinations. MTZ also has been well characterized in several studies (e.g. (Batumike *et al.*, 2009; Gain *et al.*, 2019; Horstwood *et al.*, 2016; Hoskin & Ireland, 2000; Kylander-Clark *et al.*, 2013; Marillo-Sialer *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2008). GJ-1 Zircon, distributed at GEMOC/CCFS (Macquarie University, Sydney, Australia), is also a reference material in geochronological dating. Its chemical homogeneity on a micrometer scale classifies it as a reference material for TEs determinations (Piazolo *et al.*, 2017; YongSheng *et al.*, 2016). Since then, GJ-1 had its geochemical profile consolidated through publications of its TEs data (e.g. (Batumike *et al.*, 2009; Gain *et al.*, 2019; Kylander-Clark *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2010; Xie *et al.*, 2008)

### **SEM**

A Scanning Electron Microscope (SEM) was used to obtain backscattered electron (BSE) and cathodoluminescence images of the mineral phases used in this



study to verify its homogeneity, identify, and locate of zoned areas to be avoided during the analysis. The equipment used was a Jeol 6610-LV at the LGI/UFRGS. Samples were coated with a single carbon layer and analyzed with accelerating voltage of 15 kV, working distance of 10 mm and a maximum spot size of 20  $\mu\text{m}$ . To avoid interferences and dimmers production, the carbon coating was removed with isopropanol before analysis with LA-ICP-MS.

### **LA-ICP-MS**

All TE determinations were performed on a Thermo Fisher® Element2 Sector Field ICP-MS coupled to a New Wave Research® high performance Nd: YAG deep UV (213 nm) LA system. The best ablation conditions for the LGI equipment have already been determined in an earlier study (Wegner *et al.*, 2021). According to it, a spot size smaller than 40  $\mu\text{m}$  does not provide enough ablated material to guarantee reliable quantification with these settings. Therefore, in DUR analysis were used a spot size value of 50mm, to avoid heterogeneities and zoning. In both zircons RM, a spot size of 100 mm was used. Adjustments were made in ICP-MS to obtain the optimum response with solution nebulization for  $^7\text{Li}$ ,  $^{115}\text{In}$  and  $^{238}\text{U}$ , which average were 400000 cps,  $1.0 \times 10^6$  cps, and  $1.2 \times 10^6$  cps, respectively. After that, tuning was performed on the NIST-SRM 612 to maximize LA-ICP-MS sensitivity, count rate and detection limit, by monitoring the count rates for  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $\text{Th}/\text{ThO}^+$  ratio. The average optimum values for these species were  $1.0 \times 10^6$  cps,  $1.2 \times 10^6$  cps, and 0.01 cps (1 %), respectively. To perform analysis, Argonium gas was used (Argon Pure Liquid 99.9%, Air Products, Guaíba, Brasil) for ICP-MS operation and Helium gas (compressed, 99.5 – 100 % pure, White Martins/Praxair Inc., Rio de Janeiro, Brasil) as carrier gas. All LA-ICP-MS analytical conditions are given on Table 1.

Mineral phases from geological materials are usually a sample without a reference material with same or similar matrix, or present one or more satisfactory reference materials. Is recommended to set up two groups of test-samples: one without matrix and one with matrix (INMETRO, 2020). For mineral phases, the first group corresponds to NIST-SRM glasses, and the second group to the reference materials. In this study, we perform 3 analysis sections for DUR, and each session included 5 sample-test readings, 3 blank readings and 6 NIST-SRM 612 readings (3 in the beginning and 3 in the end of the batch), which was used as an external calibration standard (Eggins, 2003; Jackson *et al.*, 1992; Perkins *et al.*, 1993; Wu *et al.*, 2018). For MTZ we performed 1 analytical session, with 10 sample-test readings, 3 blank readings, and 6 NIST-SRM readings. For GJ-1 Zircon we performed 1

analytical session, with 8 sample-test readings, 4 blank readings, and 6 NIST-SRM readings.

Among all elements measured in this study, there are specific TE of interest for each mineral which provide particular information for petrology and geochemistry. Altogether the REE are of interest, and thus, they were quantified in all minerals to trace a REE profile. For each mineral, some elements have high concentrations, as they are part of the specific constitution of the mineral (e.g., Zr in zircon, Ca in apatite), and can be considered a major element. As these concentrations have their values extensively registered for reference materials, some of these elements were used as an internal standard to obtain the results and are properly identified for each mineral in the Results section. To quantify TE, it is necessary to choose a specific isotope mass of each element, henceforth called analyte. The isotopes (analytes) used in TE analysis are listed on Table 2. Considering the complete set of reference materials used in this study, the following elements were monitored: V, Mn, Sr, Y, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Pb, Th, U.

Table 1: Operating Conditions and Instrument Settings

ICP-MS		Laser ablation	
Magnetic Sector Field ICP-MS Model	Finnigan Element2 from Thermo Fischer Scientific®	Model	UP213 Nd:YAG New Wave
Forward Power	W	Wavelength	213 nm
Reflected Power	W	Max output energy	100%
Cool Gas flow rate (Ar)	L/min	Pulse width	4 ns
Auxiliary Gas flow rate (Ar)	L/min	Energy density	100 mJ
Ablation Cell gas flow (He)	L/min	Focus	Fixed at sample surface
Injector	Injektor quartz ICP II Ø 1,75 mm	Repetition rate	20Hz
Sample Cone	Ni with 1.15 mm orifice	Spot size	50 µm Apatite 100 µm Zircon
Skimmer Cone	Ni with 0.6 mm orifice	Ablation cell	Ø 2.54 cm
Runs		Sample time	0,075 s
Passes		Sample per peak	35
Take-up time	5 s	Passes	1
Magnet mass		Depth/pass	30 µm/s
Dwell time	s	Sampling scheme	spot
Mass Window	150		
Acquisition Mode	EScan		

The mass of each element chosen to be analyzed was the one with lower isobaric interferences, and results closest to published values, as we already discussed in Wegner et al. (2021). In this paper the calculation for Detection Limits (DL) using LA-ICP-MS was examined, and the same principles and calculation

method used at that time was also used for the present results (see (Dussubieux *et al.*, 2016; Luo *et al.*, 2007)). In the present work, we obtained DL values ranging from the lowest value of 0.290  $\mu\text{g/g}$  for Pb to the highest of 39.8  $\mu\text{g/g}$  for Cr (Table 2). In the same table are disposed the isotopes chosen to be the analyte.

To perform data reduction and obtain TE concentrations in the reference materials of mineral phases and standards analyzed in this study, we used in-house Microsoft<sup>®</sup> Excel (2007) using calculations presented by Longerich *et al.* (1996) and discussed in Wegner *et al.* (2021). As external standards NIST SRM 610/612 glasses were selected. To obtain the results using the software it is necessary to choose an element to be the internal standard, with a known concentration in the sample, and in the external standard. Such element must be homogeneously distributed individually in the samples and in the standards, and its concentration can be determined by an independent method (Frick & Günther, 2012). As each mineral phase has a distinct constitution, different elements were assigned as internal standards for each one:  $^{90}\text{Zr}$  for zircon (Liu *et al.*, 2010), and for apatite was used  $^{43}\text{Ca}$  (Paul *et al.*, 2014). (Longerich *et al.*, 1996b)

Table 2: LA-ICP-MS TE sensitivities and detection limit (DL) on MPI-DING glasses.

Element	Mass analyzed	Avg. Sensitivity (cps/ $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$\pm$	Detection limit ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
V	51	3872.6	0.732	6.4
Mn	55	3027.0	1.58	23.5
Sr	88	4252.6	7.69	14.4
Y	89	739.3	68.1	2.15
Nb	93	765.4	0.99	1.06
La	139	887.8	0.103	1.07
Ce	140	998.1	0.377	0.859
Pr	141	1079.6	0.028	0.729
Nd	146	155.3	0.215	0.698
Sm	147	125.1	0.295	1.20
Eu	153	441.9	0.194	0.657
Gd	157	102.0	1.39	1.59
Tb	159	637.0	0.388	0.581
Dy	163	144.3	4.02	0.751
Ho	165	520.8	1.42	0.682
Er	166	176.8	5.64	0.849
Tm	169	505.4	1.11	0.626
Yb	172	109.6	11.0	1.23
Lu	175	411.2	1.83	0.500
Ta	181	773.3	0.203	0.474
Pb	208	374.4	0.284	0.290
Th	232	399.5	3.93	0.683
U	238	1311.5	7.03	0.319

## DATA EVALUATION

To evaluate analytical uncertainties arising from diverse sources in LA-ICP-MS analysis the Relative Sensitivity Factor (RSF) defined by Jochum et al. (2007) and discussed in Wegner et al. (2021) is used. For a value up to 15 % from the unity, the source error is related to matrix effects and element fractionation between the external standard and the sample. An acceptable value for daily work is around 3 and 10 %. For analysis with significant difference in major elements profile between external standard and samples an RSF value around 5 % is expected (Jochum *et al.*, 2007).

Accuracy of TE concentrations was verified comparing the data obtained in this study with published values of each reference material, and with the equations presented by Eggins (2003) and Korotev (1996) and discussed in Leitzke et al. (2021) and Wegner et al. (2021).

## RESULTS

### SEM EVALUATION

SEM analysis of the reference materials used in this study demonstrated that the minerals analyzed are homogeneous in their entirety. No significant inclusions or zoning were found (Figure 1A to 1C). After the LA-ICP-MS analysis, the MTZ was reevaluated to observe the ablation crater with BSE and cathodoluminescence. An uniform 100  $\mu\text{m}$  ablation spot crater without melting evidence due LA impact was observed, with effective mineral removal of fragments mineral (Figure 1D to 1F).

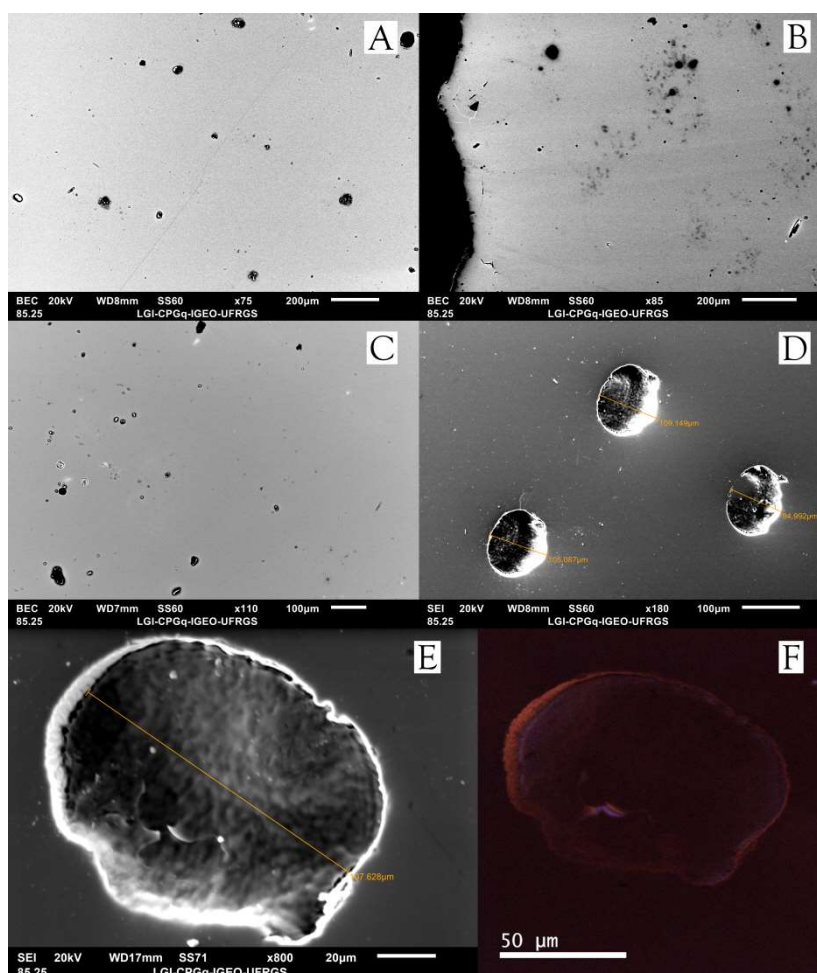


Figure 1: Back scattered image of mineral phases reference materials used in this study. (A) Durango Apatite. (B) Mud Tank Zircon. (C) GJ-1 Zircon. (D) Ablation craters in MTZ.(E)Crater in MTZ, detail. (F) Cathodoluminescence image of MTZ crater.

### TES RESULTS FROM ANALYTICAL SESSIONS.

All obtained results in executed analytical sessions were treated as described above and compared with preferred values of Jochum et al. (2005). The results, RSD, 2s, RSF and preferred values found in literature are disposed in Table 3.(Jochum *et al.*, 2005a)

From 20 TEs quantified in DUR, 16 were correctly determined presenting average values between the minimum and maximum found in the literature (Figure 2A). The behavior of the average of the values reflects that of the individual readings, and Y, Gd, and Dy presented values slightly below the minimum and the uncertainty of the method (2s). Average value for Cr is in total disagreement with literature, and the concentration found is below the minimum reported.

For MTZ, 13 TE were correctly determined, and the exceptions were Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, which presented values above the maximum reported in literature (Figure 2B). These values disagree with data from literature for MTZ. Yttrium and Dy

presented values marginally above the maximum and the uncertainty (2s), while Pr data found was slightly below the minimum found in literature (Table 3).

GJ-1 zircon presented a series of 6 TE precisely determined (Figure 2C). The exceptions were: Y, Nb, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Ta, Th, and U. Yttrium and Nb presented values slightly higher than the maximum values and the uncertainty of the method (2s). Cerium, and U values found in this study were below de minimum recorded in literature. Obtained concentrations for Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Ta and U were above the maximum found in literature.

### **DATA EVALUATION RESULTS**

Obtained results for RSF values are disposed in Figure 3. According with Jochum et al. (2007), RSF values must be near the unity to be considered accurate. RSF values that vary between 5 and 10 % of the unity (from 0.9 to 1.10) mean TE content can be considered correct, and RSF values around 15 % remain within the method uncertainty. Values that exceed 15 % from the unity are considered in disagreement with literature.

Table 3: TE contents obtained on mineral phases ( $\mu\text{g/g}$ ) using LA-ICP-MS and in-house spreadsheets. The literature values were extracted from the GeoReM databases (Jochum et al. 2005). Mean values with grey font indicate the mean values considered outliers. Concentration values and uncertainty are rounded to the last significant digit. RSD %: Relative Standard Deviation %. RSF: Relative Sensitivity Factor \* No analyzed element in this RM.

Element	V	Mn	Sr	Y	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ta	Pb	Th	U	
<b>DUR</b>																								
<i>Minimum (literature)</i>	15.7	70.5	376	400	*	2712	3326	259	794	104	12.1	90.5	10.9	62.0	12.6	32.3	4.00	23.5	3.01	*	*	7.00	145	
<i>Maximum (literature)</i>	39.0	118	496	911	*	4285	5405	496	1745	244	22.0	206	28.0	154	32.0	83	10.0	59.0	34.0	*	*	29.0	320	
<i>Average (literature)</i>	27.3	94.0	436	655	*	3498	4365	377	1270	174	17.1	148	19.4	108	22.3	57.6	7.00	41.3	18.5	*	*	18.0	233	
Mean (average)	22.0	78.1	416	363	*	2683	3310	274	848	106	12.1	84.6	9.97	53.1	10.5	28.3	3.49	20.5	2.62	*	*	139	6.67	
SD ( $2\sigma$ )	1.46	3.17	15.4	12.1	*	112	118	7.64	29.3	4.06	0.43	3.35	0.55	3.15	0.64	1.80	0.21	1.25	0.35	*	*	7.21	0.46	
RSD (%)	3.33	2.03	1.85	1.67	*	2.09	1.78	1.40	1.73	1.92	1.78	1.98	2.74	2.97	3.06	3.18	2.96	3.04	6.79	*	*	2.58	3.46	
RSF	0.80	0.83	0.95	0.55	*	0.77	0.77	0.73	0.67	0.61	0.71	0.57	0.51	0.49	0.47	0.49	0.50	0.50	0.14	*	*	0.60	0.37	
<b>MITZ</b>																								
<i>Minimum (literature)</i>	*	*	*	1.03	28.2	2.06	0.009	0.43	0.03	0.23	0.24	0.16	1.04	0.32	3.35	1.09	4.25	0.80	6.08	1.21	1.12	1.46	5	
<i>Maximum (literature)</i>	*	*	*	16.8	173	5.09	0.34	2.17	0.12	1.77	2.59	1.71	10.1	2.72	24.9	7.12	25.3	4.26	30.3	4.58	6.68	30.0	53.7	
<i>Average (literature)</i>	*	*	*	8.91	100	3.57	0.18	1.30	0.08	0.99	1.41	0.93	5.56	1.52	14.1	4.10	14.7	2.53	18.2	2.99	3.9	15.7	29.3	
Mean (average)	*	*	*	212	4.08	0.03	1.74	0.03	0.36	1.24	0.76	5.45	2.12	26.2	9.61	40.7	7.73	64.2	11.5	4.96	1.44	25.9	50.2	
SD ( $2\sigma$ )	*	*	*	40.9	1.05	0.08	0.47	0.03	0.23	0.31	0.12	0.90	0.32	4.48	1.80	7.56	1.62	13.4	2.84	0.51	0.12	6.63	6.15	
RSD (%)	*	*	*	9.62	12.8	161	13.4	60.2	32.1	12.5	7.82	8.27	7.44	8.54	9.36	9.30	10.5	10.4	12.4	5.14	4.18	12.9	6.12	
RSF	*	*	*	2.11	1.14	0.15	1.34	0.36	0.36	0.88	0.82	0.98	1.40	1.86	2.34	2.76	3.06	3.53	3.66	1.71	0.37	1.65	1.71	
<b>GJI</b>																								
<i>Minimum (literature)</i>	*	*	*	181	1.17	0.002	10.4	0.03	0.36	0.84	0.78	4.1	1.42	14.7	5.08	7.4	4.74	10.3	8.98	0.7	0.4	0.4	6.67	
<i>Maximum (literature)</i>	*	*	*	307	3	2.01	20.6	0.52	1.07	1.82	1.3	9.1	2.5	26	27.4	38	89.3	76	4009	7828	230	230	19.0	
<i>Average (literature)</i>	*	*	*	244	2.08	1.01	15.5	0.273	0.71	1.33	1.04	6.6	1.96	20.3	16.2	22.7	47.0	43.1	2009	3914	115	115	12.8	
Mean (average)	*	*	*	561	3.99	0.28	2.29	0.16	1.88	2.79	1.82	11.9	4.03	46.9	17.1	75.1	16.2	156	27.4	2.01	68.7	561	3.99	
SD ( $2\sigma$ )	*	*	*	136	1.99	0.21	0.75	0.06	0.43	0.59	0.39	2.78	0.78	8.04	2.85	11.3	2.23	22.1	3.66	0.41	14.1	136	1.99	
RSD (%)	*	*	*	12.1	24.9	37.0	16.5	17.5	11.5	10.6	10.6	11.7	9.63	8.58	8.34	7.51	6.86	7.06	6.70	10.1	10.2	12.1	24.9	
RSF	*	*	*	2.30	1.92	0.28	0.15	0.59	2.62	2.10	1.75	1.80	2.05	2.31	1.05	3.31	0.35	3.62	0.01	5.17	0.02	2.80	0.20	



## DISCUSSION

For each mineral, the group of TE concentrations obtained must be analyzed separately, due to minerals different constitutions and particularities.

### DUR

Results obtained for DUR show that most of the analyzed elements presented a concentration value remarkably close to that found in literature. Values obtained to Y, Gd and Dy are slightly below the minimum found in literature, however, they follow the same trend of values in literature, which may indicate a sample heterogeneity, or an offset caused by using  $^{43}\text{Ca}$  values from the literature, and not actually measured in the sample. The cross-quantification using NIST SRM 600 series, (612 and 614 in special) have records of a poor accuracy for alkaline, alkaline-earth and transition metals in low concentrations, producing results with large errors (Bertini *et al.*, 2013; Jochum *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2018). It also may consider that DUR can present chemical heterogeneities, hence is a natural reference material. Results of RSF values for DUR indicates fractionation effects in the Lu content, and a slight offset from the uncertainties in other elements concentrations (Y, Nd, Sm, Gd Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb), as can be seen in Figure 3A. Despite this data, the accuracy using maximum uncertainties and  $\sigma_{\text{pooled}}$  values presented 100 % of the TE correctly determined for DUR.

### MTZ

In MTZ zircon, the concentrations of 15 TE were determined within the found in literature and the uncertainties, as follows: Y, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ta, Pb, Th, and U. Obtained contents for Ho, Er, Tm, Yb, and Lu surpasses acceptable values including  $2\sigma$  uncertainties, although they follow the same trend and are in same magnitude scale of results found in literature (Figure 2B). This increase may be due to the formation of oxides from other abundant lithophile elements in MTZ, as La, Ce, Pr, and Nd, due to the combination of LA and plasma. Although EDS analysis did not identify zoning or significant heterogeneities in MTZ, the presence of compositional differences cannot be ruled out (Jain *et al.*, 2001). As with DUR, the cross-quantification produced high  $2\sigma$  and RSD for these elements, which confirm measured associated errors. RSF values present increasing values from Ho to Lu (Figure 3B) and indicates a high fractionation effect. Altered values of RSF were also observed for Y, La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ta, Pb, Th, and U. They indicate that although results are according to literature, analytical conditions must be



optimized to minimize such errors and fractionation effects. Accuracy analysis demonstrates the results for Ho, Tm, and Lu were not correctly determined, and yield for TE determination in MTZ were 85 %.



Figure 2: LA-ICP-MS trace element concentrations ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) for mineral phases obtained in this study (orange lines), compared to maximum and minimum values reported in literature (black lines). Error bars are two standard deviations ( $2\sigma$ ) of the mean value. (A) TE concentrations for Durango Apatite. (B) TE concentrations for Mud Tank Zircon. (C) TE concentrations for GJ-1 Zircon.

## GJ-1

TE results for GJ-1 yielded 9 values within the  $2\sigma$  uncertainty according to the literature, as follows: Nb, La, Pr, Eu, Gd, Ho, Tm, Lu, and Pb. Values for Y, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Ta and Th were higher than found in literature, while obtained values for Ce and U were lower than literature. Data from Nd to Dy contents show an offset as can be seen in Figure 2C since the values obtained follow the same trend found in literature. The values obtained Ce and U which, are lower than those found in literature, may be due to negative fractionation caused by cross-quantification with NIST-SRM. As the values obtained with NIST SRM analysis are quite different from naturally occurring minerals, it can cause a matrix effect in data reduction (Jochum & Stoll, 2008). The discrepant contents obtained for Y, Er, Yb and Th presents high values for  $2\sigma$  and divergent values for RSF, which indicates a high fractionation in the analysis. Isobaric interferences are not discarded and can be caused by oxides and dimmers of Ti, Hf, Sm, Nd, Gd, and Er, increasing the measured content for the TE. Indeed, the only TE that presented a reasonable value for RSF in GJ-1 was Ho (Figure 3C). Such fact does not invalidate the analysis, only draws attention to analytical procedure and necessary correction of data. In this sense, maximum uncertainties analysis show that only Ce, Nd, Sm, Eu, and Tb were not correctly determined in GJ-1 and the analysis yielded 70 % of correct TE data.

The fractionation effect noticed in all obtained data may also have contribution from laser induced fractionation, which occurs as the ablation pit increases (Eggins *et al.*, 1998; Jenner & Arevalo, 2016), and the low resolution mode used in the analysis, which may not resolve isobaric interferences from dimmers and oxides. Data obtained in this study resulted in high values of sensitivity and DL. This is due to blanks analyzed were few and presented high values of counts per second (cps). Future works in this sense must provide the realization of at least 10 independent blanks for an optimal condition to obtain of DL and quantification limits (QL) (Taverniers *et al.*, 2004). Despite the difficulties outlined above, as a preliminary study of the analytical method for such natural reference materials it was possible to accurately determine more than 83 % of the TE proposed by LA-ICP-MS using NIST-SRM glasses as external standard and internal standardization.

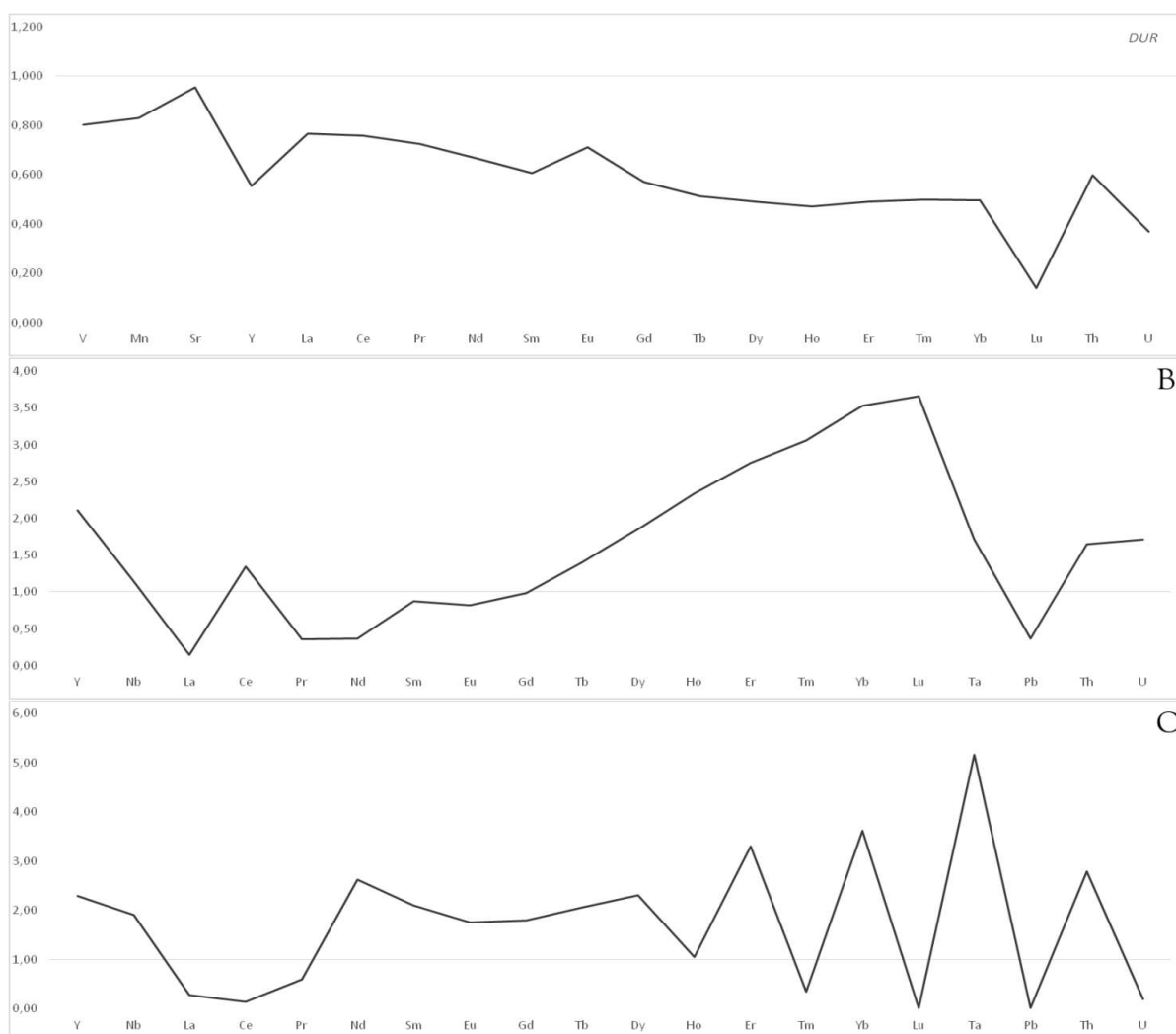


Figure 3: Relative Sensitivity Factor (RSF) values obtained in this study for:(A) Durango Apatite. (B) Mud Tank Zircon. (C) GJ-1 Zircon.

### CONCLUDING REMARKS

This study presents results of TE analysis mineral phases via LA-ICP-MS using three different reference materials as samples: one apatite (Durango) and two zircons (Mud Tank and GJ-1). Data obtained from LA-ICP-MS were treated using spreadsheet software and proper elements as internal standards:  $^{43}\text{Ca}$  for apatite and  $^{90}\text{Zr}$  for zircons. As external standards NIST-SRM 610/612 glasses were used. In Durango Apatite 100 % of the TE were accurately measured. In Mud Tank Zircon, 85 % of investigated TE was correctly determined, and the exceptions were Ho, Tm, and Lu. GJ-1 Zircon presented 70 % of the quantifications accurate, and Ce, Nd, Sm, Eu, and Tb concentrations were not precisely determined. Calculated values for 2s, RSD % and RSF corroborate the concentrations for these elements as outliers' values. The overall accuracy was 83.3 %. As primary source of error is the use of literature concentration for internal standards. For this kind of analysis, it is recommended to quantify major elements, specially that will be used as internal standard, by an

independent analytical method (Electron Probe Microanalyzer, for example) (Frick & Günther, 2012). Elemental and laser induced fractionation; cross-quantification due to NIST-SRM matrix differences are among other minor error factors for LA-ICP-MS quantifications in mineral phases. Differences in TE concentrations throughout minerals phases are not discarded, since despite being reference materials, as natural occurrence minerals their homogeneities are relative, and heterogeneities have already been recorded (Chew *et al.*, 2016; Gain *et al.*, 2019; Johnstone *et al.*, 2013). Both zircon have been routinely used in geochronological determinations as reference materials with their different ages well defined ( $731 \pm 0.2 \text{ Ma } ^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  for MTZ and  $608 \pm 0.4 \text{ Ma } ^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  for GJ-1) (Gain *et al.*, 2019; YongSheng *et al.*, 2016). Both present in a large, well-defined crystal, with no evidence of heterogeneity or inclusions, which opens the possibility of ET analysis with LA in raster mode, which can increase the sensitivity of the concentrations obtained. MTZ presented more results in agreement with the TE data in the literature and, with the data obtained so far, it is more suitable to be used as a secondary reference material in joint analyzes of isotopes and TE in zircon than GJ-1. However, it is necessary to obtain more data from apatite and both zircons to build a robust TE database of these minerals, identify recurrent outliers and elements that suffer fractionation effects. Sensitivity and DL data obtained presented high values, most due to few blanks analyzes performed for each mineral phase. This drawback is easy to solve in future works, increasing to a minimum of 10 blank readings for each mineral phase analysis. For similar situations where is not possible to conduct the necessary analyzes number to minimize errors and quantify accurately TE, the use of a correction factor such as RSF is essential. Finally, the reference materials analyzed are suitable to be used as secondary external standards in future TE quantifications of mineral phases, as well as the NIST-SRM glasses as primary external standards, since the discussed and suggested analytical parameters are respected. The TE quantifications in mineral phases can be useful in petrogenic, thermochronological, and petrochronological studies, and can provide information of interest to South America geological community.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

We acknowledge the technical and scientific staff at the Isotope Geology Laboratory (LGI) and the Graduate Program in Geosciences (PPGGEO), Geosciences Institute, Federal University of Rio Grande does Sul (UFRGS) for assistance and support. This

study has received funding from PETROBRAS Science and Technology development program (2017/00216-4).

## REFERENCES

- Batumike, J. M. et al. 2009. "Crustal Evolution in the Central Congo-Kasai Craton, Luebo, D.R. Congo: Insights from Zircon U-Pb Ages, Hf-Isotope and Trace-Element Data." *Precambrian Research*, 170: 107–15.
- Becker, Johanna Sabine. 2007. *Inorganic Mass Spectrometry - Principles and Applications*. ed. Ltd John Wiley & Sons. Chichester, England: John Wiley & Sons, Ltd.
- Becker, Johanna Sabine, & Hans-Joachim Dietze. 1998. "Inorganic Trace Analysis by Mass Spectrometry." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53: 1475–1506.
- Belousova, E. A., W. L. Griffin, Suzanne Y. O'Reilly, & N. I. Fisher. 2002. "Apatite as an Indicator Mineral for Mineral Exploration: Trace-Element Compositions and Their Relationship to Host Rock Type." *Journal of Geochemical Exploration*, 76: 45–69.
- Bertini, Martina, Andrei Izmer, Frank Vanhaecke, & Eva M. Krupp. 2013. "Critical Evaluation of Quantitative Methods for the Multi-Elemental Analysis of Ancient Glasses Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28: 77–91.
- Bonilla, Amed et al. 2020. "Apatite LA-ICP-MS U–Pb and Fission-Track Geochronology of the Caño Viejita Gabbro in E-Colombia: Evidence for Grenvillian Intraplate Rifting and Jurassic Exhumation in the NW Amazonian Craton." *Journal of South American Earth Sciences*, 98: 102438. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.102438>.
- Burnham, Antony D., & Andrew J. Berry. 2012. "An Experimental Study of Trace Element Partitioning between Zircon and Melt as a Function of Oxygen Fugacity." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 95: 196–212. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.034>.
- Chen, Wei, & Antonio Simonetti. 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*, 353: 151–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.04.022>.
- Chew, David M. et al. 2016. "(LA,Q)-ICPMS Trace-Element Analyses of Durango and

- McClure Mountain Apatite and Implications for Making Natural LA-ICPMS Mineral Standards.” *Chemical Geology*, 435: 35–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.028>.
- Chew, David M., & Richard A. Spikings. 2015. “Geochronology and Thermochronology Using Apatite: Time and Temperature, Lower Crust to Surface.” *Elements*, 11: 189–94. <https://pubs.geoscienceworld.org/elements/article/11/3/189-194/137648>.
- Chew, David M, & Richard A Spikings. 2021. “Apatite U-Pb Thermochronology: A Review.” *Minerals*, 11: 1095.
- Cioffi, Caue Rodrigues, Mario da Costa Campos Neto, Andreas Möller, & Brenda Chung Rocha. 2019. “Titanite Petrochronology of the Southern Brasília Orogen Basement: Effects of Retrograde Net-Transfer Reactions on Titanite Trace Element Compositions.” *Lithos*, 344–345: 393–408.
- Cogné, Nathan, David M. Chew, Raymond A. Donelick, and Claire Ansberque. 2020. “LA-ICP-MS Apatite Fission Track Dating: A Practical Zeta-Based Approach.” *Chemical Geology*, 531: 119302. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119302>.
- Dussubieux, Laure, Mark Golitko, & Bernard Gratuze, eds. 2016. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Eggin, S.M., L.P.J. Kinsley, & J.M.G. Shelley. 1998. “Deposition and Element Fractionation Processes during Atmospheric Pressure Laser Sampling for Analysis by ICP-MS.” *Applied Surface Science*, 127–129: 278–86.
- Eggin, Stephen M. 2003. “Laser Ablation ICP-MS Analysis of Geological Materials Prepared as Lithium Borate Glasses.” In *Geostandards and Geoanalytical Research*, 147–162.
- Elburg, Marlina A. 2012. “Geochronological Dating.” In *Isotopic Analysis*, eds. Frank Vanhaecke & Patrick Degryse. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 235–274. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527650484.ch9>.
- Frick, Daniel A., & Detlef Günther. 2012. “Fundamental Studies on the Ablation Behaviour of Carbon in LA-ICP-MS with Respect to the Suitability as Internal Standard.” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27: 1294.
- Gain, Sarah E.M. et al. 2019. “Mud Tank Zircon: Long-Term Evaluation of a Reference Material for U-Pb Dating, Hf-Isotope Analysis and Trace Element Analysis.” *Geostandards and Geoanalytical Research*, 43: 339–54.

- Gawęda, Aleksandra, Krzysztof Szopa, & David Chew. 2014. "LA-ICP-MS U-Pb Dating and REE Patterns of Apatite from the Tatra Mountains, Poland as a Monitor of the Regional Tectonomagmatic Activity." *Geochronometria*, 41: 306–14.
- Geisler, Thorsten, Urs Schaltegger, & Frank Tomaschek. 2007. "Re-Equilibration of Zircon in Aqueous Fluids and Melts." *Elements*, 3: 43–50.
- Gill, Robin. 2015. *53 Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience*. Third. ed. Ltd John Wiley & Sons. Chichester, England: Wiley Blackwell.
- Grotzinger, J, & T Jordan. 2013. *Para Entender a Terra - 6.Ed.: Sexta Edição*. Porto Alegre: Bookman Editora.
- Günther, D, R Frischknecht, C A Heinrich, & H J Kahlert. 1997. "Capabilities of an Argon Fluoride 193 Nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12: 939–44.
- Hanchar, John M, & W. van Westrenen. 2007. "Rare Earth Element Behavior in Zircon-Melt Systems." *Elements*, 3: 37–42.
- Harley, Simon L., & Nigel M. Kelly. 2007. "Zircon: Tiny but Timely." *Elements*, 3: 13–18.
- Harley, Simon L., Nigel M. Kelly, & Andreas Möller. 2007. "Zircon Behaviour and the Thermal Histories of Mountain Chains." *Elements*, 3: 25–30.
- Henrichs, Isadora Alberti et al. 2018. "The Trace Element and U-Pb Systematics of Metamorphic Apatite." *Chemical Geology*, 483: 218–38. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.031>.
- Ver Hoeve, Thomas J. et al. 2018. "Evaluating Downhole Fractionation Corrections in LA-ICP-MS U-Pb Zircon Geochronology." *Chemical Geology*, 483: 201–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.12.014>.
- Horstwood, Matthew S.A. A et al. 2016. "Community-Derived Standards for LA-ICP-MS U-(Th-)Pb Geochronology – Uncertainty Propagation, Age Interpretation and Data Reporting." *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40: 311–32.
- Hoskin, P. W.O., & T. R. Ireland. 2000. "Rare Earth Element Chemistry of Zircon and Its Use as a Provenance Indicator." *Geology*, 28: 627–30.
- Hughes, John M., & John F. Rakovan. 2015. "Structurally Robust, Chemically Diverse: Apatite and Apatite Supergroup Minerals." *Elements*, 11: 165–70.
- Hurford, Anthony J et al. 2019. "Fission-Track Thermochronology and Its Application

- to Geology.” In *Fission-Track Thermochronology and Its Application to Geology*, Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment, eds. Marco G. Malusà & Paul G. Fitzgerald. Cham: Springer International Publishing, 3–23.
- Inácio Alves, Márcio et al. 2019. “Isotopic Composition of Lu, Hf and Yb in GJ-01, 91500 and Mud Tank Reference Materials Measured by LA-ICP-MS: Application of the Lu-Hf Geochronology in Zircon.” *Journal of Sedimentary Environments*, 4: 220–48.
- INMETRO. 2020. *Inmetro Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos*. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.
- Jackson, S. E., H.P. Longerich, G. R. Dunning, & B. J. Fryer. 1992. “The Application of Laser-Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LAM-ICP-MS) to in Situ Trace-Element Determinations in Minerals.” *Canadian Mineralogist*, 30: 1049–64.
- Jain, Jinesh C., Clive R. Neal, & John M. Hanchar. 2001. “Problems Associated with the Determination of Rare Earth Elements of a ‘Gem’ Quality Zircon by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.” *Geostandards Newsletter*, 25: 229–37.
- Jenner, Frances E., & Ricardo D. Arevalo. 2016. “Major and Trace Element Analysis of Natural and Experimental Igneous Systems Using LA-ICP-MS.” *Elements*, 12: 311–16.
- Jiao, Shujuan, Jinghui Guo, Simon L. Harley, & Peng Peng. 2013. “Geochronology and Trace Element Geochemistry of Zircon, Monazite and Garnet from the Garnetite and/or Associated Other High-Grade Rocks: Implications for Palaeoproterozoic Tectonothermal Evolution of the Khondalite Belt, North China Craton.” *Precambrian Research*, 237: 78–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2013.09.008>.
- Jochum, Klaus Peter et al. 2005. “GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards.” *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29: 333–38. <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x>.
- Jochum, Klaus Peter, B. Stoll, K. Herwig, & M. Willbold. 2007. “Validation of LA-ICP-MS Trace Element Analysis of Geological Glasses Using a New Solid-State  $^{193}\text{Nm Nd}$ :YAG Laser and Matrix-Matched Calibration.” *J. Anal. At. Spectrom.*, 22: 112–21.
- Jochum, Klaus Peter, & Brigitte Stoll. 2008. “Reference Materials for Elemental and



- Isotopic Analyses by LA–(MC)–ICP–MS: Successes and Outstanding Needs.” In *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*, ed. Paul Joseph Sylvester. Mineralogical Association of Canada, 2008, 147–68.
- Johnstone, Samuel, Jeremy Hourigan, & Christopher Gallagher. 2013. “LA-ICP-MS Depth Profile Analysis of Apatite: Protocol and Implications for (U–Th)/He Thermochronometry.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 109: 143–61. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.01.004>.
- Kimura, Jun-Ichi, Tohru Danhara, & Hideki Iwano. 2000. “A Preliminary Report on Trace Element Determinations in Zircon and Apatite Crystals Using Excimer Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ExLA-ICPMS).” *Fission Track News Letter*, 13: 11–20.
- Kooijman, Ellen et al. 2011. “Response of the U-Pb Chronometer and Trace Elements in Zircon to Ultrahigh-Temperature Metamorphism: The Kadavur Anorthosite Complex, Southern India.” *Chemical Geology*, 290: 177–88. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.09.013>.
- Korotev, Randy L. 1996. “A Self-Consistent Compilation of Elemental Concentration Data for 93 Geochemical Reference Samples.” *Geostandards Newsletter*, 20: 217–45. <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00185.x>.
- Kylander-Clark, Andrew R.C., Bradley R. Hacker, & John M. Cottle. 2013. “Laser-Ablation Split-Stream ICP Petrochronology.” *Chemical Geology*, 345: 99–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.019>.
- Leitzke, Felipe Padilha et al. 2021. “Whole-Rock Trace Element Analyses via LA-ICP-MS in Glasses Produced by Sodium Borate Flux Fusion.” *Brazilian Journal of Geology*, 51: e20200057.
- Liao, Xiuhong et al. 2019. “Determination of Major and Trace Elements in Geological Samples by Laser Ablation Solution Sampling-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34: 1126–34.
- Lisker, F., B. Ventura, & U. A. Glasmacher. 2009. “Apatite Thermochronology in Modern Geology.” *Geological Society, London, Special Publications*, 324: 1–23.
- Liu, Yong Sheng et al. 2010. “Reappraisal and Refinement of Zircon U-Pb Isotope and Trace Element Analyses by LA-ICP-MS.” *Chinese Science Bulletin*, 55: 1535–46.
- Liu, Yongsheng et al. 2008. “In Situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard.”

- Chemical Geology*, 257: 34–43.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>.
- Liu, YongSheng, ZhaoChu Hu, Ming Li, & Shan Gao. 2013. “Applications of LA-ICP-MS in the Elemental Analyses of Geological Samples.” *Chinese Science Bulletin*, 58: 3863–78. <http://link.springer.com/10.1007/s11434-013-5901-4>.
- Longerich, H.P., G.A. Jenner, B.J. Fryer, & S.E. Jackson. 1990. “Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Analysis of Geological Samples: A Critical Evaluation Based on Case Studies.” *Chemical Geology*, 83: 105–18.
- Longerich, Henry P., Simon E. Jackson, & Detlef Günther. 1996. “Inter-Laboratory Note. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation.” *J. Anal. At. Spectrom.*, 11: 899–904.
- Luo, Yan et al. 2007. “The Uncertainty Budget of the Multi-Element Analysis of Glasses Using LA-ICP-MS.” *J. Anal. At. Spectrom.*, 22: 122–30.
- Mao, Mao et al. 2016. “Detrital Apatite Trace-Element Compositions : A Robust New Tool for Mineral Exploration.” *Economic Geology*, 111: 1187–1222.
- Marillo-Sialer, E. et al. 2016. “An Investigation of the Laser-Induced Zircon ‘Matrix Effect.’” *Chemical Geology*, 438: 11–24.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.05.014>.
- Norman, M. D., N. J. Pearson, A. Sharma, & W. L. Griffin. 1996. “Quantitative Analysis of Trace Elements in Geological Materials by Laser Ablation ICPMS: Instrumental Operating Conditions and Calibration Values of NIST Glasses.” *Geostandards Newsletter*, 20: 247–61.
- Pang, Jianzhang et al. 2017. “Combined Apatite Fission-Track Dating, Chlorine and REE Content Analysis by LA-ICPMS.” *Science Bulletin*, 62: 1497–1500.  
<https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.10.009>.
- Paul, Bence et al. 2014. “Towards a Method for Quantitative LA-ICP-MS Imaging of Multi-Phase Assemblages: Mineral Identification and Analysis Correction Procedures.” *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38: 253–63.
- Perkins, W.T., N.J.G. Pearce, & T.E. Jeffries. 1993. “Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A New Technique for the Determination of Trace and Ultra-Trace Elements in Silicates.” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 475–82.
- Piazolo, Sandra et al. 2017. “Trace Element Homogeneity from Micron- to Atomic Scale: Implication for the Suitability of the Zircon GJ-1 as a Trace Element

- Reference Material." *Chemical Geology*, 456: 10–18.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.03.001>.
- Powell, Jeremy W., David A. Schneider, & Dale R. Issler. 2018. "Application of Multi-Kinetic Apatite Fission Track and (U-Th)/He Thermochronology to Source Rock Thermal History: A Case Study from the Mackenzie Plain, NWT, Canada." *Basin Research*, 30: 497–512.
- Prowatke, Stefan, & Stephan Klemme. 2006. "Trace Element Partitioning between Apatite and Silicate Melts." *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 4513–27.
- Reich, Martin, Ross Large, & Artur P. Deditius. 2017. "New Advances in Trace Element Geochemistry of Ore Minerals and Accessory Phases." *Ore Geology Reviews*, 81: 1215–17. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.020>.
- Rollinson, Hugh R. 1993. *Using Geochemical Data Evaluation, Presentation, Interpretation*. 1st ed. London: Pearson Education Limited.
- Rubatto, Daniela. 2002. "Zircon Trace Element Geochemistry: Distribution Coefficients and the Link between U-Pb Ages and Metamorphism." *Chemical Geology*, 184: 123–38.
- Rubatto, Daniela, & Jörg Hermann. 2007. "Zircon Behaviour in Deeply Subducted Rocks." *Elements*, 3: 31–35.
- Scherer, Eric E., Martin J. Whitehouse, & Carsten Münker. 2007. "Zircon as a Monitor of Crustal Growth." *Elements*, 3: 19–24.
- Schmidt, M.A. et al. 2018. Targeted Geoscience Initiative: 2017 report of activities *Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Analysis of Fluid Inclusions from the Windy Craggy Cu-Co-Au Volcanogenic Massive Sulphide Deposit: Method Development and Preliminary Results*. ed. N. Rogers. Geological Survey of Canada.
- Shenghua, Liu et al. 2020. "Improvement in the Analytical Capabilities of LA-ICP-MS for High Spatial Resolution U-Pb Dating of Zircon Using Mixed-Gas Plasma." *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2020: 1–10.
- Stalder, R., P. Ulmer, A. Thompson, & D. Günther. 2001. "High Pressure Fluids in the System MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O under Upper Mantle Conditions." *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140: 607–18.  
<http://link.springer.com/10.1007/s004100000212>.
- Sylvester, Paul. 2008. 40 Mineralogical Association of Canada Short Course *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. ed. Paul Sylvester. Vancouver: Mineralogical Association of Canada.

- Sylvester, Paul J., & Simon E. Jackson. 2016. "A Brief History of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)." *Elements*, 12: 307–10.
- Taverniers, Isabel, Marc De Loose, & Erik Van Bockstaele. 2004. "Trends in Quality in the Analytical Laboratory. II. Analytical Method Validation and Quality Assurance." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 23: 535–52.
- "Trace Element." 2015. *Encyclopaedia Britannica*. academic-eb-britannica.ez45.periodicos.capes.gov.br/levels/collegiate/article/trace-element/73116 (June 27, 2018).
- Wang, Hao A.O., & Michael S. Krzemnicki. 2021. "Multi-Element Analysis of Minerals Using Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Time of Flight Mass Spectrometry and Geochemical Data Visualization Using t-Distributed Stochastic Neighbor Embedding: Case Study on Emeralds." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36: 518–27.
- Wegner, Aline Celuppi et al. 2021. "High-Precision Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Determination of Trace Elements in Geological Glasses by Internal Standardization." *Brazilian Journal of Geology*, 51: e20210018.
- Willbold, M. et al. 2003. "Validation of Multi-Element Isotope Dilution ICPMS for the Analysis of Basalts." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377: 117–25. <http://link.springer.com/10.1007/s00216-003-2037-4>.
- Wu, Shitou et al. 2018. "Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-Free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry." *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42: 575–91. <http://doi.wiley.com/10.1111/ggr.12230>.
- Xie, Lie Wen et al. 2008. "In Situ Simultaneous Determination of Trace Elements, U-Pb and Lu-Hf Isotopes in Zircon and Baddeleyite." *Chinese Science Bulletin*, 53: 1565–73.
- YongSheng, Liu et al. 2016. "Reappraisal and Refinement of Zircon U-Pb Isotope and Trace Element Analyses by LA-ICP-." *Chinese Science Bulletin*, 55: 1535–1546.
- Yuan, Hong Lin et al. 2008. "Simultaneous Determinations of U-Pb Age, Hf Isotopes and Trace Element Compositions of Zircon by Excimer Laser-Ablation Quadrupole and Multiple-Collector ICP-MS." *Chemical Geology*, 247: 100–118.
- Zhong, Shihua, Reimar Seltmann, Hongying Qu, & Yingxin Song. 2019.

“Characterization of the Zircon Ce Anomaly for Estimation of Oxidation State of Magmas: A Revised Ce/Ce\* Method.” *Mineralogy and Petrology*, 113: 755–63.

## **CAPÍTULO 5**

## 5. DISCUSSÃO/PROPOSTAS

De acordo com o disposto na introdução desta tese (capítulo 1), o tema de estudo proposto nesta tese foi a realização, desenvolvimento e implementação de métodos analíticos de determinação de elementos traço em materiais geológicos utilizando LA-ICP-MS no Laboratório de Geologia Isotópica (LGI/CPGq/UFRGS). O período de trabalho durante o doutorado conduziu o aprendizado, experimentação, avaliação e implementação de metodologias de análise de elementos traço em materiais geológicos por LA-ICP-MS. Nos dois artigos apresentados no corpo da tese, foram analisados dois tipos distintos de materiais geológicos, minerais e rocha total, com o mesmo tipo de amostragem e técnica analítica (sistema de ablação a laser *New Wave Research*<sup>®</sup> *high performance Nd:YAG deep UV* (213 nm), e ICP-MS *Thermo*<sup>®</sup> *Finnigan Element2 sector field*), e abordagens similares para o tratamento de dados. Entretanto, as características distintas de cada material reflete, no conjunto de dados obtidos, as dificuldades encontradas em decorrências da natureza das amostras e da técnica analítica. Portanto, as discussões que serão apresentadas examinam de forma sistemática os temas discutidos para a realização do trabalho, as dificuldades e soluções encontradas, e as perspectivas de aperfeiçoamento na metodologia para estes materiais específicos e como um todo.

Deste modo, este capítulo está dividido de acordo com os tópicos a serem discutidos e que apresentaram relevância durante o planejamento, execução e resolução dos problemas e desafios encontrados para a obtenção dos resultados apresentados nesta tese, a saber: validação dos dados obtidos na metodologia de determinação de ET em vidros geológicos por LA-ICP-MS por comparação com dados obtidos em por outros autores; definição do modo de amostragem por LA: *raster* ou *spot*?; a definição dos parâmetros analíticos para o uso do laser ablation *New Wave Research*<sup>®</sup> (213 nm) associado ao *Thermo*<sup>®</sup> *Finnigan Element2* ICP-MS; a obtenção das concentrações de ET em materiais geológicos diferentes; a identificação e correção dos fracionamentos induzidos por laser; ablação a laser em materiais de diferentes naturezas, e a influência de suas características na análise; a correção sistemática de *drifts* no equipamento; as diferenças nos resultados obtidos ao variar o padrão interno na redução dos dados; os diferentes modos de redução de dados por padronização interna; obtenção de ET em materiais naturais (aos quais não é aplicado um método de decomposição) e o efeito de matriz cruzada; a análise de ET refratários em rocha total por LA-ICP-MS; abordagem de trabalho para

os ET voláteis em rocha total; as perspectivas de trabalhos futuros e as dificuldades encontradas não relacionadas diretamente ao método analítico.

### **Validação dos dados obtidos no artigo por comparação com a literatura**

O primeiro artigo apresenta a implantação da metodologia de determinação de ET em vidros geológicos de materiais de referência de rocha total (MPI-DING), por LA-ICP-MS. Os vidros utilizados foram obtidos por fusão direta (descrita no capítulo 2.4.1.1), cedidos pelo *Max Planck Institut für Chemie* e representam as faixas de concentração de ET encontradas na natureza (Jochum *et al.*, 2000). A calibração das concentrações de ET foi feita utilizando vidros padrão NIST SRM 610 e 612. De acordo com a literatura, os vidros MPI-DING obtidos por esta técnica de decomposição apresentam boa homogeneidade, além de disponibilizarem os ET – em específico, os mais refratários – em diversas faixas de concentração (Jenner & O'Neill, 2012; Jochum *et al.*, 2000, 2007). As concentrações de ET (principalmente ETR e HFSE) já foram analisadas por diversos autores utilizando LA-ICP-MS e divulgados em diversas publicações e na base de dados GeoReM (Jochum *et al.*, 2005a) (ver Arevalo *et al.* (2011), Chen *et al.* (2011), Donohue *et al.* (2012), Gaboardi & Humayun (2009), Jochum *et al.* (2000), (2007), Kimura & Chang (2012), Mertz-Kraus *et al.* (2010), Norman *et al.* (1996), Rocholl (1998)). Além de serem utilizados como material de referência para a validação do método analítico, os vidros MPI-DING são utilizados como MR secundário nas determinações de ET por LA-ICP-MS em amostras cuja composição seja similar a dos vidros ou para avaliar a precisão do método analítico (e.g., Holder *et al.* (2015), Jenner & Arevalo (2016), Jenner & O'Neill (2012), Spandler *et al.* (2016), Willbold *et al.* (2003)).

A metodologia analítica apresentada no artigo 1 (capítulo 3) foi conservadora em relação a seleção de ET analisados, limitando o grupo aos LILE, REE e HFSE mais usuais (V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Th e U). Este grupo de elementos foi escolhido por serem os mais bem caracterizados na literatura, como visto acima, e portanto, os valores de concentração obtidos foram facilmente comparados com valores máximos e mínimos já relatados. A precisão geral da metodologia foi acima de 90 % para todos os ET analisados com os diferentes modos de redução de dados, o que está de acordo com o encontrado por outros autores (Arevalo *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011; Jochum *et al.*, 2007; Kimura & Chang, 2012; Spandler *et al.*, 2016). A sensibilidade do método foi apropriada para as concentrações pesquisadas, e foi alcançada a concentração de ng/g (ppb) para os elementos Y, Nb, Ba, La, Ce, Pr, E u, Ho, Lu,



Ta, Th e U. A alta sensibilidade alcançada nestes elementos demonstra que a metodologia analítica pode ser melhorada neste parâmetro, com a realização de leituras de brancos a cada experimento analítico, controle dos desvios padrão e incertezas, além de repetições sistemáticas das análises dos MRs. Isto abre a perspectiva de analisar outros ET em vidros geológicos que não são determinados com grande frequência. Estes elementos, (Li, Be, B, Ge, As, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Re, Ir, Pt, Au, Tl e Bi, por exemplo) são relatados em concentrações ultra-traço, e por serem em grande parte calcófilos e siderófilos, tendem a sofrer volatilizações e fracionamento e interferências isobáricas. O método analítico utilizado na sua determinação deve apresentar boa precisão e alta sensibilidade, além de permitir o trabalho em alta resolução, por isso, poucos autores se dedicaram a determinar suas concentrações (e.g., Hu *et al.* (2009), Jochum *et al.* (2005b)). Os valores de sensibilidade e precisão obtidos na metodologia apresentada no capítulo 3 apontam a perspectiva de determinação das concentrações de elementos ultra-traço em rocha total através da análise nos vidros MPI-DING por LA-ICP-MS.

#### **Ablação por *raster* ou *spot*?**

Antes de executar as análises apresentadas no artigo 1, foi preciso estabelecer as condições analíticas para associar o uso do LA *New Wave Research*<sup>®</sup> (213 nm) com o *ThermoFinnigan*<sup>®</sup> *Element2* ICP-MS, pois até o momento isso não havia sido efetuado para determinar ET nos equipamentos do LGI. As características de homogeneidade e variadas faixas de concentração de ET nos vidros geológicos MPI-DING contribuíram para que fossem estabelecidas estas condições. Primeiramente foi estabelecido o tipo de amostragem a ser efetuado com o LA *New Wave Research*<sup>®</sup> (213 nm). Mesmo com as características acima citadas dos vidros MPI-DING, estes MRs foram amostrados no modo *spot* ou estacionário (modo em que o porta amostras fica estático durante a ablação, gerando um ponto ou cratera de ablação do laser na amostra) (Košler, 2007). Este modo de amostragem é mais recomendada para a obtenção de valores de ET, pois a variação do tamanho das partículas geradas não é muito grande, o que minimiza o fracionamento elemental (Aramendía *et al.*, 2010). Deve haver atenção com a seleção do sinal que será usado para os cálculos, pois a amostragem em modo *spot* gera um grande número de partículas de tamanhos variados nos primeiros instantes da ablação que aumentam o sinal no ICP-MS. Após a estabilização da ablação, são geradas partículas menores e o sinal no ICP-MS decai e estabiliza (Košler, 2008). Embora o

modo *raster* (amostragem em que o porta amostras é movimentado, gerando linhas ou rastros do laser na amostra) apresente a geração de um sinal menos transiente que favorece a determinação de concentrações traço e ultra traço (Aramendía *et al.*, 2010), sua utilização depende de que as amostras sejam suficientemente grandes para que possa ser executado. Isso nem sempre é realidade em amostras geológicas, portanto, a escolha pela amostragem em modo *spot* foi necessária para já ser realizada uma adequação da metodologia para amostras únicas e em tamanho reduzido.

### **Definição dos parâmetros analíticos para uso do Laser Ablation**

Após a etapa descrita no tópico anterior, foi realizado um estudo preliminar com o material de referência T1-G, com o objetivo de definir o tamanho do *spot* do feixe de laser a ser utilizado nos experimentos. Foram realizadas medidas com todos os diâmetros de feixe de laser disponíveis no equipamento *New Wave Research*<sup>®</sup> (de 4 a 100  $\mu\text{m}$ ), a fim de obter as melhores condições de ablação. Com isso foi definido o menor tamanho de *spot* (40  $\mu\text{m}$ ) que reproduz os valores de concentração e incertezas obtidos pelo maior tamanho (100  $\mu\text{m}$ ). Este ensaio foi importante para definir o menor tamanho de ablação que pode ser empregado em análises futuras sob as mesmas condições analíticas, sem comprometer o resultado. A frequência escolhida e a potência do laser (20 Hz e 100 %, respectivamente) foram baseadas na literatura (e.g. Gaboardi & Humayun, 2009) e se demonstraram adequadas.

Os dados gerados pelas análises em fases minerais apresentados no Artigo 2 (capítulo 4) também foram utilizados amostragem em modo *spot*. Diferente dos vidros geológicos produzidos em laboratório, as fases minerais podem apresentar heterogeneidades ou pequenas inclusões, mesmo em materiais de referência. A amostragem no modo *spot* torna mais fácil identificar regiões do mineral que apresentam uma maior variação nas concentrações de ET (resolução espacial) e evitar inclusões que alteram os valores de concentração dos elementos.

### **Identificação e correção do fracionamento induzido por laser**

O fracionamento elementar induzido por laser e pelo ICP (i.e. a descarga de plasma) foi encontrado em dados obtidos nos dois artigos apresentados. A identificação dos ET que sofreram fracionamento - seja induzido por laser, pelo ICP, ou por ambos - foi obtida através da utilização do Fator de Sensitividade Relativa (*Relative Sensitivity Factor - RSF*) estabelecido por Jochum *et al.* (2007) e utilizado por diversos autores (ver seção *Data Evaluation* - capítulo 3). O cálculo desta razão

auxiliou a diferenciar se o valor alterado de algumas concentrações obtidas eram desprezíveis, ou devido a efeitos de matriz ou fracionamentos.

Nos vidros MPI-DING, foi verificado o fracionamento de elementos como V (StHs6/80-G), Zn (KL2-G, T1-G, StHs6/80-G e ML3B-G), Rb (GOR128-G) e Cu (em todos os MRs). Nas fases minerais, foi observado fracionamento nos dados obtidos de Lu na apatita Durango, Ho, Er, Yb, Tm e Lu no zircão Mud Tank e Y, Er, Yb e Th no zircão GJ-1. O comportamento geoquímico dos elementos pode muitas vezes explicar o fracionamento (e.g. comportamento calcófilo do Cu, que tende a volatilizar facilmente com a energia absorvida pelo laser) (Horn & von Blanckenburg, 2007; Jochum & Enzweiler, 2014). Porém, o fracionamento não foi observado somente em elementos calcófilos, mas também em litófilos e siderófilos, portanto, não é devido unicamente ao comportamento geoquímico dos elementos. Desta maneira, o fracionamento identificado também foi induzido por laser e pelo ICP. O modo de amostragem em *spot*, utilizado em ambos trabalhos apresentados (capítulos 3 e 4), e de acordo com o exposto no capítulo 2.5.2.1.2, este modo de amostragem pode contribuir no fracionamento dos elementos. Esse fracionamento ocorre porque o feixe de laser que é incidido em um único ponto cria uma cratera de ablação heterogênea, cuja profundidade aumenta com o tempo de amostragem e possui o formato de cunha em três dimensões. O foco do feixe de laser é estabelecido na superfície da amostra, e assim não alcança de maneira eficaz o fundo da cratera, o que reduz a carga de amostra enviada ao ICP-MS (Košler, 2007; Longerich *et al.*, 1996). À medida que a profundidade da cratera aumenta, o foco do laser que atinge a superfície da amostra leva ao aumento da temperatura nas bordas, e a consequente liberação dos elementos mais voláteis presentes na amostra em oposição aos refratários. Também ocorre o derretimento de partes da amostra nas bordas, que é ejetada e permanece próxima as bordas da cratera (Kroslakova & Günther, 2007; Kuhn & Günther, 2003; Sindern, 2017). Os fragmentos ejetados podem estar em um estado líquido (fundido) e serem arrastados na forma de gotículas até o ICP-MS, se o tempo de ablação for muito longo. Fragmentos ao redor da cratera de ablação também podem ser arrancados e serem arrastados pelo fluxo de gás. Com isso, acontece uma mudança no tamanho das partículas liberadas pelos impactos de LA (Sindern, 2017). Todo este conjunto de consequências da ablação no modo *spot* influencia para que haja fracionamento nos elementos que já sejam propensos a isso pelo seu comportamento geoquímico.

Dentre as formas de reduzir os efeitos do fracionamento, algumas já foram aplicadas nos trabalhos apresentados no corpo desta tese, como a utilização de He como gás de arraste do material pulverizado pelo LA *New Wave Research*<sup>®</sup> (213 nm) até o ICP-MS (Aramendía *et al.*, 2010; Günther & Koch, 2008; Pearson *et al.*, 2008), aplicação de ajustes no *ThermoFinnigan*<sup>®</sup> *Element2* ICP-MS de forma a obter a melhor sensibilidade (Aramendía *et al.*, 2010; Pearson *et al.*, 2008), e a adoção de um tempo de intervalo de 5 s entre o início da ablação e o início da análise pelo ICP-MS, a fim de evitar registrar a primeira explosão de partículas com tamanhos variados (Sylvester, 2008b). Os parâmetros do laser *New Wave Research*<sup>®</sup> (213 nm), como modo de amostragem e o tamanho do *spot*, frequência e potência podem ser alterados em experimentos futuros, de modo a minimizar o efeito do fracionamento (Gaboardi & Humayun, 2009). A aplicação de correções matemáticas (Jenner & Arevalo, 2016; Jochum *et al.*, 2007) após a obtenção dos dados é indispensável, uma vez que em amostras geológicas reais a repetição do ensaio nem sempre é possível.

#### **Ablação a laser em amostras de diferentes naturezas**

A taxa de ablação, formação de aerossol e as interações que ocorrem durante a ablação não estão relacionadas diretamente com os parâmetros do laser (i.e., comprimento de onda, frequência ou energia), mas variam com as propriedades do material ablado (ponto de fusão e absorvidade) (Günther *et al.*, 1999; Košler, 2008; Limbeck *et al.*, 2015; Sindern, 2017). Feixes de laser com comprimentos de onda menores são melhor absorvidos e tendem a ser mais eficientes na ablação de materiais mais transparentes (Sindern, 2017). Materiais mais claros possuem maior absorvidade (capacidade de um material absorver um comprimento de onda), ou seja, são mais eficientes ao absorver radiação de uma determinada frequência. Assim, se pode assumir que houve diferença na ablação dos padrões NIST-SRM 610 e 612 em relação a efetuada nos vidros geológicos (Artigo 1, capítulo 3) e nas fases minerais (Artigo 2, capítulo 4), pois havia diferenças de coloração evidentes entre todos os materiais (Figura 1), e assim suas absorvidades são diferentes. Essa diferença entre padrões de calibração e amostras leva a diferenças na distribuição do tamanho de partículas gerados, e os resultados obtidos não serão precisos (Günther & Koch, 2008; Jochum & Stoll, 2008). A diferença do tamanho das partículas interfere na eficiência do transporte da câmara de ablação até o plasma, e na quantidade de amostra que é ionizada, dando origem ao chamado efeito de matriz (Arevalo *et al.*, 2011; Fryer *et al.*, 1995; Limbeck *et al.*, 2015).

Amostras de fases minerais acessórias absorvem muito bem na região do ultravioleta, que é a região do espectro onde se encontra o comprimento de onda de 213 nm do laser utilizado nos trabalhos que compõem esta tese. Os vidros geológicos MPI-DING utilizados no Artigo 1 (capítulo 3) apresentam coloração mais escura devido a matriz das rochas, e apresentam boa absorvidade a energia do laser (Jackson, 2008). As fases minerais utilizadas no Artigo 2 (capítulo 4), em especial o zircão, apresentam boa absorvidade de radiação na região do UV (Marillo-Sialer *et al.*, 2016). Deste modo se pode inferir que os resultados obtidos no Artigo 2 (capítulo 4) não sofreram grande interferência devido aos efeitos de matriz e de absorvidade, e podem ser melhorados prontamente com repetições dos experimentos. Os resultados de concentração de ET para os vidros MPI-DING, apesar de uma maior propensão a sofrerem efeito de matriz, devido a boa absorvidade geraram resultados precisos e congruentes com a literatura.

#### **Correção de *drifts***

*Drifts* são mudanças na sensibilidade que ocorrem durante a realização de medidas por LA-ICP-MS, e uma maneira de corrigir esta mudança é pela análise do sinal de um elemento utilizado como padrão interno. Este elemento pode ser adicionado em uma quantidade conhecida (Longerich, 2008; Sindern, 2017), ou pode ser utilizada a medida do sinal de um elemento considerado maior naquele material, cuja concentração seja conhecida e possa ser determinada por um método analítico independente (Jenner & Arevalo, 2016). A padronização interna não é perfeita, pois o *drift* é uma função da massa e do potencial de ionização de cada elemento, portanto, variam entre os elementos e os tipos de amostras (Longerich, 2008). Entretanto, apesar de esta estratégia não resolver todas as diferenças que estejam relacionadas com interferências de matriz e fracionamentos, os elementos de interesse geológico não possuem extensas diferenças entre suas sensibilidades relativas. Logo, o uso da padronização interna pode produzir resultados precisos como os observados nos dados dos artigos que compõem esta tese (Sylvester, 2008b).

#### **Diferenças nos dados obtidos com diferentes elementos utilizados para padronização interna**

Nos dados apresentados no Artigo 1 (capítulo 3), foram testados dois diferentes elementos como padrão interno para a redução dos dados de concentração de ET:  $^{43}\text{Ca}$  e  $^{29}\text{Si}$ . O objetivo desse ensaio foi observar se haveria mudança nos resultados obtidos e qual a influência no resultado quando um

elemento como o  $^{29}\text{Si}$  é utilizado como padrão interno (e.g. ET em zircão, que não possui  $^{43}\text{Ca}$  em sua composição). Os dados foram tratados utilizando a padronização interna e o software Glitter<sup>®</sup>, e foi observada uma maior discordância e tendência ao fracionamento com a utilização de  $^{29}\text{Si}$  como padrão interno, corroborando dados da literatura (Jenner & Arevalo, 2016; Jenner & O'Neill, 2012). Estes dados levam a dedução de que o elemento utilizado como padrão interno deve ser escolhido criteriosamente, de modo a obter os melhores resultados de sensibilidade e com menores interferências.

#### **Diferentes métodos de tratamento de dados por padronização interna**

Quanto aos métodos de tratamento de dados, no Artigo 1 (capítulo 3) foram utilizados duas formas diferentes: a utilização de planilhas do tipo Microsoft<sup>®</sup> Excel, e o software Glitter<sup>®</sup>. Na análise dos dados obtidos, a planilha manual forneceu resultados mais precisos, porém, mais trabalhosos pois há a necessidade de transposição manual de dados e fórmulas para as planilhas. Os dados gerados pelo software Glitter<sup>®</sup> não apresentaram a mesma precisão. Isto foi devido a um erro na condução de obtenção de dados. Conforme citado acima, ao realizar uma ablação no modo *spot*, acontece em um primeiro momento uma liberação intensa de partículas de amostra ablada, que gera um sinal forte mas não transiente, que decai após alguns segundos (Sylvester, 2008b). O software oferece um tratamento online da leitura, em que o branco e a amostra são medidos em um mesmo experimento, sendo separados manualmente em um gráfico após o término da análise. O erro do protocolo até então estabelecido foi considerar todo o sinal obtido como uma leitura válida, gerando resultados imprecisos e com mais evidências de fracionamento. Para trabalhos futuros, o protocolo de aquisição dos dados deve ser alterado para adotar o critério de exclusão do espaço do sinal obtido equivalente aos 5 primeiros segundos de ablação, e assim atender a mesma metodologia utilizada para obter os dados para tratamento nas planilhas manuais.

#### **Obtenção de dados de ET em materiais geológicos naturais e a calibração por matriz cruzada**

No Artigo 2 (capítulo 4) são apresentados dados obtidos em materiais de referência de fases minerais, a saber: Apatita Durango, Zircão Mud Tank e Zircão GJ-1. Os valores obtidos para os ET nestes materiais concordaram com os da literatura, em sua maioria. Entretanto, é necessário ressaltar que se trata de materiais naturais (que não sofreram procedimento de decomposição), cuja composição dificilmente será homogênea e variações nas concentrações de ET,

pequenas inclusões e heterogeneidades são consideradas normais (Chew *et al.*, 2016; Gain *et al.*, 2019; Johnstone *et al.*, 2013). Em amostras naturais, o efeito de matriz causado pela calibração por matriz cruzada é mais pronunciado, pois a composição dos padrões e das amostras será bastante diferente. O efeito de matriz cruzada ocorre quando a matriz do padrão utilizado na calibração do equipamento difere consideravelmente da matriz da amostra. As particularidades composicionais levam a diferenças na ablação, gerando tamanhos de partículas diversos, que podem levar ao fracionamento elemental e erros nos dados obtidos para as concentrações de ET (Jochum & Stoll, 2008; Sindern, 2017). A padronização interna, utilizada para a redução dos dados, auxilia na redução deste efeito, porém, não elimina completamente os valores mais pronunciados, como se pode observar no capítulo 4. Como neste artigo, os materiais analisados são materiais de referência, o propósito é a utilização destas fases minerais como padrões de calibração secundários na análise de amostras naturais, e assim identificar a precisão da calibração, fracionamentos e imprecisões analíticas. Dessa forma no capítulo 4 foi apresentada uma proposta de protocolo analítico para fases minerais a ser validada com a obtenção de um conjunto mais robusto de dados.

A mesma interferência de matriz cruzada foi encontrada para gerar os dados em Cardoso *et al.* (2021) (Anexo 2), no qual foram determinados os ET em materiais naturais, com ocorrência de efeito de matriz cruzada. Foram analisados esqueletos de corais coletados no Banco de Abrolhos (BA-ES) por LA-ICP-MS para obter concentrações de ET. As análises foram realizadas utilizando como padrões de calibração vidros NIST SRM 610 e 612 e o elemento  $^{43}\text{Ca}$  como padrão interno. Como não foi utilizado um material de referência com matriz semelhante à das amostras, os valores obtidos sofreram efeito de matriz cruzada, conforme já relatado na literatura (Fallon *et al.*, 1999; Mertz-Kraus *et al.*, 2009; Sinclair *et al.*, 2006). Entretanto, este efeito foi minimizado ajustando os parâmetros do ICP-MS para obter uma boa sensibilidade, com condições de ablação não denotaram evidência de fracionamento elemental (pela análise dos dados de padrão NIST SRM 610 e vidros MPI-DING, por exemplo), conforme relatado por Jochum *et al.* (2014). Foi possível obter valores precisos para uma determinação cujo padrão não apresente a mesma matriz da amostra. Dentre as propostas de trabalhos futuros, está a validação do método analítico de ET em corais, para o qual já foi adquirido um material de referência de matriz de carbonato para a calibração apropriada para a análise.

### **A decomposição de amostras para análise de ET em rocha total**

Na revisão bibliográfica apresentada nesta tese, foram apresentados diversos métodos de decomposição de amostras geológicas para a análise de rocha total. Entre os métodos citados, o capítulo 2.4.1.2 foi dedicado a descrever a decomposição de amostras por fusão em fluxo, que embora não seja o tema principal desta tese, foi um trabalho desenvolvido em paralelo ao projeto de doutorado, e inclui na sua realização a análise dos ET por LA-ICP-MS. Em Leitzke *et al.* (2021) (Anexo 1), está disposto um artigo no qual a autora participou como colaboradora, e trata da produção de vidros geológicos por fusão em fluxo utilizando tetraborato de sódio. Os vidros obtidos foram analisados por LA-ICP-MS e foram determinadas as concentrações de ET refratários, como V, Cr, LILE, ETR e HFSE. A maior parte dos ET pesquisados pode ser determinada corretamente, com resultados de acordo com a literatura, porém os elementos com maior volatilidade ou afinidade pela cápsula de platina, como os calcófilos e siderófilos (e.g. Ni, Cu, Ga, Ge etc.) não puderam ser quantificados com precisão. Isso foi devido às altas temperaturas necessárias para a decomposição por fusão em fluxo, que levaram a volatilização de alguns destes elementos, e a difusão para o cadinho de platina de outros (Wang *et al.*, 2020). Este experimento obteve sucesso na realização de uma decomposição capaz de disponibilizar os ET refratários em rocha total e na determinação destes ET por LA-ICP-MS.

Todavia, a análise de ET em rocha total ainda necessita de uma decomposição adequada para determinar os elementos voláteis. A digestão ácida realizada em chapa de aquecimento e com frasco aberto (descrita brevemente no capítulo 2.5), uma das técnicas de decomposição muito utilizada para obtenção de dados isotópicos em rocha total, pode não ser efetiva para liberar os ET do retículo cristalino das rochas e minerais refratários (e.g. zircão, espinélio, turmalina, granada etc.), se as condições de digestão não forem vigorosas (Dinali *et al.*, 2019; Hu & Qi, 2014; Schudel *et al.*, 2015; Willbold & Jochum, 2005). Não obstante este método de decomposição pode disponibilizar ET voláteis como As, Be, Cd, Cr e Pb, se as condições de digestão forem favoráveis à sua retenção (e.g., digestão em frascos fechados e sob alta pressão) (Chao & Sanzolone, 1992; Tan & Wang, 2020). Os equipamentos que permitem estas condições de decomposição além de onerosos, não estão prontamente disponíveis no LGI/CPGq/UFRGS. Portanto, consta como parte dos projetos futuros a implementação de uma metodologia de decomposição e analítica que possa determinar com precisão tais concentrações de ET.



### **Perspectivas de trabalhos futuros**

Diversos protocolos analíticos para materiais geológicos por LA-ICP-MS e ICP-MS foram iniciados em paralelo com o trabalho apresentado nesta tese. Nos resumos apresentados nos demais anexos se encontram, além dos primeiros resultados dos artigos apresentados, dados de metodologias em fase inicial de desenvolvimento, como perspectivas de trabalhos futuros. Além de concluir a validação da metodologia de ET por LA-ICP-MS em fases minerais aumentando o número de análises e de MRs (utilizando além de zircão e apatita, outros MRs como zircão Plešovice, monazita 44069, olivina San Carlos, titanita BLR-1, além de amostras de granadas e dos padrões NIST SRM 614 e 616) e em corais, experimentos com decomposição de rocha total utilizando digestão ácida para obtenção de dados de ET mais voláteis (calcófilos e siderófilos) (Anexo 5 e Anexo 8) para serem determinados por nebulização de soluções (*solution nebulization - SN*) em ICP-MS estão elencados como trabalhos a serem conduzidos no LGI/CPGq/UFRGS. A utilização de MRs após a decomposição por digestão ácida, a fim de obter uma curva de calibração para análise de amostras de rocha total por SN-ICP-MS, é outro estudo que também será continuado. Outra aplicação dos dados de obtenção de ET por LA-ICP-MS em fases minerais é apresentada no resumo do Anexo 7, em que os dados obtidos para U e Th em apatitas completam a técnica de datação por traço de fissão, e deve ser retomada quando as condições técnicas dos equipamentos permitirem. Outras metodologias analíticas também apresentam potencial de serem implementadas no LGI/CPGq/UFRGS utilizando SN-ICP-MS e LA-ICP-MS, como por exemplo as determinações de U, Th e Sm para a datação por U/Th-He, a determinação de ET em águas, soluções salinas, em rochas calcárias com decomposição por lixiviação, em minerais embutidos em lâminas espessas, determinações de U e Pb para datação U/Pb em zircão, e imageamento dos ET de fases minerais por LA-ICP-MS. A posição da autora como servidora do núcleo técnico-científico do IGEO/UFRGS conserva a perspectiva de continuidade do trabalho, uma vez que as metodologias apresentadas nos artigos e resumos que compõem esta tese, bem como os citados para trabalhos futuros, são demandas e necessidades do LGI/CPGq/UFRGS a serem atendidas na área de estudos geoquímicos que necessitam de dados de elementos traço.

### **Dificuldades não relacionadas aos métodos analíticos**

A pandemia causada pelo vírus SARS-CoV-2 inviabilizou o trabalho presencial e a continuidade de muitos experimentos, em especial os necessários para a validação do método apresentado no Artigo 2. No retorno presencial, foram encontradas dificuldades técnicas para a retomada dos trabalhos, com necessidade de manutenções do equipamento de ICP-MS que se prolongaram, e inviabilizaram a realização dos ensaios planejados para a validação do método. A realização de análises complementares em outro laboratório não foi considerada viável. A validação de um método analítico para ser estabelecido como rotina, deve ocorrer no laboratório e equipamento que será utilizado posteriormente, pois características ambientais, de infraestrutura, condições do equipamento (e.g. manutenções, acessórios disponíveis, calibrações internas) são parâmetros únicos e que influenciam diretamente nos resultados.

## **CAPÍTULO 6**

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na presente tese foram apresentados dois artigos com dados obtidos para a validação de metodologia de análise de ET em vidros geológicos por LA-ICP-MS, e dados analíticos de ET em fases minerais de referência por LA-ICP-MS. Os artigos apresentados nos capítulos 3 e 4, em conjunto com a revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2, propõem nesta tese duas metodologias analíticas para elementos traço por LA-ICP-MS em materiais geológicos utilizando os equipamentos: sistema de ablação a laser *New Wave Research*<sup>®</sup> *high performance Nd:YAG deep UV* (213 nm), e ICP-MS *ThermoFinnigan*<sup>®</sup> *Element2 sector field*. Em relação aos dados apresentados, as seguintes conclusões podem ser consideradas:

- Através do estudo das variáveis que afetam as análises de ET por LA-ICP-MS, foi possível determinar as melhores condições de ablação a serem aplicadas em uma amostra para efetuar determinações de ET gerando resultados precisos e exatos. Também foi possível identificar fontes de erros sistemáticos inerentes à técnica de amostragem por laser, como o fracionamento, absorvidade das amostras, *drifts*, calibrações por matriz cruzada e efeitos de matriz. Também foram elucidadas maneiras de minimizar e corrigir estes erros.

- Foram discutidas diferentes maneiras de tratamento de dados, escolha de padrões internos para obtenção dos dados e procedimentos analíticos que merecem atenção especial para a obtenção de dados confiáveis por meio de LA-ICP-MS.

- Os dados considerados *outliers* foram devidamente identificados através de comparações com a literatura e bancos de dados de padrões geoquímicos. A análise de materiais de referência, cuja matriz seja igual ou muito parecida com a amostra é necessária para a identificação de dados errôneos, e reduzir o efeito de matriz. A aplicação de correções matemáticas após o procedimento analítico é necessária para retificar valores que sofrem interferências.

- A metodologia de análise de ET em vidros geológicos de materiais de referência de rocha total por LA-ICP-MS, apresentou resultados satisfatórios em relação às concentrações, limites de detecção, incertezas, desvio padrão e sensibilidades. Os valores de elementos traço obtidos para os vidros MPI-DING atendem os dados obtidos por outros laboratórios e com boa precisão. Os dados foram submetidos e aprovados pela análise de pares. A metodologia apresentada é considerada válida para a análise de amostras similares por LA-ICP-MS no LGI.

- Os dados preliminares de ET em fases minerais referência por LA-ICP-MS apresentaram valores adequados em termos de concentração e precisão. Os valores obtidos para sensibilidade, limites de detecção, desvio padrão e incerteza podem ser melhorados com a realização de novos experimentos que atendam as recomendações para a validação de métodos. A metodologia preliminar apresentada tem potencial para validação e de ampliação do elenco de fases minerais de referência analisadas.

- A técnica analítica de LA-ICP-MS é robusta para a análise de ET em materiais geológicos, e produz resultados com boa sensibilidade, limites de detecção e precisão, além de baixos valores de incertezas. Para isto, o equipamento deve ser ajustado e operado de forma a contribuir para que o dado gerado seja confiável. Há potencial para ampliação de metodologias para determinação de elementos traço utilizando esta técnica no LGI/CPGq/IGEO/UFRGS, tanto para atender demandas da comunidade local, como também contribuir em projetos no âmbito nacional e da América do Sul, entre outros.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- Ackerman, L., Medaris, G., Špaček, P. & Ulrych, J. 2015. Geochemical and petrological constraints on mantle composition of the Ohře(Eger) rift, Bohemian Massif: peridotite xenoliths from the České Středohoří Volcanic complex and northern Bohemia. *International Journal of Earth Sciences* 104, 1957–1979.
- Anton Par GmbH. 2018. High Pressure Asher. , 5.
- Aramendía, M., Resano, M. & Vanhaecke, F. 2010. Isotope ratio determination by laser ablation-single collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. General capabilities and possibilities for improvement. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 390.
- Arevalo, R., Mcdonough, W.F. & Piccoli, P.M. 2011. In Situ Determination of First-Row Transition Metal, Ga and Ge Abundances in Geological Materials via Medium-Resolution LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 35, 253–273.
- ASTM International. 2015. Standard Guide for Validating Analytical Methods. *ASTM Standard E2857-11*. West Conshohocken, PA, 1–5.
- Balaram, V. 2018. Recent Advances and Trends in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Applications. *Current Trend in Mass Spectrometry* 16, 8–13.
- Becker, J.S. 2005. Trace and ultratrace analysis in liquids by atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 243–254.
- Becker, J.S. 2007. *Inorganic Mass Spectrometry - Principles and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England.
- Becker, J.S. & Dietze, H.-J. 1998. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53, 1475–1506.
- Becker, J.S. & Dietze, H.-J. 2003. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. *International Journal of Mass Spectrometry* 228, 127–150.
- Becker, J.S., Pickhardt, C. & Dietze, H. 2000. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of Trace Elements in Geological

Glasses. *Mikrochimica Acta* 135, 71–80.

Bezerra de Oliveira, A.L., Afonso, J.C., da Silva, L., Alcover Neto, A., Castro Carneiro, M., Dias da Silva, L.I. & Couto Monteiro, M.I. 2019. Hydrofluoric Acid-Free Digestion of Geological Samples for the Quantification of Rare Earth Elements by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research* 43, 689–699.

Black, L.P. & Gulson, B.L. 1978. The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *BMR J. Austral. Geol. Geophys.* 3, 227–232.

Boss, C.B. & Fredeen, K.J. 1999. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer.

Brenner, I.B., Watson, A.E., Russell, G.M. & Goncalves, M. 1980. A new approach to the determination of the major and minor constituents in silicate and phosphate rocks. *Chemical Geology* 28, 321–330.

Brown, R.W. 1977. A sample fusion technique for whole rock analysis with the electron microprobe. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 435–438.

Bychkova, Y. V., Sinitsyn, M.Y., Petrenko, D.B., Nikolaeva, I.Y., Bugaev, I.A. & Bychkov, A.Y. 2017. Method peculiarities of multielemental analysis of rocks with inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Moscow University Geology Bulletin* 72, 56–62.

Cardoso, G.O., Falsarella, L.N., Chiroque-Solano, P.M., Porcher, C.C., Leitzke, F.P., Wegner, A.C., Carelli, T., Salomon, P.S., Bastos, A.C., Sá, F., Fallon, S., Salgado, L.T. & Moura, R.M. 2021. Coral growth bands recorded trace elements associated with the Fundão dam collapse. *Science of The Total Environment*. Elsevier B.V. 807, 150880.

Carraro, F.L. & Meditsch, J. de O. 1977. *Dicionário de Química*. Globo, Porto Alegre.

Chan, C.C., Lam, H., Lee, Y.C. & Zhang, X.-M. (eds). 2004. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. *Analytical Method Validation and Instrument Performance Verification*. Wiley-Interscience, New Jersey.

Chao, T.T. & Sanzolone, R.F. 1992. Decomposition techniques. *Journal of Geochemical Exploration* 44, 65–106.

- Chen, L., Liu, Y., Hu, Z., Gao, S., Zong, K. & Chen, H. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 284, 283–295.
- Chen, S., Wang, C., Niu, Y., Sun, P., Duan, M., Xiao, Y., Guo, P., Gong, H. Wang, G. & Xue, Q. 2017. Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS. *Science Bulletin*. Science China Press 62, 277–289.
- Chen, Z. 1999. Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1823–1828.
- Chew, D., Drost, K., Marsh, J.H. & Petrus, J.A. 2021. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. *Chemical Geology*. Elsevier 559, 119917.
- Chew, D.M., Babechuk, M.G., Cogné, N., Mark, C., O'Sullivan, G.J., Henrichs, I.A., Doepke, D. & 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*. Elsevier B.V. 435, 35–48.
- Claisse, F. 2003. Fusion and fluxes. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 301–311.
- Coedo, A.G., Dorado, T., Padilla, I. & Fernandez, B.J. 2000. Spectrometry Applied to the Semi-quantitative Panoramic Analysis of Ferroalloys. *Applied Spectroscopy* 54, 1032–1039.
- Crock, J.G., Lichte, F.E. & Wildeman, T.R. 1984. The group separation of the rare-earth elements and yttrium from geologic materials by cation-exchange chromatography. *Chemical Geology* 45, 149–163.
- Dinali, G.S., Ramos, S.J., de Carvalho, T.S., Carvalho, G.S., de Oliveira, C., Siqueira, J.O. & Guilherme, L.R.G. 2019. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? *Journal of Geochemical Exploration*. Elsevier B.V 197, 114–121.
- Dinodo*. 2022. *Oxford Languages Portuguese Dictionary*. Oxford University Press.
- Donohue, P.H., Simonetti, A. & Neal, C.R. 2012. Chemical Characterisation of



Natural Ilmenite: A Possible New Reference Material. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36, 61–73.

Dussubieux, L., Golitko & M., Gratuze, B. (eds) .2016. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Ebihara, M., Hayano, K. & Shirai, N. 2020. Determination of trace rare earth elements in rock samples including meteorites by ICP-MS coupled with isotope dilution and comparison methods. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier Ltd 1101, 81–89.

Eggins, S.M., Kinsley, L.P.J. & Shelley, J.M.G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science* 127–129, 278–286.

El-Aneed, A., Cohen & A., Banoub, J. 2009. Mass spectrometry, review of the basics: Electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers. *Applied Spectroscopy Reviews* 44, 210–230.

Elburg, M.A. 2012. Geochronological Dating. In: Vanhaecke, F.& Degryse, P. (eds) *Isotopic Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 235–274.

Fallon, S.J., McCulloch, M.T., Van Woesik, R. & Sinclair, D.J. 1999. Corals at their latitudinal limits: Laser ablation trace element systematics in *Porites* from Shirigai Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters* 172, 221–238.

Fedorowich, J.S., Richards, J.P., Jain, J.C., Kerrich, R. & Fan, J. 1993. A rapid method for REE and trace-element analysis using laser sampling ICP-MS on direct fusion whole-rock glasses. *Chemical Geology* 106, 229–249.

Frick, D.A. & Günther, D. 2012. Fundamental studies on the ablation behaviour of carbon in LA-ICP-MS with respect to the suitability as internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1294.

Fricker, M.B. & Günther, D. 2016. Instrumentation, Fundamentals, and Application of Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. In: Dussubieux, L., Golitko, M., Gratuze, B. (eds) *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1–19.

- Fryer, B.J., Jackson, S.E. & Longerich, H.P. 1995. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM- ICP-MS) in the Earth sciences. *The Canadian Mineralogist* 33, 303–312.
- Gaboardi, M. & Humayun, M. 2009. Elemental fractionation during LA-ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 1188–1197.
- Gain, S.E.M., Gréau, Y., Henry, H., Belousova, E., Dainis, I., Griffin, W.L. & O'Reilly, S.Y. 2019. Mud Tank Zircon: Long-Term Evaluation of a Reference Material for U-Pb Dating, Hf-Isotope Analysis and Trace Element Analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research* 43, 339–354.
- Gill, R. 2015. *Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience*. Wiley Blackwell, Chichester, England.
- Golitko, M. 2016. Introduction to Solid Sampling Strategies. In: Dussubieux, L., Golitko, M., Gratuze, B. (eds) *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 23–25.
- Govindaraju, K., Mevelle, G. & Chouard, C. 1971. Laminating system for reducing borate fusion melts of silicates into glass sheets suitable for acid dissolution. *Méthods Physiques d'Analyse* 7, 174–175.
- Grembecka, M. & Szefer, P. 2016. *Handbook of Trace Analysis. Handbook of Trace Analysis*. Springer International Publishing, Cham.
- Griffiths, J. 2008. A Brief History of Mass Spectrometry. *Analytical chemistry* 80, 5678–5683.
- Gross, J.H. 2011. *Mass Spectrometry - A Textbook*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Gross, J.H. 2017. *Mass Spectrometry*. Springer International Publishing, Cham.
- Grotzinger, J. & Jordan, T. 2013. *Para Entender a Terra - 6.ed.:* Bookman Editora, Porto Alegre.
- Guillong, M. & Günther, D. 2002. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass

- spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 831–837.
- Guillong, M., Horn, I. & Günther, 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. *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1224–1230.
- Günther, D., Jackson, S.E. & Longerich, H.P. 1999. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54, 381–409.
- Günther, D. & Koch, J. 2008. Formation of aerosols generated by laser ablation and their impact on elemental fractionation in LA-ICP-MS. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 19–34.
- Gupta, J.G. Sen 1994. Characterization of major, minor and trace elements in six CCRMP (TDB-1, WGB-1, UMT-1, WPR-1, WMG-1 AND WMS-1) and one IWG (ZW-C) geochemical candidate reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 18, 111–122.
- Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Higher Education. McGraw-Hill.
- Henkel, T. & Gilmour, J. 2014. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, Secondary Neutral Mass Spectrometry, and Resonance Ionization Mass Spectrometry. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 411–424.
- Hirata, T. 2012. Advances in Laser Ablation-Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In: Vanhaecke, F., Degryse, P. (eds) *Isotopic Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 93–112.
- Hoening, M. 2003. Dry ashing. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 235–255.
- Holder, R.M., Hacker, B.R., Kylander-Clark, A.R.C. & Cottle, J.M. 2015. Monazite trace-element and isotopic signatures of (ultra)high-pressure metamorphism: Examples from the Western Gneiss Region, Norway. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 409, 99–111.
- Horn, I. 2008. Comparison of femtosecond and nanosecond laser interactions with

- geologic matrices and their influence on accuracy and precision of LA–ICP–MS data. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course 40, Vancouver, 53–65.
- Horn, I. & von Blanckenburg, F. 2007. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 62, 410–422.
- Hossain, M., Karmakar, D., Begum, S.N., Ali, S.Y. & Patra, P.K. 2021. Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review. *Microchemical Journal*. Elsevier B.V. 165, 106086.
- Hu, Z., Liu, Y., Li, M., Gao, S. & Zhao, L. 2009. Results for rarely determined elements in MPI-DING, USGS and NIST SRM glasses using laser ablation ICP–MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33, 319–335.
- Hu, Z. & Qi, L. 2014. Sample Digestion Methods. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 87–109.
- Hu, Z., Zhang, W., Liu, Y., Chen, H., Gaschnig, R.M., Zong, K., Li, M., Gao, S. & Hu, S. 2013. Rapid bulk rock decomposition by ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) in open vessels at an elevated digestion temperature. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 355, 144–152.
- INMETRO 2020. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Inmetro. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, 30.
- International Organization for Standardization 1992. *Terms and definitions used in connection with reference materials*. Geneva, Switzerland.
- International Organization for Standardization 2015. *Part 1: Cleanrooms and associated controlled environments*. European Standard. Switzerland.
- Ionov, D.A., Chazot, G., Chauvel, C., Merlet, C. & Bodinier, J.L. 2006. Trace element distribution in peridotite xenoliths from Tok, SE Siberian craton: A record of pervasive, multi-stage metasomatism in shallow refractory mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1231–1260.

ISO/REMCO 2005. *Reference Number ISO/REMCO N. 766.* .

Jackson, I. (ed.) 1998. *The Earth's Mantle*. Cambridge University Press, Cambridge.

Jackson, S.E. 2008. Calibration strategies for elemental analysis by LA–ICP–MS. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 169–188.

Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L. & Belousova, E.A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology* 211, 47–69.

Jarvis, I. & Jarvis, K.E. 1992. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 44, 139–200.

Jarvis, K.E., Williams, J.G., Parry, S.J. & Bertalan, E. 1995. Quantitative determination of the platinum-group elements and gold using NiS fire assay with laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS ). *Chemical Geology*, 37–46.

Jenner, F.E. & Arevalo, R.D. 2016. Major and Trace Element Analysis of Natural and Experimental Igneous Systems using LA–ICP–MS. *Elements* 12, 311–316.

Jenner, F.E. & O'Neill, H.S.C. 2012. Major and trace analysis of basaltic glasses by laser-ablation ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 13, 1–17.

Jiao, S., Zhang, Q., Zhou, Y., Chen, W., Liu, X. & Gopalakrishnan, G. 2018. Progress and challenges of big data research on petrology and geochemistry. *Solid Earth Sciences*. Elsevier Ltd 2–11.

Jochum, K.P. *et al.* .2000. The Preparation and Preliminary Characterisation of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research* 24, 87–133.

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. 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 318–319, 31–44.
- Jochum, K.P. & Enzweiler, J. 2014. Reference Materials in Geochemical and Environmental Research. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 43–70.
- Jochum, K.P., Nohl, U., Herwig, K., Lammel, E., Stoll, B. & Hofmann, A.W. 2005a. GeoReM: A New Geochemical Database for Reference Materials and Isotopic Standards. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 333–338.
- Jochum, K.P., Pfänder, J., Woodhead, J.D., Willbold, M., Stoll, B., Herwig, K., Amini, M., Abouchami, W. & Hofmann, A.W. 2005b. MPI-DING glasses: New geological reference materials for in situ Pb isotope analysis. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 6, 1–15.
- Jochum, K.P. & Stoll, B. 2008. Reference materials for elemental and isotopic analyses by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs. In: Sylvester, P.J. (ed.) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, 2008, 147–168.
- Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K. & Willbold, M. 2007. Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* 22, 112–121.
- Johnstone, S., Hourigan, J. & Gallagher, C. 2013. LA-ICP-MS depth profile analysis of apatite: Protocol and implications for (U-Th)/He thermochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 109, 143–161.
- Kane, J.S. & Potts, P.J. 1999. An interpretation of ISO guidelines for the certification of geological reference materials. *Geostandards Newsletter: The Journal of Geostandards and Geoanalysis* 23, 209–221.
- Kimura, J.-I. & Chang, Q. 2012. Origin of the suppressed matrix effect for improved analytical performance in determination of major and trace elements in anhydrous silicate samples using 200 nm femtosecond laser ablation sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1549–1559.

- Knapp, G. & Schramel, P. 2003. Sources of analyte contamination and loss during the analytical process. In: Mester, Z., Sturgeon, R.E. (eds) *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 23–45.
- Košler, J. 2007. Laser ablation ICP-MS - A new dating tool in Earth science. *Proceedings of the Geologists' Association* 118, 19–24.
- Košler, J. 2008. Laser ablation sampling strategies for concentration and isotope ratio analyses by ICP-MS. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues* 2. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 79–92.
- Košler, J. & Magna, T. 2014. Developments in Clean Lab Practices. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 111–122.
- Kotzeva, B.G., Guillong, M., Stefanova, E. & Piperov, N.B. 2011. LA-ICP-MS analysis of single fluid inclusions in a quartz crystal (Madan ore district, Bulgaria). *Journal of Geochemical Exploration*. Elsevier B.V. 108, 163–175.
- Kroslakova, I. & Günther, D. 2007. Elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry: Evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 22, 51–62.
- Kuhn, H.R., Guillong, M. & Günther, D. 2004. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 1069–1074.
- Kuhn, H.R. & Günther, D. 2003. Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols. *Analytical Chemistry* 75, 747–753.
- Kurosawa, M., Shima, K., Ishii, S. & Sasa, K. 2006. Trace Element Analysis of Fused Whole-Rock Glasses by Laser Ablation-ICP-MS and PIXE. *Geostandards and Geoanalytical Research* 30, 17–30.
- Lamble, K.J. & Hill, S.J. 1998. Microwave digestion procedures for environmental matrices. *The Analyst*. Royal Society of Chemistry 123, 103–133.
- Leitzke, F.P., Wegner, A.C., Porcher, C.C., Vieira, N.I.M., Berndt, J., Klemme, S. &

- Conceição, R.V. 2021. Whole-rock trace element analyses via LA-ICP-MS in glasses produced by sodium borate flux fusion. *Brazilian Journal of Geology* 51, e20200057.
- Limbeck, A., Galler, P., Bonta, M., Bauer, G., Nischkauer, W. & Vanhaecke, F. 2015. Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407, 6593–6617.
- Ling, K.Y., Tang, H.S., Zhang, Z.W. & Wen, H.J. 2020. Host minerals of Li–Ga–V–rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China. *Ore Geology Reviews*. Elsevier 119, 103325.
- Linge, K.L. & Jarvis, K.E. 2009. Quadrupole ICP-MS: Introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research* 33, 445–467.
- Liu, Y., Hu, Z., Li, M. & Gao, S. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin* 58, 3863–3878.
- Longerich, H.P. 2008. Laser ablation - Inductively Coupled Mass Spectrometry (LA-ICP-MS); an introduction. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 1–18.
- Longerich, H.P., Günther, D. & Jackson, S.E. 1996. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 355, 538–542.
- Madinabeitia, S.G. de, Lorda, M.E.S. & Ibarra, J.I.G. 2008. Simultaneous determination of major to ultratrace elements in geological samples by fusion-dissolution and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques. *Analytica Chimica Acta* 625, 117–130.
- Marillo-Sialer, E., Woodhead, J., Hanchar, J.M., Reddy, S.M., Greig, A., Hergt, J. & Kohn, B. 2016. An investigation of the laser-induced zircon “matrix effect.” *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 438, 11–24.
- Matusiewicz, H. 2003. Wet digestion methods. In: Mester, Z., Sturgeon, R.E. (eds) *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Montreal, 193–233.



- Matusiewicz, H. 2016. Sample Decomposition Techniques in Inorganic Trace Elemental Analysis. *Handbook of Trace Analysis*. Springer International Publishing, Cham, 75–122.
- McLennan, S.M. 1998. Geochemical classification of the elements. *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Dordrecht, 263–266.
- Mertz-Kraus, R., Brachert, T.C., Jochum, K.P., Reuter, M. & Stoll, B. 2009. LA-ICP-MS analyses on coral growth increments reveal heavy winter rain in the Eastern Mediterranean at 9 Ma. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. Elsevier B.V. 273, 25–40.
- Mertz-Kraus, R., Jochum, K.P., Sharp, W.D., Stoll, B., Weis, U. & Andreae, M.O. 2010. In situ  $^{230}\text{Th}$ – $^{232}\text{Th}$ – $^{234}\text{U}$ – $^{238}\text{U}$  analysis of silicate glasses and carbonates using laser ablation single-collector sector-field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25, 1895.
- Míková, J., Koler, J., Longerich, H.P., Wiedenbeck, M. & Hanchar, J.M. 2009. Fractionation of alkali elements during laser ablation ICP-MS analysis of silicate geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 1244–1252.
- Mokgalaka, N.S. & Gardea-Torresdey, J.L. 2006. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Principles and Applications. *Applied Spectroscopy Reviews* 41, 131–150.
- Moody, J.R. & Lindstrom, R.M. 1977. Selection and Cleaning of Plastic Containers for Storage of Trace Element Samples. *Analytical Chemistry* 49, 2264–2267.
- Nelms, S.M. (ed.) 2005. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook*. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK.
- Nicholls, I.A. 1974. A direct fusion method of preparing silicate rock glasses for energy-dispersive electron microprobe analysis. *Chemical Geology* 14, 151–157.
- Norman, M.D., Pearson, N.J., Sharma, A. & Griffin, W.L. 1996. Quantitative Analysis of trace elements in geological materials by laser ablation ICPMS: Instrumental operating conditions and calibration values of NIST glasses. *Geostandards Newsletter* 20, 247–261.
- Orihashi, Y. & Hirata, T. 2003. Rapid quantitative analysis of Y and REE abundances

- in XRF glass bead for selected GSJ reference rock standards using Nd-YAG 266nm UV laser ablation ICP-MS. *Geochemical Journal* 37, 401–412.
- Outridge, P.M., Doherty, W. & Gregoire, D.C. 1997. Ablative and transport fractionation of trace elements during laser sampling of glass and copper. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52, 2093–2102.
- Paré, J.R.J. & Yaylayan, V. 1997. Mass spectrometry: Principles and applications. In: Paré, J.R.J., Bélanger, J.M.R. (eds) *Instrumental Methods in Food Analysis*. Elsevier B.V., 239–266.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A. & Wade, S.C. 2011. Trace-element microanalysis by LA-ICP-MS: The quest for comprehensive chemical characterisation of single, sub-10 µm volcanic glass shards. *Quaternary International*. John Wiley & Sons Ltd. Publishing 246, 57–81.
- Pearson, N.J., Griffin, W.L. & O'Reilly, S.Y. 2008. Mass fractionation correction in laser ablation multiple collector ICP-MS: implications for overlap corrections and precise and accurate in situ isotope ratio measurement. In: Sylvester, P. (ed.) *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver, 93–116.
- Picó, Y. 2015. Advanced Mass Spectrometry. *Comprehensive Analytical Chemistry* 68, 77–129.
- Pinto, F.G., Junior, R.E. & Saint'Pierre, T.D. 2012. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. *Analytical Letters* 45, 1537–1556.
- Potts, P.J. 1987. *A Handbook of Silicate Rock Analysis*. Springer Netherlands, Dordrecht.
- Potts, P.J., Robinson, P. 2003. Sample preparation of geological samples, soils and sediments. In: Mester, Z., Sturgeon, R.E. (eds) *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, Montreal, 723–763.
- Railsback, L.B. 2003. An earth scientist's periodic table of the elements and their ions. *Geology* 31, 737.
- Raimondo, T., Payne, J., Wade, B., Lanari, P., Clark, C. & Hand, M. 2017. Trace

- element mapping by LA-ICP-MS: assessing geochemical mobility in garnet. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer Berlin Heidelberg 172, 17.
- Regnery, J., Stoll, B. & Jochum, K.P. 2010. High-Resolution LA-ICP-MS for Accurate Determination of Low Abundances of K, Sc and Other Trace Elements in Geological Samples. *Geostandards and Geoanalytical Research* 34, 19–38.
- Reiners, P.W. & Nicolescu, S. 2007. *Measurement of parent nuclides for (U-Th)/He chronometry by solution sector ICP-MS. ARHDL Report 1.*
- Rocholl, A. 1998. Major and Trace Element Composition and Homogeneity of Microbeam Reference Material: Basalt Glass USGS BCR-2G. *Geostandards and Geoanalytical Research* 22, 33–45.
- Rollinson, H.R. 1993. *Using Geochemical Data Evaluation, Presentation, Interpretation*. Pearson Education Limited, London.
- Rudnick, R.L. 1998. Elements: Large-ion lithophile. *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Dordrecht, 213–214.
- Russo, R.E. & Baldwin, D.P. 2003. Laser ablation sampling. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, 593–609.
- Sader, J.A. & Ryan, S. 2020. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 20, 167–175.
- Salters, V.J.M. 1998. Elements: high field strength. *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Dordrecht, 209–210.
- Sato, K. & Kawashita, K. 2002. Espectrometria de massas em geologia isotópica. *Geologia USP Série Científica* 2, 57–77.
- Schudel, G., Lai, V., Gordon, K. & Weis, D. 2015. Trace element characterization of USGS reference materials by HR-ICP-MS and Q-ICP-MS. *Chemical Geology*. Elsevier B.V. 410, 223–236.
- Settle, F. (ed.) 1998. *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*. Prentice Hall PTR, New Jersey.
- Sinclair, D.J., Williams, B. & Risk, M. 2006. A biological origin for climate signals in

- corals - Trace element “vital effects” are ubiquitous in Scleractinian coral skeletons. *Geophysical Research Letters* 33, 1–5.
- Sindern, S. 2017. Analysis of Rare Earth Elements in Rock and Mineral Samples by ICP-MS and LA-ICP-MS. *Physical Sciences Reviews* 2, 1–14.
- Smith, L. 2018. An Introduction to LA-ICP-MS. *Teledyne CETAC Technologies*. Teledyne Photon Machines, 61.
- Sousa, D.V.M., Abreu, A.T., Sampaio, G.M.S., Lana, C.C., Rodrigues, D.A.S. & Nalini, H.A. 2020. Determination of rare earth elements in Fe-minerals using external calibration by LA-ICP-MS and application on Cauê Iron Formation (Brazil). *Talanta*. Elsevier B.V. 219, 121239.
- Spandler, C., Hammerli, J., Sha, P., Hilbert-Wolf, H., Hu, Y., Roberts, E. & Schmitz, M. 2016. MKED1: A new titanite standard for in situ analysis of Sm-Nd isotopes and U-Pb geochronology. *Chemical Geology* 425, 110–126.
- Steenstra, E.S., Berndt, J., Klemme, S. & van Westrenen, W. 2019. LA-ICP-MS analyses of Fe-rich alloys: quantification of matrix effects for 193 nm excimer laser systems. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34, 222–231.
- Šulcek, Z. & Povondra, P. 1989. *Methods of decomposition in inorganic analysis*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Šulcek, Z., Povondra, P., Doležal, J. & Langmyhr, F.J. 1977. Decomposition Procedures in Inorganic Analysis. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* 6, 255–323.
- Sylvester, P. 2008a. *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: current practices and outstanding issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course. Mineralogical Association of Canada, Vancouver.
- Sylvester, P.J. 2008b. Matrix effects in laser ablation ICP-MS. In: Sylvester, P. (ed.) *Mineralogical Association of Canada Short Course*. Mineralogical Association of Canada Short Course 40, Vancouver, 67–78.
- Sylvester, P.J. & Jackson, S.E. 2016. A brief history of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Elements* 12, 307–310.
- Tamura, A., Akizawa, N., Otsuka, R., Kanayama, K., Python, M., Morishita, T. & Arai,

- S. 2015. Measurement of whole-rock trace-element composition by flux-free fused glass and LA-ICP-MS: evaluation of simple and rapid routine work. *GEOCHEMICAL JOURNAL* 49, 243–258.
- Tan, X. & Wang, Z. 2020. General High-Pressure Closed Acidic Decomposition Method of Rock Samples for Trace Element Determination Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. Pleiades journals 75, 1295–1303.
- Tang, P., Tang, J., Wang, Y., Lin, B., Leng, Q., Zhang, Q., He, L., Zhang, Z., Sun, M., Wu, C., Qi, J., Li, Y. & Dai, S. 2021. Genesis of the Lakang'e porphyry Mo (Cu) deposit, Tibet: Constraints from geochemistry, geochronology, Sr-Nd-Pb-Hf isotopes, zircon and apatite. *Lithos*. Elsevier B.V. 380–381, 105834.
- Taverniers, I., De Loose, M. & Van Bockstaele, E. 2004. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 23, 535–552.
- Thermo Finnigan Scientific 2005. *ELEMENT2/ELEMENT XR Hardware Manual*. Bremen.
- Thomas, R. 2001. TUTORIAL: A Beginner's Guide to ICP-MS (XIII). *Spectroscopy* 16, 22–27.
- Thomas, R. 2003. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*. Press, CRC, New York.
- Trace Element 2015.. *Encyclopaedia Britannica*.
- Ulianov, A., Müntener, O. & Schaltegger, U. 2015. The ICPMS signal as a Poisson process: a review of basic concepts. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30, 1297–1321.
- Vanhaecke, F. 2012. Single-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In: Vanhaecke, F., Degryse, P. (eds) *Isotopic Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 31–75.
- Vanhaecke, F. & Kyser, K. 2012. The Isotopic Composition of the Elements. In: Vanhaecke, F., Degryse, P. (eds) *Isotopic Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 1–29.

- Wang, J., Xiong, X., Zhang, L. & Takahashi, E. 2020. Element loss to platinum capsules in high temperature pressure experiments. *American Mineralogist* 105, 1593–1597.
- White, W.M. 2013. *Geochemistry*. Wiley, Oxford, UK.
- Wieser, M., Schwieters, J. & Douthitt, C. 2012. Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In: Vanhaecke, F., Degryse, P. (eds) *Isotopic Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 77–91.
- Willbold, M. & Jochum, K.P. 2005. Multi-Element Isotope Dilution Sector Field ICP-MS: A Precise Technique for the Analysis of Geological Materials and its Application to Geological Reference Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research* 29, 63–82.
- Willbold, M., Jochum, K.P., Raczek, I., Amini, M.A., Stoll, B. & Hofmann, A.W. 2003. Validation of multi-element isotope dilution ICPMS for the analysis of basalts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377, 117–125.
- Woodhead, J.D., Horstwood, M.S.A. & Cottle, J.M. 2016. Advances in isotope ratio determination by LA-ICP-MS. *Elements* 12, 317–322.
- Xue, J., Bai, Y. & Liu, H. 2019. Recent advances in ambient mass spectrometry imaging. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. Elsevier Ltd 120, 115659.
- Young, E.J., Myers, A.T., Munson, E.L. & Conklin, N.M. 1969. Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico. *U.S. Geological Survey Professional Paper*, vol. 650, 650, 84–93.
- Yu, Z., Norman, M.D. & Robinson, P. 2003. Major and trace element analysis of silicate rocks by XRF and laser ablation ICP-MS using lithium borate fused glasses: Matrix effects, instrument response and results for international reference materials. *Geostandards Newsletter* 27, 67–89.
- Yu, Z., Robinson, P. & McGoldrick, P. 2001. An Evaluation of Methods for the Chemical Decomposition of Geological Materials for Trace Element Determination using ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 25, 199–217.
- Zhang, W. & Hu, Z. 2019. Recent advances in sample preparation methods for

elemental and isotopic analysis of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Elsevier 160, 105690.

Zhu, L., Liu, Y., Hu, Z., Hu, Q., Tong, X., Zong, K., Chen, H. & Gao, S. 2013. Simultaneous Determination of Major and Trace Elements in Fused Volcanic Rock Powders Using a Hermetic Vessel Heater and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research* 37, 207–229.

## 8. ANEXOS

### 8.1. ANEXO 1

#### WHOLE-ROCK TRACE ELEMENT ANALYSES VIA LA-ICP-MS IN GLASSES PRODUCED BY SODIUM BORATE FLUX FUSION

Felipe Padilha Leitzke<sup>1</sup>, Aline Celuppi Wegner<sup>1</sup>, Carla Cristine Porcher<sup>1</sup>, , Natália Isabel Malüe Vieira<sup>1</sup>, Jasper Berndt<sup>2</sup>, Stephan Klemme<sup>2</sup>, Rommulo Vieira Conceição<sup>1</sup>.

1. Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), CPGq/IGEO/UFRGS, Avenida Bento Gonçalves 9500, 43129. Porto Alegre, CEP 91501-970, Rio Grande do Sul, Brasil.

2. Institut für Mineralogie, Universität Münster – Münster, Germany.

E-mails: felipe.leitzke@ufrgs.br, celuppi@ufrgs.br, carla.porcher@ufrgs.br, natimalue@gmail.com, rommulo.conceicao@ufrgs.br, jberndt@uni-muenster.de, stephan.klemme@uni-muenster.de

Academy section: Earth Sciences, Geology, Geochemistry, Analytical Methods.

<https://doi.org/10.1590/2317-4889202120200057>

#### ABSTRACT

Trace elements provide crucial information about the origin and evolution of the Earth. One common issue regarding their analyses is the reduced analyte recovery during hot plate acid digestion for some geological samples. To overcome this, alkali fluxes (e.g., Lithium borate) have been used to produce a homogeneous synthetic glass that can be used then for both X-ray fluorescence (XRF) and Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). In this sense, we developed a method for LA-ICP-MS whole rock trace element analyses in glasses prepared by mixing high-purity sodium tetraborate and rock powders at high-temperature. We selected six international reference materials including peridotite (JP-1), basalt (BRP-1), kimberlite (SARM-39), pyroxenite (NIM-P), diorite (DR-N) and andesite (JA-1). Glasses were produced in a fully automatic fusion machine with step heating. Run products analyses were carried out on a Thermo<sup>®</sup> Element2 SF-ICP-MS



coupled to a New Wave Research® Nd:YAG (213 nm) Laser ablation system and on a Thermo® Element XR ICP-MS coupled to an Analyte G2 (193 nm) LA system. Results show that glasses are homogeneous and there is good agreement (generally > 90%) between our data and literature values for most trace elements, including large ion lithophile elements (LILE), high-field strength elements (HFSE) and rare-earth elements (REE).

**KEYWORDS:** Laser ablation inductively coupled plasma mass; trace elements; geochemistry.

## **INTRODUCTION**

Despite their low abundance, trace elements provide crucial information about geochemical processes during the origin and evolution of the Earth and other planets (e.g., Kelemen et al. 1993, Münker 2010, White 2013). For example, trace elements have long been used to constrain tectonic settings and petrogenesis of a given geological unit (e.g., Pearce et al. 1984, Whalen et al. 1987), in mineral exploration and the origin of ore deposits (e.g., Pearce & Gale 1977, Hutchinson & McDonald 2008, Reich et al. 2016), or even to constrain large-scale planetary differentiation processes (e.g., Pfänder et al. 2007, Leitzke et al. 2017). For this reason, the high demand for trace elements analysis has led to a wide methodological/instrumental development in the last 10 to 20 years in geochemistry, promoting increasingly expressive analytical results in this area. For example, one of the most recent advances was to use Laser ablation split stream analyses for measuring Sm-Nd, U-Pb or Hf isotopes together with trace elements content from the same ablated sample volume in a multi collector inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) (e.g., Kylander-Clark et al. 2013, DesOrmeau et al. 2015, Fisher et al. 2020). However, one of the difficulties in the development of new techniques in multipurpose analytical facilities is, in particular, the issue of contamination, which can lead to a temporary or permanent damage to other analytical routines and procedural blanks in the geochemistry laboratory.

The analyses of trace elements in geological materials is mainly performed employing mass spectrometry, either with ionization through ICP-MS or emission of secondary ions, with the former being more cost effective than the latter (Jenner & Arevalo 2016). Sample introduction in the ICP-MS system can be via solution nebulization of a pre-dissolved rock powder or fused glass, or from a solid sample via

Laser ablation (Jackson et al. 1992, Fryer et al. 1995, Russo et al. 2013). Solution nebulization ICP-MS (SN-ICP-MS) requires prior acid digestion of the samples (e.g., Taylor et al. 2002, Pinto et al. 2012) and has lower detection limits mainly due to the higher volume of material (mg level) and efficiency of ionization compared to Laser ablation. However, reliability of SN-ICP-MS results is affected by incomplete digestion of samples that have minerals resistant to acid attack (e.g., zircon, monazite or rutile), as well as precipitation and adsorption during preparation, storage and data acquisition (Potts 1992, Eggins 2003). There are some alternatives to overcome these issues. The first is the use of analytical techniques that do not require sample digestion such as Spark Source Mass Spectrometry (SSMS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) or instrumental neutron activation analysis (INAA) (e.g., Korotev 1996, Jochum et al. 2001). The second is to use silicate glass beads produced by mixing rock powder and alkali salts, which lower the melting point of the system, as already done for X-ray fluorescence (XRF) measurements, and subsequently dissolving them with acid or alkaline solutions (Ingamells 1970, Panteeva et al. 2003). Another approach, recently developed by Peters & Pettke (2017), uses Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) in nanoparticulate pressed rock powders to acquire trace element concentration. By applying this method, the authors were able to produce homogeneous pressed powders and quantify all groups of trace elements in six geological reference materials (RM) with accuracy similar to solution nebulization ICP-MS.

Still, except for the pressed rock powder technique (Peters & Pettke 2017), methods to acquire whole-rock trace element data are time and resource consuming. One simple, rapid and cost-effective technique is to analyze glass beads by Laser ablation ICP-MS, which is a technique that can determine accurately and precisely more than 60 elements in geological samples in less than one minute (Eggins 2003, Jenner & O'Neill 2012). With this method, Eggins (2003) summarized the four main advantages LA-ICP-MS analyses of geological materials produced via alkali flux fusion:

- possibility of coupling trace element analyses with XRF major element analyses;
- less time and resource consuming compared to conventional solution nebulization;
- simple spectral acquisition;

- more reliable sample digestion and consequently less uncertainty on analyte recovery.

Most of the studies that perform LA-ICP-MS trace analyses on glasses produced via alkali fusion use Lithium borate as flux material (Nesbitt et al. 1997, Ødegård & Hamester 1997, Günther et al. 2001, Eggins 2003), since this is the standard procedure for XRF. Lithium borate is used instead of Na-borate in XRF analyses because the latter is an element of interest in whole-rock major element composition. Nevertheless, applications of Lithium isotope geochemistry have increased recently (Tomascak et al. 2012). Moreover,  $^7\text{Li}$  is one of the masses used for ICP-MS tuning, and there is a great interest in Li content of minerals and rocks for petrology and geochemistry, which makes the introduction of a large amount of Li into the ICP-MS system during Laser ablation a problem in geochemical laboratories due to contamination and increase in background signals. One alternative is to produce these glasses employing sodium tetraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), which is also less expensive than Lithium borate and readily available in most geochemistry laboratories. Therefore, this study aimed to present the evaluation of a rapid method for precisely and accurately determining whole-rock trace element content using LA-ICP-MS on glass beads produced by mixing high-purity sodium tetraborate and rock powders at high-temperature. Among the dataset of 27 trace elements chosen to be analyzed are the most relevant for geochemical applications, i.e., Sc, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, Ta, Th and U.

## **METHODS AND ANALYTICAL TECHNIQUES**

### **SAMPLE SELECTION AND GLASS PRODUCTION**

For this study, we selected a set of six standard RM including one andesite (JA-1, Hakone Volcano, Geological Survey of Japan), one peridotite (JP-1, Geological Survey of Japan), one pyroxenite (NIM-P, Bushveld Complex, Mintek South Africa), one kimberlite (SARM39, Kimberley Mine, Mintek South Africa), one diorite (DR-N, Rocher de Neuntelstein, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Vandœuvre-lès-Nancy, France), and one basalt (Ribeirão Preto, Instituto de Geociências, UNICAMP/Brazil). These certified RM comprise a large compositional range observed in nature, with  $\text{SiO}_2$  contents from 33 to 65 wt.%, and all samples are well described in the literature and geochemical databases (e.g., GeoReM) (Jochum et al. 2005b). This enables not only direct comparison and validation of the developed method but also the use of these samples as future matrix-match external

RM for LA-ICP-MS analyses. Glasses were produced in a fully automatic PanAnalytical<sup>®</sup> Eagon 2 fusion machine following a standard procedure used for XRF analyses, as described below. A 7:1 ratio of sodium tetraborate decahydrate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) flux (7 g) was mixed with the rock powder (1 g) and placed in a 95% Pt – 5% Au crucible (melting point between 1,675 and 1,745°C) in the furnace. The true dilution ratio, after melting, however, is likely to lie around 3.79 to one, since almost half of the mass comprising water will evaporate during the glass production. The risk of using a flux that has almost half of it as water is that it such a large volume of gas can boil and blow out during the melting stage causing damage to the Pt ware or to the furnace. Because of that, we slowly heated the crucible from room temperature to the desired melting temperature (1,050°C), in order to release all water at a slow and constant rate and prevent that the mixture could be blown out of the crucible during glass production. The choice for 95% Pt – 5% Au alloy is widely used for crucibles when producing silicate glasses via flux fusion for XRF analyses because the gold content reduces the wetting so that the glass can be easily removed after solidification without leaving residues. High-purity Merck<sup>®</sup> sodium tetraborate decahydrate (> 99.5%) was chosen to avoid contamination of sample rock powders in the mixing stage. A droplet of Ammonium iodide was added to the mixture before each melting stage to additionally prevent that the glass would stick to the crucible wall. In order to test if the crucible has been previously contaminated by trace elements in prior fusion processes, one of our samples (JA-1) was duplicated, by melting it with an “old” crucible, which was already in use routinely in the XRF laboratory and the other with a brand new one, which was the same used for the rest of our samples. Temperature was raised to 1,050°C and sample was stirred for 13 minutes. The choice of this temperature is because it is well below the point where trace elements of interest become volatile, with the exception of Rb and Zn (see Lodders 2003). After that, molten mixture was poured into a polished Pt plate with 32 mm diameter, forming a circular glass disc ca. 1.0 mm thick. Glasses were broken into small fragments and mounted in round 1” (25 mm  $\phi$ ) epoxy sections. Even though glasses already had a clean and plane surface, after mounting, they had to be re-polished to all be on the same height. Because of the hygroscopic characteristic of the sodium tetraborate glass, polishing was done with 0.3 micron alumina powder in ethanol and cleansed with kerosene due to the highly hygroscopic properties of the glass itself. Also, because the glass bead is highly hygroscopic, it is recommended that samples are kept in a desiccator to prevent formation of a white

layer of hydrated borate on top of it (Fig. 1). Macroscopically, silicate glass beads were homogeneous and ranged in color from transparent to brown, green and black, while “blank” glass beads produced only from the  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  are transparent immediately after quenching, but almost instantaneously acquire humidity from the atmosphere and have a whitish layer of hydrated borate on the surface (Fig. 1, right). The more iron rich the rock powder was, the darker the produced glass was. Compiled major element composition of the RM and exact proportion of rock powder to flux is given in Table 1. The proportion between flux and sample is crucial for the method development and data reduction, as well as for future application of LA-ICP-MS trace element analyses in tandem with XRF whole rock composition, in order to evaluate the original amount of Na in the sample and the amount added by the  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



Figure 1 Glass beads produced in this study; sodium borate + rock powders (left) and only sodium borate, which was as necessary to control blank measurement and possible contamination from the flux (right).

Table 1: Major element composition of standard reference materials and rock powder to flux proportion.

SRM	JA-1	JP-1	NIM-P	DR-N	SARM-39	BRP-1
<i>Rock type</i>	Andesite	Peridotite	Pyroxenite	Diorite	Kimberlite	Basalt
<i>Location</i>	Hakone (J)	Horoman (J)	Bushveld (SA)	Neuntelstein (F)	Kimberley (SA)	Ribeirão Preto (BR)
<i>Whole-rock (wt. %)*</i>						
Na <sub>2</sub> O	3.87	0.02	0.37	2.99	0.50	2.71
MgO	1.57	44.65	26.51	4.40	26.24	3.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.10	0.64	4.08	17.52	4.29	12.40
SiO <sub>2</sub>	64.20	42.38	52.12	52.85	33.44	50.39
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.00	0.03	0.25	1.46	0.63
K <sub>2</sub> O	0.77	0.00	0.10	1.70	1.04	1.52
CaO	5.70	0.55	2.93	7.05	9.69	7.95
TiO <sub>2</sub>	0.86	0.01	0.24	1.09	1.58	3.81
MnO	0.15	0.12	0.24	0.22	0.17	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	7.01	8.35	13.01	9.70	9.29	15.59
LOI	1.51	3.20	0.50	2.26	-	0.50
Total	100.90	99.92	100.13	100.03	87.70	99.65
Sample (g)	1.0057	1.0065	1.0161	1.0170	1.0074	0.9827
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O (g)	7.0118	7.0200	7.0227	7.0199	7.0217	6.9935

\*Reference values available at the Geological and Environmental Reference Materials database (GeoReM); SRM: Standard Reference Material; J: Japan; SA: South Africa; F: France; BR: Brazil.

## LASER ABLATION INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

LA-ICP-MS data was acquired at two different laboratories, the first series at the Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Brazil, and the second at the Institute für Mineralogie, University of Münster, Germany. The ICP-MS and Laser operating conditions are given in Table 2.

For the analyses at the LGI-UFRGS, a Thermo Fisher<sup>®</sup> Element 2 Sector Field ICP-MS was coupled to a New Wave Research<sup>®</sup> Nd:YAG deep UV (213 nm) Laser ablation system (Fig. 2). Helium (compressed, 99.5 – 100% pure, White Martins/Praxair Inc., Rio de Janeiro, Brazil) flow was increased slowly to a constant rate of 0.5 L min<sup>-1</sup> flushing into the Laser sample cell to minimize surface recondensation and maximize transport (Eggins et al. 1998, Eggins 2003). An auxiliary flow of Ar (Argon Pure Liquid 99.9%, Air Products, Guaíba, Brazil) fixed at 0.86 L min<sup>-1</sup> was combined with He as carrier gas prior to reaching the ICP-MS. Preliminary tests showed that line scans (raster) worked more effectively and were less time-consuming than spots in regard to homogeneity of the ICP-MS Laser signal on the glasses. Sensitivity was monitored by ablation of the NIST-612 glass and maximized to always keep oxygen production rate below 0.1%, monitored by the formation of ThO<sup>+</sup>. Line scans were performed with 100 µm diameter, 20 Hz and 5 µm s<sup>-1</sup>. Signal stability under these conditions was ca. 5% RSD or less over a period

of 2 to 3 minutes. A take-up ablation time of 5 seconds on the sample/standard before starting the analysis in the ICP-MS was used to ensure that all the system is purged with the ablation gas and set with the mixture of sample and sample gas, guaranteeing that there is no “gap” time in the analysis. In total, ten points in each sample and blank were done and results are an average of them, and each line scan lasted for around 2 minutes.

The analysis protocol at the LGI-UFRGS involved measuring the NIST SRM 612 glass before and after each sample assuming linear drift of the machine, as well as subtraction of “gas” background (Laser turned off) from all count rates obtained for each analyte. An additional step was done to produce a background reference value for the borate fusion flux. A total of eleven borate discs produced by melting 8 g of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  were also measured as unknown samples. The following isotopes were monitored during analyses in low resolution:  $^{51}\text{V}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{142}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{150}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$ ,  $^{154}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{160}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{168}\text{Er}$ ,  $^{170}\text{Er}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{174}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{174}\text{Hf}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{180}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ .

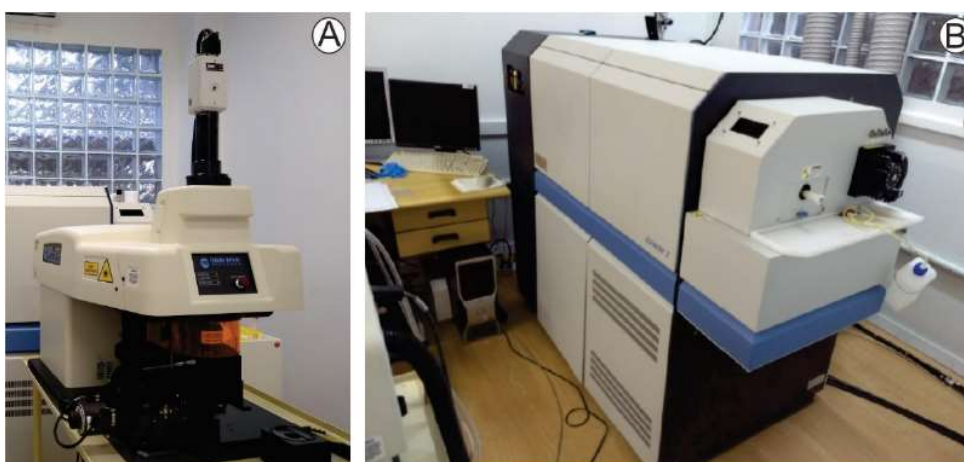


Figure 2: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) apparatus used in this study; (A) New Wave Research. Nd:YAG deep UV (213 nm) laser ablation system; (B) Thermo Fisher. Element 2 Sector Field ICP-MS.

Albeit not all of them yielded meaningful results, no correction for interfering isobaric or molecular species (e.g.,  $^{11}\text{B}^{40}\text{Ar}$  or  $^{7}\text{B}^{36}\text{Ar}$ ) was done, and we chose to use only isotopes that are not prone to significant interferences (see Tab. 3 for selected masses) and keep oxygen production rate as low as possible (e.g., Eggins 2003). As seen from the list of analytes, special attention was given to refractory lithophile elements (Lodders 2003, Palme & O'Neill 2014), such as the large ion lithophile elements (LILE — e.g., Ba, Sr), high-field strength elements (HFSE — e.g., Zr, Hf,

Ti), and rare-earth elements (REE — e.g., La, Ce, Eu, Lu), because they are not prone to volatilization to the atmosphere or diffusion to the crucible during rock powder melting. Data reduction was performed employing in-house spreadsheets which apply the method described in Longerich et al. (1996) and are detailed in section “Calibration strategy and data reduction”. Both NIST-610 and NIST-612 glasses were used as external standards in this study, and  $^{43}\text{Ca}$  as internal standard. The rationale of using two external standards was to check for measurement accuracy by using at each time either one or another as external standard and unknown and vice-versa. When this was done, values obtained for both NIST-610/612 do not deviate more than 5% of the preferred values reported by Jochum et al. (2011).

In order to verify the accuracy and precision of our results at the LGI-UFRGS, trace element concentrations of the glass pellets were also determined via LA-ICP-MS at the Institut für Mineralogie in Münster, Germany. Sample ablation was performed with a pulsed 193 nm ArF excimer Laser (Analyte G2, Photon Machines). A spot size of 35  $\mu\text{m}$ , repetition rate of 5 Hz and energy of  $\sim 3\text{--}4\text{ J/cm}^2$  were chosen and elemental analysis carried out with an Element XR mass spectrometer (ThermoFisher Scientific). Forward power was 1300 W and reflected power  $< 1\text{ W}$ , gas flow rates were about 1 L/min for He (carrier gas of ablated material), 0.8 and 1 L/min for the Ar-auxiliary and sample gas, respectively. Before starting analysis, the system has been tuned on a NIST-612 reference glass measuring  $^{139}\text{La}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}$  to get stable signals and high sensitivity, as well as low oxide production rates ( $^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th} < 0.1\%$ ). A total of 32 masses were monitored, including  $^7\text{Li}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{43}\text{Ca}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{53}\text{Cr}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{182}\text{W}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$  and  $^{238}\text{U}$ . External and internal standard were the NIST- 612 and  $^{43}\text{Ca}$ , respectively. Overall time of a single analysis was 75 s (20 s for background, 40 s for peak after switching on the Laser, and 15 s of washout time). Concentrations of measured elements were calculated using the Glitter software (Griffin et al. 2008, Van Achterbergh et al. 2001). Standard reference glasses BHVO2-G and BIR1-G were analyzed as monitor for precision and accuracy. Obtained results match the published range of concentrations given in the GeoReM database and do not deviate more than 5% from the preferred values (Jochum et al. 2005b).



Table 2: Major element composition of standard reference materials and rock powder to flux proportion.

ICP-MS		Laser ablation	
<b>Isotope Geology Laboratory (Institute of Geosciences, UFRGS, Brazil)</b>			
Magnetic Sector Field ICP-MS	Element2 from Thermo Fischer Scientific®	Model	UP213 Nd:YAG New Wave
Forward Power	1300 W	Wavelength	213 nm
Reflected Power	3 W	Max. Output energy	100%
Cool Gas flow (Ar)	15 L/min	Pulse width	4 ns
Aux. Gas flow (Ar)	0.86 L/min	Energy density	100 mJ
Ablation Cell gas flow (He)	0.5 L/min	Focus	Fixed at sample surface
Injector	Injektor quartz ICP II Ø 1,75 mm	Repetition rate	20 Hz
Sample Cone	Ni with 1.15 mm orifice	Spot size	100 µm
Skimmer Cone	Ni with 0.6 mm orifice	Ablation cell	Ø 2.54 cm
Runs	3	Sample time	0,075 s
Passes	2	Sample per peak	35
Take-up time	5 s	Passes	1
Magnet masses	42.958; 54.938; 73.921; 138.906; 180.947; 235.043	Speed	5 µm/s
Dwell time	0.285 s	Sampling scheme	raster (line)
Mass Window	150		
Acquisition Mode	Escan		
<b>LA-ICP-MS laboratory (Institute of Mineralogy, University of Münster, Germany)</b>			
Magnetic Sector Field ICP-MS	Element XR from Thermo Fischer Scientific®	Model	Analyte G2, Photon Machines
Forward Power	1300 W	Wavelength	193 nm
Reflected Power	< 1 W	Max. Output energy	15 J/cm <sup>2</sup>
Cool Gas flow (Ar)	16 L/min	Pulse width	4 ns
Aux. Gas flow rate (Ar)	0.8 L/min	Energy density	4 J/cm <sup>2</sup>
Ablation Cell gas flow (He)	1 L/min	Focus	Fixed at sample surface
Injector	Injektor quartz ICP II Ø 1,75 mm	Repetition rate	5 Hz
Sample Cone	Jet type Ni sampling cone with 1.1 mm orifice	Spot size	35 µm
Skimmer Cone	X-type Ni skimmer cone with 0.8 mm orifice	Ablation cell	HelEx-2-volume cell
Runs	28	Sample time	0.002 s
Passes	1	Sample per peak	100
Take-up time	40 s	Sampling scheme	spot
Magnet masses	42.958; 58.933; 84.911; 132.905; 174.940; 232.038		
Dwell time	2.163 s		
Mass Window	10		
Acquisition Mode	Escan		

LA-ICP-MS: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry.

Limits of detection and sensitivity on LA-ICP-MS analyses are individual for each analyte mass, being a function of ionization efficiency, mass, concentration and amount of material extracted from the sample and introduced in the mass spectrometer (Longerich et al. 1996). Sensitivity can be monitored via NIST SRM 612 average measurements (Tab. 3 and Fig. 3). In order to quantify the limit of detection for each mass, it is necessary to measure several samples with no analyte, which is normally done by acquiring data only with the gas flow to the ICP-MS, without firing the Laser, i.e., equivalent to the machine background (e.g., Longerich 2008). In addition, in the case the case of our study, we need to add the count rates measured

on only borate discs that were produced without mixing with rock powders. Machine background is normally extremely low in LA-ICP-MS, especially for heavy analytes, with only a few counts per second. Therefore, to avoid dealing with the non-gaussian distribution of the background values when there are only a few measurements, Poisson counting statistics are applied, and the detection limit (DL) for each analyte (x) is determined by the Equation 1 (Golitzko 2016):

$$DL_x = \frac{3.29 \cdot \sqrt{\mu_{BGx} \cdot \frac{1}{\eta}} + 2.71}{S_x \cdot DT_x} \quad (1)$$

In which:

$\mu_{BGx}$  = mean value in counts per seconds of all background measurements;

DT = dwell time;

$\eta$  = number of background measurements;

$S_x$  = the sensitivity, i.e., the signal detected per unit of concentration.

Table 3: Analyte elements and isotopes, NIST SRM 612 preferred values, and observed sensitivities, and calculated detection limits for LA-ICP-MS analysis of Borax fused glasses

Element	Selected mass	NIST SRM 612 <sup>*</sup> ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Avg. Sensitivity (cps per $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Background DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	BG + Sodium borate DL ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
V	51	38.8	26,762	0.02	2.8
Cr	53	36.4	2,659	0.7	0.7
Ni	60	38.8	7,630	0.2	1.8
Cu	65	37.8	59,858	0.002	0.8
Zn	66	39.1	13,026	0.05	1.2
Rb	85	31.4	29,753	0.04	0.05
Sr	88	78.4	29,153	0.1	0.1
Y	89	38.3	26,882	0.003	0.003
Zr	90	37.9	12,489	0.007	0.008
Nb	93	38.9	22,664	0.006	0.007
Ba	137	39.3	4,646	0.02	0.3
La	139	36.0	31,491	0.002	0.002
Ce	140	38.4	34,364	0.001	0.01
Pr	141	37.9	42,577	0.003	0.003
Nd	146	35.5	7,105	0.005	0.005
Sm	147	37.7	5,956	0.001	0.002
Eu	153	35.6	23,085	0.001	0.001
Gd	157	37.3	5,736	0.006	0.006
Dy	163	35.5	8,791	0.004	0.006
Ho	165	38.3	33,699	0.0006	0.0009
Er	166	38.0	10,910	0.006	0.006
Yb	172	39.2	7,144	0.008	0.008
Lu	175	37.0	31,678	0.001	0.001
Hf	178	36.7	11,119	0.001	0.001
Ta	181	37.6	32,781	0.001	0.001
Th	232	37.8	29,674	0.0002	0.001
U	238	37.4	41,465	0.003	0.003

<sup>\*</sup>Preferred values reported by Jochum *et al.* (2011). For laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) settings and analytical parameters see text and Table 2. Sensitivity is based on observed count rates during analysis of NIST SRM 612 glass. Detection limit take into account the average countrate for 11 sodium borate discs produced in a similar fashion to the samples, i.e., the dilution factor of 7:1 (total approx. 8 g).  
BG: background, DL: detection limit.

In our case, we have two background values that need to be removed, and, hence, two possible DL. The first is the one calculated based solely on the Ar and He gas flow, and the second based on our measurement of eleven borate discs that were melted without sample mixture. The sum of both is the real analytical background when applying our method. By applying Equation 1, we obtain DL values ranging from the lowest value of 0.0009  $\mu\text{g/g}$  for Ho to the highest of 2.8  $\mu\text{g/g}$  for V (Tab. 3 and Fig. 3). Note that for some elements (Ni, Cu, Zn, V, Ba and Th) the background measured by ablating the sodium tetraborate discs, instead of only gas, increases, resulting in higher values of DL (Tab. 3), which indicates that these elements are present as impurities in the powder, possibly contaminating the sample by a significant amount. This exacerbates the importance of producing and analyzing systematically glasses with only flux and no sample, given that these values have to be subtracted from the count rates of the samples to provide a precise and accurate result.

### **CALIBRATION STRATEGY AND DATA REDUCTION**

Differences in ablation yield a common issue with LA-ICP-MS analyses, i.e., the extent of material transported from the sample to the ICP-MS during the acquisition time. They can arise not only from changes in ablation conditions (e.g., spot size, frequency, and energy) but also from distinct physicochemical properties of materials that can absorb a particular Laser wavelength weakly or strongly causing extensive variation on the ablation yield (e.g., Jackson 2008). Moreover, differences in the ionization potential, melting and boiling point, and, in turn, volatility of the chemical elements, can cause elemental fractionation between vapor and the solid phase during ablation, despite otherwise ideal conditions (e.g., Fryer et al. 1995, Outridge et al. 1998, Chen 1999, Kuhn & Günther 2004). To overcome any issues with the changes in the amount of material that is ablated, transported and ionized at the ICP-MS, a correction factor is applied by using internal standardization. In this study, the calibration and quantification of the LA-ICP-MS data was performed by combining periodically (at the beginning and end) the ablation of an external standard (NIST-610/612 glasses) to an internal standard ( $^{43}\text{Ca}$ ), which is an element of known concentration in the sample and standard (e.g., Jackson 2008). This procedure has been recognized to provide accurate analyses for many trace elements (Jackson et al. 1992, Perkins et al. 1993, Eggins 2003, Wu et al. 2018). The choice of  $^{43}\text{Ca}$  as internal standard fulfils the requirements established by Jackson (2008), since this element is homogeneously distributed individually in the samples, it is present in

sufficient concentration for both determination via LA-ICP-MS and an independent method (in our case, EPMA-WDS) and has the same fractionation behavior as the analytes. Moreover, by using 100  $\mu\text{m}$  and  $^{43}\text{Ca}$  as internal standard, we avoided Laser induced element fractionation (LIEF) that could be exacerbated by using a smaller spot size. Regarding LIEF, Jenner & Arevalo (2016) have shown that the use of  $^{29}\text{Si}$  (which would be another option for these glasses) produces LIEF offset to systematically higher values in reference silicate glasses such as BCR-2G, VG-2 and NIST-612, something that is not observed when using  $^{43}\text{Ca}$  as internal standard. When  $^{43}\text{Ca}$  is used as internal standard to obtain trace element content in reference silicate glasses, LIEF patterns between Ca and other elements are comparable, eliminating the need for a correction factor (see Fig. 2 in Jenner and Arevalo 2016). The choice of the NIST 610 and 612 glasses as external standards is justified because they have been used routinely to calibrate LA-ICP-MS trace element analyses of several geological materials successfully from strongly UV-absorbing materials (e.g., titanite) to color-less, weakly UV-absorbing materials, such as fluorite or silicate glasses (see Jackson et al. 1992, Jackson 2008). Throughout the analysis run, blank (background) values were recorded by flushing the carrier gas (He) into the ICP-MS, without firing the Laser, and these values were discounted from the Laser signal values. Internal standard normalized count rates were converted to concentrations using the count rates of spots carried out on the NIST 610 and 612 glasses as the external standard, using preferred values of Jochum et al. (2011), and the methodology of Longerich et al. (1996), which is represented by the Equation 2:

$$[C]_M^S = [C]_M^{ES} \cdot (C)_M^S / (CR)_M^{ES} \cdot \left[ [C]_M^{IS} / (CR)_M^{IS} \cdot (CR)_{ES}^{IS} / [C]_{ES}^{IS} \right] \quad (2)$$

Where:

[C] = concentration;

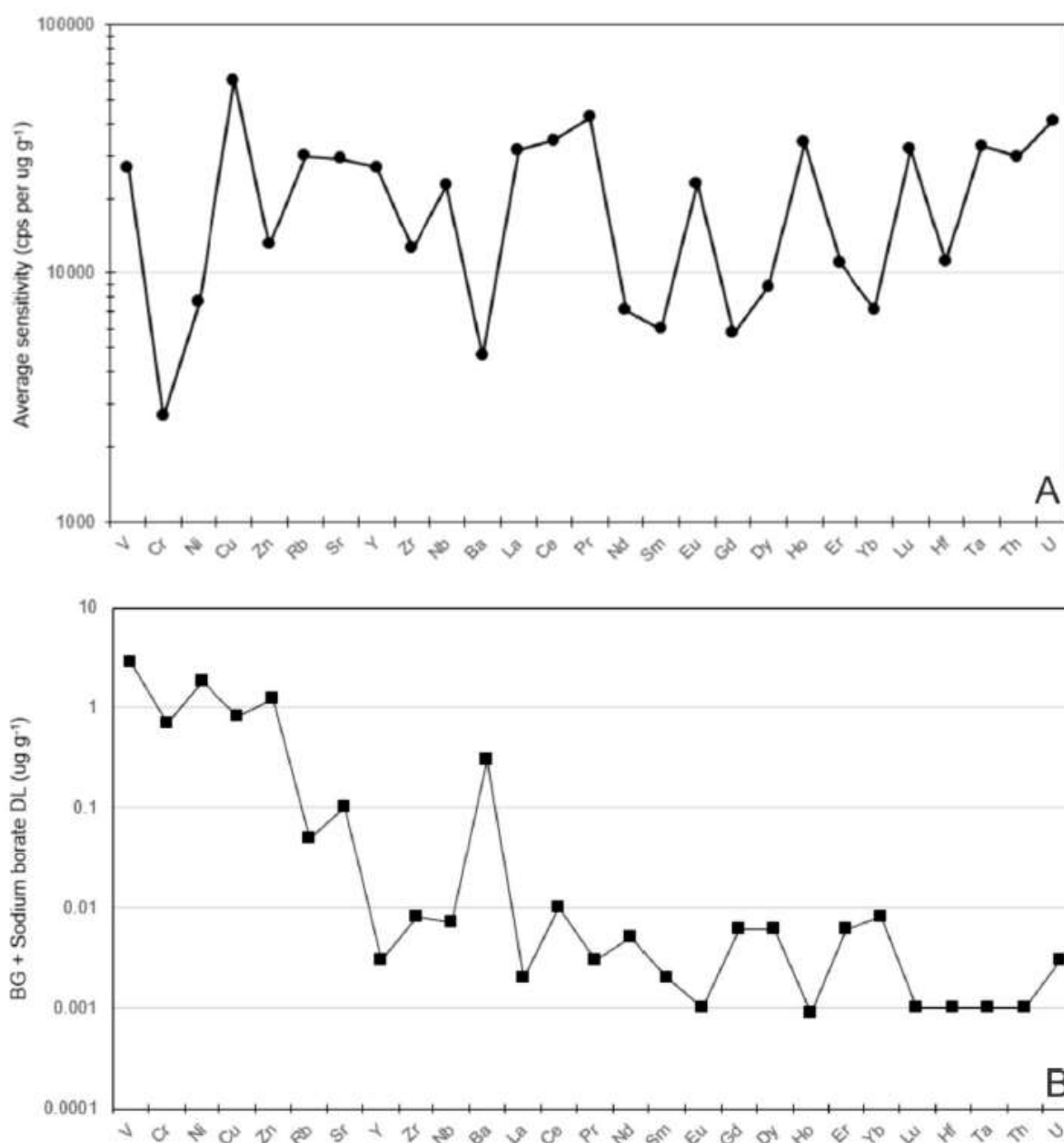
S = sample;

M = mass (analyte);

(CR) = count rate;

IS = internal standard (in our study  $^{43}\text{Ca}$ );

ES = external standard (in our study the NIST SRM 610 and 612 glasses).



BG: background, DL: detection limit.

Figure 3: (A) Average sensitivity obtained for each measured element during ablation of NIST SRM 612 silicate glass (laser @ 100  $\mu\text{m}$  and 20 Hz) at the LGI-UFRGS (Brazil); (B) Detection limit obtained by the sum of background measurements in 11 blank sodium borate glass and machine background (only with Ar and he gas flow).

## RESULTS AND COMPARISON WITH LITERATURE REFERENCE VALUES

LA-ICP-MS average whole-rock concentration and uncertainty obtained for twenty-seven trace elements in six RM determined at the LGI-UFRGS are given in Table 4, as well as lower and upper limits of the reported values for the same RM in the literature extracted from the “Geological and Environmental Reference Materials database – GeoReM” ( Jochum et al. 2005b) on its online version 27 (02/01/2020). Literature data on these RM was obtained by several other analytical methods, for example SIMS, isotope dilution thermal ionization mass spectrometry (ID-TIMS), and conventional acid digestion and SN-ICP-MS.

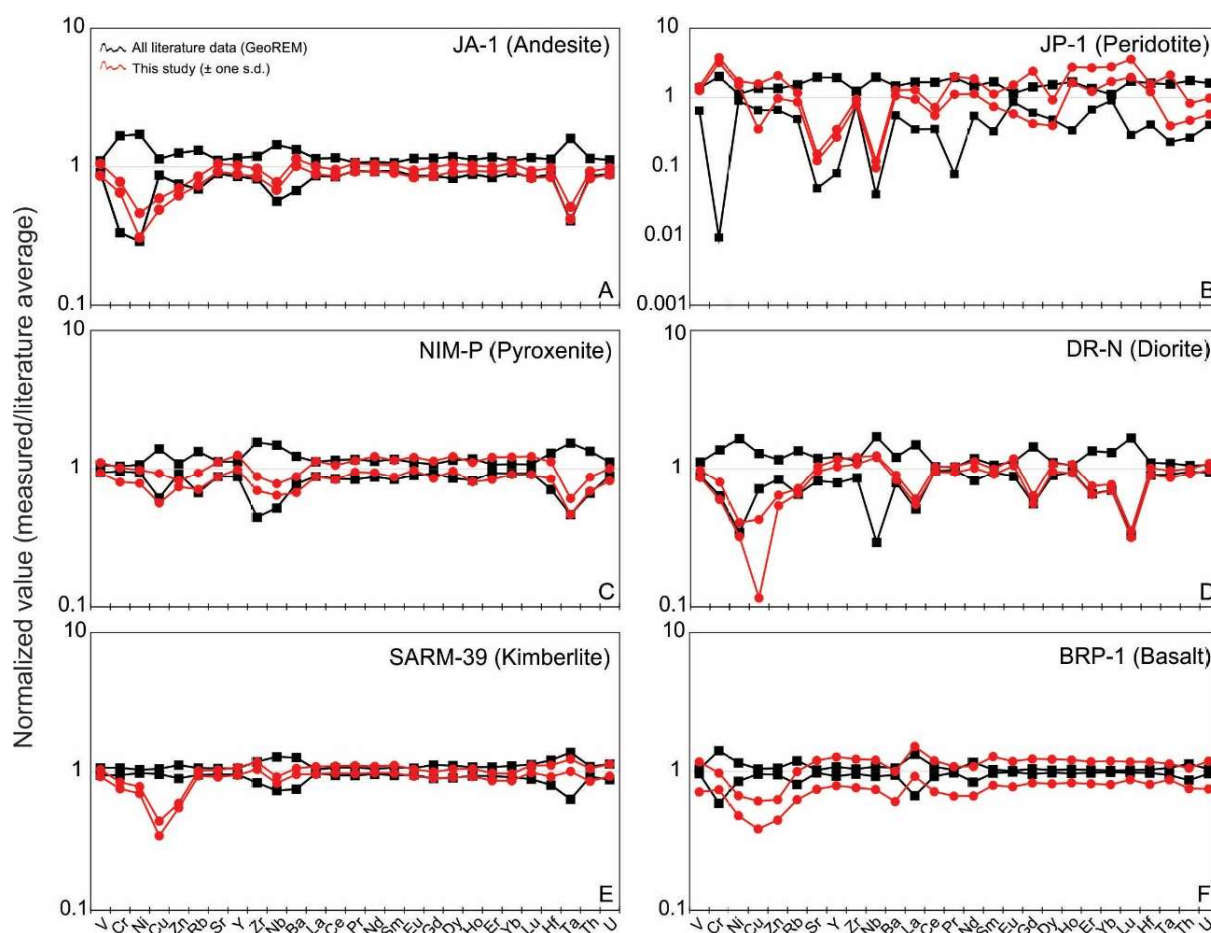


Figure 4: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) trace element concentration of borosilicate glasses from geological reference materials obtained in this study (LGI-UFRGS) normalized to average literature values. Red lines indicate average values plus one standard deviation (minimum and maximum) normalized to the average literature, while black lines are minimum and maximum reported literature data (black lines). Literature data was extracted from the Geological and Environmental Reference Materials database, available at <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (Jochum *et al.* 2005b).

When our data are compared with minimum and maximum literature values, there is an overall agreement for V, Cr, LILE, REE, and HFSE, which are refractory lithophile elements under the conditions our glasses were produced (Fig. 4). Barium, Th, and V, although present in significant amount in the sodium tetraborate powder, which resulted in higher DL (Tab. 3), were correctly determined by subtracting procedural blanks. On the other hand, Ni, Cu, and Zn show values that are offset systematically to lower values when compared to the minimum reported in the literature (Fig. 3). This is expected, because nickel is well known to have a siderophile behavior, and it is likely that it diffused to the Pt-crucible during the melting process, depleting the sample in this element (e.g., Wang *et al.* 2020). This is also the case for Cu and Zn, which, despite of their chalcophile behavior, can also act as moderately siderophile elements (Siebert *et al.* 2011, Mahan *et al.* 2017, Wang *et al.* 2020). Relative standard deviation obtained in the analyses in this study



is within those expected for LA-ICP-MS analyses in the literature (e.g., Eggins 2003), being around 5–10% for most materials, and reaching up to 25% for the basalt BRP-1 (Tab. 4). The exception is the peridotite JP-1, for which analyses were close to the detection limit and uncertainty rose up to ca. 50% of the mean value in some cases (e.g., Eu, Gd, Dy, Ta). There are at least two ways to quantitatively check for data accuracy obtained in this study by comparing the variation of our data to those obtained in this study from literature reference values (RV), i.e.,  $|X_{LA-ICP-MS} - X_{RV}|$  (Eggins 2003). A first and simple one described in Korotev (1996) considers the maximum uncertainty ( $\sigma_{max}$ ) as the larger of the uncertainties of the RV ( $\sigma_{RV}$ ) and the LA-ICP-MS analysis ( $\sigma_{LA-ICP-MS}$ ). A second and more sophisticated approach is described in Eggins (2003) and makes a pooled uncertainty estimate taking into account both  $\sigma_{RV}$  and  $\sigma_{LA-ICP-MS}$  by applying the Equation 3:

$$\sigma_{pooled} = \left(1/\sqrt{2}\right) \times \sqrt{(\sigma_{RV}^2 + \sigma_{LA-ICP-MS}^2)} \quad (3)$$

To facilitate data visualization, all literature RV, average, minimum and maximum are also compiled in Table 4. According to Eggins (2003), the test for agreement at the 95% confidence level is if  $|X_{LA-ICP-MS} - X_{RV}| < 1.96 \times \sigma_{pooled}$ . Note that, because not all standard reference materials have preferred values at the GEOREM (Jochum et al. 2007), we used maximum and minimum literature values to obtain the uncertainty associated with the RV (Tab. 4). By applying Equation 3, trace element content of the andesite reference material JA-1 at the 95% confidence level are 92% within the RV, except for Cu, with our data at  $22.8 \pm 8.1 \mu\text{g/g}$ , while average RV range between 36.6 and 48  $\mu\text{g/g}$  and U, where we measured  $0.3 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$  and literature ranges from 0.31 to 0.39  $\mu\text{g/g}$ . For the Peridotite (JP-1) around 80% of the whole budget of trace elements are within literature values, but there are some significant variation in Cr, Pr, Yb, and Lu, besides Ni and Cu, which were already discussed above. Values of Chromium determined in this study for the peridotite sample is  $5754 \pm 471 \mu\text{g/g}$ , while the literature ranges from 15.7 to 3,300  $\mu\text{g/g}$ . Literature RV for Chromium vary by more than two orders of magnitude (Jochum et al. 2005a). Therefore, we can suggest that the presence of relict Fe-Cr-spinel microcrysts, which are highly refractory (melting point above 1,600°C) and common for this type of rock, did not react or melted entirely during the glass production process, generating an heterogeneity in the glass. Regarding Yb and Lu, measured values for the peridotite sample in this study are  $0.045 \pm 0.011$  and  $0.010 \pm 0.003 \mu\text{g/g}$ , respectively, higher

Table 4: LA-ICP-MS trace element contents obtained on standard reference materials in this study (LGI-UFRGS, Brazil) and comparison with literature data (all in µg/g)\*.

SRM	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
JA-1 (Andesite)																											
<i>Minimum (literature)</i>	96.50	3.10	1.39	36.60	76.00	6.73	216.00	24.00	75.40	1.17	161.00	4.30	10.80	1.94	10.00	3.17	0.95	3.69	3.90	0.90	2.61	2.66	0.39	2.16	0.08	0.68	0.31
<i>Maximum (literature)</i>	117.00	15.50	8.23	48.00	127.00	12.80	270.00	32.70	109.32	3.00	318.00	5.70	14.80	2.22	11.70	3.61	1.27	4.96	5.58	1.14	3.66	3.22	0.54	2.80	0.31	0.91	0.39
<i>Average (literature)</i>	106.75	9.30	4.81	42.30	101.50	9.77	243.00	28.35	92.36	2.09	239.50	5.00	12.80	2.08	10.85	3.39	1.11	4.33	4.74	1.02	3.14	2.94	0.47	2.48	0.19	0.80	0.35
<i>This study</i>	101.75	6.63	1.85	22.81	66.66	7.73	239.13	26.97	83.75	1.21	257.37	4.71	11.52	2.06	10.61	3.27	0.98	3.99	4.65	1.00	3.00	2.92	0.41	2.25	0.09	0.69	0.30
SD	10.09	0.60	0.37	2.14	3.86	0.57	15.89	1.94	5.73	0.10	15.20	0.30	0.63	0.14	0.61	0.21	0.06	0.30	0.31	0.05	0.11	0.19	0.02	0.17	0.01	0.04	0.02
RSD (%)	9.92	9.03	20.03	9.39	5.79	7.35	6.65	7.21	6.84	7.84	5.91	6.36	5.44	6.82	5.71	6.37	5.65	7.48	6.63	4.61	3.76	6.34	5.89	7.40	10.24	5.58	5.96
JP-1 (Peridotite)																											
<i>Minimum (literature)</i>	17.50	15.70	2,201.00	3.46	29.90	0.26	0.50	0.06	4.02	0.03	8.70	0.021	0.042	0.001	0.027	0.008	0.003	0.006	0.010	0.001	0.010	0.018	0.001	0.080	0.020	0.009	0.010
<i>Maximum (literature)</i>	37.00	3,300.00	2,752.00	7.20	61.00	0.80	20.00	1.54	6.30	1.48	23.00	0.100	0.200	0.020	0.073	0.039	0.004	0.015	0.032	0.005	0.020	0.022	0.006	0.317	0.068	0.060	0.040
<i>Average (literature)</i>	27.25	1,657.85	2,476.50	5.33	45.45	0.53	10.25	0.80	5.16	0.76	15.85	0.060	0.121	0.010	0.050	0.023	0.004	0.011	0.021	0.003	0.015	0.020	0.004	0.199	0.044	0.035	0.025
<i>This study</i>	36.38	5,754.51	3,969.39	5.10	68.73	0.53	1.40	0.24	4.43	0.08	18.36	0.067	0.077	0.016	0.075	0.021	0.004	0.015	0.014	0.007	0.029	0.045	0.010	0.273	0.005	0.022	0.019
SD	2.35	471.83	261.14	3.24	24.91	0.08	0.15	0.03	0.41	0.01	1.71	0.010	0.010	0.005	0.018	0.004	0.002	0.006	0.006	0.002	0.011	0.011	0.003	0.035	0.003	0.006	0.005
RSD (%)	6.45	8.20	6.58	63.60	36.24	15.12	11.00	13.04	9.15	11.29	9.29	15.46	13.38	28.69	24.76	20.65	44.75	43.37	40.30	25.31	37.37	24.18	28.83	12.77	53.17	27.66	26.17
NIM-P (Pyroxenite)																											
<i>Minimum (literature)</i>	220	23,073	514	13.08	91.67	2.44	29.53	2.94	7.75	0.52	31.4	1.65	3.42	0.42	1.69	0.39	0.12	0.4	0.44	0.09	0.31	0.35	0.06	0.26	0.03	0.31	0.19
<i>Maximum (literature)</i>	250	25,163	588	29.9	108.83	4.88	38.08	3.79	27.36	1.5	50.23	2.12	4.7	0.59	2.22	0.55	0.15	0.47	0.6	0.13	0.36	0.41	0.07	0.48	0.1	0.63	0.24
<i>Average (literature)</i>	235	24,118	551	21.49	100.25	3.66	33.805	3.365	17.555	1.01	40.815	1.885	4.06	0.505	1.955	0.47	0.135	0.435	0.52	0.11	0.335	0.38	0.065	0.37	0.065	0.47	0.215
<i>This study</i>	239.054	2,814.6	482.979	15.878	77.400	2.981	33.620	3.772	13.709	0.511	31.396	1.891	3.832	0.427	2.112	0.474	0.148	0.432	0.569	0.135	0.342	0.463	0.079	0.363	0.035	0.364	0.195
SD	21.529	2,667.4	54.691	3.856	4.040	0.409	4.162	0.454	1.604	0.068	4.205	0.246	0.471	0.051	0.288	0.067	0.016	0.063	0.071	0.017	0.064	0.060	0.011	0.052	0.005	0.042	0.021
RSD (%)	9.01	12.23	11.32	24.29	5.22	13.72	12.38	12.05	11.70	13.38	13.39	13.03	12.30	11.99	13.63	14.19	11.06	14.61	12.41	12.77	18.77	12.99	13.48	14.32	13.32	11.59	10.71
DR-N (Diorite)																											
<i>Minimum (literature)</i>	178.27	27.00	11.00	46.00	127.11	67.60	299.80	18.85	107.36	4.00	305.95	17.79	43.40	5.40	16.23	4.74	1.41	4.50	3.93	0.89	2.45	2.30	0.34	2.89	0.54	4.53	1.49
<i>Maximum (literature)</i>	225.00	58.60	53.20	83.53	177.20	141.04	440.00	29.16	143.70	23.50	472.00	52.50	46.60	5.70	23.60	5.37	1.80	11.75	4.90	1.00	5.06	4.35	1.73	3.56	0.65	5.06	1.69
<i>Average (literature)</i>	201.64	42.80	32.10	64.77	152.16	104.32	369.90	24.01	125.53	13.75	388.98	35.15	45.00	5.55	19.92	5.06	1.61	8.13	4.42	0.95	3.75	3.32	1.04	3.23	0.60	4.80	1.59
<i>This study</i>	184.14	29.62	11.63	17.53	89.29	71.44	367.37	26.35	143.97	6.84	334.66	20.18	44.34	5.48	21.22	4.80	1.79	4.82	4.49	0.94	2.61	2.42	0.35	3.07	0.54	4.57	1.65
SD	11.75	4.32	1.35	10.03	7.76	3.06	15.49	1.59	8.43	0.26	13.61	0.93	1.90	0.28	1.18	0.22	0.11	0.32	0.30	0.07	0.19	0.12	0.02	0.19	0.03	0.20	0.09
RSD (%)	6.38	14.57	11.58	57.24	8.69	4.29	4.22	6.04	5.86	3.74	4.07	4.61	4.27	5.18	5.54	4.64	5.96	6.66	6.66	7.52	7.23	4.93	5.89	6.06	6.00	4.48	5.38
SARM-39 (Kimberlite)																											
<i>Minimum (literature)</i>	108.34	1,204.70	920.51	56.82	60.23	47.26	1,370.00	15.54	185.44	104.00	1,009.50	86.83	169.82	20.11	78.00	11.53	3.03	7.20	3.82	0.58	1.37	0.86	0.11	4.04	3.54	8.90	2.23
<i>Maximum (literature)</i>	122.34	1,360.00	973.00	61.91	75.19	52.87	1,514.30	17.20	262.62	182.16	1,702.80	92.52	192.51	22.89	85.49	13.06	3.38	9.01	4.67	0.67	1.59	1.04	0.14	6.10	7.70	10.54	2.88
<i>Average (literature)</i>	115.34	1,282.35	946.76	59.37	67.71	50.07	1,442.15	16.37	224.03	143.08	1,356.15	89.68	181.17	21.50	81.75	12.30	3.21	8.11	4.25	0.63	1.48	0.95	0.13	5.07	5.62	9.72	2.56
<i>This study</i>	112.20	1,016.47	695.11	23.19	38.44	48.44	1,395.17	16.41	246.57	124.13	1,359.45	91.31	187.04	22.17	84.38	12.78	3.14	7.63	4.12	0.55	1.30	0.76	0.11	5.13	6.25	9.21	2.62
SD	6.50	56.29	39.85	22.80	18.47	2.04	78.73	1.06	14.74	6.48	68.07	5.72	10.61	1.47	4.44	0.83	0.18	0.40	0.28	0.04	0.08	0.05	0.01	0.48	0.63	0.98	0.26
RSD (%)	5.79	5.54	5.73	98.28	48.04	4.22	5.64	6.46	5.98	5.22	5.01	6.27	5.67	6.65	5.26	6.49	5.70	5.20	6.90	7.06	6.35	6.52	6.87	9.35	10.08	10.61	9.83
BRP-1 (Basalt)																											
<i>Minimum (literature)</i>	376.00	7.10	19.30	149.00	132.00	29.10	490.00	37.80	294.00	27.70	513.00	21.00	90.50	11.70	50.40	10.60	3.33	9.44	8.17	1.50	4.07	3.39	0.48	7.69	1.78	3.58	0.77
<i>Maximum (literature)</i>	405.00	17.00	26.20	162.00	147.00	43.00	512.00	44.10	319.00	32.50	576.00	41.90	106.00	12.20	70.00	11.20	3.40	10.30	8.53	1.60	4.27	3.49	0.50	8.10	2.00	4.70	0.83
<i>Average (literature)</i>	390.50	12.05	22.75	155.50	139.50	36.05	501.00	40.95	306.50	30.10	544.50	31.45	98.25	11.95	60.20	10.90	3.37	9.87	8.35	1.55	4.17	3.44	0.49	7.90	1.89	4.14	0.80
<i>This study</i>	367.37	10.32	13.04	77.41	74.80	29.28	485.93	42.16	304.79	29.32	437.19	38.24	93.90	10.43	52.66	11.29	3.29	10.14	8.51	1.68	4.15	3.49	0.51	7.81	1.89	3.74	0.77
SD	89.78	1.42	2.14	17.62	12.50	6.73	114.05	9.84	71.22	7.03	107.33	9.31	23.67	2.51	12.65	2.64	0.68	1.99	1.70	0.30	0.75	0.66	0.07	1.45	0.25	0.63	0.18
RSD (%)	24.44	13.75	16.41	22.76	16.71	22.98	23.47	23.35	23.37	23.99	24.55	24.34	25.20	24.04	24.02	23.41	20.83	19.64	20.04	17.63	18.19	18.98	14.50	18.55	13.21	16.73	22.67

\*Literature data compiled from the GeoReM database (Jochum *et al.* 2005a). Values in red are the ones that have no lower limit detected at the database, for which we assumed the lowest possible considering the least significant digit. Concentration values and uncertainties are rounded to the least significant digit, for the exact value used in the RSD calculation see the online version of the table; LA-ICP-MS: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry; RSD: relative standard deviation; SD: standard deviation.



1 by a few ng/g when compared to  
 2 literature, with values that range from  
 3 0.018 to 0.022  $\mu\text{g/g}$  (Yb) and 0.001 to  
 4 0.006  $\mu\text{g/g}$  (Lu). This indicates that  
 5 data quality for the JP-1 peridotite was  
 6 affected by measuring close to the  
 7 detection limit for these elements. The  
 8 Bushveld pyroxenite (NIM-P) has more  
 9 than 95% of the values measured  
 10 within the literature RV, with the only  
 11 exception being Zn. Diorite (DR-N) and  
 12 basalt (BRP-1) samples have more  
 13 than 90% of the trace elements within  
 14 literature RV, being the exception Ni,  
 15 Cu and Zn. The Kimberlite SARM-39  
 16 sample also shows offset values for Ni,  
 17 Cu and Zn, in addition to Cr and Yb,  
 18 and an overall agreement of 81%  
 19 when compared to the literature.  
 20 Chromium content measured in the  
 21 SARM-39 sample is  $1,016 \pm 56$  while  
 22 literature values range from 1,204 to  
 23 1,360, which could also be explained  
 24 by areas that are enriched in Fe-Cr  
 25 spinel microcrysts that did not react  
 26 during glass production. Ytterbium  
 27 literature RV for SARM-39 range from  
 28 0.86 to 1.04  $\mu\text{g/g}$ , while in this study  
 29 we measured  $0.76 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$ , which  
 30 is 10 ng/g below. If we exclude from  
 31 the accuracy evaluation (Eq. 3) the  
 32 siderophile and chalcophile elements  
 33 analyzed in our study (i.e., Cu, Zn and  
 34 Ni), i.e., elements that show consistent  
 35 offset values linked to migration and

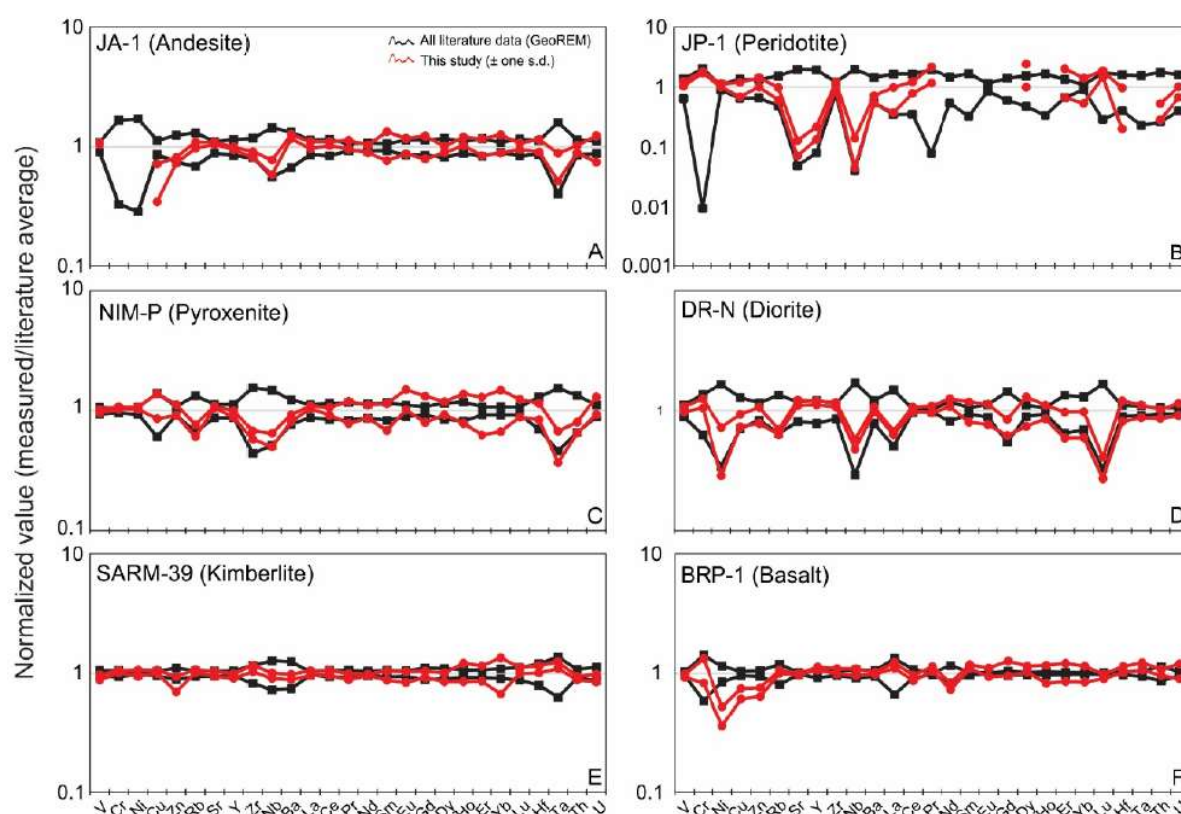
36 Table 5. LA-ICP-MS trace element contents ( $\mu\text{g/g}$ ) obtained on standard reference materials in this study (Institute für Mineralogie, University of Münster).

SRM	V	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U
JJA-1 (Andesite)	114.24	bdl	bdl	22.62	78.68	10.14	262.06	27.67	80.15	1.42	292.21	5.19	13.66	2.18	10.49	3.57	1.14	4.39	4.52	1.14	3.16	3.16	0.472	2.56	0.11	0.76	0.34
SD	1.79	-	-	7.82	4.46	0.61	5.53	0.72	4.50	0.20	10.71	0.35	0.49	0.18	0.82	0.97	0.17	0.95	0.27	0.09	0.51	0.54	0.03	0.31	0.02	0.05	0.08
RSD (%)	1.57	-	-	34.58	5.67	6.00	2.11	2.60	5.62	13.89	3.67	6.74	3.59	8.47	7.82	27.08	14.70	21.65	6.04	8.27	16.03	17.16	5.83	12.06	18.60	7.05	24.64
JP-1 (Peridotite)	31.05	2.902.1	2.663.9	5.02	55.25	0.42	1.02	0.14	5.5	0.07	9.97	0.041	0.122	0.017	bdl	bdl	bdl	bdl	0.04	bdl	0.02	0.02	0.006	0.12	bdl	0.01	0.021
SD	2.82	50.18	165.59	1.35	9.72	0.10	0.29	0.03	0.70	0.04	1.40	0.018	0.027	0.005	-	-	-	-	0.015	-	0.010	0.009	0.001	0.076	-	0.004	0.004
RSD (%)	9.07	1.73	6.22	26.87	17.60	23.81	28.58	23.59	12.73	51.30	14.09	44.88	21.89	29.58	-	-	-	-	41.28	-	50.00	45.01	11.74	65.82	-	29.52	20.20
NIM-P (Pyroxenite)	233.14	25.330	578.5	24.11	102.18	2.51	36.31	3.15	11.03	0.581	35.37	2.01	4.02	0.5	1.93	0.43	0.17	0.46	0.55	0.12	0.323	0.41	0.069	0.37	0.034	0.34	0.24
SD	6.84	604.24	14.07	5.68	10.65	0.28	0.56	0.19	0.89	0.08	2.23	0.06	0.29	0.10	0.25	0.10	0.03	0.11	0.07	0.03	0.11	0.15	0.01	0.06	0.01	0.04	0.04
RSD (%)	2.94	2.39	2.43	23.56	10.42	11.22	1.55	6.16	8.04	12.98	6.30	2.78	7.34	20.86	13.07	25.01	19.40	24.69	12.57	27.54	34.66	37.78	17.23	15.47	29.41	10.36	16.66
DR-N (Diorite)	207.98	49.41	16.25	53.91	140.67	69.36	430.16	27.81	140.99	7.28	398.75	23.00	46.21	5.7	23.3	5.02	1.523	5.97	4.52	0.93	2.94	2.62	0.35	3.26	0.59	4.53	1.64
SD	10.35	4.35	7.05	6.42	21.39	3.15	23.05	0.98	6.11	0.69	17.18	0.77	2.09	0.38	1.80	0.98	0.30	0.89	1.24	0.12	0.71	0.63	0.07	0.65	0.07	0.39	0.19
RSD (%)	4.98	8.80	43.38	11.90	15.21	4.54	5.36	3.52	4.33	9.52	4.31	3.34	4.52	6.68	7.74	19.43	19.41	14.93	27.44	13.11	24.30	24.21	20.12	19.82	12.18	8.72	11.68
SARM-39 (Kimberlite)	106.81	1.325.9	952.55	61.43	55.7	52.36	1431.7	15.56	246.71	137.6	1.267	90.5	183.8	20.19	79.37	11.9	3.01	7.96	3.96	0.65	1.49	0.96	0.13	5.5	6.59	8.9	2.34
SD	5.24	29.94	58.45	1.91	8.20	1.54	68.15	0.66	15.56	7.40	65.07	4.07	8.98	1.14	1.07	1.05	0.31	0.50	0.33	0.11	0.22	0.32	0.01	0.39	0.41	0.31	0.16
RSD (%)	4.90	2.26	6.14	3.12	14.72	2.93	4.76	4.26	6.31	5.38	5.14	4.49	4.89	5.67	1.35	8.85	10.44	6.31	8.33	17.28	14.81	33.21	5.80	7.09	6.22	3.47	6.83
BRP-1 (Basalt)	380.4	13	10.03	105.9	97.66	36.2	493.01	45.04	320.4	31.06	546.37	36.71	90.06	13.06	47.98	12.5	3.45	10.98	9.09	1.55	4.31	3.44	0.48	8.54	2.17	4.24	0.84
SD	11.44	2.96	1.90	10.62	8.35	1.09	5.49	1.32	16.61	2.01	11.43	1.88	4.74	0.60	3.86	0.46	0.29	1.55	0.53	0.27	0.74	0.53	0.02	0.52	0.15	0.26	0.12
RSD (%)	3.01	22.79	18.96	10.03	8.55	3.06	1.11	2.93	5.18	6.48	2.09	5.12	5.26	4.59	8.06	3.69	8.33	14.13	5.81	17.28	17.21	15.38	3.99	6.10	6.69	6.20	14.19

bdl: below detection limit; for LA-ICP-MS conditions see text. Concentration values and uncertainties are rounded to the least significant digit, for the exact value used in the RSD calculation see the online version of the table; LA-ICP-MS: laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. RSD: relative standard deviation, SD: standard deviation.

37 diffusion to the crucible, and consider mostly lithophile refractory elements such as  
 38 LILE, REE and HFSE, we achieve an agreement with literature RV of more than 95%  
 39 of trace elements being correctly determined for all RM measured in this study,  
 40 including 100% agreement for samples NIM-P (Pyroxenite), DR-N (Diorite) and BRP-  
 41 1 (Basalt). Moreover, the accuracy of our method is similar to the obtained by Eggins  
 42 (2003) when performing a LA-ICP-MS study on trace elements but using lithium  
 43 borosilicate glasses, showing that the method described here is accurate and precise  
 44 to determine most of the trace elements of interest from a whole-rock powder. In  
 45 order to verify the accuracy and precision of the measurements performed at the  
 46 LGI-UFRGS, borosilicate glass beads from the RM used in this study were also  
 47 double-checked by measuring trace element contents via LA-ICP-MS at the Institut  
 48 für Mineralogie at the University of Münster (Germany), and results are given in Table  
 49 5. When our data are compared with minimum and maximum literature values from  
 50 the GeoReM, the same overall agreement for V, Cr, LILE, REE, and HFSE is  
 51 observed, as well as the depletion in Cu, Ni and Zn for some of the RM (Fig. 5).

52



53

54 Figure 5: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) trace element  
 55 concentration of borosilicate glasses from geological reference materials obtained in this study (*Institut*  
 56 *für Mineralogie*, University of Münster) normalized to average values from the literature. Red lines  
 57 indicate average values plus one standard deviation (minimum and maximum) normalized to the  
 58 average literature, while black lines are minimum and maximum reported literature data (black lines).  
 59 Literature data was extracted from the Geological and Environmental Reference Materials database,  
 60 available at <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/> (Jochum *et al.* 2005b).

Laser induced element fractionation is a common issue in LA-ICP-MS, already observed by the first published works that described this technique (e.g., Gray 1985, Fryer et al. 1995, Kroslakova & Günther 2007). For example, Fryer et al. (1995) showed that for chalcophile and volatile elements such as Cu, Zn, Cd, Ag, Sb, Tl and Pb, elemental fractionation relative to Ca occurs in the intensity of the signal as the ablation progresses deeper into the sample with time when measuring the NIST- 610 RM. The factors responsible for the fractionation, however, are still not completely understood, being possible to be linked to the ablation process itself and aerosol transport, or during the vaporization, atomization, and ionization within the ICP (Kroslakova & Günther 2007). Regardless of the reason for the observed fractionation, it is widely accepted that it occurs due to the decrease in the laser pit size during progressive ablation (e.g., Eggins et al. 1998, Jenner & Arevalo 2016) and it could also be responsible for the divergence of our data from reported values in some cases. Whenever this occurs, the count rates for different elements and their ratio can vary progressively with time during the analyses, being not representative of the sample itself (e.g. Fryer et al. 1995, Eggins et al. 1998, Jackson 2008, Jenner & O'Neill 2012). This fractionation is controlled by external parameters such as wavelength, pulse duration; carrier gas composition and flow rates, as well as internal, such as optical and physicochemical properties of the sample substrate, geochemical behavior, element electronegativity, first ionization potential and condensation temperature (Jackson 2008, Russo et al. 2013, Arevalo 2014, Jenner & Arevalo 2016). Indeed, Jenner & Arevalo (2016) showed that there is an increase in element fractionation with decreasing volatility, and that siderophile and lithophile elements are prone to negative fractionation when compared to  $^{29}\text{Si}$ , for example, being necessary to apply a matrix correction to increase accuracy (Jenner & O'Neill 2012). However, when  $^{43}\text{Ca}$  is used as internal standard, as in this study, even for non-matrix matching external standards, Laser induced element fractionation is not significant, and no correction needs to be applied (Jenner & Arevalo 2016). In this sense, we can consider that even if element fractionation occurred during laser ablation of samples in this study, the choice of  $^{43}\text{Ca}$  as internal standard was enough to account for its effect and provide reliable results, given that all analytes included here are classified as “routinely” analyzed in geological materials by LA-ICP-MS (Jenner & Arevalo 2016). It is important to point out that this indicates that the differences observed for Cu, Ni and Zn are likely due to their loss during glass production and not due to LIEF.

Heterogeneities of siderophile/chalcophile elements, such as Cu, Zn and Ni were also observed in MPI-DING and NIST RM in the literature, and their high affinity to form alloys with Pt is also an issue to be considered as an interference factor in the determination of their contents (Jochum et al. 2005a, Kempenaers et al. 2003, Rocholl 1998). Copper, Zn and Ni can suffer fractionation due to their chalcophile/siderophile behavior, by preferential evaporation due the laser heat (Horn & von Blanckenburg 2007, Jochum et al. 2014), and also incomplete vaporization of large particles in the plasma source, due to inefficient ablation (Gaboardi & Humayun 2009). Another issue related to the incomplete vaporization is the influence of sample mass loaded by LA, which can influence the ratio of volatile chalcophile/siderophile elements (Jochum et al. 2012). Eggins et al. (1998) noted a systematic volatile element enrichment at shallower levels of ablation and refractory enrichment as the pit deepens into the samples. These authors analyzed ablation pit morphology and surface condensate material to interpret that element fractionation behavior reflects a change in the ablation processes itself, from photothermal to plasma dominated mechanisms, and the presence of surface deposits is reduced when the ablation is done under He when compared to Ar (Eggins et al. 1998).

In another study, Steenstra et al. (2019) summarized the main causes of elemental and isotopic fractionation during ablation and sample heating, ranging from sub-solidus reaction with phases formed close to the ablation pit (Kosler et al. 2005); non-congruent evaporation of volatile elements from the ablation pit (Hergenröder 2006); fractional condensation of the sample plume vapor during cooling after ablation (Eggins et al. 1998); and differential transport according the particle size and composition from the ablation cell to the ICP torch (Koch et al. 2002). In the same study, Steenstra et al. (2019) also pointed out that incomplete vaporization can result in higher count rates of more volatile elements (Guillong et al. 2003) and high loading of Laser aerosols and their effect on plasma conditions can reduce signal intensities for volatile elements compared to refractory elements (Kroslakova & Günther 2007, Steenstra et al. 2019). Steenstra et al. (2019) found also that Cu and Zn behave relatively volatile than refractory during LA-ICP-MS and that matrix effects on Laser fractionation are more significant for volatile elements than refractory ones, resulting in substantial inter-laboratory offsets on the analyses of these elements. Regarding element mobility and diffusion to the Pt-Au crucible, Wang et al. (2020) performed high temperature and pressure experiments on elemental diffusion from silicate glass to Pt metal and noted that elements like Ni, Cu and Zn are lost at different

proportions from the sample through diffusion from the silicate glass to the Pt metal, forming alloys under graphite-buffered conditions (Wang et al. 2020). At relatively more oxidizing conditions (FMQ + 2), Cu and Ni are still lost to a great extent, while Zn is not, and at FMQ + 5 only Cu is observed to be lost (Wang et al. 2020). Because we did not control  $f_{O_2}$  conditions during glass production in our study, and given that our crucible was not pure Pt, but a PtAu alloy, we can only speculate that these diffusion and migration processes may have also occurred, an assumption that remains to be tested. Anyhow, all these fractionation and migration or volatilization effects, when associated, can likely lead to a result divergent than the ones found in literature for elements like Cu, Ni, and Zn, in a similar fashion to the observed in this study, and it is a complex task to individualize each of their effects one by one. It is likely, however, for the reasons stated above, that the depletion observed in Cu, Ni, and Zn was caused either during glass production, by migration or volatilization (e.g., Steenstra et al. 2019, Wang et al. 2020) rather than due to LIEF (Jenner & Arevalo 2016).

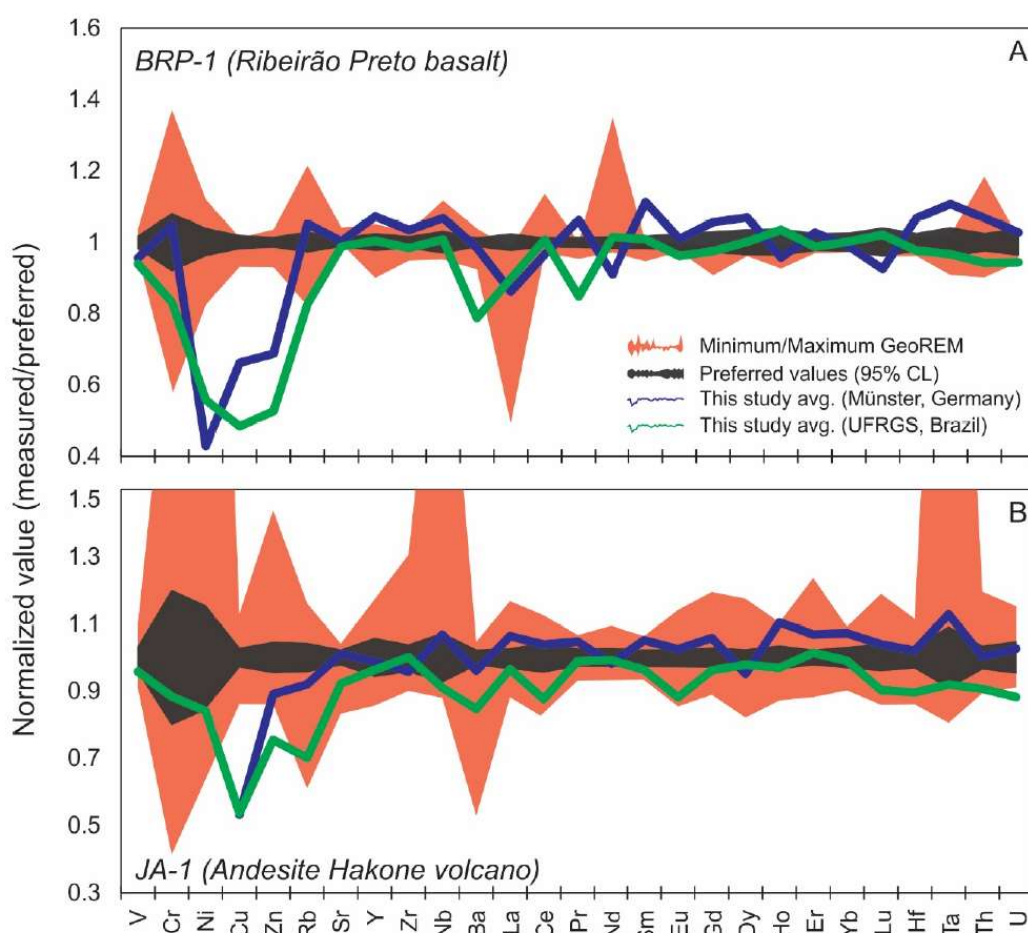


Figure 6. Trace element concentration for geological reference materials (A) BRP-1 and (B) JA-1 obtained in this study normalized to preferred values of Jochum *et al.* (2016) and Cotta & Enzweiler (2008), with comparison of minimum and maximum literature values ( Jochum *et al.* 2005b), as well as preferred values at 95% confidence level (Cotta & Enzweiler 2008).



A different approach, instead of considering average, minimum and maximum literature values for the RM as guidelines for method precision and accuracy, is to compare our data with “preferred” values. Preferred values are reported for some RM at the GeoReM, especially those that are widely used in geochemistry laboratories and go through a thorough revision on their trace element content (e.g., Jochum et al. 2005a, Jochum et al. 2016). For example, Jochum et al. (2016) published “preferred” values for the most accessed rock RM samples of the GeoReM database. These authors determined RV and their uncertainties at the 95% confidence level following ISO guidelines and the Certification Protocol of the International Association of Geoanalysts (Kane et al. 2003, 2007), and include data obtained by techniques that have different levels of metrological confidence reported in the literature. Given that several methods exist to acquire trace element contents in geological materials, and each one has its own degree of precision and accuracy, Jochum et al. (2016) grouped all analytical data for the RM by their metrological properties in decreasing order of confidence, being the primary or definitive values those obtained by isotope dilution using TIMS, MC-ICP-MS and ICP-MS. The authors state that ID-MS data has the highest degree of confidence because operations can be completely described and understood, and for which a complete uncertainty statement can be written (CCQM 1988, Jochum et al. 2016). The second and third group divided by Jochum et al. (2016) are methods that also have a high-level of confidence, including on the second solution methods such as SN-ICP-MS, ICP-AES and AAS, and on the third XRF, INAA and SSMS, being the difference that the first either uses certified standard solutions of matrix matching RM while in the latter calibration is done mainly on non-certified RM (Jochum et al. 2016). Glass beads (such as this study) or pressed powder pellets (e.g., Peters & Pettke 2017) are grouped in a fourth category by Jochum et al. (2016), having the lowest degree of confidence because of possible inhomogeneities and matrix effects (e.g., Hervig et al. 2006, Jochum et al. 2014). By collecting data reported for RM from all these methods and carefully analyzing analytical procedures and applying Horwitz function, Jochum et al. (2016) assigned a more reliable set of RV to nineteen rock standard RM, including the JA-1 andesite we used in our study.

In our study, two samples have preferred values reported in the GeoReM, the JA-1 (Jochum et al. 2016) and the BRP-1 (Cotta & Enzweiler 2008). This allows us to do a more thorough comparison and evaluate quality of our data. In Figure 6, there are average values measured in our study normalized to the preferred values for the

JA-1 and BRP-1. When the average value from the data acquired in our study is compared to the preferred values for the BRP-1 basalt and the JA-1 andesite, three elements (Ni, Cu and Zn) have values that deviate more than 15% of the preferred values. This means that all the rest 24 trace elements have average values that lie within  $\pm 15\%$  of the preferred ones (Cotta & Enzweiler 2008, Jochum et al. 2016). In any case, the offset of 15% is higher than the standard deviation for several of our analyses and much higher than the standard deviation of the preferred value itself, which normally do not exceed 5%. This is probably due to the generally low precision of the LA-ICP-MS technique when compared to other methods, especially isotope dilution (e.g., Jochum et al. 2016). Nevertheless, the precision and accuracy obtained in this study is similar to other studies dealing with LA-ICP-MS (Eggins 2003).

### **CONCLUSIONS**

We presented a method for determining precisely and accurately whole-rock trace element contents using LA-ICP-MS on glass beads produced by mixing high-purity sodium borate and rock powders at high-temperature. By applying this method, values for twenty four refractory lithophile trace elements (including LILE, HFSE and REE) in the range of ppb to ppm obtained in six RM in our study are mostly within error from the reported minimum and maximum values in the literature, with an overall agreement of more than 90%. This method has also shown that, in the absence of a matrix-matching standard, the NIST SRM 612 glass can be used as external standards to obtain trace element concentration in silicate materials with an average to good reproducibility. Measured values of Ni, Cu, and Zn were compromised probably due to their siderophile/ chalcophile nature or even through their volatile behavior and Laser induced element fractionation. This issue will also be observed if we apply this method to analyze trace elements that tend to be volatile, chalcophile or siderophile at magmatic temperatures, such as Ga, Ge, Mo, W, and Pb. Even though in our study laser induced element fractionation seems to not have impact negatively in the results for refractory elements, the use of femtosecond lasers could potentially produce a more robust dataset (e.g., Jochum et al. 2014). Moreover, one alternative for the current method would be to analyze via LA-ICP-MS pressed rock powders, which has been proved recently to also be an efficient and clean procedure for the measurement of several trace elements in bulk rock, including those that cannot be measured by the flux melting technique (e.g., Peters & Pettke 2017).

### **ACKNOWLEDGEMENTS**

We acknowledge the technical and scientific staff at the Isotope Geology Laboratory, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) for assistance. The Geological Survey of Japan (GSJ), South African National Mineral Research Organisation (Mintek), Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (France) and Instituto de Geociências/UNICAMP (Brazil) are thanked for providing standard RM. This study has received funding from PETROBRAS Science and Technology development program (2017/00216-4). We are also grateful to the three anonymous reviewers and editors C. Riccomini and M. Ibañez-Mejía for their insightful questions, comments and suggestions, which contributed to greatly improve the quality of the manuscript.

### **ARTICLE INFORMATION**

Manuscript ID: 20200057. Received on: 06/30/2020. Approved on: 12/26/2020. F.P.L.: Conceptualization, Methodology, Analysis, Investigation, Writing, Reviewing, Discussion; A.C.W.: Conceptualization, Methodology, Analysis, Investigation, Writing, Reviewing, Discussion; C.C.P.: Analysis, Investigation, Reviewing, Discussion; N.I.M.V.: Conceptualization, Methodology, Investigation; J.B.: Analysis, Investigation, Reviewing, Discussion; S.K.: Investigation, Reviewing, Discussion; R.V.C.: Conceptualization, Project Funding Acquisition, Investigation, Reviewing, Discussion. F.P.L. and A.C.W. contributed equally as first authors of this study. Competing interests: The authors declare no competing interests.

### **REFERENCES**

- Arevalo, R. Jr. 2014. Laser ablation ICP–MS and laser fluorination GS–MS. In: Holland H.D., Turekian K.K. (Eds). *Treatise on Geochemistry*. 2nd Ed. Oxford: Elsevier, p. 425-441.
- CCQM. 1988. Minutes from the fifth meeting of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Sévres, France: CCQM.
- Chen Z. 1999. Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(12):1823-1828.
- Cotta A.J.B., Enzweiler J. 2008. Certificate of Analysis of the Reference Material BRP-1 (Basalt Ribeirão Preto). *Geostandards and Geoanalytical Research*, 32(2):231-235. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00894.x>
- DesOrmeau J.W., Gordon S.M., Kylander-Clark A.R.C., Hacker B., Bowring A., Schoene B., Samperton K.M. 2015. Insights into (U)HP metamorphism of the



- Western Gneiss Region, Norway: A high-spatial resolution and high-precision zircon study. *Chemical Geology*, 414:138-155. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.08.004>
- Eggins S.M. 2003. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandards Newsletter*, 27(2):147-162. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x>
- Eggins S.M., Kinsley L.P.J., Shelley J.M.G. 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science*, 127-129:278-286. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00643-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00643-0)
- Fisher C.M., Bauer A.M., Luo Y., Sarkar C., Hanchar J.M., Vervoort J.D., Tapster S.R., Horstwood M., Graham Pearson D. 2020. Laser ablation split-stream analysis of the Sm-Nd and U-Pb isotope compositions of monazite, titanite, and apatite – Improvements, potential reference materials, and application to the Archean Saglek Block gneisses. *Chemical Geology*, 539:119493. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119493>
- Fryer B.J., Jackson S.E., Longerich H.P. 1995. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma – mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences. *Canadian Mineralogist*, 33(2):303-312.
- Gaboardi M., Humayun M. 2009. Elemental fractionation during LA- ICP-MS analysis of silicate glasses: implications for matrix-independent standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9):1188- 1197. <https://doi.org/10.1039/B900876D>
- Golitzko M. 2016. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. Verlag, Berlin: Springer, 358 p.
- Gray A.L. 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110:551-556. <https://doi.org/10.1039/AN9851000551>
- Griffin W.L., Powell W.J., Pearson N.J., O'Reilly S.Y. 2008. Glitter: Data reduction software for laser ablation ICP-MS. In: Sylvester P.J. (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*, Mineralogical Association of Canada Short Course Series, Short Course 40. Vancouver, B.C.: Mineralogical Association of Canada, p. 308-311.

- Guillong M., Horn I., Günther 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*, 18(10):1224-1230. <https://doi.org/10.1039/B305434A>
- Günther D., von Quadt A., Wirz R., Cousin H., Dietrich V.J. 2001. Elemental analysis using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) of geological samples fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and calibrated without matrix-matched standards. *Mikrochimica Acta*, 136: 101-107. <https://doi.org/10.1007/s006040170038>
- Hergenröder R. 2006. A model of non-congruent laser ablation as a source of fractionation effects in LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(5):505-516. <https://doi.org/10.1039/B600698A>
- Hervig R.L., Mazdab F.K., Williams P., Guan Y., Huss G.R., Leshin L.A. 2006. Useful ion yields for Cameca IMS 3f and 6f SIMS: Limits on quantitative analysis. *Chemical Geology*, 227(1-2):83-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.09.008>
- Horn I., von Blanckenburg F. 2007. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 62(4):410-422. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.034>
- Hutchinson D., McDonald I. 2008. Laser ablation ICP-MS study of platinum-group elements in sulphides from the Platreef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa. *Mineralium Deposita*, 43:695-711. <https://doi.org/10.1007/s00126-008-0190-6>
- Ingamells C.O. 1970. Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Analytica Chimica Acta*, 52(2):323-334. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80963-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80963-6)
- Jackson S.E. 2008. Calibration strategies for elemental analysis by LA-ICP-MS. In: Sylvester P. (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course. Vancouver: Mineralogical Association of Canada, p. 169-188.
- Jackson S.E., Longerich H.P., Dunning G.R., Fryer B.J. 1992. The application of laser-ablation microprobe – inductively coupled plasma – mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30(4):1049-1064.

- Jenner F., Arevalo Jr. R.D. 2016. Major and Trace Element Analysis of Natural and Experimental Igneous Systems using LA-ICP-MS. *Elements*, 12(5):311-316. <https://doi.org/10.2113/gselements.12.5.311>
- Jenner F.E., O'Neill H.St.C. 2012. Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2). <https://doi.org/10.1029/2011GC004009>
- Jochum K.P., Nohl U., Herwig K., Lammel E., Stoll B., Hofmann A.W. 2005b. GEOREM: A new geochemical database for reference materials and isotopic standards. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3):333- 338. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00904.x>
- Jochum K.P., Scholz D., Stoll B., Weis U., Wilson S.A., Yang Q., Schwalb A., Börner N., Jacob D.E., Andreae M.O. 2012. Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 318-319:31-44. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.05.009>
- Jochum K.P., Stoll B., Pfänder J.A., Seufert M., Flanz M., Maissenbacher P., Hofmann M., Hofmann A.W. 2001. Progress in multi-ion counting spark- source mass spectrometry (MIC-SSMS) for the analysis of geological samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370:647-653. <https://doi.org/10.1007/s002160100786>
- Jochum K.P., Stoll B., Weis U., Jacob D.E., Mertz-Kraus R., Andrea M.O. 2014. Non-Matrix-Matched Calibration for the Multi-Element Analysis of Geological and Environmental Samples Using 200 nm Femtosecond LA-ICP-MS: A Comparison with Nanosecond Lasers. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(3):265-292. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2014.12028.x>
- Jochum K.P., Willbold M., Raczek I., Stoll B., Herwig K. 2005a. Chemical Characterisation of the USGS Reference Glasses GSA-1G, GSC-1G, GSD- 1G, GSE-1G, BCR-2G, BHVO-2G and BIR-1G Using EPMA, ID-TIMS, ID-ICP-MS and LA-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29(3):285-302. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2005.tb00901.x>
- Kane J.S., Potts P.J., Meisel T., Wiedenbeck M. 2007. International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials: A supplement. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31(3):285-288. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2007.00869.x>
- Kane J.S., Potts P.J., Wiedenbeck M., Carignan J., Wilson S. 2003. International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and

- environmental reference materials. *Geostandards Newsletter: Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 27(3):227-244. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00724.x>
- Kelemen P.B., Shimizu N., Dunn T. 1993. Relative depletion of niobium in some arc magmas and the continental crust: partitioning of K, Nb, La and Ce during melt/rock reaction in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(3-4):111-134. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(93\)90234-Z](https://doi.org/10.1016/0012-821X(93)90234-Z)
- Kempenaers L., Janssens K., Jochum K.P., Vincze L., Vekemans B., Somogyi A., Drakopoulos M., Adams F. 2003. Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING and NIST glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(4):350-357. <https://doi.org/10.1039/B212196D>
- Kylander-Clark A., Hacker B., Cottle J. 2013. Laser Ablation Split-Stream ICP Petrochronology. *Chemical Geology*, 345:99-112. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.019>
- Koch J., Feldmann I., Jakubowski N., Niemax K. 2002. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP. *Spectrochimica Acta part B*, 57(5):975-985. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00021-6)
- Korotev R.L. 1996. A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter*, 20(2):217-245. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00185.x>
- Kosler J., Wiedenbeck M., Wirth R., Hovorka J., Sylvester P., Míková J. 2005. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon—implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20:402-409. <https://doi.org/10.1039/B416269B>
- Kroslakova I., Günther D. 2007. Elemental fractionation in laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load induced matrix effects in the ICP during ablation of a silicate glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22:51-62. <https://doi.org/10.1039/B606522H>
- Kuhn H.R., Günther D. 2004. Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19:1158-1164. <https://doi.org/10.1039/B404729J>

- Leitzke F.P., Fonseca R.O.C., Sprung P., Mallmann G., Lagos M., Michely L.T., Münker C. 2017. Redox dependent behaviour of molybdenum during magmatic processes in the terrestrial and lunar mantle: Implications for the Mo/W of the bulk silicate Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 474:503-515. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.07.009>
- Lodders K. 2003. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2):1220-1247. <https://doi.org/10.1086/375492>
- Longerich H. 2008. Laser ablation–inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). In: Sylvester P.J. (ed.). *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practice and outstanding issues*. Short Course Series Mineralogical Association of Canada. Vancouver: Mineralogical Association of Canada, p. 11-18.
- Longerich H.P., Jackson S.E., Günther D. 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11:899-904. <https://doi.org/10.1039/JA9961100899>
- Mahan B., Siebert J., Pringle E.A., Moynier F. 2017. Elemental partitioning and isotopic fractionation of Zn between metal and silicate and geochemical estimation of the S content of the Earth's core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196:252-270. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.013>
- Münker C. 2010. A high field strength element perspective on early lunar differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(24):7340-7361. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.09.021>
- Nesbitt R.W., Hirata T., Butler I.B., Milton J.A. 1997. UV laser ablation ICP-MS: Some applications in the Earth sciences. *Geostandards Newsletter*, 21(2):231-243. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00943.x>
- Ødegård M., Hamester M. 1997. Preliminary investigation into the use of a high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometer with laser ablation for the analysis of geological material fused with Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> *Geostandards Newsletter*, 21(2):245-252. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00673.x>
- Outridge P.M., Doherty W., Gregoire D.C. 1998. Determination of trace elemental signatures in placer gold by laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry as a potential aid for gold exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 60(3):229-240. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00049-6](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00049-6)

- Palme H., O'Neill H.S.C. 2014. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry*, 3:1-39. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1>
- Panteeva S.V., Gladkochoub D.P., Donskaya T.V., Markova V.V., Sandimirova G.P. 2003. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma-mass spectrometry after lithium metaborate fusion. *Spectrochimica Acta Part B*, 58(2):341-350. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00151-9](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00151-9)
- Pearce J.A., Gale G.H. 1977. Identification of ore deposition environments from trace element geochemistry of associated igneous host rocks. *Geological Society*, 7(1):14-24. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1977.007.01.03>
- Pearce J.A., Harris N.B.W, Tindle A.G. 1984. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 25(4):956-983. <https://doi.org/10.1093/petrology/25.4.956>
- Perkins, W.T., Pearce, N.J.G., Jeffries, T.E. 1993. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: A new technique for the determination of trace and ultra-trace elements in silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(2):475-482. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90447-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90447-5)
- Peters D., Pettke T. 2017. Evaluation of Major to Ultra Trace Element Bulk Rock Chemical Analysis of Nanoparticulate Pressed Powder Pellets by LA- ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 41(1):5-28. <https://doi.org/10.1111/ggr.12125>
- Pfänder J.A., Münker C., Stracke A., Mezger K. 2007. Nb/Ta and Zr/Hf in ocean island basalts: Implications for crust–mantle differentiation and the fate of Niobium. *Earth and Planetary Science Letters*, 254(1-2):158-172. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.11.027>
- Pinto F.G., Escalfoni-Junior R., Saint'Pierre T.D. 2012. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP- MS: A Critical Review. *Analytical Letters*, 45(12):1537-1556. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.677778>
- Potts P.J. 1992. *A handbook of silicate rock analysis*. United States: Springer, 622 p.
- Reich M., Simon A.C., Deditius A., Barra F., Chryssoulis S., Lagas G., Tardani D., Knipping J., Bilenker L., Sánchez-Alfaro P., Roberts M.P., Munizaga R. 2016. Trace element signature of Pyrite from the Los Colorados iron oxide-apatite (IOA) deposit, Chile: A missing link between andean IOA and iron oxide copper-



- gold systems? *Economic Geology*, 111(3):743-761. <https://doi.org/10.2113/econgeo.111.3.743>
- Rocholl A. 1998. Major and Trace Element Composition and Homogeneity of Microbeam Reference Material: Basalt Glass USGS BCR-2G. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 22(1):33-45. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1998.tb00543.x>
- Russo R.E., Mao X., Gonzalez J.J., Zorba V., Yoo J. 2013. Laser ablation in analytical chemistry. *Analytical Chemistry*, 85(13):6162-6177. <https://doi.org/10.1021/ac4005327>
- Siebert J., Corgne A., Ryerson F.J. 2011. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6):1451-1489. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.013>
- Steenstra E.S., Berndt J., Klemme S., van Westrenen W. 2019. LA-ICP-MS analyses of Fe-rich alloys: quantification of matrix effects for 193 nm excimer laser systems. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(1):222- 231. <https://doi.org/10.1039/C8JA00291F>
- Taylor V.F., Toms A., Longrich H.P. 2002. Acid digestion of geological and environmental samples using open-vessel focused microwave digestion. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372:360-365. <https://doi.org/10.1007/s00216-001-1172-z>
- Tomascak P.B., Magna T., Dohmen R. 2012. *Advances in lithium isotope geochemistry*. Berlin: Springer, 195 p.
- Van Achterbergh E., Ryan C.G., Jackson S.E., Griffin W.L. 2001. Data reduction software for LA-ICP-MS: appendix. In: Sylvester P.J. (ed.), *Laser Ablation–ICP–Mass Spectrometry in the Earth Sciences: Principles and Applications*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series. Ottawa: Mineralogical Association of Canada, v. 29, p. 239-243.
- Wang J., Xiong X., Zhang L., Takahashi E. 2020. Element loss to platinum capsules in high-temperature–pressure experiments. *American Mineralogist*, 105(10):1593-1597. <https://doi.org/10.2138/am-2020-7580>
- Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. 1987. A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 95:407-419. <https://doi.org/10.1007/BF00402202>
- White W.M. 2013. *Geochemistry*. Hoboken: Wiley Blackwell, 660 p.

Wu S., Karius V., Schmidt B.C., Simon K., Wörner G. 2018. Comparison of Ultrafine Powder Pellet and Flux-free Fusion Glass for Bulk Analysis of Granitoids by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 42(4):575-591. <https://doi.org/10.1111/ggr.12230>



## 8.2. ANEXO 2

### CORAL GROWTH BANDS RECORDED TRACE ELEMENTS ASSOCIATED WITH THE FUNDÃO DAM COLAPSE

Gabriel O. Cardoso<sup>a</sup>, Ludmilla N. Falsarella<sup>a</sup>, Pamela M. Chiroque-Solano<sup>a,b</sup>, Carla C. Porcher<sup>c</sup>, Felipe P. Leitzke<sup>c</sup>, Aline C. Wegner<sup>c</sup>, Thiago Carelli<sup>d</sup>, Paulo S. Salomon<sup>a</sup>, Alex C. Bastos<sup>e</sup>, Fabian Sá<sup>e</sup>, Stewart Fallon<sup>f</sup>, Leonardo T. Salgado<sup>g</sup>, Rodrigo L. Moura<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Ecologia and Núcleo Professor Rogério Vale de Produção Sustentável-SAGE/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-900 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Tecnologias e Linguagens, Instituto Multidisciplinar, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 26020-740 Nova Iguaçu, RJ, Brazil

<sup>c</sup> Laboratório de Geologia Isotópica, Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>d</sup> Departamento de Ciências Naturais, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, 22240-490 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

<sup>e</sup> Departamento de Oceanografia, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória, ES, Brazil

<sup>f</sup> Radiocarbon Dating Laboratory, The Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia

<sup>g</sup> Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 22460-030 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

#### HIGHLIGHTS

- Marine dispersion of contaminants from the Fundão dam collapse is controversial.
- Trace elements were quantified from coral growth bands using LA-ICP-MS.
- Fe peaked after collapse; Pb, V, Zn and Y increased; coral growth reduced.
- Contaminants reached corals 220 km north of the Doce river mouth, 150 km offshore.

\* Corresponding author.

E-mail address: [moura.uesc@gmail.com](mailto:moura.uesc@gmail.com) (R.L. Moura).

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150880>

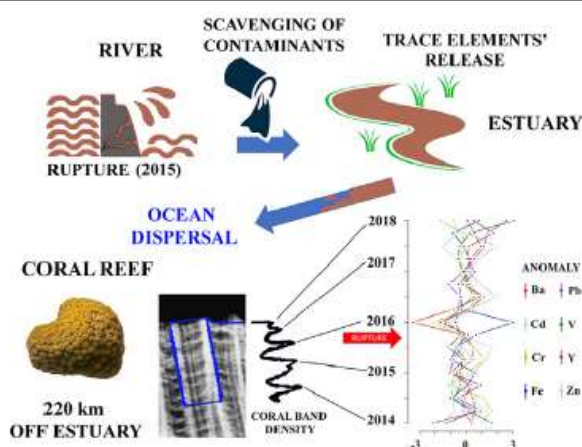
## ABSTRACT

In November 2015, the collapse of the Fundão dam (Minas Gerais, Brazil) carried over  $40 \times 10^6 \text{ m}^3$  of iron ore tailings into the Doce river and caused massive environmental and socioeconomic impacts across the watershed. The downstream mudslide scavenged contaminants deposited in the riverbed, and several potentially toxic elements were further released through reduction and solubilization of Fe oxyhydroxides under estuarine conditions. A turbidity plume was formed off the river mouth, but the detection of contaminants' dispersion in the ocean remains poorly assessed. This situation is specially concerning because Southwestern Atlantic's largest and richest reefs are located 70-250 km to the north of the Doce rivermouth, and the legal dispute over the extent of monitoring, compensation and restoration measures are based either on indirect evidence from modeling or on direct evidence from remote sensing and contaminated organisms. Coral skeletons can incorporate trace elements and are considered good monitors of marine pollution, including inputs from open cut mining. Here, we studied a *Montastraea cavernosa* (Linnaeus 1767) coral colony collected 220 km northward to the river mouth, using X-rays for assessing growth bands and Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to recover trace elements incorporated in growth bands formed between 2014 and 2018. A threefold positive Fe anomaly was identified in early 2016, associated with negative anomalies in several elements. Variation in Ba and Y was coherent with the region's sedimentation dynamics, but also increased after 2016, akin to Pb, V and Zn. Coral growth rates decreased after the disaster. Besides validating *M. cavernosa* as a reliable archive of ocean chemistry, our results evidence wide-reaching sub-lethal coral contamination in the Abrolhos reefs, as well as different incorporation mechanisms into corals' skeletons.

Abbreviations: LA-ICP-MS, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; PCA, principal component analysis; PC1, first component; PC2, second component.

Keywords: Doce river; Mining disaster; Scleractinia; LA-ICP-MS; Coral reefs; Marine pollution

## GRAPHICAL ABSTRACT



## 1. INTRODUCTION

The Fundão dam collapse, on November 5, 2015, resulted in a massive input ( $>40 \times 10^6 \text{ m}^3$ ) of iron ore tailings into the Doce river watershed (Gabriel et al., 2020), comprising the world's largest mining disaster (Lima et al., 2020). Approximately half of the discharged tailings remain deposited upstream the Candonga Hydropower dam, and the remaining  $20 \times 10^6 \text{ m}^3$  were transported downstream to the estuary (Lima et al., 2020). Inorganic and organic contaminants accumulated in the riverbed were scavenged along the 600 km downstream course of hematite-, magnetite- and goethite-rich tailings (Queiroz et al., 2018; Orlando et al., 2020), resulting in up to 64-fold increases in Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Pb, V, and Zn levels in estuarine waters and sediments (Duarte et al., 2021; Sá et al., 2021). In the estuary, variable redox conditions, salinity and pH favor chronic releases of metals and nutrients through the reduction and solubilization of particles, sediments and Fe oxyhydroxides originated from the collapsed dam (Queiroz et al., 2018; Orlando et al., 2020). As a result, potentially toxic elements immobilized in sediments (e.g. Cd, Fe, and V) are chronically resuspended and exported to the continental shelf (Sá et al., 2021). The amount of sediments and other contaminants that reached the ocean is unknown.

Since the 19th Century, agriculture, mining, forestry, industries and urbanization have driven widespread deforestation, soil erosion and input of contaminants into the Doce river (Pires et al., 2017; Duarte et al., 2021). Between 1985 and 2011 the mining area in Minas Gerais state increased over 200% and currently corresponds to more than half of Brazil's iron production, the world's second largest (Mallinger and Mergili, 2020). However, the loose enforcement of

environmental regulations implies in high risk of catastrophic events originating from poorly maintained mining facilities, such as the collapsed Fundão (2015) and Córrego do Feijão (2019) dams. Besides casualties (19 deaths) and extensive property damage, the Fundão dam collapse compromised the water supply of more than 700,000 people (Lima et al., 2020). A comprehensive assessment of human health risks from exposure to toxic contaminants is still lacking (Lima et al., 2020). Environmental impacts were severe nearshore (Gabriel et al., 2020), but contamination levels in marine ecosystems remain largely unknown. The disaster plume and increased levels of suspended particulate materials were recorded in the southernmost reefs (Francini-Filho et al., 2019; Coimbra et al., 2020), 70-80 km from the river mouth, but the spread of dissolved materials that are not detected by remote sensing can be way higher. This is especially concerning because the largest and richest reef complex in the Southwestern Atlantic is located 70-250 km northward to the Doce river mouth (Moura et al., 2013, 2021).

The Doce river watershed is a major source of sediments to the continental shelf in northern Espírito Santo state (Albino and Suguio, 2010). Terrigenous sediments accumulate in the inner and mid shelf adjacent to the river mouth and are subjected to south and northward transport driven by the seasonal interaction among river flow, wind and currents (Albino and Suguio, 2010; Ghisolfi et al., 2015). Northward to the river mouth, where the shelf reaches up to 200 km width, terrigenous sedimentation is minimum and rhodolith beds and reefs comprise the dominant benthic mega habitats (Bastos et al., 2015). This complex hard bottom mosaic is globally outstanding for encompassing unique species and elevated biodiversity, as well as for providing relevant ecosystem services (Moura et al., 2021). Due to the vulnerability of reefs to environmental changes (Hughes et al., 2017), these ecosystems must be considered sentinels, i.e., a primary focus of environmental impact assessments.

Corals' calcium carbonate skeletons ( $\text{CaCO}_3$  - aragonite) can record isotopic and other geochemical markers during the calcification process (Saha et al., 2016). Trace elements in coral skeletons result from the substitution of  $\text{Ca}^{+2}$  ions by other cations, trapping of particulate material into cavities, adsorption on skeletal surfaces, and organic matter uptake (Sadler et al., 2014; Saha et al., 2016). Therefore, assessing trace element incorporated in coral skeletons should help clarify the extent and the chronology of the contamination over the region's reefs and rhodolith beds. Here, we assessed nine trace elements (Ba, Cd, Cr, Fe, Pb, Sr, V, Y, and Zn) in

growth bands of a *Montastraea cavernosa* (Linnaeus, 1767) coral colony collected in the mid shelf, 220 km northward the Doce river mouth. This slow-growing species is the region's most abundant coral (Teixeira et al., 2021) and exhibits well-defined skeletal structures and annual growth bands. Our trimestral recovery of trace element concentrations covers the period between January 2014 and April 2018, and comprises the first attempt to use corals as tracers of the marine contamination originated from the Fundão dam collapse.

## **2. MATERIAL AND METHODS**

### **2.1. STUDY REGION**

The enlarged continental shelf between the Jequitinhonha and Doce river mouths, off Bahia and Espírito Santo states (Eastern Brazil), comprises the so-called Abrolhos Bank, which spans ~46,000 km<sup>2</sup> of relatively shallow (<100 m depth) waters (Fig. 1). Climate is tropical wet and dry, with two seasons. The weather is largely modulated by the position of the Intertropical Convergence Zone (ITCZ) (Segal et al., 2008), with warmer (25 -30 °C) and wetter (800-1300 mm) spring-summings (October-March) and cooler (>18 °C) and drier (150-250 mm) autumn-winters (April-September) (Pires et al., 2017). The coastal zone is vegetated by one of the world's richest tropical forests with ~30% of the original cover (Teixeira et al., 2021). The continental shelf encompasses the highest marine biodiversity in the South Atlantic, comprising a mosaic of nearshore soft bottom, turbid-zone reefs (800 km<sup>2</sup>) and the world's largest continuous rhodolith beds (21,000 km<sup>2</sup>) in the mid and outer shelf (Moura et al., 2021). Reefs occur as emerging and quasi-emerging oddly-shaped pinnacles built by bryozoans, coralline algae and corals, and also as submerged banks with a smoother relief (Moura et al., 2013).

The warm (18-28 °C), saline (>37) and oligotrophic waters of the south-flowing Brazil Current (BC) dominate the Eastern tropical coast of South America. Vertical mixing near the shelf break is increased in the northern part of the Abrolhos Bank, off Bahia, and also in its southern margin, off Espírito Santo State (Ghisolfi et al., 2015). Concentrations of Chl-a range between 0.1 and 1.5 mg.m<sup>-3</sup>, with highest values in late autumn/early winter, and lowest values in spring and summer (Ghisolfi et al., 2015). The BC flows mainly along the shelf edge and constrains northward transport, but the Abrolhos Bank promotes meandering and eddies associated to its flow (e.g. Ghisolfi et al., 2015). In addition, tides and winds also play major roles in cross-shelf and longshore circulation (Teixeira et al., 2013). Seasonal wind overturns (N-NE



during summer to S-SW during fall/winter) allow northward transport, especially during cold fronts (Segal et al., 2008; Teixeira et al., 2013).

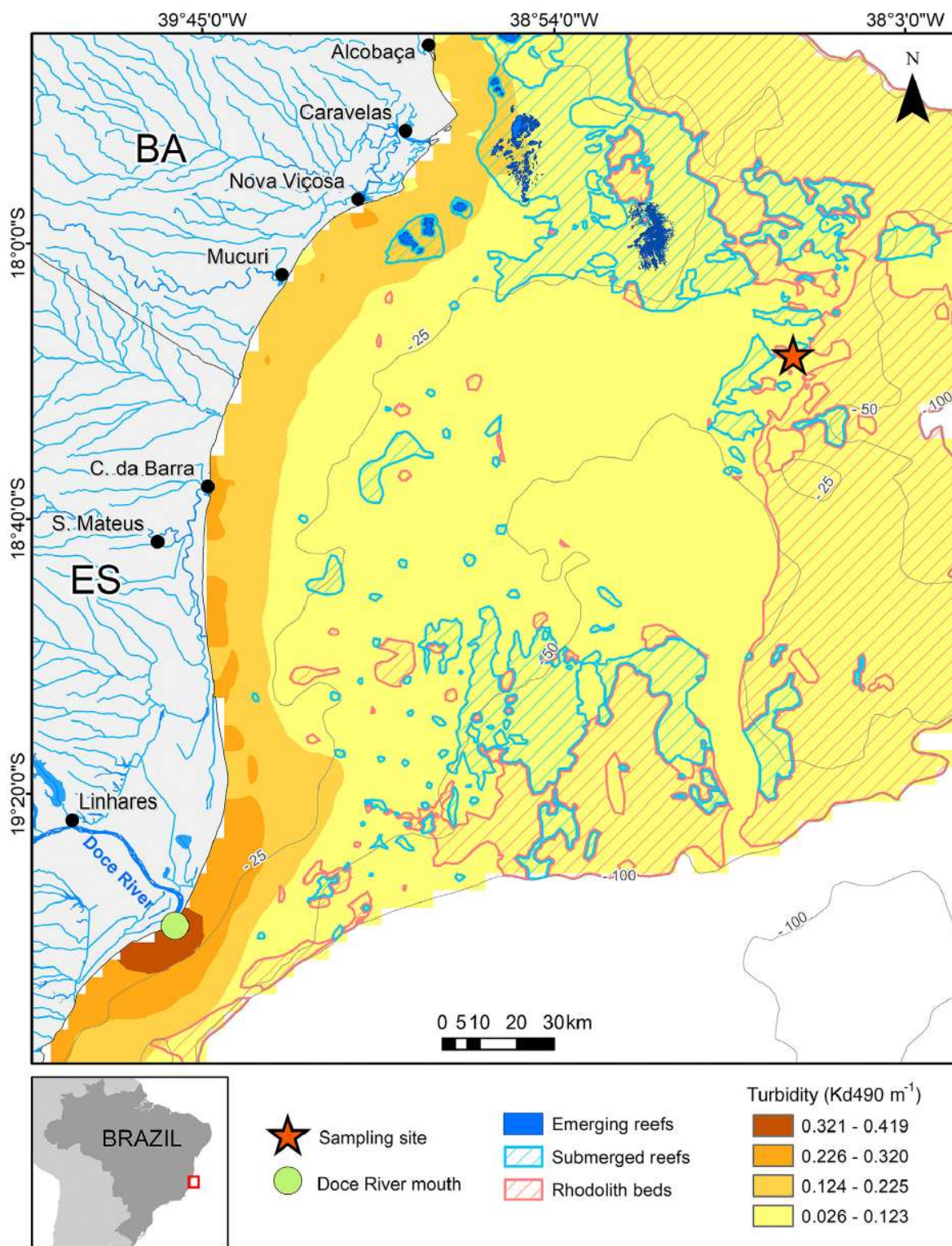


Fig. 1. Map of the central and south portion of the Abrolhos Bank, Brazil, showing the distribution of reefs and rhodolith beds and mean seawater turbidity in 2018. Sampling site is indicated by a red star. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The Doce river basin drains ~86,000 km<sup>2</sup> of Minas Gerais and Espírito Santo states. Rainfall controls riverine water/sediment flow, which is highest between

December-March, and lowest between August-September. In the continental shelf, modern and relic fluvial sediments predominate off the river mouth in depths of up to 30 m (Bastos et al., 2015). From this depocenter, southward transport is driven by trade winds and the BC, but the hydraulic jetty effect of the river results in longshore transport and significant updrift deposition, especially during extreme weather events (Albino and Suguio, 2010). Northeast winds prevail during summer and spring (October-April), while fast ( $>30 \text{ km h}^{-1}$ ) S-SE winds associated to cold front intrusions increase resuspension-driven turbidity between June-September (Segal et al., 2008; Ghisolfi et al., 2015). Coastal rivers' discharge is maximum during summer, but fluvio-terrigenous contribution to the winter maxima of seawater turbidity is limited (Segal et al., 2008). Nearshore, maximum turbidity is recorded near the Doce river mouth, and there is a region wide cross-shelf turbidity transition in the inner/mid shelf (Teixeira et al., 2021) (Fig. 1).

## 2.2. CORAL SAMPLING AND GROWTH ESTIMATES

The studied coral colony was collected alive at 47 m depth on May 2018 ( $18^{\circ}16'09''\text{S}$ ,  $38^{\circ}19'17''\text{W}$ ), 220 km north of the Doce river mouth and 150 km offshore (Fig. 1). This sampling site was chosen so as to represent potential regional-level disaster signatures with limited influence from local smaller drainages. There were no signs of bleaching, disease or lesions, and the colony (maximum width and height 15 and 6.5 cm, respectively) was growing over a low relief reef bank surrounded by a rhodolith bed. The specimen was dried for a couple of weeks and cut longitudinally to its main growth axis using an industrial band saw. Slices were sanded using a flat polishing machine to produce a homogeneous 8 mm thick slab that was sonicated in distilled water with corrected pH (3 times;  $\text{pH}=8$ ), dried at  $40^{\circ}\text{C}$  for 24 h, and X-rayed (Fallon et al., 2002). We used a XRAD VET-300 equipped with an AGFA CR10X digitizer with the following operation conditions: 59 kv, 10 mAs, dist. 100 cm at 100 F, 0.1 s exposition. Negative images were analyzed with software Coral X-radiograph Densitometry System (Coral XDS) (Helmle et al., 2002) in order to determine linear extension and optical density of each band. The Extension/Luminance mode and the Half-Range technique were used to delimit each band, based on means, maximum and minimum optical densities from adjacent bands (Helmle et al., 2002). Linear annual extensions ( $\text{mm}\cdot\text{year}^{-1}$ ) were estimated for each band, and optical density was derived from the gray scale of the radiographic image between 0 (black) and 255 (white). In *M. cavernosa*, the formation of low and high-density bands corresponds to periods of lower (winter) and higher (summer)

seawater temperatures, respectively (Dávalos-Dehullu et al., 2008). Colony age was estimated by backward counting band pairs starting from the sampling date.

### **2.3. DIAGENETIC ALTERATION SCREENING AND ULTRASTRUCTURE**

Diagenetic alterations, which are frequent in fossils and may alter the reliability of reconstructed elements in living corals (Sadler et al., 2014), were assessed from petrographic thin sections (30  $\mu\text{m}$ ; 7  $\times$  5 cm) and Cathode-Luminescence analysis using a CITLMK 5-2 electron source (12 kV, 254  $\mu\text{A}$ , <0.050 mBar) coupled to a Zeiss Scope A1 microscope. Images were acquired with an Axiocam 503 Zeiss camera and processed with ZEN (v.2.6) software. In order to avoid sampling bio-eroded portions, the slab was also observed with microtomography (micro-CT) using a 3D high-resolution Phoenix VTomex (180 and 300 kV nano and microfocus tube, 16" flat-panel detector). Voltage ranged from 100 to 110 kV, current from 310 to 320  $\mu\text{A}$ , and pixel size from 30 to 52  $\mu\text{m}$ . Reconstruction was made using software Datosx 2 Rec.

### **2.4. TRACE ELEMENT SAMPLING AND ANALYSIS**

Coral slab fragments with 2.5  $\times$  2.5 cm were produced based on banding chronology and micro-CT imaging, mounted in epoxy resin, polished, and sampled with a New Wave Research<sup>®</sup> Nd:YAG deep UV (213nm) laser ablation system connected to a Thermo Fisher<sup>®</sup> Element 2 Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) (Laboratório de Geologia Isotópica/IGEO/UFRGS). Laser operating conditions were set at 10 Hz,  $\sim$ 13 J/cm<sup>2</sup> and diameter of 100  $\mu\text{m}$ . Helium flow was increased slowly to a constant rate of 0.5 L.min<sup>-1</sup> flushing into the laser sample cell to minimize surface re-condensation and maximize transport (Eggins et al., 1998; Eggins, 2003). An auxiliary Ar flow (0.86 L min<sup>-1</sup>) was combined with He as carrier gas prior to reaching the ICP-MS. The system was tuned on a NIST 612 reference glass measuring <sup>139</sup>La, <sup>232</sup>Th and <sup>232</sup>Th<sup>16</sup>O to get stable signals and high sensitivity, as well as low oxide production rates (<sup>232</sup>Th<sup>16</sup>O/<sup>232</sup>Th < 0.1%). Two certified glass standards (NIST610 and NIST612 - Jochum et al., 2011) were sampled before and after each 10 samples' batch in order to validate the data and control for analytical errors, as well to serve as external standards (e.g. Longerich et al., 1996). Elements' concentrations were measured at each 0.3 mm of the slab, from the most recent (2018) to the last year (2014) of measured growth, along a single skeletal structure (exotheca wall) that is well known to provide accurate environmental signals (Saha et al., 2016). A total of 27 samples were acquired, comprising 4 – 9 samples per year. Element's concentrations were calculated with



software Glitter 4.4 (Griffin et al., 2008), which was also used in quality control and for reviewing intensity signal during the ablation. Masses of Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Pb, Sr, V, Y, and Zn were used to reduce the effect of isobaric and polyatomic interferences (Table S1). Detection Limits ( $DL_x$ ) varied from 0.007 (Fe) to 65.36  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (Ca) and were calculated as:

$$DL_x = \left( 3.29 \cdot \sqrt{\mu BG_x} \cdot 1/\sqrt{n} + 2.71 \right) / (S_x \cdot DT_x)$$

where  $\mu BG_x$  is the mean of all backgrounds (in counts per second - cps),  $DT_x$  is the dwell time,  $n$  is the number of background measurements (analyses) and  $S_x$  is the sensitivity (counts per second – cps per ppm). Detailed analytical procedures are provided as Supplementary Materials (S1 Text). Readings for Cu, Hg, Mn and Ni were not used in the analyses because they were below Detection Limits. No other elements were measured. Concentrations are expressed as Element/Ca ratios.

## 2.5. STATISTICAL ANALYSES

Each response variable (elements' concentrations) was standardized by subtracting their means and dividing by the standard deviations. Standardized concentrations  $>1.5$  or  $< -1.5$  were considered anomalous. With the exception of Cd ( $p = 0.53$ ) and Y ( $p = 0.97$ ), data was not normally distributed ( $p < 0.05$ ; Shapiro-Wilk test). A Principal Component Analysis (PCA) was used to explore temporal patterns in elements' concentrations and potential incorporation trends and sources (Saha et al., 2018). A Spearman correlation matrix was used to test for significant ( $p < 0.05$ ) correlations between elements (Chen et al., 2010). PERMANOVA tests (9,999 permutations) based on Euclidean distance matrices were performed to explore significant temporal factor effects (semesters and years) on standardized concentrations ( $p$ -value = 0.05). Autocorrelation plots were used to explore temporal dependence in trace elements' concentrations. All analyses were carried out in R (R Core Team, 2020).

## 3. Results

A clear density-banding pattern was retrieved from the X-ray image for the period between 2014 and 2018 (Fig. S1). Mean growth rate was  $1.6 \pm 0.3 \text{ mm year}^{-1}$  and ranged from 2.9 (2015) to 0.9  $\text{mm year}^{-1}$  (2017), with an overall decreasing trend ( $r = -0.52$ ). Considering the last band pair and collection date we confirm that high density bands are formed in the summer. No diagenetic changes were recorded (Fig. S2).

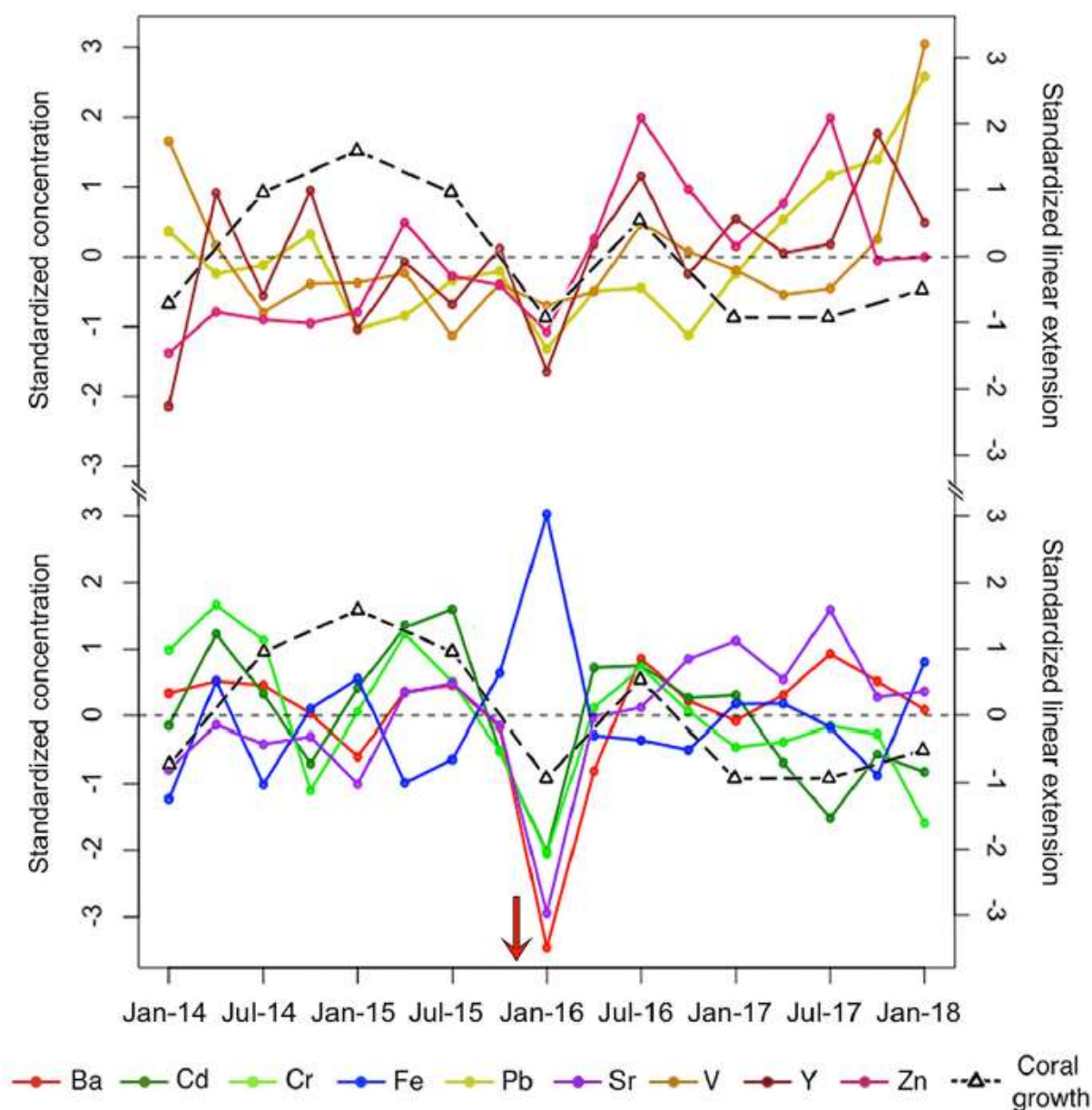


Figure 2: Temporal variation of standardized concentrations of trace elements (Element/Ca, trimestral resolution) in *Montastraea cavernosa* growth bands in the Abrolhos Bank, Brazil. Red arrow indicates the dam collapse. The black dashed line represents coral growth (semestral resolution). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Among the nine examined elements, Sr and Fe were by far the most abundant, followed by Cr, Ba, Cd, V, Y, Zn and Pb. Concentrations of these prevalent elements were also the most variable (Table 1). A three-fold positive Fe anomaly in early 2016 was associated with sharp decreases in all elements, except for V (Fig. 2). From 2016 to 2018 trace elements' concentrations either increased (Pb, V, Y and Zn) or decreased (Cd and Cr), and seasonality was either lost (Cd, Cr, Fe and Sr) or acquired (Zn). Interannual variation was significant for all elements (PERMANOVA;  $p=0.005$ ). From 2016 on, increases in Fe, Pb, V, Y and Zn concentrations were

followed by decreases in coral growth (Fig. 2). The only significant auto correlation was found for Pb in the first trimester (Fig. S3).

Table 1: Concentration ( $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ) of trace elements before ( $< 2016$ ) and after ( $\geq 2016$ ) the Fundão dam collapse.

Element/Ca	< 2016			$\geq 2016$		
	Mean $\pm$ SE	Min	Max	Mean $\pm$ SE	Min	Max
Ba	3.51 $\pm$ 0.05	2.73	3.78	3.48 $\pm$ 0.09	2.63	3.82
Cd	0.13 $\pm$ 0.01	0.03	0.21	0.09 $\pm$ 0.01	0.02	0.18
Cr	6.63 $\pm$ 0.3	4.00	7.89	5.78 $\pm$ 0.03	4.02	7.12
Fe	59.63 $\pm$ 2.2	49.53	81.23	63.47 $\pm$ 2.8	54.19	86.74
Pb	0.010 $\pm$ 0.0007	0.002	0.014	0.013 $\pm$ 0.001	0.006	0.027
Sr	6895 $\pm$ 121	5314	7462	7099 $\pm$ 162	5647	7729
V	0.083 $\pm$ 0.009	0.028	0.17	0.119 $\pm$ 0.02	0.068	0.38
Y	0.050 $\pm$ 0.002	0.033	0.068	0.056 $\pm$ 0.003	0.038	0.077
Zn	0.017 $\pm$ 0.002	0.004	0.05	0.034 $\pm$ 0.006	0.009	0.08

Positive significant correlations were found between Ba and Cd ( $r = 0.47$ ), Ba and Cr ( $r = 0.63$ ), Cd and Cr ( $r = 0.74$ ), Y and Pb ( $r = 0.44$ ), Sr and Zn ( $r = 0.71$ ) and between Y and Zn ( $r = 0.46$ ). Negative correlations were found between Fe and Ba ( $r = -0.49$ ), Fe and Cd ( $r = -0.49$ ), Fe and Cr ( $r = -0.63$ ), and between Cd and Pb ( $r = -0.4$ ) (Fig. 3). The first two PCA axes captured 65.7% of the total variability in the trace elements' concentration dataset (Fig. 4A). The first component (42.3%) was associated with positive scores of Ba, Cd, Cr and Sr, and negative scores of Fe, while the second component (23.4%) was associated with positive scores of Pb, V, Y and Zn. Temporal variation was also captured by the PCA. The first component was largely associated to seasonal variation, while the second discriminated most samples from before and after the dam collapse (Fig. 4B).

#### 4. DISCUSSION

From November 2015 on, the Eastern Brazilian shelf received sediments and potentially toxic contaminants that were introduced, scavenged or released as a consequence of the Fundão dam collapse, the world's largest mining disaster (Queiroz et al., 2018; Orlando et al., 2020; Sá et al., 2021). However, marine dispersion of contaminants remains poorly understood and is largely based on remote sensing data (Francini-Filho et al., 2019; Coimbra et al., 2020). High natural turbidity confounds sources and fates of plumes, especially with increasing distance offshore and from river mouths (Albino and Suguio, 2010). In addition, evidence from physical oceanography is limited for assessing contaminant dispersion within particulates, colloids and dissolved materials (Orlando et al., 2020; Sá et al., 2021). Dispersal modeling at local and meso-scales often provide contrasting outcomes (e.g. Marta-Almeida et al., 2016; Magris et al., 2019) due to different assumptions regarding tidal forcing, sub-surficial circulation and extreme weather events. Isotopic and radionuclides' tracers can also fingerprint contaminants' dispersal, but

suspended sediment sampling, baseline data and modeling are not yet fully consolidated (Upadhayay et al., 2018). Such information gaps impede the design of robust post disaster monitoring with well-defined impacted and control areas, and also hinders mitigation, restoration and compensation measures. Therefore, direct evidence from coral skeletons holds great potential to help clarify contamination extension in a timely and robust manner, once geochemical markers in growth bands allow for robust Before-After contrasts (Underwood, 1994) targeted at clarifying nexuses with the dam collapse.

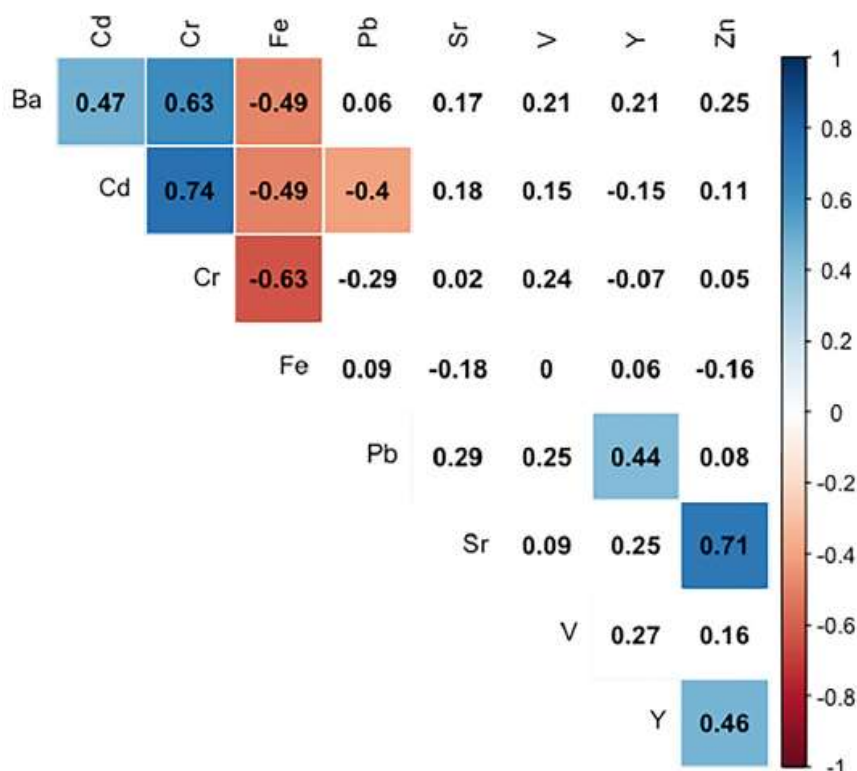


Figure 3: Correlation matrix between trace elements' concentrations ( $n = 27$ ). Spearman coefficients are presented inside the boxes with significant correlations ( $p < 0.05$ ) highlighted in colors (red = negative, blue = positive). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The *M. cavernosa* coral colony from which we recovered trace elements was collected in a relatively deep reef (40 m depth) located 105 km offshore, being therefore less subjected to high-frequency and potentially noisier interaction with local contamination sources (e.g. dredging, see Teixeira et al., 2021) and nearshore terrigenous plumes/ brackish water (e.g. Francini-Filho et al., 2019). In addition, its distance from the Doce river mouth (220 km) is equivalent to that of the region's most developed reefs within the Abrolhos National Park and its adjacencies, meaning that our sampling site provides a minimum estimate of the contamination extent northward to the Doce rivermouth. Variation in Ba and Y concentrations confirmed

that coral bands captured the region's seasonal dynamics of turbidity/wind (Ghisolfi et al., 2015). Moreover, several trace elements incorporated in growth bands presented marked anomalies from 2016 on, including unequivocal connections with the dam collapse (e.g. Fe), as well as potential indirect connections and consistent increases following the dam collapse (e.g. Pb, V, Y and Zn). Other elements (e.g. Cd, Cr) presented decreasing trends that could be either related to pre-existing contamination or incorporation mechanisms influenced by the Fe increase.

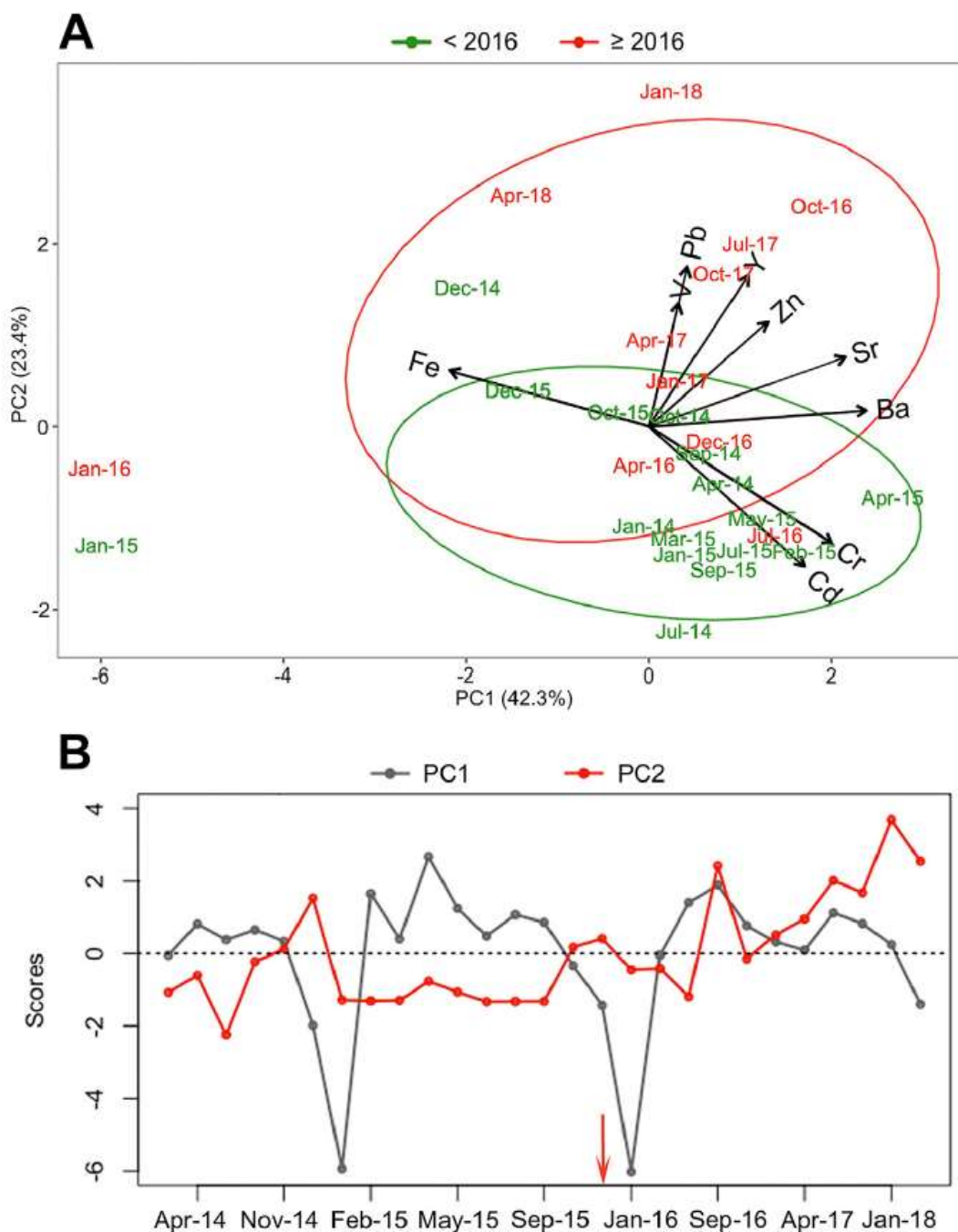


Fig. 4. A: Principal Components Analysis (PCA) with trace elements' concentration data (n=27), highlighting sample groups from before and after the Fundão dam collapse. B: Temporal series of Principal Components PC1 and PC2. Red arrow indicates the dam collapse. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Although there is some uncertainty regarding the biogeochemical cycling and controlling mechanisms of Y and Ba incorporation in coral skeletons, these elements can reliably trace continental inputs (LaVigne et al., 2016; Saha et al., 2016, 2018). Our Y concentrations were slightly lower than those found in *Porites* corals under estuarine influence (e.g. Sinclair, 2005; Saha et al., 2018), and our Ba concentrations are among the lowest ever recorded in Atlantic corals (Reuer et al., 2003; Prouty et al., 2008; Carilli et al., 2009; LaVigne et al., 2016). Such relatively low Y and Ba values agree with the idea of limited coastal influence over our offshore sampling site, while their positive winter variation was consistent with increased sediment resuspension during the intrusion of cold fronts (Segal et al., 2008), instead of being related with the summer rainy period. Decoupling between terrigenous turbidity and primary productivity, which is expected to be stronger offshore, may account for the lack of correlation between Y and Ba, once Ba is more influenced by upwelling and primary productivity (e.g. Sinclair, 2005). On the other hand, Y, which is presumably not influenced by these factors (Saha et al., 2016), was positively correlated with PC2, along which post-disaster samples presented positive scores that point toward increased continental influence after 2016. This idea is supported by positive Y/Pb and Y/Zn correlations and increased Pb and Zn post-disaster concentrations. Relevantly, Pb and Zn present post-disaster increases in estuarine sediments (Queiroz et al., 2018; Gabriel et al., 2020; Sá et al., 2021) and bear high bioaccumulation potential (Mokhtar et al., 2012).

Once the spilled tailings were rich in Fe oxy-hydroxides, Fe shall be a key fingerprint of contaminants' dispersion (Sá et al., 2021), despite its limited bioavailability, complex speciation/biological mediation, and overall high background levels in the region's water and sediments (Queiroz et al., 2018; Sá et al., 2021). Mean Fe concentrations in our samples were lower than those from chronically contaminated areas in the Philippines and South China (David, 2003; Chen et al., 2010) and higher than those recorded from closely related *Orbicella* corals from nearshore localities in the Caribbean (Prouty et al., 2008). While such overall moderate Fe contamination is compatible with a mild continental influence in the study site, the post-disaster Fe spike is well evident. Indeed, the highly increased Fe concentration in early 2016 was the most remarkable anomaly in our dataset, and was associated with an instantaneous depletion of other trace elements, as well as altered states from 2016/2017 on. Trace elements in corals' aragonitic skeletons derive from the interaction between diverse incorporation modes such as adsorption

in skeletal surface, organic matter uptake and substitution of  $\text{Ca}^{+2}$  by metal cations (Saha et al., 2016). This latter mechanism, which is controlled by charge balance and ionic radius, is deemed as preponderant. For instance, Mokhtar et al. (2012) found significant correlations between Fe in seawater and coral skeletons, but no relationship with Fe concentrations in adjacent sediments. Given that the latter would be related to incorporation through adsorption or organic matter uptake, these authors concluded that  $\text{Ca}^{+2}$  substitution was the main incorporation mechanism in the corals that they studied in Borneo. Following the Fundão dam collapse, dissolved Fe in the estuary increased 64-fold when tailings arrived and decreased sharply after the first year, when it retreated to values 4 times higher than those recorded before the disaster (Sá et al., 2021). The temporal behavior of Fe in our coral followed this pattern, with an acute spike followed by lower values, and therefore supports the idea that  $\text{Ca}^{2+}$  were substituted by Fe.

With the exception of V, all other elements included in our analyzes share the most common charge balances (+2 or +3), but  $\text{Sr}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$  and  $\text{Cd}^{+2}$  have ionic radiuses more similar to  $\text{Ca}^{+2}$  and should be preferred substitutes. While our Ba\Cd positive correlation suggests  $\text{Ca}^{+2}$  substitution, the Pb\Cd negative correlation indicates either different sources or other ways of incorporation (Mokhtar et al., 2012), despite their similar distribution coefficients ( $\sim 1-2$  and  $\sim 1$ , respectively). Differential incorporation of trace elements has also been recorded in coral endosymbionts (Symbiodinacea), in which inverse relationships between Fe and other divalent metals (e.g. Cu, Zn and Mn) indicates the operation of compensation mechanisms related to the relative availability of these elements (Rodriguez et al., 2016). Although Cd and Cr concentrations in our *M. cavernosa* bands decreased between 2014 and 2018, values are the highest ever recorded in both Atlantic (Reuer et al., 2003; Carilli et al., 2009) and Pacific (Tanaka et al., 2013) corals. These two elements were highly correlated and associated to PC1, suggesting a common source that can be linked to industrial activities and/or agriculture (e.g. Sá et al., 2021). However, it is clear that their incorporation was affected by the anomalies recorded at the regional scale for several elements, demonstrating that contamination patterns are entangled. In addition, kinetic influences may play a role in the high Cd and Cr concentrations, once the slow growth of *M. cavernosa* (our colony grew an average 1.6 mm year<sup>-1</sup>) can account for higher levels of some trace elements. For instance, Reuer et al. (2003) studied two colonies with contrasting growth rates, one *Montastraea annularis* and one *Siderastrea siderea* (13 and 7 mm



year<sup>-1</sup>, respectively), and found two-fold lower Cd and Ba concentrations in the former. Akin to coral records from areas subjected to industrial activities (Tanaka et al., 2013) and mining (Fallon et al., 2002), we recorded post-disaster increases in Pb, V and Zn concentrations. Our mean V concentrations were close to those from corals dwelling near urbanized areas (Tanaka et al., 2013; Saha et al., 2019), but our Pb and Zn levels were lower than those from corals under heavy influence from gold mining (e.g. Fallon et al., 2002) and fossil fuel burning (e.g. Tanaka et al., 2013). Sá et al. (2021) recorded a 37-fold increase in V and Zn levels in estuarine sediments following the Fundão dam collapse and proposed that these elements are geochemical markers of this event. Accordingly, levels of V and Zn in our coral growth bands increased after 2016, akin to Pb and Y. In addition, Zn acquired a remarkable seasonality represented by higher values in low-density (winter) bands. These results comprise direct evidence for widespread northward dispersion of contaminants toward the Abrolhos reefs, which is congruent with the region's circulation patterns (Teixeira et al., 2013; Ghisolfi et al., 2015) and longshore transport (Albino and Suguio, 2010). During the Fe spike that followed the dam collapse, depletion of trace elements (e.g. Ba, Sr) in the coral skeleton was likely driven by Fe toxicity (e.g. Ferrier-Pagès et al., 2001; Ali et al., 2011; Mokhtar et al., 2012) or, less probably, by elemental substitution. The acute Fe burst from the Fundão dam collapse differs from the chronic contamination contexts previously studied in regions affected by mining. For instance, David (2003) targeted only elements that are directly related to mining (Mn, Cu, Zn, Fe), while Fallon et al. (2002) explored a broader suite of elements but did not include Fe (Y, La, Ce, Mn, Zn and Pb).

The Fe burst and the increased levels of Pb, V, Y and Zn recorded after 2016 were followed by decreased coral growth. While positive thermal anomalies between 2015 and 2016 (Teixeira et al., 2021) may have influenced the studied colony, we found no skeletal features associated with coral bleaching (e.g. stress bands). Therefore, a negative effect of contamination over coral growth in the Abrolhos reefs cannot be disregarded. In addition, increased concentrations of Pb, Cd and Zn are related to lowered fecundity of *Acropora* and *Goniastrea* corals (Reichelt-Brushett and Harrison, 2005), while high Fe concentrations have also been associated with the disruption of the endosymbiotic relationship with zooxanthellae (Ferrier-Pagès et al., 2001) and coral death (Ali et al., 2011). Reduced fecundity compromises



recruitment and may trigger changes that propagate across the entire benthic community.

So far, coral cover changes related to the Fundão dam collapse are inconclusive (e.g. Francini-Filho et al., 2019; Teixeira et al., 2021), but it is important to stress that regional baselines are incomplete. Indeed, community-level changes from sublethal effects over long-living corals may take several years to be detected, and depend on robust long-term monitoring with multiple controls. Instead of disputing the scope and subregional boundaries for coral reef monitoring, the mining sector and other polluters shall focus on the engagement of agencies, scientists and stakeholders toward the implementation of mitigation measures and provision of robust monitoring data (e.g. Underwood, 1994). Further research about sublethal effects and coral restoration technologies should also be among the top priorities (e.g. Losfeld et al., 2015). Moreover, considering that Marine Protected Areas (MPAs) may increase coral reef resilience, the adequate implementation of a regional MPA network (Moura et al., 2013) shall be incorporated as a core disaster-response measure. Despite the overwhelming socioeconomic and environmental impacts of the Fundão dam disaster, a broader restoration initiative in the river-ocean continuum is still lacking (Pires et al., 2017; Lima et al., 2020). The globally significant Abrolhos reefs are under severe stress from climate and anthropogenic drivers (Moura et al., 2013; Teixeira et al., 2021) and the unequivocal contamination that resulted from the Fundão disaster shall not be considered a mere additive effect. Instead, due to the magnitude and extension of this event, it shall represent a timely trigger for building and implementing a holistic management plan at the regional scale.

## 1. CONCLUSIONS

Trace element concentrations recorded in a coral skeleton collected >200 km northward to the Doce River mouth are clearly associated with the Fundão dam collapse and show that contaminants dispersed rapidly, widely and reached the Abrolhos reefs. The Fe spike recorded in early 2016 is the most evident signature of the dam collapse, but concentrations of other trace elements (Pb, Sr, V, Y and Zn) also tended to increase following the disaster. Coral growth decreased after 2016, but reduced growth and other potential sublethal effects (e.g. fecundity, endosymbiosis) of increased concentrations of trace elements remain poorly assessed. Our results demonstrate that coral band geochemistry complements

remote sensing and oceanographic modeling aiming at detecting the extent and levels of coastal and marine contamination related to the Fundão disaster.

#### CRedit authorship contribution statement

Gabriel O. Cardoso participated in Conceptualization; Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing – original draft; Writing - review & editing. Ludmilla N. Falsarella participated in Conceptualization; Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - original draft; Writing - review & editing. Pamela M. Chiroque-Solano participated in Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Carla C. Porcher participated in Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Felipe P. Leitzke participated in Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Aline C. Wegner participated in Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Thiago Carelli participated in Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Paulo S. Salomon participated in Conceptualization; Writing – review & editing. Alex C. Bastos participated in Conceptualization; Writing - review & editing. Fabian Sá participated in Conceptualization; Writing - review & editing. Stewart Fallon participated in Conceptualization; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - review & editing. Leonardo T. Salgado participated in Conceptualization; Writing – review & editing. Rodrigo L. Moura participated in Conceptualization; Funding acquisition; Sampling procedures; Data curation; Formal analysis; Methodology; Writing - original draft; Writing - review & editing.

**Declaration of competing interest** The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

Research was funded by Fundação RENOVA/FEST (Rede Rio Doce Mar), Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq through its Long-Term Ecological Research Program (PELD Abrolhos). We

are indebted to Grace Pacheco for lab assistance, Juliana T. Gonçalves for support with GIS, Carolina D. Teixeira for helping with analyses, Paulo Bonfim for support with X-rays, and JodyWebster for suggestions during project conception.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150880>

## REFERENCES

Albino, J., Suguio, K., 2010. Sedimentation processes and beachmorphodynamics active at the Doce River mouth, Espírito Santo State, Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 82 (4), 1031–1044. <https://doi.org/10.1590/S0001-37652010000400023>.

Ali, A.H.A., Hamed, M.A., Abd El-Azim, H., 2011. Heavy metals distribution in the coral reef ecosystems of the northern Red Sea. *Helgol. Mar. Res.* 65 (1), 67–80. <https://doi.org/10.1007/s10152-010-0202-7>.

Bastos, A.C., Quaresma, V.S., Marangoni, M.B., D'Agostini, D.P., Bourguignon, S.N., Cetto, P.H., Silva, A.E., Amado Filho, G.M., Moura, R.L., Collins, M., 2015. Shelf morphology as an indicator of sedimentary regimes: a synthesis from a mixed siliciclastic–carbonate shelf on the eastern brazilian margin. *J. S. Am. Earth Sci.* 63, 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2015.07.003>.

Carilli, J.E., Prouty, N.G., Hughen, K.A., Norris, R.D., 2009. Century-scale records of landbased activities recorded in mesoamerican coral cores. *Mar. Pollut. Bull.* 58 (12), 1835–1842. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.07.024>.

Chen, T.R., Yu, K.F., Li, S., Price, G.J., Shi, Q., Wei, G.J., 2010. Heavy metal pollution recorded in porites corals from Daya Bay, northern South China Sea. *Mar. Environ. Res.* 70 (3–4), 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2010.06.004>.

Coimbra, K.T.O., Alcântara, E., de Souza Filho, C.R., 2020. Possible contamination of the Abrolhos reefs by Fundão dam tailings, Brazil-new constraints based on satellite data. *Sci. Total Environ.* 138101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138101>.

Dávalos-Dehullu, E., Hernández-Arana, H., Carricart-Ganivet, J.P., 2008. On the causes of density banding in skeletons of corals of the genus *Montastraea*. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 365 (2), 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2008.08.008>.

David, C.P., 2003. Heavy metal concentrations in growth bands of corals: a record of mine tailings input through time (Marinduque Island, Philippines). *Mar. Pollut. Bull.* 46 (2), 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00315-6](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00315-6).

Duarte, E.B., Neves, M.A., de Oliveira, F.B., Martins, M.E., de Oliveira, C.H.R., Burak, D.L., Orlando, M.T.D.A., Rangel, C.V.G.T., 2021. Trace metals in Rio Doce sediments before and after the collapse of the Fundão iron ore tailing dam Southeastern Brazil. *Chemosphere* 262, 127879. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127879>.

Eggs, S.M., Kinsley, L.P.J., Shelley, J.M.G., 1998. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.* 127, 278–286. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00643-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00643-0).

Eggs, S.M., 2003. Laser ablation ICP-MS analysis of geological materials prepared as lithium borate glasses. *Geostandard. Newslett.* 27, 147–162. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00642.x>.

Fallon, S.J., White, J.C., McCulloch, M.T., 2002. Porites corals as recorders of mining and environmental impacts: Misima Island, Papua New Guinea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (1), 45–62. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00715-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00715-3).

Ferrier-Pagès, C., Schoelzke, V., Jaubert, J., Muscatine, L., Hoegh-Guldberg, O., 2001. Response of a scleractinian coral, *Stylophora pistillata*, to iron and nitrate enrichment. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 259 (2), 249–261. [https://doi.org/10.1016/S0022-0981\(01\)00241-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0981(01)00241-6).

Francini-Filho, R.B., Cordeiro, M.C., Omachi, C.Y., Rocha, A.M., Bahiense, L., Garcia, G.D., Tschoeke, D., Almeida, M.G., Rangel, T.P., Oliveira, B.C.V., Almeida, D.Q.R., Menezes, R., Mazzei, E.F., Joyeux, J.C., Rezende, C.E., Thompson, C.C., Thompson, F.L., 2019. Remote sensing, isotopic composition and metagenomics analyses revealed Doce River ore plume reached the southern Abrolhos Bank reefs. *Sci. Total Environ.* 697, 134038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134038>.

Gabriel, F.Â., Hauser-Davis, R.A., Soares, L., Mazzuco, A.C.A., Rocha, R.C.C., Saint Pierre, T.D., Saggiaro, E., Correia, F.V., Ferreira, T.O., Bernardino, A.F., 2020. Contamination and oxidative stress biomarkers in estuarine fish following a mine tailing disaster. *PeerJ* 8, e10266. <https://doi.org/10.7717/peerj.10266>.

Ghisolfi, R.D., da Silva, M.P., dos Santos, F.T., Servino, R.N., Cirano, M., Thompson, F.L., 2015. Physical forcing mechanisms controlling the variability of

chlorophyll-a over the Royal-Charlotte and Abrolhos Banks - eastern Brazilian shelf. *PloS One* 10 (2), e0117082. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0117082>.

Griffin, W.L., Poweel, W.J., Pearson, N.J., O'Reilly, S., 2008. GLITTER: data reduction software for laser ablation ICP-MS. In: Sylvester, P.J. (Ed.), *Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Current practices and outstanding issues*. Mineralogical Assn of Canada, Vancouver, pp. 308–311.

Helmle, K.P., Kohler, K.E., Dodge, R.E., 2002. Relative optical densitometry and the coral X radio graph densitometry system: CoralXDS. International Society of Reef Studies European Meeting, Cambridge, England. Sept. 4-7.

Hughes, T.P., Kerry, J.T., Álvarez-Noriega, M., Álvarez-Romero, J.G., Anderson, K.D., Baird, A.H., et al., 2017. Global warming and recurrent mass bleaching of corals. *Nature* 543, 373–377. <https://doi.org/10.1038/nature21707>.

Jochum, K.P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D.E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D.A., Günther, D.,ENZWEILER, J., 2011. Determination of reference values for NIST SRM 610–617 glasses following ISO guidelines. *Geostand. Geoanal. Res.* 35, 394–429. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00120.x>.

LaVigne, M., Grottoli, A.G., Palardy, J.E., Sherrell, R.M., 2016. Multi-colony calibrations of coral Ba/Ca with a contemporaneous in situ seawater barium record. *Geochim. Cosmochim. Acta* 179, 203–216. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.12.038>.

Lima, A.T., Bastos, F.A., Teubner, F.J., Neto, R.R., Cooper, A., Barroso, G.F., 2020. Strengths and weaknesses of a hybrid post-disaster management approach: the Doce River (Brazil) mine-tailing dam burst. *Environ. Manag.* 1–14. <https://doi.org/10.1007/s00267-020-01279-4>.

Longerich, H.P., Jackson, S.E., Günther, D., 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11, 899–904. <https://doi.org/10.1039/ja9961100899>.

Losfeld, G., L'huillier, L., Fogliani, B., Jaffré, T., Grison, C., 2015. Mining in New Caledonia: environmental stakes and restoration opportunities. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (8), 5592–5607. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3358-x>.

Magris, R.A., Marta-Almeida, M., Monteiro, J.A., Ban, N.C., 2019. A modelling approach to assess the impact of land mining on marine biodiversity: assessment in

coastal catchments experiencing catastrophic events (SWBrazil). *Sci. Total Environ.* 659, 828–840. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.238>.

Mallinger, K., Mergili, M., 2020. The global iron industry and the Anthropocene. *Anthr. Rev.* 1, 19. <https://doi.org/10.1177/2053019620982332>.

Marta-Almeida, M., Mendes, R., Amorim, F.N., Cirano, M., Dias, J.M., 2016. Fundão dam collapse: oceanic dispersion of river doce after the greatest Brazilian environmental accident. *Mar. Pollut. Bull.* 112 (1–2), 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.039>.

Mokhtar, M.B., Praveena, S.M., Aris, A.Z., Yong, O.C., Lim, A.P., 2012. Trace metal (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) accumulation in scleractinian corals: a record for Sabah Borneo. *Mar. Pollut. Bull.* 64 (11), 2556–2563. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.07.030>.

Moura, R.L., Secchin, N.A., Amado-Filho, G.M., Francini-Filho, R.B., Freitas, M.O., Minte-Vera, C.V., Teixeira, J.B., Thompson, F.L., Dutra, G.F., Sumida, P.Y.G., Guth, A.Z., Lopes, R.M., Bastos, A.C., 2013. Spatial patterns of benthic megahabitats and conservation planning in the Abrolhos Bank. *Continent. Shelf Res.* 70, 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.04.036>.

Moura, R.L., Abieri, M.L., Castro, G.M., Carlos-Júnior, L.A., Chiroque-Solano, P.M., Fernandes, N.C., Teixeira, C.D., Ribeiro, F.V., Salomon, P.S., Freitas, M.O., Gonçalves, J.T., Neves, L.M., Hackhadt, C.W., Felix-Hackhadt, F., Rolim, F.A., Motta, F.S., Gadig, O.B.F., Pereira-Filho, G.P., Bastos, A.C., 2021. Tropical rhodolith beds are a major and belittled reef fish habitat. *Sci. Rep.* 11, 794. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80574-w>.

Orlando, M.T.D., Galvão, E.S., Cavichini, A.S., Rangel, C.V.G.T., Orlando, C.G.P., Grilo, C.F., Soares, J., Oliveira, K.S.S., Sá, F., Junior, A.C., Bastos, A.C., Quaresma, V.S., 2020. Tracing iron ore tailings in the marine environment: an investigation of the Fundão dam failure. *Chemosphere* 257, 127184. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127184>.

Pires, A.P., Rezende, C.L., Assad, E.D., Loyola, R., Scarano, F.R., 2017. Forest restoration can increase the Rio Doce watershed resilience. *Perspect. Ecol. Conserv.* 15 (3), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.pecon.2017.08.003>.

Prouty, N.G., Hughen, K.A., Carilli, J., 2008. Geochemical signature of land-based activities in Caribbean coral surface samples. *Coral Reefs* 27 (4), 727. <https://doi.org/10.1007/s00338-008-0413-4>.

Queiroz, H.M., Nóbrega, G.N., Ferreira, T.O., Almeida, L.S., Romero, T.B., Santaella, S.T., Bernardino, A.F., Otero, X.L., 2018. The Samarco mine tailing disaster: a possible time-bomb for heavy metals contamination? *Sci. Total Environ.* 637, 498–506. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.370>.

R Core Team, 2020. R: a language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. <https://www.R-project.org/>.

Reichelt-Brushett, A.J., Harrison, P.L., 2005. The effect of selected trace metals on the fertilization success of several scleractinian coral species. *Coral Reefs* 24 (4), 524–534. <https://doi.org/10.1007/s00338-005-0013-5>.

Reuer, M.K., Boyle, E.A., Cole, J.E., 2003. A mid-twentieth century reduction in tropical upwelling inferred from coralline trace element proxies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 210 (3–4), 437–452. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(03\)00162-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00162-6).

Rodriguez, I.B., Lin, S., Ho, J., Ho, T.Y., 2016. Effects of trace metal concentrations on the growth of the coral endosymbiont *Symbiodinium kawagutii*. *Front. Microbiol.* 7, 82. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00082>.

Sá, F., Longhini, C.M., Costa, E.E., Silva, C.A., Cagnin, R.C., Gomes, L.E.O., Lima, A.T., Bernardino, A.F., Neto, R.R., 2021. Time-sequence development of metal(loid)s following the 2015 dam failure in the Doce river estuary, Brazil. *Sci. Total Environ.* 769, 144532. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144532>.

Sadler, J., Webb, G.E., Nothdurft, L.D., Dechnik, B., 2014. Geochemistry-based coral paleoclimate studies and the potential of ‘non-traditional’ (non-massive *Porites*) corals: recent developments and future progression. *Earth Sci. Rev.* 139, 291–316. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.10.002>.

Saha, N., Webb, G.E., Zhao, J.X., 2016. Coral skeletal geochemistry as a monitor of inshore water quality. *Sci. Total Environ.* 566, 652–684. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.066>.

Saha, N., Rodriguez-Ramirez, A., Nguyen, A.D., Clark, T.R., Zhao, J.X., Webb, G.E., 2018. Seasonal to decadal scale influence of environmental drivers on Ba/Ca and Y/Ca in coral aragonite from the southern Great Barrier Reef. *Sci. Total Environ.* 639, 1099–1109. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.156>.

Saha, N., Webb, G.E., Christy, A.G., Zhao, J.X., 2019. Vanadium in the massive coral *Porites*: a potential proxy for historical wood clearing and burning. *Earth Planet. Sci. Lett.* 527, 115793. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.115793>.

Segal, B., Evangelista, H., Kampel, M., Gonçalves, A.C., Polito, P.S., dos Santos, E.A., 2008. Potential impacts of polar fronts on sedimentation processes at

Abrolhos coral reef (South-West Atlantic Ocean/Brazil). *Cont. Shelf Res.* 28 (4–5), 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.11.003>.

Sinclair, D.J., 2005. Non-river flood barium signals in the skeletons of corals from coastal Queensland, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 237 (3–4), 354–369. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.039>.

Tanaka, K., Ohde, S., Cohen, M.D., Snidvongs, A., Ganmanee, M., McLeod, C.W., 2013. Metal contents of porites corals from Khang Khao Island, Gulf of Thailand: anthropogenic input of river runoff into a coral reef from urbanized areas, Bangkok. *Appl. Geochem.* 37, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.07.005>.

Teixeira, C.D., Chiroque-Solano, P.M., Ribeiro, F.V., Neves, L.M., Salomon, P.S., Salgado, L.T., Lelis, C.J., Falsarella, L.F., Cardoso, G.O., Vilela, L.B., Freitas, M.O., Moraes, F.C., Bastos, A.C., Moura, R.L., 2021. Decadal (2006–2018) dynamics of southwestern Atlantic's largest turbid zone reefs. *PLoS ONE* 16 (2), e0247111. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0247111>.

Teixeira, C.E., Lessa, G.C., Cirano, M., Lentini, C.A., 2013. The inner shelf circulation on the Abrolhos Bank, 18° S Brazil. *Cont. Shelf Res.* 70, 13–26. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.09.003>.

Underwood, A.J., 1994. On beyond BACI: sampling designs that might reliably detect environmental disturbances. *Ecol. Appl.* 4 (1), 3–15. <https://doi.org/10.2307/1942110>.

Upadhyay, H.R., Bodé, S., Griepentrog, M., Bajracharya, R.M., Blake, W., Cornelis, W., Boeckx, P., 2018. Isotope mixing models require individual isotopic tracer content for correct quantification of sediment source contributions. *Hydrol. Process.* 32 (7), 981–989. <https://doi.org/10.1002/hyp.11467>.



### 8.3. ANEXO 3

Resumo apresentado no XVII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos/XI International Symposium on Tectonics e XI Simpósio Sul Brasileiro de Geologia

#### **DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS ATRAVÉS DE ICP-MS DE ALTA RESOLUÇÃO**

Aline C. Wegner<sup>1</sup>, Márcio R.W. Souza<sup>2</sup>, Felipe P. Leitzke<sup>1</sup>, Fernanda Gervasoni<sup>1,3</sup>, Carla C. Porcher<sup>1</sup>, Rommulo V. Conceição<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica – IGEO/UFRGS, [celuppi@ufrgs.br](mailto:celuppi@ufrgs.br), [felipe.leitzke@ufrgs.br](mailto:felipe.leitzke@ufrgs.br), [carla.porcher@ufrgs.br](mailto:carla.porcher@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE) – IGEO/UFRGS, [márcio.souza@ufrgs.br](mailto:márcio.souza@ufrgs.br), [rommulo.conceicao@ufrgs.br](mailto:rommulo.conceicao@ufrgs.br)

<sup>3</sup>Faculdade de Ciências e Tecnologia, UFG, [gervasoni.fe@gmail.com](mailto:gervasoni.fe@gmail.com)

A investigação de elementos traços (ET) em materiais geológicos é um campo de pesquisa com uma ampla esfera de interesses, pois suas variações de concentração são muito mais significativas que as dos elementos maiores. Assim, os ET podem fornecer informações a respeito da formação, idade, petrogênese e proveniência dos depósitos originários do material geológico. Dentre os métodos analíticos disponíveis atualmente, a espectrometria de massas inorgânica é um método que demonstra fornecer resultados com a sensibilidade adequada para a determinação de ET em amostras sólidas, líquidas e gasosas, e também análises de superfícies sólidas, podendo chegar a determinar concentrações em nível traço ( $\mu\text{g/g}$  e  $\text{ng/g}$ ) e ultra-traço ( $\text{pg/g}$ ). Este método permite análises multielementares em um curto espaço de tempo e utilizando um pequeno volume de amostra. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* – ICP-MS) com setor de duplo foco é capaz de combinar a alta resolução e alta sensibilidade, trabalhando com detecções na faixa de  $\text{ng/g}$  ( $10^{-9}$ ) a  $\text{pg/g}$  ( $10^{-12}$ ). A análise de materiais de referência em laboratórios de geoquímica permite não somente o controle de qualidade, mas também a calibração dos equipamentos e validação dos métodos empregados. Nesse sentido, o presente trabalho visa apresentar os resultados preliminares de uma metodologia para digestão de amostras em meio ácido à alta temperatura (120-300 °C) combinando

diferentes proporções e tempos de ataque com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  e  $\text{HClO}_4$  e posterior análise utilizando ICP-MS de alta resolução. Para tal, foram selecionadas amostras de padrões de rochas incluindo peridotito, lherzolito, gabro, andesito, basalto, kimberlito, serpentinito, tufo vulcânico, dolerito, diorito e piroxenito. Tais amostras provém de diversas localidades e contextos geológicos, cobrindo um amplo intervalo de concentrações de ET. A quantificação dos ET foi calibrada utilizando curvas de calibração multi-elementares em solução. As análises foram realizadas em baixa e média resolução. Resultados preliminares para Y, Zr, Ce, Co, Zn, Rb, Sr, Sb, Cs, Sm, Gd, Dy, Er, Hf, Ta, W, Pb, Th, V, Nb, Sn, Nd, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu e Tl são descritos a seguir. Para o padrão de serpentinito UB-N (ANRT) os valores obtidos para mais de 80% dos elementos foram corretamente determinados na ordem de ppb a ppm, sendo as exceções os elementos Ce, Zn, Th, Ni e Nb. A amostra de Gabro JGb-1 (GSJ) também teve resultados semelhantes, com 86% dos elementos analisados de acordo com os dados da literatura, sendo a exceção Zn, Cs, Gd e W. Para o tufo vulcânico Bardon OU-1 (IAG) a taxa de correspondência foi menor, com 40% dos elementos corretamente determinados, sendo a exceção Zr, Zn, Rb, Sr, Sb, Cs, Sm, Gd, Dy, Er, Hf, Ta, W, Pb, Th, V e Ni. O basalto BRP-1 (USGS) teve uma taxa de correspondência de 80%, com valores fora do intervalo da literatura para Zn, Cs, Gd, Dy, W e Ni. Por fim, a amostra de diorito DR-N (ANRT) teve 80% da composição determinada na faixa aceitável, sendo a exceção Zr, Zn, Gd, Hf e Ni. Trabalhos futuros visarão aprimorar o método de abertura para rocha total incluindo abertura com forno de microondas, além da identificação dos minerais que não foram corretamente digeridos pelo método de ataque ácido a quente, identificar e minimizar interferências isobáricas e de efeitos de matriz durante a análise no ICP-MS.

## 8.4. ANEXO 4

Resumo apresentado no XVII Congresso Brasileiro de Geoquímica

### **DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS ATRAVÉS DE ICP-MS DE ALTA RESOLUÇÃO COM ABLAÇÃO A LASER**

<sup>1</sup>Wegner, A. C., <sup>1,2</sup>Leitzke, F. P., <sup>1</sup>Porcher, C. C., <sup>2</sup>Conceição, R. V., <sup>1</sup>Vignol, L. M. L.,

1. *Laboratório de Geologia Isotópica (LGI), CPGq/IGEO/UFRGS, celuppi@ufrgs.br*

2. *Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental (LAGEPE), IGEO/UFRGS*

A análise de elementos traços (ET) por *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* (LA-ICP-MS) é uma técnica direta para análises rápidas de amostras sólidas. A sensibilidade alcançada pelo ICP-MS acoplado ao LA permite a quantificação de elementos traços em amostras geológicas como fases minerais e vidros em uma área de 40  $\mu\text{m}^2$ . Com estes dados, pode-se traçar informações acerca da constituição, formação, datação, petrogênese, entre outros. Assim são apresentados resultados de uma metodologia para análise de ET em minerais e vidros utilizando LA-ICP-MS. Foram utilizados como padrões minerais o Zircão *Mud Tank* (MT-1) e a apatita *Durango*, e os padrões de vidros MP-DING: KL2-G, T1-G, GOR128-G, ML3B-G, GOR132-G, ATHO-G e StHs6/80-G. As análises foram realizadas em um ICP-MS modelo *Thermo Finnigan Element2* acoplado a um sistema de ablação a laser tipo *UP213 UV YAG*. As análises ocorreram de forma multielementar utilizando como padrões de calibração externa os vidros NIST-610 e NIST-612, e com uso de padrão interno para a redução, escolhido de acordo com a abundância de elementos maiores em cada uma das fases, como o  $^{43}\text{Ca}$  e  $^{92}\text{Zr}$ . As análises foram realizadas em baixa e média resoluções. Dentre os diferentes elementos traços analisados, selecionamos os de maior interesse geológico, conforme o tipo de amostra, entre os quais incluem-se: V, Cr, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Pb, Ta, Th e U. Para as amostras de padrões minerais, os resultados para o zircão MT-1 obtidos em mais de 80% dos elementos foram determinados com precisão. As exceções foram Er, Tm, Yb e Lu, os quais excederam em torno de 1 a 10 ppm o esperado na literatura, possivelmente em virtude de heterogeneidade do material. Para os

resultados da apatita *Durango* as concentrações foram determinadas corretamente para mais de 95% dos elementos analisados, à exceção do Cr. No KL2-G, todos os elementos traços foram determinados corretamente de acordo com a literatura. O padrão T1-G teve mais de 95% dos elementos determinados precisamente, exceto Ta, o qual apresentou concentração 40 ppb abaixo do mínimo descrito na literatura. O padrão GOR128-G teve mais de 90% de seus elementos traços determinados corretamente, exceto Nb e Th, os quais apresentaram valores na ordem de 10 ppb abaixo e acima do esperado, respectivamente. O padrão ML3B-G teve mais de 85% dos elementos determinados corretamente, exceto Cr, Sr e Ce, apresentando cerca de 1 a 8 ppm abaixo do esperado. Para o padrão GOR132-G foram determinados mais de 80% dos elementos corretamente, exceto Nb, o qual foi detectado 20 ppb abaixo do esperado e Pr, Ta, Th e U os quais ficaram abaixo do limite de detecção. Finalmente, para os padrões ATHO-G e StHs6/80-G todos os elementos traços foram determinados com precisão. Como fontes de erros podemos citar efeitos de matriz, interferências isobáricas, fracionamentos e *drifts*. Estudos futuros tem como objetivo minimizar essas fontes de erros, além da análise de outros padrões de fases minerais.

**Palavras Chave:** Elementos traços, LA-ICP-MS, Espectrometria de Massas, Geoquímica, Método Analítico.

## 8.5. ANEXO 5

Resumo apresentado no salão EDUFRGS 2020

### MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIELEMENTAR DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS POR ICP-MS DE ALTA PRECISÃO

Wegner, Aline Celuppi<sup>1</sup> ; Leitzke, Felipe Padilha<sup>1</sup> ; Porcher, Carla Cristine<sup>1</sup>

1. Laboratório de Geologia Isotópica, CPGq, IGEO, UFRGS.

A espectroscopia de massas inorgânica é uma técnica analítica que fornece resultados com a alta sensibilidade necessária para determinar elementos traços (ET) – partindo de  $\mu\text{g/g}$  podendo chegar até  $\text{pg/g}$ . Apresentamos a validação de dois métodos analíticos para análise de ET em materiais geológicos utilizando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer* – ICP-MS), equipamento capaz de obter a detecção requerida com a alta resolução necessária em análises multielementares. Em ambos métodos, os elementos analisados incluem: Li, Be, B, Sc, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th e U. O primeiro método utilizou ataque e dissolução triácida de todas amostras ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ ). Foram utilizados padrões de rochas como elementos de curva de calibração, a fim de minimizar os efeitos de matriz: basalto (BE-N), serpentinito (UB-N), diorito (DR-N) e peridotito (JP-1), utilizando os valores de ET da base de dados *GeoReM (Max Planck Institut für Chemie)*. Os seguintes padrões foram analisados e comparados com a curva de calibração obtida: basalto (BRP-1), gabbro (JGB-1), tufo vulcânico (OU-1) e andesito (JA-1). Todos padrões analisados apresentaram valores acima de 85% de precisão para os ET analisados. O segundo método envolveu amostragem direta com ablação a laser (*Laser Ablation – LA*) de padrões de vidros MPI-DING: KL2-G, T1-G, GOR128G, ML3B-G, GOR132-G, ATHO-G e StHs6/80-G. Neste método, foi utilizada a calibração externa com padrões NIST-610 e 612 com padronização interna para redução dos dados aliada a aplicação de um fator de correção para fracionamento induzido pela LA, sendo praticamente todos elementos corretamente determinados (>90 %). Os resultados são considerados aceitáveis para validação dos métodos analíticos para ET.

**Palavras-chave:** espectrometria de massas, elementos traço, geoquímica.

## 8.6. ANEXO 6

Resumo apresentado no 50º Congresso Brasileiro de Geologia.

### **DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM ZIRCÃO VIA LA-ICP-MS**

Wegner, A.C.<sup>1</sup>; Leitzke, F.P.<sup>1</sup>; Porcher, C.C.<sup>1</sup>; Conceição, R.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**RESUMO:** A análise de elementos traços (ET) em fases minerais tem sua importância reconhecida em estudos de proveniência, petrogênese e composição de rochas, entre outros dados de interesse geológico. O zircão é um mineral acessório estável caracterizado por ser um bom geocronômetro de U-Pb e também por ser encontrado tanto em rochas ígneas quanto metamórficas. Esta estabilidade do zircão faz dele um registro das condições em que o mineral foi formado através das diferentes concentrações de seus ET. Estes, nos quais incluem-se os terras raras, fornecem informações importantes acerca dos processos, temperaturas, pressões e fusões as quais o mineral foi submetido durante seu crescimento. O uso da técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação a laser (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - LA-ICP-MS*) faz uso das altas sensibilidade e resolução que podem ser alcançadas pelo ICP-MS aliadas ao potencial do LA em realizar amostragens em escala micrométrica de fases minerais. Este potencial analítico pode ser usado para determinar as concentrações de ET em monocristais, e em condições otimizadas, nos diferentes zonamentos que um grão pode apresentar. Neste trabalho apresentamos resultados preliminares de análises de ET para esta metodologia, onde utilizamos os seguintes padrões de zircão: *Mud Tank* (MT-1) e GJ-1. Foram utilizados para este estudo um *Thermo® Finnigan Element2* ICP-MS acoplado a um sistema de ablação a laser *New Wave® UP213 UV YAG*. Todas as análises foram realizadas de modo multielementar em baixa resolução, utilizando NISTSRM-610 como padrão de calibração externa, e também os elementos <sup>91</sup>Zr (MT-1) e <sup>178</sup>Hf (GJ-1), como padrão interno para redução dos dados. Os resultados foram comparados com os encontrados no banco de dados *GeoReM (Max Planck Institut für Chemie)*. Para o zircão MT-1, analisamos os seguintes elementos: Y, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th e U. Para o zircão GJ-1 excluímos o Hf do conjunto de elementos analisados, por sua concentração não se classificar como traço. Os resultados obtidos são apresentados a seguir: no zircão MT-1, obteve-se

mais de 80% dos ET analisados com precisão. As excessões foram Lu, Yb, Tm e Er, cujos resultados excederam entre 4 e 10 ppm do esperado pela literatura. O padrão de zircão GJ1 teve 90% de seus ET analisados corretamente para suas concentrações. As excessões foram Ce e U. Dentre os possíveis fatores de erros, podemos citar efeitos de matriz, fracionamentos devido ao LA e drifts do equipamento. Trabalhos futuros tem como objetivo melhorar o conjunto de dados obtidos e ampliar o elenco de fases minerais analisadas, com o estudo de olivinas, carbonatos, monazitas e granadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** ESPECTROMETRIA DE MASSAS, ZIRCÃO, ELEMENTOS TRAÇOS, METODOLOGIA.

## 8.7. ANEXO 7

Resumo apresentado no 50º Congresso Brasileiro de Geologia

### **USO DE LA-ICP-MS COMO MÉTODO ANALÍTICO COMPLEMENTAR A DATAÇÃO POR TRAÇO DE FISSÃO EM APATITAS**

Wegner, A.C.<sup>1</sup>; Leitzke, F.P.<sup>1</sup>; Porcher, C.C.<sup>1</sup>; Vignol-Lelarge, M.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**RESUMO:** O método de datação por Traço de Fissão (MTF) em minerais com baixa temperatura de fechamento, como a apatita e zircão, é um método que está bem estabelecido em estudos termocronológicos. Porém, muitos reveses estão associados ao TF no momento atual, com a redução do número de reatores que podem realizar a irradiação por captura de nêutrons termiais das amostras. Além disso, o tempo de espera para que a amostra "esfrie" e os entraves burocráticos envolvidos no transporte de material irradiado contribuem para que o MTF seja caro e demorado. Devido a isso, a busca por uma técnica alternativa de quantificação de U e Th *in situ* para MTF tornou-se essencial. O uso da técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado com amostragem por ablação a laser (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - LA-ICP-MS*) permite realizar a quantificação não só de U e Th em um monocristal, mas também traçar o perfil dos seus Elementos Traços (ET). A apatita é um mineral acessório que constitui quase todas as classes de rochas. Devido a sua estrutura que permite a acomodação de outros elementos em seus sítios cristalinos, a determinação de seus ET, além de U e Th, aumenta o interesse na composição desse mineral. Não somente em termos geocronológicos, mas também para os estudos de proveniência e petrogênese da rocha da qual a apatita faz parte de sua composição. Neste trabalho, realizamos um estudo preliminar dos ET na apatita padrão de *Durango*, comparando seus resultados com os do banco de dados *GeoReM (Max Planck Institut für Chemie)*. Foi utilizado um sistema de ablação a laser *New Wave® UP213 UV YAG* acoplado a um espectrômetro de massas *Thermo® Finnigan Element2* ICP-MS. Todas as análises foram realizadas de modo multielementar em baixa resolução. Foi utilizado como padrão de calibração externa NISTSRM-610, e o elemento <sup>43</sup>Ca foi medido como padrão interno para a redução dos dados. Os elementos analisados foram os seguintes: Cr, Mn, Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,



Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Th e U. Após a redução de dados, constatamos que 95% dos resultados estavam dentro do esperado pela literatura, e a única exceção foi o Cr. Os valores de U e Th ficaram dentro do esperado (Th: mín. 151 ppm, máx. 320 ppm; e U: mín. 7 ppm, máx. 29 ppm). Isso confirma o método de LA-ICP-MS como uma alternativa viável a determinação dos teores de U e Th necessários para a datação por Traço de Fissão e em substituição ao uso de reatores nucleares para fissionar o  $^{235}\text{U}$  das amostras. Trabalhos futuros estão sendo desenvolvidos no sentido de comparar os teores de U e Th obtidos pelo método convencional dos TF com os obtidos por LA-ICP-MS para calcular suas idades, bem como traçar o perfil de ET desses mesmos padrões e amostras.

**PALAVRAS-CHAVE:** LA-ICP-MS, TRAÇO DE FISSÃO, APATITA, ESPECTROMETRIA.

## 8.8. ANEXO 8

Resumo apresentado no 50º Congresso Brasileiro de Geologia

### **NOVO MÉTODO DE CALIBRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM ROCHA TOTAL VIA ICP-MS**

Wegner, A.C.<sup>1</sup>; Leitzke, F.P.<sup>1</sup> Castro, G.R.<sup>1</sup>; Conceição, R.V.<sup>1</sup>; Porcher, C.C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**RESUMO:** A determinação de elementos traços (ET) em amostras de rocha empregando digestão ácida, e subsequente análise por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer - ICP-MS*) é um método bem estabelecido. Porém uma das dificuldades encontradas rotineiramente para estas amostras são interferências de efeito de matriz, bem como a efetividade do processo de abertura e dissolução. Tais fatores podem induzir resultados não condizentes com a realidade. Nesse sentido, propomos um novo método para reduzir tais efeitos utilizando padrões de rochas certificados como curva de calibração para determinar a concentração de ET em diferentes amostras de rocha. Inicialmente, tomamos os padrões de basalto (BE-N), serpentinito (UB-N), diorito (DR-N) e peridotito (JP-1) como pontos da curva para desenvolvermos uma curva de calibração que será aplicada às rochas ultramáficas à intermediárias. Utilizamos os valores de concentração dos ET encontrados no banco de dados *GeoReM (Max Planck Institut für Chemie)*. De forma a validar a metodologia, utilizamos como amostras padrões de rochas diferentes dos primeiros, mas que também possuem concentrações certificadas, a saber: basalto (BRP-1), gabbro (JGB-1), tufo vulcânico (OU-1) e andesito (JA-1). Todos os padrões de rocha pulverizados foram pesados e tratados com o mesmo método de abertura triácido (HNO<sub>3</sub>, HCl e HF) utilizando frascos de teflon (*Savillex®*) em chapas de aquecimento. Após a etapa de abertura, tanto padrões como amostras foram avolumados quantitativamente a 100 mL com HNO<sub>3</sub> 3%. Também foi confeccionamos um branco com os ácidos utilizados na abertura. A análise dos ET foi realizada utilizando um *Thermo® Finnigan Element2 ICP-MS*. Foram analisados os seguintes elementos: Li, Be, B, Sc, V, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pb, Th e U. Os resultados preliminares são descritos a seguir: para o basalto

BRP-1 foram obtidos resultados precisos para 92% dos elementos analisados, e as exceções foram La, Nd e W. O padrão de gabbro (JGB-1) apresentou resultados acurados em 89% dos elementos, sendo as excessões B, Ga, Zr e Pb. O tufo vulcânico (OU-1) também teve 89% dos elementos determinados corretamente, e as excessões foram La, Ce, Ta e W. O padrão de andesito (JA-1) teve mais de 85% dos seus ET determinados corretamente, exceto B, Co, Cu, Mo e Gd. Cabe ressaltar que muitos dos casos de ET que não foram corretamente quantificados, tiveram suas concentrações seguindo a linha de tendência dos valores certificados, porém o valor obtido diferiu do esperado. Dentre os fatores de erros prováveis, destacamos a abertura pelo método triácido como um fator de erro importante, pois as fases minerais muito resistentes ao ataque ácido não terem sido inteiramente dissolvidas. Consideramos como alternativa, a determinação de ET não voláteis pela fusão do padrão de rocha. Trabalhos futuros alinham-se em realizar melhorias da etapa de abertura com a identificação dos minerais resistentes, de forma a propor uma abertura que contemple a correta quantificação de ET voláteis.

**PALAVRAS-CHAVE:** ELEMENTOS-TRAÇOS, ESPECTROMETRIA DE MASSAS, METODOLOGIA.

## 8.9. ANEXO 9

Resumo apresentado no 50° Congresso Brasileiro de Geologia

### **A RAPID METHOD FOR LA-ICP-MS TRACE ELEMENT ANALYSES IN GEOLOGICAL MATERIALS PREPARED WITH SODIUM BORATE FUSION FLUXES**

Leitzke, F.P.1; Wegner, A.C. 1; Vieira, N.I.M.2, Porcher, C.C. 1, Conceição, R.V. 3  
1Laboratório de Geologia Isotópica, IGEO/UFRGS; 2 Laboratório de Geoquímica, IGEO/UFRGS; 3Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental, IGEO/UFRGS

**ABSTRACT:** Trace element analyses provide crucial information about the origin and evolution of the Earth and other planets. One common issue regarding their analyses is the reduced analyte recovery during hot plate acid digestion for some samples. To overcome this issue, lithium tetraborate has been used to lower the melting point and viscosity of whole rock powders and produce a homogeneous synthetic glass that can be used then for both XRF and LA-ICP-MS. However, for laboratories that are also interested in measuring Li isotopes, or that use Li to set the tune parameters of the ICP-MS, the vast amount of Li introduced to the system this way can pose a threat. One alternative would be to produce these glasses employing sodium tetraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Therefore, our aim was to develop a method for LA-ICP-MS whole rock trace element analyses in glasses prepared by mixing high-purity sodium tetraborate and rock powders at high-temperature. We selected six international reference materials including peridotite (JP-1), basalt (BRP-1), kimberlite (SARM-39), pyroxenite (NIM-P), diorite (DR-N) and andesite (JA-1). Glasses were produced in a fully automatic PanAnalytical Eagon 2 fusion machine. Run products analyses were carried out on a ThermoElement 2 SF-ICP-MS coupled to a New Wave Research Nd:YAG (213nm) laser ablation system by internal standardization. Preliminary results show that glasses are homogeneous and there is good agreement between our data and literature values for most trace elements, including LILE, HFSE and REE. The exception is the peridotite, an issue probably explained by flux contamination due to the generally low natural abundance of most trace elements in this rock. Future work will involve modifying the sample:flux proportion, using different types of reference materials, and preparing flux-free fusions.

**KEYWORDS:** GEOCHEMISTRY; TRACE ELEMENTS; LA-ICP-MS

## 8.10. ANEXO 10

Resumo apresentado no 2020 Goldschmidt

### **LA-SF-ICP-MS whole-rock trace element analyses in glass beads produced with sodium borate**

F. P. LEITZKE<sup>1,3\*</sup>, A. C. WEGNER<sup>1</sup>, N. I. M. VIEIRA<sup>2</sup>, C. C. PORCHER<sup>1</sup>, R. V. CONCEIÇÃO<sup>3</sup>

1Laboratório de Geologia Isotópica, IGEO/UFRGS Porto Alegre, 90650-001, Brazil  
(\*correspondence: felipe.leitzke@ufrgs.br)

2Laboratório de Geoquímica, IGEO/UFRGS Porto Alegre, 90650-001, Brazil  
(labfrx@ufrgs.br)

3Laboratório de Geoquímica e Petrologia Experimental, IGEO/UFRGS Porto Alegre, 90650-001, Brazil ([rommulo.conceicao@ufrgs.br](mailto:rommulo.conceicao@ufrgs.br))

Trace element analyses provide crucial information about the origin and evolution of the Earth and other planets. One common issue regarding their analyses is the reduced analyte recovery during hot plate acid digestion for some samples. To overcome this issue, lithium tetraborate has been used to lower the melting point and viscosity of whole rock powders and produce an homogeneous synthetic glass that can be used then for both XRF and LA-ICP-MS [1, 2]. However, for laboratories that are also interested in measuring Li isotopes, or that use Li to set the tune parameters of the ICP-MS, the vast amount of Li introduced to the system this way can pose a threat. One alternative would be to produce these glasses employing sodium tetraborate ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Therefore, our aim was to develop a method for LA-SF-ICP-MS whole rock trace element analyses in glasses prepared by mixing high-purity sodium tetraborate and rock powders at high-temperature. We selected six international reference materials including peridotite (JP-1), basalt (BRP-1), kimberlite (SARM-39), pyroxenite (NIM-P), diorite (DR-N) and andesite (JA-1). Glasses were produced in a fully automatic PanAnalytical® Eagon 2 fusion machine. Run products analyses were carried out on a Thermo® Element2 SF-ICP-MS coupled to a New Wave Research® Nd: YAG (213nm) laser ablation system by internal standardization [3]. Preliminary results show that glasses are homogeneous and there is good agreement between our data and literature values for most trace elements, including LILE, HFSE and REE. The exception is the peridotite, an issue probably explained by flux contamination. Future work will involve modifying the

sample: flux proportion, using different types of reference materials, and preparing flux-free fusions.

[1] Eggins (2003) *Geostandards Newsletter* 27: 147-162.[2] Panteeva et al. (2003). *Spectrochimica Acta Part B* 58, 341- 350. [3] Longerich et al. (1996) *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry*, 11, 899-904.

[http://doi.org/ 10.46427/gold2020.1451](http://doi.org/10.46427/gold2020.1451)

**ANEXO I**

Título da Tese:

**“Determinação E Validação De Método Analítico De Elementos Traço Em Materiais Geológicos Utilizando Espectrometria De Massas Com Plasma Indutivamente Acoplado E Ablação A Laser (LA-ICP-MS)”**

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: **Aline Celuppi Wegner**

Orientadora: Profa. Dra. Carla Cristine Porcher

Examinadora: Profa. Dra. Cristine Lenz

Data: 07 de outubro de 2022

Conceito: A

**PARECER:**

A tese de doutorado apresentada pela aluna Aline C. Wegner apresenta todos os requisitos necessários para a obtenção, por parte da aluna, do título de doutora em geociências. O texto integrador da tese está muito bem escrito, com pequenos erros localizados, que não afetam a qualidade do texto. O primeiro artigo dispensa comentários, sendo que já se encontra publicado, enquanto que o segundo, que está submetido possui vários méritos, porém a adição de novos dados certamente dará a ele uma consistência maior. Sugiro, nesse artigo, fazer um teste de fusão das amostras de zircão para eliminar o fator da heterogeneidade da amostra. Por fim, gostaria de destacar a importância dessa tese, pois possibilita uma rotina de análises de qualidade, de um equipamento extremamente versátil nas geociências, impactando em incontáveis trabalhos futuros dessa área.

Assinatura:



Data: 07 de outubro de 2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Tese:
<b>“Determinação E Validação De Método Analítico De Elementos Traço Em Materiais Geológicos Utilizando Espectrometria De Massas Com Plasma Indutivamente Acoplado E Ablação A Laser (LA-ICP-MS)”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: <b>Aline Celuppi Wegner</b>
Orientadora: Profa. Dra. Carla Cristine Porcher
Examinadora: Profa. Dra. Fernanda Gervasoni
Data: 5/10/2022
Conceito: A
<b>PARECER:</b> A Tese de doutorado apresentada é de ótima qualidade e demonstra o excelente trabalho realizado pela candidata. O doutorado foi desenvolvido com o objetivo de determinar e validar métodos analíticos de elementos traços em diferentes materiais geológicos utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado junto da utilização de laser ablation (LA-ICP-MS). O equipamento em que se realizou o estudo foi um ThermoFinnigan Element2.  Para suas pesquisas e implementação do método, a candidata utilizou minerais (zircão e apatita) e vidros, todos sendo materiais de referências mundialmente conhecidos. Dessa forma, ela apresenta na forma de dois artigos (um já publicado e outro submetido) o desenvolvimento da técnica utilizada para desenvolver as análises de elementos traços em vidros e em minerais. Além disso, como co-autora, a candidata participa de um terceiro artigo também relacionado ao método de elementos traços em vidros. Entretanto, neste trabalho os vidros foram confeccionados in house utilizando como amostras pó de rocha de materiais de referência mundialmente conhecidos misturados com tetraborato de sódio. Dentre estes três artigos, dois já estão publicados em revista com nota Qualis A pela Capes, e o terceiro foi submetido para a mesma revista e deve com certeza ser aceito. Ainda, como co-autora, a candidata participa de outro artigo também já publicado, onde analisou-se os elementos traços de bandas de corais. Este trabalho utilizou o equipamento e a rotina de elementos traços que foi implementada pela candidata como produto do seu doutorado, confirmando assim novamente o excelente trabalho realizado por ela durante o desenvolvimento de sua tese.  A tese apresenta alguns erros de formatação, alguns erros de tradução do inglês para português, alguns erros na escrita em inglês, e possui alguns erros de português. A discussão do segundo artigo da candidata sobre o trabalho realizado com as análises de apatita e zircão poderia ser melhor apresentado e de maneira geral o inglês do artigo poderia ser revisado. Acredito que se tivesse tempo para



alguma revisão após a defesa, seria ótimo para a candidata poder arrumar essas questões. Entretanto, essas questões são mínimas quando comparado ao produto final da tese e não diminuem o mérito do trabalho.

Em relação a defesa da tese, a candidata fez uma excelente apresentação onde mostrou o seu domínio sobre todos os assuntos abordados na tese.

Portanto, no contexto geral de todo o trabalho realizado e no final apresentado, a candidata está de parabéns pelo excelente trabalho realizado durante seu doutorado.

Assinatura: *Fernanda Gervasio*

Data: 05/10/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

<b>ANEXO I</b>
Título da Tese:
<b>“Determinação E Validação De Método Analítico De Elementos Traço Em Materiais Geológicos Utilizando Espectrometria De Massas Com Plasma Indutivamente Acooplado E Ablação A Laser (LA-ICP-MS)”</b>
Área de Concentração: Geoquímica
Autora: <b>Aline Celuppi Wegner</b>
Orientadora: Profa. Dra. Carla Cristine Porcher
Examinadora: Profa. Dra. Anelise Losangela Bertotti
Data: 05/10/2022
Conceito: A
<b>PARECER:</b>
<p>O presente parecer trata da avaliação da tese de doutorado intitulada “DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO E ABLAÇÃO A LASER (LA-ICP-MS)” da doutoranda Aline Celuppi Wegner.</p> <p>De modo geral, o trabalho está bem organizado ao que é exigido pelo Programa acerca de tese em forma de artigos, um artigo publicado e outro submetido. Ao longo de todo texto da tese se observou alguns erros de pontuação, principalmente com vírgulas, e de português, falta de elementos de coesão, o que não comprometeram o entendimento do conteúdo e da leitura da tese. Cabe destacar que a doutoranda também é coautora em outros trabalhos em relação ao assunto da tese e os mesmos são apresentados nos anexos.</p> <p>Algumas correções e sugestões ao texto são necessárias destacar em cada parte, como seguem abaixo:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Sugestão de uma pequena alteração do <u>título</u>, colocar o LA-ICP-MS como sigla, pois de outra forma o título fica muito extenso: “DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAIS GEOLÓGICOS ATRAVÉS DO LA-ICP-MS”.</li> <li>2) <u>Resumo</u>: nesta parte sempre devem ser evitadas abreviações e siglas, a não ser pelas internacionalmente conhecidas.</li> <li>3) <u>Introdução=Capítulo 1</u>: Nesta parte foram feitas várias correções de pontuação e de sugestão de alteração de algumas frases que podem ser visualizadas na correção do arquivo em PDF da tese que será entregue junto ao parecer.</li> <li>4) <u>Capítulo 2</u>: neste capítulo entre as páginas 25 a 40 foi repetido em várias partes do texto sobre a espectrometria de massa e o ICP-MS a respeito de sua resolução, precisão e sensibilidade, bem como sobre a importância de validação de métodos analíticos (ao longo do capítulo 2). Também o conceito de resolução de massa precisaria ser melhor apresentado (página 26). As seções 2.3 e 2.4 tratam do mesmo assunto, poderiam compor uma seção somente ou a seção 2.4 vir antes para depois falar das aplicações. Na página 33 não há necessidade de explicar técnicas que não foram utilizadas na tese, como a decomposição feita no tubo Carius. A metodologia por decomposição direta (pág. 34) não foi bem explicada, faltou informar o tipo de equipamento</li> </ol>

usado para fusão (pág. 41). Na página 36, sobre a decomposição por fluxo, repetiu em dois parágrafos quais eram os fluxos mais utilizados para análises de elementos traços na Geologia. A palavra *tandem* citada em diferentes páginas pode ser substituída por “em conjunto” ou por “acoplado” dependendo do contexto.

- 5) Capítulo 3 = Artigo 1: faltou colocar em anexo pelo menos a primeira página do artigo publicado. A versão que está na tese é diferente da que foi publicada (numeração das figuras, o que acarretou erro na legenda da figura 4 na versão publicada). Mesmo estando publicado, tem algumas correções a serem destacadas, como: nas tabelas 2, 3 e 4 - padronização dos algarismos significativos após a vírgula; na figura 2 - um tamanho maior da figura teria ficado mais adequado para os textos nos campos composicionais e as composições dos vidros destacando em cores. Ao final do artigo não fica claro qual metodologia ficou estabelecida, se com uso de planilha de redução de dados em Excel ou com o software Glitter, bem como porque não foram reduzidos os dados pelo <sup>29</sup>Si também por planilha em Excel para comparação.
- 6) Capítulo 4 = Artigo 2: como este artigo foi submetido recentemente as correções/sugestões estão no arquivo da tese. Se faz necessário quando retornar o manuscrito da revisão corrigir os problemas com pontuação. Na introdução revisar e retirar frases repetidas acerca do uso de elementos traços em zircão e apatita (página 11). Na página 112, arrumar onde fala dos ETRP em zircão, pois os mesmos entram no início da cristalização, não no final como foi mencionado. Faltou comentar a respeito do tamanho do furo utilizado para as análises *in situ*, pois o que foi utilizado é muito grande para a maioria dos minerais acessórios utilizados neste tipo de técnica. Também, resultados nos padrões com furos menores poderiam ter sido apresentados em forma de comparação. Assim como, faltou discutir a eficiência no transporte de material particulado da câmara de ablação para o ICP.
- 7) Discussão/conclusão: vários pontos foram discutidos, mas faltou mencionar como contornar o problema de analisar o padrão e a amostra em condições de análises diferentes para ambos, uma vez que a amostra deve ser sempre retirada do amostrador no modelo de Laser utilizado para o desenvolvimento da tese.

Contudo, apesar desses apontamentos, que a meu ver são considerados normais frente a um trabalho desta proporção, a tese se mostra uma importante colaboração no desenvolvimento de novas metodologias isotópicas no Brasil e fornecimento de novos dados na determinação de elementos traços em materiais geológicos.

Assinatura: *Anelise L. Bertotti*

Data:05/10/2022

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno: