### 5. Resultados e discussão

### 5.1. Características dos padrões preparados

Os padrões e as amostras preparadas apresentam-se como discos de vidro borato com diâmetro de 3,5 cm. Para verificação de sua homogeneidade foi monitorado o sinal do elemento utilizado como padrão interno (In, m/z = 115) através de varredura por laser em diferentes pontos dos discos (Figura 5.1).

O desvio-padrão relativo entre todas as medidas foi de no máximo cerca de 10% para uma mesma amostra, o que é esperado em análises por LA-ICPMS.

Os desvios para os demais elementos também foram compatíveis com o desvio típico para LA-ICPMS, com exceção do padrão SGR-1 (1+23). Devido a sua diluição maior, os sinais são relativamente mais baixos e, por isso, apresentam maior incerteza estatística (Figura 5.2).



Figura 5.1. Sinal do índio (m/z = 115) utilizado como padrão interno. Na amostra SGR-1 1+7 (a), a intensidade média foi de 1,7x10<sup>6</sup> cps, com desvio padrão relativo de 5,7%. Na amostra 700343 1+8 (b), a média foi de 1,6x10<sup>6</sup> cps, com desvio padrão relativo de 6,9%.



Figura 5.2. Desvio padrão relativo (%) nas medidas dos elementos Ce, La, Nb e Sr em diferentes amostras-alvo.

### 5.2. Estudo de parâmetros básicos do laser e do ICPMS

#### 5.2.1. Otimização diária dos parâmetros do ICPMS

A verificação diária dos parâmetros do ELAN 6000 destinava-se a garantir as melhores condições de resposta do equipamento. O uso subsequente do ICPMS estava atrelado ao atendimento dos critérios listados na Tabela 4.2. O equipamento durante o desenvolvimento deste trabalho mostrou-se em boas condições de uso, apresentando como respostas típicas os dados resumidos na Tabela 5.1, os quais atendem aos requisitos.

Parâmetro	Critério	Valores típicos
Mg - 24	> 20.000 cps	25.000 cps
Rh - 103	> 150.000 cps	280.000 cps
Background - 220	< 30 cps	10 cps
Pb - 208	> 100.000 cps	105.000
CeO <sup>+</sup> /Ce <sup>+</sup>	< 0,03	0,02
$Ba^{2+}/Ba^{+}$	< 0,03	0,02

Tabela 5.1. Critérios de otimização diária do ICPMS ELAN 6000 e valores típicos obtidos.

### 5.2.2. Verificação da energia de saída e focalização do laser

Os testes realizados para verificar a energia do laser indicaram que o equipamento não responde mais conforme o descrito pelo manual do fabricante (Figura 5.3), mas ainda assim, pode proporcionar energia compatível com o trabalho a ser realizado. O valor de saída de 2,3 mJ, que corresponde ao nível 15 da escala numérica, foi escolhido como a condição experimental para a continuação do trabalho. Não se utilizou uma maior energia (3,0 mJ), obtido no nível 20), uma vez que temia-se um desgaste prematuro do cabeçote do laser (incluindo a lâmpada de xenônio), o qual teria atrasado ou inviabilizado esta dissertação.



Figura 5.3. Verificação das condições do laser a partir da energia medida em sua saída. O valor esperado corresponde ao valor nominal indicado pelo fabricante.

Através do experimento de desfocalização do laser definiu-se o valor de 1400  $\mu$ m como o adequado para os demais experimentos por associar o maior sinal com o menor desvio entre as leituras (Figura 5.4), considerando-se elementos com propriedades bastante distintas (Zn, Ga, Pb e Zr, Ce, Ti, In).



Figura 5.4. Efeito da desfocalização sobre o sinal de elementos selecionados (intensidade relativa à desfocalização de 1000 μm) e desvio padrão entre as medidas para elementos mais voláteis: Zn, Ga, Pb (a) e mais refratários: Zr, Ce, e Ti e mais o padrão interno (b).

## 5.2.3. Escolha dos gases utilizados no processo de ablação e influência destes no plasma de argônio

Em testes preliminares utilizou-se apenas o argônio como gás carreador. Adicionalmente, foram feitos testes com misturas de hélio e argônio que não deram bons resultados, apresentando inclusive queda de sinal (Figura 5.5, à esquerda). Por outro lado, misturas de nitrogênio e argônio resultaram em substancial ganho de sinal (Figura 5.5, à direita), com máximo em cerca de 3 % (v/v) de nitrogênio, confirmando os resultados de Leite (2006). Observou-se, entretanto, que a vazão total do gás carreador para se obter uma transferência ótima do aerossol (1,20 L min<sup>-1</sup>) foi de cerca duas vezes maior do que reportado no citado trabalho (0,60 L min<sup>-1</sup>). Suspeita-se que o controlador de fluxo de massa



utilizado na ocasião apresentava um erro sistemático (não reconhecido) causando esta discrepância.

Figura 5.5. Uso de misturas de gases como carreador. À esquerda, uso de mistura hélioargônio, com vazão total mantida em 1,20 L min<sup>-1</sup>. À direita, uso de mistura nitrogênioargônio, com vazão total de 1,10 L min<sup>-1</sup>. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro.

O uso de hélio puro como gás carreador na célula de ablação, utilizando argônio apenas como complemento do gás para facilitar o transporte do aerossol para o plasma ICP, tem sido citado na literatura (p. ex. Günter & Heinrich, 1999; horn & Günther, 2003) como a melhor alternativa para obtenção de melhor sensibilidade, o que pôde ser comprovado neste trabalho (Figura 5.6).



Figura 5.6. Uso de hélio puro como carreador, com argônio (1,10 L min<sup>-1</sup>) sendo adicionado após a câmara de ablação. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro na câmara de ablação.

Foi realizado um estudo sobre a influência da introdução de nitrogênio e hélio no plasma de argônio a partir da nebulização de uma solução contendo

diversos elementos. Em geral há perda de sinal analítico com a injeção direta no plasma de nitrogênio e hélio. Como mostra a Figura 5.7, a perda de sinal é mais acentuada para hélio e parece ser relacionada com o primeiro potencial de ionização dos elementos [E-ionização: Ce (534 kJ mol<sup>-1</sup>) < In (558 kJ mol<sup>-1</sup>) < Pb (715 kJ mol<sup>-1</sup>)]. Isso indica que a presença do N<sub>2</sub> e do He, ambos com potencial de ionização maior que o do argônio ( $2N^+$ : E = 2x1402 kJ mol<sup>-1</sup>; He<sup>+</sup>: 2372 kJ mol<sup>-1</sup>; Ar<sup>+</sup> = 1520 kJ mol<sup>-1</sup>), reduzem a energia (temperatura) do plasma e, desta forma, também a eficiência de ionização dos analitos. O aumento de sinal observado quando esses gases são utilizados como carreadores para o aerossol produzido pelo laser, portanto, é ocasionado por processos que ocorrem apenas na câmara de ablação.



Figura 5.7. Influência do hélio e do nitrogênio no plasma de argônio. Os sinais são relativos ao uso de argônio puro através da câmara de ablação.

Segundo Leite (2006), o uso de nitrogênio favorece a formação de microplasma mais quente acarretando a remoção de mais massa da amostra. Uma vez que o estudo dele foi direcionado para o uso do nitrogênio, optou-se neste trabalho por pesquisar a aplicação do hélio como gás carreador.

Para o hélio, esse efeito é proporcionado pelo maior potencial de ionização, o que faz com que a energia do laser não seja tão dissipada termicamente no ambiente, sendo, por isso, mais disponível para formação do aerossol através da remoção "mecânica" da superfície da amostra (*sputtering*). Pode-se perceber que as linhas de varredura do laser (*scan*) são mais largas sob atmosfera de hélio puro, indicando que uma maior quantidade de material foi removida (Figura 5.8 a). Por outro lado, também é possível visualizar que sob atmosfera de argônio, uma maior parte da energia é "perdida" por dissipação do





(b)

Figura 5.8. Influência do hélio no ambiente de ablação. Na Figura (a) à esquerda é mostrada uma varredura sob atmosfera de argônio e à direita sob hélio puro. Na Figura (b) 400 disparos foram feitos sob atmosfera de argônio (à esquerda) e hélio puro (à direita). Em ambas as Figuras a linha cinza/preta representa 1 mm na escala utilizada.

A vazão de hélio como gás carreador escolhida foi a de 0,60 L min<sup>-1</sup> (vide Figura 5.6), considerando-se uma vazão média para obtenção da melhor razão entre os sinais dos 25 elementos utilizados nesse teste (Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, In, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Pb, Th, U). O aumento médio de sinal para a vazão de gás escolhida foi de cerca de 2,4 vezes comparando com o uso de argônio puro como gás carreador (Tabela 5.2). O uso de mistura argônio-nitrogênio (cerca de 3% v/v de N<sub>2</sub>) proporciona um ganho na mesma ordem de grandeza (ver Figura 5.5).

A distância entre as linhas de rastreamento do equipamento de ablação a laser foi aumentada para 200 µm para evitar que o laser atingisse alguma região de redeposição de material.

elemento	massa			vazão	o de He (L	(min)		
elemento	massa	0,00	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
Cr	53	1,00	1,48	1,80	2,55	3,05	3,45	3,97
Mn	55	1,00	1,19	1,76	2,36	2,72	2,96	3,23
Со	59	1,00	1,42	1,83	2,50	3,00	3,24	3,56
Zn	66	1.00	1.82	2.11	2.53	3.07	3.43	4.10
Ga	71	1.00	1.44	1.99	2.55	2.92	3.11	3.31
Sr	88	1.00	1.26	1.73	2.12	2.40	2.49	2.43
Ŷ	89	1.00	1.17	1.47	1.57	1.64	1.53	1.40
Zr	90	1.00	1 19	1 55	1 60	1.64	1 49	1 34
Nb	93	1.00	1 27	1 75	2.03	2.17	2.05	1 93
In	115	1,00	1,27	2 47	3,19	3 56	3 62	3.82
Ba	138	1,00	1 28	1.87	2 32	2,91	240	2 39
La	139	1,00	1,20	1,07	1.92	2,01	1 72	1 54
Ce	140	1,00	1,29	1 89	229	2,07	2,72	2.24
Dr Dr	140	1,00	1,35	1,05	2,27	2,33	2,32 2.25	2,2+ 2 13
Nd	1/13	1,00	1,30	1,80	2,27	2,42	2,23 2 1 2	2,13 2 10
Sm	145	1,00	1,34	1,60	2,07	2,19	2,12	2,10
5m En	147	1,00	1,37	1,05	1,97 2.17	2,05	1,92	1,95
Eu	151	1,00	1,20	1,09	2,17	2,34	2,32	2,20
Uu Uo	157	1,00	1,52	1,02	1,79	1,05	1,39	1,30
ПО	105	1,00	1,22	1,00	1,90	1,62	1,70	1,01
Er	10/	1,00	1,18	1,50	1,/5	1,00	1,04	1,49
Lu	1/5	1,00	1,51	1,04	1,//	1,/3	1,/3	1,01
1a Di	181	1,00	1,39	1,93	2,53	1,97	1,81	1,63
Pb	208	1,00	3,61	3,95	4,96	5,23	4,56	4,/1
l h	232	1,00	1,27	1,65	1,85	1,/5	1,37	1,11
0	238	1,00	1,36	1,87	2,46	2,57	2,42	2,15
elemento	massa	0.00	0.00	vazão	<u>) de He (L</u>	<u>/min)</u>	1.00	1 10
~		0,00	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,40
Cr	53	1,00	3,81	3,47	2,65	1,81	0,77	0,09
Mn	55	1,00	3,32	3,25	2,59	1,/1	0,75	0,09
Co	59	1,00	3,65	3,37	2,61	1,66	0,68	0,07
Zn	66	1,00	5,50	7,95	8,99	9,86	7,11	1,20
Ga	71	1,00	3,58	3,80	3,07	2,40	1,13	0,17
Sr	88	1,00	2,39	2,39	1.63	1.05	0.42	0,04
Y		1 00	1 0 0	1.01	1,05	1,05	0,12	0.01
	89	1,00	1,22	1,04	0,66	0,38	0,13	0,01
Zr	89 90	1,00 1,00	1,22 1,10	1,04 0,98	0,66 0,54	0,38 0,29	0,13 0,09	0,01 0,01
Zr Nb	89 90 93	1,00 1,00 1,00	1,22 1,10 1,67	1,04 0,98 1,33	0,66 0,54 0,79	0,38 0,29 0,46	0,12 0,09 0,14	0,01 0,01 0,01
Zr Nb In	89 90 93 115	1,00 1,00 1,00 1,00	1,22 1,10 1,67 3,78	1,04 0,98 1,33 3,41	0,66 0,54 0,79 2,50	0,38 0,29 0,46 1,80	0,13 0,09 0,14 0,86	0,01 0,01 0,01 0,11
Zr Nb In Ba	89 90 93 115 138	1,00 1,00 1,00 1,00 1,00	1,22 1,10 1,67 3,78 1,93	1,04 0,98 1,33 3,41 1,45	0,66 0,54 0,79 2,50 1,00	0,38 0,29 0,46 1,80 0,65	0,12 0,09 0,14 0,86 0,24	0,01 0,01 0,01 0,11 0,02
Zr Nb In Ba La	89 90 93 115 138 139	1,00 1,00 1,00 1,00 1,00 1,00	1,22 1,10 1,67 3,78 1,93 1,06	1,04 0,98 1,33 3,41 1,45 0,66	0,66 0,54 0,79 2,50 1,00 0,38	0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce	89 90 93 115 138 139 140	$ \begin{array}{r} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ \end{array} $	1,22 1,10 1,67 3,78 1,93 1,06 1,61	1,04 0,98 1,33 3,41 1,45 0,66 1,04	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\end{array}$	0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19 0,31	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06 0,08	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr	89 90 93 115 138 139 140 141	$ \begin{array}{r} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ \end{array} $	$1,22 \\ 1,10 \\ 1,67 \\ 3,78 \\ 1,93 \\ 1,06 \\ 1,61 \\ 1,73$	1,040,981,333,411,450,661,041,19	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\end{array}$	1,05 0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19 0,31 0,39	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06 0,08 0,12	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd	89 90 93 115 138 139 140 141 143	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\ 1,10 \\ 1,67 \\ 3,78 \\ 1,93 \\ 1,06 \\ 1,61 \\ 1,73 \\ 1,63$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\end{array}$	1,05 0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19 0,31 0,39 0,42	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06 0,08 0,12 0,13	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02 \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\ 1,10 \\ 1,67 \\ 3,78 \\ 1,93 \\ 1,06 \\ 1,61 \\ 1,73 \\ 1,63 \\ 1,53 $	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\end{array}$	1,05 0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19 0,31 0,39 0,42 0,50	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06 0,08 0,12 0,13 0,17	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04 \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\end{array}$	1,05 0,38 0,29 0,46 1,80 0,65 0,19 0,31 0,39 0,42 0,50 0,74	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04 \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\ 1,10 \\ 1,67 \\ 3,78 \\ 1,93 \\ 1,06 \\ 1,61 \\ 1,73 \\ 1,63 \\ 1,53 \\ 1,86 \\ 1,31 $	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05 \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ 0,12\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05\\ 0,02\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165 167	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20 \\1,18 $	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84 \\ 0,85 $	$\begin{array}{c} 1,63\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ 0,60\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\\ 0,34\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ 0,12\\ 0,13\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02 \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er Lu	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165 167 175	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20 \\1,18 \\1,16 \\$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84 \\ 0,85 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ 0,87 \\ $	$\begin{array}{c} 1,63\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ 0,60\\ 0,61\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\\ 0,34\\ 0,39\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,15\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,04\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er Lu Ta	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165 167 175 181	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20 \\1,18 \\1,16 \\1,04$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84 \\ 0,85 \\ 0,87 \\ 0,78 \\ 0,78 \\ 0,78 \\ 0,78 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ $	$\begin{array}{c} 1,63\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ 0,60\\ 0,61\\ 0,50\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\\ 0,34\\ 0,39\\ 0,40\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,15\\ 0,11\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,04\\ \end{array}$
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er Lu Ta Pb	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165 167 175 181 208	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20 \\1,18 \\1,16 \\1,04 \\3,68 $	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84 \\ 0,85 \\ 0,87 \\ 0,78 \\ 3,81 \\ 1,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ 0,01 \\ $	$\begin{array}{c} 1,63\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,76\\ 0,76\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ 0,60\\ 0,61\\ 0,50\\ 2,85\end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\\ 0,34\\ 0,39\\ 0,40\\ 1,89\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,13\\ 0,09\\ 0,14\\ 0,86\\ 0,24\\ 0,06\\ 0,08\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,17\\ 0,28\\ 0,36\\ 0,12\\ 0,13\\ 0,15\\ 0,11\\ 0,84\\ \end{array}$	0,01 0,01 0,11 0,02 0,00 0,00 0,00 0,01 0,02 0,04 0,05 0,02 0,02 0,02 0,02 0,04 0,04 0,04 0,01
Zr Nb In Ba La Ce Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er Lu Ta Pb Th	89 90 93 115 138 139 140 141 143 147 151 157 165 167 175 181 208 232	$ \begin{array}{c} 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00\\ 1,00$	$1,22 \\1,10 \\1,67 \\3,78 \\1,93 \\1,06 \\1,61 \\1,73 \\1,63 \\1,53 \\1,86 \\1,31 \\1,20 \\1,18 \\1,16 \\1,04 \\3,68 \\0,77 \\$	$1,04 \\ 0,98 \\ 1,33 \\ 3,41 \\ 1,45 \\ 0,66 \\ 1,04 \\ 1,19 \\ 1,15 \\ 1,14 \\ 1,46 \\ 1,06 \\ 0,84 \\ 0,85 \\ 0,87 \\ 0,78 \\ 3,81 \\ 0,59 \\ 0,59 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,98 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ 0,99 \\ $	$\begin{array}{c} 1,63\\ 0,66\\ 0,54\\ 0,79\\ 2,50\\ 1,00\\ 0,38\\ 0,58\\ 0,71\\ 0,67\\ 0,76\\ 0,99\\ 1,00\\ 0,62\\ 0,60\\ 0,61\\ 0,50\\ 2,85\\ 0,38\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,03\\ 0,38\\ 0,29\\ 0,46\\ 1,80\\ 0,65\\ 0,19\\ 0,31\\ 0,39\\ 0,42\\ 0,50\\ 0,74\\ 0,70\\ 0,38\\ 0,34\\ 0,39\\ 0,40\\ 1,89\\ 0,20\\ \end{array}$	0,13 0,09 0,14 0,86 0,24 0,06 0,08 0,12 0,13 0,17 0,28 0,36 0,12 0,13 0,15 0,11 0,84 0,07	$\begin{array}{c} 0,01\\ 0,01\\ 0,01\\ 0,11\\ 0,02\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,00\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,05\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,02\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,04\\ 0,10\\ 0,02\\ \end{array}$

## 5.2.4. Influência da potência de radiofrequência do plasma no sinal analítico e de parâmetros do laser no fracionamento elementar

Tendo sido constatado que o uso de hélio como gás carreador na câmara de ablação traz ganhos na sensibilidade dos sinais obtidos por LA-ICPMS, foi pesquisada a necessidade de se aumentar a potência de RF como forma de compensar o efeito negativo da introdução desse gás no plasma de argônio (ICP) devido à sua maior energia de ionização. A potência de 1250 W foi selecionada devido ao fato de potências maiores não proporcionarem aumento de sensibilidade para a maioria dos elementos (Figura 5.9). Além disso, potências muito altas podem causar maior desgaste do gerador de radiofrequência, reduzindo a vida útil do mesmo.



Figura 5.9. Influência da potência de radiofrequência do plasma.

Os testes realizados variando-se a velocidade de varredura e a frequência de disparos indicaram como condições ótimas a velocidade de 100  $\mu$ m s<sup>-1</sup> com frequência de disparos de 20 Hz. Essa combinação foi a que proporcionou melhor resposta, sendo utilizado como critério de escolha o maior sinal possível com o menor desvio padrão relativo entre as medidas após a estabilização do sinal (Figura 5.10).

Não foram verificadas interferências significativas causadas por fracionamento elementar nas condições utilizadas (velocidade de rastreamento de 100  $\mu$ m s<sup>-1</sup>, taxa de disparos de 20 Hz e comprimento de linha de 4000  $\mu$ m e distância entre linhas de 200  $\mu$ m). Observa-se uma nítida separação dos rastros de ablação (Figura 5.11). A Figura 5.12 mostra que após um período de pré-ablação de cerca de 15 segundos, tempo suficiente para estabilização da energia de saída do laser, bem como para estabelecimento de um sinal estacionário, mesmo os elementos mais voláteis, como o chumbo e zinco, apresentam respostas constantes em função do tempo de ablação.



Figura 5.10. Influência da velocidade de varredura e taxa de disparos do laser sobre o sinal de Ce, In, Nb, Zr (a) e Ga, Pb, Zn (b).

Foi testado então o uso de condições que favorecessem o fracionamento elementar (velocidade de rastreamento de 100  $\mu$ m s<sup>-1</sup> e comprimento de linha de 4000  $\mu$ m e distância entre linhas de 100  $\mu$ m). Assim as linhas de rastreamento estão próximas o bastante para que material redepositado fique nas vizinhanças da próxima linha (Figura 5.13).

O efeito observado é o empobrecimento da amostra em elementos mais voláteis como chumbo e zinco, resultando em diminuição do sinal com o tempo em condições que inviabilizam a quantificação desses elementos (Figura 5.14).



Figura 5.11. Foto de alvo de vidro borato com distância de 200  $\mu$ m entre os "sulcos" de ablação.



Figura 5.12. Verificação do sinal contra tempo de ablação para alvo de vidro borato de obsidiana NIST 278 (1+5) em condições otimizadas.



Figura 5.13. Foto de alvo de vidro borato com distância de 100  $\mu$ m entre os "sulcos" de ablação.



Figura 5.14. Verificação do sinal contra tempo de ablação de alvo de vidro borato de basalto NIST 688 (1+5) sob condições que favorecem o fracionamento elementar.

## 5.3. Levantamento das características de desempenho da técnica de LA-ICPMS para análises de rochas

## 5.3.1. Curvas analíticas, limites de detecção e quantificação e concentrações equivalentes ao fundo

Preliminarmente foram levantadas curvas de calibração com os padrões de basalto NIST 688 e obsidiana NIST 278 e utilizando apenas argônio como gás carreador. Nessa etapa, as curvas de calibração estabelecidas para os 20 elementos (Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Nb, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th e U) demonstraram que as condições gerais do sistema LA-ICPMS foram aceitáveis quanto à estabilidade de sinais e a linearidade. Dezessete elementos (as exceções foram Mn, Zn e Ce) tiveram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) maiores que 0,99 (Figuras 5.15).

Esses dados também serviram de base de comparação (com o mesmo equipamento nas mesmas condições de resposta) para verificar as vantagens do uso de hélio como gás carreador.

Em seguida, utilizando-se as condições otimizadas nesse trabalho (descritas na Tabela 4.5), ou seja, com o uso de hélio como gás carreador, as curvas de calibração obtidas para 40 elementos (Na, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) maior que 0,99 para 30 elementos. Os outros dez elementos (Na, P, Zn, Sr, Y, Sb, Sm, Tb, Lu) tiveram um  $R^2$  médio de 0,98. Esses resultados estão representados graficamente nas Figuras 5.16.

Observou-se que, devido ao uso dos sinais normalizados relativos ao <sup>115</sup>In, o principal efeito do uso do hélio (comparativamente aos dados obtidos com argônio) não é o aumento da sensibilidade que seria observado pelo aumento dos coeficientes angulares (Tabela 5.3), uma vez que o sinal do In também é aumentado na presença de He (Tabela 5.2). Há, no entanto, uma melhoria nos limites de detecção e/ou uma redução no valor equivalente ao fundo (BEC), que foi observado em dezesseis (Ce, Co, Cr, Eu, Ga, Gd, Ho, La, Lu, Nb, Pr, Sm, Ta, Th, U e Y) dos vinte elementos que foram comparados nas duas condições, ou seja, utilizando hélio puro ou argônio como gás carreador (Tabela 5.4). Isto é consequência de uma melhoria na estatística de contagens por causa do aumento

dos sinais, aliados à padronização interna. Os limites de detecção e BEC de outros 20 elementos estão resumidos na Tabela 5.5.

Os limites de quantificação dos 40 elementos pesquisados, obtidos com o uso do hélio como gás carreador, que estão resumidos na Tabela 5.6, vão de 0,01 mg kg<sup>-1</sup> para Pr a 2.800 mg kg<sup>-1</sup> para Si.



Figura 5.15. Curvas analíticas para 20 elementos utilizando argônio como gás carreador. Os sinais são relativos ao padrão interno <sup>115</sup>In. (a) Elementos: Cr, Mn, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Nb.



Figura 5.15. (b) Elementos: La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu, Ta, Th e U.



Figura 5.16. Curvas analíticas para 40 elementos utilizando hélio puro como gás carreador e argônio como gás de *make-up*. Os sinais são relativos ao padrão interno <sup>115</sup>In. (a) Elementos: Na, AI, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr e Mn.



Figura 5.16. (b) Elementos: Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Nb.



Figura 5.16. (c) Elementos: Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb.



Figura 5.16. (d) Elementos: Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th e U.

		Argô	nio	hél	io
elemento	massa	coeficiente angular	R <sup>2</sup>	coeficiente angular	R <sup>2</sup>
Na	23	-	-	5,40E-03	0,9746
Al	27	-	-	2,43E-03	0,9978
Si	29	-	-	7,97E-05	0,9929
Р	31	-	-	3,75E-04	0,9636
K	39	-	-	1,07E-02	0,9930
Ca	44	-	-	1,80E-04	0,9994
Sc	45	-	-	3,77E-03	0,9973
V	51	-	-	7,36E-03	0,9956
Cr	53	7,00E-04	0,9990	6,61E-04	0,9967
Mn	55	8,21E-03	0,9886	7,72E-03	0,9935
Fe	57	-	-	1,60E-04	0,9970
Co	59	4,97E-03	0,9993	5,60E-03	0,9960
Ni	60	-	-	1,45E-03	0,9962
Zn	66	1,11E-03	0,9624	6,82E-04	0,9817
Ga	71	2,48E-03	0,9945	3,58E-03	0,9987
Rb	85	-	-	1,02E-02	0,9977
Sr	88	1,16E-02	0,9915	9.03E-03	0,9872
Y	89	5,95E-03	0,9922	4,56E-03	0,9842
Zr	90	-	-	2,44E-03	0,9990
Nb	93	5.90E-03	0.9975	5.44E-03	0.9985
Sb	121	-	-	2,49E-03	0,9881
Ba	137	-	-	7,40E-04	0,9942
La	139	7,44E-03	0,9934	5,13E-03	0,9912
Ce	140	1,42E-02	0,9836	6.83E-03	0,9922
Pr	141	1,06E-02	0,9938	7,73E-03	0,9915
Nd	143	-	-	7,89E-04	0,9889
Sm	147	1,48E-03	0,9995	9,04E-04	0,9850
Eu	151	5,30E-03	0,9956	2,92E-03	0,9957
Gd	157	1,48E-03	0,9967	8,51E-04	0,9917
Tb	159	-	-	5,71E-03	0,9858
Dy	163	-	-	1,53E-03	0,9916
Ho	165	1,07E-02	0,9903	6,42E-03	0,9951
Er	167	2.58E-03	0.9974	1.35E-03	0.9921
Tm	169	_	_	9.05E-03	0.9904
Yb	171	-	-	8,49E-04	0,9904
Lu	175	9,49E-03	0,9957	5,73E-03	0,9864
Hf	178	-	_	1,50E-03	0,9905
Ta	181	9.84E-03	0.9933	6.53E-03	0.9924
Th	232	9.67E-03	0.9974	3.48E-03	0.9925
U	238	1,52E-02	0,9980	6,93E-03	0,9955

Tabela 5.3. Comparação entre os coeficientes angulares obtidos para as curvas de calibração levantadas utilizando-se argônio ou hélio como gás carreador.

elemento	massa	limite de de	etecção (LD)	concentração fundo	concentração equivalente ao fundo (BEC)		
	_	hélio	argônio	hélio	argônio		
Ce	140	0,01	0,3	0,01	0,08		
Co	59	0,3	0,7	0,6	1,9		
Cr	53	1,9	2,7	6,1	14		
Er	167	0,04	0,03	0,02	0,02		
Eu	151	0,01	0,02	0,01	0,01		
Ga	71	0,03	0,12	0,11	0,26		
Gd	157	0,05	0,09	0,03	0,06		
Но	165	0,004	0,011	0,003	0,008		
La	139	0,01	0,53	0,01	0,13		
Lu	175	0,01	0,01	0,01	0,01		
Mn	55	0,3	0,1	1,8	0,9		
Nb	93	0,02	0,02	0,02	0,08		
Pr	141	0,004	0,05	0,004	0,02		
Sm	147	0,03	0,07	0,02	0,06		
Sr	88	1,2	0,1	0,8	0,2		
Та	181	0,008	0,006	0,005	0,006		
Th	232	0,01	0,05	0,01	0,02		
U	238	0,007	0,006	0,004	0,006		
Y	89	0,01	0,03	0,01	0,03		
Zn	66	6,6	1,3	6,9	4,1		

Tabela 5.4. Limites de detecção (LD) e concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em mg kg<sup>-1</sup>: comparação entre os elementos determinados com uso de argônio ou hélio como gás carreador.

Tabela 5.5. Limites de detecção (LD) e concentrações equivalentes ao fundo (BEC), ambos em mg kg<sup>-1</sup>, para 20 elementos utilizando hélio como gás carreador.

elemento	massa	limite de detecção (LD)	concentração equivalente ao fundo (BEC)
Al	27	48	75
Ва	137	0,2	0,5
Ca	44	370	627
Dy	163	0,03	0,02
Fe	57	40	49
Hf	178	0,01	0,02
Κ	39	40	38
Na	23	25	25
Nd	143	0,04	0,03
Ni	60	2,0	2,8
Р	31	27	59
Rb	85	0,05	0,08
Sb	121	0,08	0,05
Sc	45	0,09	0,35
Si	29	850	3600
Tb	159	0,004	0,004
Tm	169	0,006	0,004
V	51	3,6	4,3
Yb	171	0,06	0,03
Zr	90	0,03	0,06

elemento	massa	limite de quantificação (LQ)	elemento	massa	limite de quantificação (LQ)
Al	27	160	Nd	143	0,14
Ba	137	0,76	Ni	60	6,7
Ca	44	1200	Р	31	90
Ce	140	0,04	Pr	141	0,01
Co	59	1,1	Rb	85	0,18
Cr	53	6,4	Sb	121	0,25
Dy	163	0,09	Sc	45	0,30
Er	167	0,13	Si	29	2800
Eu	151	0,03	Sm	147	0,10
Fe	57	130	Sr	88	4,0
Ga	71	0,08	Та	181	0,03
Gd	157	0,15	Tb	159	0,01
Hf	178	0,05	Th	232	0,02
Но	165	0,01	Tm	169	0,02
K	39	130	U	238	0,02
La	139	0,04	V	51	12
Lu	175	0,03	Y	89	0,03
Mn	55	1,1	Yb	171	0,21
Na	23	82	Zn	66	22
Nb	93	0,05	Zr	90	0,09

Tabela 5.6. Limites de quantificação (LQ), em mg kg<sup>-1</sup>, dos 40 elementos estudados utilizando hélio como gás carreador.

#### 5.3.2. Exatidão e precisão

A verificação da exatidão e da precisão dos resultados obtidos nas condições otimizadas nesse trabalho foi feita a partir da análise por LA-ICPMS de dois alvos de vidro borato dos materiais de referência basalto USGS BIR-1 e BHVO-2, além do folhelho USGS SCo-1. Os resultados para os elementos menores e os traços (Ce, Co, Dy, Eu, Er, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, e Yb), com concentrações até 100 mg kg<sup>-1</sup>, indicaram boa correlação entre os valores obtidos neste trabalho e os de referência. O coeficiente de determinação R<sup>2</sup> ficou acima de 0,97 e coeficiente angular próximo de 1,00, com um erro relativo médio de -11%. No entanto, para os elementos majoritários (Si, Al, Fe, K, Ca, Na, P, Ba, Mn, Sr, V, Cr), os resultados encontrados foram sistematicamente menores que os certificados, com um erro relativo médio de -19% (Figuras 5.17, 5.18 e 5.19).

Pode-se inferir que o desvio sistemático para os elementos majoritários deve estar associado à sua correção pelo padrão interno uma vez que seus sinais são até 40 vezes maiores que o do índio, como é o caso do alumínio, ou à saturação do detector, já que esses elementos provocam sinais da ordem de

10<sup>7</sup> cps (Al, Ca, K, Na e Si). Uma maneira de se corrigir esse efeito seria efetuar a medida em LA-ICP OES com o uso de padrão interno mais concentrado e/ou utilizando-se amostra alvo com menor proporção massa+fundente.

Devido à linearidade mais modesta das curvas de calibração obtidas por LA-ICPMS ( $R^2 \le 0.99$ ), o desvio padrão residual (DPR), decorrente da aproximação matemática (método de mínimos quadrados) tem uma influência significativa na repetitividade dos resultados. Este efeito é mais acentuado para elementos cuja concentração encontra-se nos extremos das curvas de calibração (próximos aos pontos mais baixos ou altos; vide p.ex. Miller & Miller, 1993). A incerteza resultante do DPR da curva de calibração foi em média de ±6%, sendo no máximo ±10% para 30 elementos (Na, Al, Si, P, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Sb, La, Ce, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Lu, Hf e Ta). Esses resultados estão resumidos nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9.

A exatidão da metodologia foi estimada pela comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os valores certificados dos MRCs nestes (resumidos nas Tabelas 5.7, 5.8 e 5.9 na forma de uma faixa de concentração com n resultados, e nas Figuras 5.17 a 5.19).



Figura 5.17. Comparação entre as concentrações, em mg kg<sup>-1</sup>, de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de basalto USGS BIR-1 1+5. Os elementos maiores (a) são Si, Ca, Al, Fe, Na, Mn, Cr, V e Sr. Os 15 elementos traço (b) são: Co, Dy, Er, Ga, Gd, Ho, Lu, Nb, Nd, Sc, Sm, Tb, Tm, Y e Yb.



Figura 5.18. Comparação entre as concentrações, em mg kg<sup>-1</sup>, de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de basalto USGS BHVO-2 1:5. Os elementos maiores (a) são Si, Fe, Ca, Al, Na, Mn, P, Sr, V, Cr, Zr e Ba. Os 22 elementos traço (b) são Ce, Co, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Y, Yb.



Figura 5.19. Comparação entre as concentrações, em mg kg<sup>-1</sup>,de referência e aquelas determinadas por LA-ICPMS nesse trabalho. Amostra de folhelho USGS SCo-1. Os elementos maiores (a) são Si, Al, Fe, K, Ca, Na, P, Ba, Mn, Sr, e Zr. Os 19 elementos traço (b) são: Ce, Co, Cr, Eu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pr, Sb, Sc, Sm, U, Y, Yb, Zn, Rb, V.

elemento	massa	este ti	raba	alho	lho referência		faix	a de	n
		0,000 0.				relativo	concen	trações	
Eu	151	1,01	±	0,02	1,19	-15%	1,07	1,13	8
Yb	171	1,5	±	0,1	2,3	-32%	1,7	2,6	8
Sb	121	3,3	±	0,1	2,5	33%	2,1	2,7	6
U	238	2,5	±	0,1	3,0	-18%	2,7	3,3	6
Sm	147	4,0	±	0,2	5,3	-24%	5,0	5,5	9
Pr	141	5,2	±	0,2	6,6	-21%	6,4	7,1	4
Co	59	11,1	±	0,8	10,8	3%	10,5	16,0	5
Nb	93	12,2	±	0,2	11,0	10%	11,6	13,2	3
Sc	45	13,4	±	0,5	11,0	22%	11,5	12,7	5
Ga	71	18,2	±	0,2	15,0	21%	15,0	16,3	2
Nd	143	20	±	1	26	-22%	24	28	9
Y	89	17	±	1	26	-36%	22	27	5
Ni	60	28	±	3	27	4%	24	27	2
La	139	20	±	1	30	-33%	29	31	8
Ce	140	48	±	2	62	-23%	57	62	8
Cr	53	84	±	5	68	24%	66	77	4
Zn	66	105	±	4	100	5%	97	145	4
Rb	85	120	±	30	111	8%	106	117	7
V	51	127	±	5	130	-2%	100	133	2
Zr	90	100	±	2	160	-38%	116	189	6
Sr	88	116	±	6	170	-32%	159	175	4
Mn*	55	340	±	30	410	-17%	387	410	2
Ba	137	620	±	20	570	9%	354	592	7
P*	31	780	±	10	899	-13%	899	917	2
Na*	23	5300	±	500	6528	-19%	6528	7493	3
Ca*	44	15900	±	500	18868	-16%	18725	19400	3
K*	39	19100	±	6300	22000	-13%	21667	22995	3
Fe*	57	30200	±	1000	35881	-16%	35400	37070	3
Al*	27	51300	±	1300	72350	-29%	72350	74414	3
Si*	29	235900	±	6700	293556	-20%	293462	297856	3

Tabela 5.7. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de basalto USGS BIR-1, em mg  $\mbox{kg}^{-1}.$ 

\*calculados a partir da concentração de óxido

elemento	massa	este ti	aba	alho	referência erro relativ		faix concen	a de trações	n
Lu	175	0,24	±	0,02	0,28	-14%	0,25	0,38	31
U	238	0,46	±	0,06	0,51	-9%	0,35	0,51	28
Tb	159	0,82	±	0,04	0,90	-9%	0,88	1,08	28
Но	165	0,7	±	0,1	1,0	-30%	0,9	1,1	28
Th	232	1,2	±	0,2	1,2	1%	1,0	1,8	31
Та	181	0,80	±	0,03	1,40	-43%	0,69	1,28	24
Yb	171	1,6	±	0,1	2,0	-19%	1,8	2,4	32
Eu	151	2,7	±	0,1	2,3	18%	1,9	2,3	31
Er	167	2,1	±	0,1	2,6	-21%	1,7	2,6	28
Hf	178	3,7	±	0,2	4,1	-11%	3,9	4,6	29
Dy	163	4,2	±	0,2	5,5	-24%	4,9	5,5	29
Pr	141	5,7	±	0,2	5,7	-1%	4,8	5,7	26
Sm	147	6,4	±	0,3	6,2	4%	5,7	6,5	32
Gd	157	5,5	±	0,2	6,3	-13%	5,8	6,8	29
La	139	16	±	1	15	8%	14	16	31
Nb	93	17,9	±	0,3	18,0	-1%	15,0	19,7	26
Ga	71	18,5	±	0,3	21,7	-15%	20,8	25,3	12
Nd	143	27	±	1	25	9%	23	25	32
Y	89	24	±	1	26	-9%	23	29	28
Sc	45	30	±	1	32	-6%	28	38	14
Ce	140	42	±	2	38	12%	35	40	31
Co	59	34	±	1	45	-24%	41	56	16
Ba	137	180	±	20	130	42%	123	142	24
Zr	90	138	±	2	172	-20%	158	184	26
Cr	53	210	±	10	280	-26%	269	351	12
V	51	240	±	10	317	-24%	299	410	14
Sr	88	350	±	20	389	-11%	365	413	24
P*	31	780	±	10	1178	-34%	960	1658	7
Mn*	55	1020	±	40	1309	-22%	1309	1317	7
Na*	23	9980	±	620	16469	-39%	3784	18101	7
Al*	27	59000	±	1400	71450	-17%	70286	72720	7
Ca*	44	71500	±	840	81475	-12%	77187	82404	8
Fe*	57	65100	±	1600	86030	-24%	85121	87079	6
Si*	29	179000	±	5500	233255	-23%	229048	234517	8

Tabela 5.8. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de basalto USGS BHVO-2, em mg kg<sup>-1</sup>.

\*calculados a partir da concentração de óxido

_			_			erro	faix	a de	
elemento	massa	este ti	raba	alho	referência	relativo	concen	trações	n
Eu	151	1,01	±	0,02	1,19	-15%	1,07	1,13	8
Yb	171	1,5	±	0,1	2,3	-32%	1,7	2,6	8
Sb	121	3,3	±	0,1	2,5	33%	2,1	2,7	6
U	238	2,5	±	0,1	3,0	-18%	2,7	3,3	6
Sm	147	4,0	±	0,2	5,3	-24%	5,0	5,5	9
Pr	141	5,2	±	0,2	6,6	-21%	6,4	7,1	4
Co	59	11,1	±	0,8	10,8	3%	10,5	16,0	5
Nb	93	12,2	±	0,2	11,0	10%	11,6	13,2	3
Sc	45	13,4	±	0,5	11,0	22%	11,5	12,7	5
Ga	71	18,2	±	0,2	15,0	21%	15,0	16,3	2
Nd	143	20	±	1	26	-22%	24	28	9
Y	89	17	±	1	26	-36%	22	27	5
Ni	60	28	±	3	27	4%	24	27	2
La	139	20	±	1	30	-33%	29	31	8
Ce	140	48	±	2	62	-23%	57	62	8
Cr	53	84	±	5	68	24%	66	77	4
Zn	66	105	±	4	100	5%	97	145	4
Rb	85	120	±	30	111	8%	106	117	7
V	51	127	±	5	130	-2%	100	133	2
Zr	90	100	±	2	160	-38%	116	189	6
Sr	88	116	±	6	170	-32%	159	175	4
Mn*	55	340	±	30	410	-17%	387	410	2
Ba	137	620	±	20	570	9%	354	592	7
P*	31	780	±	10	899	-13%	899	917	2
Na*	23	5300	±	500	6528	-19%	6528	7493	3
Ca*	44	15900	±	500	18868	-16%	18725	19400	3
K*	39	19100	±	6300	22000	-13%	21667	22995	3
Fe*	57	30200	±	1000	35881	-16%	35400	37070	3
Al*	27	51300	±	1300	72350	-29%	72350	74414	3
Si*	29	235900	±	6700	293556	-20%	293462	297856	3

Tabela 5.9. Resultados obtidos por LA-ICPMS para a amostra de folhelho USGS SCo-1, em mg  $\mbox{kg}^{-1}.$ 

\*calculados a partir da concentração de óxido

#### 5.4. Construção de novas curvas de calibração

## 5.4.1. Determinação de elementos maiores e traço nos novos alvos de calibração por LA-ICPMS

Os novos padrões preparados foram comparados com os já disponíveis por LA-ICPMS. Assim, foi possível verificar se os valores esperados correspondiam àqueles encontrados a partir da comparação da sensibilidade (coeficiente angular) das curvas de calibração.

Os resultados (Figuras 5.21 e Tabela 5.10) mostram que há compatibilidade entre os resultados dos padrões já disponíveis (Leite, 2006) e os preparados a partir dos padrões USGS BCR-2 (basalto) e SGR-1 (folhelho) para 35 elementos (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U), conforme verificado pela boa correlação entre as inclinações nesses dois casos (Figura 5.20:  $R^2 > 0.96$  e coeficiente angular de 1,10). Dessa forma, esses pontos podem agora ser adicionados às curvas previamente preparadas ou ainda servirem como novas curvas de calibração com concentrações em faixas diferentes.

Para o elemento fósforo (P), os pontos preparados neste trabalho têm concentrações maiores, traçando uma curva analítica numa faixa mais adequada. O branco obtido nesse trabalho é menor para Zn e Pb. Para Er e Tm, os pontos iniciais coincidem com as curvas anteriormente preparadas, mas serão necessários padrões com maiores concentrações para estabelecer uma curva mais confiável.



Figura 5.20. Comparação entre os coeficientes angulares para 35 elementos (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U).



Figura 5.21. Comparação entre curvas de calibração dos padrões preparados nesse trabalho (bas-fol) e daqueles já disponíveis (bas-obs). Os sinais são relativos ao padrão interno <sup>115</sup>In. (a) Elementos: Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Sc, V, Cr.



Figura 5.21. (b) Elementos: Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb.



Figura 5.21. (c) Elementos: Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy.



Figura 5.21. (d) Elementos: Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U.

		Cu	rva anterior		Es	te trabalho	
elemento	massa	coeficiente	coeficiente	<b>R</b> <sup>2</sup>	coeficiente	coeficiente	R <sup>2</sup>
		angular	linear	<b>N</b>	angular	linear	<b>N</b>
Na	23	5,5E-03	7,4E-01	0,991	4,0E-03	1,2E-01	0,994
Mg	24	2,5E-03	-5,4E-03	1,000	2,1E-03	1,/E-01	0,988
Al	27	2,5E-03	-2,3E-01	0,987	2,0E-03	2,8E-01	0,987
S1	29	9,5E-05	-8,6E-02	0,994	7,2E-05	2,6E-02	0,978
Р	31	3,6E-04	7,2E-03	0,888	2,4E-04	5,9E-03	0,964
K	39	9,9E-03	7,8E-01	0,998	8,1E-03	2,1E-01	0,983
Ca	44	1,5E-04	6,9E-02	0,996	1,5E-04	4,3E-02	0,965
Sc	45	3,3E-03	2,5E-03	0,973	2,6E-03	1,5E-03	0,991
V	51	6,2E-03	4,6E-02	0,990	5,3E-03	6,0E-02	0,988
Cr	53	6,0E-04	2,7E-03	0,995	5,5E-04	1,4E-03	0,997
Mn	55	6,7E-03	1,4E-03	0,997	6,1E-03	-8,4E-04	0,994
Fe	57	1,4E-04	1,9E-02	0,998	1,2E-04	1,3E-02	0,998
Co	59	4,8E-03	1,5E-03	0,992	4,5E-03	6,2E-04	0,985
Zn	68	1,2E-03	7,7E-03	0,924	6,9E-04	1,1E-03	0,951
Ga	71	2,7E-03	7,0E-04	0,908	2,5E-03	1,2E-04	0,994
Rb	85	1,0E-02	1,1E-03	0,999	8,5E-03	7,3E-04	0,995
Sr	88	7,6E-03	5,1E-03	0,944	6,8E-03	1,5E-02	0,983
Y	89	4,1E-03	1,6E-04	0,984	2,8E-03	2,6E-04	0,988
Zr	90	1,7E-03	1,4E-02	0,996	1,9E-03	-2,9E-04	0,975
Nb	93	6,1E-03	-3,2E-04	0,996	6,5E-03	-2,5E-06	0,992
Ba	137	7,9E-04	2,5E-03	0,994	9,8E-04	4,6E-03	0,979
La	139	5,0E-03	1,7E-04	0,984	5,8E-03	2,0E-03	0,955
Ce	140	7,3E-03	-3,6E-04	0,983	7,6E-03	5,2E-05	0,985
Pr	141	7,7E-03	-8,5E-06	0,987	7,6E-03	1,0E-04	0,973
Nd	143	7,5E-04	2,7E-05	0,983	7,5E-04	7,1E-05	0,984
Sm	147	1,0E-03	-9,7E-07	0,987	7,8E-04	3,4E-05	0,960
Eu	151	3,9E-03	2,7E-05	0,972	3,3E-03	2,9E-05	0,999
Gd	157	8,0E-04	2,7E-05	0,957	6,5E-04	4,8E-05	0,970
Tb	159	5,8E-03	2,7E-05	0,973	4,3E-03	2,7E-05	0,972
Dy	163	1,4E-03	1,6E-05	0,985	1,2E-03	1,4E-05	0,977
Но	165	5,0E-03	2,4E-04	0,951	3,7E-03	5,0E-05	0,989
Er	167	1,4E-03	3,9E-05	0,987	8,2E-04	5,9E-05	0,974
Tm	169	9,6E-03	-3,6E-05	0,994	4,3E-03	1,5E-05	0,979
Yb	171	7,6E-04	1,0E-04	0,954	6,1E-04	3,1E-05	0,993
Lu	175	4,5E-03	1,0E-04	0,966	3,7E-03	1,9E-05	0,995
Hf	178	1,2E-03	3,1E-04	0,984	1,1E-03	4,3E-05	0,951
Та	181	7,6E-03	1,4E-05	0,981	6,2E-03	5,0E-05	0,980
Pb	208	1,2E-02	1,6E-02	0,897	6,5E-03	-1,1E-03	0,999
Th	232	5,6E-03	-2,8E-05	0,990	6,2E-03	-9,7E-05	0,951
U	238	1,4E-02	-9,0E-05	0,994	1,3E-02	3,8E-05	0,990

Tabela 5.10. Comparação entre os coeficientes angular, linear e de determinação dos padrões preparados nesse trabalho e os já disponíveis para 40 elementos.

#### 5.4.2. Curvas preparadas a partir de soluções aquosas

O preparo de curvas de calibração a partir de soluções aquosas seria uma maneira de dispor de uma variedade maior de faixas de concentrações e até mesmo de preparar padrões "sob medida" para as amostras de interesse, bastando contar com as soluções aquosas dos elementos.

As curvas preparadas a partir de solução aquosa apresentaram boa correlação com coeficiente de determinação médio de 0,99 para 20 elementos (Figura 5.22), indicando que não há perda do elemento adicionado durante a etapa de preparo. No entanto, os resultados obtidos mostram que há uma influência de matriz que apenas a fusão com mistura de boratos não é o suficiente para corrigir.

Os coeficientes angulares encontrados (Tabela 5.11) foram sistematicamente maiores que aqueles das curvas de calibração feitos a partir de MRCs para 18 elementos (Sc, Co, Sr, Zr, Nb, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb, Hf) e menor para os outros (Sb, Ni, V, Zn, Cr). Esse efeito parece estar relacionado à matriz, já que os padrões a partir de soluções aquosas adicionadas sobre o fundente não apresentam altos teores de silício e alumínio, o que deve afetar sua estrutura e resistência mecânica. Isso pôde ser constatado simplesmente pela inspeção visual dos alvos preparados, que no caso dos padrões a partir de materiais de referência (rochas) são bastante resistentes e estáveis e no caso daqueles preparados a partir de soluções aquosas são quebradiços e higroscópicos. Uma possível maneira de se corrigir esse efeito seria a adição de uma "carga" rica em silício e alumínio na mistura fundente, além da solução multielementar.

Outro efeito que poderia ser responsável pela diferença nas sensibilidades é a diferença de cor entre os alvos contendo matriz de rocha (em geral de cor mais escura) e os contendo apenas os analitos adicionados através das soluções padrão (vide Figuras 4.2 e 4.3), pois a cor tem uma influência na refletividade e absorção dos raios (fótons) laser e, consequentemente, na energia depositada. Infelizmente, não foi mais possível, no âmbito deste trabalho, fazer experimentos adicionais para comprovar o efeito e, eventualmente, encontrar meios para compensá-lo.



Figura 5.22. Curvas de calibração dos padrões preparados a partir de soluções aquosas para 20 elementos. Os sinais são relativos ao padrão interno <sup>115</sup>In. (a) Elementos: Sc, Cr, Co, Sr, Zr, Nb, Sb, La, Pr, Nd.



Figura 5.22. (b) Elementos: Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Hf).

		sol	ução aquosa			MRC	
elemento	massa	coeficiente angular	coeficiente linear	R <sup>2</sup>	coeficiente angular	coeficiente linear	R <sup>2</sup>
Sc	45	0,0061	0,0191	0,993	0,0014	0,0142	0,959
V	51	0,0029	0,0585	0,987	0,0046	0,0553	0,999
Cr	53	0,0004	0,0157	0,987	0,0004	0,0108	0,987
Co	59	0,0039	0,0021	0,988	0,0036	0,0024	0,996
Ni	60	0,0005	0,0030	0,906	0,0008	0,0061	0,926
Zn	66	0,0004	0,0000	0,983	0,0006	0,0053	0,801
Sr	88	0,0108	0,0199	0,992	0,0066	0,0040	0,991
Zr	90	0,0053	0,0020	0,971	0,0023	-0,0025	0,990
Nb	93	0,0086	0,0011	0,992	0,0056	-0,0005	0,986
Sb	121	0,0016	0,0001	0,961	0,0031	0,0002	0,842
La	139	0,0107	0,0030	0,997	0,0060	0,0001	0,999
Pr	141	0,0141	0,0012	0,995	0,0090	-0,0001	0,996
Nd	143	0,0018	0,0002	0,993	0,0009	0,0000	0,997
Sm	147	0,0024	0,0003	0,992	0,0012	0,0000	0,972
Eu	151	0,0087	0,0008	0,992	0,0039	0,0001	0,995
Gd	157	0,0023	0,0005	0,992	0,0011	0,0000	0,884
Tb	159	0,0154	0,0010	0,995	0,0069	0,0000	0,970
Dy	163	0,0039	0,0005	0,993	0,0017	0,0001	0,950
Но	165	0,0156	0,0015	0,992	0,0069	0,0000	0,910
Er	167	0,0035	0,0004	0,992	0,0017	0,0000	0,927
Tm	169	0,0158	0,0016	0,992	0,0091	0,0000	0,836
Yb	171	0,0024	0,0003	0,994	0,0011	0,0000	0,970
Hf	178	0,0055	0,0007	0,984	0,0019	0,0000	0,987

Tabela 5.11. Comparação entre os coeficientes angular, linear e de determinação dos padrões preparados a partir de solução aquosa e os já disponíveis, preparados com materiais de referência certificados (MRC).

### 5.5. Análises de rochas da área de estudo

#### 5.5.1. Determinação quantitativa de elementos por LA-ICPMS

As amostras de folhelhos foram analisadas por LA-ICPMS a partir das curvas de calibração preparadas neste trabalho. Trinta e seis elementos foram quantificados por LA-ICPMS (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pb, Pr, Rb, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr), com concentrações entre 0,25 mg kg<sup>-1</sup> para Tb até 155.000 mg kg<sup>-1</sup> para Si (ver Tabela 5.12). A incerteza dos resultados foi estimada a partir do desvio padrão residual das curvas de calibração para as medidas obtidas em cada amostra.

# 5.5.2.Determinação semiquantitativa de elementos por SN ICPMS e por LA ICPMS

Uma alíquota de cada amostra foi fundida e solubilizada em ácido nítrico e analisada por SN ICPMS. Trinta e nove elementos foram determinados (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr) no modo TotalQuant®, contra um padrão feito a partir da solubilização de um branco e adição de solução multielementar contendo 0,020 mg L<sup>-1</sup> de 41 elementos (Ag, Al, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Ho, In, La, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Re, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, W, Y, Yb, Zn, Zr) e 0,220 mg L<sup>-1</sup> de 5 elementos (Ca, Fe, K, Mg, Na). O padrão interno para as medidas no ICPMS foi uma solução de Rh 1000 mg L<sup>-1</sup>.

A exatidão dessa metodologia (fusão e solubilização da amostra) foi avaliada a partir de dois materiais de referência: USGS SGR-1 (folhelho) e BCR-2 (basalto). Foram obtidos resultados com boa correlação (coeficiente de determinação acima de 0,99 e coeficiente angular menor que 1,2) para os dois materiais de referência em 37 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Nb, Nd, P, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr), levando-se em consideração as limitações inerentes do TotalQuant® (Figura 5.23). Da mesma forma foi possível comparar os resultados obtidos para as três amostras de estudo por SN ICPMS e por LA-ICPMS, chegando-se a resultados concordantes para cerca de 30 elementos (Figura 5.24 e Tabela 5.13).

elemento	massa	70	700343		70	0034	4	70	700346			
Al	27	12500	±	2700	12700	±	2700	12000	±	2700		
Ba	137	65000	±	7800	65800	±	7900	67400	±	8100		
Ca	44	45800	±	4100	50500	±	4400	50900	±	4400		
Ce	140	24	±	2	28	±	2	27	±	2		
Co	59	4	±	1	6	±	1	7	±	1		
Cr	53	54	±	2	67	±	3	63	±	3		
Dy	163	1,4	±	0,3	1,6	±	0,3	1,6	±	0,3		
Er	167	0,6	±	0,2	0,8	±	0,2	0,6	±	0,2		
Eu	151	2,3	±	0,1	2,4	±	0,1	2,4	±	0,1		
Fe	57	13400	±	1100	14000	±	1100	14100	±	1100		
Ga	71	3,2	±	0,8	3,9	±	0,7	3,7	±	0,7		
Gd	157	2,2	±	0,3	2,5	±	0,3	2,2	±	0,3		
Hf	178	16	±	3	16	±	3	17	±	3		
Ho	165	0,29	±	0,04	0,38	±	0,04	0,38	±	0,04		
Κ	39	5400	±	630	6400	±	600	6300	±	600		
La	139	-	-	-	12	±	4	11	±	4		
Lu	175	0,19	±	0,01	0,17	±	0,01	0,18	±	0,01		
Mg	24	41500	±	2300	37800	±	2000	37000	±	2000		
Mn	55	1100	±	50	1250	±	60	1270	±	60		
Na	23	6100	±	760	5300	±	790	4000	±	840		
Nb	93	4,7	±	0,2	5,5	±	0,2	5,1	±	0,2		
Nd	143	11	±	1	13	±	1	12	±	1		
Pb	208	56	±	2	59	±	2	62	±	3		
Pr	141	2,8	±	0,3	3,4	±	0,3	3,0	±	0,3		
Rb	85	19	±	2	21	±	2	20	±	2		
Si	29	155000	±	9100	151000	±	9000	147000	±	8900		
Sm	147	2,2	±	0,4	2,4	±	0,4	2,0	±	0,4		
Sr	88	1700	±	160	1650	±	150	1590	±	150		
Та	181	18	±	4	19	±	4	21	±	4		
Tb	159	0,25	±	0,05	0,31	±	0,05	0,30	±	0,05		
Th	232	2,1	±	0,5	2,3	±	0,4	2,3	±	0,4		
Tm	169	0,12	±	0,02	0,15	±	0,02	0,14	±	0,02		
U	238	0,9	±	0,2	0,9	±	0,2	0,9	±	0,2		
Y	89	15	±	1	14	±	1	13	±	1		
Yb	171	-	-	-	0,4	±	0,1	0,5	±	0,1		
Zr	90	86	±	10	96	±	11	91	±	10		

Tabela 5.12. Resultados obtidos, em mg kg<sup>-1</sup>, das três amostras de estudo analisadas por LA-ICPMS utilizando as curvas preparadas nesse trabalho.

O uso da calibração semiquantitativa TotalQuant® também foi verificado para LA-ICPMS. A principal vantagem deste método é sua rapidez, possibilitando re-calibrações frequentes dos fatores de resposta do instrumento ao longo de um dia de trabalho. Isso é um aspecto importante nas aplicações rotineiras de LA-ICPMS, pois, devido ao aerossol seco produzido nesta técnica, deposições de material nos cones (amostrador e *skimmer*), causando alterações na eficiência de amostragem dos íons, são mais severas do que em SN ICPMS. Outra vantagem, já mencionada anteriormente, é a capacidade para determinação de um grande número de elementos (até aproximadamente 70) de uma vez só, permitindo uma caracterização mais abrangente de uma amostra. Em estudos geoquímicos, esta vantagem pode ser de maior importância, compensando em muitas aplicação a menor exatidão e precisão da metodologia.

Trinta e cinco elementos foram utilizados para calibração do equipamento (Al, Ba, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Sb, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr). A comparação dos valores obtidos versus valores certificados dos materiais de referência utilizados leva a um coeficiente de determinação maior que 0,95 e coeficiente angular por volta de 1,10 para 31 elementos nos dois materiais de referência testados (Figura 5.25).

A comparação dos resultados obtidos para as três amostras analisadas por LA-ICPMS (Tabela 5.12), SN ICPMS TotalQuant® (Tabela 5.13) e LA-ICPMS TotalQuant® (Tabela 5.14) mostrou resultados concordantes para a maioria dos 40 elementos pesquisados (Figura 5.26). O uso do LA-ICPMS utilizando calibração externa e/ou TotalQuant®) pode, portanto, ser uma boa opção para a quantificação rotineira rápida e com aceitável precisão e exatidão de rochas e sedimentos.



Figura 5.23. Comparação entre resultados obtidos, em mg kg<sup>-1</sup>, por SN ICPMS no modo TotalQuant® para dois materiais (basalto BCR-2 e folhelho SGR-1) e valores certificados, em mg kg<sup>-1</sup>, para 37 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Nb, Nd, P, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr).



Figura 5.24. Comparação entre resultados obtidos, ambos em mg kg<sup>-1</sup>, por SN ICPMS no modo TotalQuant® e LA-ICPMS para as três amostras de estudo para 31 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr).

Tabela 5.13. Resultados obtidos, em mg kg<sup>-1</sup>, das três amostras de estudo analisadas por SN-ICPMS no modo TotalQuant® para 39 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr).

elemento	massa	700343	700344	700346
Al	27	-	17800	18500
Ва	137	59700	59900	65100
Ca	44	62700	57100	-
Ce	140	26	27	26
Co	59	6,8	5,1	6,9
Cr	53	64	54	71
Dy	163	1,4	1,3	1,3
Er	167	0,49	0,67	0,68
Eu	151	5,3	4,8	5,2
Fe	57	12100	10900	10900
Ga	71	4,7	2,4	2,4
Gd	157	2,1	2,0	2,1
Hf	178	-	5,2	6,1
Ho	165	0,26	0,22	0,25
K	39	6100	6700	-
La	139	14	13	13
Lu	175	0,11	0,27	0,10
Mg	24	36600	39100	41900
Mn	55	1200	1070	877
Na	23	6500	6030	4890
Nb	93	4,3	4,1	4,0
Nd	143	12	12	12
Р	31	140	210	280
Pb	208	26	38	100
Pr	141	3,0	3,2	3,0
Rb	85	19	15	16
Sc	45	13	12	39
Sm	147	9,1	8,5	9,0
Sr	88	1600	1300	1290
Та	181	0,60	1,4	1,9
Tb	159	0,29	0,31	0,32
Th	232	2,1	1,6	1,8
Tm	169	0,11	0,11	0,10
U	238	0,77	1,5	1,7
V	51	34	110	120
Y	89	6,6	20	7,0
Yb	171	0,52	0,70	0,75
Zn	66	190	200	200
Zr	90	74	76	82





Figura 5.25. Comparação entre resultados obtidos, em mg kg<sup>-1</sup>, por LA-ICPMS e valores certificados, em mg kg<sup>-1</sup>, da amostra basalto BIR-1 (a) para 31 elementos (Al, Ba, Ce, Co, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr) e para folhelho SCo-1 (b) para 31 elementos (Ba, Ce, Co, Cs, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Sb, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, V, Yb, Zr).

Tabela 5.14. Resultados obtidos, em mg kg<sup>-1</sup>, das três amostras de estudo analisadas por LA-ICPMS no modo TotalQuant® para 32 elementos (Al, Ba, Ce, Co, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mn, Na, Nb, Nd, Pr, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr).

elemento	massa	700343	700344	700346
Al	27	10000	13100	12700
Ba	137	59800	59800	60700
Ce	140	21	25	24
Co	59	3,2	5,0	6,0
Er	167	0,61	0,86	0,59
Eu	151	3,4	3,4	3,0
Fe	57	10400	11500	11600
Ga	71	3,6	3,7	4,1
Gd	157	2,2	2,4	2,3
Hf	178	11	9,7	11
Ho	165	0,30	0,37	0,35
La	139	12	16	15
Lu	175	0,14	0,14	0,16
Mn	55	920	1080	1100
Na	23	4050	3450	2800
Nb	93	6,3	9,1	8,6
Nd	143	11	13	13
Pr	141	2,9	3,6	3,5
Sc	45	0,22	0,31	0,48
Si	29	98900	110700	112100
Sm	147	8,5	9,1	8,6
Sr	88	1550	1660	1720
Та	181	31	23	29
Tb	159	0,25	0,32	0,34
Th	232	2,3	2,7	2,6
Tm	169	0,11	0,10	0,13
U	238	0,67	0,7	0,63
V	51	20	23	25
Y	89	9,4	11	11
Yb	171	0,82	0,83	0,82
Zn	66	120	125	130
Zr	90	80	115	110

-



Figura 5.26. Comparação entre resultados obtidos, ambos em mg kg<sup>-1</sup>, por LA-ICPMS (modo quantitativo e TotalQuant®) e SN ICPMS (TotalQuant®) para 40 elementos (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Hf, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nb, Nd, P, Pb, Pr, Rb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn, Zr).