



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Chronus: Um novo suplemento para a redução de dados U-Pb obtidos por LA- MC-ICPMS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Nº348

Felipe Valença de Oliveira

BRASÍLIA - DF
2015

Chronus: Um novo suplemento para a redução de dados U-Pb obtidos por LA- MC-ICPMS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº348

**Área de Concentração: Geoquímica
Por: Felipe Valença de Oliveira**

Orientadora: Profa. Dra. Maria Emilia Schutesky Della Giustina

Membros da Banca:

**Profa. Dra. Maria Emilia Schutesky Della Giustina - UnB (Orientadora)
Prof. Dr. Koji Kawashita - USP
Prof. Dr. Marcelo Peres Rocha - UnB
Prof. Dr. Bernhard Manfred Bühn - UnB (suplente)**

**BRASÍLIA - DF
29/06/2015**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer às mulheres que conduziram o meu crescimento magnificamente, minha mãe Regina e a minha avó Zildir, cujo carinho, atenção e exemplo moldaram o meu caráter. Também agradeço ao meu tio Bayron, que ao longo dos anos, talvez sem saber, tem sido um grande pai. À minha companheira Elisângela, parceira de todas horas, sempre pronta a dividir comigo as alegrias e as dificuldades do dia-a-dia, dizer palavras doces ou me trazer de volta à realidade, quando necessário. Ao meu tio Vicente, do qual a falta sempre será sentida.

Ao Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, em especial aos professores Elton Luiz Dantas e Márcio Martins Pimentel, por toda a confiança depositada, paciência e conhecimento compartilhado. À minha orientadora, Maria Emilia Schutesky Della Giustina, que há muito tempo me orienta nos caminhos da vida acadêmica. Ao professor José Affonso Brod, pelas lições do incrível mundo das rochas alcalinas. Aos meus grandes companheiros de espectrometria, Bárbara Alcântara Ferreira Lima e Érico Natal Pedro Zacchi, sem as contribuições dos quais não teria sido possível realizar um trabalho tão rico. Aos professores Bernhard Manfred Buhn, Massimo Matteini e Natalia Hauser pelas primeiras instruções sobre espectrometria de massas e do método U-Pb. À geóloga Joseneusa Brilhante Rodrigues, ativa colaboradora nas discussões sobre o processo de redução de dados U-Pb. À professora Lucieth Cruz Vieira, pelo acolhimento no laboratório e por todos os conselhos e risadas. Ao físico Luis Henrique Mancini que me mostrou, dentre outras coisas, o grande milagre que é “acender o plasma”. Ao também físico, professor Marcelo Rocha, pelas valiosas conversas.

A todos os demais professores, técnicos, mestrandos, doutorandos e pesquisadores com os quais tive a grande oportunidade de conviver no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília e que de alguma forma contribuíram com esse projeto: Koji, Fuck, Roberto, Alvarenga, Catarina, Eduardo, Daniel, Jeanne, Karin, Luciana, Marcelo Junker, Marcelo Soares, Matthew, Rachel, Raphael e Carlos. À equipe da secretaria do laboratório pelo apoio em inúmeras situações distintas, representadas por Jaqueline, Kátia e Letícia. Também aos profissionais responsáveis pela ordem do laboratório: Gilvan, Carlos, Manoel e Josué.

Ao amigo Leandro Arrais, grande responsável pelo meu ingresso nessa belíssima profissão. Também agradeço a alguns parceiros pelas risadas, pela ajuda nas horas difíceis e pelos conselhos sempre valiosos: amigos da família Arrais (André, Bruno, Higor, Henrique), Creomar, Fábio e Rafael Dias, Anna Saldanha e Gabriela Antunes. Aos amigos (da melhor profissão que existe) pelo companheirismo durante todas as etapas do trabalho geológico, em especial ao Bernardo, Hammel, Thiago, Renato, Roberto, Isabela, Jônatas, Lília. Ao amigo Ítalo, um grande parceiro de geologia (e revisor de trabalhos acadêmicos).

A todos os professores (e amigos) que me inspiraram a seguir na jornada do conhecimento, em especial à Janaina, Raphaela Cantarino, Aila, Antônio e Anna Elisa.

Agradeço também aos amigos da Aizenkai, em especial ao Nelson sensei e à Iliana senpai, pelas lições de Aikido, humildade e pelo cuidado no ensino das artes marciais, ensinamentos que se estendem muito além dos limites do dojo.

RESUMO

A análise de isótopos de U-Pb por *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* (LA-ICPMS) se popularizou nas geociências em função do seu custo relativamente baixo, da razoável precisão obtida e da velocidade com que os dados podem ser gerados. Para estudos que requerem grande quantidade de idades, como na análise de proveniência de bacias sedimentares, esse método mostra-se muito vantajoso. Entretanto, essa mesma velocidade de análise é acompanhada por um grande volume de dados a serem reduzidos¹.

O projeto aqui descrito teve como objetivo o emprego de métodos computacionais na automação do processo de redução de dados. Utilizando a linguagem *Visual Basic for Applications* (VBA), intrinsecamente relacionada ao Microsoft Excel, todas as etapas de redução foram incluídas em único programa: Chronus. Por meio desse programa é possível escolher os parâmetros pertinentes à redução (tipo de detectores, padrões analisados, método de propagação de incertezas, etc.), importar os dados brutos automaticamente, corrigir o branco do método, corrigir as razões das amostras usando os padrões e finalmente calcular as incertezas. O Chronus cria um arquivo no formato excel com diferentes planilhas, nas quais são guardadas as configurações escolhidas, as informações de cada etapa da redução e os resultados. O fácil acesso a essas informações, principalmente aos dados das amostras e padrões, permite aos usuários que explorem ainda mais os seus resultados e possam conduzir análises ainda mais aprofundadas.

A capacidade do Chronus para redução de dados U-Pb por LA-ICPMS foi testada usando análises dos padrões de zircão 91500 (1065 Ma, Wiedenbeck *et al.*, 1995) e Plešovice (337 Ma, Sláma *et al.*, 2008), tomando o zircão GJ-1 (608 Ma, Jackson *et al.*, 2004) como padrão primário. A propagação das incertezas do GJ-1 nas análises foi feita de duas maneiras: considerando as incertezas das análises antes e depois das amostras ou usando o *Mean Square of the Weighted Deviates* (MSWD) das razões de interesse do padrão. A escolha da forma de propagação de incertezas teve grande impacto sobre os resultados do 91500 e do Plešovice, em função da instabilidade do espectrômetro de massas, resultando no aumento geral das incertezas.

A redução de um grande número de amostras permitiu a observação de intensidades não esperadas da massa 202. Esse fenômeno foi observado também especificamente nas análises dos padrões citados anteriormente. Há uma aparente relação entre o conteúdo de Elementos Terras Raras (ETR) dos zircões com as intensidades da massa 202, talvez devido à formação de óxidos de ETR durante o carregamento do material proveniente da câmara de ablação para os detectores.

¹ A expressão “reduzir os dados” vem da tradução literal da expressão inglesa *reduce data*, tradicionalmente utilizada nas publicações de Geocronologia, a qual refere-se ao processamento de dados.

ABSTRACT

The U-Pb analysis by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) became popular in geosciences due to its low cost, reasonable precision and rapid analysis. For studies that require a large number of ages, like in sediment provenance studies, this method is advantageous. Although, the high analysis speed is also followed by a big volume of data to be reduced.

The project described in this dissertation had the objective to use computational methods to automatize the data reduction process. Using the Visual Basic for Applications programming language, which is intrinsically related to Microsoft Excel, all data reducing steps were included in a single program: Chronus. By using this program it is possible to choose the analyses' settings (the type of collectors, the analyzed standards, the error propagation method, etc.), automatically import the raw data, subtract the signal of the blank from the samples, correct the samples' ratios based on the standards' analyses and calculate the uncertainties. Chronus creates a Excel spreadsheet with many sheets where the settings, the information of each step of data reduction and the results are stored. The easy access to these information, especially the samples' and standards' results, allows the users to explore their analyses even more.

The capacity of Chronus to reduce U-Pb data obtained by LA-ICPMS was tested using analyses of the 91500 (1065 Ma, Wiedenbeck et al., 1995) and Plešovice (337 Ma, Sláma et al., 2008) zircon standards, using the GJ-1 standard (608 Ma, Jackson et al., 2004) as primary standard. Propagation of the GJ-1's uncertainties into analyses was done by two different ways: taking into account the uncertainties of GJ-1's analyses before and after the sample or using the Mean Square of the Weighted Deviates (MSWD) of the standard's ratios. Choice of the uncertainties' propagation method had a big impact on the zircon standard's results, due to the instabilities of the mass spectrometer and resulting in high uncertainties.

Reducing a large number of samples allowed the observation of unexpected 202 mass signal. This phenomenon was observed also in the zircon standards discussed previously. It seems to have a relationship between the zircon grains' Rare Earth Elements (REE) contents and the 200 mass intensity. It might be due to the REE oxide formation during the material transport from the ablation chamber to the detectors.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xii
1 Introdução.....	1
2 Objetivos e Justificativa.....	2
3 Revisão da literatura	3
3.1 Programação de Computadores	3
3.1.1. Lógica, lógica de programação e outros conceitos relacionados.....	3
3.1.2. Tipos de Informação	4
3.1.3. Variáveis e Constantes.....	6
3.1.4. Expressões Aritiméticas e Lógicas	6
3.1.5. Estruturas de Controle	8
3.1.6. Modularização de Algoritmos	13
3.1.7. Escopo de variáveis	14
3.2 Linguagens de programação orientadas a objetos	14
3.2.1. Visual Basic for Applications (VBA).....	15
3.3 Geocronologia pelo método U-Pb	17
3.3.1. Propriedades químicas dos elementos U e Pb	17
3.3.2. Equações básicas para o cálculo de idades	18
3.3.3. Diagramas de concórdia - Wetherill.....	19
3.3.4. Análise dos isótopos de U e Pb por LA-ICPMS	20
3.3.5. Isótopos de U e Pb em zircão	25

4 Exemplo de algoritmo	32
5 Chronus.....	37
5.1 Instalação e Compatibilidade.....	37
5.2 Interfaces gráficas.....	38
5.3 Formato de entrada de dados	42
5.4 Processamento e saída de dados	45
5.5 Comparação do Chronus com outros programas.....	53
5.5.1. UnB.....	53
5.5.2. Outros programas disponíveis	55
6 LA-ICPMS U-Pb Data Reduction using Chronus: a new ADD-in for Excel	56
6.1 Introduction	56
6.2 Data Reduction Process	57
6.2.1. Data reduction settings	57
6.2.2. Data entry	59
6.2.3. Blank correction	59
6.2.4. Samples and secondary standards processing	59
6.2.5. Uncertainties and Confidence limits	63
6.3 Uncertainties propagation.....	65
6.4 Results and Discussion	68
6.4.1. Chronus performance	68
6.4.2. Analysis of 91500 and Plešovice.....	68
6.4.3. Excess of 202 CPS.....	73
6.5 Discussion.....	78
6.6 Conclusions	80
6.7 References	80

7 Futuras implementações e melhorias.....	84
8 Conclusões.....	86
9 Referências Bibliográficas.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Exemplo da concórdia de Wetherill (1956) modificado de Schoene (2013). A linha curva tracejada de cor vermelha é a chamada concórdia. A - Zircão de 1700 Ma (t1) perdendo Pb em t2. B - Características do sistema tal como ele se encontra atualmente.	20
Figura 2 Sistema de laser do tipo estado sólido (Nd:YAG) da New Wave, instalado no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. As linhas em vermelho indicam o percurso do feixe de radiação e as seta em amarelo o seu sentido. A- Trajeto do feixe de radiação a partir do módulo gerador (1). B – Visão do interior do módulo gerador. O comprimento de onda do feixe é gradualmente diminuído de 1064 nm até 213 nm.....	22
Figura 3 (A) Exemplo de correção considerando 4 amostras fictícias, com análises de um padrão anterior e posteriormente a elas. A primeira razão medida do padrão é mais próxima do valor certificado, em relação à segunda (pontos verdes). Por isso, a correção aplicada à amostra 1 (linha laranja tracejada) é muito menor do que a aplicada à amostra 4 (linha laranja contínua). (B) Fatores de correção (FCs, círculos pretos) aplicados ao intervalo entre a primeira análise do padrão e a segunda na figura A. O caráter crescente indica que o padrão analisado no início (teta = 0) apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais próxima do valor certificado, do que a segunda análise. Todos os FCs são maiores do que 1 pois a razões medidas do padrão são menores do que a certificada.	23
Figura 4 A - Variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ao longo de um disparo de laser com duração de ~40 s no zircão GJ-1 (Jackson <i>et al</i> , 2004). O alto valor do coeficiente de determinação (R2) sugere que boa parte da variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ está relacionada com o tempo de análise, sendo que quanto maior ele for, maior será o fracionamento entre U e Pb. B - Variação anômala das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ em uma amostra de zircão. A primeira metade dos dados pode ser utilizada na datação do zircão analisado, mas isso deixa um número muito pequeno de dados.	24
Figura 5 Imagens do padrão de zircão Plesovice (Slàma <i>et al</i> , 2008). A) Hábito prismático típico desses zircões. B) Imagens de microscopia convencional de luz transmitida (polarizada e não polarizada) e microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados e catodoluminescência). Na imagem de elétrons retroespalhados, os domínio brancos indicam áreas ricas em Actinídeos (U, Th).	26
Figura 6 Alteração da idade U-Th-Pb aparente de zircão com razão U/Th=3, em função da idade e da contaminação por Pb comum. Figura modificada de Andersen (2002).	28
Figura 7 Razões U-Pb de monazitas plotadas no diagrama da concordia de Wetherill (1956). As elipses preenchidas representam os dados não corrigidos para Pb comum, enquanto as não preenchidas correspondem aos dados corrigidos (Horstwood <i>et al</i> , 2003).	29
Figura 8 Exemplos de variáveis compostas homogêneas unidimensionais (A e C) e multidimensionais (B). A variável Todos é composta por itens com 4 atributos: EnderecoArquivo, NomeArquivo, IDArquivo e Extensao. A estrutura dessa variável é chamada de Registro, um tipo de variável composta heterogênea, pois o atributo IDArquivo é do tipo inteiro, ao contrário dos outros que são do tipo caracter.....	32
Figura 9 Fluxograma do algoritmo MacroFolderOffice2010. A divisão da figura é meramente devida ao tamanho do fluxograma.....	36
Figura 10 Barra de ferramentas do Chronus.....	38
Figura 11 Etapas de instalação do Chronus no Excel 2010.....	39

Figura 12 Descrição detalhada das ferramentas do Chronus.....	40
Figura 13 Interface com as informações das análises a serem reduzidas e preferências adicionais.....	41
Figura 14 Preferências do Chronus, abas referentes à propagação de incertezas (A) e constantes usadas no cálculo (B).....	42
Figura 15 Preferências do Chronus, aba referentes à descrição, adição e/ou modificação dos padrões utilizados nas análises.	44
Figura 16 Fluxo principal de processamento de dados executado pelo Chronus.....	46
Figura 17 Tempo necessário para realizar o processamento completo dos dados no Chronus e no programa anteriormente usando na UnB.	54
Figura 18 Consumo de memória do Chronus e do programa anterior. Teste realizado processando-se 4 vezes o mesmo conjunto de dados. As reduções drásticas no uso de memória pelo programa anterior indicam o momento em que o Excel foi fechado (única maneira de liberar memória para processar novamente os dados). Como esses dados são tomados em relação ao tempo, é ainda possível destacar o menor tempo necessário para o Chronus processar o mesmo conjunto de análises.	54
Figura 19 Porcentagem de tempo de processamento do núcleo(s) de processamento dedicado ao Excel e ao programa anterior durante a execução de 4 reduções consecutivas. Os valores acima de 100% indicam que mais de um núcleo de processamento está sendo utilizado. Os valores próximo de 0 indicam os momentos de abertura ou fechamento do Excel, no caso do programa convencional. No caso do Chronus, não é necessário a princípio fechar o Excel(®) antes de rodar novamente o programa, de maneira que esses valores ~0 indicam o fim do processamento.	55

Figure 1 Userforms with all the necessary information to reduce data, which should be provided by the user. **A1, 2 and 3** - Supplementary information about the sample. **A4** – Folder where raw data files are stored. **A5** – Primary standard analyzed with sample. The standard available can be changed, modified or deleted in preferences (12). **A6** – When a secondary standard is also analyzed, Chronus use the name(s) in this field to highlight the results of this/these standards. **A7**- Analyzing samples by raster or spot demands different mathematical approaches to reduce data, due to differences on laser induced mass fractionation. **A8** – All isotopes signal must be in counts per second, so a factor of conversion should be applied to ^{206}Pb intensity if it was detected by a Faraday cup. **A9, 10 and 11** – Names of blanks, samples and primary standards analyses files. Chronus uses this to check and process data. **A12** – Advanced preferences. **A13** – Button used to access interface. **A14** – Number of cycles per analysis. **A15** – Duration of each cycle. **B1** – The fields in this columns are the range addresses of isotopes intensities in the raw data files. **B2** – Cells addresses of the headers in raw data files. **B3 and B4** are respectively the range address of cycles time and the data of analysis in raw data files.....58

Figure 2 A and B are respectively the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ fractionation patterns during laser ablation. The fractionation is much more obvious in $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios (A), but it also happens with the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (B). The standard deviation calculated using the intercept method is smaller than the standard deviation of the sample, regardless of which ratio is being used (compare A and B). For this reason, the standard deviation of the intercept is not used by Chronus while the standard deviation test is applied to $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. The result would be the rejection of a lot of data points (B).61

Figure 3 A - Correction of four samples measured ratios (open diamonds) by 2 primary standards (filled circles), considering the standard certified $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio (dashed line). Note that all samples corrected ratios are bigger than the measured ratios, which implies that all correction factors are larger than 1 and that both standard measured ratios were smaller than the certified. **B** - Correction factors for samples linearly interpolated between standard correction factors. In the first analysis of the standard (Std1), its ratio was closer to the certified value than in the second (Std2). This means that, supposing that it was necessary to correct even the standard measured ratios, the correction factor of Std1 would be lower (~ 1.15) than the same factor of Std2 (~ 1.70). 64

Figure 4 User interface that provide access to primary standard information stored in Chronus database. Addition, modification and even deletion of standards are easily done through this window. 66

Figure 5 Plesovice U-Pb ratios and ages diagrams created with Isoplot. The uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, analyses of the primary standard (GJ-1) immediately before and after each sample and the GJ-1 uncertainties obtained by Jackson *et al* (2004). **A** - Concordia diagram showing the range of highly concordant ages of Plesovice zircon standard. **B** - Weighted average of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (green line). 69

Figure 6 Plešovice U-Pb ratios and ages obtained by taking into consideration the GJ-1 reproducibility. Diagrams created with Isoplot. The Plešovice uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, from the GJ-1 obtained by Jackson *et al.* (2004) and then multiplying each of them by the *MSWD*, when *MSWD* > 1. **A** - The propagation of the primary standard reproducibility resulted in smaller error correlations, *i.e.* $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ uncertainties increased more than $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ uncertainties (compare ellipses with Figure). **B** and **C** - Error-weighted average of GJ-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (green lines), respectively. As expected, the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ *MSWD* is much smaller than the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ *MSWD*, in agreement with the low mass fractionation between these two masses during laser ablation. **D** - Weighted average of Plešovice $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (green line). Due to the higher uncertainties of the individual analyses, a low *MSWD* was calculated, indicating that these ages are approximately equivalent (there is little excess of scatter)..... 70

Figure 7 91500 U-Pb ratios and ages. Diagrams created with Isoplot. The uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, analyses of the primary standard (GJ-1) immediately before and after each sample and the GJ-1 uncertainties obtained by Jackson *et al* (2004). **A** - Concordia diagram showing the well-known small lead loss of some parts of the analyzed crystal and a discordia line. Considering the uncertainties, the upper intercept is in agreement with the 91500 age (Wiedenbeck *et al.*, 1995). **B** - Weighted average of the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages (green line), which is also in agreement with Wiedenbeck *et al.*, 1995. 72

Figure 8 91500 U-Pb ratios and ages obtained taking into consideration the GJ-1 reproducibility. Diagrams created with Isoplot. The 91500 uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, from the GJ-1 obtained by Jackson *et al.* (2004) and then multiplying each of them by the *MSWD*, when *MSWD* > 1. **A** - The concordia age of 91500 analyses is younger than the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ID-TIMS age (1065.4 ± 0.3 Ma), reported by Wiedenbeck *et al.* (1995). A drop on error correlations, due to the addition of the GJ-1 excess of scatter, resulted in big ellipses with very small elongation, making impossible to calculate an age based on the upper intercept. **B** and **C** - Error-weighted average of GJ-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios, respectively. In this session, even the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios fractionated to such a degree that its excess of scatter was considerable. Although, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ has an even higher scatter. **D** - Weighted average of 91500 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages, which

is in agreement with 91500 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ID-TIMS age. The MSWD<1 suggests that the uncertainties may have been overestimated. 74

Figure 9 Peak of 202 mass in GJ-1 (blank corrected) and corresponding blanks. Very few GJ-1 analyses show blank corrected values close to 0, but there is a considerable amount around 100 or lower counts per second. 76

Figure 10 Intensities of 202 mass (blank corrected) in two different sessions with GJ-1 as primary standard. Each point of the curve corresponds to a single spot on each standard. A – Note that the signal from GJ-1 has an approximately linear relationship with time meanwhile the signal from Plešovice varies from 200 cps to almost 800 cps, suggesting chemical heterogeneities in the crystal. Also, the intensities are bigger in Plešovice grains in most of the spots, when compared to GJ-1. B – 91500 and GJ-1 202 intensity show similar behavior, not constant but approximately linear during the whole session. This linearity suggests that some loss of sensitivity by the ICPMS occurred during the session. Other important aspect is the lower signal of all 91500 analyses when compared with the GJ-1. 76

Figure 11 Comparison of the mass 202 signal between zircon standards, taking into account the concentration of ^{166}Er , ^{170}Er and ^{170}Yb in these standards. The right vertical axe is only related to the ^{238}U mass. A – Plešovice against GJ-1. The minimal predicted value was calculated with the smallest REE concentrations of the Plešovice pristine domain, and the maximal was calculated with the highest REE concentrations from the actinide-rich domain of the same standard (Table 6). The general trend of ratios follows the variations in ^{238}U cps, indicating that trace elements concentrations (REE and U) are related to the 202 mass response. B – 91500 against GJ-1. The min and maximum values were calculated using the quadratic addition of the uncertainties in Yb and Er concentrations from both standards (13.6%). Fluctuations in 91500 and GJ-1 202 ratios are correlated with ^{238}U responses from 91500, but the correlation is worse than the observed in A and many observations are smaller than it was predicted. 79

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Tipos de informações pré-definidos e prontos para serem utilizados na linguagem VBA, os correspondentes tipos primitivos, memória necessária para armazenar informações dos respectivos tipos e breve descrição de cada um deles. Os nomes foram mantidos em inglês intencionalmente, mesmo no caso do tipos cujos nomes possuem correspondentes em português. Isso se deve ao fato do VBA tomar o inglês como referência para a sua escrita. A primeira coluna é simplesmente uma correlação entre os tipos primitivos e os correspondentes desmembramentos (na segunda coluna), quando essa associação direta é possível. Em notação científica, “E” refere-se a potências de base 10, logo 1E+2, é o mesmo que $1*10^2=100$. Tabela modificada de Walkenbach (2010a).	5
Tabela 2 Operadores aritméticos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).	6
Tabela 3 Operadores relacionais. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).	7
Tabela 4 Operadores lógicos e os seus correspondentes no VBA. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005) e Walkenbach, 2010a.	7
Tabela 5 Tabelas-verdade exemplificando o resultado de diferentes tipos operações entre informações lógicas.	7
Tabela 6 Prioridades de execução dos operadores aritméticos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).	7
Tabela 7 Prioridades de execução dos operadores lógicos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).	8
Tabela 8 Precedência entre operadores lógicos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).	8
Tabela 9 Exemplo de aplicação de prioridades em expressão com variados operadores.	8
Tabela 10 Modelo genérico de estrutura de seleção simples. Atendida a condição expressa logo no início do algoritmo, um bloco de ações, chamado de bloco verdade (bloco executado somente se a verificação da condição levar a um resultado verdadeiro). Caso haja somente uma ação a ser tomada, esta será chamada de ação primitiva. Não sendo atendida a condição, nenhuma ação do bloco verdade será tomada, diminuindo o tempo de execução do programa.	9
Tabela 11 Modelo genérico de estrutura de seleção composta. Esse tipo de estrutura permite lidar com as duas possibilidades de resultados advindos da análise da condição, que ela seja ou não aceita, dando uma capacidade ainda maior ao programa de lidar com variadas situações.	10
Tabela 12 Modelo genérico de seleção encadeada homogênea. A homogeneidade desse algoritmo se revela na sequência de <i>se</i> , sucedido por <i>então</i> e depois por <i>se</i> novamente, a qual é repetida tantas vezes quanto necessário.	10
Tabela 13 Modelo genérico de estrutura de seleção encadeada heterogênea. Quanto maior o número de condições a serem verificadas antes de se executar uma ação, maior se torna a complexidade do algoritmo. A sequência de cores (amarelo, verde, azul e vermelho) indica o aumento de condições que foram atendidas. Nesse caso, a falta de um padrão lógico torna até a leitura do algoritmo mais difícil, o que não quer dizer que ele esteja errado logicamente.	11
Tabela 14 Modelo genérico de estrutura de seleção de múltipla escolha. Esse tipo de seleção constitui um caso especial de uma seleção encadeada homogênea onde, ao invés de uma	

estrutura <i>se-então-se</i> (Tabela 12), utilizaríamos uma estrutura <i>se-senão-se</i> . Entretanto, essa estrutura pode ser simplificada, tal como no exemplo acima.....	12
Tabela 15 Modelo genérico de estrutura de repetição com teste no início. A condição checada antes do laço de repetição será, por exemplo, um contador que deve ser menor ou igual a uma constante ou um finalizador (uma constante em relação a qual uma variável deva ser diferente). Atendida essa condição, o laço de repetição é executado.....	12
Tabela 16 Modelo genérico de estrutura de repetição com teste no final. Diferentemente da estrutura de repetição da Tabela 15, na repetição com teste no final, o laço de repetição é sempre executado ao menos uma vez. Ao atingir o fim do laço, o programa checa determinada condição e, caso ela seja atendida, o laço é executado novamente. Essa condição pode usar, como na estrutura de repetição com teste no início, tanto um contador, quanto um finalizador.	13
Tabela 17 Modelo genérico de estrutura de repetição com variável de controle. A cada execução do laço de repetição, a variável V, inicialmente V_i , recebe um incremento p, até que atinja o valor V_f , quando então o comando de repetição é interrompido.....	13
Tabela 18 Sumário dos principais conceitos utilizados no VBA.	17
Tabela 19 Funções do Isoplot (Ludwig, 2012) usadas pelo Chronus, com os respectivos argumentos (informações que devem ser passadas ao programa para que os cálculos sejam feitos corretamente) e os dados que são gerados pelo Isoplot (saída).	38
Tabela 20 Formato de tabela de análise exportada pelo software Evaluation, com o sinal de todos os isótopos relevantes à datação pelo método U-Pb.	44
Tabela 21 Planilha Start-AND-Options, primeira planilha a ser criada pelo Chronus contendo as informações do conjunto de análises a ser reduzido.	47
Tabela 22 Planilha <i>SamList</i> , aonde são registradas as primeiras informações a respeito do conjunto de análises obtidas pelo Chronus. O programa irá consultar essas informações ao longo de todo o processo de redução. Abaixo da tabela há uma pequena seta mostrando a informação completa de uma das células da coluna Cycles. Esses números se referem aos ciclos de cada análise e somente os ciclos indicados nessas análises são tomados em consideração pelo programa.	48
Tabela 23 Planilha <i>BlkCalc</i> com o resultado das análises de branco.	48
Tabela 24 Planilha <i>SlpStdBlkCorr</i> , a qual apresenta os resultados das análises das amostras e dos padrões primário e secundário corrigidos para em relação ao branco. As primeiras linhas dessa tabela contêm o resumo dos dados do padrão ao longo da sessão de análises, os quais podem vir a ser usados na propagação de incertezas, a depender da escolha feita pelo usuário.	49
Tabela 25 Continuação da tabela anterior (<i>SlpStdBlkCorr</i>).	50
Tabela 26 Continuação da tabela anterior (<i>SlpStdBlkCorr</i>).	50
Tabela 27 Planilha <i>SlpStdCorr</i> , a qual apresenta os resultados das amostras e padrões secundários após as correções com base nas análises de branco e dos padrões primários. As incertezas são o resultado da propagação feita segundo os critérios definidos pelo usuário. ..	51
Tabela 28 Continuação da tabela anterior (<i>SlpStdCorr</i>).	51
Tabela 29 Continuação da tabela anterior (<i>SlpStdCorr</i>).	52

Table 1 Example of error propagation equation applied by Chronus to sample 207Pb/206Pb uncertainty. Depending on the user choice to propagate one or other sources of uncertainty, elements of this equation are eliminated, but at least the uncertainty of the sample, calculated by the intercept method, is taken into account. If the user does not choose to propagate blank uncertainties, Eq. 16 and Eq. 17 will be equal to 0. If the user do not choose to take into account the uncertainties do the primary standard, Eq. 18 and Eq. 19 will be 0. However, it is possible to propagate uncertainties of the primary standard using its reproducibility (*MSWD*7/612): Eq. 18 and Eq. 19 will still be equal to 0, but the certified uncertainties of the standard are automatically added using a different formula..... 67

Table 2 Standards present in Chronus database. This is just a sample of the complete table, which can be accessed by the user using Chronus main user-interface and clicking on preferences. The user also can change, add or delete any standard. This table can be exported, what is useful to compare and check all data at once. Sigma (σ) means the uncertainty of the ratio to the left. The last two columns are information regarding how the uncertainties are presented: if they are one or two sigma and if they are absolute or relative (%).68

Table 3 Plešovice results calculated with Chronus, using GJ-1 as primary standard. Columns with *a* are the uncertainties without reproducibility of the primary standard (*MSWD*), while columns with *b* take the reproducibility into account. 206*(%) is the common lead contents estimated using the Stacey and Kramers (1975) terrestrial lead evolution model, as implemented in Isoplot by Ludwig (2012). Analyses 10, 11, 16, 29, 40 were not presented in the concordia diagrams due to their elevated discordance. 71

Table 4 91500 results calculated with Chronus using GJ-1 as primary standard. Columns **a** are the uncertainties without the reproducibility of the primary standard (*MSWD*), while columns **b** do take it into account. 206*(%) is the common lead contents estimated using the Stacey and Kramers (1975) model (Ludwig, 2012). 75

Table 5 Er, Yb and U concentrations (ppm) in GJ-1, 91500 and Plešovice, according to Liu *et al.* (2010), Wiedenbeck *et al.* (2004) and Sláma *et al.* (2008) respectively. Uncertainties in GJ-1 are 2σ , no information about the confidence limits of 91500 uncertainties was provided. GJ-1 values are weighted averages of concentrations reported in columns a1 to c of Table 3 from Liu *et al.* (2010), which correspond to data acquired using 32 μm spot size. A large variation in REE concentration in Plešovice was reported (without uncertainties), so the comparison was done based on the mean concentration from the pristine and actinide-rich domains described by Sláma *et al.* (2008)..... 77

Table 6 Isotopic concentrations in GJ-1, 91500 and Plešovice zircon standards. Columns a to f are the concentrations of the indicated isotopes, in ppm, based on the element concentration (Table 5) and its isotopic composition. Columns g and h are the ratios between the same isotopes of each standard. The last line is the sum of the concentrations of all isotopes (a to f) per standard and the ratio between these quantities (g and h). The last row should express the expected variations in 202 counting statistics between 91500 and GJ-1, and between Plešovice and GJ-1, assuming that Er and Yb form polyatomic ions, which interfere with ^{202}Hg . Isotopic abundance are those reported by Berglund and Wieser (2011): $\text{Er}^{166}=33.5\%$, $\text{Er}^{170}=14.9\%$ and $\text{Yb}^{170}=3.0\%$ 77

1 INTRODUÇÃO

A utilização de *lasers* acoplados a espectrômetros de massa (LA-ICPMS, *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) para a realização de análises pelo método U-Pb acarretou, dentre outros fatores, em um grande aumento no número de publicações que apresentam datações por meio de radioisótopos na última década (Schone, 2013). Tanto a possibilidade de realização de análises pontuais, quanto o baixo custo tornam essa técnica muito vantajosa. Além disso, ao contrário da técnica de diluição isotópica (ID-TIMS, *Isotopic Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry*), na qual a preparação das amostras é mais demorada e consome o grão por completo durante a análise, no método de datação por LA-ICPMS é necessário apenas polir os minerais de maneira que o feixe de *laser* incida sobre uma face regular (Bühn *et al.*, 2009), permitindo assim a obtenção de outros dados no mesmo grão, como isótopos de Lu-Hf e elementos traço, e tornando, inclusive, a preparação mais rápida e menos onerosa.

Como resultado, uma grande quantidade de dados é gerada: ao longo de uma hora é possível realizar até cerca de 40 análises, incluindo análises de branco (sinal das massas de interesse no gás usado no espectrômetro), padrões e amostras, conforme o método descrito por Bühn *et al.* (2009). Os dados brutos obtidos devem, então, ser reduzidos, o que inclui várias etapas, desde o desconto dos brancos e padrões, o cálculo da média das razões isotópicas de interesse até a propagação de erros. Levando todos esses fatores em consideração, o tempo necessário para a redução dos dados, torna-se por demais longo.

Assim, alguns laboratórios desenvolveram tabelas próprias para a realização desses cálculos, geralmente utilizando o Microsoft Excel, bem como alguns softwares gratuitos e pagos foram desenvolvidos para a realização dessas tarefas (Bühn *et al.*, 2009; Ibanez-Mejia *et al.*, 2014; Hellstrom *et al.*, 2008; Paton *et al.*, 2011; Solari e Tanner, 2011). Especificamente no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (UnB), uma planilha no programa Microsoft Excel foi criada para a redução dos dados de U-Pb, com a qual é possível fazer todas as operações necessárias para o cálculo das idades de cada grão analisado. Entretanto, para introduzir os dados, era necessário transferi-los individualmente e manualmente do software de análise para o ambiente Excel, uma vez que não há diálogo entre estas plataformas, aumentando o tempo gasto para a redução para, em média, 2-3 horas por amostra. Esse tempo foi drasticamente reduzido com a introdução de programas criados com *Visual Basic for Applications* (VBA).

2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Esta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de um programa para a redução de dados U-Pb (**Chronus**) gerados com um sistema do tipo LA-ICPMS, o qual seria capaz de realizar automaticamente as tarefas que não requerem supervisão. Tomou-se como base o método de redução implementado por Bühn *et al.* (2009), a planilha em formato excel desenvolvida pelos professores Drs. Bernhard Manfred Bühn, Massimo Matteini da Universidade de Brasília (UnB) e pela geóloga Dra. Joseneusa Brilhante Rodrigues da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, além dos programas em VBA desenhados para automatizar essa planilha, criados pelo professor Dr. Roberto Ventura Santos (UnB) e pelo engenheiro Luiz Affonso Pivato Neto.

Esse programa foi projetado para realizar todas as etapas de redução, desde a entrada dos dados, aplicação das correções necessárias, até a criação de planilhas com os resultados, de maneira mais eficiente do que o programa anteriormente utilizado. Por ser uma linguagem intrinsecamente atrelada ao ambiente Excel e já ter sido utilizada nos primeiros programas desenvolvidos em Brasília, o Chronus foi desenvolvido com a linguagem *Visual Basic for Application* (VBA). Parte do esforço de desenvolvimento foi direcionado ao modelo de entrada de dados originalmente utilizado, um limitante pois no máximo 8 amostras poderiam ser carregadas por vez. Também procurou-se diminuir o tamanho e o número de arquivos gerados durante o processo de redução, facilitando o seu armazenamento e distribuição. Além disso, procurando tornar a redução tão simples quanto possível, interfaces de usuário amigáveis foram criadas, a partir das quais é possível configurar uma boa parte do processo de redução dos dados.

A grande quantidade de dados gerada por sessão analítica e, conseqüentemente, o longo período de tempo necessário para a entrada manual desses dados em planilhas tornam relevantes o desenvolvimento de programas específicos para este fim, de maneira que tantas etapas quanto for possível sejam automatizadas. O desenvolvimento deste tipo de programa também garante uma maior sistematização dos procedimentos de redução. Para o analista responsável pelo tratamento dos dados, a utilização do Chronus implica no emprego de seu tempo somente no que é relevante: a análise das informações obtidas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

A fim de guiar o processo de desenvolvimento do programa, uma extensa revisão bibliográfica foi feita, contemplando tanto tópicos relativos à programação de computadores (por exemplo lógica e linguagens de programação), assim como conceitos fundamentais à Geocronologia usando isótopos de U-Pb e os modelos de tratamentos aplicados aos dados provenientes do LA-ICPMS.

3.1 Programação de Computadores

A fim de passar instruções ao computador para a realização de qualquer tarefa, é necessário escrever os comandos em uma linguagem de programação, como VBA, VB, Python, C++, Fortran e etc. Cada linguagem possui as suas próprias regras de escrita, as quais permitem que o computador interprete corretamente os comandos passados (Farrel, 2011). Tal como na língua portuguesa, essas regras são chamadas de sintaxe e somente com uma sintaxe perfeita o computador é capaz de executar os comandos solicitados.

Após o programa ter sido escrito, é necessário que um outro programa chamado compilador/interpretador seja executado, transformando o código criado em linguagem de máquina. É importante ressaltar uma diferença fundamental entre algumas linguagens de programação: enquanto os códigos escritos em algumas delas precisam ser compilados inteiramente (convertidos em linguagem de máquina, também conhecida como linguagem binária) antes de serem executados, outras trabalham interpretando linha por linha a medida que o código é executado (Farrel, 2011). No primeiro grupo, de linguagens ditas compiladas, enquadram-se C++, Fortran, Java e Visual Basic (VB), enquanto que no grupo de linguagens interpretadas encontram-se Python, PHP, Perl e VBA.

Considerando que a linguagem VBA foi utilizada na criação dos códigos apresentados nessa dissertação, especial atenção será dada à sua descrição ao longo de todo o presente trabalho.

3.1.1. LÓGICA, LÓGICA DE PROGRAMAÇÃO E OUTROS CONCEITOS RELACIONADOS

Segundo Forbellone e Eberspächer (2005), lógica pode ser relacionada com a “correção do pensamento, pois uma de suas preocupações é determinar quais operações são válidas e quais não são, fazendo análises das formas e leis do pensamento”, de maneira a “ordenar o pensamento”. Como desdobramento do conceito de lógica, há também a lógica de programação, a qual se caracteriza pelo “uso correto das leis do pensamento, da ordem da razão e de processos de raciocínio e simbolização formais na programação de computadores”. O seu emprego permite que instruções, com o objetivo de resolver quaisquer problemas relevantes ao programador, sejam passadas a computadores (Forbellone e Eberspächer, 2005).

Mesmo que a sintaxe de um determinado código esteja correta, ainda é possível que o programa contenha problemas de lógica, diminuindo a sua eficiência ou ainda levando a conclusões

incorretas. Infelizmente, esse tipo de erro é muito mais difícil de ser detectado do que erros de sintaxe, os quais são automaticamente verificados pelos compiladores e/ou interpretadores (Farrel, 2011).

O estudo da lógica de programação tem como objetivo a criação de algoritmos, uma sequência ordenada de passos coerentes e válidos, que permitem atingir um objetivo claramente definido (Forbellone e Eberspächer, 2005). Independentemente da linguagem de programação escolhida, todas elas obedecem aos conceitos de lógica.

3.1.2. TIPOS DE INFORMAÇÃO

Farrel (2011) se refere aos tipos de informação como características das variáveis e constantes utilizadas na criação de programas, definindo quais valores (informações) variáveis e constantes podem assumir, como elas serão armazenadas na memória (tamanho) e quais operações podem ser realizadas com elas (e.g. não se pode somar palavras, apenas números).

3.1.2.A. Tipos primitivos

Computadores lidam com dois tipos básicos de informação: numérica e literal. Esses tipos podem ainda ser subdivididos, definindo alguns dos tipos mais utilizados a programação de computadores (Farrel, J. 2011; Forbellone e Eberspächer, 2005):

- Inteiro (números inteiros negativos, positivos e/ou nulo);
- Real (números reais inteiros negativos, positivos e/ou nulo);
- Caracter (informações compostas de caracteres alfanuméricos);
- Lógico (informações que podem assumir apenas dois estados, verdade ou falsidade).

3.1.2.B. Tipos construídos

Os quatro tipos primitivos de informação claramente não são suficientes para representar a realidade. Por isso, tomando os tipos primitivos como base, é possível definir novos tipos (“tipos construídos”). Esses novos tipos obedecem uma estrutura de dados, a qual organiza o uso dos tipos primitivos utilizados no novo tipo construído.

Ao contrário de outras linguagens de programação, onde absolutamente todos os tipos de informação devem ser definidos pelo programador, a linguagem VBA possui 15 tipos de informação já definidos, dentre os quais estão os tipos primitivos anteriormente citados, bem como tipos construídos (Walkenbach, 2010a; Tabela 1). Além disso, essa linguagem também permite a criação de outros tipos, os quais são classificados como UDT (*User Defined Data Type*). Ainda é possível que o próprio interpretador do VBA se encarregue de determinar qual o tipo da informação que está sendo

processada. Para isso, basta declará-la como do tipo *Variant*, mas isso leva à execução mais lenta do código, bem como o consumo desnecessário de memória (Walkenbach, 2010a; Tabela 1).

Tabela 1 Tipos de informações pré-definidos e prontos para serem utilizados na linguagem VBA, os correspondentes tipos primitivos, memória necessária para armazenar informações dos respectivos tipos e breve descrição de cada um deles. Os nomes foram mantidos em inglês intencionalmente, mesmo no caso do tipos cujos nomes possuem correspondentes em português. Isso se deve ao fato do VBA tomar o inglês como referência para a sua escrita. A primeira coluna é simplesmente uma correlação entre os tipos primitivos e os correspondentes desmembramentos (na segunda coluna), quando essa associação direta é possível. Em notação científica, “E” refere-se a potências de base 10, logo 1E+2, é o mesmo que $1 \cdot 10^2 = 100$. Tabela modificada de Walkenbach (2010a).

Tipo primitivo	Tipo de informação	Bytes usados	Intervalo de valores
Inteiro	Byte	1 byte	0 a 255
Lógico	Boolean	2 bytes	True ou False (Verdade ou falsidade)
Inteiro	Integer	2 bytes	-32,768 a 32,767
Inteiro	Long	4 bytes	-2,147,483,648 a 2,147,483,647
Real	Single	4 bytes	-3.402823E38 a -1.401298E-45 para valores negativos; 1.401298E-45 a 3.402823E38 (para valores positivos)
Real	Double	8 bytes	-1.79769313486232E308 a -4.94065645841247E-324 (valores negativos); 4.94065645841247E-324 a 1.79769313486232E308 (para valores positivos)
Real	Currency	8 bytes	-922,337,203,685,477.5808 a 922,337,203,685,477.5807
Real	Decimal	12 bytes	+/-79,228,162,514,264,337,593,543,950,335 sem ponto decimal; +/-7.9228162514264337593543950335 com 28 lugares à direita do ponto decimal
	Date	8 bytes	1 de janeiro de 0100 a 31 de dezembro de 9999
	Object	4 bytes	Referência a qualquer objeto
Caracter	String (variable length)	10 bytes + string Length	0 a aproximadamente 2 bilhões de caracteres
Caracter	String (variable length)	10 bytes + string Length	0 a aproximadamente 2 bilhões de caracteres
Caracter	String (fixed length)	Length of string	1 a aproximadamente 65,400 caracteres
	Variant (with numbers)	16 bytes	Qualquer valor numérico dentro do intervalo das informações do tipo <i>double</i> . A informações desse tipo também podem ser atribuídos valores especiais, como <i>Empty</i> , <i>Error</i> , <i>Nothing</i> e <i>Null</i> .
	Variant (with characters)	22 bytes + string length	0 a aproximadamente 2 bilhões
	User-defined	Varies	Depende de como o tipo é definido pelo usuário

3.1.3. VARIÁVEIS E CONSTANTES

Na criação de algoritmos, independentemente da linguagem utilizada, empregamos informações que podem variar durante a execução do código (variáveis) e outras que não variam (constantes). Para utilizar qualquer um desses tipos de informação, precisamos primeiro criar um identificador (“nome”) para cada uma delas. Esse identificador deve atender algumas condições (Forbellone e Eberspächer, 2005):

- Deve iniciar com um caracter alfabético, após o qual podem vir outros caracteres alfabéticos ou numéricos;
- Não deve utilizar caracteres especiais.

Exemplos de identificadores válidos são: Ratio68, Ratio681Std, StandardName, etc.

Sendo uma variável ou constante, com o seu respectivo identificador definido, para utilizá-la resta apenas declará-la, o que significa que ela será armazenada na memória do computador, de modo que possa ser acessada e/ou alterada durante a execução do código.

3.1.4. EXPRESSÕES ARITIMÉTICAS E LÓGICAS

Operações entre variáveis são chamadas expressões, as quais podem ser aritméticas ou lógicas. Expressões aritméticas utilizam operadores aritméticos e os operandos são constantes ou variáveis do tipo numérico (Tabela 2). Expressões lógicas são expressões cujos operadores são relacionais (Tabela 3) ou lógicos (Tabela 4) e os operandos são relações ou variáveis ou constantes do tipo lógico (Forbellone e Eberspächer, 2005). Expressões, sejam numéricas ou lógicas, são utilizadas para o processamento de dados, seja calculando algo ou comparando valores, e é através dessas expressões que as informações são manipuladas.

Tabela 2 Operadores aritméticos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).

Operador	Função	Significado	Exemplos
+	Adição		$2 + 3 = 5$
-	Subtração		$4 - 2 = 2$
*	Multiplicação		$10 * 8 = 80$
/	Divisão		$10/2 = 5$
<i>Pot(x,y)</i>	Potenciação	x elevado a y	$Pot(2,3) = 8$
<i>Rad(x)</i>	Radiciação	Raiz quadrada de x	$Rad(9) = 3$
<i>Mod</i>	Resto da divisão		$9 \text{ mod } 4 = 1$
<i>Div</i>	Quociente da divisão		$9 \text{ div } 4 = 2$

Tabela 3 Operadores relacionais. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).

Operador	Função	Exemplos
=	Igual a	X = Y
>	Maior que	X > Y
<	Menor que	X < Y
>=	Maior ou igual a	X >= Y
<=	Menor ou igual a	X <= Y
<>	Diferente de	X <> Y

Tabela 4 Operadores lógicos e os seus correspondentes no VBA. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005) e Walkenbach, 2010a.

Operador	Função	Correspondente no VBA
Não	Negação	Not
E	Conjunção	And
Ou	Disjunção	Or

A fim de realizarmos operações entre informações lógicas (variáveis ou constantes), aquelas que aceitam apenas dois estados (Verdade ou Falsidade), devemos conhecer todas as possíveis combinações entre essas informações. Para isso, é necessário construir a chamadas tabelas-verdade (Tabela 5).

Tabela 5 Tabelas-verdade exemplificando o resultado de diferentes tipos operações entre informações lógicas.

Operação de Negação		Operação de Conjunção			Operação de disjunção não-exclusiva		
A	Não A	A	B	A e B	A	B	A ou B
F	V	F	F	F	F	F	F
V	F	F	V	F	F	V	V
		V	F	F	V	F	V
		V	V	V	V	V	V

Fora o conhecimento dos tipos de operadores, também é importante saber a ordem em que eles devem ser executados, considerando que mais do que um operador pode ser utilizado em uma mesma expressão (Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8).

Tabela 6 Prioridades de execução dos operadores aritméticos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).

Prioridade	Operadores
1 ^a	Parênteses mais internos
2 ^a	Pot, Rad
3 ^a	*, /, Div, Mod
4 ^a	+, -

Tabela 7 Prioridades de execução dos operadores lógicos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).

Prioridade	Operadores
1 ^a	Não
2 ^a	E
3 ^a	Ou

Tabela 8 Precedência entre operadores lógicos. Modificado de Forbellone e Eberspächer (2005).

Prioridade	Operadores
1 ^a	Parênteses mais internos
2 ^a	Operadores aritméticos
3 ^a	Operadores relacionais
4 ^a	Operadores lógicos

O exemplo a seguir (Tabela 9) mostra a aplicação das prioridades indicadas nas tabelas acima. É um algoritmo simples, sem toda a formalidade de declaração de variáveis, aqui usada apenas como um exemplo didático.

Tabela 9 Exemplo de aplicação de prioridades em expressão com variados operadores.

1	não ((5 <> 10/2) ou V e 2 - 5 > 5 - 2 ou V)
2	não (5 <> 5 ou V e -3 > 3 ou V)
3	não (F ou V e F ou V)
4	não (F ou F ou V)
5	não (F ou V)
6	não (V)
7	F

3.1.5. ESTRUTURAS DE CONTROLE

Os conceitos anteriormente apresentados de tipos de informações, variáveis, constantes, bem como os tipos de expressões e seus respectivos operadores são alguns dos elementos necessários para a criação de um algoritmo. Outro conceito fundamental para essa criação é o fluxo de execução desse algoritmo, o qual pode adotar uma estrutura sequencial (a mais simples de todas, onde uma ação é executada após a outra), de seleção (também chamada de condicional) ou de repetição (Forbellone e Eberspächer, 2005; Ascencio e De Campos, 2005). Nas estruturas de seleção e repetição, o fluxo de execução, ou seja, as ações a serem executadas, assim como número de vezes em que elas serão repetidas são escolhidos com base na verificação de que determinadas condições sejam satisfeitas. Em estruturas de repetição, essas condições podem ser checadas várias vezes.

Uma das maneiras de apresentar os fluxos de execução é por meio dos chamados pseudocódigos, uma representação textual dos passos lógicos para a solução de um problema. Outra

maneira utiliza fluxogramas, uma linguagem simbólica, para apresentar esses mesmos passos (Farrel, J., 2011).

Assim como sugerem Forbellone e Eberspächer (2005), as ações nos exemplos de algoritmos a seguir serão separadas por um ponto-e-vírgula (;), indicando que ao atingi-lo, a próxima ação deve ser executada. Barras duplas (//) são utilizadas para acrescentar comentários aos algoritmos. Isso significa que após elas e até o fim da linha onde elas se encontram, o que é visto são comentários a respeito do próprio algoritmo.

A inserção de comentários aos códigos é uma prática absolutamente recomendada em função da sua utilidade (Walkenbach, 2010a; Walkenbach, 2010b; Farrel, 2011). Comentários não são tratados como linhas executáveis pelo programa, eles servem como documentação do código, permitindo que outros programadores possam entender claramente o que foi escrito e o porquê, permitem esclarecer as soluções implementadas ou simplesmente evitam que se perca o motivo pelo qual criou-se determinada porção do código (Walkenbach, 2010a; Farrel, 2011).

Considerando a importância que essas estruturas possuem, bem como a dificuldade de entendimento das pequenas nuances que as diferenciam, modelos genéricos e breves explicações de quase todas serão apresentados a seguir. Fora pequenas diferenças na sintaxe de cada linguagem de programação, as estruturas de seleção são as mesmas independentemente da linguagem. Todos os exemplos apresentados são modificações daqueles citados por Forbellone e Eberspächer (2005).

3.1.5.A. Estruturas de seleção

Essas estruturas permitem que ações sejam executadas caso condições específicas sejam atendidas. Elas podem ser do tipo simples, composta e encadeada (heterogênea e homogênea).

Tabela 10 Modelo genérico de estrutura de seleção simples. Atendida a condição expressa logo no início do algoritmo, um bloco de ações, chamado de bloco verdade (bloco executado somente se a verificação da condição levar a um resultado verdadeiro). Caso haja somente uma ação a ser tomada, esta será chamada de ação primitiva. Não sendo atendida a condição, nenhuma ação do bloco verdade será tomada, diminuindo o tempo de execução do programa.

Seleção simples: ação ou grupo de ações só é executado somente se uma condição for verdadeira.

1	Se <condição>=Verdadeira // <i>condição a ser verificada</i>
2	Então // <i>condição satisfeita, iniciam-se as ações</i>
3	Início // <i>início do bloco verdade</i>
4	Ação 1;
5	Ação 2;
6	.
7	.
8	Fim; // <i>fim do bloco verdade</i>
9	Fimse;

Tabela 11 Modelo genérico de estrutura de seleção composta. Esse tipo de estrutura permite lidar com as duas possibilidades de resultados advindos da análise da condição, que ela seja ou não aceita, dando uma capacidade ainda maior ao programa de lidar com variadas situações.

Seleção composta: há uma ação ou grupo de ações para o caso de uma condição for verdadeira e outra ação ou grupo de ações para o caso dessa mesma condição ser falsa.	
1	Se <condição>=Verdadeira // <i>condição a ser verificada</i>
2	Então // <i>condição satisfeita, iniciam-se as ações</i>
3	Início // <i>início do bloco verdade</i>
4	Ação 1;
5	Ação 2;
6	.
7	.
8	Fim; // <i>fim do bloco verdade</i>
9	Senão // <condição>=Falsidade
10	Início // <i>início do bloco falsidade</i>
11	Ação 1;
12	Ação 2;
13	.
14	.
15	Fim; // <i>fim do bloco falsidade</i>
16	Fimse;

Tabela 12 Modelo genérico de seleção encadeada homogênea. A homogeneidade desse algoritmo se revela na sequência de *se*, sucedido por *então* e depois por *se* novamente, a qual é repetida tantas vezes quanto necessário.

Seleção encadeada homogênea: inúmeras seleções encadeadas seguindo um padrão lógico.	
1	Se <Condição1>=Verdadeira
2	Então Se <Condição2>=Verdadeira
3	Então Se <Condição2>=Verdadeira
4	Então Se <Condição2>=Verdadeira
5	Início // <i>bloco verdade que só será executado</i>
6	// <i>quando condições 1, 2, 3 e 4 forem</i>
7	// <i>atendidas.</i>
8	Ação 1;
9	Fim; // <i>fim do bloco verdade</i>
10	Fimse;
11	Fimse;
12	Fimse;
13	Fimse;

Tabela 13 Modelo genérico de estrutura de seleção encadeada heterogênea. Quanto maior o número de condições a serem verificadas antes de se executar uma ação, maior se torna a complexidade do algoritmo. A sequência de cores (amarelo, verde, azul e vermelho) indica o aumento de condições que foram atendidas. Nesse caso, a falta de um padrão lógico torna até a leitura do algoritmo mais difícil, o que não quer dizer que ele esteja errado logicamente.

Seleção encadeada heterogênea: utilização de inúmeras seleções encadeadas sem que um padrão lógico possa ser identificado.

1	Se <Condição1>=Verdadeira
2	Então
3	Se <Condição2>=Verdadeira
4	Então
5	Início // <i>bloco verdade que só será executado</i>
6	<i>// quando condições 1 e 2 forem atendidas</i>
7	Ação 1;
8	Ação 2;
9	Fim; // <i>fim do bloco verdade</i>
10	Fimse;
11	Senão // <i><condição 1>=Falsidade</i>
12	Se<Condição3>=Verdadeira
13	Então
14	Início // <i>segundo bloco verdade, executado</i>
15	<i>// somente quando Condição1=Falsidade e</i>
16	<i>// Condição3=Verdade</i>
17	Ação 1;
18	Ação 2;
19	Fim; // <i>fim do segundo bloco verdade</i>
20	Senão
21	Se <Condição4>=verdadeira
22	Então
23	Se <Condição5>=Verdadeira
24	Então
25	Início // <i>início do terceiro bloco verdade</i>
26	Ação 1;
27	Ação 2;
28	Fim; // <i>fim do terceiro bloco verdade</i>
29	Fimse;
30	Fimse;
31	Fimse;
32	Fimse;

Tabela 14 Modelo genérico de estrutura de seleção de múltipla escolha. Esse tipo de seleção constitui um caso especial de uma seleção encadeada homogênea onde, ao invés de uma estrutura *se-então-se* (Tabela 12), utilizaríamos uma estrutura *se-senão-se*. Entretanto, essa estrutura pode ser simplificada, tal como no exemplo acima.

Seleção de múltipla escolha: para uma determinada variável X, uma seleção será tomada para valores específicos dessa variável, ou ainda uma última ação para qualquer outro valor não discriminado pelas condições anteriores.	
1	Escolha X
2	Caso V1; Ação1; // A ação 1 é tomada se X=V1
3	Caso V2; Ação2; // A ação 2 é tomada se X=V2
4	Caso contrário; Ação3; // A ação 3 é tomada se // $X < V1$ e $X < V2$
16	Fimescolha;

3.1.5.B. Estruturas de repetição

Há situações em que o mesmo conjunto de comandos precisa ser executado mais de uma vez, sendo estes chamados de laços de repetição (Forbellone e Eberspächer, 2005). Dessa maneira, é necessário retroceder ao primeiro desses comandos e executar o laço de repetição tantas vezes quanto for preciso. A necessidade de repetição é definida pelo uso de um critério de parada, que pode ser uma condição verificada em relação a um contador (variáveis que têm seu valor aumentado sistematicamente) ou a um finalizador (informações constantes), ou ainda o número de repetições pode ser estabelecido pelo próprio programador, de maneira que o laço de repetição será executado um número pré-determinado de vezes. As estruturas de repetição podem ser do tipo (Forbellone e Eberspächer, 2005; Ascencio & de Campos, 2005):

- Repetição com teste no início (número indefinido de repetições), onde utilizam-se contadores ou finalizadores como critérios de parada;
- Repetição com teste no final (também com número indefinido de repetições);
- Repetição com variável de controle (número definido de repetições).

Tabela 15 Modelo genérico de estrutura de repetição com teste no início. A condição checada antes do laço de repetição será, por exemplo, um contador que deve ser menor ou igual a uma constante ou um finalizador (uma constante em relação a qual uma variável deva ser diferente). Atendida essa condição, o laço de repetição é executado.

Repetição com teste no início (estrutura enquanto): uma condição é verificada sempre antes do laço de repetição, que só é executado caso essa condição seja atendida.	
1	Enquanto <condição>=Verdadeira faça // <i>condição a ser verificada</i>
2	Ação 1; // <i>início do laço de repetição</i>
3	Ação 2;
4	Fimenquanto; // <i>a condição antes do laço de repetição e a checa</i>
5	// <i>para decidir se o laço de repetição deve ser repetido.</i>

Tabela 16 Modelo genérico de estrutura de repetição com teste no final. Diferentemente da estrutura de repetição da Tabela 15, na repetição com teste no final, o laço de repetição é sempre executado ao menos uma vez. Ao atingir o fim do laço, o programa checa determinada condição e, caso ela seja atendida, o laço é executado novamente. Essa condição pode usar, como na estrutura de repetição com teste no início, tanto um contador, quanto um finalizador.

Repetição com teste no final (estrutura enquanto): uma condição é verificada sempre antes do laço de repetição, que só é executado caso essa condição seja atendida.	
1	Repita // condição a ser verificada
2	Ação 1; // início do laço de repetição
3	Ação 2;
4	Até <condição>=Verdadeira; // o programa checa a condição
5	// para decidir se o laço de
6	// repetição deve ser novamente
7	// executado

Tabela 17 Modelo genérico de estrutura de repetição com variável de controle. A cada execução do laço de repetição, a variável V, inicialmente Vi, recebe um incremento p, até que atinja o valor Vf, quando então o comando de repetição é interrompido.

Repetição com variável de controle (estrutura para): o número de execuções do laço de repetições é pré-determinado, não há condições a serem checadas.	
1	Para V de Vi até Vf passo p faça // número execuções do laço // V é uma variável numérica qualquer // Vi é o valor inicial da variável V // Vf é o valor final da variável V // p é o incremento que V receberá a cada // execução do laço de repetição
2	Ação 1; // início do laço de repetição
3	Ação 2;
4	fimpara;

3.1.6. MODULARIZAÇÃO DE ALGORITMOS

Os primeiros programas de computador eram escritos de modo a abranger a solução completa de um problema, em uma única rotina (Farrel, 2011). Entretanto, tanto mais complexo um problema, maior seria o número de procedimentos afim de resolve-lo. Uma maneira de simplificar a solução de qualquer problema é dividi-lo em partes menores e conseqüentemente mais simples, criando algoritmos específicos (módulos) para cada uma dessas partes. Isso aumenta a compreensão do problema, facilitando a sua solução. Dessa maneira, além de poder lidar de maneira mais eficiente com um problema complexo, atacando porções menores dele, também é possível que outros profissionais colaborem tomando para si diferentes porções do mesmo problema (Farrel, 2011; Forbellone e Eberspächer, 2005).

3.1.7. ESCOPO DE VARIÁVEIS

Uma mesma informação (variável ou constante) pode ser necessária a mais de um algoritmo (módulo), ou pode ser preciso que mais de um algoritmo a modifique (apenas variáveis). Nesse caso, é necessário declarar essa variável de maneira que ela esteja disponível a todos os algoritmos que compõem o programa. Essa visibilidade a todos os algoritmos define as chamadas variáveis globais. Caso a informação seja necessária apenas no contexto de um único algoritmo, ela deve ser declarada localmente, sendo por isso chamada de variável local (Forbellone e Eberspächer, 2005).

3.2 Linguagens de programação orientadas a objetos

Programas são criados atualmente a partir de dois modelos (Farrel, 2011), um focado nos procedimentos (Procedural Programming) e outro focado na informação em si, e em como ela se comporta (Object-Oriented Programming, OOP). Linguagens do tipo OOP concentram-se na informação e nos métodos necessários para manipulá-la.

Há cinco importantes conceitos relacionados a linguagens do tipo OOP fundamentais para caracterizá-las (Farrel, 2011): Classes; Objects (Objetos); Polymorphism (Polimorfismo); Inheritance (Hereditariedade); Encapsulation (Encapsulamento).

Classes descrevem agrupamentos de objetos com atributos semelhantes. Dessa maneira, um objeto é uma instância de uma determinada classe. As classes funcionam como modelos de objetos, de maneira que todos os objetos inseridos em uma classe têm os mesmos atributos. Por exemplo, ao falarmos de carros (classe), todos eles possuem ano de fabricação, cor, modelo do motor, tipo de combustível e etc. Pode-se interagir com esses atributos, simplesmente utilizando ou alterando-os, através dos chamados métodos (Farrel, 2011).

O conceito de classe é útil em função da sua possibilidade de reuso. Isso significa que mesmo que o objeto seja diferente (um outro carro, por exemplo), sabendo que ele pertence a determinada classe (classe carros, por exemplo), espera-se que esse objeto tenha os mesmos atributos de outros objetos da mesma classe (no exemplo de carros serão o ano de fabricação, cor, modelo do motor e tipo de combustível). Assim, pode-se lidar com vários objetos distintos, mas dos quais, considerando as suas classes, já é esperado um grupo de atributos, bem como métodos para manipulá-los (Farrel, 2011).

Para manipular qualquer objeto é preciso conhecer os métodos próprios de sua classe. Objetos de classes diferentes (e.g. carro e casa) podem ter atributos semelhantes (e.g. cor), de maneira que naturalmente o nome do método capaz de modificar esse atributo seja semelhante ou até mesmo igual. Essa possibilidade de uma mesmo método ser adequado a mais de uma classe de objetos é chamada de

polimorfismo. No caso de apenas o nome do método ser o mesmo, mas em si o seu algoritmo ser distinto, refere-se então ao termo *overloading* (Farrel, 2011).

Outra característica fundamental de linguagens do tipo OOP é a chamada hereditariedade. Caso seja necessário criar uma nova classe muito semelhante a uma já existente, por exemplo para adicionar um maior número de atributos, não é necessário reescrever todo o algoritmo, considerando que boa parte dele já se encontra implementado. É possível utilizar a classe já existente em uma nova, apenas adicionando o que se deseja: os objetos dessa nova classe automaticamente terão os atributos e métodos definidos na(s) classe(s) tomada(s) como referência (Farrel, 2011). Por exemplo, pode-se pensar em um carro esportivo (objeto). Assim como qualquer outro carro, ele possui atributos como cor e tipo de combustível, mas além disso, também é importante detalhar características do motor (potência, velocidade de entrada de combustível, velocidade máxima, etc.).

A última característica fundamental de linguagens do tipo OOP é o chamado encapsulamento. Ela se refere à possibilidade de combinar todos os atributos e métodos de objeto de um pacote fechado, de maneira que apenas os métodos definidos na classe desse objeto possam modificar seus atributos. Qualquer ação a ser realizada nesse objeto, por um processo externo a ele, deve enviar uma solicitação para ele, a qual será processada internamente e, caso seja adequada aos métodos disponíveis, será então executada. Essa restrição de que métodos de outras classes não sejam capazes de modificar objetos de uma determinada classe é chamada de *information hiding* (Farrel, 2011). Exemplo disso é o dono de um carro esportivo, para o qual na realidade não importa os detalhes de como o carro funciona, como ele foi fabricado. Na realidade, importa apenas que ele funcione, respondendo prontamente ao pisar do acelerador: o motorista envia uma requisição ao carro (pisando no acelerador), o qual então processa internamente essa solicitação e retorna maior propulsão (ou não, caso não haja mais combustível).

3.2.1. VISUAL BASIC FOR APPLICATIONS (VBA)

O VBA é uma linguagem de programação criada pela Microsoft® e adotada em vários dos produtos dessa mesma empresa, como o Microsoft Visual Studio® e o Microsoft® Office®. Em 2010, o VBA foi atualizado para a versão 7.0. A principal modificação nesta versão foi a possibilidade de criação de códigos exclusivos para a versão 64 bits do Microsoft Office®, que permite o processamento de uma maior quantidade de informações com eficiência superior à versão 32 bits (Compatibility..., 2011). Essa linguagem é considerada uma *hosted language*, pois ela interage com o *object model* (modelo de objeto) do programa onde está sendo executada, chamado de *host application* (aplicativo hospedeiro).

O modelo de objeto descreve o aplicativo hospedeiro e todos os aspectos dele (objetos que o compõem), com os quais o programador pode interagir através do VBA (Lomax, 1998). Os objetos

são organizados hierarquicamente, obedecendo a uma lógica de agrupamento (Mansfield, 2010). Por exemplo, considerando o modelo de objetos do Microsoft Excel, quando falamos do objeto *Sheets*, subordinadamente podemos ter *Worksheets* (planilhas de Excel) e *Charts* (gráficos inseridos em outras planilhas ou em planilhas exclusivas). Assim, para manipular qualquer planilha do Excel, precisamos antes nos referir ao objeto *Sheets*, para depois agirmos especificamente sobre alguma planilha (*Worksheets*). Dessa forma, apesar da sintaxe do VBA ser a mesma nos diferentes aplicativos hospedeiros, os objetos podem ser completamente diferentes, de modo que códigos em VBA para diferentes aplicativos hospedeiros podem ser drasticamente distintos.

Cada objeto do modelo de objetos apresenta atributos e métodos (ações que podem ser executadas com ele), e usando o VBA é possível modificar essas características ou ativar esses métodos. Além disso, alguns objetos são constantemente monitorados pelo aplicativo hospedeiro e quando eles sofrem uma modificação (um evento), é possível escrever programas específicos para lidar com esses eventos (Lomax, P, 1998).

O foco do VBA à manipulação de objetos e a possibilidade de criação de novas classes aproximam o VBA das linguagens orientadas a objetos. Entretanto, o conceito de hereditariedade não é aplicável ao VBA e, por isso, essa língua não é considerada propriamente uma linguagem orientada a objetos.

A criação de programas em VBA é feita no *Visual Basic Editor* (VBE), um ambiente próprio de desenvolvimento integrado (*Integrated Development Environment*, IDE). Esse ambiente não é independente do aplicativo hospedeiro, não podendo, portanto, ser aberto separadamente (Lomax, 1998; Walkenbach, 2010a).

Todas as linguagens de programação devem obedecer aos preceitos da lógica e muitas delas aplicam os mesmos conceitos de programação. Entretanto, cada uma, além de diferentes sintaxes, pode possuir diferentes nomes para os conceitos. Por isso, e considerando que a presente dissertação tem como foco de desenvolvimento um aplicativo para Excel, torna-se necessário um pequeno sumário de conceitos empregados no *Visual Basic for Applications* (Tabela 18), tendo o Excel como aplicativo hospedeiro e tomando como base o sumário de Walkenbach (2010a).

Tabela 18 Sumário dos principais conceitos utilizados no VBA.

Código	Linhas de comando escritas segundo a sintaxe do VBA e armazenadas em <i>Modules</i>
Module	Arquivos armazenados junto a planilhas do Excel e editados através do <i>Visual Basic Editor</i> (VBE)
Procedures	Cada módulo do VBA é composto por procedimentos, algoritmos completos escritos na sintaxe do VBA. Eles podem ser do tipo <i>Sub</i> (linhas de código que podem ter sua execução iniciada de diferentes formas) e do tipo <i>Function</i> (executa ações e retorna valores ou matrizes, podendo ser também utilizadas diretamente nas planilhas como uma função qualquer)
Objects	Objetos descritos pelo modelo de objetos do Excel, os quais podem ser constituídos por outros objetos.
Collections	Coleções são objetos que se constituem de outros objetos semelhantes (agrupamentos de objetos), tais como todas as planilhas de um arquivo do Excel reunidas no objeto <i>Worksheets</i> .
Object Hierarchy	Considerando um objeto composto por outros objetos, a hierarquia entre eles é definida pelo uso de ponto (“.”). Desta forma, para se referir à célula A1, da primeira planilha presente no documento Nova.xlsx , utilizamos a seguinte linha: Workbooks (“Nova.xlsx”).sheets(1).range(“A1”)
Objects properties	Propriedades são características dos objetos, como por exemplo o valor da célula A1 de uma planilha qualquer. Algumas propriedades podem ser modificadas, enquanto outras não.
Objects methods	Métodos são ações que podem ser realizadas com objetos. Por exemplo, é possível limpar o conteúdo de qualquer célula (objeto) de uma planilha com o método <i>ClearContents</i> . Usando o exemplo dado na explicação do conceito de hierarquia de objetos, teríamos: Workbooks(“Nova.xlsx”).sheets(1).range(“A1”).ClearContents.

A maioria dos códigos executados pelo Chronus foi desenvolvido neste projeto. Entretanto, um grupo de programas especialmente desenhado para lidar com matrizes foi importado de <http://www.cpearson.com/Excel/VBAArrays.htm>. Também é importante destacar a contribuição de inúmeros programadores através de fóruns de discussão abertos na grande rede. Dentre esses fóruns, um dos mais ricos em informação é o <http://stackoverflow.com/>.

3.3 Geocronologia pelo método U-Pb

3.3.1. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS ELEMENTOS U E Pb

O urânio possui dois isótopos radioativos (^{238}U e ^{235}U) que formam longas séries de decaimento, as quais terminam com a formação de isótopos estáveis de Pb (^{206}Pb e ^{207}Pb). Há,

entretanto, uma diferença significativa na meia-vida entre o ^{238}U (4.47 Ga) e ^{235}U (0.703 Ga), segundo Jaffey et al. (1971). Essas constantes foram determinadas com notável precisão, mas os avanços na espectrometria de massas, bem como no conhecimento geológico, têm levado os geocientistas a problemas que exigem uma precisão tão elevada que esforços na revisão destas constantes têm surgido (Mattinson, 2010).

A razão entre ^{238}U e ^{235}U é fundamental para o cálculo de idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, quando o ^{235}U não é analisado, e o valor constante de 137.88 tem sido historicamente utilizado em estudos geocronológicos (Steiger e Jager, 1977; Hies et al., 2012). Entretanto, estudos vêm demonstrando variações nessa razão ($137.81 \pm 0.04 2\sigma$) em minerais portadores de U como zircão, badeleíta e monazita, bem como em vários outros materiais geológicos (Hies et al., 2012). Contudo, é importante ressaltar que essa diferença discreta é relevante apenas para datações cuja resolução do problema em análise exija idades com precisão superior a ~ 1 Ma (Hies et al., 2012).

3.3.2. EQUAÇÕES BÁSICAS PARA O CÁLCULO DE IDADES

Considerando um isótopo radioativo qualquer, com número de átomos N_0 no tempo $t=0$, cuja constante de decaimento é λ , o número de átomos desse mesmo elemento no tempo t será dada por $N = N_0 e^{-\lambda t}$ (I), onde N significa o número de átomos “pai” após o tempo t . Considerando que o número de átomos do “isótopo filho” será $D = N_0 - N$ (II) e que pode haver alguns átomos desse isótopo no tempo $t=0$, a equação pode então ser reescrita como $D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$ (III), onde D_0 é quantidade inicial de isótopos filho (White, 1997).

Na espectrometria de massas, a determinação de razões isotópicas ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) é geralmente efetuada, ao invés da determinação da concentração dos isótopos separadamente, haja vista a maior precisão que se pode obter das razões em relação às concentrações (Schoene, 2013).

É necessário adotar um isótopo estável, que não varia com o envelhecimento do sistema, por isso usa-se o ^{204}Pb no método U-Pb. Dessa maneira, as equações para o sistema U-Pb são (White, 1997):

- $$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{206}\text{Pb}_0}{^{204}\text{Pb}_0} + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}_0} (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (1)$$

- $$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{207}\text{Pb}_0}{^{204}\text{Pb}_0} + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}_0} (e^{\lambda_{235}t} - 1) \quad (2)$$

A manipulação destas duas equações gera uma terceira, por meio da qual é possível calcular a idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Faure & Mensing, 2005):

$$\bullet \frac{{}^{207}\text{Pb} - {}^{207}\text{Pb}_0}{{}^{206}\text{Pb} - {}^{206}\text{Pb}_0} = \frac{{}^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235}t} - 1)}{{}^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238}t} - 1)} \quad (3)$$

Essa equação depende da proporção entre os isótopos ${}^{238}\text{U}$ e ${}^{235}\text{U}$ e o lado esquerdo dela corresponde a razão de Pb radiogênico. O interessante quanto à Equação 3 é que ela permite a estimativa da idade do zircão (ou outro mineral), mesmo que ele tenha perdido parte do Pb, desde que a composição isotópica do Pb perdido seja a mesma daquela que permaneceu (White, 1997).

As equações 1 e 2 correspondem a retas cujo intercepto é a razão inicial entre isótopos do Pb e a sua inclinação é dependente do tempo t, o que as caracteriza como isócronas. Diferentemente dessas, a equação 3 não apresenta a razão entre isótopos pai e filho, assim como a razão inicial do sistema. Ela também não pode ser resolvida por métodos algébricos, por isso é necessário testar vários valores de t e verificar o ajuste da reta aos pontos plotados em um diagrama ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ vs. ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, ou simplesmente comparar os valores obtidos com a solução do lado direito da equação com as razões ${}^{207}\text{Pb}/{}^{206}\text{Pb}$ medidas (White, 1997).

3.3.3. DIAGRAMAS DE CONCÓRDIA - WETHERILL

Uma outra maneira de visualizar o comportamento do sistema U-Pb é colocar o tempo (T_{6/8} e T_{7/5}) explicitamente em função das constantes de decaimento (λ_{238} e λ_{235}), bem como das razões entre isótopos pai e filho (${}^{206}\text{Pb}/{}^{238}\text{U}$ e ${}^{207}\text{Pb}/{}^{235}\text{U}$), através das equações 4, 5 e 6. Quando essas idades são iguais, elas são chamadas concordantes, do contrário, discordantes (Wetherill, 1956). Designando, portanto, uma mesma idade (T) para as duas equações, obtemos pares de razões cujas idades são concordantes e que desenham a chamada “Concordia” (Equações 4, 5 e 6, Figura 1).

$$D = N(e^{\lambda t} - 1) \rightarrow D/N + 1 = e^{\lambda t} \rightarrow \ln(D/N + 1) = t$$

$$\circ t = 1/\lambda \times \ln(D/N + 1) \quad (4)$$

$$\bullet T^{6/8} = 1/\lambda_{238} \times \ln\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} + 1\right) \quad (5)$$

$$\bullet T^{7/5} = 1/\lambda_{235} \times \ln\left(\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} + 1\right) \quad (6)$$

Como indicado por Weissman (2006), o trabalho de Wetherill (1956) representou uma imensa contribuição à datação por U-Pb não somente pelo diagrama da concordia. Wetherill (1956) também mostrou que quando uma rocha é submetida a algum evento geológico capaz de provocar perdas e/ou ganhos de U e/ou Pb (processo de fracionamento elementar), as razões obtidas com esses grãos serão discordantes, mas dispostas ao longo de uma reta. É importante que o Pb perdido tenha a mesma

composição isotópica daquele presente no zircão antes da perda (Wetherill, 1956). Dessa maneira, o intercepto superior indicará o penúltimo evento de abertura do sistema isotópico U-Pb da rocha, enquanto o inferior apontará para o momento em que o seu sistema isotópico foi modificado pela última vez (Figura 1).

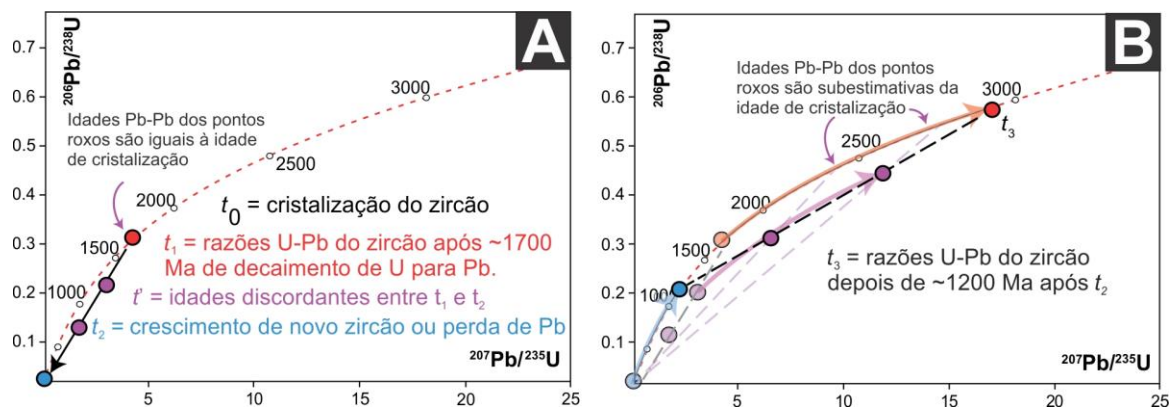


Figura 1 Exemplo da concórdia de Wetherill (1956) modificado de Schoene (2013). A linha curva tracejada de cor vermelha é a chamada concórdia. A - Zircão de 1700 Ma (t_1) perdendo Pb em t_2 . B - Características do sistema tal como ele se encontra atualmente.

3.3.4. ANÁLISE DOS ISÓTOPOS DE U E Pb POR LA-ICPMS

O equipamento instalado para análises isotópicas de U-Pb no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, consiste de um Finnigan Neptune, um espectrômetro de massas do tipo setor magnético, multicoletor e com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, na sigla em inglês), o qual é produzido e comercializado pela Thermo Fisher Scientific. Acoplado a esse equipamento encontra-se um laser de estado sólido (Nd-YAG), da New Wave Instruments, cujo comprimento de onda de saída é de 213 μm (Figura 2). Para maiores detalhes sobre o equipamento, ao leitor é sugerido Bühn *et al.* (2009).

Laser significa *light amplification by stimulated emission of radiation*, mas este termo atualmente é utilizado como sinônimo do equipamento capaz de produzi-lo. Estes equipamentos produzem feixes estreitos de radiação intensa, com fase, comprimento de onda e polarizações uniformes. Em lasers de estados sólido, o efeito de amplificação da luz ocorre em um meio sólido, geralmente uma granada de Al e Y com adição de Nd, conhecida como Nd:YAG. A interação do feixe de laser com a amostra causa a sua fusão e vaporização, liberando elétrons, íons, átomos e moléculas que serão todos levados ao plasma do ICPMS (Košler e Sylvester, 2003).

O material gerado pela ablação das amostras pelo laser é lançado em direção ao plasma, onde é ionizado e então conduzido para o espectrômetro de massa. Durante a sua viagem, os íons são

separados em função da sua razão massa/carga ao atravessar um campo magnético, de maneira que isótopos de massas específicas atingem detectores específicos no final da trajetória.

Uma das dificuldades técnicas enfrentadas em MC-ICPMS é o fracionamento instrumental de massas decorrente das trajetórias complexas percorridas pelos feixes de íons produzidos no plasma. Segundo Hirata e Nesbitt (1995), no método de análise utilizando LA-ICPMS há pelo menos três pontos onde fracionamento isotópico é induzido. O primeiro está relacionado com efeitos de carga na região do plasma e na câmara de expansão, favorecendo isótopos mais pesados, pois quanto mais leve for o isótopo, maior será a sua dispersão ao redor do feixe principal de íons. Nas regiões do cone de amostragem e das lentes de focalização o fracionamento se deve às diferenças de energia dos íons. A energia deles é tanto dependente da massa atômica, quanto do potencial de ionização, cujos valores para U e Pb são diferentes, por isso cada íon é fracionado diferentemente dentro do equipamento.

A ablação a *laser* também induz o fracionamento de massas, sendo possivelmente este o maior limitante da precisão das razões isotópicas obtidas (Hirata e Nesbitt, 1995; Horstwood, 2008). Para o caso específico das análises de U/Pb, há evidências de que o fracionamento ocorre tanto no local de ablação (U fica parcialmente retido em depósitos ao redor da cratera de ablação, por ser mais refratário do que o Pb), quanto durante o transporte até o plasma (Košler, 2007; Horstwood *et al.*, 2003).

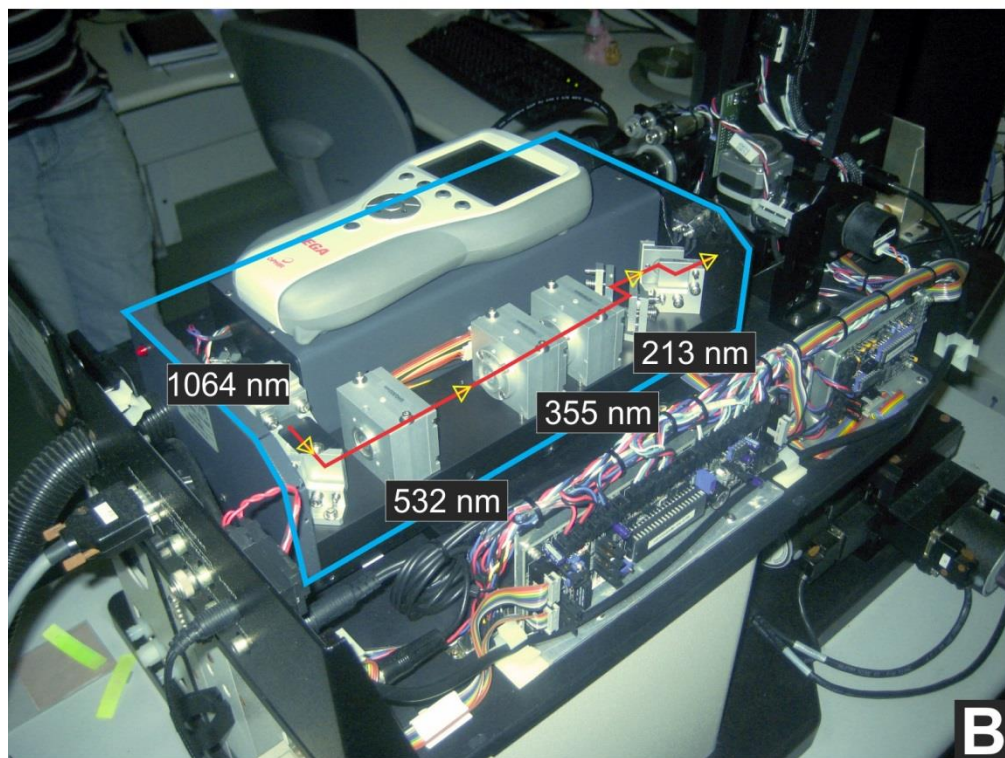
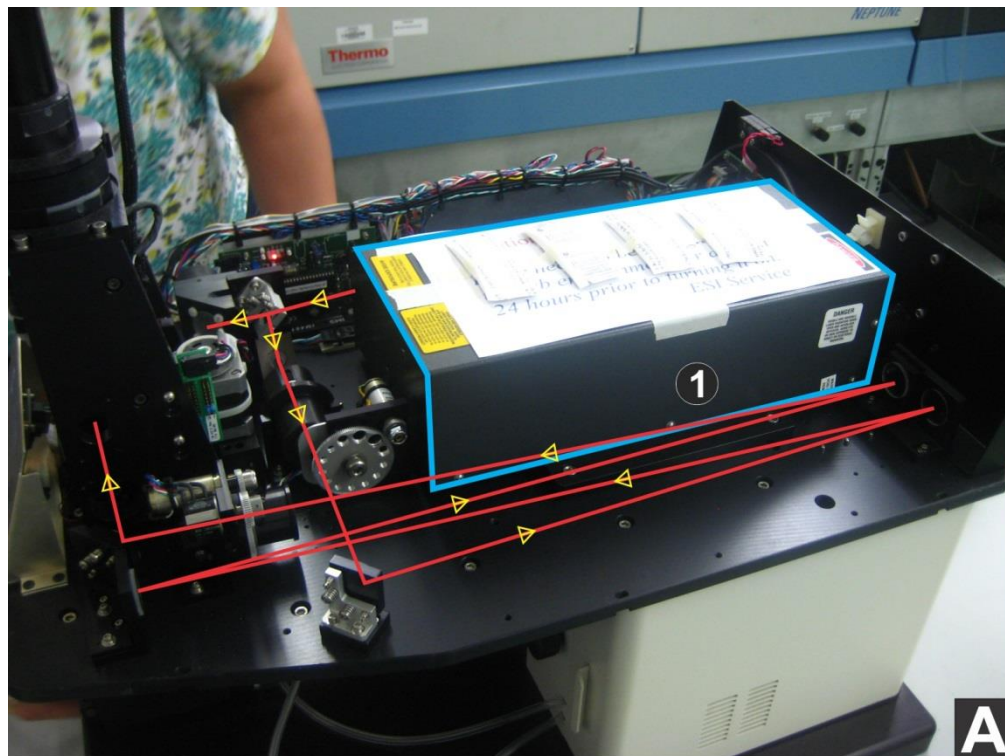


Figura 2 Sistema de laser do tipo estado sólido (Nd:YAG) da New Wave, instalado no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. As linhas em vermelho indicam o percurso do feixe de radiação e as seta em amarelo o seu sentido. A- Trajeto do feixe de radiação a partir do módulo gerador (1). B – Visão do interior do módulo gerador. O comprimento de onda do feixe é gradualmente diminuído de 1064 nm até 213 nm.

3.3.4.A. Correção do fracionamento de massas induzido pelo MC-ICPMS utilizando padrões externos

O método de intercalação de padrões de zircão antes e depois das amostras, conhecido como “*Standard Bracketing*”, é usada para corrigir tanto o fracionamento, quanto o desvio instrumental induzidos nas amostras pelo espectrômetro (Albarède, 2004; Bührn *et al.*, 2009). A partir da lei exponencial do fracionamento, define-se a equação 7, onde Ri_{sple} (razão corrigida da amostra) depende de Ri_{std} (razão “correta” do padrão), ri_{sple} (razão medida da amostra), ri_{std1} (razão medida do padrão antes da amostra) e ri_{std2} (razão medida do padrão após a amostra). O parâmetro FC é o fator de correção e θ é calculado com base no horário das análises, de modo que um padrão tenha mais peso na correção da amostra quanto mais próximo forem os horários das suas análises (Figura 3a). É interessante notar que o FC para cada amostra é dado por uma interpolação linear dos FCs que seriam aplicados aos próprios padrões, considerando teta =0 e teta = 1 (Figura 3b).

$$\bullet \quad (Ri)_{sple} = (ri)_{sple} \times FC = (ri)_{sple} \times \frac{(Ri)_{std}}{(ri)_{std1}^{1-\theta} * (ri)_{std2}^{\theta}} \quad (7)$$

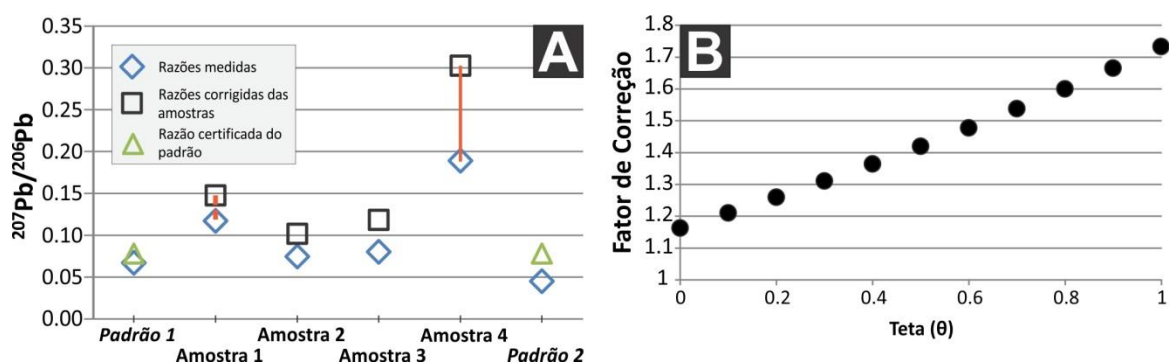


Figura 3 (A) Exemplo de correção considerando 4 amostras fictícias, com análises de um padrão anterior e posteriormente a elas. A primeira razão medida do padrão é mais próxima do valor certificado, em relação à segunda (pontos verdes). Por isso, a correção aplicada à amostra 1 (linha laranja tracejada) é muito menor do que a aplicada à amostra 4 (linha laranja contínua). (B) Fatores de correção (FCs, círculos pretos) aplicados ao intervalo entre a primeira análise do padrão e a segunda na figura A. O caráter crescente indica que o padrão analisado no início (teta = 0) apresentou razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ mais próxima do valor certificado, do que a segunda análise. Todos os FCs são maiores do que 1 pois as razões medidas do padrão são menores do que a certificada.

3.3.4.B. Correção do fracionamento dos isótopos $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$

Na Universidade de Brasília, durante a ablação do zircão, a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ aumenta gradativamente seguindo um *trend* linear, em concordância com a observação de alguns autores (Košler *et al.*, 2002), apesar de outros padrões mais complexos já terem sido documentados (Paton *et al.*, 2010). Uma maneira de lidar com esse fenômeno é considerar a razão no início da ablação como referência para essa análise, tomando todo o conjunto de razões obtidas na perfuração do grão de modo que as incertezas analíticas possam ser calculadas. Tal abordagem é conhecida como o método do intercepto (Sylvester and Ghaderi, 1997; Košler *et al.*, 2002).

A relação linear entre o tempo e a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ torna a regressão linear um bom modelo para esses dados. Geralmente, a regressão é determinada pelo Método dos Mínimos Quadrados, de Gauss-Legendre. Nesse método, segundo Meier & Zund (2000), a melhor regressão é aquela onde a soma dos resíduos (y medido – y previsto) é a menor possível, mas para aplicá-lo é necessário que:

1. As incertezas de Y sejam muito maiores do que as de X ;
2. As incertezas de Y mantenham-se semelhantes ao longo de todo o intervalo de análise;
3. A distribuição dos erros de Y seja normal (Gaussiana).

Para calcular o intercepto da reta em Y , bem como o erro padrão dele, aplicam-se as equações abaixo (vide exemplo na Figura 4):

- $B = \frac{\sum_i X_i Y_i - \sum_i X_i \times \sum_i Y_i / n}{\sum_i (X_i)^2 - (\sum_i X_i)^2 / n}$ (8), onde B é a inclinação da reta, X_i é o tempo da medida i , Y_i é a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ no tempo i e n é o número de medidas realizadas (Meier & Zund, 2000);

- $A = \bar{Y} - B \times \bar{X}$ (9), onde A é o intercepto, \bar{Y} e \bar{X} são os valores médios de Y e X respectivamente (Meier & Zund, 2000);

- $\sigma^2 \cong S^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_i (X_i - \bar{X})^2} \right) \times \frac{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}{n-2}$ (10), onde S é o desvio padrão do intercepto da amostra e σ é o eu equivalente teórico (Košler *et al.*, 2002). O primeiro termo dessa expressão corresponde a $\frac{\sum X_i^2}{N \times \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$ (Bevington e Robinson, 2003).

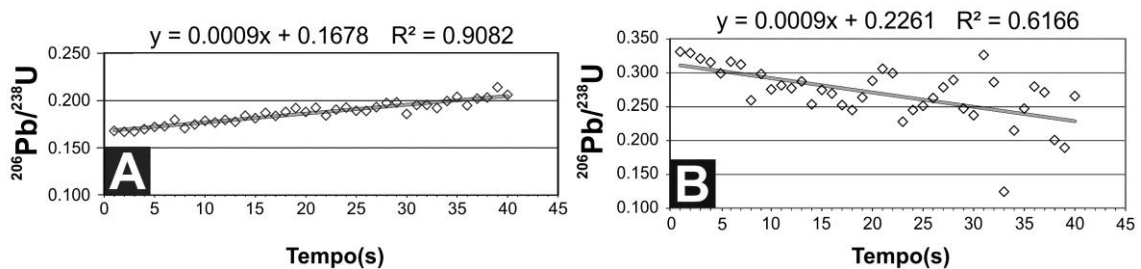


Figura 4 A - Variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ao longo de um disparo de laser com duração de ~40 s no zircão GJ-1 (Jackson *et al.*, 2004). O alto valor do coeficiente de determinação (R^2) sugere que boa parte da variação da razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ está relacionada com o tempo de análise, sendo que quanto maior ele for, maior será o fracionamento entre U e Pb. B - Variação anômala das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ em uma amostra de zircão. A primeira metade dos dados pode ser utilizada na datação do zircão analisado, mas isso deixa um número muito pequeno de dados.

Como deve haver uma forte dependência entre a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e o momento em que ela foi medida, temos dois bons indicadores do ajuste da regressão linear proposta, o coeficiente de correlação (R) e o coeficiente de determinação (R^2), definidos abaixo (Boyd *et al.*, 2008):

- $R = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \times S_{yy}}} = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X}) \times (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2 \times \sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}}$ (11), onde S_{xx} e S_{yy} são a soma do quadrado dos desvios entre o valor medido e a média de X e Y, respectivamente, e S_{xy} é a covariância entre X e Y;

O parâmetro R pode variar entre -1 (correlação negativa perfeita) e +1 (correlação positiva perfeita), com o valor 0 indicando ausência de correlação. Diferentemente, o parâmetro R^2 varia de 0 a 1 e indica quanto da flutuação de uma variável (Y) é previsível pela variação de outra (X). Por exemplo, $R^2 = 0.850$ indica que 85% da variação de Y pode ser explicada pela relação entre X e Y (Boyd *et al.*, 2008), logo através regressão linear é possível prever os valores de Y (Figura 4a).

Durante a análise dos padrões de zircão usados no LA-ICPMS, geralmente a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ apresenta R elevado e positivo, assim como R^2 próximo de 1, de maneira que o método do intercepto de Sylvester *et al.* (1997) possa ser aplicado (Figura 4a). Entretanto, nem todas as amostras se comportam dessa maneira, sendo por esse motivo descartadas (Figura 4b).

Hirata e Nesbitt (1995) sugerem uma explicação para esse comportamento das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Esses autores sugerem que a medida que os grãos são perfurados, o foco do laser é perdido rapidamente, causando mudança no poder de ablação. Mesmo com essa perda, a amostra ainda continua sendo perfurada e aquecida, momento em que a maior volatilidade do Pb faz com uma maior quantidade desse elemento seja enviada ao equipamento. Segundo estes mesmos autores, uma maneira de reduzir esse efeito seria, durante a ablação dos grãos de zircão, ajustar o foco do *laser* durante toda a duração do tiro, com o objetivo de reduzir o fracionamento relacionado ao *laser*.

3.3.5. ISÓTOPOS DE U E Pb EM ZIRCÃO

O zircão (ZrSiO_4) é um mineral tetragonal, prismático (Figura 5a), pertencente ao grupo dos nesosilicatos, cujos tetraedros de SiO_4 compartilham vértices e arestas com dodecaedros de ZrO_8 (Hoskin & Schaltegger, 2003). Ele é capaz de incorporar elementos terras-raras, principalmente os pesados, Hf, além de Y, U e Th (Figura 5b), os quais são excelentes indicadores de processos geológicos, bem como permitem a datação dos minerais em que se encontram (Hoskin & Schaltegger, 2003).

O estado de oxidação mais comum do U é o +4 e, nessa forma, ele possui raio iônico de 1.00 Å. Por outro lado, o Pb^{2+} (estado de oxidação mais comum) tem raio iônico de 1.29 Å. Considerando que o raio do Zr^{4+} é 0.84 Å, a substituição simples de Zr^{4+} por U^{4+} na estrutura do zircão é favorecida. Entretanto, o Pb^{2+} , consideravelmente maior, não entra facilmente na estrutura cristalina (Hoskin & Schaltegger, 2003). Desta maneira, o zircão se torna um mineral muito interessante para a datação por U-Pb, primeiro pela elevada concentração de U e segundo pelo fato de a presença de Pb dever-se, na maior parte dos casos, apenas ao decaimento do U.

Apesar da existência de outros minerais, como a monazita, também portadores de quantidades apreciáveis de U e com pouco “Pb comum” (Pb incorporado ao mineral no momento de sua cristalização), o zircão é o mais comumente utilizado em estudos geocronológicos, haja vista sua presença comum em vários tipos de rocha (Schoene, 2013; Davis *et al.*, 2003). Um aspecto muito importante do zircão é a sua capacidade de manter substancialmente a sua composição química e isotópica mesmo em condições de pressão e temperatura extremas, quando o sistema cristalino de outros minerais seria parcial ou totalmente destruído (Finch & Hanchar, 2003; Davis *et al.*, 2003). Essa resistência do zircão cria inclusive a possibilidade de estudos que envolvem a análise dos protólitos de rochas metamórficas, quando ao menos parte do total de grãos (ou porções deles) não é reequilibrada em função do evento de metamorfismo. Em rochas metassedimentares, a análise de proveniência com base em zircões só é possível por esse motivo (Davis *et al.*, 2003).

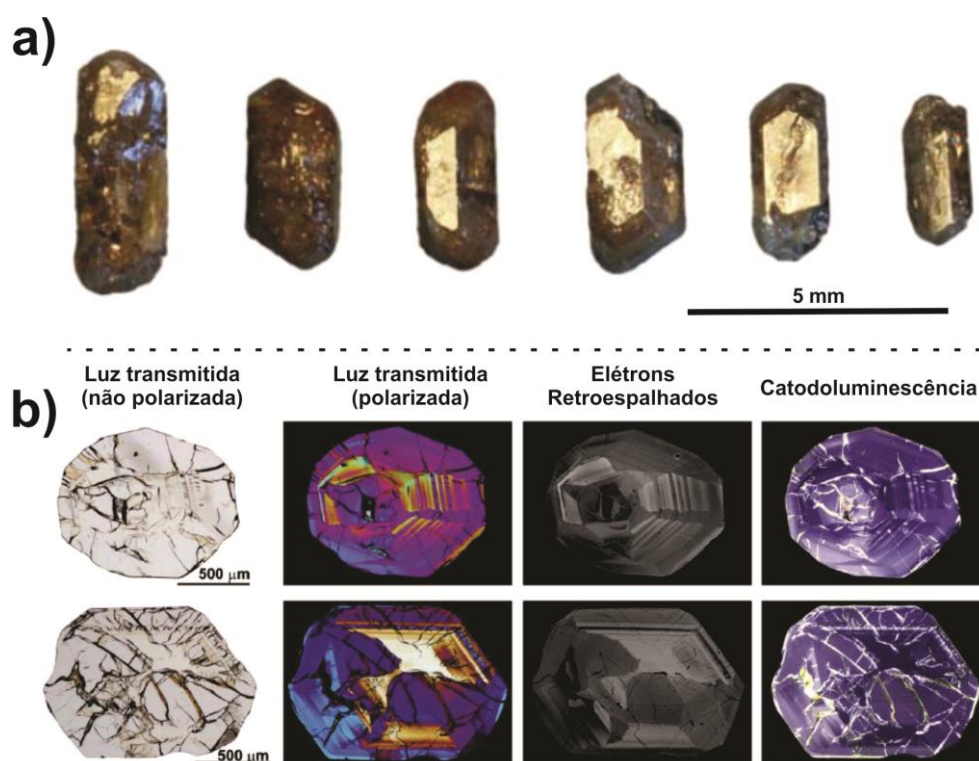


Figura 5 Imagens do padrão de zircão Plesovice (Slàma *et al.*, 2008). A) Hábito prismático típico desses zircões. B) Imagens de microscopia convencional de luz transmitida (polarizada e não polarizada) e microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados e catodoluminescência). Na imagem de elétrons retroespalhados, os domínios brancos indicam áreas ricas em Actinídeos (U, Th).

3.3.5.A. Presença de Pb não radiogênico

Mesmo não sendo um evento favorecido pelas características cristalóquímicas, algumas vezes os grãos de zircão incorporam Pb no momento de sua cristalização (“Pb comum”). Isso obviamente modifica as razões isotópicas Pb/U, levando a idades mais velhas do que o esperado. No caso de rochas com perda de Pb, a idade do intercepto superior pode inclusive não ter significado (Tera &

Wasserburg, 1972). O efeito do Pb comum é tão maior quanto mais novo é o zircão, ou quanto menos U ele possui. Ele também afeta distintamente as idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, já que a abundância do ^{235}U é muito menor do que a do ^{238}U e por isso muito menos ^{207}Pb é produzido, sendo este, portanto muito mais afetado pelo Pb comum.

Andersen (2002) construiu um gráfico (Figura 6) considerando um zircão com razão U/Th=3 e variando a sua idade de 0 a 4 Ga, assim como a quantidade de Pb comum (0.1%, 1% e 2% do Pb total). As idades $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ são as mais afetadas, mesmo quando há apenas 0.1%. É interessante observar que o efeito sobre as idades $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é menor quanto mais velho é o zircão, ao contrário das razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$.

Existem algumas maneiras de determinar a quantidade de Pb comum e corrigi-la. Por exemplo, analisar a composição de Pb de outros minerais da mesma rocha, que não tenham U e Th, mas que sejam da mesma idade que o zircão que foi analisado.

A semelhança do raio iônico entre ^{+2}Pb e ^{+1}K ($^{+2}\text{Pb} = 1.20 \text{ \AA}$; $^{+1}\text{K} = 1.35 \text{ \AA}$), assim como da relação carga/raio, faz com que o Pb substitua K em cristais de ortoclásio ou microclínio, que se cristalizam em rochas metamórficas de alto grau ou em rochas ígneas (Faure & Messing, 2005). Assim, grande quantidade de Pb e pouca de U é aprisionada na estrutura do feldspato, de forma que as concentrações e razões isotópicas de Pb são praticamente constantes ao longo do tempo (Faure & Messing, 2005). Dessa maneira, analisando-se grãos de feldspato potássico é possível determinar a quantidade de Pb comum de zircões (ou outros minerais sendo datado), desde que eles tenham se formado concomitantemente a estes feldspatos.

No LA-ICPMS, a correção de Pb comum pode ser feita com base no isótopo estável ^{204}Pb , o que permite estimar as quantidades de ^{206}Pb e ^{207}Pb no momento de cristalização do zircão usando modelos de evolução do Pb terrestre (Stacey & Kramers, 1975; Bühn *et al.*, 2009). O primeiro critério para a aplicação de correção de Pb comum é a razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, pois quanto menor ela for, maior será a proporção de Pb não radiogênico no grão. Por isso, é importante medir com precisão o conteúdo de ^{204}Pb no zircão.

Entretanto, há Hg nos gases utilizados para geração do plasma e para transportar o material vaporizado da câmara de ablação a laser para o ICPMS. Assim, o isótopo ^{204}Hg interfere com o ^{204}Pb , e por isso analisa-se também o ^{202}Hg . Com base na composição isotópica natural do Hg ($^{204}\text{Pb}/^{202}\text{Pb} = 0.23$) indicada por Rosman & Taylor (1998), descarta-se do sinal analítico do branco a quantidade calculada relativa ao isótopo de Hg de massa 204, eliminando-se assim sua interferência no ^{204}Pb .

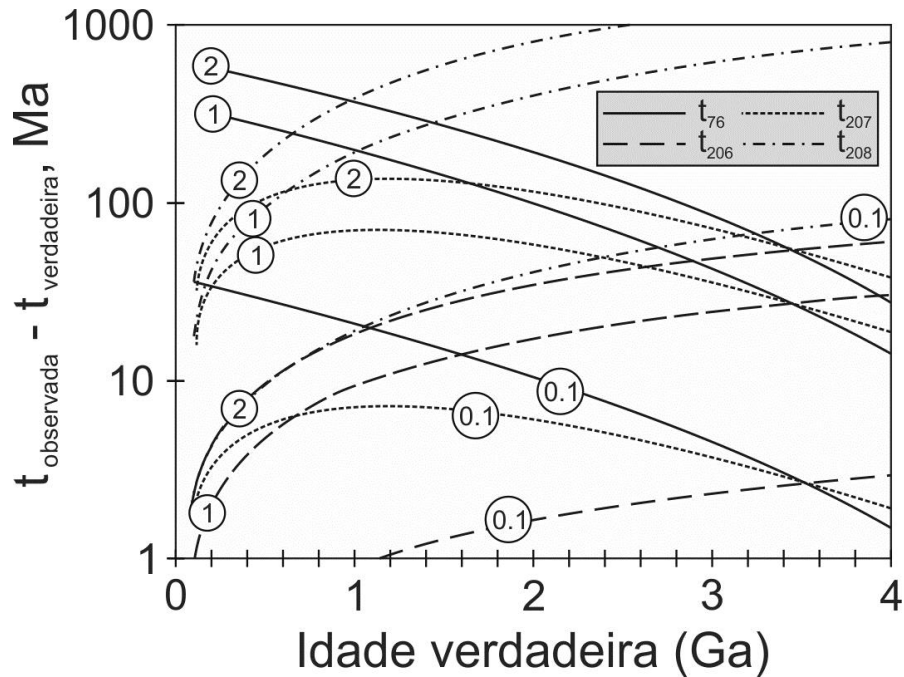


Figura 6 Alteração da idade U-Th-Pb aparente de zircão com razão U/Th=3, em função da idade e da contaminação por Pb comum. Figura modificada de Andersen (2002).

Em um dos métodos mais comumente aplicados para determinar a proporção de Pb comum na amostra, considera-se uma idade *a priori* do grão, geralmente a $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. A escolha dessa idade decorre do fato dela ser a menos afetada pelo Pb comum, haja vista a maior abundância de ^{238}U e por consequência de ^{206}Pb , e também por ela ser a mais precisa (precisão relativa) entre as idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. Com essa idade, inferimos as razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para o zircão no momento de sua cristalização (razões de Pb comum) através do modelo de Stacey & Kramers (1975). A razão $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ é inferida simplesmente pela razão das duas outras. Assim, a fração de Pb comum (f_c) para ^{206}Pb e ^{207}Pb é dada por:

$$f_c = \frac{Pb_c}{Pb_t} = \frac{Pb_c}{Pb_c + Pb_r} \quad (11)$$

Nessa equação, c indica Pb comum inferido para uma idade t através do modelo de Stacey & Kramer (1975), enquanto r é o Pb formado após a cristalização do zircão (radiogênico). Por sua vez, o fator de correção ε a ser aplicado sobre o Pb é $1 - f_c$. Aplicando-se esta equação para o sistema $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ obtido por LA-ICPMS, por exemplo, teremos:

$$\bullet \quad \varepsilon = 1 - f_{c206} = 1 - \left[\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right) / \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_c \right] \quad (12)$$

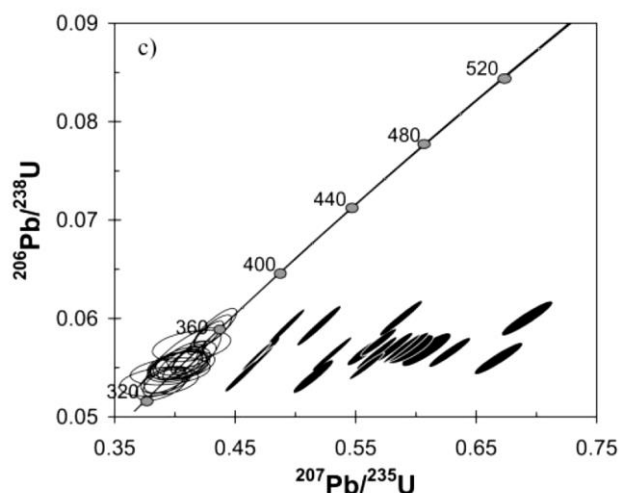


Figura 7 Razões U-Pb de monazitas plotadas no diagrama da concordância de Wetherill (1956). As elipses preenchidas representam os dados não corrigidos para Pb comum, enquanto as não preenchidas correspondem aos dados corrigidos (Horstwood *et al.*, 2003).

Desta forma, a razão $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ corrigida será dada por:

$$\bullet \frac{^{206}\text{Pb}_r}{^{238}\text{U}} = \varepsilon \times \frac{^{206}\text{Pb}_t}{^{238}\text{U}} \quad (13)$$

Segundo Horstwood (2003), a monazita, por ter maior quantidade de U e Pb do que o zircão, é mais útil para mostrar a capacidade deste último método de correção. Por isso, o referido autor apresentou um grupo de monazitas com idades entre 330-350 Ma, a princípio bastante discordantes. Entretanto, após a correção de Pb comum da maneira descrita acima, praticamente todos os grãos tornaram-se concordantes (Figura 7).

3.3.5.B. Materiais de Referência (MR) para análises U-Pb

Nas análises por LA-ICPMS, materiais de referência (padrões) são analisados conjuntamente com o objetivo de corrigir o fracionamento de massas que ocorre dentro do espectrômetro de massas, ou mesmo para a verificação periódica da acurácia do método.

Sláma *et al.* (2008) e Black *et al.* (2004) destacam algumas características que um mineral deve ter para ser considerado um material de referência: (I) ter suas razões U-Pb e Pb-Pb acurada e precisamente medidas por ID-TIMS, (II) apresentar idades concordantes, (III) ser isotopicamente homogêneo em todas as escalas, (IV) estar disponível em grande abundância, de modo que possa ser distribuído a vários laboratórios, (V) ter U em concentrações entre dezenas a centenas de ppm, (VI) apresentar estrutura cristalina preservada e (VII) seus grãos devem ser suficientemente grandes, para a realização de múltiplas análises em um mesmo grão. A concentração de Pb também deve ser avaliada, considerando que zircões jovens, mesmo que riquíssimos em U, talvez não possam ser analisados.

3.3.5.C. Padrões de zircão

Existem diversos padrões naturais de zircão (*e.g.* GJ-1, TEMORA-2, Plešovice, 91500), de várias idades e concentrações de U (Jackson *et al.*, 2004; Black *et al.*, 2004; Sláma *et al.*, 2008; Wiedenbeck *et al.*, 1995). As razões isotópicas de referência desses padrões são geralmente obtidas por meio de ID-TIMS. Esses padrões são aplicados tanto na correção do fracionamento induzido pelo espectrômetro de massas, quanto na checagem da acurácia do método de datação. Por uma limitação dos detectores dos espectrômetros de massa, é necessário que amostras e padrões possuam concentrações semelhantes ao menos de U (geralmente responsável pelos sinais de maior intensidade nas análises), de modo que o equipamento seja calibrado permitindo uma boa leitura do padrão (alto número de contagens por segundo), bem como das amostras. A idade de ambos também influencia nessa questão, pois no caso de grãos com concentrações parecidas, mas com idades muito distintas, especialmente no caso de amostras jovens (pouco Pb radiogênico), é possível que o sinal de Pb dos padrões seja bom, mas baixo para as amostras jovens.

A fim de testar o programa Chronus, análises de padrões de zircão feitas no Laboratório de Geocronologia da UnB foram reduzidas utilizando-o. Por esse motivo, uma breve descrição desses padrões é feita em seguida.

3.3.5.C.i GJ-1

O padrão de zircão GJ-1 foi desenvolvido por Jackson *et al.* (2004) a partir da análise de um lote cristais grandes (1 cm) e aparentemente homogêneos. A idade desse grupo de zircões por ID-TIMS (*Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry*) é de 608.5 ± 0.4 Ma (com base nas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Assim como destacado pelos autores, as razões desse padrão são levemente discordantes e, mais importante, há variações de até cerca de 1% entre as razões $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ e $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ de diferentes grãos, o que apesar de ser inferior à precisão atingida utilizando o método LA-ICPMS para análises U-Pb, torna necessária a calibração individual de cada um dos grãos (Jackson *et al.*, 2004). Por esse motivo, em Brasília, utiliza-se a média de duas análises feitas no grão adquirido: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.09765 \pm 0.00036$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 0.8097 \pm 0.0030$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.06013 \pm 0.00003$. Essas razões, apesar mais imprecisas, concordam com as razões apresentadas por Jackson *et al.* (2004): $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.09761 \pm 0.00011$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 0.8093 \pm 0.0009$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.06014 \pm 0.00001$. As elevadas razões $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ desse padrão sugerem que possíveis efeitos de Pb comum são negligenciáveis. A alta concentração de U desse mineral (variável, mas maior do que 212 ppm), assim como a sua idade (e conseqüente elevada concentração de Pb formado após o fechamento de seu sistema), tornam o GJ-1 um bom padrão para outros grãos de zircão.

3.3.5.C.ii 91500

A ausência de padrões que permitissem a comparação de resultados obtidos por diferentes laboratórios motivou Wiedenbeck *et al.* (1995) a tentarem criar um padrão de zircão para U-Th-Pb, Lu-Hf, elementos-traços e elementos terras raras. O zircão 91500 provém da região do lago Kuehl, Canadá, e era originariamente um único cristal com 238g, do qual aproximadamente 107g foram certificadas pela aplicação de diferentes métodos. As análises de U-Pb de alíquotas desse cristal por ID-TIMS sugerem uma idade de 1065.4 ± 0.3 Ma (com base nas razões $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$), com discordância perceptível e pouca quantidade de Pb comum (razão $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16954$). As razões certificadas desse padrão são $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.17917 \pm 0.00008$; $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U} = 1.8502 \pm 0.0008$; $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.07488 \pm 0.00001$. A concentração de U nas alíquotas do padrão 91500, ao contrário do GJ-1, são pouco variáveis (81.2 ± 4.5 ppm), o que faz dele um padrão interessante também para a estimativa de concentração de U em amostras desconhecidas.

3.3.5.C.iii Plešovice

Um dos padrões mais recentemente caracterizados, o Plešovice (leia-se Pleschovitze) provém de um granulito potássico (mais de 93% de Kf, além de granada) da porção sul do maciço da Boémia, República Checa (Sláma *et al.*, 2008). Os grãos do padrão Plešovice são geralmente milimétricos (até 0.5 cm), equantes (não apresenta um lado pronunciadamente maior do que os outros) ou prismáticos. A idade desses zircões, 337.13 ± 0.37 (idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ obtidas por ID-TIMS), é interpretada como a de um evento de fusão parcial durante retrometamorfismo. Análises pontuais de U-Pb, por LA-ICPMS e principalmente *Secondary Ion Mass Spectrometry* (SIMS, outra técnica com elevada resolução espacial), mostraram variações de idade num intervalo de aproximadamente 20 Ma (~ 330 Ma e ~ 350 Ma, idades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). Enquanto as análises por ID-TIMS não encontram níveis de relevantes de Pb comum, correções tiveram que ser feitas para parte dos dados obtidos por SIMS e LA-ICPMS. A concentração de elementos traço desse padrão também foi objeto de análise e revelou variações suficientemente grandes para impossibilitar o seu uso como referência para esses elementos (U, por exemplo, varia de 465 ppm até 3084 ppm).

4 EXEMPLO DE ALGORITMO

Apresentados os conceitos básicos relacionados à programação, um exemplo de código incluído no pacote que constitui o Chronus será dado, utilizando pseudocódigo e fluxograma. Esse programa se chama MacroFolderOffice2010 e é um dos primeiros a serem executados pelo Chronus. Apesar de ser relativamente simples, é de grande importância para o processo de redução dos dados: ele abre uma pasta indicada pelo usuário, verifica todos os arquivos guardados nela e copia para uma planilha específica o endereço daqueles com a extensão desejada (“.exp”), correspondente aos arquivos exportados pelo software do espectrômetro de massas.

Há apenas uma diferença entre o algoritmo e a sua implementação em VBA: O Chronus armazena as informações obtidas diretamente em uma planilha de Excel, ao contrário desse algoritmo que cria uma variável composta (chamada *Seleccionado*) para essas informações. Entretanto, ele atende ao objetivo para o qual foi desenhado ao representar, sem o rigor que a sintaxe de qualquer linguagem de programação exige, as etapas para a solução do problema. A representação desse mesmo programa pode ser feita utilizando um fluxograma (Figura 9), o que permite uma visualização mais rápida do processo inteiro. Além disso, as regras envolvidas na sua construção são ainda mais simples do que aquelas necessárias à construção dos pseudocódigos, tornando a sua criação também mais fácil.

O algoritmo MacroFolderOffice2010 utiliza mais um tipo de variável chamada de Composta, por conter mais de um elemento (Figura 8). Esse tipo de variável é ainda classificada como homogênea, quando os seus itens são todos do mesmo tipo, ou heterogênea. A Figura 8C é um exemplo das variáveis empregada de fato no algoritmo MacroFolderOffice2010.

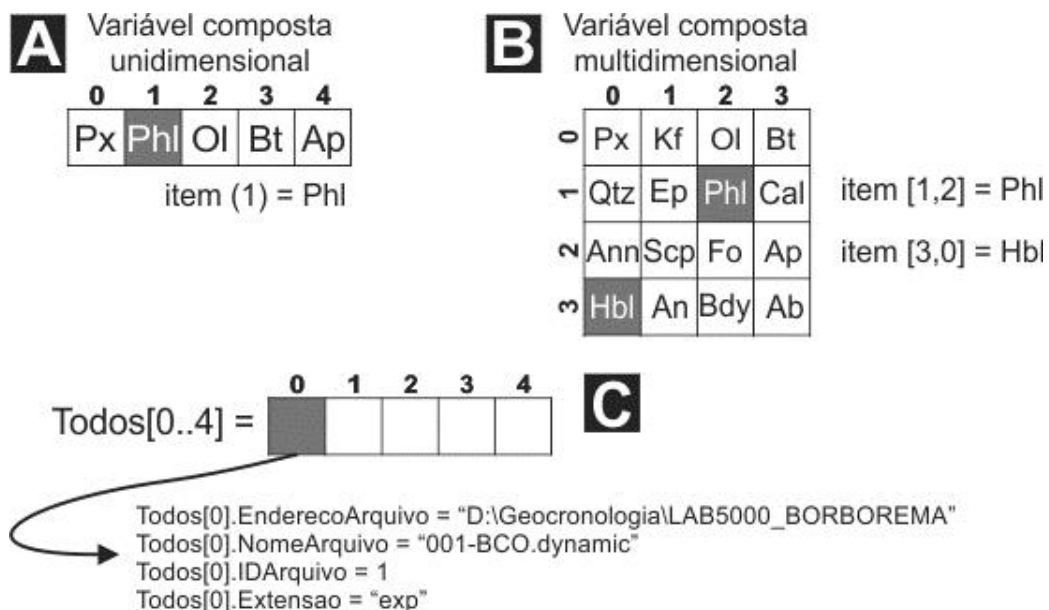


Figura 8 Exemplos de variáveis compostas homogêneas unidimensionais (A e C) e multidimensionais (B). A variável Todos é composta por itens com 4 atributos: EnderecoArquivo, NomeArquivo, IDArquivo e Extensao. A estrutura dessa variável é chamada de Registro, um tipo de variável composta heterogênea, pois o atributo IDArquivo é do tipo inteiro, ao contrário dos outros que são do tipo caracter.

Pseudocódigo 1 Algoritmo MacroFolderOffice2010 como pseudocódigo.

```
|-----  
|      Abaixo segue uma lista de símbolos e seus significados  
|      '- Comentários, não tem efeito prático no código  
|      '// - Um tipo de variável  
|-----  
início ' início do algoritmo  
  
'Abaixo será feita a definição de um tipo de variável composta  
'(por ter mais de um item) heterogênea (pois os itens são  
'de tipos diferentes), chamada CadaArquivo, cuja estrutura de  
'dados permitirá armazenar as informações necessárias sobre cada  
'arquivo a ser processado. Esse registro é composto por campos  
'com o Endereço do arquivo, o seu nome, sua extensão e o seu ID.  
  
      tipo /CadaArquivo/ = registro  
                                caracter: EnderecoArquivo,  
                                       NomeArquivo,  
                                       Extensao;  
                                inteiro: IDArquivo;  
                                fimregistro  
  
'Abaixo será feita a definição de outro tipo de variável, chamada  
'TodosArquivos, uma variável composta (por ter mais de um item)  
'homogênea (todos os itens são iguais), ou seja uma matriz de uma  
'só coluna, cujos itens são do tipo CadaArquivo, definido acima.  
'Inicialmente, as variáveis desse tipo terão apenas um elemento  
'índice 0. A medida que novos elementos tiverem que ser  
'adicionados, será necessário apenas usar o próximo índice  
'disponível.  
  
      tipo /TodosArquivos/ = vetor [0] de /CadaArquivo/  
  
'Agora que todos os tipos de variáveis, fora os primitivos  
'(inteiro, caracter, etc), foram definidos, pode-se proceder  
'para a DECLARAÇÃO DE VARIÁVEIS: dá-se um nome para as variáveis  
'e assinala-se um tipo a ela.  
  
      /caracter/:  
      EnderecoPastaArquivos, 'Endereço da pasta  
      'com arquivos brutos  
      ExtensaoArquivo, 'Extensao dos arquivos a  
      'serem processados  
  
      /inteiro/:  
      N, 'Contador de arquivos com a extensão  
      'desejada encontrados  
      X, 'Contador usado para manipular todos os  
      'arquivos da pasta onde os arquivos a serem  
      'processados devem estar  
      Z; 'Inteiro correspondente ao número de  
      'arquivos na pasta EnderecoPastaArquivos. Esse  
      'valor será dado pela execução de um outro  
      'programa  
  
      /TodosArquivos/:  
      Todos,  
      Seleccionados; 'As variáveis Todos e  
      'Seleccionados são declaradas como do tipo  
      'TodosArquivos
```

'Abaixo o bloco de ações efetivas será iniciado

```
Leia (EnderecoPastaArquivos, ExtensaoArquivo);
```

```
'O usuário é perguntado sobre o Endereco da pasta dos arquivos,  
'a Extensao dos arquivos de interesse
```

'Abaixo será feita a chamada de um segundo programa, chamado
'NumeroArquivosPasta. Esse programa abrirá a pasta indicada
'pelo usuário e irá preencher o vetor Todos com referências aos
'arquivos dessa pasta. No Chronus, o processamento desenvolvido
'por esse programa é feito por um módulo próprio do VBA, do qual
'o código não é aberto.

```
módulo NumeroArquivosPasta (/caracter/ EnderecoPastaArquivos,  
/TodosArquivos/ Todos, /inteiro/ Z)  
fimmódulo;
```

```
N <- 1;
```

```
X <- 0;
```

```
'Apesar de as variáveis N e X terem sido declaradas, ainda não  
'tinha sido atribuído valores a elas.
```

```
enquanto (X < Z) faça
```

```
se Todos[X].Extensao = ExtensaoArquivo
```

```
entao
```

```
início 'Começo do bloco de ações para condição  
'verdadeira (bloco verdade)
```

```
Selecionados[N].EnderecoArquivo <- Todos[X].EnderecoArquivo
```

```
'O Endereco do arquivo no disco rígido é copiado
```

```
'como texto para o campo EnderecoArquivo do
```

```
'registro X de Todos
```

```
Selecionados[N].NomeArquivo <- Todos[X].NomeArquivo
```

```
'O nome do arquivo é copiado como texto para o
```

```
'campo EnderecoArquivo do registro X de Todos
```

```
Selecionados[N].IDArquivo <- N
```

```
'Um identificador numérico sequencial é associado
```

```
'a esse arquivo
```

```
N <- N+1
```

```
fim; 'Fim do bloco verdade
```

```
fimse;
```

```
X <- X+1
```

```
fimenquanto; 'Esse processo será repetido até que X = Z, o que
```

```
'significa que todos os arquivos da pasta tenham sido
```

```
'verificados
```

```
se N = 0 'N = 0 indica que nenhum arquivo foi encontrado com a
```

```
'extensão desejada foi encontrado
```

```
entao
```

```
início
```

```
escreva ("Nenhum arquivo encontrado na pasta  
indicada.")
```

```
'O comando escreva exibe uma mensagem ao usuário
```

```
'dizendo que nenhum arquivo foi encontrado
```

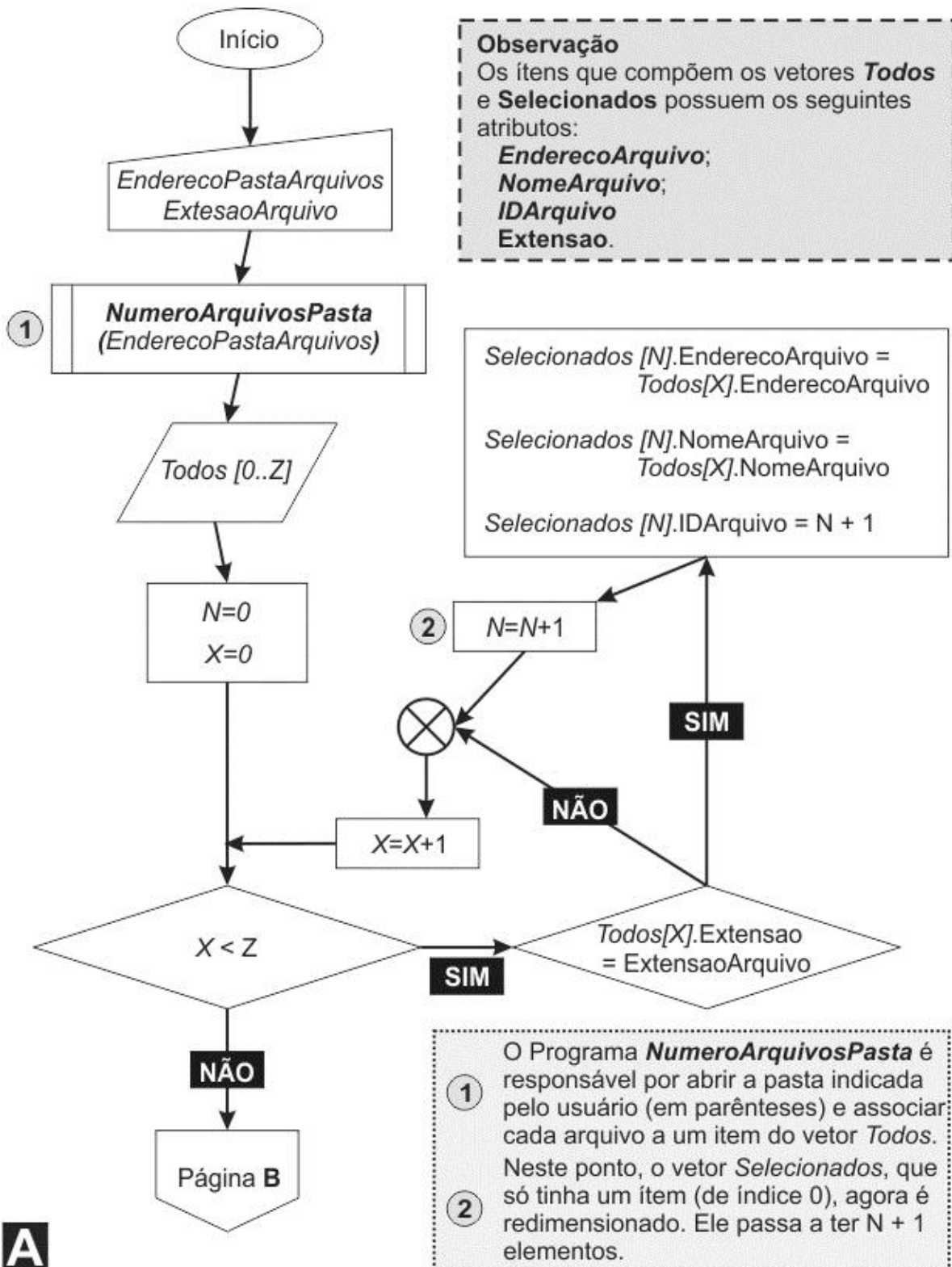
```
fim;
```

```
fimse;
```

```
fim 'fim do algoritmo
```

Variáveis que serão utilizadas no fluxograma:

caracter	<i>EnderecoPastaArquivos</i>	vetor	<i>Todos</i> [0]	inteiro	<i>Z</i>
caracter	<i>ExtensaoArquivo</i>	vetor	<i>Selecionados</i> [0]	inteiro	<i>N</i>
				inteiro	<i>X</i>



Observação

Os itens que compõem os vetores **Todos** e **Selecionados** possuem os seguintes atributos:

EnderecoArquivo;
NomeArquivo;
IDArquivo
Extensao.

Selecionados [N].EnderecoArquivo =
Todos[X].EnderecoArquivo
Selecionados [N].NomeArquivo =
Todos[X].NomeArquivo
Selecionados [N].IDArquivo = N + 1

1 O Programa **NumeroArquivosPasta** é responsável por abrir a pasta indicada pelo usuário (em parênteses) e associar cada arquivo a um item do vetor *Todos*. Neste ponto, o vetor *Selecionados*, que só tinha um item (de índice 0), agora é redimensionado. Ele passa a ter N + 1 elementos.

A

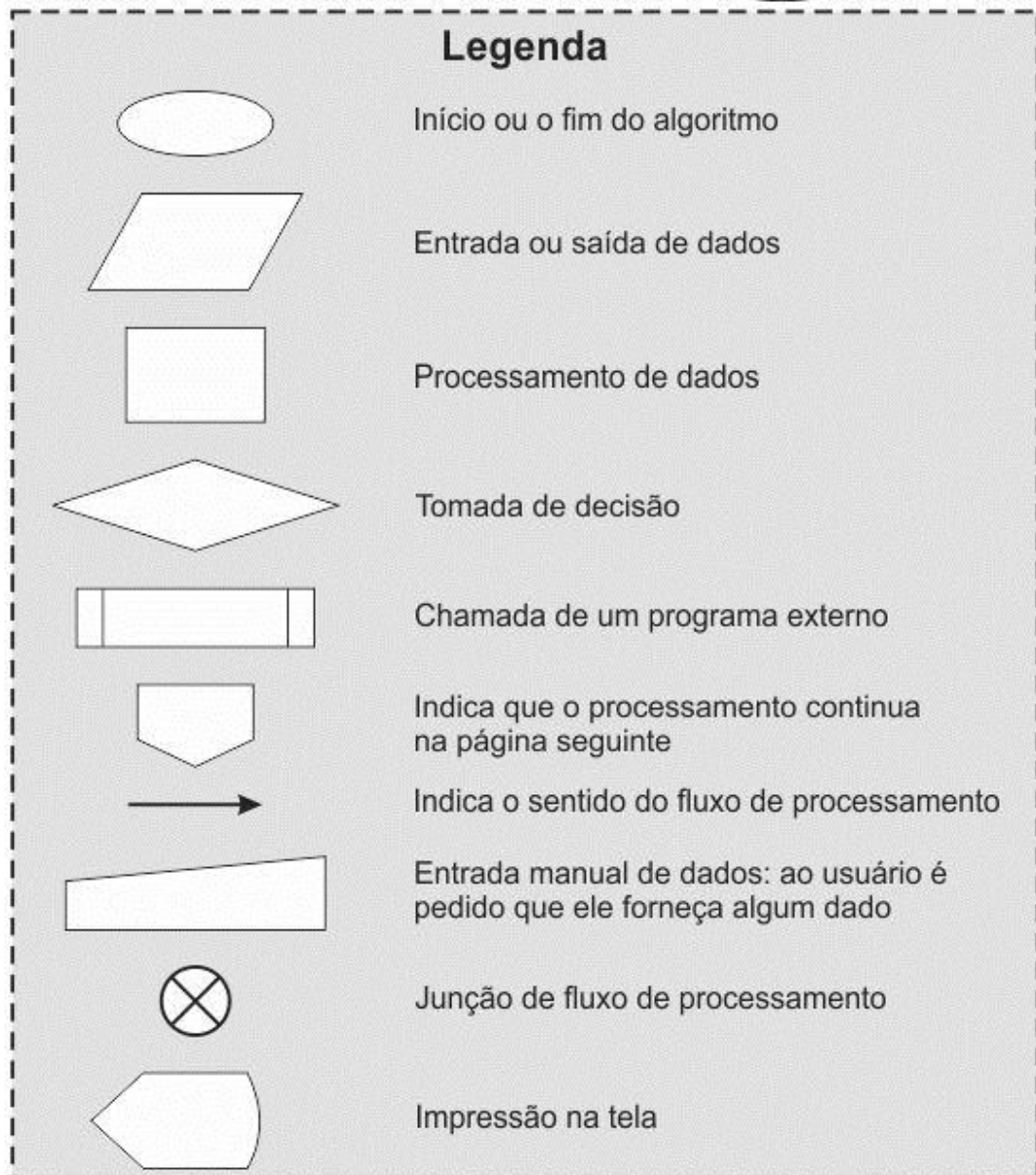
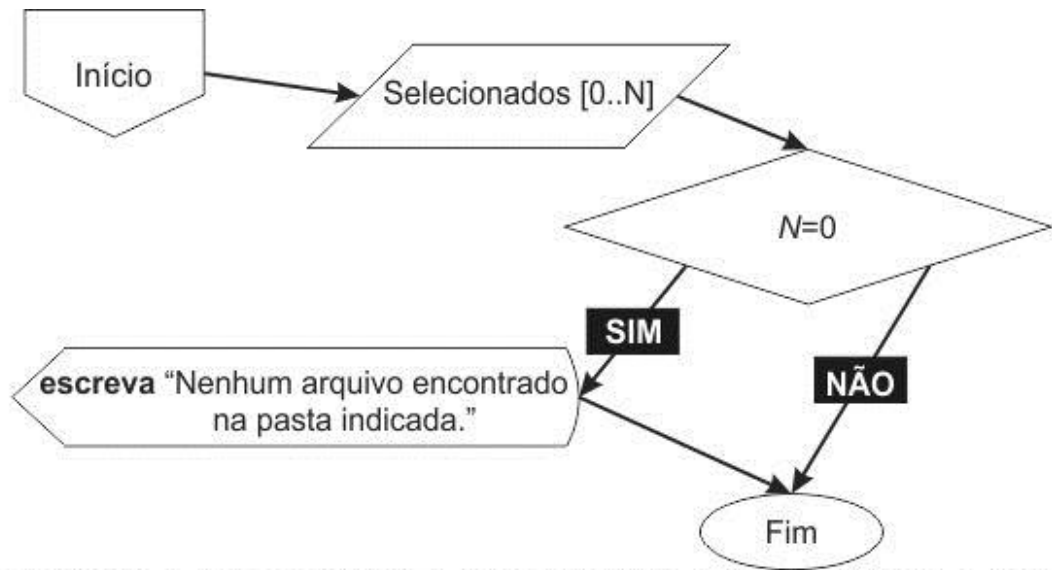


Figura 9 Fluxograma do algoritmo MacroFolderOffice2010. A divisão da figura é meramente devida ao tamanho do fluxograma.

5 CHRONUS

O Chronus é um suplemento criado inteiramente em VBA com o objetivo de oferecer ferramentas adicionais ao Excel. Estas ferramentas foram desenhadas para a redução de dados U-Pb adquiridos por LA-MC-ICPMS, segundo os protocolos do Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (UnB).

5.1 Instalação e Compatibilidade

A instalação do Chronus é bastante simples (Figura 11), exigindo inicialmente apenas que o arquivo de instalação seja salvo no computador em uma pasta da qual não poderá ser movido, caso contrário será necessário executar a instalação novamente. Como algumas funções do Isoplot (Ludwig, 2012) são necessárias ao Chronus, é necessário primeiro instalar a versão 4 deste outro complemento (disponível em http://www.bgc.org/isoplot_etc/isoplot.html). A análise de dados U-Pb depende da criação de alguns diagramas para o cálculo de idades. Usando o Isoplot, também um complemento para Microsoft Excel, é possível criar diagramas de concórdia, bem como calcular as idades dos minerais analisados, com base em suas razões U/Pb ou mesmo Pb/Pb. Também é possível obter-se as constantes de decaimento dos isótopos de U, entre outras informações importantes para o tema aqui discutido, de maneira rápida e confiável.

O Chronus utiliza funções do Isoplot para calcular idades com base nas razões isotópicas, estimar a quantidade de Pb comum de cada mineral analisado, tomando o modelo de Stacey & Kramers (1975) para a evolução do Pb terrestre, bem como para calcular média, incerteza e excesso de variação das razões do padrão analisado juntamente das amostras (Tabela 19). A demanda por essas funções torna a instalação do Isoplot fundamental para que o Chronus possa ser executado.

O desenvolvimento do Chronus ocorreu todo na versão 2010 do Excel, sendo, portanto, esta versão recomendada para a utilização do programa. Testes de compatibilidade com outras versões do Excel ainda deverão ser feitos. A instalação do programa é feita na maneira padrão para os complementos de Excel (Figura 11).

Tabela 19 Funções do Isoplot (Ludwig, 2012) usadas pelo Chronus, com os respectivos argumentos (informações que devem ser passadas ao programa para que os cálculos sejam feitos corretamente) e os dados que são gerados pelo Isoplot (saída).

Função	Argumentos da função	Saída
AgePb6U8	Razão radiogênica $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	Idade $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ em Ma.
AgePb7U5	Razão radiogênica $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$.	Idade $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ em Ma.
AgePb76	Razão radiogênica $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e o tempo em que o sistema para de evoluir (zero se não for especificado).	Idade $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em Ma.
WtdAv	<ul style="list-style-type: none"> Intervalo de células de valores e erros; Saída em porcentagem (V ou F); Entrada em porcentagem (V ou F); Nível de confiança da incerteza de saída; Procurar valores anômalos (V ou F); Procurar incerteza que, adicionada aos dados, levará o MSWD a 1 (V ou F). 	Média ponderada pelo erro, incerteza com nível de confiança de ~95% e MSWD.
SingleStagePbR	<ul style="list-style-type: none"> Idade a princípio do material analisado; Razão desejada com base nessa idade e no modelo de Stacey e Kramers (1975). 1 para $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 2 para $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ e 3 para $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. 	Razão ^{206}Pb , ^{207}Pb ou ^{208}Pb por ^{204}Pb .

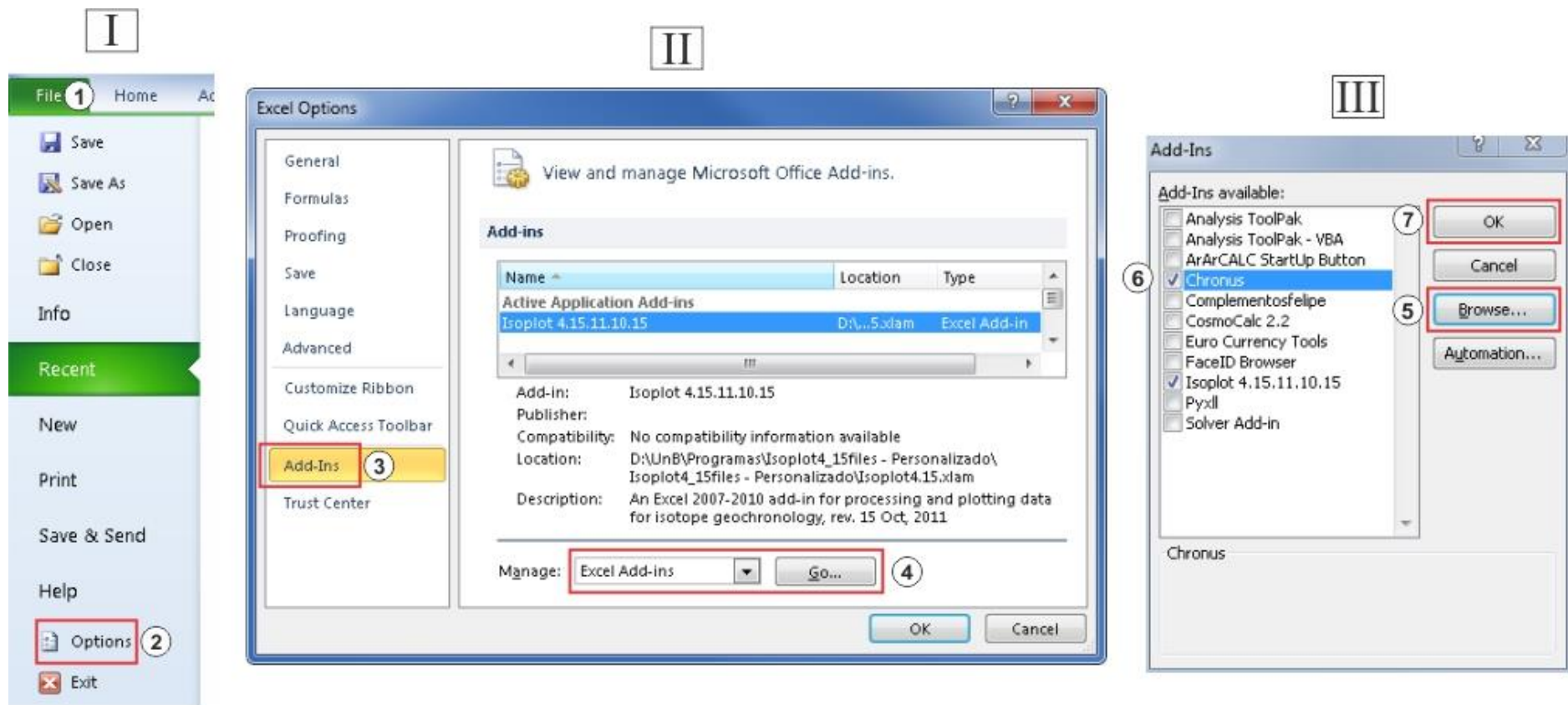
5.2 Interfaces gráficas

Com o objetivo de tornar a redução de dados uma tarefa mais simples, diversas interfaces gráficas foram desenhadas para permitir a fácil operação do programa. Logo ao instala-lo, uma nova barra de ferramentas é adicionada no submenu *Add-Ins* do excel (Figura 10). As ferramentas dessa barra permitem iniciar os programas que farão a redução dos dados, assim como a execução de tarefas complementares, como abrir os dados brutos no Excel, gerar tabelas próprias para publicação, etc. Uma descrição detalhada dessas ferramentas é fornecida na figura 12.



Figura 10 Barra de ferramentas do Chronus.

Além das ferramentas presentes na barra, outras interfaces gráficas foram criadas. A principal delas exibe todas as informações das análises a serem reduzidas e permite ao usuário acessar preferências adicionais, de maneira que modificações nos parâmetros de redução possam ser facilmente realizados. Essa interface é acionada pelo primeiro botão, da esquerda para direita, da barra de ferramentas (Figuras 11 e 12).



- ① Clique em *File*
- ② Selecione *Options*
- ③ Selecione *Add-Ins*
- ④ Use a seta para selecionar *Excel Add-Ins* e depois clique em *Go*
- ⑤ Clique em *Browse* e procure o arquivo do **Chronus** em seu computador
- ⑥ Certifique-se de que a caixa ao lado do **Chronus** esteja marcada
- ⑦ Clique em *Ok*.

Figura 11 Etapas de instalação do Chronus no Excel 2010

















Redução do dado		Exibe as opções de redução e dá a opção ao usuário de executar a redução completa dos dados.
		Redução completa dos dados (sem exibir as opções)
		Redução apenas das análises de branco.
		Redução das amostras e padrões, descontando-se o branco.
Formatação da planilha		Formata as planilhas criadas pelo Chronus segundo um padrão próprio.
		Incertezas em valores absolutos para relativos (%).
		Incertezas em valores relativos (%) para absolutos.
		Abre o dado bruto da análise (selecione o ID da análise).
Plotagem dos dados de uma análise		Abre um nova planilha com os gráficos da amostra escolhida (selecione o ID da análise).
		Fecha a nova planilha e salva os IDs que foram selecionados.
		Restaura os dados que tenham sido eliminados.
		Executa um teste para valores discrepantes com base no erro padrão das razões.
		Abre uma nova planilha e plota a análise com o ID subsequente.
		Abre uma nova planilha e plota a análise com o ID antecedente.
		Ferramenta para filtrar os dados após a redução com base em alguns critérios (em construção).
		Cria uma planilha resumida com as informações de cada análise.

Figura 12 Descrição detalhada das ferramentas do Chronus.

No Chronus, há algumas preferências que podem ser modificadas clicando no botão *Preferences* (Figura 13, botão 13). Essas preferências são divididas em três abas, as quais referem-se à maneira como as incertezas serão propagadas (Figura 14A), às constantes usadas nos cálculos (Figura 14B) e aos padrões primários analisados juntamente das amostras (Figura 15).

O usuário tem liberdade para escolher se deseja propagar as incertezas do branco e das análises do padrão para as incertezas das amostras (Figura 14A). Dois métodos estimativa das incertezas do padrão, a serem adicionadas às amostras, são oferecidos. O primeiro e mais convencional adiciona a soma dos quadrados das incertezas certificadas (indicadas pelos autores que descreveram o padrão) e daquelas obtidas durante a análise do padrão às incertezas das amostras. Outra opção leva em consideração a variação do padrão ao longo da análise, a qual é avaliada pelo MSWD (*Mean Square of the Weighted Deviates*). Desta maneira, espera-se que as incertezas que por ventura não tenham sido descritas nas estimativas de cada análise sejam também adicionadas (Ireland and Willians, 2003; Horstwood, 2008; Cottle *et al.*, 2012; Ibanez-Mejia *et al.*, 2014).

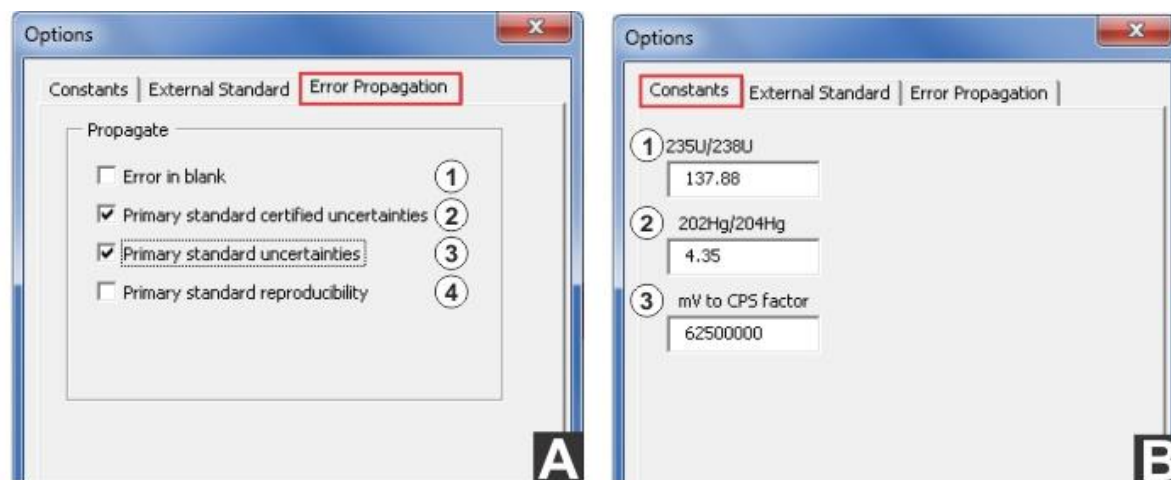
Na aba de constantes (Figura 14B), é possível modificar a razão entre ^{235}U e ^{238}U , a qual é utilizada no cálculo da razão $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Steiger and Jäger, 1977). Também pode-se modificar a proporção entre ^{202}Hg e ^{204}Hg (Rosman & Taylor, 1998), usada na estimativa da contribuição de ^{204}Hg na massa 204. A última constante modificável é usada para converter o sinal obtido em mV para contagens por segundo (CPS).

The screenshot shows the Chronus software interface with the following sections and fields:

- Basic Information:**
 - Sample Name (1): New Sample
 - Data reduced by (2):
 - Data reduced on (3): 11/03/2015 (dd/mm/yyyy)
 - Folder Path (4): D:\UnB\Mestrado\Testes de
- Standards:**
 - External Standard (5): GJ1 - Lab Crystal
 - Internal Standard (6):
- Data acquired using (7):**
 - Spot (selected)
 - Raster
- Isotope detector (8):**
 - MIC Faraday
 - 206
 - Check data (checked)
- Analyses Names:**
 - Blank Name (9): BCO
 - Sample Name (10): 91500
 - Reference Standard (11): GJ
 - Buttons: Preferences (12), Set Address (13)
- Cycles per analysis:**
 - How many? (14): 40
 - Cycle duration (ss.ms) (15): 1.042
- Buttons: Ok, Cancel

- ① Nome da amostra (igual ao nome da planilha por padrão).
- ② Nome do responsável pela redução dos dados.
- ③ Data da redução (sugerida automaticamente com base na data do sistema).
- ④ Endereço da pasta com os arquivos brutos. Ao clicar sobre esse campo, uma janela se abre permitindo ao usuário que navegue por suas pastas.
- ⑤ Padrão primário usado na análise das amostras. Uma lista com os padrões presentes no banco do Chronus é exibida clicando na seta ao lado.
- ⑥ Caso um padrão secundário tenha sido analisado, essa caixa deve ser assinalada e o nome dos arquivos desse padrão deve ser escrito.
- ⑦ Sendo a análise feita com *spot* ou *raster*, o método de redução é levemente distinto.
- ⑧ Se o sinal da massa 206 tiver sido adquirido com detectores do tipo *Faraday*, é necessário converter o sinal de *volts* para contagens por segundo (*cps*).
- ⑨ Nome dos arquivos das análises de branco.
- ⑩ Nome dos arquivos das análises de amostras.
- ⑪ Nome dos arquivos de análises dos padrões.
- ⑫ Opções adicionais pertinentes à redução de dados.
- ⑬ Acesso a uma interface que permite selecionar os intervalos de células com o sinal de cada isótopo.
- ⑭ Número de ciclos do método de análise empregado.
- ⑮ Duração de cada ciclo de análise (tempo de integração).

Figura 13 Interface com as informações das análises a serem reduzidas e preferências adicionais.



- ① As incertezas do branco devem ser propagadas para as amostras.
- ② As incertezas certificadas do padrão devem ser propagadas para as amostras.
- ③ As incertezas das análises dos padrões juntamente das amostras devem ser propagadas para as amostras.
- ④ Após propagar as incertezas certificadas do padrão para as suas análises, o MSWD das razões do padrão é calculado. Se ele for maior do 1, as razões correspondentes das amostras serão multiplicadas por $\sqrt{\text{MSWD}}$. **Não pode ser usado com 2 e 3.**
- ① Proporção entre os isótopos ^{235}U e ^{238}U
- ② Proporção entre os isótopos ^{202}Hg e ^{204}Hg
- ③ Fator de conversão de volts (V) para contagens por segundo (cps)

Figura 14 Preferências do Chronus, abas referentes à propagação de incertezas (A) e constantes usadas no cálculo (B).

Na aba *External Standard* (Figura 15) são exibidos padrões cujas informações foram adicionadas ao banco de dados do Chronus. Ao iniciar a redução dos dados, o usuário obrigatoriamente deve escolher um padrão que esteja disponível no Chronus, de maneira que as razões e incertezas desse padrão sejam usadas nos cálculos. Por meio desta aba é possível visualizar todas as informações de um padrão, modifica-las, excluí-lo e até adicionar um novo. Caso seja interessante visualizar todos os padrões e suas respectivas descrições, o usuário pode ainda exportar todas essas informações de uma vez só para uma nova planilha (Figura 15, botão 13).

5.3 Formato de entrada de dados

Como primeira etapa da redução dos dados, eles devem ser salvos em formato de texto com as colunas separadas por tabulações. No caso do Neptune, equipamento instalado no Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais da Universidade de Brasília (UnB), esse processo de exportação dos dados é feito utilizando o software Evaluation (versão 3.2.0.0), integrante do pacote de softwares utilizados na operação do instrumento. O Chronus foi desenhado para tratar

arquivos com registro do dia em que as análises foram feitas e com o horário de cada ciclo. A intensidade do sinal de cada isótopo deve estar em colunas separadas e assume-se que ao menos as massas 202 (Hg), 204 (Hg + Pb), 206 (Pb), 207 (Pb) e 238 (U) tenham sido analisadas (as massas 208 e 232, respectivamente Pb e Th, são opcionais). Ao usuário será solicitado que selecione manualmente o intervalo de células com essas informações, de maneira que mesmo que haja outras informações nesses arquivos, o programa será capaz de buscar exatamente os campos necessários.

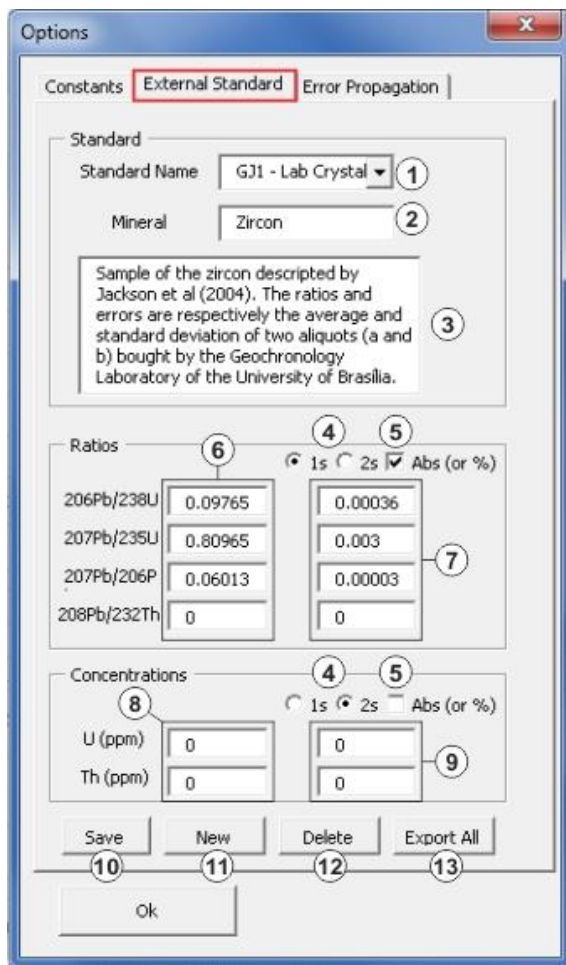
Como é possível observar na tabela

The screenshot shows the 'Options' dialog box with the 'External Standard' tab selected. The dialog is annotated with 13 numbered circles:

- 1: Standard Name field (GJ1 - Lab Crystal)
- 2: Mineral field (Zircon)
- 3: Text box containing sample description: "Sample of the zircon described by Jackson et al (2004). The ratios and errors are respectively the average and standard deviation of two aliquots (a and b) bought by the Geochronology Laboratory of the University of Brasilia."
- 4: Radio buttons for uncertainty selection (1s, 2s, Abs (or %))
- 5: Radio buttons for concentration units (1s, 2s, Abs (or %))
- 6: Ratio input fields (206Pb/238U, 207Pb/235U, 207Pb/206P, 208Pb/232Th)
- 7: Concentration input fields (U, Th) in ppm
- 8: Save button
- 9: New button
- 10: Delete button
- 11: Export All button
- 12: Ok button
- 13: (Pointing to the bottom of the dialog)

Figura 15 Preferências do Chronus, aba referentes à descrição, adição e/ou modificação dos padrões utilizados nas análises.

Tabela 20, tanto a data da análise quanto a hora de cada ciclo são apresentadas em formatos próprios do programa usado para exportar os dados, “Date: dd/mm/yyyy” e “hh:mm:ss.ms”, respectivamente. Por esse motivo, algoritmos específicos para modificar esses formatos de maneira que o Chronus seja capaz de interpretá-los corretamente foram criados. Novos algoritmos com esse fim devem ser criados para que dados provenientes de outras máquinas, cujos formatos de data e hora sejam distintos, possam ser reduzidos pelo Chronus.



- ① Nome do padrão cadastrado no banco do Chronus.
- ② Tipo de mineral do padrão consultado.
- ③ Espaço para deixar qualquer tipo de anotação referente ao padrão.
- ④ Opção referente às incertezas que aparecem logo abaixo (item 7), indicando se elas são 1 ou 2 sigma (~desvio padrão).
- ⑤ Razões isotópicas certificadas do padrão.
- ⑥ Opção também referente às incertezas que aparecem logo abaixo (item 7), indicando se elas estão expressas na forma absoluta ou relativa.
- ⑦ Incertezas das razões do padrão.
- ⑧ Concentrações de U e Th do padrão.
- ⑨ Incertezas das concentrações de U e Th.
- ⑩ Permite salvar qualquer modificação que tenha sido feita nas informações do padrão. No caso de novo padrão, adiciona-o ao banco do Chronus,
- ⑪ Limpa todos os campos para as informações do novo padrão serem adicionadas.
- ⑫ Elimina um padrão do banco de dados do Chronus.
- ⑬ Cria uma planilha simples de excel com todos os padrões presentes no banco de dados do Chronus.

Figura 15 Preferências do Chronus, aba referentes à descrição, adição e/ou modificação dos padrões utilizados nas análises.

Tabela 20 Formato de tabela de análise exportada pelo software Evaluation, com o sinal de todos os isótopos relevantes à datação pelo método U-Pb.

Filename: C:\Neptune\User\Neptune\Data\91500\002-GJ.dat								
Date: 23/02/2014								
Cycle	Time	206Pb (V)	208Pb (CPS)	232Th (V)	238U (V)	202Hg (CPS)	204Pb (CPS)	207Pb (CPS)
1	10:44:27:148	1.92E-02	1.20E-04	1.85E-03	1.94E-01	6.52E+03	1.68E+03	6.98E+04
2	10:44:28:200	1.86E-02	1.52E-04	1.82E-03	1.86E-01	6.46E+03	1.64E+03	6.58E+04
3	10:44:29:252	1.80E-02	1.25E-04	1.74E-03	1.80E-01	6.42E+03	1.65E+03	6.47E+04
4	10:44:30:302	1.68E-02	1.33E-04	1.63E-03	1.67E-01	6.62E+03	1.72E+03	6.03E+04
5	10:44:31:355	1.62E-02	1.15E-04	1.65E-03	1.59E-01	6.37E+03	1.61E+03	5.79E+04
6	10:44:32:407	1.58E-02	1.07E-04	1.52E-03	1.56E-01	6.49E+03	1.60E+03	5.68E+04
7	10:44:33:459	1.66E-02	7.28E-05	1.63E-03	1.61E-01	6.37E+03	1.59E+03	5.91E+04
8	10:44:34:509	1.55E-02	1.10E-04	1.48E-03	1.52E-01	6.35E+03	1.61E+03	5.59E+04

5.4 Processamento e saída de dados

As principais etapas de processamento realizado pelo Chronus consistem do carregamento de todas as análises no Excel, do cálculo do branco, da correção das amostras e padrões em relação ao branco e, por fim, a correção das amostras e padrões secundários com base nas análises do padrão primário (Figura 16). Por mais que seja ainda necessário verificar individualmente cada análise, após a realização dessas etapas geralmente já é possível ter uma boa idéia das idades definitivas.

O processamento dos dados gera 5 planilhas diferentes dentro de um mesmo arquivo do Excel. A planilha *Start-AND-Options* (Tabela 21) é a primeira a ser criada e contém todas as informações do lote de análises processados. Essas informações são carregadas na interface descrita na figura 13, de maneira que o usuário pode sempre checa-las, mesmo após fechar o programa.

A segunda planilha a ser criada é a *SamList* (Tabela 22), a qual contém o endereço de todos os arquivos com a extensão adequada e que estão dentro da pasta indicada pelo usuário. Nela também aparecem os horários e datas de análise das amostras, bem como os ciclos que deverão ser levados em consideração. Por último, aparecem também a relação dos padrões com os brancos que devem ser usados nas suas respectivas correções (porção em vermelho da tabela 22), além da relação das amostras propriamente ditas e das respectivas análises de padrão e branco que serão usadas nas suas correções (porção em verde da tabela 22).

As três planilhas subsequentes apresentam os resultados de etapas subsequentes da redução dos dados. Primeiro são apresentados os resultados das análises de branco (planilha *SlpBlkCalc*, tabela 23), das análises das amostras, padrões primário e secundário corrigidos para o branco (planilha *SlpStdBlkCorr*, tabela 24), e, por fim, das análises das amostras e padrão secundário corrigidos com base no padrão primário (*SlpStdCorr*, tabela).

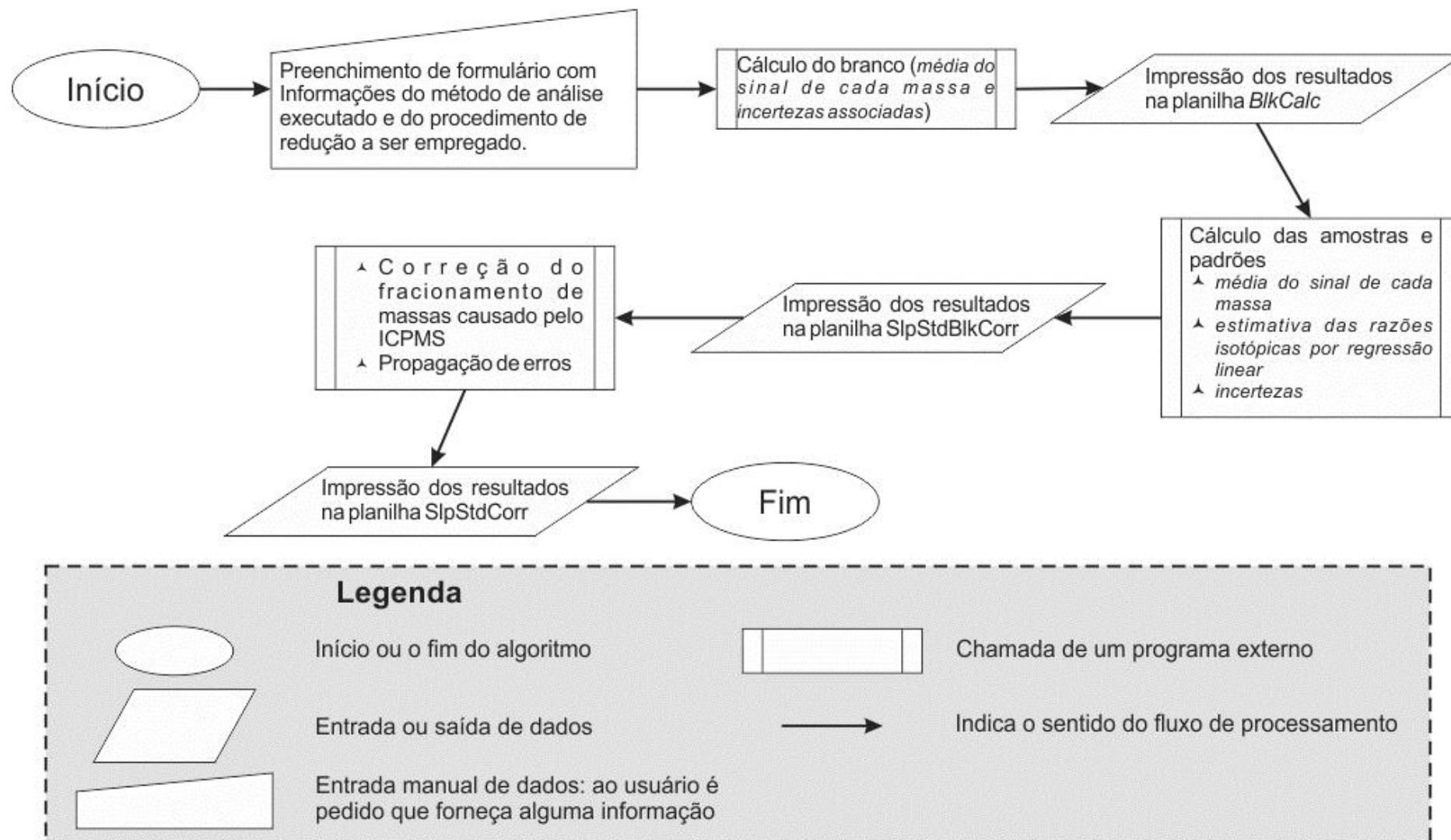


Figura 16 Fluxo principal de processamento de dados executado pelo Chronus.

Tabela 21 Planilha Start-AND-Options, primeira planilha a ser criada pelo Chronus contendo as informações do conjunto de análises a ser reduzido.

Start				
Basic Information		Analyses names		
Sample Name	Teste Chronus	Blanks name	BCO	
Data reduced on	14/07/2015 (dd/mm/yyyy)	Samples name	91500	
Data reduced by		Standards name	GJ	
Folder path	D:\UnB\Mestrado\Testes de planilha\Velocidade\Teste Chronus\			
Standards				
External standard	GJ1 - Lab Crystal			
Internal standard	FALSE			
	FALSE			
Data acquired using				
Spot				
Isotope detector				
206 Isotope	Faraday Cup			
	TRUE			
Options				
Constants		1std	Error Propagation	
235U/238U	137.88		Blank	
202Hg/204Hg	4.35		Primary standard analyses	
mV to CPS factor	62500000		Primary standard reproducibility (MSWD)	
			Cert. Primary standard	
External Standard				
Standard				
Name	GJ1 - Lab Crystal			
Mineral	Zircon			
Description	Sample of the zircon described by Jackson et al (2004). The ratios and errors are respectively the average and standard deviation of two aliquots (a and b) bought by the Geochronology Laboratory of the University of Brasília.			
Ratios				
	<i>Ratios</i>	<i>Error</i>	<i>1s or 2s</i>	<i>abs or %</i>
206Pb/238U	0.09765	0.00036		1 abs
207Pb/235U	0.80965	0.003		
207Pb/206Pb	0.06013	0.00003		
Concentrations				
	<i>Concentration</i>	<i>Error</i>	<i>1s or 2s</i>	<i>abs or %</i>
U (ppm)	0	0		
Th (ppm)	0	0		2 %
Address				
Raw Data File				
	<i>Isotopes</i>	<i>Signal</i>	<i>Header</i>	<i>Analyzed</i>
202	\$G\$16:	\$G\$55	\$G\$15	
204	\$H\$16:	\$H\$55	\$H\$15	
206	\$C\$16:	\$C\$55	\$C\$15	
207	\$I\$16:	\$I\$55	\$I\$15	
208	\$D\$16:	\$D\$55	\$D\$15	TRUE
232	\$E\$16:	\$E\$55	\$E\$15	TRUE
238	\$F\$16:	\$F\$55	\$F\$15	
Cycles Time				
	\$B\$16:\$B\$55			
Analysis Date	\$A\$4			
Number of Cycles	40			
Cycles duration (ss.ms)	1.042			

Tabela 22 Planilha *SamList*, aonde são registradas as primeiras informações a respeito do conjunto de análises obtidas pelo Chronus. O programa irá consultar essas informações ao longo de todo o processo de redução. Abaixo da tabela há uma pequena seta mostrando a informação completa de uma das células da coluna Cycles. Esses números se referem aos ciclos de cada análise e somente os ciclos indicados nessas análises são tomados em consideração pelo programa.

Addresses of samples raw data	File Name	ID	First Cycle Time	Cycles	Std map		Slp map				
					Standard	Blank	Sample	Standard 1	Standard 2	Blank 1	Blank 2
D:\UnB\001-BCO.dynamic.exp	001-BCO	1	23/02/2014 10:43:19.548	,37,38,39,40	2	1	3	2	8	1	7
D:\UnB\002-GJ.dynamic.exp	002-GJ	2	23/02/2014 10:44:27.148	,37,38,39,40	8	7	4	2	8	1	7
D:\UnB\003-91500.dynamic.exp	003-91500	3	23/02/2014 10:46:03.545	,37,38,39,40	14	13	5	2	8	1	7
D:\UnB\004-91500.dynamic.exp	004-91500	4	23/02/2014 10:47:29.545	,37,38,39,40	20	19	6	2	8	1	7
D:\UnB\005-91500.dynamic.exp	005-91500	5	23/02/2014 10:48:52.545	,37,38,39,40			9	8	14	7	13
D:\UnB\006-91500.dynamic.exp	006-91500	6	23/02/2014 10:50:14.548	,37,38,39,40			10	8	14	7	13
D:\UnB\007-BCO.dynamic.exp	007-BCO	7	23/02/2014 10:51:42.543	,37,38,39,40			11	8	14	7	13
D:\UnB\008-GJ.dynamic.exp	008-GJ	8	23/02/2014 10:53:14.548	,37,38,39,40			12	8	14	7	13
D:\UnB\009-91500.dynamic.exp	009-91500	9	23/02/2014 10:55:05.546	,37,38,39,40			15	14	20	13	19
D:\UnB\010-91500.dynamic.exp	010-91500	10	23/02/2014 10:56:43.545	,37,38,39,40			16	14	20	13	19
D:\UnB\011-91500.dynamic.exp	011-91500	11	23/02/2014 10:58:26.543	,37,38,39,40			17	14	20	13	19
D:\UnB\012-91500.dynamic.exp	012-91500	12	23/02/2014 11:00:21.542	,37,38,39,40			18	14	20	13	19
D:\UnB\013-BCO.dynamic.exp	013-BCO	13	23/02/2014 11:02:03.545	,37,38,39,40							
D:\UnB\014-GJ.dynamic.exp	014-GJ	14	23/02/2014 11:03:26.546	,37,38,39,40							
D:\UnB\015-91500.dynamic.exp	015-91500	15	23/02/2014 11:05:12.545	,37,38,39,40							
D:\UnB\016-91500.dynamic.exp	016-91500	16	23/02/2014 11:06:53.542	,37,38,39,40							
D:\UnB\017-91500.dynamic.exp	017-91500	17	23/02/2014 11:08:31.549	,37,38,39,40							
D:\UnB\018-91500.dynamic.exp	018-91500	18	23/02/2014 11:10:20.543	,37,38,39,40							
D:\UnB\020-BCO.dynamic.exp	020-BCO	19	23/02/2014 11:11:52.542	,37,38,39,40							
D:\UnB\021-GJ.dynamic.exp	021-GJ	20	23/02/2014 11:13:13.549	,37,38,39,40							

1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40

Tabela 23 Planilha *BlkCalc* com o resultado das análises de branco.

ID	Sample Name	202 cps	1 std (abs)	204 cps	1 std (abs)	206 cps	1 std (abs)	207 cps	1 std (abs)	208 cps	1 std (abs)	232 cps	1 std (abs)	238 cps	1 std (abs)	204* cps	1 std (abs)
1	001-BCO	2685.62	8.94	683.72	3.39	980.60	410.34	329.36	3.22	924.48	408.56	-261.98	397.42	2575.25	418.17	66.33	9.56
7	007-BCO	2853.51	7.31	732.10	4.75	741.34	414.47	342.88	2.73	708.68	347.04	297.97	351.34	1826.70	474.65	76.12	8.72
13	013-BCO	2894.63	7.90	740.08	3.59	871.34	307.69	309.35	3.27	1765.26	373.24	-458.07	324.06	1939.31	431.70	74.65	8.67
19	020-BCO	2942.07	6.24	762.16	3.80	777.38	419.58	265.41	2.31	532.94	375.87	-165.06	364.98	1454.54	630.97	85.83	7.30

Tabela 24 Planilha SlpStdBlkCorr, a qual apresenta os resultados das análises das amostras e dos padrões primário e secundário corrigidos para em relação ao branco. As primeiras linhas dessa tabela contêm o resumo dos dados do padrão ao longo da sessão de análises, os quais podem vir a ser usados na propagação de incertezas, a depender da escolha feita pelo usuário.

Reproducibility of primary standard - GJ1 - Lab Crystal												
		ratio 7/5 1 sigma	ratio 6/8 1 sigma	ratio 7/6 1 sigma								
		0.790	0.1003	0.057	Wtd Mean (from internal errs)							
		0.0068	0.0008	0.0001	68%-conf. err. of mean							
		12.880	27.8426	4.076	MSWD							
		0.000	0.0000	0.000	Samples rejected							
		0.000	0.0000	0.000	Probability of fit							
ID	Sample Name	ratio 7/5	1 std (abs)	ratio 6/8	1 std (abs)	Rho	R	R ²	ratio 7/6	1 std (abs)	202 cps	1 std (abs)
2	002-GJ	0.785	0.0019	0.099	0.0001	0.57	1.00	0.99	0.057	0.0001	3246.9	66.4
3	003-91500	1.861	0.0116	0.189	0.0009	0.72	0.93	0.86	0.072	0.0003	2841.9	62.4
4	004-91500	1.808	0.0124	0.183	0.0007	0.56	0.96	0.92	0.072	0.0004	2307.3	40.0
5	005-91500	1.770	0.0104	0.180	0.0007	0.66	0.97	0.95	0.071	0.0003	2202.3	53.0
6	006-91500	1.754	0.0108	0.180	0.0007	0.62	0.97	0.94	0.071	0.0003	2149.6	24.6
8	008-GJ	0.812	0.0021	0.102	0.0001	0.54	0.99	0.99	0.058	0.0001	2893.3	59.4
9	009-91500	1.867	0.0122	0.190	0.0007	0.60	0.93	0.87	0.071	0.0004	2129.8	36.3
10	010-91500	1.787	0.0128	0.182	0.0009	0.70	0.94	0.89	0.071	0.0004	1974.3	37.6
11	011-91500	1.816	0.0131	0.188	0.0010	0.74	0.93	0.86	0.070	0.0003	2087.3	37.6
12	012-91500	1.805	0.0110	0.186	0.0008	0.71	0.92	0.85	0.070	0.0003	2070.8	29.8
14	014-GJ	0.794	0.0022	0.101	0.0002	0.57	0.99	0.98	0.057	0.0001	2959.6	60.5
15	015-91500	1.822	0.0105	0.187	0.0007	0.68	0.95	0.90	0.071	0.0003	2178.3	40.6
16	016-91500	1.803	0.0131	0.186	0.0010	0.72	0.92	0.85	0.070	0.0004	2081.2	41.4
17	017-91500	1.869	0.0116	0.192	0.0010	0.81	0.91	0.83	0.071	0.0003	1984.2	38.5
18	018-91500	1.791	0.0102	0.183	0.0007	0.64	0.97	0.94	0.071	0.0003	1996.6	42.2
20	021-GJ	0.812	0.0025	0.104	0.0002	0.68	0.98	0.97	0.057	0.0001	2501.8	52.5

Tabela 25 Continuação da tabela anterior (SlpStdBlkCorr).

ID	204 cps	1 std (abs)	206 cps	1 std (abs)	207 cps	1 std (abs)	208 cps	1 std (abs)	232 cps	1 std (abs)	238 cps	1 std (abs)
2	88.9	6.7	989121.7	9530.8	56616.3	540.8	n.a.	n.a.	94590.0	1172.6	9281850.0	141856.6
3	62.7	6.4	244959.5	1420.3	17440.8	106.0	n.a.	n.a.	252749.6	2200.5	1227317.0	12014.1
4	51.9	6.0	250562.6	1990.0	17883.3	157.7	n.a.	n.a.	265138.4	2799.0	1282699.2	14319.9
5	105.7	5.9	239646.9	1628.3	16986.5	126.0	n.a.	n.a.	246787.6	2770.5	1229574.8	15682.1
6	74.0	8.4	232884.5	1211.0	16569.1	77.6	n.a.	n.a.	239148.9	1906.8	1200097.1	11846.6
8	59.2	7.1	942742.8	4148.3	54022.2	262.0	n.a.	n.a.	89906.4	559.7	8689370.0	63384.1
9	76.8	6.5	243708.9	2001.5	17356.6	140.8	n.a.	n.a.	245589.0	2721.5	1217368.4	15170.0
10	100.1	7.0	238142.7	1530.0	16909.0	112.6	n.a.	n.a.	240986.7	2466.0	1219123.9	13842.3
11	89.6	6.6	243136.0	1509.8	17134.7	88.5	n.a.	n.a.	250515.2	2303.8	1212322.0	12035.9
12	67.2	5.5	238160.5	1195.4	16894.4	82.0	n.a.	n.a.	254023.9	1844.2	1218284.7	10503.5
14	88.7	7.6	972365.1	7862.0	55560.1	454.2	n.a.	n.a.	93979.9	1011.6	9087859.1	102830.4
15	87.1	7.5	251906.4	1947.9	17803.0	139.5	n.a.	n.a.	263829.8	2812.4	1271233.0	15142.3
16	94.3	6.8	259664.6	2353.0	18347.5	166.1	n.a.	n.a.	267740.5	3040.9	1314351.1	16998.4
17	59.5	6.1	227566.5	1721.8	16109.5	120.7	n.a.	n.a.	225657.1	2243.7	1123818.3	13394.3
18	50.1	6.0	230235.9	1463.5	16327.3	105.7	n.a.	n.a.	236869.2	2566.6	1172086.6	13846.4
20	94.3	6.8	958713.4	5906.6	54529.5	343.9	n.a.	n.a.	90275.4	762.5	8729717.4	90021.3

Tabela 26 Continuação da tabela anterior (SlpStdBlkCorr).

ID	ratio 6/4	1 std (abs)	ratio 7/4	1 std (abs)	ratio 2/8	1 std (abs)
2	38132.5	23775.3	2179.1	1356.9	0.010	0.0000
3	33068.3	11907.1	2337.7	839.8	0.206	0.0005
4	40918.2	13607.0	2908.0	965.4	0.207	0.0004
5	2588.6	164.3	183.5	11.6	0.201	0.0006
6	16678.6	7865.6	1192.3	562.9	0.199	0.0006
8	123598.6	45190.6	7105.6	2600.0	0.010	0.0000
9	21850.6	10290.3	1542.2	725.8	0.202	0.0004
10	10739.4	6158.6	760.2	433.9	0.198	0.0004
11	3642.9	527.8	256.1	36.5	0.207	0.0005
12	21991.6	9900.8	1561.7	703.1	0.209	0.0005
14	84444.6	40257.5	4846.2	2312.7	0.010	0.0000
15	4623.8	728.9	327.2	51.6	0.208	0.0005
16	5813.4	2415.8	414.0	173.3	0.204	0.0005
17	37617.6	12428.6	2659.9	878.3	0.201	0.0007
18	39306.2	12015.3	2794.9	855.9	0.202	0.0005
20	16673.3	3903.1	948.3	222.0	0.010	0.0000

Tabela 27 Planilha *SlpStdCorr*, a qual apresenta os resultados das amostras e padrões secundários após as correções com base nas análises de branco e dos padrões primários. As incertezas são o resultado da propagação feita segundo os critérios definidos pelo usuário.

ID	Sample Name	Teta	ratio 7/5	1 std (abs)	ratio 6/8	1 std (abs)	Rho	R	R ²	ratio 7/6	1 std (abs)
3	003-91500	0.18	1.9078	0.0119	0.1844	0.0008	0.72	0.93	0.86	0.07504	0.0003
4	004-91500	0.35	1.8437	0.0126	0.1782	0.0007	0.56	0.96	0.92	0.07501	0.0004
5	005-91500	0.50	1.7954	0.0106	0.1743	0.0007	0.66	0.97	0.95	0.07470	0.0003
6	006-91500	0.66	1.7695	0.0109	0.1732	0.0007	0.62	0.97	0.94	0.07409	0.0004
9	009-91500	0.18	1.8694	0.0122	0.1821	0.0007	0.60	0.93	0.87	0.07443	0.0004
10	010-91500	0.34	1.7954	0.0129	0.1746	0.0009	0.70	0.94	0.89	0.07456	0.0004
11	011-91500	0.51	1.8316	0.0132	0.1804	0.0010	0.74	0.93	0.86	0.07362	0.0004
12	012-91500	0.70	1.8278	0.0112	0.1792	0.0008	0.71	0.92	0.85	0.07397	0.0003
15	015-91500	0.18	1.8500	0.0106	0.1802	0.0007	0.68	0.95	0.90	0.07446	0.0003
16	016-91500	0.35	1.8244	0.0133	0.1783	0.0009	0.72	0.92	0.85	0.07419	0.0004
17	017-91500	0.52	1.8839	0.0117	0.1832	0.0009	0.81	0.91	0.83	0.07459	0.0003
18	018-91500	0.71	1.7983	0.0103	0.1737	0.0006	0.64	0.97	0.94	0.07509	0.0003

Tabela 28 Continuação da tabela anterior (*SlpStdCorr*).

ID	202 cps	1 std (abs)	204 cps	1 std (abs)	ratio 6/4	1 std (abs)	ratio 7/4	1 std (abs)	206* (%)	ratio 2/8	1 std (abs)
3	2841.9	62.4	62.7	6.4	33068.3	11907.1	2337.7	839.8	0.0469	0.2060	0.0005
4	2307.3	40.0	51.9	6.0	40918.2	13607.0	2908.0	965.4	0.0379	0.2068	0.0004
5	2202.3	53.0	105.7	5.9	2588.6	164.3	183.5	11.6	0.5989	0.2009	0.0006
6	2149.6	24.6	74.0	8.4	16678.6	7865.6	1192.3	562.9	0.0930	0.1994	0.0006
9	2129.8	36.3	76.8	6.5	21850.6	10290.3	1542.2	725.8	0.0709	0.2019	0.0004
10	1974.3	37.6	100.1	7.0	10739.4	6158.6	760.2	433.9	0.1444	0.1978	0.0004
11	2087.3	37.6	89.6	6.6	3642.9	527.8	256.1	36.5	0.4254	0.2067	0.0005
12	2070.8	29.8	67.2	5.5	21991.6	9900.8	1561.7	703.1	0.0705	0.2086	0.0005
15	2178.3	40.6	87.1	7.5	4623.8	728.9	327.2	51.6	0.3352	0.2077	0.0005
16	2081.2	41.4	94.3	6.8	5813.4	2415.8	414.0	173.3	0.2666	0.2039	0.0005
17	1984.2	38.5	59.5	6.1	37617.6	12428.6	2659.9	878.3	0.0412	0.2010	0.0007
18	1996.6	42.2	50.1	6.0	39306.2	12015.3	2794.9	855.9	0.0394	0.2022	0.0005

Tabela 29 Continuação da tabela anterior (*SlpStdCorr*).

ID	6/8 (Ma)	6/8 1 std abs	7/5 (Ma)	7/5 1 std abs	7/6 (Ma)	7/6 1 std abs	6/8 7/6 Conc (%)
3	1090.9	4.5	1083.8	4.2	1069.4	8.7	-2.0
4	1057.4	3.7	1061.2	4.5	1068.8	11.3	1.1
5	1035.8	3.7	1043.8	3.8	1060.3	8.9	2.3
6	1029.7	3.7	1034.3	4.0	1043.9	9.7	1.4
9	1078.7	3.9	1070.3	4.3	1053.1	10.5	-2.4
10	1037.5	4.8	1043.8	4.7	1056.8	10.3	1.8
11	1069.4	5.3	1056.9	4.7	1031.0	9.7	-3.7
12	1062.6	4.2	1055.5	4.0	1040.7	8.7	-2.1
15	1068.0	3.9	1063.4	3.8	1053.9	8.4	-1.3
16	1057.9	5.1	1054.3	4.8	1046.7	10.1	-1.1
17	1084.2	5.0	1075.4	4.1	1057.6	7.3	-2.5
18	1032.3	3.5	1044.9	3.7	1071.0	8.8	3.6

5.5 Comparação do Chronus com outros programas

Apesar de muitos laboratórios terem as suas próprias planilhas de redução, a exemplo do Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, há algumas opções de software, alguns distribuídos livremente e outros pagos. A fim de mostrar os avanços na redução dos dados conseguidos pelo Chronus, alguns testes comparativos foram feitos entre ele e o programa tradicionalmente utilizado em Brasília. Esperava-se executar testes semelhantes com outros softwares, mas isso não foi possível, como é descrito a seguir.

5.5.1. UNB

A redução de dados U-Pb no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília é feita com uma planilha de Excel, onde há campos para inserir os resultados das análises de branco, dos padrões e das análises, e fórmulas necessárias para calcular as razões corrigidas das amostras. Essa planilha foi desenvolvida, desde a instalação do Thermo Finnigan Neptune em 2006, pelos professores Drs. Bernhard Manfred Bühn, Massimo Matteini da Universidade de Brasília e pela geóloga Dra. Joseneusa Brilhante Rodrigues da CPRM.

A inserção de dados nessas planilhas tinha que ser feita manualmente e por isso o professor Dr. Roberto Ventura Santos da Universidade de Brasília criou os primeiros programas em VBA, a fim de automatizar esse processo. Esses programas continuaram sendo desenvolvidos até 2013, sendo revisados e suas funcionalidades ampliadas por Luiz Affonso Pivato Neto e Felipe Valença de Oliveira (Oliveira *et al*, 2014a). Apesar de serem bastante estáveis, estes programas apresentam algumas limitações importantes:

- Durante a sua execução, nenhuma outra atividade pode ser desenvolvida no computador;
- A quantidade de memória necessária para o programa ser executado cresce rápida e proporcionalmente ao número de amostras a serem tratadas, de maneira que há um limite prático de cerca de 80 amostras (sem contar análises de branco e padrão) que podem ser processadas por vez;
- Para cada grupo de 4 amostras (para o qual são necessárias duas análises do padrão primário e duas do branco), uma nova planilha tem que ser criada, a qual deverá ser salva após o término da redução, de forma que o número de arquivos gerados durante a redução é muito grande (cada um com pelo menos 1 MB);

A performance do Chronus em relação aos programas usados até então foi testada usando um mesmo conjunto de análises. Processou-se o mesmo conjunto de análises 10 vezes com cada um dos programas registrando-se o tempo necessário para o fim da operação. Esse mesmo conjunto de

análises foi processado 4 vezes com cada um dos programas enquanto o consumo de memória e o tempo de uso do processador foram registrados, usando o monitor de desempenho do Windows 7.

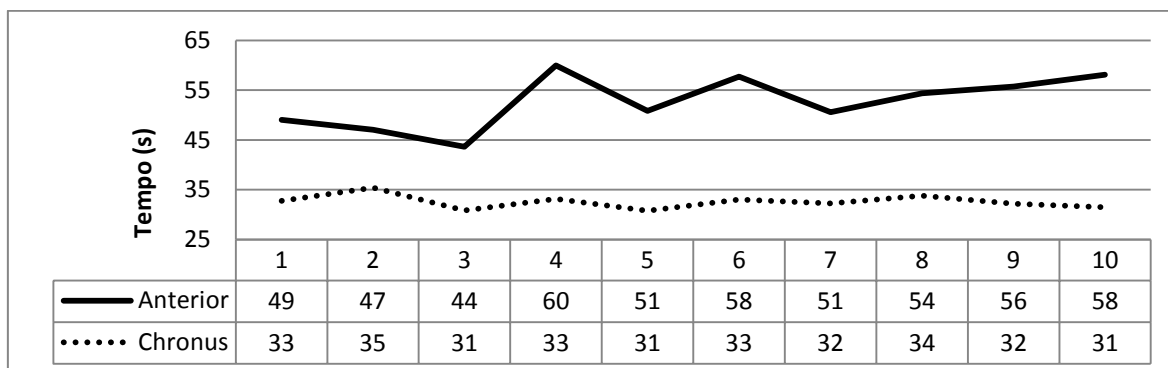


Figura 17 Tempo necessário para realizar o processamento completo dos dados no Chronus e no programa anteriormente usando na UnB.

Usando o Chronus são necessários não mais do que 35 s para completar o processamento, enquanto que o programa anterior exigia no mínimo 44 s (Figura 17). Como pode ser visto na figura 18, o consumo de memória do Chronus (constante e menor do que 100 MB) é bem menor do que o consumo do programa anterior (crescente e não inferior a 100 MB).

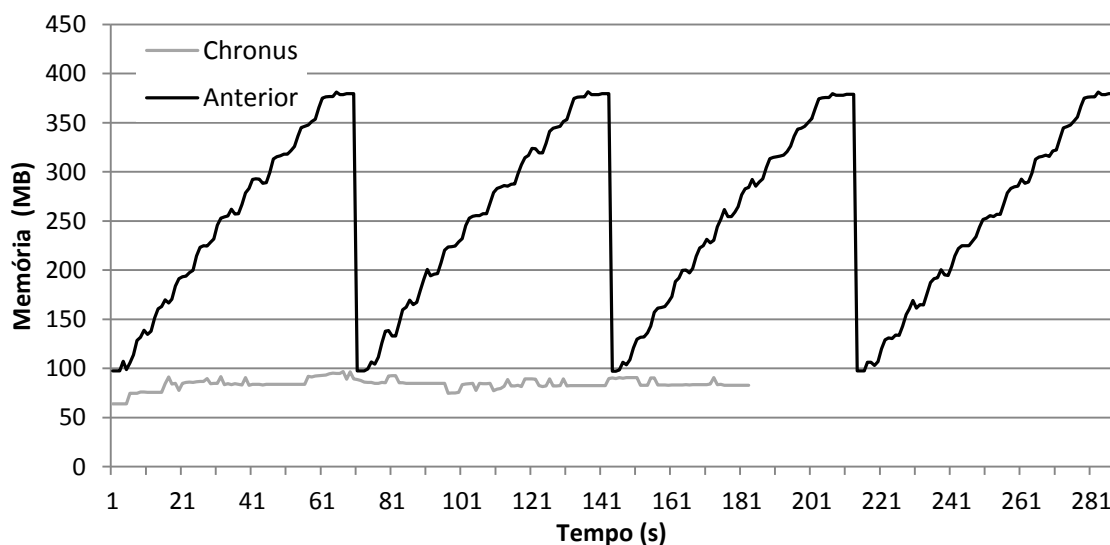


Figura 18 Consumo de memória do Chronus e do programa anterior. Teste realizado processando-se 4 vezes o mesmo conjunto de dados. As reduções drásticas no uso de memória pelo programa anterior indicam o momento em que o Excel foi fechado (única maneira de liberar memória para processar novamente os dados). Como esses dados são tomados em relação ao tempo, é ainda possível destacar o menor tempo necessário para o Chronus processar o mesmo conjunto de análises.

O último teste comparativo refere-se ao tempo do processador dedicado ao Excel durante a execução do Chronus e do programa convencionalmente utilizado (Figura 19). Esse teste mostrou que no início do processamento, quando o Chronus busca os arquivos necessários à redução e faz as primeiras checagens desses dados, o processador é mais exigido do que durante todo o processamento

com o programa convencional. Entretanto, rapidamente essa demanda por processamento cai a níveis muito inferiores ao do programa convencional.

Uma última diferença relevante entre o Chronus e o programa até então usado na UnB é que apenas um arquivo, no formato excel, é gerado do final da redução dos dados. Característica bastante contrastante em relação ao outro programa, no qual uma nova planilha deve ser gerada a cada processamento de 4 amostras.

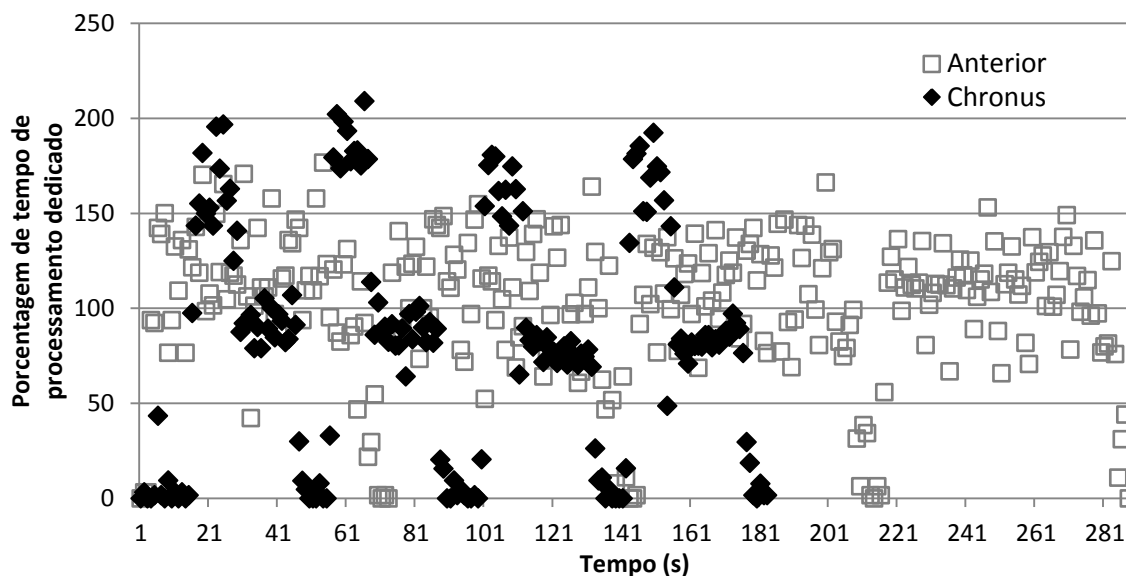


Figura 19 Porcentagem de tempo de processamento do núcleo(s) de processamento dedicado ao Excel e ao programa anterior durante a execução de 4 reduções consecutivas. Os valores acima de 100% indicam que mais de um núcleo de processamento está sendo utilizado. Os valores próximo de 0 indicam os momentos de abertura ou fechamento do Excel, no caso do programa convencional. No caso do Chronus, não é necessário a princípio fechar o Excel® antes de rodar novamente o programa, de maneira que esses valores ~0 indicam o fim do processamento.

5.5.2. OUTROS PROGRAMAS DISPONÍVEIS

Há pelo menos três pacotes de programas desenhados para a redução de dados U-Pb: Iolite (Paton *et al.*, 2011); Glitter (<http://www.glitter-gemoc.com/>); UPb.Age (Solari and Tanner, 2011). Os dois primeiros não puderam ser testados por serem programas pagos.

Por outro lado, o UPb.Age, desenvolvido na linguagem R (uma linguagem voltada para análises estatísticas), apesar de ser distribuído gratuitamente, oferece uma grande barreira para usuário não habituados com linguagens de programação: a sua operação, pelo menos nos primeiros passos da redução de dados, é feita por linhas de comando. Além disso, ele foi desenhado para métodos de análise onde análises de branco são realizadas sempre antes das análises de amostras ou padrões. Essa é uma diferença fundamental do método implementado por Bühn *et al* (2009), onde o branco é analisado antes e depois de um pequeno grupo de amostras e padrões.

6 LA-ICPMS U-PB DATA REDUCTION USING CHRONUS: A NEW ADD-IN FOR EXCEL

6.1 Introduction

The first paper presenting the solid sample introduction by *laser* ablation in an inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) addressed some of its potentials to isotopes detection and problems related to the transient (short duration) signals (Gray, 1985). The possibility of applying LA-ICPMS to geochronology was soon evaluated, testing its suitability mainly based on Pb-Pb ages (Fryer *et al.*, 1993; Feng *et al.*, 1993). The main advantages of this technique instead of the traditional isotope dilution method are the very simple sample preparation, low cost, fast analyses and especially the high spatial resolution (Košler *et al.*, 2002; Paton, 2010; Schoene, 2013). These characteristics are even more important to sedimentary basin provenance studies, considering the high number of analyses necessary to correctly constrain all major sources (Dodson *et al.*, 1988; Košler *et al.*, 2002; Vermeesch, 2004).

In 2006, the Geochronology Laboratory of the University of Brasilia was equipped with a New Wave 213 μ m Nd-YAG solid state *laser* attached to a Thermo Finnigan Neptune multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer, which is mainly dedicated to U-Pb analyses (For details on the equipment and analytical method, see Böhn *et al.*, 2009). All data reduction is conducted in Microsoft Excel spreadsheets automated by programs written in Visual Basic for Applications (VBA), a programming language that provides full interaction with all Excel environment and its tools (Mansfield, 2010; Walkenbach, 2010a,b).

Despite the existence of some programs, data processing with Excel, with or without some degree of automation, is very common and, due to its wide use and the consequent familiarity that users have with Excel, in such a way that add-ins developed to Excel are still relevant to the geosciences. A new program named Chronus was written in VBA to operate in Excel environment, aiming at (I) improving our data processing, (II) reducing the large amount of virtual space necessary to store the reduced data and (III) eliminating some limitations that the first programs used to reduce data had (*e.g.* the limitation of the number of samples to be reduced, the necessity to name raw data files with specific names, the difficulty to add new standards to be used in data reduction). Most of the code is completely new, but a small part was imported from <http://www.cpearson.com/Excel/VBAArrays.htm>. Chronus can handle all U-Pb data provided by LA-ICPMS. However, it is not designed for the graphical representation of the data. For this purpose, the use of Isoplot (Ludwig, 2012) is suggested. Indeed, because Chronus uses some of its functions, it is necessary to install Isoplot before running Chronus. Also for data visualizations, there is Topsoil, the new generation of desktop application designed for geochronologists, which is developed by CIRDLES (<https://cirdles.org/>).

6.2 Data Reduction Process

Chronus creates a new Excel spreadsheet with many sheets that are used to store the settings and results of data reduction. The process of reducing data is divided in 4 consecutive steps: (I) selection of settings to reduce data and preparation of data; (II) evaluation of blank; (III) blank correction of samples and standards; (IV) correction of samples and secondary standards based on primary standard analyses. A lot of information related to each step is stored in specific sheets created by the program. A remarkable point about preserving all steps of data reduction, in different sheets, is that it makes easy to evaluate each one individually. All blank isotopes peaks averages, for example, are in the sheet *BlkCalc*, so the user can access the condition of the system during the analytical session. The same is also true for samples and standards, or samples already corrected based on standards. This is an innovative and important aspect of Chronus, because it allows the users to monitor critical parameters of their analyses which otherwise would pass unnoticed.

6.2.1. DATA REDUCTION SETTINGS

Setting up the program accordingly to the method of analysis employed is the first step of data reduction (**Figure 1**). A lot of information must be provided by the user that will be stored by Chronus in a sheet called *Start-AND-Options*, making it possible to reuse this information in other sets of analyses carried out under the same conditions. Information of samples and standards, ablation procedure (spot versus raster) and mode of analysis (MIC versus Faraday cups) are given employing a Chronus user-friendly form (Figure 1). There are also advanced options accessible by clicking on preferences. These options include fields for modifying the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$ constants, and the factor used to convert millivolts (mV) to counts per second (CPS).

Before start data reduction, the user must select in the raw data file in which column each isotope signal is. Chronus opens one of these files and ask the user to select all isotopes ranges (column and respective lines), including the header. During the data reduction process, the program opens all files and manipulates these ranges in order to calculate everything that is necessary. This step is also necessary because the program will check each file before starting data reduction. Chronus is also set up to warn the user if any file does not contain one of the isotopes (i.e. one header is missing). The program opens all raw data files and checks if they were exported correctly, that means that the program will try to find the header of each isotope selected by the user and also check if all cycles are present. It also verifies if the signal of ^{238}U is too small in most of the cycles, advising the user in this case, a way to draw user's attention to an analysis that maybe have failed. Being able to change the cell references is important considering that each modification in the method of analysis may result in differences in raw data files (e.g. isotopes detectors may switch positions).

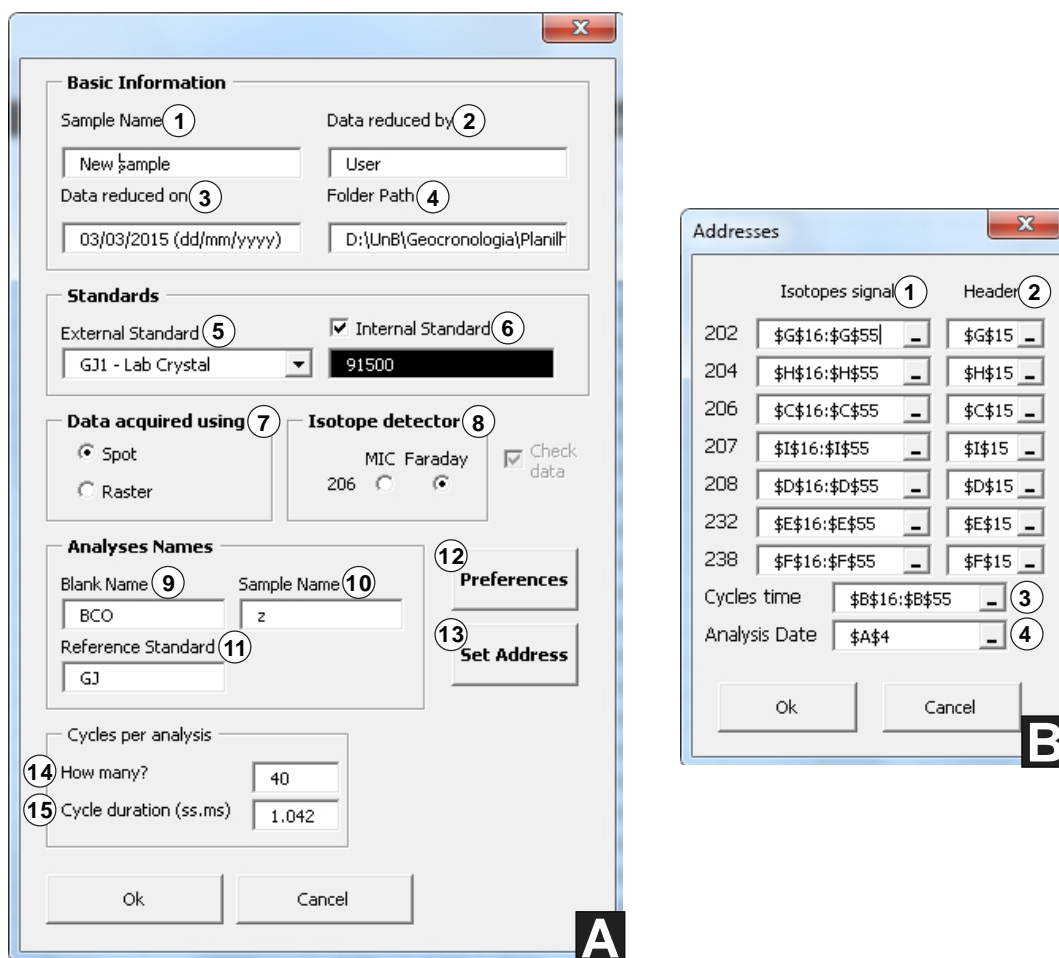


Figure 1 Userforms with all the necessary information to reduce data, which should be provided by the user. **A1, 2 and 3** - Supplementary information about the sample. **A4** - Folder where raw data files are stored. **A5** - Primary standard analyzed with sample. The standard available can be changed, modified or deleted in preferences (12). **A6** - When a secondary standard is also analyzed, Chronus use the name(s) in this field to highlight the results of this/these standards. **A7**- Analyzing samples by raster or spot demands different mathematical approaches to reduce data, due to differences on laser induced mass fractionation. **A8** - All isotopes signal must be in counts per second, so a factor of conversion should be applied to ^{206}Pb intensity if it was detected by a Faraday cup. **A9, 10 and 11** - Names of blanks, samples and primary standards analyses files. Chronus uses this to check and process data. **A12** - Advanced preferences. **A13** - Button used to access interface. **A14** - Number of cycles per analysis. **A15** - Duration of each cycle. **B1** - The fields in this columns are the range addresses of isotopes intensities in the raw data files. **B2** - Cells addresses of the headers in raw data files. **B3 and B4** are respectively the range address of cycles time and the data of analysis in raw data files.

As default, Chronus adopt the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ constant recommended by Steiger and Jäger (1977) ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 137.88$). Discussions about its reliability in uranium-bearing minerals can be found in Hies *et al.* (2012). ^{204}Pb in U-Pb LA-ICPMS method is used to estimate non-radiogenic lead present in zircon crystals. However, in the gases used to carry material from laser and sustain plasma (He and Ar respectively; Bühn *et al.*, 2009) there is some ^{204}Hg , which interferes with ^{204}Pb . Considering the isotopic abundance of Hg (Zadnik *et al.*, 1989; Berglund and Wieser, 2011), it is possible to estimate the ^{204}Hg based on the ^{202}Hg ($^{204}\text{Hg}/^{202}\text{Hg} = 0.23$) and then remove the interference from ^{204}Pb .

6.2.2. DATA ENTRY

Chronus was designed based on the output files from Thermo Scientific Neptune (version 3.2.0.0), which are tab-delimited text format files. In these files, each column corresponds to one isotope signal and each line is an analysis cycle. The first column holds the analysis time of each cycle. Besides the isotopes signal and the analysis time, Chronus requires the analysis date and the headers for each isotope.

Correct date and time are crucial for Chronus automatically set which blank(s) will be used in standards and samples correction, as well as which primary standards (those closest in time before and after) will provide the correction factor to samples and secondary standards. This means that the name of the files do not have to represent the order followed during analyses, Chronus can compare the time when each analysis was done and associate the correct blanks, standards and samples. The address of each raw data file in the hard drive, the blanks and the primary standard analyses chosen automatically by Chronus to correct the samples, as well some other information are stored in a sheet called *SamList*.

6.2.3. BLANK CORRECTION

After setting the program and preparing the raw data, the blank analyses are evaluated. All blank files are opened, isotopes signals that are in mV are converted to CPS and then an average of each isotope is calculated. The uncertainty of each isotope is calculated as described latter in this paper, in the section *Confidence limits*. All information about blank analyses is stored in a sheet called *BlkCalc*, which is then accessed by the program to correct samples, avoiding the necessity to open blank files again.

Each primary standard is corrected based on the closest blank analysis in time. For samples and secondary standards (treated as unknown samples), the treatment is similar, but the blank signals before and after each of them are averaged and then subtracted from the sample. This is a standard procedure, but it is possible to change which blank will be used for both primary standards and samples (including secondary standards), if the user identify a contaminated blank signal, for example. All the results of this correction are store in a sheet called *SlpStdBlkCorr*.

6.2.4. SAMPLES AND SECONDARY STANDARDS PROCESSING

After the blank correction, the ratios and mass intensities of samples and standards are calculated. Most of this is straightforward (averages and standard deviations of the masses intensities), but mass fractionation induced by different process requires a more complex approach in order to calculate isotopic ratios. The two major concerns in LA-ICPMS U-Pb geochronology are mass fractionation induced by the mass spectrometer, called mass bias, and by the laser during the ablation.

In order to correct both of them, the intercept (Sylvester and Ghaderi, 1997; Košler *et al.*, 2002) and then the sample-standard bracketing (Albarède *et al.*, 2004) methods are applied.

6.2.4.A. Intercept method

As suggested by Hirata and Nesbitt (1995), the first attempts to date rocks by analyzing U and Pb isotopes were harmed by the, at that time, yet undescribed mass fractionation induced by the *laser*. These same authors suggested that the defocusing of laser during ablation and the higher volatility of Pb in relation to U would explain this phenomenon.

Considering that ^{207}Pb and ^{206}Pb have similar masses, it is not expected that large fractionation occurs during the *laser* ablation and, thus, ratio $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ should be approximately constant. However, for ratios between U and Pb isotopes, which masses are very different, fractionation largely occur during *laser* ablation and there is a linear relationship between isotopic ratios and time. Usually during a zircon laser ablation, its $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio increases gradually following a linear trend (Košler *et al.*, 2002). Paton *et al.* (2010) observed other downhole fractionation patterns, but only in analyses longer than 40 s, which is the standard duration adopted at the Brasília.

An approach to deal with this linear data is to assume that the true ratio is that at the beginning of ablation and that all following ratios are fractionated (Sylvester and Ghaderi, 1997). In order to calculate U/Pb ratios and their uncertainties, the method of intercept derived from the least squares method is adopted by Chronus (Košler *et al.*, 2002; Bevington and Robinson, 2003). Uncertainties are evaluated based on the standard deviations of each data point in relation to the predicted points from the linear fit model (Bevington and Robinson, 2003). This means that the ratio at $t = 0$ is considered the true ratio and, equally important, that all set of cycles are taken into account on the uncertainty estimation (Sylvester and Ghaderi, 1997).

In Chronus, this approach is also applied either for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios, even if Pb isotopes fractionation is not apparently clear in LA-ICPMS method (Figure 2B). In order to calculate intercept of a regression line through data points and its uncertainty, and considering the trend linearity, its slope (B) and then the intercept (A) are calculated by Chronus as:

$$B = \frac{\sum_i XiYi - \sum_i Xi \times \sum_i Yi/n}{\sum_i (Xi)^2 - (\sum_i Xi)^2/n} \quad \text{Eq. 1}$$

$$A = \bar{Y} - B \times \bar{X} \quad \text{Eq. 2}$$

where Xi is time, Yi is $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ or $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, n is the number of analysis, \bar{Y} and \bar{X} are the averages of isotopic ratios and time, respectively (Bevington e Robinson, 2003; Meier & Zund, 2000; Košler *et al.*, 2002). The standard deviation of the intercept (S) is

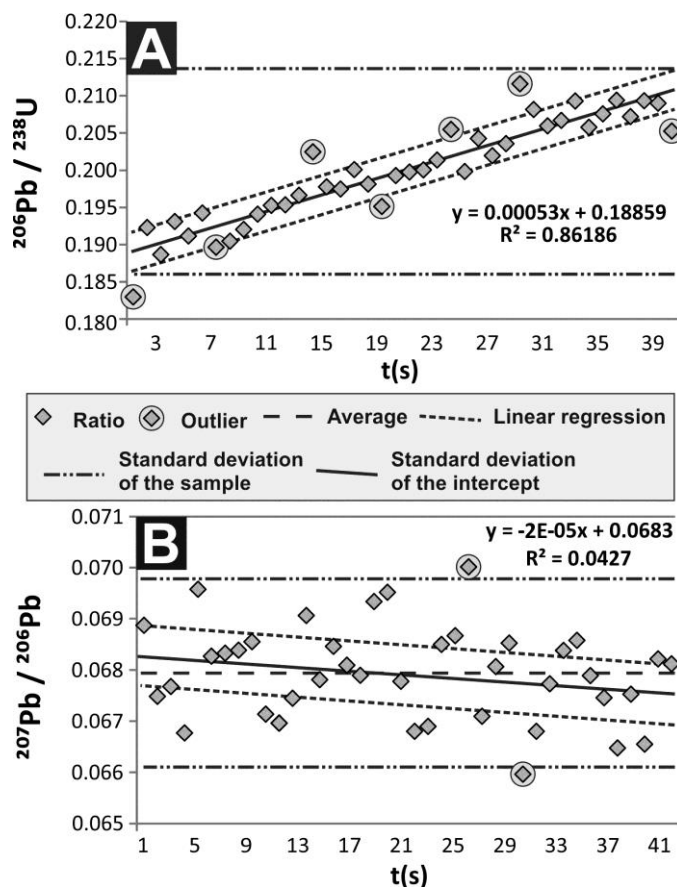


Figure 2 A and B are respectively the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ fractionation patterns during laser ablation. The fractionation is much more obvious in $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios (A), but it also happens with the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (B). The standard deviation calculated using the intercept method is smaller than the standard deviation of the sample, regardless of which ratio is being used (compare A and B). For this reason, the standard deviation of the intercept is not used by Chronus while the standard deviation test is applied to $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios. The result would be the rejection of a lot of data points (B).

$$S = \frac{\sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}{n - 2} \quad \text{Eq. 3}$$

and the intercept uncertainty (SD , standard deviation) is then calculated as

$$SD^2 = \frac{\sum X_i^2}{N \times \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \times S \quad \text{Eq. 4}$$

The first term of *Eq. 4* is equivalent to the expression below, from Košler *et al.* (2002):

$$\frac{\sum X_i^2}{N \times \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} = \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_i (X_i - \bar{X})^2} \right) \quad \text{Eq. 5}$$

Concerning the “goodness of fit”, but not the shape of the relationship, the correlation coefficient (r , Eq. 6) and the coefficient of determination (r^2 , correlation coefficient squared) are employed (Boyd *et al.*, 2008):

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} * S_{yy}}} = \frac{\sum_i (X_i - \bar{X}) * (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2 * \sum_i (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad \text{Eq. 6}$$

$$SS_x = \sum (X_i - \bar{X})^2 \quad \text{Eq. 7}$$

$$SS_y = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 \quad \text{Eq. 8}$$

where SS_x e SS_y are the sum of the squared deviations and SS_{xy} is the covariance between X and Y . Positive or negative values of r indicate positive or negative correlation between X and Y , while high r^2 , which varies between 0 and 1, indicates that most of variation in Y is predictable by X (Boyd *et al.*, 2008).

6.2.4.B. Sample-standard bracketing method

Sample-standard bracketing method is applied to the whole set of analyses by virtue of ICPMS mass bias and instrumental drift (Hirata and Nesbitt, 1995; Bühn *et al.*, 2009; Albarède *et al.*, 2004). Considering the mass-fractionation exponential law, Albarède *et al.* (2004) obtained

$$(Ri)_{sple} = (ri)_{sple} * Cf = (ri)_{sple} * \frac{(Ri)_{std}}{(ri)_{std1}^{1-\theta} * (ri)_{std2}^{\theta}} \quad \text{Eq. 9}$$

where $(Ri)_{sple}$ is the sample ratio corrected for mass bias and $(ri)_{sple}$ is the measured sample ratio. Cf is the correction factor calculated, which is dependent on $(Ri)_{std}$ (standard certified ratio), $(ri)_{std1}$ (standard ratio measured before sample) and $(ri)_{std2}$ (standard ratio measured after sample). θ is based on analyses times (Figure 3) and it is calculated as

$$\theta = (t_{slp} - t_{sdt1}) / (t_{std2} - t_{sdt1}). \quad \text{Eq. 10}$$

In general, the longer the plasma is on, the more stable it becomes. In consequence, during a whole day of analyses, the number of primary standards intercalated between samples can be reduced. For this reason, at Geochronology Laboratory of the University of Brasilia, samples and secondary standards (treated as unknown samples) are usually analyzed in small blocks of 4 (morning) to 8 (afternoon or night) samples in maximum. This is critical for applying the sample-standard bracketing

method, because its basic assumption is that the mass fractionation between primary standards and samples changes smoothly (Albarède *et al.*, 2004).

6.2.4.C. Ratio $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$

The natural ratio $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ was considered constant and equal to 137.88 (Steiger and Jäger, 1977) for a long time, but new studies observed some minor variations. However, the impact of this variation in $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, at least in uranium-bearing minerals, only becomes relevant for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ age uncertainties smaller than ~1.6 Ma (Hies *et al.*, 2012). For $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ages, the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ variation is only relevant for uncertainties smaller than 1.6 Ma. For this reason and recognizing the bigger uncertainties usually achieved by LA-ICPMS, typically only ^{238}U is analyzed. Chronus adopts the Steiger and Jäger (1977) constant and ^{235}U is estimated using the following equation:

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} = \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} * \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} * \frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} \quad \text{Eq. 11}$$

6.2.5. UNCERTAINTIES AND CONFIDENCE LIMITS

The estimative of an isotopic ratio (and age), based on N measurements, is not enough to describe an analyzed grain. There is a variation of the measurements, due to many factors that affect the analysis: plasma and laser instability, grains crystallographic defects and inhomogeneities, too low concentration of the isotopes, etc. In addition, the size of the sample (number of measurements) might be small, maybe because of the factors presented previously, also because of the size of the grain that makes impossible taking more measurements.

Even with all these difficulties, the objective of the data reducing process is to obtain information about the population (*e.g.* the whole grain volume analyzed) by estimating its statistical parameters (mean, variance, standard deviation, *etc.*). Considering the values calculated from a sample, a range of likely values for the population that provided the sample can be set. This range is the confidence interval and it is dependent of the parameter α , the confidence level. Such parameter means the probability of selecting a random sample that will not produce a result consistent with the whole population (Montgomery *et al.*, 2011).

In any experiment, population mean (μ) and variance (σ^2) are usually unknown and estimated by sample mean and variance (\bar{X} and s^2 , respectively). Even though normal (Gaussian) distribution is considered to describe the data, these parameters are calculated based often on samples with small size ($n < 40$). In these cases, the t distribution, a slightly different distribution, which tends to be equal to Gaussian for large samples, should be applied (Montgomery *et al.*, 2011).

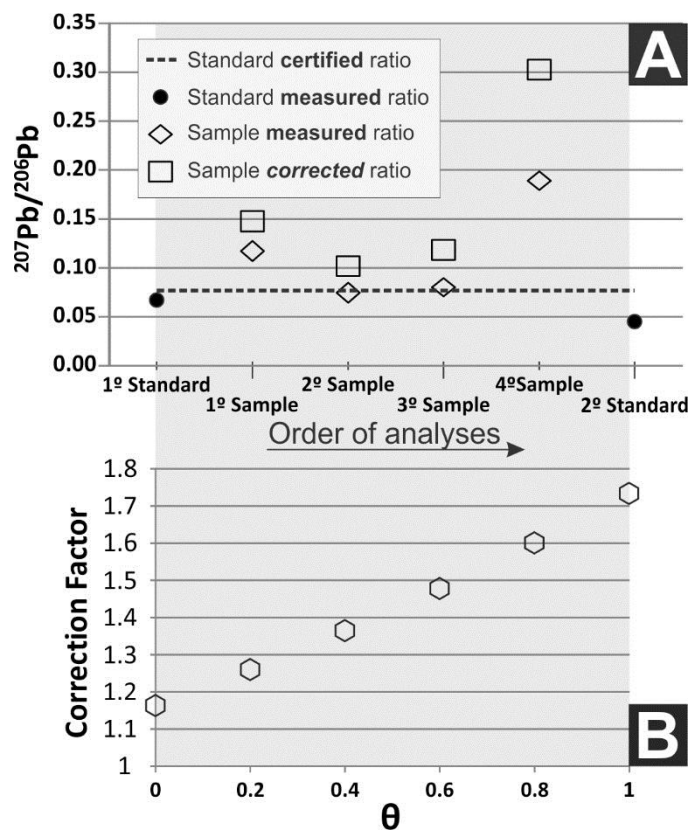


Figure 3 A - Correction of four samples measured ratios (open diamonds) by 2 primary standards (filled circles), considering the standard certified $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio (dashed line). Note that all samples corrected ratios are bigger than the measured ratios, which implies that all correction factors are larger than 1 and that both standard measured ratios were smaller than the certified. **B** - Correction factors for samples linearly interpolated between standard correction factors. In the first analysis of the standard (Std1), its ratio was closer to the certified value than in the second (Std2). This means that, supposing that it was necessary to correct even the standard measured ratios, the correction factor of Std1 would be lower (~1.15) than the same factor of Std2 (~1.70).

In order to calculate the confidence limit of some quantity and considering that deviations from the true value are possible in both directions, the standard error will be multiplied by the student's t factor and the uncertainty will be (Montgomery *et al.*, 2011):

$$\sigma = t_{\alpha/2, dof} \times SE \quad \text{Eq. 12}$$

The t factor is dependent of α and the degrees of freedom (dof). In geochronology, the most common confidence levels calculated are those related to the 1σ and 2σ intervals of a normal distribution, respectively ~32% and ~5%. For samples means, $dof = n - 1$, while for intercepts, $dof = n - 2$. Before propagating errors, equation 12 is applied to all quantities in pursuance of determining their confidence limits for $\alpha = 32\%$ (1σ).

It was not necessary to implement all the formulas presented previously because Excel has already some of them. Although, the standard error of the intercept (Eq. 4), ratio $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ based on

$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (Eq. 11), the formula to correct mass bias of samples (Eq. 9) and the θ parameter (Eq. 10) had to be implemented.

6.3 Uncertainties propagation

Uncertainty estimation is a fundamental part of data reduction because a measurement without its related uncertainty has no meaning (Ludwig, 2003). A rock, mineral or geological process age should be compared to other ages in order to describe the evolution of a specific context, but just a date is not enough, it is necessary to know how confident it is, so the conclusions about it could be as accurate as possible. Even commonly used as synonyms, the concept of errors and uncertainties are slightly different following some authors. Error is the difference between the measured and a value considered the correct (accuracy), and the uncertainty is the dispersion of a group of values that can be attributed to the measured quantity (Bürger *et al.*, 2010).

In U-Pb LA-ICPMS, some of the main sources of uncertainties are:

- Measurement of the ratios and peaks of interest, which are affected by elemental fractionation and mass bias, induced by laser ablation and ICPMS respectively;
- Uncertainty of the primary standard ratios, its within-run measurements and reproducibility;
- Measurement of gas blank;
- ^{204}Hg interference on ^{204}Pb correction
- Common lead correction

Chronus uses a simple approach to estimate their uncertainties, performing a quadratic addition of all analytical uncertainties relevant to a quantity (isotope signal or isotopic ratio):

$$\sigma_Z = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2}. \quad \text{Eq. 13}$$

σ_Z is the uncertainty of Z considering uncertainties in A, B and C, which must be expressed as relative terms (Horstwood, 2008). Uncertainties are only propagated when samples (including secondary standards) are corrected using the primary standard and saved to *SlpStdCorr* sheet (in *SlpStdBlkCorr* sheet the uncertainties are only those from the sample, without any error propagation).

At least the analytical uncertainties of the samples are always propagated, but it is possible to choose if blank uncertainties should be added to samples, *e.g.* cases when the blank correction is not paltry. The user is strongly advised to also propagate primary standard uncertainties. This can be accomplished by quadratic addition of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ uncertainties from primary standard analysis before and after the sample being evaluated, taking into consideration the factor θ (Eq. 10).

Another option was designed recognizing the literature concern about the variation of the normalization factor (or the primary standard reproducibility), which is applied to samples in order to correct mass bias induced by ICPMS (Ireland *and* Willians, 2003; Horstwood, 2008; Cottle *et al.*, 2012; Ibanez-Mejia *et al.*, 2014). The uncertainty method applied by Chronus takes into account an over-dispersion factor (OD) of the primary standard analyses (York, 1966, 1969; Wendt and Carl, 1991; Ibanez-Mejia *et al.*, 2014) that is estimated by:

$$OD = \sqrt{MSWD} \quad \text{Eq. 14}$$

MSWD is the Mean Square of the Weighted Deviates, which is calculated as the sums of squares of weighted residuals divided by the degrees of freedom. Before calculating the MSWD, Chronus propagates the “certified” uncertainties (those uncertainties related to the most precise measurements of the primary standard) into the primary standard analyses, increasing their uncertainties. For more information about the interpretation of MSWD, the reader is referred to Horstwood (2008) and the references therein.

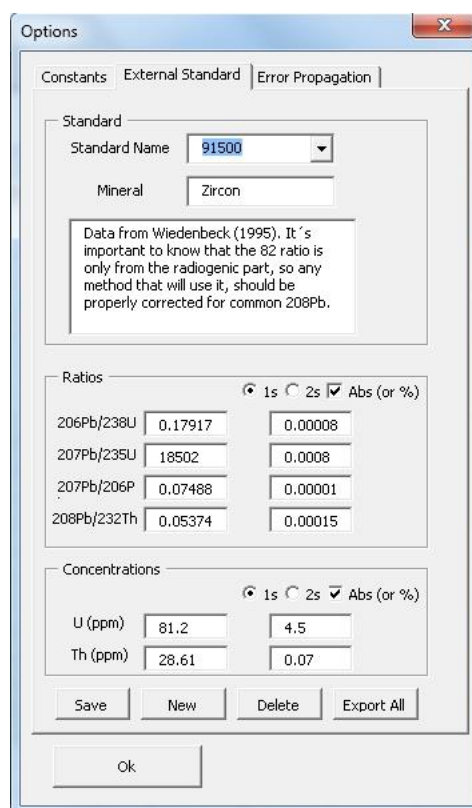


Figure 4 User interface that provide access to primary standard information stored in Chronus database. Addition, modification and even deletion of standards are easily done through this window.

Using the WtdAv function of Isoplot (Ludwig, 2012), the MSWD is calculated for all measurements of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ of the primary standard, except for those that fail the Isoplot built-in outlier-rejection algorithm. If the MSWD of these ratios is >1 , indicating an excess of scatter, then Chronus multiples all corresponding samples relative uncertainties by Eq. 14.

The addition of the excess of scatter, indicated by the primary standard analyses, is interesting because all scatter that is due to analytical issues, but not revealed by the counting statistics (e.g. mass bias for each sample), is taken into account (Black *et al.*, 2004).

An important aspect of uncertainty assessment is that an analysis cannot be more precise than the primary standard to which all analyses are somehow normalized (Horstwood, 2008). Chronus has a small database (Table 2) of standards commonly used in LA-ICPMS that can be easily modified and exported by using an user interface (Figure 4).

As an example, the equation applied by Chronus to propagate uncertainties into sample $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ is presented below. These might change adapting to the different sources of uncertainties chosen by the user.

Table 1 Example of error propagation equation applied by Chronus to sample $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ uncertainty. Depending on the user choice to propagate one or other sources of uncertainty, elements of this equation are eliminated, but at least the uncertainty of the sample, calculated by the intercept method, is taken into account. If the user does not choose to propagate blank uncertainties, Eq. 16 and Eq. 17 will be equal to 0. If the user do not choose to take into account the uncertainties do the primary standard, Eq. 18 and Eq. 19 will be 0. However, it is possible to propagate uncertainties of the primary standard using its reproducibility ($(MSWD_{7/6})^{1/2}$): Eq. 18 and Eq. 19 will still be equal to 0, but the certified uncertainties of the standard are automatically added using a different formula.

$$Slp_{7/6}1\sigma^2 = (MSWD_{7/6})^{1/2} \times \left[\left(\frac{Slp_{7/6}1\sigma_{int}}{Slp_{7/6}int} \right)^2 + Blk_{206}1\sigma + Blk_{207}1\sigma + Std_{7/6}1\sigma + Cert.Std_{7/6}1\sigma \right] \quad \text{Eq. 15}$$

$$Blk_{206}1\sigma = Blk_{206(1)}^2 + Blk_{206(2)}^2 = \left(\frac{Blk_{206(1)int}1\sigma}{Blk_{206(1)}} \right)^2 + \left(\frac{Blk_{206(2)int}1\sigma}{Blk_{206(2)}} \right)^2 \quad \text{Eq. 16}$$

$$Blk_{207}1\sigma = Blk_{207(1)}^2 + Blk_{207(2)}^2 = \left(\frac{Blk_{207(1)int}1\sigma}{Blk_{207(1)}} \right)^2 + \left(\frac{Blk_{207(2)int}1\sigma}{Blk_{207(2)}} \right)^2 \quad \text{Eq. 17}$$

$$Std_{7/6}1\sigma = Std_{7/6(1)}^2 + Std_{7/6(2)}^2 = \left(\frac{Std_{7/6(1)int}1\sigma}{Std_{7/6(1)}} \right)^2 + \left(\frac{Std_{7/6(2)int}1\sigma}{Std_{7/6(2)}} \right)^2 \quad \text{Eq. 18}$$

$$Cert.Std_{7/6}1\sigma = \left(\frac{Cert.Std_{7/6}1\sigma}{Std_{7/6}} \right)^2 \quad \text{Eq. 19}$$

$Slp_{7/6}$	Sample $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio
$MSWD_{7/6}$	Mean Square of weighted deviations (MSWD) of primary standard analyses.
Blk_{206}	Blank ^{206}Pb average
Blk_{207}	Blank ^{207}Pb average
$Std_{7/6}$	Standard $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio
(1) and (2)	Analyses before (1) and after (2) sample.
1σ	Quantity uncertainty for α (confidence coefficient) approximately equal to 5%
int	Calculated using the intercept method.

Table 2 Standards present in Chronus database. This is just a sample of the complete table, which can be accessed by the user using Chronus main user-interface and clicking on preferences. The user also can change, add or delete any standard. This table can be exported, what is useful to compare and check all data at once. Sigma (σ) means the uncertainty of the ratio to the left. The last two columns are information regarding how the uncertainties are presented: if they are one or two sigma and if they are absolute or relative (%).

Standard Name	Mineral	Description	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	σ	Ratio Errors 1/2 std	Ratio Errors Abs
Mud Tank	Zircon	Jackson <i>et al.</i> (2004)	0.1202	4.9	1.0569	5.3	0.0638	1.9	2	TRUE
44069	Monazite	Aleinikoff <i>et al.</i> (1996).	0.068129	0.000057	0.5196	0.00035	0.05693	0.00014	2	TRUE
BLR-1	Titanite	Aleinikoff <i>et al.</i> (2007).	0.17628	0.00023	1.806	0.0033	0.074308	0.000048	2	TRUE
GJ1	Zircon	Jackson <i>et al.</i> (2004).	0.09761	0.00011	0.8093	0.0009	0.06014	0.00001	2	TRUE
Temora 2	Zircon	Black <i>et al.</i> (2004).	0.066789	0.000057	0.5081	0.0005	0.055184	0.000036	2	TRUE
91500	Zircon	Wiedenbeck <i>et al.</i> (1995).	0.17917	0.00008	18,502	0.0008	0.0749	0.00001	1	TRUE

6.4 Results and Discussion

6.4.1. CHRONUS PERFORMANCE

Chronus usually takes ~0.5 s to reduce a single analysis applying the standard procedures, so 50 s is necessary to reduce a complete session with 100 analyses, including the blanks, the primary and the secondary standards, and the samples. In an ideal case, for analyses without any anomaly, this means that no further action with the analysis would be necessary, the user could start plotting the ellipses or averaging data. However, it is highly recommended to open each analysis and to seek outliers (related to grain zoning, unpreserved crystal structures or even equipment failures) that could dramatically impact the results

Chronus also offers a standard deviation test that can be applied to both a single analysis or to all analyses automatically. The user can choose to apply the test to any of the ratios $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{232}\text{Pb}/^{238}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, testing a combination of them or each one individually. Only for the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio, the standard deviation of the intercept is used (Eq. 4), for all other ratios the standard deviation of the sample is calculated. The standard deviation of the rations being checked are multiplied by a factor indicated by the user, creating an uncertainty envelop: any data point outside of this envelop is removed.

6.4.2. ANALYSIS OF 91500 AND PLEŠOVICE

At the Geochronology Laboratory of the University of Brasilia, GJ-1 zircon is usually analyzed as primary standard for most of analyses and 91500 as a secondary standard. For some special cases (*e.g.* Phanerozoic grains of zircon), Temora zircon is employed as a primary standard. The other available standard is the Plešovice zircon, analyzed as a secondary standard. In pursuance of showing the quality of Chronus output data, 91500 and Plešovice zircon were analyzed taking GJ as

primary standard. Due to the elevated signals from the main isotopes, contributions from the blank are paltry, therefore its uncertainties were not propagated into standards and samples. The consequences of propagating primary standard uncertainties by its individual measurements or by the reproducibility over the entire analytical session are addressed by these examples.

1.1.1.A. Plešovice

Plešovice was analyzed in a single session on March 2014, when 47 analyses were done in multiple grains with spot size of 30 μm , taking the GJ-1 zircon as primary standard. Uncertainties were calculated by two different methods, considering or not the reproducibility of GJ-1 (Figure 5 and Figure 6). No common lead correction was necessary as indicated by the elevated $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios (Table 3). A range of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages from 337.8 Ma to 356.8 Ma was obtained.

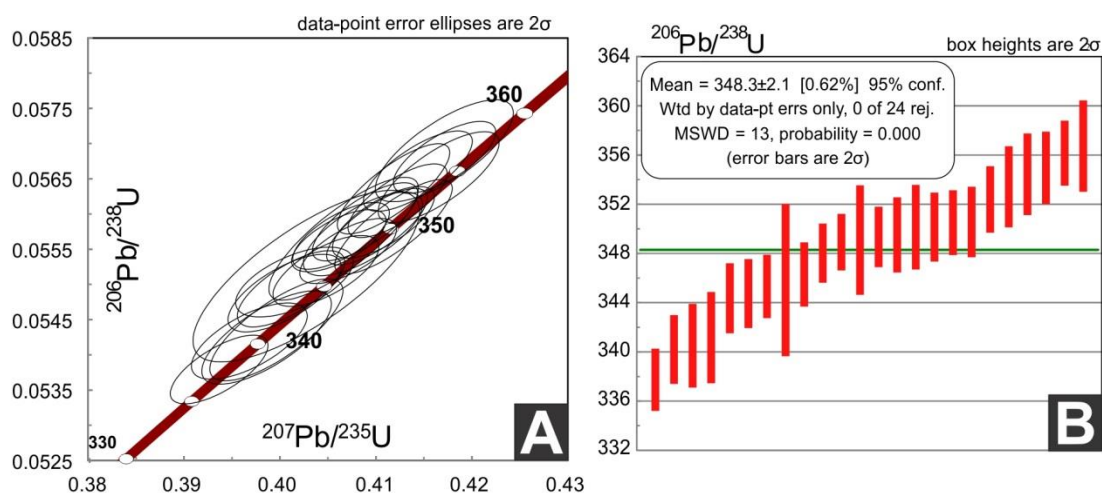


Figure 5 Plešovice U-Pb ratios and ages diagrams created with Isoplot. The uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, analyses of the primary standard (GJ-1) immediately before and after each sample and the GJ-1 uncertainties obtained by Jackson *et al* (2004). A - Concordia diagram showing the range of highly concordant ages of Plešovice zircon standard. B – Weighted average of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (green line).

By considering the GJ-1 excess of scatter, the uncertainties of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ratios were increased by a factor of ~ 3.1 and ~ 1.4 respectively. There was no changing in $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ because the MSWD of GJ-1 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios was 0.7. Also, the error correlation between $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ratios declined (from ~ 0.7 to ~ 0.4), which resulted in error ellipses elongated parallel to the $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ axis (compare Figure 5A and Figure 6A). The error-weighted average of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages, ignoring the reproducibility of GJ-1 ratios, is 348.3 ± 2.1 Ma (MSWD = 13). When the GJ-1 reproducibility is considered, the MSWD decreases to 2.3 but the weighted average is 347.9 ± 2.2 Ma. Both of these averages are in agreement within errors, however they are considerably older than the ID-TIMS age of Plešovice (337.13 ± 0.37 Ma; Sláma *et al.*, 2008).

Besides ID-TIMS, Plešovice zircon was also analyzed by LA-ICPMS (spot and raster) and SIMS (Sláma *et al.*, 2008). LA-ICPMS ages obtained by three different laboratories, with linear raster

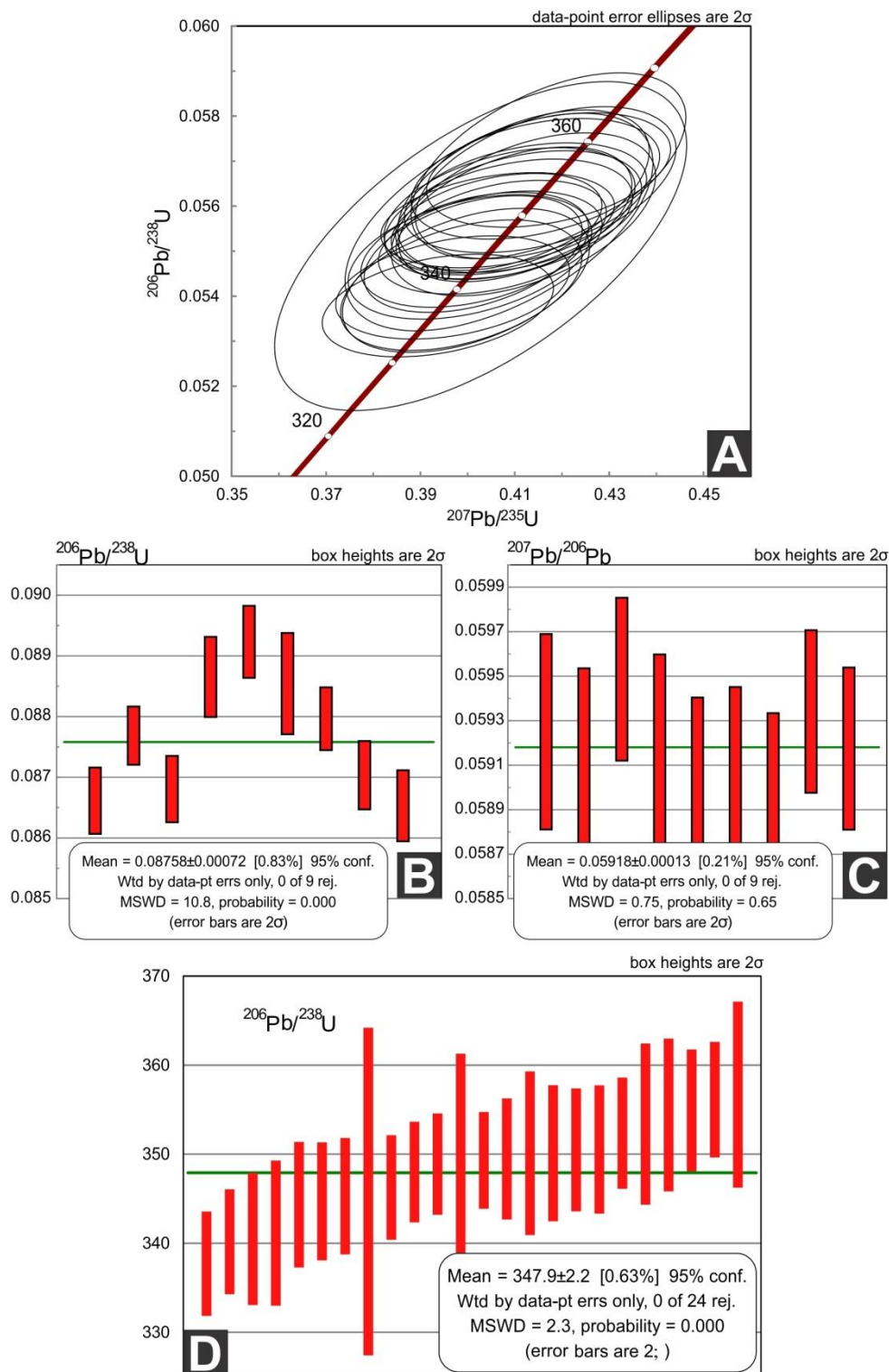


Figure 6 Plešovice U-Pb ratios and ages obtained by taking into consideration the GJ-1 reproducibility. Diagrams created with Isoplot. The Plešovice uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, from the GJ-1 obtained by Jackson *et al.* (2004) and then multiplying each of them by the \sqrt{MSWD} , when $MSWD > 1$. A – The propagation of the primary standard reproducibility resulted in smaller error correlations, *i.e.* $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ uncertainties increased more than $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ uncertainties (compare ellipses with Figure). B and C– Error-weighted average of GJ-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios (green lines), respectively. As expected, the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ MSWD is much smaller than the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ MSWD, in agreement with the low mass fractionation between these two masses during laser ablation. D – Weighted average of Plešovice $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages (green line). Due to the higher uncertainties of the individual analyses, a low MSWD was calculated, indicating that these ages are approximately equivalent (there is little excess of scatter).

Table 3 Plešovice results calculated with Chronus, using GJ-1 as primary standard. Columns with *a* are the uncertainties without reproducibility of the primary standard (\sqrt{MSWD}), while columns with *b* take the reproducibility into account. 206*(%) is the common lead contents estimated using the Stacey and Kramers (1975) terrestrial lead evolution model, as implemented in Isoplot by Ludwig (2012). Analyses 10, 11, 16, 29, 40 were not presented in the concordia diagrams due to their elevated discordance.

ID	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ (%) ^a	1 σ (%) ^b	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ (%) ^a	1 σ (%) ^b	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1 σ (%)	$^{206}\text{Pb}^*$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	1 σ abs ^a	1 σ abs ^b	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	1 σ abs ^a	1 σ abs ^b	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	1 σ abs ^a	1 σ abs ^b	Conc (%)
4	0.406	0.5	2.2	0.056	0.3	0.8	140869.2	28.8	0.011	349.0	1.1	2.8	346.1	1.5	6.6	327.3	8.4	30.6	-6.6
5	0.410	0.5	2.5	0.056	0.4	1.1	185234.1	19.7	0.008	350.2	1.4	3.7	349.0	1.5	7.2	341.2	7.6	30.3	-2.6
6	0.417	0.7	2.9	0.057	0.5	1.5	234910.4	22.1	0.007	356.8	1.8	5.1	354.0	2.1	8.5	336.4	10.6	30.7	-6.1
9	0.402	0.6	2.5	0.055	0.4	0.9	100560.6	26.2	0.016	345.4	1.2	3.2	342.8	1.8	7.1	325.5	11.3	32.7	-6.1
10	0.408	0.6	2.7	0.056	0.4	1.2	106751.9	20.9	0.015	350.7	1.5	4.2	347.2	1.9	7.9	324.0	10.6	32.7	-8.2
11	0.413	0.8	3.1	0.057	0.6	1.6	83637.0	29.7	0.019	354.4	1.9	5.6	350.9	2.4	9.3	328.7	13.6	33.8	-7.8
12	0.403	1.2	4.4	0.055	0.9	2.7	43911.4	25.3	0.036	345.9	3.0	9.1	343.7	3.5	12.8	329.0	17.7	35.3	-5.1
15	0.406	0.5	2.5	0.056	0.3	0.8	249742.0	19.0	0.006	349.4	1.2	2.6	346.3	1.5	7.3	325.8	8.2	35.4	-7.2
16	0.409	0.4	2.4	0.056	0.3	0.6	331060.0	16.9	0.005	352.0	1.0	1.9	348.2	1.3	6.9	322.5	7.7	35.4	-9.2
17	0.394	0.5	2.5	0.054	0.4	0.9	306841.5	14.1	0.005	337.8	1.2	2.9	337.1	1.5	7.3	332.5	8.4	35.3	-1.6
18	0.397	0.6	2.6	0.054	0.4	0.9	160071.8	19.4	0.010	340.2	1.4	2.9	339.4	1.8	7.3	333.6	10.5	35.5	-2.0
21	0.409	0.6	2.6	0.056	0.4	1.0	151491.9	22.3	0.010	349.5	1.5	3.3	347.9	1.8	7.7	337.4	9.9	35.4	-3.6
22	0.412	0.5	2.5	0.056	0.4	0.9	2216126.3	87.4	0.001	352.4	1.3	3.0	350.5	1.5	7.5	338.1	7.6	35.0	-4.2
23	0.409	0.5	2.7	0.056	0.4	1.0	153503.0	24.5	0.010	350.6	1.4	3.5	348.1	1.6	7.8	331.6	8.2	35.2	-5.7
24	0.414	0.6	2.6	0.057	0.4	1.0	212626.2	25.1	0.007	355.0	1.4	3.3	352.0	1.7	7.7	332.9	8.4	35.0	-6.6
28	0.412	0.6	2.8	0.056	0.5	1.3	389044.5	15.2	0.004	350.2	1.7	4.5	350.2	1.8	8.2	350.8	7.9	32.5	0.2
29	0.424	0.5	2.4	0.058	0.4	0.9	167119.5	28.2	0.009	362.6	1.4	3.2	359.1	1.5	7.3	337.3	7.4	32.5	-7.5
30	0.400	0.7	2.7	0.054	0.5	1.2	234746.5	17.9	0.007	341.2	1.8	4.0	341.4	2.1	7.7	343.0	10.2	32.7	0.5
33	0.399	0.7	2.6	0.054	0.5	1.1	193713.1	17.7	0.008	340.6	1.7	3.6	340.7	2.0	7.6	341.7	10.7	33.5	0.3
34	0.407	0.8	3.3	0.056	0.6	1.8	118577.6	17.5	0.013	349.1	2.2	6.0	346.5	2.3	9.6	329.0	10.1	33.5	-6.1
35	0.417	0.6	2.7	0.057	0.5	1.2	173871.5	18.6	0.009	354.5	1.6	4.2	353.6	1.8	8.1	348.1	9.0	33.1	-1.8
36	0.405	0.6	2.4	0.055	0.4	0.8	249982.4	15.1	0.006	346.3	1.3	2.9	345.1	1.6	7.0	337.4	9.3	32.8	-2.7
39	0.417	0.5	2.5	0.057	0.4	0.9	216384.6	19.1	0.007	356.2	1.3	3.2	354.0	1.6	7.5	340.2	8.3	34.5	-4.7
40	0.442	0.6	2.7	0.060	0.4	1.1	209637.1	23.8	0.007	378.6	1.4	3.9	372.0	1.9	8.3	331.1	10.8	35.3	-14.4
41	0.411	0.5	2.6	0.056	0.4	1.0	199291.4	20.5	0.008	350.6	1.3	3.4	349.5	1.6	7.6	342.5	8.3	34.6	-2.4
42	0.401	0.6	2.6	0.055	0.4	1.0	183977.0	21.3	0.008	344.4	1.4	3.5	342.0	1.7	7.6	326.1	9.9	34.8	-5.6
45	0.401	0.6	2.4	0.055	0.4	1.0	393361.1	14.2	0.004	344.8	1.4	3.2	342.5	1.7	6.8	327.4	9.0	30.5	-5.3
46	0.407	0.5	2.2	0.055	0.3	0.8	249999.5	19.4	0.006	348.1	1.2	2.7	346.8	1.5	6.5	338.7	8.3	30.4	-2.8
47	0.412	0.6	2.6	0.056	0.5	1.3	222424.0	19.4	0.007	353.5	1.6	4.4	350.2	1.7	7.8	329.1	7.8	30.3	-7.4

of 20 x 200 μm or spots of at least 30 μm, showed no evidence of heterogeneities. They were also equal between them and to the ID-TIMS age, considering the uncertainties. SIMS analyses, with spot size of 20 μm, found a range of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ages between 329.7 ± 2.4 and 353.6 ± 2.8 , which yielded a weighted mean of 341.4 ± 1.3 Ma. A reasonable explanation for the ages obtained at UnB could be that the crystals analyzed are also heterogeneous for spots sizes of 30 μm, although this should be carefully evaluated, because other laboratories (analyzing different crystals with the same spot size) did not observe the same ages.

1.1.1.B. 91500

On March 2014, 32 spot analyses were performed on a single piece of the 91500 standard, applying GJ-1 zircon as primary standard (Table 4). The different methods of error propagation, in this case had large consequences on the data reduction, due to the higher instabilities on the LA-ICPMS system when compared with the Plešovice session.

By propagating the uncertainties of nearest GJ-1 analyses to each 91500 analyses, the age of 91500 agrees well with that from Wiedenbeck *et al.* (1995). Apart from the lead loss trend shown in Fig. 7, both the upper intercept (Figure 7A) and the error-weighted average of the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of our data (Figure 7B) are consistent with the certified age of 1065.4 ± 0.3 Ma (Wiedenbeck *et al.*, 1995).

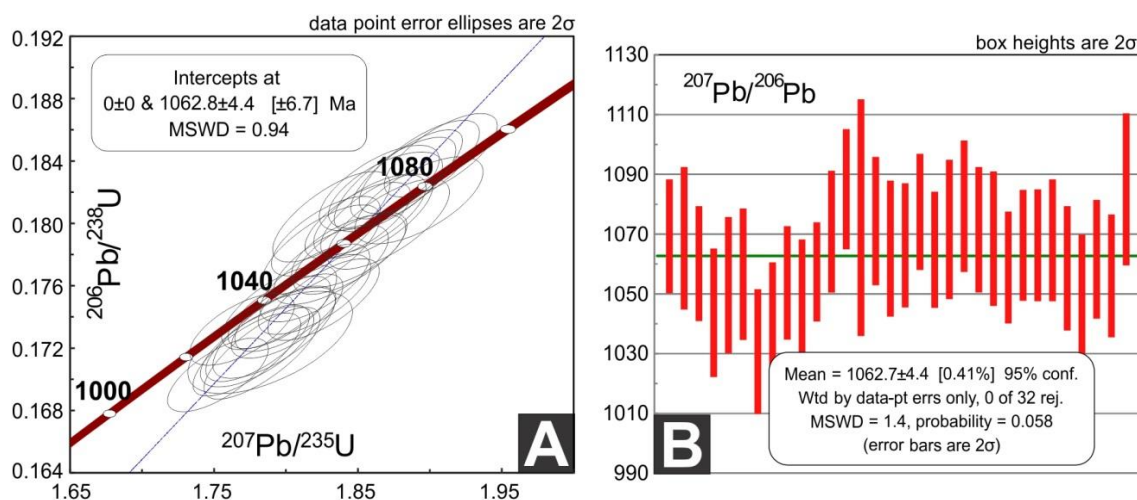


Figure 7 91500 U-Pb ratios and ages. Diagrams created with Isoplot. The uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, analyses of the primary standard (GJ-1) immediately before and after each sample and the GJ-1 uncertainties obtained by Jackson *et al.* (2004). A - Concordia diagram showing the well-known small lead loss of some parts of the analyzed crystal and a discordia line. Considering the uncertainties, the upper intercept is in agreement with the 91500 age (Wiedenbeck *et al.*, 1995). B - Weighted average of the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages (green line), which is also in agreement with

On the other hand, there is a huge increase in uncertainties if the excess of scatter of GJ-1 is added to 91500 analyses. These high uncertainties hide the lead loss and make impossible to calculate a reasonable upper intercept. The calculated concordia age is younger than the ID-TIMS age of 91500 (Figure 8A). The MSWD of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ GJ-1 ratios were approximately 28,

4 and 13 respectively, which means that the uncertainties of the analyzed 91500 ratios were increased by a factor of 5, 2 and 4, respectively (**Figure 8 B and C, Table 4**). The error-weighted average of the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages is consistent the 91500 certified age, however the low MSWD indicates that the uncertainties could have been overestimated.

1.1.1.C. Considerations about the method of error propagation

The impact of choosing how uncertainties should be propagated was clearly addressed by the analysis of Plešovice and 91500. Both methods (multiplication of uncertainties by the primary standard reproducibility or propagation of the closest standard analyses) are able to calculate accurate and precise results. However, in order to consider the MSWD of the primary standard analyses, the LA-ICPMS system must be stable, otherwise unrealistic uncertainties will be propagated into the samples, sometimes resulting in inaccurate ages (Figure 8A).

6.4.3. EXCESS OF 202 CPS

The power of Chronus to process many sets of analysis at the same time allowed that an excess of counts per second of the mass 202 was observed. Assuming that the unique isotope with mass 202 in the LA-ICPMS system is ^{202}Hg , from the gases used during analytical sessions, removing the blank from samples should result in 202 mass counts close to 0. However, analyses of GJ-1 zircon between June, 2013 and September, 2014 revealed an apparent excess of 202 mass counts, sometimes higher than 1000 cps (Figure 9). Analyses of the 91500 and the Plešovice zircon standards also show similar excess (Figure 10).

A coherent explanation to this unexpected 202 cps could be the formation of polyatomic ions that interferes with ^{202}Hg . Possible sources of interference are Erbium (Er) and Ytterbium (Yb), two rare earth elements (REE). Combinations of two ^{16}O ions with one ^{170}Er and/or one ^{170}Yb , and two ^{18}O ions with one ^{166}Er ion would interfere with ^{202}Hg , provided that the molecules created were single charged. Jackson *et al.* (2004) suggest a similar interference of REE on ^{208}Pb , which could be responsible for inconsistencies in GJ-1 model $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ratios.

The abundance of trace elements in 91500, Plešovice and GJ-1 were estimated by Wiedenbeck *et al.* (2004), Sláma *et al.* (2008) and Liu *et al.* (2010), respectively (Table 5). Liu *et al.* (2010) analyzed two fragments of GJ-1 zircon, employing different standards and methods. Analyses with LA-ICPMS, calibrated against natural and synthetic standards, some of them using Zr as internal standard, show a restrict variation of Dy and Er concentration. Wiedenbeck *et al.* (2004) reported homogenous concentrations of these heavy REE in 91500 zircon, while the quantity of these trace elements in Plešovice varies a lot both within and between grains. Even the zones with the lowest concentrations have averages at least 2 times bigger than the other zircon standards (Sláma *et al.*, 2008).

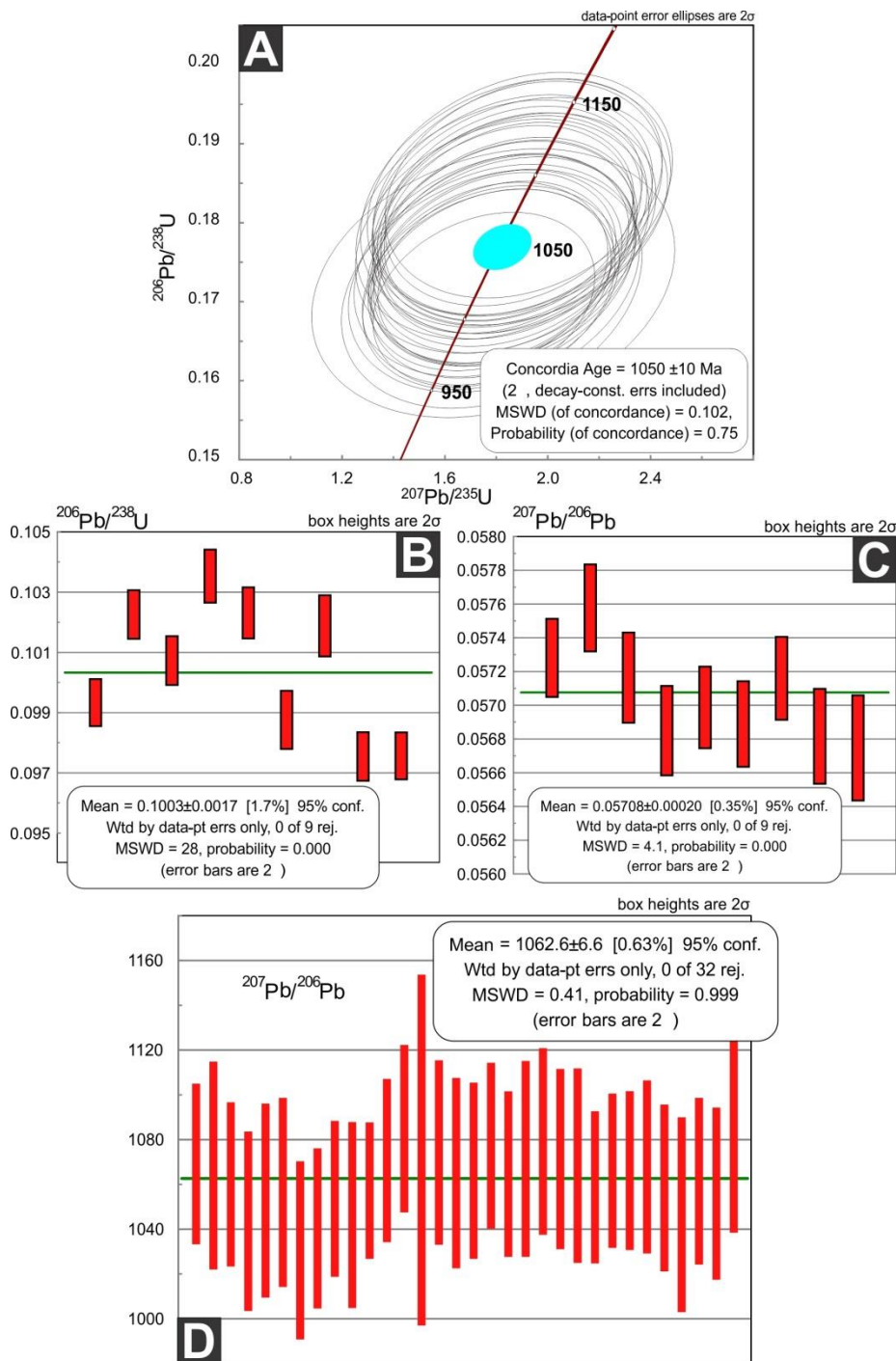


Figure 8 91500 U-Pb ratios and ages obtained taking into consideration the GJ-1 reproducibility. Diagrams created with Isoplot. The 91500 uncertainties were calculated propagating the uncertainties from the samples, from the GJ-1 obtained by Jackson *et al.* (2004) and then multiplying each of them by the \sqrt{MSWD} , when $MSWD > 1$. A – The concordia age of 91500 analyses is younger than the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ID-TIMS age (1065.4 ± 0.3 Ma), reported by Wiedenbeck *et al.* (1995). A drop on error correlations, due to the addition of the GJ-1 excess of scatter, resulted in big ellipses with very small elongation, making impossible to calculate an age based on the upper intercept. B and C– Error-weighted average of GJ-1 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios, respectively. In this session, even the $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratios fractionated to such a degree that its excess of scatter was considerable. Although, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ has an even higher scatter. D – Weighted average of 91500 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages, which is in agreement with 91500 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ID-TIMS age. The $MSWD < 1$ suggests that the uncertainties may have been overestimated.

1 **Table 4** 91500 results calculated with Chronus using GJ-1 as primary standard. Columns **a** are the uncertainties without the reproducibility of the primary standard
 2 (\sqrt{MSWD}), while columns **b** do take it into account. $^{206}\text{Pb}^*(\%)$ is the common lead contents estimated using the Stacey and Kramers (1975) model (Ludwig, 2012).

ID	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1 σ (%)a	1 σ (%)b	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1 σ (%)a	1 σ (%)b	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	1 σ (%)	$^{206}\text{Pb}^*$ (%)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Ma)	1 σ abs a	1 σ abs b	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Ma)	1 σ abs a	1 σ abs b	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (Ma)	1 σ abs a	1 σ abs b	Conc (%)
3	1.908	0.8	11.6	0.184	0.6	3.1	33068.3	36.0	0.047	1090.9	6.0	30.8	1083.8	5.6	74.2	1069.4	9.3	17.6	-2.0
4	1.844	0.9	11.0	0.178	0.5	2.8	40918.2	33.3	0.038	1057.4	5.3	27.3	1061.2	5.8	69.7	1068.8	11.7	22.9	1.1
5	1.795	0.8	10.7	0.174	0.5	2.8	2588.6	6.3	0.599	1035.8	5.2	27.0	1043.8	5.3	67.8	1060.3	9.4	18.0	2.3
6	1.769	0.8	10.8	0.173	0.5	2.8	16678.6	47.2	0.093	1029.7	5.2	26.7	1034.3	5.4	67.6	1043.9	10.5	19.7	1.4
9	1.869	0.9	11.0	0.182	0.6	2.8	21850.6	47.1	0.071	1078.7	5.5	28.1	1070.3	5.7	70.0	1053.1	11.2	21.3	-2.4
10	1.795	0.9	12.5	0.175	0.6	3.3	10739.4	57.3	0.144	1037.5	6.1	31.5	1043.8	5.9	78.3	1056.8	10.8	20.8	1.8
11	1.832	0.9	12.9	0.180	0.7	3.4	3642.9	14.5	0.425	1069.4	6.5	33.7	1056.9	6.0	81.2	1031.0	10.2	19.6	-3.7
12	1.828	0.8	11.3	0.179	0.6	3.0	21991.6	45.0	0.070	1062.6	5.7	29.3	1055.5	5.5	71.5	1040.7	9.8	17.6	-2.1
15	1.850	0.8	10.7	0.180	0.6	2.8	4623.8	15.8	0.335	1068.0	5.5	27.9	1063.4	5.3	68.4	1053.9	9.3	17.1	-1.3
16	1.824	0.9	12.8	0.178	0.7	3.4	5813.4	41.6	0.267	1057.9	6.4	33.1	1054.3	6.0	80.7	1046.7	10.7	20.4	-1.1
17	1.884	0.8	12.2	0.183	0.6	3.3	37617.6	33.0	0.041	1084.2	6.4	32.8	1075.4	5.6	77.9	1057.6	8.1	14.9	-2.5
18	1.798	0.8	10.4	0.174	0.5	2.7	39306.2	30.6	0.039	1032.3	5.2	26.0	1044.9	5.4	65.8	1071.0	10.0	17.9	3.6
21	1.826	0.9	11.6	0.175	0.6	3.1	86415.8	19.8	0.018	1040.3	5.9	29.6	1054.9	5.7	73.6	1085.2	9.8	18.4	4.1
22	1.789	1.3	16.1	0.172	0.8	4.0	65637.8	23.6	0.024	1025.2	7.4	38.1	1041.5	8.5	100.1	1075.7	19.6	38.8	4.7
23	1.820	0.9	11.7	0.175	0.6	3.1	82514.9	19.0	0.019	1042.1	5.8	29.5	1052.7	5.7	73.8	1074.6	10.5	20.3	3.0
24	1.831	0.9	11.5	0.177	0.6	3.0	58583.2	25.1	0.026	1052.6	5.7	29.0	1056.8	5.8	72.6	1065.3	11.2	20.9	1.2
27	1.820	0.9	11.2	0.176	0.6	2.9	21103.1	47.0	0.073	1046.1	5.6	28.2	1052.8	5.6	70.6	1066.4	10.2	19.3	1.9
28	1.783	0.9	13.4	0.172	0.7	3.6	28648.8	39.3	0.054	1021.3	6.6	33.9	1039.4	6.0	83.6	1077.6	9.5	18.2	5.2
29	1.863	0.9	11.5	0.180	0.6	3.1	57247.4	24.9	0.027	1069.6	6.0	30.0	1068.1	5.6	73.4	1064.9	9.5	18.2	-0.4
30	1.792	1.0	12.9	0.173	0.7	3.4	10004.9	54.2	0.155	1028.6	6.6	32.4	1042.5	6.3	80.9	1071.7	11.4	21.5	4.0
33	1.871	0.9	12.0	0.180	0.7	3.2	170468.3	8.8	0.009	1066.8	6.5	31.1	1071.0	6.1	76.7	1079.5	10.8	20.5	1.2
34	1.845	0.9	11.2	0.178	0.6	2.9	71672.2	26.8	0.022	1056.6	5.9	28.5	1061.5	5.7	71.1	1071.7	10.3	19.8	1.4
35	1.780	0.9	11.5	0.172	0.6	3.0	32582.4	38.0	0.048	1023.7	5.8	28.3	1038.2	5.9	72.1	1068.7	11.0	21.4	4.2
36	1.753	0.8	10.1	0.170	0.6	2.7	5914.7	14.5	0.262	1013.7	5.3	24.8	1028.2	5.3	63.1	1059.0	9.1	16.7	4.3
39	1.773	0.9	11.3	0.172	0.6	3.0	12310.3	49.4	0.126	1020.9	6.0	28.4	1035.6	5.6	71.0	1066.4	9.1	16.9	4.3
40	1.780	0.8	10.7	0.172	0.6	2.8	16977.2	49.9	0.091	1024.9	5.5	26.8	1038.3	5.4	67.5	1066.5	9.1	17.4	3.9
41	1.802	0.9	11.1	0.174	0.6	2.9	18805.5	41.9	0.082	1035.7	5.6	27.8	1046.2	5.5	69.9	1068.1	10.0	19.0	3.0
42	1.858	0.9	11.1	0.181	0.6	2.9	29029.1	35.7	0.053	1070.1	5.8	29.0	1066.4	5.7	71.0	1058.7	10.2	18.3	-1.1
45	1.865	0.9	11.9	0.182	0.6	3.1	9568.7	61.1	0.162	1079.5	6.1	31.0	1068.8	6.0	76.0	1046.8	11.4	21.4	-3.1
46	1.893	0.9	12.8	0.184	0.7	3.4	35273.0	34.9	0.044	1086.8	6.6	34.3	1078.6	6.0	81.9	1061.8	9.7	18.3	-2.4
47	1.876	0.9	13.1	0.183	0.7	3.5	38088.5	31.8	0.041	1080.7	6.7	34.9	1072.7	6.1	83.6	1056.2	10.1	18.9	-2.3
48	1.893	1.0	12.4	0.181	0.6	3.2	108441.2	16.3	0.014	1075.2	6.2	32.1	1078.5	6.4	79.4	1085.1	12.5	22.9	0.9

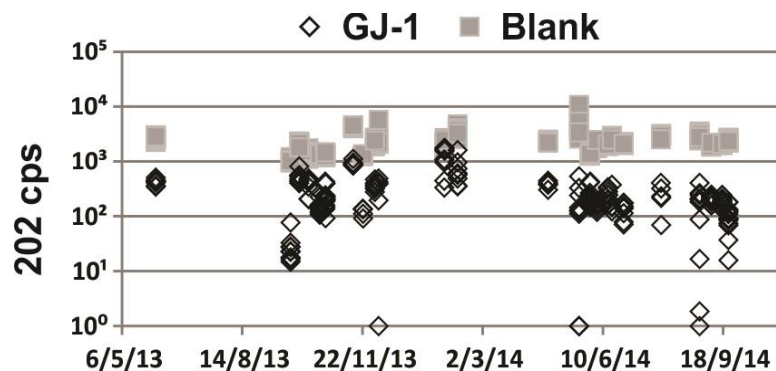


Figure 9 Peak of 202 mass in GJ-1 (blank corrected) and corresponding blanks. Very few GJ-1 analyses show blank corrected values close to 0, but there is a considerable amount around 100 or lower counts per second.

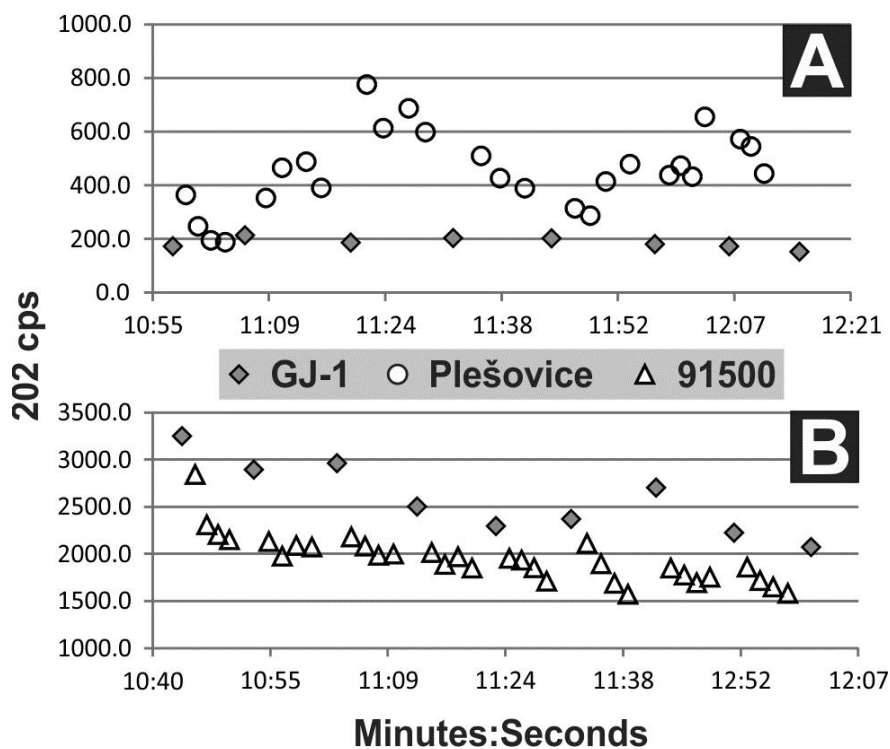


Figure 10 Intensities of 202 mass (blank corrected) in two different sessions with GJ-1 as primary standard. Each point of the curve corresponds to a single spot on each standard. A – Note that the signal from GJ-1 has an approximately linear relationship with time meanwhile the signal from Plešovice varies from 200 cps to almost 800 cps, suggesting chemical heterogeneities in the crystal. Also, the intensities are bigger in Plešovice grains in most of the spots, when compared to GJ-1. B – 91500 and GJ-1 202 intensity show similar behavior, not constant but approximately linear during the whole session. This linearity suggests that some loss of sensitivity by the ICPMS occurred during the session. Other important aspect is the lower signal of all 91500 analyses when compared with the GJ-1.

Table 5 Er, Yb and U concentrations (ppm) in GJ-1, 91500 and Plešovice, according to Liu *et al.* (2010), Wiedenbeck *et al.* (2004) and Sláma *et al.* (2008) respectively. Uncertainties in GJ-1 are 2σ , no information about the confidence limits of 91500 uncertainties was provided. GJ-1 values are weighted averages of concentrations reported in columns a1 to c of Table 3 from Liu *et al.* (2010), which correspond to data acquired using 32 μm spot size. A large variation in REE concentration in Plešovice was reported (without uncertainties), so the comparison was done based on the mean concentration from the pristine and actinide-rich domains described by Sláma *et al.* (2008).

	GJ	91500	Plešovice			
	Mean	Mean	Pristine Smallest	Pristine Mean	Actinide-rich Mean	Actinide-rich highest
Er (ppm)	30.2	24	27	59	100	143
(%)	7.3	10				
Yb (ppm)	63.4	73	38	81	126	187
(%)	2.6	5				
U (ppm)	313.7	80	465	755	2215	3084
(%)	9.5	10				

Although the response from detectors changes depending on the equipment settings, it was possible to confirm patterns of 202 mass response coherent to the reported Yb and Er concentrations, both in Plešovice and in 91500 comparing their analyses to GJ-1 in the same session (Figure 10). If the excess of 202 signal is caused by the polyatomic interferences created by combining some of the REE with O, the ratio between 202 intensities of standards analyzed in the same session should reproduce the ratios calculated from the reported concentrations (Table 6).

Table 6 Isotopic concentrations in GJ-1, 91500 and Plešovice zircon standards. Columns a to f are the concentrations of the indicated isotopes, in ppm, based on the element concentration (Table 5) and its isotopic composition. Columns g and h are the ratios between the same isotopes of each standard. The last line is the sum of the concentrations of all isotopes (a to f) per standard and the ratio between these quantities (g and h). The last row should express the expected variations in 202 counting statistics between 91500 and GJ-1, and between Plešovice and GJ-1, assuming that Er and Yb form polyatomic ions, which interfere with ^{202}Hg . Isotopic abundance are those reported by Berglund and Wieser (2011): $\text{Er}^{166}=33.5\%$, $\text{Er}^{170}=14.9\%$ and $\text{Yb}^{170}=3.0\%$.

	GJ-1	91500	Plešovice				91500/GJ (%) ^g	Plešovice/GJ (%) ^h			
	Mean (a)	Mean (b)	Pristine Smallest (c)	Pristine Mean (d)	Actinide-rich Mean (e)	Actinide-rich Highest (f)					
^{166}Er	10	8	9	20	34	48	81	89	195	331	473
^{170}Er	5	4	4	9	15	21	81	89	195	331	473
^{170}Yb	2	2	1	2	4	6	117	60	128	199	295
Sum	17	14	14	31	52	75	85	86	188	316	453

Concentrations of U, Er and Yb in Plešovice standard are highly variable, but zones with higher concentrations of U are also richer in Er and Yb (Sláma *et al.*, 2010, Table 6). The intensities of 202 and 238 masses from Plešovice and GJ-1 analyzed in the same session agree with the reported trace elements concentrations. In the same way, the response of 202 and 238 masses varied in the same

direction during the analysis, the general trend of ratios follows the variations in ^{238}U cps, indicating that trace elements concentrations (REE and U) are related to the 202 mass response. (Table 5 and Figure 11A). However, a much smaller variation was detected in GJ-1 in agreement with its homogenous trace elements composition (Table 5, Figure 10B). These observations associated with the fact that the ratios between the sum of Er and Yb isotopes from Plešovice and GJ-1 are restricted to the predicted limits (Figure 11A) suggest that REE oxides are indeed interfering with the ^{202}Hg signal.

As presumed, the variation of the mass 202 from 91500 and GJ-1 analyzed during a single session was small, in agreement with the homogenous trace element composition of both standards (Table 5). In fact, an almost linear variation was observed, which can be attributed to the ICPMS loss of sensibility (Figure 10B). Variations in 202 mass intensity are usually followed by variations in 238 mass intensity in the same direction, just like it was observed in the analysis of Plešovice. The ratios between the 202 signal of 91500 and GJ-1 (91500/GJ-1) have a standard deviation approximately equal to 5%, which is a little bit smaller than the expected $\sim 13\%$ from their uncertainties, as calculated by a quadratic addition of Er and Yb uncertainties from Wiedenbeck *et al.* (2004) and Liu *et al.* (2010). In opposite to the comparison between Plešovice and GJ-1, the average of ratios between the 202 signal of 91500 and GJ-1 is 75%, right at the lower limit that was predicted (Table 6, Figure 11B).

If additional studies confirm the suggested interferences in mass 202, the correction of ^{204}Pb based on $^{202}\text{Hg}/^{204}\text{Hg}$ should also consider the interferences of REE on mass 204, , since the isotopes ^{168}Er and ^{172}Yb , when combined with ^{18}O and ^{16}O , will interfere directly in mass 204. Black *et al.* (2004) also pointed out that the REE contents of zircon grains can be responsible for age bias on sensitive high-resolution ion-microprobe (SHRIMP) and excimer laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry (ELA–ICP–MS). For this reason, further studies of the possible effects of zircon REE concentrations on LA-ICPMS should be conducted.

6.5 Discussion

Some options of programs, created with different programming languages, can be employed to reduce U-Pb data, for example Iolite (Paton *et al.*, 2011), Glitter, both shareware, and UPb.age (Solari and Tanner, 2011) developed with Igor Pro, IDL and R programming languages, respectively. Chronus has two advantages in relation to these softwares: it is free and, in opposite to UPb.age, writing lines of code are not necessary to operate the software, making it quite simple to learn how to reduce data using Chronus.

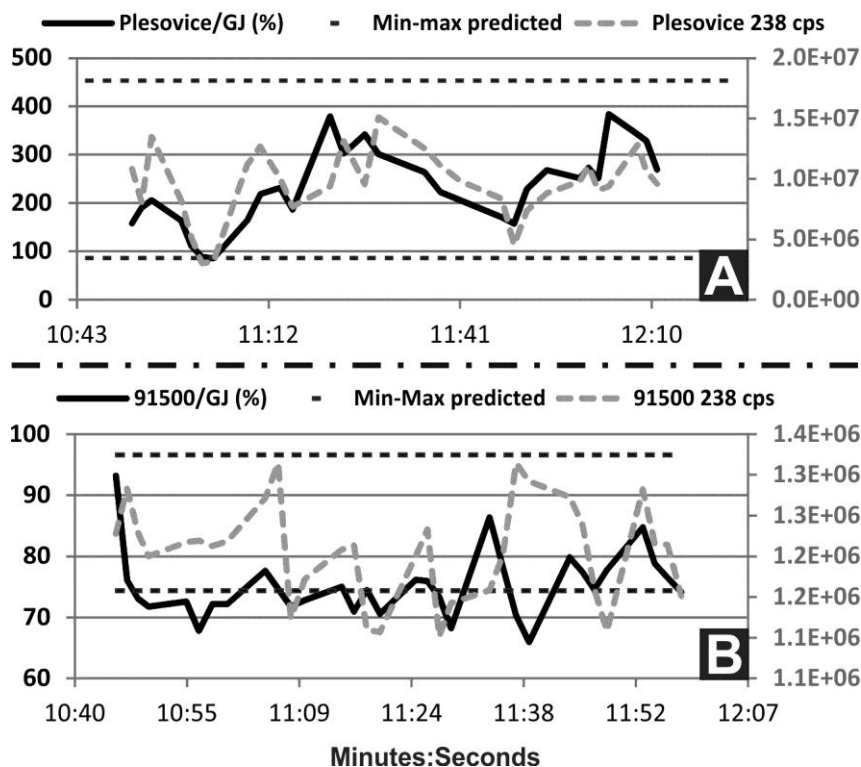


Figure 11 Comparison of the mass 202 signal between zircon standards, taking into account the concentration of ^{166}Er , ^{170}Er and ^{170}Yb in these standards. The right vertical axis is only related to the ^{238}U mass. A – Plešovice against GJ-1. The minimal predicted value was calculated with the smallest REE concentrations of the Plešovice pristine domain, and the maximal was calculated with the highest REE concentrations from the actinide-rich domain of the same standard (Table 6). The general trend of ratios follows the variations in ^{238}U cps, indicating that trace elements concentrations (REE and U) are related to the 202 mass response. B – 91500 against GJ-1. The min and maximum values were calculated using the quadratic addition of the uncertainties in Yb and Er concentrations from both standards (13.6%). Fluctuations in 91500 and GJ-1 202 ratios are correlated with ^{238}U responses from 91500, but the correlation is worse than the observed in A and many observations are smaller than it was predicted.

Even though Chronus needs Excel to run, it is an open source program, in such a way that anyone with programming skills is invited to create new tools. For now, Chronus is designed to apply all the necessary corrections and to calculate the uncertainties of U-Pb data. Further development will also focus on new tools to extract reliable information from the ages obtained. Also, it is necessary to turn Chronus into a more flexible program, *e.g.* creating new tools that allow the entrance of data from multiple equipment or even different methods.

A remarkable feature of Chronus is that every step of the calculations is preserved and as much information about each analysis as possible is presented to the user. As a consequence, for example, each mass intensity and also possible correlations between them can be easily checked. By combining the powerful tools of Excel and all information about analysis, the user is allowed to explore even more the achieved results.

6.6 Conclusions

The long-standing and tedious process of entering data manually in Excel spreadsheets is avoided by using Chronus. The tests with zircon standards show Chronus is able to reduce data correctly. Also, the preservation of the data reduction steps make possible to the user investigate different relationships between the data. An example is the excess 202 mass signal reported in this paper. Moreover, as an open source program, with multiple user-interfaces designed to make the data reduction process as easy and fast as possible, its integration with Excel, Chronus becomes a good option to reduce U-Pb data.

6.7 References

- ALBARÈDE, F., TELOUK, P., Blichert-Toft, J., BOYET, M., AGRANIER, A., NELSON, B. 2004. **Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:2725–2744, doi:10.1016/j.gca.2003.11.024
- BERGLUND, M. and WIESER, M.E. 2011. **Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, 83(2):397–410, doi:10.1351/PAC-REP-10-06-02
- BEVINGTON, P.R., ROBINSON, D.K. 2003. **Data reduction and error analysis for the physical sciences**. 3. Ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math. 336 p. ISBN-13: 978-0072472271
- BLACK, L.P., KAMO, S.L., ALLEN, C.M., DAVIS, D.W., ALEINIKOFF, J.N., VALLEY, J.W., MUNDIL, R., Campbell, I.H., Korsch, R.J., Williams, I.S. and Foudoulis, C. 2004. **Improved 206Pb/238U microprobe geochronology by the monitoring of a trace element-related effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards**. *Chemical Geology*, 205:115-140. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.01.003
- BOYD, R.K., BASIC, C., BETHEM, R.A. 2008. **Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry. Great Britain**. 748 p. ISBN: 978-0-470-05771-1
- BÜHN, B., PIMENTEL, M.M., MATTEINI, M., DANTAS, E.L. 2009. **High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS)**. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 81:1–16.
- BÜRGER, S., ESSEX, R.M., MATHEWA, K.J., RICHTER, S., THOMAS, R.B. 2010. **Implementation of guide to the expression of Uncertainty in Measurement (GUM) to multi-collector TIMS uranium isotope ratio metrology**. *International Journal of Mass Spectrometry*, 294:65–76. doi:10.1016/j.ijms.2010.05.003
- COTTLE, J.M., KYLANDER-CLARK, A.R., VRIJMOED, J.C. 2012 **U–Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS)**. *Chemical Geology*, 332–333:136–147. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.035

DODSON, M.H.; COMPSTON, W.; WILLIAMS, I.S.; WILSON, J.F. 1988. **A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments.** *Journal of the Geological Society*, 145: 977-983.

HIRATA, T., NESBITT, R.W. 1995. **U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12):2491-2500.

HORSTWOOD, M.S.A. 2008. **Data reduction strategies, uncertainty assessment and resolution of LA-(MC-) ICP-MS isotope data.** *In* Sylvester, P. (ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: current practices and outstanding issues.* Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 40, 283–303. ISBN 978-0-921294-49-8

IBANEZ-MEJIA, M., GEHRELS G.E., RUIZ, J., VERVOORT, J.D., EDDY, M.E., LI, C. 2014. **Small-volume baddeleyite (ZrO₂) U-Pb geochronology and Lu-Hf isotope geochemistry by LA-ICP-MS. Techniques and applications.** *Chemical Geology*, 384:149–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.011>

IRELAND, T.R. AND WILLIAMS, I.S., 2003. **Considerations in zircon geochronology by SIMS.** *In* Hanchar, J.M. e Hoskin, P.W.O. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 53:215-241. ISSN: 1529-6466

KOŠLER, J., FONNELAND, H., SYLVESTER, P., TUBRETT, M., PEDERSEN, R.B. 2002. **U-Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques.** *Chemical Geology*, 182:605–618.

LIU, Y., HU, Z., ZONG, K., GAO, C., GAO, S., XU, J., CHEN, H. *et al.* 2010. **Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS.** *Chinese Science Bulletin*, 15:1535-1546. doi: 10.1007/s11434-010-3052-4

LUDWIG, K. R. 2003. **Mathematical-statistical treatment of data and errors for ²³⁰Th/U geochronology.** *In*: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 52(16):363–405. ISBN 978-0-939950-64-5

LUDWIG, K.R. 2012. **User's Manual for Isoplot 3.75: A geochronological toolkit for Microsoft Excel.** Berkeley Geochronology Center Special Publication, 5, 75p.

MANSFIELD, R. 2010. **Mastering VBA for Microsoft® Office 2010.** Indianapolis: Wiley. 915 p. ISBN: 978-0-470-63400-4

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., HUBELE, N.F. 2011. **Engineering Statistics.** 544 p. 5. Ed. John Wiley & Sons. ISBN: 978-0470631478

PATON, C., HELLSTROM, J., PAUL, B., WOODHEAD, J., HERGT, J. 2011. **Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26:2508–2518. doi: 10.1039/c1ja10172b

PATON, C., WOODHEAD, J.D., HELLSTROM, J.C., HERGT, J.M., GREIG, A., MAAS, R. 2010. **Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction.** Geochim. Geophys. Geosyst., 10, Q0AA06, doi:10.1029/2009GC002618.

SLÁMA, J., KOŠLER, J., CONDON, D.J., CROWLEY, J.L., GERDES, A., HANCHAR, J. M., HORSTWOOD, M.S.A., MORRIS, G.A., NASDALA, L., NORBERG, N., SCHALTEGGER, U., SCHOENE, B., TUBRETT, M.N., WHITEHOUSE, M.J. 2008. **Plešovice zircon — A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis.** Chemical Geology, 249:1–35. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.11.005

SOLARI, L.A., TANNER, M. 2011. **UPb.age, a fast data reduction script for LA-ICP-MS U-Pb geochronology.** Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 28(1):83-91

STEIGER, R.H., JÄGER, E. 1977. **Subcommission on geochronology - Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology.** Earth and Planetary Science Letters, 36:359-362.

SYLVESTER, P., GHADERI, M. 1997. **Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard.** Chemical Geology, 141:49-65.

VERMEESCH, P. 2004. **How many grains are needed for a provenance study?** Earth and Planetary Science Letters, 224:441– 451, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.037

WALKENBACH, J. 2010a. **Excel 2010 Power Programming with VBA.** Indianapolis: Wiley. 1083 p. ISBN 978-0-470-47535-5

WALKENBACH, J. 2010b. **Microsoft® Excel VBA Programming for Dummies.** 2. Ed. Indianapolis: Wiley. 452 p. ISBN 978-0-470-50369-0

WENDT, I., CARL, C. 1991. **The statistical distribution of the mean squared weighted deviation.** Chemical Geology, 86:275-285.

WIEDENBECK, M., ALLÉ, P., CORFU, F., GRIFFIN, W.L., MEIER, M., OBERLI, F., VON QUADT, A., RODDICK, J.C., SPIEGEL, W. 1995. **Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses.** Geostandards Newsletter, 19:1-23.

WIEDENBECK, M., HANCHAR, J.M., PECK, W.H. SYLVESTER, P., VALLEY, J., WHITEHOUSE, M., KRONZ, A., MORISHITA, Y., NASDALA, L., FIEBIG, J., FRANCHI, I., GIRARD, J.-P., GREENWOOD, R.C., HINTON, R., KITA, N., MASON, P.R.D., NORMAN, M., OGASAWARA, M., PICCOLI, P.M., RHEDE, D., SATOH, H., SCHULZ-DOBRICK, B., SKÅR, Ø., SPICUZZA, M.J., TERADA, K., TINDLE, A., TOGASHI, S., VENNEMANN, T., XIE, Q. E ZHENG, Y.-F. 2004. **Further characterisation of the 91500 zircon crystal.** Geostandards and Geoanalytical Research, 28(1):9-39.

YORK, D. 1969. **Least squares fitting of a straight line with correlated errors**. Earth and Planetary Science Letters, 320-324.

YORK, D. 1966. **Least-squares fitting of a straight line**. Canadian Journal of Physics, 44:1079-1086.

ZADNIK, M.G., SPECHT, S., BEGEMANN, F. 1989. **Revised isotopic composition of terrestrial mercury**. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 89:103-110

7 FUTURAS IMPLEMENTAÇÕES E MELHORIAS

Um aspecto importante desse projeto é que, tendo implementado os algoritmos para a redução básica dos dados (cálculo de razões, correções para branco e padrão e propagação de incertezas), se pode iniciar outras etapas de desenvolvimento de ferramentas específicas, a partir das demandas apresentadas pelos usuários. Um exemplo seriam ferramentas de tratamento dos resultados obtidos após a redução (razões isotópicas e idades), permitindo, por exemplo, verificar se parte do conjunto das razões poderia ser modelada por regressões lineares, em função do fenômeno de perda de Pb. Durante o projeto, foi criada uma lista de ferramentas relevantes, mas que não faziam parte do bloco fundamental do programa. São ferramentas com diferentes níveis de complexidade, seja na implementação, quanto na aplicação, mas que poderiam contribuir com a redução dos dados. Essa lista será apresentada abaixo para mostrar alguns dos rumos que o desenvolvimento do Chronus pode tomar.

- Durante a ablação a laser, principalmente por meio de furos (*spots*), zonas de idades distintas do grãos são atingidas. Por isso, julga-se interessante uma ferramenta que possibilite separar um resultado em pelo menos duas partes, criando IDs distintos para elas e modificando os seus nome, de maneira que essa informação de que mais de um resultado fora extraído de uma única análise se torne claro.
- Ao utilizar um padrão com concentração homogênea dos elementos analisados (U, Pb e, ocasionalmente, Th), pode-se comparar o sinal dos isótopos na amostra e no padrão, estimando assim a concentração desses elementos na amostra. Informações a respeito da concentração de elementos traço são de grande interesse petrológico, de maneira que uma ferramenta com esse fim deve ser desenvolvida.
- Em análises de grãos com grande quantidade de Pb comum, utilizando a sua idade *a priori* (sem correção) e o modelo de evolução do Pb terrestre de Stacey e Kramers (1975), é possível aplicar uma correção visando a “remoção” da fração comum do Pb. Por isso, deve-se implementar também uma ferramenta com esse objetivo.
- Principalmente em análises de rochas sedimentares, histogramas e curvas de probabilidade são amplamente utilizados. É importante também apresentar o número de grãos nesses histogramas, uma informação que pode ser adicionada facilmente por meio de um algoritmo simples.
- Adicionar de novos formatos de data e hora, de modo que dados de outros espectrômetros de massa possam ser reduzidos.
- Alguns métodos de análise de U-Pb tomam medida apenas uma vez do branco, outros fazem essa medida sempre antes da análise de padrões e amostras. Entretanto, o Chronus foi inicialmente

desenhado para protocolos com pelo menos duas medidas do branco, antes e depois da análise a ser corrigida. Considerando a diversidade de métodos, seria interessante tornar o Chronus versátil quanto ao número de medidas do branco e, conseqüentemente, da maneira de emprega-las na correção dos dados.

- Melhoria dos algoritmos de propagação de incertezas através do uso de derivadas parciais, de maneira que mesmo os efeitos de covariância entre diferentes variáveis sejam avaliados.
- Na versão atual do Chronus, a propagação das incertezas do branco para as amostras não leva em consideração a relevância do sinal do branco, de maneira que mesmo contribuições muito pequenas ainda são adicionadas. Seria interessante se as correções e a propagação das incertezas do branco fossem feitas apenas para os isótopos afetados razoavelmente por ele (*e.g.* ^{207}Pb , cujo sinal é geralmente muito baixo, tornando relevante o branco correspondente).

A documentação do Chronus também constitui uma etapa fundamental do seu desenvolvimento, permitindo que outros programadores possam analisá-lo, propondo correções e melhorias. Por isso, expandi-la, detalhando especialmente a maneira como os cálculos são realizados, será parte dos esforços futuros em relação ao Chronus.

Fora as novas implementações planejadas, ferramentas desenvolvidas de maneira independente também são de grande interesse ao desenvolvimento do Chronus, por representarem também demandas de outros usuários. Por isso pretende-se disponibilizar o programa em alguma plataforma on-line, permitindo o fácil acesso ao código e discussões sobre o seu desenvolvimento, e novas implementações. Apesar dele ter sido desenvolvido em VBA, discussões a respeito de implementações em outras linguagens, como por exemplo Java (especialmente para implementações que envolvam dispositivos com sistema Android) e Python (linguagem com grande comunidade de desenvolvedores e cujos códigos podem ser executados independentemente de outros programas, ao contrário do VBA).

8 CONCLUSÕES

O Chronus tem a capacidade de processar um grande volume de amostras em um curto período de tempo. Os resultados das análises de padrões de zircão reconhecidos internacionalmente são coerentes com a literatura, não indicando a princípio qualquer problema com o processo de redução implementado. Os protocolos de propagação de erros podem gerar incertezas bastante distintas, a depender das condições de análise e por isso devem ser escolhidos com bastante cuidado.

Mesmo sendo necessário o uso do Excel para executar o Chronus, ele apresenta vantagens relevantes. Primeiro em relação aos outros programas disponíveis, o Chronus é gratuito e a participação de outros pesquisadores em seu desenvolvimento é bem-vinda. Quanto ao uso de planilhas sem qualquer tipo de automação, ou mesmo parcialmente automatizadas (como no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília), a maior velocidade da redução dos dados e o uso mais eficiente dos recursos dos computadores ao usar o Chronus fazem dele uma opção bastante interessante.

Apesar de já haver boas evidências do bom funcionamento do programa, ainda é necessário conduzir mais etapas de teste, procurando erros de lógica e verificando questões de compatibilidade do Chronus com diferentes versões do pacote Office®, considerando que o seu desenvolvimento foi conduzido no Excel 2010.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBARÈDE, F., TELOUK, P., Blichert-Toft, J., BOYET, M., AGRANIER, A., NELSON, B. 2004. **Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:2725–2744. doi:10.1016/j.gca.2003.11.024

ANDERSEN, T. **Correction of common lead in U–Pb analyses that do not report ²⁰⁴Pb**. *Chemical Geology*, 192:59–79.

ASCENCIO, A.F.G., DE CAMPOS, E.A.V. 2005. **Fundamentos de programação de computadores: Algoritmos, Pascal e C/C++**. 1ª Ed. 355 p. Pearson Prentice Hall. ISBN 8587918362

BERGLUND, M. and WIESER, M.E. 2011. **Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report)**. *Pure and Applied Chemistry*, 83(2):397–410, doi:10.1351/PAC-REP-10-06-02

BEVINGTON, P.R., ROBINSON, D.K. 2003. **Data reduction and error analysis for the physical sciences**. 3. Ed. McGraw-Hill Science/Engineering/Math. 336 p. ISBN-13: 978-0072472271

BLACK, L.P., KAMO, S.L., ALLEN, C.M., DAVIS, D.W., ALEINIKOFF, J.N., VALLEY, J.W., MUNDIL, R., Campbell, I.H., Korsch, R.J., Williams, I.S. and Foudoulis, C. 2004. **Improved ²⁰⁶Pb/²³⁸U microprobe geochronology by the monitoring of a trace element-related effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards**. *Chemical Geology*, 205:115-140. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.01.003

BOYD, R.K., BASIC, C., BETHEM, R.A. 2008. **Trace Quantitative Analysis by Mass Spectrometry. Great Britain**. 748 p. ISBN: 978-0-470-05771-1

BÜHN, B., PIMENTEL, M.M., MATTEINI, M., DANTAS, E.L. 2009. **High spatial resolution analysis of Pb and U isotopes for geochronology by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS)**. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 81:1–16.

BÜRGER, S., ESSEX, R.M., MATHEWA, K.J., RICHTERB, S., THOMASA, R.B. 2010. **Implementation of guide to the expression of Uncertainty in Measurement (GUM) to multi-collector TIMS uranium isotope ratio metrology**. *International Journal of Mass Spectrometry*, 294:65–76. doi:10.1016/j.ijms.2010.05.003

Compatibility Between the 32-bit and 64-bit Versions of Office 2010. 2011. Disponível em: <[https://msdn.microsoft.com/en-us/library/ee691831\(loband\).aspx#odc_office2010_Compatibility32bit64bit_IntroducingVBA7CodeBas](https://msdn.microsoft.com/en-us/library/ee691831(loband).aspx#odc_office2010_Compatibility32bit64bit_IntroducingVBA7CodeBas)>. Acesso em: 26 fev. 2015, 12:37:00.

COTTLE, J.M., KYLANDER-CLARK, A.R., VRIJMOED, J.C. 2012 **U–Th/Pb geochronology of detrital zircon and monazite by single shot laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-LA-ICPMS)**. *Chemical Geology*, 332–333:136–147. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.035

DODSON, M.H.; COMPSTON, W.; WILLIAMS, I.S.; WILSON, J.F. 1988. **A search for ancient detrital zircons in Zimbabwean sediments.** *Journal of the Geological Society*, 145: 977-983.

FARREL, J. 2011. **Programming logic and design: comprehensive.** 6th Ed. 717 p. Cengage Learning. ISBN-13 978-0-5387-4476-8

FAURE, G., MENSING, T.M. 2005. **Isotopes: Principles and Applications.** United States of America, 897 p. ISBN: 978-0-471-38437-3

FENG, R.; MACHADO, N.; LUDDEN, J. 1993. **Lead geochronology of zircon by LaserProbe-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LP-ICPMS).** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:3479-3486.

FINCH, R. J., HANCHAR, J.M. 2003. **Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-Group Minerals.** *In* Hanchar, J.M. e Hoskin, P.W.O. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 53:1-26.

FORBELLONE, A. L. V., EBERSPÄCHER, H. F. 2005. **Lógica de programação: A construção de algoritmos e estruturas de dados.** 3^a Ed. 218 p. São Paulo: Prentice Hall. ISBN 978-85-7605-024-7

FRYER, B.J.; JACKSON, S.E.; LONGERICH, H.P. 1993. **The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)-Pb geochronology.** *Chemical Geology*, 109:1-8.

GRAY, A.L. 1985. **Solid Sample Introduction by Laser Ablation for Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry.** *Analyst*, 110:551-556.

HIES, J., CONDON, D.J., MCLEAN, N., NOBLE, S.R. 2012. **²³⁸U/²³⁵U Systematics in Terrestrial Uranium-Bearing Minerals.** *Science*, 335:1610-1614.

HIRATA, T., NESBITT, R.W. 1995. **U-Pb isotope geochronology of zircon: Evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12):2491-2500.

HORSTWOOD, M.S.A. 2008. **Data reduction strategies, uncertainty assessment and resolution of LA-(MC-) ICP-MS isotope data.** *In* Sylvester, P. (ed.), *Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: current practices and outstanding issues.* Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 40, 283–303. ISBN 978-0-921294-49-8

HORSTWOOD, M.S.A., FOSTER, G.L., PARRISH, R.R., NOBLE, S.N., NOWELL, G.M. 2003. **Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18:837–846.

HOSKIN, P. W. O., SCHALTEGGER, U. 2003. **The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis.** *In* Hanchar, J.M. e Hoskin, P.W.O. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 53:27-62. ISSN: 1529-6466

IBANEZ-MEJIA, M., GEHRELS G.E., RUIZ, J., VERVOORT, J.D., EDDY, M.E., LI, C. 2014. **Small-volume baddeleyite (ZrO₂) U–Pb geochronology and Lu–Hf isotope geochemistry by LA-ICP-MS. Techniques and applications.** Chemical Geology, 384:149–167. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.07.011>

IRELAND, T.R. AND WILLIAMS, I.S., 2003. **Considerations in zircon geochronology by SIMS.** In Hanchar, J.M. e Hoskin, P.W.O. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 53:215-241.

JACKSON, S.E., PEARSON, N.J., GRIFFINA, 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.

JAFFEY, A. H., FLYNN, K. F., GLENDENIN, L. E., BENTLEY, W. C., ESSLING, A. M. 1971. **Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of ²³⁵U and ²³⁸U.** Physical Review C, 4(5):1889-1906.

KOŠLER, J. 2007. **Laser ablation ICP-MS - a new dating tool in Earth science.** Proceedings of the Geologists Association, 118:19-24.

KOŠLER, J., FONNELAND, H., SYLVESTER, P., TUBRETT, M., PEDERSEN, R.B. 2002. **U–Pb dating of detrital zircons for sediment provenance studies—a comparison of laser ablation ICPMS and SIMS techniques.** Chemical Geology, 182:605–618.

LIU, Y., HU, Z., ZONG, K., GAO, C., GAO, S., XU, J., CHEN, H. *et al.* 2010. **Reappraisal and refinement of zircon U–Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS.** Chinese Science Bulletin, 15:1535-1546. doi: 10.1007/s11434-010-3052-4

LOMAX, P. 1998. **VB and VBA in a Nutshell: The Language.** 1ª Ed. Sebastopol, CA: O'Reilly. 650 p. ISBN 1-56592-358-8

LUDWIG, K. R. 2003. **Mathematical-statistical treatment of data and errors for ²³⁰Th/U geochronology.** In: Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Mineralogical Society of America, 52(16):363–405.

LUDWIG, K.R. 2012. **User's Manual for Isoplot 3.75: A geochronological toolkit for Microsoft Excel.** Berkeley Geochronology Center Special Publication, 5, 75p.

MANSFIELD, R. 2010. **Mastering VBA for Microsoft® Office 2010.** Indianapolis: Wiley. 915 p. ISBN: 978-0-470-63400-4

MATTINSON, J.M. 2010. **Analysis of the relative decay constants of ²³⁵U and ²³⁸U by multi-step CA-TIMS measurements of closed-system natural zircon samples.** Chemical Geology, 275 (3,4):186–198.

MEIER, P.C., ZÜND, R.E. 2000. **Statistical Methods in Analytical Chemistry.** United States of America. 456 p. ISBN 0-47 1-29363-6

MONTGOMERY, D.C., RUNGER, G.C., HUBELE, N.F. 2011. **Engineering Statistics**. 544 p. 5. Ed. John Wiley & Sons. ISBN-13: 978-0470631478

OLIVEIRA, F. V.; OLIVEIRA, L. I.; NETO, A. P. N.; SANTOS, R. V.; ZACCHI, E. N. P.; LIMA, B. A. F.; RODRIGUES, J. B.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M. 2014a. **Automation of LA-MC-ICPMS U-Pb data entry in in-house Excel spreadsheet using Visual Basic for Application (VBA)**. 9th South American Symposium on Isotope Geology.

OLIVEIRA, F. V.; OLIVEIRA, L. I.; ZACCHI, E. N. P.; LIMA, B. A. F.; DANTAS, E. L.; PIMENTEL, M. M. 2014b. **PAD zircon as an internal standard for LA-MC-ICPMS U-Pb geochronology: Evaluation and Constraints**. 9th South American Symposium on Isotope Geology.

PATON, C., HELLSTROM, J., PAUL, B., WOODHEAD, J., HERGT, J. 2011. **Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data**. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26:2508–2518. doi: 10.1039/c1ja10172b

PATON, C., WOODHEAD, J.D., HELLSTROM, J.C., HERGT, J.M., GREIG, A., MAAS, R. 2010. **Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction**. Geochim. Geophys. Geosyst., 10, Q0AA06, doi:10.1029/2009GC002618.

ROSA M.L.S., CONCEIÇÃO H., MACAMBIRA M.J.B., MARINHO M.M., MARQUES L.S. 2003. **Idade (Pb-Pb), aspectos petrográficos e litogeoquímicos do Complexo alcalino Floresta Azul (sul do estado da Bahia)**. Revista Brasileira de Geociências, 33(1):19-28.

SCHOENE, B. 2013. **U-Th-Pb Geochronology**. In: Rudnick, R. Treatise on Geochemistry, 2. Ed., Elsevier, 4:341-378.

SLÁMA, J., KOŠLER, J., CONDON, D.J., CROWLEY, J.L., GERDES, A., HANCHAR, J. M., HORSTWOOD, M.S.A., MORRIS, G.A., NASDALA, L., NORBERG, N., SCHALTEGGER, U., SCHOENE, B., TUBRETT, M.N., WHITEHOUSE, M.J. 2008. **Plešovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis**. Chemical Geology, 249:1–35. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.11.005

SOLARI, L.A., TANNER, M. 2011. **UPb.age, a fast data reduction script for LA-ICP-MS U-Pb geochronology**. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 28(1):83-91

STACEY, J.S., KRAMERS, J.D. 1975. **Aproximation of terrestrial lead isotope evolution by a two stage model**. Earth and Planetary Science Letters, 26:207-221.

STEIGER, R.H., JÄGER, E. 1977. **Subcommission on geochronology - Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology**. Earth and Planetary Science Letters, 36:359-362.

SYLVESTER, P., GHADERI, M. 1997. **Trace element analysis of scheelite by excimer laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ELA-ICP-MS) using a synthetic silicate glass standard**. Chemical Geology, 141:49-65.

TERA, F., WASSERBURG, G.J. 1972. **U–Th–Pb systematics in three Apollo 14 basalts and the problem of initial Pb in lunar rocks.** Earth and Planetary Science Letters, 14:281–304.

VERMEESCH, P. 2004. **How many grains are needed for a provenance study?** Earth and Planetary Science Letters, 224:441– 451, doi:10.1016/j.epsl.2004.05.037

WALKENBACH, J. 2010a. **Excel 2010 Power Programming with VBA.** Indianapolis: Wiley. 1083 p. ISBN 978-0-470-47535-5

WALKENBACH, J. 2010b. **Microsoft® Excel VBA Programming for Dummies.** 2. Ed. Indianapolis: Wiley. 452 p. ISBN 978-0-470-50369-0

WEISSMAN, P. 2006. **George W. Wetherill (1925–2006).** Eos, Transactions American Geophysical Union, 87(41):436.

WENDT, I., CARL, C. 1991. **The statistical distribution of the mean squared weighted deviation.** Chemical Geology, 86:275-285.

WETHERILL, G. W., 1956. **Discordant uranium-lead ages.** Transactions American Geophysical Union, 37:320-326.

WHITE, W. M. 1997. **Geochemistry.** Disponível em <<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/geo455/Chapters.HTML>>

WIEDENBECK, M., ALLÉ, P., CORFU, F., GRIFFIN, W.L., MEIER, M., OBERLI, F., VON QUADT, A., RODDICK, J.C., SPIEGEL, W. 1995. **Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses.** Geostandards Newsletter, 19:1-23.

WIEDENBECK, M., HANCHAR, J.M., PECK, W.H. SYLVESTER, P., VALLEY, J., WHITEHOUSE, M., KRONZ, A., MORISHITA, Y., NASDALA, L., FIEBIG, J., FRANCHI, I., GIRARD, J.-P., GREENWOOD, R.C., HINTON, R., KITA, N., MASON, P.R.D., NORMAN, M., OGASAWARA, M., PICCOLI, P.M., RHEDE, D., SATOH, H., SCHULZ-DOBRICK, B., SKÅR, Ø., SPICUZZA, M.J., TERADA, K., TINDLE, A., TOGASHI, S., VENNEMANN, T., XIE, Q. E ZHENG, Y.-F. 2004. **Further characterisation of the 91500 zircon crystal.** Geostandards and Geoanalytical Research, 28(1):9-39.

YORK, D. 1969. **Least squares fitting of a straight line with correlated errors.** Earth and Planetary Science Letters, 320-324.

YORK, D. 1966. **Least-squares fitting of a straight line.** Canadian Journal of Physics, 44:1079-1086.

ZADNIK, M.G., SPECHT, S., BEGEMANN, F. 1989. **Revised isotopic composition of terrestrial mercury.** International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 89:103-110