

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE

Eduardo Poltronieri Matias

ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E *MACHINE-LEARNING* APLICADOS AO
MINERAL ZIRCÃO: ESTUDO DOS EFEITOS DE RADIAÇÃO E DE *ANNEALING*

Sorocaba

2025

Eduardo Poltronieri Matias

ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN E *MACHINE-LEARNING* APLICADOS AO
MINERAL ZIRCÃO: ESTUDO DOS EFEITOS DE RADIAÇÃO E DE *ANNEALING*

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
para obtenção do título de Licenciado em
Licenciatura em Física da Universidade
Federal de São Carlos - campus Sorocaba.

Orientação: Prof. Dr. Airton Natanael Coelho
Dias

Sorocaba

2025

Matias., Eduardo Poltronieri

Espectroscopia micro-Raman e machine learning aplicados ao mineral zircão: estudo dos efeitos de radiação e de annealing. / Eduardo Poltronieri Matias. -- 2025.
51f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Airton Natanael Coelho Dias

Banca Examinadora: Marystela Ferreira, Antonio Said

Webbe Sales

Bibliografia

1. Espectroscopia micro-Raman. 2. Zircão. 3. Machine-Learning. I. Matias., Eduardo Poltronieri. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

EDUARDO POLTRONIERI MATIAS

Espectroscopia micro-Raman e *machine-learning* aplicados ao mineral zircão: estudo dos efeitos de radiação e de *annealing*

Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Licenciado em Licenciatura em Física da Universidade Federal de São Carlos - campus Sorocaba. Sorocaba, 16 de julho de 2025.

Orientador

Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias
DFQM – Departamento de Física, Química e Matemática - UFSCar

Examinadora

Profa. Dra Marystela Ferreira
DFQM – Departamento de Física, Química e Matemática - UFSCar

Examinador

MSc. Antonio Said Webbe Sales
DFQM – Departamento de Física, Química e Matemática - UFSCar

RESUMO

Minerais como apatita, zircão, epidoto e muscovita contêm Urânio e Tório em quantidades de ppm. Portanto, esses minerais são adequados para aplicação em métodos de datação termocronológicos como a Termocronologia por Traços de Fissão (TTF). Na rede cristalina destes minerais, átomos como Urânio e Tório podem sofrer fissão espontânea ou decaimento, gerando modificações que interferem nos mecanismos de datação como cinética de difusão, ataque químico e annealing. Diante desta premissa, este Trabalho de Conclusão de Curso amplia a discussão junto à comunidade científica de TTF e Ciências de Materiais, investigando a influência da radiação e do annealing na rede cristalina do zircão. Além da análise convencional de espectros Raman, foi desenvolvido um algoritmo para processar de forma rápida e automatizada grande quantidade de dados espectrais. Essa abordagem, somada à metodologia tradicional, forneceu informações estatísticas robustas. Os resultados demonstraram que o tratamento térmico (annealing) recuperou aproximadamente 92% do dano estrutural, enquanto a amostra irradiada apresentou apenas defeitos residuais leves. As análises indicaram que a largura à meia altura (FWHM) da banda $\nu_1(\text{SiO}_4)$ se mostrou eficaz para discriminar os estados de ordem cristalina, revelando maior desordem na amostra natural (Fóssil). Tais resultados contribuem significativamente para o entendimento da dinâmica das alterações estruturais em minerais submetidos a processos geológicos e termocronológicos, reforçando o potencial da espectroscopia Raman aliada ao *machine-learning* na caracterização e avaliação de materiais minerais.

Palavras-chave: Espectroscopia micro-Raman; Zircão; Machine-Learning; Termocronologia por Traços de Fissão.

ABSTRACT

Minerals such as apatite, zircon, epidote, and muscovite contain uranium and thorium in parts per million (ppm), making them suitable for thermochronological dating methods such as Fission Track Thermochronology (FTT). In these minerals, uranium and thorium atoms may undergo spontaneous fission or decay, producing structural modifications that interfere with diffusion kinetics, chemical etching, and annealing processes. Based on this premise, this Final Undergraduate Project expands the discussion within the FTT and Materials Science communities by investigating the effects of radiation and thermal annealing on the crystal lattice of zircon. In addition to conventional Raman spectral analysis, an algorithm was developed to process large amounts of spectral data efficiently. This new approach, combined with traditional methodologies, provided robust statistical insights. The results showed that thermal annealing was able to recover approximately 92% of the detectable structural damage, while the irradiated sample presented only minor residual defects. Analysis of the full width at half maximum (FWHM) of the $\nu_1(\text{SiO}_4)$ Raman band effectively distinguished different crystallographic states, with the natural sample (Fossil) showing greater disorder. These findings contribute significantly to the understanding of structural transformations in minerals subjected to geological and thermochronological processes. The integration of Raman spectroscopy with machine-learning algorithms proved to be an effective and reproducible method for characterizing crystal damage and recovery. Such a methodological framework offers promising applications in refining annealing models and improving the calibration of thermochronological techniques.

Keywords: Micro-Raman Spectroscopy; Zircon; Machine-Learning; Fission Track Thermochronology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Um modelo para os processos de dano por radiação e perda de Pb em zircões.....	13
Figura 2 - Amostragem Experimental.....	16
Figura 3 - Transições Energéticas no Espalhamento Raman.....	17
Figura 4 - Estrutura Zircão.....	21
Figura 5 - Equipamento Renishaw modelo in-Vi, Interior do equipamento, lentes e alíquotas.....	23
Figura 6 - Espectro micro-Raman geral do zircão nas diferentes condições de análise.....	26
Figura 7 - Distribuição dos valores de FWHM para o modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ (965-985 cm^{-1}) entre diferentes tratamentos amostrais. (a) Annealing e Ann+Irr apresentando distribuições de escala similar com baixos coeficientes de variação ($\text{CV} \leq 5\%$), e (b) Fóssil exibindo variabilidade significativamente maior ($\text{CV} = 60,6\%$).....	34
Figura 8 - Funções de Distribuição Cumulativa Empírica (ECDF) dos valores normalizados de FWHM (escores Z) para o modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ entre tratamentos amostrais.....	37
Figura 9 - Índices de eficácia derivados por bootstrap para tratamentos térmicos de annealing. (a) Índice de Recuperação de danos da fossilização (IRT) comparando amostras Annealing vs Fóssil, e (b) Índice de Efetividade do Annealing (IEA) comparando amostras Annealing vs Ann+Irr.....	38
Figura 10 - Distribuições do coeficiente de variação (CV) para medidas de FWHM na região $\nu_1(\text{SiO}_4)$	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados espectroscopia micro-Raman (número de onda, intensidade, FWHM) para o zircão.....	25
Tabela 2 - Estatísticas descritivas para medidas de FWHM do modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ (965-985 cm^{-1}) entre tratamentos amostrais.....	32
Tabela 3 - Resultados de testes estatísticos e intervalos de confiança derivados por bootstrap para análise comparativa das distribuições de FWHM.....	35

SUMÁRIO

I. INTRODUÇÃO.....	10
II. REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
II.1 Metamitização do Zircão.....	13
II.2 Espectroscopia Raman.....	14
II.3 Zircão.....	20
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
III.1 Preparação de amostras, tratamento térmico e irradiação.....	21
III.2 Algoritmo.....	22
III.3 Espectroscopia micro-Raman.....	22
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
IV.1 Análise convencional dos espectros Raman.....	24
V. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	40

I. INTRODUÇÃO

Diversos métodos de datação radiométrica, como U-Pb, Termocronologia por Traços de Fissão (TTF) e U-Th/He, baseiam-se na desintegração radioativa dos isótopos de urânio (U) e tório (Th). Entre esses, a TTF se destaca como uma técnica fundamental para a datação de eventos geológicos, utilizando a fissão espontânea desses isótopos em minerais como zircão, apatita, epídoto e monazita (Dias et al., 2009).

A principal vantagem dessa abordagem está na capacidade dos traços de fissão, resultantes da desintegração espontânea do U, de registrar variações térmicas ao longo da história geológica da amostra. Assim, minerais contendo pequenas quantidades desses elementos atuam como geo e termocronômetros, permitindo a reconstrução de eventos térmicos e tectônicos. Neste estudo, o foco recai sobre o uso do zircão como termocronômetro na aplicação da TTF.

O zircão pertence ao grupo dos nesossilicatos, também conhecidos como ortossilicatos, sendo quimicamente representado pela fórmula $ZrSiO_4$. Cristaliza predominantemente no sistema tetragonal, constituído por tetraedros SiO_4 e octaedros Zr_2O_8 . Sua composição estequiométrica típica compreende aproximadamente 67,2% em massa de ZrO_2 e 32,8% de SiO_2 (Hoskin, 2003; Schaltegger, 2003, p. 32). Segundo Dana (1969), trata-se de um mineral acessório amplamente disseminado em rochas ígneas, especialmente granitos, granodioritos, sienitos e monzonitos, além de ocorrer com frequência em pegmatitos, xistos, gnaisses e quartzitos. Devido à sua elevada resistência a processos de alteração mecânica e química, também é encontrado como mineral pesado em depósitos sedimentares, como arenitos.

A base metodológica do TTF é consequência da probabilidade do isótopo ^{238}U decair emitindo uma partícula alfa ou sofrer fissão espontânea. Na fissão espontânea, dois fragmentos são liberados e interagem com a estrutura cristalina, deixando um rastro de estrutura modificada com simetria cilíndrica ao longo do trajeto do fragmento, com diâmetro de 5-10 nm e comprimentos de 10-20 μm . Estes fragmentos são chamados de traços latentes (Wagner e Van der Haute, 1992). Esses traços podem ser observados ao microscópio óptico depois de um ataque químico conveniente. Os traços de fissão podem ser usados como um método de datação geológica (Fleischer et al., 1975). A partir da obtenção da densidade superficial de traços de fissão é possível identificar os eventos geocronológicos registrados pelo mineral, tais como movimentos tectônicos, soterramento ou soergimento, denudação,

etc. Além disso, a medição do comprimento dos traços (ditos confinados¹ -) fornece a história térmica da região onde este mineral foi encontrado indicando paleotemperaturas, tempo de resfriamento, caracterização dos mecanismos de aquecimento e resfriamento, gradientes paleogeotermiais, etc.

A história térmica está diretamente associada a um fenômeno conhecido como *annealing*². Especificamente, o *annealing* causa o encurtamento (e diminuição da densidade) dos traços de fissão devido a algum tipo de aquecimento (natural ou artificial). Inclusive, a interferência na densidade de traços, pode ocasionar variação na idade obtida (já que esta depende da densidade superficial de traços), pois os traços mais curtos são menos prováveis de atravessar a superfície mineral e serem contados. Contudo, ao se identificar e se compreender a cinética do *annealing* dos traços de fissão, as distribuições dos comprimentos dos traços passaram a ser usadas para inferir a história térmica que os minerais experimentaram durante sua evolução geológica. Desta forma, a TTF tornou-se uma das ferramentas mais poderosas para a evolução das áreas de estudo de interesse geológico (Tagami e O'Sullivan, 2005).

No entanto, para se inferir às histórias térmicas e a cinética de *annealing*, as distribuições dos comprimentos são incorporadas a modelos de *annealing*. Tais modelos, comumente empíricos, ajustam e calibram certos parâmetros a fim de gerar uma interpolação dos experimentos realizados em laboratório para escalas de tempo geológico, muito além da escala de laboratório. Para tal, é necessário estabelecer índices de temperatura, como: Temperatura de Fechamento, Temperatura de Annealing Total, Zona de *Annealing* Parcial (ZAP), que podem ser calculados a partir dos modelos e comparados com controles geológicos (Tagami et al., 1998; Tagami e O'Sullivan, 2005; Guedes et al., 2013). Esta calibração dos modelos é realizada a partir de um conjunto de dados de *annealing* (distribuições dos comprimentos dos traços de fissão).

Além disso, ainda há outro ponto importante a ser considerado: o dano produzido pelo decaimento α (alfa). Tal dano é chamado de metamitização e é algo bem característico no zircão por possuir grande quantidade de U (em ppm) em sua rede cristalina. Altas doses de radiação alfa interferem na cinética de *annealing* no zircão e muito se tem estudado sobre este efeito (Nasdala et al., 1995, 2003; Zhang et al., 2000a; Balan et al., 2001; Zhang e Salje, 2004; Dias et al., 2009, 2020a). De fato, a própria partícula alfa e o recuo alfa (que é a

¹ Traços de fissão paralelos, mas que não chegam à superfície polida do mineral.

² Este fenômeno não se restringe somente ao zircão (mineral deste projeto), mas também é evidente e essencial para os demais minerais que são comumente utilizados na TTF.

destruição da rede devido ao movimento do núcleo do átomo durante o processo de decaimento) têm se mostrado como um dos fenômenos importantes a serem considerados em um estudo mais abrangente de como a radiação e os próprios traços de fissão (ou outros íons pesados) podem danificar a rede cristalina do mineral. Tal avaliação é essencial para se definir o quanto estes danos podem interferir na aplicação do mineral em diferentes métodos termo ou geocronológicos - mais especificamente na TTF, foco deste projeto.

Como dito acima, um desenvolvimento robusto de TTF exige que a cinética de annealing dos traços de fissão e dos danos devido a decaimento alfa (que também deixa um tipo de traço no mineral), bem como a interação entre estes dois tipos de traços, seja estudada em nível atômico. Isto permitirá o desenvolvimento de modelos físicos, cujos parâmetros poderiam ser determinados a partir das características da estrutura mineral (requisito não cumprido quando os traços são analisados após o ataque químico como comumente feito na comunidade científica).

Este projeto é parte básica e fundamental de um amplo projeto de doutorado do MSc. Antonio Said Webbe Sales – "Efeitos da radiação no mineral zircão: caracterização via espectroscopia micro-Raman, espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM)". Neste projeto, uma grande quantidade de tratamentos térmicos (20) foram aplicadas a amostras de zircão em condições naturais e após irradiação com íons pesados. Trata-se de um trabalho extenso que visa não apenas consolidar o conhecimento existente sobre o zircão e as técnicas de espectroscopia Raman, mas também contribuir com novas perspectivas e entendimentos que possam avançar o estado da arte em termocronologia. Neste TCC, são apresentados os resultados obtidos para amostras em três condições específicas: amostra que foi submetida a *annealing* total para ter a rede cristalina completamente restituída (identificada nas figuras e tabelas de "Annealing"), na sua condição natural (identificada nas figuras e tabelas de "Fóssil"); e amostra irradiada com íons pesados (identificada nas figuras e tabelas de "Ann+Irr").

Além disso, neste TCC apresentamos um algoritmo desenvolvido para assimilar de forma mais rápida e abrangente grande quantidade de dados (no caso, espectros Raman). Esta nova abordagem, somada a metodologia convencional da análise dos dados fornece informações estatísticas robustas que irão fortalecer a interpretação dos resultados.

Desta forma, este estudo apresenta uma base quantitativa sólida para avaliar a eficiência do recozimento em zircão, ao mesmo tempo em que valida a irradiação como método confiável para gerar padrões reprodutíveis de dano. A integração de espectroscopia Raman, técnicas de aprendizado de máquina e métodos estatísticos robustos configuram um

método eficiente para explorar os processos de dano e recuperação em materiais cristalinos. Isso traz implicações importantes tanto para a calibração de métodos termocronológicos para a compreensão de fenômenos térmicos em minerais expostos a condições geológicas complexas.

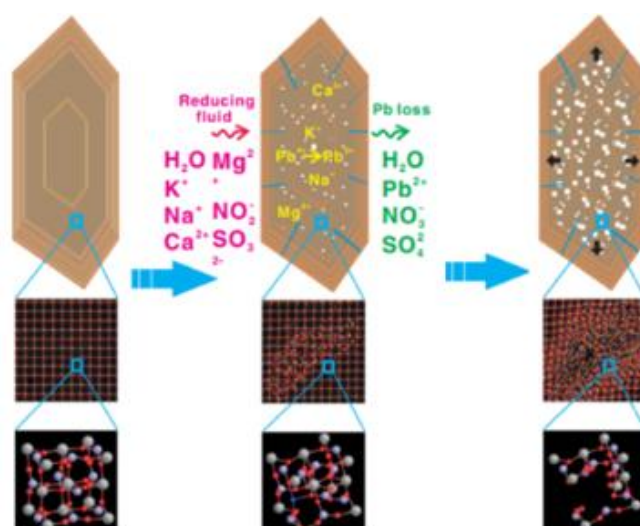
II. REFERENCIAL TEÓRICO

II.1 Metamitização do Zircão

O zircão é o mineral portador de zircônio (Zr) mais comum em rochas, sedimentos e solos (Hutton, 1977). Sua estabilidade química e resistência ao intemperismo são amplamente reconhecidas, tornando-o um mineral relevante para diversos estudos geocientíficos (Morton e Hallsworth, 1999).

Um fenômeno significativo associado ao zircão é a metamitização, que corresponde à perda da estrutura cristalina periódica devido ao acúmulo de danos por radiação ao longo do tempo (Holland e Gottfried, 1955) transformando sua estrutura cristalina em uma forma amorfa, impactando significativamente suas propriedades físicas e químicas (Dawson, Hargreave e Wilkinson, 1971), conforme a Figura 1 (Xu et al., 2012):

Figura 1 – Um modelo para os processos de dano por radiação e perda de Pb em zircões.



Fonte: ADAPTADA - Xu et al., (2012)

Em amostras naturais, esse processo resulta do decaimento radioativo de urânio (U) e tório (Th), elementos que podem ser incorporados durante a cristalização e o crescimento do cristal.

A redução da estabilidade química pode levar à perda significativa de chumbo radiogênico (Gentry et al., 1982; Bogomolov e Morozova, 1988). Estudos experimentais sobre a perda de Pb em zircões metamictizados foram conduzidos por Pidgeon et al. (1966). Medições por absorção de raios X indicam uma leve diminuição nas distâncias entre os átomos de Zr e seus átomos vizinhos de O, associada a uma redução do número de coordenação do Zr de 8 para 7 (Farges e Calas, 1991). A interpretação dessas mudanças estruturais levou à formulação de modelos de duas fases para zircões metamictizados, os quais sugerem a coexistência de resíduos cristalinos com parâmetros de célula unitária expandidos e uma fase amorfa com distâncias Zr-O reduzidas (Sommerauer, 1976; Farges e Calas, 1991).

A intensidade da metamitização depende da taxa de emissão de partículas α e da duração dessa influência. Esse processo também impacta a termodinâmica do mineral, aumentando a entalpia de formação do zircão em aproximadamente 59 kJ/mol (Ellsworth et al., 1994) e elevando sua taxa de dissolução em até duas ordens de magnitude (Ewing et al., 1982; Tole, 1985; Ewing, 1999). A reatividade química do zircão metamictizado é evidenciada pelas idades discordantes observadas em regiões afetadas de amostras naturais (Nasdala et al., 1998). No entanto, ainda há pouca investigação sobre o impacto da metamitização na durabilidade química do zircão na superfície terrestre (Lumpkin, 2001).

II.2 Espectroscopia Raman

A previsão teórica do espalhamento Raman foi feita em 1923 por Smekal e comprovada experimentalmente em 1928 por pesquisadores de dois grupos independentes: Raman e Krishnan na Índia e Landsberg e Mandelstam na Rússia (Singh, 2002). No entanto, a descoberta desse fenômeno foi atribuída apenas ao primeiro grupo, e o efeito foi não só nomeado em homenagem a Raman, como ele também foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física em 1930, em reconhecimento a essa realização.

A descoberta do efeito Compton por A. H. Compton em 1923 levou Raman a investigar a possibilidade de um fenômeno análogo de espalhamento inelástico na região visível do espectro.

“Se assumirmos que o espalhamento de raios-X "não modificado" observado pelo Prof. Compton corresponde ao estado normal ou médio dos átomos e moléculas, o espalhamento "modificado" de comprimento de onda alterado corresponderia às suas flutuações a partir desse estado. Seguir-se-ia então que deveríamos também esperar, no caso da luz ordinária, dois tipos de espalhamento, um determinado pelas propriedades óticas normais dos átomos ou moléculas, e outro que representa o efeito das suas flutuações a partir do seu estado normal. Assim, torna-se pertinente verificar se esta antecipação se verifica na realidade.”(Raman e Krishnan, 1928).

A constatação de Raman e Krishnan é que, se o espalhamento modificado de raios-X observado por Compton resulta de flutuações dos átomos e moléculas a partir de seu estado normal, então um fenômeno análogo deve ocorrer com a luz visível.

No primeiro estudo, Raman e Krishnan utilizaram um arranjo experimental que focalizava a luz solar em materiais de espalhamento puro e aplicando filtros complementares para observar visualmente a radiação espalhada modificada (Thermo Fisher Scientific, 2024). Raman e Krishnan analisaram mais de sessenta líquidos e vapores comuns, identificando, em cada substância, a presença de radiação espalhada com frequências modificadas, variando em intensidade conforme a amostra. Nas palavras dos autores:

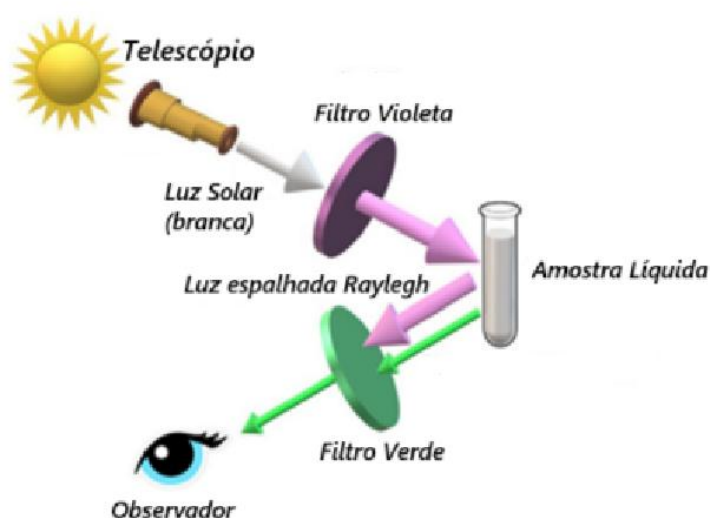
“As experiências que realizamos levaram-nos a confirmar esta antecipação, e mostraram que em todos os casos em que a luz é espalhada pelas moléculas em líquidos ou gases isentos de poeira, a radiação difusa da espécie comum, tendo o mesmo comprimento de onda que o feixe incidente, é acompanhada por uma radiação espalhada modificada de comprimento de onda degradado.”(Raman e Krishnan, 1928),

A amostragem experimental utilizada consistiu em um feixe de luz solar convergido por uma objetiva telescópica de 18 cm de abertura e 230 cm de distância focal, seguido por uma segunda lente com 5 cm de distância focal (Raman e Krishnan, 1928). No ponto focal dessa lente, foi posicionado o material de espalhamento, que consistia em um líquido purificado por destilação *in vacuo* ou seu vapor isento de poeira. Para detectar o espalhamento modificado, foram empregados filtros de luz complementares: um filtro azul-violeta, quando

combinado com um filtro amarelo-verde na luz incidente, extinguiu completamente a trilha luminosa no meio.

O reaparecimento da trilha ao reposicionar o filtro amarelo entre o líquido e o observador confirmou a presença do espalhamento modificado. A amostragem pode ser vista na Figura 2:

Figura 2 - Amostragem Experimental



Fonte: Thermo Fisher Scientific (2024).

O primeiro espectrômetro Raman comercial, contudo, só foi construído em 1953, após o desenvolvimento do monocromador, utilizando mercúrio como fonte de radiação em um comprimento de onda de 435,8 nm (Mitsutake, Poppi e Breitreitz, 2019).

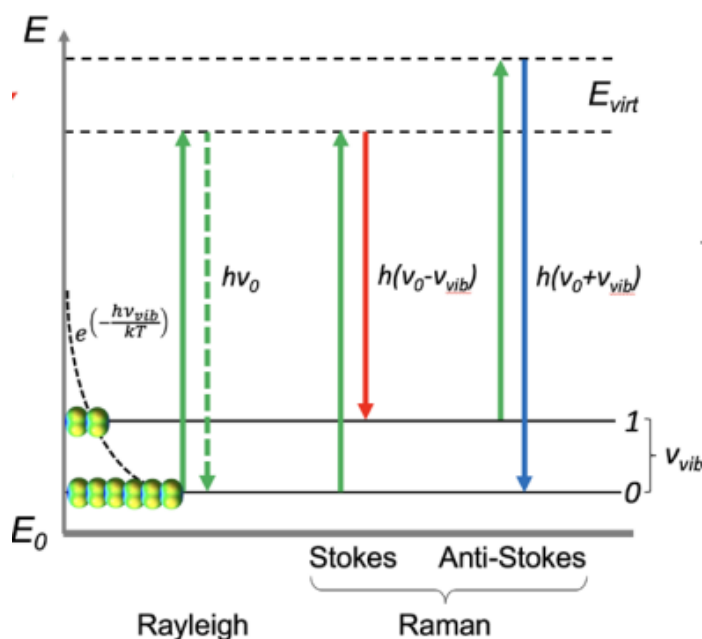
A espectroscopia vibracional é a parte mais significativa da espectroscopia molecular, pois fornece informações detalhadas sobre a estrutura e as propriedades das moléculas ao estudar as vibrações e interações das ligações químicas que mantêm os átomos unidos em moléculas. A espectroscopia Raman é um dos principais tipos de espectroscopia vibracional (Thermo Fisher Scientific, 2024).

Quando a luz interage com a matéria, ela pode ser absorvida ou espalhada. O processo de absorção exige que a energia do fóton incidente corresponda à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado de uma molécula. Em contraste, o espalhamento pode

ocorrer independentemente da existência de um par adequado de níveis de energia para absorver a radiação (Smith e Dent, 2005).

O fóton incidente promove a molécula de seu estado fundamental a um estado virtual, de existência transitória, não correspondente a um nível de energia quantizado, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Transições Energéticas no Espalhamento Raman



Fonte: Thermo Fisher Scientific (2024).

Um estado virtual é um estado quântico intermediário de curta duração que não é definido por um valor estrito de energia molecular. A partir do estado virtual, a molécula relaxa instantaneamente para um nível vibracional no estado eletrônico fundamental \square_0 e emite um fóton de luz. Durante esse processo de relaxamento, três situações podem ocorrer.

Primeiro, a molécula pode ser excitada e, em seguida, relaxar para o mesmo nível vibracional fundamental 0, reemitindo um fóton de luz com a mesma energia do fóton incidente. Esse processo corresponde ao espalhamento de Rayleigh (Thermo Fisher Scientific, 2024), o espalhamento Rayleigh ocorre quando a nuvem eletrônica relaxa sem qualquer movimento nuclear. Esse é essencialmente um processo elástico, sem mudança apreciável de energia (Smith e Dent, 2005).

As outras duas situações resultam no espalhamento inelástico do fóton incidente, alterando sua energia. É um evento muito mais raro, envolvendo apenas um em cada 10^6 – 10^8 fótons espalhados (Smith e Dent, 2005).

Ele ocorre quando a luz e os elétrons interagem e os núcleos começam a se mover ao mesmo tempo. Como os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, há uma mudança significativa na energia da molécula, seja para um nível de energia mais baixo ou mais alto, dependendo se o processo começa com a molécula no estado fundamental (espalhamento Stokes) ou em um estado vibracionalmente excitado (espalhamento anti-Stokes).

Se a molécula for excitada do nível 0 e relaxar para o nível 1, ela ganha energia e reemite um fóton de menor energia (deslocado para o vermelho), o que corresponde ao espalhamento Raman de Stokes. A outra situação ocorre quando a molécula é excitada a partir do nível 1 e relaxa para o nível 0, perdendo energia e reemitindo um fóton de maior energia do que o fóton incidente. Esse processo corresponde ao espalhamento Raman anti-Stokes.

A maioria das moléculas em repouso antes da interação com o laser e em temperatura ambiente provavelmente estará no estado vibracional fundamental. Portanto, a maior parte do espalhamento Raman será do tipo Stokes. A razão entre as intensidades do espalhamento Stokes e anti-Stokes depende do número de moléculas nos níveis vibracionais fundamental e excitado. Esse valor pode ser calculado a partir da equação de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)} \quad (1)$$

Onde N_0 é o número de moléculas no estado vibracional fundamental; N_1 é o número de moléculas no estado vibracional excitado; h é a constante de Planck; ν é a frequência vibracional da molécula; k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (em Kelvin).

Por outro lado, se a vibração molecular não causar variação na polarizabilidade, não haverá modulação da amplitude do momento de dipolo, e, conseqüentemente, não ocorrerá radiação Raman Stokes nem anti-Stokes. Esse tipo de vibração é chamado de Raman-inativa.

As condições necessárias para que uma vibração seja ativa são frequentemente chamadas de regras de seleção globais ou principais para absorção no infravermelho (IR) e espalhamento Raman, respectivamente (Thermo Fisher Scientific, 2024).

A polarizabilidade molecular, que representa a facilidade de deformação da nuvem eletrônica pela luz incidente, é um parâmetro essencial para o efeito Raman. Sua variação durante as vibrações atômicas pode ser representada por um elipsoide, cuja alteração de tamanho, forma ou orientação define se uma vibração é Raman-ativa.

Moléculas como O₂, H₂ e N₂, que não possuem momento de dipolo permanente, não são ativas no infravermelho, mas suas vibrações são Raman-ativas porque modificam a polarizabilidade. No espectro Raman do ar, os picos vibracionais de O₂ e N₂ aparecem em 1556 cm⁻¹ e 2329 cm⁻¹, respectivamente (Thermo Fisher Scientific, 2024)

A polarização da luz utilizada na espectroscopia Raman pode influenciar os espectros, especialmente em materiais anisotrópicos, como cristais e nanomateriais, que apresentam variações dependendo da orientação da amostra. Para evitar essa interferência, instrumentos convencionais utilizam lasers despolarizados, enquanto equipamentos mais avançados permitem medições com luz polarizada.

A razão de despolarização entre as intensidades das componentes perpendiculares e paralelas da luz espalhada é um parâmetro importante para caracterizar a simetria molecular e atribuir modos vibracionais. O uso de analisadores de polarização ajuda a identificar mudanças na polarização da luz espalhada, sendo a notação de Porto utilizada para descrever a orientação da luz no experimento.

Estudos como o de Shchapova, Krylov e Votyako (2023) exploraram as características estruturais do zircão amorfizado por radiação, utilizando a espectroscopia Raman para examinar a fração amorfa e as tensões de tração-compressão, proporcionando uma perspectiva valiosa sobre os processos de mineralização e a história geológica de depósitos específicos.

O método geocronológico consolidado (Pidgeon et al., 1996; Nasdala et al., 2001, 2002) fundamenta-se em medições espectroscópicas Raman para avaliar os danos na rede cristalina provocados pela desintegração alfa (α) de U, Th e seus núcleos-filho. Cada partícula desloca cerca de (10²) átomos de suas posições cristalinas ao longo de um percurso de aproximadamente 10 μ m no zircão, enquanto cada núcleo-filho em recuo causa aproximadamente (10³) deslocamentos em um raio de ~20 nm do local da desintegração (Nasdala et al., 2001). A progressiva acumulação desses danos desorganiza a rede cristalina do zircão, resultando na expansão do volume da célula unitária (Weber, 1990). A fração amorfa, quantificada por difração de raios X (XRD), aumenta proporcionalmente à intensidade do dano por radiação (Weber, 1993; Weber et al., 1994; Salje et al., 1999; Ríos et al., 2000), até que o zircão atinja um estado metamórfico ou totalmente amorfo.

As alterações estruturais impactam as propriedades vibracionais do zircão, permitindo a quantificação dos danos por espectroscopia Raman (Nasdala et al., 1995). Os picos Raman do zircão deslocam-se para menores números de onda, enquanto suas larguras de banda aumentam com a elevação da dose alfa; Nasdala et al., 1995). A espectroscopia Raman apresenta diversas vantagens na quantificação do dano por radiação, incluindo alta resolução

espacial, ampla faixa de sensibilidade a diferentes densidades de dano, preparação simplificada da amostra e tempos reduzidos de medição (Nasdala et al., 1995).

A pesquisa de Dias et al. (2020) ampliou a aplicabilidade da espectroscopia Raman na análise de alterações estruturais em zircões submetidos a tratamentos térmicos, contribuindo para o entendimento da recuperação de danos por radiação em minerais e enriquecendo a Termocronologia por traços de fissão e outras aplicações geocronológicas.

O trabalho de Wu et al. (2023) detalhou a mineralização metassomática de zircão em ambientes graníticos, enquanto (Yang et al., 2023) revelaram como o annealing térmico pode restaurar o conteúdo primário de água e $\delta^{18}\text{O}$ em zircões metamictos, avançando no uso de proxies de água e $\delta^{18}\text{O}$ para análises geológicas.

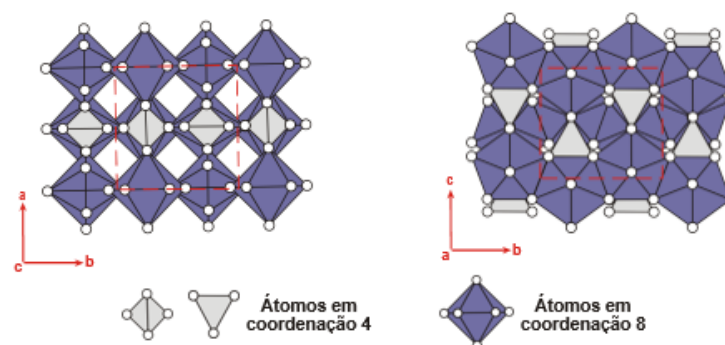
Adicionalmente, a investigação de Li et al. (2023) sobre o cristal CAM18 como material de referência para análises U-Pb e o estudo de Fan et al. (2024) sobre a otimização da datação U-Pb em zircão por meio de annealing ilustram o progresso contínuo na melhoria das técnicas geocronológicas.

Finalmente, o estudo de Härtel et al. (2024) sobre a termocronologia Raman do zircão FC-1 destaca a importância da integração de métodos como a datação Raman e (U-Th)/He para uma compreensão abrangente da história térmica das amostras, marcando um avanço na termocronologia e geocronologia do zircão.

II.3 Zircão

O zircão é um mineral que possui estrutura tetragonal de fórmula ZrSiO_4 em temperatura ambiente encontra-se no estado sólido sua coloração varia de incolor, amarelo dourado, vermelho, marrom e verde, a estrutura do zircão é constituída por átomos de Si em coordenação 4 (grupos tetraédricos SiO_4) e, por átomos de Zr em coordenação 8 (formando um poliedro irregular com átomos de O). Nesta estrutura, cada átomo de Si está a uma distância de $1,61\text{Å}$ dos átomos de O. Cada átomo de Zr está a uma distância de $2,15\text{Å}$ de quatro átomos de O e a uma distância de $2,29\text{Å}$ de outros quatro átomos de O 10Å - figura 4.

Figura 4 - Estrutura Zircão



Fonte: Zircão (Zircon). Museu HE. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/zircao-zircon>.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 Preparação de amostras, tratamento térmico e irradiação

Como dito na introdução, são apresentados os dados para três condições: amostra na sua condição natural (identificada nas figuras e tabelas de “Fóssil”), outra alíquota que foi submetida à *annealing* total para ter a rede cristalina completamente restituída (identificada nas figuras e tabelas de “Annealing”), e amostra irradiada com íons pesados (identificada nas figuras e tabelas de “Ann+Irr”).

A amostra em condições naturais, Fóssil, é a amostra obtida na natureza e analisada sem que seja realizado nenhum tratamento. Neste contexto, a amostra possui sua “história geológica” caracterizada pela fissão espontânea do ^{238}U e pelo decaimento alfa. A amostra Annealing foi submetida a aquecimento até que todos os traços de fissão e danos gerados pelo decaimento sejam apagados. Isso é possível quando se aquece a amostra durante 2h à 1100 °C para zircão (Ginster et al., 2019). A amostra Ann+Irr é uma amostra que após o apagamento total de traços e danos de decaimento, foram submetidas à irradiação com íons de alta energia. Esta irradiação simula a fissão do ^{238}U . As irradiações com íons pesados foram realizadas no *Gesellschaft für Schwerionenforschung*, GSI (Darmstadt- Alemanha) com uma fluência de 10^{11} íons/cm² e energia 197 MeV.

III.2 Algoritmo

A seleção automática da região $\nu_1(\text{SiO}_4)$ pelo algoritmo de *machine-learning* confirma os trabalhos iniciais sobre modos vibracionais do zircão (Dawson et al., 1971; Kolesov et al., 2001; Syme et al., 1977), identificando que o pico é de fato a mais sensível ao dano estrutural por radiação, conforme estabelecido por Nasdala et al. (2001; 2003).

Os espectros brutos foram primeiro pré-processados em um *script* Python que exportou CSVs normalizados; em seguida, esses arquivos foram tratados no segundo *script* Python, também desenvolvido pelo grupo Track's de Pesquisa. Ambos os *scripts* serão publicados em artigos independentes (um deles em fase final de revisão e outro em discussão com os orientadores). Neles será disponibilizado integralmente o *pipeline* de tratamento e análise (Guo et al., 2023).

Foi aplicado *bootstrap* não-paramétrico com 1000 reamostragens e *seed* de 42, para estimar os índices Índice de Recuperação Térmica (IRT) e Índice de Efetividade do *Annealing* (IEA), relatados com confiabilidade de 95% (Efron e Tibshirani, 1993; Efron, 1979). As larguras à meia altura (FWHM) apresentaram não-normalidade e heteroscedasticidade³ (Shapiro e Wilk, 1965; Levene, 1960). Diferenças entre grupos foram avaliadas com Mann-Whitney U e tamanhos de efeito de Cohen, garantindo inferência estatística robusta e reproduzível (Fritz et al., 2012; Lakens, 2013).

III.3 Espectroscopia micro-Raman

A análise por Espectroscopia Micro-Raman foi realizada pelo Grupo TRACKs, empregando um espectrógrafo micro-Raman situado no Departamento de Física da UNESP, campus Presidente Prudente - SP, com a coordenação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino. O equipamento utilizado é da marca Renishaw modelo in-Via, que possui um detector CCD, microscópio Leica com objetivas de 5×, 20× e 50×, lasers em 514,5 nm, 633 nm e 785 nm, base motorizada para suporte de amostra a qual permite o translado da amostra nas direções X, Y e Z com passo de 0,1 μm (acessório fundamental na aquisição de imagens

³ Heteroscedasticidade, em estatística e econometria, refere-se à situação em que a variância dos erros de um modelo de regressão não é constante em todos os pontos dos dados observados. Em outras palavras, a dispersão dos erros (resíduos) não é uniforme ao longo do conjunto de dados.

Raman), acessório para coleta de espectros a diferentes temperaturas (N_2 líquido até $300\text{ }^\circ\text{C}$) e polarizadores para a luz incidente e espalhada. O equipamento pode ser visto nas figuras abaixo.

Figura 5 - Equipamento Renishaw modelo in-Vi, Interior do equipamento, lentes e alíquotas



Fonte: autor.

O laser aplicado foi o de 633 nm , devido à resposta ideal das ligações de óxido de silício ao espalhamento inelástico de luz nessa frequência. Além disso, a captura dos dados foi feita utilizando lente objetiva de $50\times$ em 1200 linhas/mm , com 10% de saturação dos espelhos e um tempo de exposição da amostra de 10 s .

Um conjunto de dados de espectroscopia micro-Raman foi coletado, compreendendo aproximadamente 516 pontos de deslocamento Raman distribuídos em 86 espectros obtidos para cada amostra. Aproximadamente 2200 espectros brutos foram processados de forma

individualizada, utilizando um script automatizado para o ajuste de modelos de picos e a extração dos respectivos parâmetros em cada ponto de detecção de maneira independente.

Os dados obtidos de cada espectro foram organizados por amostra e armazenados em arquivos no formato .csv, facilitando a posterior geração de análises estatísticas e a elaboração de diversos tipos de gráficos. No total, os dados organizados resultaram em 9.295 linhas.

Esta grande quantidade de dados integra o projeto de doutorado já citado anteriormente e neste TCC, são apresentados os dados para três condições também supracitadas. Especificamente para aplicação do algoritmo, a região $\nu_1(\text{SiO}_4) - 965-985 \text{ cm}^{-1}$ foi escolhida automaticamente por um *pipeline* de *machine-learning* (Random-Forest 5-fold) que comparou quatro janelas espectrais e atribuiu a ν_1 o maior poder discriminatório = 1,978 (Pedregosa et al., 2011; Breiman, 2001). A seleção foi refinada exigindo centro da banda dentro de $965-985 \text{ cm}^{-1} \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, intensidade $\geq 10 \%$ da máxima e $\text{SNR} > 3$. Nas três condições selecionadas para este TCC, foram analisados 189, 37 e 201 espectros válidos para as amostras Annealing, Fóssil e Ann+Irr, respectivamente.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta primeira etapa de análise, utilizaremos a abordagem convencional para estudos dos espectros de Raman. Posteriormente, serão apresentados os resultados e discussão a partir da abordagem que utiliza o algoritmo/machine-learning.

IV.1 Análise convencional dos espectros Raman

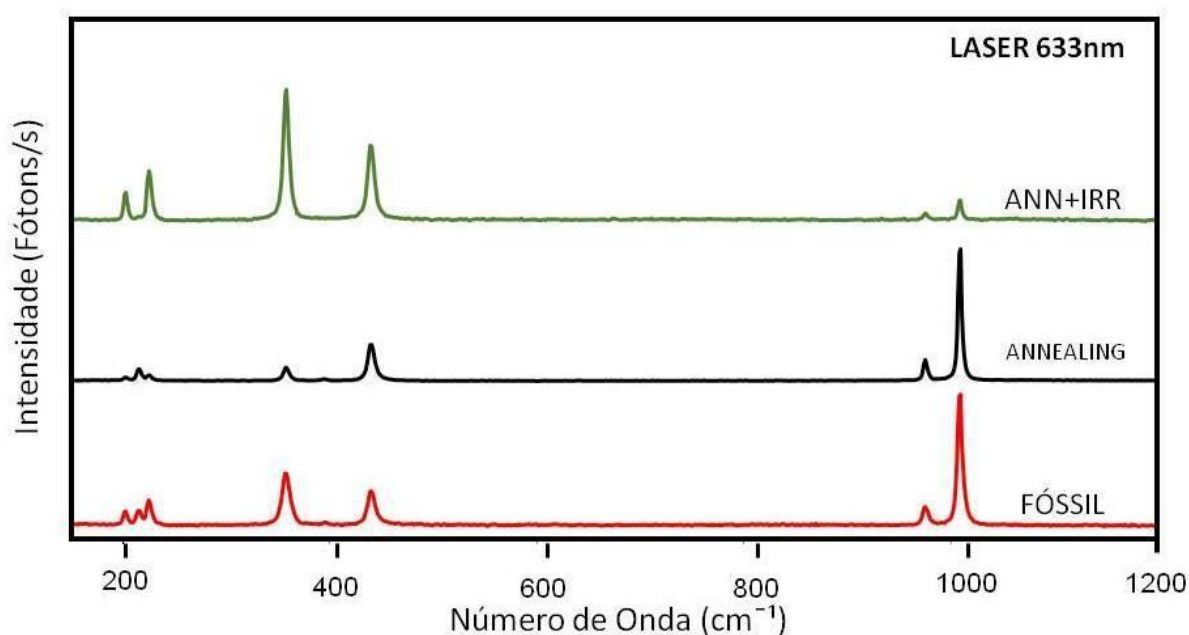
Os primeiros resultados obtidos para o mineral zircão estão detalhados na Tabela 1. São apresentados os dados e variações no número de onda ($\underline{\nu}$), intensidade ($fótons^{-s}$) e FWHM (*Full Width at Half Maximum* - largura máxima a meia altura). Foram inseridos também na Tabela 1, os dados de intensidade relativa, ou seja, o quociente entre a intensidade em $1008,7 \text{ cm}^{-1}$ da amostra ZST e respectivos comprimentos de onda das demais amostras. A Figura 6 apresenta o espectro micro-Raman das amostras analisadas nas quatro condições já descritas anteriormente.

Tabela 1 – Dados espectroscopia micro-Raman (número de onda, intensidade, FWHM) para o zircão.

ν (cm^{-1})	Intensidade ($fótons^{-s}$)	[IR] (%)	(FWHM) (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	Intensidade ($fótons^{-s}$)	[IR] (%)	(FWHM) (cm^{-1})	ν (cm^{-1})	Intensidade ($fótons^{-s}$)	[IR] (%)	(FWHM) (cm^{-1})
FÓSSIL				ANN+IRR				ANNEALING			
202,9	1654	11,5	6,37	201,9	1704	11,9	4,45	202,9	552	3,8	8,29
215,4	1556	10,8	8,29	-	-	-	-	214,4	2108	14,7	6,37
226,0	2658	18,5	4,45	226,0	3093	21,5	6,37	224,9	1279	8,9	6,37
355,6	5649	39,4	8,29	356,6	8006	55,8	8,29	357,5	2592	18,1	4,45
395,0	274	1,9	8,29	-	-	-	-	394,0	331	2,3	8,29
440,2	3781	26,3	8,29	440,2	4638	32,3	6,37	439,1	6845	47,7	8,29
975,2	1940	13,5	8,45	977,1	394	2,7	6,53	975,1	3626	25,3	6,53
1008,7	14354	100	8,29	1008,7	1242	8,7	6,37	1008,7	23444	163,3	4,45

Fonte: autor

Figura 6 - Espectro micro-Raman geral do zircão nas diferentes condições de análise



Fonte: autor.

A análise generalizada dos dados na Tabela 1 e Figura 6 permite observar que em relação à amostra Fóssil, há uma nítida elevação da intensidade no intervalo que corresponde ao comprimento de onda de 203,0 a 226,0 cm^{-1} , com exceção da amostra Annealing. No intervalo subsequente de 355,6 a 440,2 cm^{-1} , o padrão se mantém, porém, ao afastar-se pela direita de 400,0 cm^{-1} , a amostra Annealing mantém-se próxima a amostra standard (ZST) enquanto as amostra Ann+Irr sofre um proeminente decréscimo da intensidade. Ainda, no intervalo superior do espectro na região de 1000,0 cm^{-1} , a relação de intensidade é invertida, ou seja, à esquerda de 1000,0 cm^{-1} , há uma redução de espalhamento nas amostras irradiadas, sendo que a amostra Annealing tem um acréscimo de 63% a amostra Fóssil e ao afastar-se pela direita de 1000,0 cm^{-1} , a redução de intensidade é fortemente percebida para as amostras Ann+Ir.

A seguir é apresentado um detalhamento dos picos de intensidade e respectiva FWHM, em relação à amostra Fóssil.

$$202,9 - 215,4 \text{ e } 226,0 \text{ cm}^{-1}$$

Como se pode observar na Tabela 1 e Figura 6, na amostra Ann+Irr nota-se um aumento na pico de intensidade em 202,9 e 215,4 cm^{-1} em 14,5 e 5,2%. Por outro lado, observa-se a redução do pico 215,4 cm^{-1} . Houve um deslocamento à esquerda, só que dessa vez no intervalo superior (224,0 cm^{-1}), e com uma IR de 25,2%. A FWHM no intervalo de cm^{-1} analisado apresentou um alargamento do pico de intensidade a 215,4 cm^{-1} e um estreitamento da meia banda na região de $\sim 226,0 \text{ cm}^{-1}$.

Sob condição de apagamento total de traços e danos de radiação (Annealing), observa-se um comportamento inverso daquelas que foram irradiadas, ou seja, os extremos de comprimento de onda desse intervalo apresentaram respectivamente uma IR de 3,8 e 8,9%, porém, com a altura a meia banda superior e, portanto, alargada. O valor intermediário de 214,4 cm^{-1} apresentou uma IR de 14,7% com um respectivo estreitamento da meia banda.

Os picos menos intensas, no entanto, as alterações nos mesmos são bastante interessantes. Estudos realizados em zircão em alta pressão ($> 10 \text{ GPa}$) mostram a mudança de fase do zircão para reidito (Knihl e Willians, 1993; Guzik et al, 2006). Em condições ambientes (condições normais de temperatura e pressão), o zircão é tetragonal (grupo espacial = I41/amd), e está entre os poucos silicatos contendo apenas cátions nominalmente tetravalentes (Zr^{4+} e Si^{4+}). Em alta pressão, o zircônio se transforma em reidita (grupo espacial = I41/a – Glass et al., 2002), que é aproximadamente 10% mais denso que o zircão (Guzik et al, 2006). O reidito, um polimorfo metaestável do tipo Scheelita de ZrSiO_4 , foi observada pela primeira vez em experimentos de alta pressão e alta temperatura (Reid e Tingwood, 1969), onde o zircão (polimorfo do estado fundamental) foi completamente convertido em estrutura cristalina de reidito em $T = 1200 \text{ K}$ e $P = 12 \text{ GPa}$. Posteriormente, essa transformação estrutural foi observada na onda de choque e nos experimentos de compressão estática à temperatura ambiente (Smirnov et al. 2010).

A transição estrutural de zircônio (com grupo espacial I41/amd) para reidito (com grupo espacial I41/a) é comprovada por uma mudança sistemática de feições Raman. Considerando apenas a variação de pressão, essa transição é completada apenas em pressões da ordem de 80 GPa, porém, a partir de 30 GPa podem ser observados picos de reidito associadas a picos remanescentes de zircão. No entanto, quando os ensaios são realizados usando temperatura e pressão combinadas (Smirnov et al. 2010), os resultados são muito semelhantes aos obtidos

neste trabalho. As mesmas alterações são observadas: por exemplo, os picos 392 e 439 cm^{-1} são invertidos e 214 cm^{-1} se destaca nos picos 202 e 224 cm^{-1} (ver Figura 3 de Guzik et al. [50]). Exatamente esses resultados foram encontrados em nosso estudo prévio de Dias et al, 2020a. Segundo Dias et al. (2020a) os resultados mostram um processo inicial de transição de fase que pode ser iniciado induzido pela temperatura, mas essa possibilidade foi descartada porque nossos equipamentos não possuem resolução espectral para identificar variações fracas. Então, nossa interpretação é que essas mudanças estão relacionadas à dependência da polarização espectral relacionada aos danos da radiação de recozimento em amostras metamictizadas. Essa interpretação é fortalecida porque o restabelecimento das ligações de ZrO que foram rompidas pelo recuo dos isótopos decaídos ocorre no estado sólido, sem afetar a forma superficial do cristal de zircônio e não envolve a mudança de uma fase cristalográfica em outra. Eles permitiriam a migração de Pb, U e Th radiogênicos dentro da rede de zircônio, bem abaixo do limite de temperatura crítica de difusão de volume para qualquer íon di, tri ou tetravalente.

$$355,6 - 395,0 \text{ e } 440,2 \text{ cm}^{-1}$$

Os espectros obtidos para amostra Ann+Irr, apresenta um pico de intensidade ligeiramente deslocado à direita de 355,6 cm^{-1} , com uma IR 67,8% respectivamente e com uma FWHM numericamente igual à amostra Fóssil. Comportamento esse oposto àquele apontado pela amostra Annealing, que denota uma IR em 18,1% e uma FWHM correspondente a aproximadamente 50%.

Em 395,0 cm^{-1} , a Ann+Irr, não possuem espalhamento inelástico. Já a amostra Annealing apresentou uma IR em 2,3% e um FWHM de 8,29 valores próximos àqueles da amostra Fóssil.

No limite superior do intervalo analisado (440,2 cm^{-1}) o comportamento da Ann+Irr marca uma variação de 8,8%, ligeiramente deslocada à esquerda de 440,2 cm^{-1} e com uma FWHM igual numericamente à Fóssil. Quanto à amostra Annealing, constata-se uma IR de 47,7% , igual ao da Fóssil.

Especificamente sobre os picos de 356 e 439 cm^{-1} , (Zhang et al., 2000b) relataram que as frequências deste modo apresentam, sistematicamente, um grande aumento com a temperatura na região entre 800 K e 1050 K e um aumento mais fraco para temperaturas acima de 1050 K. Além disso, o modo vibracional externo próximo a 356 cm^{-1} , que está relacionado ao movimento do SiO_4 como uma unidade contra o Zr, mostra uma diminuição da

frequência com a temperatura. Em contraste, a frequência da flexão Si-O perto de 439 cm^{-1} mostra aumentos significativos com o tratamento térmico. No entanto, da mesma forma que Nasdala et al. (1995), os resultados são obtidos a partir de zircão metamítico (com grande dano causado por decaimento alfa). Os resultados mostraram uma inversão na intensidade relativa desses picos. A intensidade relativa do pico em 356 cm^{-1} é reduzida e o pico em 439 cm^{-1} aumenta.

$975,2$ e $1008,7\text{ cm}^{-1}$

Em torno de $975,2\text{ cm}^{-1}$, há uma redução de intensidade para Ann+Irr em 2,7%, enquanto sua amplitude em meia altura da banda permaneceu igual, no entanto, menor que a da amostra Fóssil. A amostra Annealing foi a única que apresentou uma elevação significativa de intensidade relativa da ordem de 25,3%.

O espectro micro-Raman no comprimento de onda $1008,7\text{ cm}^{-1}$, assim como o de $975,2\text{ cm}^{-1}$, para as amostras irradiadas evidencia uma redução de intensidade, sendo a IR de 40,5% para a amostra Ann+Irr, as quais mantêm sua FWHM distantes de 0,71 unidades entre si. Enquanto a amostra Annealing, de comportamento contrário, apresenta uma IR em 163,3% e FWHM de 4,45 que é reduzido em aproximadamente 46% em relação à amostra Fóssil.

No caso da amostra com condição de aquecimento (Annealing), o tratamento térmico recuperou a rede cristalina. Este comportamento era esperado uma vez que um efeito do recozimento da estrutura do zircônio é a recuperação (parcial) da estrutura mineral danificada pré-existente. Tal comportamento pode ser identificado pela intensidade e FWHM do espectro.

Na amostra Ann+Irr foi observado comportamento semelhante ao anterior onde houve aumentos de IR e deslocamento do número de onda comportamento este também natural tendo em vista que os íons pesados também oferecem uma quantidade de energia suficiente grande para danificar a estrutura cristalina do mineral (Dawson, 1971; Nasdala, 1995).

Essas variações observadas no FWHM e intensidade deve-se ao fato de uma alteração na estrutura cristalina do mineral devido ao decaimento alfa no U e Th e exposição deste as temperaturas ao longo do tempo, que deixam sua assinatura na estrutura do material por meio dos traços deixados na estrutura do mesmo em razão da energia liberada por esses decaimentos. Os mesmos efeitos descritos no ZPC aqui foram observados por Dias et al. (2020a) e Zhang e Salje (2001) usando análise infravermelha em zircão.

Em síntese, a análise revela que o tratamento térmico teve um impacto variável na rede cristalina do zircão (amostra Annealing). Enquanto alguns modos vibracionais mostraram melhorias na ordem cristalina e intensidade relativa, outros indicaram a persistência de defeitos ou uma recuperação incompleta.

Esses resultados sublinham a complexidade da restauração de estruturas cristalinas danificadas por radiação e a importância de técnicas avançadas, como a deconvolução de curvas, para uma avaliação precisa do estado da rede cristalina após tratamentos térmicos. A comparação detalhada dos espectros Raman das amostras Fóssil e Annealing revela um quadro complexo dos efeitos do tratamento térmico na rede cristalina do zircão. Através da análise dos deslocamentos Raman, da intensidade relativa e da largura a meia altura, foi possível discernir as variações na ordem cristalina decorrentes do aquecimento. Essas variações são cruciais para a interpretação dos processos geológicos que influenciam a formação e evolução do zircão.

Para a maioria dos modos vibracionais analisados, a amostra Annealing, que passou por tratamento térmico, apresentou uma redução na intensidade relativa em comparação com a amostra Fóssil. Isso sugere que o tratamento térmico não foi completamente eficaz em restaurar a ordem cristalina para esses modos específicos. A presença de defeitos, impurezas ou heterogeneidades na amostra natural pode ter contribuído para essa ineficiência, refletindo a complexidade inerente à recristalização de minerais danificados por eventos de fissão nuclear ou outros processos geotérmicos.

No entanto, houve exceções notáveis onde a amostra Annealing exibiu melhorias, indicadas por uma maior intensidade relativa e uma menor largura a meia altura. Especificamente, nos modos vibracionais em 975 cm^{-1} e 1008 cm^{-1} , observou-se uma ordem cristalina aprimorada, sugerindo que o tratamento térmico foi bem-sucedido em refinar a rede cristalina nesses pontos. Esses resultados enfatizam a capacidade do tratamento térmico de potencialmente reverter alguns dos danos à estrutura cristalina do zircão e destacam a especificidade do tratamento, que pode ser eficaz para certos modos vibracionais enquanto é menos eficaz para outros.

A resposta vibracional mais definida e concentrada para o modo em $439,46\text{ cm}^{-1}$ na amostra Annealing também é indicativa de melhorias na ordem cristalina, embora esteja acompanhada de uma maior intensidade relativa. Essa observação sugere que, além de uma melhoria na ordem, o tratamento térmico pode ter resultado em uma maior ativação deste modo vibracional específico.

Essas informações são de grande valor para o campo da geologia e, especificamente, para a Termocronologia por traços de fissão, pois fornecem uma perspectiva sobre como o tratamento térmico influencia a estrutura interna do zircão. Eles indicam que, enquanto o tratamento térmico tem o potencial de melhorar a estrutura cristalina do zircão, o sucesso deste processo é dependente do modo vibracional específico e, possivelmente, das condições iniciais do mineral. Portanto, as técnicas de tratamento térmico podem precisar ser ajustadas para maximizar a restauração da ordem cristalina, o que poderia ser alcançado através de uma calibração mais fina das condições de aquecimento ou do uso de tratamentos complementares.

A intenção de estabelecer métricas para o tratamento térmico, baseadas no tipo e no grau de dano por radiação, é uma consequência natural desses achados. A personalização do tratamento térmico, calibrando as condições de temperatura e duração do aquecimento, pode ser uma estratégia crítica para maximizar a restauração da ordem cristalina. Além disso, a correlação entre os padrões de dano identificados por espectroscopia Raman e os parâmetros específicos de tratamento térmico permitiria uma abordagem mais direcionada na recuperação do zircão danificado por radiação.

Assim, a espectroscopia Raman mostra-se uma ferramenta valiosa na avaliação do estado da rede cristalina do zircão e dos efeitos do tratamento térmico. O entendimento detalhado obtido através desta técnica é essencial para otimizar os processos de tratamento e para a interpretação correta dos históricos geológicos e termo cronológicos de zircões naturais.

IV.2 Análise via algoritmo

A Tabela 2 adiciona o panorama descritivo. A amostra *Annealing* contabilizou 189 medidas (mediana = $8,72 \text{ cm}^{-1}$; $\sigma = 0,39 \text{ cm}^{-1}$; $8,16\text{--}10,53 \text{ cm}^{-1}$), enquanto a *Ann+Irr*, com 201 observações, mostrou mediana de $9,32 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 0,23 \text{ cm}^{-1}$ e faixa $8,63\text{--}9,77 \text{ cm}^{-1}$. A alíquota *Fóssil*, 37 medidas com mediana de $130,2 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 71,4 \text{ cm}^{-1}$ e extremos de $9,38$ a $235,5 \text{ cm}^{-1}$. Esses valores explicam a cauda longa observada na Figura 7b e sustentam a categorização mostrada na Figura 7 ($CV < 5 \%$ para *annealing* e *ann+irr* versus $CV \gg 15 \%$ para fóssil) – mais detalhes serão dados posteriormente

Tabela 2 - Estatísticas descritivas para medidas de FWHM do modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ (965-985 cm^{-1}) entre tratamentos amostrais.

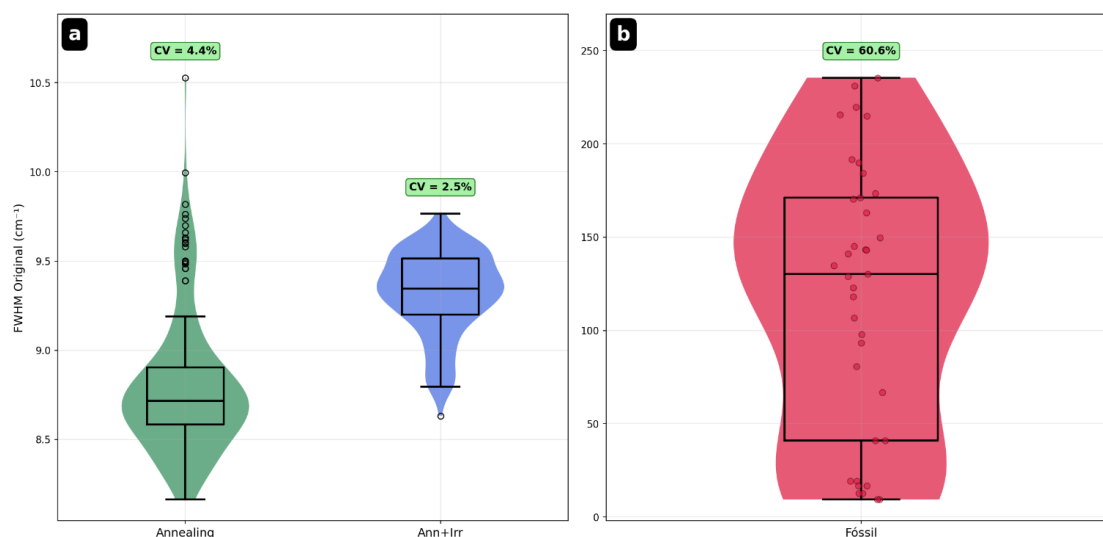
Amostra	N	Média	Mediana	Desvio Padrão	CV (%)	Mínimo	Máximo
<i>Annealing</i>	189	8,79	8,717	0,38	4,41	8,16	10,52
Fóssil	37	117,87	130,15	71,38	60,63	9,38	235,52
Ann+Irr	201	9,32	9,34	0,22	2,54	8,63	9,76

Fonte: autor.

Estatísticas incluem tamanho amostral (N), medidas de tendência central (média, mediana), parâmetros de dispersão (desvio padrão, coeficiente de variação) e amplitude (mínimo, máximo). Valores são apresentados com algarismos significativos apropriados baseados na precisão de medida. Valores de CV destacam os padrões contrastantes de variabilidade entre grupos de tratamento, com amostras fósseis mostrando heterogeneidade substancialmente maior comparada aos tratamentos de annealing.

A Figura 7 exibe as distribuições reais de FWHM. Na Figura 7a, os gráficos das amostras *Annealing* e Ann+Irr são estreitos e quase simétricos, centrados em $\sim 9 \text{ cm}^{-1}$. A diferença entre as medianas ($\Delta\text{FWHM} \approx 0,53 \text{ cm}^{-1}$) sustenta o Índice de Efetividade do *Annealing* (IEA) = $5,8\% \pm 0,3\%$, revelando que a irradiação acrescenta apenas defeitos residuais leves ao zircão “annealed”. A Figura 7b retrata a alíquota fóssil. Nela, o gráfico é assimétrico, centrado em $\sim 118 \text{ cm}^{-1}$. Isso reflete dano extremo e $\text{CV} \approx 61\%$. Esse contraste fundamenta o Índice de Recuperação Térmica (IRT) = $0,924 \pm 0,008$ (IC 95% = 0,907–0,937), indicando remoção de $\sim 92\%$ do dano potencialmente recuperável pelo *annealing* a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 hora. Esse resultado está de acordo com a premissa fundamentada na quantificação de dano por radiação e *annealing* térmico estabelecida por Nasdala et al. (2001) e na metodologia *bootstrap* em espectroscopia mineral proposta por Kazmierczak et al. (2022).

Figura 7 - Distribuição dos valores de FWHM para o modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ (965-985 cm^{-1}) entre diferentes tratamentos amostrais. (a) Annealing e Ann+Irr apresentando distribuições de escala similar com baixos coeficientes de variação ($\text{CV} \leq 5\%$), e (b) Fóssil exibindo variabilidade significativamente maior ($\text{CV} = 60,6\%$).



Fonte: autor.

Gráficos tipo violion mostram distribuições de densidade de probabilidade sobrepostas com boxplots indicando quartis e medianas. Círculos brancos representam valores médios, e percentuais de CV são exibidos acima de cada distribuição. Os subgráficos separados acomodam as diferenças distintas de escala entre grupos de tratamento.

A largura à meia altura (FWHM) da banda ν_1 (SiO_4) distinguiu três estados cristalográficos. A alíquota Fóssil apresentou média de $117,9 \pm 11,9 \text{ cm}^{-1}$ e coeficiente de variação (CV) de $\approx 61 \%$, indicando elevado dano acumulado e heterogeneidade interna (veja Taj et al., 2017; Van et al., 2015). Em contraste, as amostras *Annealing* e *Ann+Irr* exibiram médias de $8,80 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ e $9,32 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$, com CV de 4 % e 3 %, respectivamente.

Testes de Shapiro-Wilk e Levene confirmaram a não-normalidade e a heteroscedasticidade ($p < 0,05$), o que justifica a necessidade do uso de estatística robusta baseada em bootstrap (Gastwirth et al., 2009; Wilcox, 2017) para avaliação dos dados. Os valores desses testes, bem como as comparações de Mann-Whitney entre todos os pares, encontram-se na Tabela 3. Em especial, o Shapiro-Wilk revelou $p \leq 1,9$

$\times 10^{-10}$ para 20, $1,8 \times 10^{-2}$ para Annealing e $9,1 \times 10^{-7}$ para Ann+Irr, enquanto o Levene ($F = 402,5$; $p \approx 1,0 \times 10^{-98}$) confirmou variâncias heterogêneas. As comparações de Mann-Whitney ($U = 46-7253$; $p \leq 4,2 \times 10^{-20}$) demonstram que as três populações diferem significativamente, e o tamanho efeito de Cohen para 20×21 ($d = -3,76$) classifica-se como "muito grande" (Gignac e Szodorai, 2016).

Tabela 3 - Resultados de testes estatísticos e intervalos de confiança derivados por bootstrap para análise comparativa das distribuições de FWHM.

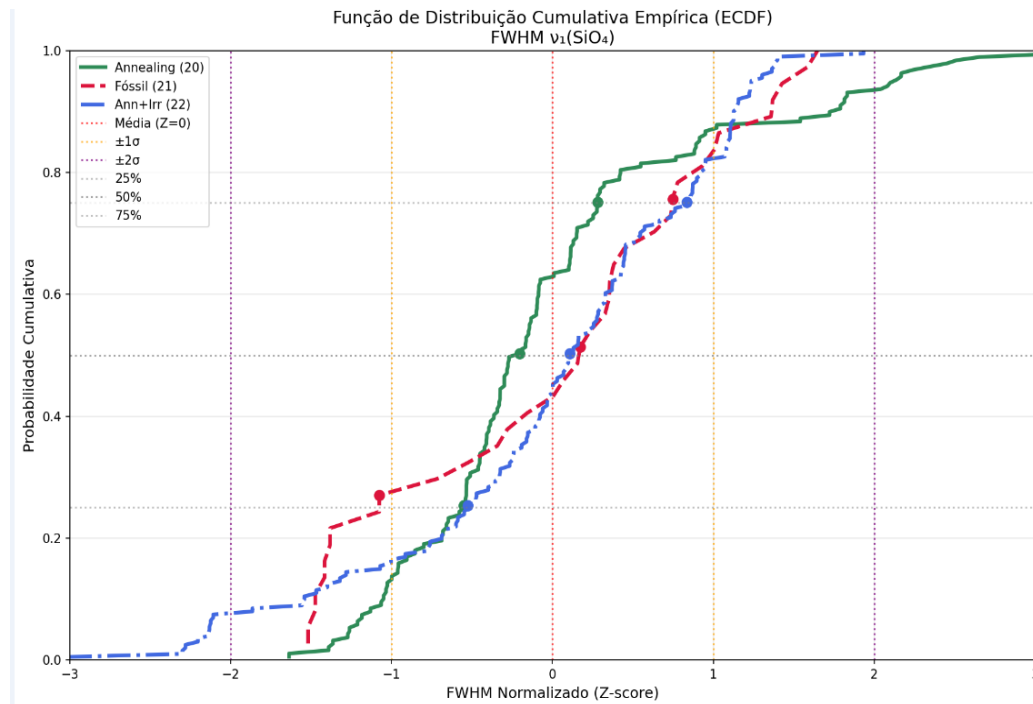
Teste	Estatística	p-valor	Interpretação
Shapiro-Wilk <i>Annealing</i>	$W = 0,8922$	$1,92 \times 10^{-10}$	Não-normal
Shapiro-Wilk Fóssil	$W = 9266$	$1,76 \times 10^{-2}$	Não-normal
Shapiro-Wilk Ann+Irr	$W = 9469$	$9,11 \times 10^{-7}$	Não-normal
Levene (Variâncias)	$F = 402,5028$	$1,04 \times 10^{-98}$	Heterogêneas
Mann-Whitney <i>Annealing</i> vs Fóssil	$U = 46$	$2,40 \times 10^{-21}$	Diferentes
Mann-Whitney <i>Annealing</i> vs Ann+Irr	$U = 4993$	$2,57 \times 10^{-36}$	Diferentes
Mann-Whitney Fóssil vs Ann+Irr	$U = 7253$	$4,20 \times 10^{-20}$	Diferentes
IRT <i>Bootstrap</i>	93,2 %	IC 95%: [90,7%, 94,2%]	Alta recuperação
IEA <i>Bootstrap</i>	6,0 %	IC 95%: [5,2%, 6,7%]	Baixa recuperação
Cohen's d <i>Annealing</i> vs Fóssil	$d = -3759$	-	Grande efeito

Fonte: autor.

Testes incluem avaliação de normalidade (Shapiro-Wilk), homogeneidade de variâncias (Levene), comparações não-paramétricas (Mann-Whitney U), quantificação do tamanho do efeito (d de Cohen) e índices de eficácia derivados por bootstrap (IRT, IEA) com intervalos de confiança de 95%. Valores-p e estatísticas de teste são reportados com notação científica quando apropriado. Categorias de interpretação fornecem avaliação qualitativa da significância estatística e relevância prática. Métodos bootstrap (1000 reamostragens) fornecem estimativas robustas independentes de pressupostos distribucionais.

A dispersão cumulativa é ilustrada na Figura 8, que apresenta as ECDFs dos FWHM convertidos em Z-score. As curvas de *Annealing* e *Ann+Irr* sobrepõem-se em ~80% do domínio ($-1 \leq z \leq +1$), confirmando a semelhança estatística entre o material apenas *annealed* e o *annealed + irradiated* (Schober et al., 2018). Já a curva da amostra Fóssil sobe mais rapidamente entre $z \approx -0,6$ e $-0,2$, evidenciando a alta concentração de picos alargados nessa população danificada.

Figura 8 - Funções de Distribuição Cumulativa Empírica (ECDF) dos valores normalizados de FWHM (escores Z) para o modo vibracional $\nu_1(\text{SiO}_4)$ entre tratamentos amostrais.

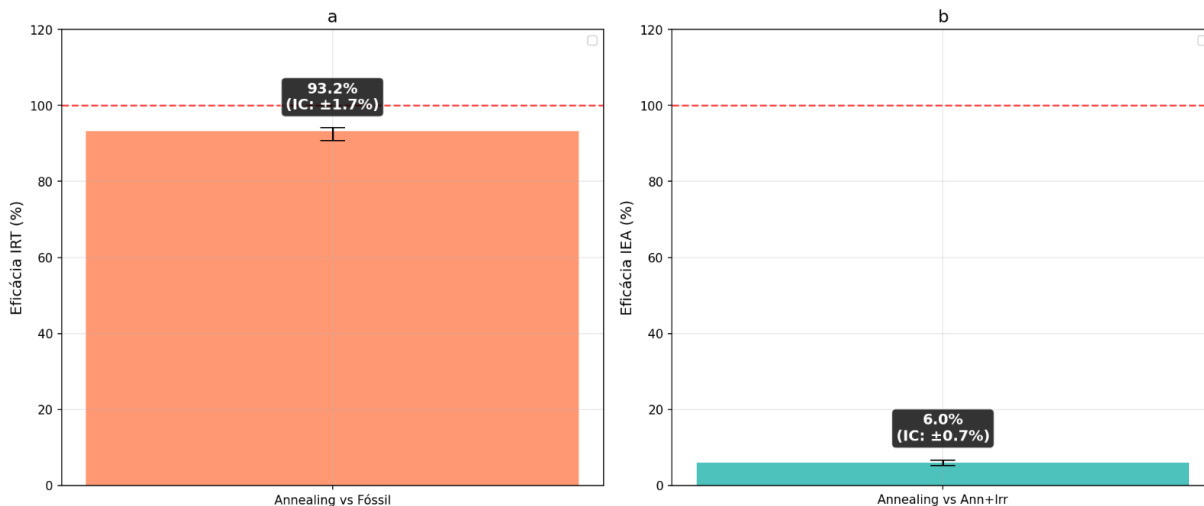


Fonte: autor.

Linhas contínuas, tracejada e traço-ponto representam amostras Annealing), Fóssil e Ann+Irr, respectivamente. Linhas verticais de referência indicam desvios padrão ($\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$) e média ($Z=0$), enquanto linhas horizontais marcam posições de quartis (25%, 50%, 75%). Círculos denotam interseções de quartis. A ECDF revela características distribucionais distintas e permite comparação não-paramétrica dos efeitos de tratamento no alargamento de linha espectral.

Os mesmos índices, recalculados por *bootstrap* a partir de 1000 reamostragens (veja Tabela 2), resultaram em IRT = 93,2 % (IC 95 % = 90,7–94,2 %) e IEA = 6,0 % (IC 95 % = 5,2–6,7 %), valores que se sobrepõem aos estimados na Figura 9 (a e b) e confirmam a robustez dos intervalos de confiança (Efron et al., 1986).

Figura 9 - Índices de eficácia derivados por bootstrap para tratamentos térmicos de annealing. (a) Índice de Recuperação de danos da fossilização (IRT) comparando amostras Annealing vs Fóssil, e (b) Índice de Efetividade do Annealing (IEA) comparando amostras Annealing vs Ann+Irr.

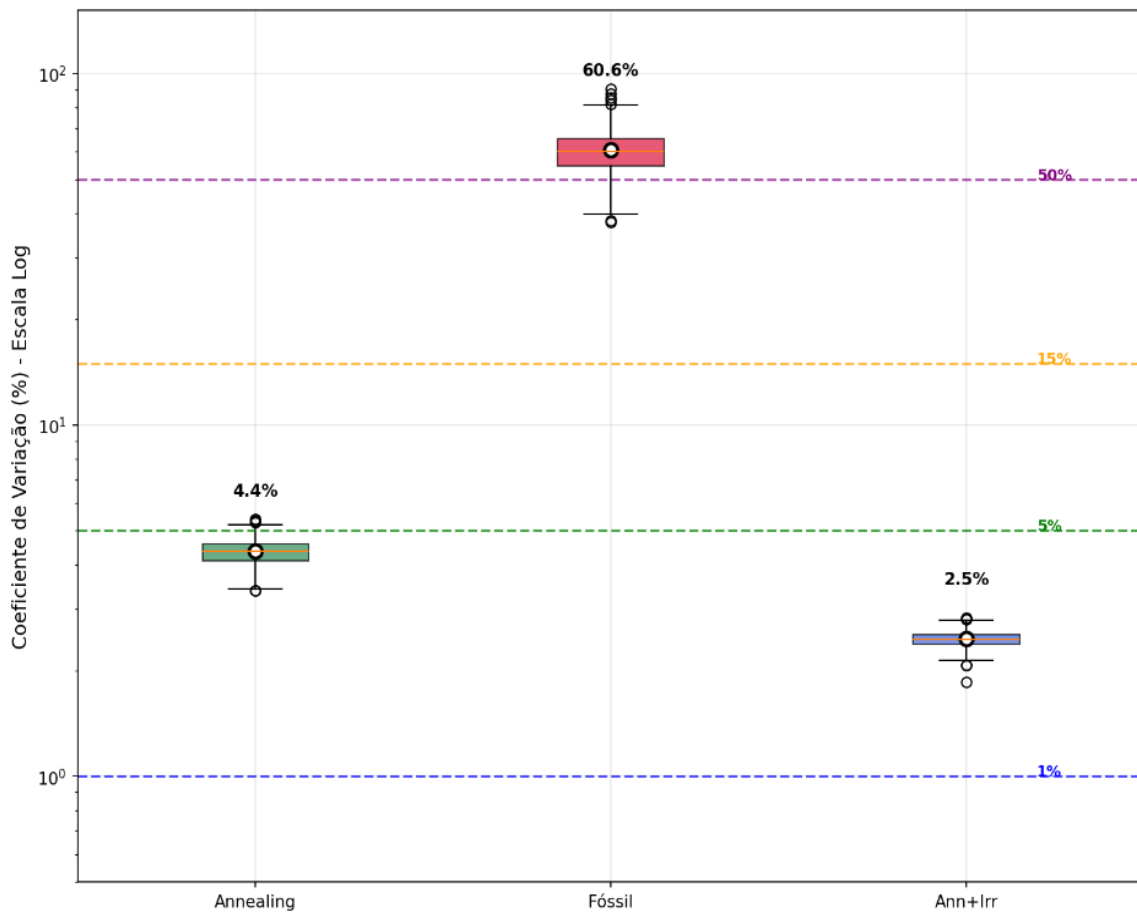


Fonte: autor.

Barras de erro representam intervalos de confiança de 95% calculados a partir de 1000 reamostragens bootstrap. Linha vermelha tracejada em 100% indica recuperação completa/equivalência perfeita. Valores são exibidos com faixas de intervalo de confiança. Metodologia bootstrap considera distribuições não-normais e variâncias heterogêneas nos dados espectroscópicos.

A heterogeneidade interna é resumida na Figura 10, que exhibe o CV em escala logarítmica: 2,5 % para Ann+Irr ("baixo"), 4,4 % para Fóssil ("baixo") e 60,6 % para Annealing ("alto"). Esses dados confirmam que o dano natural se distribui de forma significativamente mais dispersa do que o dano artificial, o qual permanece altamente uniforme mesmo após a irradiação (Cizina et al., 2022).

Figura 10 - Distribuições do coeficiente de variação (CV) para medidas de FWHM na região $\nu_1(\text{SiO}_4)$.



Fonte: autor.

Boxplots gerados por bootstrap (1000 reamostragens cada) mostram variabilidade relativa entre tratamentos amostrais. Círculos brancos indicam valores observados de CV com percentuais rotulados. Linhas horizontais tracejadas fornecem níveis de referência interpretativos: 1% (muito baixo), 5% (baixo), 15% (moderado) e 50% (alta variabilidade). Eixo Y usa escala logarítmica para acomodar a ampla faixa de variabilidade entre grupos de tratamento. CV quantifica precisão de medida e heterogeneidade amostral.

Os resultados submetidos aos testes via *machine-learning* confirmam que o *annealing* a 1000 °C, 1 hora reduz o FWHM da banda ν_1 a valores próximos dos de um zircão cristalograficamente ordenado, com ganho adicional de homogeneidade interna. A irradiação controlada gera defeitos ligeiramente mais persistentes, mas dentro da faixa de equivalência ao dano natural e com distribuição notavelmente uniforme (Ehlers et al., 2022).

Esses resultados validam o protocolo térmico como método eficaz de restauração estrutural e confirmam a utilidade de modelos de dano artificial em estudos de cinética de annealing, realçando a importância da publicação dos scripts Python que asseguram a reprodutibilidade integral do *pipeline* analítico (Saltelli et al., 2008).

V. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo investigou as transformações estruturais na rede cristalina do zircão, mineral de relevância fundamental em investigações geológicas e termocronológicas, em decorrência da irradiação com íons pesados, seguida de tratamento térmico, por meio da técnica de espectroscopia micro-Raman. Os resultados obtidos indicam que o tratamento térmico promove efeitos distintos na estrutura cristalina do zircão, com determinados modos vibracionais apresentando restauração significativa da ordem cristalina, enquanto outros permanecem inalterados ou demonstram recuperação parcial, evidenciam a complexidade dos mecanismos envolvidos na reestruturação de redes cristalinas submetidas a danos induzidos por radiação, ressaltando a importância da aplicação de análises detalhadas e de técnicas avançadas, como a deconvolução espectral, para a caracterização precisa do grau de ordenamento cristalino pós-tratamento.

A pesquisa demonstrou que, apesar das dificuldades, a reversão parcial dos danos estruturais causados pela irradiação é viável por meio de tratamentos térmicos criteriosamente ajustados. A eficácia desses tratamentos mostrou-se dependente do modo vibracional analisado e, possivelmente, das condições estruturais iniciais do mineral, sugerindo a necessidade de estratégias de recuperação adaptadas à natureza e à intensidade do dano radiativo. Ademais, a correlação observada entre os padrões de degradação identificados via espectroscopia Raman e os parâmetros específicos do tratamento térmico oferece subsídios para o desenvolvimento de abordagens mais direcionadas à restauração de zircões danificados.

Ainda, a aplicação do algoritmo fortalece as discussões a partir de análise convencional dos espectros Raman. O salto metodológico está na velocidade de análise de um grande conjunto de dados de forma convencional *vs* via algoritmo. Além disso, pode-se obter informações novas que complementam o demais dados e que permitirão interpretações estatisticamente mais confiáveis.

A partir do algoritmo, é possível afirmar que os resultados demonstram que o tratamento térmico a 1000 °C, aplicado por uma hora restaura ~92% do dano estrutural acumulado em zircão (segundo o IRT $\approx 0,93$). A irradiação introduz defeitos adicionais de forma controlada, elevando o FWHM em apenas 0,53 cm^{-1} (IEA $\approx 6\%$), dentro da faixa considerada "boa" para simulação de dano natural. Assim, o protocolo térmico confirma-se como método eficaz de recomposição cristalina, enquanto a irradiação artificial se mostra um *proxy* confiável para experimentos de cinética de annealing (Karampelas et al., 2023; Krzemnicki et al., 2023).

A integração de aprendizado de máquina para selecionar automaticamente o pico $\nu_1(\text{SiO}_4)$ — aliada ao *pipeline* Python de pré-processamento e análise estatística — assegurou reprodutibilidade elevada (seed = 42) e permitiu lidar com distribuições não-normais e heteroscedásticas via *bootstrap* (Klein et al., 2024; Zhang et al., 2025). A publicação desses scripts em jornais independentes ampliará a transparência metodológica e favorecerá a adoção do procedimento por outros laboratórios de termocronologia por traço de fissão (Hollon et al., 2020; Jermyn et al., 2015).

Do ponto de vista metrológico, a homogeneidade alcançada nas amostras tratadas (CV $\leq 5\%$) contrasta fortemente com a heterogeneidade do material fóssil (CV $\approx 61\%$), indicando que ensaios de annealing futuros podem dispensar correções de variância quando se empregarem alíquotas previamente annealed ou annealed + irradiated (Suchorab et al., 2023; Vigier et al., 2023). Contudo, a dispersão residual observada — sobretudo no limite superior do pico ν_1 — sugere investigar a influência de tempos de annealing mais longos e atmosferas oxidantes ou redutoras sobre a cinética de cura de defeitos complexos (Titorenkova et al., 2006; Bao et al., 2007).

Em síntese, o estudo fornece um quadro quantitativo robusto sobre a eficiência do annealing em zircão e qualifica a irradiação dose-calibrada como ferramenta de geração de padrões de dano reproduzíveis. As abordagens combinadas de espectroscopia Raman, aprendizado de máquina e estatística robusta constituem uma plataforma eficiente para explorar regimes de dano e cura em materiais cristalinos, com implicações diretas para calibrações termocronológicas e para o entendimento dos processos térmicos em minerais de ambientes geológicos complexos (Itano e Sawada, 2024; Zhang et al., 2025).

Por fim, os resultados desta investigação contribuem para o entendimento da dinâmica das alterações estruturais em minerais submetidos a processos geológicos e termocronológicos, fornecendo subsídios para a otimização de metodologias de recuperação

e para a interpretação mais acurada dos registros geocronológicos em zircões naturais. A capacidade de restaurar, ainda que parcialmente, a ordem cristalina desses minerais expostos à radiação amplia não apenas o conhecimento sobre os processos geológicos envolvidos, mas também a confiabilidade das técnicas de datação, apontando direções promissoras para pesquisas futuras na área.

REFERÊNCIAS

BAO, X.; LI, H.; LU, S. A Raman spectroscopic study of zircons on micro-scale and its significance in explaining the origin of zircons. *Science in China Series D: Earth Sciences*, v. 50, n. 3, p. 341–348, 2007.

DAWSON, P.; HARGREAVE, M. M.; WILKINSON, G. R. The vibrational spectrum of zircon ($ZrSiO_4$). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 4, n. 2, p. 240–256, 1971.

KOLESOV, B. A.; GEIGER, C. A.; ARMBRUSTER, T. The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, v. 13, n. 5, p. 939–948, 2001. DOI: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0939.

NASDALA, L. et al. Spectroscopic methods applied to zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 53, n. 1, p. 427–467, 2003.

NASDALA, L.; IRMER, G.; WOLF, D. The degree of metamictization in natural zircon: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, v. 13, n. 7, p. 471–478, 1995.

SYME, R. W. G.; LOCKWOOD, D. J.; KERR, H. J. Raman spectrum of synthetic zircon ($ZrSiO_4$) and thorite ($ThSiO_4$). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, n. 8, p. 1335–1348, 1977.

TITORENKOVA, R.; MIHAILOVA, B.; KONSTANTINOV, L. Raman spectroscopic study of variably recrystallized metamict zircon from amphibolite-facies metagranites, Serbo-Macedonian Massif, Bulgaria. *Canadian Mineralogist*, v. 44, n. 6, p. 1357–1366, 2006.

CIZINA, M. F.; MIKESELL, T. D.; KOHN, M. J. Optimizing Raman spectral collection for quartz and zircon crystals for elastic thermobarometry. *American Mineralogist*, v. 108, n. 5, p. 915–927, 2023.

EHLERS, A. M. et al. Thermoelastic properties of zircon: Implications for geothermobarometry. *American Mineralogist*, v. 107, n. 1, p. 74–81, 2022.

KARAMPELAS, S. et al. Pink to purple sapphires from Ilakaka, Madagascar: Insights to separate unheated from heated samples. *Minerals*, v. 13, n. 5, p. 704, 2023.

KRZEMNICKI, M. S. et al. Dehydration of diaspore and goethite during low-temperature heating as criterion to separate unheated from heated rubies and sapphires. *Minerals*, v. 13, n. 12, p. 1557, 2023.

SUCHORAB, K.; GAWĘDA, M.; KURPASKA, L. Comparison of Raman imaging assessment methods in phase determination and stress analysis of zirconium oxide layer. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 295, n. 5, p. 122625, 2023.

TAJ, S.; BAIRD, D.; ROSU-FINSEN, A.; MCCOUSTRA, M. R. S. Surface heterogeneity and inhomogeneous broadening of vibrational line profiles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, n. 11, p. 7990–7995, 2017.

VAN DER POST, S. T. et al. Strong frequency dependence of vibrational relaxation in bulk and surface water reveals sub-picosecond structural heterogeneity. *Nature Communications*, v. 6, p. 8384, 2015.

VIGIER, M. et al. Shortwave UV blue luminescence of some minerals and gems due to titanate groups. *Minerals*, v. 13, n. 1, p. 104, 2023.

BREIMAN, L. Random Forests. *Machine Learning*, v. 45, n. 1, p. 5–32, 2001.

FRIEDMAN, J. H. Greedy function approximation: a gradient boosting machine. *Annals of Statistics*, v. 29, n. 5, p. 1189–1232, 2001.

GEURTS, P.; ERNST, D.; WEHENKEL, L. Extremely randomized trees. *Machine Learning*, v. 63, n. 1, p. 3–42, 2006.

GUO, S.; POPP, J.; BOCKLITZ, T. Chemometric analysis in Raman spectroscopy from experimental design to machine learning-based modeling. *Nature Protocols*, v. 16, n. 12, p. 5426–5459, 2023.

HOLLON, T. C. et al. Near real-time intraoperative brain tumor diagnosis using stimulated Raman histology and deep neural networks. *Nature Medicine*, v. 26, p. 52–58, 2020.

ITANO, K.; SAWADA, H. Revisiting the geochemical classification of zircon source rocks using a machine learning approach. *Mathematical Geosciences*, v. 56, p. 1139–1160, 2024.

JERMYN, M. et al. Raman spectroscopy detects distant invasive brain cancer cells centimeters beyond MRI capability in humans. *Biomedical Optics Express*, v. 7, p. 5129–5137, 2015.

KLEIN, K. et al. Computational assessment of spectral heterogeneity within fresh glioblastoma tissue using Raman spectroscopy and machine learning algorithms. *Molecules*, v. 29, n. 5, p. 979, 2024.

PEDREGOSA, F. et al. Scikit-learn: Machine Learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, v. 12, p. 2825–2830, 2011.

ZHANG, Y. et al. Efficient detection of specific pharmaceutical components in compound medications based on Raman spectroscopy. *Optics Communications*, v. 577, p. 131470, 2025.

EFRON, B. Bootstrap methods: another look at the jackknife. *The Annals of Statistics*, v. 7, n. 1, p. 1–26, 1979.

EFRON, B.; TIBSHIRANI, R. J. An introduction to the bootstrap. Chapman and Hall/CRC, 1993. ISBN 978-0412042317.

EFRON, B.; TIBSHIRANI, R. Bootstrap methods for standard errors, confidence intervals, and other measures of statistical accuracy. *Statistical Science*, v. 1, n. 1, p. 54–75, 1986.

FRITZ, C. O.; MORRIS, P. E.; RICHLER, J. J. Effect size estimates: current use, calculations, and interpretation. *Journal of Experimental Psychology: General*, v. 141, n. 1, p. 2–18, 2012.

GASTWIRTH, J. L.; GEL, Y. R.; MIAO, W. The impact of Levene's test of equality of variances on statistical theory and practice. *Statistical Science*, v. 24, n. 3, p. 343–360, 2009.

GIGNAC, G. E.; SZODORAI, E. T. Effect size guidelines for individual differences researchers. *Personality and Individual Differences*, v. 102, p. 74–78, 2016.

LAKENS, D. Calculating and reporting effect sizes to facilitate cumulative science: a practical primer for t-tests and ANOVAs. *Frontiers in Psychology*, v. 4, p. 863, 2013.

LEVENE, H. Robust tests for equality of variances. In: OLKIN, I. et al. (ed.). Contributions to probability and statistics: essays in honor of Harold Hotelling. Stanford: Stanford University Press, 1960. p. 278–292.

KAZMIERCZAK, N. P.; CHEW, J. A.; VANDER GRIEND, D. A. Bootstrap methods for quantifying the uncertainty of binding constants in the hard modeling of spectrophotometric titration data. *Analytica Chimica Acta*, v. 1227, p. 339834, 2022.

SALTELLI, A. et al. Global sensitivity analysis: the primer. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. ISBN 978-0-470-05997-5.

SCHOBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. A. Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, v. 126, n. 5, p. 1763–1768, 2018.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika*, v. 52, n. 3/4, p. 591–611, 1965.

WILCOX, R. R. Introduction to robust estimation and hypothesis testing. 4. ed. Cambridge: Academic Press, 2017.

AGUIAR, P. F. DE et al. D-optimal designs. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 30, n. 2, p. 199–210, dez. 1995.

BALAN, E. et al. Metamictization and chemical durability of detrital zircon. *American Mineralogist*, v. 86, p. 1025–1033, 2001.

CARLSON, W. D.; DONELICK, R. A.; KETCHAM, R. A. Variability of apatite fission-track annealing kinetics I: experimental results. *American Mineralogist*, v. 84, p. 1213–1223, 1999.

DANA, J. D.; HURLBUT JR., C. S. Mineralogia descritiva: silicatos. In: _____. Manual de mineralogia. Tradução: Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: LTC, EDUSP, 1969. p. 441–442.

DIAS, A. N. C. et al. Micro-Raman spectroscopy of zircon ($ZrSiO_4$) mineral at annealing conditions usually applied in zircon fission-track annealing dataset. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 20, n. 3, p. 1884–1891, 2020.

DIAS, A. N. C. et al. Micro-Raman spectroscopy and SEM/EDX applied to improve the zircon Fission Track Method used for dating geological formations. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 40, p. 101–106, 2009.

DIERKER, S. B. et al. *Chemical Physics Letters*, v. 137, p. 453, 1987.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. *Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications*. Berkeley: University of California Press, 1975. ISBN 05200266592.

GALBRAITH, R. F. *Statistics for Fission Track Analysis*. 1. ed. New York: Chapman and Hall/CRC, 2005.

GALLIKER, D.; HUGENTOBLER, E.; HAHN, B. Spontaneous nuclear fission of U-238 and Am-241. *Helvetica Physica Acta*, v. 43, p. 593, 1970.

GUEDES, S. et al. The use of the U(n,f) reaction dosimetry in the determination of the $\lambda(f)$ value through fission-track techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 496, n. 1, p. 215–221, 2003.

HADLER, J. C. et al. Measurement of the spontaneous-fission disintegration constant of ^{238}U . *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, v. 5, n. 1–2, p. 45–52, 1981.

HOLDEN, N. E.; HOFFMAN, D. C. Spontaneous fission half-lives for ground-state nuclides. (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 8, p. 1525–1562, 2000.

HOSKIN, P. W. O.; SCHALTEGGER, U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 53, p. 27–62, 2003. ISSN 1529-6466.

LOUDEN, J. D. In: GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. (ed.). *Practical Raman Spectroscopy*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1989. p. 119–151.

MITSUTAKE, H.; POPPI, R. J.; BREITKREITZ, M. C. Raman Imaging Spectroscopy: history, fundamentals and current scenario of the technique. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, n. 11, p. 2243–2258, nov. 2019.

MOREIRA, P. A. F. P. et al. D-optimal design of fission-track annealing experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 240, n. 4, p. 881–887, dez. 2005.

NASDALA, L.; IRMER, G.; WOLF, D. The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, v. 7, p. 471–478, 1995.

NASDALA, L. et al. Spectroscopic methods applied to zircon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 53, n. 1, p. 427–467, 2003.

TAGAMI, T. et al. Revised annealing kinetics of fission tracks in zircon and geological implications. In: VAN DEN HAUTE, P.; DE CORTE, F. (ed.). *Advances in Fission-Track Geochronology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998. p. 99–112.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. Q&A for Raman Spectroscopy, Microscopy and Imaging. [S.l.]: Thermo Fisher Scientific, 2024. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/br/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/raman-microscopy.html>. Acesso em: 6 jul. 2025.

WEBER, W. J. et al. Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium. *Journal of Materials Research*, v. 13, n. 6, p. 1434–1484, 1998.

XU, X. S. et al. Reverse age zonation of zircon formed by metamictization and hydrothermal fluid leaching. *Lithos*, v. 150, p. 256–267, 2012.

WAGNER, G. A.; HEJL, E.; VAN DEN HAUTE, P. *The KTB fission-track project: methodical aspects and geological implications*. Heidelberg: Max-Planck-Institut für Kernphysik; Gent: Geologisch Instituut, University of Gent, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(93\)90160-H](https://doi.org/10.1016/0040-1951(93)90160-H).

SULIEMAN, Magboul M.; IBRAHIM, Ibrahim S.; ELFAKI, Jamal T.; DAFA-ALLAH, Mohamed S. Origin and distribution of heavy minerals in the surficial and subsurficial sediments of the alluvial Nile River terraces. *Open Journal of Soil Science*, v. 5, n. 12, 17 dez. 2015.

HOLLAND, H. D.; GOTTFRIED, D. The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Crystallographica*, v. 8, p. 291-300, 1955. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0365110X55000947>.

GENTRY, R. V.; GLISH, G. J.; MCBAY, E. H. Differential helium retention in zircons: implications for nuclear waste management. *Geophysical Research Letters*, v. 9, n. 10, p. 1129–1130, 1982a.

GENTRY, R. V.; SWORSKI, T. J.; MCKOWN, H. S.; SMITH, D. H.; EBY, R. E.; CHRISTIE, W. H. Differential lead retention in zircons: implications for nuclear waste containment. *Science*, v. 216, p. 296–298, 1982b.

MOSKOVCHENKO, N. I.; OVCHINNIKOVA, G. V.; KASTRYKINA, V. M. High-pressure granulites of East Siberia in terms of Archaean and Proterozoic evolution. [S.l.], 1992.

NASDALA, L.; PIDGEON, R. T.; WOLF, D. Heterogeneous metamictization of zircon on a microscale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n. 6, p. 1091–1097, 1996.

FARGES, F.; PONADER, C. W.; CALAS, G.; BROWN Jr., G. E. Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: II. U^{4+} , U^{5+} , and U^{6+} . [S.l.], 1992.

SOMMERAUER, J. Die chemisch-physikalische Stabilität natürlicher Zirkone und ihr U-(Th)-Pb System. 1976. Dissertation (Doutorado) – ETH Zürich, Zuriqeu, 1976.

ELLSWORTH, S.; NAVROTSKY, A.; EWING, R. C. Energetics of radiation damage in natural zircon ($ZrSiO_4$). *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 21, p. 140–149, 1994.

EWING, R. C. Nuclear waste forms for actinides. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 96, p. 3432–3439, 1999.

EWING, R. C.; HAAKER, R. F.; LUTZE, W. Leachability of zircon as a function of alpha dose. *Scientific Basis for Radioactive Waste Management*, v. 5, p. 389–397, 1982.

EWING, R. C.; MELDRUM, A.; WANG, L.-M.; WANG, S.-X. Radiation-induced amorphization. In: REDFERN, S. A. T.; CARPENTER, M. A. (Ed.). *Transformation processes in minerals*. Washington, D.C.: Mineralogical Society of America; Geochemical Society, 2001. (Reviews in Mineralogy and Geochemistry, v. 39), p. 319–361.

TOLE, M. P. The kinetics of dissolution of zircon (ZrSiO_4). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 49, p. 453–458, 1985.

Lumpkin, G.R. (2001) Alpha-decay damage and aqueous durability of actinide host phase in natural systems. *Journal of Nuclear Materials*, 289, 136–166.

SINGH, R. C. V. V. Raman and the discovery of the Raman effect. *Physics in Perspective*, v. 4, p. 399–420, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1007/s000160200002>.

SHCHAPOVA, YU. V.; ZAMYATIN, D. A.; VOTYAKOV, S. L. Phonon anharmonicity of orthophosphates LnPO_4 (La, Ce, Nd) and natural monazite according to T-dependent Raman spectroscopy. [S.l.: s.n.], 2023.

GINSTER, U.; REINERS, P. W.; NASDALA, L.; CHANMUANG, C. C. N. Annealing kinetics of radiation damage in zircon. 2019.

KNITTLE, Elise; WILLIAMS, Quentin. High-pressure Raman spectroscopy of ZrSiO_4 : Observation of the zircon to scheelite transition at 300 K. *American Mineralogist*, v. 78, n. 3-4, p. 245–252, 1993.

GUZIK et al. The energy spectra of heavy nuclei measured by the ATIC experiment. *Advances in Space Research*, v. 37, n. 10, p. 1944-1949, 2006. DOI: [10.1016/j.asr.2005.07.040](https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.07.040).

REID, A. F.; RINGWOOD, A. E. Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , CaAl_2O_4 , and ZrSiO_4 . 1969.