

“UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

WAGNER MASSAYUKI NAKASUGA

**“OBTENÇÃO DE UM ATAQUE QUÍMICO PADRÃO, ZONA DE ANNEALING
PARCIAL E TEMPERATURA DE FECHAMENTO PARA O EPÍDOTO
ATRAVÉS DO MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO”**

PRESIDENTE PRUDENTE – SP

2014

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

WAGNER MASSAYUKI NAKASUGA

**“OBTENÇÃO DE UM ATAQUE QUÍMICO PADRÃO, ZONA DE ANNEALING
PARCIAL E TEMPERATURA DE FECHAMENTO PARA O EPÍDOTO
ATRAVÉS DO MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO”**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Tello Sáenz

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Campos Curvo

PRESIDENTE PRUDENTE – SP

2014

Nakasuga, Wagner Massayuki.

Obtenção de um ataque químico padrão, zona de annealing parcial e temperatura de fechamento para o epidoto através do método dos traços de fissão /

Wagner Massayuki Nakasuga, 2014

101 f.

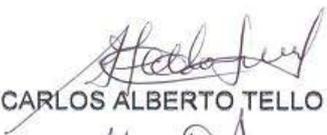
Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Tello Sáenz

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Augusto Campos Curvo

Tese (Doutorado)- Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE WAGNER MASSAYUKI NAKASUGA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DE PRESIDENTE PRUDENTE.**

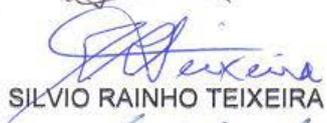
Aos 28 dias do mês de agosto do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro VI da Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. CARLOS ALBERTO TELLO SAENZ do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. JULIO CESAR HADLER NETO do(a) Departamento de Raios Cômicos e Cronologia / Universidade Estadual de Campinas, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. SERGIO ROBERTO DE PAULO do(a) Instituto de Física / Universidade Federal de Mato Grosso, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de WAGNER MASSAYUKI NAKASUGA, intitulado "OBTENÇÃO DE UM ATAQUE QUÍMICO PADRÃO, ZONA DE ANNEALING PARCIAL E TEMPERATURA DE FECHAMENTO PARA O EPÍDOTO ATRAVÉS DO MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO ----- . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.



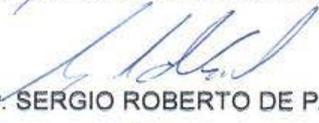
Prof. Dr. CARLOS ALBERTO TELLO SAENZ



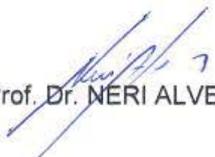
Prof. Dr. JULIO CESAR HADLER NETO



Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA



Prof. Dr. SERGIO ROBERTO DE PAULO



Prof. Dr. NERI ALVES

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, a quem tanto me ouviu e ajudou nos tempos difíceis.

Agradeço aos meus pais por toda a força que me deram, ao longo desse tempo, e por serem as pessoas mais importantes para mim.

Ao Carlos e Eduardo por terem me dado a grande oportunidade de realizar este doutorado, pela orientação e pela amizade construída nesse tempo.

Ao professor Júlio, Sandro e Arnaldo por fornecerem valiosas ajudas nesta difícil etapa que foi o doutorado, tais ajudas que nunca serão esquecidas.

Ao pessoal do grupo DETRAN e aos que foram também, Airton, Rosana, Caio (Kaito), Luiz, Márcio, Mariana, Gabriel, Pedro Figueroa, Luiz (China), João (Jão) e Nathália.

Ao pessoal do grupo de Cronologia da UNICAMP e aos que foram também, Pedrão, Cléber, Igor, Mai, Diego, Mônica, Lucas, Herminiane, Bárbara e Aline.

Aos professores do DFQB, em especial aos professores Casé, pelos ensinamentos didáticos, e Sílvio, pelos ensinamentos sobre raio-x.

Aos alunos e companheiros de pós-graduação, em especial, Malu, Jaguar, Marcelinho, Fernanda e Leonardo.

Aos professores da UFRN, Jaziel, Hilário, César e Neide, pelas dicas valiosas sobre o epídoto.

À Maria Helena e Victor Salas, por fornecer amostras para esta tese.

Aos caras da rep. Ihul, que ficam gritando um tal de ihuuuuulll de manhã, de tarde e de noite. Dani, Róbi, Gordo, Sergin e keissy, valeu, Brothers!!! Ihuuuuuuuuulll.

À galera da primeira rep. que morei em Prudente. Pulga, Heitor, Paulinho, Bruno e Danilo, valeu, galera!!!

À FAPESP, pelo apoio financeiro referente ao processo: 2010/20496-2.

E para finalizar, aos que não tiveram o nome aqui, mas que estiveram comigo nesses quatro anos.

Meus sinceros agradecimentos. Obrigado, galera!!!

...você não consegue conectar os pontos olhando para o futuro. Você só os conecta quando olha para o passado. Então, tem que acreditar que, de alguma forma, eles vão se conectar no futuro. Você precisa acreditar em algo – seu Deus, destino, vida, karma ou o que quer que seja. Porque acreditar que os pontos vão se conectar em algum momento, vai te dar confiança para seguir seu coração, mesmo que te leve para um caminho diferente do previsto. E isso, fará toda a diferença...

Trecho retirado do discurso feito por Steve Jobs aos formandos da Universidade de Stanford, em 2005.

NAKASUGA, W.M. **Obtenção de um ataque químico padrão, Zona de Annealing Parcial e temperatura de fechamento para o epídoto através do método dos traços de fissão.** 2014. Tese de doutorado (Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2014.

RESUMO

Durante os anos 1970 e 1980 pesquisadores da comunidade de traços de fissão discutiram os problemas relacionados à inclusão do mineral epídoto nesta metodologia, pois haviam discrepâncias significativas entre resultados apresentados pelos laboratórios/pesquisadores. Os debates não levaram a nenhuma definição clara sobre as condições de ataque químico para a revelação dos traços de fissão, bem como, da temperatura de apagamento total dos traços. Por fim, estes problemas culminaram no abandono dos estudos sobre este mineral dentro da metodologia por traços de fissão por um longo período de tempo. A fim de trazer à tona os estudos com este mineral, foram adquiridas 11 amostras de epídotos através de transações comerciais e/ou fornecidas por pesquisadores. Essas amostras formaram o grupo inicial para os estudos de ataque químico, datação e *annealing* deste trabalho. Após estudos sistemáticos, está sendo sugerido um ataque químico padrão de HF 40% a 15°C por 80 minutos para epídotos com composição química $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. Ainda foram datadas 3 amostras das 11 do grupo inicial de epídoto. Essas amostras são da região do Rio Grande do Norte-Brasil, e as idades obtidas, como resultado, se mostraram compatíveis entre si. Também, foram obtidos 12 pontos de *annealing* (medidas de densidades superficiais e comprimentos reduzidos), 4 para o tempo de 1 hora (250, 300, 425 e 475°C), 4 para 10 horas (250, 300, 430 e 510°C) e mais 4 para 1000 horas (350, 500, 600 e 670°C). Isto, tanto em densidade como em comprimento reduzidos. No caso da densidade, em cada ponto, foram analisados por volta de 100 campos e no caso do comprimento de traços confinados 100 traços medidos. Com o conjunto de dados de *annealing* apresentado no mestrado deste doutorando (Nakasuga 2010) mais os obtidos nesta tese pôde-se ajustar as curvas de *annealing* utilizando os modelos cinéticos de Guedes *et al.* (2004) e Lixandrão-Filho (2014). O resultado conduziu a Zonas de *Annealing* Parciais (ZAP) de 190-370°C para os dados obtidos no mestrado deste doutorando (Nakasuga 2010) e 270-440°C para os dados confeccionados nesta tese,

ambas para o período de 1 milhão de anos. Através do artigo de Corsini *et al.* (1998) e com a ajuda do professor Dr. Sandro Guedes da UNICAMP foi estimada uma temperatura de fechamento para o epídoto no Método dos Traços de Fissão em 265°C para um resfriamento linear de 0,7°C/Ma. O valor obtido serviu como auxílio para a confirmação das zonas de *annealing* parciais obtidas através dos ajustes do conjunto de dados com os modelos cinéticos. Os resultados das ZAPs do epídoto mostraram serem maiores que a da apatita e intersecciona com uma parte do zircão. Este resultado mostra que os 3 minerais podem ser utilizados em conjunto. E como resultado final desta tese, foram construídas as primeiras histórias térmicas para o epídoto.

Palavras-chave: *annealing*, epídoto, modelo cinético de *annealing* e temperatura de fechamento.

ABSTRACT

During the 70 and 80's researchers of fission tracks is discussed about issues related to inclusion of epidote mineral in this methodology because they had significant discrepancies between results reported by the laboratories / researchers. The discussions did not lead to any clear definition of the conditions of etching for the development of fission tracks, as well as the temperature of the total fading of one. Finally, these problems resulted in the abandonment of the studies on this mineral in the method of fission tracks for a long period of time. In order to bring out studies with epidote, 11 samples epidotes were acquired through purchases or provided by researchers. These samples formed the initial group for studies of etching, dating and annealing of this work. After systematic studies, a standard etching has been suggested it is 40% HF at 15 °C for 80 minutes for epidotes with chemical composition $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$. Although 3 of the 11 samples of the initial group of epidote were dated. These samples are from Rio Grande do Norte, Brazil region and the ages obtained, as a result, proved compatible among them. Moreover, 12 points annealing (measured surface densities and reduced length) 4 for 1 hour time (250, 300, 425 and 475 ° C), 4 hours for 10 (250, 300, 430 and 510 ° C) and another 4 for 1000 hours (350, 500, 600 and 670 ° C) were made. This, in both reduced density and length of fission tracks. In case the density at each point, were analyzed around 100 fields and in the case the length of fission tracks 100 are confined measured. In the annealing data set shown in Nakasuga (2010) and the made in this thesis were adjusted annealing curves using the kinetic models Guedes et al. (2004) and Lizandrão-Filho (2014). The result led to zones of Partial Annealing of 190-370 °C for data Nakasuga (2010) and 270-440 °C for the data made in this thesis, both for the period of 1 million years. Through the Corsini et al. (1998) and with the help of teacher Dr. Sandro Guedes of UNICAMP has been estimated closure temperature for epidote in Fission Tracks Method at 265 °C for a linear cooling of 0.7 °C / Ma. The value obtained served as an aid to confirmation of partial annealing zones obtained from the fits of the data set with the kinetic models. The results of epidote ZAPs showed greater than that of apatite and intersects a part of zircon. This result shows that the 3 minerals may be used together. And as a final result of this thesis, were built the first thermal histories for epidote.

Keywords: annealing, epidote, annealing kinetic model and closure temperature.

Lista de símbolos

λ – constante de decaimento alfa do ^{238}U ;

λ_f – constante de decaimento por fissão espontânea do ^{238}U ;

ρ_s – densidade superficial dos traços de fissão espontânea;

ρ_i – densidade superficial dos traços de fissão induzidos;

ε^{238} – fator de detecção dos traços do ^{238}U observados por unidade de superfície ocorrida no mineral por unidade de volume;

ε^{235} – fator de detecção dos traços do ^{235}U observados por unidade de superfície ocorrida no mineral por unidade de volume;

C_{238} – concentração isotópica do ^{238}U ;

C_{235} – concentração isotópica do ^{235}U ;

N_U – número de átomos de urânio no volume do mineral;

σ_0 – secção de choque para a fissão induzida do ^{235}U por nêutrons térmicos;

ϕ_0 – fluência de nêutrons térmicos;

l_0 – traço de fissão que não sofreu *annealing*;

r ou l/l_0 – encurtamento do traço de fissão gerado pelo *annealing*;

ρ/ρ_0 – densidade de traços de fissão reduzidas pelo *annealing*;

g – fator de geometria do mineral, utilizado em datações de minerais pelo método do detector externo;

T – temperatura;

t – tempo;

C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 e C_5 – parâmetros da equação do modelo cinético de Crowley 1991;

A_1, A_2 e A_3 – parâmetros da equação do modelo cinético de Lixandrão-Filho 2014;

θ_c – ângulo crítico;

k e n – parâmetros da equação do modelo cinético de Guedes *et al.* 2004;

Sumário

Capítulo 1

1 – Introdução	1
-----------------------	----------

Capítulo 2

2 – Materiais e métodos	9
2.1 – Amostras de epídoto	9
2.1.1 – Preparações das amostras (montagem, lixamento e polimento)	11
2.2 – Ataque químico	13
2.3 – Análise via MEV-EDS, Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica	15
2.4 – Método do Detector Externo (MDE)	15
2.5 – Amostras para datação	17
2.6 – Experimentos de <i>annealing</i>	18
2.7 – Modelos cinéticos de <i>annealing</i>	20
2.7.1 – Modelo cinético de Crowley <i>et al.</i> (1991)	20
2.7.2 – Modelo cinético de Lixandrão – Filho (2014)	22
2.7.3 – Modelo cinético de Guedes <i>et al.</i> (2004)	23
2.8 – Ajustes dos dados do conjunto de <i>annealing</i>	24
2.9 – Extrapolação dos dados de tempos laboratoriais para tempos geológicos	24

Capítulo 3

3 – Resultados e discussões	28
3.1 – Estudo para a datação de epídotos	28
3.1.1 – Padronização de um ataque químico	28
3.1.1.1 – Análise dos fenocristais de epídoto	34
3.1.2 – Datação das amostras de epídoto	42
3.2 – Estudo do <i>annealing</i> para a construção de histórias térmicas	44
3.2.1 – Estudo do conjunto de dados de <i>annealing</i> para o epídoto	44

3.2.1.1 – Dados complementares às amostras de Brejuí de Nakasuga (2010)	44
3.2.1.2 – A busca por modelos cinéticos e suas formas de ajustes aos dados experimentais	50
3.2.1.3 – Ajustes das curvas de <i>annealing</i> utilizando o modelo de Crowley 1991 e Guedes <i>et al.</i> 2004	54
3.2.1.4 – Ajustes das curvas de <i>annealing</i> utilizando o modelo de Lixandrão – Filho 2014 e Guedes <i>et al.</i> 2004	60
3.2.2 – Zona de <i>Annealing</i> Parcial para o epídoto	65
3.2.3 – História térmica para o epídoto no MTF	70
4 – Conclusão	75
Referências bibliográficas	76

Sumário das figuras

Figura 1: Simulação de possíveis histórias térmicas.	3
Figura 2: Estrutura do epídoto.	5
Figura 3: Mapa geológico da região da Província Borborema. Em destaque, o Grupo Seridó, local de origem das amostras utilizadas nos experimentos de <i>annealing</i> e datação.	10
Figura 4: A- exemplo de um fenocristal de epídoto; B- exemplo de grãos de epídoto.	11
Figura 5: Molde de silicone.	12
Figura 6: Amostra de epídoto P.	13
Figura 7: Potes de teflon utilizados no ataque químico de NaOH.	14
Figura 8: Resumo esquemático do MDE.	16
Figura 9: À esquerda a amostra com minerais e à direita o detector externo. A, B e C são os grãos de referência que tem seus correspondentes na mica A', B' e C'.	17
Figura 10: História térmica de resfriamento hipotético para mostrar como cada intervalo é calculado com o seu tempo equivalente específico, T, T ₁ e T ₂ são temperaturas, Δt é a duração de aquecimento do primeiro intervalo e t _{eq1} e t _{eq2} são os tempos equivalentes de cada intervalo.	26
Figura 11: Simulação da curva de densidade de acumulação de traços em função do tempo decorrido para a obtenção da temperatura de fechamento.	27
Figura 12: Exemplo de traços revelados pelo ataque químico utilizando HF 40%, 15 °C por 80 minutos. As setas em azul indicam traços.	30
Figura 13: Fotomicrografia das amostras de fenocristais atacados com HF. O círculo azul indica os canais revelados.	32
Figura 14: Amostra Brejuí utilizada como referência para comparações com as amostras de fenocristais (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).	35
Figura 15: Amostra Capelinha em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).	36
Figura 16: Amostra Diamantina em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).	37
Figura 17: Amostra Diamantina em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).	39
Figura 18: Amostra EQ em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).	40

Figura 19: Ilustração da ocorrência de traços induzidos na mica muscovita.	41
Figura 20: Conjunto de dados de Nakasuga 2010. Em A – Densidade reduzida (ρ/ρ_0) vs temperatura e em B – Comprimento reduzido (l/l_0) vs temperatura.	45
Figura 21: Dados de <i>annealing</i> de 1, 10, 100 e 1000 horas. Em A – Densidade reduzida (ρ/ρ_0) vs temperatura e em B – Comprimento reduzido (l/l_0) vs temperatura.	47
Figura 22: Conjunto de dados de <i>annealing</i> para o epídoto com os pontos adicionais. A, representa a densidade reduzida vs temperatura e B, o comprimento reduzido vs temperatura.	49
Figura 23: Exemplo de como o programa <i>Origin</i> [®] é utilizado para ajustar os modelos cinéticos aos dados experimentais.	51
Figura 24: Ajustes de curvas de <i>annealing</i> utilizando o modelo cinético de Laslett 1987. Em A- é apresentado o ajuste das curvas passando sobre os pontos e em B- utilizando os mesmo parâmetros com exceção de C0.	52
Figura 25: Simulação do modelo cinético de Laslett <i>et al.</i> (1987) para as variáveis l/l_0 versus temperatura ($^{\circ}$ C) para vários tempos de <i>annealing</i> .	53
Figura 26: Curva ρ/ρ_0 vs l/l_0 ajustada com o modelo de Guedes <i>et al.</i> 2004. l_0 é o comprimento inicial do traço, k e n são os parâmetros do modelo.	55
Figura 27: Comprimento reduzido (l/l_0) vs temperatura ajustada pelo modelo de Crowley 1991.	56
Figura 28: História térmica da região da Província Borborema feita através de vários métodos de datação.	58
Figura 29: História térmica da região da Província Borborema feita através de vários métodos de datação, inclusive com o dado de idade aparente de Curvo <i>et al.</i> 2005.	59
Figura 30: Dados de l/l_0 vs temperatura ajustados com o modelo cinético de Lixandrão 2014 sobre os dados de Nakasuga (2010).	62
Figura 31: Dados de l/l_0 vs temperatura ajustados com o modelo cinético de Lixandrão-Filho 2014 sobre os dados confeccionados nesta tese.	63
Figura 32: Dados de Nakasuga (2010) ajustados com o modelo cinético de Guedes <i>et al.</i> (2004).	64
Figura 33: Dados de <i>annealing</i> confeccionados neste doutorado ajustados com o modelo cinético de Guedes <i>et al.</i> (2004).	65
Figura 34: ZAPs de apatita, zircão e epídotos confeccionados com os dados de mestrado e doutorado.	66
Figura 35: Curvas de <i>annealing</i> de 100 horas para apatita, zircão e epídoto (dados de mestrado e doutorado).	68

Figura 36: Histograma da distribuição de traços confinados da amostra BD 495-2. 70

Figura 37: História térmica do epídoto utilizando os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos dados do conjunto de *annealing* do mestrado. O histograma cinza representa os dados experimentais da amostra BD 495/2 e os outros são histogramas teóricos. L é a distribuição média de comprimento de traços e N é o número de traços. 72

Figura 38: História térmica do epídoto utilizando os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos dados do conjunto de *annealing* do mestrado. O histograma cinza representa os dados experimentais da amostra BD 495/2 e os outros são histogramas teóricos. L é a média da distribuição de comprimento de traços e N é o número de traços. 73

Sumário das tabelas

Tabela 1: Tabela informativa sobre o epídoto de vários autores.	7
Tabela 2: Tempos e temperaturas utilizadas para os experimentos de <i>annealing</i> na amostra Brejuí.	19
Tabela 3: Condições de ataques químicos.	29
Tabela 4: Média dos valores de composição química das amostras de epídoto analisadas via MEV-EDS.	33
Tabela 5: Dados da amostra Brejuí obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.	34
Tabela 6: Dados da amostra Capelinha obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.	35
Tabela 7: Dados da amostra Diamantina obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.	37
Tabela 8: Dados da amostra EV obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.	38
Tabela 9: Dados da amostra EQ obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.	39
Tabela 10: Dados obtidos das amostras de fenocristais irradiadas no reator nuclear, IPEN/CNEN, para a verificação da quantidade de urânio nas amostras.	41
Tabela 11: Tabela informativa com os parâmetros e idades de cada amostra datada.	43
Tabela 12: Informações de 1000 horas do conjunto de dados de <i>annealing</i> para o epídoto.	47
Tabela 13: Dados de <i>annealing</i> para o epídoto de densidade e comprimentos reduzidos para 1 hora para as temperaturas de 250, 300, 425 e 475 °C e 10 horas para as temperaturas de 250, 300, 430 e 510 °C.	50
Tabela 14: ZAP utilizando o modelo de Crowley (1991).	56
Tabela 15: Tabela informativa de uma taxa de resfriamento simulada e sua temperatura de fechamento correspondente.	57
Tabela 16: ZAP utilizando o modelo de Lixandrão-Filho (2014) e Guedes <i>et al.</i> (2004).	67
Tabela 17: Temperaturas de fechamento e suas respectivas taxas de resfriamentos calculadas a partir dos modelos cinéticos e parâmetros obtidos dos ajustes dos dados de Nakasuga (2010) e deste doutorado.	69

Capítulo 1 - Introdução

O Método dos Traços de Fissão (MTF) tem como principais interesses: a datação de minerais a partir da formação dos traços de fissão e histórias térmicas das regiões onde as amostras utilizadas foram coletadas.

O MTF se baseia na desintegração por fissão espontânea do ^{238}U , o isótopo mais abundante (~99,3%) do elemento químico urânio. Estas fissões, que são emitidas continuamente ao longo do tempo, ficam registradas nos minerais dielétricos devido aos danos (traços) que produzem em suas estruturas cristalinas. Esses danos se encontram presente ao longo do alcance dos fragmentos liberados da fissão do urânio. Essa região modificada é conhecida como traço latente.

O traço latente possui um diâmetro da ordem de nanômetros, impossibilitando sua observação ao microscópio óptico comum. Para que exista esta possibilidade é necessário o aumento deste diâmetro para a ordem de micrômetros, neste caso é utilizado um ataque químico conveniente que realize este processo. Esta “revelação” se dá, pois a velocidade de ataque químico na região do traço latente é mais reativo do que no corpo do mineral.

Como o urânio entra como impureza em inúmeros minerais em quantidades da ordem de p.p.m., isto em vários casos, viabiliza a contagem do número de traços suficientes para serem à base deste método de datação. Porém, esta contagem só é válida para os traços que cruzam a superfície polida do mineral, ρ_s . Desta forma, através da contagem do ρ_s é possível obter a idade do traço de fissão do mineral, pela equação (1) a seguir:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_f} \frac{\rho_s}{\varepsilon^{238} N_U C_{238}} \right) \quad (1)$$

onde: λ é a constante de decaimento alfa do ^{238}U , λ_f é a constante de decaimento por fissão espontânea do ^{238}U , ρ_s é a densidade superficial dos traços de fissão espontânea da amostra, ε^{238} é o fator de detecção dos traços do ^{238}U observados por unidade de superfície ocorridas no mineral por unidade de volume, C_{238} é a concentração isotópica do ^{238}U , urânio natural, e N_u é o número de átomos de urânio no volume do mineral.

Havendo a necessidade de se ter um conhecimento prévio da quantidade de urânio no mineral a comunidade se deparou com dificuldades nessas medições. Isto levou a necessidade de uma segunda equação que descrevia as fissões do ^{235}U no mesmo mineral, via irradiação de nêutrons térmicos, esta nova equação segue abaixo:

$$\rho_i = \varepsilon^{235} N_U C_{235} \sigma_0 \phi_0 \quad (2)$$

onde: σ_0 é seção de choque para fissão induzida do ^{235}U por nêutrons térmicos, ϕ_0 é a fluência de nêutrons térmicos a que a amostra foi submetida, C_{235} é a concentração isotópica do ^{235}U e ε^{235} é um fator de eficiência de detecção, que representa a razão entre o número de traços de fissão do ^{235}U observados por unidade de superfície e o número de fissões espontâneas ocorridas no mineral por unidade de volume. Lembrando ainda que os átomos de ^{238}U e de ^{235}U são encontrados em amostras naturais numa razão isotópica constante, ou seja, $C_{238}/C_{235} = \eta$. Das equações (1) e (2) se obtém a equação da idade do traço de fissão, t , do mineral para o MTF:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_f} \right) \left(\frac{\rho_s}{\rho_i} \right) \left(\frac{\varepsilon^{235}}{\varepsilon^{238}} \right) \left(\frac{\sigma_0 \phi_0}{\eta N_U} \right) \right] \quad (3)$$

O MTF pode ser aplicado em diversos minerais tais como apatita, zircão, epídoto, monazita, muscovita, dentre outros.

Na década de 60, notou-se que os traços de fissão induzidos se diferenciavam dos traços fósseis (traços formados pela fissão do ^{238}U e acumulados ao longo da história geológica). Trabalhos de Bigazzi (1967) e Wagner (1968) mostraram que traços fósseis em vários casos eram mais curtos do que os traços induzidos. Essa diferença foi atribuída ao aumento de temperatura, em escala geológica. Em outras palavras, traços de fissão expostos a altas temperaturas por um longo tempo sofrem encurtamento, tal efeito é hoje conhecido como *annealing*.

O efeito do *annealing* acarreta uma diminuição do comprimento dos traços de fissão, o que leva a uma redução na densidade de traços observados, já que traços menores têm menos probabilidade de cruzarem uma certa superfície do mineral (aquela que é atacada quimicamente). Se tal efeito constituiu um problema para o MTF enquanto método de datação, já que é necessário se corrigir o efeito do *annealing* sobre a idade, por outro lado tal efeito fez com que o MTF, a partir de estudos sistemáticos de

annealing produzidos em laboratório, modelos cinéticos e calibrações através de amostras geológicas com prévio conhecimento das mesmas, pudesse ser utilizado como uma técnica de descrição de histórias térmicas de rochas presentes na superfície terrestre. Um exemplo disto é visto em Hadler *et al.* (2001), onde é mostrado um *software* para obtenção de histórias térmicas em apatita. Na Figura 1 é apresentado um exemplo de história térmica de apatita, obtida usando o modelo cinético de Laslett *et al.* 1987 aplicado no Craton de São Francisco.

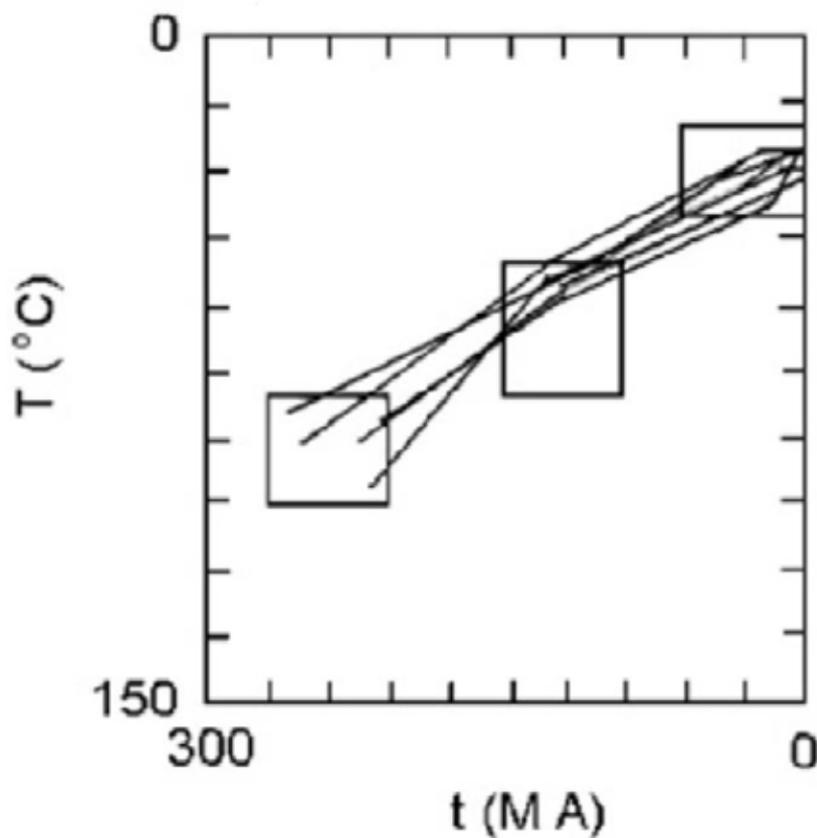


Figura 1: Simulação de possíveis histórias térmicas de apatita (retirado de HADLER *et al.*, 2008).

E segundo Hadler *et al.* (2008), o perfil da história térmica apresentada na Figura 1 é constituído de um resfriamento linear, iniciando em 240 Ma até os dias de hoje, de aproximadamente 105 a 25 °C, considerando um gradiente geotermal de 15 °C/km, este perfil corresponde a uma erosão de 18 m/Ma.

Os estudos de histórias térmicas são realizados dentro de um limite de temperatura e tempo. Isto porque, após certo aquecimento durante um intervalo de

tempo, acima de uma determinada temperatura, ocorre o *annealing* total, ou seja, os traços são totalmente apagados, não fornecendo mais qualquer tipo de informação. O intervalo no qual se tem dados é chamado de Zona Parcial de *Annealing* (ZAP). Usualmente, a ZAP é definida como a redução de 10 a 90% do valor original da densidade dos traços de fissão (RAHN *et al.* 2004).

Um dos primeiros trabalhos mais relevantes sobre *annealing* foi uma série de artigos acerca da apatita. O primeiro trabalho dessa série foi desenvolvido por Green *et al.* (1986), no qual, utilizou-se a apatita de Durango para se observar a redução no comprimento de seus traços através de aquecimentos em tempos laboratoriais. No ano seguinte, Laslett e colaboradores (1987) desenvolveram uma análise estatística para descrever os resultados dos dados, permitindo uma extrapolação de tempos de laboratório para tempos geológicos. Em 1988, Duddy *et al.* discutiram a hipótese de tempo equivalente, que seria o comportamento do *annealing* do traço de fissão ser uma função somente de seu comprimento e independente da história de tempo/temperatura responsável pelo encurtamento em questão. E o último artigo desta série, foi o desenvolvimento de um modelo completo para a descrição da evolução da distribuição de comprimentos dos traços fósseis em função do tempo/temperatura por Green e colaboradores (1989).

No caso do zircão, o conjunto de *annealing* mais completo encontrado na literatura foi confeccionado por Yamada *et al.* (1995) e complementado por Tagami *et al.* (1998) e Murakami *et al.* (2006). O conjunto somado desses autores tem um intervalo de aquecimento variando de 4 segundos a 10000 horas. O conjunto desses dados permite estudos de calibrações de modelos de *annealing*, como por exemplo, os de Galbraith & Laslett 1997 e Guedes *et al.* (2005 e 2013).

A apatita e o zircão são os minerais mais estudados até o momento. No caso da apatita, ela é utilizada na prospecção de hidrocarbonetos, devido seu intervalo da ZAP (60-120 °C para o período de 1 milhão de anos) coincidir com a maturação do petróleo. No caso do zircão, ele é utilizado porque sua ZAP (210-340 °C para o período de 1 milhão de anos) é superior ao da apatita, deste modo é possível obter informações de eventos termotectônicos que os traços de fissão da apatita não suportam.

Nos primeiros estudos realizados no mineral epídoto se determinou uma ZAP maior que a da apatita e do zircão. Sendo assim, informações de eventos

termotectônicos intensos, em termos de temperatura, nas quais a apatita e o zircão teriam sofrido *annealing* total, o epidoto forneceria estes dados. Portanto, se mostrando um mineral com potencial para os estudos no MTF. E devido a ZAP dos 3 minerais serem diferentes, o estudo termocronológico permitiria a utilização dos 3 minerais em conjunto.

O epidoto, possui fórmula química geral: $A_1A_2M_1M_2M_3[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$, sua estrutura cristalina é composta por sequências de cadeias de octaedros (M1, M2 e M3) paralelas ao eixo y, conforme a Figura 2, abaixo. Estes octaedros são conectados por grupos de tetraedros de SiO_4 e tetraedros duplos de Si_2O_7 . Cavidades irregulares relativamente grandes entre as ligações das cadeias octaédricas formam sítios poliédricos (A1 e A2) e são de extrema importância na substituição por elementos traços (FREI *et al.* 2004). Segundo Franz & Liebscher (2004), os cátions A podem ser cálcio, cério, chumbo, estrôncio e ítrio e os cátions M podem ser alumínio, ferro, vanádio, magnésio e manganês.

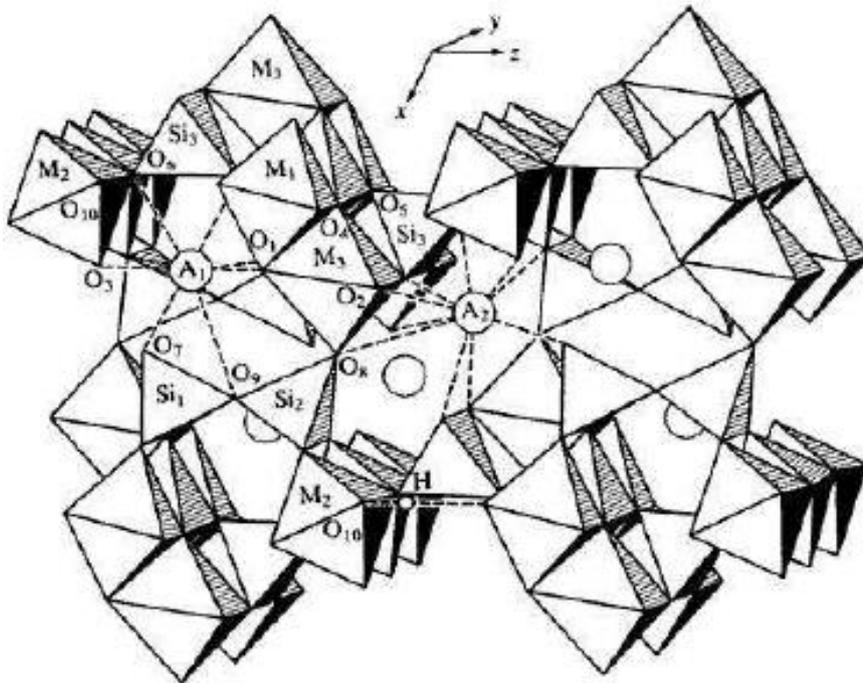


Figura 2: Estrutura do epidoto (DOLLASE, 1971).

Durante a formação do epidoto o urânio é incorporado como elemento traço. Segundo Bar *et al.* (1974), isto se dá por ativação deutérica durante a última fase de cristalização magmática, por metamorfismo regional e por atividades hidrotermais

através de fraturas. Na ausência de um evento térmico, a idade do primeiro tipo de epídoto indicará a idade de resfriamento de corpos plutônicos. O segundo tipo de epídoto fornece a idade de metamorfismo. E finalmente, se for assumido que epídotos hidrotermais foram formados durante ou logo após as falhas ou fraturas, seus dados indicarão a idade aproximada deste evento tectônico.

Segundo Poli e Schmidt (2004) é possível encontrar epídotos se formando a temperaturas entre 500 e 700°C a pressão de 0,2 a 0,6 Gpa e outro de 720 a 760°C a pressão de 1,6 a 3 Gpa e temperatura de fusão em 1050°C (DALLAI *et al.* 2008).

O primeiro conjunto de dados de epídoto foi confeccionado por Naeser *et al.* (1970). Poucos anos depois, Haack (1976) e Saini *et al.* (1978) produziram seus próprios dados de *annealing* para epídoto, porém utilizando ataques químicos distintos. Além dos reagentes diferentes os resultados também foram. A temperatura de apagamento dos traços para o período de 1 milhão de anos de Naeser e colaboradores foi de 630°C, para Saini *et al.* foi de 250°C, Haack não fornece esse dado em seu artigo, porém mostra que a temperatura de fechamento¹ do epídoto é 260°C, o que nos faz deduzir que a temperatura de apagamento total dos traços não é elevada como a obtida por Naeser *et al.* Essas dificuldades levaram ao abandono deste mineral.

Anos depois, Curvo (2002) resgatou a utilização do epídoto no método de traços de fissão e em 2005 confeccionou um novo conjunto de dados de *annealing*, porém utilizando um ataque químico diferente do usado pelos outros pesquisadores. Seu resultado se aproximou daquele de Naeser e colaboradores, com o valor de apagamento total dos traços de 570°C para o tempo de 1 milhão de anos.

Em 2010, Nakasuga deu continuidade ao trabalho de Curvo com a intenção de complementar seu trabalho. Os resultados também foram próximos. O apagamento total dos traços de fissão foi de 550°C para o período de 1 milhão de anos. A Tabela 1 mostra um resumo dos diferentes valores obtidos nos trabalhos citados deste mineral.

¹ Temperatura de fechamento é a temperatura correspondente a idade do mineral num resfriamento monotônico.

Tabela 1: Tabela informativa sobre o epídoto de vários autores.

Autor	Ataque químico	l_0 (μm)	Temperatura de apagamento total dos traços ($^{\circ}\text{C}$ para um milhão de anos)
Naeser <i>et al.</i>, 1970	50N NaOH, 150 $^{\circ}\text{C}$, 60 a 180 minutos	-	630
Bar <i>et al.</i>, 1974	37,5N NaOH, 159 $^{\circ}\text{C}$, 150 minutos	-	-
Haack 1976	75N NaOH, boiling, 30 minutos	-	260 ¹
Saini <i>et al.</i>, 1978	100N NaOH, 200 $^{\circ}\text{C}$, 40 minutos	10,79 \pm 2,2	250
Bal <i>et al.</i>, 1982	48% HF, 40 $^{\circ}\text{C}$, 5 a 40 minutos	-	-
Chakranarayan & Powar, 1982	25N NaOH, 150 $^{\circ}\text{C}$, 120 minutos + 48% HF, 30 $^{\circ}\text{C}$, 15 minutos	-	-
Lal & Waraich, 1983	HF:HCl (1:1), 25 $^{\circ}\text{C}$, 20 a 25 minutos	-	-
Curvo, 2005	HF 48%, 35 $^{\circ}\text{C}$, 16 minutos	13,8 \pm 0,3	545
Nakasuga, 2010	HF 40%, 15 $^{\circ}\text{C}$, 80 minutos	13,7 \pm 0,1	590

l_0 é o traço de fissão sem encurtamento gerado pelo *annealing*.

Saini *et al.* (1978) chegou à hipótese de que a composição química é a possível responsável pela diferença entre seus resultados com os de Naeser *et al.* (1970). Porém neste trabalho, estudou-se epídotos com composições químicas diferentes e os resultados se mostraram semelhantes para as amostras $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ e impossíveis de se analisar para amostras com composições químicas $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{AlSiO}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, abrindo relevantes questionamentos sobre o comportamento deste mineral.

A Tabela 1 evidencia a necessidade de um re-estudo sobre o epídoto visando a sistematização do ataque químico: por exemplo, qual o melhor reagente para a revelação dos traços de fissão para este mineral? Para isso diversas amostras foram

utilizadas, fenocristais² ou não. Esta etapa foi a mais importante, tendo em vista que o ataque químico é um passo fundamental para estudos de qualquer natureza dentro do MTF, uma vez que todos os experimentos e considerações acerca de dados experimentais são feitos a partir dos traços revelados. Sem um ataque químico adequado, a padronização e comparação dos resultados podem carregar consideráveis erros sistemáticos. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi de se obter o melhor ataque químico para a revelação dos traços de fissão em epídoto. As amostras avaliadas nesta etapa foram: Brejuí, CLI, BD485, BD495-2 e N336-2 (Barra Verde e Bodó – Rio Grande do Norte), EV e P (Peru), Diamantina e Capelinha (Minas Gerais) e EQ.

O passo seguinte foi avaliar o efeito do *annealing* nos traços de fissão em epídoto. O objetivo desta etapa foi de complementar o conjunto de dados de *annealing* de Nakasuga 2010 e deste modo, adequar um modelo cinético de *annealing* que aplicado a estes dados conseguisse descrever histórias térmicas, do mineral epídoto, para tempos em escala geológica.

Resumindo, nesta tese, obteve-se um ataque químico padrão, uma temperatura de fechamento e uma ZAP para o mineral epídoto no MTF. E com estes resultados, além de mostrar que o epídoto pode ser incorporado como um termocronômetro, que suporta temperaturas de eventos termotectônicos mais intensos e, deste modo, complementando os minerais apatita e zircão, foi determinada a primeira história térmica para este mineral.

² Fenocristal é um cristal macroscópico resultado de um resfriamento lento no processo de cristalização do magma.

Capítulo 2 - Materiais e métodos

2.1 - Amostras de epidoto

O início deste trabalho se deu pela busca por amostras de epidoto. Para tal entrou-se em contato com pesquisadores de diversas localidades do mundo. Dos contatos estabelecidos a Profa. Dra. Maria Helena de Hollanda (Instituto de Geologia-Universidade de São Paulo, USP), Prof. Dr. Eduardo Augusto Campos Curvo (Instituto de Física – Universidade Federal do Mato Grosso, UFMT), MSc. Victor Lipa Salas (Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, SP/Rio Claro) e o Prof. MSc. Pedro Figueroa (Universidad Nacional de San Agustín, UNSA - Peru) forneceram amostras.

As amostras da Dra. Maria Helena são da região da Província Borborema, localizada no nordeste brasileiro e foram nomeadas como: CLI, BD485, BD495-2, B1b e N336-2. Segundo Brito Neves *et al.* (2000) a área que esta província cobre excede 450.000 Km². Em específico, as amostras utilizadas para a obtenção do conjunto de dados de *annealing* e datação são da região do Grupo Seridó, região que se encontra dentro da Província Borborema (Figura 3).

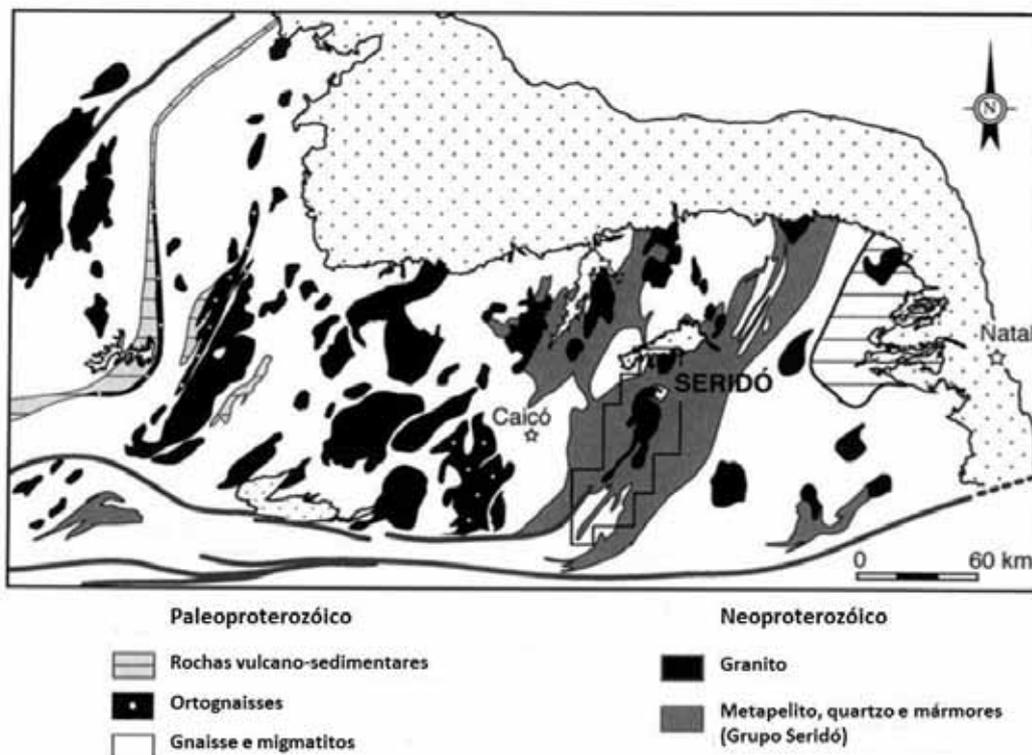


Figura 3: Mapa geológico da região da Província Borborema. Em destaque, o Grupo Seridó, local de origem das amostras utilizadas nos experimentos de *annealing* e datação (retirado de ARCHANJO *et al.* 2013).

Uma das amostras foi doada pelo MSc. Pedro Figueroa, professor da UNSA do Peru. A amostra doada tem as coordenadas em UTM 19K 0219880, 8179982 e altitude 2165 metros. Ela se encontra na cordilheira dos Andes, mais especificamente na cidade de Arequipa – Peru. Neste trabalho, foi nomeada como P.

Geologicamente dizendo, a amostra P se encontra inserida no “Maciço Arequipa”. Segundo Shackleton e colaboradores (1979), este maciço se encontra próximo a borda dos Andes, e é um complexo metamórfico pré-Devoniano (mais antigo que 420 Ma). Têm extensão de, pelo menos, 800 km de comprimento e 100 km de largura, que não foi deformado significativamente durante a evolução da Cordilheira dos Andes, mesmo que ele se encontre no lado do Pacífico dos Andes.

A outra amostra peruana doada pelo MSc. Victor Lipa e nomeada como EV, não foi fornecida a localização exata, apenas que ela foi coletada no Peru. Além das amostras doadas, tinha-se em mãos epídotos das regiões de Brejuí (RN – Brasil) e

Diamantina (MG – Brasil), que foram doadas pelo professor Dr. Eduardo; Capelinha (MG – Brasil) e EQ (sem localização) que foram adquiridas via transações comerciais.

Essas 11 amostras formaram o *grupo inicial* de epídotos.

2.1.1 – Preparações das amostras (montagem, lixamento e polimento)

Para esta fase as amostras foram divididas em duas alíquotas: A - os fenocristais e B - em grãos (Figura 4). As amostras em forma de fenocristais são: Brejuí, Diamantina-MG, Capelinha-MG, EV e EQ. As amostras em grão são a CLI, BD 485, BD 495-2 e N336-2, e P.

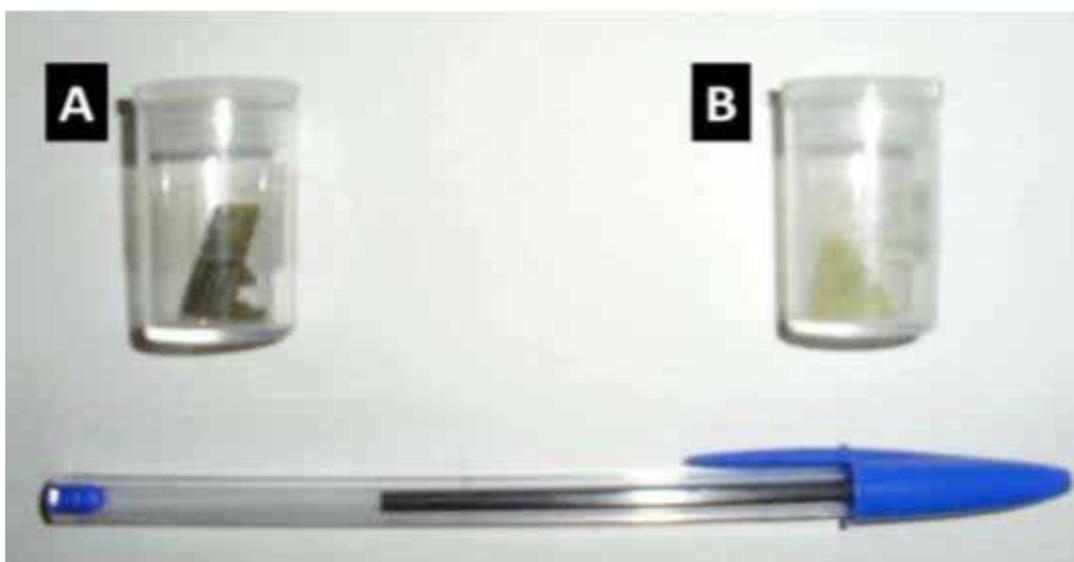


Figura 4: A- exemplo de um fenocristal de epídoto; B- exemplo de grãos de epídoto.

Os fenocristais foram cortados em lascas de aproximadamente 1 mm de espessura cada uma em uma cortadora de precisão com disco de diamante. A escolha dessa espessura é para uma melhor passagem de luz do microscópio, possibilitando uma melhor eficiência de observação.

Após o corte, as lascas dos fenocristais foram depositadas em um molde de silicone com compartimentos de dimensões 1 cm x 1 cm x 0,5 cm cada uma, no total cada molde contém 6 compartimentos onde a amostra é inserida (Figura 5).

O substrato (resina epóxi no estado líquido) foi depositado sobre a amostra. Após o intervalo de aproximadamente 6 horas o substrato foi retirado do molde. Devido

o material do molde ser de silicone a sua retirada foi simples, não havendo danos nem à amostra e nem ao substrato.

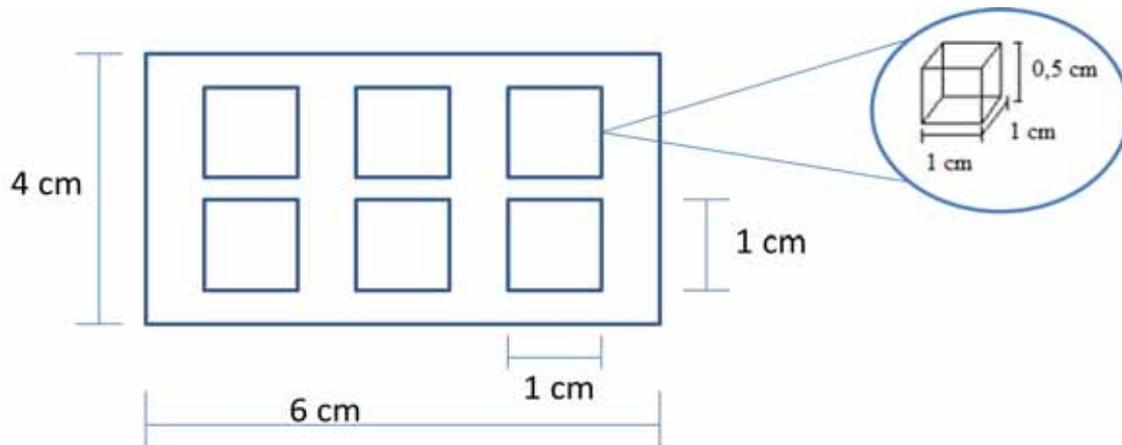


Figura 5: Molde de silicone.

Para a utilização do mineral no MTF é necessário retirar uma pequena parte de sua espessura (pelo menos o equivalente ao comprimento médio, por fragmento, dos traços de fissão, *i.e.* $\sim 15 \mu\text{m}$), expondo, deste modo, uma superfície que recebeu traços de todas as direções (geometria 4π). Para a retirada do material em questão foram realizados lixamentos e polimentos, conforme o procedimento abaixo:

- Lixa com granulometria de 800#, desbastamento manual;
- Lixa com granulometria de 1200#, desbastamento manual;
- Lixa com granulometria de 2400#, desbastamento manual;
- Lixa com granulometria de 4000#, desbastamento manual;
- Pano com pasta de diamante de $3 \mu\text{m}$, desbastamento manual;
- Pano com pasta de diamante de $1 \mu\text{m}$, desbastamento manual.

Ao final do procedimento descrito acima, reduziu-se ao máximo possível as imperfeições, que se não tratadas adequadamente, poderiam dificultar a análise dos traços de fissão no epídoto.

No caso das amostras em grãos, as mesmas foram depositadas no molde de silicone grão por grão formando uma matriz de 10×10 . Finalizada a matriz, uma

preparação muito semelhante à descrita acima para fenocristais foi utilizada para amostras em grãos, ou seja, foram montadas em resina epóxi, lixadas e polidas.

A amostra P antes de se transformar em grãos necessitou passar por um processo de separação da rocha-mãe. Na Figura 6 é visualizada a camada de epídoto (em verde). Para a sua retirada foram utilizados um formão e um martelo. Esse procedimento forneceu lascas de epídoto de diversos tamanhos. As lascas foram depositadas em um cadinho e fracionadas com um pistilo na tentativa de uniformizar seus tamanhos. Selecionaram-se, então, grãos de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro para a realização da montagem desta amostra.



Figura 6: Amostra de epídoto P.

O tempo de preparo de cada amostra, seja ela fenocristal ou grão, demorava por volta de 3 dias até finalizar o tratamento superficial.

2.2 – Ataque químico

Utilizando um ataque químico conveniente, é possível aumentar o tamanho dos traços latentes, tornando possível a sua observação ao microscópio óptico. No caso do epídoto, como mostrado na Tabela 1, não existe um ataque químico padrão para este mineral. Então, nesta fase do trabalho, foram realizadas diversas tentativas de ataque

químico, com o intuito de se obter um padrão. Deste modo, foram testados os reagentes ácido fluorídrico (HF) e hidróxido de sódio (NaOH), variando suas condições de concentração, temperatura e tempo para todo o *grupo inicial* de epídotos.

Para os testes, inicialmente, foi utilizado o HF 40% a 15 °C por 80 minutos, quando não eram revelados os traços de fissão os tempos e temperaturas eram alterados. Após vários testes, quando mesmo assim não se observam traços a sequência seguinte foi a utilização do NaOH 25N a 75 °C por 5 horas, e da mesma forma quando não eram visualizados traços nas amostras eram alterados os tempos e temperaturas do ataque químico.

O HF foi utilizado em sua concentração original de fábrica (40%). No caso do NaOH foi necessário uma preparação para a obtenção da concentração desejada. Seu preparo para 25N foi feita adicionando-se água em 200g de NaOH até se completar 250 ml em um béquer dentro do banho térmico com temperatura de 75 °C. Para o preparo de 50N foi utilizado um pote de teflon (Figura 7), no qual, foi adicionada água em 50g de NaOH até se completar 25 ml, foram feitos breves aquecimentos da solução dentro da mufla utilizada com temperatura de 150 °C para a total dissolução da solução NaOH mais água.



Figura 7: Potes de teflon utilizados no ataque químico de NaOH.

2.3 - Análise via MEV-EDS, Espectroscopia Raman e Microscopia Óptica

A caracterização das amostras do *grupo inicial* foi realizada em duas etapas. A primeira utilizou o MEV-EDS e a segunda Espectroscopia micro-Raman.

As medidas em MEV-EDS foram realizadas para determinar a composição química das amostras com um microscópio eletrônico de varredura LEO 440i acoplado com um detector EDS de resolução nominal de 3 nm para alto vácuo, voltagem de aceleração de 15 keV, feixe de corrente de 10 pA e vácuo de 10^{-5} torr. As amostras foram cobertas com um filme fino de carbono. O procedimento para o preparo das amostras foi o mesmo da seção 2.1.1. As análises foram realizadas no Instituto de Geociências da UNICAMP, IG, com o auxílio do técnico de laboratório Dailto Silva.

As obtenções dos espectros micro-Raman foram realizadas no laboratório micro-Raman do DFQB, UNESP/FCT, com o apoio do responsável pelo equipamento prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino. O aparelho é da marca Renishaw, modelo in-Via. O qual possui um detector CCD, microscópio Leica com objetivas de 5X, 20X e 50X, 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 e polarizadores para a luz incidente e espalhada.

As análises dos traços de fissão foram feitas na FCT/UNESP no microscópio óptico comum Carl Zeiss, com aumento de até 150 \times na objetiva e 10 \times na ocular, conectado a um computador com uma câmera digital AxioCam MRc5 com o *software* AxioVision e a mesa automática com movimentos nas direções x, y e z.

2.4 - Método do Detector Externo (MDE)

Diversos procedimentos experimentais foram desenvolvidos para a obtenção de idades via MTF (FLEISCHER *et al.*, 1975; GLEADOW, 1981; HURFORD e GREEN, 1982). A diferença entre eles é sua análise dos traços induzidos. Quando o procedimento é realizado utilizando-se grãos diferentes daqueles onde os traços espontâneos foram revelados, tem-se o método das populações (em uma população de grãos são revelados os traços fósseis e em outra pré-aquecida são revelados os traços induzidos). Se a análise utiliza os mesmo grãos, tanto para a contagem de traços

espontâneos como para a geração dos traços induzidos registrados no detector externo (mica muscovita), tem-se o método do detector externo (MDE). A escolha do método do detector externo pautou-se por levar em conta a possível variação do conteúdo de urânio de um grão para outro, algo que o MDE anula.

A utilização do MDE inicia-se montando os grãos numa matriz 10×10 e depositando resina epóxi sobre a mesma, após a solidificação da resina, seguem-se os seguintes passos: lixamento, polimento e revelação dos traços via ataque químico. Após a revelação dos traços a montagem é acoplada a um detector externo. Este detector é uma mica muscovita que foi pré-ataca quimicamente com o ácido HF 40% a 15 °C por 3 horas e 30 minutos, este procedimento é necessário para a separação dos traços já existentes na mica e dos que serão induzidos no reator nuclear.

Cada amostra foi acoplada a uma mica muscovita (detector externo) e empacotadas com fitas adesivas. O procedimento, normalmente é feito no IPEN/CNEN, porém devido a reformas no reator nuclear brasileiro, a alternativa encontrada foi enviar as amostras ao reator nuclear FRM-II na Alemanha, por intermédio do prof. Dr. Ulrich Glasmacher da Universidade de Heidelberg. A fluência nominal de nêutrons térmicos requisita foi de 1×10^{16} nêutrons por cm^2 .

Após a irradiação das amostras com nêutrons térmicos, têm-se os traços fósseis revelados na amostra e traços induzidos revelados no detector externo. Na Figura 8 é mostrado um resumo esquemático do MDE.

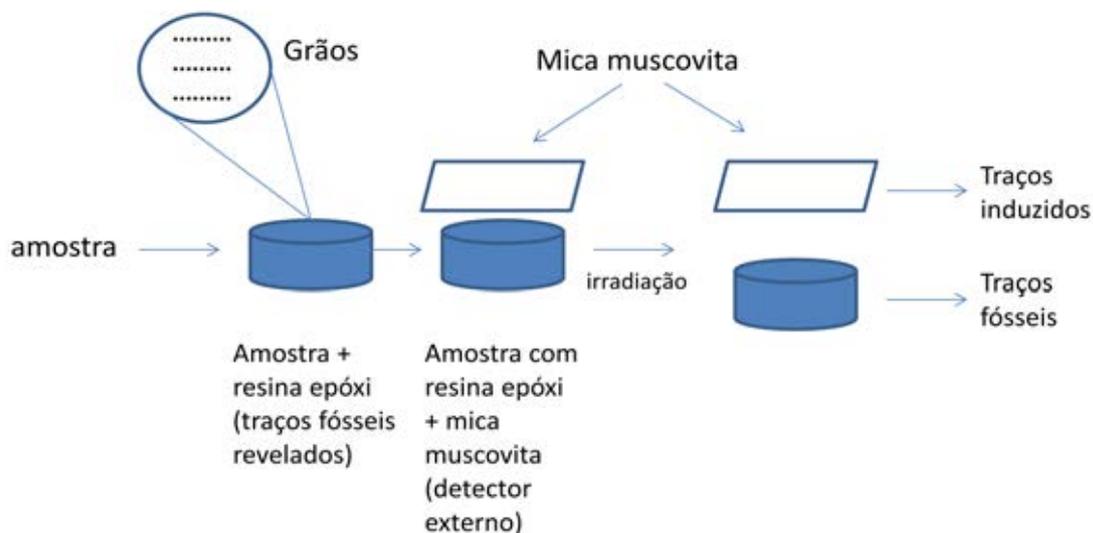


Figura 8: Resumo esquemático do MDE.

Os traços induzidos no detector externo são correspondentes à área dos grãos do mineral, em geral, o conjunto de traços induzidos forma uma imagem semelhante ao do mineral correlato, como apresentado na Figura 9.



Figura 9: À esquerda a amostra com minerais e à direita o detector externo. A, B e C são os grãos de referência que tem seus correspondentes na mica A', B' e C' (modificado de Gallagher *et al.* 1998).

Para a datação pelo MDE, contam-se os traços de uma área do mineral e depois os traços induzidos do seu correspondente na mica muscovita. Costumeiramente, este redator utiliza uma mesa automática, que transpõe o foco do microscópio do mineral para a sua área correspondente no detector externo. Porém, nesta tese, ao invés de utilizar essa mesa, optou-se pelo procedimento de superposição (JONCKHEERE, 2003). Para este procedimento, a mica muscovita (detector-externo) retirada para revelação dos traços induzidos, é reposicionada da mesma forma que se faz ao enviar as amostras ao reator nuclear. Este novo procedimento tem a vantagem de garantir que a mesma área de contagem do mineral seja a correspondente na mica muscovita, e uma outra vantagem é a de descartar a calibração de uma mesa automática para cada amostra que for analisar, calibragem de difícil regulagem.

2.5 - Amostras para datação

As amostras utilizadas para datação pelo MDE foram a BD 495-2, B1b e N336-2. Dessas, nenhuma é fenocristal.

O preparo dessas amostras foi o mesmo da seção 2.1.1. O ataque químico consistiu em submergir as amostras de epídoto em HF 40%, 15°C por 80 minutos. Cada amostra foi acoplada a uma mica muscovita e empacotadas com fitas adesivas. Feito

isso, os epídotos foram enviadas ao reator nuclear FRM-II, Alemanha, recebendo a fluência nominal de nêutrons da ordem de 1×10^{16} nêutrons/cm².

Com as micas muscovitas atacadas, deu-se início a análise dos traços de fissão via microscópio óptico para a datação das amostras de epídoto, utilizando a equação (3).

2.6 – Experimentos de *annealing*

Estes experimentos foram confeccionados para completar o conjunto de dados de 1 e 10 horas de Nakasuga (2010) e também adicionar mais uma curva temporal aos dados (1000 horas).

As amostras de ambos os lotes foram pré-aquecidas a 850 °C durante 24 horas com a finalidade de que os traços de fissão fósseis sofressem apagamento total. Feito isso, foram enviadas ao reator nuclear IEA-R1 do IPEN/CNEN – São Paulo, recebendo a fluência nominal de nêutrons da ordem de $2,5 \times 10^{15}$ nêutrons/cm² e fluência real, calculada, de $(4,99 \pm 0,05) \times 10^{15}$ nêutrons/cm² (Essas amostras foram enviadas antes do reator nuclear entrar em manutenção, ver seção 2.4).

Passado o tempo de decaimento radioativo, deu-se início aos aquecimentos das amostras. A princípio, foram aquecidas 12 alíquotas de epídoto, cada uma contendo aproximadamente 100 grãos, e cada grão possuindo volume aproximado de 0,5 mm³. Na Tabela 2, são apresentados os tempos e temperaturas dos experimentos.

Tentou-se estimar temperaturas no qual o epídoto estivesse próximo a um *annealing* total no tempo de 1000 horas (600 e 670°C) e uma temperatura no qual o *annealing* fosse mínimo (250°C) em 1 e 10 horas.

Tabela 2: Tempos e temperaturas utilizadas para os experimentos de *annealing* na amostra Brejuí.

Tempo (hora)	Temperatura (°C)	Tempo (hora)	Temperatura (°C)	Tempo (hora)	Temperatura (°C)
1	250	10	250	1000	350
1	300	10	300	1000	500
1	425	10	430	1000	600
1	475	10	510	1000	670

Estes experimentos foram realizados no Departamento de Raios Cósmicos e Cronologia, DRCC/UNICAMP, utilizando fornos específicos para experimentos de *annealing*. Estes fornos são especiais, devido seu baixo grau de gradiente térmico, o que os tornam melhores que os fornos e muflas convencionais. Os fornos foram calibrados de tal modo que o controlador variava em apenas 1°C. Também são constituídos de dois termopares tipo K, um conectado ao forno e outro, ao porta amostra. Os termopares estão conectados a um Controlador Universal de Processos N110 (da marca NOVUS). Os dados são armazenados em um *data logger*, garantindo a aquisição dos dados ao longo do processo de cada experimento. Estes fornos foram os mesmos utilizados no mestrado deste doutorando (NAKASUGA 2010), este procedimento valida mais ainda os dados obtidos neste trabalho, devido à diminuição de possíveis variáveis que poderiam ocorrer caso fosse utilizado outros fornos.

Finalizado os aquecimentos, o procedimento de preparo das amostras é o mesmo que o explicado na seção 2.1.1.

A etapa seguinte foi o ataque químico, este consistiu na utilização do reagente HF 40% a 15°C por 80 minutos. Ao fim desta etapa, as análises foram realizadas no microscópio óptico para o estudo dos traços de fissão. Para cada ponto de tempo/temperatura (pontos de *annealing*) foram medidos por volta de 100 comprimentos de traços e para a densidade foram analisados 100 grãos para cada ponto de *annealing*.

2.7 - Modelos cinéticos de *annealing*

Tendo o prévio conhecimento do encurtamento dos traços de fissão causado pelo *annealing*, é possível a realização de experimentos para tal estudo. Os experimentos contam com aquecimentos de minerais com temperaturas constantes em tempos fixos. Ao final, tem-se um conjunto de dados representados num gráfico de “redução do traço vs temperatura” ou “redução da densidade vs temperatura”, no qual são mostrados os pontos de traços pouco encurtados até os pontos de quase apagamento total dos traços observáveis.

Através de equações matemáticas é possível analisar o conjunto de dados de *annealing* realizando uma descrição quantitativa do encurtamento dos traços de fissão. Essas equações são conhecidas como modelos cinéticos de *annealing*. Em geral, esses modelos formam curvas que se ajustam aos dados experimentais. O resultado são parâmetros dos modelos. Com isso, é possível construir histórias térmicas através de extrapolações dos resultados experimentais de laboratório para tempos geológicos de milhões de anos.

2.7.1 - Modelo cinético de Crowley *et al.* (1991)

Inicialmente, este modelo pode ser descrito pela equação fundamental:

$$\ln t = A'(r) + B(r)h(T) \quad (4)$$

onde: A' é o coeficiente de intersecção, B é o coeficiente angular, t é o tempo (segundos), $h(T)$ é a função de transformação da temperatura e r é o comprimento dos traços reduzidos, que é dado como:

$$r = \frac{l}{l_0} \quad (5)$$

onde: l é o comprimento dos traços que sofreram *annealing* e l_0 é o traço que não sofreu *annealing*.

Da equação (4) temos que $h(T)$ é dado por $\ln(l/T)$. E do modelo parametrizado tem-se que:

$$A'(r) = A(r) - B(r)\ln\left(\frac{1}{T_0}\right) \quad (6)$$

e da equação (4) e (6), tem-se que:

$$\ln t = A(r) + B(r) \left[\ln\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{T_0}\right) \right] \quad (7)$$

e modificando a equação (7) de tal modo que o termo $B(r)$ fique isolado, tem-se que:

$$B(r) = \frac{[\ln t - A(r)]}{\left[\ln\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{T_0}\right) \right]} \quad (8)$$

Do modelo, ainda temos que, por suposição:

$$g(r) = C_0 + C_1 B(r) \quad (9)$$

e tem-se que de (8) em (9):

$$g(r) = C_0 + C_1 \left\{ \frac{[\ln t - A(r)]}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{T_0}\right)} \right\} \quad (10)$$

onde: $A(r)$ e $\ln(1/T)$ também são parâmetros que serão chamados, a partir daqui, de C_2 e C_3 , respectivamente. Deste modo a equação (10), pode ser escrita da seguinte forma:

$$g(r) = C_0 + C_1 \left\{ \frac{[\ln t - C_2]}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - C_3} \right\} \quad (11)$$

Como função $g(r)$, Crowley e colaboradores adotaram a proposta de Box e Cox (1964), apresentada a seguir:

$$g(r) = \frac{\left[\frac{1-r\beta}{\beta} \right]^\alpha - 1}{\alpha} \quad (12)$$

Substituindo α e β por C_4 e C_5 , respectivamente, e igualando as equações (11) e (12), e isolando r , tem-se a equação de redução dos traços, r , como apresentada a seguir:

$$r = \left\{ 1 - C_5 \left\{ 1 + C_4 \left\{ C_0 + C_1 \left[\frac{\ln(t) - C_2}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - C_3} \right] \right\} \right\}^{C_4} \right\}^{C_5} \quad (13)$$

Onde: C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 são parâmetros do modelo.

2.7.2 - Modelo cinético de Lixandrão - Filho (2014)

Em seu trabalho de tese de mestrado, atualmente em desenvolvimento no IFGW, UNICAMP, Lixandrão - Filho buscou uma equação matemática na qual houvesse o menor número de parâmetros para a equação que descreve o ajuste dos dados de *annealing* da literatura, com o auxílio de testes estatísticos. A expressão matemática encontrada foi:

$$\frac{l}{l_0} = 1 + A e^{\frac{T}{B}} \quad (14)$$

onde: l/l_0 é o comprimento do traço reduzido, T é a temperatura e A e B são parâmetros de ajuste do modelo.

Fixando o parâmetro A , Lixandrão procurou durante os seus ajustes, qual a relação do parâmetro B com o tempo (t), e descobriu a seguinte relação:

$$B = A_2 - A_3 \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (15)$$

onde: A_2 e A_3 (unidades de kelvin) são parâmetros de ajuste de B e t_0 é a normalização do tempo em 1 segundo. Sendo assim, da equação (14) e (15), tem-se o modelo cinético:

$$\frac{l}{l_0} = 1 + A_1 e^{\frac{T}{A_2 - A_3 \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}} \quad (16)$$

2.7.3 - Modelo cinético de Guedes *et al.* (2004)

Este modelo segue a ideia de que, com um tratamento térmico, o traço de fissão encurta e a densidade superficial do mineral reduz e, como consequência, a idade do mineral diminui.

Através de considerações geométricas, este modelo se refere à existência de um ângulo crítico, no qual é dito que só existirão traços revelados pelo ataque químico para traços com ângulo maior que o ângulo crítico, isso em relação à superfície polida do mineral. Deste modo, através dos traços revelados têm-se a densidade superficial de traços de fissão, ρ , dada da seguinte forma:

$$\rho = \varepsilon N_0 l \cos^2 \theta_c(l) \quad (17)$$

onde: ε é a eficiência de observação, l é o comprimento do traço e θ_c é o ângulo crítico.

Fazendo-se a razão entre traços encurtados (l) e densidades reduzidas (ρ), equação 17, com os traços não encurtados (l_0) e densidades não reduzidas (ρ_0), chega-se a equação:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{l \cos^2 \theta_c(l)}{l_0 \cos^2 \theta_c(l_0)} \quad (18)$$

Considerando a taxa de reação do ataque químico no traço e sua velocidade de corrosão no mineral e dentro do traço, Guedes e colaboradores chegaram à equação:

$$\cos^2 \theta_c = 1 - (1 + (kl)^n)^{-2} \quad (19)$$

onde: k e n são parâmetros relacionados com as características gerais dos traços. E da equação (18) e (19), têm-se:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{l}{l_0} \frac{[1 - (1 + (kl_0(l/l_0))^n)^{-2}]}{[1 - (1 + (kl_0)^n)^{-2}]} \quad (20)$$

Esta é a equação que descreve a relação entre traços encurtados pela densidade reduzida.

2.8 - Ajustes dos dados do conjunto de *annealing*

Após a obtenção de um conjunto de dados de *annealing*, é necessária a utilização de um modelo cinético para os ajustes destes dados. É importante ser dito que não existe modelo algum para o epidoto, isso porque os estudos para este mineral dentro do MTF são poucos. Entretanto, é de se esperar que modelos cinéticos de *annealing* que descrevam danos de fragmentos de fissão em minerais (que antes de serem analisados foram atacados quimicamente de modo a aumentar seus diâmetros em ordens de grandeza), possam descrever estes danos em mais de um mineral, desde que parâmetros de ajustes adequados sejam encontrados. Com este enfoque, estudou-se a obtenção de curvas de *annealing* para diversos modelos (LASLETT *et al.*, 1987; CARLSON, 1990; CROWLEY, 1991; LASLETT & GALBRAITH, 1996, GUEDES *et al.*, 2004, 2005 e 2013 e LIXANDRÃO-FILHO 2014), porém apenas os modelos de Guedes *et al.* 2004 em combinação com Crowley 1991 e Lixandrão-Filho 2014 forneceram resultados.

Os ajustes aos dados experimentais foram analisados através de simulações computacionais e minimizações por χ^2 , considerando o erro individual de cada experimento. Inicialmente as simulações foram feitas com o programa *Mathematica 7.0* e as minimizações através do algoritmo Langevin-Marquardt do programa *Origin 8.0*, a partir de certo ponto começou a se utilizar o *software* estatístico livre R o qual também usa o algoritmo Langevin-Marquardt e processos de otimizações para a busca de parâmetros desenvolvidos por Lixandrão-Filho (2014).

2.9 – Extrapolação dos dados de tempos laboratoriais para tempos geológicos

A extrapolação geológica foi realizada com base no trabalho de Guedes *et al.* 2013 e utilizando programas produzidos pelo mesmo, no qual, inicialmente é levado em conta o tempo equivalente encontrado no trabalho de Duddy *et al.* (1988) e a partir deste postulado foi calculado a ZAP, para temperaturas constantes, e a temperatura de fechamento, para taxas de resfriamentos.

Inicialmente, os modelos cinéticos de *annealing* são calibrados para experimentos que utilizam temperaturas constantes. Como consequência, as variáveis de tempo nas equações dos modelos, são utilizadas para temperaturas constantes. Então, para considerar as variações de temperatura que as amostras sofrem ao longo do tempo,

Guedes utilizou o princípio do tempo equivalente de Duddy *et al.* (1988), no qual considera-se o traço de fissão como não tendo vínculo algum com histórias térmicas passadas que geraram o atual comprimento do traço. Deste modo, resfriamentos, pelos quais as amostras sofrem, podem ser substituídos por aquecimentos constantes, desde que o intervalo de tempo seja reprodutível com o tamanho do traço.

Levando em consideração o tempo equivalente, calculou-se a ZAP que, segundo Rahn *et al.* 2004, é definida como a redução da densidade de 10 a 90% do valor original da densidade dos traços de fissão. Para os cálculos da ZAP foram utilizados 5 tempos de duração: 0.1, 1, 10, 100 e 1000 Ma, e cada tempo foi estudado separadamente dos demais. Cada tempo de duração foi dividido em 100 intervalos de duração e a população gerada em cada intervalo foi acompanhada até o presente. A redução no comprimento dos traços foi calculada utilizando o modelo cinético de redução de traços (CROWLEY 1991 e LIXADRÃO-FILHO 2014). A redução no comprimento foi relacionada com a densidade reduzida através do modelo de Guedes *et al.* 2004. A densidade reduzida a ser considerada no final foi a média das densidades reduzidas de todas as populações, e quando os valores dessas médias se encontravam no intervalo de 10 a 90% do valor original, a temperatura utilizada era computada.

Como mencionado anteriormente, a definição de temperatura de fechamento é a temperatura correspondente à idade aparente do mineral que sofreu um resfriamento constante (DODSON, 1973). Segundo Guedes *et al.* (2013), para os traços de fissão as simulações de temperaturas de fechamento devem ser relacionadas diretamente da definição. Isso por que para outras técnicas de datação, por exemplo a técnica de U-Th-He, são consideradas perdas de gases nobres durante o fechamento do sistema isotópico e como resultado ocorre a redução da idade da rocha, e isto não acontece nos traços de fissão. Para o último, essas perdas são consideradas como sendo a redução nos comprimentos dos traços.

Levando em consideração, novamente, o tempo equivalente foi calculado a temperatura de fechamento do epidoto. Para os cálculos, foi simulado uma história térmica com temperatura inicial de 1000 °C e dela foi calculado o tempo inicial da simulação. Foram selecionadas as taxas de resfriamento de 0.1, 1, 10 e 100 °C/Ma. A duração da história térmica foi dividida em 100 intervalos de duração. Utilizando um modelo cinético de redução de traços foi calculada a redução do comprimento de traços

no primeiro intervalo, Δt . O segundo intervalo a temperatura era menor e a redução do comprimento dos traços de fissão foi calculada novamente com a nova temperatura e nova duração de tempo (tempo equivalente mais o novo intervalo de tempo, $\Delta t + t_{eq1}$). E assim todos os intervalos foram calculados. Cada intervalo foi acompanhado até os dias atuais. Na Figura 10 é mostrado graficamente uma história térmica hipotética e seus intervalos.

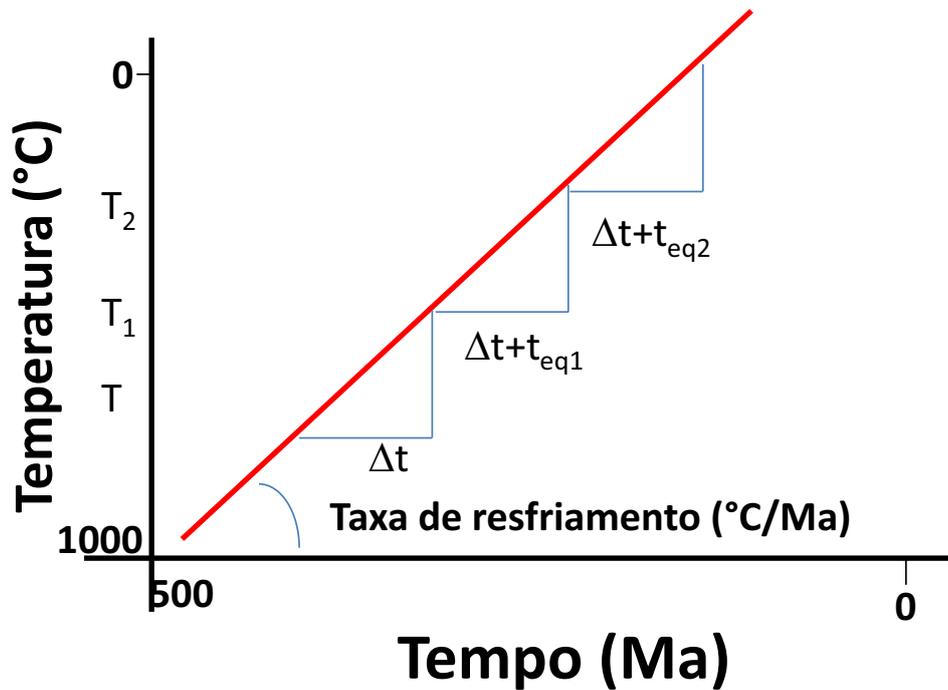


Figura 10: História térmica de resfriamento hipotética para mostrar como cada intervalo é calculado com o seu tempo equivalente específico. T , T_1 e T_2 são temperaturas, Δt é a duração de aquecimento do primeiro intervalo e t_{eq1} e t_{eq2} são os tempos equivalentes de cada intervalo.

Os comprimentos reduzidos de cada intervalo foram relacionados com a equação de Guedes *et al.* (2004), deste modo foi obtida a densidade reduzida para todos os intervalos. Através da densidade reduzida foi criado um gráfico (Figura 11) de densidade de traços acumulada vs tempo decorrido.

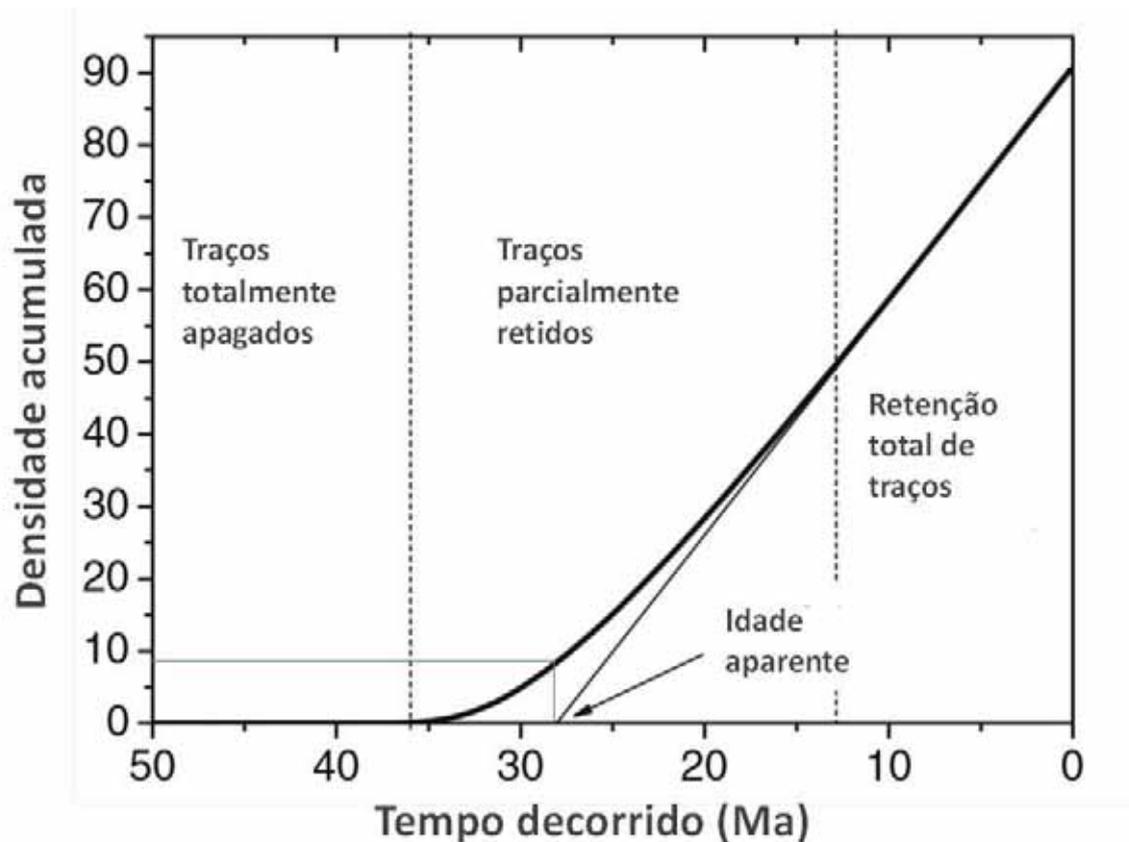


Figura 11: Simulação da curva de densidade de acumulação de traços em função do tempo decorrido para a obtenção da temperatura de fechamento (retirado de GUEDES *et al.* 2013).

Em altas temperaturas os traços são totalmente apagados, não contribuindo para a curva de densidade acumulada de traços. Passado alguns milhões de anos, e como consequência, a temperatura diminui e então em temperaturas intermediárias os traços começam a se formar, mas com reduções em seus comprimentos. Conforme a temperatura diminui, com o passar do tempo, a redução se torna menos significativa até a temperatura que não ocorre mais redução na densidade de traços e a curva cresce linearmente até 0 Ma, que representa o presente momento. E através de uma regressão linear da reta até o ponto em que se cruza com o eixo x, foi obtida a temperatura de fechamento.

3 - Resultados e discussões

Em 2005, Curvo e colaboradores retrataram alguns problemas na metodologia do MTF para o epídoto, eles são: o desacordo de ataques químicos entre laboratórios, um baixo percentual de amostras datáveis e a obtenção de diferentes temperaturas de fechamento. Nesta tese, serão apresentadas as soluções obtidas, para minimizar e/ou resolver estes problemas.

Pode-se dividir este capítulo em dois: a primeira parte (3.1) o estudo para a datação de epídotos e a segunda parte (3.2) o estudo do *annealing* para a construção de histórias térmicas.

3.1 – Estudo para a datação de epídotos

3.1.1 – Padronização de um ataque químico

Na tentativa de se obter um ataque químico padrão foram utilizadas as amostras adquiridas ao longo deste doutoramento. Os reagentes utilizados foram os encontrados na literatura. Porém, as condições ambientais não foram as mesmas que a dos pesquisadores dos artigos consultados, pois nestes casos, os ataques eram feitos sob condições de extrema periculosidade. Portanto, a fim de evitar tais riscos foram realizadas pequenas modificações no processo de ataque químico.

Inicialmente, o ataque químico nada mais é que a revelação do traço de fissão pela ampliação de seu diâmetro ao ponto de se tornar observável ao microscópio óptico comum. Na Tabela 1, são apresentados os dados dos pesquisadores que trabalharam e/ou trabalham com o epídoto, e conseqüentemente com o ataque químico deste mineral para o MTF. Nesta tabela, ainda, se verifica que não existe um consenso sobre qual reagente se utilizar assim como, as condições ambientais para a realização dos experimentos. Nesta etapa do trabalho foram utilizados os reagentes ácido fluorídrico (HF) e hidróxido de sódio (NaOH), variando suas condições de concentração, temperatura e tempo, como é mostrada na Tabela 3, para todo o *grupo inicial* de epídotos. Os que tiveram marcações, apenas com um reagente, foram os que tiveram

êxito na revelação dos traços na primeira tentativa, as seguintes mostraram dificuldade na revelação dos traços.

Tabela 3: Condições de ataques químicos.

Amostra Reagente	Grãos						Fenocristais				
	CLI	BD485	BD495-2	N336-2	B1b	P	Brejuí-RN	Diamantina-MG	Capelinha-MG	EQ	EV
HF 40%, 15°C por 80 min	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
HF 40%, 15°C por 160 min								X	X	X	X
HF 40%, 20°C por 80 min								X	X	X	X
HF 40%, 20°C por 240 min								X	X	X	X
NaOH 25N, 75°C por 5 horas	X							X	X	X	X
NaOH 25N, 75°C por 15 horas								X	X	X	X
NaOH 50N, 150°C por 1 hora								X	X	X	X
Amostras que revelaram traços		X	X	X	X	X	X				

A princípio foi utilizado o mesmo reagente com as mesmas condições de ataque químico para todas as amostras. O reagente foi o HF 40%, o tempo de ataque químico foi de 80 minutos e a temperatura 15 °C (NAKASUGA, 2010). As amostras que revelaram traços são: a BD485, BD495-2, N336-2, P, B1b e Brejuí. Na Figura 12 têm-se os traços revelados de cada amostra.

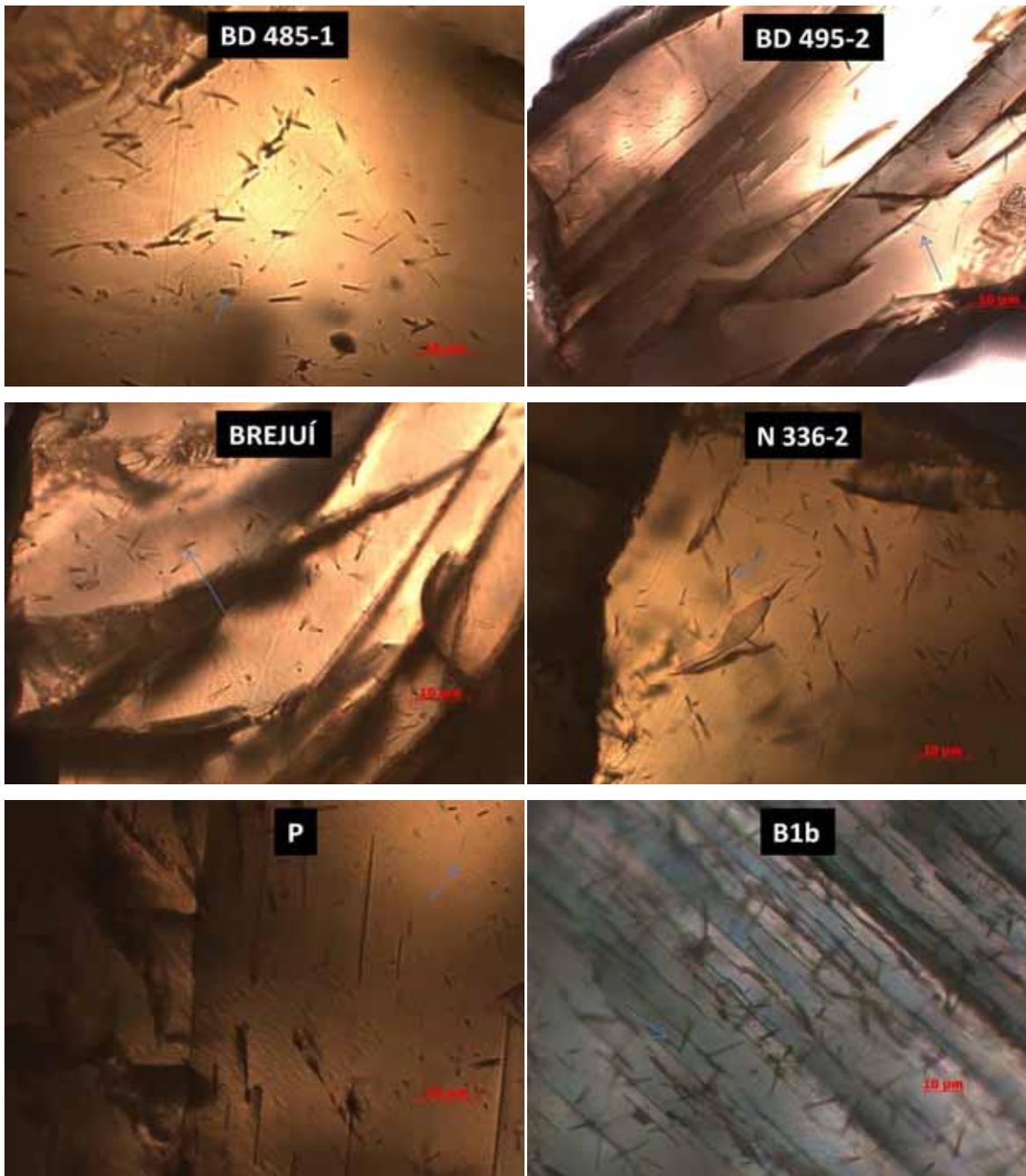


Figura 12: Exemplo de traços revelados pelo ataque químico utilizando HF 40%, 15 °C por 80 minutos. As setas em azul indicam traços.

As amostras de fenocristais (com exceção da Brejuí) não revelaram traços com o ataque químico utilizando o HF. Para tentar sanar este problema, foram realizados vários outros testes ou com outro reagente ou variando as condições de ataque químico com o reagente já utilizado. Além disso, a fim de confirmar se estes eram efetivamente epídotos, foram realizadas análises via MEV-EDS e Espectroscopia micro-Raman.

Para o primeiro teste, optou-se pelo uso do NaOH, reagente também citado na literatura. O teste foi realizado com NaOH 25N, 75 °C por 1 hora, com a amostra de Capelinha. A princípio algumas alterações na superfície do fenocristal puderam ser vistas, porém nenhum traço foi observado. O mesmo procedimento foi utilizado nos outros fenocristais, iniciando com NaOH 25N, 75 °C por 5 horas. Como não se obteve traços revelados optou-se pela continuação do ataque químico por mais 10 horas. O resultado foi o mesmo, ou seja, nenhum traço revelado. Para finalizar, foi realizada uma última tentativa com NaOH, porém com a concentração de 50N a 150 °C por 1 hora, e novamente o resultado foi a não revelação de traços.

Observando que o NaOH não surtiu o efeito desejado, tornou-se a utilizar o HF 40% a 15 °C por 160 minutos. E novamente, não observando traços foi realizado uma outra tentativa de ataque químico, porém agora ao invés da temperatura de 15 °C utilizou-se 20 °C, e mais uma vez, não se visualizou traços. Para retirar a dúvida de que este ataque não funciona para estes minerais, utilizaram-se as mesmas condições de ataque químico, ou seja, HF 40% a 20 °C, mas agora com 240 minutos. O resultado foi o mesmo, ou seja, nenhum traço revelado, porém foram observados alguns defeitos do cristal que foram ampliados com este ataque químico, defeitos estes, similares a canais muito semelhantes aos traços nos remetendo à ideia de que houve algum efeito. Geralmente, a taxa de corrosão desses canais é muito semelhante ao dos traços, tanto que, é normal, nas análises de densidade de traços, confundir o traço com o canal. A diferença entre eles é que o traço sempre é visto em direções aleatórias e esse canais, semelhantes a traços, são vistos sempre na mesma direção. Os resultados destes experimentos estão resumidos na Tabela 3. Na Figura 13, têm-se os canais revelados das amostras de fenocristais Capelinha, EQ, Diamantina e EV com o ataque químico HF 40% a 20 °C. O aumento nominal utilizado no microscópio óptico foi de 1000× (10× da ocular e 100× da objetiva).

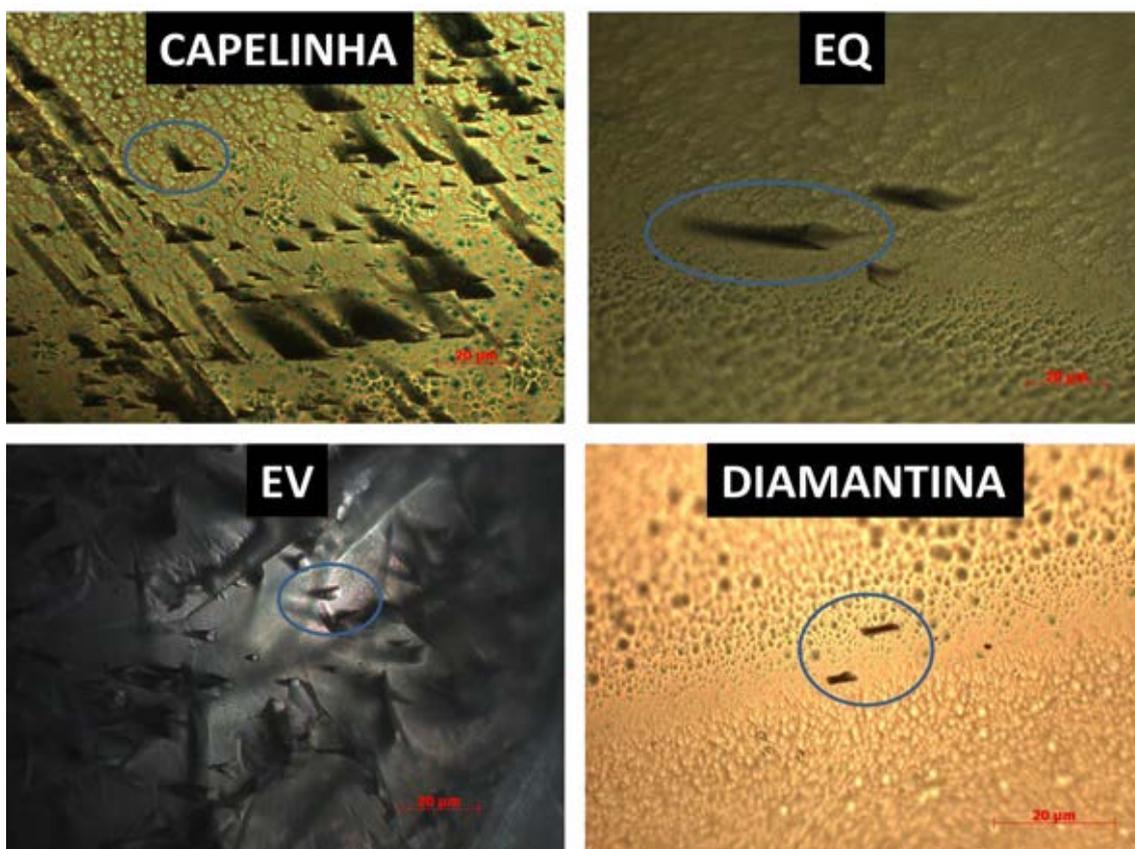


Figura 13: Fotomicrografia das amostras de fenocristais atacados com HF. O círculo azul indica os canais revelados.

Duas amostras de epídoto tiveram problemas em se desfragmentar enquanto sofriam o tratamento de superfície (lixamento e polimento). E durante o ataque químico, eram corroídas totalmente ou parcialmente. Essas duas amostras são as que apresentaram maior divergência de composição química em comparação com as outras amostras de epídoto. Essas amostras são a CLI e a P.

A amostra CLI apresenta um baixo índice de concentração de ferro e a amostra P um baixo índice de concentração de ferro e cálcio e alta quantidade de silício em relação as outras amostras de epídoto (Tabela 4). A falta desses átomos deixam sítios vazios que podem ser preenchidos por outros. No caso do ferro, ele se localiza no octaedro M3. Na sua ausência, dá lugar ao vanádio, estrôncio e/ou manganês. E o cálcio, que se encontra nas grandes cavidades A1 e A2, pode ser substituído por cério, chumbo, estrôncio e/ou ítrio (Franz & Liebscher, 2004). Essas substituições, possivelmente, são as responsáveis pela dificuldade em se encontrar traços de fissão nas amostras. Os grãos de ambas as amostras (CLI e P) impossibilitam a passagem de luz

transmitida, o que levanta a hipótese de que a falta de ferro e cálcio geram impurezas que dificultam a “transparência” dos grãos.

Tabela 4: Média dos valores de composição química das amostras de epidoto analisadas via MEV-EDS. O valor de carbono se refere ao filme de carbono utilizado.

Amostras (% peso)	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Cr	%Mn
CLI	10.27	9.99	12.68	10.96	0.02	55.15	0.02	0.01
BD485-1	9.97	7.46	12.62	9.41	4.07	53.63	0.02	0.08
BD495-2	9.13	8.72	12.43	11.32	5.92	52.47	-	-
N336-2	9.54	7.83	13.80	9.94	4.36	53.77	0.02	0.03
P	9.97	7.29	16.29	6.24	3.67	56.03	0.02	0.05
Brejuí	9.68	8.16	11.93	10.85	6.36	52.84	0.05	0.13
Diamantina	9.93	8.09	11.83	10.76	6.08	53.21	0.01	0.06
Capelinha	9.34	8.65	12.30	11.11	5.77	52.73	0.02	0.04
EQ	9.49	7.82	12.07	10.94	7.16	52.44	0.01	0.05
EV	9.34	9.58	12.40	11.19	4.20	53.24	0.02	0.02

Nos trabalhos pioneiros de Naeser *et al.* (1970), Bar *et al.* (1974), Haack (1976), Saini *et al.* (1978), Bal *et al.* (1982), Chakranarayan & Powall (1982) e Lal & Waraich (1983) não foi encontrada informações sobre a composição química dos epidotos utilizados, portanto, inicialmente, é intuitivo se pensar que a causa da diferença entre o uso de distintos ataques químicos e diferentes temperaturas de fechamento estariam relacionados a composição química.

Em seu trabalho, Saini *et al.* (1978) cita que esses problemas poderiam estar relacionados a composição química do epidoto. Porém, os resultados obtidos até aqui dão suporte para se duvidar dessa explicação. Todas as amostras que tiveram traços de fissão revelados, os foram através do HF e não NaOH. Como é apresentada na Tabela 4, nenhuma amostra tem composição química idêntica, apenas semelhante. As amostras muito discrepantes em suas composições químicas não puderam (CLI) ou foram parcialmente analisadas (P). Este é um indício de que o ataque químico estudado neste

trabalho (HF 40%, 15°C por 80 minutos) é o mais apropriado para o epídoto, pelo menos, para o de composição química $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, no qual todos revelaram traços.

3.1.1.1 – Análises dos fenocristais de epídoto

Após as tentativas de ataques químicos nos fenocristais buscou-se entender o porquê da não revelação de traços de fissão nestas amostras. Para isso, as amostras foram analisadas através de MEV-EDS e micro-Raman a fim de se conhecer claramente a composição química e os espectros Raman característicos nestas amostras de epídoto, respectivamente, e ainda verificar sua compatibilidade com os dados da literatura. Como referência utilizou-se a amostra de Brejuí para comparações com os outros fenocristais. Sua escolha foi devido ao prévio conhecimento da composição química pelos trabalhos Curvo *et al.* (2007) e Nakasuga (2010). Na Tabela 5 são apresentados os resultados de MEV-EDS da amostra de fenocristal Brejuí, em seguida, na Figura 14, seu espectro obtido pelo Raman.

Tabela 5: Dados da amostra Brejuí obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.

Ponto	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Cr	%Mn	% total
1	9.51	8.12	12.14	10.82	6.56	52.64	0.21		100
2	9.39	8.16	12.25	10.89	6.56	52.52		0.23	100
3	9.59	8.25	11.85	11.15	6.32	52.69		0.14	100
4	10.23	8.10	11.47	10.56	5.99	53.50		0.13	100
Média	9.68	8.16	11.93	10.85	6.36	52.84	0.05	0.13	

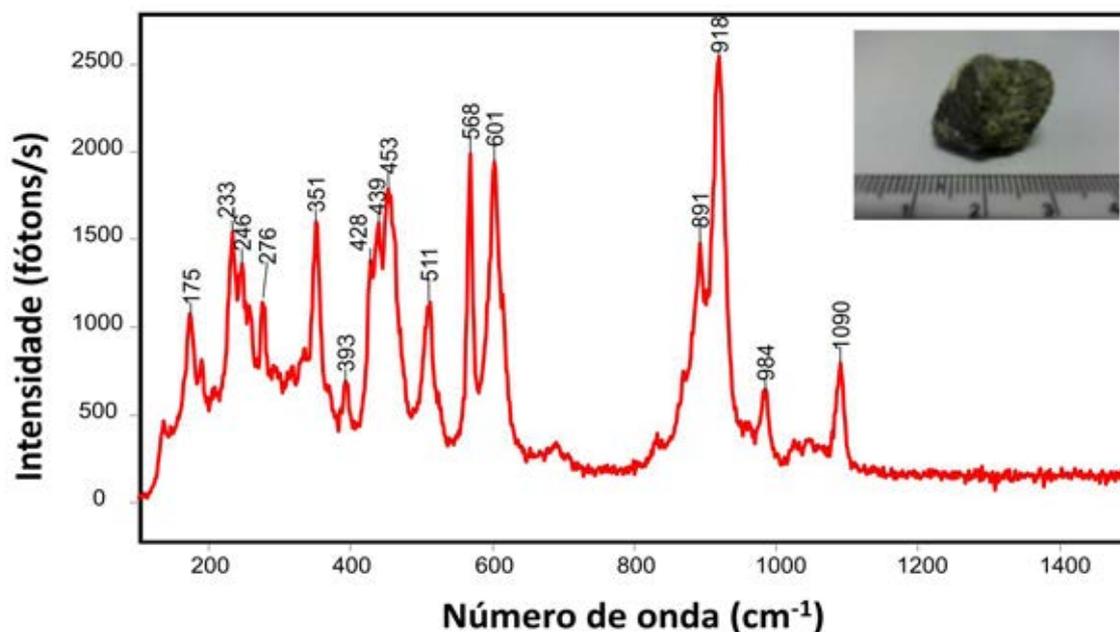


Figura 14: Amostra Brejuí utilizada como referência para comparações com as amostras de fenocristais (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).

A primeira amostra a ser comparada com o monocristal Brejuí é a Capelinha. Na Tabela 6 são mostrados os resultados de MEV-EDS e em seguida, na Figura 15, o espectro Raman em azul da amostra Capelinha e em vermelho a amostra de Brejuí.

Tabela 6: Dados da amostra Capelinha obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.

Ponto	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Mg	%Ti	%Cr	%Mn	%V	% total
1	9.41	9.52	12.40	10.91	4.46	53.29						100
2	9.45	9.02	12.38	10.85	5.18	53.11						100
3	9.08	8.84	12.54	11.24	5.71	52.49		0.10				100
4	9.58	8.63	12.12	11.21	5.57	52.94						100
5	9.80	8.45	11.934	11.05	5.52	53.23						100
6	9.16	8.65	12.50	11.08	5.97	52.53		0.09				100
7	9.15	8.44	12.46	11.02	6.44	52.36				0.12		100
8	9.16	8.68	12.45	11.29	5.91	52.50						100
9	9.06	8.64	12.52	11.18	6.13	52.35				0.10		100
10	9.76	8.21	11.84	10.78	6.30	52.95				0.16		100

11	7.96	8.68	13.34	11.71	6.76	51.01	0.36			0.17	100
12	9.66	8.65	11.99	11.12	5.32	53.14			0.10	0.10	100
13	9.50	8.62	12.19	11.18	5.59	52.92					100
14	10.23	8.17	11.42	10.93	5.69	53.54					100
15	9.21	8.52	12.43	11.11	6.03	52.54			0.15		100
Média	9.34	8.65	12.30	11.11	5.77	52.73	0.02	0.01	0.02	0.04	0.07

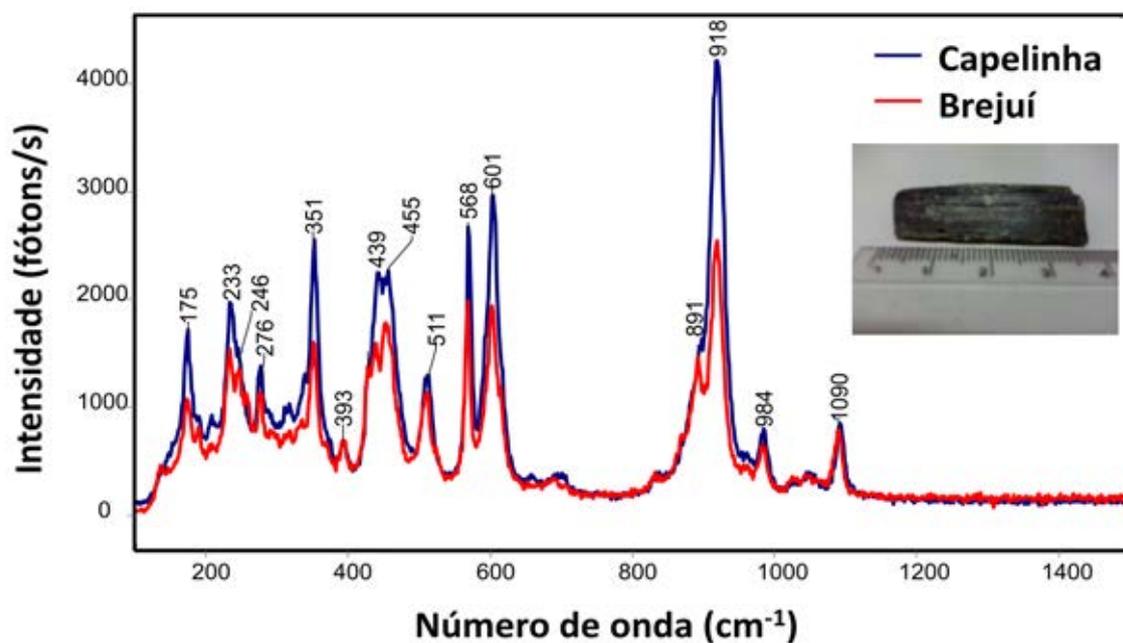


Figura 15: Amostra Capelinha em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).

Além das medidas de MEV-EDS serem compatíveis, os perfis dos espectros Raman também são, deste modo, levando a conclusão de que se têm duas amostras de epidoto em mãos.

A segunda amostra a ser comparada é a amostra Diamantina. Na Tabela 7 são mostrados os resultados de MEV-EDS e em seguida, na Figura 16, o espectro Raman em azul da amostra Diamantina e em vermelho a amostra de Brejuí.

Tabela 7: Dados da amostra Diamantina obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.

Ponto	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Ti	%Cr	%Mn	% total
1	9.67	8.08	12.14	10.81	6.37	52.92				100
2	9.46	8.19	12.21	10.88	6.41	52.69	0.14			100
3	9.58	8.08	12.16	10.71	6.54	52.76			0.17	100
4	9.46	8.10	12.26	10.73	6.56	52.63		0.08	0.17	100
5	10.97	7.88	11.26	9.93	5.40	54.56				100
6	11.91	7.15	9.68	10.89	5.35	55.01				100
7	9.31	8.61	12.39	11.01	6.00	52.69				100
8	9.11	8.64	12.53	11.15	5.99	52.44			0.12	100
Média	9.93	8.09	11.83	10.76	6.08	53.21	0.02	0.01	0.06	

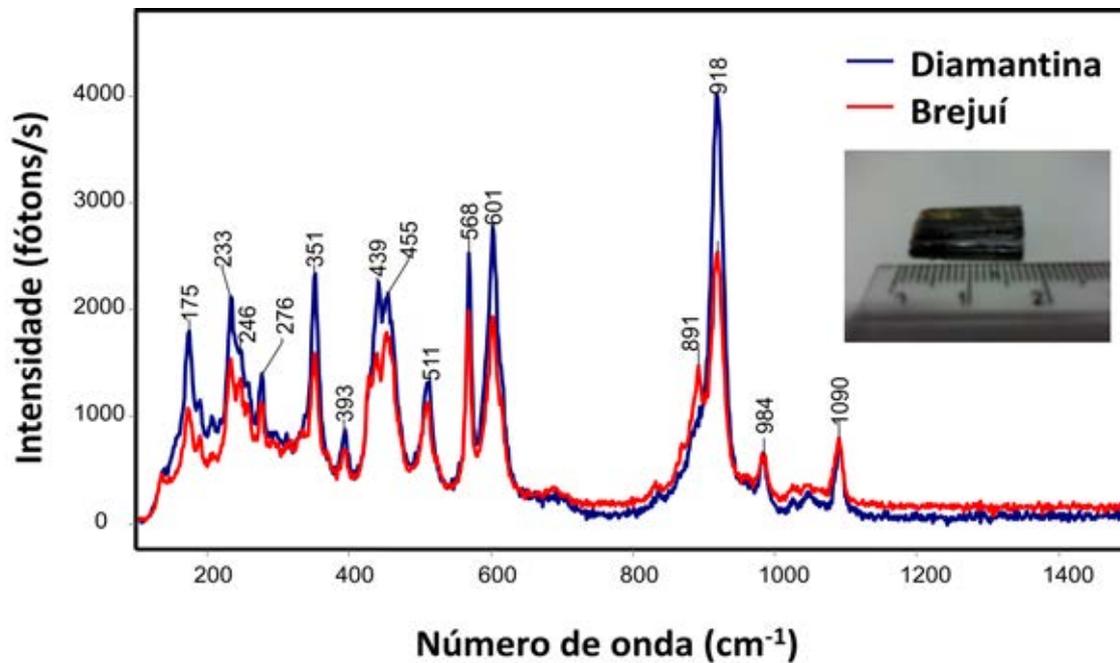


Figura 16: Amostra Diamantina em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).

A amostra Diamantina também resultou em semelhanças com a amostra Brejuí, tanto na composição química quanto no perfil de Raman, dando a certeza de que é um epídoto e não outro mineral.

A amostra seguinte é a EV. Na Tabela 8 são mostrados os resultados de MEV-EDS e em seguida, na Figura 17, o espectro Raman em azul da amostra EV e em vermelho a amostra de Brejuí.

Tabela 8: Dados da amostra EV obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.

Ponto	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Cr	%Mn	%V	% total
1	9.43	9.47	12.42	11.10	4.24	53.33				100
2	9.49	9.44	12.41	10.98	4.24	53.43				100
3	9.27	9.84	12.49	11.24	3.88	53.28				100
4	9.28	9.88	12.46	11.24	3.73	53.31	0.09			100
5	9.10	9.55	12.51	11.06	4.68	52.83		0.26		100
6	9.08	10.12	12.60	11.42	3.63	53.15				100
7	9.32	9.78	12.46	11.36	3.76	53.32				100
8	9.64	9.15	12.13	11.00	4.53	53.42			0.12	100
9	9.42	9.19	12.25	11.31	4.73	53.10				100
10	9.71	9.41	12.11	11.02	4.13	53.62				100
11	9.06	9.53	12.56	11.31	4.64	52.81	0.09			100
Média	9.34	9.58	12.40	11.19	4.20	53.24	0.016	0.024	0.01	

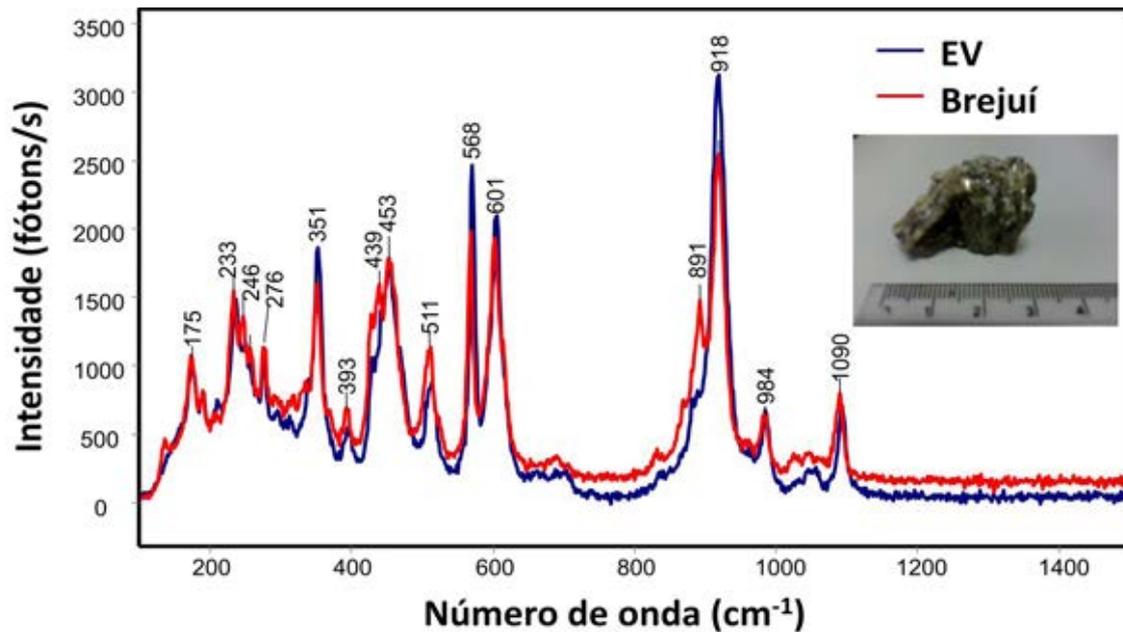


Figura 17: Amostra Diamantina em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).

Os resultados de MEV-EDS e Raman indicam que, pela semelhança com a amostra Brejuí, a amostra EV também é um epídoto, sendo assim tem-se em mãos mais uma amostra de monocrystal de epídoto.

A última amostra de monocrystal analisada é a amostra EQ, está é uma amostra que não se tem informação nenhuma sobre sua possível origem. Devido a essa falta de conhecimento, em especial, ficou uma grande dúvida sobre esse monocrystal ser ou não epídoto. Os resultados foram positivos, indicando a existência de mais um epídoto em mãos. Na Tabela 9 são exibidos os resultados de MEV-EDS e em seguida, na Figura 18, o espectro Raman em azul da amostra EQ e em vermelho a amostra de Brejuí.

Tabela 9: Dados da amostra EQ obtidos via MEV-EDS, em diferentes pontos do mesmo grão.

Ponto	%C	%Al	%Si	%Ca	%Fe	%O	%Cr	%Mn	%V	% total
1	9.37	7.30	12.23	11.02	8.01	52.07				100
2	9.78	7.20	11.82	10.75	7.97	52.49				100
3	9.09	8.53	12.35	11.14	6.48	52.23		0.17		100
4	10.51	6.61	10.86	10.63	8.47	52.92				100

5	10.06	7.01	11.38	10.89	8.04	52.63			100
6	9.64	7.38	12.04	10.74	7.46	52.52	0.13	0.09	100
7	9.41	7.46	12.31	10.69	7.86	52.26			100
8	9.11	8.45	12.42	11.09	6.53	52.26		0.14	100
9	9.02	8.64	12.57	11.12	6.21	52.31		0.11	100
10	9.19	9.02	12.41	11.32	5.34	52.71			100
11	9.22	8.43	12.39	10.94	6.41	52.43		0.17	100
Média	9.49	7.82	12.07	10.94	7.16	52.44	0.01	0.05	0.01

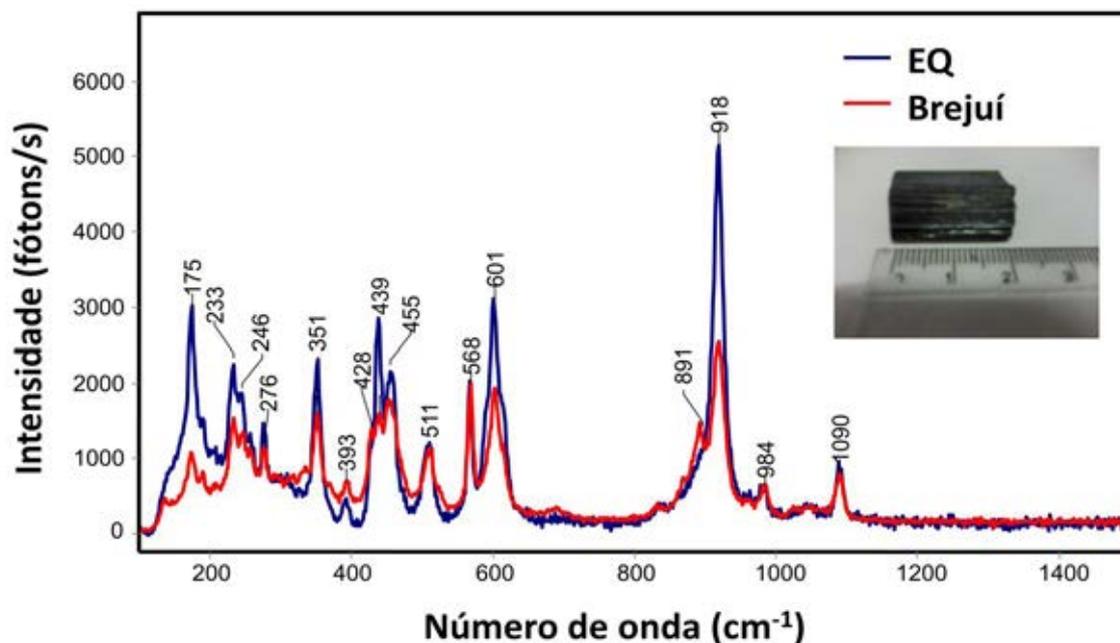


Figura 18: Amostra EQ em azul e Brejuí em vermelho (laser 633nm, potência 100% (mW), 3 aquisições e tempo 10 segundos).

Estas análises puderam comprovar que os fenocristais são efetivamente epídotos, e que o reagente HF revela canais muito similares a traços. Porém, ainda ficou a seguinte pergunta, “por que não se revelaram os traços fósseis nos fenocristais?”. Antes de confirmar a eficiência deste reagente, foi realizado um novo experimento. Este consistiu em levantar algumas hipóteses sobre a não revelação dos traços. Essas hipóteses eram: 1) a escassez de urânio nas amostras, 2) as amostras terem sido

formadas em tempos geológicos recentes, não tendo tempo o suficiente para a formação e acúmulo de traços.

Este novo experimento consistiu em se analisar a densidade superficial de traços induzidos pela irradiação com nêutrons térmicos na mica muscovita (detector externo). Havendo urânio nos fenocristais de epídoto, a irradiação induz um aumento significativo na probabilidade de ocorrerem fissões nucleares do ^{235}U . O átomo dentro do mineral quando fissionado próximo a sua superfície, pode ter um de seus fragmentos viajando em direção à mica muscovita e quando a atinge forma um traço, o traço induzido (Figura 19). São esses os traços analisados no detector externo.

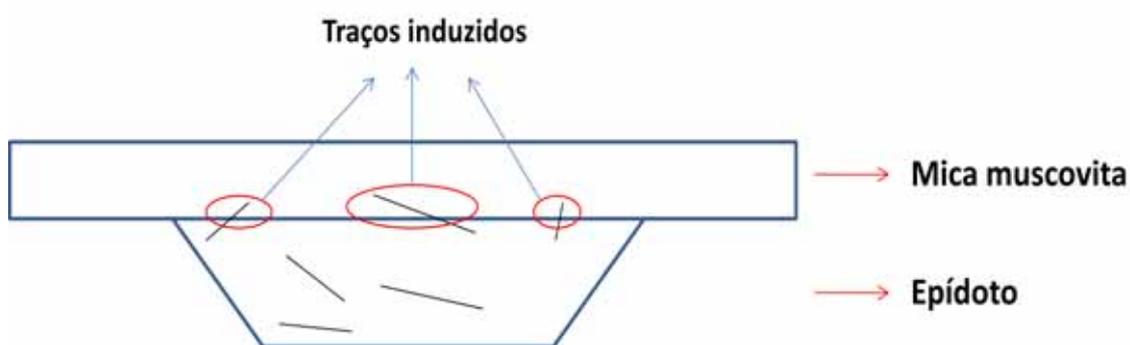


Figura 19: Ilustração da ocorrência de traços induzidos na mica muscovita.

Na Tabela 10 são apresentadas as densidades superficiais dos traços induzidos na mica muscovita de cada uma das amostras de fenocristais analisadas.

Tabela 10: Dados obtidos das amostras de fenocristais irradiadas no reator nuclear, IPEN/CNEN, para a verificação da quantidade de urânio nas amostras.

	N	Média de traços/campo	S	σ	Σ traços	Densidade (traços/cm ²)
EV	25	0,68	0,95	0,19	17	$4,3 \times 10^4$
Diamantina	25	0,36	0,57	0,11	9	$2,3 \times 10^4$
Capelinha	25	0,12	0,33	0,07	3	$0,8 \times 10^4$
EQ	25	0,28	0,61	0,12	7	$1,8 \times 10^4$

N são os números de medidas, S é o desvio padrão e σ é o desvio padrão do valor médio.

Pelos resultados apresentados, tem-se uma densidade superficial de traços na ordem de 10^4 traços/cm². Este valor é um resultado de baixo valor (um valor normal seria se a densidade superficial de traços estivesse com a ordem de grandeza de 10^6 traços/cm²), pois apresenta um valor de aproximadamente 0,2 ppm de urânio. Essa baixa quantidade de traços na mica induz à conclusão da primeira hipótese, ou seja, escassez de urânio nas amostras. Caso a densidade superficial de traços na mica fosse elevada (algo por volta de 10^6 traços/cm², aproximadamente 20 ppm) poder-se-ia concluir que o problema da não visualização de traços fósseis nos fenocristais seria devido à recente formação dos epídotos (segunda hipótese), não havendo tempo de acumulação de uma grande quantidade de traços fósseis nas amostras. Porém, existe urânio na amostra, sendo assim, mesmo que em baixa quantidade era para se ter observado os traços de fissão, mas isso não ocorreu. Então, a explicação mais plausível é que a não observação de traços de fissão se deu da combinação das duas hipóteses, ou seja, da baixa quantidade de urânio no volume das amostras somado com a sua idade jovial, deste modo a detecção de traços se torna quase que impossível.

3.1.2 - Datação das amostras de epídoto

Para a comprovação da eficiência do ataque químico, foram datadas 3 amostras das 11 iniciais, são elas: BD 495-2, N336-2 e B1b. As amostras são do Rio grande do Norte, fornecidas pela professora Dr. Maria Helena do IG/USP.

As amostras foram irradiadas no FRM-II. Este reator nuclear é considerado bem termalizado, ou seja, um reator com uma boa calibração para o controle de nêutrons, e é uma referência para a comunidade dos traços de fissão. Para a irradiação com nêutrons térmicos, foi requerida a fluência de 1×10^{16} nêutrons/cm² e calculando o valor irradiado obteve-se $(7,84 \pm 0,55) \times 10^{15}$ nêutrons/cm². Até o momento, este é o maior valor de fluência utilizado na literatura, por exemplo, Naeser e Bar utilizam fluências da ordem de grandeza de 10^{14} nêutrons/cm² enquanto que Curvo utilizou $5,83 \times 10^{15}$ nêutrons/cm². Porém, não existe um valor padrão para a fluência utilizada, o ideal seria que cada amostra recebesse a fluência que melhor se ajustasse a condição da datação. Esta condição é que se tenha o mesmo número ou maior de traços induzidos em relação aos traços fósseis. Portanto, ter irradiado as amostras com um alto valor de

fluência não significa que é o melhor procedimento e sim uma tentativa de se obter a melhor irradiação para as amostras utilizadas.

Como apresentado na Figura 9, em princípio, o detector externo (mica muscovita) é o “espelho” da amostra. Habitualmente, para a datação por MDE, é utilizada uma mesa automática que transpõe o foco de uma área do grão da amostra para a área correspondente na mica. O problema da utilização desta mesa é a calibração necessária para a transposição amostra-detector. Este procedimento não é trivial, o que desgasta bastante o microscopista antes da análise da amostra. Tal desgaste interfere na eficiência de contagem dos traços de fissão acarretando em erros sistemáticos. Para reduzir este erro, ao invés de se usar uma mesa automática, apenas foi sobreposta a mica na amostra (JONCKHEERE, 2003). Deste modo, a mesma área analisada no grão será, com certeza, a mesma da mica e este processo não traz desgastes ao microscopista já que não é necessário calibração alguma.

Para o cálculo das idades foram contados os traços de fissão em áreas, de cada grão de epidoto, de $2,5 \times 10^{-5} \text{cm}^2$ e depois feito uma média pesada das densidades de traços superficiais (ρ_s e ρ_i) dos grãos e, finalmente, calculada as idades. Este procedimento separa os erros aleatórios (relacionadas as ρ_s e ρ_i) dos erros sistemáticos (relacionados aos λ , λ_f , C_{238} , g e R_U). Desta forma os erros sistemáticos são calculados apenas uma vez, não sendo “carregados” no cálculo da média das idades.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados das idades e os parâmetros medidos de cada amostra, calculados pela equação (3).

Tabela 11: Tabela informativa com os parâmetros e idades de cada amostra datada.

amostra	Nº de campos	Nº de traços fósseis	Nº de traços induzidos	χ^2 reduzido	Graus de liberdade	Idade (Ma)	Erro da idade (Ma)
B1b	25	162	130	0,25	24	236	37
N 336-2	33	142	111	0,27	32	216	37
BD 495-2	52	419	334	0,31	51	240	29

Os outros parâmetros utilizados na equação da idade foram:

$$\lambda = 1,55125 \times 10^{-10} \text{ (LEDERER \& SHIRLEY, 1978);}$$

$$\lambda_f = 8,5 \times 10^{-17} \text{ (HOLDEN \& HOFFMAN, 2000);}$$

$$R_U = \varepsilon_t C_{235} \sigma_0 \phi_0 = (3,32 \pm 0,26) \times 10^{-8};$$

$$C_{238} = 0,99275;$$

$$g = 0,57 \pm 0,03 \text{ (CURVO et al. 2005).}$$

As amostras datadas se inserem no período triássico (~200 a 260 Ma) e se apresentam coerentes entre si. Pela Figura 3, resultados muito diferentes são pouco prováveis, isso porque os epídotos são de locais muito próximos. Hipoteticamente, para haver alguma diferença de idade seria necessária a forte ocorrência de um evento tectônico local, que afetasse apenas uma amostra, e suficiente para apagar os traços de fissão. Porém, evento com tal magnitude acabaria afetando as regiões das outras amostras e, como consequência, apagaria parcialmente ou totalmente os traços das outras amostras também. Sendo assim, não existe o porquê dos resultados divergirem, consequentemente as idades serem compatíveis entre si é um bom resultado.

3.2 – Estudo do *annealing* para a construção de histórias térmicas

3.2.1 – Estudo do conjunto de dados de *annealing* para o epídoto

Para a construção de histórias térmicas, antes, são realizados experimentos aquecendo-se os minerais e controlando as variáveis tempo e temperatura. Os dados gerados são ajustados com modelos matemáticos e, por fim, são confeccionadas histórias térmicas.

3.2.1.1 - Dados complementares às amostras de Brejuí de Nakasuga (2010)

Esta fase do estudo teve como objetivo complementar o conjunto de *annealing* estudado por Nakasuga (2010) com amostras aquecidas com duração de 1, 10 e 1000 horas. Esta etapa teve o intuito de ajudar a melhorar os ajustes dos dados com os modelos cinéticos de *annealing*.

Para tanto, esta seção foi dividida em duas partes: uma para os dados complementares de 1000 horas e a outra para os dados de 1 e 10 horas.

Na Figura 20, são mostrados os dados de Nakasuga 2010.

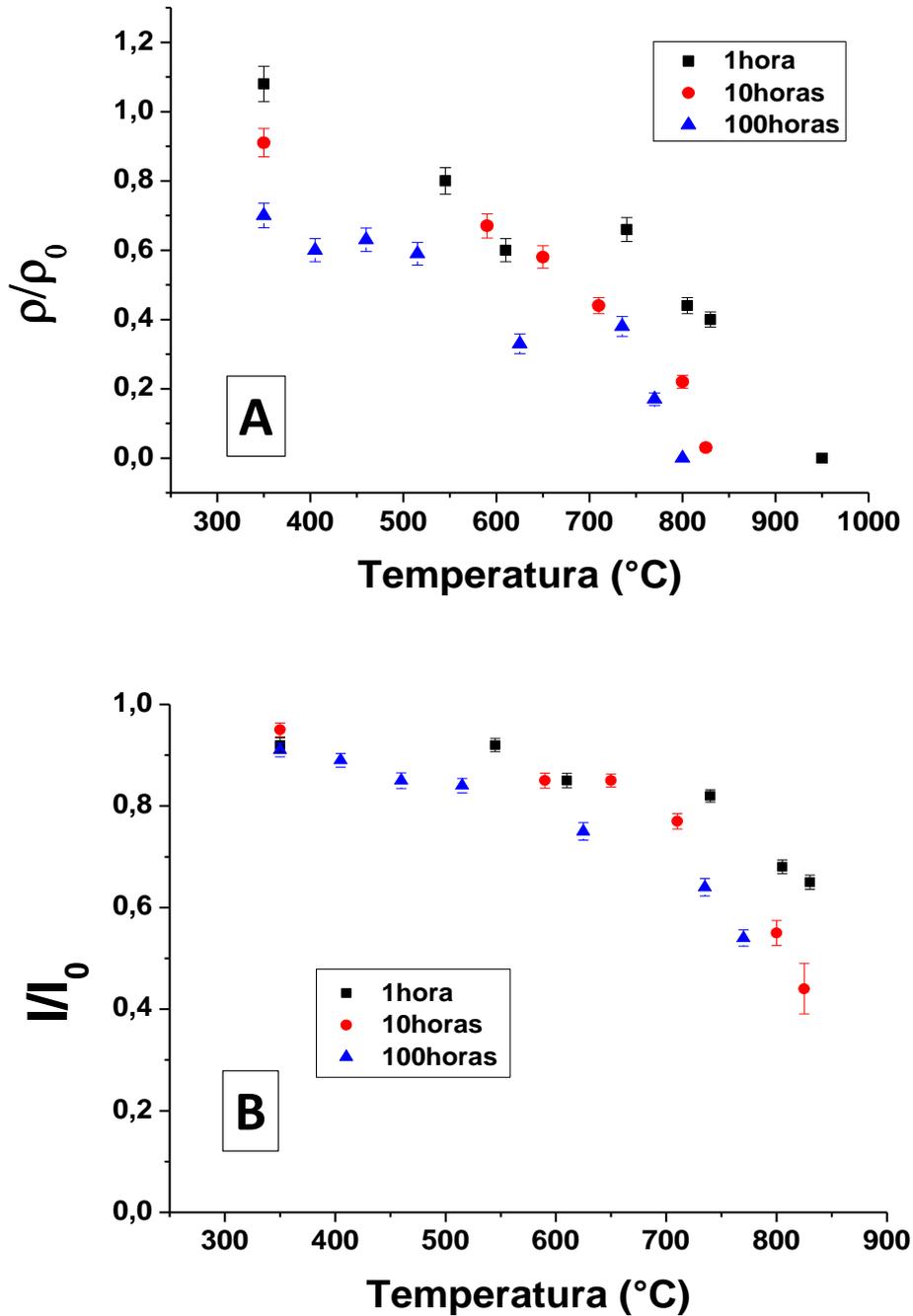
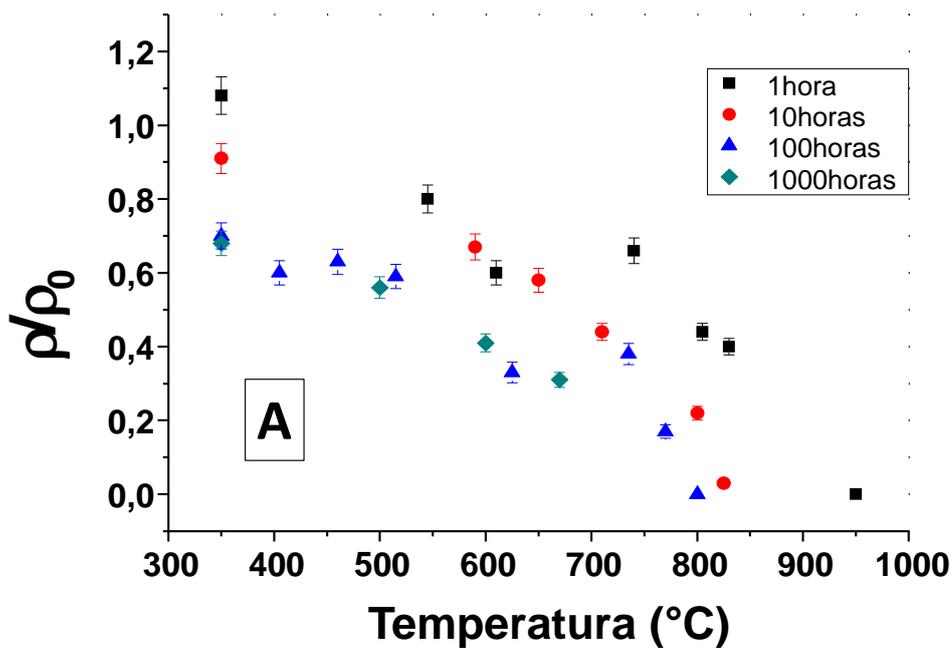


Figura 20: Conjunto de dados de Nakasuga 2010. Em A – Densidade reduzida (ρ/ρ_0) vs temperatura e em B – Comprimento reduzido (l/l_0) vs temperatura.

Na Figura 20 cada ponto representa um ponto de *annealing*, ou seja, um aquecimento com tempo e temperatura fixa. Em seu trabalho Nakasuga obteve 21 pontos para a densidade reduzida vs temperatura e mais 19 para comprimento reduzido vs temperatura.

Os resultados que são apresentados à comunidade científica são extrapolações para tempos geológicos dado em milhões de anos a partir de ajustes de modelos matemáticos no conjunto de dados de *annealing*, portanto, quanto maior a quantidade de dados de tempos e temperaturas diferentes melhor serão as conclusões acerca dos resultados. Baseado nisto, foram realizados experimentos com tempos de 1000 horas para 4 temperaturas diferentes, são eles: 350, 500, 600 e 670 °C. Os resultados podem ser observados na Figura 21.



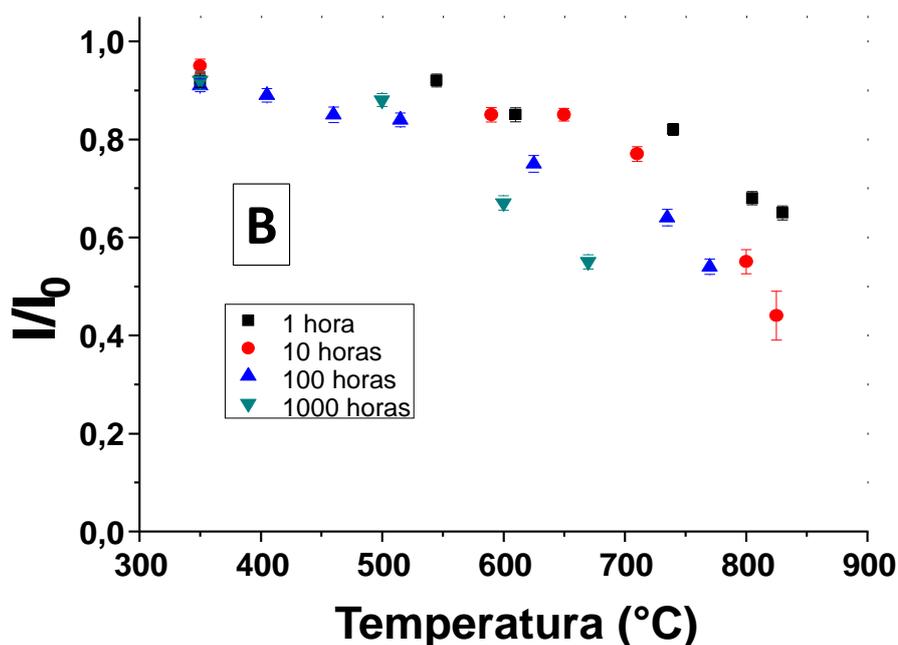


Figura 21: Dados de *annealing* de 1, 10, 100 e 1000 horas. Em A – Densidade reduzida (ρ/ρ_0) vs temperatura e em B – Comprimento reduzido (l/l_0) vs temperatura.

Na Tabela 12, são apresentados os novos dados de 1000 horas para o conjunto de dados de *annealing* em epídoto.

Tabela 12: Informações de 1000 horas do conjunto de dados de *annealing* para o epídoto.

Temperatura (°C)	1000 horas			
	N° de traços contados	$\rho/\rho_0 \pm \sigma$	N° de traços medidos	$l/l_0 \pm \sigma$
350	713	0,68±0,03	101	0,92±0,02
500	586	0,56±0,03	100	0,88±0,01
600	379	0,41±0,02	95	0,67±0,02
670	335	0,31±0,02	100	0,55±0,02

Analisando os pontos de 500, 660 e 670 °C observa-se que os dados são coerentes entre si. Para valores de temperaturas mais baixas (350 e 500 °C) os dados

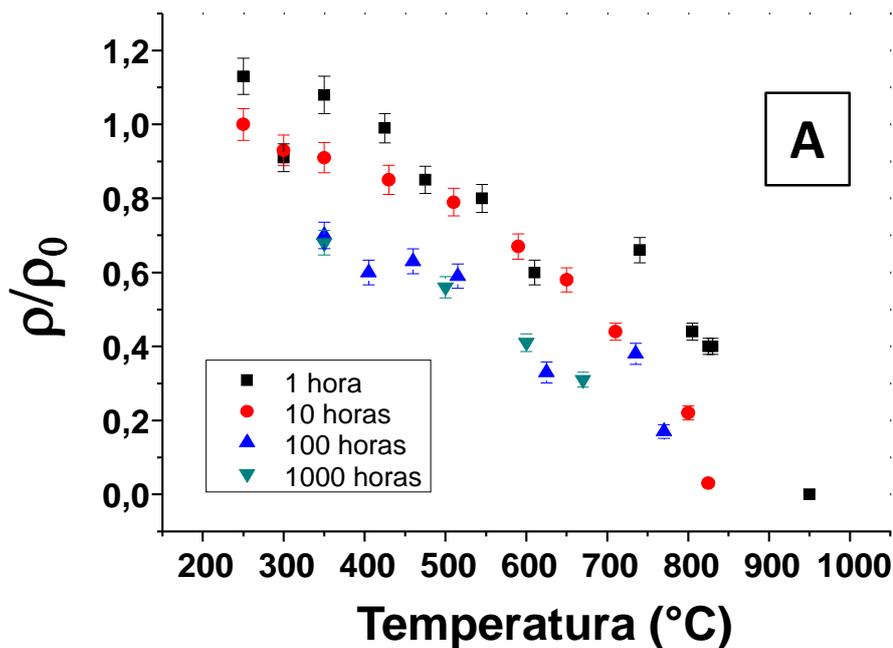
interseccionam com os pontos de 100 horas. Este resultado é natural devido à baixa sensibilidade dos traços ao *annealing* nessas temperaturas e este fato é reproduzível em todos os tempos (1, 10, 100 e 1000 horas). Além disso, a partir de 600 °C a redução do traço é visível.

A segunda parte desta seção foi a complementação dos dados de 1 e 10 horas da Figura 20. Esta etapa foi realizada para adicionar pontos em regiões em que faltavam dados e para melhorar os ajustes dos dados de *annealing* com os modelos cinéticos.

Observando as curvas de pontos de 1 e 10 horas da Figura 19, é visível um intervalo entre as temperaturas 350 – 545 °C para 1 hora e 350 – 590 °C para 10 horas. Para suprir essa falta de dados foram selecionados mais dois pontos. As temperaturas selecionadas foram 425 e 475 °C para 1 hora e 430 e 510 °C para 10 horas.

Uma outra adição foram os pontos antes de 350 °C. O motivo desse aumento de dados foi a busca por aquecimentos que não interferissem (ou atuassem o mínimo possível) no comprimento dos traços de fissão. Para isso foram escolhidas duas temperaturas, 250 e 300 °C para cada curva.

A seguir, na Figura 22, são apresentados os gráficos com todos incluindo os novos pontos de *annealing*.



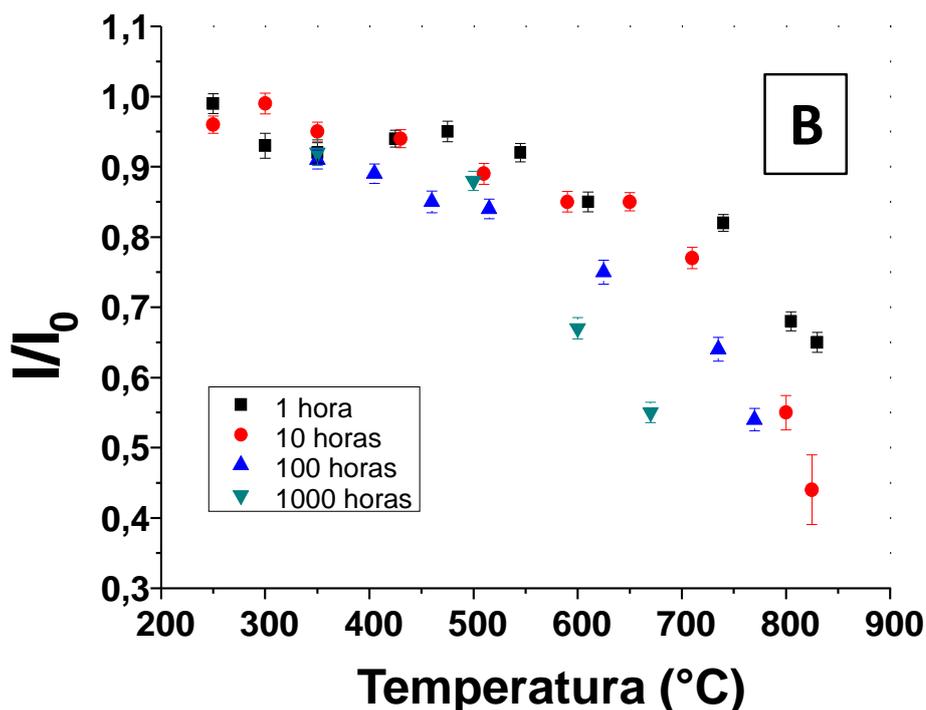


Figura 22: Conjunto de dados de *annealing* para o epídoto com os pontos adicionais. A, representa a densidade reduzida vs temperatura e B, o comprimento reduzido vs temperatura.

Observa-se na Figura 22A, para os pontos de 1 hora, que as inclusões dos novos dados têm coerência. Apenas o ponto de 300 °C se desvia um pouco da curva. Na Figura 22B tem-se uma coerência dos dados nos pontos 425 e 475 °C, os quais se encontram acima da curva de 10 horas. Uma pequena desordem pode ser observada nos pontos de 250 e 300 °C, mas acredita-se que essa incoerência seja por causa da dificuldade em se medir o *annealing* a baixas temperaturas.

Observando novamente a Figura 22A (agora para os pontos de 10 horas), nota-se uma coerência entre os dados de Nakasuga (2010) e os confeccionados nesta tese, seguindo um padrão de redução. Na Figura 22B, também é encontrado coerência entre os dados, porém com uma pequena oscilação estatística nos mesmos.

Na Tabela 13, são apresentados os novos dados de *annealing* para epídoto.

Tabela 13: Dados de *annealing* para epídoto de densidade e comprimentos reduzidos para 1 hora para as temperaturas de 250, 300, 425 e 475 °C e 10 horas para as temperaturas de 250, 300, 430 e 510 °C.

T (°C)	1 hora				10 horas			
	N	ρ/ρ_0	L	l/l_0	N	ρ/ρ_0	L	l/l_0
250	1171	1,13±0,05	100	0,99±0,01	1514	1,00±0,04	100	0,96±0,01
300	1095	0,91±0,04	100	0,93±0,02	1296	0,93±0,04	100	0,99±0,02
425	928	0,99±0,04	100	0,94±0,01				
430					1161	0,85±0,04	100	0,94±0,02
475	817	0,85±0,04	100	0,95±0,02				
510					1238	0,79±0,04	100	0,89±0,02

T é a temperatura, N é o número de traços contados e L é o número de comprimentos de traços medidos.

De um modo geral, a adição dos dados foi positiva. Informações de *annealing* abaixo de 350 °C mostraram uma falta de sensibilidade dos traços a temperatura, tanto para 1 como para 10 horas. E os dados de 425, 430, 475 e 510 °C completaram intervalos para os dados nos tempos de 1 e 10 horas.

3.2.1.2 – A busca por modelos cinéticos e suas formas de ajustes aos dados experimentais

Esta seção não está inserida no capítulo materiais e métodos, pois mostra uma evolução deste projeto em relação aos modelos que foram testados e as formas de se obterem parâmetros dos mesmos.

Desde os primeiros ajustes realizados neste projeto, este doutorando teve grande ajuda do professor Dr. Sandro Guedes e do físico Arnaldo Lixandrão-Filho, ambos da UNICAMP, e também desenvolvedores de alguns dos modelos cinéticos utilizados neste trabalho. Então, de início, o professor ensinou como utilizar o software *Origin*[®] para ajustar os dados de *annealing* aos modelos cinéticos. Inicialmente, é necessário inferir valores aleatórios ao programa (local indicado pela flecha azul na Figura 23) e através de minimizações por χ^2 obtêm-se os parâmetros desejados para cada modelo.

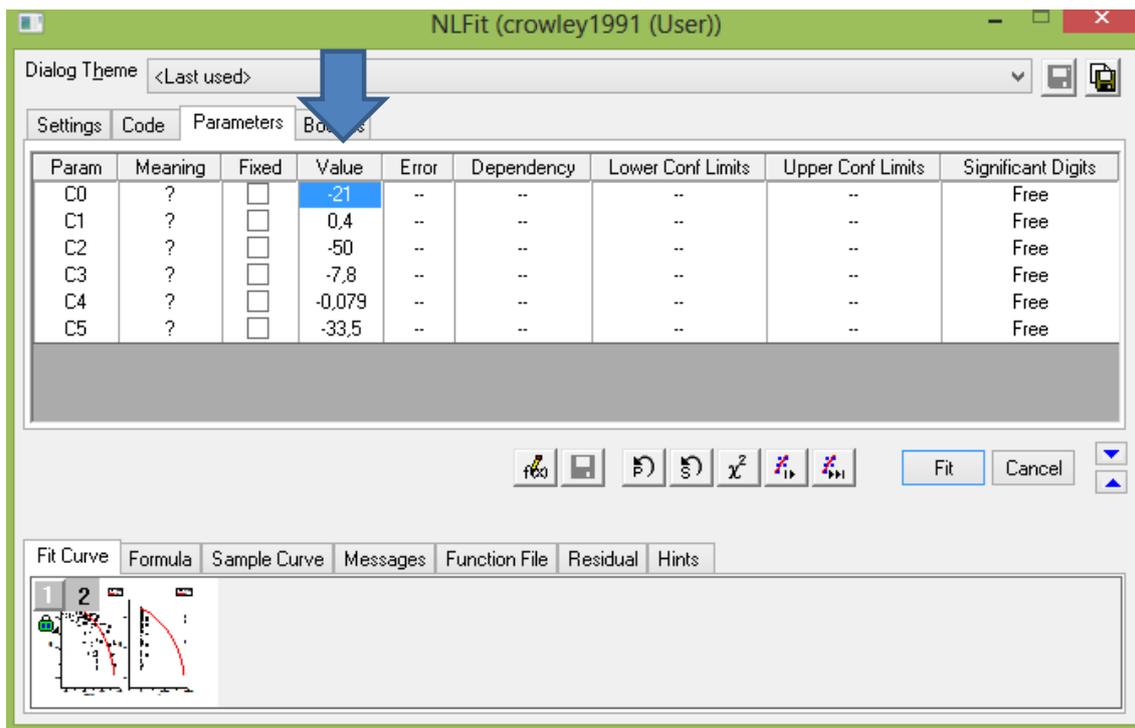


Figura 23: Exemplo de como o programa *Origin*[®] é utilizado para ajustar os modelos cinéticos aos dados experimentais. A flecha azul indica o local onde os valores iniciais são inseridos no programa.

O problema de se utilizar este método de obtenção de parâmetros é que, em muitos casos, não é possível calcular uma *Zona de Annealing* Parcial (ZAP) com os parâmetros encontrados e em quase todos os casos as curvas nem sequer passam próximo aos dados. Um exemplo é a Figura 24.

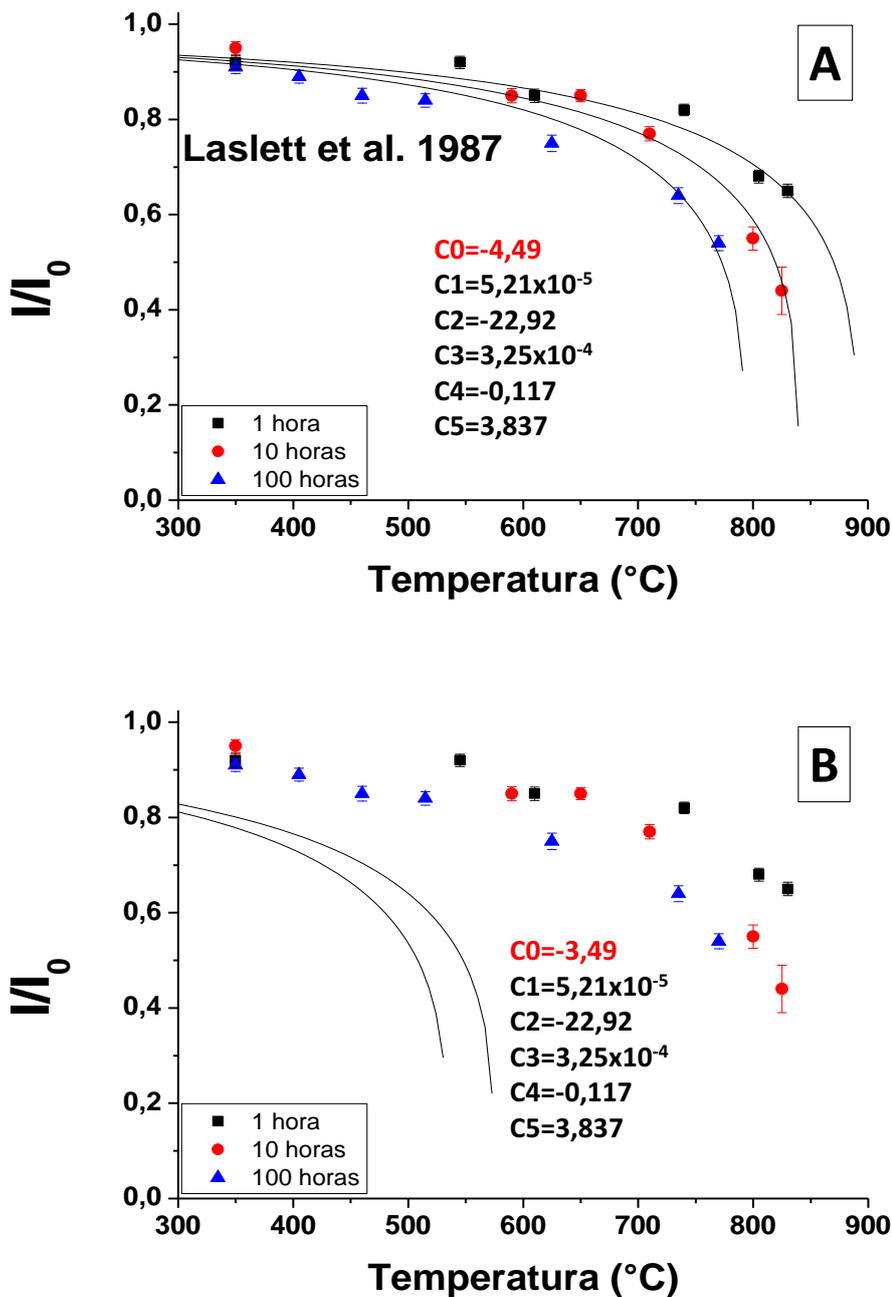


Figura 24: Ajustes de curvas de *annealing* utilizando o modelo cinético de Laslett 1987. Em A- é apresentado o ajuste das curvas passando sobre os pontos e em B- utilizando os mesmo parâmetros com exceção de C0.

Na Figura 24, utilizando o mesmo modelo (LASLLET *et al.* 1987) e variando apenas o parâmetro C0 de -4,49 de 24A para -3,49 em 24B é perceptível um bom deslocamento das curvas, sendo que uma até desaparece do gráfico com essa mudança. Este exemplo tem a função de apenas mostrar a dificuldade em se realizar ajustes do conjunto de dados com os modelos cinéticos.

Como uma outra alternativa para se obter parâmetros o professor Guedes sugeriu que fossem confeccionados programas de simulação de curvas de *annealing* em função da variação de parâmetros dos modelos utilizando o *software Mathematica*. A partir de programas dos modelos de Guedes *et al.* (2005) e Laslett & Galbraith (1996), fornecidos pelo professor Sandro, pode-se construir programas para os modelos Laslett *et al.* (1987), Carlson (1990), Crowley (1991) e Guedes *et al.* (2004 e 2013). A Figura 25 mostra um exemplo do funcionamento do programa confeccionado para o modelo de Laslett *et al.* (1987).

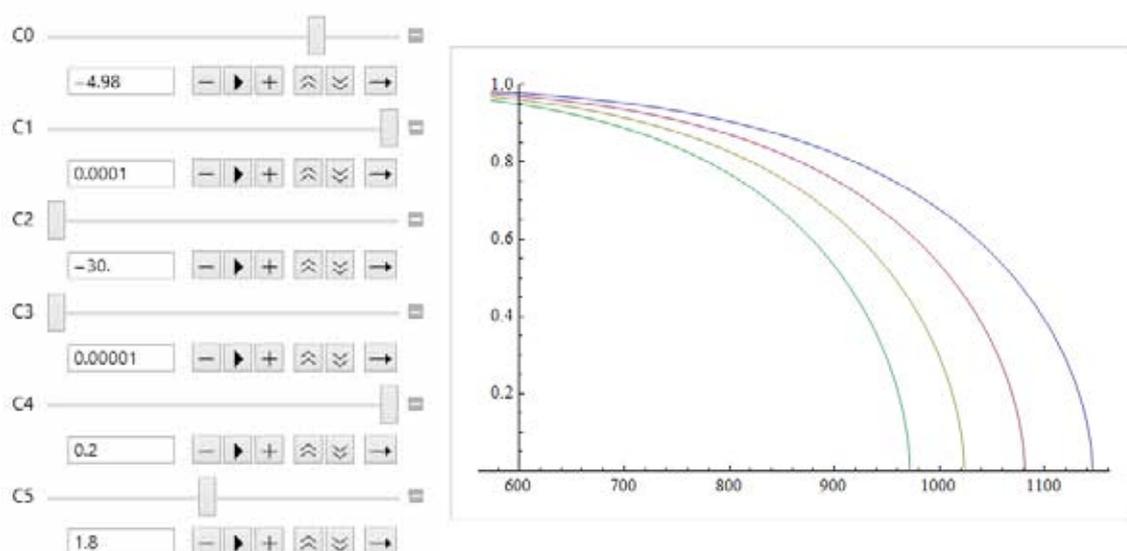


Figura 25: Simulação do modelo cinético de Laslett *et al.* (1987) para as variáveis I/I_0 versus temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para vários tempos de *annealing*.

Com este novo processo, além de se obter parâmetros (lado esquerdo da Figura 25) tornou-se possível verificar o comportamento das curvas e manipulá-las de forma a cruzar os pontos experimentais do conjunto de dados de *annealing*. No entanto, mesmo com esta ferramenta, não foi possível obter as ZAPs com os modelos cinéticos utilizados (com exceção de Crowley 1991 e Lixandrão-Filho 2014, citado no próximo parágrafo), os resultados forneciam valores negativos de ZAPs, o que não tem significado geológico algum.

Durante o mestrado do físico Arnaldo Lixandrão, foi desenvolvido um modelo cinético simples e de fácil ajuste aos dados de apatita e zircão e que se ajustaram bem aos dados de epídoto. Além da maior facilidade em se ajustar aos dados, foi possível a obtenção de ZAPs. Para os ajustes com esse modelo foi utilizado o programa livre R. A

vantagem deste programa é que ele contém as mesmas funções do *Origin* e *Mathematica* no mesmo programa.

Considerando a quantidade de parâmetros (apenas 3) e a eficiência do modelo de Lixandrão-Filho, os ajustes finais foram realizados com base em seu modelo cinético (Lixandrão-Filho 2014) e aplicados ao *software R*.

3.2.1.3 - Ajustes das curvas de *annealing* utilizando o modelo de Crowley 1991 e Guedes *et al.* 2004

Como citado no início desta tese, este mineral foi abandonado devido a várias dificuldades encontradas em sua utilização dentro do Método dos Traços de Fissão. A falta de modelos cinéticos específico para este mineral é decorrente desse abandono. Aqui se tentou uma possível solução utilizando os ferramentais existentes de outros minerais.

Dispondo do conjunto de dados de *annealing*, procuraram-se modelos cinéticos que se ajustassem bem aos dados, e por fim fornecessem parâmetros para a extrapolação de uma ZAP de tempos laboratoriais para tempos geológicos.

Quando uma amostra sofre *annealing*, os traços sofrem encurtamento do seu tamanho original e conseqüentemente a redução na densidade de traços da amostra. Então, inicialmente, uniram-se os dados de comprimento reduzido (Figura 22B) com o seu correspondente de densidade reduzida (Figura 22A). Através dessa junção ajustaram-se os dados com o modelo de Guedes *et al.* 2004 apresentado na Figura 26. Este modelo foi utilizado devido à relação que ele faz do comprimento reduzido com a densidade reduzida.

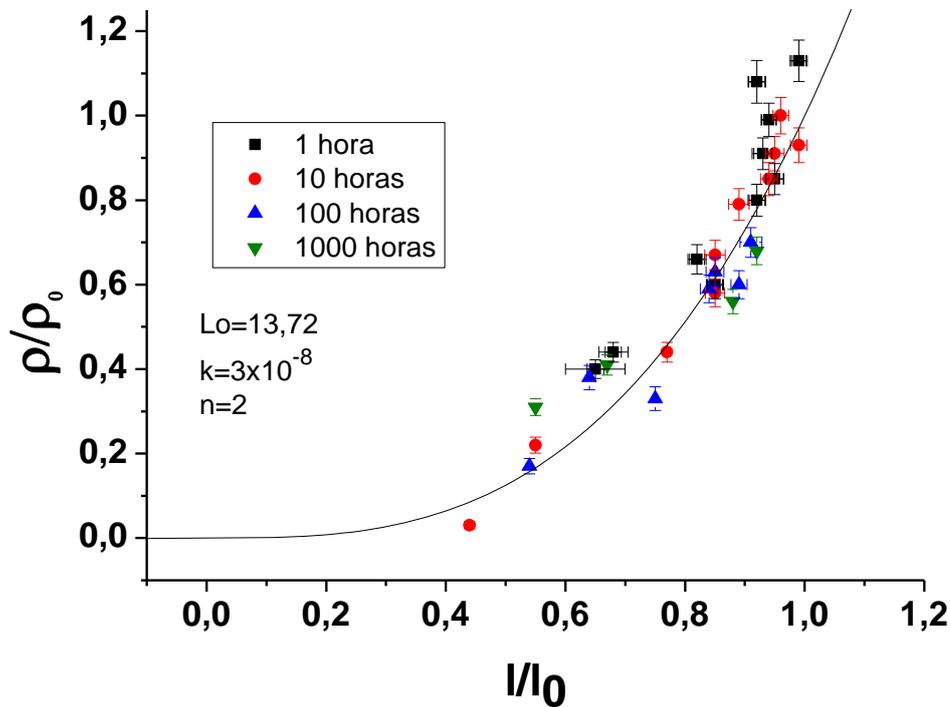


Figura 26: Curva ρ/ρ_0 vs l/l_0 ajustada com o modelo de Guedes *et al.* 2004. l_0 é o comprimento inicial do traço, k e n são os parâmetros do modelo.

O resultado dos ajustes da curva ρ/ρ_0 vs l/l_0 com o modelo de Guedes *et al.* 2004 forneceram os parâmetros $k=3 \times 10^{-8}$ e $n=2$ da equação (20). Este foi o melhor ajuste possível.

Dos vários modelos testados, antes de encontrar o modelo de Lixandrão-Filho, somente o modelo de Crowley 1991 em combinação com o modelo de Guedes *et al.* 2004 forneceu parâmetros que calculassem ZAPs. Na Figura 27, são apresentados os dados de *annealing* referentes ao comprimento reduzido ajustados com o modelo de Crowley 1991.

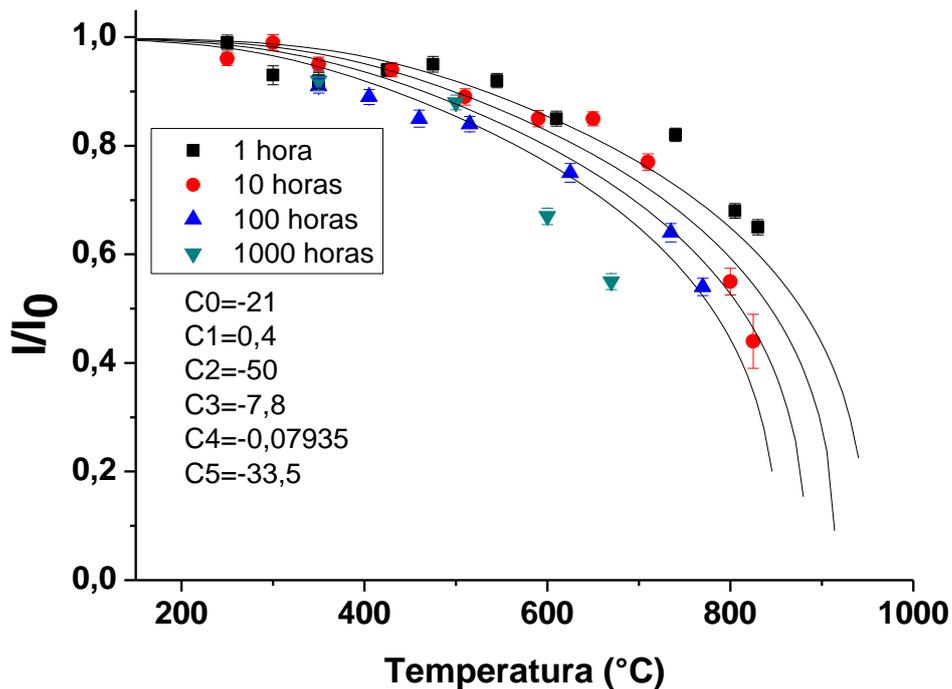


Figura 27: Comprimento reduzido (I/I_0) vs temperatura ajustada pelo modelo de Crowley 1991. C0, C1, C2, C3, C4 e C5 são os parâmetros dos modelos e χ^2 é o valor da minimização do ajuste.

Como é possível se observar na Figura 27, o ajuste das curvas aos dados não foi perfeita, as curvas quase que não passam pelos pontos, porém foi o único ajuste possível que calculasse uma ZAP. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: ZAP utilizando o modelo de Crowley (1991). A ZAP inferior é a redução de 10% da densidade inicial de traços ao longo do tempo determinado na coluna esquerda e a ZAP superior é a redução de 90% da densidade inicial de traços na mesma condição que a ZAP inferior.

Tempo (Ma)	ZAP inferior (°C)	ZAP superior (°C)
0,1	158,9	633,9
1	137,3	607,5
10	116,9	582,1
100	97,4	557,5
1000	78,9	533,4

Este intervalo de ZAP é bem largo se compararmos com a da apatita (60-120°C, Gallagher *et al.* 1998) e zircão (210-340°C, Yamada *et al.* 1995 e Tagami *et al.* 1998). Foram realizadas várias tentativas para a obtenção de uma ZAP, e para este modelo este foi o melhor encontrado para o epídoto.

No caso do zircão, por exemplo, o conjunto de dados de *annealing* possui vínculos geológicos (HASEBE *et al.* 2003), dando maior credibilidade aos resultados. No caso do epídoto não se têm tal informação. Nesse caso, para valorizar esse estudo, utilizou-se a temperatura de fechamento que os parâmetros dos modelos fornecem. Com os parâmetros obtidos dos ajustes deste trabalho obteve-se uma taxa de resfriamento que forneceu as temperaturas de fechamento dadas na Tabela 15.

Tabela 15: Tabela informativa de uma taxa de resfriamento simulada e sua temperatura de fechamento correspondente.

Taxa de resfriamento (°C/Ma)	Temperatura de fechamento (°C)
0,1	340
1	360
10	378
100	397

Para saber se esses valores tem nexos, procurou-se na literatura algo que diga qual a temperatura de fechamento da amostra em estudo, ou pelo menos algum indício dela. O artigo encontrado foi o Corsini *et al.* 1998. Neste trabalho, é dada a história térmica da região da Província Borborema (local de origem da amostra de epídoto utilizada para o conjunto de dados de *annealing*) utilizando as técnicas de datação U/Pb em zircão e Ar/Ar em anfíbolitos, muscovitas e biotitas. Na Figura 28, é mostrada a história térmica da região.

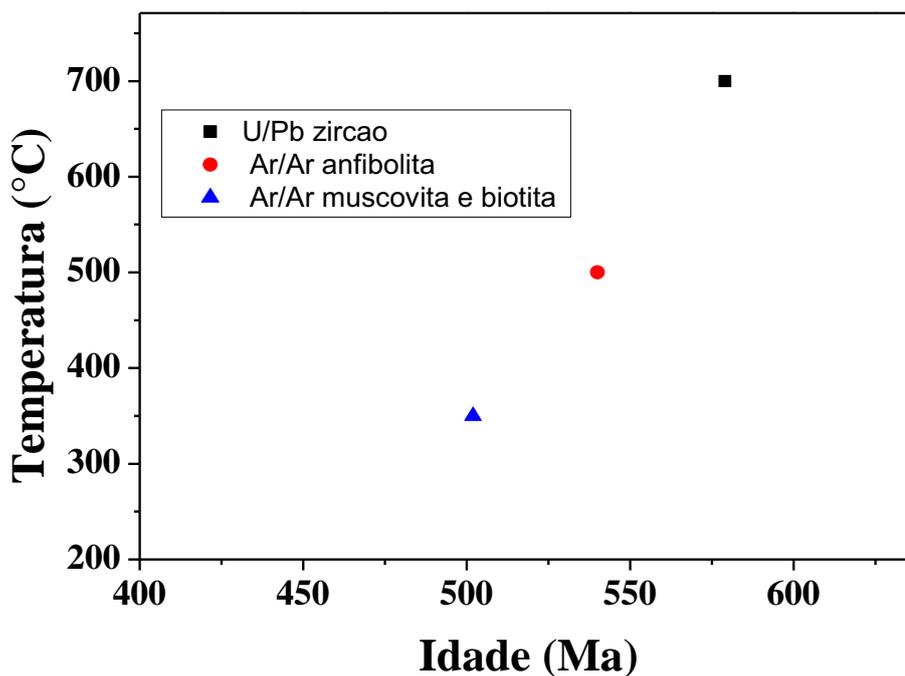


Figura 28: História térmica da região da Província Borborema feita através de vários métodos de datação (CORSINI *et al.* 1998).

Essa história térmica mostra um resfriamento linear lento de 3-4°C/Ma entre 580 e 500 Ma da Província Borborema. A idade aparente de epidoto obtida por Curvo *et al.* 2005 tem o valor de 367 Ma, esta idade se insere no intervalo de 500 Ma até os tempos atuais, porém, no artigo de Corsini, não se tem informação neste intervalo. Extrapolando os dados de Corsini aos dias atuais e, inserindo o dado de idade aparente de epidoto de Curvo *et al.* 2005 tem-se a seguinte informação apresentada na Figura 29.

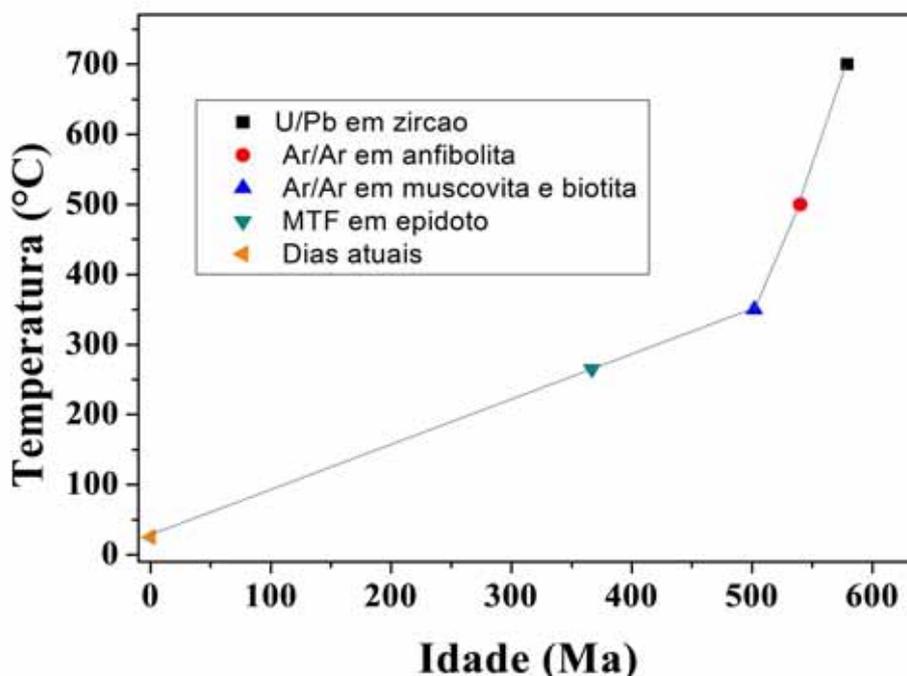


Figura 29: História térmica da região da Província Borborema feita através de vários métodos de datação, inclusive com o dado de idade aparente de Curvo *et al.* 2005.

Observa-se que a idade de Curvo (367 Ma) se insere por volta de 265°C na história térmica da Província Borborema. Porém, neste intervalo, é visualizado que a taxa de resfriamento não é mais de 3-4°C/Ma. Sabendo a temperatura que o epidoto se insere e sua idade aparente, é possível se estimar a taxa de resfriamento, em que a amostra está, através da divisão entre temperatura e idade mostrada na história térmica. Então, como a temperatura em que o epidoto está é de aproximadamente 265°C e sua idade aparente é de 367 Ma a divisão entre elas fornece uma taxa de resfriamento de aproximadamente 0,7°C/Ma.

Segundo Guedes *et al.* 2013, a temperatura de fechamento é a temperatura correspondente a idade aparente do mineral, para uma determinada história térmica de resfriamento. Então pela Figura 29, estima-se que a temperatura de fechamento do epidoto esteja em aproximadamente 265°C para uma rampa de resfriamento de 0,7 °C/Ma. Como é mostrada na Tabela 15, foram consideradas as taxas de resfriamento de 0,1 e 1 °C/Ma e não 0,7 °C/Ma, este procedimento é viável sabendo que o valor obtido está entre as taxas de resfriamento desta tabela. A partir desse raciocínio buscaram-se os

parâmetros dos modelos cinéticos de *annealing* que fornecessem temperaturas de fechamento próximas a este valor.

Em relação ao resultado obtido pelo modelo de Crowley é observado que a temperatura de fechamento calculada pelos parâmetros obtidos dos ajustes do modelo cinético aos dados não foi compatível ao obtido pela extrapolação do trabalho de Corsini (265 °C para uma taxa de resfriamento de 0,7 °C/Ma, o que intuitivamente seria ~300 °C para 1 °C/Ma). Pelos parâmetros obtidos pelo modelo de Crowley a temperatura de fechamento forneceu um valor de 360°C para uma taxa de resfriamento de 1 °C/Ma. E para o valor extrapolado do trabalho de Corsini foi obtido 265 °C para uma taxa de resfriamento de 0,7 °C/Ma. Intuitivamente, se considerar 1 °C/Ma da extrapolação de Corsini o valor da temperatura de fechamento estaria entre 230 e 330 °C. E 300 para 360 °C é uma diferença muito grande para dizermos que são compatíveis. Deste modo, pode-se considerar que esta ZAP não é muito confiável.

Tendo em vista o epidoto ser um mineral que não se tem muita informação no MTF, o fato de se ter estimado uma temperatura de fechamento, com um sentido geológico coerente, já é um grande avanço metodológico.

3.2.1.4 - Ajustes das curvas de *annealing* utilizando o modelo de Lixandrão-Filho 2014 e Guedes *et al.* 2004

Nesta seção são apresentados os ajustes das curvas de *annealing* sobre os pontos experimentais dos gráficos ρ/ρ_0 vs l/l_0 e l/l_0 vs temperatura. O erro utilizado foi o de peso direto, pois o interesse foi priorizar mais os dados que se encontram no final das curvas de *annealing*, pois são os que carregam mais informação sobre o efeito dos diferentes *annealings* (e que possuem erros maiores).

Uma consideração importante feita neste trabalho foi a separação dos conjuntos de dados de *annealing* em duas partes: uma apenas com os dados de Nakasuga (2010) e outro com os do doutorado (apresentados nesta tese). O motivo desta separação foi por causa dos l_0 s e ρ_0 s diferentes de cada conjunto, que devido a épocas diferentes de análise acarretaram uma mudança de eficiência de observação dos traços por parte do observador. O l_0 e ρ_0 do mestrado são $13,72 \pm 0,11 \mu\text{m}$ e $(1,16 \pm 0,41) \times 10^6$ traços/cm²,

respectivamente, e do doutorado o l_0 é $13,22 \pm 0,12 \mu\text{m}$ e ρ_0 de $(1,07 \pm 0,25) \times 10^6$ traços/cm² (tanto o l_0 como o ρ_0 foram adquiridos através de montagens de amostras irradiadas e sem *annealing*). A partir deste ponto foram realizados os ajustes de dados utilizando os modelos cinéticos de Guedes *et al.* (2004) para os dados de ρ/ρ_0 vs l/l_0 e Lixandrão-Filho (2014) para os dados de l/l_0 vs temperatura.

Diferente do procedimento realizado na seção 3.2.1.3, no qual os ajustes iniciaram pela curva de ρ/ρ_0 vs l/l_0 e depois de l/l_0 vs temperatura, optou-se por inverter essa sequência: iniciar os ajustes por l/l_0 vs temperatura e depois pelo gráfico de ρ/ρ_0 vs l/l_0 .

Os ajustes das duas curvas são feitas de modos independentes, porém os seus resultados são dependentes entre si para obter uma ZAP. Nessa união, o gráfico que é ajustado primeiro acaba influenciando no resultado do segundo. Então se o primeiro gráfico não ficar bem ajustado, possivelmente, o segundo também terá um ajuste ruim. Como ρ/ρ_0 vs l/l_0 , naturalmente, já fornece um mau ajuste (os pontos experimentais deste gráfico são aleatórios no espaço, não tendo um padrão do tipo reta ou curva), os ajustes de l/l_0 vs temperatura sofrerão esta influência. Então o motivo dessa inversão na ordem do procedimento foi para que fossem realizados os melhores ajustes possíveis em l/l_0 vs temperatura e adequar ρ/ρ_0 vs l/l_0 da melhor forma possível para a obtenção de uma ZAP, mesmo que o segundo ajuste não ficasse tão bom quanto o primeiro.

Na Figura 30 é apresentado o ajuste do gráfico l/l_0 vs temperatura dos dados de Nakasuga (2010).

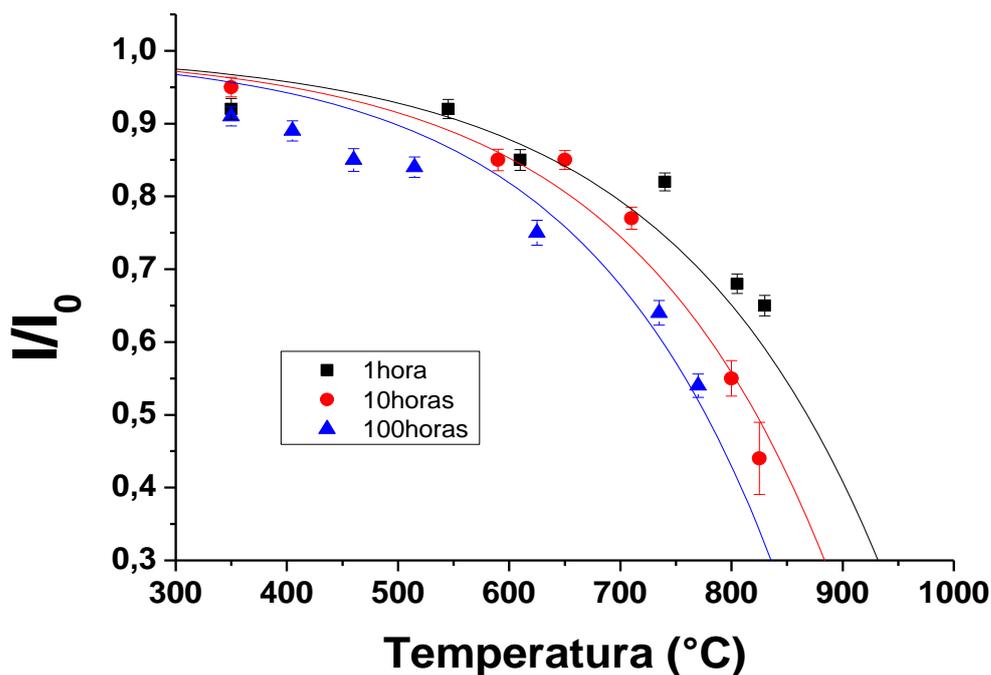


Figura 30: Dados de I/I_0 vs temperatura ajustados com o modelo cinético de Lixandrão-Filho (2014) sobre os dados de Nakasuga (2010).

Analisando as curvas de *annealing*, percebe-se que elas se “encaixam” melhor nos dados com as temperaturas mais altas. Esta coerência ocorre, pois nestes pontos é possível distinguir a redução do traço, algo imperceptível para os pontos de menores temperaturas, fato que justifica o uso erro do peso direto, como foi justificado acima (neste caso, o peso é diretamente proporcional ao erro, desta forma quanto maior o erro maior o peso). E os parâmetros para esses dados são: $A_1=0,00122$; $A_2=216,6$ e $A_3=3,288$.

Os ajustes de I/I_0 vs temperatura dos dados de doutorado são apresentados na Figura 31.

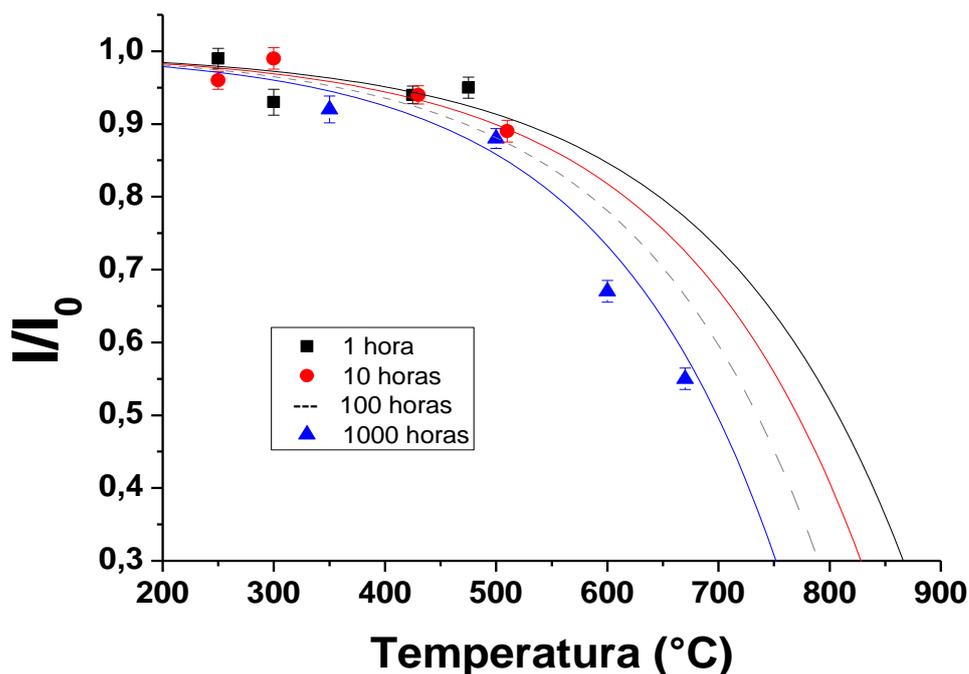


Figura 31: Dados de l/l_0 vs temperatura ajustados com o modelo cinético de Lixandrão-Filho (2014) sobre os dados confeccionados nesta tese.

Os parâmetros para esses dados são: $A1=0,001051959$; $A2=196,2096$ e $A3=2.55504$.

Tanto para a Figura 30 como para a 31 é perceptível um iso-espacamento entre as curvas. No caso da Figura 31, foi colocada uma curva hipotética de 100 horas para fins de comparação. Para o bom funcionamento dos modelos cinéticos é necessário que ocorram esses espaçamentos iguais, caso contrário não seria possível uma extrapolação confiável da ZAP. Como nos dois casos é observado o mesmo espaçamento, deu-se início aos ajustes dos dados de ρ/ρ_0 vs l/l_0 utilizando o modelo de Guedes *et al.* 2004.

O primeiro caso dos dados de ρ/ρ_0 vs l/l_0 a ser estudado foram os de Nakasuga 2010. Na Figura 32 é apresentado ρ/ρ_0 vs l/l_0 utilizando o modelo cinético de Guedes *et al.* 2004 para os dados de Nakasuga (2010).

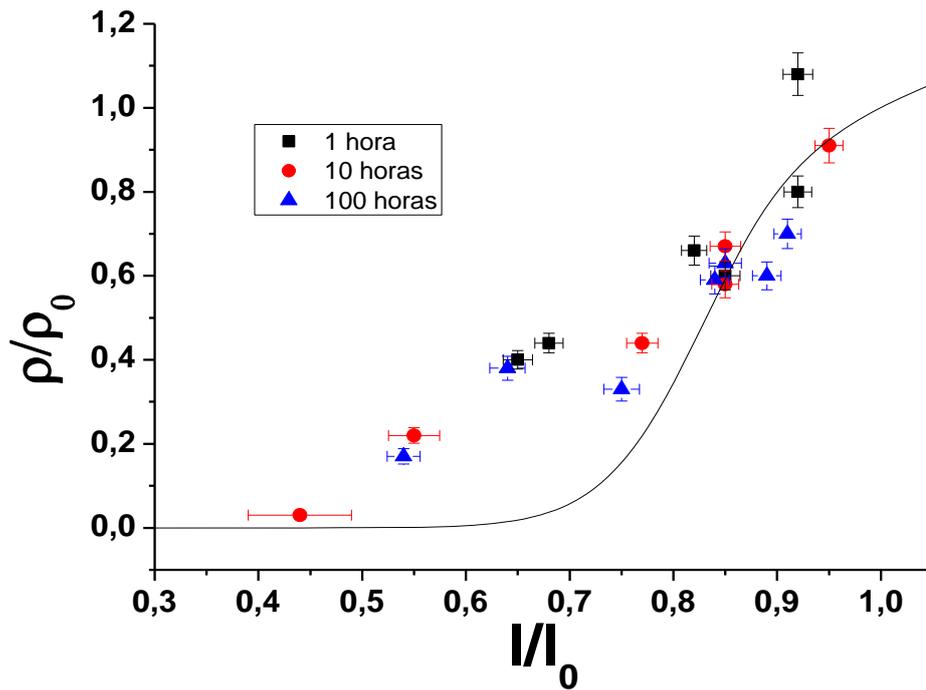


Figura 32: Dados de Nakasuga (2010) ajustados com o modelo cinético de Guedes *et al.* (2004).

Para o ajuste desta curva variou-se o parâmetro n manualmente e minimizou-se o k do modelo de Guedes, desta forma foi possível obter o melhor ajuste da curva de *annealing* aos dados experimentais. Os parâmetros obtidos foram $k=0,08445$ e $n=15$ para $l_0=13,72 \mu\text{m}$.

O segundo caso foi utilizando apenas os dados confeccionados no doutorado. A forma de ajuste foi a mesma que a utilizada nos dados de mestrado. Na Figura 33 é apresentado ρ/ρ_0 vs l/l_0 utilizando o modelo cinético de Guedes *et al.* (2004) para os dados de obtidos neste doutorado.

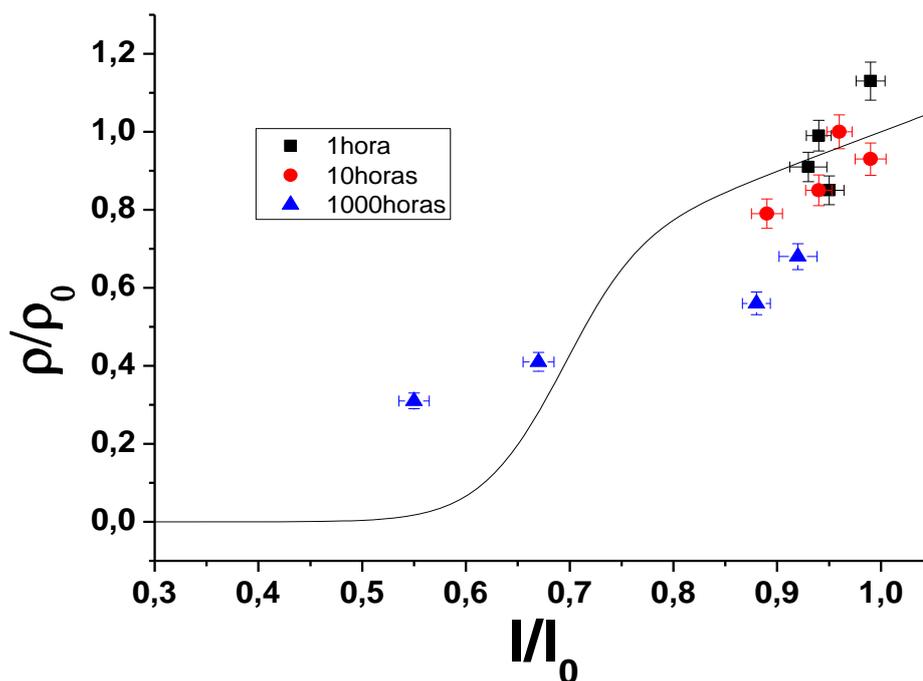


Figura 33: Dados de *annealing* confeccionados neste doutorado ajustados com o modelo cinético de Guedes *et al.* (2004).

Da mesma forma que o ajuste anterior, esta foi realizada manualmente para obter o parâmetro k e depois através de minimização do χ^2 o valor de n . Vale ressaltar que o modelo de Guedes foi feito para apatita, então de certa forma, isso dificulta um ajuste perfeito para os dados de epídoto, o que acarretou a curva não passar por todos os pontos. Os parâmetros obtidos foram $k=0,1045$ e $n= 15$ para $l_0=13,22 \mu\text{m}$.

3.2.2 – Zona de Annealing Parcial para o epídoto

Através dos ajustes dos modelos cinéticos e dos dados experimentais de *annealing*, foram obtidas as ZAPs para cada conjunto de dados, a de Nakasuga (2010) e deste doutorado.

A Figura 34 apresenta as ZAPs do epídoto com os conjuntos confeccionados no mestrado e doutorado. Para fins de comparação foram inseridas também as ZAPs da apatita e do zircão. Todas as ZAPs foram calculadas com o modelo de Lixandrão (2014).

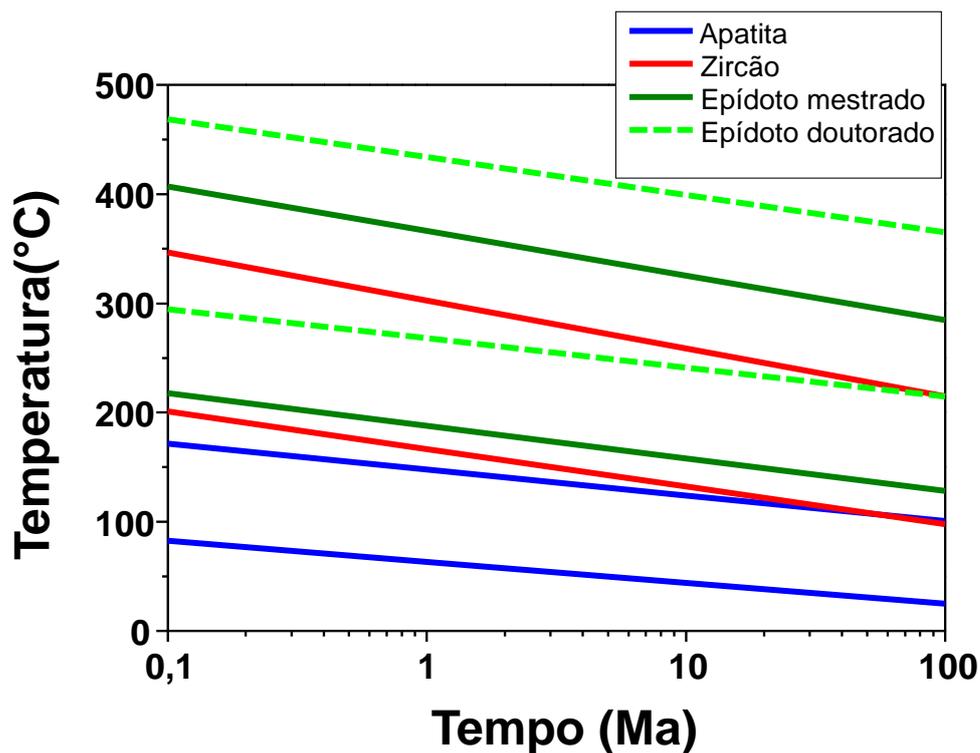


Figura 34: ZAPs de apatita, zircão e epídotos obtidos com os dados de mestrado e doutorado.

Na Figura 34 pode-se observar que as ZAPs do epídoto se encontram acima da apatita e interseccionam uma parte do zircão, isso mostra que os três minerais podem ser utilizados em conjunto.

Na Tabela 16 são apresentados os valores das ZAPs de todos os minerais para aquecimentos de 0,1, 1, 10 e 100 milhão de anos com os ajustes realizados utilizando o modelo de Lixandrão-Filho e Guedes *et al.* (2004).

Tabela16: ZAP utilizando o modelo de Lixandrão-Filho (2014) e Guedes *et al.* (2004). A ZAP inferior é a redução de 10% da densidade inicial de traços ao longo do tempo determinado na coluna esquerda e a ZAP superior é a redução de 90% da densidade inicial de traços na mesma condição que a ZAP inferior.

Tempo (Ma)	Apatita		Zircão		Epídoto (Nakasuga 2010)		Epídoto doutorado	
	Z.S.	Z.I.	Z.S.	Z.I.	Z.S.	Z.I.	Z.S.	Z.I.
0,1	175	85	345	200	407	220	470	295
1	150	65	305	170	370	190	435	270
10	125	45	260	130	330	160	400	240
100	100	25	215	100	290	130	365	215

Z.S. é a ZAP superior e Z.I. é a ZAP inferior.

Durante os ajustes, muitos parâmetros dos modelos (Guedes e Lixandrão) foram obtidos e forneciam vários valores de ZAPs de cada conjunto. Em todos os casos, a ZAP do epídoto interseccionava uma parte da apatita e cruzava totalmente o zircão seguindo até altas temperaturas (por volta de 600°C). Com base nestes resultados a fim de escolher os melhores parâmetros, foram realizados dois tipos de seleção: uma pela visualização do conjunto de dados de *annealing* e a outra pela temperatura de fechamento.

Na Figura 35 são apresentadas as curvas de *annealing* de 100 horas ajustadas pelo modelo de Lixandrão-Filho (2014), as curvas são referentes aos minerais apatita, zircão e epídoto (mestrado e doutorado).

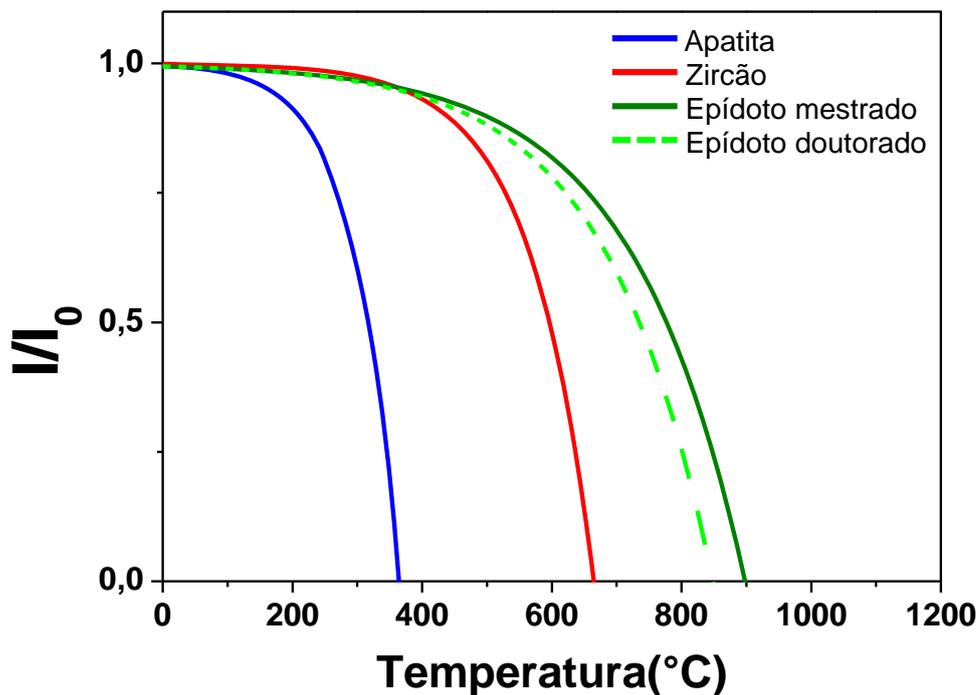


Figura 35: Curvas de *annealing* de 100 horas para apatita, zircão e epídoto (dados de mestrado e doutorado).

Como é possível observar, os dados de epídoto apresentam uma maior resistência à temperatura do que a apatita e zircão. Em relação a apatita, pode-se observar que a sua curva inicia uma queda em ~ 100 °C, enquanto que as do epídoto em 300 °C. Este fato indica, uma maior resistência do epídoto ao *annealing*. Em relação ao zircão, é observado que, do início até por volta de 400 °C, as curvas dos minerais seguem praticamente paralelas. Isto justifica uma intersecção parcial das ZAPs do epídoto e zircão, mesmo que as duas curvas de epídoto continuem a sua trajetória, remetendo a ideia de que os traços de fissão no epídoto são mais resistentes que os do zircão também. Ambas as observações justificam a ZAP do epídoto estar acima dos dois minerais e interseccionando parcialmente a do zircão.

Outra forma de seleção dos parâmetros baseou-se na utilização da temperatura de fechamento obtida no trabalho de Corsini (Figura 29) onde a temperatura de referência é de ~ 265 °C para uma taxa de resfriamento de 0,7 °C/Ma. Além da visualização do conjunto de dados de *annealing* citado acima, foram obtidos parâmetros

que fornecessem uma temperatura de fechamento próxima à obtida no trabalho de Corsini.

Para os parâmetros adquiridos com os dados de Nakasuga (2010) a temperatura de fechamento alcançada foi de ~240 °C para uma taxa de resfriamento de 1 °C/Ma (Tabela 17). Estipulando este resultado para o valor de 0,7 °C/Ma têm-se ~235 °C. Por outro lado, a partir dos dados de doutorado, com os parâmetros adquiridos através dos ajustes dos modelos cinéticos com os dados experimentais, a temperatura de fechamento obtida foi de ~325 °C para uma taxa de resfriamento de 1 °C/Ma. Estipulando este resultado para 0,7 °C/Ma têm-se uma temperatura de ~320 °C. Lembrando que o valor da temperatura de fechamento da Figura 29 é uma extrapolação e não um resultado absoluto, e que a idade de referência utilizada para a extrapolação tem um erro de ±32 Ma (1σ), não é absurdo considerar como consistentes os resultados das temperaturas de fechamento obtidos dos ajustes.

Tabela17: Temperaturas de fechamento e suas respectivas taxas de resfriamentos calculadas a partir dos modelos cinéticos e parâmetros obtidos dos ajustes dos dados de Nakasuga (2010) e deste doutorado.

Taxas de resfriamento (°C/Ma)	0,1	1	10	100
Nakasuga 2010	205	240	273	310
Doutorado	295	325	360	420

Estes últimos resultados (modelo cinético mais os seus parâmetros) se mostraram consistentes com as referências utilizadas (visualização do conjunto de dados de *annealing* e a outra pela temperatura de fechamento) dando a entender que eles estão coerentes. Para se ter uma maior certeza dos resultados, seria necessário a utilização de padrões geológicos, como os que a apatita e zircão possuem em seus conjuntos de dados. Enquanto não forem encontradas tais amostras, os resultados aqui obtidos são

suficientes para utilizar o epídoto no MTF, tendo em vista que foram resolvidos problemas que perduravam desde a década de 70.

3.2.3 – História térmica para o epídoto no MTF

Encontrado os modelos cinéticos de *annealing* (Lixandrão-Filho 2014 em combinação com Guedes *et al.* 2014) e seus parâmetros que se adequaram bem ao epídoto, o passo seguinte foi utilizar o programa do grupo de cronologia da UNICAMP para construir as primeiras histórias térmicas do epídoto no MTF. Detalhes sobre o programa podem ser encontrados em Hadler *et al.* (2001)

Inicialmente, foi selecionada uma amostra diferente da utilizada no conjunto de dados de *annealing*, essa escolha foi importante para testar a potencialidade de todo o trabalho feito até aqui, pois utilizando a mesma amostra estudada no conjunto de dados seria certo um bom resultado, já usando uma amostra diferente o resultado se torna incerto, então a amostra escolhida foi a BD-495-2.

Foram medidos 100 traços confinados (traços que se encontram dentro do corpo do mineral e paralelos a superfície), e na Figura 36 é apresentado o histograma da distribuição dos traços confinados da amostra BD 495-2 e a sua idade aparente.

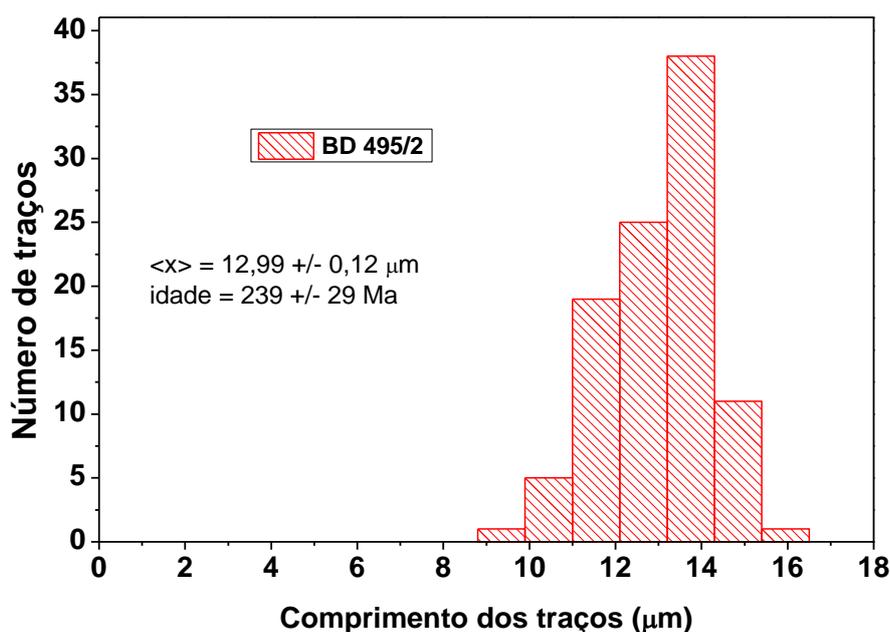


Figura 36: Histograma da distribuição de traços confinados da amostra BD 495-2.

O histograma acima mostra um comportamento unimodal, sendo assim, entende-se que a amostra passou por apenas um evento termal significativo, neste caso, um resfriamento. Também, pelo comportamento, é observável que este resfriamento foi rápido, devido ao início da curva não apresentar uma grande quantidade de pequenos traços distribuídos ao longo do eixo x.

A construção das histórias térmicas foi dividida em duas partes: uma utilizando os parâmetros obtidos do conjunto de dados de *annealing* de Nakasuga (2010) e a outra com os deste doutorado.

A primeira parte a ser apresentada é a história térmica utilizando os dados de *annealing* de Nakasuga. Na Figura 37 é apresentada a construção da primeira história térmica para o epídoto. O resultado foi um resfriamento linear rápido, como era de se esperar pela distribuição de comprimentos da Figura 36.

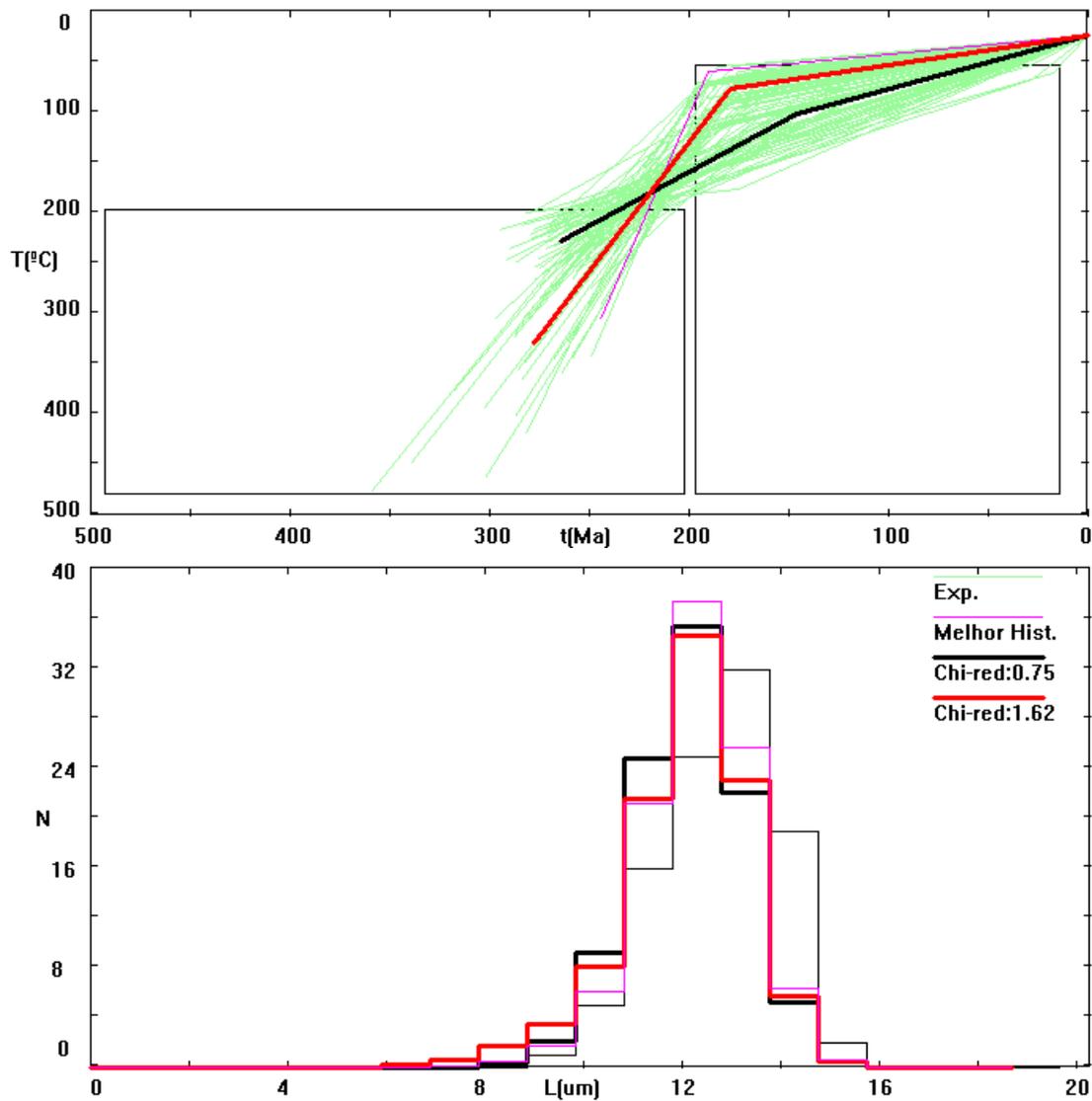


Figura 37: História térmica do epidoto utilizando os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos dados do conjunto de *annealing* do mestrado. O histograma cinza representa os dados experimentais da amostra BD 495/2 e os outros são histogramas teóricos. L é a distribuição média de comprimento de traços e N é o número de traços.

Na Figura 37 são apresentados os histogramas teóricos (preto e vermelho representando duas tendências de como podem ser as histórias térmicas e a rosa representando a história térmica com o melhor ajuste) e o experimental (cinza). Utilizando apenas duas caixas de Monte Carlo o resultado foi um resfriamento linear rápido seguido de um resfriamento lento, a veracidade dessa história é vista pelos ajustes dos histogramas teóricos e experimental. Seus formatos são semelhantes e os valores de 0,75 e 1,62 para o χ^2 reduzido são aceitáveis estatisticamente.

A segunda parte da construção das histórias térmicas é referente aos dados de *annealing* deste doutoramento. O resultado foi um resfriamento linear rápido seguido de um resfriamento lento (Figura 38), como apresentado na história térmica da Figura 37.

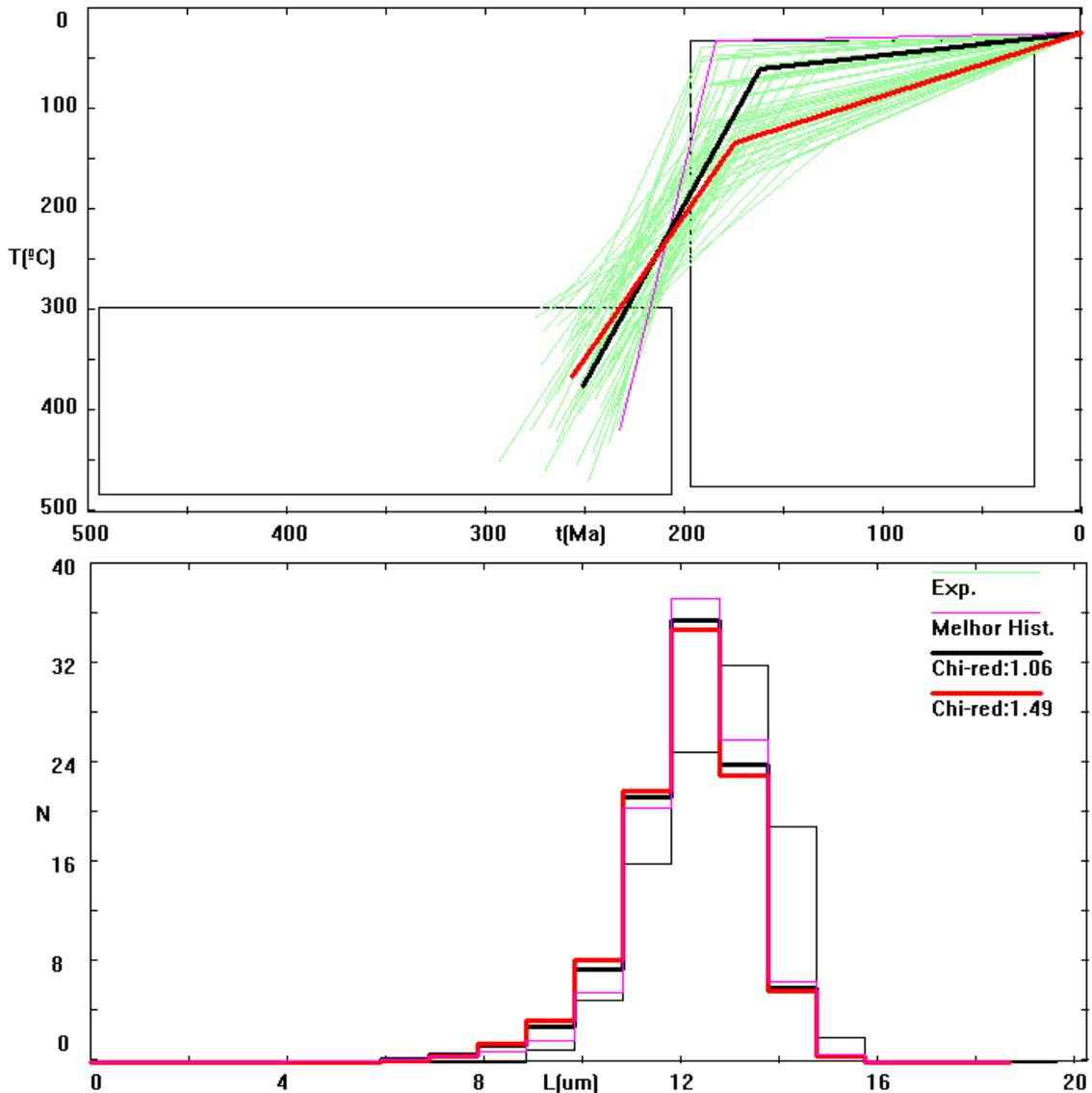


Figura 38: História térmica do epídoto utilizando os parâmetros dos modelos cinéticos obtidos a partir dos dados do conjunto de *annealing* do mestrado. O histograma cinza representa os dados experimentais da amostra BD 495/2 e os outros são histogramas teóricos. L é a distribuição média de comprimento de traços e N é o número de traços.

Da mesma forma que o resultado anterior, o formato dos histogramas teóricos e experimental possuem formatos semelhantes e os seus de 1,06 e 1,49 para o χ^2 reduzidos são aceitáveis estatisticamente.

Mesmo utilizando dois conjuntos de dados diferentes (mestrado e doutorado), é possível observar que as histórias térmicas obtidas numa amostra independente, a BD 495-2, são compatíveis entre si e a diferença entre elas é apenas a taxa de resfriamento, que nos dados de doutorado aparecem como sendo maiores. Este é um resultado importante, pois reforça ainda mais que os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos com os dados dos 2 conjuntos de *annealing* (mestrado e doutorado) estão coerentes.

4 - Conclusão

Através de trabalhos minuciosos, este projeto rendeu um avanço metodológico bastante significativo e que, pode-se dizer, coloca o epídoto, pela primeira vez, como uma ferramenta termocronológica dentro do MTF.

A padronização de um ataque químico, em princípio, é o passo inicial e de capital importância para a utilização de qualquer mineral dentro do MTF. Após muitos experimentos que produziram resultados coerentes, está se sugerindo um ataque químico padrão para o epídoto $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$, este é o HF 40% a 15°C por 80 minutos. Com este resultado, a falta de consenso que perdurava desde os anos 70, foi solucionada.

Das amostras datadas, a BD 495-2, N 336-2 e B1b, apresentaram idades coerentes entre si, o que só não aconteceria se tivesse ocorrido algum evento térmico intenso e extremamente localizado, algo que não faz sentido quando se fala em eventos geológicos, tal ideia reforça a coerência dos dados. Pela boa visualização dos traços, possibilitando grãos datáveis, reforça-se a ideia de que o ataque químico proposto nesta tese é eficiente.

Foram obtidos mais 12 pontos de *annealing*, porém não foi possível uní-los ao conjunto de dados de Nakasuga 2010. No entanto, devido à quantidade razoável de pontos foi possível analisá-los como sendo um segundo conjunto.

Foi encontrado um modelo cinético, Lixandrão-Filho 2014, que melhor se ajustou aos dados de comprimento reduzido pela temperatura. Graças a esse ajuste dos dados de l/l_0 vs temperatura pode-se obter um ajuste nos dados de ρ/ρ_0 vs l/l_0 de tal modo que foi possível obter ZAP para os conjuntos de dados *annealing* de Nakasuga 2010 e dos dados obtidos neste doutoramento. Os parâmetros obtidos nestes ajustes fornecem temperaturas de fechamento compatíveis com o extrapolado de Corsini *et al.* 1998, o que fortalece a ideia de que os ajustes obtidos estão corretos.

Desta forma, obteve-se a primeira história térmica para o epídoto dentro do MTF. Tal feito justifica este doutoramento. É válido comentar que até os dias atuais, na literatura, somente se encontra história térmica para a apatita, então após este trabalho têm-se dois minerais que fornecem este tipo de análise.

Referências bibliográficas

ARCHANJO, C.J.; VIEGAS, L. G.F.; HOLLANDA, M.H.B.M.; SOUZA, L.C.; LIU, D. Timing of the HT/LP tranpression in the Neoproterozoic Seridó Belt (Borborema Province, Brazil): Constraints from U-PB (SHRIMP) geochronology and implications for the connections between NE Brazil West Africa. *Gondwana Research*, v. 23, n. 2, p.701-714, 2013.

BAL, K. D.; LAL, N.; NAGPAUL, K. K. Fission track etching studies of different planes of epidote. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 8, p. 158-160, 1982.

BAR, M.; KOLODNY, Y.; BENTOR, Y. K. Dating faults by fission track dating of epidotes – an attempt. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 22, p. 157-162, 1974.

BIGAZZI, G. Length of fission tracks and age of muscovite samples. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 3, p. 434-438, 1967.

BOX, G.E.P.; COX, D.R. An analysis of transformations. *Journal of the Royal Statistical Society B*, v. 26, p. 211–252, 1964.

CARLSON, W.D. Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing. *American Mineralogist*, v. 75, p. 1120 – 1139, 1990.

CHAKRANARAYAN, A. B. & POWAR, K. B. A new etching technique for developing fission tracks in epidote. *Nuclear Tracks*, v. 6, p. 193-195, 1982.

CORSINI, M.; LAMBERT DE FIGUEIREDO, L.; CABY, R.; FÉRAUD, G.; RUFFET, G.; VAUCHEZ, A. Thermal history of the Pan-African/Brasiliano Borborema Province of northeast Brazil deduced from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analysis. *Tectonophysics*, v. 285, p. 103-117, 1998.

CROWLEY, K. D.; CAMERON, M.; SCHAEFER, L. Experimental Studies of annealing of etched fission tracks in fluorapatite. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, v. 55, p. 1449-1465, 1991.

CURVO, E.A.C. *Estudos de datação por traços de fissão em epídoto*. 2002. Dissertação de mestrado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas. 2002.

CURVO, E.A.C.; HADLER, N. J.C.; IUNES, P.J.; GUEDES, S.; TELLO S. C.A.; PAULO, S.R.; HACKSPACHER, P.C.; PALISSARI, R.; MOREIRA, P.A.F.P. On epidote fission track dating. *Radiations Measurements*, v. 39, p. 641-645, 2005.

CURVO, E.A.C. *Análise de traços de fissão em epidoto: Obtenção de idades e estudo de annealing*. 2005. Tese de Doutorado em Ciências – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Campinas. 2005.

CURVO E.A.C.; IUNES P.J.; GUEDES S.; PALISSARI R.; HADLER J.C. Comparison of population and external detector method dating in epidote. *Radiation Measurements*, v. 42, p. 1307-1314, 2007.

DALLAI, L.; MITTEMPERGHER, S., DI TORO, G., PENNACHIONI, G. Involvement of Pore Fluids During Frictional Melting from Hydrogen Isotopic of Pseudotachylytes. *American Geophysical Union, Fall Meeting 2008*, abstract #T51A-1851.

DODSON, M.H. Cooling temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib Miner Petr*, v. 40, p. 259–274, 1973.

DOLLASE, W.A. Refinement of the crystal structure of epidote, allanite and hancockite. *The American Mineralogist*, v. 56, p. 447-464, 1971.

DUDDY, I. R.; GREEN, P. F.; LASLETT, G. M. Thermal annealing of fission tracks in apatite 3. Variable temperature behavior. *Chemical Geology*, v. 73, n. 1, p. 25-38, 1988.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Nuclear tracks in solids: Principles and Applications. University of California Press, Berkeley, v. 626 p., 1975.

FREI, D.; LIEBSCHER, A.; FRANZ, G.; DULSKI, P. Trace Element Geochemistry of Epidote Minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 56, n. 1, p.553-605, 2004.

FRANZ G. & LIEBSCHER, A. Physical and Chemical Properties of the Epidote Minerals – An Introduction- *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, v. 56, p. 1-82, 2004.

GALBRAITH, R.F. & LASLETT, G.M. Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in zircon. *Chemical Geology*, v. 140, p. 123-135, 1997.

GALLAGHER, K.; BROWN, R.; JOHNSON, C. “Fission Track Analysis and its Applications to Geological Problems.” *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 26, p. 519-572, 1998.

GLEADOW, A.J.W. & DUDDY, I.R. A natural long term annealing experiment for apatite. *Nucl Tracks*, v. 5, p. 169-174, 1981.

GREEN, P.F.; DUDDY, I. R.; GLEADOW, A. J. W.; TINGATE, P. R.; LASLETT, G. M. Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. A Qualitative Description. *Chemical Geology*, v. 59, p. 237-253, 1986.

GREEN, P. F.; DUDDY, I. R., LASLETT, G. M.; HEGARTY, K. A.; GLEADOW, A. J. W.; LOVERING, J. F. Thermal annealing of fission tracks in apatite 4. Quantitative modelling techniques and extension to geological timescales. *Chemical Geology*, v. 79, n. 2, p. 155-182, 1989.

GUEDES, S., J.C. HADLER N., P.J. IUNES, P.J., C.A. TELLO S. Kinetic model for the relationship between confined fission-track length shortening and fission-track age reduction in minerals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 217, n. 4, p. 627-636, 2004.

GUEDES, S., J.C. HADLER N., P.J. IUNES, P.J., K.M.G. OLIVEIRA, P.A.F.P. MOREIRA, C.A. TELLO S. Kinetic model for the annealing of fission tracks in zircon. *Radiation Measurements*, v. 40, p. 517-521, 2005.

GUEDES, S.; MOREIRA, P.A.F.P.; DEVANATHAN, R.; WEBER, W. J.; HADLER N, J.C. Improved zircon fission-track annealing model based on reevaluation of annealing data. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 40, n. 2, p. 93-106, 2013.

HADLER N., J.C.; PAULO, S.R.; IUNES, P.J.; TELLO, C.A.; BALESTRIERI, M.L.; BIGAZZI, G.; CURVO, E.A.C.; HACKSPACHER, P.C. A PC compatible Brazilian software for obtaining thermal histories using apatite fission track analysis. *Radiation Measurements*, v. 34, p. 149-154, 2001.

HADLER N., J.C.; IUNES, P.J.; TELLO, C.A.; GUEDES, S. Group analysis method for fission track thermochronology. *Radiation Measurements*, v. 43, p. 163-168, 2008.

HAACK, U. Experiences with dating garnet, epidote, vesuvianite (idiocrase) and apatite by fission tracks. *N. Jb. Min. Abh.*, v. 127, p. 143-155, 1976.

HASEBE, N., MORI, S., TAGAMI, T., MATSUI, R. Geological partial annealing zone of zircon fission-track system: additional constraint from the deep drilling MITI-Nishikubiki and MITI- Mishima. *Chemical Geology*, v. 199, p. 45-52, 2003.

HOLDEN, N.E., HOFFMAN, D.C. Spontaneous fission half-lives for ground-state nuclide (Technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 72, n. 8, p. 1525-1562, ISSN (Online) 1365-3075, ISSN (Print) 0033-4545, 2000.

HURFORD, A.J.; GREEN, P.F. A user's guide to fission track dating calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 59, n. 2, p. 343-354, 1982.

JONCKHEERE, R. On the densities of etchable fission tracks in a mineral and co-irradiated external detector with reference to fission-track dating of minerals. *Chem Geol. Isot Geosci Sect.*, v. 200, p. 41-58, 2003.

LAL, N. & WARAICH, R. S. Comments on the paper "A new etching technique for developing fission tracks in epidote". (Letter to the Editor) *Nucl. Tracks*, v.7, n. 4, p. 191, 1983.

LASLETT, G.M., GREEN, P.F., DUDDY, I.R. AND GLEADOW, A.J.W. Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis. *Chemical Geology. (Isot. Geosci.Sect.)*, v. 65, p. 1-13, 1987.

LASLETT, G. M. & GALBRAITH, R. F. Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in apatite. *Geoch. Cosmoch.*, v. 60, p. 5117-5131, 1996.

LEDERER, C.M. & SHIRLEY, V.S. Table of Isotopes, Seventh edition. *John Wiley 533 and Sons, Inc.*, New York, USA, p. 1523, 1978.

LIXANDRÃO FILHO, A. Dissertação de mestrado em Ciências a ser finalizada – Universidade Estadual de Campinas, 2014.

MURAKAMI, M.; YAMDA, RYUJI.; TAKAHIRO, T. Short-term annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon: A qualitative description. *Chemical Geology*, v. 227, p. 214-222, 2006.

NAESER, C. W.; ENGELS, J. C.; DODGE, F. C. Fission track annealing and age determination of epidote minerals. *Journal of Geophysical Research*, v. 75, n. 8, p. 1579-1584, 1970.

NAKASUGA, W.M. *Estudo do annealing de traços de fissão em epidoto*. Tese de mestrado – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Departamento de Petrologia e Metalogenia, Rio Claro-São Paulo, 2010.

POLI, S. & SCHMIDT, M.W. Experimental subsolidus studies on epidote minerals. *Rev. Mineral. Geochem.*, v. 56, p. 171-195, 2004.

PRICE, P. B. & WALKER, R. M. Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals. *J. Geophysical Research*, v. 68, p. 4847-4862, 1963.

RAHN, M.K.; BRANDON, M.T.; BATT, G.E.; GARVER, J.I. A zero-damage model for fission-track annealing in zircon. *Am. Miner.*, v. 89, p. 473-484, 2004.

SAINI, H. S.; SHARMA, O. P.; PARSHAD, R.; NAGPAUL, K. K. Fission track annealing characteristics of epidote: applications to geochronology and geology. *Nuclear Track Detection*, v. 2, p. 133-140, 1978.

SHACKLETON, R.M.; RIES, A.C.; COWARD, M.P.; COBBOLD, P.R. Structure, metamorphism and geochronology of the Arequipa Massif of coastal Peru. *Journal of the Geological Society*, v. 136, p. 195-214, 1979.

TAGAMI, T., GALBRAITH, R.F., YAMADA, R. AND LASLETT, G.M. Revised annealing kinetics of fission tracks in zircon and geological implications. In: Van den Haute, P. and De Corte, F. (Eds.), *Advances in fission-track geochronology*. Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, p. 99-112, 1998.

WAGNER, G. A. Fission track dating of apatites. *Earth Planetary Science Letters*, v. 4, p. 411-415, 1968.

WANG, A.; HAN, J.; GUO, L.; YU, J.; ZENG, P. Database of standard Raman spectra of minerals and related inorganic crystals. *Applied Spectroscopy*, v. 48, p. 959-968, 1994.

YAMADA, R., TAGAMI, T., NISHIMURA, S. AND ITO, H. Annealing kinetics of fission track in zircon: an experimental study. *Chemical Geology*, v. 122, p. 249-258, 1995.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO: 08/2010 – 07/2014

Artigos aceitos ou publicados:

- 1) E.A.C. Curvo; S. Guedes; I. Alencar; **W.M. Nakasuga**; C.A. Tello; P.J. Iunes; J. C. Hadler. “Anisotropy of track revelation in epidote: Results of a step etching experiment with ^{86}Kr ion tracks”. Radiation Measurements. V. 46 (8), pg. 722-725 (2011).
- 2) I. Alencar, S. Guedes, R. Jonckheere, C. Trautmann, C.J. Soares, P.A.F.P. Moreira, E.A.C. Curvo, C.A. Tello, **W.M. Nakasuga**, A.N.C. Diasf, J.C. Hadler (2012). "Projected length studies through chemical etching and annealing experiments of ^{152}Sm ion tracks in apatite" Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B. v. 288, p. 48-52 (2012).
- 3) C.A. Tello, E.A.C. Curvo, P.J. Iunes, C.J. Soares, I. Alencar, S. Guedes, **W.M. Nakasuga**, R.S. Resende, A.M. Osório, G. Bigazzi, A. Zúñiga , P.A. Figueroa, J.C. Hadler. Fission-track dating applied to Peruvian glasses. Revista de la Facultad de Ciencias de la UNIREVCIUNI 15 v. 1 pg. 71-78 (2012).
- 4) E.A. C. Curvo, C.A. Tello S., A. Carter, A.N.C. Dias, C.J. Soares, **W. M. Nakasuga**, R.S. Resende, M. R. Gomes, I. Alencar, J. C. Hadler (2013). Zircon fission track and U-Pb dating methods applied to São Paulo and Taubate Basins located in the Southeast Brazil. Radiation Measurements. V. 50, p.172-180 (2013).
- 5) Resende, R.; Tello S., C.A.; Curvo, E.A.C.; Constantino, C.J.; Aroca, R.; **Nakasuga, W.M.** “Raman Spectroscopy and Scanning Eletron Microscopy Characterizations of Fission Track Method Datable Zircon Grains”, Appl. Spectrosc. 68, 549-556 (2014).
- 6) Alexandre Fioravante de Siqueira, **Wagner Massayuki Nakasuga**, Aylton Pagamisse, Carlos Alberto Tello Sáenz, Aldo Eloizo Job. “An automatic

method for segmentation of fission tracks in epidote crystal photomicrographs”. Computers & Geosciences 69, 55-61 (2014).

Trabalhos em congressos nacionais e internacionais

- 1) Alencar, I. ; Guedes S. ; R. Jonckheere ; C. Trautmann ; Soares C.J. ; P.A.F.P. Moreira ; Curvo, E. A. C. ; Tello, C.A.S. ; **Nakasuga W.M.** ; Hadler Neto, J. C. Projected length studies by chemical etching and annealing experiments of ¹⁵²Sm ion tracks in apatite. In: 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011, Puebla. 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011. v. único. p. 134-134.
- 2) Curvo, E. A. C. ; Tello, C.A.S. ; Dias, A.N.C. ; Soares C.J. ; **Nakasuga W.M.** ; Resende, R. ; Gomes, M. ; Alencar, I. ; Palissari, R. ; Guedes S. ; Hadler Neto, J. C. . Zircon fission track and U-Pb dating methods applied to São Paulo and Taubaté Basins located in the southeast, Brazil. In: 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011, Puebla. 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011. p. 124-124.
- 3) Tello, C.A.S. ; Curvo, E. A. C. ; Dias, A.N.C. ; Soares C.J. ; **Nakasuga W.M.** ; Resende, R. ; Constâncio, J.M. ; Pereira, L.A. S. ; Guedes S. ; Hadler Neto, J. C. Zircon fission-track method: Geochronology of Bauru group located in paran basin, Brazil. In: 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011, Puebla. 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, 2011. p. 125-125.
- 4) **W. M. Nakasuga**; C. A. Tello; E. A. C. Curvo; P. J. Iunes; S. Guedes; R. S. Resende; I. Alencar; C. J. Soares; P. C. Hackspacher; C. J. L. Constantino; J. C. Hadler. Characterization of Epidote Fission-Track Annealing Data Set Using Micro-Raman Spectroscopy. In: 13th International Conference on Thermochronology, august-2012, Guilin-China. 13th International Conference on Thermochronology, 2012. p. 64-65.

- 5) R. S. Resende; C. A. Tello; A. N. C. Dias; E. A. C. Curvo; **W. M. Nakasuga**; E. M. Marmolejo; R. F. Aroca; J. C. Hadler. Analytical techniques applied to improve the Zircon Fission Track Method. In: 13th International Conference on Thermochronology, august-2012, Guilin-China. 13th International Conference on Thermochronology, 2012. p. 70.
- 6) **W. M. Nakasuga**; C.A. Tello; T.B. Franscico; E.A.C. Curvo; R.S. Resende; J.V. da Silva Andrade; L.R. Hamada. Detecção de gás Radônio em habitações localizadas na cidade de Presidente Prudente, São Paulo, Brasil. In: I Seminário sobre radônio no Brasil - Normatização e a importância para a saúde pública, 25-28 de setembro de 2012, Natal-RN. I Seminário sobre radônio no Brasil - Normatização e a importância para a saúde pública, 25-28 de setembro de 2012.
- 7) R.S. Resende; C.A. Tello; V.S. Machado; E.A.C. Curvo; **W.M. Nakasuga**; J.V. da Silva Andrade; L.R. Hamada. Estudo da emissão de radônio em solos: Localização de falhas geológicas em Presidente Prudente, São Paulo, Brasil. In: I Seminário sobre radônio no Brasil - Normatização e a importância para a saúde pública, 25-28 de setembro de 2012, Natal-RN. I Seminário sobre radônio no Brasil - Normatização e a importância para a saúde pública, 25-28 de setembro de 2012.
- 8) **Wagner Massayuki Nakasuga**, Carlos Alberto Tello Sáenz, Eduardo Augusto Campos Curvo, Julio Cesar Hadler Neto, Sandro Guedes de Oliveira, Peter Christian Hackspacher, Arnaldo Luis Lixandrão Filho, Rosana Silveira Resende. Epidote as an alternative geochronometer to fission-track method. In: 9th South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil. 9th South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil, p. 309.
- 9) Rosana Silveira Resende, Carlos Alberto Tello Sáenz, Peter Christian Hackspacher, Caio Augusto Marques dos Santos, **Wagner Massayuki Nakasuga**. THERMOTECTONIC EVENTS OCCURRENCE IN THE CANASTRA MOUNTAIN RANGE, BRAZIL. In: 9th South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil. 9th

South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil, p. 280.

- 10) Luiz Rodrigo Hamada, Carlos Alberto Tello Sáenz, Caio Augusto Marques dos Santos, Pedro Figueroa, João Victor da Silva Andrade, Rosana Silveira Resende, **Wagner Massayuki Nakasuga**, Nathalia Oezau Gomes. FISSION-TRACK THERMOCRONOLOGY OF AREQUIPA REGION LOCATED IN THE CENTRAL PERUVIAN ANDES. In: 9th South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil. 9th South American Symposium on Isotope Geology, 6-9 April, 2014, São Paulo-Brazil, p. 278.

Trabalhos de apresentação oral

- 1) Etching studies in mineral epidote and its implications on fission-track method. 4^a Reunião Técnica POSMAT – Materiais na Sociedade: pesquisa e aplicação, 13 e 14 de março de 2014.