



Igor Alencar Vellame

**Traços de íons em apatita: Ataque químico, tratamento
térmico e modelagem**

Campinas

2012



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Igor Alencar Vellame

Traços de íons em apatita: Ataque químico, tratamento térmico e modelagem

Orientador: Prof. Dr. Sandro Guedes de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Hadler Neto

Supervisor estrangeiro: Dr. Raymond C. Jonckheere

Tese original apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Igor Alencar Vellame e orientada pelo Prof. Dr. Sandro Guedes de Oliveira.

A handwritten signature in blue ink that reads "Sandro Guedes". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

Campinas

2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

V545t

Vellame, Igor Alencar, 1984-
Traços de íons em apatita : ataque químico, tratamento térmico e modelagem / Igor Alencar Vellame. -- Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Sandro Guedes de Oliveira.
Co-orientador: Julio Cesar Hadler Neto.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Apatita. 2. Traços de íons. 3. Ataque químico.
4. Annealing. 5. Microscopia. 6. Microscopia eletrônica de varredura. 7. Microscopia de força atômica. 8. Método do detector externo. 9. Conteúdo de urânio. I. Oliveira, Sandro Guedes de, 1973- II. Hadler Neto, Julio Cesar, 1947- III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Ion tracks in apatite : chemical etching, thermal annealing and modelling

Palavras-chave em inglês:

Apatite
Ion tracks
Chemical etching
Annealing
Microscopy
Scanning electron microscopy
Atomic force microscopy
External detector method
Uranium content

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

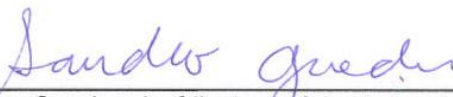
Sandro Guedes de Oliveira [Orientador]
Ernesto Kemp
Abner de Siervo
Sergio Roberto de Paulo
Airton Natanael Coelho Dias

Data da Defesa: 05-09-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **IGOR ALEN-CAR VELLAME – RA 016308** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, NA DATA DE 05/09/2012.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Sandro Guedes de Oliveira – Orientador do Candidato
DRCC/IFGW/UNICAMP



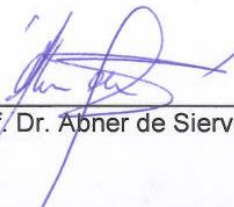
Prof. Dr. Sérgio Roberto de Paulo – IF/UFMT



Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias – IF/UFU



Prof. Dr. Ernesto Kemp – DRCC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Abner de Siervo – DFA/IFGW/UNICAMP

“... it is more important to have beauty in one’s equation than to have them fit experiments.”

Scientific American, May 1963

Paul M. A. Dirac

In memoriam

Dalvina Seiler Vellame (1925-2011)

*“Minha avó
era tão simples,
sabia quase tudo da vida,
sabia da morte também,
[...]
Como ninguém
sabia dar carinho,
[...]
não foi embora
sem deixar
belíssimas lições.”*

Minha avó

Ivone Boechat



Pedro José Iunes (1963-2010)

“As ciências são um pequeno poder, porque não são eminentes, e conseqüentemente somente são reconhecidas em alguns homens e, mesmo nestes, em poucas coisas. Porque é da natureza da ciência que só a podem compreender aqueles que em boa medida já a alcançaram.”

Cap. X Do Poder e Merecimento

Leviatã

Thomas Hobbes

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao suporte financeiro recebido pelo CNPq (bolsas #141705/2008-6 e #201847/2009-4) para o desenvolvimento deste projeto.

Seguindo a ordem cronológica, agradeço ao meu antigo orientador Pedro pelas inúmeras discussões e ideias que geraram este trabalho de pesquisa. Ele me ensinou muito não apenas sobre o mundo científico, mas sobre diversas situações da vida. Tenho certeza de que ele estaria contente com o desfecho deste trabalho. Agradeço ao Raymond, não só por me receber na Alemanha durante meu doutorado sanduíche, mas pela paciência e oportunidade de discutir diversos temas e ideias relacionadas a este trabalho. Agradeço também ao Sandro. Este, meu atual orientador, foi vital para o aprimoramento do trabalho. Também teve muita paciência para lidar com minha forma de trabalho.

Ao Grupo de Cronologia, tanto pelo seu chefe Julio, como pelos diversos alunos que estão e estiveram por aqui (Carlos, Rosane, Eduardo, Pedrão, Cleber, Wagner, Bárbara, Arnaldo, Ricardo, Herminiane e Mai), que trouxeram a tona diversas discussões científicas e ótimos momentos de descontração no convívio em laboratório.

Ao pessoal do LAMULT (Rosane, Airton e Jorge) por me aguentar ininterruptamente durante a execução de diversas medidas presentes neste trabalho.

Como confesso que não sou muito bom com rotinas computacionais, as diversas simulações empregadas aqui devem-se especialmente ao Arnaldo (cálculos dos comprimentos atacados de fragmentos de fissão pelo PYTHON e método dos mínimos quadrados total pelo ROOT) e ao Sandro (*scripts* para extrapolação geológica pelo ORIGIN[®] versão 7.5 e aplicação do algoritmo *D-optimal* pelo GNU OCTAVE).

Aos meus amigos, impossível nomear todos, que tiveram um grande convívio comigo ao longo desses anos, dando seu suporte quando necessário. Em especial: Tessy, Tocha, Zollner, Fredinho, Goiano, Joni, Mácio, Mali, Polina, Taufic, Trovão, pessoal da Q10 e da Terra do Nunca; Bi, Braza, Rods, Chavs, Garden, Gê, Japa, Joju, Ju, Ketty, Mari, Paraná, Rê, Teri, Tira, Thá, Tharsso, Toddy, Vini, pessoal da Casa do Caraio e da Vaca Verde; Chello, Glauco, Ian, Jesus, Kramm, Leo, Magrinho; e Alex, Baiano, Bill, Boi, Bruno, Cesão, Gadret, Imara, Lari, Mateus, PhD, Prevedel, Saci, Sbó, Tiagão, Titio e Torão. Destaco também as bandas

que tive (Mangroove e Instrumentália), que trouxeram inúmeros momentos de descontração e alegria.

Por fim, mas não menos importante, agradeço a minha família por todo suporte. Em especial aos meus pais (Ana e Ivan), meus irmãos (Jerê, Lu e Dora) e meus tios (Ivo, Veca, Paulo e Shizuio).

Este trabalho é para todos vocês! Espero que gostem!

Resumo

O presente trabalho pode ser inserido na grande área de estudo da interação da radiação com sólidos. Ele tem como principal objetivo entender a cinética de reconstituição dos danos causados por irradiação com íons (traço latente) na apatita e é realizado através do estudo de *annealing* em traços atacados. O que se denomina traço latente é a trilha de danos causada pela desaceleração do íon, enquanto este atravessa a matéria. Estes traços latentes são meta-estáveis em relação ao tratamento térmico e apresentam uma taxa de reação à dissolução muito mais elevada que o mineral não danificado. Assim, para compreender as alterações causadas pelos tratamentos térmicos é necessário entender como o processo de ataque químico ocorre.

Um cristal natural de apatita foi cortado em algumas orientações cristalográficas (principalmente basal e prismática) e estas amostras foram montadas em resina para obtenção de uma superfície plana com técnicas de polimento. Grande parte destas amostras foi irradiada com nêutrons (para induzir a fissão do isótopo ^{235}U com fluências de nêutrons térmicos próximas a $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) ou com íons pesados (^{152}Sm e ^{238}U com fluências próximas a $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ e $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Utilizando a espectroscopia no infra-vermelho, foi possível estimar o valor do diâmetro do traço latente. Os valores encontrados ($\approx 8\text{--}9 \text{ nm}$) são coerentes com diversas medidas utilizando outras técnicas presentes na literatura. As taxas de dissolução da superfície do material pelo ácido nítrico em diferentes condições (concentração e temperatura) foram medidas pelo método da máscara com êxito. Observou-se uma inversão na razão entre as taxas para as diferentes orientações conforme a concentração do reagente é aumentada.

A distribuição de comprimentos projetados também foi estudada para estimar a eficiência de observação e revelação do ataque químico (razão entre quantos traços são efetivamente contados e quantos traços são gerados). A metodologia presente na literatura para o cálculo da distribuição de comprimentos projetados foi revista e novas estimativas foram feitas utilizando métodos numéricos com intuito de estimar os comprimentos e desvios dos fragmentos de fissão leve e pesado na apatita. Foi observada uma deficiência intrínseca na medida do comprimento projetado, mas esta sozinha não é capaz de explicar o déficit de alcance observado para as irradiações com íons.

Duas metodologias para o cálculo do conteúdo de urânio nas amostras são apresentadas e os resultados da comparação com valores obtidos por outras técnicas independentes são satisfatórios. Isto fortalece o método dos traços de fissão como uma técnica absoluta para a dosimetria de nêutrons.

Por fim, para o estudo do tratamento térmico, dois conjuntos de dados para traços de íons foram preparados: um a partir da diminuição do comprimento projetado; e outro com o estudo da variação na abertura superficial de traços de íons incidentes perpendicularmente. Foi possível correlacionar as reduções da abertura superficial e do comprimento através de uma lei de potência. Aparentemente, a abertura superficial parece ser um indicador da quantidade de defeitos e isto possibilita vincular melhor a cinética do tratamento térmico. Algumas extrapolações geológicas também foram realizadas e o razoável acordo com os dados geológicos demonstra que o processo é universal e que traços de íons podem ser usados como ferramenta para o estudo do tratamento térmico em traços atacados.

Abstract

This work can be inserted in the great study area of radiation interactions with solids. It has as the main goal the understanding of the reconstitution of damage caused by ion irradiation (latent track) in apatite and it is investigated through the annealing of chemically etched tracks. A latent track is the damage trail caused by the ion deceleration in matter. These tracks are thermally meta-stable and they present an enhanced dissolution rate when compared to the non-damaged bulk mineral. Thus, in order to understand the alterations caused by a thermal treatment, it is necessary to understand how does the chemical etching occur.

A natural apatite crystal was cut in some crystallographic orientations (mainly basal and prismatic) and these samples were mounted in epoxy resin in order to obtain a flat surface with polishing techniques. Great part of these samples were irradiated with thermal neutrons (inducing the ^{235}U fission with fluence close to $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) or heavy ions (^{152}Sm and ^{238}U with nominal fluences of $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ and $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Applying infra-red spectroscopy, it was possible to estimate the values of ion latent track diameters. The founded values ($\approx 8-9 \text{ nm}$) are coherent with several measurements employing other techniques presented in the literature. The mineral surface dissolution rates by nitric acid were successfully measured in different conditions (etchant concentration and temperature) with the mask method. As the etchant concentration increases, an inversion in the dissolution rates ratio between different orientations was observed.

The projected length distribution was also studied to estimate the revelation/observation efficiency (ratio between how many tracks were effectively counted and how many are expected). The methodology presented in the literature for the calculation of the expected projected length distribution was revised and new estimates were made with numerical methods. These numerical methods were employed to estimate the length and standard deviation of light and heavy fission fragments in apatite. An intrinsic deficit in the projected length measurement was observed. However, it alone could not explain the huge range deficit observed for external source irradiations in apatite.

Two methodologies for the calculation of uranium content in the samples were proposed. The comparison of the results with other values found from independent techniques was satisfactory.

This strengthens the fission track method as an absolute technique for neutron dosimetry.

Finally, two datasets for ion track thermal annealing study were prepared: one from the shortening of projected length; and the other from the variation of perpendicular ion track etch-pit aperture. It was possible to correlate the aperture and length reduction with a power law. Apparently, the etch-pit aperture seems to be an indicator of the amount of defects which remains in the latent track after the thermal treatment. This enables one to better constrain the thermal annealing kinetic. Some geological extrapolation were also predicted. The reasonable agreement with geological data demonstrates that the process is universal and that ion tracks can be used as proxies for the thermal annealing behaviour study.

Lista de publicações

1. Alencar I, Lixandrão Filho AL, Guedes S, Soares CJ, Curvo EAC, Hadler JC
Induced fission tracks in apatite: a re-appraisal of projected length distribution and measurements of uranium concentration.
Radiation Measurements, *in preparation*.
2. Curvo EAC, Tello CA, Carter A, Dias ANC, Soares CJ, Nakasuga WM, Resende RS, Gomes MR, Alencar I, Hadler JC (2012)
Zircon fission track and U-Pb dating methods applied to São Paulo and Taubaté Basins located in the southeast Brazil.
Radiation Measurements, *in press*.
3. Smilgys B, Guedes S, Morales M, Alvarez F, Hadler JC, Coelho PRP, Siqueira PTD, Alencar I, Soares CJ, Curvo EAC (2012)
Boron thin films and CR-39 detectors in BNCT: a way to measure the $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ reaction rate.
Radiation Measurements, *in press*.
4. Soares CJ, Alencar I, Guedes S, Takizawa RH, Smilgys B, Hadler JC (2012)
Alpha spectrometry study on LR 115 and Makrofol through measurements of track diameter.
Radiation Measurements, *in press*.
5. Alencar I, Guedes S, Jonckheere R, Trautmann C, Soares CJ, Moreira PAFP, Curvo EAC, Tello CA, Nakasuga WM, Dias ANC, Hadler JC (2012)
Projected length annealing of etched ^{152}Sm ion tracks in apatite.
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B288, 48-52.
6. Tello CA, Curvo EAC, Dias ANC, Soares CJ, Constantino CJL, Alencar I, Guedes S, Palissari R, Hadler JC (2012)
Effects of etching on zircon grains and its implications to the fission track method.
Applied Spectroscopy, 66, 545-551.

7. Alencar I, Guedes S, Hadler JC (2012)
Ion tracks in apatite: Does annealing rate depend on pre-annealing sample preparation?
Physicæ Proceedings, XI Young Researchers Meeting, 3-4.
8. Curvo EAC, Guedes S, Alencar I, Nakasuga WM, Tello CA, Iunes PJ, Hadler JC (2011)
Anisotropy of track revelation in epidote: Results of a step etching experiment with ^{86}Kr
ion tracks.
Radiation Measurements, 46, 722-725.
9. Hadler JC, Alencar I, Iunes PJ, Guedes S (2009)
Glass fission track analysis by AFM and SEM: Inferring latent track structure through
etched tracks.
Radiation Measurements, 44, 746-749.
10. Guedes S, Iunes PJ, Hadler JC, Bigazzi G, Tello CA, Alencar I, Palissari R, Curvo EAC,
Moreira PAFP (2005)
Kinetic model for the relationship between mean diameter shortening and age reduction
in glass samples.
Radiation Measurements, 39, 647-652.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Apatita	2
1.2	Métodos dos traços de fissão	2
1.3	Experimentos com traços de íons	7
1.4	Pesquisas relacionadas do Grupo de Cronologia	8
1.5	Motivações e objetivos	8
2	Materiais e métodos	11
2.1	Equipamentos utilizados	11
2.2	Preparação das amostras	13
2.3	Descrição da apatita utilizada	16
2.4	Estimativa do diâmetro do traço latente	19
3	Estudo da cinética de ataque químico	23
3.1	Curvas de ataque químico	24
3.2	Taxas de dissolução da superfície	27
3.3	Distribuição de comprimentos projetados (traços de fissão)	31
3.4	Conteúdo de urânio nas amostras	39
3.5	Déficit de alcance	42
3.6	Abertura superficial e geometria do traço	45
4	Estudo da cinética de <i>annealing</i>	49
4.1	Modelos de <i>annealing</i>	49

4.1.1	Conjuntos de dados e o pseudo-espaco de Arrhenius	50
4.1.2	Equações Empíricas	52
4.1.3	Modelos Semi-empíricos	55
4.2	Escolha dos tratamentos térmicos	61
4.3	Dados e discussão dos resultados	65
4.3.1	Influência do pré-aquecimento	65
4.3.2	Reduções no comprimento e na abertura superficial	67
4.3.3	Comparação com dados de laboratório	68
4.3.4	Extrapolao para escalas geológicas	69
4.3.5	Energia de ativao	70
5	Discussão e conclusão	73
A	Dados experimentais	77
B	Histogramas	89
C	Ajuste de dados	107
	Referências Bibliográficas	115

Capítulo 1

Introdução

O presente trabalho pode ser inserido na grande área de estudo da interação da radiação com sólidos. Especificamente, os temas de estudo foram o ataque químico e o tratamento térmico de traços de íons pesados (fragmentos de fissão, ^{152}Sm e ^{238}U) no mineral apatita. O que se denomina traço é a trilha de danos causada pela desaceleração do íon, enquanto este atravessa a matéria. Esta trilha de danos em cristais pode ser imaginada como uma região amorfa (sem organização global) em acordo com medidas espectroscópicas que indicam um decréscimo na intensidade dos modos de vibração conforme a quantidade de defeitos na rede é aumentada. Além disso, estes traços são meta-estáveis em relação ao tratamento térmico e apresentam uma taxa de reação à dissolução muito mais elevada que o material cristalino. Estes dois fatores combinados propiciam uma ampla gama de aplicações, incluindo a termocronologia pelo método dos traços de fissão [1] e a imobilização de rejeitos nucleares [2]. Nas próximas seções são apresentadas informações sobre a estrutura cristalográfica e composição química da apatita, uma descrição histórica do método dos traços de fissão, os trabalhos anteriores realizados no grupo e relacionados com este projeto, as motivações e os objetivos deste trabalho. As referências da descrição histórica de maneira alguma estão exauridas, sendo que os livros de Fleischer *et al.* [3] e de Wagner & van den Haute [1] compilam muitas informações sobre o método. Para abordagens mais recentes, as revisões [4, 5] da Sociedade de Mineralogia Americana são recomendadas.

1.1 Apatita

A apatita é um mineral fosfato acessório encontrado abundantemente na crosta terrestre. O termo acessório significa que ela não afeta o aspecto fundamental da rocha hospedeira e, assim, esta presente em quantidades diminutas em relação ao mineral essencial. Ela pode ser encontrada em rochas ígneas vulcânicas e plutônicas, veios de minérios, xistos metamórficos e sedimentos. Ela possui estrutura cristalográfica hexagonal pertencendo ao grupo espacial $P6_3/m$ (notação Hermann-Maugin). Seus parâmetros de rede variam entre $a=9,367-9,6418 \text{ \AA}$ e $c=6,764-6,885 \text{ \AA}$, enquanto sua composição química é dada por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2$ [6-9]. Sua estrutura cristalográfica e composição química permitem numerosas substituições, incluindo uma variedade de cátions metálicos na posição do cálcio e complexos aniônicos na posição do fosfato (PO_4^{3-}) [10]. Destas substituições, destaca-se a incorporação de pequenas quantidades de elementos fissionáveis, como o urânio, o que permite a utilização deste mineral como geocronômetro. O decaimento por fissão espontânea do urânio presente no mineral libera dois fragmentos em direções opostas. Estes fragmentos criam uma zona quase linear de defeitos, que podem ser estudados para a reconstrução da história térmica do mineral. O método dos traços de fissão será discutido em detalhes na próxima seção. Vale destacar que a estabilidade geológica destes traços é importante para o entendimento e proposta de materiais cerâmicos para imobilização de rejeitos nucleares [11,12]. Além disso, a apatita também é utilizada como biomaterial, tanto no estudo da formação óssea como em cirurgias dentárias (por exemplo, [13]).

1.2 Métodos dos traços de fissão

O método dos traços de fissão é uma poderosa ferramenta para reconstrução das paleotemperaturas experimentadas por um mineral. Ele se baseia no processo de fissão do urânio e teve seu desenvolvimento inicial durante a década de 60. Antes disso, já havia sido observado que fragmentos da fissão induzida de um filme de urânio evaporado numa folha de alumínio produziam trilhas de dano em superfícies clivadas de mica na proporção de uma trilha para cada evento de fissão [14] e que estes defeitos apresentavam uma taxa de dissolução no fluoreto de lítio muito maior do que o restante do material quando atacado quimicamente com uma mistura

de ácidos fluorídrico e acético glacial¹ [15]. Em 1962, Price & Walker [16] investigaram mais extensivamente o ataque químico em silicatos irradiados não apenas com traços de fissão, mas também com prótons, oxigênio e argônio, demonstrando que estes podiam ser utilizados como detectores de partículas. Um ano mais tarde, os mesmos autores [17] propuseram um método de datação baseado na determinação da densidade superficial destes defeitos – quimicamente atacados para observação com microscopia óptica – causados pela fissão espontânea do urânio e acumulados ao longo do tempo. Como decaimentos por fissão obedecem à uma lei exponencial:

$$P (e^{\lambda_F t} - 1) = D \quad (1.1)$$

é possível associar a densidade de traços fósseis gerados pela fissão espontânea à quantidade do produto de decaimento (D) e a densidade de traços induzidos gerados pela fissão induzida por nêutrons térmicos à quantidade remanescente do elemento radioativo (P), sendo que λ_F é a constante de decaimento por fissão espontânea. Na verdade, como o decaimento por fissão espontânea não é o único modo de decaimento dos átomos de urânio (estes decaem por emissão de partículas alfa com muito maior probabilidade), o número de átomos de urânio por volume que sofreram fissão espontânea é dado por [1]:

$$N_s = \frac{\lambda_F}{\lambda} N_U C_{238} (e^{\lambda t} - 1) \quad (1.2)$$

na qual λ é a constante de decaimento total (ou seja, a soma das constantes de decaimento para os diversos modos), N_U representa o número de átomos de urânio presente atualmente na amostra e C_{238} a constante isotópica de ^{238}U no urânio natural. Para descobrir a quantidade de átomos de urânio, induz-se a fissão por nêutrons num reator nuclear. Desta maneira, o número de átomos de urânio por volume que sofreram a fissão induzida é dada por [18]:

$$N_i = N_U R_U \quad (1.3)$$

na qual R_U é a fração de fissões induzidas por núcleo alvo. Na prática, são mensuradas densidades superficiais de traços ao invés de volumétricas. Portanto, torna-se necessário incluir um fator geométrico g para tal transformação. Isolando N_U nas equações 1.2 e 1.3, pode-se

¹O ácido acético glacial é uma forma concentrada do ácido, livre de água.

igualá-las e obter a seguinte equação para datação:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[1 + g \left(\frac{\rho_s}{\rho_i} \right) \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_F} \right) \left(\frac{R_U}{C_{238}} \right) \right] \quad (1.4)$$

Foi considerado que $\lambda \approx \lambda_\alpha$. Nesta equação existem quatro constantes (g , λ_F , λ_α e C_{238} , ou o fator geométrico associado às geometrias de observação e eficiências de contagem, a constante de decaimento por fissão espontânea e emissão alfa, além da quantidade do isótopo ^{238}U no urânio natural, respectivamente) e três quantidades a serem medidas (R_U , ρ_S e ρ_I , ou a fração de fissões induzidas por núcleo alvo e as densidades fóssil e induzida de traços por área, respectivamente). Em 1964, Fleischer & Price [19] compilaram um conjunto de procedimentos para o ataque químico em diversos minerais. Em 1968, Wagner [20] comentava a potencialidade do método apresentando um conjunto de idades para apatitas alemãs.

No entanto, foi observado que os traços latentes (não atacados quimicamente) sofrem desvanecimento durante escalas de tempo geológicas, causando um decréscimo no comprimento atacável do traço e uma redução na densidade medida, levando a idades subestimadas sistematicamente [21, 22]. Este desvanecimento é causado principalmente pela temperatura num processo comumente chamado de *annealing* [23] e trás a discussão sobre a eficiência de ataque químico em amostras naturais com traços fósseis e em amostras pré-aquecidas com traços induzidos. Geralmente, estas eficiências estão embutidas no fator geométrico g . Idealmente, este fator geométrico está relacionado apenas com a geometria de detecção (2π para uma superfície externa do mineral ou um detector externo e 4π para uma superfície interna do mineral), mas já fora observado que a razão entre as duas geometrias varia entre 0,49–0,69 [24–26]. Somente em 2002, Jonckheere & van den Haute [27] propuseram um método experimental para estimar a eficiência de ataque químico e observação de traços nas diversas geometrias a partir da distribuição dos comprimentos projetados. Como um dos objetivos deste trabalho é estudar a distribuição de comprimentos dos traços e o déficit de alcance (diferença entre o comprimento atacado medido e o alcance esperado), a discussão sobre esta metodologia e novas propostas serão abordadas. Além disso, naquela época existia a dúvida sobre qual o valor da constante de desintegração por fissão espontânea do isótopo ^{238}U (λ_F), pois as medidas realizadas com diferentes técnicas acumulava-se em dois valores distintos ($\approx 7,0$ e $8,5 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$, por exemplo [28]). Ambos fatores levaram a proposta da datação por traços de fissão se tornar um método dependente de padrões

de idade, na chamada calibração zeta [29–31]. Outro objetivo deste trabalho é demonstrar que a partir do valor recomendado para a constante de decaimento ($\lambda_F=8,45\times 10^{-17}$ a $^{-1}$ recomendado pela IUPAC [32], e em acordo com os valores medidos em detectores sólidos [33–35]) e empregando a dosimetria de nêutrons por vidros dopados com urânio calibrados por filmes finos de urânio [18], é possível utilizar o método de maneira independente e até determinar o conteúdo de urânio, como já foi demonstrado para monitores metálicos [36,37].

Além das medidas de densidade superficial de traços é possível medir o comprimento projetado destes traços superficiais ou o comprimento confinado de traços horizontais atacados por outro traço (os chamados traços em traços [38], figura 1.1). Nesta última medida, os traços são chamados de confinados pois seu comprimento atacado total está contido dentro do mineral. Além disso, como é difícil medir inclinações no microscópio óptico, estes comprimentos são medidos apenas para traços horizontais, ou seja, aqueles em que as duas extremidades do traço estão nítidas e bem definidas no mesmo plano focal.

Acredita-se que a estabilidade dos traços em escala de tempo geológica pode ser dividida em três zonas: a primeira em que nenhum traço é apagado (zona estável); a segunda em que os traços são continuamente reduzidos até que os que foram gerados em tempos mais longínquos são apagados, mas os demais traços são retidos (zona parcial de *annealing*); e a terceira em

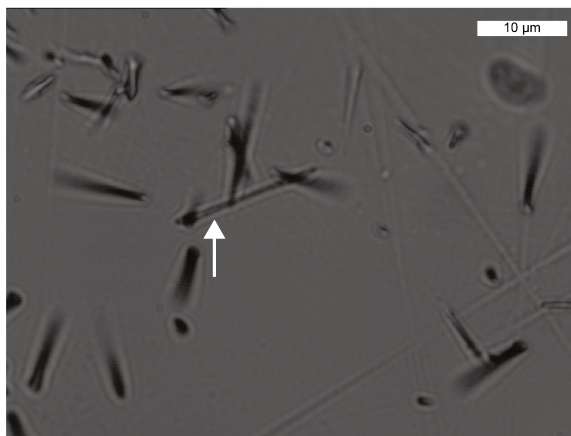


Figura 1.1: *Observação de um traço confinado (indicado pela seta) na apatita de Durango numa seção prismática. Microscopia óptica com aumento nominal de 1000 \times . Ataque químico 1,1 M à 20 $^{\circ}$ C por 60 s.*

que nenhum dos traços é retido no mineral (zona instável) [39]. Desta maneira, foi proposto que a medida da distribuição de comprimentos projetados poderia ser utilizada para encontrar o topo (temperatura mais baixa) da zona parcial de *annealing* [40,41]. Em geral, acredita-se também que esta zona esteja situada entre 60-110°C para escalas de tempo na faixa dos milhões de anos (Ma) no caso da apatita, o que a torna um excelente estimador da maturação de hidrocarbonetos [42], uma vez que a formação principal de gás e óleo está entre 144°C para 10 Ma e 60°C para 600 Ma (capítulo 26 do livro de Hunt [43]). No entanto, já foi demonstrado que a distribuição de comprimentos projetados não é um indicador tão sensível da história térmica experimentada pela amostra [44,45]. Portanto, a medida da distribuição de comprimentos confinados é considerada a ferramenta de diagnóstico para análise de histórias térmicas (trajetórias no espaço de tempo e temperatura) [46]. Do fato de cada traço ser gerado em um diferente momento da história térmica do mineral hospedeiro, a distribuição de comprimentos em uma dada amostra pode ser usada para inferir a história térmica experimentada por este mineral, desde que a cinética de *annealing* dos traços latentes seja bem compreendida e delimitada experimentalmente. Este é um problema inverso, originalmente proposto por Lutz & Omar [47], pois existem diversas histórias térmicas possíveis que podem produzir a mesma distribuição de comprimentos experimentalmente medida. Um algoritmo para calcular possíveis histórias térmicas, que foi desenvolvido pelo Grupo de Cronologia [48], utiliza conjuntos de caixas no espaço de fase de tempo e temperatura. Inicialmente são escolhidas duas caixas. A primeira enquadra no tempo a idade medida para a amostra com seu respectivo erro e na temperatura a base (temperatura mais alta) da zona de *annealing* parcial, enquanto a segunda enquadra no tempo e na temperatura as condições em que a amostra foi recolhida durante o trabalho de campo. Usando o método de Monte Carlo para sortear pares de pontos (um em cada caixa) aleatoriamente, são geradas distribuições esperadas para o comprimento confinado dos traços através de modelos para a cinética de *annealing* calibrados com dados de laboratório. Comparando estas distribuições com aquela obtida experimentalmente, histórias térmicas que passam num teste estatístico são escolhidas e armazenadas. Em geral, tenta-se obter pelo menos 100 possibilidades de histórias térmicas. Observe que, conforme for a distribuição de comprimentos confinados, talvez seja necessário acrescentar mais caixas no espaço de fase, sempre buscando

recorrer a evidências de eventos geológicos.

Portanto, nas últimas quatro décadas grandes conjuntos de dados em experimentos de laboratório (tratamentos térmicos com durações entre 20 minutos e 500 dias) investigaram efeitos de observação, orientação e composição química na redução dos comprimentos e das densidades de traços fósseis e induzidos [49–54]. Estes dados são utilizados para calibrar modelos de *annealing* [55–61]. Com estes modelos calibrados, extrapolações geológicas são feitas e comparadas com outras informações geológicas [62–64]. Um exemplo de informação geológica é o perfil de idades de apatitas obtidas em poços de perfuração em relação à profundidade de coleta das amostras [65]. Neste caso, as histórias térmicas de cada amostra são inferidas por evidências estratigráficas e a suposição de um gradiente constante de variação da temperatura com a profundidade.

1.3 Experimentos com traços de íons

Para compreender o processo de *annealing* é necessário entender como os traços são formados e qual a configuração da rede após a desaceleração do íon. Neste contexto, o emprego da microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) possibilitou observação direta da redução do traço em função do tempo de exposição ao feixe de elétrons [66–69]. Estes estudos mostraram que o traço de fissão encolhe até um certo comprimento, quando ele começa a segmentar. Infelizmente, traços de fissão induzida por nêutrons apresentam um largo intervalo de combinações de massa e energia entre os íons, o que obscurece o entendimento dos fenômenos de formação e *annealing* dos traços. Em contra-partida, a utilização de feixes de íons pesados apresenta uma distribuição bem definida para a energia das partículas e o conhecimento da massa do íon. Diversos autores se aproveitaram desta técnica para investigar a formação e o *annealing* de traços de íons em apatita empregando as mais variadas técnicas: diferença característica de absorção no espectro visível (*Characteristic Absorption Difference*, CAD) [70]; microscopia eletrônica em réplicas de traços atacados [71]; retro-espalhamento canalizado de Rutherford (*Channelised Rutherford BackScattering*, CRBS) [72–74]; difração de raios X (*X-Ray Diffraction*, XRD) [74, 75]; microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [68, 76–78];

espectroscopia Raman [79–81]; e espalhamento de raios X a baixos ângulos (*Small-Angle X-ray Scattering*, SAXS) [82, 83]. No entanto, encontramos apenas dois trabalhos que reportam o uso de microscopia óptica para medir taxas de *annealing* em traços atacados de íons. Green *et al.* [49] utilizaram traços de níquel submetidos a tratamentos térmicos para investigar a possível existência de *gaps* causados pelo aquecimento. Já Sandhu *et al.* [84] investigaram o *annealing* isocrônico em diversos minerais, incluindo a apatita, mas sem reportar valores para os comprimentos medidos, apenas suas razões. Neste trabalho, apresentaremos e discutiremos conjuntos de dados de *annealing* para o comprimento atacado de traços de íons.

1.4 Pesquisas relacionadas do Grupo de Cronologia

Como comentado anteriormente, o Grupo de Cronologia vem trabalhando há anos com o método dos traços de fissão. Primeiramente, demonstrando que é possível obter o valor recomendado pela IUPAC para a constante de desintegração por fissão espontânea do isótopo ^{238}U utilizando detectores de estado sólido e o processo de revelação pelo ataque químico [33–35]. Segundo, aplicando uma dosimetria de nêutrons pela calibração de vidros dopados com urânio natural através da confecção e calibração de filmes finos também de urânio natural [18, 85]. Por estes dois resultados, é possível utilizar o método dos traços de fissão como um método absoluto. Além destes trabalhos, outros resultados relacionados com o presente trabalho incluem experimentos de *annealing* [54, 86] e modelagem destes conjuntos de dados [58, 59, 61, 87].

1.5 Motivações e objetivos

O presente trabalho tem como principal objetivo entender a cinética de reconstituição dos danos causados por irradiação com íons (traço latente) na apatita e é realizado através do estudo de *annealing* em traços atacados. Desta maneira, é necessário entender como o processo de ataque químico funciona, para posteriormente compreender as alterações causadas pelos tratamentos térmicos.

O projeto inicialmente tinha como intenção estudar, através da microscopia de força atômica

mica, os efeitos do tratamento térmico nos traços de íons em apatita atacados quimicamente com ácido nítrico em baixa concentração por curtos períodos de tempo. Desta maneira, foram planejados quatro experimentos: ataque químico e tratamento térmico em medidas de comprimento projetado; e ataque químico e tratamento térmico em medidas da abertura superficial e do comprimento total. Adicionalmente, algumas amostras foram enviadas para um reator nuclear e irradiadas com nêutrons térmicos. Estas amostras serviram para fazer a datação e investigar a distribuição de comprimentos projetados na geometria interna de um detector.

Para investigar o ataque químico, as taxas de dissolução foram obtidas em diversas condições (ataques químicos diferentes e preparação de amostra diferente). Nas amostras contendo traços de fissão induzida, a distribuição de comprimentos projetados foi medida com intuito de observar se traços gerados na superfície externa apresentam um déficit de alcance maior, assim como traços de íons.

Para o tratamento térmico, deseja-se verificar como traços de íons se comportam e se estes podem ser usados como base de dados para extrapolações em escala de tempo geológica. Além disso, pelas medidas da abertura superficial e do comprimento atacado, pretende-se relacionar a ordem da reação de *annealing*.

Sobre a organização da tese, no final do texto são apresentados três apêndices, agrupando tabelas de dados experimentais, histogramas e informações sobre os ajustes realizados. Quando dados experimentais são citados, caso estejam escritos em tabelas nas referências originais, são tidos como extraídos. Caso seja necessário obter os valores de um gráfico, são tidos como adaptados.

Capítulo 2

Materiais e métodos

Este capítulo centraliza as informações das amostras, dos experimentos e dos instrumentos (equipamentos) de medidas utilizados. A tabela 2.1 apresenta a nomenclatura das amostras. Aqui também são apresentados os resultados de experimentos que não envolvem diretamente os dois principais tópicos de estudo (ataque químico e tratamento térmico).

2.1 Equipamentos utilizados

Neste trabalho foram utilizados diversos instrumentos com diferentes objetivos. A microscopia óptica foi realizada pelo microscópio DMRBE da Leica com aumento nominal de $630\times$ (lentes secas com abertura numérica de 0,75) para contagem da densidade superficial de traços na datação e pelo microscópio Axioplan 2 Imaging da Zeiss com aumento nominal de $1000\times$ (lentes secas com abertura numérica de 0,90) para contagem da densidade superficial nas curvas de ataque e medidas de comprimento. Esta última foi feita através de um tubo espelhado embutido no microscópio e com auxílio de uma mesa digitalizadora Intuos 4 da Wacom e de um *led* vermelho acoplado ao seu *mouse*. O fator de calibração da mesa foi $3,608\pm 0,010$ pixels/ μm (a curva de calibração está apresentada na figura A.1 e foi obtida com diversas medidas em uma régua graduada em 0,01 mm). Os tratamentos térmicos foram realizados em um forno cilíndrico construído para experimentos de *annealing*. A temperatura foi monitorada por um termopar do tipo K (precisão $\approx 2^\circ\text{C}$), um *data logger* da Novus e o programa FieldChart (versão 1.59). Os

Tabela 2.1: *Nomenclatura e breve descrição das amostras utilizadas neste trabalho.*

Identificação	Informações
DPF# e DBF#	apatitas irradiadas com nêutrons para datação pelo método do detector externo
01MP# e 01MB# 11MP# e 11MB# 11MPN# e 11MBN# 40MP# e 40MB# 55MP# e 55MB#	apatitas atacadas com máscara para medida da taxa de dissolução (os dois primeiros números indicam as concentrações do ácido)
VB#P e VB#B	apatitas irradiadas com nêutrons para medida da distribuição de comprimentos projetados na superfície interna
45F#-# e 45N#-#	apatitas irradiadas com ^{152}Sm à 45° para medida de comprimentos projetados
BN#-# e VTB#	apatitas irradiadas com ^{152}Sm e ^{238}U perpendicularmente para medida da abertura superficial e comprimento total

ataques químicos foram realizados com temperatura controlada por um banho ultratermostático SP-152 da SPLabor. Todos estes equipamentos são do Grupo de Cronologia.

Para obtenção da taxa de dissolução, diversas medidas de degrau foram realizadas com um perfilômetro Dektak 150 da Veeco. Amostras padrões *Step Height Standard* da Veeco VLSI Standards Incorporated com 87,1 e 919,3 nm foram medidas cinco vezes para verificar a calibração do equipamento (obteve-se $86,4 \pm 1,1$ e $924,8 \pm 2,0$ nm, respectivamente). A difração de raios X em pó para obtenção dos parâmetros da célula unitária foi feita com o difratômetro D8 Advance da Bruker. A abertura superficial dos traços foi medida com microscopia de força atômica no modo de não contato em condições ambiente (registrando imagens da topografia e da amplitude de voltagem na ponta) pelo Easyscan 2 Flex da Nanosurf e com microscopia eletrônica de varredura no modo *topographic A* (1024 pixels) pelo FEI da Phenom. Os espectros de infra-vermelho foram obtidos pelo FT/IR-6100 da Jasco. Todos estes equipamentos estão disponíveis no Laboratório de Multiusuários (LAMULT).

Como as amostras não são boas condutores de eletricidade, elas tiveram de ser metalizadas com carbono para serem medidas através da microscopia eletrônica. Escolhemos o carbono pois sabíamos que conseguiríamos removê-lo sem danificar as amostras depois das medidas. Esta metalização foi realizada num vácuo de $\approx 10^{-4}$ mbar pelo Q1SOT ES da Quorum Technologies. Este procedimento foi realizado no Instituto de Geociências pela disponibilidade do alvo.

2.2 Preparação das amostras

Um monocristal de apatita foi cortado com serra de diamante em três orientações cristalográficas: prismática ($\{11\bar{2}0\}$); basal ($\{0001\}$); e numa orientação à 45° entre as duas orientações anteriores (próxima aos planos $\{10\bar{1}1\}$, que estão inclinados à 49° do eixo cristalográfico c [88]). A figura 2.1 mostra diversas famílias de planos da apatita. Para cada orientação diversos pedaços foram separados (*ca.* 10 mm^2 de área superficial). Alguns destes pedaços foram pré-aquecidos à 450°C por 24 horas numa mufla para apagar os traços fósseis. Em geral, as amostras que passaram por este procedimento possuem a letra N na sua identificação, com exceção das amostras VB#P e VB#B. Os pedaços foram, então, montados em resina epóxi, lixados (granulação FEPA #800, #1200, #2400 e #4000) e polidos com pasta de diamante (granulação $3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ e $0,25 \mu\text{m}$). Em algumas amostras, uma lixa mais grossa (#220) foi utilizada para remover a resina existente sobre a superfície a ser medida. Assim, foram separados vários conjuntos para diferentes irradiações.

As amostras DPF# e DBF# foram quimicamente atacadas com ácido nítrico (1,1 M à 20°C

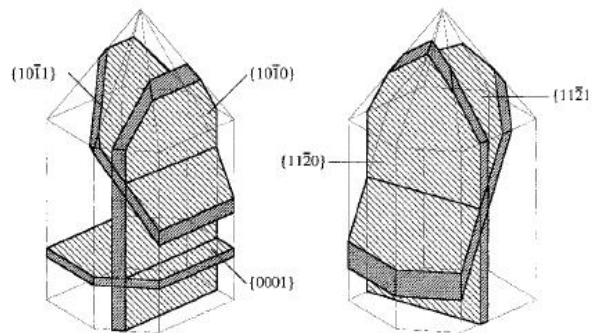


Figura 2.1: *Famílias de planos em um cristal de apatita. Extraído de Jonckheere & van den Haute [89].*

por 60 segundos), justapostas com pedaços de mica muscovita, embrulhadas em alumínio e montadas com vidros referência IRMM-540 dopados com urânio (também justapostos com pedaços de mica). Estas amostras foram enviadas ao reator nuclear IEA-R1 do IPEN (São Paulo, Brasil) para irradiação com nêutrons térmicos. Como o conteúdo de urânio dos vidros é conhecido ($13,9 \pm 0,5$ ppm [90]), estes servem como monitores da fluência de nêutrons (nominalmente 3×10^{15} nêutrons/cm²). As amostras pré-aquecidas VB#P e VB#B não foram atacadas, mas também foram irradiadas com nêutrons térmicos em outra montagem (mesma fluência nominal), sem acoplar mica muscovitas em suas superfícies. Neste caso, o procedimento de lixar e polir foi realizado após as amostras retornarem do reator para garantir a observação em uma superfície interna do mineral. As amostras 01MP#, 01MB#, 11MP#, 11MB#, 11MPN#, 11MBN#, 40MP#, 40MB#, 55MP# e 55MB# tiveram suas superfícies parcialmente recobertas por *photo resist* (AZ 30 12 ou 52 14). Este material sofre cura numa chapa quente a 110–120°C por cerca de dez minutos e resiste à corrosão com ácido nítrico. Como será visto nos resultados dos experimentos de *annealing*, esta cura não afeta a estabilidade dos traços. Após a corrosão, o *photo resist* pode ser facilmente removido com acetona mantendo intacta a superfície em que estava depositado. As amostras foram atacadas em diferentes condições e após a máscara ser removida, as medidas dos degraus forneceram as taxas de ataque químico, conforme será discutido no próximo capítulo. Por fim, as amostras 45F#-#, 45N#-#, BN#-# e VTB# foram recobertas com folhas de alumínio e irradiadas com íons pesados na posição X0 do acelerador linear UNILAC do GSI (Darmstadt, Alemanha). As amostras 45F#-# e 45N#-# foram inclinadas à 45° e irradiadas com ¹⁵²Sm (4,8 MeV/amu). As amostras BN1-# até BN4-# foram irradiadas perpendicularmente com o mesmo feixe de ¹⁵²Sm, enquanto as amostras BN7-# e BN8-# foram irradiadas perpendicularmente com ²³⁸U (11,4 MeV/amu). Estas amostras foram irradiadas com fluências nominais de 1×10^6 íons/cm². As amostras VTB# foram irradiadas com os mesmos feixes, mas com fluências nominais mais altas de 2 e 5×10^{11} íons/cm². O papel alumínio que recobriu as amostras irradiadas com íons pesados teve o intuito de diminuir a energia do feixe, para que esta chegasse a valores próximos a energia liberada para fragmentos fissão (≈ 160 – 170 MeV). No caso das amostras VTB#, uma parte da superfície foi recoberta com uma camada mais espessa de alumínio para que os íons não cheguem à superfície, mantendo

Tabela 2.2: *Estimativas da energia de entrada e alcance dos íons obtidas por simulações com o pacote de programas SRIM.*

Identificação	Íon	Energia do feixe (MeV)	Ângulo de incidência (°)	Espessura alumínio ^a (μm)	Energia de entrada (MeV)	Alcance (μm)
45F#-# e 45N#-#	¹⁵² Sm	684,0	45	21,79	155,2 \pm 4,9	15,08 \pm 0,30
BN1-# até BN4-#			0		284,7 \pm 3,7	22,24 \pm 0,18
BN7-# e BN8-#	²³⁸ U	2641,8	0	81,17	223,1 \pm 7,9	15,07 \pm 0,26

^a *Calculada pela medida da massa e área das folhas.*

uma região da amostra não irradiada. Vale lembrar que antes de atingir a amostra, o feixe de íons passa por três folhas de alumínio, com um micrón de espessura cada, para monitoramento do feixe. Isto acarreta numa diminuição de 0,3 MeV/amu na energia dos íons. A tabela 2.2 apresenta os valores da energia na superfície da amostra e alcance dos íons, conforme simulação feita pelo pacote de programas SRIM¹ [91]. As simulações são baseadas em colisões de esferas duras (Kinchin & Pease [92]) e também não levam em conta a cristalografia do alvo. Assim, os parâmetros de controle da simulação são as energias de ligação da superfície, da rede e de deslocamento. Utilizou-se os valores já fornecidos pelo programa. Para as simulações, a densidade do alumínio foi 2,702 g/cm³ e da apatita 3,20 g/cm³ (a estequiometria ideal de uma flúor-apatita foi utilizada). Os resultados da tabela representam a média e desvio padrão de simulações com 10000 íons.

Sempre que atacadas, as amostras são mergulhadas numa base (solução super-saturada de bicarbonato de sódio) para frear a reação, lavadas em água corrente e limpas num banho ultrassônico.

¹<http://www.srim.org> consultado no dia 22/01/2009.

2.3 Descrição da apatita utilizada

A amostra utilizada neste trabalho foi um monocristal de apatita natural com coloração entre amarelo e verde. Esta amostra nos foi dada como apatita de Durango (México), uma apatita largamente utilizada na literatura, inclusive como padrão de idade [31]. No entanto, o baixo conteúdo de flúor (a tabela 2.3 apresenta a estequiometria calculada e mais alguns elementos, enquanto a tabela A.1 apresenta o resultado da análise química realizada pelo laboratório canadense ActLabs), a presença de inclusões, a grande quantidade de elementos de terras raras e o fato dela apresentar rachaduras após ser pré-aquecida (24 horas à 450°C) nos levaram a duvidar de sua origem. Assim, tentamos compilar o máximo de informações sobre a amostra. Além de sua estequiometria, a tabela 2.3 apresenta o refinamento da difração de raios X obtido pelo método de Rietveld [93] começando com as posições atômicas indicadas por Fleet & Pan [94]. Os dados foram obtidos para difração em pó (pedaço moído com almofariz de porcelana e passado numa peneira com furos de 75 μm) usando a linha $K_{\alpha 1}$ do cobre, um monocromador de germânio e a geometria de Bragg-Brentano. A aquisição foi feita com 40 kV, 30 mA, rotação da amostra em 3 °/s e passos no ângulo 2θ de aquisição de 0,05° a cada 15 s. A figura A.2 apresenta o resultado do refinamento dos dados.

As amostras DPF# e DBF# também foram analisadas para obter mais informações. As amostras numeradas como 1 são referentes a apatita usada neste trabalho, enquanto as amostras numeradas como 2 são referentes a uma outra apatita que é certamente de Durango. Ambas foram irradiadas na mesma montagem. Depois delas voltarem do reator, as micas foram desacopladas e quimicamente atacadas (ácido fluorídrico 48% à 15°C por 90 minutos). Em posse das apatitas e micas atacadas (com seus traços revelados), procedemos para a contagem da densidade superficial de traços. Esta é feita utilizando um microscópio óptico que possui um grade quadrada em uma de suas oculares. Define-se um espaço desta grade ao qual dá-se o nome de campo. Este espaço é mantido durante as contagens em uma mesma amostra e todos os traços que estão na superfície e aparecem dentro do campo são contados. Através de uma régua microscópica, é possível determinar a área de cada campo (em geral, os resultados são apresentados em cm^{-2}). O deslocamento entre dois campos é mantido constante ao longo das medidas e é feita uma varredura em linhas pela amostra. Idealmente, é interessante medir pelo

Tabela 2.3: *Estequiometria e parâmetros da rede para a célula unitária da apatita.*

Elemento	24 átomos de O	25 átomos de O
Ca	9,495	9,891
P	5,697	5,935
Cl	0,084	0,087
F	1,248	1,300
Si	0,093	0,097
Al	0,013	0,014
Fe	0,008	0,009
Mn	0,002	0,002
Mg	0,007	0,007
Na	0,068	0,071
Ca/P	1,667	1,667
La	>2000 ppm	
Ce	>3000 ppm	
demais REEs	≈3220 ppm	
Th	271 ppm	
U	14,2 ppm	
a	9,3802(6) Å	
c	6,8761(6) Å	

menos 50 campos diferentes para ter uma boa amostragem e contar mais de dois mil traços para ter uma boa estatística (considerando que esta seja governada pela estatística de Poisson). Os resultados das medidas estão apresentados na tabela 2.4. As idades das amostras são dadas pela equação 1.4:

$$t = \frac{1}{\lambda_\alpha} \ln \left[1 + g \left(\frac{\rho_s}{\rho_i} \right) \left(\frac{\lambda_\alpha}{\lambda_F} \right) \left(\frac{R_U}{C_{238}} \right) \right]$$

na qual λ_α e λ_F são as constantes de decaimento por alfa e por fissão do isótopo ^{238}U (respectivamente, $1,55125 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ [95] e $8,45 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ [32]), g é o fator geométrico ($0,585 \pm 0,018$ medido pela técnica da razão entre as densidades [27]), ρ_s e ρ_i são as densidades medidas de

traços fósseis e induzidos, C_{238} é a fração do isótopo no urânio natural (0,99275 [96]) e R_U representa a fração de fissões por núcleo alvo, dada pela calibração do vidro (utilizou-se o IRMM 540, que contém $13,9 \pm 0,5$ ppm de urânio [90]) por um filme fino de urânio:

$$R_U = \frac{\rho_m^V}{\epsilon N_U} \quad (2.1)$$

na qual ρ_m^V é a densidade de traços medido no detector acoplado ao vidro e ϵN_U é o fator de calibração do vidro $\{\epsilon N_U^{IRMM\ 540} = (0,52 \pm 0,02) \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ [85]}. Como se observa na tabela 2.4, as idades obtidas para a apatita estudada neste trabalho foram compatíveis com a idade da apatita de Durango. Apesar das idades entre as diferentes orientações concordarem estatisticamente em dois desvios, há a observação de uma pequena anisotropia que pode estar relacionada à uma

Tabela 2.4: *Datação das apatitas.*

Identificação	N_s	n_s	ρ_s	N_i	n_i	ρ_i	Idade
			(10^5 traços/cm 2)			(10^5 traços/cm 2)	(Ma)
<i>prismática</i> {11 $\bar{2}$ 0}							
DPF1	1429	100	2,232 \pm 0,053	3170	100	4,953 \pm 0,099	29,7 \pm 1,5
	1028	50	2,056 \pm 0,127 ^a				27,4 \pm 2,1
DPF2	1585	100	2,477 \pm 0,080	3737	100	5,839 \pm 0,101	27,9 \pm 1,5
<i>basal</i> {0001}							
DBF1	3581	150	2,384 \pm 0,117	3074	100	4,803 \pm 0,087	32,7 \pm 2,1
DBF2	1642	100	2,566 \pm 0,065	3535	100	5,523 \pm 0,107	30,6 \pm 1,5

^a Densidade obtida pela curva de ataque químico.

N_s e N_i representam o número total de traços contados, enquanto n_s e n_i os campos contados para as densidades fóssil e induzida. Os erros reportados nesta tabela são o desvio padrão da média para as densidades e a devida propagação de erros para a idade. As amostras foram irradiadas com três pedaços de vidro IRMM 540 e foram acoplados seis pedaços de mica nestes vidros. Como não foi observado um gradiente entre as densidades nas micas, para o cálculo da idade foi utilizado o valor médio entre todas medições: $\rho_m^V = (4,924 \pm 0,039) \times 10^5$ traços/cm 2 . As apatitas foram atacadas com 1,1 M HNO $_3$ por 60 s.

Tabela 2.5: *Medidas de traços em traços (confinados).*

Identificação	N	L	SD
		(μm)	(μm)
<i>prismática</i> $\{11\bar{2}0\}$			
Durango (induzidos)	106	16,23 \pm 0,09	0,91
VB3P (induzidos)	46	15,97 \pm 0,13	0,90
PF2-4 (fóssil)	68	14,22 \pm 0,13	1,09
VB4P (induzidos) ^a	58	15,75 \pm 0,12	0,91
VB5P (induzidos) ^b	46	14,87 \pm 0,13	0,88
<i>basal</i> $\{0001\}$			
VB1B (induzidos)	41	15,76 \pm 0,13	0,83
VB4B (induzidos) ^a	41	15,36 \pm 0,16	0,99

^a 5,5 M HNO_3 à 21° C por 20 s.

^b 4,0 M HNO_3 à 25° C por 15 s.

As demais amostras foram atacadas com 1,1 M HNO_3 à 20° C por 60 s.

N representa o número de medidas, *L* o comprimento confinado e *SD* o desvio padrão das medidas.

diferente eficiência de observação. Este assunto será abordado novamente quando da discussão dos resultados para os diferentes ataques químicos.

Medidas do comprimento confinado de traços fósseis e induzidos na superfície prismática também foram realizadas. A tabela 2.5 apresenta o resultado das medidas e é possível observar uma redução próxima a 10% no comprimento confinado dos traços fósseis em relação aos induzidos. Isto significa que a amostra experimentou baixas temperaturas (próximas a da superfície) durante seu resfriamento de 27–33 Ma.

2.4 Estimativa do diâmetro do traço latente

O diâmetro latente (sem ataque químico) dos traços pode ser estimado usando medidas espectroscópicas (infra-vermelho e Raman). Para isto, a quantidade de danos causados pela

irradiação deve ser grande o suficiente para causar alguma alteração nos modos de vibração da amostra. Liu *et al.* [79] observaram um desdobramento do modo de estiramento simétrico ν_1 do ânion fosfato (modo mais intenso da espectroscopia Raman localizado em 964 cm^{-1}) com aumento da fluência para irradiações com urânio. Assim, realizamos uma série de medidas com infra-vermelho usando o modo de reflexão (*Attenuated Total Reflectance*, ATR) nas amostras VTB#. Neste caso, também medimos as amostras VTP#. A diferença entre estas amostras é que a primeira está orientada em seções basais, enquanto a segunda em prismáticas. Ambas foram irradiadas com alta fluência e possuem uma região da superfície que não foi irradiada. Mesmo que as duas regiões a serem medidas estejam na mesma amostra, o modo ATR é bastante sensível às variações na distância entre o prisma e a amostra (no equipamento utilizado, a distância era controlada por um parafuso de pressão), pois estes devem estar em contato óptico, uma vez que o modo de medida utiliza o fenômeno da reflexão interna total. Como acreditamos ser muito difícil cumprir este requisito, os espectros precisaram ser normalizados. Para tal, utilizamos um pico não esperado em torno de 1100 cm^{-1} , pois se ele não é inerente a amostra e está presente no equipamento de medida, deveria ser o mesmo em todos os casos. Um exemplo de distinção entre os espectros após esta normalização (indicada por uma seta) está apresentada na figura 2.2.

Para analisar os dados, usaremos um modelo de saturação. Considerando que cada traço possui um raio r , a área superficial ocupada pelos traços quando sua fluência alcança o valor ϕ pode ser dada por [97]:

$$A(\phi) = 1 - e^{-\pi r^2 \phi} \quad (2.2)$$

Expandindo a exponencial em primeira ordem e observando que $1 - A(\phi)$ é a fração intacta do material, podemos reescrever:

$$f = 1 - A(\phi) = 1 - \pi r^2 \phi \quad (2.3)$$

Agora associamos f com a razão entre as intensidades dos picos em regiões irradiadas e não irradiadas. Analisaremos os dois picos e o vale do espectro indicados pelas letras a , b e c (figura 2.2), como originalmente proposto por Sidall & Hurford [98], mas para análise da composição química da apatita em relação ao seu elemento terminal (flúor, cloro ou hidroxila). Com as

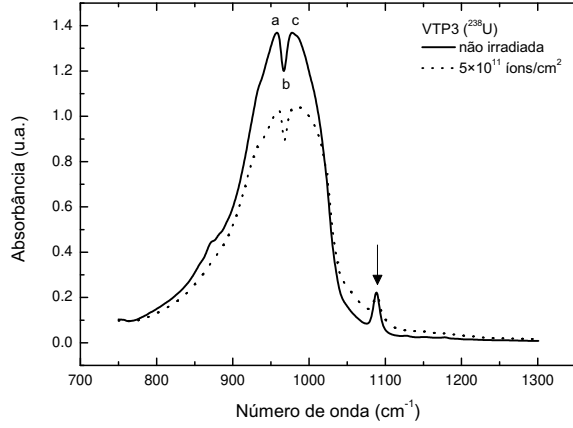


Figura 2.2: Espectros de infra-vermelho obtidos em duas regiões (irradiada e não-irradiada com ^{238}U) da amostra VTP3.

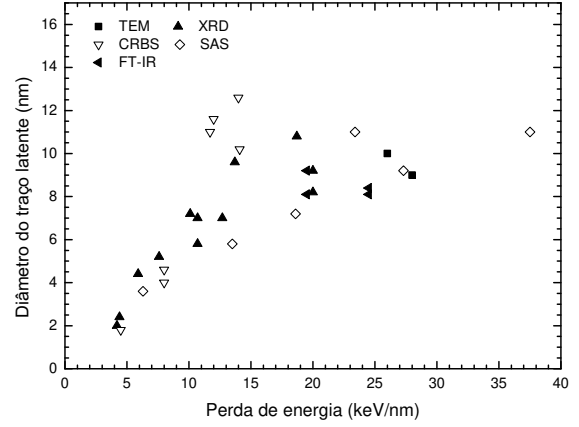


Figura 2.3: Diâmetro latente de traços em apatita em função da perda de energia do íon, medidos por diferentes técnicas. Os dados estão compilados na tabela A.2.

razões dos valores entre cada espectro (f), podemos calcular o raio do traço com a equação 2.3. Estes raios variam entre 3,89–5,35 nm e 3,18–4,82 nm para as amostras irradiadas com samário e urânio, respectivamente, na orientação basal. Como os picos medidos pelo infra-vermelho estão entre 954–990 cm^{-1} , podemos calcular seu comprimento de penetração. Este comprimento é calculado pelo fato de que quando a radiação infra-vermelha é totalmente refletida na interface prisma-amostra, existe um campo elétrico evanescente que penetra a amostra decaindo exponencialmente. Na distância em que este campo é reduzido por um fator e , define-se o comprimento de penetração [99]:

$$D_P = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\text{sen}^2\theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.4)$$

na qual $\theta=45^\circ$ é o ângulo utilizado no modo ATR, $n_1=2,4$ o índice de refração do prisma de ZnSe e $n_2=1,636$ o índice de refração da apatita. Assim, o comprimento de penetração está entre 3,56–3,70 μm . Novamente, com auxílio do programa SRIM, podemos calcular a perda de energia média neste alcance, interpolando os dados da curva de perda de energia por distância

percorrida. Obtivemos 19,5 e 24,5 keV/nm para o samário e o urânio, respectivamente. Estes valores estão na figura 2.3 junto com uma compilação de dados para apatita (a tabela A.2 apresenta mais informações sobre estes dados, além de suas referências). Como os valores concordam com as demais medidas, eles dão suporte à metodologia utilizada.

Capítulo 3

Estudo da cinética de ataque químico

Neste capítulo, investigaremos o ataque químico do mineral apatita com ácido nítrico. Na literatura existem diversas condições (duração, temperatura e concentração) de ataque reportadas. As temperaturas variam entre 20–25°C (incluindo ataques a temperatura ambiente) e as concentrações entre 0,4–5,5 M¹. A duração é escolhida de maneira que se alcance um *plateau* no comprimento e densidade. Os ataques químicos escolhidos para este trabalho estão relacionados na tabela 3.1 e visam cobrir os ataques químicos encontrados na literatura. Primeiro, duas curvas de ataque químico são levantadas, em seguida, emprega-se os ataques escolhidos em medidas da taxas de dissolução e da distribuição de comprimentos projetados de traços de fissão induzida. Com os resultados, discute-se o déficit de alcance (razão entre o comprimento

¹A concentração mais baixa é reportada como 2,5%. Para calcular sua molaridade, consideramos que esta é a porcentagem em peso e que a densidade da solução é 1,0119 g/ml.

Tabela 3.1: Ataques químicos escolhidos para este trabalho.

Concentração do ácido nítrico	Temperatura	Duração	Referência
(M)	(°C)	(s)	
0,1	20	300	este trabalho
1,1	20	50–60	[54]
4,0	25	15	[100]
5,5	21	20	[52]

medido e o alcance simulado dos íons), a função resposta (razão entre as taxas de dissolução no traço e no material não irradiado) e a geometria dos traços.

3.1 Curvas de ataque químico

Como serão investigados um novo ataque químico de baixa concentração (0,1 M) e traços de íons, que eventualmente podem possuir uma resposta diferente em relação ao ataque químico, levantamos duas novas curvas de ataque. Estas curvas medem a densidade de traços e, no caso dos traços de íons, o comprimento projetado em função da duração de ataque. Utilizou-se as amostras VB1P, VB1B e 45F2-1. Os resultados estão apresentados nas figuras 3.1 e 3.2. É possível notar (figura 3.1) uma enorme anisotropia em relação a revelação dos traços nas orientações basal e prismática para o ataque com 0,1 M. Outras amostras (VB2P e VB2B) foram atacadas por 300 s e o mesmo efeito de anisotropia foi observado (ver densidades da tabela 3.3). Para ter certeza que isto não foi acarretado por algum problema com as amostras, VB1P e VB1B foram repolidas e atacadas por 60 s com 1,1 M e não apresentaram anisotropia (novamente, ver densidades da tabela 3.3). Assim, podemos concluir que ataques com concentrações próximas à 0,1 M não devem ser utilizados por apresentar diferentes eficiências de revelação. Já para a curva de ataque com 1,1 M, podemos observar (figura 3.2) que o comprimento projetado alcança o *plateau* aos 30 s, mas a densidade ainda cresce até 40 s. Escolheu-se um ponto após o início do *plateau* (50 s) para a duração do ataque padrão nas amostras 45F#-# e 45N#-#.

Como fizemos um ataque prolongado com a amostra 45F2-1, podemos investigar o comportamento dos traços de íons em mais detalhes. Para o começo da curva, o modelo de ataque químico proposto por Moreira *et al.* [101] foi ajustado, sendo o comprimento inicial definido pela média dos pontos no *plateau* ($4,55 \pm 0,04 \mu\text{m}$, valor que também será utilizado como comprimento projetado inicial na discussão do tratamento térmico). Os dados do ajuste estão apresentados na tabela C.1. É possível notar a diminuição dos traços com a continuação do ataque químico. É importante ressaltar que todas as medidas de comprimento projetado foram realizadas do centro da abertura superficial até a ponta do traço, como indicado na figura 3.3. O comportamento do comprimento projetado com o prolongamento do ataque depende estritamente das

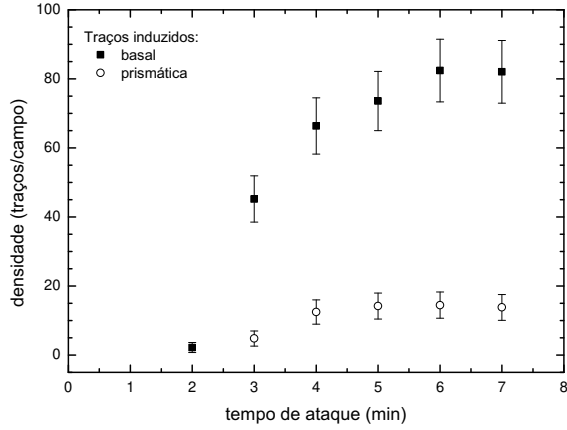


Figura 3.1: *Curva de ataque para a concentração 0,1 M. Medida da densidade em função da duração do ataque químico para traços de fissão induzidos.*

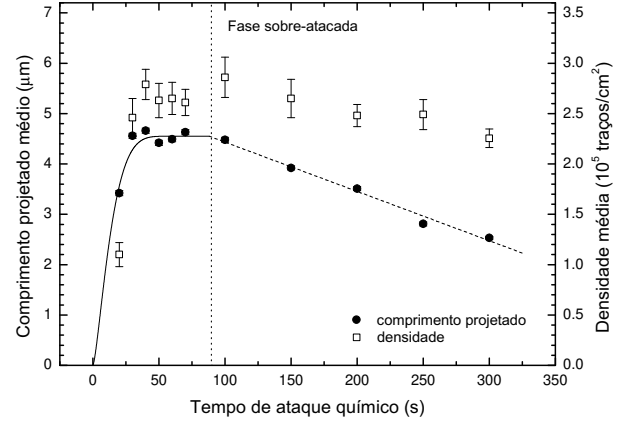


Figura 3.2: *Curva de ataque para a concentração 1,1 M. Medidas da densidade e comprimento projetado para traços do isótopo ^{152}Sm .*

taxas de ataque e da posição do centro do traço em relação ao eixo que descreve a trajetória da partícula. Pelo menos três taxas são necessárias para descrever simplesmente a evolução do perfil: uma perpendicular à superfície, V_B^{surf} ; outra na direção da ponta da figura de ataque, V_B^{tip} ; e a última para o alargamento lateral, V_B^{lat} (as três taxas estão indicadas por setas na figura 3.3b). Esta ideia é bastante parecida com aquela apresentada nas figuras 20 e 21 do artigo de Jonckheere & van den Haute [89]. Supondo que todas estas taxas sejam constantes e pelo limitado número de pontos experimentais (que indicam uma tendência linear simples), nós agrupamos todas as taxas em um único termo representando a competição entre elas, V_B^{comp} . Caso este termo seja negativo, o comprimento projetado do traço irá diminuir com o prolongamento do ataque químico. Caso ele seja positivo, o comprimento projetado irá aumentar. Desta maneira, a evolução do comprimento projetado pode ser descrita por:

$$p = p_0 + V_B^{comp} (t - t_0) \quad (3.1)$$

na qual p é o comprimento projetado medido, p_0 é o comprimento projetado no *plateau* e t_0 é o início da fase sobre-atacada. Esta fase pode ser definida como o início do deslocamento visual do centro da figura de ataque (por deslocamento visual, queremos dizer que este é maior que

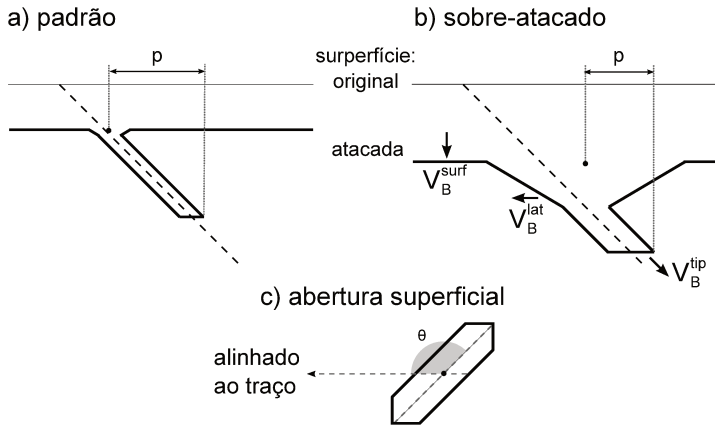


Figura 3.3: Descrição das medidas: a) comprimento projetado para uma amostra com ataque químico padrão; b) comprimento projetado para uma amostra sobre-atacada; e c) aberturas superficiais maior e alinhada ao traço.

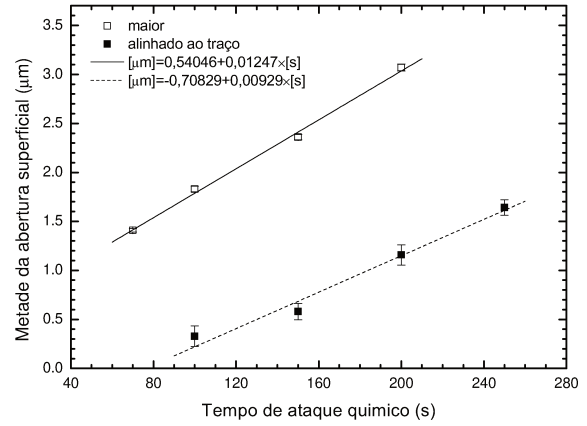


Figura 3.4: Medidas da evolução da abertura superficial para a amostra 45F2-1. Amostra 45F2-1 atacada com concentração 1,1 M à 20°C.

nossa precisão). Portanto, encontramos traços sobre-atacados para tempos maiores que ≈ 88 s.

Outra informação que podemos obter deste experimento é a taxa de aumento na abertura superficial. Através de imagens obtidas durante as medidas, os dados da abertura superficial dos traços foram adquiridos com auxílio do programa ImageTool, conforme representado na figura 3.3c, ou seja, mediu-se o comprimento projetado até o lado da abertura, o comprimento total da outra abertura e o ângulo entre estes dois. O ângulo médio foi de $\approx 133^\circ$. Da primeira medida, descontou-se o comprimento projetado medido para aquele instante do ataque e pelo valor do ângulo foi possível obter a distância entre os lados menores da abertura. As medidas dos dois lados foram divididas pela metade para calcular a taxa de aumento da abertura. O resultado está apresentado na figura 3.4.

3.2 Taxas de dissolução da superfície

As taxas de dissolução na apatita para as concentrações de ácido nítrico apresentadas na tabela 3.1 foram medidas utilizando o método da máscara [102–104]. Este se baseia na deposição de algum material que proteja um pedaço da superfície do mineral durante o ataque químico. O material deve ser de fácil remoção e não pode danificar a superfície do mineral. Assim, pode-se medir o degrau entre as superfícies atacada e não-atacada com auxílio, por exemplo, de um perfilômetro. Das medidas de degraus para diversas durações do ataque químico é possível obter a taxa de dissolução do mineral. Neste experimento utilizamos as amostras 01MP#, 01MB#, 11MP#, 11MB#, 40MP#, 40MB#, 55MP# e 55MB#, nas quais os dois primeiros números indicam a concentração do ácido e as letras *P* e *B* as orientações prismática e basal, respectivamente. Cada identificação representa um conjunto de cinco amostras atacadas por diferentes durações. Além destas amostras, utilizamos as amostras 11MPN# e 11MBN# que foram pré-aquecidas (450°C por 24 horas). Este conjunto foi preparado para verificar se há alguma influência do pré-aquecimento no ataque químico, como já foi observado para a titanita [105]. Também para este ataque com 1,1 M, a primeira amostra não pré-aquecida atacada com 5 s também foi subsequentemente atacada para verificar se há um erro sistemático no ataque químico. Em torno de dez medidas foram feitas para cada degrau e a média destes dados foi utilizada para fazer um gráfico do degrau pela duração do ataque. A figura 3.5 mostra o degrau obtido após o ataque, mas desta vez medido pela microscopia de força atômica, enquanto a figura 3.6 apresenta uma medida realizada com perfilômetro para cada degrau na orientação prismática com a concentração 1,1 M.

As tabelas A.3 e C.3 resumem, respectivamente, os dados dos degraus e os resultados obtidos para ajustes lineares forçando a curva a passar pela origem (enquanto o ataque químico não for iniciado, não pode haver degrau algum). Duas observações são bastante curiosas nestes dados. A primeira é que a razão entre as taxas de dissolução se inverte (figura 3.7) conforme a concentração do reagente aumenta e isto parece ser independente da temperatura (pelo menos, no intervalo de temperaturas estudado). Pela modelagem do processo de ataque químico, Stübner *et al.* [106] observaram que o aumento da concentração do reagente acelera o processo de dissolução (não linearmente), mas também muda as taxas relativas dos processos sub-atômicos, podendo causar

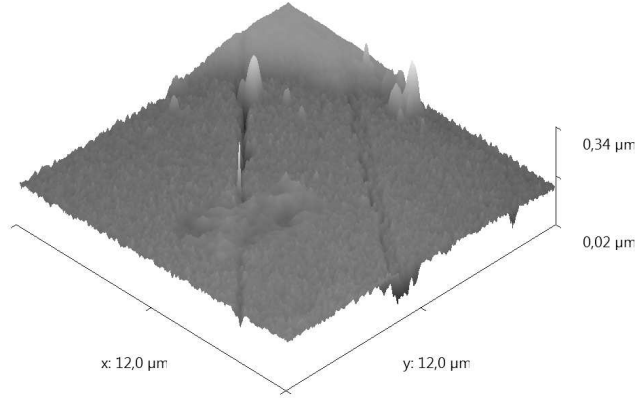


Figura 3.5: *Degrau medido por microscopia de força atômica na amostra VTB2 atacada por 10 s (concentração 1,1 M).*

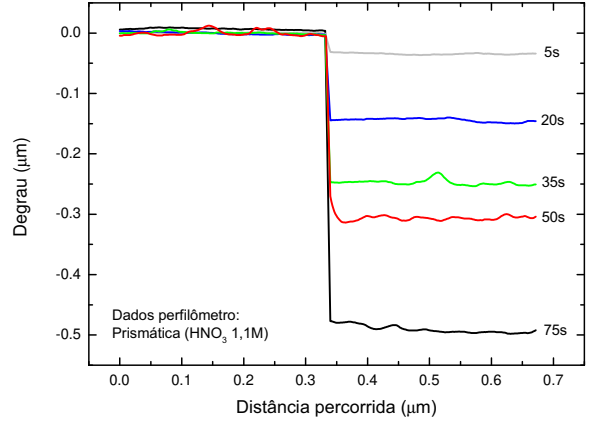


Figura 3.6: *Exemplos de medida do degrau para as amostras 11MP#.*

alterações no formato dos traços atacados na mesma orientação com diferentes concentrações. Além disso, os dados corroboram com as investigações de outros autores, que encontraram taxas de dissolução maiores para a orientação prismática, quando utilizada uma baixa concentração [89], e maiores para a orientação basal, quando utilizada uma concentração mais alta [107]. A segunda observação é que o pré-aquecimento das amostras diminui sua taxa de dissolução, mas sem alterar a razão entre as diferentes orientações (para possibilitar esta comparação, as amostras foram atacadas juntas em cada duração do ataque). Ainda comparando as taxas, os valores obtidos para o ataque químico em passos na mesma amostra foram maiores do que quando se utiliza uma amostra para cada ponto, como esperado. Das duas taxas, podemos obter o erro sistemático pela seguinte relação:

$$V_B^{ind} (t + \sigma_t) = V_B^{passos} t \quad (3.2)$$

na qual V_B^{ind} é a taxa utilizando amostras diferentes para cada ponto e V_B^{passos} é a taxa utilizando a mesma amostra. As correções na duração do ataque obtidas foram $\sigma_t^{basal} = (0,377 \pm 0,024) \times t$ e $\sigma_t^{prism} = (0,360 \pm 0,015) \times t$. Considerando o ataque químico de 5 s, encontramos um erro sistemático de $\approx 1,8$ s. Esta correção será utilizada para comparar os dados de *annealing* da

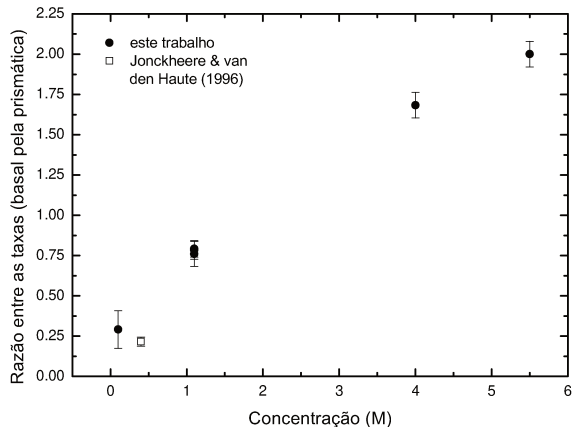


Figura 3.7: Razão entre as taxas de ataque em função da concentração do reagente. Razão para 0,4 M extraída de Jonckheere & van den Haute [89].

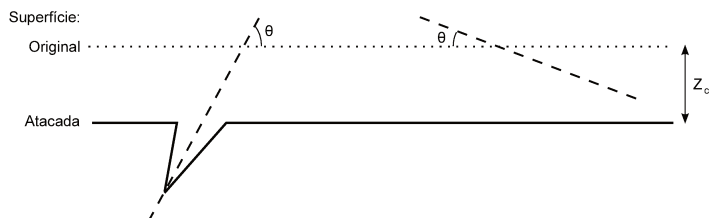


Figura 3.8: Descrição da condição para revelação de um traço pelas relações entre as taxas de ataque químico. Adaptado de Wagner & van den Haute [1].

abertura superficial e do comprimento total dos traços de íons no próximo capítulo. Vale também notar que, mesmo obtendo três valores diferentes para cada taxa em diferentes condições (sem e com pré-aquecimento e para o ataque em passos) com o ataque na concentração 1,1 M, as razões entre as taxas nas duas orientações se mantem.

Com os valores das taxas de dissolução e considerando as durações para o ataque padrão (tabela 3.1) em cada concentração é possível calcular qual a camada removida da superfície. Estes valores variam entre 0,19–0,54 μm e 0,16–0,45 μm para as orientações prismática e basal, respectivamente. A profundidade z do traço pode ser relacionada com seu comprimento atacável L por:

$$z = L \text{ sen } \theta \quad (3.3)$$

na qual θ é o ângulo do traço em relação ao plano da superfície. Disto podemos calcular valores para o ângulo crítico, considerando a profundidade crítica como a camada removida em cada ataque, e atribuir valores para a função resposta (razão entre as taxas de dissolução do traço e do material). A figura 3.8 ilustra esta situação, na qual têm-se que para um traço ser revelado,

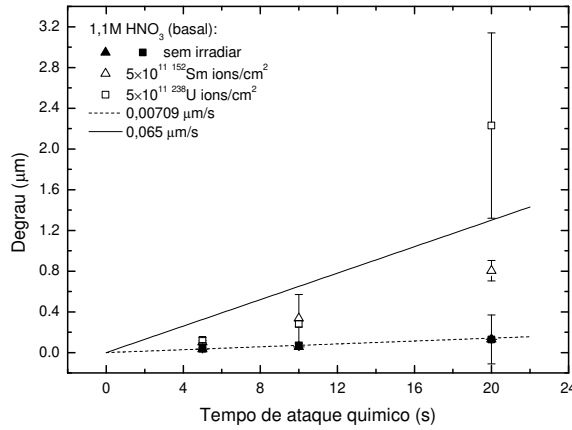


Figura 3.9: *Evolução dos degraus nas amostras VTB2 e VTB3 (concentração 1,1 M).*

ele deve obedecer a condição:

$$V = \frac{V_T}{V_B} = \frac{1}{\text{sen } \theta_c} = \frac{L}{z_c} \quad (3.4)$$

Considerando o comprimento confinado para traços induzidos (tabela 2.5), a função resposta possui valores entre 34–79.

As amostras VTB# também foram recobertas com a máscara e atacadas. Neste caso, como a densidade de traços é alta na região irradiada, espera-se que estes comecem a se encavalar e que seja possível obter um valor experimental direto para a função resposta (se a fluência nominal estiver correta, pela evolução da abertura superficial e pela equação 2.2, os traços deveriam se encavalar antes do primeiro segundo de ataque químico). Os dados medidos estão apresentados na figura 3.9. Apesar do valor para função resposta obtido por este método estar próximo a 10, o resultado é satisfatório pela dificuldade em avaliar se esta medida reflete a taxa de dissolução dos traços ou apenas a sobreposição das figuras de ataque (aberturas superficiais dos traços). Nota-se que o valor da amostra irradiada com urânio para 20 s de ataque químico apresenta um valor para a função resposta mais próximo daqueles obtidos com traços confinados (≈ 16).

3.3 Distribuição de comprimentos projetados (traços de fissão)

Dakowski [108] foi um dos primeiros autores a obter a distribuição de comprimentos projetados de traços de fissão para uma superfície interna de minerais espessos, quer dizer, quando a espessura do mineral é maior do que o alcance dos fragmentos. Para obter tal distribuição, o autor supôs seis hipóteses, a saber: homogeneidade e isotropia dos traços no mineral; comprimento único (constante) para os traços; a taxa de ataque químico para amostra (camada removida) é desprezível perante a mesma taxa para os traços; o comprimento completo dos traços é revelado pelo ataque; e todos os traços são medidos. Vale comentar que de todas estas hipóteses, as duas primeiras (homogeneidade e isotropia) são geralmente aceitas para a utilização do método dos traços de fissão. As demais, em geral, não são válidas, mas levando-as em conta, pode-se obter distribuições esperadas para comparação com as obtidas experimentalmente. De qualquer forma, utilizando estas hipóteses, o autor descreveu o que batizou de geometria “porco-espinho”, a qual podemos descrever de uma maneira simples considerando que, numa camada interna do mineral com espessura dz , é possível unir as extremidades de traços presentes nesta camada em um único ponto. Seguindo as hipóteses de homogeneidade e isotropia, o número médio de traços por unidade de volume que possuem esta extremidade inferior no intervalo de profundidade entre z e $z + dz$ e a inclinação entre θ e $\theta + d\theta$ é dado por:

$$N(z, \theta) dz d\theta = N \cos\theta dz d\theta \quad (3.5)$$

Pela transformação de variáveis e considerando a relação entre o comprimento projetado e a profundidade ($z = p \operatorname{tg}\theta$), obtém-se:

$$N(p, \theta) = N \left| \frac{\partial z}{\partial p} \right| dp d\theta = N \sin\theta dp d\theta = N dp d(\cos\theta) \quad (3.6)$$

Agora resta apenas integrar o ângulo θ nos limites apropriados para obter as distribuições de comprimento projetado em cada geometria de interesse (das interna e externa do mineral e a do detector externo) [109]. Considerando um traço com comprimento atacável L (neste caso, por hipótese, este valor é constante e igual ao alcance total dos fragmentos), o domínio de integração

está entre 0 e $L \cos\theta$ para o comprimento projetado e entre 0 e 90° para o ângulo θ , ou seja:

$$N(p) dp = N \int_1^{p/L} d(\cos\theta) = N \left(1 - \frac{p}{L}\right) dp \quad (3.7)$$

Jonckheere & van den Haute [110] discutiram as hipóteses do trabalho de Dakowski, assim como utilizaram os seus resultados para verificar a influência de variações no comprimento dos traços (seguindo uma distribuição Gaussiana), a assimetria dos alcances (o fragmento leve sempre possui um alcance maior), a revelação pelo ataque químico, o mau posicionamento do cursor durante a realização das medidas e qual seria o melhor parâmetro para ser utilizado como critério para revelação (comprimento projetado, comprimento atacável, profundidade ou ângulo críticos). Uma nova distribuição pode ser obtida integrando a equação 3.7 em relação ao comprimento (agora podendo assumir uma dispersão de valores) e a dividindo pela média do mesmo:

$$N(l, p) = N(l) \frac{l}{L} \left(1 - \frac{p}{l}\right) dl dp \quad (3.8)$$

Supondo que a distribuição de comprimentos $N(l)$ é Gaussiana, possuindo a média L e o desvio padrão s , pode-se obter a seguinte relação:

$$N(p) dp = \frac{N}{2} \left\{ \left(1 - \frac{p}{L}\right) \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{p-L}{\sqrt{2}s}\right)\right] + \frac{s}{L} \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-(L-p)^2/2s^2} \right\} dp \quad (3.9)$$

na qual erf representa a função erro.

Mais tarde, Jonckheere & van den Haute [27] mediram o comprimento projetado de traços induzidos na apatita de Durango a fim de determinar a eficiência de revelação e observação (ηq). Os autores utilizaram dois métodos (trapézio e regressão linear) para determinar o número total de traços esperados ajustando a equação 3.7 à distribuição de comprimentos (histograma). Depois, os valores para a eficiência foram obtidas pela divisão entre os números de traços medidos e esperados.

No presente trabalho, além de utilizar esta metodologia, a equação 3.9 também será ajustada aos dados para obter o valor esperado para o número de traços. Novas ideias também surgiram no tratamento destes dados. Primeiro, consideraremos somente o detector externo. A peculiaridade deste detector é que todos os átomos de urânio que originam os traços não estão no seu

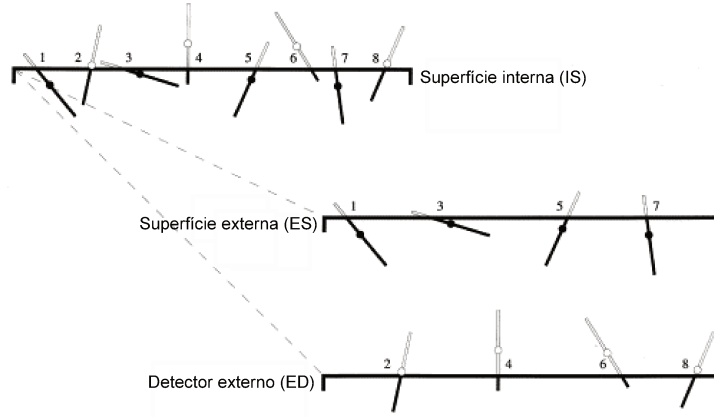


Figura 3.10: *Distinção entre as geometrias de detecção: superfícies interna (IS) e externa (ES) de um mineral e detector externo (ED). Extraído de Jonckheere & van den Haute [110].*

interior, mas sim no mineral em que ele está em contato (ver figura 3.10 para distinção e relação entre as diferentes geometrias). Assim, foram consideradas duas fontes de traços: uma para o fragmento pesado e outra para o leve, obtendo uma equação muito parecida com a equação 3.9:

$$\begin{aligned}
 N(p) dp = & \frac{N}{2} \left\{ \left(1 - \frac{2p}{L_L + L_H} \right) + \frac{p - L_L}{2(L_L + L_H)} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{p - L_L}{\sqrt{2} s_L} \right) \right] + \frac{s_L}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-(L_L - p)^2 / 2s_L^2}}{L_L + L_H} \right. \\
 & \left. + \frac{p - L_H}{2(L_L + L_H)} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{p - L_H}{\sqrt{2} s_H} \right) \right] + \frac{s_H}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-(L_H - p)^2 / 2s_H^2}}{L_L + L_H} \right\} dp \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

na qual L_L e L_H são os comprimentos médios dos traços para fragmentos leves e pesados sendo s_L e s_H seus respectivos desvios.

As equações acima para a distribuição ideal de traços foram ajustadas aos dados de frequência de cada comprimento (histogramas). Os dados da altura foram tomados como o centro da caixa de $1 \mu\text{m}$ do histograma e uma barra de erro Poissoniana (\sqrt{N}) foi atribuída a cada altura. Com os valores dos parâmetros e o programa Mathematica[©] 7.0, a área embaixo da curva foi calculada para obter o número de traços esperados. Estes valores dividiram o número de traços contados para encontrar a eficiência. Os resultados da análise para o detector externo medidos por diversos analistas estão apresentados na tabela 3.2. As amostras utilizadas neste caso fazem parte de um experimento realizado na Alemanha (*GQR experiment*).

Os valores dos melhores ajustes com estas equações estão apresentados nas tabelas C.4 e C.5. O cálculo do comprimento total de um traço de fissão na mica feito por cada modelo, em geral,

Tabela 3.2: *Cálculo das eficiências conjuntas de revelação e observação (ηq) de traços no detector externo (ED) feito pela razão entre o número de traços contados pelo número de traços esperados segundo distribuições ideais. Vide texto para mais informações sobre estas distribuições.*

Prismática

Distribuição	Método	Analista				
		1*	2	3	4	5
Equação 3.7	regressão	0,905	0,985	0,865	0,865	0,967
Equação 3.7	trapézio	–	0,978	0,841	0,830	–
Equação 3.9	“J invertido”	0,882	0,989	0,857	0,859	0,958
Equação 3.10	“duas fontes”	0,884	0,940	0,849	0,835	0,932

Basal

Distribuição	Método	Analista	
		1*	4
Equação 3.7	regressão	0,917	0,926
Equação 3.7	trapézio		0,921
Equação 3.9	“J invertido”	0,897	0,919
Equação 3.10	“duas fontes”	0,902	0,881

* Os dados para o cálculo da eficiência foram adaptados da referência [27]. Analistas: 1- Raymond Jonckheere; 2- Sandro Guedes; 3- Eduardo Curvo; 4- Igor Alencar; e 5- Cleber Soares.

A regressão linear e o método do trapézio foram feitos para o intervalo entre 2 e 9 μm . No caso do trapézio, $a=3 \mu m$. Para os outros métodos, utilizou-se os dados de comprimentos projetados superiores à 2 μm . Os valores do desvio padrão foram fixados: $s = 0,92 \mu m$; $s_H = 0,45 \mu m$; e $s_H = 0,80 \mu m$ [111]. As orientações prismática e basal se referem a apatita em que a mica estava acoplada.

apresenta valores (entre 17,1–22,8 μm) levemente abaixo dos valores reportados na literatura (entre 20,5–21,5 μm pelas referências [112, 113]), mas concorda com um déficit de alcance entre 0-10 % para mica [114]. Quanto aos valores da eficiência, no caso do detector externo, é possível observar uma grande variedade de valores (entre 0,830–0,989, diferença relativa de $\approx 17,5$ %),

Tabela 3.3: Cálculo da eficiência de revelação e observação numa superfície interna da apatita e medidas da densidade de traços. As condições dos ataques químicos estão na tabela 3.1.

Identificação	Concentração (M)	ηq		N_ρ	Densidade ^a (10 ⁵ traços/cm ²)
		“regressão”	“J invertido”		
<i>Prismática</i> {11 $\bar{2}$ 0}					
VB2P	0,1	–	0,750	1010	4,04±0,13
VB1P	1,1	0,805	0,845	2526	10,10±0,19
VB5P	4,0	0,853	0,891	2333	9,33±0,18
VB4P	5,5	0,866	0,886	2981	11,92±0,21
<i>Basal</i> {0001}					
VB2B	0,1	–	0,761	1767	7,07±0,19
VB1B	1,1	0,838	0,867	2380	9,52±0,18
VB5B	4,0	0,882	0,882	2211	8,84±0,18
VB4B	5,5	0,876	0,897	2259	9,04±0,16

^a Os erros representam o erro padrão das medidas.

N_ρ é o número de traços medidos em cem campos (sendo cada campo equivalente a 0,000025 cm²).

mas isto está ligado diretamente aos critérios de observação adotados por cada analista. Tanto que para uma mesmo observador esta diferença chega ao máximo em $\approx 5,1$ %.

Os métodos da regressão linear (equação 3.7) e do “J invertido” (equação 3.9) também foram aplicados às medidas da distribuição de traços na superfície interna (IS) da apatita para os diferentes ataques químicos. Neste caso, foram utilizadas as amostras VB#B e VB#P. A tabela 3.3 apresenta os resultados, incluindo as medidas de densidade nas amostras, enquanto as figuras 3.11 e 3.12 apresentam distribuições para duas concentrações diferentes (0,1 M e 4,0 M, esta última com um exemplo de ajuste para o cálculo da eficiência). É possível notar que os traços não parecem estar completamente revelados com o ataque de 0,1 M e, mais uma vez, este ataque se demonstra não recomendado para revelar traços de fissão. Vale comentar que, estudando a revelação dos traços em diversas orientações, Jonckheere & van den Haute [89]

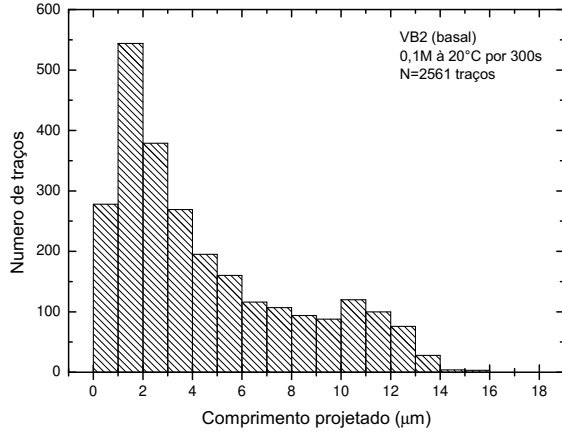


Figura 3.11: *Distribuição de comprimentos projetados para a superfície interna da apatita na orientação basal (amostra VB2B, atacada com concentração 0,1 M à 20°C por 300 s).*

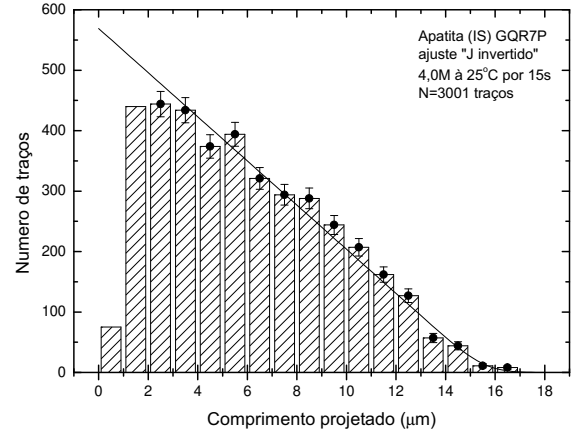


Figura 3.12: *Distribuição de comprimentos projetados para a superfície interna da apatita na orientação prismática (amostra GQR7P, atacada com concentração 4,0 M à 25°C por 15 s) e ajustada pela equação 3.9.*

encontraram uma anisotropia para ataques com 0,4 M HNO_3 à 25°C por 300 s. Mas no caso destes autores, o orientação prismática ($\{11\bar{2}0\}$) apresentou mais traços revelados.

Quando um gráfico da variação no comprimento atacável total pela eficiência de revelação e observação (ηq) obtido pelo ajuste dos histogramas da distribuição de comprimentos projetados no detector externo (ED) é feito, não é possível observar nenhuma tendência no gráfico (figura 3.13). No entanto, quando o mesmo gráfico é feito para o caso da superfície interna (IS), é possível notar uma tendência (figura 3.14): quanto menor o comprimento atacável, maior a eficiência. Esta diferença de comportamento pode explicar a discrepância observada nos fatores geométricos calculados a partir destas eficiências em relação aqueles calculados pela densidade, ou seja:

$$g = \frac{\rho_{ED}}{\rho_{IS}} \quad \text{e} \quad g = GQR = \frac{2\pi}{4\pi} \frac{[\eta q]_{ED}}{[\eta q]_{IS}} \frac{[2R]_{ED}}{[2R]_{IS}} \quad (3.11)$$

nas quais ρ representa a densidade superficial de traços medida em cada geometria, $[\eta q]$ suas eficiências de revelação e observação e $[2R]$ o alcance total dos fragmentos de fissão. Os dois

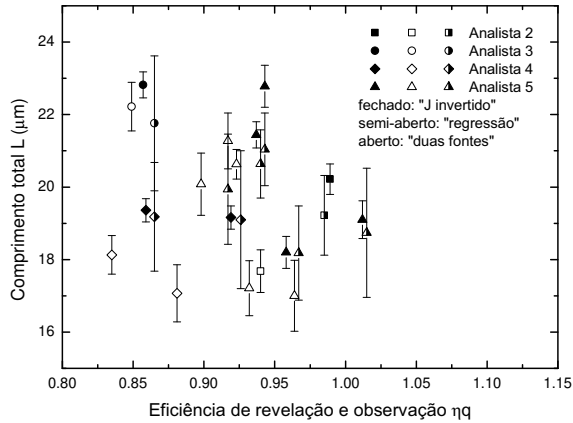


Figura 3.13: *Variação do comprimento atacável total e da eficiência de revelação/observação ajustados para diversos analistas nas medidas de comprimento projetado no detector externo (ED).*

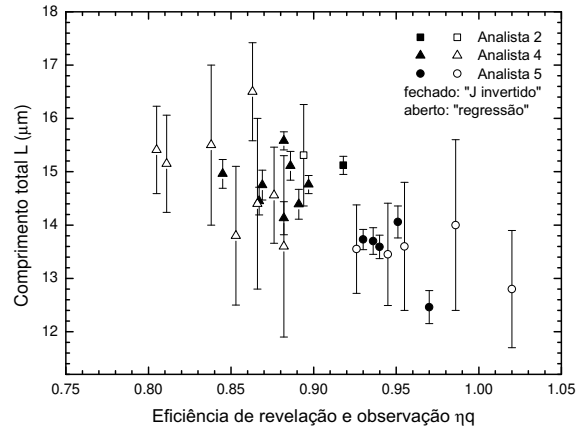


Figura 3.14: *Variação do comprimento atacável total e da eficiência de revelação/observação ajustados para diversos analistas nas medidas de comprimento projetado na superfície interna (IS).*

métodos para obtenção do valor do fator geométrico deveriam ser consistentes entre si, mas isto nem sempre é observado, provavelmente, por causa das diferentes tendências das geometrias em relação a eficiência de revelação e observação.

Continuando o estudo da distribuição de comprimentos projetados, abrimos mão da hipótese de que os fragmentos tenham o mesmo alcance para gerar uma nova distribuição ideal para a superfície externa levando em conta a assimetria dos traços:

$$\begin{aligned}
 N(p)dp &= \frac{N}{2} \frac{(L_L^2 + L_H^2) p}{L_H L_L (L_L + L_H)} \quad \text{para } p < L_H \\
 &= \frac{N}{2} \left[1 - \frac{(L_L - L_H) p}{L_L (L_L + L_H)} \right] \quad \text{para } L_H < p < L_L \\
 &= N \left(1 - \frac{p}{L_H + L_L} \right) \quad \text{para } p > L_L
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Estas equações foram obtidas por integração da mesma maneira que a da referência [109] e feita nos cálculos anteriores. A peculiaridade da superfície externa é que seu domínio de integração tem como limites para o comprimento atacável valores entre L_H e $L_H + L_L$ e neste

caso conta com a integração de duas distribuições triangulares. Como não conseguimos ajustar diretamente estas equações condicionais aos dados, fizemos simulações das distribuições de comprimentos projetados. A simulação se baseava numa distribuição mensurada. Ela procurava o comprimento em que a frequência acumulada da distribuição se alterava menos do que 50 traços (a figura 3.15 apresenta os dados desta maneira, indicando com uma seta o ponto em que o critério foi alcançado). Deste comprimento, ela determinava um intervalo entre menos um micron e mais dois micra para o comprimento L . Neste intervalo, a cada $0,1 \mu\text{m}$, ela sorteava aleatoriamente 100 valores para L_L e usava o vínculo $L = L_L + L_H$. Com estes valores, era gerado um histograma com as equações 3.12, tendo o mesmo número de traços que as medidas experimentais. Estes dois histogramas eram comparados usando o teste estatístico não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov [115]. Este teste mede a máxima diferença entre as distribuições cumulativas (não normais) experimental e hipotética (no nosso caso, aquela gerada com a equação 3.12 e o procedimento acima). Caso o histograma gerado passasse no teste ($p\text{-value} > 0,05$, calculado através de uma tabela), os valores dos comprimentos eram armazenados. A figura 3.16 mostra a comparação entre os dois histogramas. Com isto, foi possível obter valores para os comprimentos atacados de cada fragmento. Os valores obtidos foram $L_L^{basal} = 8,14 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $L_H^{basal} = 6,68 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $L_L^{prism} = 8,50 \pm 0,05 \mu\text{m}$ e $L_H^{prism} = 6,61 \pm 0,02 \mu\text{m}$.

Por fim, comparamos os valores obtidos para o comprimento em diversas situações: medidas dos traços confinados; ajustes para a superfície interna (IS); e simulação para a superfície externa (ES). Em um desvio, os valores dos ajustes para IS ainda não são estatisticamente concordantes com o valor obtido para o comprimento confinado (tabela 2.5). Isto indica que, pelo menos as medidas de comprimento projetado feitas pelo candidato, sofrem de algum erro intrínseco, diminuindo seu valor. Mesmo assim, considerando o valor superior dos comprimentos com desvio, estes estão acima daqueles obtidos com a simulação para ES, o que também indica que esta possui algum efeito de encurtamento quando os traços são gerados atravessando a superfície da amostra, deixando o mineral. De fato, Green (figura 2 da referência [116]) propõe que há um déficit intrínseco quando se realiza uma medida de comprimento projetado. No entanto, Laslett *et al.* [117] contra-argumentam que as medidas de comprimento confinado podem estar sendo realizadas em traços sobre-atacados. Watt & Durrani [118] observaram que, enquanto a

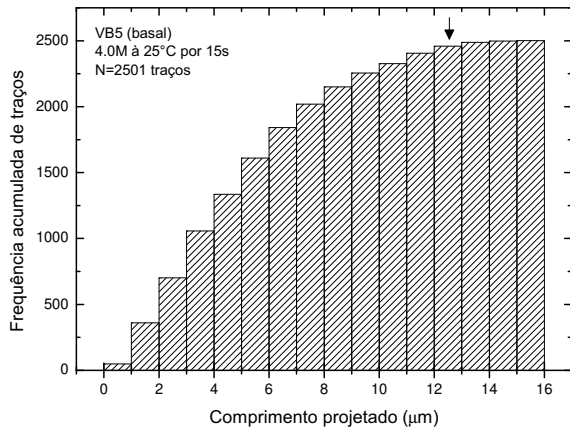


Figura 3.15: *Distribuição acumulada de comprimentos projetados para a superfície interna da apatita (amostra VB5B). A seta indica o ponto aonde o comprimento projetado passa a aumentar menos de 50 traços.*

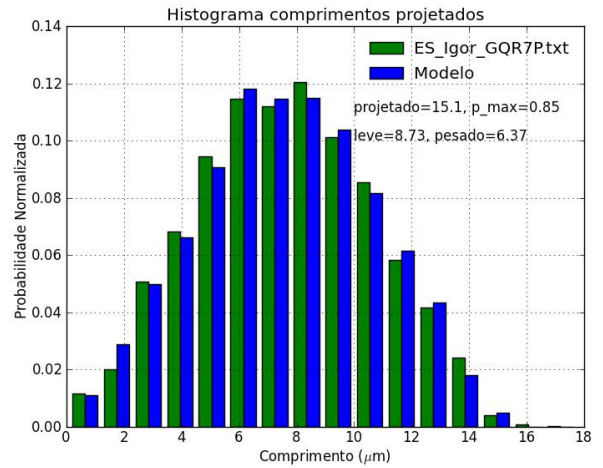


Figura 3.16: *Teste Kolmogorov-Smirnov para comparação entre as distribuições de traços gerados pela equação 3.12 e medidos (amostra GQR7P, prismática).*

densidade alcança o *plateau* após certo instante do ataque químico e se mantém constante, o comprimento confinado continua a aumentar após este instante. Talvez isto explique o intervalo de valores para o comprimento confinado de traços de fissão induzida sem *annealing* reportados na literatura, por exemplo, para a apatita de Durango (15,91–16,55 μm [49, 52–54, 119]).

3.4 Conteúdo de urânio nas amostras

Através das densidade e eficiências de detecção obtidas anteriormente, vamos estimar o conteúdo de urânio nas amostras VB# (atacadas com diferentes concentrações de ácido nítrico) para compará-lo com o valor fornecido pela análise química da ActLabs (14,2 ppm com valor mínimo de detecção 0,1 ppm, considerado como sua precisão) e na apatita de Durango usando a dosimetria por filmes finos de urânio natural para comparar com o valor medido por Hasebe *et al.* usando espectrometria de massa (14,9 ppm [120]). Abordaremos duas metodologias. A primeira é muito próxima àquela proposta por Enkelmann *et al.* [37]. A densidade de traços numa

superfície interna (IS) é proporcional à densidade volumétrica de traços (N) e ao comprimentos (L) dos mesmos [121]:

$$\rho = \frac{1}{2} N L \quad (3.13)$$

Para a superfície interna da apatita, apenas acrescentamos um fator devido à eficiência de detecção ($[\eta q]_{IS}$ calculado na tabela 3.3):

$$\rho_{IS} = \frac{1}{2} N_i L_{IS} [\eta q]_{IS} \quad (3.14)$$

De maneira similar, podemos acrescentar os fatores de correção para um detector externo (como a mica muscovita acoplada ao vidro de referência dopado com urânio). Estes incluem, além da eficiência de revelação e observação para o detector externo (tabela 3.2), as diferenças de alcance ($[2R]$) entre o material emissor (vidro) e o detector (mica) e o fator de geometria (2π neste caso), ou seja [114]:

$$\rho_{ED} = \frac{1}{2} g_{ED} N_i L_{ED} [\eta q]_{ED} \frac{[2R]_{vidro}}{[2R]_{ED}} \quad (3.15)$$

Nas equações 3.14 e 3.15, N_i representa a densidade volumétrica de fissões do isótopo ^{235}U induzidas por nêutrons térmicos e é proporcional à concentração do isótopo ^{235}U (N^{235}) na amostra, a fluência de nêutrons térmicos (ϕ) e a seção de choque efetiva (σ) para fissão por nêutrons térmicos do isótopo ^{235}U . Explicitamente, deveria-se integrar o produto da seção de choque pela fluência em função da energia dos nêutrons térmicos. No entanto, como o mineral (apatita) e o monitor (vidro) são irradiados em conjunto, é possível escrever:

$$\left[\frac{N_i}{N^{235}} \right]_{IS} = \left[\frac{N_i}{N^{235}} \right]_{vidro} = \int \sigma \phi dE \quad (3.16)$$

Substituindo N_i nas equações 3.14 e 3.15, obtém-se:

$$N_{IS}^{235} = \frac{\rho_{IS}}{\rho_{ED}} \frac{g_{ED}}{[\eta q]_{IS}} \frac{[\eta q]_{ED}}{[2R]_{ED}} \frac{[2R]_{vidro}}{L_{IS}} \frac{L_{ED}}{L_{IS}} N_{vidro}^{235} \quad (3.17)$$

O número de átomos do isótopo ^{235}U vai estar relacionado com sua concentração isotópica (C_{235}), número do Avogadro (N_A), massa atômica do urânio (A_U), densidade da fonte de fragmentos (d_{fonte}) e concentração de átomos de urânio ($[U]$ em ppm):

$$N^{235} = C_{235} \frac{N_A}{A_U} d_{fonte} [U] 10^{-6} \quad (3.18)$$

Assim, obtém-se a equação final para o cálculo da concentração de urânio na amostra, medida numa superfície interna (IS), a partir da medida de densidade num detector externo (ED) acoplado a um material com quantidade conhecida de urânio:

$$[U]_{IS} = \frac{\rho_{IS}}{\rho_{ED}} \frac{d_{vidro}}{d_{apatita}} \frac{g_{ED} [\eta q]_{ED}}{[\eta q]_{IS}} \frac{[2R]_{vidro}}{[2R]_{ED}} \frac{L_{ED}}{L_{IS}} [U]_{vidro} \quad (3.19)$$

Como mencionado anteriormente, utilizamos o vidro referência IRMM-540, que contém $13,9 \pm 0,5$ ppm de urânio [90]. A densidade de traços medida para a mica acoplada a este vidro foi de $(5,64 \pm 0,07) \times 10^5$ traços/cm². A figura 3.17 apresenta os resultados obtidos para cada ataque químico. As densidades de traços e eficiências foram obtidas das tabelas 3.2 e 3.3. A densidade dos materiais foram 2,45 e 3,20 g/cm³ para o vidro e a apatita, respectivamente. O fator geométrico do detector externo é igual a 0,5. Os comprimentos utilizados para a mica e para a apatita foram aqueles obtidos com o ajuste pelo método do “J invertido” (equação 3.9, ajustes nas tabelas C.4 e C.5). A razão entre o alcance no vidro e na mica foi de 1,142 [37].

Os resultados foram excelentes para o ataque com 1,1 M, enquanto as demais concentrações apresentaram resultados aceitáveis. É importante notar que a precisão da medida do conteúdo de urânio pelo laboratório ActLabs pode estar subestimada.

A segunda metodologia se baseia na utilização de vidros dopados com urânio natural calibrados por filmes finos de urânio natural [18]. Neste caso, detectores externos acoplados à apatita e aos vidros dopados foram irradiados em conjunto. A densidade volumétrica de traços induzidos (N_i) é agora proporcional ao número de átomos de urânio por unidade de volume (N_U) e a fração dos eventos de fissão por núcleo alvo de urânio (R_U). Esta última pode ser descrita por:

$$R_U = \frac{\rho_{ED}^{vidro}}{\epsilon^{vidro} N_U^{vidro}} = \frac{\rho_{ED}^{ap}}{\epsilon^{ap} N_U^{ap}} \quad (3.20)$$

na qual o fator combinado $\epsilon^{vidro} N_U^{vidro}$ é calibrado para o monitor de vidro. ρ_{ED} é a densidade medida no ED para o vidro e a apatita (subscrito *vidro* e *ap*, respectivamente). Já o ϵ sozinho representa uma “eficiência” com unidade de comprimento, que pode ser descrita pela comparação com a equação 3.15 como:

$$\epsilon^{ap} = \frac{1}{2} g_{ED} [\eta q]_{ED} \frac{[2R]_{ap}}{[2R]_{ED}} L_{ED} \quad (3.21)$$

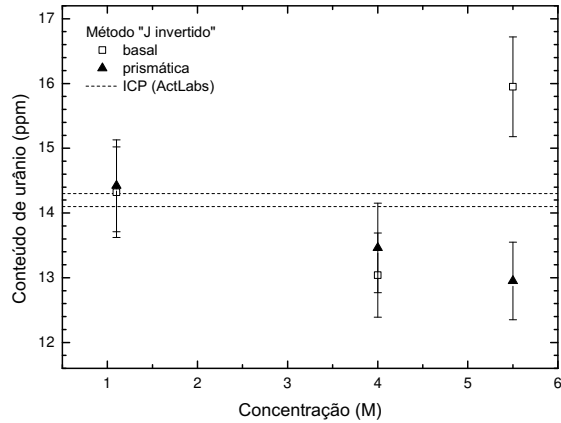


Figura 3.17: Concentração de urânio da apatita investigada neste trabalho calculada pela equação 3.19 usando os ajustes da equação para o “J invertido”.

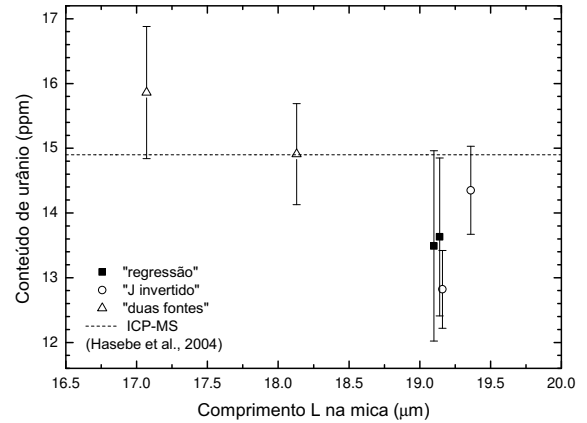


Figura 3.18: Concentração de urânio da apatita de Durango calculada pela equação 3.22 usando os ajustes das equações para a regressão linear, “J invertido” e “duas fontes”.

Desta maneira, a concentração de urânio em ppm para a apatita pode ser descrita por:

$$[U] = \frac{A_U}{N_{Ad}10^{-6}} \frac{2}{g_{ED}[\eta q]_{ED}} \frac{[2R]_{ED}}{[2R]_{ap}} \frac{1}{L_{ED}} \frac{\rho_{ED}^{vidro}}{\rho_{ED}^{ap}} (\epsilon^{vidro} N_U^{vidro}) \quad (3.22)$$

A figura 3.18 apresenta os resultados obtidos para o cálculo do conteúdo de urânio pela equação 3.22 em função do valor obtido para o ajuste do comprimento total L dos traços na mica. Os resultados para o conteúdo de urânio da apatita de Durango estão de acordo com o valor reportado por Hasebe *et al.* (14,9 ppm [120]). Este resultado em específico corrobora para a aplicação da metodologia de dosimetria de nêutrons utilizando vidros dopados com urânio natural calibrados por filmes finos de urânio natural.

3.5 Déficit de alcance

O valor total do comprimento atacado para os traços de samário medidos nas amostras 45F2-1 e 45N1-1, levando em conta a camada removida para 50 s e a inclinação do feixe, está próximo de 7,6 μm . Comparando este valor com aquele apresentado na tabela 2.2, observamos

um enorme déficit de $7,5 \mu\text{m}$. O único dado para o comprimento de traços de íons pesados na literatura foi reportado por Green *et al.* [49]. Estes autores irradiaram seções prismáticas da apatita de Durango com íons de níquel que possuíam 220 MeV e ângulo de incidência de 45° , encontrando um comprimento projetado de $14,0 \mu\text{m}$. Neste caso, o alcance obtido pelas simulações do SRIM foi $26,4 \mu\text{m}$ e o déficit é de $6,6 \mu\text{m}$ (a camada removida não foi incluída desta vez). Iremos comparar estes valores com aqueles obtidos para fragmentos de fissão obtidos pela distribuição de comprimentos projetados numa superfície externa (seção anterior), distribuição de comprimentos projetados oriundos de uma fonte de fissão externa (^{252}Cf) e pelas medidas do comprimento confinado.

Para investigar o déficit de alcance dos fragmentos de fissão pelo comprimento confinado, simulou-se a perda de energia dos fragmentos usando a curva de energia por massa (adaptado de Asghar *et al.* [122]). Combinamos os fragmentos pela conservação de prótons e pela liberação de 2 ou 3 nêutrons, de uma maneira parecida com que foi discutido por Crowley [123]. Com o conjunto de curvas da perda de energia em função da distância percorrida para os dois fragmentos, utilizamos o valor do comprimento confinado medido para a apatita de Durango (tabela 2.5) e estimamos o valor dos comprimentos dos fragmentos leve e pesado. Isto é demonstrado

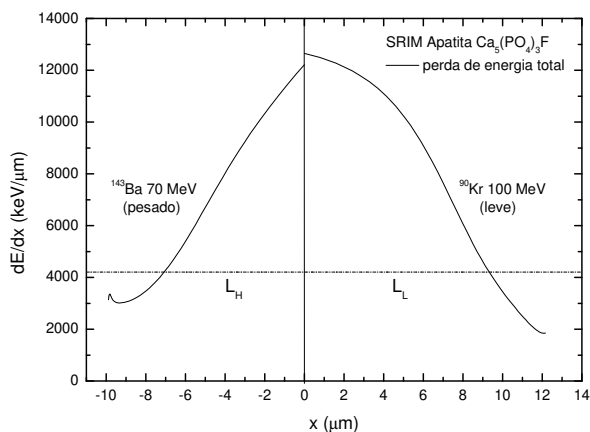


Figura 3.19: Simulação das perdas de energia em relação à distância percorrida para a reação $^{235}\text{U} + n \rightarrow ^{236}\text{U}^* \rightarrow ^{90}\text{Kr} + ^{143}\text{Ba} + 3n$.

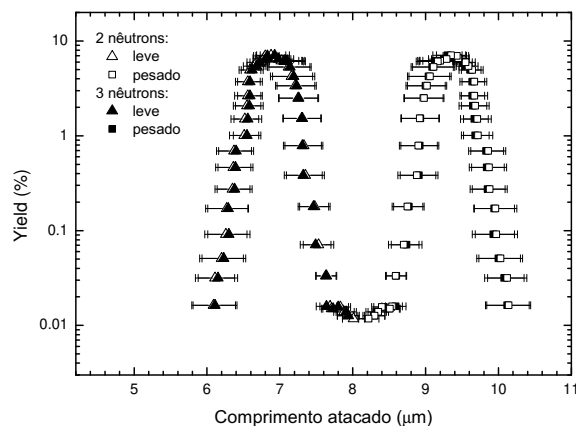


Figura 3.20: Distribuição de comprimentos para os fragmentos de fissão medidos através do comprimento confinado.

para uma das reações na figura 3.19. A figura 3.20 apresenta os resultados obtidos considerando os *yields* das reações (adaptados de Straede *et al.* [124]). A figura é simétrica por causa das considerações feitas para gerar as combinações de fragmentos.

Já a figura 3.21 mostra o déficit de alcance em função da energia por núcleon. Para o caso dos fragmentos de fissão, valores médios para a massa e energia do fragmento leve e pesado foram obtidas ajustando as curvas por *yields* dos mesmos com Gaussianas (para o fragmento leve tem-se 97 amu e 1,05 MeV/amu, enquanto para o pesado 139 amu e 0,50 MeV/amu). É possível notar que os fragmentos de fissão possuem um déficit menor e, entre eles, as simulações baseadas nos comprimentos confinados possuem um déficit menor ainda. Em números, os traços que foram gerados internamente (fissões ocorridas dentro do mineral) possui intervalo de comprimentos entre 14,0–15,1 μm para o ajuste “J invertido” e entre 13,6–16,5 μm para o ajuste com a regressão linear na superfície interna (IS), entre 14,7–15,1 μm para a simulação com a distribuição de comprimentos na superfície externa (ES) e entre 14,9–16,2 μm para medidas de comprimentos confinados horizontais (traços em traços). Considerando que o alcance médio dos fragmentos seja $\approx 21,2 \mu\text{m}$ [114], isto gera um déficit médio entre 2,4–3,8 μm por fragmento de fissão. Agora consideremos os traços gerados por uma fonte externa ao mineral (irradiações com íons pesados em aceleradores ou com fontes de ^{252}Cf). Usando a fonte de califórnio, Green & Durrani [125] reportaram valores entre 7,5–7,8 μm para o comprimento atacável total dos

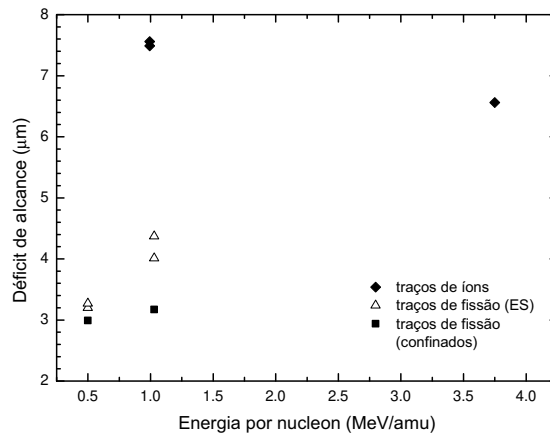


Figura 3.21: *Déficit de alcance em função da energia por nucleon.*

fragmentos. Já Singh *et al.* [126] encontraram uma anisotropia bastante forte no mesmo tipo de experimentos com mais orientações, reportando valores entre 5,3–7,8 μm . Utilizando novamente as simulações do SRIM e considerando apenas os três valores mais altos para o *yield* da fissão espontânea fria do ^{252}Cf (7,24 % para ^{102}Zr e ^{150}Ce , 7,22 % para ^{107}Mo e ^{145}Ba e 6,34 % para ^{105}Mo e ^{147}Ba [127], dividindo a energia fornecida conforme a conservação de momento dos fragmentos) obtém-se um déficit entre 3,4–9,8 μm por fragmento. Este intervalo engloba os valores mencionados anteriormente para o déficit de alcance dos íons pesados [49, 128]. Assim, parece existir algum efeito de superfície durante o ataque químico e/ou algum déficit intrínseco para obtenção dos comprimentos projetados. É possível que os efeitos de *sputtering* e o menor *stress* da rede cristalina pelo fato dos traços serem gerados na superfície contribuam para este valor maior observado para o déficit.

3.6 Abertura superficial e geometria do traço

Foram realizadas medidas da abertura superficial dos traços incidente perpendicularmente (amostras BN3-3, BN8-1 e VTB3) com as microscopias de força atômica e eletrônica de varredura. Como o ataque químico pode gerar figuras de ataque que não são causadas pelos íons, é importante conseguir distingui-las. A figura 3.22 mostra como a medida da amplitude de voltagem da ponta na microscopia de força atômica é uma ótima ferramenta para tal distinção. Para comparação, a mesma imagem no modo topográfico não deixa tão clara a diferença entre os defeitos e os traços (figura 3.23). Uma distinção similar é possível diretamente nas imagens com microscopia eletrônica de varredura. Assim, consideramos traços aquelas figuras de ataque que apresentam uma profundidade hexagonal típica. Feita a distinção, para obter o valor da abertura superficial para cada traço, foram retiradas a média de seis medidas (duas em cada direção), conforme indicado na figura 3.24.

A figura 3.25 apresenta a taxa de abertura dos traços. O ajuste foi realizado considerando que, no instante $t=0$, o valor da abertura foi aquele obtido para o diâmetro latente pela espectroscopia no infra-vermelho. As taxas obtidas para a evolução da abertura na orientação basal foram $0,0929 \pm 0,0050$ e $0,1012 \pm 0,0048$ $\mu\text{m}/\text{s}$ para o samário e o urânio, respectivamente.

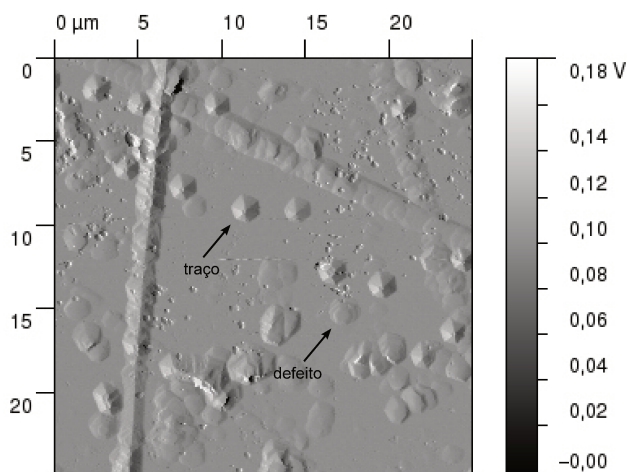


Figura 3.22: Imagem obtida com microscopia de força atômica no modo de amplitude de voltagem da ponta (amostra BN1-2 atacada com 1,1 M por 20 s). Setas indicam a distinção entre traços e outras figuras de ataque.

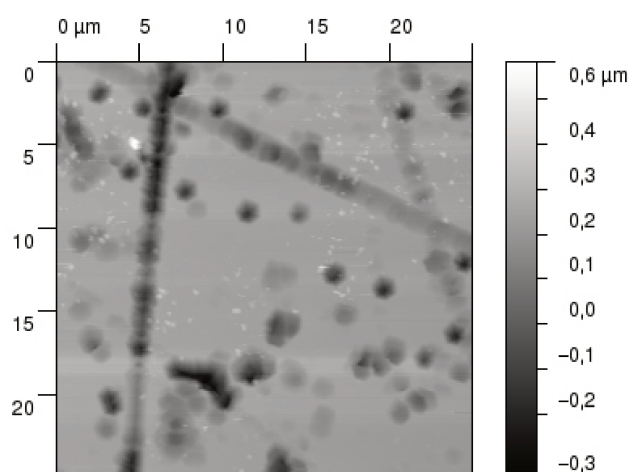


Figura 3.23: Imagem obtida com microscopia de força atômica no modo topográfico (amostra BN1-2 atacada com 1,1 M por 20 s).

É interessante notar que estas taxas são uma ordem de grandeza maiores do que as taxas de dissolução (também são bem maiores do que as taxas obtidas para a amostra 45F2-1, que é uma amostra orientada num plano com alta taxa de dissolução), como também foi observado por Jonckheere & van den Haute [89]. Isto nos faz concluir que a evolução da abertura depende da função resposta, ou seja, V possui componentes nas direções \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} (o plano xy denota a superfície), como proposto por Ditlov [129]. Na verdade, isto já era de certa forma evidente, pois as figuras de ataque são muito similares para as diferentes concentrações apesar das taxas variarem drasticamente. Aliás, já é observado há muito tempo que as figuras de ataque são características da orientação e não de suas taxas de dissolução, como está demonstrado na figura 3.26.

Com posse de todas estas informações, deseja-se conseguir descrever a evolução da geometria dos traços por geometria simples. Vale mencionar que Villa *et al.* [76, 77] descreveram a geometria de traços em apatita usando uma função resposta constante ($V=20$, o que é razoável

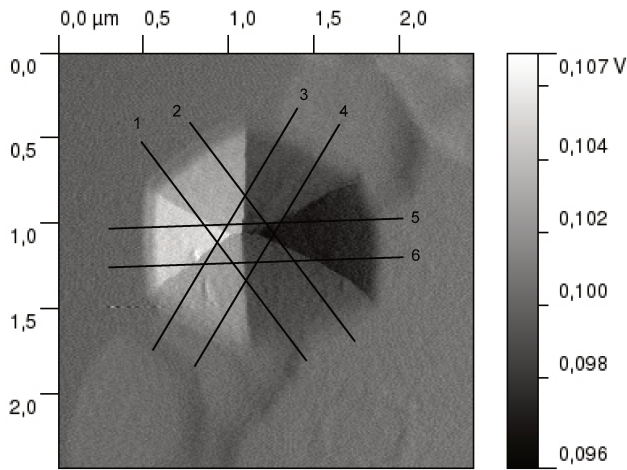


Figura 3.24: Imagem obtida com microscopia de força atômica no modo de amplitude de voltagem da ponta (amostra BN8-4 atacada com 1,1 M por 20 s). Linhas indicam a direção das medidas da abertura superficial.

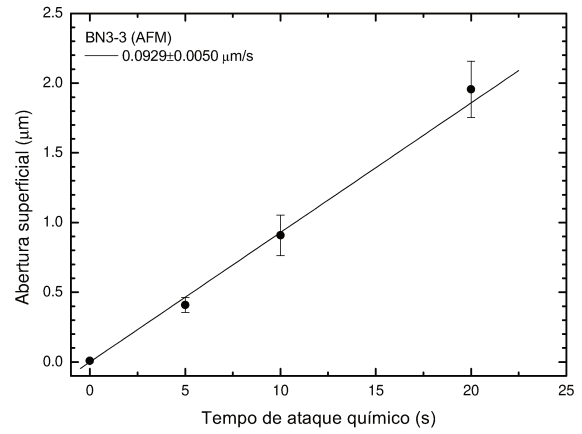


Figura 3.25: Evolução da abertura superficial dos traços medida com microscopia de força atômica para a amostra BN3-3.

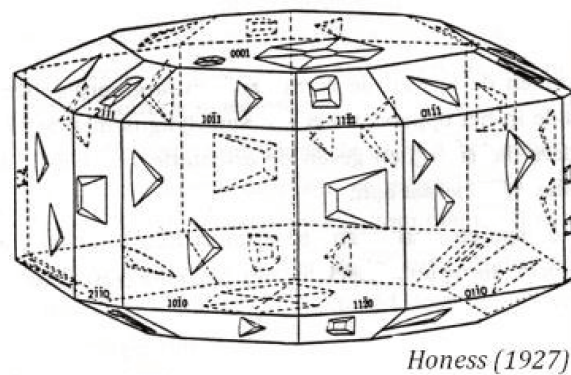


Figura 3.26: Características das figuras de ataque nas diferentes orientações cristalográficas de um cristal hexagonal. Extraído do livro de Honess [130].

pelos nossos dados) e a segunda lei de Fick para difusão do reagente no traço.

Capítulo 4

Estudo da cinética de *annealing*

Neste capítulo, após fazer uma revisão dos modelos de *annealing* presentes na literatura, será apresentado o algoritmo de escolha dos tratamentos térmicos, os resultados dos experimentos de *annealing* para os dois conjuntos de dados e, com o ajuste destes dados utilizando alguns dos modelos, são realizadas comparações com medidas da redução em traços de fissão confinados em experimentos de laboratório. O efeito do pré-aquecimento no tratamento térmico posterior dos traços e extrapolações geológicas são discutidos. Também é discutida a possível correlação entre os comportamentos de redução no comprimento e na abertura superficial dos traços de íons.

4.1 Modelos de *annealing*

Antes de começar a discutir os modelos de *annealing* propostos na literatura, é relevante destacar uma distinção feita por Carlson [131]. Este autor divide as modelagens realizadas em dois tipos: os empíricos, em que tanto os parâmetros quanto as equações da cinética são determinados pelo conjunto de dados; e os semi-empíricos, em que a forma das equações é baseada em modelos sobre mecanismos físicos e as variáveis físicas são obtidas do ajuste dos dados. Assim, na próxima subseção apresentaremos como são os conjuntos de dados de laboratório típicos e sua representação no pseudo-espaco de Arrhenius (logaritmo do tempo pelo inverso da temperatura). Na subseções seguintes serão discutidos os modelos empíricos e os semi-empíricos.

4.1.1 Conjuntos de dados e o pseudo-espço de Arrhenius

Geralmente, os experimentos de tratamento térmico em laboratório são realizados de maneira isotérmica. Isto é, fixa-se um determinado tempo (por exemplo, 10 horas) e submete-se uma amostra a uma dada temperatura constante. Escolhem-se diversas temperaturas, de maneira que ao final tenha-se uma sequência de temperaturas até o ponto em que os traços deixam de ser observados. Como a referência para a reconstrução de histórias térmicas é o encurtamento dos traços confinados, estes são geralmente medidos. No entanto, é importante ressaltar que as idades são calculadas a partir da densidade superficial. Portanto, é igualmente importante reportar as medidas de redução na densidade também, como comentado e realizado por Tello *et al.* [54]. A tabela 4.1 mostra um conjunto de dados de *annealing* em uma apatita de Iowa (Estados Unidos) para um experimento com 100 horas de aquecimento para cada temperatura indicada [51]. Neste conjunto de dados é possível perceber a queda abrupta do comprimento dos traços após a temperatura de 260°C. Esta queda é mais notável quando um gráfico do comprimento reduzido pela temperatura é feito, como apresentado na figura 4.1. Observa-se também que à 300°C não são observados mais traços confinados. Outra observação a ser feita é que para temperaturas abaixo de 180°C, praticamente não há redução no comprimento dos traços (esta é inferior a 10 %). Assim, considerando a distinção entre as zonas de *annealing* apresentada no primeiro capítulo (zona estável, parcial ou instável para retenção dos traços), podemos considerar que abaixo de 180°C estaríamos na zona estável e acima de 260°C na zona instável. Este conceito é bastante importante quando se faz a extrapolação dos modelos para escalas geológicas e se compara as previsões com evidências geológicas disponíveis. A ideia por trás da divisão das zonas é de que não existe uma temperatura única em que os traços de fissão sofram encurtamento, mas um amplo espectro de temperaturas em que isto pode ocorrer. Desta maneira, quanto maior o tempo que um mineral permaneça na zona parcial, maior será sua fração de traços encurtados, relacionando a distribuição dos comprimentos com a história térmica do mineral. Vale lembrar que, em escalas de tempo geológicas, os traços são gerados e acumulados ao longo do tempo (de certa forma, cada traço possuirá uma história térmica individual). Para a apatita, os traços sofrem um *annealing* progressivo entre a temperatura ambiente e $\approx 110^\circ\text{C}$ sob condições geológicas [42]. Como este *annealing* é mais acelerado para temperaturas acima

Tabela 4.1: *Exemplo de um conjunto de dados de annealing em apatita para tempos de aquecimento de 100 horas. Extraídos de Crowley et al. [51].*

Temperatura (°C)	Comprimento médio (μm)
60±2	16,09±0,25
101±2	16,11±0,24
140±2	15,12±0,24
180±2	14,79±0,20
219±2	12,56±0,26
260±2	11,47±0,30
300±2	nenhum traço

de $\approx 60^\circ\text{C}$, pode-se supor esta como o topo efetivo da zona parcial para a maioria das taxas de resfriamento [39] e que os traços são completamente estáveis para temperaturas menores do que 60°C .

Com a utilização de um modelo de *annealing* (por exemplo, equação 4.32) calibrado com dados de laboratório é possível calcular as temperaturas constantes em que há redução de 40 e 90% para diversos tempos em escala geológica. Esta redução é feita inicialmente para as densidades de traços, pois são elas que estão relacionadas ao cálculo de idade do mineral. Caso um modelo seja ajustado para dados de redução no comprimento, uma correlação entre esta redução e a da densidade é utilizada (por exemplo, [58]). Como mencionado anteriormente, outro fator para gerar a extrapolação da zona parcial com conjuntos de dados de laboratório é a acumulação dos traços, cuja discussão pode ser encontrada nas seções 5.3 e 5.4 da referência [1]. A figura 4.2 apresenta tal extrapolação. As funções utilizadas para gerar as curvas serão discutidas abaixo. O importante é notar a representação das zonas no pseudo-espaco de Arrhenius. Por exemplo, as curvas paralelo-lineares (linhas pretas) representam a redução de 40 % (linha à esquerda) e 90 % (linha à direita). Assim, hipotéticas amostras que forem submetidas às condições de tempo e temperatura ao lado esquerdo das curvas estarão na zona instável e, segundo a previsão do modelo, nenhum traço deveria ser observado. Já aquelas que se encontrarem em condições ao lado esquerdo das curvas estarão na zona estável e, novamente segundo as previsões do modelo,

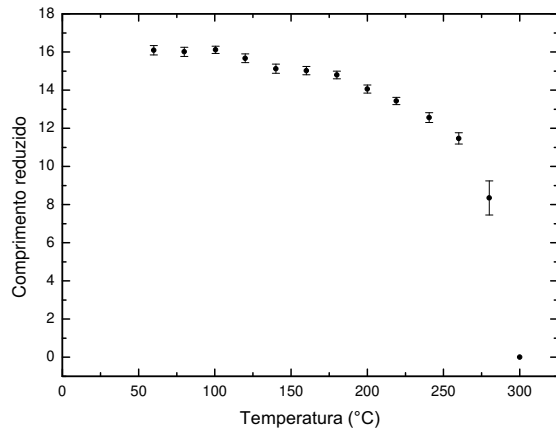


Figura 4.1: *Variação do comprimento reduzido dos traços com a temperatura para o tratamento térmico de 100 horas. Dados extraídos de Crowley et al. [51].*

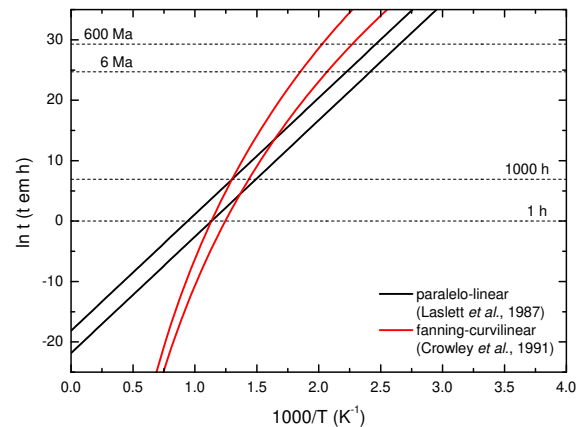


Figura 4.2: *Exemplo do diagrama de Arrhenius e a extrapolação de equações empíricas para escalas de tempo geológicas.*

deveriam reter todos os seus traços. Para explicitar um exemplo de evidência geológica para comparação com as previsões, tomemos o caso de poços de perfuração. Estes servem para validação das previsões caso haja evidências independentes (por outras metodologias) da história térmica da região. Em um caso ideal para o método dos traços de fissão, as amostras ficaram por longos períodos de tempo (ou melhor, por quase toda sua história térmica registrada pelos traços de fissão) a temperaturas constantes, que dependem da profundidade em que se encontra a amostra. Portanto, através de um conjunto de medidas para diferentes profundidades do poço, é possível avaliar a redução no comprimento dos traços e compará-la com as previsões do modelo.

4.1.2 Equações Empíricas

Os modelos empíricos seguem da equação para um processo difusivo e termicamente ativável, descrita pela lei de Arrhenius:

$$\ln t = A(r_L) + B(r_L) h(T) \quad \text{com} \quad r_L = \frac{L}{L_0} \quad (4.1)$$

na qual o tempo t está em segundos e a temperatura T em graus Kelvin. O parâmetro r_L representa o comprimento reduzido dos traços em relação ao comprimento L_0 dos traços que não sofreram o processo de *annealing*, h descreve alguma função da temperatura e B é dado por:

$$B(r_L) = \frac{E_a(r_L)}{k_B} \quad (4.2)$$

na qual E_a representa a energia de ativação do processo, enquanto k_B é a constante de Boltzmann. Para descrever o processo de *annealing*, a seguinte relação deve ser obtida:

$$g(r_L) = F(t, T) \quad (4.3)$$

na qual g é uma função que descreve o encurtamento dos traços pelo comprimento reduzido r_L e F é uma função que descreve o processo de *annealing* à temperatura (variável) T durante o intervalo de tempo t .

Como mencionado anteriormente, o pseudo-espaço de Arrhenius é descrito como logaritmo do tempo pelo inverso da temperatura. Portanto, em relação à função da temperatura h , os modelos empíricos podem ser lineares:

$$h(T) = \frac{1}{T} \quad (4.4)$$

ou curvilineares:

$$h(T) = \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.5)$$

Já em relação à energia de ativação E_a , os modelos podem ser paralelos, se a energia de ativação for constante, ou em formato de leque (*fanning*), se a energia de ativação for uma função do comprimento reduzido r_L . Estas distinções ficam claras na figura 4.2.

Com o comportamento observado para o encurtamento dos traços em relação à temperatura e considerando a lei de Arrhenius (equação 4.1) para processos difusivos, Laslett *et al.* [55] propuseram os modelos paralelo-linear e *fanning*-linear com as seguintes funções para g e F :

$$g(r_L) = \frac{\left(\frac{1 - r_L^b}{b} \right)^a - 1}{a} \quad \text{e} \quad F(t, T) = C_0 + C_1 \frac{\ln t - C_2}{\frac{1}{T} - C_3} \quad (4.6)$$

na qual os parâmetros a , b , C_0 , C_1 , C_2 e C_3 são ajustados com os dados.

Crowley *et al.* [51] propôs uma alteração para a função da temperatura h , obtendo os modelos paralelo-curvilinear e *fanning*-curvilinear:

$$g(r_L) = \frac{\left(\frac{1 - r_L^b}{b}\right)^a - 1}{a} \quad \text{e} \quad F(t, T) = C_0 + C_1 \frac{\ln t - C_2}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - C_3} \quad (4.7)$$

Donelick *et al.* [119] observaram, numa série de irradiações e medidas do comprimento em função do tempo após a irradiação, que há um encurtamento dos traços próximo a $0,5 \mu\text{m}$ nas primeiras três semanas para amostras mantidas à temperatura ambiente. Acreditamos que este encurtamento esteja relacionado à estabilização do traço e seja referente a uma diferente cinética de *annealing*, já que os comprimentos permanecem estáveis após este período. Entretanto, Laslett & Galbraith [57] justificaram esta observação para incluir o comprimento máximo L_{max} para os traços que não sofreram encurtamento como um parâmetro ajustável. Vale ressaltar que, da maneira como os autores propõem, sua cinética de *annealing* não consegue justificar a estabilidade observada após três semanas. Além disso, os autores incluíram a observação nula de traços como valor limite para as curvas isocrônicas irem a zero. Deste modo, as funções propostas são:

$$g(L) = \ln \left[1 - \left(\frac{L}{L_{max}} \right)^{\frac{1}{c_4}} \right] \quad \text{e} \quad F(t, T) = C_0 + C_1 \frac{\ln t - C_2}{\frac{1}{T} - C_3} \quad (4.8)$$

Para compreensão destas funções e quais são as diferenças nos modelos, é interessante visualizá-los no pseudo-espaco de Arrhenius. Um exemplo deste tipo de diagrama é apresentado na figura 4.2. O diagrama é feito para pares de curvas de nível (no caso da figura, as curvas representam 40% e 90% de redução). A distinção feita anteriormente entre modelos lineares ou curvilineares é facilmente observada, assim como a distinção entre modelos paralelos ou em formato de leque (*fanning*), sendo que este último possui um ponto de convergência, no qual o traço seria instantaneamente restaurado. É importante notar as duas regiões limitadas por linhas tracejadas e que representam as regiões em que os dados são obtidos por experimentos em laboratório (geralmente, 1–1000 horas) e em que se pretende fazer previsões geológicas (faixa dos milhões de ano). Os modelos empíricos apresentados possuem um ajuste muito bom para

os dados de laboratório, mas devido à falta de significado físico nos seus parâmetros, a sua extrapolação para dados geológicos deve ser feita com cautela. Observe que, pela figura 4.2, as previsões dos modelos na escala geológica de tempo são diferentes.

4.1.3 Modelos Semi-empíricos

Por causa destas diferentes previsões, modelos de *annealing* em que os parâmetros têm significado físico são estudados. A dificuldade de medir os parâmetros dos modelos independentemente, os tornam semi-empíricos, pois seus parâmetros acabam sendo ajustados aos dados experimentais, como nos modelos empíricos, mas a grande diferença é que suas equações são baseadas em considerações teóricas.

Destes modelos semi-empíricos, primeiramente, será apresentado o modelo proposto por Carlson [56]. Neste modelo, o autor sugere que o processo de *annealing* dos traços ocorre em duas etapas: a primeira, em que há uma redução axial do traço, o que ocasiona o encurtamento dos comprimentos; e a segunda, em que há a segmentação do comprimento, o que justifica a queda abrupta do comprimento com a temperatura, como está apresentado na figura 4.1. O traço é considerado simetricamente cilíndrico em relação ao eixo das trajetórias dos fragmentos e com formato cônico nas bordas. A figura 4.3 representa esta geometria, na qual r^* representa o raio da região cilíndrica e φ o ângulo de cone. Assim, o comprimento L do traço que sofreu o processo de *annealing* durante o intervalo de tempo t é representado por:

$$\begin{aligned}
 L &= L_0 + \int_0^t \left(\frac{dL}{d\tau} \right) d\tau \\
 &= L_0 + \frac{2 \left(\frac{w}{2} \right)}{\text{tg } \varphi} \int_0^t \left(\frac{dr^*}{d\tau} \right) d\tau \\
 &= L_0 + \frac{w}{\text{tg } \varphi} \Delta r^*
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

na qual w é o diâmetro do traço e Δr^* representa a redução radial e depende tanto da taxa com que os defeitos são reconstituídos quanto da distribuição radial inicial.

Carlson argumenta, baseado em medidas de traços latentes de íons com espalhamento de raios X a baixos ângulos para o mineral mica [132], que a distribuição radial de defeitos (produzidos pela desaceleração dos fragmentos de fissão) para traços que ainda não sofreram um

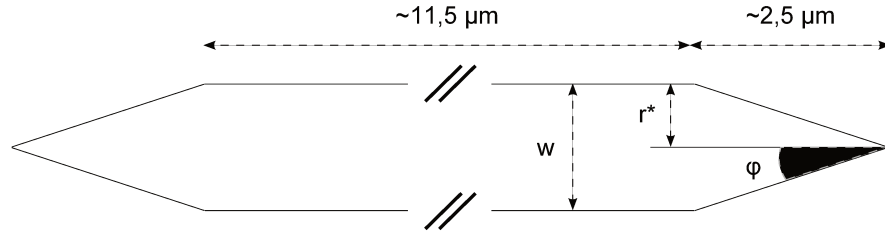


Figura 4.3: Descrição do formato do traço de fissão segundo Carlson [56]. Observe que a figura não está em escala.

tratamento térmico, é dada por:

$$N(0, r) = N_0 (1 - r)^{\frac{1}{n}} \quad \text{com } n < 1 \quad (4.10)$$

na qual N_0 é a distribuição de defeitos na região central do traço e r é a distância radial em relação a este centro. Esta é uma equação empírica. Observe que, se n for um número bem pequeno ($\leq 10^{-2}$), esta distribuição se aproxima de uma distribuição Gaussiana.

Baseando-se na equação cinética para o movimento atômico em interfaces coerentes é possível descrever a taxa de reconstituição dos defeitos em função da temperatura e da duração do tratamento térmico. Esta equação cinética é dada por:

$$\frac{dN}{dt} = -c \left[\frac{k_B T(t)}{h} \right] \exp \left[\frac{-Q}{R T(t)} \right] \quad (4.11)$$

na qual c é uma constante empírica, k_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, Q é a energia de ativação para movimentação atômica necessária para eliminar os defeitos e R é a constante universal dos gases. Nesta equação, por se tratar apenas da cinética de *annealing* dos traços, desconsidera-se a taxa de criação de defeitos, pois estes não seriam mais gerados. É importante ressaltar que o movimento atômico é considerado independente do *annealing*, no sentido de que ele não se altera (constante) conforme os defeitos são reconstituídos, ou seja, a equação 4.10 é uma equação de ordem zero [133].

Com as equações 4.10 e 4.11, pode-se descrever a quantidade de defeitos para um tratamento térmico de duração t :

$$N(t, r) = N(0, r) + \int_0^t \left(\frac{dN}{d\tau} \right) d\tau \quad (4.12)$$

Desta equação e reconhecendo que r^* para qualquer tempo t é simplesmente o valor de r em que $N = N^*$, encontra-se uma relação para r^* :

$$r^*(t) = 1 - \left[\frac{N^*}{N_0} - \frac{1}{N_0} \int_0^t \left(\frac{dN}{d\tau} \right) d\tau \right]^n \quad (4.13)$$

A variação $\Delta r^* = r^*(t) - r^*(0)$ representa a redução no raio do traço, associado ao seu encurtamento. Argumenta-se que os termos $N(t, r^*)/N_0$ são pequenos e podem ser desprezados. Assim, o comprimento L de um traço que sofreu um tratamento térmico de duração t à temperatura T é dado por:

$$L = L_0 - \frac{w}{\text{tg } \phi} \left\{ \left[\int_0^t \frac{c}{N_0} \frac{k_B}{h} T(\tau) \exp \left[\frac{-Q}{R T(\tau)} \right] d\tau \right]^n \right\} \quad (4.14)$$

Em geral, são medidas curvas isotérmicas nos experimentos de laboratório, ou seja, para temperatura T constante:

$$L = L_0 - A \left(\frac{k_B T}{h} \right)^n \exp \left[\frac{-n Q}{R T} \right] t^n \quad \text{com} \quad A = \frac{w}{\text{tg } \phi} \left(\frac{c}{N_0} \right)^n \quad (4.15)$$

No entanto, esta relação não descreve corretamente o comportamento da redução do comprimento dos traços para *annealing* acelerado (região aonde ocorre a queda abrupta do comprimento relativo dos traços na figura 4.1). Para descrever o comportamento correto, e considerando observações feitas para o mineral mica, que descrevem uma segmentação dos traços nesta situação, o autor impõe a seguinte correção empírica para a segmentação:

$$L^{seg} = \frac{L}{1 + S(L_0^{seg} - L)} \quad \text{para} \quad L < L_0^{seg} \quad (4.16)$$

na qual L_0^{seg} é o comprimento do traço em que começa a ocorrer a segmentação e S é um parâmetro ajustável.

Críticas foram feitas a este modelo proposto por Carlson. Em um comentário, Crowley [133] ressaltou que este é um modelo de ordem zero, o que faria sentido apenas quando se consideram defeitos isolados. Em outro comentário, Green *et al.* [134] criticam a necessidade da correção empírica para a segmentação dos traços e a hipótese, também empírica, feita sobre a distribuição radial inicial dos defeitos.

Para efeito de comparação com os modelos empíricos, as funções propostas são:

$$g(r_L) = \ln(1 - r_L) \quad \text{e} \quad F(t, T) = \ln \left(\frac{A}{L_0} \right) + n \ln \left(\frac{k_B T}{h} \right) + n \ln \left(\ln t - \frac{Q}{R T} \right) \quad (4.17)$$

na qual k_B , h e R são as constantes mencionadas anteriormente, enquanto n , Q e A são parâmetros a serem ajustados aos dados.

Outro modelo semi-empírico foi proposto mais recentemente pelo Grupo de Cronologia [59]. Nele sugere-se que o comprimento L dos traços está relacionado à quantidade de defeitos N produzidos durante a desaceleração da partícula. Se a reação química para o alargamento dos traços obedecer leis de taxas, pode-se escrever para o comprimento do traço atacado:

$$L = k N^n \quad (4.18)$$

na qual k e n dependem do volume do traço e do ataque químico. Com isto, pode-se escrever a seguinte relação para o comprimento reduzido r_L dos traços:

$$r_L = \frac{L}{L_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^n \quad (4.19)$$

Como os traços são estáveis ao longo do tempo (em escalas geológicas inclusive) e considerando que os defeitos são produzidos por átomos deslocados das suas posições na rede cristalina (lacunas), faz-se a hipótese de que esta estabilidade do traço é garantida por uma barreira de potencial que impede o retorno imediato destes átomos deslocados [135]. Para a reconstituição da rede cristalina, estes átomos têm de atravessar esta barreira. A princípio, qualquer átomo deslocado tem a mesma probabilidade de atravessar a barreira. Desta maneira, serão escritas sucessivas equações para a reconstituição da rede cristalina. Para um número de defeitos inicial N_0 , pode-se descrever a sua variação por:

$$\Delta N_0 = \tau(N_0, T) N_0 \quad (4.20)$$

na qual τ representa o coeficiente de transmissão e depende não somente da temperatura, mas também da quantidade de defeitos existentes. Observe que esta é uma equação de primeira ordem. O número de lacunas irá diminuir para:

$$N_1 = N_0 - \Delta N_0 = [1 - \tau(N_0, T)] N_0 \quad (4.21)$$

e a próxima variação no número de defeitos será dada por:

$$\Delta N_1 = \tau(N_1, T) N_1 \quad (4.22)$$

ou seja, a próxima diminuição é dada por:

$$N_2 = N_1 - \Delta N_1 = [1 - \tau(N_1, T)] [1 - \tau(N_0, T)] N_0 \quad (4.23)$$

Repetindo este procedimento para m passos, é possível escrever:

$$\frac{N}{N_0} = \prod_{i=0}^{m-1} [1 - \tau(N_i, T)] \approx \exp \left[- \sum_{i=0}^{m-1} \tau(N_i, T) \right] \quad (4.24)$$

Deste modo, o comprimento reduzido r_L , descrito pela equação 4.19, pode ser reescrito como:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left[- n \sum_{i=0}^{m-1} \tau(N_i, T) \right] \quad (4.25)$$

Suponha que cada defeito N_i esteja associado a um valor intermediário da barreira de potencial U_i . Se uma nova variável U para a barreira de potencial puder ser definida representando alguma associação com as barreiras U_i , este novo parâmetro pode ser associado aos defeitos N_i . Assim, um coeficiente de transmissão dado em termos da barreira de potencial U e da temperatura pode ser utilizado para representar a probabilidade dos átomos deslocados atravessarem a barreira. Para encontrar os coeficientes de transmissão, faz-se uma analogia com o tunelamento de uma partícula por uma barreira de potencial quadrada. Utilizando a solução JWKB para o coeficiente de tunelamento (ver a seção A.3 do livro de Sakurai [136]), pode-se escrever:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left\{ - n \exp \left[- 2w \sqrt{\frac{2m_{ef} (U - k_B T)}{\hbar^2}} \right] \right\} \quad (4.26)$$

na qual $k_B T$ é a energia da partícula, m_{ef} sua massa efetiva, w a largura da barreira e \hbar a constante de Planck dividida por 2π . A energia média da barreira U é uma função do tempo, pois espera-se que, conforme o número de lacunas diminui, esta energia diminua consistentemente.

Para encontrar uma função que descreva a energia média da barreira é feita uma hipótese empírica, pois os experimentos sugerem uma dependência temporal logarítmica, ou seja:

$$U = U_0 - \sum_j A_j [\ln(t)]^j \quad (4.27)$$

É importante ressaltar que esta série não é convergente, mas se ela for convenientemente truncada, a barreira pode ser descrita satisfatoriamente. Alguns dados para o mineral zircão foram descritos satisfatoriamente com apenas dois destes coeficientes [137].

Novamente, para efeito de comparação com os modelos empíricos, as funções propostas são:

$$g(r_L) = \ln \left[\frac{\ln \left(\frac{1}{r_L} \right)}{n} \right] \quad \text{e} \quad F(t, T) = -w \sqrt{U_0 - A_1 \ln t + A_2 (\ln t)^2 - k_B T} \quad (4.28)$$

Neste modelo cinético para o processo de *annealing* proposto por Guedes *et al.* [59], a forma espacial da barreira de potencial foi aproximada. A intenção inicial do modelo é conseguir descrever o processo de *annealing*. Além disso, a relação temporal descrita na equação 4.27 foi proposta com base nas observações experimentais. Um tratamento rigoroso para encontrar a relação temporal da barreira demandaria a solução auto-consistente da equação de Schrödinger dependente do tempo junto com uma equação semi-clássica dada por:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \tau(N, T) N \quad (4.29)$$

na qual λ é a frequência de colisão dos átomos deslocados com a barreira.

Há uma extensão deste modelo sendo proposta [87]. Nesta nova análise, discute-se o fato das curvas de nível no pseudo-espaco de Arrhenius não poderem ser paralelas pela impossibilidade de restauração instantânea do traço. Assim, quando se alcança a temperatura crítica T_0 na qual os traços não podem ser retidos, obtém-se o limite:

$$\lim_{\frac{1}{T} \rightarrow \frac{1}{T_0}} \ln t = \ln t_0 \quad (4.30)$$

O modelo, como aquele proposto anteriormente [59], se baseia num sistema de dois níveis separados por uma barreira potencial. Na formação do traço, a energia fornecida à matriz cristalina faz com o que os átomos se desloquem da configuração do estado fundamental, atingindo o estado excitado. O tunelamento deste átomo deslocado restaura a rede e é um processo que depende da temperatura e do tempo. No caso em que a temperatura crítica é atingida, pode-se relacionar a energia necessária para superar a barreira U_0 e o tempo t_0 necessário para o átomo vencê-la através do princípio da incerteza:

$$t_0 \approx \frac{\hbar}{2 U_0} \quad (4.31)$$

Desta maneira, pode-se escrever a seguinte equação para a redução de comprimentos:

$$r_L = \frac{L}{L_0} = \exp\{-n \exp[-10.24 w \sqrt{U(t, T) - k_B T}]\}$$

$$\text{com } U(t, T) = U_0 - \frac{A_1 \ln \frac{t}{t_0}}{\epsilon_3(T)} \quad \text{e} \quad \epsilon_3(T) = \ln \frac{T_0}{T} \quad (4.32)$$

Este modelo possui cinco parâmetros a serem ajustados com os dados: n (relacionado a geometria do traço e ao ataque químico); w (largura da barreira); U_0 ; A_1 (relacionado ao tratamento térmico); e T_0 . Assim como o modelo anterior, a função proposta para a barreira de potencial é uma equação empírica.

Mais uma vez, para efeitos de comparação:

$$g(r_L) = \ln \left[\frac{\ln \left(\frac{1}{r_L} \right)}{n} \right] \quad \text{e} \quad F(t, T) = -10.24 w \sqrt{U(t, T) - k_B T}$$

$$\text{com } U(t, T) = U_0 - \frac{A_1 \ln \frac{t}{t_0}}{\epsilon_3(T)} \quad \text{e} \quad \epsilon_3(T) = \ln \frac{T_0}{T} \quad (4.33)$$

4.2 Escolha dos tratamentos térmicos

Para fazer um conjunto de dados com tratamentos térmicos (*annealing*) para traços, é necessário escolher um espaço experimental amplo (digamos N experimentos possíveis) e, deste espaço, deseja-se realizar apenas alguns experimentos (digamos n experimentos desejados), devido ao número limitado de amostras e de tempo, de forma que a informação a ser obtida seja maximizada. Com o espaço experimental definido e com auxílio de um modelo que descreva o fenômeno a ser estudado, pode-se utilizar algoritmos de otimização, como o *D-optimal* (de Aguiar *et al.* [138] apresentam um bom tutorial para utilização do algoritmo). Neste algoritmo, constrói-se uma matriz modelo \mathbf{X} com n linhas representando o número de experimentos desejados dentro do espaço amostral e p colunas representando o número de parâmetros livres do modelo. Os elementos da matriz serão calculados conforme o modelo. Para escolher n experimentos dentro dos N possíveis, é utilizado o critério D. Este critério diz que de todas combinações possíveis para escolher n pontos, aquela em que a matriz modelo \mathbf{X} minimiza o

determinante da chamada matriz de dispersão $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$ é ótima¹ [139]. No caso do *annealing* de traços, o modelo segue uma equação de Arrhenius e a matriz \mathbf{X} é formada pelas derivadas parciais do modelo com respeito a cada parâmetro, calculadas com os valores do melhor ajuste disponíveis para outros conjuntos de dados [140, 141]:

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} \left. \frac{\partial f}{\partial a_1} \right|_{t_1, T_1} & \left. \frac{\partial f}{\partial a_2} \right|_{t_1, T_1} & \cdots & \left. \frac{\partial f}{\partial a_p} \right|_{t_1, T_1} \\ \left. \frac{\partial f}{\partial a_1} \right|_{t_2, T_2} & \left. \frac{\partial f}{\partial a_2} \right|_{t_2, T_2} & \cdots & \left. \frac{\partial f}{\partial a_p} \right|_{t_2, T_2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial f}{\partial a_1} \right|_{t_n, T_n} & \left. \frac{\partial f}{\partial a_n} \right|_{t_n, T_n} & \cdots & \left. \frac{\partial f}{\partial a_p} \right|_{t_n, T_n} \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

na qual $f(t, T)$ é o modelo e a_1, a_2, \dots, a_p são os seus parâmetros. As condições $(t_1, T_1), (t_2, T_2), \dots, (t_n, T_n)$ serão escolhidas dentro das condições $(t_{1'}, T_{1'}), (t_{2'}, T_{2'}), \dots, (t_N, T_N)$, que compõem o espaço experimental.

Para poder utilizar o algoritmo, precisamos de um modelo e um conjunto de dados para obter valores dos parâmetros. Como foram feitos dois conjuntos de dados para amostras irradiadas com íons, o primeiro conjunto (amostras 45F#-# e 45N#-#) utilizará alguma base de dados da literatura, enquanto o segundo conjunto (amostras BN#-#) usará os dados do primeiro. Como os traços a serem medidos no nosso experimento são atacados diretamente da superfície, achamos mais conveniente utilizar uma base de dados de redução na densidade. A base de dados escolhida foi a de Tello *et al.* [54] por ser um dos primeiros autores a apresentarem os dois conjuntos (densidade e comprimento confinado) e por estarmos utilizando as mesmas condições de ataque químico. Como o modelo da equação 4.32 ainda estava em desenvolvimento durante a confecção do primeiro conjunto de dados, utilizamos o modelo da equação 4.28. Assim, para definir nosso espaço experimental, escolhemos um aquecimento de 10 horas com alto grau de *annealing* para testar se o comportamento da redução de densidades seria um chute inicial razoável para determinar os experimentos. A amostra 45F2-2 foi aquecida à 290°C por dez horas. A resina, em que a amostra foi embutida, derreteu e foi necessário lavar a amostra diversas vezes no ultrassom e com álcool (cerca de dez minutos em cada alternadamente) para remover os resquícios da resina. Este mesmo procedimento foi aplicado em todas amostras

¹O apóstrofo ' na matriz denota a matriz transposta.

em que houve o derretimento da resina. O resultado obtido para o comprimento reduzido (razão entre o comprimento com e sem *annealing*) foi de $0,824 \pm 0,016$, utilizando como valor do comprimento sem *annealing* a média das medidas do *plateau* na curva de ataque para a amostra 45F2-1. O resultado está de acordo com aquele apresentado por Tello *et al.* (*op. cit.*) e indica que esta base de dados era uma boa escolha para ser utilizada na geração da matriz \mathbf{X} para o primeiro conjunto de dados.

Devemos agora definir os parâmetros do modelo e nosso espaço experimental, para que possamos utilizar o algoritmo. O ajuste foi feito substituindo o comprimento reduzido pela densidade reduzida:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \exp\{-n \exp[-w \sqrt{U_0 - A_1 \ln t + A_2 (\ln t)^2 - K_B T}]\} \quad (4.35)$$

na qual ρ e ρ_0 são as densidades superficiais de traços com e sem *annealing*, respectivamente. O ajuste foi feito com a temperatura em graus Kelvin e o tempo em segundos. O resultado está apresentado na figura 4.4a. Observe que a equação 4.35 é normalizada, portanto, o algoritmo de otimização tenderia a escolher os pontos experimentais na região de maior declive (>450 K), pois existe o vínculo do maior valor possível da densidade reduzida ser igual a 1 (para $T = 0$ K). Isto ocorre devido ao fato do algoritmo sempre tentar maximizar a informação obtida. Por exemplo, caso nosso modelo fosse uma reta, o algoritmo escolheria os dois pontos experimentais mais distantes entre si. Então, decidiu-se ajustar o modelo com mais um parâmetro livre C , que representaria a densidade de traços em amostras sem *annealing*, possibilitando a escolha de experimentos com baixas temperaturas pelo algoritmo. O modelo torna-se:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = C \exp\{-n \exp[-w \sqrt{U_0 - A_1 \ln t + A_2 (\ln t)^2 - K_B T}]\} \quad (4.36)$$

Este novo ajuste está apresentado na figura 4.4b. Com os ajustes feitos, os parâmetros foram utilizados para montar a matriz \mathbf{X} (equação 4.34). O espaço experimental também foi escolhido com os dados de densidade reduzida da apatita de Itambé [54]. Os possíveis experimentos de aquecimento serão para 10, 100 e 1000 horas em passos de 20°C com temperaturas entre $150\text{-}330^\circ\text{C}$, $150\text{-}290^\circ\text{C}$ e $150\text{-}270^\circ\text{C}$, respectivamente. Isto fornece 25 experimentos possíveis, dos quais serão selecionados apenas doze, devido à quantidade de amostras disponíveis. A matriz \mathbf{X} foi montada na extensão *.m e o algoritmo foi rodado no programa GNU Octave 3.2.4. A figura

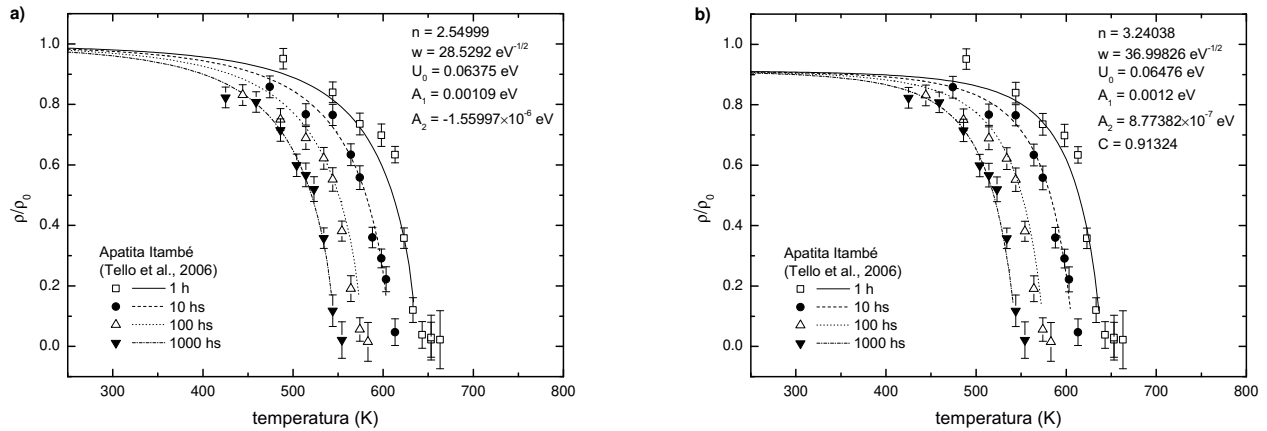


Figura 4.4: Ajuste do modelo cinético de Guedes et al. [59] para os dados de densidade reduzida de Tello et al. [54]: a) com cinco parâmetros, segundo a equação 4.35; b) com seis parâmetros, segundo a equação 4.36. Os três últimos pontos para os aquecimentos de uma hora não foram usados no ajuste.

4.5 apresenta a escolha final dos experimentos e foi baseada nos resultados dos dois ajustes. As seleções dos experimentos pelo algoritmo para cada um dos ajustes, conforme a quantidade desejada de experimentos a serem realizados, estão apresentadas na tabela C.6.

Para o segundo conjunto de dados, utilizamos o resultado obtido no primeiro conjunto. O ajuste foi realizado com a equação 4.32 e será discutido na próxima seção. Desta vez, os intervalos de temperatura escolhidos foram de 25°C e o espaço experimental se distribuiu entre 150-350°C, 150-325°C e 150-300°C para tratamentos térmicos de 10, 100 e 1000 horas, respectivamente (gerando 24 possíveis experimentos ao todo). O algoritmo foi novamente rodado e a escolha de 15 experimentos está demonstrada na figura 4.6. As seleções dos experimentos pelo algoritmo para cada um dos ajustes, conforme a quantidade desejada de experimentos a serem

Tempo (segundos)	Temperatura (°C e K)									
	150	170	190	210	230	250	270	290	310	330
	423.15	443.15	463.15	483.15	503.15	523.15	543.15	563.15	583.15	603.15
36000	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
360000	11	12	13	14	15	16	17	18		
3600000	19	20	21	22	23	24	25			

Figura 4.5: Apresentação do espaço experimental e da escolha dos experimentos (caixas pretas) para o primeiro conjunto de dados (amostras 45F#-# e 45N#-#).

Tempo (segundos)	Temperatura (°C e K)								
	150 423.15	175 448.15	200 473.15	225 498.15	250 523.15	275 548.15	300 573.15	325 598.15	350 623.15
36000	1	2	3	4	5	6	7	8	9
360000	10	11	12	13	14	15	16	17	
3600000	18	19	20	21	22	23	24		

Figura 4.6: Apresentação do espaço experimental e da escolha dos experimentos (caixas pretas) para o segundo conjunto de dados (amostras BN#-#).

realizados, estão apresentadas na tabela C.7.

4.3 Dados e discussão dos resultados

Os resultados obtidos para os experimentos de *annealing* estão apresentados nas tabelas A.4 e A.5 no apêndice, assim como os valores obtidos para os ajustes com a equação 4.32 (tabelas C.8 e C.9). Para as medidas de comprimento das amostras BN#-#, estas foram remontadas lateralmente em resina epóxi e polidas após as medidas da abertura superficial e os ataques químicos apropriados. Este re-embutimento foi necessário, uma vez que os íons incidiram perpendicularmente na superfície da amostra. A figura 4.7 apresenta os dados ajustados. Como é possível notar, os dados para as amostras BN#-# não estão tão bons. Algumas amostras serão remedidas, mesmo porque em alguns casos o número de traços contados foi muito baixo. Portanto, utilizaremos estes dados para verificar uma possível correlação com a redução da abertura e como fica sua extrapolação geológica, mas não para compará-los com a redução no comprimento confinado ou o ajuste para a energia de ativação.

4.3.1 Influência do pré-aquecimento

Dos dados apresentados na tabela A.4 para os tratamentos térmicos nas amostras 45N#-# e 45F#-#, é possível comparar as taxas de redução entre as amostras que sofreram ou não um pré-aquecimento. Este foi realizado numa mufla à 450°C durante 24 horas e tem o intuito de apagar todos os traços fósseis presentes na amostra. Para tornar a discussão mais clara, a figura 4.8a apresenta uma curva da evolução dos comprimentos projetados de ambas amostras com a

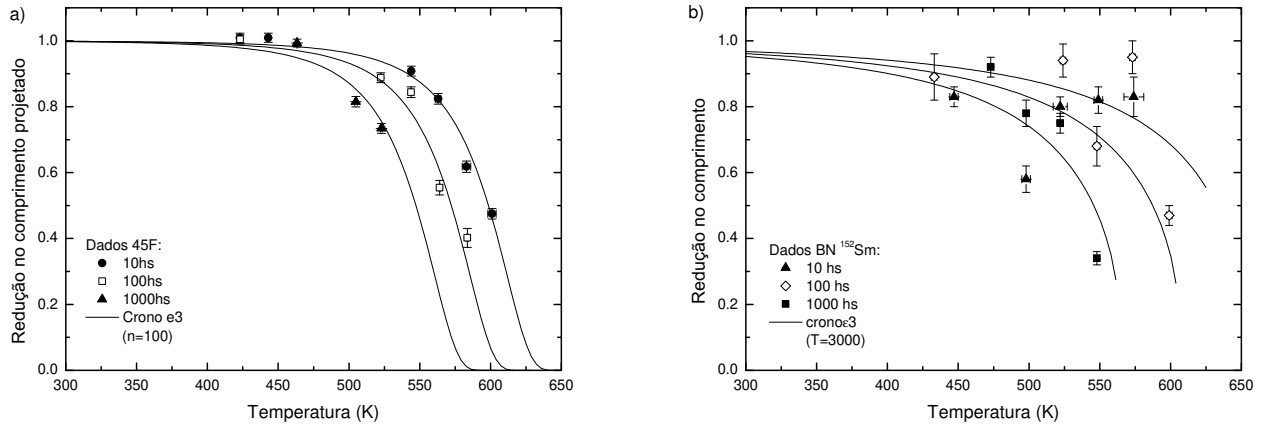


Figura 4.7: Ajuste dos dados com a equação 4.32: a) amostras 45F#-#; b) amostras BN#-#.

temperatura para os tratamentos térmicos de 10 horas, enquanto a figura 4.8b apresenta as diferenças relativas entre os dados. É possível notar que as amostras que não foram pré-aquecidas apresentam uma resistência maior para tratamentos térmicos com baixas temperaturas (menores que 300°C e 200°C para tratamentos de 10 e 1000 horas, respectivamente). Acima destas temperaturas, a redução de comprimentos parece ser independente do pré-aquecimento. Vale

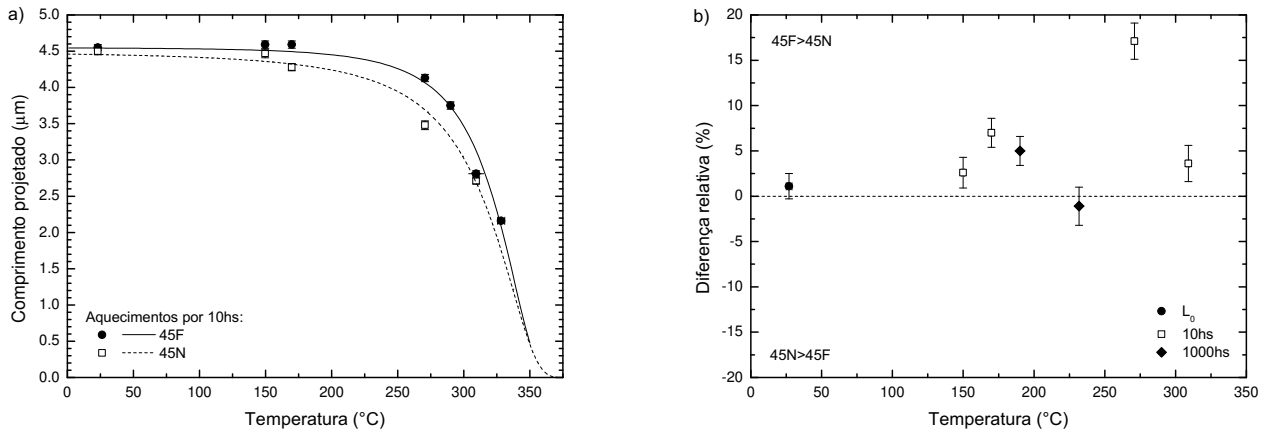


Figura 4.8: Comparação entre amostras que foram submetidas ou não a um pré-aquecimento (45N#-# e 45F#-#, respectivamente): a) Evolução do comprimento com a temperatura de aquecimento para tratamentos térmicos de 10 horas; b) Diferença relativa entre os comprimentos projetados para amostras submetidas juntas à tratamentos térmicos de 10 e 1000 horas.

notar que medidas de espectroscopia de absorção no espectro visível também mostraram que amostras pré-aquecidas apresentam uma menor resistência ao tratamento térmico [142, 143].

A diferença no comportamento entre estas amostras pode ser entendida como um efeito do acúmulo de defeitos (causado tanto pelos traços latentes como pelos recuos na emissão de partículas alfa dos isótopos radioativos presentes como impurezas) na rede cristalina. Este acúmulo operaria como um sorvedouro de calor durante o transporte térmico e atrapalharia a difusão de átomos (e conseqüentemente a restauração da rede cristalina) para baixas temperaturas. Quando a temperatura se eleva, a agitação térmica é suficiente para que os defeitos não funcionem mais como sorvedouros e a resposta de ambas amostras torna-se igual.

4.3.2 Reduções no comprimento e na abertura superficial

Tentamos observar se há alguma correlação entre os dados de redução na abertura superficial e no comprimento dos traços (amostras BN#-#). A ideia é que se a abertura do traço puder se relacionar com a quantidade de defeitos, a correlação entre as duas reduções segue uma lei de potência (equação 4.19) [59, 87]. Assim, ajustamos individualmente cada conjunto de dados usando o método dos mínimos quadrados total, já que medimos uma correlação entre duas medidas. Além dos dados aqui apresentamos para as microscopias de força atômica e eletrônica de varredura, encontramos na literatura uma medida da abertura paralela ao eixo cristalográfico c em superfícies prismáticas, feita por Hurford *et al.* [144]. Os valores obtidos para o expoente variaram entre 2,594–6,204. Para facilitar a visualização, a figura 4.9 apresenta apenas as medidas feitas com microscopia de força atômica para os traços de ^{238}U e aquelas obtidas por Hurford *et al.* (*op. cit.*). O interessante é que este expoente é o parâmetro n dos modelos (equações 4.28 e 4.32) e os valores encontrados condizem com os ajustes para apatita [59]. Isto nos faz crer que a distribuição de valores para a abertura superficial está relacionada com a quantidade de defeitos e os dados apresentados aqui podem vincular um dos parâmetros para os ajustes com os modelos. Ou seja, este tipo de experimento pode obter o valor para este parâmetro, eliminando-o no ajuste dos dados de redução com os modelos.

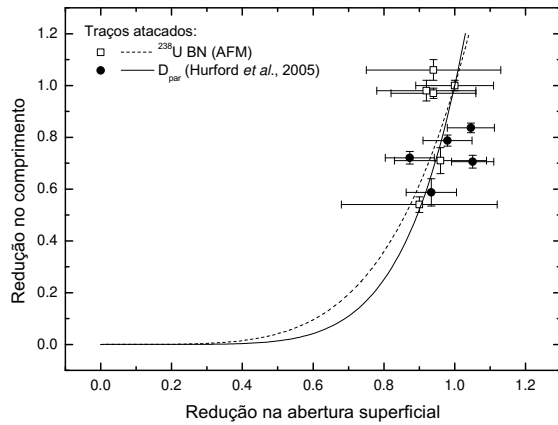


Figura 4.9: Correlação entre as reduções de comprimento e abertura superficial.

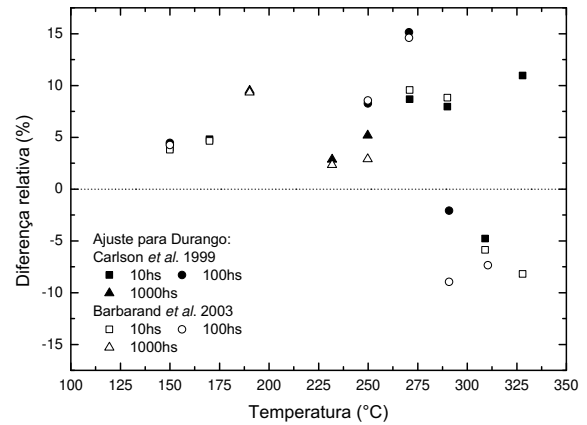


Figura 4.10: Comparação entre os dados obtidos para comprimento projetado com ajustes empíricos [51] na base de dados de traços de fissão induzida confinados para a apatita de Durango, presentes na literatura [52, 53].

4.3.3 Comparação com dados de laboratório

Os dados de redução no comprimento projetado podem ser comparados com ajustes de equações empíricas em dados de redução de comprimento confinado em experimentos com traços induzidos, presentes na literatura. Escolhemos duas bases de dados para a apatita de Durango [52, 53]. O ajuste aos dados foi realizado com o modelo empírico *fanning*-curvilíneo, proposto por Crowley *et al.* [51]. Este ajuste foi necessário devido às diferentes condições experimentais utilizadas entre as bases de dados e os experimentos realizados. A figura 4.10 apresenta a diferença relativa entre a redução de comprimento projetado (amostras 45F#-#) e os ajustes feitos. É possível notar que a redução no comprimento projetado é menor para tratamentos térmicos com temperaturas mais baixas, enquanto o cenário se inverte para temperaturas mais elevadas. A tendência do gráfico é a mesma até para cloro-apatitas, conhecidas pela sua alta resistência ao *annealing*, ou se comparado com os dados de redução nas amostras pré-aquecidas (45N#-#). O comportamento de maior resistência dos traços superficiais pode ser causado pelos átomos removidos da superfície durante a irradiação (*sputtering*). No entanto, a inversão

do comportamento está possivelmente ligada à diferente geometria do processo.

4.3.4 Extrapolação para escalas geológicas

A figura 4.11a apresenta a extrapolação geológica para o ajuste com $n=100$ nos dados das amostras 45F#-#, incluindo os dados de laboratório e dados geológicos. Estes últimos foram extraídos em sua grande maioria do Programa de Perfuração Continental Profunda Alemão (KTB) [145], que possui cerca de 65 Ma (ver tabela A.6). Outros dados que estão incluídos são a não observação de traços nas perfurações em Los Alamos (2 Ma à $\approx 145^\circ\text{C}$) e Eielson (100 Ma à $\approx 115^\circ\text{C}$) adaptados de [65], além dos padrões de idade como Durango (31,4 Ma) e Fish Canyon Tuff (27,8 Ma) [146]. A figura 4.11b apresenta o mesmo estilo de compilação, mas agora realizado com o ajuste de dados para as amostras BN#-#.

Levando em consideração o comportamento destas curvas, discutido anteriormente, ambas extrapolações apresentam resultados satisfatórios. No caso das amostras 45F#-#, a zona de instabilidade coincide com a não observação de traços nas amostras provenientes de Los Alamos e Eielson. Para os dados do KTB, o triângulo semi-aberto que intercepta a linha fechada

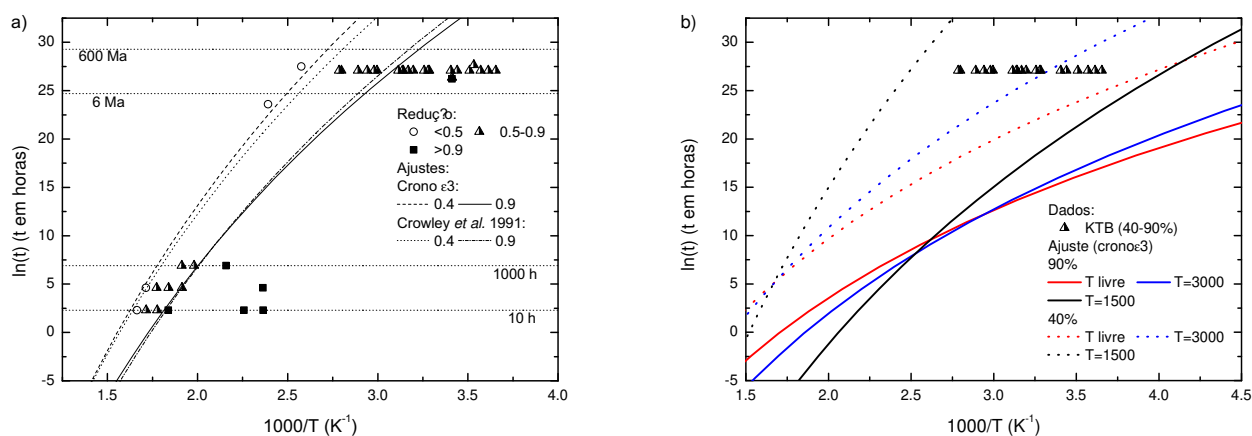


Figura 4.11: *Extrapolação da redução de comprimentos projetados para escala de tempo geológica: a) Curvas de nível no pseudo-espaco de Arrhenius, incluindo dados de laboratório (45F#-#), dados geológicos (KTB, Los Alamos e Eielson) e padrões de idade (Durango e Fish Canyon Tuff); b) Curvas de nível no pseudo-espaco de Arrhenius extrapoladas a partir dos dados das amostras BN#-#.*

representa uma redução de $\approx 0,8$ no comprimento confinado dos traços (novamente ver tabela A.6), sendo que a linha representa uma redução de 90 %. Já para o caso das amostras BN#-#, apesar das medidas ainda necessitarem um refinamento, é possível notar que a extrapolação do ajuste para $T=1500$ engloba todos os dados do KTB. Portanto, consideramos que traços de íons podem ser usados como referências para o estudo da cinética de *annealing* em escalas geológicas de tempo.

4.3.5 Energia de ativação

A maioria dos modelos de *annealing* descreve a cinética de encurtamento dos traços como um processo termicamente ativável. Modgil & Virk [147] mediram o encurtamento no comprimento projetado para minerais e o encurtamento no diâmetro dos traços para vidros. Os autores relacionaram este encurtamento a uma taxa de *annealing* descrita por:

$$V_a = \frac{L_0 - L}{t} = A t^{-n} e^{-E_a/k_B T} \quad (4.37)$$

na qual L representa o comprimento médio total do traço após um tratamento térmico à temperatura T com duração t (L_0 é o comprimento sem tratamento térmico), A é uma constante de proporcionalidade que depende do tipo de detector e do íon incidente, n o expoente do tempo de *annealing*, E_a é a energia de ativação e k_B é a constante de Boltzmann. Empregando a taxa de *annealing* em micrômetros por minuto, os dados obtidos estão apresentados na figura 4.12. As linhas representam um ajuste linear conjunto. O valor obtido para energia de ativação, $0,64 \pm 0,02$ eV, está próximo dos reportados para apatita por Sandhu *et al.* [84] (0,71-0,74 eV utilizando ^{93}Nb , ^{208}Pb , ^{238}U e fragmentos de fissão do ^{252}Cf para tratamentos térmicos isocrônicos com duração de 10 minutos). Estas energias estão no espectro visível para fótons, o que nos faz refletir se a exposição à luz teria algum efeito no processo de *annealing*. De fato, medidas espectroscópicas no visível indicaram diferenças de absorção nas amostras irradiadas [142, 143]. No entanto, devido à estabilidade dos traços em escala geológica é difícil crer que a exposição à luz possa restaurar os defeitos produzidos. Talvez o ponto central seja que os átomos deslocados de suas posições possam gerar outros modos de vibração, alterando as propriedades de absorção da amostra, mas sem conseguirem restaurar a rede efetivamente. Vale comentar que a energia

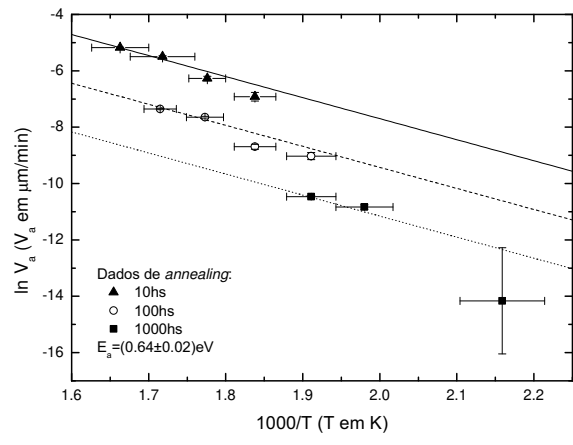


Figura 4.12: Ajuste da energia de ativação (equação 4.37) para os dados de redução do comprimento projetado (amostras 45F#-#).

de ativação encontrada para traços de íons é pelo menos metade do valor encontrado para traços de fissão (1,8 e 2,0 eV [148] e 2,6–5,3 eV [149]).

Capítulo 5

Discussão e conclusão

Neste trabalho, estudou-se o ataque químico e o tratamento térmico de traços no mineral apatita. O ataque químico foi realizado com ácido nítrico em diferentes condições, mas com ênfase no ataque com concentração 1,1 M. Os traços foram gerados por íons pesados em um acelerador linear e pela fissão induzida por nêutrons térmicos do isótopo ^{235}U . Tentou-se extrair o máximo de informações sobre o ataque químico para relacionar a cinética de *annealing* dos defeitos presentes no traço. Ainda não foi possível finalizar este objetivo principal, mas diversas metas já foram concluídas.

Medidas com espectroscopia no infra-vermelho permitiram obter valores para o diâmetro latente (sem ataque químico) em amostras parcialmente irradiadas com alta fluência de íons. Estes valores ($\approx 8\text{--}9$ nm) estão em acordo com outros valores reportados na literatura, dando suporte à metodologia empregada.

Ataques químicos com diferentes concentrações de ácido nítrico (0,1–5,5 M) em amostras com traços induzidos mostraram que, na menor concentração, há uma grande anisotropia na revelação dos traços (diferentes quantidades de traços são reveladas em diferentes orientações). Além disso, a distribuição de comprimentos projetados neste caso se afastou bastante da distribuição esperada, obtida com os demais ataques, indicando que os traços não são bem revelados nesta condição. Portanto, ataques químicos com concentrações próximas à 0,1 M são fortemente desaconselhados.

O estudo das taxas de ataque químico com diferentes concentrações nas mesmas orientações

mostrou uma inversão das taxas de dissolução. No entanto, o fato da geometria dos traços ser bem parecida para diferentes concentrações do ácido numa mesma orientação, nos leva a concluir que a taxa de dissolução do traço e a difusão do reagente são os fatores dominantes no processo de revelação. Além disso, quando se mede a taxa de dissolução para amostras pré-aquecidas, esta diminui, indicando que a restauração da rede cristalina pode afetar a eficiência de revelação e observação dos traços. Finalmente, a função resposta (razão entre as taxas de ataque químico no traço e no material) pode ser estimada pela camada removida nos ataques e o comprimento (confinado) atacável dos traços. Os valores encontrados (entre 34–79) estão dentro do esperado para a existência de um processo eficiente de revelação.

Investigando a distribuição de comprimentos projetados em três diferentes geometrias (superfície interna e externa, além do detector externo), foi proposto um método para determinar o comprimento atacável dos fragmentos de fissão. Este resultado foi comparado com outra metodologia proposta que se baseia no comprimento confinado dos traços. Como os valores encontrados utilizando os comprimentos projetados foram sistematicamente menores do que os mesmos para os comprimentos confinados, acredita-se que há uma redução intrínseca de comprimento quando são realizadas medidas com comprimentos projetados. De qualquer forma, esta diferença não consegue explicar o grande déficit observado quando se mede comprimentos projetados de íons. Provavelmente, estes últimos são afetados por efeitos de superfície durante a irradiação por serem externos ao material. Com os valores obtidos para a eficiência dos detectores, foi possível calcular o conteúdo de urânio das amostras. Numa metodologia, utilizou-se medidas de traços de fissão induzidos numa superfície interna e num detector externo acoplado a um vidro dopado com conteúdo conhecido de urânio natural. O valor fornecido pelo laboratório ActLabs foi comparado aos resultados, apresentado um acordo razoável. Noutra metodologia, utilizou-se medidas de traços de fissão induzidos em detectores externos acoplados ao mineral apatita e ao vidro dopado. Utilizando a calibração do vidro por filmes finos de urânio natural, calculou-se o conteúdo de urânio da apatita de Durango. O resultado foi satisfatório quando comparado ao valor reportado na literatura. Ambos resultados dão suporte às metodologias empregadas e o estabelecimento do método dos traços de fissão como independente.

Analisando os dados obtidos para o tratamento térmico, verificou-se que o pré-aquecimento

também afeta as taxas observadas, mas neste caso apenas para tratamentos térmicos com temperaturas mais amenas. Isto foi visualizado como uma alteração na condutividade térmica da amostra: quanto menos defeitos ela possuir, mais facilmente ela regenera novos defeitos gerados.

Medidas da abertura superficial dos traços para correlação da sua redução com a redução no comprimento dos traços indicaram uma lei de potência. Caso realmente se possa associar a abertura superficial com a quantidade de defeitos, estas correlações possuem um grande potencial para vincular um dos parâmetros (n) nos modelos propostos pelo Grupo de Cronologia.

As extrapolações geológicas obtidas pelos ajustes dos dados forneceram estimativas razoáveis da retenção de traços indicando que os traços de íons podem ser usados como ferramentas para o estudo do processo de *annealing* em traços quimicamente atacados. Além disso, indicam que este fenômeno é um processo universal.

Para concluir, esperamos conseguir descrever o processo de ataque químico, relacionando taxas de dissolução em diferentes orientações, como proposto por Ditlov [129], para aplicar modelos de cinética de *annealing* dos defeitos, obtendo simulações que possam ser comparadas aos dados apresentados para irradiações com incidência perpendicular.

Apêndice A

Dados experimentais

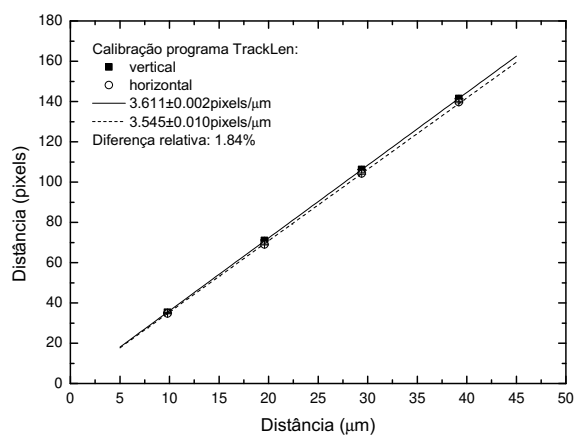


Figura A.1: *Calibração da mesa digitalizadora acoplada ao microscópio óptico para medidas de comprimento.*

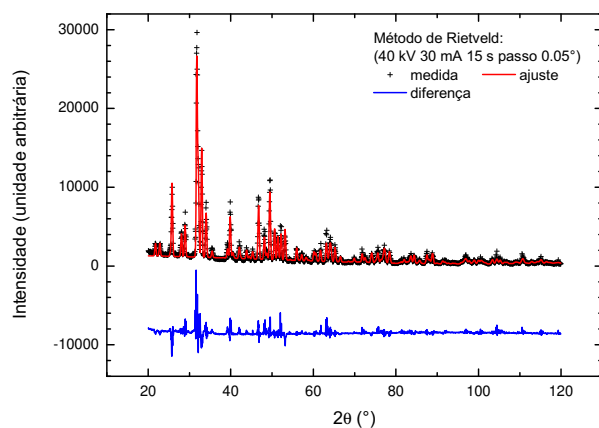


Figura A.2: *Refinamento do difratograma em pó. O ajuste obteve $R_p=0,17$ e $R_{exp}=0,03$.*

Tabela A.1: *Resultado da análise química, realizada pelo ActLabs.*

Elemento ou óxido	Método	Limite	Medida (em peso)
Cl	INAA	0,01	0,31 %
F	FUS-ISE	0,01	2,47 %
SiO ₂	FUS-ICP	0,01	0,58 %
Al ₂ O ₃	FUS-ICP	0,01	0,07 %
Fe ₂ O ₃ (T)	FUS-ICP	0,01	0,07 %
MnO	FUS-ICP	0,001	0,015 %
MgO	FUS-ICP	0,01	0,03 %
CaO	FUS-ICP	0,01	55,45 %
Na ₂ O	FUS-ICP	0,01	0,22 %
K ₂ O	FUS-ICP	0,01	< 0,01 %
TiO ₂	FUS-ICP	0,001	0,002 %
P ₂ O ₅	FUS-ICP	0,01	42,11 %
LOI	FUS-ICP		0,16 %
Sc	FUS-ICP	1	2 ppm
Be	FUS-ICP	1	< 1 ppm
V	FUS-ICP	5	33 ppm
Cr	FUS-MS	20	< 20 ppm
Co	FUS-MS	1	< 1 ppm
Ni	FUS-MS	20	< 20 ppm
Cu	FUS-MS	10	30 ppm
Zn	FUS-MS	30	< 30 ppm
Ga	FUS-MS	1	22 ppm
Ge	FUS-MS	1	3 ppm
As	FUS-MS	5	456 ppm
Rb	FUS-MS	2	< 2 ppm

Tabela A.1: *Resultado da análise química, realizada pelo ActLabs (continuação).*

Elemento ou óxido	Método	Limite	Medida (em peso)
Sr	FUS-ICP	2	480 ppm
Y	FUS-ICP	2	759 ppm
Zr	FUS-ICP	4	8 ppm
Nb	FUS-MS	1	< 1 ppm
Mo	FUS-MS	2	< 2 ppm
Ag	FUS-MS	0,5	< 0,5 ppm
In	FUS-MS	0,2	< 0,2 ppm
Sn	FUS-MS	1	< 1 ppm
Sb	FUS-MS	0,5	< 0,5 ppm
Cs	FUS-MS	0,5	< 0,5 ppm
Ba	FUS-ICP	3	5 ppm
La	FUS-MS	0,1	> 2000 ppm
Ce	FUS-MS	0,1	> 3000 ppm
Pr	FUS-MS	0,05	441 ppm
Nd	FUS-MS	0,1	1370 ppm
Sm	FUS-MS	0,1	194 ppm
Eu	FUS-MS	0,05	17,3 ppm
Gd	FUS-MS	0,1	174 ppm
Tb	FUS-MS	0,1	22,6 ppm
Dy	FUS-MS	0,1	120 ppm
Ho	FUS-MS	0,1	23 ppm
Er	FUS-MS	0,1	65,6 ppm
Tm	FUS-MS	0,05	8,71 ppm
Yb	FUS-MS	0,1	44,8 ppm
Lu	FUS-MS	0,04	5,47 ppm
Hf	FUS-MS	0,2	1,1 ppm

Tabela A.1: *Resultado da análise química, realizada pelo ActLabs (continuação).*

Elemento ou óxido	Método	Limite	Medida (em peso)
Ta	FUS-MS	0,1	< 0,1 ppm
W	FUS-MS	1	< 1 ppm
Tl	FUS-MS	0,1	< 0,1 ppm
Pb	FUS-MS	5	< 5 ppm
Bi	FUS-MS	0,4	< 0,4 ppm
Th	FUS-MS	0,1	271 ppm
U	FUS-MS	0,1	14,2 ppm

LOI (Loss On Ignition) representa a perda de material durante a análise. Os métodos utilizados para análise são: INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis); e FUS (Fusion) para ISE (Ion Selective Electrode), ICP (Ion Coupled Plasma) e MS (Mass Spectrometry). Os valores na coluna limite indicam a quantidade mínima do elemento ou óxido para a detecção.

Tabela A.2: *Diâmetro de traços latentes na apatita.*

Íon	Energia (MeV)	dE/dx (keV/nm)	dE/dx_{medio} (keV/nm)	Orientação	Diâmetro (nm)	Técnica	Referência
fissão U	170			paralelo à c	5	TEM	[66]
				perpendicular à c	8		
C ₆₀	30			pó	11,0±0,5	TEM	[78]
Au	2200	26		paralelo à c	10	TEM	[68]
Au	2200	28		pó	9,0±0,5	TEM	[82]
⁸⁶ Kr	70	12,7		perpendicular à c	7,0±0,4	XRD	[75]
¹²⁷ I	120	18,7			10,8±0,6		
³⁶ Ar	200	4,4			2,4±0,2		
⁴⁸ Ca	196	5,9			4,4±0,2		

Tabela A.2: *Diâmetro de traços latentes na apatita (continuação).*

Íon	Energia (MeV)	dE/dx (keV/nm)	dE/dx_{medio} (keV/nm)	Orientação	Diâmetro (nm)	Técnica	Referência
^{48}Ca	420	4,2			$2,0\pm 0,2$		
^{48}Ca	80	7,6			$5,2\pm 0,2$		
^{78}Kr	810	10,1			$7,2\pm 0,4$		
^{74}Ge	370	10,7		perpendicular à c	$7,0\pm 0,2$	XDR	[74]
^{78}Kr	39	10,7			$5,8\pm 0,2$		
^{78}Kr	86	13,7			$9,6\pm 0,6$		
^{124}Xe	790	20			$8,2\pm 0,2$		
					$9,2\pm 0,8$		
^{86}Kr	8,6	4,5			1,8	CRBS	[72]
	19	8		basal	4,6		
	60	12			11,6		
	150	15			12,6		
^{86}Kr	8,6	4,5			$1,8\pm 0,6$	CRBS	[74]
	17	8		basal	$4,0\pm 0,8$		
	150	14,1			$10,2\pm 2,2$		
^{78}Kr	490	11,7			$11,0\pm 1,6$		
^{58}Ni	644	6,3			$3,6\pm 0,2$		
^{101}Ru	1121	13,5			$5,8\pm 0,2$		
^{129}Xe	1432	18,6		pó	$7,2\pm 0,2$	SAS	[82, 83]
	185	23,4			$11,0\pm 0,2$		
	^{197}Au	2187	27,3				
^{238}U	2047	37,5			$11,0\pm 0,2$		
^{152}Sm	285	19,5		paralelo à c	8,1	FT-IR	este trabalho
				perpendicular à c	9,2		
^{238}U	220	24,5		paralelo à c	8,1		
				perpendicular à c	8,4		

Tabela A.3: *Dados do degrau de ataque químico obtidos pelo perfilômetro para a estimativa das taxas de dissolução da apatita em ácido nítrico.*

Condição do ataque	Duração (s)	Medida do degrau		
		{11 $\bar{2}$ 0}	{0001}	{10 $\bar{1}$ 1}
		(μm)		
0,1 M à 20°C	30	0,040±0,016	0,043±0,012	
	105	0,167±0,045	0,061±0,011	
	210	0,379±0,032	0,122±0,029	
	300	0,557±0,032	0,150±0,028	
	480	0,414±0,098	0,222±0,037	
1,1 M à 20°C	5	0,037±0,024	0,036±0,018	0,069±0,018
	20	0,140±0,015	0,121±0,017	0,263±0,049
	35	0,245±0,036	0,167±0,022	0,465±0,110
	50	0,327±0,025	0,242±0,033	1,145±0,155
	75	0,476±0,035	0,407±0,074	0,906±0,104
	100	–	–	1,629±0,092
1,1 M à 20°C pré-aquecida	5	0,044±0,029	0,050±0,016	
	20	0,105±0,042	0,096±0,026	
	35	0,203±0,040	0,151±0,023	
	50	0,273±0,031	0,199±0,024	
	75	0,424±0,027	0,331±0,051	

Tabela A.3: *Dados do degrau de ataque químico obtidos pelo perfilômetro para a estimativa das taxas de dissolução da apatita em ácido nítrico (continuação).*

1,1 M à 20°C em passos	5	0,037±0,024	0,036±0,018
	20	0,163±0,043	0,125±0,025
	35	0,306±0,038	0,272±0,051
	50	0,449±0,066	0,376±0,027
	75	0,781±0,142	0,496±0,048
4,0 M à 25°C	5	0,085±0,022	0,131±0,025
	10	0,136±0,026	0,272±0,101
	15	0,201±0,035	0,295±0,030
	20	0,223±0,034	0,440±0,077
	30	0,363±0,034	0,662±0,167
5,5 M à 21°C	5	0,083±0,035	0,156±0,029
	10	0,144±0,063	0,242±0,049
	15	0,203±0,090	0,329±0,031
	20	0,253±0,028	0,405±0,067
	30	0,313±0,025	0,644±0,109

As medidas de degrau representam a média obtida entre 8–10 medidas e seu respectivo intervalo de confiança de 90 % ($1,96\sigma$).

Tabela A.4: *Dados de comprimento projetado (traços de ^{152}Sm) para amostras sem e com pré-aquecimento (45F and 45N, respectivamente).*

Identificação	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	N	Comprimento (μm)	SD (μm)	$r_p = p/p_0$
45F2-1				4,55±0,04 ^a		
45F5-3		150±2	437	4,59±0,05	0,58	1,009±0,014
45F6-4		170±2	740	4,59±0,05	0,58	1,009±0,014
45F1-4	10	271±2	452	4,13±0,05	0,54	0,908±0,015
45F2-2		290±2 ^b	204	3,75±0,05	0,50	0,824±0,016
45F1-1		309±4	227	2,81±0,04	0,42	0,618±0,017
45F6-3		328±4	339	2,16±0,03	0,46	0,475±0,016
45F5-1		150±2	647	4,57±0,05	0,52	1,004±0,014
45F6-3		250±2	190	4,04±0,05	0,51	0,888±0,015
45F5-2	100	271±2	333	3,84±0,05	0,44	0,844±0,016
45F1-2		291±2	110	2,52±0,05	0,50	0,554±0,022
45F1-3		310±2	101	1,83±0,05	0,52	0,402±0,029
45F6-1		190±2	1096	4,52±0,04	0,50	0,993±0,012
45F5-4	1000	232±2	202	3,71±0,05	0,54	0,815±0,016
45F2-3		250±2	444	3,34±0,04	0,50	0,734±0,015
45N1-1			457	4,50±0,05	0,56	
45N2-4		150±2	217	4,47±0,06	0,62	0,993±0,017
45N1-2	10	170±2	431	4,28±0,05	0,57	0,951±0,016
45N2-3		271±2	156	3,48±0,06	0,57	0,773±0,021
45N2-2		309±4	386	2,71±0,04	0,58	0,602±0,018

Tabela A.4: *Dados de comprimento projetado (traços de ^{152}Sm) para amostras sem e com pré-aquecimento ($45F$ and $45N$, respectivamente, continuação).*

Identificação	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	N	Comprimento (μm)	SD (μm)	$r_p = p/p_0$
45N1-4	1000	190±2	182	4,30±0,06	0,66	0,956±0,018
45N1-3		232±2	179	3,75±0,06	0,64	0,833±0,019

^a Média ponderada entre os dados de 40, 50, 60 e 70 segundos de ataque químico.

^b Este valor é nominal (não houve monitoramento).

A temperatura é representada pelo valor médio do monitoramento em passos aproximados de 20 segundos. N representa o número de traços medidos. SD é o desvio padrão obtido para a distribuição de comprimentos projetados.

Tabela A.5: *Dados do comprimento projetado e da abertura superficial (traços de ^{152}Sm e ^{238}U) para amostras na orientação basal.*

Identificação	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	N	Comprimento (μm)	SD (μm)	Abertura superficial	
						AFM (μm)	SEM (μm)
BN3-3			56	8,37±0,21	1,58	1,96±0,20	1,98±0,18
BN3-2		174±3	30	7,00±0,21	1,15	1,51±0,08	1,65±0,10
BN3-4		225±3	15	4,77±0,30	1,17	1,55±0,14	1,65±0,20
BN2-4	10	249±5	79	6,72±0,18	1,58	1,27±0,10	1,50±0,14
BN4-3		276±3	28	6,93±0,35	1,85	1,34±0,10	1,65±0,12
BN1-1		301±7	17	7,01±0,52	2,13	1,62±0,13	1,88±0,10
BN1-3		160±2	25	7,56±0,59	2,28	1,54±0,14	1,69±0,14
BN4-1		251±2	11	8,08±0,36	1,19	1,49±0,09	1,75±0,12
BN4-4	100	275±2	7	5,69±0,54	1,42	—	—
BN1-2		300±2	18	8,03±0,42	1,78	1,46±0,10	1,67±0,09
BN2-3		326±2	5	3,83±0,24	0,53	1,66±0,08	1,68±0,12

Tabela A.5: *Dados do comprimento projetado e da abertura superficial (traços de ^{152}Sm e ^{238}U) para amostras na orientação basal (continuação).*

Identificação	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	N	Comprimento (μm)	SD (μm)	Abertura superficial	
						AFM (μm)	SEM (μm)
BN2-1	1000	200±2	67	7,78±0,14	1,14	1,52±0,12	1,87±0,13
BN4-2		225±2	26	6,57±0,31	1,57	1,46±0,06	1,78±0,11
BN3-1		249±2	100	6,28±0,17	1,70	1,43±0,08	1,04±0,10
BN1-4		275±2	13	2,67±0,12	0,44	—	
BN8-1	10		48	8,44±0,21	1,05	1,73±0,16	1,90±0,12
BN8-3		175±3	118	8,58±0,16	1,75	1,46±0,09	1,75±0,13
BN8-2		225±3	18	9,05±0,34	1,43	1,37±0,23	1,43±0,20
BN7-1		249±3	90	8,28±0,16	1,49	1,37±0,11	1,33±0,13
BN7-2		275±5	22	8,36±0,29	1,35	1,35±0,15	1,74±0,10
BN8-4		298±7	14	4,45±0,26	0,98	1,31±0,26	1,64±0,19
BN7-4		324±5	9	5,95±0,46	1,37	1,40±0,13	1,62±0,13

A temperatura é representada pelo valor médio do monitoramento em passos aproximados de 20 segundos. N representa o número de traços medidos para o comprimento. SD é o desvio padrão obtido para a distribuição de comprimentos projetados.

Tabela A.6: *Dados do comprimento confinado para amostras do poço de perfuração alemão KTB.*

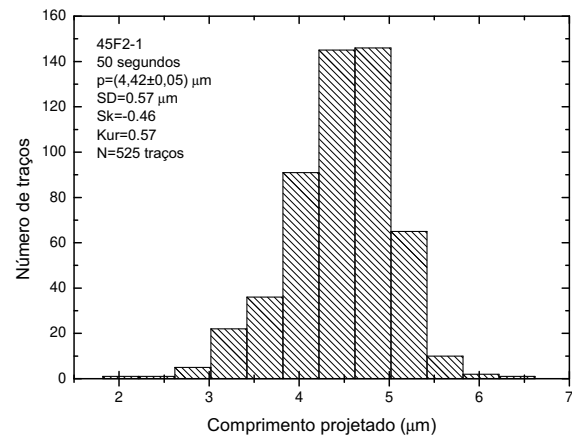
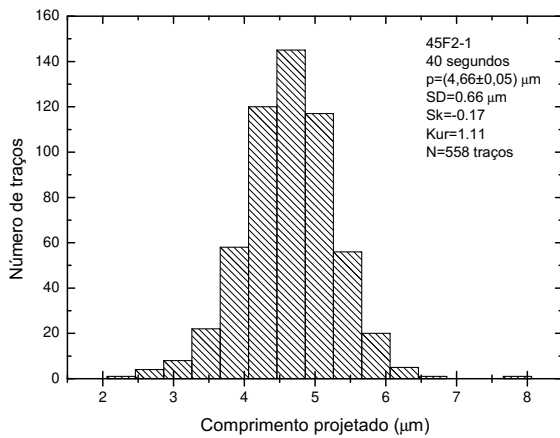
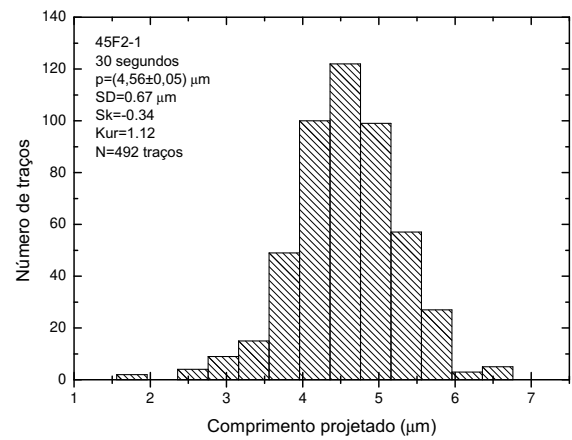
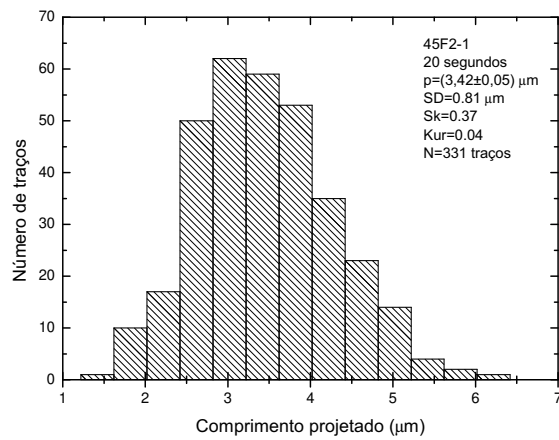
Profundidade	Temperatura	N	L	SD	r_L^a
(m)	(K)		(μm)	(μm)	
203	279	100	13,56 \pm 0,17	1,68	0,837
316	282	40	13,84 \pm 0,16	0,97	0,854
435	285	100	13,42 \pm 0,16	1,63	0,828
608	290	43	13,85 \pm 0,14	0,89	0,854
811	296	77	13,99 \pm 0,12	1,08	0,863
920	299	100	13,67 \pm 0,16	1,56	0,843
1304	310	100	13,84 \pm 0,15	1,49	0,854
1321	310	410	13,30 \pm 0,20	1,25	0,820
1399	312	100	13,65 \pm 0,13	1,29	0,842
1605	318	56	13,21 \pm 0,14	1,02	0,815
1705	321	137	12,85 \pm 0,10	1,15	0,793
1802	323	100	12,92 \pm 0,11	1,11	0,797
1817	324	94	12,95 \pm 0,11	1,09	0,799
1901	326	124	12,49 \pm 0,12	1,34	0,771
2353	339	107	11,83 \pm 0,14	1,46	0,730
2419	341	95	11,67 \pm 0,17	1,65	0,720
2573	345	41	11,78 \pm 0,22	1,41	0,727
2789	351	110	11,79 \pm 0,13	1,42	0,727
3194	362	42	10,85 \pm 0,26	1,66	0,669
3257	364	59	10,21 \pm 0,23	1,73	0,630

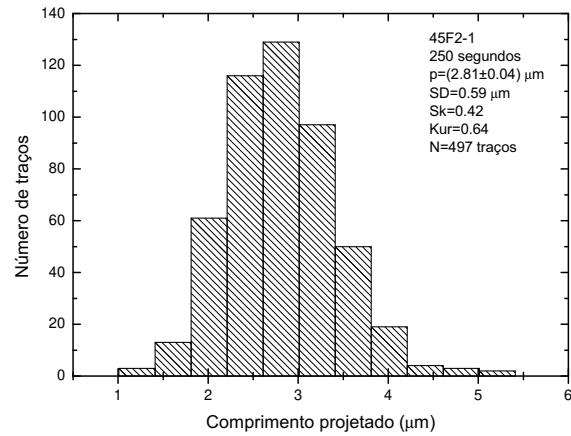
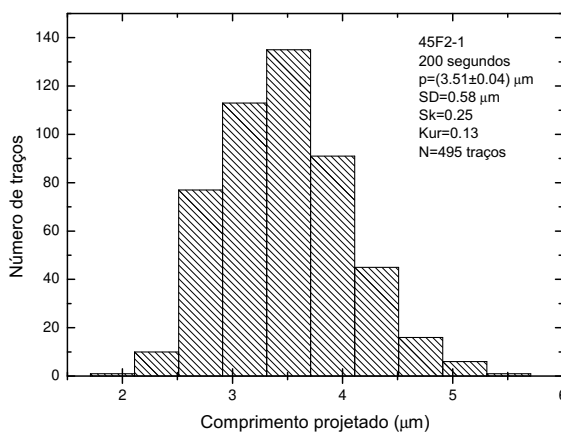
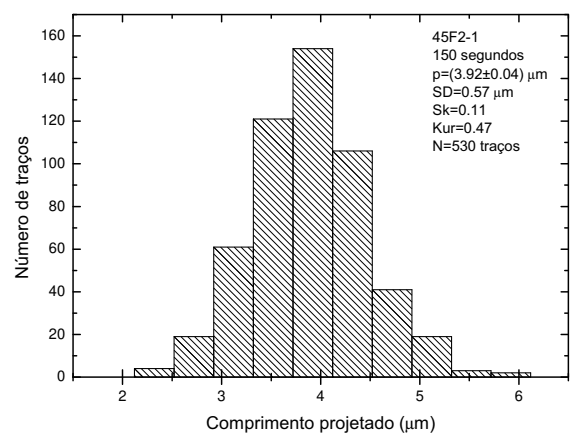
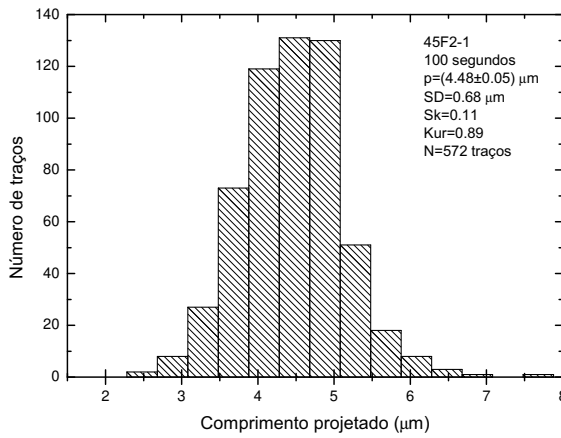
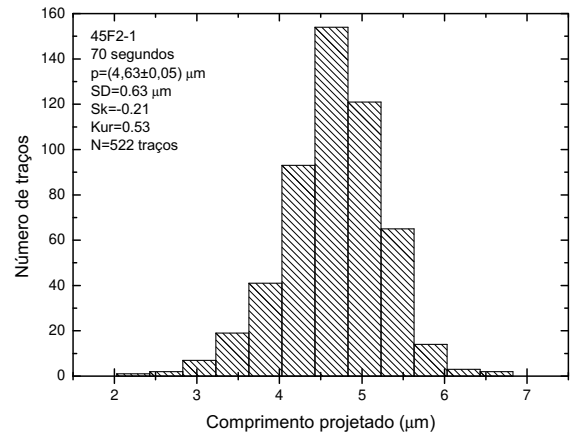
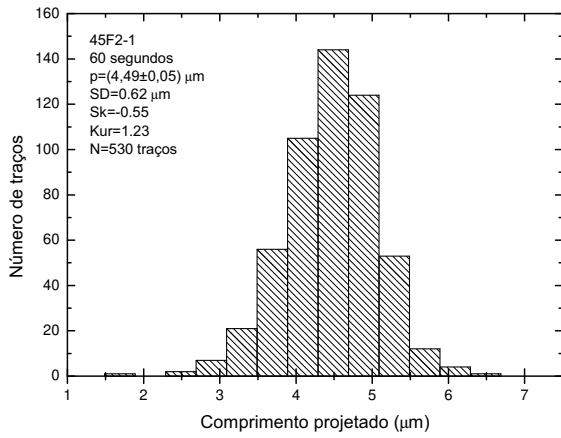
^a Para o cálculo da redução foi considerado $L_0=16,21 \mu\text{m}$.

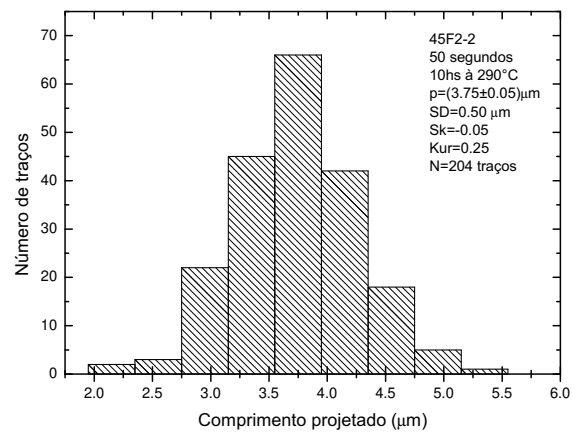
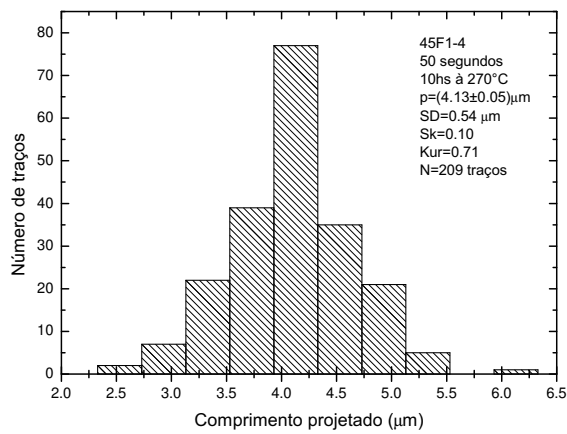
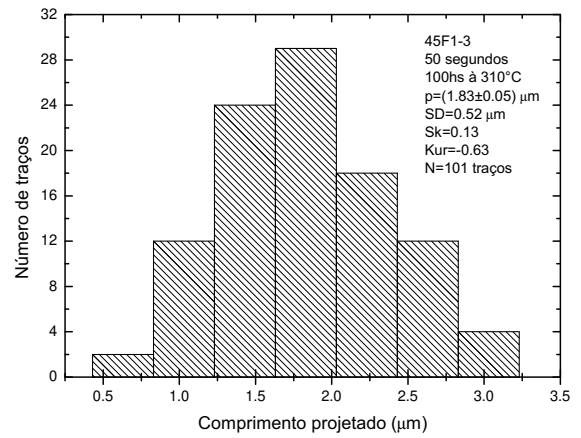
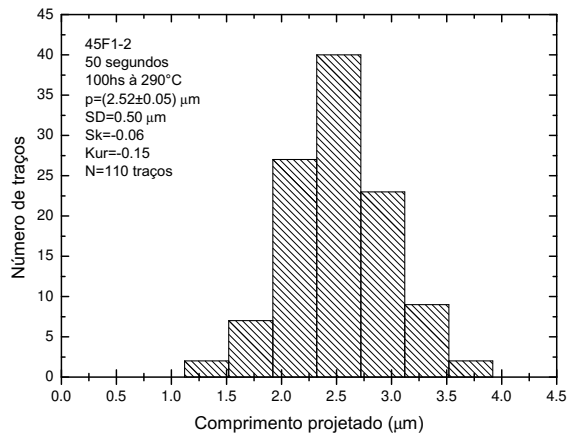
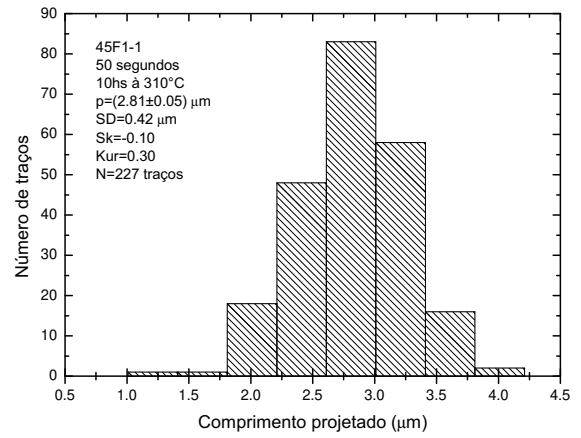
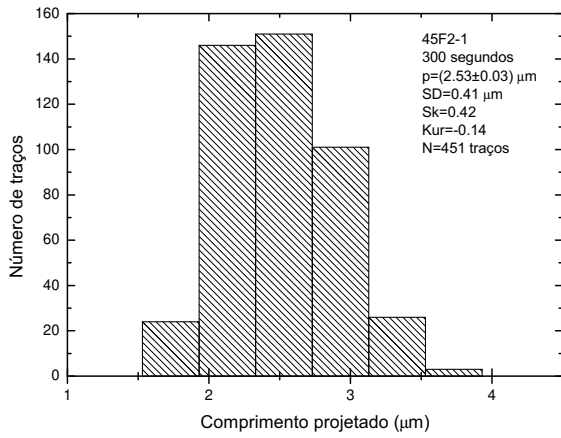
N representa o número de traços confinados medidos, L o comprimento médio dos traços, SD o desvio padrão e r_L a redução no comprimento.

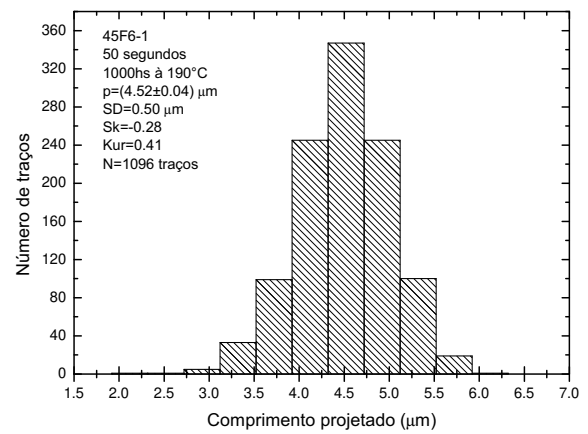
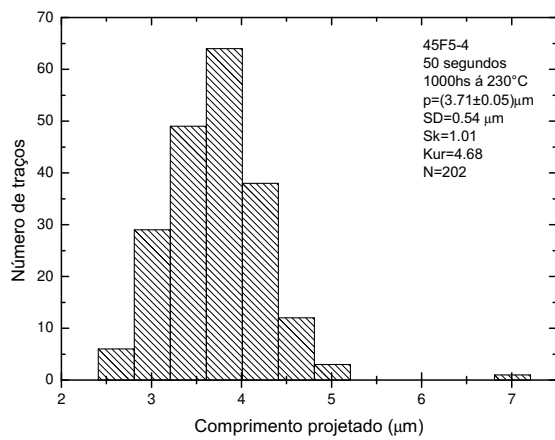
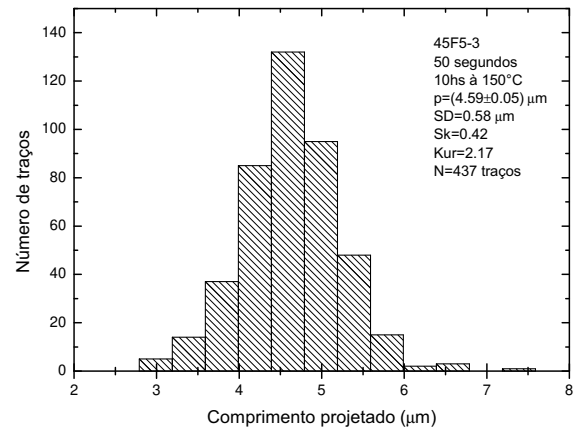
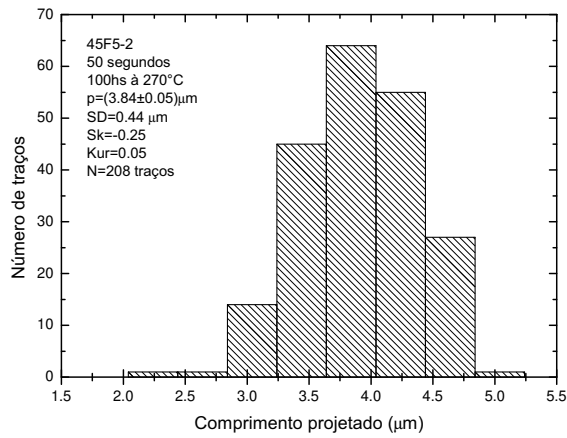
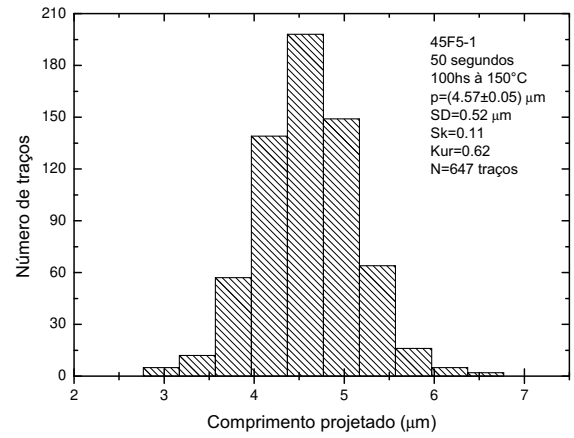
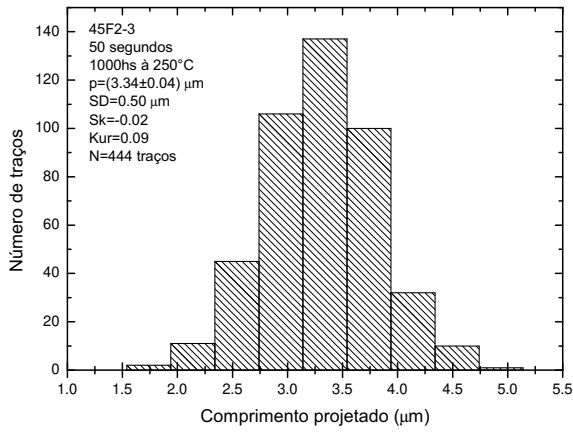
Apêndice B

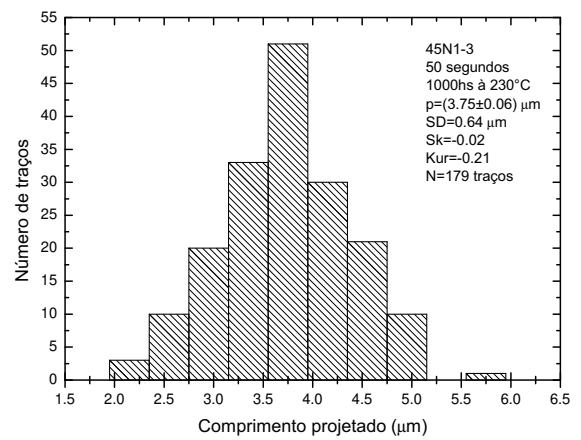
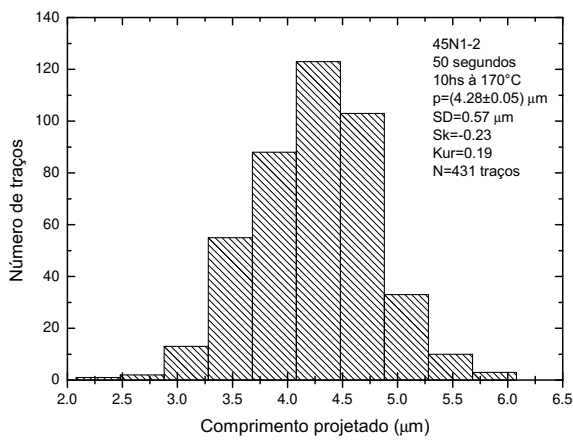
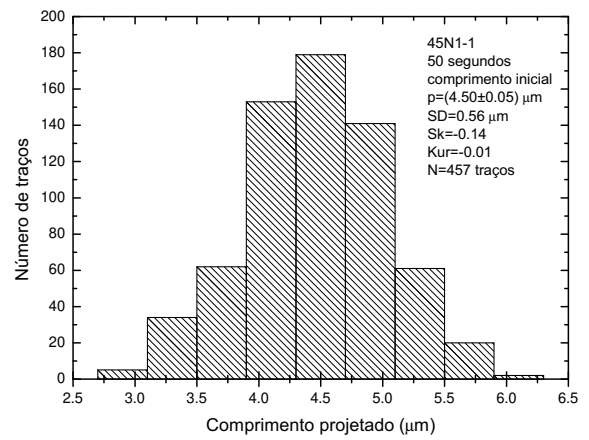
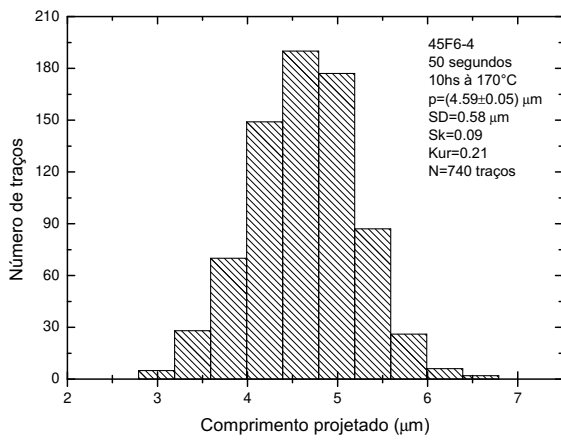
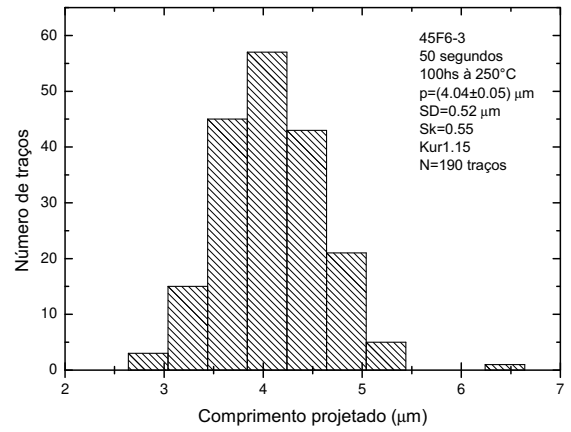
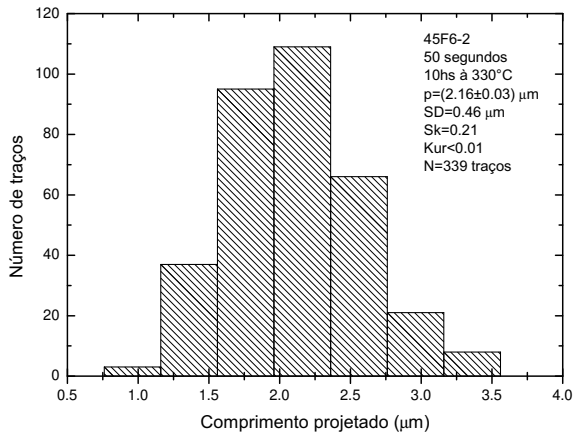
Histogramas

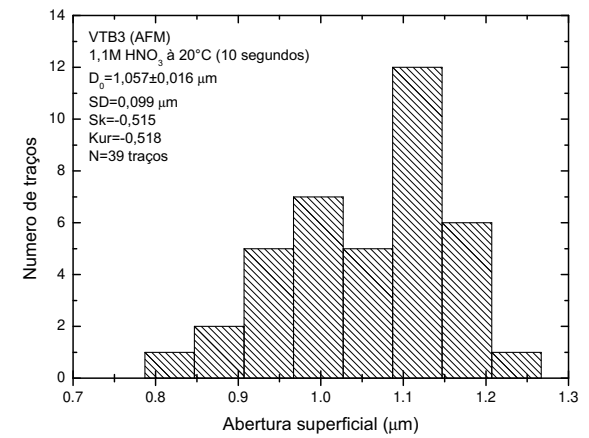
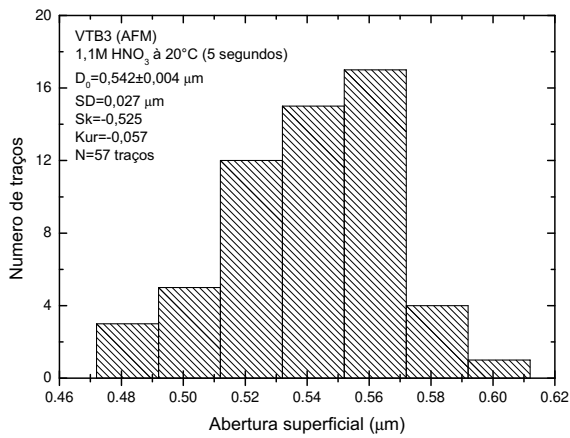
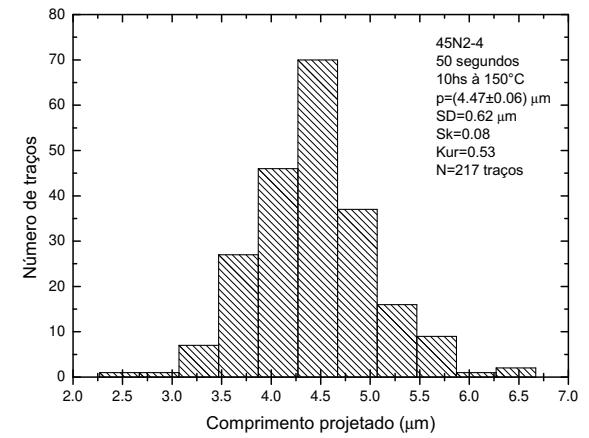
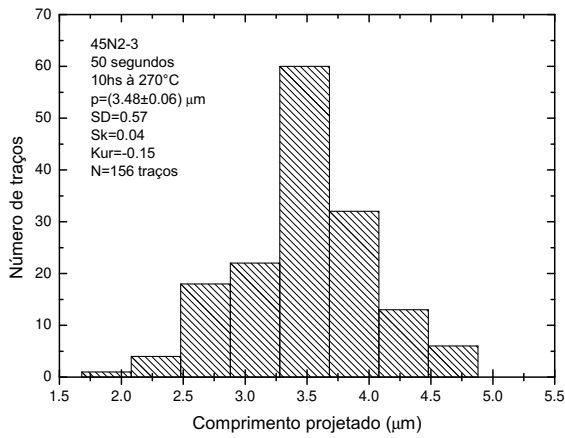
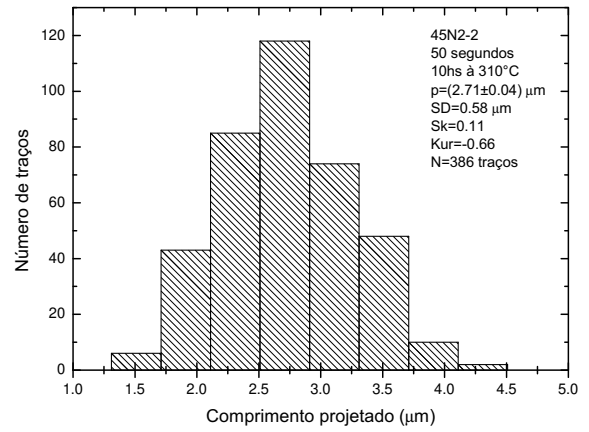
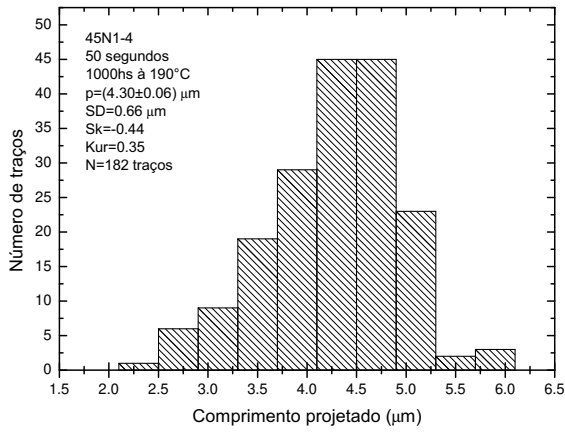


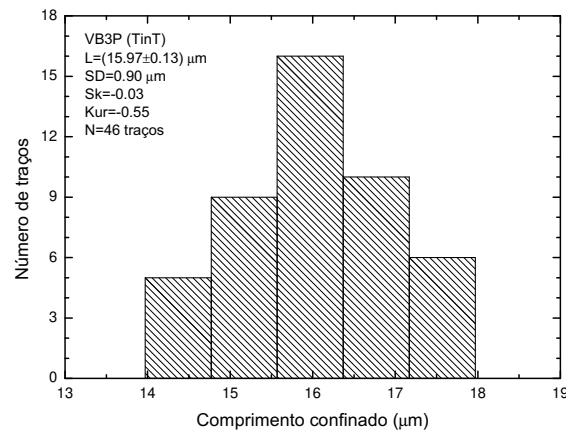
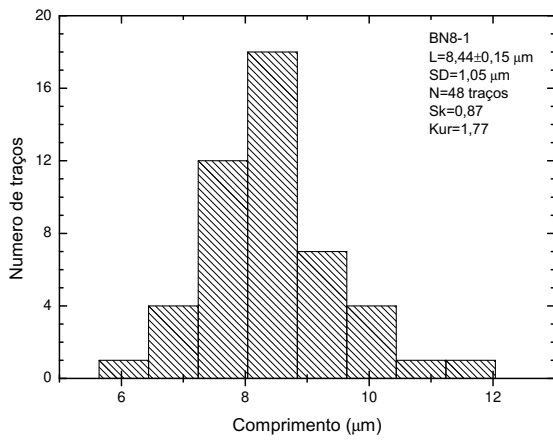
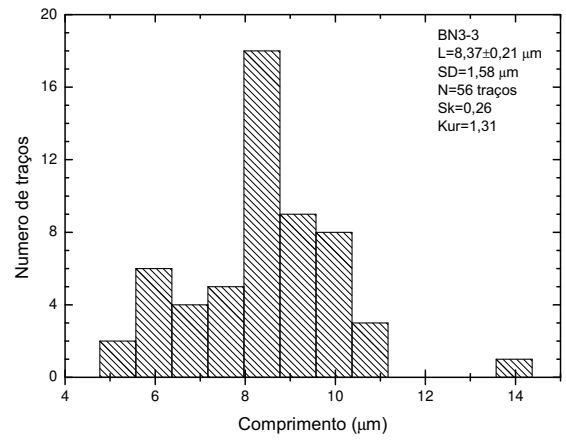
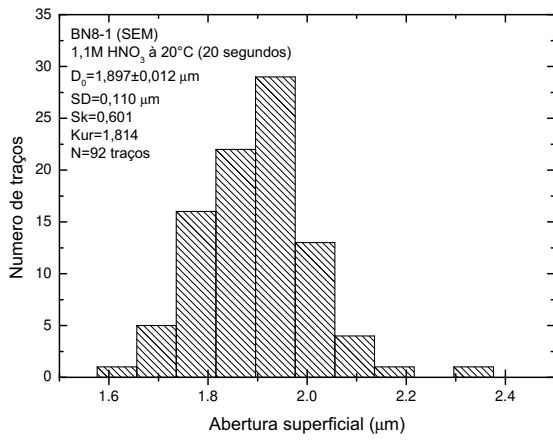
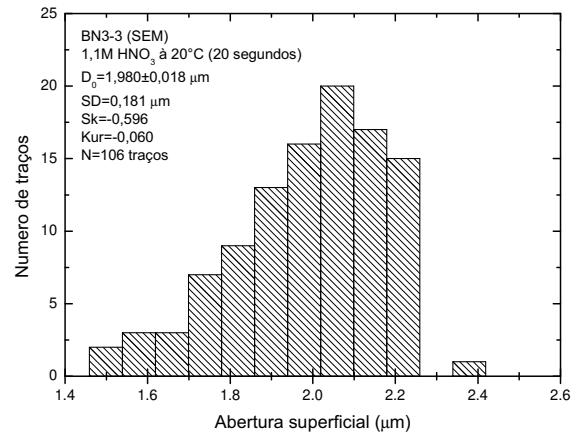
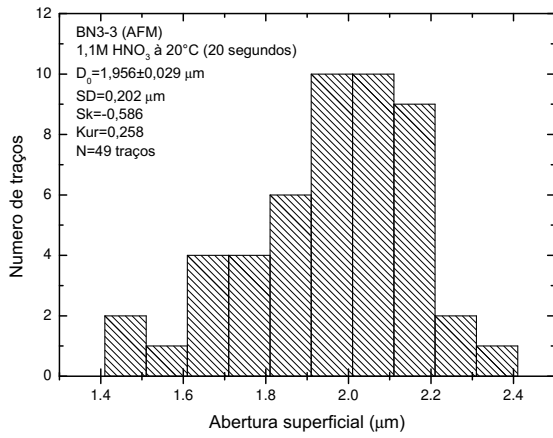


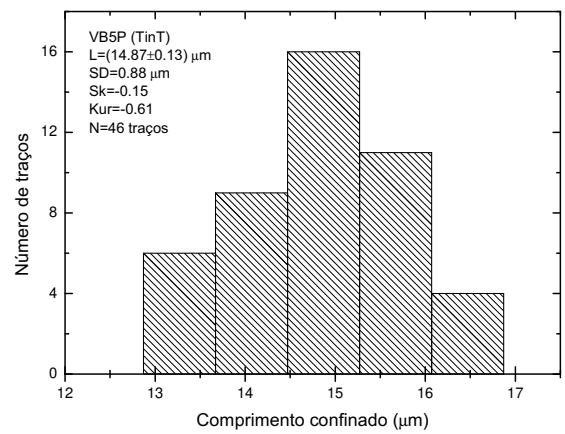
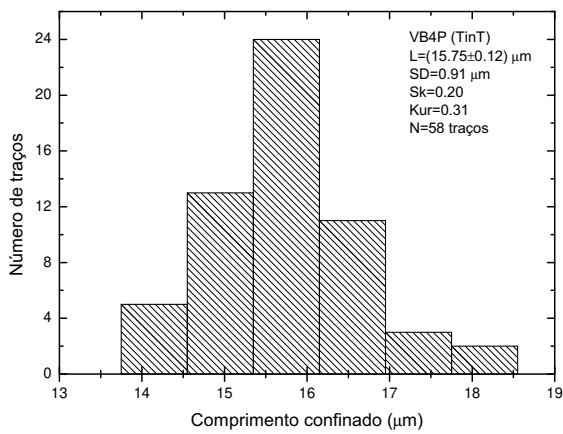
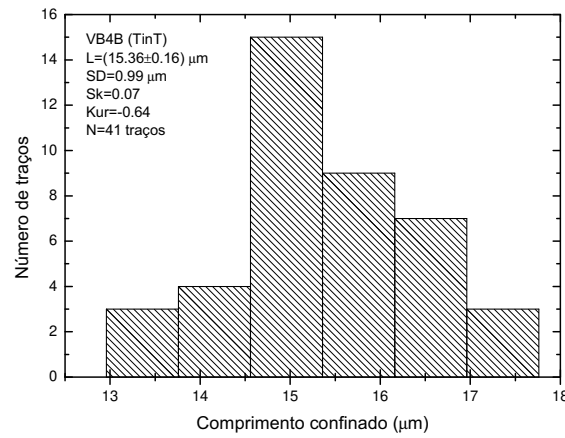
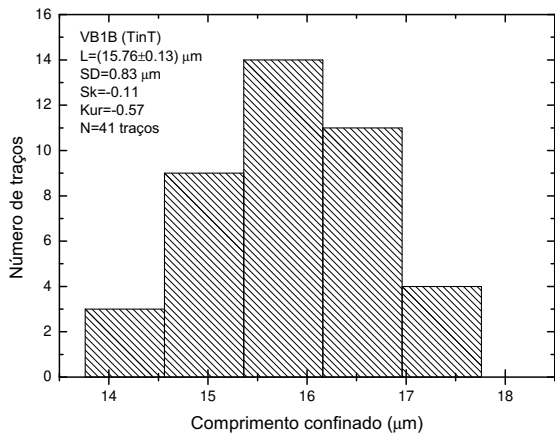
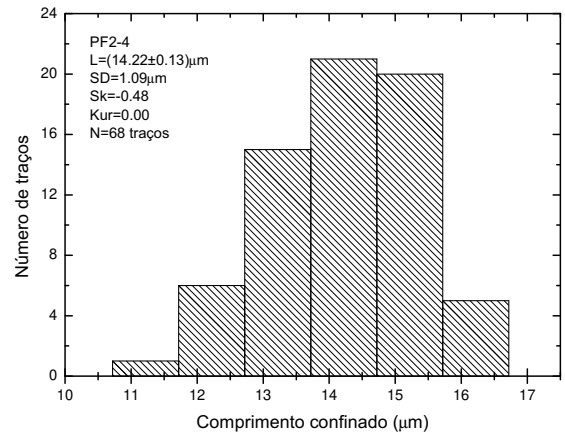
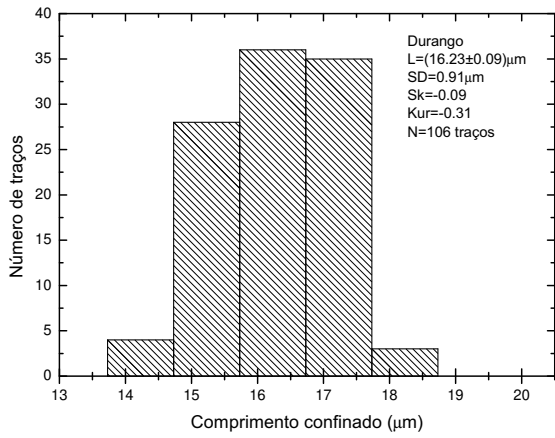


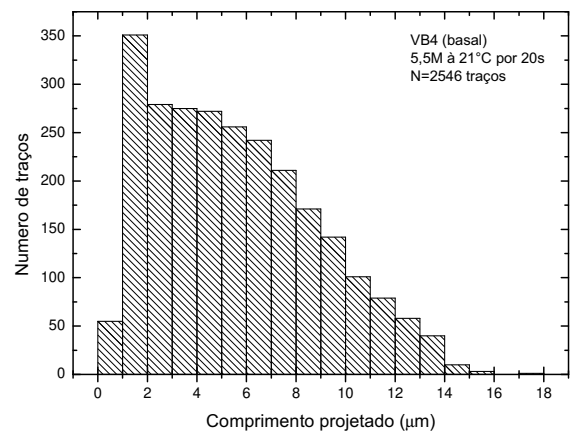
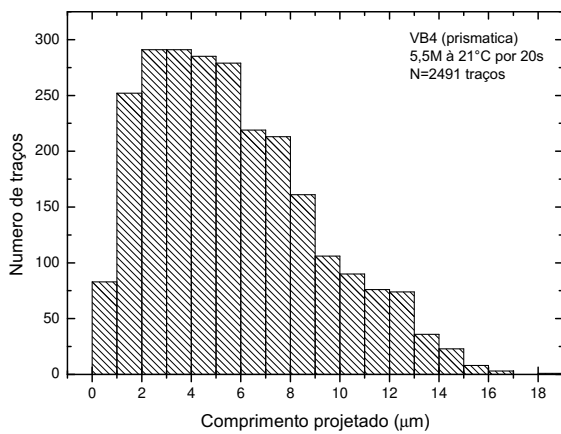
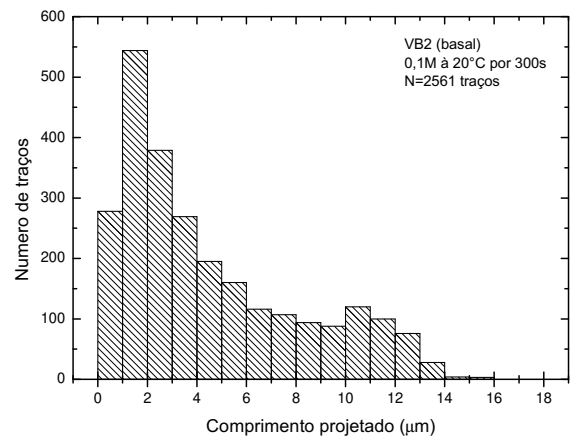
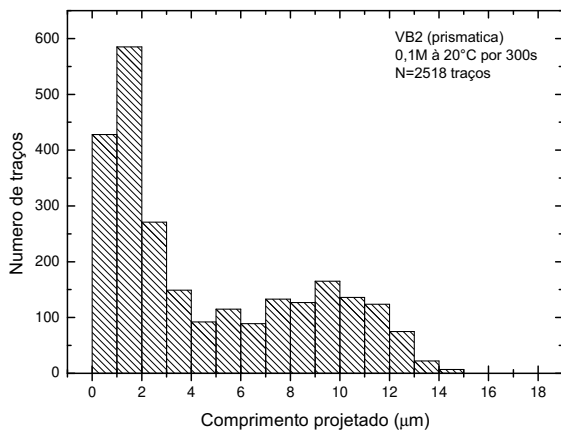
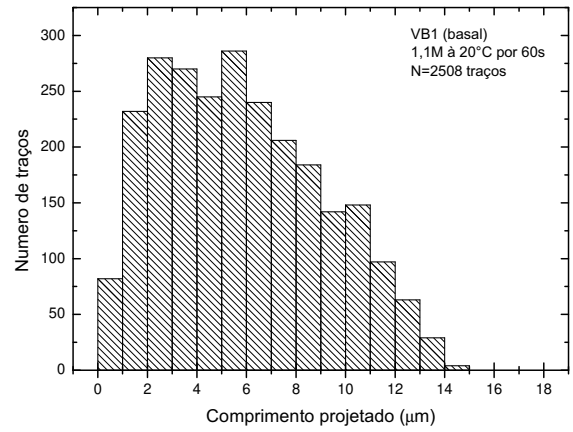
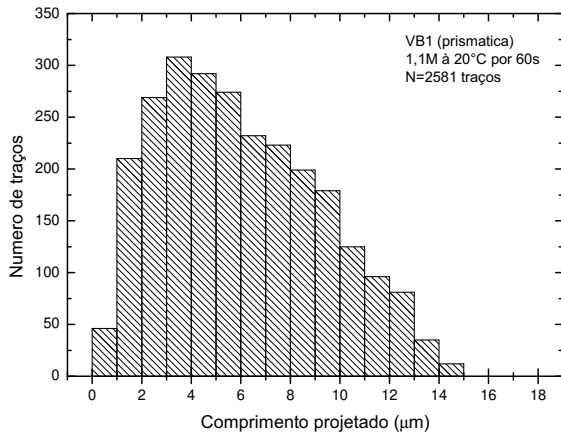


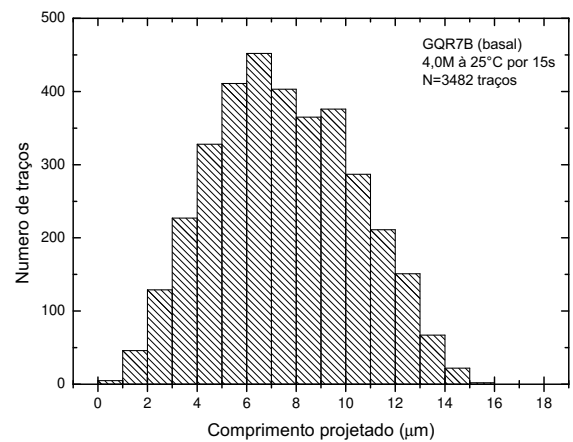
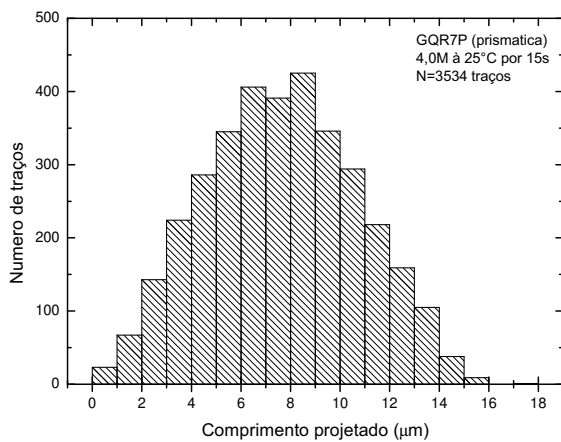
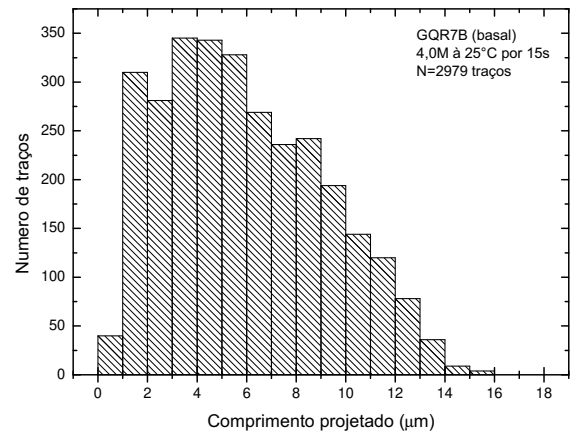
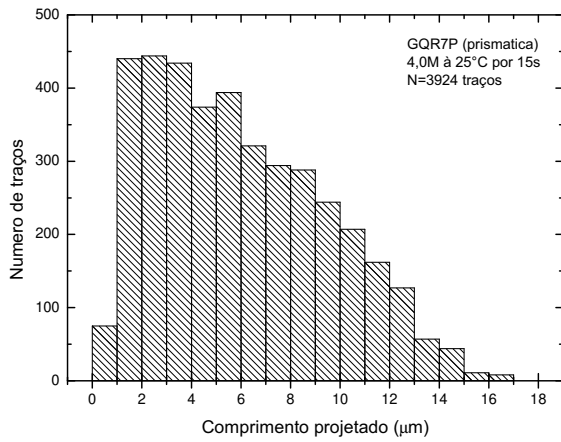
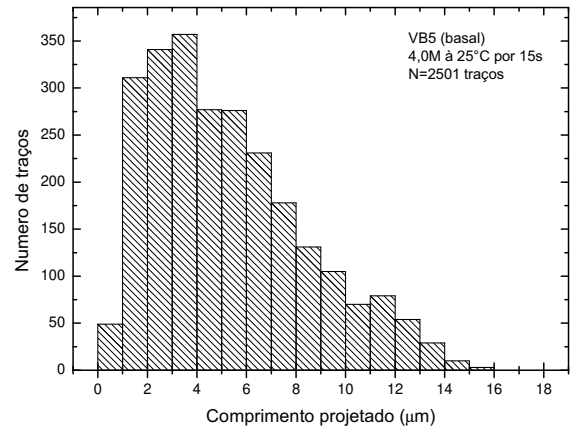
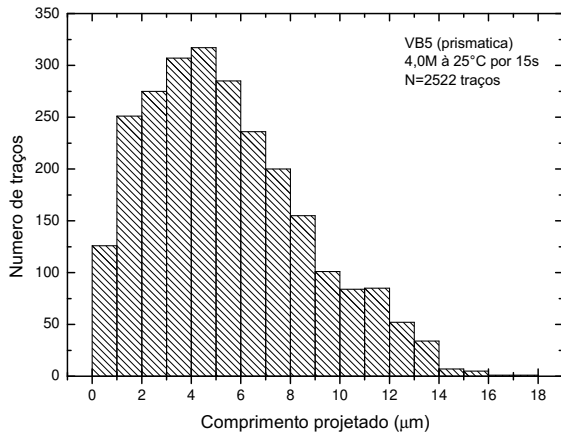


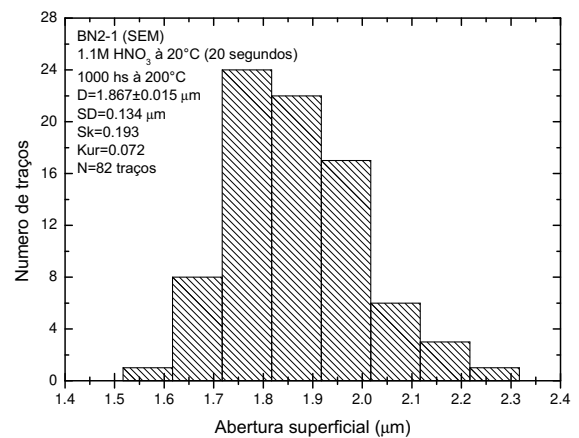
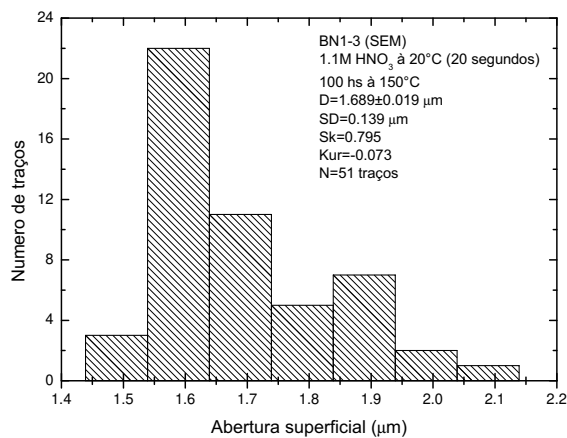
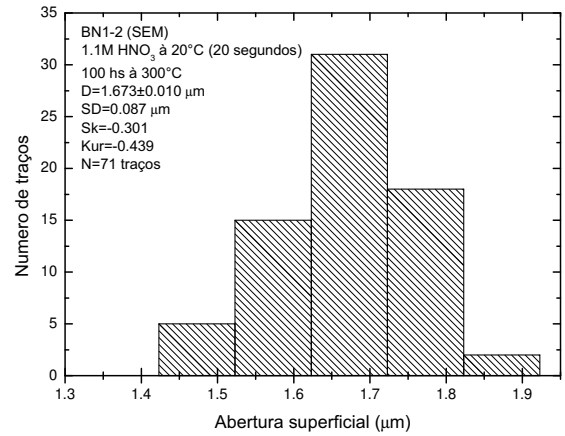
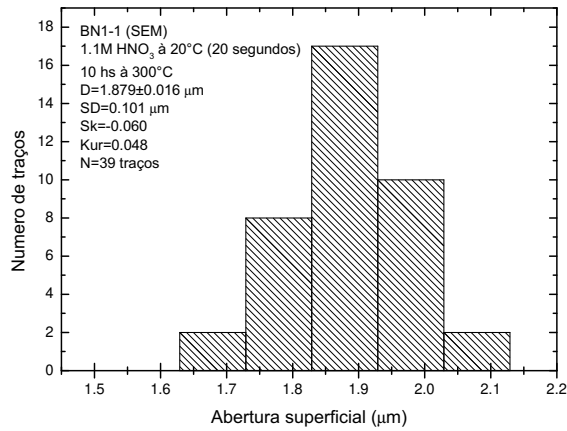
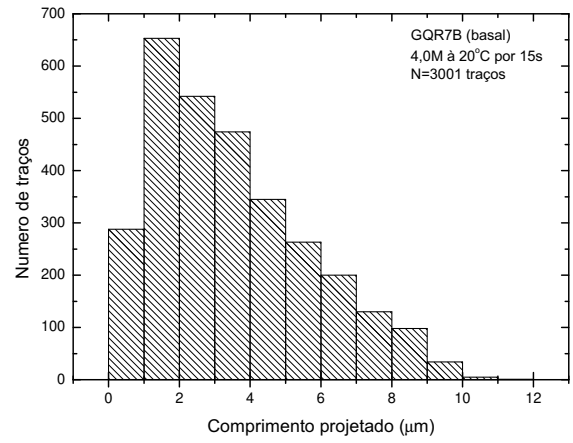
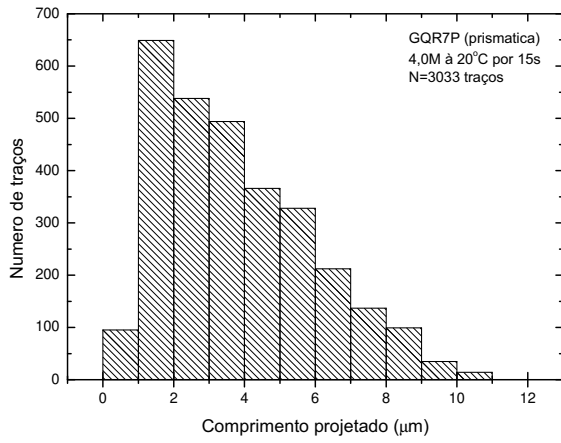


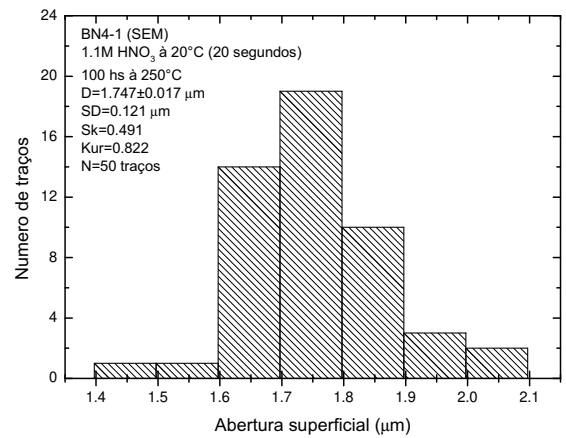
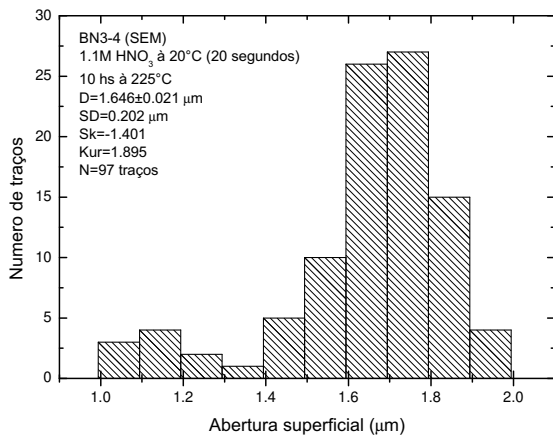
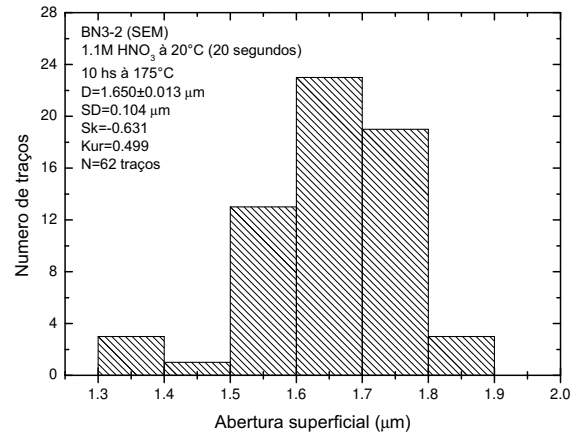
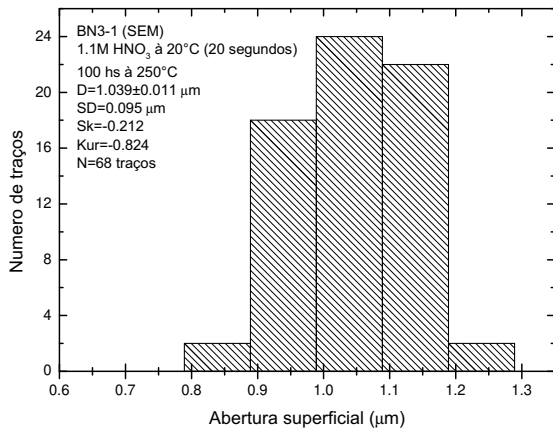
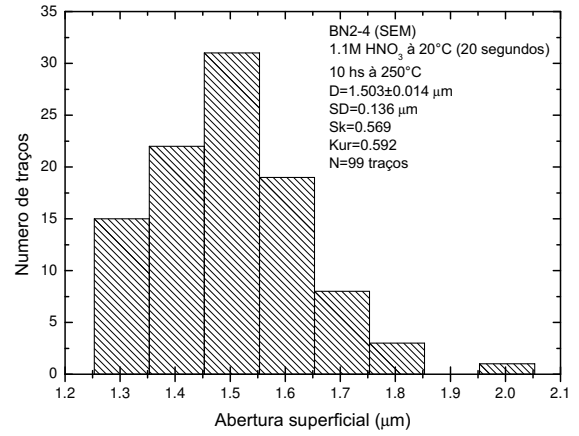
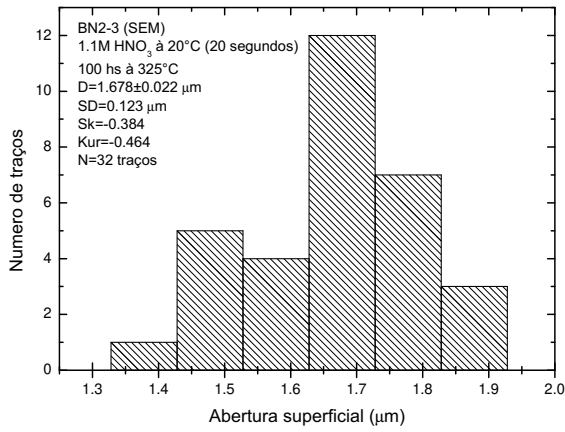


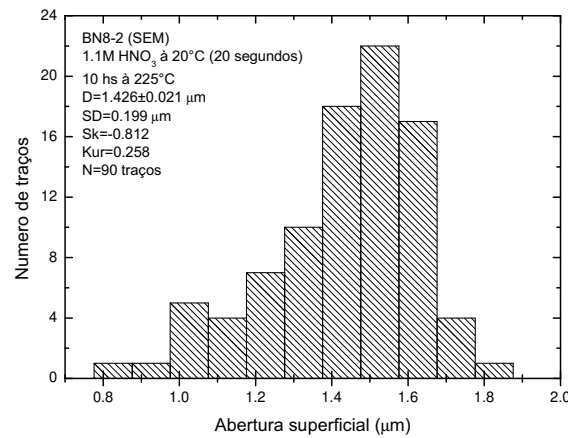
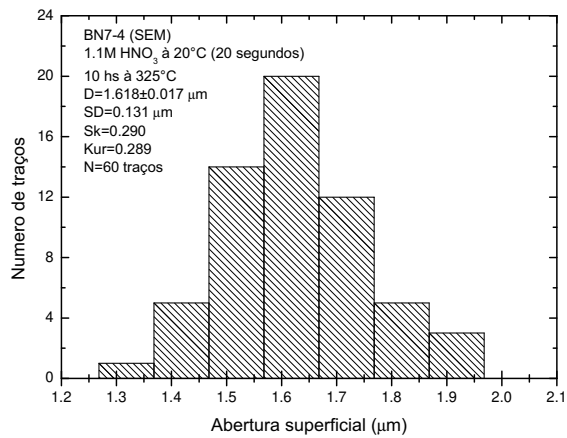
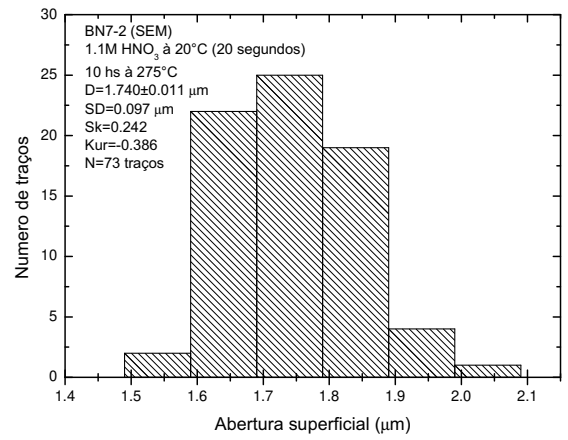
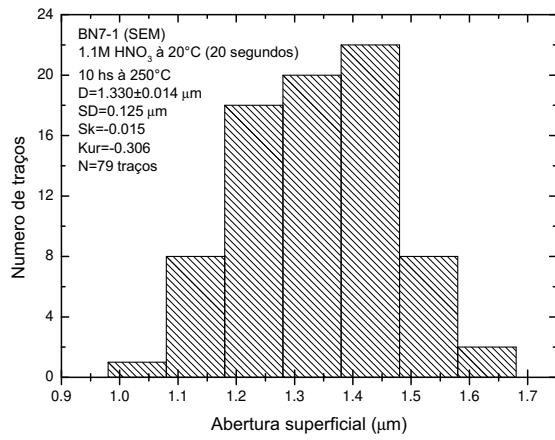
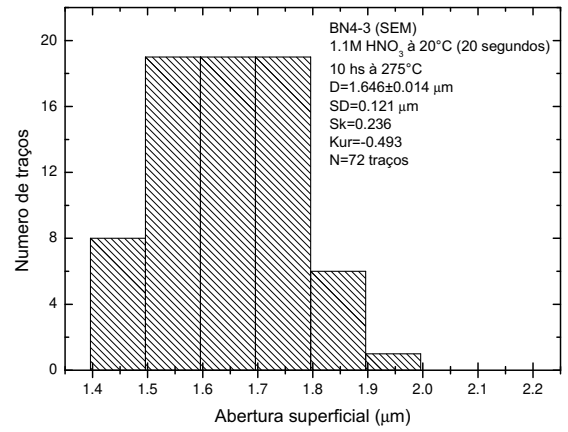
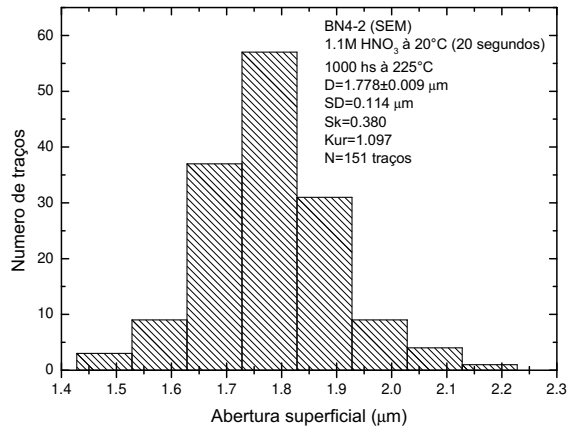


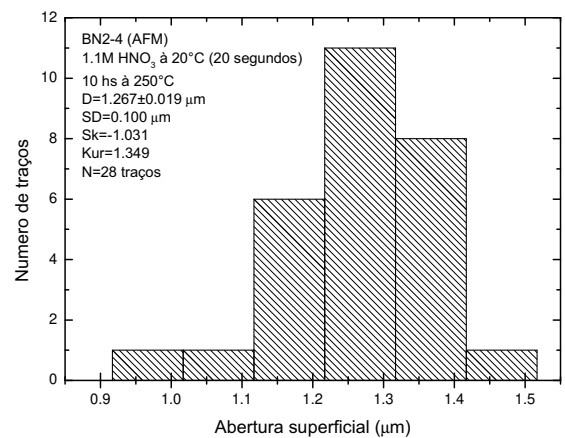
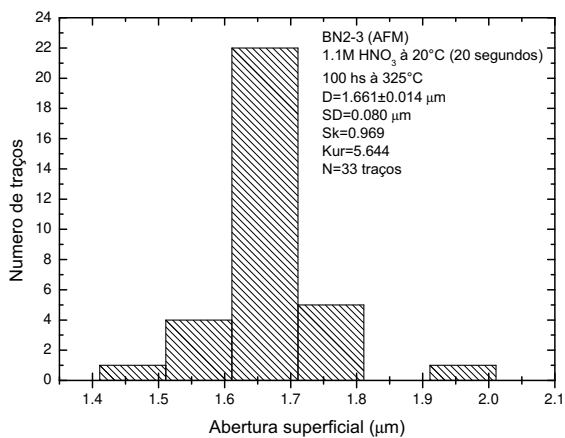
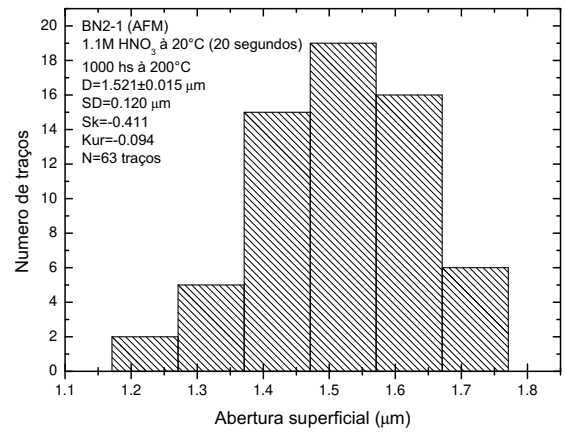
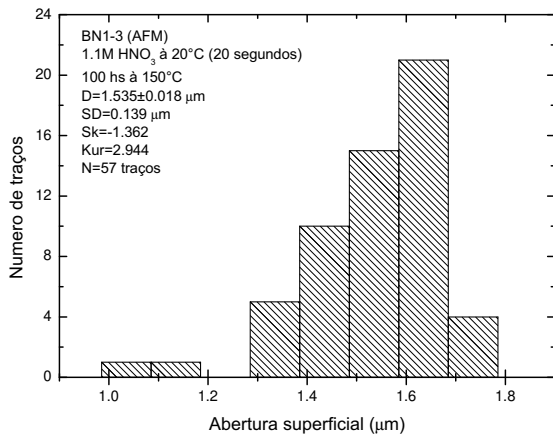
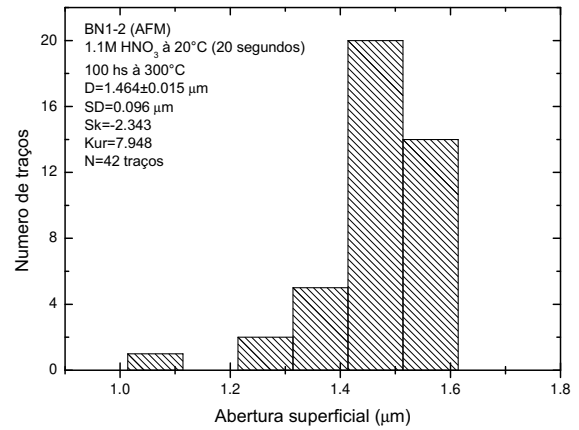
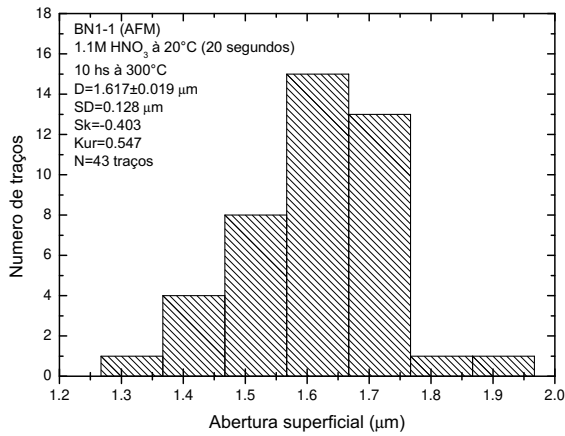


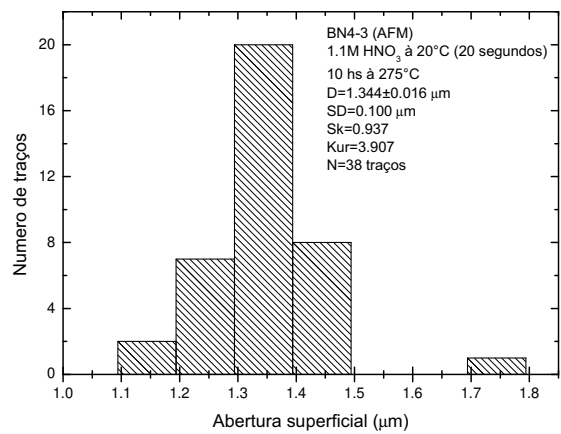
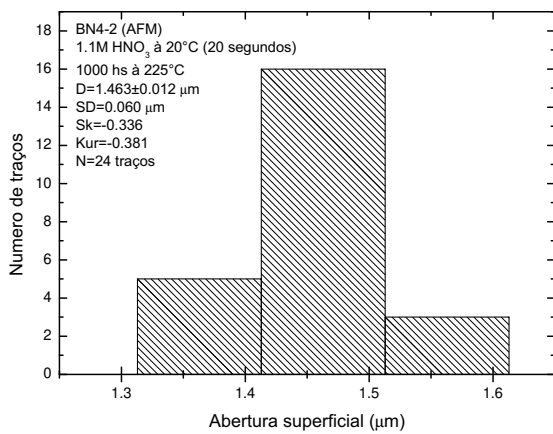
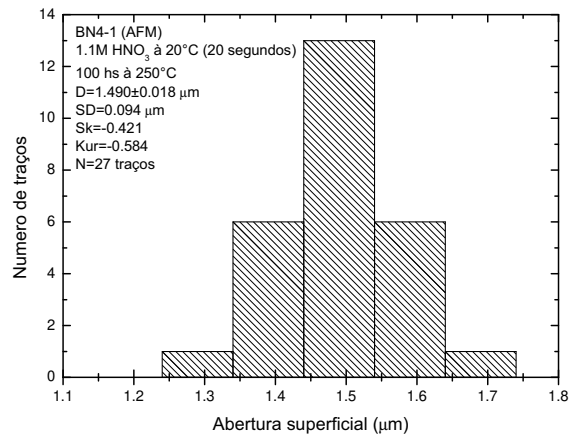
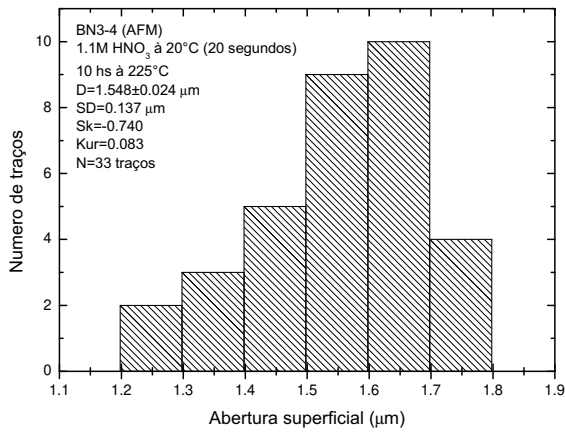
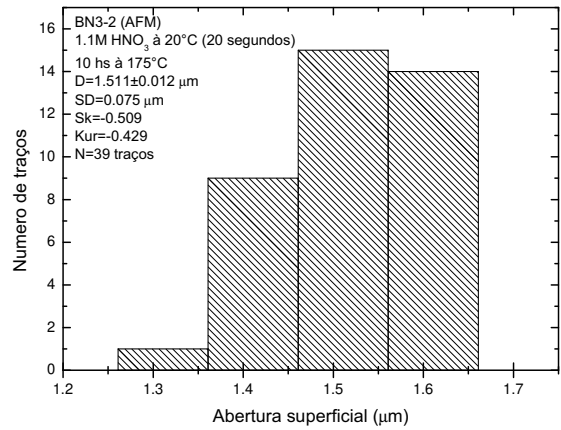
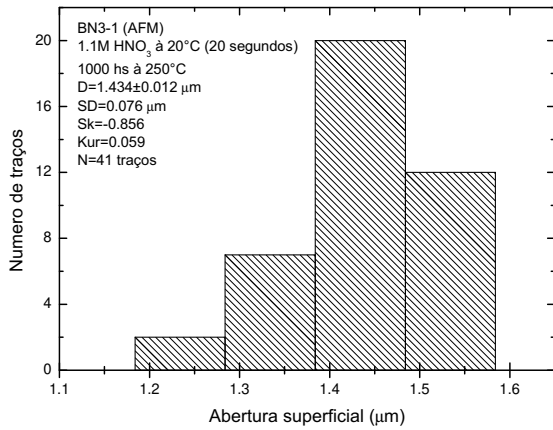


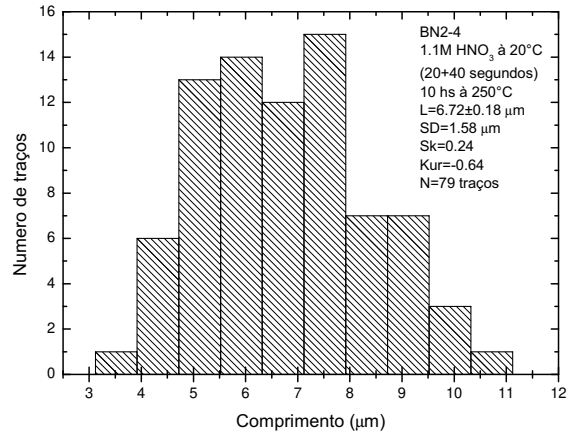
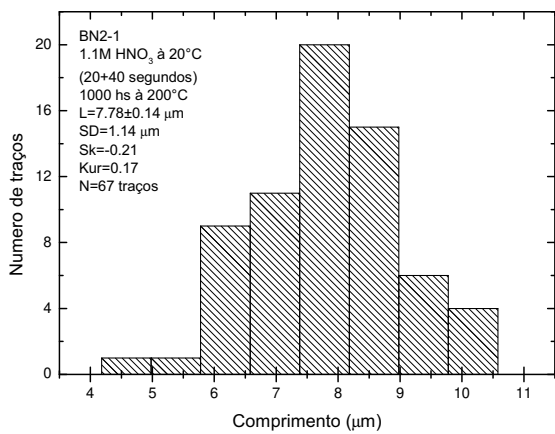
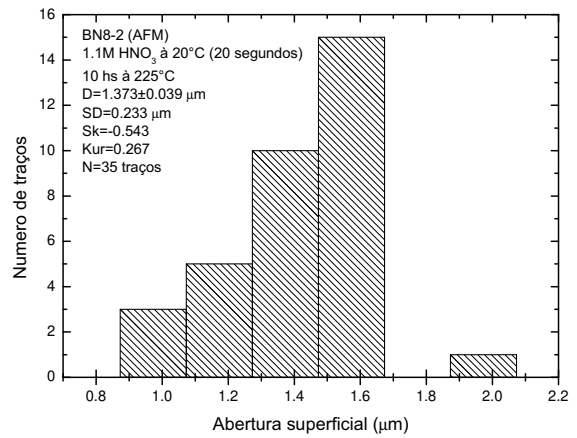
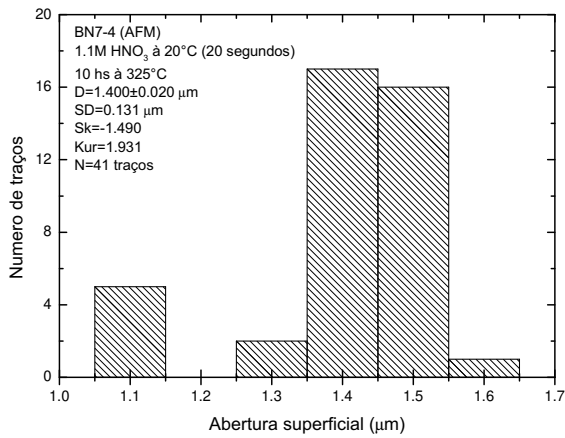
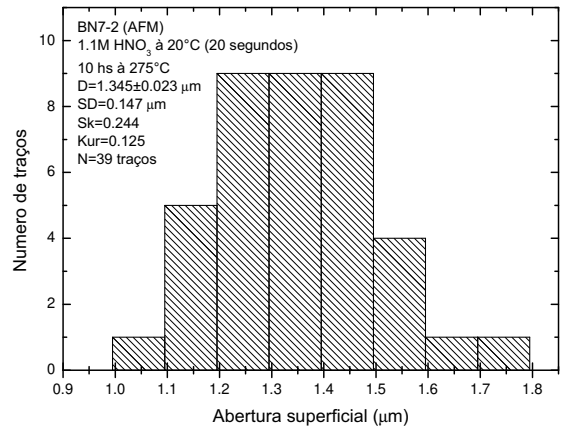
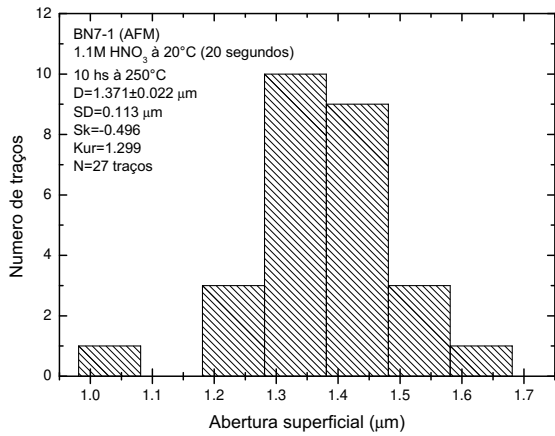


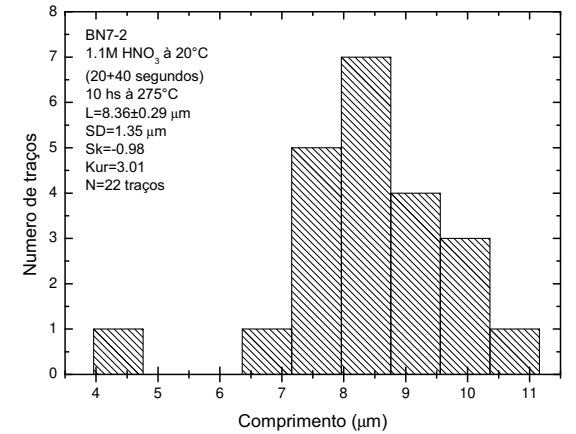
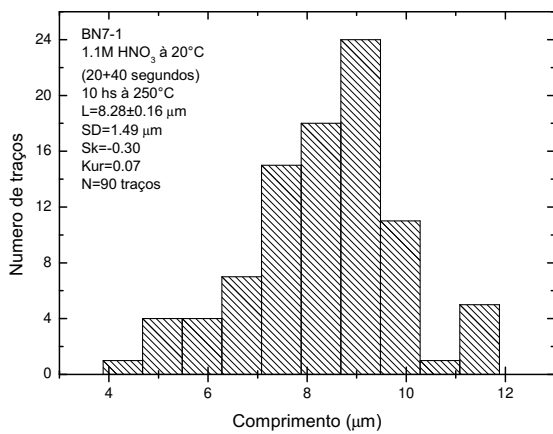
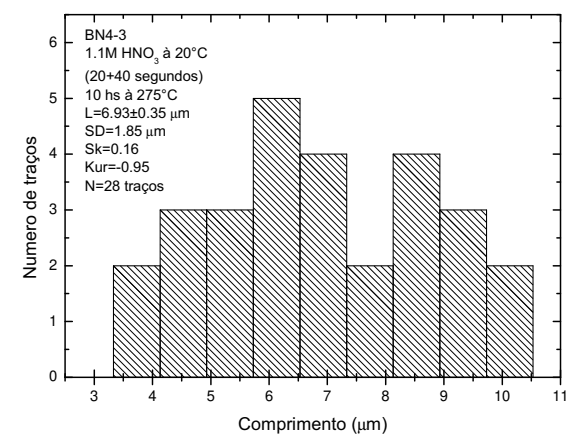
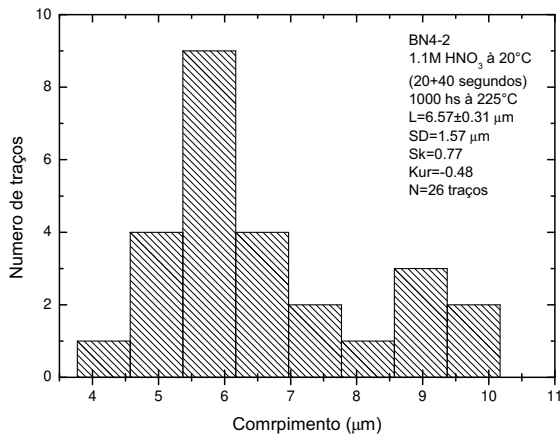
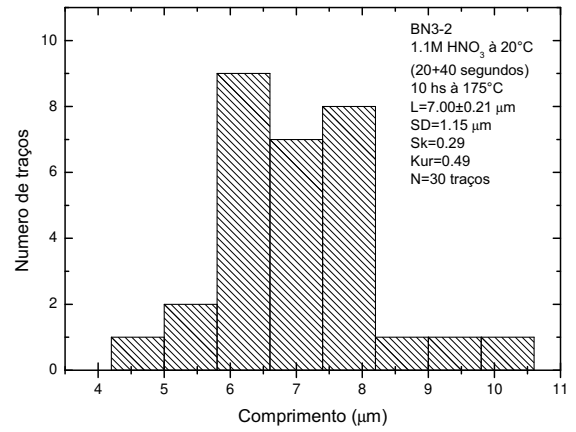
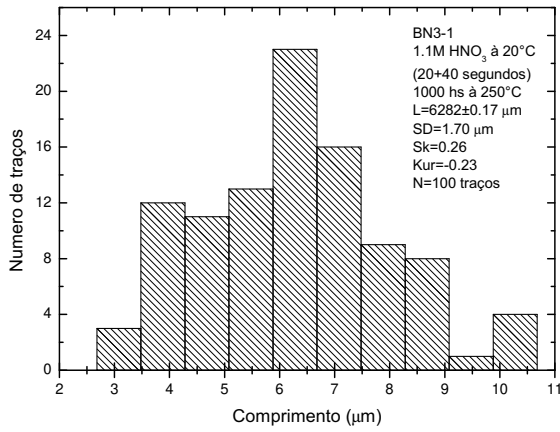


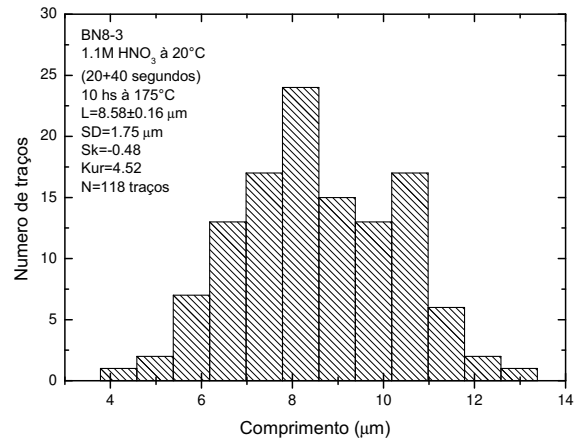












Apêndice C

Ajuste de dados

Tabela C.1: *Valor dos parâmetros ajustados para a figura 3.2.*

Parâmetro	Valor do ajuste
k	-0,01667
M	4,62479
n	1,4715

Tabela C.2: *Ajustes para o cálculo da eficiência de revelação/observação.*

Identificação	Regressão linear ^a			J invertido ^b		
	A	B	χ^2_ν	N	L	χ^2_ν
		(μm^{-1})			(μm)	
VB1B	386±20	-24,9±2,1	2,31	399±20	14,45±0,26	4,35
VB1P	416±20	-27,0±1,2	0,68	407±18	14,96±0,27	3,16
VB4B	399±14	-27,4±1,4	1,08	383±11	14,76±0,17	1,41
VB4P	400±24	-27,8±2,5	3,21	371±16	15,11±0,27	2,74
VB5B	416±30	-30,5±3,0	5,03	400±21	14,13±0,31	4,23
VB5P	428±24	-31,0±2,4	3,20	392±19	14,39±0,28	3,51

^a Ajuste feito no intervalo 3–13 μm ($y = A + B \times p$).

^b Ajuste feito para comprimentos projetados maiores que 2 μm e $s=0,90 \mu\text{m}$ com a equação 3.9.

Tabela C.3: *Taxas de dissolução na apatita obtidas pelo método da máscara para diferentes condições de ataque químico com ácido nítrico (concentração e temperatura).*

Identificação	Concentração (M)	Temperatura (°C)	Taxa de dissolução ^a ($\mu\text{m/s}$)	χ_ν^2 ^b
<i>Prismática</i> {11 $\bar{2}$ 0}				
01MP#	0,1	20	0,001810(46)	0,32
11MP#		20	0,00658(13)	0,19
11MPN#	1,1	pre-aquecida ^c	0,00562(10)	0,11
11MP1		em passos	0,00895(33)	0,22
40MP#	4,0	25	0,01254(76)	0,51
55MP#	5,5	21	0,01115(60)	0,73
<i>Basal</i> {0001}				
01MB#	0,1	20	0,000526(60)	1,58
11MB#		20	0,00515(27)	0,53
11MBN#	1,1	pre-aquecida ^c	0,00427(32)	0,95
11MB1		em passos	0,00709(25)	0,51
40MB#	4,0	25	0,0211(11)	0,50
55MB#	5,5	21	0,0223(13)	0,74
<i>45°</i> {10 $\bar{1}$ 1}				
45F7-# e 45F8-#	1,1	20	0,0159(6)	2,86

^a Erros entre parênteses representam a propagação do Método dos Mínimos Quadrados.

^b Calculado para um intervalo de confiança de 90% (1.96σ) para cada um dos cinco pontos experimentais (que consistem em 8 até 10 medidas) e $\nu=4$.

^c À 450° C durante 24 horas.

Tabela C.4: Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste das diversas distribuições ideais de comprimentos projetados sobre os dados medidos por diferentes analistas no detector externo (mica acoplada a seções prismáticas).

<i>Regressão linear (2–9 μm)</i>				
Analista	A	B	χ^2_ν	
1	850	-84,6	–	
2	638 \pm 21	-66,4 \pm 3,1	1,18	
3	556 \pm 25	-51,1 \pm 3,7	1,56	
4	724 \pm 33	-75,5 \pm 4,8	2,51	
5	568 \pm 25	-62,5 \pm 3,5	2,02	
<i>J invertido (>2 μm)</i>				
Analista	N	L	χ^2_ν	
1	858	19,79	–	
2	599 \pm 30	20,22 \pm 0,42	3,04	
3	532 \pm 21	22,82 \pm 0,36	2,11	
4	715 \pm 29	19,36 \pm 0,32	2,28	
5	567 \pm 32	18,20 \pm 0,44	3,12	
<i>Duas fontes (>2 μm)</i>				
Analista	N	L_L	L_H	χ^2_ν
1	859	11,48	8,30	–
2	688 \pm 30	10,75 \pm 0,15	6,93 \pm 0,57	1,30
3	547 \pm 24	12,12 \pm 0,23	10,10 \pm 0,63	1,99
4	769 \pm 33	10,39 \pm 0,15	7,74 \pm 0,51	1,54
5	603 \pm 36	9,86 \pm 0,18	7,35 \pm 0,74	1,75

* Para fazer o ajuste, os dados foram adaptados da referência [27]. Analistas: 1- Raymond Jonckheere; 2- Sandro Guedes; 3- Eduardo Curvo; 4- Igor Alencar; e 5- Cleber Soares.

A regressão linear é baseada na equação 3.7, o “J invertido” na equação 3.9 e as “duas fontes” na equação 3.10. Quando pertinente, $s=0,92 \mu\text{m}$, $s_L=0,80 \mu\text{m}$ e $s_H=0,45 \mu\text{m}$ [111].

Tabela C.5: Valores dos parâmetros obtidos pelo ajuste das diversas distribuições ideais de comprimentos projetados sobre os dados medidos por diferentes analistas no detector externo (mica acoplada a seções basais).

<i>Regressão linear (2–9 μm)</i>				
Analista	A	B	χ^2_ν	
1	650	-64,9	–	
4	684 \pm 40	-71,6 \pm 5,8	3,76	
<i>J invertido (>2 μm)</i>				
Analista	N	L	χ^2_ν	
1	651	19,99	–	
4	683 \pm 29	19,16 \pm 0,32	2,31	
<i>Duas fontes (>2 μm)</i>				
Analista	N	L_L	L_H	χ^2_ν
1	657	11,11	8,51	–
4	773 \pm 50	10,09 \pm 0,21	6,98 \pm 0,76	2,92

* Para fazer o ajuste, os dados foram adaptados da referência [27]. Analistas: 1- Raymond Jonckheere; e 4- Igor Alencar.

A regressão linear é baseada na equação 3.7, o “J invertido” na equação 3.9 e as “duas fontes” na equação 3.10. Quando pertinente, $s=0,92 \mu\text{m}$, $s_L=0,80 \mu\text{m}$ e $s_H=0,45 \mu\text{m}$ [111].

Tabela C.6: Escolha dos experimentos para as amostras $45F\#-\#$ e $45N\#-\#$ conforme a quantidade desejada de experimentos a serem realizados utilizando o algoritmo *D-optimal*. A numeração dos experimentos segue a figura 4.5.

n	D	A	log M	experimentos
<i>cinco parâmetros (equação 4.35)</i>				
8	$7,2005 \times 10^{11}$	11195	7,3419	6, 9, 10, 14, 15, 18, 24 e 25
9	$9,7764 \times 10^{11}$	10260	7,2190	9, 10, 13, 14, 15, 18, 23, 24 e 25
10	$1,2961 \times 10^{12}$	10019	7,1126	5, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 23, 24 e 25
11	$1,6707 \times 10^{12}$	8831,9	6,9214	6, 9, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24 e 25
12	$2,0766 \times 10^{12}$	8514,8	6,9214	5, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24 e 25
13	$2,5147 \times 10^{12}$	7479,5	6,8308	5, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 20, 23, 24 e 25
14	$2,9593 \times 10^{12}$	6665,7	6,7406	5, 6, 8, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24 e 25
15	$3,4140 \times 10^{12}$	6702,4	6,6528	5, 6, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 23, 24 e 25
<i>seis parâmetros (equação 4.36)</i>				
8	$1,6283 \times 10^{11}$	62100	5,7932	1, 2, 8, 10, 16, 18, 24 e 25
9	$2,4377 \times 10^{11}$	51049	5,6615	1, 2, 7, 8, 10, 16, 18, 24 e 25
10	$3,5469 \times 10^{11}$	54339	5,5498	1, 2, 8, 9, 10, 16, 17, 18, 24 e 25
11	$5,0302 \times 10^{11}$	53558	5,4532	1, 2, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 24 e 25
12	$6,8805 \times 10^{11}$	45457	5,3625	1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 24 e 25
13	$8,8724 \times 10^{11}$	45254	5,2644	1, 2, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 23, 24 e 25
14	$1,1200 \times 10^{12}$	44825	5,1725	1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 23, 24 e 25
15	$1,3884 \times 10^{12}$	40202	5,0860	1, 2, 3, 7, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 23, 24 e 25

Tabela C.7: Escolha dos experimentos para as amostras $BN\#-\#$ conforme a quantidade desejada de experimentos a serem realizados utilizando o algoritmo D -optimal. A numeração dos experimentos segue a figura 4.6.

n	D	A	log M	experimentos
<i>cinco parâmetros</i>				
8	$9,7084 \times 10^{-16}$	$4,3760 \times 10^9$	-19,528	6, 7, 8, 9, 21, 22, 23 e 24
9	$1,4580 \times 10^{-15}$	$4,3683 \times 10^9$	-19,607	6, 7, 8, 9, 17, 21, 22, 23 e 24
10	$2,1419 \times 10^{-15}$	$4,3459 \times 10^9$	-19,669	6, 7, 8, 9, 16, 17, 21, 22, 23 e 24
11	$2,9551 \times 10^{-15}$	$3,9478 \times 10^9$	-19,736	6, 7, 8, 9, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 24
12	$3,6819 \times 10^{-15}$	$3,9412 \times 10^9$	-19,830	6, 7, 8, 9, 14, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 24
13	$4,3325 \times 10^{-15}$	$3,8818 \times 10^9$	-19,933	5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 24
14	$5,0407 \times 10^{-15}$	$3,8698 \times 10^9$	-20,028	5, 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 24 e 25
15	$5,8347 \times 10^{-15}$	$3,6391 \times 10^9$	-20,114	5, 6, 7, 8, 9, 15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24 e 25
<i>seis parâmetros</i>				
8	$2,8645 \times 10^{-16}$	$5,7192 \times 10^9$	-20,961	1, 2, 7, 8, 9, 21, 23 e 24
9	$5,1018 \times 10^{-16}$	$5,1151 \times 10^9$	-21,018	1, 6, 7, 8, 9, 10, 21, 23 e 24
10	$8,8877 \times 10^{-16}$	$4,2417 \times 10^9$	-21,051	1, 6, 7, 8, 9, 10, 21, 22, 23 e 24
11	$1,3458 \times 10^{-15}$	$4,2305 \times 10^9$	-21,119	1, 6, 7, 8, 9, 10, 17, 21, 22, 23 e 24
12	$1,9673 \times 10^{-15}$	$4,1841 \times 10^9$	-21,181	1, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 21, 22, 23 e 24
13	$2,8395 \times 10^{-15}$	$4,1852 \times 10^9$	-21,230	1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 21, 22, 23 e 24
14	$3,9440 \times 10^{-15}$	$3,8419 \times 10^9$	-21,281	1, 2, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 24
15	$4,9797 \times 10^{-15}$	$3,6812 \times 10^9$	-21,359	1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 16, 17, 20, 21, 22, 23 e 24

Tabela C.8: *Parâmetros do ajuste dos dados das amostras 45F#-# e 45N#-# pelo modelo da equação 4.32.*

Parâmetro	45F#-#			45N#-#		
	livre	limite superior		limite superior		
n	4709086435,55816	100	10	3	1	100
w	1,66371	0,83119	0,7109	0,56664	0,50191	0,33046
U_0	5,1133	3,51624	2,47063	2,3365	2,47348	11,71856
A_1	0,06531	0,0616	0,04482	0,04119	0,06126	0,11364
T_0	1541,82591	1524,23268	1502,8469	1432,93733	1977,99946	1058,75216
χ^2_ν	6,17044	7,95424	10,09292	13,93981	36,31157	5,99245

Os ajustes foram realizados com o programa Origin[©] 7.5.

Tabela C.9: *Parâmetros do ajuste dos dados das amostras BN (irradiadas com ^{152}Sm) pelo modelo da equação 4.32.*

Parâmetro	Vínculo		
n	1,03691	1,76495	19,89543
w	0,47351	0,44395	0,50929
U_0	1,85581	2,24204	2,79968
A_1	0,07517	0,07116	0,0449
T_0	livre	limite superior	
	4639,89272	3000	1500
χ^2_ν	15,6111	23,46256	31,27811

Os ajustes foram realizados com o programa Origin[©] 7.5.

Referências Bibliográficas

- [1] G.A. WAGNER AND P. VAN DEN HAUTE. *Fission-track dating*. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [2] W.J. WEBER, R.C. EWING, C.R.A. CATLOW, T. DIAZ DE LA RUBIA, L.W. HOBBS, C. KINOSHITA, HJ. MATZKE, A.T. MOTTA, M. NASTASI, E.K.H. SALJE, E.R. VANCE, AND S.J. ZINKLE. **Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high-level nuclear waste and plutonium**. *Journal of Materials Research*, **13**:1434–1484, 1998.
- [3] R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, AND R.M. WALKER. *Nuclear tracks in solids – Principles and applications*. University of California Press, 1975.
- [4] A.J.W. GLEADOW, D.X. BELTON, B.P. KOHN, AND R.W. BROWN. **Fission track dating of phosphate minerals and the thermochronology of apatite**. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **48**:579–630, 2002.
- [5] T. TAGAMI AND P.B. O’SULLIVAN. **Fundamentals of fission-track thermochronology**. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **58**:19–47, 2005.
- [6] K. SUDARSANAN AND R.A. YOUNG. **Structural interactions of F, Cl and OH in apatites**. *Acta Crystallographica B*, **34**:1401–1407, 1978.
- [7] J.M. HUGHES, M. CAMERON, AND K.D. CROWLEY. **Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites**. *American Mineralogist*, **74**:870–876, 1989.

- [8] J.M. HUGHES AND J. RAKOVAN. **The crystal structure of apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$.** *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **48**:1–12, 2002.
- [9] L. CALDERIN, M.J. SCOTT, AND A. RUBIO. **Electronic and crystallographic structure of apatites.** *Physical Review B*, **67**:134106, 2003.
- [10] Y. PAN AND M.E. FLEET. **Compositional of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors.** *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **48**:13–49, 2002.
- [11] R.C. EWING. **Nuclear waste forms for actinides.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**:3432–3239, 1999.
- [12] R.C. EWING AND L.M. WANG. **Phosphates as nuclear waste forms.** *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **48**:673–699, 2002.
- [13] K.A. GROSS AND C.C. BERNDT. **Biomedical application of apatites.** *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **48**:631–672, 2002.
- [14] E.H.C. SILK AND R.S. BARNES. **Examination of fission fragment tracks with an electron microscope.** *Philosophical Magazine*, **4**:970–972, 1959.
- [15] D.A. YOUNG. **Etching of radiation damage in lithium fluoride.** *Nature*, **182**:375–377, 1958.
- [16] P.B. PRICE AND R.M. WALKER. **Chemical Etching of Charged-Particle Tracks in Solids.** *Journal of Applied Physics*, **33**:3407–3412, 1962.
- [17] P.B. PRICE AND R.M. WALKER. **Fossil tracks of charged particles in mica and the age of minerals.** *Journal of Geophysical Research*, **68**:4847–4862, 1963.
- [18] P.J. IUNES, J.C. HADLER, G. BIGAZZI, C.A. TELLO, S. GUEDES, AND S.R. PAULO. **Durango apatite fission-track dating using length-based age corrections and**

- neutron fluence measurements by natural thorium thin films and natural U-doped glasses calibrated through natural uranium thin films. *Chemical Geology*, **187**:201–211, 2002.
- [19] R.L. FLEISCHER AND P.B. PRICE. **Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment tracks.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **28**:1705–1714, 1964.
- [20] G.A. WAGNER. **Fission track dating of apatites.** *Earth and Planetary Science Letters*, **4**:411–415, 1968.
- [21] R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, E.M. SYMES, AND D.S. MILLER. **Fission-track ages and track annealing behaviour of some micas.** *Science*, **143**:349–351, 1964.
- [22] G.M. LASLETT, W.S. KENDALL, A.J.W. GLEADOW, AND I.R. DUDDY. **Bias in measurement of fission-track length distributions.** *Nuclear Tracks*, **6**:79–85, 1982.
- [23] R.L. FLEISCHER, P.B. PRICE, AND R.M. WALKER. **Effects of temperature, pressure, and ionization of the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses.** *Journal of Geophysical Research*, **70**:1497–1502, 1965.
- [24] G.M. REIMER, D. STORZER, AND G.A. WAGNER. **Geometry factor in fission track counting.** *Earth and Planetary Science Letters*, **9**:401–404, 1970.
- [25] A.J.W. GLEADOW AND J.F. LOVERING. **Geometry factor for external detectors in fission track dating.** *Nuclear Track Detection*, **1**:99–106, 1977.
- [26] P.F. GREEN AND S.A. DURRANI. **A quantitative assessment of geometry factors for use in fission tracks studies.** *Nuclear Track Detection*, **2**:207–213, 1978.
- [27] R. JONCKHEERE AND P. VAN DEN HAUTE. **On the efficiency of fission-track counts in an internal and external apatite surface and in a muscovite external detector.** *Radiation Measurements*, **35**:29–40, 2002.

- [28] N.E. HOLDEN. **Total and spontaneous fission half-lives for uranium, plutonium, americium and curium nuclides.** *Pure and Applied Chemistry*, **61**:1483–1504, 1989.
- [29] A.J. HURFORD AND P.F. GREEN. **A users' guide to fission track dating calibration.** *Earth and Planetary Science Letters*, **59**:343–354, 1982.
- [30] A.J. HURFORD AND P.F. GREEN. **The zeta age calibration of fission-track dating.** *Isotope Geoscience*, **1**:285–317, 1983.
- [31] P.F. GREEN. **Comparison of zeta calibration baselines for fission-track dating of apatite, zircon and sphene.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **58**:1–22, 1985.
- [32] N.E. HOLDEN AND D.C. HOFFMAN. **Spontaneous fission half-lives for ground-state nuclides.** *Pure and Applied Chemistry*, **72**:1525–1562, 2000.
- [33] J.C. HADLER, C.M.G. LATTES, A. MARQUES, D.A.B. SERRA, AND G. BIGAZZI. **Measurement of the spontaneous-fission disintegration constant of ^{238}U .** *Nuclear Tracks*, **5**:45–52, 1981.
- [34] S. GUEDES, J.C. HADLER, P.J. IUNES, S.R. PAULO, AND A. ZUNIGA. **The spontaneous fission decay constant of ^{238}U using SSNTD.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **245**:441–442, 2000.
- [35] S. GUEDES, J.C. HADLER, J.E.S. SARKIS, K.M.G. OLIVEIRA, M.H. KAKAZU, P.J. IUNES, M. SAIKI, C.A. TELLO, AND S.R. PAULO. **Spontaneous-fission decay constant of ^{238}U measured by nuclear track techniques without neutron irradiation.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **258**:117–122, 2003.
- [36] E. ENKELMANN AND R. JONCKHEERE. **Correction factors for systematic errors related to the track counts in fission-track dating with the external detector method.** *Radiation Measurements*, **36**:351–356, 2003.

- [37] E. ENKELMANN, R. JONCKHEERE, AND L. RATSCHBACHER. **Absolute measurements of the uranium concentration in thick samples using fission-track detectors.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **229**:489–498, 2005.
- [38] D. LAL, R.S. RAJAN, AND A.S. TAMHANE. **Chemical composition of nuclei of $Z > 22$ in cosmic rays using meteoritic minerals as detectors.** *Nature*, **221**:33–37, 1969.
- [39] G.A. WAGNER, A.J.W. GLEADOW, AND P.G. FITZGERALD. **The significance of the partial annealing zone in apatite fission-track analysis: Projected length measurements and uplift chronology of the Transantarctic Mountains.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **79**:295–305, 1989.
- [40] G.A. WAGNER. **Apatite fission-track geochrono-thermometer to 60°C: Projected length studies.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **72**:145–153, 1988.
- [41] G.A. WAGNER AND E. HEJL. **Apatite fission-track age-spectrum based on projected track-length analysis.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **87**:1–9, 1991.
- [42] K. GALLAGHER, R. BROWN, AND C. JOHNSON. **Fission track analysis and its application to geological problems.** *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **26**:519–572, 1998.
- [43] J.M. HUNT. *Petroleum Geochemistry and Geology*. W.H. Freeman, 1996.
- [44] R.F. GALBRAITH AND G.M. LASLETT. **Some calculations relevant to thermal annealing of fission tracks in apatite.** *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **419**:205–321, 1988.
- [45] G.M. LASLETT, R.F. GALBRAITH, AND P.F. GREEN. **The analysis of projected fission track lengths.** *Radiation Measurements*, **23**:103–123, 1994.

- [46] A.J.W. GLEADOW, I.R. DUDDY, P.F. GREEN, AND J.F. LOVERING. **Confined fission track lengths in apatite: a diagnostic tool for thermal history analysis.** *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **94**:405–415, 1986.
- [47] T.M. LUTZ AND G. OMAR. **An inverse method of modeling thermal histories from apatite fission-track data.** *Earth and Planetary Science Letters*, **104**:181–195, 1991.
- [48] J.C. HADLER, S.R. PAULO, P.J. IUNES, C.A. TELLO, M.L. BALESTRIERI, G. BIGAZZI, E.A.C. CURVO, AND P. HACKSPACHER. **A PC compatible Brazilian software for obtaining thermal histories using apatite fission track analysis.** *Radiation Measurements*, **34**:149–154, 2001.
- [49] P.F. GREEN, I.R. DUDDY, A.J.W. GLEADOW, P.R. TINGATE, AND G.M. LASLETT. **Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. A qualitative description.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **59**:237–253, 1986.
- [50] P.F. GREEN. **The relationship between track shortening and fission track age reduction in apatite: Combined influences of inherent instability, annealing anisotropy, length bias and system calibration.** *Earth and Planetary Science Letters*, **89**:335–352, 1988.
- [51] K.D. CROWLEY, M. CAMERON, AND R.L. SCHAEFER. **Experimental studies of annealing of etched fission tracks in fluorapatite.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**:1449–1465, 1991.
- [52] W.D. CARLSON, R.A. DONELICK, AND R.A. KETCHAM. **Variability of apatite fission-track annealing kinetics: I. Experimental results.** *American Mineralogist*, **84**:1213–1223, 1999.
- [53] J. BARBARAND, A. CARTER, I. WOOD, AND T. HURFORD. **Compositional and structural control of fission-track in apatite.** *Chemical Geology*, **198**:107–137, 2003.

- [54] C.A. TELLO, R. PALISSARI, J.C. HADLER, P.J. IUNES, S. GUEDES, E.A.C. CURVO, AND S.R. PAULO. **Annealing experiments on induced fission tracks in apatite: Measurements of horizontal-confined track lengths and track densities in basal sections and randomly oriented grains.** *American Mineralogist*, **91**:252–260, 2006.
- [55] G.M. LASLETT, P.F. GREEN, I.R. DUDDY, AND A.J.W. GLEADOW. **Thermal annealing of fission tracks in apatite: 2. A quantitative analysis.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **65**:1–13, 1987.
- [56] W.D. CARLSON. **Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing.** *American Mineralogist*, **75**:1120–1139, 1990.
- [57] G.M. LASLETT AND R.F. GALBRAITH. **Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in apatite.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**:5117–5131, 1996.
- [58] S. GUEDES, J.C. HADLER, P.J. IUNES, AND C.A. TELLO. **Kinetic model for the relationship between confined fission-track shortening and fission-track age reduction in minerals.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **217**:627–636, 2004.
- [59] S. GUEDES, J.C. HADLER, K.M.G. OLIVEIRA, P.A.F.P. MOREIRA, P.J. IUNES, AND C.A. TELLO. **Kinetic model for the annealing of fission tracks in minerals and its application to apatite.** *Radiation Measurements*, **41**:392–398, 2006.
- [60] R.A. KETCHAM, A. CARTER, R.A. DONELICK, J. BARBARAND, AND A.J. HURFORD. **Improved modeling of fission-track annealing in apatite.** *American Mineralogist*, **92**:799–810, 2007.
- [61] S. GUEDES, E.A.C. CURVO, C.A. TELLO, J.C. HADLER, P.J. IUNES, S.R. PAULO, AND R. PALISSARI. **On the annealing of fission tracks in randomly oriented grains of apatite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **256**:683–692, 2007.

- [62] I.R. DUDDY, P.F. GREEN, AND G.M. LASLETT. **Thermal annealing of fission tracks in apatite: 3. Variable temperature behaviour.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **73**:25–38, 1988.
- [63] P.F. GREEN, I.R. DUDDY, G.M. LASLETT, K.A. HEGARTY, A.J.W. GLEADOW, AND J.F. LOVERING. **Thermal annealing of fission tracks in apatite: 4. Quantitative modelling techniques and extension to geological timescales.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **79**:155–182, 1989.
- [64] R.A. KETCHAM, R.A. DONELICK, AND W.D. CARLSON. **Variability of apatite fission-track annealing kinetics: III. Extrapolation to geological time scales.** *American Mineralogist*, **84**:1235–1255, 1999.
- [65] A.J.W. GLEADOW AND I.R. DUDDY. **A natural long-term track annealing experiment for apatite.** *Nuclear Tracks*, **5**:169–174, 1981.
- [66] T.A. PAUL AND P.G. FITZGERALD. **Transmission electron microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite.** *American Mineralogist*, **77**:336–344, 1992.
- [67] T.A. PAUL. **Transmission electron microscopy investigation of unetched fission tracks in fluorapatite - Physical process of annealing.** *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **21**:507–511, 1993.
- [68] W. LI, L. WANG, K. SUN, M. LANG, C. TRAUTMANN, AND R.C. EWING. **Porous fission fragment tracks in fluorapatite.** *Physical Review B*, **82**:144109, 2010.
- [69] W. LI, L. WANG, M. LANG, C. TRAUTMANN, AND R.C. EWING. **Thermal annealing mechanisms of latent fission tracks: Apatite vs. zircon.** *Earth and Planetary Science Letters*, **302**:227–235, 2011.
- [70] W. RITTER AND T.D. MARK. **Radiation damage and its annealing in apatite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **14**:314–322, 1986.

- [71] M. GRIVET, M. REBETEZ, A. CHAMBAUDET, AND N.B. GHOUMA. **Electron microscopy analysis of krypton ion tracks induced in Durango apatite.** *Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **22**:779–782, 1993.
- [72] F. VILLA, M. GRIVET, M. REBETEZ, C. DUBOIS, A. CHAMBAUDET, A. CHEVARIER, P. MARTIN, F. BROSSARD, G. BLONDIAUX, T. SAUVAGE, AND M. TOULEMONDE. **Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dX.** *Radiation Measurements*, **31**:65–70, 1999.
- [73] F. VILLA, M. GRIVET, M. REBETEZ, C. DUBOIS, A. CHAMBAUDET, N. CHEVARIER, G. BLONDIAUX, T. SAUVAGE, AND M. TOULEMONDE. **Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: Dependence on thermal annealing.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **168**:72–77, 2000.
- [74] R. TISSERAND, M. REBETEZ, M. GRIVET, S. BOUFFARD, A. BENYAGOUB, F. LEVESQUE, AND J. CARPENA. **Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **215**:129–136, 2004.
- [75] S. MIRO, D. GREBILLE, D. CHATEIGNER, D. PELLOQUIN, J.-P. STOQUERT, J.-J. GROB, J.-M. COSTANTINI, AND F. STUDER. **X-ray diffraction study of damage induced by swift heavy ion irradiation in fluorapatite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **227**:306–318, 2005.
- [76] F. VILLA, M. GRIVET, M. REBETEZ, C. DUBOIS, AND A. CHAMBAUDET. **Modeling the fission track etching process in apatite: Segmentation or crystallography influence.** *Radiation Measurements*, **25**:137–140, 1995.

- [77] F. VILLA, M. GRIVET, M. REBETEZ, C. DUBOIS, AND A. CHAMBAUDET. **Calibration and simulation of apatite fission track etching: Influence of diffusion and crystal symmetry.** *Radiation Measurements*, **28**:543–548, 1997.
- [78] G. JASKIEROWICZ, A. DUNLOP, AND R. JONCKHEERE. **Track formation in fluorapatite irradiated with energetic cluster ions.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **222**:213–227, 2004.
- [79] J. LIU, U.A. GLASMACHER, M. LANG, C. TRAUTMANN, K.-O. VOSS, R. NEUMANN, G.A. WAGNER, AND R. MILETICH. **Raman spectroscopy of apatite irradiated with swift heavy ions with and without simultaneous exertion of high pressure.** *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, **91**:17–22, 2008.
- [80] P. SCHOUWINK, R. MILETICH, A. ULLRICH, U.A. GLASMACHER, C. TRAUTMANN, R. NEUMANN, AND B. KOHN. **Ion tracks in apatite at high pressures: the effect of crystallographic track orientation on the elastic properties of fluorapatite under hydrostatic compression.** *Physics and Chemistry of Minerals*, **37**:371–387, 2010.
- [81] C. WEIKUSAT, U.A. GLASMACHER, B. SCHUSTER, C. TRAUTMANN, R. MILETICH, AND R. NEUMANN. **Raman study of apatite amorphised with swift heavy ions under various irradiation conditions.** *Physics and Chemistry of Minerals*, **38**:293–303, 2011.
- [82] B. AFRA, M. LANG, M.D. RODRIGUEZ, J. ZHANG, R. GIULIAN, N. KIRBY, R.C. EWING, C. TRAUTMANN, M. TOULEMONDE, AND P. KLUTH. **Annealing kinetics of latent particle tracks in Durango apatite.** *Physical Review B*, **83**:064116, 2011.
- [83] B. AFRA, M.D. RODRIGUEZ, M. LANG, R.C. EWING, N. KIRBY, C. TRAUTMANN, AND P. KLUTH. **SAXS study of ion tracks in San Carlos olivine and Durango apatite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **286**:243–246, 2012.

- [84] A.S. SANDHU, L. SINGH, R.C. RAMOLA, S. SINGH, AND H.S. VIRK. **Annealing kinetics of heavy ion radiation damage in crystalline minerals.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **46**:122–124, 1990.
- [85] C.J. SOARES. *Geocronologia por traços de fissão em apatita de rochas alcalinas: Comparação dos diferentes métodos de datação e calibração da dosimetria de nêutrons.* Tese de doutorado defendida na Universidade Estadual Paulista, 2012.
- [86] P.A.F.P. MOREIRA. *Estudo sobre annealing de traços de fissão em apatitas de diferentes composições químicas e em faces sem orientação cristalográfica preferencial.* Tese de doutorado defendida na Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- [87] S. GUEDES, P.F.A.P. MOREIRA, R. DEVANATHAN, W.J. WEBER, AND J.C. HADLER. **Improved fission-track annealing model based on reevaluation of annealing data.** *Physics and Chemistry of Minerals*, accepted.
- [88] A.S. SANDHU, S. SINGH, AND H.S. VIRK. **Anisotropic track annealing in apatite.** *Mineralogical Journal*, **13**:307–313, 1987.
- [89] R. JONCKHEERE AND P. VAN DEN HAUTE. **Observations on the geometry of etched fission tracks in apatite: Implications for models of track revelation.** *American Mineralogist*, **81**:1476–1493, 1996.
- [90] F. DE CORTE, F. BELLEMANS, P. VAN DEN HAUTE, C. INGELBRECHT, AND C. NICHOLL. **A new U doped glass certified by the European commission for the calibration of fission-track dating.** In P. VAN DEN HAUTE AND F. DE CORTE, editors, *Advances in Fission-Track Geochronology*, pages 67–78. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [91] J.F. ZIEGLER, M.D. ZIEGLER, AND J.P. BIERSACK. **SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010).** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **268**:1818–1823, 2010.

- [92] G.H. KINCHIN AND R.S. PEASE. **The displacement of atoms in solids by radiation.** *Reports on Progress in Physics*, **18**:1–51, 1955.
- [93] H.M. RIETVELD. **A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.** *Journal of Applied Crystallography*, **2**:65–71, 1969.
- [94] M.E. FLEET AND Y. PAN. **Site preference of rare earth elements in fluorapatite: Binary (LREE+HREE)-substituted crystals.** *American Mineralogist*, **82**:870–877, 1997.
- [95] A.H. JAFFREY, K.F. FLYNN, L.E. GLENDENIN, W.C. BENLEY, AND A.M. ESSLING. **Precision measurement of half-lives and specific activities of ^{235}U and ^{238}U .** *Physical Review C*, **4**:1889–1906, 1971.
- [96] G.A. COWAN AND H.H. ADLER. **The variability of the natural abundance of ^{235}U .** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**:1487–1490, 1976.
- [97] T. YAMAUCHI. **Studies on the nuclear tracks in CR-39 plastics.** *Radiation Measurements*, **36**:73–81, 2003.
- [98] R. SIDALL AND A.J. HURFORD. **Semi-quantitative determination of apatite anion composition for fission-track analysis using infra-red microspectroscopy.** *Chemical Geology*, **150**:181–190, 1998.
- [99] T. BUFFETEAU, B. DESBAT, AND D. EYQUEM. **Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples.** *Vibrational Spectroscopy*, **11**:29–36, 1996.
- [100] R. JONCKHEERE, E. ENKELMANN, M. MIN, C. TRAUTMANN, AND L. RATSCHBACHER. **Confined fission tracks in ion-irradiated and step-etched prismatic sections of Durango apatite.** *Chemical Geology*, **242**:202–217, 2007.
- [101] P.A.F.P. MOREIRA, S. GUEDES, P.J. IUNES, AND J.C. HADLER. **Fission track chemical etching kinetic model.** *Radiation Measurements*, **45**:157–162, 2010.

- [102] N. YASUDA, M. YAMAMOTO, N. MIYAHARA, N. ISHIGURE, T. KANAI, AND K. OGURA. **Measurements of bulk etch rate of CR-39 with atomic force microscopy.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **142**:111–116, 1998.
- [103] J.P.Y. HO, C.W.Y. YIP, V.S.Y. KOO, D. NIKEZIC, AND K.N. YU. **Measurements of bulk etch rate of LR-115 with atomic force microscopy.** *Radiation Measurements*, **35**:571–573, 2002.
- [104] J.C. HADLER, I. ALENCAR, P.J. IUNES, AND S. GUEDES. **Glass fission track analysis by AFM and SEM: Inferring latent track structure through etched tracks.** *Radiation Measurements*, **44**:746–749, 2009.
- [105] A.J.W. GLEADOW. **Anisotropic and variable track etching characteristics in natural sphenes.** *Nuclear Track Detection*, **2**:105–117, 1978.
- [106] K. STUBNER, R. JONCKHEERE, AND L. RATSCHBACHER. **Revelation of nuclear tracks and dislocations: A Monte Carlo simulation of mineral etching.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**:3184–3199, 2008.
- [107] A.J.W. GLEADOW. **Fission track dating methods: What are the real alternatives?** *Nuclear Tracks*, **5**:3–14, 1981.
- [108] M. DAKOWSKI. **Length distribution of fission tracks in thick minerals.** *Nuclear Track Detection*, **2**:181–189, 1978.
- [109] R. JONCKHEERE AND P. VAN DEN HAUTE. **On the frequency distributions per unit area of the dimensions of fission tracks revealed in an internal and external mineral surface and in the surface of an external detector.** *Radiation Measurements*, **29**:135–143, 1998.
- [110] R. JONCKHEERE AND P. VAN DEN HAUTE. **On the frequency distributions per unit area of the projected and etchable lengths of surface-intersecting fission**

- tracks: Influences of track revelation, observation and measurement.** *Radiation Measurements*, **30**:155–179, 1999.
- [111] S. GUEDES, R. JONCKHEERE, P.J. IUNES, AND J.C. HADLER. **Projected-length distributions of fission-fragment tracks from U and Th thin film sources in muscovite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **266**:786–790, 2008.
- [112] G. BIGAZZI. **Length of fission tracks and the age of muscovite samples.** *Earth and Planetary Science Letters*, **3**:434–438, 1967.
- [113] P.P. METHA AND RAMA. **Annealing effects in muscovite and their influence on dating by fission-track method.** *Earth and Planetary Science Letters*, **7**:82–86, 1969.
- [114] R. JONCKHEERE. **On the densities of etchable fission tracks in a mineral and co-irradiated external detector with reference to fission-track dating of minerals.** *Chemical Geology*, **200**:41–58, 2003.
- [115] F.J. MASSEY. **The Kolmogorov-Smirnov test for goodness of fit.** *Journal of the American Statistical Association*, **46**:68–78, 1951.
- [116] P.F. GREEN. **“Track-in-track” length measurements in annealed apatites.** *Nuclear Tracks*, **5**:121–128, 1981.
- [117] G.M. LASLETT, A.J.W. GLEADOW, AND I.R. DUDDY. **The relationship between fission track length and track density in apatite.** *Nuclear Tracks*, **9**:29–38, 1984.
- [118] S. WATT AND S.A. DURRANI. **Thermal stability of fission tracks in apatite and sphene: Using confined-track-length measurements.** *Nuclear Tracks*, **10**:349–357, 1985.
- [119] R.A. DONELICK, M.K. RODEN, J.D. MOOERS, B.S. CARPENTER, AND D.S. MILLER. **Etchable length reduction of induced fission tracks in apatite at room temperature ($\sim 23^\circ\text{C}$): Crystallographic orientation effects and “initial” mean**

- lengths.** *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation Part D: Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, **17**:261–265, 1990.
- [120] N. HASEBE, J. BARBARAND, K. JARVIS, A. CARTER, AND A.J. HURFORD. **Apatite fission-track chronometry using laser ablation ICP-MS.** *Chemical Geology*, **207**:135–145, 2004.
- [121] P.B. PRICE AND R.M. WALKER. **A simple method of measuring low uranium concentrations in natural crystals.** *Applied Physics Letters*, **2**:23–25, 1963.
- [122] M. ASGHAR, F. CAITUCOLI, P. PERRIN, AND C. WAGEMANS. **Fission fragment energy correlation measurements for the thermal neutron fission of ^{239}Pu and ^{235}U .** *Nuclear Physics A*, **311**:205–218, 1978.
- [123] K.D. CROWLEY. **Thermal significance of fission-track length distributions.** *Nuclear Tracks*, **10**:311–322, 1985.
- [124] CH. STRAEDE, C. BUDTZ-JORGENSEN, AND H.-H. KNITTER. **$^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})$ fragment mass-, kinetic energy- and angular distributions for incident neutrons between thermal and 6 MeV.** *Nuclear Physics A*, **462**:85–108, 1987.
- [125] P.F. GREEN AND A. DURRANI. **Annealing studies of tracks in crystals.** *Nuclear Track Detection*, **1**:33–39, 1977.
- [126] S. SINGH, D. SINGH, A.S. SANDHU, AND H.S. VIRK. **A study of etched track anisotropy in apatite.** *Mineralogical Journal*, **13**:75–85, 1986.
- [127] A. SANDULESCU, A. FLORESCU, F. CARSTOIU, W. GREINER, J.H. HAMILTON, A.V. RAMAYYA, AND B.R.S. BABU. **Isotopic yields for the cold fission of ^{252}Cf .** *Physical Review C*, **54**:258–265, 1996.
- [128] 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. DIAS, AND J.C. HADLER. **Projected length annealing of etched ^{152}Sm ion tracks in apatite.**

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **288**:48–52, 2012.

- [129] V. DITLOV. **Calculated tracks in plastics and crystals.** *Radiation Measurements*, **25**:89–94, 1995.
- [130] A.P. HONESS. *The nature, origin and interpretation of the etch figures on crystals.* Wiley, 1927.
- [131] W.D. CARLSON. **Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing – Reply to Green et al.** *American Mineralogist*, **78**:446–449, 1993.
- [132] E. DARTYGE, J.P. DURAUD, Y. LANGEVIN, AND M. MAURETTE. **New model of nuclear particle tracks in dielectric minerals.** *Physical Review B*, **23**:5213–5229, 1981.
- [133] K.D. CROWLEY. **Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing – Discussion.** *American Mineralogist*, **78**:210–212, 1993.
- [134] P.F. GREEN, G.M. LASLETT, AND I.R. DUDDY. **Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing – Discussion.** *American Mineralogist*, **78**:441–445, 1993.
- [135] R. GOLD, J.H. ROBERTS, AND F.H. RUDDY. **Annealing phenomena in solid state track recorders.** *Nuclear Tracks*, **5**:253–264, 1981.
- [136] J.J. SAKURAI. *Modern quantum mechanics.* Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [137] S. GUEDES, J.C. HADLER, P.J. IUNES, K.M.G. OLIVEIRA, P.A.F.M. MOREIRA, AND C.A. TELLO. **Kinetic model for the annealing of fission tracks in zircon.** *Radiation Measurements*, **40**:517–521, 2005.
- [138] P.F. DE AGUIAR, N. BOURGUIGNON, M.S. KHOTS, D.L. MASSART, AND R. PHAN-THAN-LUU. **D-Optimal designs.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **30**:199–210, 1995.

- [139] K. SMITH. **On the standard deviations of adjusted and interpolated values of an observed polynomial function and its constants and the guidance they give towards a proper choice of the distribution of observation.** *Biometrika*, **12**:1–85, 1918.
- [140] L.J. RODRIGUEZ-ARAGON AND J. LOPEZ-FIDALGO. **Optimal designs for the Arrhenius equation.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **77**:131–138, 2005.
- [141] P.A.F.P. MOREIRA, S. GUEDES, P.J. IUNES, AND J.C. HADLER. **D-optimal design of fission-track annealing experiments.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **240**:881–887, 2005.
- [142] E. BERTEL. **Fission damage and investigation of the annealing behavior in apatite by absorption spectroscopy.** *Physical Review B*, **17**:4544–4548, 1978.
- [143] W. RITTER AND T.D. MARK. **Radiation damage and its annealing in apatite.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **14**:314–322, 1986.
- [144] A.J. HURFORD, J. BARBARAND, AND A. CARTER. **Reply to comment on “Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite” by J. Barbarand, A. Carter, I. Wood and A.J. Huford,** *Chemical Geology* **198**, 107–137, **2003.** *Chemical Geology*, **214**:359–361, 2005.
- [145] D.A. COYLE, G.A. WAGNER, E. HEJL, R. BROWN, AND P. VAN DEN HAUTE. **The Cretaceous and younger thermal history of the KTB site (Germany): Apatite fission-track data from the Vorbohrung.** *Geologische Rundschau*, **86**:203–209, 1997.
- [146] A.J. HURFORD. **Standardization of fission track dating calibration: Recommendation by the Fission Track Working Group of the I.U.G.S. Subcommission on Geochronology.** *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **80**:171–178, 1990.

- [147] S.K. MODGIL AND H.S. VIRK. **Annealing of fission fragment tracks in inorganic solids.** *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **12**:212–218, 1985.
- [148] U. HAACK. **Systematics in the fission track annealing of minerals.** *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **35**:303–312, 1972.
- [149] H.S. SAINI AND K.K. NAGPAUL. **Annealing characteristics of fission tracks in minerals and their applications to Earth sciences.** *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **30**:213–231, 1979.