

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Tese de Doutorado

**Estudo sobre *annealing* de traços de fissão em apatitas
de diferentes composições químicas e em faces sem
orientação cristalográfica preferencial**

Este exemplar corresponde à redação
final da Tese de doutorado defendida
pelo aluno Pedro Augusto Franco Pinheiro
Moreira e aprovada **Pedro Augusto Franco Pinheiro Moreira**
pela comissão julgadora

02/04/08



Orientador: Prof. Dr. Pedro José Nunes

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

Campinas – 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

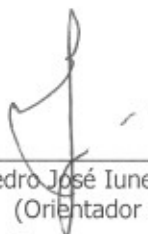
M813e	Moreira, Pedro Augusto Franco Pinheiro Estudo sobre <i>annealing</i> de traços de fissão em apatitas de diferentes composições químicas e em faces sem orientação cristalográfica preferencial / Pedro Augusto Franco Pinheiro Moreira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008. Orientadores: Pedro José Lunes e Júlio César Hadler Neto. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Traços de fissão. 2. Apatita. 3. Annealing. 4. Conjunto de dados. I. Lunes, Pedro José. II. Hadler Neto, Júlio César. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título. (vsv/ifgw)
-------	---

- **Título em inglês:** Study on the fission-track annealing in apatites with different chemical compositions and randomly oriented crystallographic faces
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Fission track
 - 2. Apatite
 - 3. Annealing
 - 4. Data sets
- **Área de concentração:** Física Nuclear
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Pedro José Lunes
 - Prof. Farid Chemale Júnior
 - Prof. Sérgio Roberto de Paulo
 - Prof. Ernesto Kemp
 - Prof. Márcio José Menon
- **Data da defesa:** 29.02.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PEDRO AUGUSTO FRANCO PINHEIRO MOREIRA - RA 992314**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29/02/2008.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Pedro José Iunes – DRCC/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)



Prof. Dr. Farid Chemale Junior – IG/DG/UFRGS



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



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



Prof. Dr. Marcio José Menon – DRCC/IFGW/UNICAMP

À minha mãe e ao meu pai (*in memoriam*)
que sempre me apoiaram com carinho.

Agradecimentos

Ao Prof. Pedro Iunes pela orientação, ajuda na confecção desta tese e pelos conselhos que foram além deste trabalho.

Ao Prof. Julio Hadler por ter me aceitado como parte do seu grupo de pesquisa, me orientado e pela amizade.

À todos os membros do Grupo de Cronologia que dividiram suas experiências comigo. Em especial, à Dra. Rosane, Dr. Carlos, Prof. Sandro, Dr. Eduardo, Igor e Osvaldo.

Aos Prof. Delzio Machado, Prof. Koji e Dr. Post e às instituições que são vinculados pela doação das amostras desta tese, feitas diretamente a mim ou ao Grupo de Cronologia.

Ao Dr. Adolfo Marra do IPEN pelas irradiações.

Ao Dr. Adelino Coelho pela imensa ajuda na elaboração e confecção dos fornos que foram imprescindíveis.

Ao Prof. Carlos Giles que ajudou com a parte de cristalografia.

Aos professores e funcionários que diretamente ou indiretamente contribuíram para tese. Em especial, à Secretaria da Pós-Graduação e ao Prof. Eduardo Miranda, seu coordenador.

Aos meus amigos Rafael, Franz, Pellegrini, Vermes, Hugo e Grande que dividiram comigo o mesmo teto e fizeram companhia para mim durante boa parte dos meus estudos. Ao Rafael, Sergio, Túlio e Davi que vêm junto de mim desde a graduação e nos tornamos grandes amigos. À sagrada cerveja de quinta-feira, dividindo a mesa principalmente com o David, Thiago, Chico e Amir.

À minha família. À minha mãe de forma muito especial, porque me faltam palavras. Ao meu pai (*in memoriam*) pelo grande exemplo que é para mim. À Ana e à Clara pela paciência e carinho. À Magda pela sua ajuda na tese, mas mais ainda pela sua enorme compreensão e zelo comigo.

À FAPESP e à CAPES pelo financiamento da tese através de bolsas de doutorado.

Resumo

Nesta tese estudou-se de forma geral sobre o *annealing* de traços de fissão em apatita, visando principalmente aplicações práticas da Termocronologia por Traços de Fissão. Para isso obteve-se um conjunto de dados que possibilitasse que medidas de campo pudessem ser feitas em faces sem orientação cristalográfica preferencial, porque isso permite que seja considerado um número maior de traços fósseis nas “medidas de campo”. Neste conjunto o amplo espectro de concentração de cloro encontrado nas apatitas naturais foi refletido, utilizando-se os extremos das concentrações de cloro (0,01 e 5 %), procurando-se incluir apatitas brasileiras. Outra característica marcante do presente conjunto foi à determinação das densidades de traços concomitantemente às medidas de comprimento.

Para a escolha dos tratamentos térmicos para a confecção do conjunto, foi desenvolvida uma metodologia baseada em um algoritmo estatístico que foi aplicado a equações cinéticas com dados de *annealing* já estabelecidos antes dos dados apresentados neste trabalho.

Cada amostra deste conjunto de dados de *annealing* foi submetida a dois ataques químicos diferentes: (1) durante 20 s em 5 M de HNO_3 a 20° C e; (2) durante 45 s em 1,5 M de HNO_3 a 20° C. Assim, comparou-se os efeitos destes dois ataques químicos em amostras que sofreram diferentes tratamentos térmicos. Os resultados indicaram que os comprimentos de traços encurtados pelo *annealing* não são influenciados por diferenças na concentração dos ataques padrões.

Os tempos ótimos para a realização dos ataques foram estabelecidos através de três curvas de ataques químicos. A partir da interpretação dessas curvas desenvolveu-se um modelo cinético de ataque químico que descreve bem os dados apresentados nesta tese e baseia nos mesmos princípios do modelo cinético de *annealing*, que foi desenvolvido pelo Grupo de Cronologia da UNICAMP e contou com a colaboração deste autor. Este modelo de *annealing* foi ajustado aos dados de Carlson *et al.* (1999) permitindo compará-los com os dados aqui apresentado. No presente trabalho os resultados foram obtidos em faces sem orientação cristalográfica preferencial (onde foram medidos tanto traços-em-traços como traços em fraturas) e os resultados de Carlson *et al.* (1999) foram obtidos em faces prismáticas (onde foram medidos apenas traços-em-traços). Não houve sistematicidade na posição dos pontos obtidos neste trabalho com relação às curvas

justadas aos dados de Carlson *et al.* (1999), porém, apontou uma dispersão relativamente grande deles em relação aos seus respectivos ajustes. Essa dispersão foi atribuída à anisotropia de ataque químico levando-se em conta que em faces cristalográficas sem orientação preferencial existem mais traços que podem ser confundidos com defeitos do que em faces prismáticas.

Os resultados de uma forma geral indicam que medidas feitas em faces sem orientação cristalográfica preferencial (com traços-em-traços e traços em fraturas) podem ser consideradas em medidas de campo sem alterar de forma significativa as histórias térmicas, desde que os comprimentos reduzidos sejam maiores que 0,65.

Abstract

In this thesis the fission track annealing in apatite was studied in a general way, considering mainly practical applications of Fission Track Thermochronology. A data set that allows the use of randomly oriented grains was done, because a greater number of fossil tracks could be considered in the "field measures". Apatites with a broad chlorine spectrum (0.01 and 5%) in their compositions were used and it was included Brazilian apatites. Density measures were determined together with length ones in this data set.

The heat treatments used in this data set was chosen through a methodology was developed based on a statistical algorithm. This algorithm has been applied to kinetic equations fitted for another annealing data set established before the presented one in this work.

The data set two was done with two different chemical etching for each sample: (1) for 20 s at 5 M of HNO₃ at 20° C and, (2) for 45 s at 1.5 M of HNO₃ at 20° C. Thus, it was possible to compare effects of these two etchings in samples which suffered different heat treatments. The results indicated that annealing length data sets are not influenced by differences in the standard chemical concentration of these etchings.

The optimal etching times were established through three etching paths. From the interpretation of these paths, it was developed a chemical etching kinetic model that describes well the data presented here. This model is based on the same principles as the annealing kinetic model which was elaborated by the Group of Chronology that counted with the collaboration of the author of this thesis. This annealing model allowed the comparison between the data presented here and the data set by Carlson et al. (1999) through the fit of this model in the set of Carlson. The results of this thesis were obtained in randomly oriented grains where were measured track-in-track and track-in-cleavage and results of Carlson et al. (1999) were obtained in prismatic faces in which were measured only track-in-track. The comparison between the results showed that there is no tendency in position of the points obtained from this work. However, there is a dispersion of them in relation to their respective fits relatively large. This dispersion has been attributed to etching anisotropy taking into account that tracks in randomly oriented grains can be easier confused with defects than in prismatic faces.

The results in general show that measures made in randomly oriented grains (with track-

in-track and track-in-cleavage) may be considered field measures without changing the thermal histories in significant way, provided that the reduced lengths are greater than 0.65.

Palavras-chaves

Traços de fissão, apatita, *annealing*, conjunto de dados.

Keywords

Fission track, apatite, annealing, data sets.

Sumário

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VIII
PALAVRAS-CHAVES	X
KEYWORDS	X
SUMÁRIO.....	XI
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XIV
1 INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
2 CONJUNTOS DE DADOS DE ANNEALING.....	4
3 MODELOS DE ANNEALING.....	8
3.1 LASLETT ET AL. (1987).....	8
3.2 LASLETT E GALBRAITH (1996)	10
3.3 CARLSON (1990)	10
3.4 KETCHAM ET AL. (1999).....	14
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	16
4.1 AMOSTRAS	16
4.1.1 <i>Composição química</i>	16
4.1.2 <i>Rede cristalina</i>	18
4.2 FORNOS	22
4.3 D-OPTIMAL.....	23
4.4 IRRADIAÇÕES.....	27
4.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS	27
4.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	29
5 RESULTADOS	31
5.1 RESULTADOS REFERENTES AOS ATAQUES QUÍMICOS	31
5.2 RESULTADOS REFERENTES AO ANNEALING.....	33
6 UM MODELO CINÉTICO PARA O ANNEALING	44
7 UM MODELO DE ATAQUE QUÍMICO.....	47
8 ANÁLISE DOS DADOS	50
9 CONCLUSÕES.....	56
10 CONSIDERAÇÕES FUTURAS	58
11 REFERÊNCIAS	60
12 APÊNDICES.....	67

12.1	APÊNDICE 1: TRATAMENTOS TÉRMICOS	67
12.2	APÊNDICE 2: ESPECTROS DE RAIO-X	69
13	ANEXO: COMPOSIÇÕES QUÍMICAS	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Denominação, proveniência, teor de cloro (%) e quem doou as amostras de apatitas utilizadas neste trabalho.....	16
Tabela 2: Amostras com os números de PDFs de amostras semelhantes.	19
Tabela 3: Valores dos parâmetros de rede das amostras, a e c, mostrados em angstroms (Å).....	22
Tabela 4: Comparação entre as temperaturas dentro e fora dos porta-amostras de cada forno. ...	23
Tabela 5: Experimentos escolhidos pelo <i>D-optimal</i> , em cinza, utilizando o modelo de Laslett <i>et al.</i> , 1987 e os dados da apatita Durango (México) em Carlson <i>et al.</i> , 1999. As linhas representam as temperaturas (°C) e as colunas a duração dos aquecimentos em h.	26
Tabela 6: Experimentos escolhidos pelo <i>D-optimal</i> , em cinza, utilizando o modelo de Laslett <i>et al.</i> , 1987 e os dados da apatita B3 (Bamble, Noruega) em Carlson <i>et al.</i> , 1999. As linhas representam as temperaturas (°C) e as colunas a duração dos aquecimentos em horas.	26
Tabela 7: Aquecimentos de 10 h.	28
Tabela 8: Aquecimentos de 100 h.	28
Tabela 9: Aquecimentos de 1000 h.	28
Tabela 10: Dados de ataque químico para apatita K1 com tempo (s), concentração (M), comprimento médio (µm) e número de traços medidos. As medidas indicadas com asterisco são re-medidas.	32
Tabela 11: Dados de <i>annealing</i> da amostra CA atacada com 1,5 M de HNO ₃	34
Tabela 12: Dados de <i>annealing</i> da amostra CA atacada com 5 M de HNO ₃	35
Tabela 13: Dados de <i>annealing</i> da amostra K1 atacada com 1,5 M de HNO ₃	36
Tabela 14: Dados de <i>annealing</i> da amostra K1 atacada com 5 M de HNO ₃	37
Tabela 15: Dados de <i>annealing</i> da amostra B2 atacada com 1,5 M de HNO ₃	38
Tabela 16: Dados de <i>annealing</i> da amostra B2 atacada com 5 M de HNO ₃	39
Tabela 17: Dados de <i>annealing</i> da amostra B3 atacada com 1,5 M de HNO ₃	40
Tabela 18: Dados de <i>annealing</i> da amostra B3 atacada com 5 M de HNO ₃	41
Tabela 19: Valores das médias das divisões entre os comprimentos em ataques com 1,5 M pelos de 5 M, o chi-quadrado χ^2 , sua probabilidade e número de graus de liberdade ν para cada amostra.	51
Tabela 20: Valores das médias das divisões entre as densidades de ataques de 1,5 M pelos de 5 M, o chi-quadrado χ^2 , sua probabilidade e número de graus de liberdade ν para cada amostra.	52
Tabela 21: Valores dos parâmetros do modelo cinético de <i>annealing</i> ajustados aos dados das apatitas RN e B3 de Carlson <i>et al.</i> , 1999.	54
Tabela 22: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. LOI (“Loss On Ignition”) perda na ignição.	72
Tabela 23: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. Continuação da tabela 22. ...	72
Tabela 24: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. Continuação da tabela 23. ...	73

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de um traço latente em apatita: (a) Parte central cilíndrica com diâmetro w . (b) Extremidades cônicas com ângulo Φ de abertura. O traço sofrerá uma redução em seu raio r^* , devido ao <i>annealing</i> .	11
Figura 2: Curvas de ataques químicos. Pontos vermelhos concentração de 0,75 M, azuis concentração de 1,5 M e preto de 5 M. As linhas são ajustes do modelo de ataque químico.	32
Figura 3: Resultados de todas as amostras: à esquerda, gráfico de L/L_0 , e à direita, gráfico de ρ/ρ_0 ambos em função da temperatura em K. Na legenda, está cada amostra devidamente identificada.	42
Figura 4: Dados iniciais de todas as amostras em função da seqüências das medida: a esquerda, comprimento (μm), e a direita, densidades (10^{-6} cm^{-2}). Os pontos estão levemente deslocados em relação a seqüência para melhor leitura dos gráficos. A legenda identifica as amostras e seus ataques químicos.	43
Figura 5: A relação entre as razões L/L_0 x ρ/ρ_0 . A linha inclinada tracejada evidencia a relação um para um. A linha vertical pontilhada se refere ao valor 0,5 de L/L_0 . A legenda permite a identificação das amostras e seus ataques químicos.	51
Figura 6: Curvas de <i>annealing</i> (Eq. 30 e 31) para as apatitas CA, K1, B2 e B3 mostradas em sentido horário, começando do lado superior esquerdo. Os pontos azuis se referem aos aquecimentos de 10 h, os vermelhos de 100 h e os pretos de 1000 h. As curvas tracejadas se referem a ajustes do modelo cinético de <i>annealing</i> aos dados de Carlson <i>et al.</i> , 1999.	54
Figura 7: Tratamentos térmicos de 10 horas.	67
Figura 8: Tratamentos térmicos de 100 horas.	68
Figura 9: Tratamentos térmicos de 1000 horas.	68
Figura 10: Amostra CA: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e diferença entre eles (linha verde).	69
Figura 11: Amostra K-1: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).	70
Figura 12: Amostra B2: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).	70
Figura 13: Amostra B3: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).	71

1 Introdução e motivação

No início da década de 1960, Price e Walker (1963) desenvolveram um método de datação de materiais geológicos, baseado no decaimento por fissão espontânea do isótopo ^{238}U . O método proposto por eles distinguia-se dos demais, pois ao invés da contagem dos isótopos filhos, eles mediam traços formados por danos na estrutura dos minerais, causados pela passagem dos fragmentos oriundos da fissão.

Para se efetuar a contagem desses traços em um microscópio óptico é necessário que os traços, ditos latentes, sofram um ataque químico conveniente. Devido às propriedades do ataque químico, apenas uma parte do traço é revelada. Por exemplo, na apatita, mineral mais usado na Termocronologia por Traços de Fissão¹ (TTF), o comprimento do traço revelado (também denominado atacado) é de aproximadamente 16 μm , enquanto o do traço latente é de cerca de 21 μm . Já a largura de um traço revelado é da ordem de microns, por sua vez a de um latente é da ordem de nanômetros.

Os danos estruturais que formam os traços latentes podem ser reconstituídos principalmente pela temperatura. Tal fenômeno é denominado *annealing* e acarreta o encurtamento do comprimento e a redução da densidade de traços. Outros fatores, como a pressão, podem também reconstituir os defeitos (Wendt *et al.*, 2002), porém existem controvérsias se de fato é preciso considerá-los em TTF (Kohn *et al.*, 2003 e Donelick *et al.*, 2003).

O *annealing* permite que se faça uma relação entre o comprimento dos traços revelados e a exposição deles à temperatura. Em geral, são feitas curvas de *annealing* em laboratório expondo-se traços a temperaturas e tempos controlados e medindo-se os efeitos no comprimento dos traços. Então, com o auxílio de modelos cinéticos de *annealing* que descrevem esse fenômeno, pode-se fazer o caminho inverso. Ou seja, com medidas de comprimento de traços fósseis (traços gerados desde a formação do mineral), pode-se inferir a temperatura e o tempo que o mineral que hospeda os traços foi submetido. Por princípio, a partir de cada traço pode-se determinar uma história térmica. Porém, na prática, são medidos diversos traços e a história

¹ a TTF visa a obtenção de histórias térmicas de minerais a partir da análise de traços de fissão.

térmica deles é elaborada pela geração aleatória de possíveis candidatas a histórias térmicas, utilizando-se algoritmos de Monte Carlo. Há a possibilidade de se inferir histórias térmicas pela densidade de traços, porém, desde o início da década de 80 prefere-se o comprimento, por este gerar resultados mais precisos.

Existem fatores que podem influenciar o *annealing* como, por exemplo, o posicionamento do traço em relação à orientação cristalina do mineral. Sabe-se que traços paralelos ao eixo-cristalino sofrem um menor encurtamento do seu comprimento que os perpendiculares a este eixo, quando expostos à mesma temperatura durante o mesmo período (Crowley *et al.*, 1991).

A composição química do mineral também influencia o processo de *annealing*. Por exemplo, na apatita, maiores concentrações de cloro (ou uma alta razão Cl/F) causam uma diminuição no *annealing* dos traços. Ou seja, os comprimentos mantêm-se mais estáveis a efeitos de temperatura e tempo.

Conjuntos de *annealing*, em geral, tentam controlar algumas características específicas a fim de se averiguar a correlação entre elas e o encurtamento de traços. Adiante serão descritos os conjuntos de que se tem conhecimento na literatura e suas especificidades.

Estes conjuntos de dados são utilizados para se determinar as características do processo de *annealing* e servem de base para os modelos cinéticos que municiarão os programas que geram histórias térmicas. Portanto, pode-se dizer que conjuntos de dados de *annealing* são a base para estudos metodológicos e aplicações da TTF.

Entre as diversas aplicações da análise de traços de fissão destacam-se as geológicas. Um exemplo de aplicação é o estudo da história térmica de bacias sedimentares e embasamentos com possibilidade de conter hidrocarbonetos. Essa aplicação surgiu do fato de hidrocarbonetos líquidos maturarem em temperaturas próximas daquelas em que traços de fissão em apatita sofrem *annealing* significativo em tempos geológicos, entre cerca de 60 e 120° C.

O principal objetivo desta tese foi o estudo do comportamento do *annealing* de traços de fissão no mineral apatita. Este tipo de estudo geralmente é feito através da obtenção de dados sobre o encurtamento dos traços frente aos efeitos conjugados do tempo e da temperatura. Existem vários conjuntos de dados na literatura e, portanto, várias características deste encurtamento já são conhecidas.

No presente trabalho bordou-se de forma geral deste encurtamento, visando principalmente aplicações práticas da TTF. Obteve-se um conjunto de dados que permitisse que medidas de campo² pudessem ser feitas em faces sem orientação cristalográfica preferencial (os conjuntos presentes na literatura foram feitos na face prismática, com exceção do de Tello *et al.* (2006) que é menor que o apresentado nesta tese em termos de número de apatitas estudadas). A utilização de faces sem orientação cristalográfica preferencial permite que seja considerado um número maior de traços fósseis nas “medidas de campo”. Para o conjunto de dados desta tese, refleti-se o amplo espectro de concentração de cloro encontrado nas apatitas naturais, os extremos das concentrações foram abordados e foram incluídas apatitas brasileiras. Também se fez um conjunto que contivesse dados de densidade de traços já que eles auxiliam no tratamento de dados de comprimento. Com exceção de Tello *et al.* (2006), nenhum conjunto de dados de *annealing* possui os dois dados medidos, comprimento e densidade. Ainda no que se refere à parte experimental estuda-se possíveis efeitos causados por diferentes concentrações do reagente no ataque químico padrão nos conjuntos de dados de *annealing*. O presente conjunto é o primeiro onde este tema foi abordado explicitamente, através de comparações diretas entre dois conjuntos com os mesmos tratamentos térmicos e ataques químicos diferentes.

No que se refere à parte teórica desenvolveu-se uma metodologia baseada em critérios estatísticos, que possibilitasse a escolha dos tratamentos térmicos de forma a minimizar a dispersão do ajuste de dados a modelos de *annealing*. Também foi gerado um modelo cinético de ataque químico baseado nos princípios do modelo cinético de *annealing* feito pelo Grupo de Cronologia da UNICAMP (Guedes *et al.*, 2005). O modelo cinético do Grupo de Cronologia foi elaborado no início do projeto desta tese e contou com a colaboração deste autor. Assim, como sou co-autor do artigo, o modelo consta como parte integrante desta tese.

² Denomina-se nesta tese medidas de campo, amostras que são coletadas para estudos geológicos. Porém, as medidas são realizadas em laboratório.

2 Conjuntos de dados de *annealing*

Fleischer *et al.* (1965) mostraram que vários fatores ambientais, como temperatura e pressão, poderiam afetar a estabilidade dos traços de fissão. Porém, o fator dominante seria a temperatura.

No início da década de 1980, já se sabia que comprimentos de traços de fissão poderiam ser medidos com precisão (Bhandari *et al.*, 1971; Green, 1980; Laslett *et al.*, 1982) e que o comprimento era uma medida mais sensível ao grau de *annealing* que a densidade de traços (Green, 1981).

Gleadow *et al.* (1983) sugeriram que a partir do comprimento de traços de fissão confinados (totalmente dentro do mineral) se poderia obter informações sobre a história térmica do mineral que os contém. Até 1986, vários conjuntos de dados (Naeser e Faul, 1969; Wagner e Reimer, 1972; Nagpaul *et al.*, 1974; Koul, 1979; Hammerschmidt *et al.*, 1984) foram obtidos com o objetivo de extrair informações térmicas a partir de medidas de densidade de traços que cortavam a superfície do mineral.

Em 1986, Green *et al.* publicaram o primeiro artigo em que um conjunto de dados de *annealing* em apatitas com medidas de comprimento de traços confinados é apresentado. Foram medidos traços de fissão paralelos à face prismática de um cristal da apatita de Durango, México. Os tratamentos térmicos foram em temperaturas entre 95 e 400° C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e tempos entre 20 minutos e 500 dias. As amostras foram polidas e atacadas quimicamente com 5 M HNO₃ por 20s à 20° C.

Em Green *et al.* (1986) também estão presentes resultados que sinalizam uma anisotropia do *annealing* dos traços de fissão em apatitas, isto é, traços contidos em faces cristalográficas diferentes possuem comprimentos diferentes. Além disso, são apresentados resultados preliminares de como a composição química da apatita pode influenciar no modo como os traços de fissão sofrem *annealing*. Este conjunto abriu a possibilidade para a criação de modelos de *annealing*, levando-se em conta medidas de comprimento de traços de fissão confinados.

Os demais conjuntos seguiram procedimentos similares aos de Green *et al.* (1986). Uns adicionaram novos dados, ora tentando melhorar a precisão das medidas, ora testando possíveis

efeitos que pudessem influenciar o comportamento do encurtamento dos traços de fissão. Esses conjuntos são descritos sucintamente no restante deste capítulo, procurando-se abordar suas características gerais e as principais conclusões derivadas deles.

Em 1991, Donelick divulgou um conjunto de dados onde traços confinados em planos paralelos ao eixo-*c* cristalográfico foram medidos na apatita de Durango. Além do comprimento, determinou-se o ângulo entre o traço e o eixo-*c* cristalográfico. Dessa forma, notou-se que havia uma dependência entre o comprimento do traço e sua orientação em relação ao eixo-*c*, e essa dependência tornava-se mais contundente com o aumento do *annealing*. Ele sugeriu que esse comportamento poderia ser descrito pela equação da elipse onde o eixo maior e o menor são os comprimentos médios de traços paralelos e perpendiculares ao eixo-*c*, respectivamente. Dessa forma se poderia corrigir o efeito de anisotropia causado pela orientação cristalográfica do traço, ou seja, refletir qual seria o comprimento em um determinado ângulo em outro ângulo através da equação da elipse mencionada.

Crowley *et al.* (1991) apresentaram conjuntos de dados de *annealing* para uma flúor-apatita e uma estrôncio-apatita, e um modelo que será abordado mais à frente. Os tratamentos térmicos foram feitos para tempos de 1, 10, 100 e 1000 horas em uma faixa de temperatura entre 40 e 360 °C. A acurácia das temperaturas foi de ± 2 °C e a precisão de ± 1 °C. A microscopia foi efetuada utilizando-se óleo de imersão. Os autores concluíram que traços de fissão paralelos ao eixo-*c* são mais resistentes ao *annealing* que os perpendiculares. Não notaram diferenças entre as duas apatitas no que se refere ao comportamento do *annealing*.

Carlson *et al.* (1999) construíram um extenso conjunto de dados a partir de quinze apatitas com diferentes composições químicas, principalmente no que se refere à razão Cl/F. Os autores zelaram pela acurácia nas informações térmicas e químicas. Foram apresentadas descrições detalhadas dos processos relacionados com os tratamentos térmicos e com a obtenção das composições químicas. O objetivo deles foi determinar a influência da composição química no processo de *annealing* dos traços de fissão. O controle de temperatura dos tratamentos térmicos foi bastante apurado, com incertezas e acurácia próximas as de Crowley *et al.* (1991). Foram medidos somente traços-em-traços (traços confinados revelados a partir de traços que cruzam a superfície do mineral) em planos paralelos ao eixo cristalográfico *c*. Foram medidos também a largura das bocas dos traços e seus eixos cristalográficos *a* e *c*. Com este trabalho foi possível

relacionar os diâmetros das bocas dos traços com a razão Cl/F. Desde então, medidas da largura das bocas dos traços são usadas para determinar essa relação química. Os mesmos autores apresentaram em Ketcham *et al.* (1999) uma equação que normalizava a anisotropia, podendo-se então comparar *annealing* em diferentes apatitas. Num artigo seqüencial (Donelick *et al.*, 1999), apresentaram uma relação para converter comprimento de traços de fissão não paralelos ao eixo *c* em comprimento de traços paralelos ao eixo-*c*.

O conjunto de dados de Barbarand *et al.* (2003a e b) destaca-se pela comparação de medidas entre três analistas. Em algumas medidas, são apresentados resultados de até 4 analistas. Foram usadas treze apatitas com diversas composições químicas. O procedimento experimental deles é bastante semelhante aos anteriores, destacando-se o uso de uma fonte de ^{252}Cf para aumentar a densidade de traços confinados. Em geral, os dados de Barbarand *et al.* (2003a e b) comprovam os resultados de Carlson *et al.* (1999) sobre as influências da composição química e da rede cristalográfica da apatita no *annealing* de traços de fissão. Exceto em alguns casos, onde não se apresentou correlação entre *annealing* e rede cristalina ou composição química. A justificativa dada para isso foi que outros íons além de Cloro e Flúor poderiam influenciar a rede cristalina, por exemplo, uma substituição de um íon de Cálcio por um de Ferro. Medidas feitas por analistas diferentes geralmente encontraram resultados parecidos, com menos de 3% de diferença. Em casos mais complexos de distribuições de comprimentos de traços, a diferença entre os analistas foi de aproximadamente 12 %.

Ravenhurst *et al.* (2003) publicaram um conjunto de dados de *annealing*, em que as condições de medidas de traços (i. e., fase prismática, tipo de traços, etc) e os tratamentos térmicos são semelhantes aos demais. Porém, preferiram usar como referência para um ataque químico satisfatório o diâmetro da “boca” do traço de fissão. Com isso, houve um ataque químico específico para cada uma das quatro amostras utilizadas. Assim, não conseguiram comparar seus resultados sobre *annealing* com os trabalhos anteriores.

Tello *et al.* (2006) apresentaram um conjunto para uma apatita de Itambé-BA, com algumas medidas para a apatita Durango, de forma a permitir comparações. O conjunto se caracterizou por suas medidas terem sido feitas em faces basais e em faces sem orientação cristalina preferencial. Adicionalmente, foi apresentado um conjunto de dados de densidade de traços. O ataque químico utilizado foi de 1,5 M de HNO_3 à 20° C durante 40 s. Os traços de

fissão foram observados através de imersão em óleo. Os traços na Durango apresentaram uma maior resistência ao *annealing* que os na Itambé. O principal resultado foi que medidas em face basal e em todas as faces tiveram diferenças menores que 3%, apesar de que em face basal serem sistematicamente menores (Tello *et. al.*, 2006).

3 Modelos de *annealing*

O objetivo dos modelos de *annealing* é o de se ajustar ou explicar os dados sobre encurtamento de traços de fissão. Nesta seção estão apresentados os principais modelos da literatura como também melhorias adicionadas a eles.

3.1 *Laslett et al. (1987)*

Em decorrência de um conjunto de dados descrito anteriormente (Green *et al.*, 1986), o mesmo grupo em 1987 apresentou a análise dos dados.

Laslett *et al.* (1987) se basearam em uma descrição onde os dados teriam uma dependência linear entre o inverso das temperaturas e o logaritmo do tempo, que seria descrita pela lei de Arrhenius:

$$\ln t = A + BT^{-1} \quad (1)$$

onde t é o tempo, T a temperatura, e A e B constantes. B originalmente é interpretada em termos E/k_B , onde E é a energia de ativação e k_B a constante de Boltzman.

Em Laslett *et al.* (1987) a constante A foi tomada como dependente do comprimento do traço de fissão r , no caso do ajuste com a chamada lei de Arrhenius paralela. No caso do ajuste com a chamada lei de Arrhenius *fan* (em leque), a energia de ativação E também depende de r , e por consequência, a constante B também.

Ambas as leis, *fan* e paralela, foram ajustadas aos dados do conjunto de Green *et al.* (1986). A que melhor descreveu os dados foi a lei de Arrhenius *fan*.

A sugestão do formato de Arrhenius dos dados induz à descrição do processo de *annealing* como um processo difusivo, no qual os átomos deslocados da rede cristalina retornam

aos seus sítios de origem. A constante B foi interpretada fisicamente. A energia de ativação E seria descrita como a energia mínima para que esse processo começasse a acontecer. Apesar de todas essas considerações, o modelo de Laslett *et al.* (1987) é apenas empírico, já que não é derivado e, sim, interpretado à luz de princípios físicos.

A equação do ajuste com a chamada lei de Arrhenius *fan* de Laslett *et al.* (1987) pode ser escrita como:

$$g(r) = F(t, T) \quad (2)$$

onde,

$$g(r) = \frac{[(1-r^\beta)/\beta]^\alpha - 1}{\alpha} \quad (3)$$

e

$$F(t, T) = C_0 + C_1 \left[\frac{\ln(t) - C_2}{(1/T) - C_3} \right] \quad (4)$$

onde α , β , C_0 , C_1 , C_2 e C_3 são constantes determinadas a partir do ajuste de dados.

Em 1990, Crowley *et al.* estenderam a análise de Laslett *et al.* (1987) sobre a função da temperatura no segundo termo da parte esquerda da Eq. 4. Neste caso, quando essa função é inversamente dependente de T como está na Eq. 4, o ajuste é denominado linear e quando é uma função logarítmica natural é denominado curvilinear. Equações de Arrhenius *fan*-linear descreveram melhor os dados do conjunto de Crowley *et al.* (1990). Basicamente, eles tiveram o intuito de descobrir uma função que melhor ajustava aos dados disponíveis e que pudesse ajudar

a encontrar histórias térmicas e idades geológicas com melhor precisão.

A equação do ajuste *fanning*-linear de Crowley *et al.*, (1990) é idêntica à mostrada acima para o ajuste de Laslett *et al.* (1987). No caso do ajuste de Laslett *et al.* (1987) $C_3=0$ na Eq. 4, enquanto que em Crowley *et al.*, (1990), C_3 é um parâmetro em aberto. No caso do ajuste *fan*-curvilinear as equações 2 e 3 são mantidas e a Eq. 4 é re-escrita na seguinte forma:

$$F(t, T) = C_0 + C_1 \left[\frac{\ln(t) - C_2}{\ln(1/T) - C_3} \right] \quad (5)$$

3.2 Laslett e Galbraith (1996)

Em 1996, Laslett e Galbraith propuseram uma revisão dos modelos anteriores e adicionaram um modelo estatístico para o tratamento de dados de *annealing*. O modelo considera que a distribuição dos comprimentos de traços de fissão que não sofreram aquecimento segue uma curva gaussiana. A variância da curva foi decomposta na seguinte expressão:

$$v_i = v_b(\mu_i) + \frac{v_w(\mu_i)}{n_i} \quad (6)$$

onde v_b descreve amostras que sofreram os mesmo aquecimentos, mas foram atacadas em diferentes condições, v_w é devido a variação que pode ocorrer dentro de uma montagem e n_i é o numero de traços medidos. Para a variação temporal, os comprimentos de traços de fissão variariam de acordo com a lei de Arrhenius *fan* como em Laslett *et al.* (1987). Apesar deste modelo agregar elementos estatísticos, ele se manteve fortemente baseado nos aspectos empíricos levantados anteriormente.

3.3 Carlson (1990)

A partir do momento em que existem dados organizados de uma forma coerente, passa-se

a ter necessidade de teorias que expliquem as relações entre eles. Carlson, em 1990, vendo os resultados de Green *et al.* (1986) e de Laslett *et al.* (1987), sugeriu um modelo com princípios baseados numa argumentação mais física.

Ele assumiu que os traços de fissão eram formados por átomos deslocados dos seus sítios de origem na rede cristalina e com o fornecimento de energia, por exemplo, via aumento da temperatura, estes retornavam aos seus sítios originais gradualmente. Este retorno gradual é o que caracterizaria o processo de *annealing*.

Para isso, os traços de fissão, compostos por átomos deslocados, chamados defeitos, teriam uma simetria cilíndrica. Um desenho esquemático do traço de fissão assumido por Carlson (1990) é mostrado abaixo:

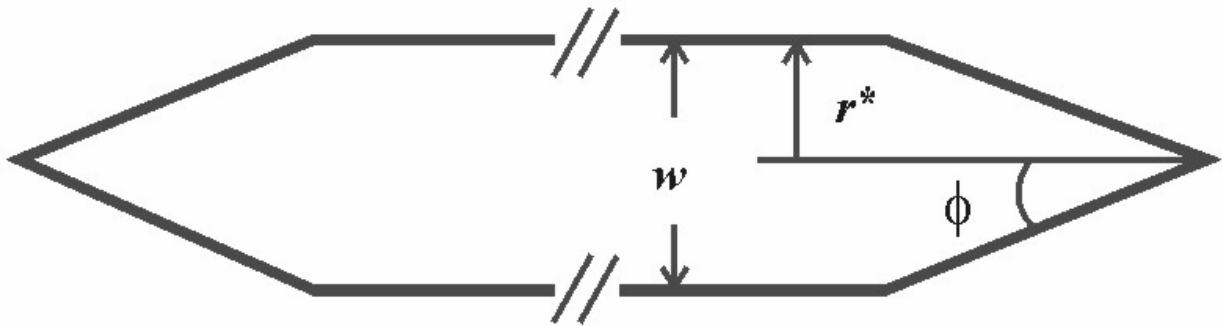


Figura 1: Esquema de um traço latente em apatita: (a) Parte central cilíndrica com diâmetro w . (b) Extremidades cônicas com ângulo Φ de abertura. O traço sofrerá uma redução em seu raio r^* , devido ao *annealing*.

A distribuição radial dos defeitos nos traços de fissão foi assumida como:

$$N = N_0 (1 - r^*)^{1/n} \quad (7)$$

onde n é um número menor do que a unidade; N (N_0) a quantidade de defeitos (inicial); e r^* a distância em relação ao eixo de simetria do cilindro.

A partir do esquema do traço mostrado acima, pode-se obter a relação entre o

comprimento do traço de fissão que sofreu *annealing* (l_{as}) e o traço de fissão original (l_0), utilizando-se as seguintes passagens:

$$l_{as} = l_0 + \int_0^t \left(\frac{dl}{d\tau} \right) d\tau \quad (8)$$

$$l_{as} = l_0 + \frac{2\left(\frac{w}{2}\right)}{tg\phi} \int_0^t \left(\frac{dr^*}{d\tau} \right) d\tau \quad (9)$$

$$l_{as} = l_0 + \frac{w}{tg\phi} \Delta r^* \quad (10)$$

nas quais w é o raio do traço de fissão em $t=0$ e τ é uma variável de integração temporal. A variação do raio (Δr^*) depende de como os defeitos são eliminados. Carlson (1990) propõe que eles sigam uma taxa de eliminação de defeitos (dN/dt) baseada no movimento de átomos numa interface coerente (Turnbull, 1956). Essa taxa de eliminação de defeitos foi assumida por Carlson (1990) como:

$$\frac{dN}{dt} = -c \left(\frac{k_B T(t)}{h} \right) \exp \left(\frac{-Q}{RT(t)} \right) \quad (11)$$

onde k_B é a constante de Boltzman; h a constante de Planck; c (>0) é uma constante empírica; Q (>0) é a energia de ativação para que os átomos comecem a deslocar (eliminando os defeitos); R é a constante universal dos gases; e $T(t)$ é a temperatura dependente do tempo.

Combinando-se as Eq. 7, 10 e 11, chega-se a uma relação entre o comprimento do traço de fissão e sua história térmica:

$$l_{as} = l_0 - \frac{w}{tg\phi} \left\{ \left[\int_0^t \left(\frac{c}{N_0} \right) \left(\frac{k}{h} \right) T(\tau) \exp\left(\frac{-Q}{RT(\tau)}\right) d\tau \right]^n \right\} \quad (12)$$

No caso de isotermas produzidas em laboratório, tem-se:

$$l_{as} = l_0 - A \left(\frac{kT}{h} \right)^n \exp\left(\frac{-nQ}{RT}\right) t^n \quad (13)$$

onde A é uma constante empírica.

Através de ajustes nos conjuntos de dados até então existentes, Carlson pôde estimar os valores de A , n e Q e comparar os resultados experimentais com os comprimentos previstos por seu modelo

Para valores de comprimento de traços de fissão menores que 11 μm houve uma falha na previsão do modelo. Essa falha foi atribuída ao surgimento de *gaps* nos traços de fissão quando o *annealing* é intenso. Muitos observadores haviam constatado que os traços se segmentavam quando os tratamentos térmicos eram severos e isso foi atribuído a *gaps*. Para corrigir esse efeito, Carlson (1990) introduziu uma correção em seu modelo para o caso de traços menores que 11 μm . Ele calculou o provável comprimento médio dos traços de fissão depois do início da fragmentação. Essa correção é empírica e feita pela seguinte equação:

$$l_{as/sg} = \frac{l_{as}}{1 + S(l_{sg0} - l_{as})} \quad \text{para } l_{as} \leq l_{sg0} \quad (14)$$

onde $l_{as/sg}$ é o comprimento médio do traço de fissão medido experimentalmente; l_{sg0} é o comprimento a partir do qual o traço de fissão começa a se fragmentar e S uma constante determinada a partir dos conjuntos de dados.

As equações propostas por Carlson não explicam o comportamento diferente da redução de comprimento de traços de fissão em apatitas com composições químicas diferentes. Ele diz que esses efeitos são secundários, no processo como um todo.

O modelo de Carlson (1990) foi duramente criticado (Green *et al.*, 1993; Crowley, 1993). A principal argumentação dos críticos é que com a necessidade de um ajuste empírico para traços de fissão menores, o modelo teria um caráter similar aos modelos anteriores. As hipóteses quanto à distribuição de defeitos nos traços também não foram aceitas, pois muitos acreditam que o *annealing* afeta muito mais os defeitos na direção longitudinal do que na radial. Outro ponto é que as previsões geológicas deste modelo não são plausíveis quando são extrapolados os dados de laboratório. O fato é que o modelo de Carlson (1990) foi descartado pela comunidade científica devido ao grande número de críticas.

3.4 Ketcham *et al.* (1999)

Ketcham *et al.* (1999) propuseram uma equação empírica para se comparar o encurtamento de traços de fissão em diferentes apatitas. A função proposta pode ser escrita como:

$$r_{lr} = \left(\frac{r_{mr} - r_{mro}}{1 - r_{mro}} \right)^k \quad (15)$$

onde $r_{lr(mr)}$ é o comprimento reduzido dos traços para uma apatita menos (mais) resistente e r_{mr0} e k são parâmetros a serem ajustados. Em particular, r_{mr0} é o comprimento reduzido do traço de fissão da apatita mais resistente, quando a apatita menos resistente não apresentar mais traços de fissão. Os dados experimentais sugerem a seguinte simplificação:

$$r_{mr0} + k \cong 1 \quad (16)$$

Neste caso, a Eq. 15 transforma em:

$$1 - r_{rm} = \frac{1 - r_{lr}^B}{B} \quad (17)$$

onde $B = 1/k$. Essa relação é igual a uma transformação simples Box-Cox, que é um tipo de parametrização estatística.

A partir da Eq. 17 é possível, juntamente com modelos cinéticos, fazer comparações entre apatitas de diferentes composições químicas.

Essa equação tem sido tomada como um modelo de *annealing* porque está embutida no programa *AFTSolve Modeling* do Prof. Dr. Richard Ketcham, que é amplamente utilizado pela comunidade de traços de fissão para se determinar histórias térmicas de apatitas. Na prática o que se tem é que a partir da medida do diâmetro das bocas dos traços, D_{par} , se obtém o teor de cloro da amostra (Ketcham *et al.*, 1999). Tendo isso, o programa escolhe os parâmetros de um modelo cinético (que dependem do teor de cloro) e utiliza este modelo no tratamento da amostra em questão. Ou seja, o resultado final é que o *AFTSolve Modeling* introduz a variável composição química na modelagem.

4 Procedimentos experimentais

4.1 Amostras

A escolha das amostras de apatitas usadas neste trabalho privilegiou amostras brasileiras, porém procurou-se incluir o grande intervalo de conteúdo de cloro das amostras naturais. Como as amostras brasileiras conhecidas possuem pouco cloro, foi necessária a aquisição de amostras com alto teor de cloro provenientes da Noruega. As amostras Norueguesas foram escolhidas por terem sido utilizadas por Carlson *et. al.* (1999), que é um trabalho que pode ser tomado como referência em se tratando de conjuntos de dados de *annealing* em apatitas.

No total foram 4 amostras escolhidas. As proveniências, como são denominadas nesta tese, o teor de cloro e o doador estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 1: Denominação, proveniência, teor de cloro (%) e quem doou as amostras de apatitas utilizadas neste trabalho.

Denominação	Proveniência	Cl (%)	Doada por / Instituição
CA	Catalão, GO	0,01 (1)	Prof. Dr. Delzio de Lima Machado Junior / IPT
K1	Craton do São Francisco, Rio do Peixe, BA	0,09 (1)	Prof. Dr. Koji Kawashita / IG-USP
B2	Bamble, Noruega	2,72 (1)	Dr. Jeffrey Post /
B3	Bamble, Noruega	4,90 (1)	Smithonian Institute, EUA

4.1.1 Composição química

Desde Green *et al.* (1986), sabe-se que a composição química do mineral hospedeiro dos traços de fissão influencia na sua taxa de *annealing*, principalmente a razão entre cloro e flúor no caso das apatitas. Portanto, para uma comparação entre amostras é necessário o conhecimento da composição química. As composições químicas das apatitas utilizadas nesta tese foram obtidas

pelo laboratório *Activation Laboratories Ltd.* do Canadá.

Ao *Activation Laboratories* foram solicitadas conjuntos de medidas que eles denominam de Código 4-Litho, 4F-Cl e 4F-F. O primeiro consegue determinar a concentração de uma ampla gama de elementos e óxidos, porém não é sensível a cloro e flúor. Como esses elementos são considerados muito importantes em estudos de *annealing* de traços de fissão em apatita, foram solicitadas suas determinações através das medidas com códigos 4F-Cl e 4F-F.

No Código 4-Litho, as amostras são preparadas e analisadas em um sistema de grupos. Cada grupo contém uma gama de reagentes certificados e 17% do seu conteúdo é replicado. As amostras são misturadas com metaboreto e tetraboreto de lítio e fundidas em uma fornalha de indução. Esse composto derretido é derramado em uma solução de ácido nítrico 5% (que contém um padrão interno) e misturado continuamente até ser dissolvido completamente (~30 minutos). Então, mede-se óxidos principais e elementos de traço selecionados (código 4B) num espectrômetro de massa, ou o Thermo Jarrell-Ash ENVIRO II ICP ou em um Spectro Cirros ICP. A calibração é feita utilizando-se 7 preparados USGS³ e materiais de referência certificados pelo CANMET. Um dos 7 padrões é usado durante a análise para cada grupo de dez amostras. A soma da porcentagem total dos elementos analisados deve ficar entre 98.5 e 101%. As amostras com totais mais baixos que estes são automaticamente recusadas e re-analisadas. Os totais baixos podem indicar a presença de sulfetos ou outros elementos, como o Li, que não são medidos normalmente.

No Código 4F-Cl, as amostras são pesadas e irradiadas em um fluxo de nêutrons térmicos de 7×10^{12} n/cm²s durante 40 segundos em um sistema onde o coelho⁴ (equipamento para inserção de material dentro de um reator nuclear) é controlado por computador. Depois de um tempo de decaimento apropriado, de 1.000 a 1.800 segundos, para permitir que alumínio ou outro isótopo de meia-vida muito curta decaiam, são determinadas as atividades dos gama de 1.642 MeV e 2.167 MeV do ³⁸Cl. Com isso, se obtém a quantidade de cloro na amostra a partir da reação ³⁷Cl (n,γ) sabendo-se que a meia vida do ³⁸Cl é de 37,24 minutos. Os valores são corrigidos durante o decaimento e comparados a uma calibração padrão.

No código 4F-F, as amostras são fundidas com hidróxido de sódio em um forno à 580°C

³ USGS e CANMET são órgãos de padronização americano e canadense, respectivamente, similares ao brasileiro INMETRO.

⁴ equipamento para inserção de material dentro de um reator nuclear.

(para que em 1 hora libere os íons de fluoreto da matriz da amostra) e o material fundido é dissolvido em ácido sulfúrico com citrato de amônia. Um eletrodo de íon de flúor é imerso nesta solução para medir diretamente a atividade do íon flúor.

4.1.2 Rede cristalina

Nos trabalhos mais recentes sobre *annealing* de traços de fissão, existem tentativas de correlação entre parâmetros de cela de redes cristalinas e a velocidade de encurtamento do traço (Carlson *et al.*, 1999 e Barbarand *et al.* 2003). O princípio para isso é que as diversas composições químicas de apatitas podem afetar a rede cristalina do mineral. Assim, os valores dos parâmetros de rede poderiam ajudar a estimar os efeitos da composição química no *annealing* do traço.

Nessa seção será descrito o processo de obtenção dos parâmetros de cela das apatitas utilizadas no presente estudo. As medidas foram efetuadas no Grupo de Cristalografia Aplicada e Raios X do IFGW que o Prof. Dr. Carlos Giles é membro.

Pequenas quantidades de todas as apatitas foram moídas separadamente até se obter grãos menores que 1 μm . Esse tamanho limite foi assegurado passando-se o pó por uma peneira com poros de 1 μm de diâmetro. Cada amostra foi inserida num difratômetro de Raios X que foi operado à temperatura ambiente com uma corrente de 30 mA e diferença de potencial de 40 KV. O tempo de aquisição em cada passo foi de 1 s e cada passo foi de $0,02^\circ$. As medidas foram feitas num intervalo de 2θ entre 20° e 60° . Esse intervalo foi escolhido por conter os picos essenciais para se caracterizar apatitas.

Depois de cada medida, já com os espectros obtidos, usou-se o programa WINJADE[®] para identificar as amostras. Este programa sugere várias substâncias indexadas que apresentam picos parecidos com os da amostra. Depois, manualmente se escolhe a substância que mais se aproxima da medida. Como o programa não apresenta um arquivo de amostras muito grande, geralmente a substância escolhida não é exatamente a que se mediu. No entanto, geralmente se encontra uma substância medida por outros pesquisadores similar à medida pelo usuário. No caso presente, o WINJADE[®] permitiu a checagem inicial para se confirmar se nossas amostras eram mesmo de

apatita.

Na tabela 2, as amostras utilizadas nesta tese estão relacionadas com apatitas indexadas. Destaca-se a apatita B2, pois ela possui um espectro ligeiramente diferente das demais. Esse fato fez com que fosse considerado um possível erro de medida ou que a amostra B2 fosse uma outra substância que não apatita. Porém, o erro de medida foi descartado ao serem realizadas medidas duplicatas em todas as amostras. Quanto a ela ser uma outra substância, solucionou-se o problema ao verificar que a amostra sugerida pelo programa (73-1728) é uma apatita de Bamble, Noruega, mesmo lugar onde a amostra B2 foi coletada. As amostras CA e K1 foram relacionadas com uma amostra de mesmo PDF (*Powder Diffraction File*). Provavelmente isso aconteceu porque as diferenças entre as impurezas não são tão grandes a ponto de introduzirem uma mudança considerável nos espectros medidos.

Tabela 2: Amostras com os números de PDFs de amostras semelhantes.

Amostras	PDF
CA	73-1727
K1	73-1727
B2	73-1728
B3	70-2066

Determinado que eram apatitas, realizou-se simulações de espectros de apatitas com o programa *Powder Cell* para compará-los com os espectros experimentais obtidos no difratômetro. Nessa comparação o *Powder Cell* permite fazer ajustes nas estruturas simuladas para que reflitam melhor os espectros experimentais. Dessa forma, obtêm-se finalmente os valores dos parâmetros de cela das amostras.

Para simular o espectro da substância no *Powder Cell*, deve-se fornecer o número do espaço de grupo (que está relacionado com a simetria do material), os parâmetros de rede (tamanho da cela unitária a_0 , b_0 , c_0 , e os ângulos α , β e γ), os átomos presentes (número atômico) e suas posições na cela cristalina (coordenadas). Com isso o programa gera a estrutura da cela cristalina posicionando os átomos. Depois então, pode-se obter o espectro da substância para a qual se montou a estrutura (Kraus e Nolze, 1996) e compará-lo com o espectro experimental, através de um ajuste com uma ferramenta de refinamento. O ajuste é feito conjugando-se o tamanho da cela cristalina e/ou as posições dos átomos.

Optou-se por somente ajustar o tamanho da cela, porque no presente trabalho o material é coletado in natura e portanto, há inúmeras impurezas não necessariamente consideradas. Essas impurezas afetam os espectros, criando picos não esperados e alargando os picos esperados. Assim, a correção inicial do tamanho da cela cristalina é o suficiente, pois uma correção da posição atômica necessitaria de se ter certeza da pureza do material. Na verdade, a correção do tamanho da cela cristalina também necessita do conhecimento da sua composição, porém, este ajuste é considerado um ajuste mais grosso que o da posição dos átomos e nesse caso a incorreção causada pelo desconhecimento da composição exata da cela é menor.

O *Powder Cell* não estima os erros dos seus resultados, porém nesta tese fez-se uma estimativa de quais seriam os erros experimentais máximos. Ver-se-á a seguir que os erros máximos são suficientes para as análises aqui requeridas.

Sabe-se que a Lei de Bragg é:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (18)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes sobre a amostra, d a distância entre os planos da rede atômica (de Bragg) e θ o ângulo de reflexão entre o raio incidente e o plano.

Propagando-se o erro experimental, tem se:

$$\left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 = [(\Delta \theta_{dv} + w_D + w_m) \cot \theta]^2 + \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)^2 \quad (19)$$

onde $\Delta \theta_{dv}$ é a divergência do feixe de raios-X, w_D é a largura de Darwin e w_m é a mosaicidade do cristal.

$\Delta \theta_{dv}$ pode ser negligenciado pois se utilizou nas medidas um monocromador de silício (111). A largura de Darwin para o silício (111) é de 15 segundos de arco ($7,3 \times 10^{-5}$ rad). A mosaicidade do cristal está associada ao número de fases que o cristal pode ter, que está

associado com a meia-largura dos picos dos espectros de Raios X. Utilizando-se o programa *Origin*[®], se obteve que w_m é da ordem de $0,13^\circ$ ($2,3 \times 10^{-3}$ rad). O ângulo θ varia de acordo com a região do pico. Nesta estimativa ele foi considerado como o valor médio do espectro medido, 40° ($\cot 40^\circ \sim 1,2$). Assim, o primeiro termo à direita da Eq. 19 é cerca de 3×10^{-3} .

Como foi utilizado o monocromador, o segundo termo à direita da equação 19 (o erro associado a largura do espectro da linha característica do raios-X) pode ser escrito como:

$$\frac{\Delta d}{d} = w_D \cot \theta \quad (20)$$

w_D foi citado acima na estimativa do primeiro termo. θ neste caso é cerca de 13° , pois ele está relacionado com a linha K_α do cobre, que foi o filtro utilizado neste trabalho. Assim, o segundo termo é da ordem de $3,2 \times 10^{-4}$.

Os valores dos parâmetros citados nessa seção são característicos dos experimentos e foram reportados pelo Prof. Carlos Giles.

Somando-se os dois termos, tem-se que o erro relativo para um determinado ângulo (ou pico) é da ordem de 3×10^{-3} . Porém, considerando-se que o *Powder Cell* ajusta mais de 20 picos de uma curva experimental a uma simulada, o erro da média deve ser multiplicado por $N^{-1/2}$ ($20^{-1/2} \sim 0,22$). Assim, o erro relativo da média deve ser em torno de 1×10^{-3} . Porém, no intuito de maximizarmos o erro relativo estimado usaremos o valor anterior de 3×10^{-3} .

Os espectros de todas as apatitas são mostrados no Apêndice 12.2, juntamente com os espectros das simulações que melhor se ajustaram. As simulações são de cloro-apatita ou de flúor-apatita. Os dados (tamanho da cela cristalina e coordenadas atômicas) para essas simulações foram retirados de Wyckoff (1963). A tabela a seguir resume os valores dos parâmetros de cela (a e c) encontrados para cada amostra. Nos espectros mostrados no Apêndice 12.2, constam os espectros experimentais, identificados por .X_Y (em preto), os melhores espectros simulados, - Wyckoff (em vermelho), e a diferença entre esses espectros em verde. A diferença entre os espectros pode ser considerada boa se for levado em conta que os materiais não são confeccionados e, sim, retirados da natureza e, portanto, podem conter outras fases.

Tabela 3: Valores dos parâmetros de rede das amostras, a e c , mostrados em angstroms (Å).

Amostras	a (Å)	c (Å)
CA	9,38 (3)	6,88 (2)
K1	9,38 (3)	6,88 (2)
B2	9.53 (3)	6.86 (2)
B3	9.62 (3)	6.78 (2)

Os valores apresentados na Tab. 3 não mostram diferença entre as cloro-apatitas, uma diferença de cerca de 1% entre as flúor-apatitas e uma diferença máxima entre todas as apatitas de 2,5% (valores do parâmetro a). Além disso, pode ser visto que quanto maior a quantidade de cloro da amostra, maior seu parâmetro a e menor seu parâmetro c . Essa relação já tinha sido proposta por Barbarand *et al.* (2003) e foi explorada por eles através de modelos empíricos.

4.2 Fornos

A qualidade de um conjunto de dados de *annealing* depende fortemente do controle da temperatura. Para se efetuar os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho, foram confeccionados três fornos tubulares que propiciaram uma boa precisão e acurácia na temperatura em que as amostras foram submetidas. A confecção desses fornos contou com o auxílio do Dr. Adelino Coelho do Laboratório de Ciências dos Materiais do IFGW.

Os fornos são cilíndricos com 80 cm de comprimento e 40 cm de diâmetro e suas câmaras cilíndricas possuem 5 cm de diâmetro. As resistências elétricas são de Nicrothal 80 e estão enroladas nas câmaras cilíndricas. Elas tem cerca de 10 m de comprimento, possuem resistividade elétrica de $2,7 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ e estão conectadas a uma diferença de potencial de 220 V, gerando aproximadamente 1800 W de potência. Entre a casca de aço inox e a parte externa, os fornos são preenchidos com isolante térmico (manta de rocha). As câmaras cilíndricas criam uma simetria radial no gradiente de temperatura e ao longo do comprimento o que permite uma área maior com temperatura estável. Além disso, os porta-amostras de aço inox, com cerca de 1kg, ajudam a estabilizar a temperatura. Eles possuem um volume útil de 27 cm^3 , diminuindo a

convecção do ar próximo às amostras. O fato de serem de aço inox aumenta a velocidade de distribuição de temperatura, diminuindo seu gradiente. Como possuem uma grande capacidade calorífica, a variação de temperatura deles é mais lenta.

As temperaturas são controladas por um Controlador Universal de Processos N1100 ligado a termopares tipo K. Os termopares foram calibrados a partir de um termopar calibrado pelo Inmetro. Existem dois termopares por forno, um para o controle da temperatura e outro dentro do porta-amostra (junto às amostras). Os dados destes termopares são guardados em um *data logger* conectado a um *no-break* para controlar a variação da temperatura dos fornos em caso de quedas de energia na rede elétrica de até 4 horas.

Para se verificar o gradiente de temperatura próximo de cada porta-amostra, foram efetuadas comparações entre temperaturas dentro e fora dos porta-amostra dos três fornos. Na Tabela 4 estão mostrados os resultados destas comparações. As temperaturas dentro dos porta-amostra são sistematicamente menores que as externas porque em cada comparação, o termopar externo ficou perto da parede aquecida da câmara. Porém, pode ser visto na Tab. 4 que as diferenças de temperatura são relativamente pequenas para temperaturas menores que 400° C (que como será visto, são as utilizadas neste trabalho), com exceção daquelas mostradas para o forno #3. Esse forno foi o primeiro onde se efetuou esta comparação e ela foi feita antes dele entrar em equilíbrio térmico. Todavia, como será visto adiante, durante os tratamentos térmicos das amostras sempre um dos fornos tinha um termopar externo ao porta-amostra. E quando o forno #3 esteve nessa situação, ele não apresentou diferenças relevantes em relação aos demais.

Tabela 4: Comparação entre as temperaturas dentro e fora dos porta-amostras de cada forno.

Temperatura (°C)	100		200		300		400		500		600	
	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora	Dentro	Fora
Forno #1	99	99	198	198	297	298	397	397	496	499	596	600
Forno #2	99	100	199	199	298	299	400	400	500	502	601	603
Forno #3	95	99	195	198	293	299	395	398	492	498	588	597

4.3 D-optimal

Em 2005, foi desenvolvida uma metodologia (Moreira *et al.*, 2005) baseada em um

algoritmo estatístico, *D-optimal* (Aguiar *et al.*, 1995), para a escolha dos tratamentos térmicos para a obtenção do conjunto de dados dessa tese. O objetivo desta metodologia foi descobrir a combinação de m experimentos que minimiza a dispersão do ajuste de um dado modelo.

O primeiro passo é definir o espaço de possíveis experimentos, representado por ε_N , que contém todas as variações de condições experimentais possíveis. No caso de experimentos de *annealing*, ε_N é obtido pelos intervalos de tempo e temperatura válidos para o determinado modelo a ser testado. Então, um conjunto de m experimentos candidatos, ε_m , é escolhido aleatoriamente de ε_N . O valor de m é definido pelo número de experimentos que se deseja ou consegue realizar. Depois, encontra-se uma matriz modelo, X , de ε_m . Cada linha da matriz modelo representa um dado experimento. O número de colunas é o número de parâmetros, p , do modelo a ser ajustado e cada elemento da linha é a derivada parcial do modelo com respeito a um parâmetro, calculado com os melhores valores de parâmetros conhecidos. Por isso, se a equação de um modelo é $f(t, T, a_1, \dots, a_p)$ onde $a_1, \dots, a_p$ são parâmetros do modelo, a matriz modelo torna-se:

$$X_{p \times m} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial a_1}(t_1, T_1) & \frac{\partial f}{\partial a_2}(t_1, T_1) & \dots & \frac{\partial f}{\partial a_p}(t_1, T_1) \\ \frac{\partial f}{\partial a_1}(t_2, T_2) & \frac{\partial f}{\partial a_2}(t_2, T_2) & \dots & \frac{\partial f}{\partial a_p}(t_2, T_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial a_1}(t_m, T_m) & \frac{\partial f}{\partial a_2}(t_m, T_m) & \dots & \frac{\partial f}{\partial a_p}(t_m, T_m) \end{pmatrix} \quad (21)$$

Então, o determinante da matriz informação ($X'X$) é calculado. O conjunto *D-optimal* de experimentos é o que maximiza o $\det(X'X)$:

$$\det(\mathbf{X}^* \mathbf{X}^*) = \max_{\xi_m \in \varepsilon_m} \left(\det(\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \right) \quad (22)$$

onde X^* é a matriz modelo das condições experimentais do conjunto *D-optimal* de experimentos e $\xi_m \Xi_m$ representa o grupo total de matrizes ξ_m escolhido de ξ_N . Isto corresponde a minimizar o determinante da matriz dispersão $(X'X)^{-1}$, desde que:

$$\det(X^*X) = \frac{1}{\det(X'X)^{-1}} \quad (23)$$

Para um tamanho constante da matriz dispersão, pode-se afirmar que quanto maior o $\det(X'X)^{-1}$, mais perto da ortogonalidade está a matriz dispersão. A ortogonalidade garante a independência dos parâmetros do modelo entre si e é útil quando se está interessado no significado dos parâmetros (Aguilar *et al.*, 1995).

Quando se ajusta um modelo aos dados experimentais, o erro experimental e o erro do modelo são transmitidos aos parâmetros. Geometricamente, os parâmetros e seus erros são representados como elipsóides nos quais seus eixos descrevem estes erros. Então, quanto menor os eixos, mais precisos são os parâmetros e mais acuradas as predições do modelo (Aguilar *et al.*, 1995).

Outro critério que pode ser útil é o critério-A, que é definido (Aguilar *et al.*, 1995) como:

$$tr(X^*X)^{-1} = \min_{\xi_m \Xi_m} (tr(X'X)) \quad (24)$$

Este critério minimiza a média da variância dos parâmetros estimados. Por isso, quanto menor o $tr(X'X)^{-1}$, mais confiáveis são os parâmetros estimados do modelo.

O modelo cinético para o *annealing* de traços de fissão adotado para se efetuar a otimização foi o modelo de Laslett *et al.*, 1987. A escolha deste modelo foi feita porque existiam na literatura diversas aplicações dele. Os dados usados para ajustar o modelo de Laslett *et al.* (1987) foram os de Carlson *et al.* (1999). Este ajuste é necessário porque o *D-optimal* funciona

numericamente.

Optou-se por trabalhar com apatitas com bastante teor de cloro e com pouco teor de cloro. Para simular os experimentos com as apatitas que possuem alto teor de cloro, foram adotados os dados de Carlson *et al.* (1999) referentes à apatita B3. Para as apatitas com baixo teor de cloro, optou-se pelos dados da apatita de Durango, México, também do conjunto de dados de Carlson *et al.* (1999).

No processo para a escolha dos experimentos a serem realizados, o espaço dos possíveis experimentos, ϵ_N , foi determinado usando tempos de aquecimentos de 10, 100 e 1000 horas e temperaturas diversas. As temperaturas foram escolhidas entre 140 e 360° C para a Durango e entre 140 e 380° C para a B3, com intervalos de 20° C.

As Tab. 5 e 6 mostram quais foram os experimentos obtidos via *D-optimal*. As células em cinza da tabela são os tratamentos térmicos escolhidos; em branco estão os candidatos a experimento que o *D-optimal* descartou e as em preto são os experimentos nos quais o modelo prevê *annealing* total dos traços de fissão.

Tabela 5: Experimentos escolhidos pelo *D-optimal*, em cinza, utilizando o modelo de Laslett *et al.*, 1987 e os dados da apatita Durango (México) em Carlson *et al.*, 1999. As linhas representam as temperaturas (°C) e as colunas a duração dos aquecimentos em h.

Temperatura (°C)	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340
10 h											
100 h											
1000 h											

Tabela 6: Experimentos escolhidos pelo *D-optimal*, em cinza, utilizando o modelo de Laslett *et al.*, 1987 e os dados da apatita B3 (Bamble, Noruega) em Carlson *et al.*, 1999. As linhas representam as temperaturas (°C) e as colunas a duração dos aquecimentos em horas.

Temperatura (°C)	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380
10 h													
100 h													
1000h													

Nas tabelas 5 e 6, pode ser notado que o algoritmo do *D-optimal* tende a escolher os experimentos dos extremos. Uma interpretação didática para isso é que uma reta experimental tem suas características, coeficientes linear e angular, melhor determinada quando são tomados

dois pontos distantes ao invés de dois pontos próximos.

4.4 Irradiações

Todas as amostras foram pré-aquecidas à 450° C durante 24 horas. Com isso, todos os traços foram apagados, informação confirmada através de algumas montagens de controle verificadas no microscópio óptico.

Depois de pré-aquecidas as amostras foram irradiadas na posição 14b do reator nuclear do IPEN-São Paulo. Foram efetuadas duas irradiações com fluências nominais de nêutrons térmicos de $3,0 \times 10^{15}$ n/cm². Sabe-se que a segunda irradiação foi maior porque foi observado um aumento na densidade de traços contados em cada amostra. Os dados provenientes dessa segunda irradiação estão identificados pela letra *I* no decorrer do texto.

O tempo de “esfriamento”⁵ foi de cerca de quatro meses. Ou seja, nenhuma amostra foi montada antes de cerca de quatro meses depois de sua irradiação.

4.5 Tratamentos térmicos

Depois de “frias”, as amostras foram submetidas à tratamentos térmicos durante 10, 100 e 1000 horas nas temperaturas escolhidas através do *D-optimal*. O erro no controle do tempo foi menor que 3 minutos. As amostras foram colocadas em envelopes de papel alumínio antes de serem introduzidas nos porta-amostra. Gasta-se menos que 1 minuto para a introdução e retirada da amostra do porta-amostra e deste do forno. Depois de retirada a amostra do porta-amostra, ela alcança a temperatura ambiente em menos de 1 minuto.

Durante os tratamentos térmicos sempre um dos fornos tinha um termopar interno ao porta-amostra. O forno, junto com o porta-amostra, foi pré-aquecido a temperaturas maiores que as desejadas (20 °C a mais), pois quando o porta-amostra é retirado para a introdução da amostra, ele resfria rapidamente. Dessa forma, o forno estabiliza com mais rapidez na temperatura

⁵ tempo necessário para que as amostras depois de irradiadas decaiam para um nível aceitável de radioatividade

desejada, que é ajustada logo após a introdução do porta-amostra. Mesmo assim, existe um período (menos que 20 minutos) para o forno entrar em equilíbrio térmico na temperatura desejada.

As temperaturas médias e o erro padrão das médias estão mostrados nas tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7: Aquecimentos de 10 h.

Temperatura (°C)	Interno (°C)	Externo (°C)
140	140,628 (48)	
160	161,340 (62)	
180	180,250 (49)	181,754 (39)
200	194,133 (23)	195,676(21)
320	319,265 (84)	
340	338,785 (51)	337,649 (38)
360	358,626 (57)	
380	376,754 (48)	

Tabela 8: Aquecimentos de 100 h.

Temperatura (°C)	Interno (°C)	Externo (°C)
140	137,7790 (89)	138,4668 (81)
160	157,223 (17)	
180	179,9228 (49)	
280	279,3937 (50)	281,218 (17)
300	299,1183 (65)	
320	317,761 (19)	
340	338,6221 (65)	339,977 (54)
360	357,6442 (60)	

Tabela 9: Aquecimentos de 1000 h.

Temperatura (°C)	Interno (°C)	Externo (°C)
140	138,0119 (37)	138,1346 (53)
220	218,021 (35)	
240	240,718 (22)	
260	260,476 (3)	261,170 (18)
280	279,3393 (3)	281,345 (26)
300	300,756 (3)	
320	319,7892 (41)	
340	339,031 (35)	340,653 (62)

As médias obtidas com os termopares externos aos portas-amostra são concordantes com aquelas acusadas pelos termopares internos. O valor da média das razões entre a temperatura acusada pelo termopar de controle e aquela acusada pelo termopar externo é $1,0044 \pm 0,0011$, onde se considerou as dez comparações mostradas nas tabelas 7, 8 e 9 (o desvio padrão das

razões é de 0,0036). Isso se deve ao fato do termopar externo estar mais próxima da resistência do forno.

As temperaturas médias dos termopares internos serão usadas no presente conjunto de dados de *annealing*. Gráficos com a oscilação das temperaturas ao longo dos tratamentos térmicos estão mostrados no Apêndice 12.1. Deve ser notado nestes gráficos que em seis aquecimentos de 1000 horas ocorreram quedas de energia elétrica e, portanto, resfriamento indesejado do forno. Porém, isso não afetou demasiadamente a temperatura média das amostras a ponto de ter-se a necessidade de se descartar tais tratamentos.

4.6 Preparação das amostras

Depois dos tratamentos térmicos, as amostras foram montadas em resina epoxi e polidas. O polimento foi feito em 4 etapas consecutivas: (a) Lixou-se a amostra até os grãos serem expostos (granulometria da lixa 4000); (b) Poliu-se com pano de polimento com pasta de diamante de 6 μm durante 10 minutos a uma força de 20 libras (força sobre 10 amostras); (c) Poliu-se com pano de polimento com pasta de diamante de 1 μm durante 20 minutos a uma força de 20 libras (força sobre 10 amostras); (d) poliu-se com pano de polimento com pasta de diamante de 1/4 μm durante 10 minutos a uma força de 20 libras (força sobre 10 amostras). Na etapa (a), a lixa foi constantemente molhada com água e nas etapas seguintes, os panos foram umedecidos com lubrificante azul. Isso evita que haja aquecimento das amostras devido a fricção com a superfície abrasiva e, também, o desgaste excessivo das lixas e panos.

Depois de lixadas e polidas, as amostras foram atacadas quimicamente para que traços de fissão latentes fossem revelados. Neste trabalho foram utilizados dois ataques químicos: (a) 5 M de HNO_3 durante 20 s e (b) 1,5 M de HNO_3 durante 45 s. Ambos feitos em um banho térmico de 20° C. Os erros relacionados com os tempos de ataque são de cerca de 2 segundos e com a molaridade de cerca de 5 %. As concentrações acima são as que geralmente encontramos na literatura.

As amostras foram medidas utilizando-se um microscópio *Leica*[®] com aumento nominal de 1000 vezes a seco (10 x ocular e 100 x objetiva) através de luz transmitida. Foram efetuadas

medidas de densidade superficial de traços de fissão (quantos traços cruzam uma certa área da superfície da amostra) e de comprimento médio de traços de fissão, confinados no mineral e horizontais à superfície do grão. Considera-se traço horizontal, um traço que possua uma inclinação máxima de 10° com a superfície do grão. Dessa forma, o comprimento projetado difere no máximo em 2 % do comprimento real ($\cos 10^\circ \sim 0,98$).

Os traços confinados podem ser revelados quimicamente através de outros traços que cortam a superfície (traço em traço) ou através de fraturas (traços em fraturas) que ocorrem no mineral. Neste trabalho foram medidos esses dois tipos de traços em planos paralelos a faces sem orientação cristalográfica preferencial, ou seja, de uma forma randômica em termos de orientação cristalina.

Para as medidas de densidade superficial, foram contados os traços de fissão que cruzam a superfície polida da apatita. Para isso foi utilizada uma rede quadriculada acoplada à objetiva do microscópio. Cada campo na amostra tem lados de $100\ \mu\text{m}$ e é subdividido em 100 campos de $10 \times 10\ \mu\text{m}$. Procurou-se contar pelo menos 1000 traços por amostra, pois o erro experimental fica em torno de 3% (este erro está associado à distribuição de Poisson onde o erro percentual da média é $N^{-1/2}$, onde N é o total de eventos contados). As medidas foram feitas no centro do grão. Somente em casos onde manchas ou defeitos no centro do grão atrapalhavam a identificação dos traços, se escolheu regiões vizinhas mais limpas.

5 Resultados

5.1 Resultados referentes aos ataques químicos

Antes de se decidir quais ataques químicos seriam utilizados nesta tese, foram feitas curvas de ataque para a apatita K1, visando embasar tal decisão.

Inicialmente foram escolhidas três concentrações de ataque químico diferentes: (1) 0,75 M de HNO_3 ; (2) 1,5 M de HNO_3 ; (3) 5 M de HNO_3 . Essas concentrações possuem um erro de cerca de 5 %, considerando-se 2,5% de erro da proveta e 3,8% na concentração química do reagente (segundo o fabricante). Todos os ataques foram realizados em banhos térmicos à $(20,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$. Foram utilizadas soluções de bicarbonato de sódio para frear os ataques. Os erros nas medidas de tempo de imersão das amostras no reagente ou no freador são da ordem de 1 s. Os resultados estão mostrados na Tab. 10. Nos tempos considerados como tempos de ataque padrão (pontos no início da “estabilização” do ataque, início dos *plateaus* na Fig. 2), foram feitas novas medidas, que estão destacadas com asteriscos na Tab. 10 (90, 45 e 20 s para 0.75, 1.5 e 5 M, respectivamente).

Decidiu-se adotar os ataques padrões das concentrações 1.5 e 5 M de HNO_3 . A concentração de 1.5 M foi adotada por Tello *et al.* (2006) e a de 5 M foi adotada por vários trabalhos da literatura, como por exemplo, Carlson *et al.* (1999) e Barbarand *et al.* (2003a e b).

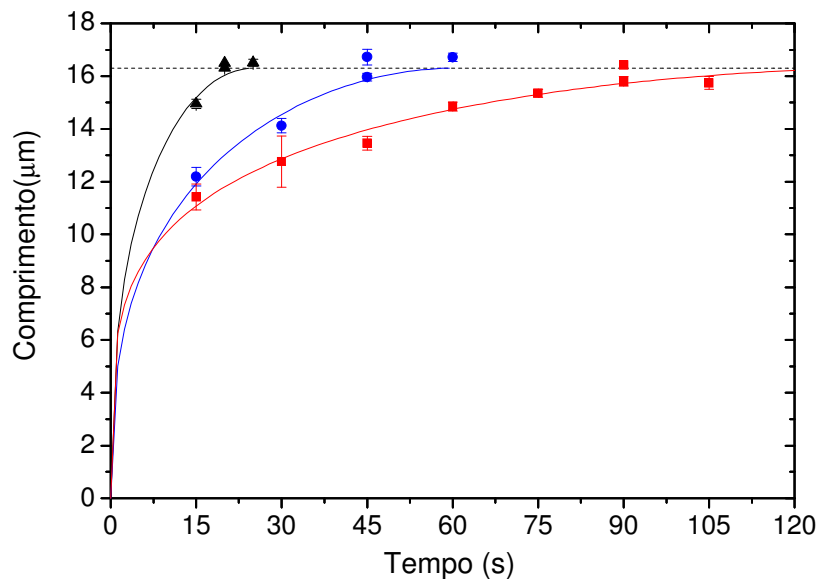


Figura 2: Curvas de ataques químicos. Pontos vermelhos concentração de 0,75 M, azuis concentração de 1,5 M e preto de 5 M. As linhas são ajustes do modelo de ataque químico.

Tabela 10: Dados de ataque químico para apatita K1 com tempo (s), concentração (M), comprimento médio (μm) e número de traços medidos. As medidas indicadas com asterisco são re-medidas.

Tempo (s)	Concentração (M)	Comprimento (μm)	Número de traços medidos
15	0,75	11,42 (49)	29
30	0,75	11,82 (29)	101
45	0,75	13,47 (26)	98
60	0,75	14,85 (17)	100
75	0,75	15,35 (15)	99
90	0,75	15,80 (18)	50
90*	0,75	16,42 (15)	40
105	0,75	15,74 (24)	54
15	1,5	12,19 (35)	44
30	1,5	14,13 (27)	57
45	1,5	15,96 (14)	54
45*	1,5	16,72 (30)	26
60	1,5	16,71 (16)	50
15	5	14,95 (17)	47
20	5	16,32 (11)	49
20*	5	16,50 (16)	40
25	5	16,51 (13)	49

5.2 Resultados referentes ao annealing

Nas Tab. 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 estão apresentados os resultados das medidas de comprimento e densidade de traços obtidos para os tratamentos térmicos efetuados nesta tese. A razão L/L_0 (ρ/ρ_0) refere-se ao comprimento (densidade) de traços submetidos a tratamento térmico normalizado pelo comprimento (densidade) de traços que não sofreram *annealing*. Foram efetuadas medidas de L_0 e ρ_0 para cada tempo de tratamento térmico, em todas as amostras e nos dois ataques químicos utilizados. Tais medidas foram feitas em seqüência temporal de forma a abranger todo o período em que os dados de comprimento e densidades de traços foram adquiridos. Este procedimento foi adotado para se evitar que a alteração da eficiência de observação do microscopista pudesse comprometer o conjunto de dados. O erro de cada medida de comprimento é o desvio padrão da média. Os erros das medidas de densidade são erros de médias Poissonianas. Para os comprimentos onde um único traço foi medido adotou-se como erro a menor divisão da régua. A Fig. 3 resume o conjunto de dados obtido nesta tese.

Deve ser notado que a temperatura 300° C para os aquecimentos de 10 h da amostra K1 não consta nas Tab. 13 e 14. A amostra K1 aquecida durante 10 h a 300° C foi perdida, pois foi lixada completamente ao se procurar expor os grãos com a lixa 4000. A amostra K1 aquecida durante 10 h a 180° C da Tab. 14 foi perdida devido a uma grande quantidade de sujeira (pó) que caiu na resina epóxi quando a montagem estava sendo efetuada, o que tornou o polimento impraticável.

A amostra B3 aquecida durante 10 h à 160° C foi remedida para o ataque químico de 5 M. Ela está identificada na Tab. 18 pela letra *R* à frente da temperatura. Não houve motivo específico para esta re-medição, apenas um lapso. As amostras B2 e B3 aquecidas a 240 e 280° C foram de uma irradiação à parte das demais, por isso elas tiveram seus comprimentos e densidades iniciais medidos para esta irradiação. Todas as amostras dessa irradiação à parte estão identificadas com a letra *I* à frente da temperatura.

As medidas de L_0 para cada amostra mantiveram-se constantes nos dois ataques químicos utilizados. Os χ^2 entre as médias e os comprimentos dos traços para as apatitas CA 1,5 M, CA 5 M, K1 1,5 M, K1 5 M, B2 1,5 M, B3 1,5 M e B3 5 M foram, respectivamente: 0,63; 0,68; 0,17; 1,32; 0,48; 1,38 e 2,77. As probabilidades do χ^2 ficaram entre 0,05 e 0,95 (respectivamente, 0,75;

0,75; 0,90; 0,5; 0,75; 0,5; 0,25). Apenas para a amostra B2 atacada em 5M o $P(\chi^2)$ que é um pouco maior que 0,025 ($\chi^2=6,87$).

Tabela 11: Dados de *annealing* da amostra CA atacada com 1,5 M de HNO_3 .

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10^{-6} cm^{-2})	# de traços contados	L/L ₀	ρ/ρ_0
10	-	15,69 (16)	42	2,72 (8)	1089	1,000 (14)	1,000 (42)
10	140	15,61 (11)	46	2,19 (7)	1029	0,995 (16)	0,805 (39)
10	160	15,20 (14)	47	2,26 (7)	1085	0,969 (17)	0,831 (39)
10	180	14,86 (13)	45	2,50 (7)	1124	0,947 (17)	0,919 (40)
10	200	14,42 (14)	48	1,91 (6)	937	0,919 (17)	0,702 (38)
10	320	10,40 (31)	3	1,33 (5)	755	0,663 (33)	0,489 (18)
10	340	0	0	0,066 (12)	31	0,01 (1)	0,02 (3)
100	-	15,55 (12)	47	2,47 (8)	1036	1,000 (11)	1,000 (31)
100	140	15,21 (14)	50	2,55 (8)	1072	0,978 (14)	1,032 (44)
100	160	14,63 (16)	49	2,34 (7)	1006	0,941 (15)	0,947 (44)
100	180	14,72 (14)	38	2,18 (7)	1005	0,947 (15)	0,883 (42)
100	280	10,94 (23)	18	1,44 (5)	749	0,704 (24)	0,583 (41)
100	300	8,5 (1)	1	0,40 (3)	162	0,547 (16)	0,162 (34)
100	320	0	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	15,56 (13)	37	2,48 (8)	1015	1,000 (12)	1,000 (44)
1000	140	15,02 (11)	51	2,54 (8)	1068	0,965 (14)	1,024 (44)
1000	220	12,23 (16)	42	1,99 (6)	1021	0,786 (18)	0,802 (39)
1000	240	9,78 (17)	39	1,41 (4)	1003	0,629 (21)	0,569 (36)
1000	260	8,32 (48)	8	1,05 (4)	692	0,535 (59)	0,423 (35)
1000	280	0	0	0,21 (1)	283	0,00 (1)	0,085 (31)
1000	300	0	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)

Tabela 12: Dados de *annealing* da amostra CA atacada com 5 M de HNO_3 .

Tempo (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10^{-6} cm^{-2})	# de traços contados	L/L_0	ρ/ρ_0
10	-	15,86 (11)	29	2,29 (7)	993	1,000 (98)	1,000 (45)
10	140	15,1 (16)	8	2,29 (7)	1006	0,95 (11)	1,000 (45)
10	160	15,11 (10)	52	2,21 (7)	1060	0,953 (12)	0,965 (45)
10	180	15,04 (11)	52	2,51 (8)	1030	0,948 (12)	1,096 (47)
10	200	14,51 (15)	51	1,71 (6)	924	0,915 (14)	0,747 (41)
10	320	10,0 (10)	8	1,23 (5)	658	0,63 (10)	0,537 (38)
10	340	0 (0)	0	0,067 (14)	31	0,00 (1)	0,029 (32)
100	-	15,72 (17)	26	2,40 (8)	962	1,000 (15)	1,000 (45)
100	140	15,17 (14)	44	2,21 (7)	1103	0,976 (18)	0,921 (44)
100	160	14,75 (15)	50	2,09 (6)	1044	0,949 (18)	0,871 (44)
100	180	14,42 (19)	33	2,08 (7)	1019	0,927 (20)	0,867 (44)
100	280	10,88 (32)	9	1,48 (8)	356	0,700 (33)	0,617 (46)
100	300	8,8 (1)	1	0,35 (3)	124	0,566 (19)	0,146 (35)
100	320	0 (0)	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	15,78 (19)	24	2,06 (7)	967	1,000 (17)	1,000 (44)
1000	140	14,76 (14)	51	1,99 (6)	1016	0,935 (20)	0,966 (41)
1000	220	13,04 (16)	49	1,71 (5)	995	0,826 (21)	0,830 (40)
1000	240	10,04 (22)	28	1,35 (4)	961	0,636 (28)	0,655 (38)
1000	260	9,63 (55)	7	0,36 (1)	613	0,610 (60)	0,175 (34)
1000	280	0 (0)	0	0,14 (1)	243	0,00 (2)	0,068 (33)
1000	300	0 (0)	0	0 (0)	0	0,00 (2)	0,00 (3)

Tabela 13: Dados de *annealing* da amostra K1 atacada com 1,5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10⁻⁶ cm⁻²)	# de traços contados	L/L₀	ρ/ρ₀
10	-	16,04 (12)	47	24,28 (76)	1031	1,000 (11)	1,000 (44)
10	140	16,00 (11)	51	25,10 (79)	1022	0,998 (13)	1,034 (44)
10	160	15,35 (16)	49	20,08 (64)	996	0,957 (15)	0,827 (40)
10	180	14,59 (13)	50	22,00 (70)	992	0,910 (14)	0,906 (41)
10	200	14,59 (14)	50	19,26 (55)	1220	0,910 (14)	0,793 (39)
10	320	10,72 (19)	19	1,18 (5)	553	0,668 (21)	0,049 (31)
100	-	16,06 (11)	50	20,24 (64)	1011	1,000 (10)	1,000 (44)
100	140	15,18 (12)	52	19,12 (60)	1032	0,945 (13)	0,945 (42)
100	160	14,57 (15)	50	18,51 (62)	879	0,907 (14)	0,915 (44)
100	180	14,54 (15)	50	18,26 (61)	897	0,905 (14)	0,902 (42)
100	280	9,55 (24)	28	7,38 (27)	756	0,595 (27)	0,365 (33)
100	300	9,77 (84)	13	0,14 (2)	50	0,608 (87)	0,007 (33)
100	320	10,2 (1)	1	0,012 (1)	6	0,635 (14)	0,001 (33)
1000	-	16,10 (10)	50	21,43 (67)	1018	1,000 (9)	1,000 (44)
1000	140	15,1 (10)	54	20,15 (62)	1058	0,938 (11)	0,940 (42)
1000	220	12,75 (12)	48	17,86 (57)	982	0,792 (13)	0,833 (41)
1000	240	10,4 (15)	49	15,41 (49)	1007	0,646 (17)	0,719 (38)
1000	260	8,94 (36)	28	10,88 (37)	879	0,555 (41)	0,508 (35)
1000	280	8,08 (38)	21	10,15 (35)	847	0,502 (48)	0,474 (35)
1000	300	0 (0)	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)

Tabela 14: Dados de *annealing* da amostra K1 atacada com 5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10⁻⁶ cm⁻²)	# de traços contados	L/L₀	ρ/ρ₀
10	-	15,95 (9)	50	19,40 (66)	859	1,000 (8)	1,000 (48)
10	140	15,29 (13)	53	22,77 (69)	1086	0,959 (12)	1,174 (49)
10	160	15,68 (13)	50	17,12 (52)	1068	0,983 (12)	0,882 (43)
10	200	14,62 (13)	40	18,40 (57)	1046	0,917 (12)	0,948 (45)
10	320	13,09 (27)	44	3,68 (11)	1061	0,821 (22)	0,190 (35)
100	-	15,79 (12)	50	16,82 (51)	1091	1,000 (11)	1,000 (42)
100	140	15,36 (13)	50	20,93 (63)	1099	0,973 (14)	1,244 (48)
100	160	14,48 (22)	50	17,72 (57)	975	0,917 (18)	1,054 (44)
100	180	14,16 (22)	49	15,96 (50)	1006	0,897 (18)	0,949 (42)
100	280	10,43 (21)	50	9,52 (30)	1023	0,661 (22)	0,566 (34)
100	300	9,2 (11)	5	0,20 (3)	40	0,583 (12)	0,012 (30)
100	320	0 (0)	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	15,87 (10)	50	17,00 (53)	1023	1,000 (9)	1,000 (44)
1000	140	15,04 (12)	50	20,44 (64)	1022	0,948 (12)	1,202 (49)
1000	220	12,83 (13)	43	17,02 (54)	1011	0,808 (13)	1,001 (44)
1000	240	10,92 (21)	43	13,57 (45)	891	0,688 (21)	0,798 (42)
1000	260	8,27 (42)	23	10,14 (36)	772	0,521 (52)	0,596 (37)
1000	280	8,09 (55)	16	9,93 (35)	822	0,510 (69)	0,584 (37)
1000	300	0 (0)	0	0,009 (1)	24	0,00 (1)	0,001 (31)

Tabela 15: Dados de *annealing* da amostra B2 atacada com 1,5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10^{-6} cm^{-2})	# de traços contados	L/L ₀	ρ/ρ_0
10	-	16,45 (13)	52	3,68 (11)	1105	1,000 (11)	1,000 (42)
10	140	16,00 (11)	51	4,07 (12)	1221	0,973 (13)	1,106 (44)
10	160	15,97 (33)	50	3,94 (12)	1142	0,971 (24)	1,071 (44)
10	180	15,36 (16)	51	4,03 (12)	1087	0,934 (15)	1,095 (44)
10	200	15,24 (18)	51	3,93 (12)	1060	0,926 (16)	1,068 (44)
10	340	11,3 (18)	47	2,66 (8)	1037	0,687 (20)	0,723 (37)
10	360	0 (0)	0	0,524 (31)	267	0,00 (1)	0,142 (31)
10	380	14,20	2	0,025 (4)	31	0,863 (14)	0,007 (30)
100	-	16,59 (15)	51	3,82 (12)	1032	1,000 (13)	1,000 (44)
100	140	16,33 (12)	51	4,03 (13)	1007	0,984 (16)	1,055 (47)
100	160	15,75 (11)	50	4,09 (13)	1024	0,949 (15)	1,071 (47)
100	320	9,61 (43)	31	2,58 (8)	999	0,579 (47)	0,675 (37)
100	340	11,2 (1)	1	0,14 (1)	366	0,675 (16)	0,037 (31)
100	360	0 (0)	0	0 (0)	0	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	16,55 (15)	50	3,45 (11)	1001	1,000 (13)	1,000 (45)
1000	I	16,38 (12)	50	5,44 (17)	1024	1,000 (11)	1,000 (45)
1000	240 I	14,43 (15)	49	4,45 (13)	1097	0,881 (15)	0,818 (40)
1000	260	11,32 (23)	38	2,56 (8)	978	0,684 (24)	0,742 (40)
1000	280 I	9,14 (64)	9	2,65 (10)	669	0,558 (71)	0,487 (37)
1000	300	0 (0)	0	0,55 (2)	930	0,00 (1)	0,159 (32)
1000	320	0	0	0,08 (1)	746	0,00 (1)	0,023 (32)
1000	340	0	0	0 (0)	32	0,00 (1)	0,00 (3)

Tabela 16: Dados de *annealing* da amostra B2 atacada com 5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10⁻⁶ cm⁻²)	# de traços contados	L/L₀	ρ/ρ₀
10	-	16,42 (12)	50	3,79 (12)	1060	1,000 (10)	1,000 (44)
10	140	16,07 (13)	53	4,15 (12)	1161	0,979 (13)	1,095 (44)
10	160	15,8 (18)	32	3,85 (13)	925	0,962 (15)	1,016 (45)
10	180	15,73 (11)	55	4,01 (13)	1023	0,958 (12)	1,058 (45)
10	200	15,17 (17)	52	3,61 (11)	1084	0,924 (15)	0,953 (42)
10	340	11,29 (29)	50	2,66 (8)	1065	0,688 (28)	0,702 (38)
10	360	10,3 (13)	5	0,68 (3)	567	0,63 (13)	0,180 (32)
10	380	10,1 (11)	2	0,004 (4)	1	0,61 (11)	0,001 (31)
100	-	15,99 (12)	51	3,7 (11)	1110	1,000 (11)	1,000 (42)
100	140	15,89 (12)	50	4,70 (15)	1028	0,994 (13)	1,270 (50)
100	160	15,81 (13)	50	3,91 (13)	939	0,989 (13)	1,057 (45)
100	320	9,62 (26)	39	2,39 (8)	999	0,602 (29)	0,646 (36)
100	340	0 (0)	0	0,004 (1)	2	0,00 (1)	0,00 (3)
100	360	10,17 (88)	3	0,006 (1)	3	0,636 (87)	0,00 (3)
1000	-	16,38 (13)	50	3,72 (12)	1041	1,000 (11)	1,000 (44)
1000	I	16,44 (12)	50	5,76 (18)	1052	1,000 (10)	1,000 (44)
1000	240 I	14,24 (16)	50	4,83 (15)	1052	0,867 (16)	0,839 (41)
1000	260	11,13 (18)	48	2,61 (8)	1018	0,679 (20)	0,702 (38)
1000	280 I	9,56 (32)	9	2,68 (9)	983	0,582 (35)	0,465 (34)
1000	300	0 (0)	0	0,92 (3)	930	0,00 (1)	0,247 (32)
1000	320	0 (0)	0	0,030 (1)	746	0,00 (1)	0,01 (3)
1000	340	0 (0)	0	0,003 (1)	32	0,00 (1)	0,00 (3)

Tabela 17: Dados de *annealing* da amostra B3 atacada com 1,5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10^{-6} cm^{-2})	# de traços contados	L/L₀	ρ/ρ_0
10	-	16,30 (12)	35	3,35 (10)	1174	1,000 (10)	1,000 (41)
10	140	15,91 (13)	51	3,09 (10)	1019	0,976 (13)	0,840 (39)
10	160	16,15 (14)	45	3,24 (10)	1101	0,991 (14)	0,880 (39)
10	180	15,72 (14)	41	3,45 (11)	1059	0,964 (14)	0,938 (41)
10	200	15,27 (15)	51	3,01 (9)	1175	0,937 (14)	0,818 (38)
10	340	10,96 (56)	10	1,18 (6)	460	0,672 (52)	0,321 (33)
10	360	0	0	0,04 (1)	23	0,00 (1)	0,01 (3)
10	380	0	0	0	0	0,00 (1)	0,00 (3)
100	-	16,11 (13)	51	3,07 (10)	1013	1,000 (11)	1,000 (44)
100	140	15,75 (15)	50	2,92 (9)	1081	0,978 (15)	0,764 (39)
100	160	15,52 (13)	50	2,64 (8)	1004	0,963 (14)	0,691 (38)
100	320	9,83 (77)	3	1,32 (4)	999	0,610 (79)	0,346 (33)
100	340	0	0	0	0	0,00 (1)	0,00 (3)
100	360	0	0	0,004 (4)	1	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	16,28 (12)	50	2,89 (9)	982	1,000 (10)	1,000 (45)
1000	I	16,33 (10)	48	5,12 (15)	1175	1,000 (9)	1,000 (41)
1000	240 I	13,86 (12)	50	4,26 (13)	1018	0,849 (14)	0,832 (39)
1000	260	10,24 (15)	44	2,13 (7)	878	0,629 (17)	0,617 (38)
1000	280 I	9,95 (18)	49	2,89 (9)	1014	0,609 (21)	0,564 (34)
1000	300	9,21 (31)	26	1,83 (6)	1031	0,566 (35)	0,530 (36)
1000	320	10,02 (62)	4	0,43 (3)	246	0,615 (63)	0,125 (33)
1000	340	0	0	0	0	0,00 (1)	0,00 (3)

Tabela 18: Dados de *annealing* da amostra B3 atacada com 5 M de HNO₃.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Comprimento (μm)	# de traços medidos	Densidade (10^{-6} cm^{-2})	# de traços contados	L/L_0	ρ/ρ_0
10	-	16,37 (12)	33	3,13 (10)	1034	1,000 (10)	1,000 (44)
10	140	15,98 (12)	50	3,15 (10)	1039	0,976 (13)	1,006 (44)
10	160	15,46 (15)	50	2,88 (11)	748	0,944 (14)	0,920 (46)
10	160 R	15,25 (18)	53	2,84 (9)	1081	0,932 (16)	0,907 (42)
10	180	15,72 (11)	41	3,16 (10)	1020	0,960 (13)	1,010 (44)
10	200	14,77 (13)	50	2,75 (9)	1016	0,902 (14)	0,879 (42)
10	340	9,88 (58)	16	1,30 (7)	400	0,604 (60)	0,415 (38)
10	360	0	0	0,07 (1)	35	0,00 (1)	0,021 (32)
10	380	0	0	0	0	0,00 (1)	0,000 (31)
100	-	16,31 (13)	49	2,89 (10)	913	1,000 (11)	1,000 (47)
100	140	15,89 (12)	51	2,79 (9)	1006	0,974 (14)	0,965 (45)
100	160	15,47 (13)	50	2,56 (8)	999	0,948 (14)	0,886 (43)
100	320	10,8 (1)	1	0,21 (2)	93	0,670 (15)	0,055 (34)
100	340	0	0	0,04 (2)	7	0,00 (1)	0,01 (3)
100	360	0	0	0	0	0,00 (1)	0,00 (3)
1000	-	16,10 (12)	50	3,10 (10)	1024	1,000 (11)	1,000 (44)
1000	I	16,41 (12)	50	4,60 (14)	1053	1,000 (10)	1,000 (44)
1000	240 I	14,32 (12)	50	2,98 (9)	1111	0,873 (13)	0,864 (44)
1000	260	11,01 (14)	47	2,13 (7)	1014	0,676 (17)	0,617 (39)
1000	280 I	9,88 (18)	45	2,61 (8)	1033	0,602 (21)	0,567 (36)
1000	300	9,33 (26)	35	1,54 (6)	746	0,573 (30)	0,446 (36)
1000	320	0	0	0,12 (2)	32	0,00 (1)	0,04 (3)
1000	340	0	0	0	0	0,00 (1)	0,00 (3)

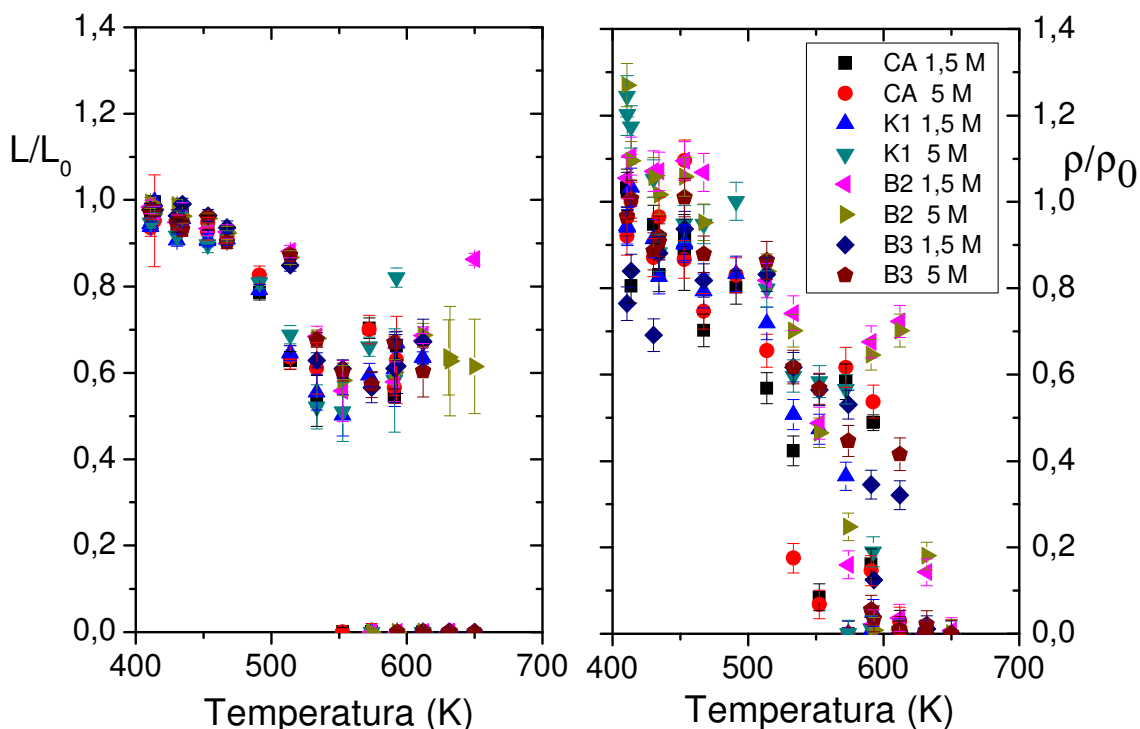


Figura 3: Resultados de todas as amostras: à esquerda, gráfico de L/L_0 , e à direita, gráfico de ρ/ρ_0 ambos em função da temperatura em K. Na legenda, está cada amostra devidamente identificada.

As medidas de densidade são muito mais suscetíveis a variações na eficiência do microscopista. No caso das medidas de densidades iniciais, o χ^2 apontou variações nas médias. As amostras K1 (5M), B2 e B3 (5M) tiveram probabilidades de χ^2 entre 0,05 e 0,95. No entanto as demais não foram aceitas pelo teste χ^2 como sendo medidas de uma única população de traços representada pelo valor médio de todas as medidas.

Os dados dos comprimentos e densidades iniciais em função da sequência temporal podem ser vistos na Fig. 4. Os dados foram levemente deslocados do valor central da sequência para que não ficassem superpostos, dificultando a leitura dos gráficos. A primeira sequência de dados foi medida ao longo do segundo semestre de 2006, a segunda no primeiro de 2007 e a terceira no segundo semestre de 2008.

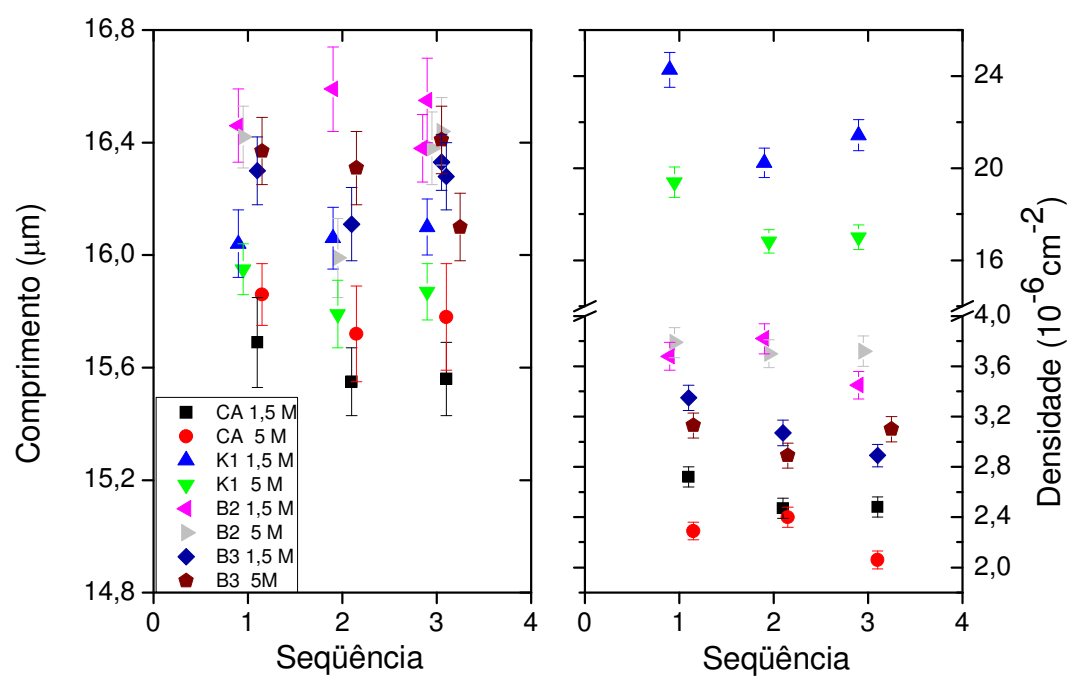


Figura 4: Dados iniciais de todas as amostras em função da seqüências das medida: a esquerda, comprimento (μm), e a direita, densidades (10⁻⁶ cm⁻²). Os pontos estão levemente deslocados em relação a seqüência para melhor leitura dos gráficos. A legenda identifica as amostras e seus ataques químicos.

6 Um modelo cinético para o *annealing*

Em 2005, o Grupo de Cronologia do IFGW/UNICAMP propôs um novo modelo para a cinética do encurtamento dos traços de fissão (Guedes *et al.*, 2005 e 2006). Este modelo tem a preocupação de descrever os fenômenos com uma ênfase mais física que os modelos anteriores.

Ele supõe uma determinada amostra mineral em equilíbrio numa temperatura T onde os defeitos presentes no mineral serão reconstituídos quando átomos com energia $k_B T$ transporem uma barreira potencial. A variação no número de defeitos será dada por:

$$\Delta N_0 = \tau(N_0, T) N_0 \quad (25)$$

onde N_0 é o número inicial de defeitos do traço não encurtado e τ é o coeficiente de transmissão pela barreira potencial. O resíduo de defeitos no traço será:

$$N_1 = N_0 - \Delta N_0 \quad (26)$$

Se forem considerados m passos seguidos durante um experimento de *annealing*, tem-se:

$$\frac{N}{N_0} = \prod_{i=0}^{m-1} [1 - \tau(N_i, T)] \cong \exp \left[- \sum_{i=0}^{m-1} \tau(N_i, T) \right] \quad (27)$$

A partir de considerações, descritas na próxima seção desta tese, que levam em conta leis de taxa de reação química, pode-se assumir a seguinte relação entre número de defeitos, N , e comprimento de traço atacado, L :

$$L/L_0 = \left(N/N_0 \right)^n \quad (28)$$

onde o índice $_0$ se refere ao traço não encurtado e n é um parâmetro relacionado com volume do traço.

Das equações 27 e 28 tem-se:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left[-n \sum_{i=0}^{m-1} \tau(N_i, T) \right] \quad (29)$$

Se cada probabilidade dependente de N_i e T for associada por analogia a um coeficiente transmissão de um elétron por uma barreira de energia U_i , um coeficiente de transmissão de uma barreira U pode ser definido como equivalente aos coeficientes de transmissão pelas barreiras U_i 's. Assim por analogia, um coeficiente de transmissão de um elétron por uma barreira equivalente, dado em termos dos parâmetros da barreira de energia e da temperatura, pode ser usado para representar a probabilidade dos átomos reconstituírem os defeitos passando pela barreira potencial. Considerando-se a barreira potencial como uma solução JWKB para o coeficiente de transmissão (Sakurai, 1994), tem-se que:

$$\frac{L}{L_0} = \exp \left\{ -n \cdot \exp \left[-w(U - k_B T)^{1/2} \right] \right\} \quad (30)$$

onde a constante w depende da largura da barreira.

Como U é a altura da barreira, é de se esperar que ela dependa do tempo e que diminua com ele. Isso porque, como a amostra estará submetida à temperatura, o número de defeitos diminuirá com o decorrer do tempo. Já que os dados são descritos por uma equação de Arrhenius, pode-se assumir que U seja descrito empiricamente por:

$$U = U_0 - \sum_{j=1} A_j [\ln(t)]^j \quad (31)$$

onde t é o tempo normalizado (o fator normalizador é 1s), U_0 é a energia inicial da barreira potencial e os A_j 's são os coeficientes de expansão da função.

Para que se consiga ajustar satisfatoriamente a função aos dados experimentais presentes na literatura, a série de logaritmos deve ser expandida até somente a segunda ordem. Isso por que os coeficientes A_j 's possuem uma dependência temporal implícita e tendem a zero muito mais rapidamente que a função logarítmica.

O grande valor deste modelo descritivo é que o resultado final é encontrado a partir de explicações físicas sólidas. Há também o fato de que pela primeira vez o ataque químico foi levado em conta em um modelo descritivo. Essa abordagem é importante porque os dados são extraídos de traços atacados.

7 Um modelo de ataque químico

O modelo cinético de *annealing* descrito na seção acima descreve o comportamento do encurtamento dos traços de fissão devido a efeitos de temperatura para um ataque químico fixo. No modelo de ataque químico descrito na presente seção, os efeitos da temperatura são mantidos constantes, enquanto variam-se as condições de ataque químico. Porém, são usadas hipóteses parecidas em ambos os modelos.

Reações químicas, incluindo dissolução mineral, podem ser descritas por leis de taxas (Brady, 1996):

$$R = k [N]^m \quad (32)$$

onde R é velocidade da reação, $[N]$ é a concentração do reagente e, k e m são constantes de taxa e ordem de reação, respectivamente. O traço latente é mais reativo que o corpo do mineral. Assim, no nosso caso, por analogia, pode-se considerar $[N]$ como a concentração de defeitos do traço latente e R como a taxa de defeitos consumidos durante a reação, i.e. a velocidade de ataque dos defeitos. Na verdade, normalmente considera-se que a velocidade de ataque é uma composição das velocidades de ataque químico dos defeitos e do corpo do mineral (Fleischer e Price, 1963). A razão disso é que o traço é uma linha descontínua de defeitos pontuais e extensos, de tal forma que os reagentes necessitam remover estruturas de rede cristalina em bom estado e estruturas danificadas durante o ataque. Entretanto, para traços novos ou pouco encurtados, é uma boa aproximação considerá-los como uma linha contínua de defeitos. Com essa aproximação, a velocidade de ataque dos defeitos fica muito maior que a velocidade de ataque do corpo do mineral. Por outro lado, traços muito encurtados têm grandes discontinuidades de defeitos, tornando-se importante considerá-las (Guedes *et al.*, 2004). Em casos extremos de *annealing*, a fragmentação de traços pode vir a ocorrer, devido a tais discontinuidades (Carlson, 1990; Paul e Fitzgerald, 1992; Hejl, 1995; Yamada *et al.*, 1995).

Considerando-se a velocidade de ataque dos defeitos R , como a variação da concentração de defeitos N durante o ataque, a Eq. 32 pode ser re-escrita como:

$$\frac{dN}{dt} = R = kN^m \quad (33)$$

onde dN/dt é derivada total de N em relação ao tempo t . Os parâmetros k e m são comumente relacionados com a temperatura e a concentração do reagente, que são tomados aqui como constantes. Integrando-se a Eq. 33, tem-se que a concentração de defeitos é dada por

$$N = [(1-m)(kc + t)]^{1/(1-m)} \quad (34)$$

onde c é a constante de integração e m é assumido ser diferente de 1. Se $m=1$, N teria um formato exponencial ao invés de um polinomial. Porém não há nenhuma informação para se afirmar que a ordem da taxa da reação química é unitária.

Assumindo-se que o comprimento l do traço de fissão atacado depende da quantidade de defeitos removidos pelo ataque e que o traço tem simetria cilíndrica, tem-se (Guedes *et al.*, 2004):

$$l = \left(\frac{N_0 - N}{k_1 k_2} \right)^{1/j} \quad (35)$$

onde k_1 , k_2 e j são constantes relacionadas com a geometria do traço. Deve ser notado que Guedes *et al.* (2004) lida com traços atacados totalmente e em diferentes condições de *annealing*, enquanto aqui, a intenção é modelar o tamanho do traço em diferentes estágios do ataque químico, mas com a condição de *annealing* fixa. Em Guedes *et al.* (2004), $N=0$ e N_0 refere-se ao $[N]$ da presente seção. Assim, levando-se em conta isso na Eq. 35 e substituindo-se o N da Eq. 34 tem-se que:

$$l = l_0 \left[1 - (Kt + 1)^M \right]^n \quad (36)$$

onde:

$$l_0 = \left(\frac{N_0}{k_1 k_2} \right)^{1/j} \quad (37)$$

é o traço totalmente atacado e $K = \frac{k}{c}$, $M = \frac{1}{1-m}$ e $n = \frac{1}{j}$.

A Eq. 36 fornece uma relação entre o comprimento do traço atacado e a duração do ataque químico no caso da concentração química e a temperatura do reagente constantes. Ela possui um grande número de parâmetros, porém todos eles estão relacionados com aspectos do ataque químico e com a geometria do traço. Por isso, em princípio, eles podem ser obtidos independentemente da Eq. 36.

A relação obtida na Eq. 37 permite a dedução da Eq. 28 da seção anterior.

8 Análise dos dados

Nas Tab. 11 a 18 existem vários tratamentos térmicos onde o número de traços encontrados nas medidas de comprimento foi inferior a 20. Tendo em vista que esta baixa quantidade de traços medidos pode não refletir a distribuição dos traços na amostra, optou-se por não considerar os resultados destes tratamentos térmicos na análise dos dados.

Na Fig. 5 está mostrada a correlação entre L/L_0 e ρ/ρ_0 para os tratamentos térmicos onde foram medidos mais de 20 comprimentos. Nesta figura (chamada comumente de curva de correção de idades via comprimento de traços) pode ser notado que de uma maneira geral a relação entre L/L_0 e ρ/ρ_0 se mantém um para um até o valor de $\rho/\rho_0 = 0,5$. Para valores de ρ/ρ_0 menores que 0,5 as densidades continuam a diminuir enquanto os comprimentos tendem a ficar constantes. Este comportamento da curva de correção para apatitas já havia sido observado nos resultados apresentados por Green (1988) e Tello *et al.* (2006). Ele foi descrito por Guedes *et al.* (2004) a partir dos mesmos princípios utilizados nos modelos descritos nos capítulos 6 e 7 desta tese.

Apesar dos resultados mostrados na Fig. 5 obedecerem a relação um para um, pode ser notado que existe uma grande dispersão dos pontos em torno desta reta. Isso pode estar relacionado com possíveis mudanças no critério de medida de densidades ou com características visuais das amostras que possam gerar ambigüidade entre traços e defeitos atacados. Existe um ponto na Fig. 5 (amostra K1 com 5 M (verde), onde $L/L_0 \approx 0,82$ e $\rho/\rho_0 \approx 0,19$) que diverge completamente da relação um para um apesar de possuir uma boa estatística (44 comprimentos medidos e 1061 traços contados na medida da densidade). Essa amostra possui uma grande quantidade de defeitos que podem ser confundidos com traços e o microscopista pode ter deixado de contar uma quantidade considerável de traços enquanto determinava a densidade.

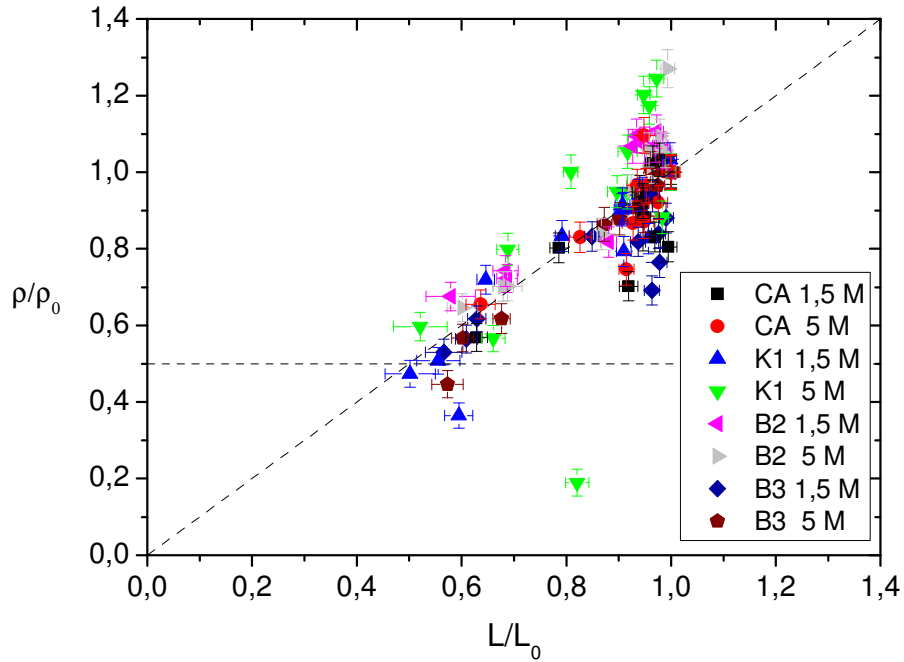


Figura 5: A relação entre as razões L/L_0 x ρ/ρ_0 . A linha inclinada tracejada evidencia a relação um para um. A linha vertical pontilhada se refere ao valor 0,5 de L/L_0 . A legenda permite a identificação das amostras e seus ataques químicos.

O presente conjunto de dados permite a comparação direta entre comprimentos e densidades de traços que sofreram o mesmo tratamento térmico, mas foram submetidos a dois ataques químicos padrões com concentrações de HNO_3 diferentes: 1,5 e 5 M. Para isso, dividiu-se os comprimentos e as densidades das amostras atacadas com 1,5 M pelas das amostras atacadas com 5 M e determinou-se as médias destas razões. Os resultados são mostrados nas Tab. 19 e 20. Nas duas tabelas, apenas os dados em que havia mais de 20 comprimentos medidos foram usados.

Tabela 19: Valores das médias das divisões entre os comprimentos em ataques com 1,5 M pelos de 5 M, o chi-quadrado χ^2 , sua probabilidade e número de graus de liberdade ν para cada amostra.

Amostras	CA	K1	B2	B3
$L_{1,5}/L_5$	0,991 (6)	1,002 (11)	1,006 (4)	0,997 (8)
χ^2	21,1	40,6	19,9	43,2
$P(\chi^2)$	0,025	0	0,10	0
ν	11	13	13	13

Tabela 20: Valores das médias das divisões entre as densidades de ataques de 1,5 M pelos de 5 M, o chi-quadrado χ^2 , sua probabilidade e número de graus de liberdade ν para cada amostra.

Amostras	CA	K1	B2	B3
$\rho_{1,5}/\rho_5$	1,11 (3)	1,08 (4)	0,99 (2)	1,06 (2)
χ^2	34,3	122,2	29,0	30,2
$P(\chi^2)$	0	0	0,005	0
ν	11	13	13	13

Nota-se na Tab. 19 que para todas as amostras a razão entre os comprimentos nos dois ataques químicos é muito próxima da unidade. A maior divergência é de apenas 0,6 %. Porém, para as apatitas K1 e B3 as probabilidades do χ^2 não estão dentro do intervalo aceitável (entre 0,05 e 0,95). Para a K1, isso se deve apenas a um ponto que divergiu 4,6 % do valor da média. Se for retirado este ponto, o χ^2 passa a ser 23,1 e sua probabilidade passa a ser maior que 0,01 e menor que 0,025. Já para a B3 houve divergências em dois pontos de 4,5 e 7,0 %. Caso eles fossem retirados, o χ^2 seria 16,8 e a probabilidade estaria entre 0,05 e 0,10.

Os resultados acima indicam que os conjuntos de dados de *annealing* (com comprimentos de traços) não são influenciados por diferenças na concentração dos ataques padrões. Ou seja, os ataques químicos ajustados para condições de *plateau* causam os mesmos efeitos nos traços mesmo para diferentes graus de *annealing*.

No caso das densidades, pode ser visto na Tab. 20 que as razões são geralmente maiores que 1. Porém nesse caso os χ^2 são sempre ruins e as dispersões são bem maiores que aquelas observadas para os comprimentos. Isso impede que se afirme que o ataque com 1,5 M revelou mais traços que aquele com 5 M.

As medidas de densidade de traços são, em princípio, mais suscetíveis a possíveis mudanças na eficiência de observação do microscopista que as medidas de comprimento. Porém, a Fig. 3 mostra que elas tendem a cobrir toda a curva ρ/ρ_0 versus temperatura, enquanto que as medidas de comprimento mostram um *gap* em valores de L/L_0 menores que 0,5. Também deve ser notado que a complexidade das medidas de comprimento aumenta com a diminuição da densidade de traços. Assim, neste trabalho optou-se por utilizar as medidas de densidade como controle do conjunto de dados de *annealing* para comprimento de traços. O critério adotado foi o de não considerar nas comparações entre conjuntos de dados de *annealing* tratamentos térmicos onde as medidas de ρ/ρ_0 resultaram em valores menores que 0,5. Neste caso, como foi dito anteriormente, a Fig. 5 de uma maneira geral obedece a relação um para um. No entanto como

pode ser visto nesta figura, no intervalo de comprimentos reduzidos entre 0,5 e 0,65 já aparecem pontos que fogem desta relação. Eles não foram descartados nas comparações entre conjuntos de dados de *annealing* mostradas abaixo, porque no conjunto apresentado nesta tese estão presentes medidas de densidades de traços. Porém, na prática, quando se trabalha com medidas de campo se conhece apenas o comprimento reduzido. Assim, nesse caso é mais seguro aplicar a TTF apenas em amostras onde os comprimento são maiores que 0,65 do comprimento inicial, já que não se tem informação sobre a redução da densidade.

Na Fig. 6 estão mostrados os dados de comprimento reduzido obtidos no presente trabalho e curvas obtidos a partir do modelo de Guedes *et al.*, (2006) ajustado utilizando-se os dados de apatitas do conjunto de Carlson *et al.* (1999) que possuem concentrações de cloro similares às desta tese. No caso dos dados desta tese estão mostrados apenas aqueles onde se efetuou mais que 20 medidas de comprimento e que possuem valores de ρ/ρ_0 maiores que 0,5. As comparações foram efetuadas apenas para o ataque de 1,5 M, pois como foi visto acima ele é compatível com o de 5 M.

Na Fig. 6 os dados referentes às apatitas CA e K1 (que possuem pouco cloro) estão mostrados junto com ajustes feitos para a apatita RN de Carlson *et al.* (1999), que contem $0,03 \pm 0,01$ % de cloro. Já aqueles referentes às apatitas B2 e B3 (que possuem muito cloro) foram comparados com ajustes feitos para a apatita B3 de Carlson *et al.* (1999), que possui $6,79 \pm 0,19$ % de cloro segundo Carlson *et al.* (1999). Os valores dos parâmetros ajustados estão mostrados na tabela 20 abaixo. Como os erros são ordens de grandeza superiores aos valores dos parâmetros, não adotou-se o uso de notação científica nesta tabela para facilitar sua leitura.

A Fig. 6 permite a comparação entre resultados de *annealing* obtidos em faces sem orientação cristalográfica preferencial e resultados obtidos em faces prismáticas (que como em faces sem orientação cristalográfica preferencial, possuem traços em todos os ângulos em relação ao eixo c). Além disso, os traços do conjunto de dados medidos nesta tese foram tanto traços-em-traços como traços em fraturas, enquanto os do conjunto de Carlson *et al.* (1999) foram apenas traços-em-traços. Na Fig. 6 pode ser notado que não existe sistematicidade na posição relativa dos pontos, ou seja, não existe tendência dos pontos se apresentarem acima ou abaixo das curvas. Porém, observa-se uma dispersão relativamente grande deles em relação à sua respectiva curva. Além disso, constata-se a necessidade de agrupar as amostras de acordo com a sua quantidade de

cloro.

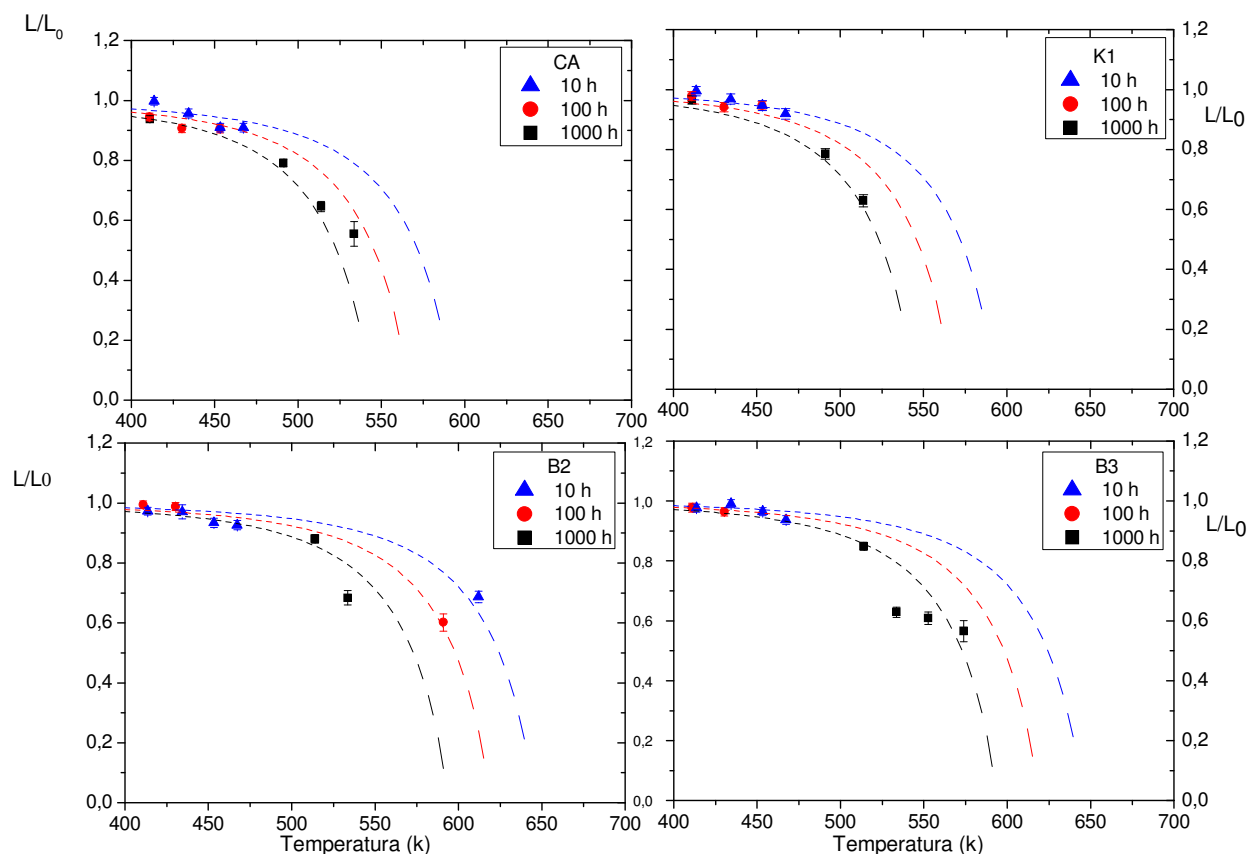


Figura 6: Curvas de *annealing* (Eq. 30 e 31) para as apatitas CA, K1, B2 e B3 mostradas em sentido horário, começando do lado superior esquerdo. Os pontos azuis se referem aos aquecimentos de 10 h, os vermelhos de 100 h e os pretos de 1000 h. As curvas tracejadas se referem a ajustes do modelo cinético de *annealing* aos dados de Carlson *et al.*, 1999.

Tabela 21: Valores dos parâmetros do modelo cinético de *annealing* ajustados aos dados das apatitas RN e B3 de Carlson *et al.*, 1999.

	B3	RN
n	$2,956 \pm 219$	$2,974 \pm 146$
w (eV^{-1/2})	$32,307 \pm 670$	$35,414 \pm 658$
U₀ (meV)	$70,0 \pm 11$	$67,9 \pm 14$
A₁ (meV)	$1,26 \pm 11$	$1,72 \pm 27$
A₂ (μeV)	10 ± 10	30 ± 40

No que se refere a dispersão dos pontos em relação ao ajuste, grande parte dela pode ser atribuída à anisotropia de ataque químico. É sabido que traços em diferentes faces cristalográficas

são atacados de formas diferentes (Jonckheere e Van den Haute, 1996). Em algumas faces cristalográficas os traços podem ser mais parecidos com defeitos da amostra do que em outras (Jonckheere e Van den Haute, 1996). As medidas que permitiram os ajustes foram efetuadas em faces prismáticas, que são as mais bem comportadas, enquanto as medidas referentes ao conjunto de dados deste trabalho foram efetuadas em todas as faces.

O conjunto de dados apresentado por Tello *et al.* (2006) para faces sem orientação cristalográfica preferencial e faces basais (onde os traços são perpendiculares ao eixo c) também apresentou dispersões não negligenciáveis em relação aos ajustes.

Possíveis efeitos relacionados com o ataque químico não explicam a dispersão dos dados, pois como foi visto, foram feitos conjuntos para dois ataques (com tempos e concentrações de reagente diferentes) e eles são concordantes. Efeitos relacionados com as medições de traços em fraturas também não explicam, pois eles deveriam apresentar resultados sistematicamente superiores aos ajustes que foram efetuados em medidas de traços-em-traços.

O motivo mais provável das dispersões reside nas medições, pois as características visuais das amostras ao microscópio e o número relativo (e a forma) de defeitos, que podem ser confundidos com traços, variam de amostra para amostra e de tratamento térmico para tratamento térmico e essa variação pode se agravar em faces sem orientação preferencial.

A proposta inicial do conjunto de dados aqui apresentado era verificar se a adição da anisotropia de *annealing* e dos traços em fraturas acarretaria perdas muito grandes nas informações obtidas com as histórias térmicas de materiais geológicos. Isso porque, muitas vezes em medidas de campo a quantidade de grãos disponível é restritiva, não sendo possível descartar os grãos que não estão na face prismática. Viu-se que existe uma maior dispersão entre os dados, mas ela não é sistemática. Também pode ser notado na Fig. 6 que essa dispersão diminui para valores de comprimentos reduzidos maiores que 0,65. Então, acredita-se que medidas efetuadas em faces sem orientação preferencial (com traços-em-traços e traços em fraturas) onde os comprimentos reduzidos sejam maiores que 0,65 podem ser consideradas sem que sejam prejudicadas demasiadamente as histórias térmicas.

9 Conclusões

Os principais resultados deste trabalho se referem aos modelos de *annealing* (Eq. 30 e 31) e de ataque químico (Eq. 36), e ao conjunto de dados de *annealing*.

Os modelos partem dos mesmos princípios para explicarem resultados particulares. Esses princípios também são utilizados por outro modelo (Guedes *et al.*, 2004), que aborda curvas de correção. Assim, vê-se que várias particularidades de traços de fissão são explicadas por idéias semelhantes.

O modelo de ataque químico (Moreira *et al.*, 2008) descreve bem os dados aqui apresentados e outros da literatura. Seus parâmetros estão relacionados com características da estrutura cristalina do mineral hospedeiro. Em Moreira *et al.* (2008) foram obtidas relações entre os parâmetros e a estrutura cristalina do mineral utilizando-se medidas em Muscovita (Belyaev *et al.*, 1987). Como a mica não foi abordada nesta tese, não se discutiu mais amplamente estas relações.

O modelo cinético de *annealing* (Guedes *et al.*, 2005) permitiu a descrição das curvas de *annealing*, além da comparação entre os dados aqui apresentados e os dados de Carlson *et al.* (1999). Este modelo foi aplicado também para outros minerais com sucesso (Guedes *et al.*, 2005 e 2006).

O conjunto de dados apresentado possibilitou a comparação direta entre comprimentos e densidades de traços que sofreram o mesmo tratamento térmico, mas foram submetidos a dois ataques químicos padrões com concentrações de HNO₃ diferentes: 1,5 e 5 M. Os resultados indicaram que os conjuntos de dados de *annealing* com comprimentos de traços não são influenciados por diferenças na concentração dos ataques padrões.

Este conjunto também permitiu a comparação entre resultados de *annealing* obtidos em faces sem orientação cristalográfica preferencial (onde foram medidos tanto traços-em-traços como traços em fraturas) e resultados obtidos em faces prismáticas (onde foram medidos apenas traços-em-traços). Essa comparação mostrou que não existe sistematicidade na posição relativa dos pontos deste conjunto e da curva ajustada aos resultados em faces prismáticas, porém houve

uma razoável dispersão dos pontos. Esta dispersão foi imputada à anisotropia de ataque químico levando-se em conta que em faces cristalográficas sem orientação preferencial existem mais traços que podem ser mais parecidos com defeitos da amostra do que em faces prismáticas.

Uma análise global dos resultados indicou que medidas efetuadas em faces sem orientação preferencial (com traços-em-traços e traços em fraturas), onde os comprimentos reduzidos sejam maiores que 0,65, podem ser consideradas em medidas de campo sem que sejam comprometidas as histórias térmicas.

10 Considerações futuras

Um dos principais resultados da tese foi o conjunto de dados de *annealing*. Um aumento no volume de dados sobre *annealing* de traços de fissão em apatitas seria bem vindo. Porém, acredito que a análise de aspectos pontuais dos traços por outros meios que não a microscopia óptica é mais promissora para o futuro da área de traços de fissão. Sendo assim, proponho alguns experimentos que surgiram de problemas ou questões que apareceram durante a tese.

Um dos problemas cruciais da área é a qualidade dos modelos cinéticos de *annealing*, pois os parâmetros dos modelos com alguma interpretação mais física não permitem ainda uma medida ou um cálculo. Além disso, os modelos totalmente empíricos limitam em demasia as interpretações. Sendo assim, modelos baseados em primeiros princípios e com parâmetros com interpretações mais simples são extremamente desejáveis. Uma sugestão de ponto de partida é a descrição de um traço de fissão como um trilho de trem em que os defeitos estão ligados pelos dormentes. A quebra desses dormentes seria a reconstituição do traço ou o contrário. Então, um modelo físico descreveria esse processo.

Outra idéia é a simulação da reconstituição dos defeitos através de cálculos computacionais. Esses cálculos são usados para simular a formação de traços, porém o processo de *annealing* ainda não foi analisado nessa ótica. Uma das limitações destes cálculos é que a quantidade de memória computacional necessária é enorme, podendo torná-los muito longos.

Para o zircão, mineral também utilizado na TTF, dados geológicos têm sido usados para a calibração de modelos de *annealing* como também para a validação destes ou discussão dos efeitos que os modelos têm sobre as histórias térmicas. De modo similar, a idéia poderia ser aplicada também à apatita, apesar de não se conhecer dados disponíveis (talvez seja possível calculá-los a partir de Spiegel *et al.*, 2007) .

Dentre os aspectos experimentais, o uso de novos recursos tecnológicos podem fornecer novos dados para abastecerem os modelos existentes ou pistas que ajudem a esclarecer a dinâmica do *annealing*. Por exemplo, a microscopia de força atômica e a eletrônica estão sendo cada vez mais utilizadas em estudos de ataques químicos de curtíssima duração. Isso possibilita o estudo dos traços sem grandes efeitos do ataque químico e certamente um melhor entendimento do processo de ataque químico.

Medidas com ressonância nuclear magnética mostram-se promissoras na determinação do número de defeitos que constituem os traços (Farnan *et al.*, 2007). Deste modo, pode-se tentar determinar o número mínimo de defeitos que são necessários para serem atacados ou mesmo quantos são os átomos deslocados num traço em um determinado estágio de *annealing*.

As idéias acima têm como objetivo apenas explicitar áreas onde acredito que o conhecimento sobre traços de fissão esteja mais turvo.

11 Referências

- AGUIAR, P. F., BOURGUIGNON, B., KHOTS, M. S., MASSART, D. L., PHAN-THAN-LUU R. Tutorial: D-optimal designs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 30, 199-210, 1995.
- BHANDARI, N., BHAT, S. G., LAL, D., RAJAGOPALAN, G., TAMHANE, A. S., VENKATAVARADAN, V. S. Fission fragment tracks in apatite: recordable track lengths. **Earth and Planetary Science Letters**, 13, 191-199, 1971.
- BARBARAND, J., CARTER, A., WOOD, I., HUFORD, T. Compositional and structural control of fission-track annealing in apatite. **Chemical Geology**, 198, 107-137, 2003a.
- BARBARAND, J., HUFORD, T., CARTER, A. Variation in apatite fission-track length measurement: implications for thermal history modelling. **Chemical Geology**, 198, 77-106, 2003b.
- BELYAEV, A. D., BIKBOVA, Z. S., GAYSHAN, V. L., KHABIBULLAEV, P. K., KOGAN, V. I., PIKUL, V. P., USMANDIAROV, A. M. The ion track etching rate in crystal track detectors. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, 14, 369-372, 1988.
- BRADY, P.V., HOUSE, W.A. Surface-controlled dissolution and growth of minerals. In: BRADY, P.V. **Physics and Chemistry of Mineral Surfaces**. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 225–305.
- CARLSON, W. D. Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing. **American**

Mineralogist, 75, 1120-1139, 1990.

CARLSON, W.D., DONELICK, R.A., KETCHAN, R.A. Variability of apatite fission-track annealing kinetics: I. Experimental results. **American Mineralogist**, 84, 1213-1223, 1999.

CROWLEY, K. D. Mechanisms and Kinetics of apatite fission-track annealing-Discussion. **American Mineralogist**, 78, 210-212, 1993.

CROWLEY, K.D., CAMERON, M., MCPHERSON, B.J. Annealing of etchable fission-track damage in F-, OH-, Cl- and Sr- apatite: 1. Systematics and preliminary interpretations. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, 17, 409-410, 1990.

CROWLEY, K.D., CAMERON, M., SHAEFER, R. L. Experimental studies of annealing of etched fission tracks in fluor apatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 55, 1449-1465, 1991.

DONELICK, R.A. Crystallographic orientation dependence of mean etchable fission track length in apatite: An empirical model and experimental observations. **American Mineralogist**, 76, 83-91, 1991.

DONELICK, R., FARLEY, K., ASIMOW, P., O'SULLIVAN, P. Pressure dependence of He diffusion and fission-track annealing kinetics in apatite?: Experimental results. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 67 (18), A82-A82, Supl. 1, 2003.

DONELICK, R. A., KETCHAM, R.A., CARLSON, W. D. Variability of apatite fission-track annealing: Kinetics: II. Crystallographic orientation effects. **American Mineralogist**, 84, 1224-1234, 1999.

- FARNAN, I., CHO, H., WEBER, W. J. Quantification of actinide alpha-radiation damage in minerals and ceramics. **Nature**, 445 , 190-193, 2007.
- FLEISCHER, R. L., Price, P. B . Tracks of charged particles in high polymers. **Science**, 140, 1221, 1963.
- FLEISCHER, R. L., PRICE, P. B., WALKER, R. M. **Nuclear Tracks in Solids**. Berkeley: Univ. Cal. Press., 1975. 660p.
- GALBRAITH, R. F., LASLETT, G. M. Statistical modeling of thermal annealing of fission tracks in apatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 60, 5117-5113, 1996.
- GLEADOW, A. J. W., DUDDY, I. R., LOVERING, J. F. **Fission track analysis: a new tool for evaluation of thermal histories and hydrocarbon potential**. Austrália: Petroleum Exploration Society of Australia, 1983.
- GREEN, P. F. “Track-in-track” length measurements in annealed apatites. **Nuclear Tracks Radiation Measurements**, 5, 121-128, 1981.
- GREEN, P. F. 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.
- GREEN, P.F., DUDDY, I. R., Gleadow, A. J. W., TINGATE, P. R., LASLETT, G. M. Thermal annealing of fission tracks in apatite: 1. A Qualitative Description. **Chemical Geology**, 59: 237-253, 1986.

- GREEN, P. F., LASLETT, G. M, DUDDY, I. R. Mechanisms and Kinetics of apatite fission-track annealing-Discussion. **American Mineralogist**, 78, 441-445, 1993.
- GUEDES, S., HADLER, J. C., IUNES, P. J., OLIVEIRA, K. M. G., MOREIRA, P. A. F. P., TELLO, C. A. (2005): Kinetic model for the annealing of fission tracks in zircon. **Radiation Measurements**, 40 (2-6), 517-521.
- GUEDES, S., HADLER, J.C., OLIVEIRA, K. M. G., MOREIRA, P. A. F. P., IUNES, P. J., TELLO, C. A. Kinetic model for the annealing of fission tracks in minerals and its application to apatite. **Radiation Measurements**, 41, 392-398, 2006.
- GUEDES, S., HADLER, J. C., IUNES, P. J., SAENZ, C. A. T. Kinetic model for the relationship between confined fission-track length shortening and fission-track age reduction in minerals. **Nuclear Instruments & methods in Physics Research Section B- Beam Interactions with materials and atoms**, 217, 627-636, 2004.
- HAMMERSCHMIDT K, WAGNER GA, WAGNER M (1984): Radiometric dating on research drill core Urach III: a contribution to its geothermal history. **Journal of Geophysical Research**, 54, 97-105, 1984.
- HEJL, E. Evidence for unetchable gaps in apatite fission tracks. **Chemical Geology**, 112, 259-269, 1995.
- JONCKHEERE, R., VAN DEN HAUTE, P. Observations on geometry of etched fission tracks in apatite: Implications for models of track revelation. **American Mineralogist**, 81, 1476-1493, 1996.

- KETCHAM, R. A., CARTER, A., DONELICK, R. A., BARBARAND, J., HUFORD, A. J. Improved measurement of fission-track annealing in apatite using c-axis projection. **American Mineralogist**, 92, 789-798, 2007.
- KETCHAM, R.A., DONELICK, R.A., CARLSON, W.D. Variability of apatite fission-track annealing: Kinetics: III. Extrapolation to geological time scales. **American Mineralogist**, 84, 1235-1255, 1999.
- KOHN, B.P., BELTON, D.X., BROWN, R. W., GLEADOW, A. J. W., GREEN, P. F., LOVERING, J.F. Comment on: "Experimental evidence for the pressure dependence of fission track annealing in apatite" by A.S. Wendt *et al.* [Earth Planet. Sci. Lett. 201 (2002) 593-607] **Earth and Planetary Science Letters**, 215, 299-306, 2003.
- KOUL, S. L. On the fission track dating and annealing behaviour of accessory minerals of eastern Ghats (Andhra Pradesh, India). **Radiation Effects**, 40, 187-192, 1979.
- KRAUS, W., NOLZE, G. POWDER CELL - A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography**, 29, 301-303, 1996.
- LASLETT, G.M., GREEN, P. F., DUDDY, I. R., GLEADOW A. J. W. Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis. **Chemical Geology (Isot. Geosci. Sect.)**, 65, 1-13, 1987.
- LASLETT, G. M., KENDALL, W. S., GLEADOW, A. J. W., DUDDY, I. R. Bias in measurements of fission-track length distributions. **Nuclear Tracks and Radiation**

Measurements, 6, 79-85, 1982.

MOREIRA, P. A. F. P., GUEDES, S., IUNES, P. J., HADLER, J. C. D-optimal design of fission-track annealing experiments. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research section B: Interactions with Materials and Atoms**, 240, 881-887, 2005.

MOREIRA, P. A. F. P., GUEDES, S., IUNES, P. J., HADLER, J. C. Nuclear track chemical etching kinetic model. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research section B: Interactions with Materials and Atoms**, submetido, 2008.

NAESER, C.W., FAUL, H. Fission track annealing in apatite and sphene. **Journal of Geophysical Research**, 74, 705-710, 1969.

NAGPAUL, K. K., MEHTA, P. P., GUPTA, M. L. Annealing studies on radiation damages in biotite, apatite and sphene and corrections to fission track ages. **Pure and Applied Geophysics**, 112, 131-139, 1974.

PAUL, T. A., FRITZGERALD, P. G. Transmission electron microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite. **American Mineralogist**, 77, 336-344, 1992.

PRICE, P .B., WALKER, R. Fossil tracks of charged particles in micas and the age of minerals, **Journal of Geophysical Research**, 68, 4847-4862, 1963.

RAVENHURST, C.E., RODEN-TICE, M. K., MILLER, D. S. Thermal annealing of fission tracks in fluorapatite, chlorapatite, manganoanapatite, and Durango apatite: experimental results. **Canadian Journal of Earth Sciences**, 40 , 995-1007, 2003.

SAKURAI, J.J. **Modern Quantum Mechanics**. Rev. Ed. California: Addison-Wesley, 1994. p. 449.

SPIEGEL, C., KOHN, B., RAZA, A., RAINER, T., GLEADOW, A. The effect of long-term low-temperature exposure on apatite fission track stability: A natural annealing experiment in the deep ocean. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 71, 4512-4537, 2007.

TELLO, C. A., PALISSARI R., HADLER, J. C. N., IUNES, P. J., GUEDES, S., CURVO, E. A. C., PAULO, S. R. 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.

TURNBULL, D. Phase changes. **Solid State Physics**, 3, 225-306, 1956.

WAGNER, G. A., REIMER, G. M. Fission track tectonics: the tectonic interpretation of fission track apatite ages. **Earth and Planetary Science Letters**, 14, 263-268, 1972.

WENDT, A. S., VIDAL, O., CHADDERTON, L. T. The effect of simultaneous temperature, pressure and stress on the experimental annealing of spontaneous fission tracks in apatite: a brief overview. **Radiation Measurements**, 36, 339-342, 2003.

WYCKOFF, R. W. G. **Crystal structures**. Nova Iorque: J. Willey, 1965. 6 v.

YAMADA, R., TAGAMI, T., NISHIMURA, S., HIATOSHI, I. Annealing kinetics of fission tracks in zircon: an experimental study. **Chemical Geology**, 122, 249-258, 1995..

12 Apêndices

12.1 Apêndice 1: Tratamentos térmicos

As amostras de apatitas sofreram tratamentos térmicos de 10, 100 e 1000 horas. As variações da temperatura com o passar do tempo são mostradas nas figuras a seguir.

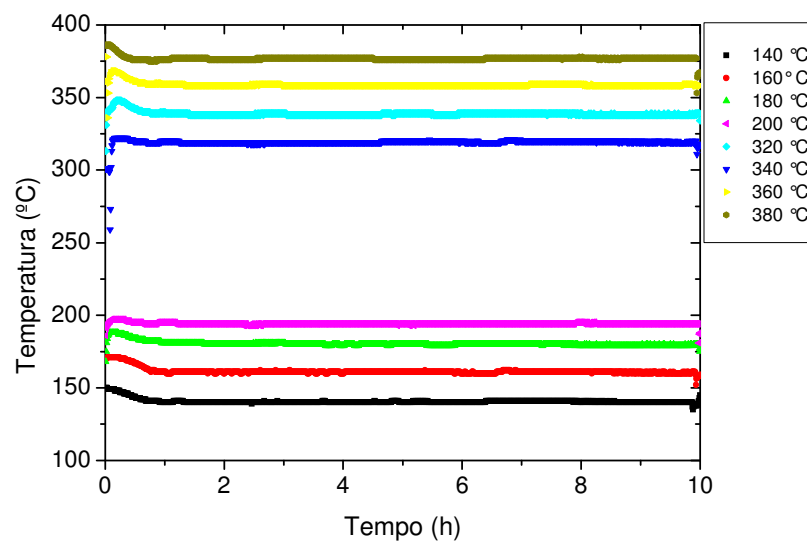


Figura 7: Tratamentos térmicos de 10 horas.

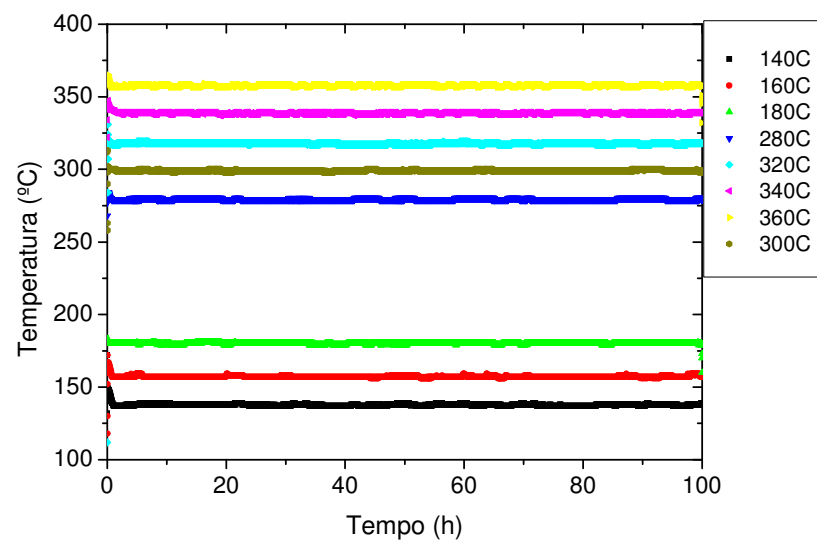


Figura 8: Tratamentos térmicos de 100 horas.

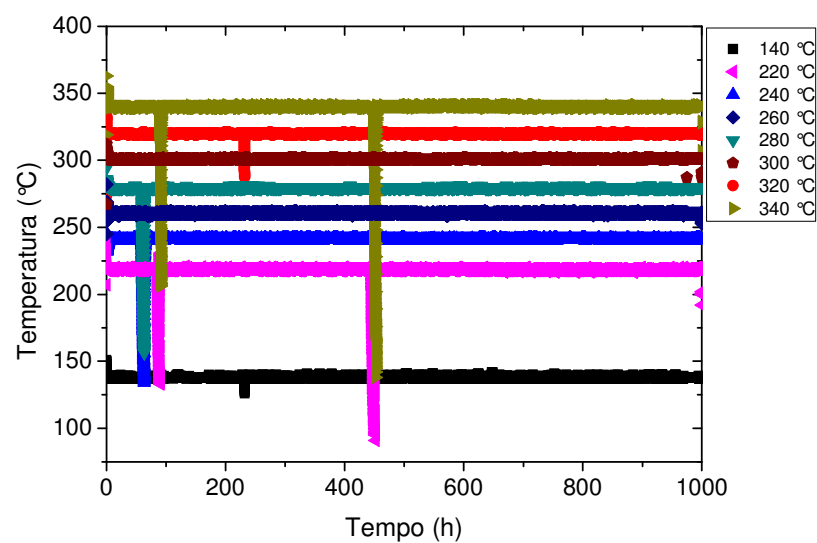


Figura 9: Tratamentos térmicos de 1000 horas.

12.2 Apêndice 2: Espectros de raio-x

Seguem os espectros de Raios X das amostras, com os espectros simulados no *Powder Cell* e a diferença entre eles.

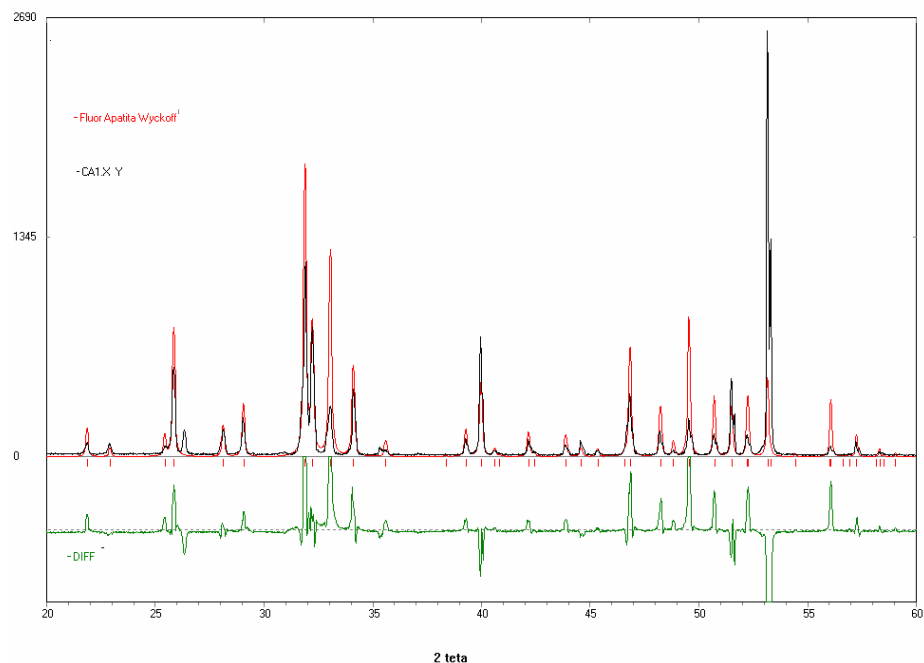


Figura 10: Amostra CA: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e diferença entre eles (linha verde).

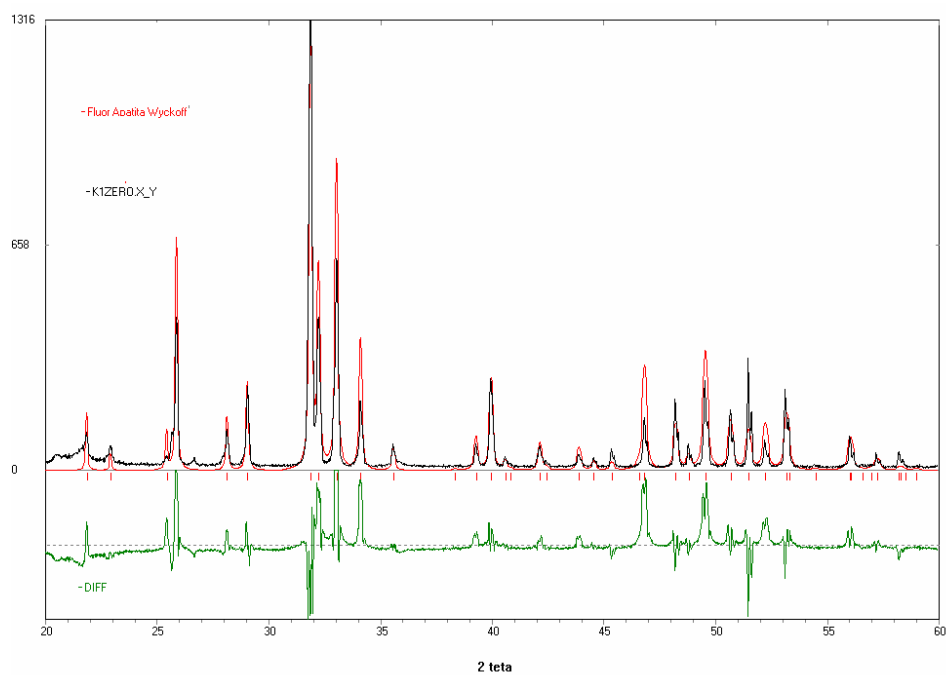


Figura 11: Amostra K-1: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).

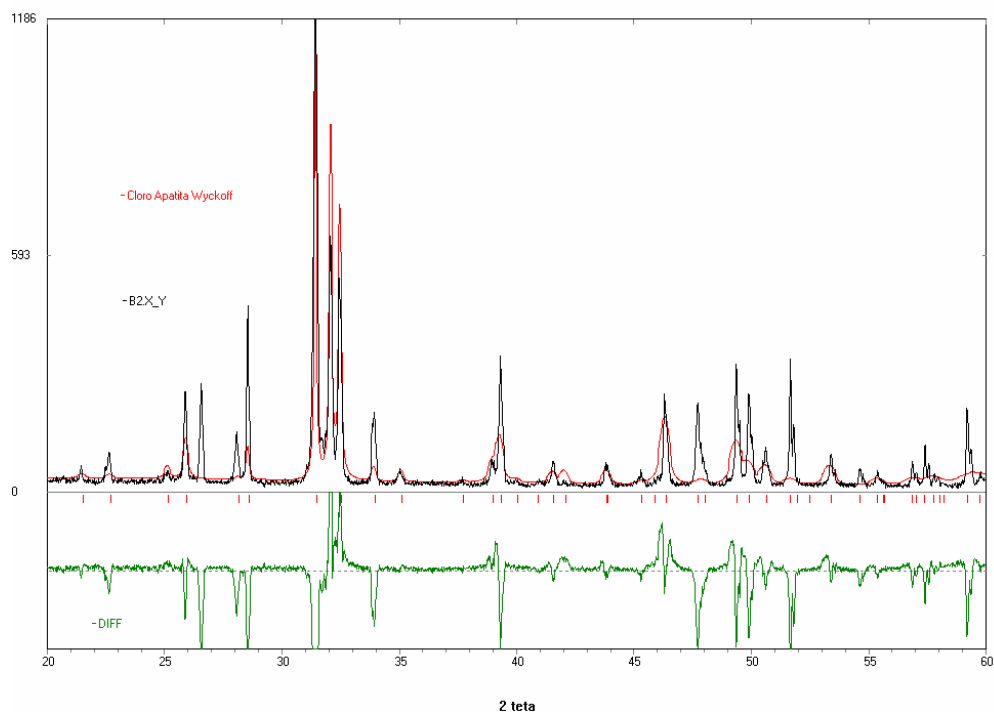


Figura 12: Amostra B2: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).

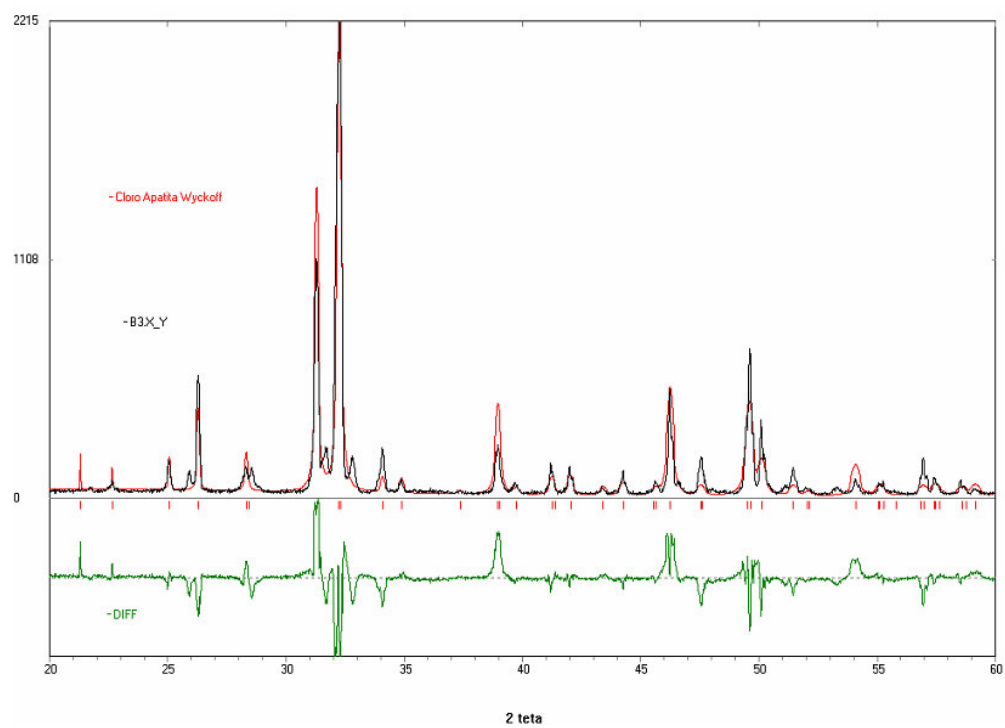


Figura 13: Amostra B3: espectro experimental (linha preta), simulação (linha vermelha) e a diferença entre eles (linha verde).

13 Anexo: Composições químicas

Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3 determinadas no laboratório canadense Actlabs. Células em branco indicam que as medidas foram menores que os erros respectivos.

Tabela 22: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. LOI (“Loss On Ignition”) perda na ignição.

Símbolo	Cl	Mass	F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ (T)	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
Unidade	%	g	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Erro	0,01		0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01
CA	0,01	1,14	4,86	0,44	0,19	0,21	0,04	0,17	56,2	0,21	0,04	0,01	41,7	0,89	100
K-1	0,09	1,06	5,47	6,16	0,29	0,07	0,02	0,03	53,2	0,05	0,04	0,01	38,9	1,37	100
B-2	2,72	1,01	0,4	0,61	0,18	0,17	0,04	0,15	55	0,31	0,02		41,8	1,08	99,3
B-3	4,9	1,38	0,14	0,84	0,22	0,13	0,01	0,54	54,4	0,42			41	1,56	99,1

Tabela 23: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. Continuação da tabela 22.

Símbolo	Sc	V	Cu	Ga	Ge	As	Sr	Y	Zr	Nb	Sb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Erro	1	5	10	1	1	5	2	2	4	1	0,5	3	0,1	0,1	0,05	0,1	0,1	0,05
CA	2	12	40	11	2	9	5368	85	101	9	0,9	166	919	2010	265	1010	138	35,2
K-1		20	20	3		10	269	77	11	1		15	207	449	59,8	216	35,8	6,05
B-2		13	10	16	4	47	467	2408			0,9		1020	2590	373	1680	408	62,6
B-3		72	10	18	5	25	208	3257	11				901	2580	406	^{>200} ₀	580	61,3

Tabela 24: Composições químicas das apatitas CA, K1, B2 e B3. Continuação da tabela 23.

Símbolo	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Pb	Bi	Th	U
Unidade	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Erro	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.05</i>	<i>0.1</i>	<i>0.04</i>	<i>0.2</i>	<i>0.1</i>	<i>1</i>	<i>5</i>	<i>0.4</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>
CA	80,2	7,9	31,2	4,3	9,1	0,89	3,9	0,37	2,5	0,2		8		19,9	3,1
K-1	24,7	3,3	16,1	2,8	7,3	0,93	5,2	0,69	0,3			71	0,6	298	20,1
B-2	404	72	411	76,5	220	30,1	171	22,9	3,4		2	32		115	5,2
B-3	635	117	663	120	332	46	255	33,4	5,5		2	10		65,4	3,6