

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANTONIO SAID WEBBE SALES

**CONJUNTO DE DADOS DE *ANNEALING* APLICADOS A TERMOCRONOLOGIA
POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO: ESTUDO DE CASO DE UMA AMOSTRA
BRASILEIRA**

Sorocaba-SP
MARÇO DE 2021

ANTONIO SAID WEBBE SALES

**CONJUNTO DE DADOS DE *ANNEALING* APLICADOS A TERMOCRONOLOGIA
POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO: ESTUDO DE CASO DE UMA AMOSTRA
BRASILEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- PPGCM da UFSCar, campus Sorocaba, para obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Airton Natanael Coelho Dias

Coorientação: Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Sorocaba-SP
MARÇO DE 2021

Sales, Antonio Said Webbe

Conjunto de dados de annealing aplicados a Termocronologia por traços de fissão em zircão: Estudo de caso de uma amostra brasileira / Antonio Said Webbe Sales -- 2021.

86f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Airton Natanael Coelho Dias

Banca Examinadora: Sandro Guedes de Oliveira,
Giovanni Pimenta Mambrini

Bibliografia

1. Termocronologia por Traço de Fissão. 2. Conjunto de dados de annealing. 3. História térmica. I. Sales, Antonio Said Webbe. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANTONIO SAID WEBBE SALES

CONJUNTO DE DADOS DE *ANNEALING* APLICADOS A TERMOCRONOLOGIA
POR TRAÇOS DE FISSÃO EM ZIRCÃO: ESTUDO DE CASO DE UMA AMOSTRA
BRASILEIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais- PPGCM da UFSCar, campus
Sorocaba, para obtenção do título de Mestre em Ciências
dos Materiais. Sorocaba, 10 de março de 2021.

Dr. Airton Natanael Coelho Dias (**orientador**)
UFSCar, campus Sorocaba

Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva (**coorientadora**)
UFSCar, campus Sorocaba

Examinadores

Dr. Sandro Guedes de Oliveira
IFGW, UNICAMP

Dr. Giovanni Pimenta Mambrini
UFSCar, campus Sorocaba

DEDICATÓRIA

À minha esposa Jéssica Lara e filha Samia Sales.

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus pela rara oportunidade concedida a mim, de realizar um sonho antigo e por me permitir sonhar com um futuro de mais realizações e conquistas.

Agradeço a Deus pela minha saúde, foco e comprometimento com as pessoas envolvidas neste trabalho.

Agradeço a Deus por ter colocado em meu caminho seres humanos como o meu orientador Prof. Dr. Airton Dias, que mesmo em plena pandemia esteve diariamente comigo nos trabalhos de laboratório, não medindo esforços em me orientar. Ainda por sua paciência, dedicação, carinho e horas de ensino, atitudes de um verdadeiro líder e mestre que jamais serão esquecidas.

Agradeço à minha coorientadora Profa. Dra. Adriana Delgado pelo apoio e suporte nesta jornada.

Agradeço aos colaboradores da UFSCar, campus de Sorocaba, pela gentileza e cuidado com as pessoas que aqui transitam.

Agradeço à Dóris, secretária do PPGM-So, que sempre me auxiliou em assuntos administrativos.

Agradeço ao Prof. Dr. Sandro Guedes, pela valiosa colaboração neste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Giovanni Mambrini por aceitar fazer parte da banca de avaliação e com quem tive o prazer de estudar Difratomia de Raio-X.

Agradeço aos meus pais que sempre me apoiam em meus caminhos.

Agradeço à minha esposa Jéssica Lara Webbe Sales e minha filha Samia Webbe Sales por abrirem mão de horas de minha companhia inclusive em finais de semana e mesmo assim continuarem me dando suporte, amor e carinho. Juntos somos um. Amo vocês.

Agradeço ao Governo Federal que por intermédio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) forneceu suporte financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

SALES, Antonio Said Webbe. **Conjunto de dados de *annealing* aplicados a Termocronologia por Traços de Fissão em zircão: estudo de caso de uma amostra brasileira**. 2021. Dissertação de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2021.

A Termocronologia por Traços de Fissão (TTF) vem sendo utilizada há décadas como técnica que possibilita a datação e inferência da história térmica de rochas em regiões de interesse geológico, a partir de diferentes minerais. A metodologia baseia-se no estudo de traços de fissão gerados espontaneamente pelo ^{238}U ou induzidos em reator nuclear pelo ^{235}U , que após um ataque químico podem ser observados em microscópio ótico. Especificamente, este projeto teve como foco de estudo o mineral zircão que é um mineral muito abundante na natureza e que apresenta cerca de dezenas de ppm de Urânio em sua composição química. Portanto, ele pode ser usado como um termocronômetro no TTF, onde a densidade e o comprimento dos traços de fissão no mineral são úteis para datar e inferir a história térmica das rochas presentes na superfície da Terra. Isso porque a temperatura a que este mineral esteve exposto durante milhões de anos provoca o encurtamento dos traços de fissão. Este fenômeno é conhecido como *annealing* e pode ser mais bem compreendido a partir de modelos cinéticos, conhecidos como modelos de *annealing*. Tais modelos usam conjunto de dados que mostra como o fenômeno interfere nos traços de fissão. O conjunto de dados disponível para a calibração de sistemas TTF que utilizam o zircão NST é extraído de uma região que possui uma história térmica definida por um rápido resfriamento e ausência de um posterior aquecimento geológico, sendo sua datação limítrofe da era geológica do Mioceno (~22 Ma). Portanto, o objetivo deste trabalho é a obtenção de um novo conjunto de dados de *annealing* com zircões obtidos de uma região com uma história térmica e era geológica diferente do zircão NST. Para tal foi escolhida uma amostra de Poços de Caldas-MG, chamada de ZPC cuja datação remonta à era Mesozóica (~80 Ma). Duas alíquotas foram preparadas: uma contendo somente traços de fissão espontâneos (^{238}U) e outra somente com traços de fissão induzidos (^{235}U). Ambas as alíquotas foram submetidas a experimentos de aquecimento, por 1, 10 e 100 horas a temperatura entre 500 e 800 °C. Os resultados mostraram os traços de fissão da amostra ZPC têm comportamento compatível com os da amostra comumente utilizada pela comunidade científica. O novo conjunto de dados de *annealing* da amostra brasileira foi aplicado a modelos de *annealing* e tem potencial como fonte de dados para reconstrução de histórias térmicas em regiões de interesse geológico.

Palavras-chave: Termocronologia por Traço de Fissão. Conjunto de dados de *annealing*. Zircão. História térmica.

ABSTRACT

SALES, Antonio Said Webbe. ***Annealing* data set applied to Thermochronology by Fission Tracks in zircon: case study of a Brazilian sample.** 2021. Master's Dissertation in the Post-Graduate Program in Materials Science - Federal University of São Carlos, Sorocaba campus, Sorocaba, 2021.

Fission Track Thermochronology (TTF) has been used for decades as a technique that makes it possible to date and infer the thermal history of rocks in regions of geological interest, from different minerals. The methodology is based on the study of fission tracks spontaneously generated by ^{238}U or induced in a nuclear reactor by ^{235}U , which after a chemical attack can be observed under an optical microscope. Specifically, this project focused on the study of the zircon mineral, which is a mineral that is very abundant in nature and that contains about dozens of ppm of uranium in its chemical composition. Therefore, it can be used as a thermochronometer in the TTF, where the density and length of the fission tracks in the mineral are useful for dating and inferring the thermal history of the rocks present on the Earth's surface. This is because the temperature to which this mineral has been exposed for millions of years causes the fission tracks to shorten. This phenomenon is known as *annealing* and can be better understood from kinetic models, known as *annealing* models. Such models use a data set that shows how the phenomenon interferes with fission tracks. The data set available for the calibration of TTF systems using NST zircon is extracted from a region that has a thermal history defined by a rapid cooling and the absence of a subsequent geological heating, being its dating from the Miocene geological era (~ 22 Ma). Therefore, the objective of this work is to obtain a new set of *annealing* data with zircons obtained from a region with a thermal history and geological era different from the NST zircon. For this, a sample of Poços de Caldas-MG was chosen, called ZPC whose dating back to the Mesozoic era (~ 80 Ma). Two aliquots were prepared: one containing only spontaneous fission traces (^{238}U) and the other with only induced fission tracks (^{235}U). Both aliquots were subjected to heating experiments for 1, 10 and 100 hours at a temperature between 500 and 800 ° C. The results showed the fission traces of the ZPC sample have behavior compatible with those of the sample commonly used by the scientific community. The new set of *annealing* data from the Brazilian sample was applied to *annealing* models and has potential as a data source for reconstructing thermal histories in regions of geological interest.

Keywords: Fission Track Thermochronology. *Annealing* data set. Zircon. Thermal history.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa-imagem de Poços de Caldas-MG. A “estrela” indica o ponto no Pico do Gavião onde a amostra ZPC foi coletada.....	21
Figura 2. Espectros Raman para todos os tratamentos térmicos. São 63 espectros em cada imagem. O inset mostra os espectros obtidos antes (a e b) e depois (c e d) dos tratamentos. Gráfico de FWHM e Intensidade em função da temperatura antes e depois do tratamento em 1.007 cm^{-1} (e).....	24
Figura 3. Número de experimentos em função da matriz de dispersão.	29
Figura 4. Imagem em microscópio ótico de grãos euédricos selecionados para análise.....	30
Figura 5. Estágios da revelação dos traços latentes conforme andamento do ataque químico e seu erro associado (Δ).....	32
Figura 6. Disposição dos traços durante o ataque químico. Os traços que cortam a superfície são os contados (obtenção da densidade), e os traços confinados paralelos à superfície, são medidos para utilização na reconstrução da história térmica do mineral e estudos de <i>annealing</i>	34
Figura 7. a) Traço confinado do tipo TINCLE e b) do tipo TINT.	35
Figura 8. Conteúdo de U obtido por Dias et al. (2017, 2020) para a amostra ZPC e da amostra NST a partir de Hasebe et al. (2013).....	43
Figura 9. Imagens representativas da medida em microscopia óptica (reflexão e transmissão) do comprimento L_0 dos traços de fissão sem exposição a tratamento térmico.	45
Figura 10. Imagens representativas da medida em microscopia óptica (reflexão e transmissão) do comprimento dos traços de fissão na amostra ZPC Induzida para diferentes condições de tratamento térmico.....	46
Figura 11. a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra ZPC Fóssil com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L_0 em função da temperatura de tratamento térmico para amostra ZPC Fóssil. O inset mostra o desvio padrão em função da razão L/L_0	48

Figura 12. a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra ZPC Induzida com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L ₀ em função da temperatura de tratamento térmico para amostra ZPC Induzida. O inset mostra o desvio padrão pela razão L/L ₀	49
Figura 13. a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra NST Fóssil com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L ₀ em função da temperatura de tratamento térmico para amostra NST Fóssil. O inset mostra o desvio padrão pela razão L/L ₀	53
Figura 14. Gráfico de L/L ₀ em função da temperatura de tratamento térmico durante a) 1h b) 10h e c) 100h, comparando as amostras ZPC Fóssil e ZPC Induzida, e durante d) 1h e) 10h e f) 100h, comparando as amostras ZPC Fóssil e NST Fóssil.	55
Figura 15. Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico de 1 (a) e 100 (b) horas para a amostra NST Fóssil e NST com dados da literatura (L _{LIT}). As barras verticais representam o desvio padrão.....	56
Figura 16. Curvas de <i>annealing</i> ajustadas aos dados da literatura para NST (TAGAMI et al., 1998) e sobrepostas aos dados medidos neste projeto: (a) NST Fóssil + FC; (b) NST fóssil + Guedes et al. (2013) (c) ZPC Fóssil + FC; (d) ZPC Fóssil + Guedes et al. (2013); (e) ZPC Induzida + FC; (f) ZPC Induzida + Guedes et al. (2013).	58
Figura 17. Dados ajustados com o modelo FC, usando somente os dados de laboratório. (a) Curvas de <i>annealing</i> e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC Fóssil; (c) Curvas de <i>annealing</i> e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC Induzida.	67
Figura 18. Dados ajustados com o modelo FC, usando os dados de laboratório e dados geológicos. (a) Curvas de <i>annealing</i> e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC fóssil; (c) Curvas de <i>annealing</i> e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida. ...	68
Figura 19. Dados ajustados com o modelo Guedes et al. (2013), usando somente os dados de laboratório. (a) Curvas de <i>annealing</i> e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC fóssil; (c) Curvas de <i>annealing</i> e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida.	69
Figura 20. Dados ajustados com o modelo Guedes et al. (2013), usando os dados de laboratório e dados geológicos. (a) Curvas de <i>annealing</i> e (b) diagrama de Arrhenius	

para a ZPC fóssil; (c) Curvas de *annealing* e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida.....70

Figura 21. Zona de *annealing* parcial, modelo FC. ZPC Fóssil e ZPC Induzida. (a, d) dados de literatura, (b, e) dados somente de laboratório, (c, f) dados de laboratório e geológicos.....71

Figura 22. Zona de *annealing* parcial, modelo Guedes et al. (2013). ZPC Fóssil e ZPC Induzida. (a, d) dados de literatura, (b, e) dados somente de laboratório, (c, f) dados de laboratório e geológicos.....72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Experimentos escolhidos com auxílio do <i>D-optimal</i> marcados nos quadrantes.	29
Tabela 2. Elementos maiores e menores - ZPC em % de massa atômica - EMPA. .	42
Tabela 3. Elementos maiores e menores - ZPC em ppm - EMPA.	42
Tabela 4. Elementos Terra Rara - ZPC em ppm - EMPA.....	42
Tabela 5. Dados das medições dos traços de fissão das amostras ZPC obtidos como função dos parâmetros dos tratamentos térmicos.....	47
Tabela 6. Dados das medições dos traços de fissão das amostras NST obtidos como função dos parâmetros dos tratamentos térmicos.....	52
Tabela 7. Dados comparativos da amostra ZPC e NST _{LIT} , com dados deste estudo e da literatura para ambas amostras.....	60
Tabela 8. Parâmetros de dados ajustados aos modelos aplicados da amostra ZPC Fóssil e ZPC Induzida. Lab.: dados de <i>annealing</i> de laboratório; Lab. + Geol.: dados de <i>annealing</i> de laboratório mais dados geológicos.....	64
Tabela 9. Valor de chi-quadrado reduzido ($\chi^2\nu$), grau de liberdade (ν) e temperatura (°C) de topo e base da ZAP para os modelos de Guedes et al., (2013) e FC.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
DFQM	Departamento de Física, Química e Matemática
DRCC	Departamento de Cronologia e Raios Cósmicos
E	<i>East</i>
EDM	<i>External Detector Method</i>
EMPA	<i>Electron Microprobe Analyses</i>
ETR	Elementos Terras-Raras
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
H	<i>x-Ray Spectrometer</i>
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LA-ICP-MS	<i>Laser Ablation – Ion Coupled Plasma – Mass Spectrometer</i>
MAPC	Maciço Alcalino de Poços de Caldas
N	<i>North</i>
NE	<i>Northeast</i>
NST	Designação da amostra japonesa utilizada neste estudo
NST _{LIT}	Designação da amostra japonesa quando referida a Literatura
TEM	Transmission Electron Microscopy
TINCLEs	<i>Tracks-in-Cleavage</i>
TINTs	<i>Tracks-in-track</i>
TTF	Termocronologia por Traços de Fissão
TXE	<i>x-Ray Spectrometer</i>
UNESP	Universidade Estadual de São Paulo
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
UTM	<i>Universal Transversa de Mercator</i>
XCE	<i>x-Ray Spectrometer</i>
ZAP	Zona de <i>Annealing</i> Parcial
ZPC	Designação da amostra brasileira de zircão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Amostra brasileira - ZPC.....	21
3.1.1	Caracterização via Espectroscopia micro-Raman e EMPA.....	23
3.2	Amostra padrão - NST	26
3.3	Alíquotas, tratamento prévio e irradiação	26
3.4	Tratamento térmico das amostras para conjunto de <i>annealing</i>	27
3.5	Montagem, lixamento, polimento e ataque químico das amostras	30
3.6	Análise ao Microscópio Ótico.....	33
3.7	Modelos de <i>annealing</i> de traços de fissão.....	35
3.7.1	Fanning Curvilinear (FC) - Crowley et al., (1991).....	36
3.7.2	Modelo de Guedes et al., (2013).....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1	Composição química da amostra ZPC via EMPA.....	41
4.2	Conjunto de dados de <i>annealing</i> para amostra ZPC e NST	44
4.3	Aplicação do conjunto de dados a modelos de <i>annealing</i> da amostra ZPC.	56
5	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

A Termocronologia por Traços de Fissão (TTF) é considerada uma das técnicas mais adequadas para a datação e inferência da história térmica de rochas presentes em regiões de interesse geológico, sob condições de intermediária e baixa temperatura (TAGAMI; O'SULLIVAN, 2005). Trata-se de uma metodologia que vem sendo estudada desde a metade da década de 60 e que se baseia no acúmulo de traços gerados pela passagem de fragmentos de fissão espontânea do ^{238}U (e induzida do ^{235}U) em minerais que possuem certa quantidade de U em sua rede cristalina (MALUSÀ; FITZGERALD, 2019). O isótopo ^{238}U tem a probabilidade de fissionar espontaneamente criando um traço latente (desarranjo da estrutura cristalina devido à grande carga, massa e energia liberada pela fissão) em materiais sólidos não condutores (TSUKAMOTO; TAGAMI; ZWINGMANN, 2020). Estes traços são continuamente produzidos no mineral desde sua cristalização, podendo ser observados ao microscópio óptico após um ataque químico conveniente (PRICE; WALKER, 1962). O ataque químico é necessário, pois o diâmetro de ~ 8 nm do traço latente (TAGAMI; O'SULLIVAN, 2005) impede sua visualização em microscópio óptico.

Por outro lado, os traços ditos induzidos são obtidos após irradiação das amostras em reator nuclear para que ocorra a fissão do ^{235}U (RAHN et al., 2004). A fissão específica do ^{235}U é obtida por meio da configuração de parâmetros quando da irradiação em reator nuclear, sendo dois deles: *i*) seção transversal de choque do nêutron; que é probabilidade de um nêutron térmico sofrer espalhamento após colisão com o núcleo do elemento químico, nesse caso o isótopo ^{235}U ; *ii*) energia do nêutron térmico, nome dado a nêutrons de energia igual a 0,025eV, em temperatura ambiente (KRANE, 1987).

As análises dos traços de fissão espontâneos e induzidos permitem obter, por exemplo, a idade de cristalização ígnea e metamórfica das rochas, eventos morfotectônicos (*uplift*, denudação, etc.), além de possibilitar o estudo de proveniência sedimentar (TAGAMI; MATSU'URA, 2019). Para tal, a partir da metodologia tradicional, é necessário obter via microscopia óptica, a densidade de traços de fissão espontânea (decorrente do ^{238}U) e de fissão induzida (decorrente do ^{235}U), sendo a concentração de ^{238}U estabelecida através do *External Detector Method* (EDM). A partir de metodologias mais modernas, a quantidade de ^{238}U é

obtida através de um LA-ICP-MS (*Laser Ablation – Ion Coupled Plasma – Mass Spectrometer*) ou EMPA (*Electron Microprobe Analyses*). Estas técnicas são consideradas um avanço para a TTF pois evitam a irradiação e a preparação de amostras, que demanda várias etapas como o lixamento, polimento e ataque químico, sendo que a EMPA ainda permite obter simultaneamente a concentração de Urânio e de outros elementos que compõem o mineral (DIAS et al., 2017). Porém, ambas carecem de padronização de parâmetros para uma avaliação quantitativa de suas vantagens (MALUSÀ; FITZGERALD, 2019). Além disso, dentro do TTF, a partir da medição do comprimento dos traços de fissão, e de sua distribuição estatística, é possível construir a história térmica (ou evolução térmica) da área de interesse geológico. Esta análise está diretamente relacionada a um dos principais fenômenos da metodologia: o *annealing* (encurtamento dos traços através da temperatura em tempos geológicos). Quando a rocha hospedeira tem a temperatura elevada em um dado período, os traços de fissão que se formaram desde então, são encurtados ou apagados, como consequência de um processo de difusão termicamente ativada (FLEISCHER; PRICE; WALKER, 1965a).

Especificamente, quando o zircão (mineral foco desta dissertação) é submetido a temperaturas entre 300 e 800 °C em tempos de laboratório ou entre 180 e 320 °C em tempos geológicos (milhões de anos) os átomos e/ou moléculas que foram deslocados da sua posição original durante a passagem dos fragmentos de fissão, voltam ao seu lugar de origem diminuindo o comprimento do traço latente. É este fenômeno de encurtamento que é denominado *annealing* (BIGAZZI, 1967; WAGNER, 1968). As causas geológicas capazes de influenciar a estabilidade dos traços de fissão latentes nos minerais têm como candidatos: tempo, temperatura, pressão, soluções intergranulares e radiações ionizantes, etc. (WENDT; VIDAL; CHADDERTON, 2002; VIDAL; WENDT; CHADDERTON, 2003). No entanto, Fleischer et al. (1965) e Schmidt et al. (2014) estabeleceram que a temperatura é o parâmetro dominante.

Como citado acima, após um ataque químico, os traços podem ser observados e analisados ao microscópio ótico. No caso do zircão, o ataque químico é realizado com NaOH:KOH, 1:1, a 225 °C, por períodos que podem variar entre 4-72 horas (GARVER; KAMP, 2002). É importante ressaltar que o ataque químico aumenta o diâmetro do traço sem alterar significativamente o seu comprimento. É a partir da medida do comprimento médio dos traços revelados que se pode calcular o

grau de *annealing* ao qual o mineral foi submetido, e então, pela distribuição estatística destes comprimentos se reconstruir a história térmica da área utilizando modelos de *annealing* (por exemplo Crowley et al., (1991); Guedes et al., (2005), (2013); Yamada et al. (2007)). Este grau de *annealing* é comumente expresso pela redução da densidade de traço ρ ou tamanho do traço L – normalizado para o valor original ρ_0 ou L_0^1 antes do apagamento – sobre várias condições de tempo e temperatura (Wagner & Van Den Haute, 1992).

Por conta disso, o aprimoramento da TTF em zircão passa pelo desenvolvimento de formas mais confiáveis para a obtenção das histórias térmicas. Quando se trata do mineral apatita, seu comportamento de *annealing* é conhecido e favorece sua aplicação a modelos cinéticos para obtenção das histórias térmicas (HASEBE; TAGAMI; NISHIMURA, 1994; TAGAMI; ITO; NISHIMURA, 1990). No entanto, o zircão apresenta uma série de dificuldades, por exemplo: anisotropia composicional e de ataque químico, danos causados pelo recuo alfa (metamitização), dentre outras. Desta forma, o primeiro passo a ser dado é a obtenção de conjuntos de dados de *annealing* que, por sua vez, serão usados para calibrar tais modelos. Os dados de *annealing* (distribuição do comprimento dos traços de fissão) do conjunto aplicado aos modelos cinéticos possibilitam o cálculo de parâmetros relacionados a efeitos de ataque químico e barreira de potencial energético dentre outros. A extrapolação para escala geológica da curva então ajustada permite a comparação com a informação geológica da região em interesse e o modelo empírico ou semiempírico pode então simular o comportamento dos traços de fissão (ou seja, da amostra) em condições reais (na natureza) e em tempos geológicos (GUEDES et al., 2005).

Desta forma, este projeto teve como objetivo principal construir um conjunto de dados de *annealing* a partir de uma amostra brasileira, aqui chamada de ZPC - a razão para a escolha desta amostra é apresentada na seção 2. A amostra escolhida foi obtida em Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil e na mesma foram analisados os traços de fissão espontâneos e os traços de fissão induzidos em tempos de 1, 10, 100 horas a temperaturas constantes, entre 500 e 800 °C. As medidas de

¹ Comprimento do traço sem qualquer tratamento térmico. Este valor servirá de referência a fim de avaliar o grau de *annealing* sofrido pela amostra.

comprimentos foram realizadas ao microscópio óptico em traços confinados² descritos na literatura como *TINTs* e *TINCLEs*³.

Ademais, por se tratar de uma amostra que há anos vem sendo estudada pelo Grupo TRACKs, a qual pertence o mestrando, são apresentados também resultados de caracterização da mesma. Dentre os estudos desenvolvidos, existem alguns que já foram publicados e que serão sumarizados e devidamente referenciados; e outras análises inéditas que serão apresentadas aqui.

Por fim, além da amostra ZPC, uma amostra conhecida (Nisatai Dacite – NST) e comumente aplicada aos modelos de *annealing* em zircão, foi analisada sob as mesmas condições a fim de estabelecer parâmetros de comparação na aplicação do conjunto aqui obtido em modelos de *annealing*. Adicionalmente, a análise desta amostra serviu como calibração para análise em microscópio óptico pelo mestrando.

Ademais, foi realizada a aplicação do conjunto de dados da amostra ZPC em dois modelos comumente utilizados pela comunidade científica da TTF: *Fanning Curvilinear* de Crowley et al. (1991) e Modelo Cinético de Guedes et al., 2013). Conforme veremos adiante, o conjunto de dados aqui obtido retornou melhores previsões de idade e outros parâmetros como a Zona de *Annealing* Parcial⁴ (ZAP) no modelo *Fanning Curvilinear*. Considerações adicionais serão feitas na seção de resultados.

² Traços paralelos à superfície e inteiramente contidos no interior do mineral.

³ Do inglês TINCLEs (*tracks-in-cleavage*) and TINTs (*tracks-in-track*).

⁴ ZAP é o intervalo térmico entre onde os traços de fissão são geologicamente apagados instantaneamente e onde essa taxa de apagamento diminui drasticamente. No caso do zircão entre 180 e 320 °C.

2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Conforme apresentado anteriormente, o ajuste de modelos cinéticos, a partir da distribuição de comprimento gerada pelo conjunto de *annealing*, possibilita a obtenção de parâmetros e permite uma inferência da história térmica da amostra em tempos geológicos. Dito isto, vale ressaltar que o conjunto de dados mais completo de amostras do mineral zircão foi obtido por Yamada et al., (1995) e complementado por Tagami et al., (1998), que apresentam dados de laboratório com uma série de experimentos isocronológicos para 4,5 min, 1 h, 11 h, 100 h, 1000 h e 10000 h. Este conjunto de dados vem sendo usado há anos para calibrar os modelos de *annealing* (GUEDES et al., 2005; LASLETT; GALBRAITH, 1996b; TAGAMI et al., 1998; YAMADA et al., 1995). Recentemente, foram somados a este conjunto, dados de Murakami et al.(2006) obtidos sob condições de aquecimento em altas temperaturas em tempos curtos (550 e 910 °C por ~ 4, 10 e 100 s). Em todos eles, as análises foram feitas em traços de fissão espontânea da amostra NST (Nisatai Dacite, na parte norte da Serra Kitakami, nordeste do Japão). Esta amostra possui uma história térmica definida por um rápido resfriamento, inexistência de posterior aquecimento e uma idade geológica definida: via datação radio métrica K-Ar que utilizou o mineral acessório biotita, $21,0 \pm 0,3$ Ma e TTF em zircão, $22,8 \pm 1,0$ Ma (YAMADA et al., 1998).

Outro conjunto de dados disponível na literatura foi apresentado por Hasebe et al., (2003) e consiste de dados de traços de fissão medidos em amostras de riolitos ($12,4 \pm 1,0$ Ma) pertencentes aos poços MITI-Nishikubiki e MITI-Mishima, Japão, coletadas a profundidades de ~ 3.5 – 6.2 km, com temperaturas na faixa de 124- 238 °C.

Diante disso, quatro coisas ficam evidentes: **1)** os conjuntos de dados para zircão existentes na literatura (HASEBE et al., 2003; MURAKAMI; YAMADA; TAGAMI, 2006; TAGAMI et al., 1998; TAGAMI; ITO; NISHIMURA, 1990; YAMADA et al., 1995, 1998) foram obtidos pelo mesmo grupo de pesquisadores; 80% dos conjuntos de dados supracitados são de uma mesma amostra (NST do Japão) e 95% são de amostras do Japão. Exemplarmente, somente o conjunto de Tagami et al. (1990) e de Hasebe et al., (2003) utilizaram outra amostra: o primeiro utilizou a amostra KT06 e o segundo utilizou amostras dos poços MITI-Nishikubiki e MITI-Mishima, no entanto, ambas são do Japão. No conjunto de dados de YAMADA et al.,

(1998) os autores utilizaram uma pequena quantidade de dados de outras duas amostras (TRG05 e LMR) sendo a primeira também do Japão e a segunda da Austrália; **2)** em todos os conjuntos de dados citados acima, os autores apresentam os resultados embasados basicamente em traços espontâneos⁵; **3)** a amostra NST possui características específicas como datação limítrofe da era geológica do Mioceno e uma rápida passagem pela Zona de *Annealing* Parcial (ZAP); **4)** há necessidade de mais estudos de *annealing*: em configurações de temperatura e tempo inéditas no TTF; que utilizem amostras com história térmica e datação diferenciada da NST; que envolvam o *annealing* de traços fósseis e induzidos no sentido de convergir estas características de encurtamento dos traços de fissão no Zircão (GALLAGHER; BROWN; JOHNSON, 1998).

Diante disso, o objetivo deste projeto foi obter um conjunto de dados de *annealing* mais abrangente. Assim, foram analisados traços de fissão espontâneos e traços de fissão induzidos em tempos de 1, 10 e 100 horas a temperaturas constantes, entre 500 e 800 °C em uma amostra brasileira (ZPC – mais detalhes na seção 3). Desta forma, pretende-se: **1)** apresentar à comunidade científica de TTF outra opção de amostra para calibração de modelos de *annealing*, e; **2)** tornar possível a comparação entre os resultados obtidos para os traços espontâneos e induzidos e investigar a possível diferença entre o *annealing* dos mesmos.

Essa possível diferença é atribuída a danos causados, na rede cristalina do mineral, por núcleos de recuo no decaimento alfa do ²³⁸U durante a história do mineral (TAGAMI; ITO; NISHIMURA, 1990). Com o aumento da densidade deste decaimento na rede cristalina, as temperaturas da ZAP e de fechamento do mineral sofrem uma elevação conforme o estudo de modelo cinético proposto por Rahn et al., (2004), embora a correlação entre o acúmulo de dano alfa e a estabilidade do traço espontâneo não tenha sido estabelecida conforme afirmação do mesmo autor.

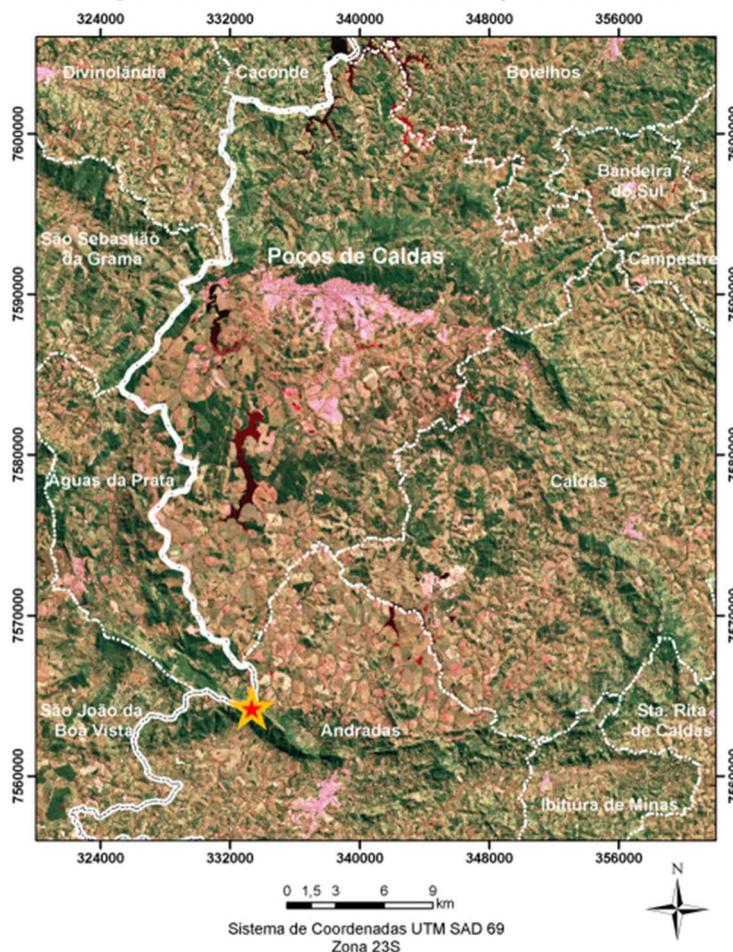
⁵ Uma única análise feita por Yamada et al., (1995) para traços induzidos está publicada. No entanto, esta análise restringe-se a aquecimentos de 1 hora. Pode-se encontrar análises preliminares sobre *annealing* em traços induzidos em trabalhos de Carpéna (1992) e Koul et al., (1988), mas estas análises são bastante pontuais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostra brasileira - ZPC

A amostra investigada neste projeto foi escolhida de zircões de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil (amostra ZPC). Os mesmos foram coletados de sienitos⁶ do Pico do Gavião, a 1449 m de altitude (UTM - 23k 331777 E, 7564449 N), cuja área é ilustrada pela **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Esta amostra foi cedida pelo Prof. Dr. Peter Hackspacher do Depto. de Petrologia e Metalogenia, UNESP, campus de Rio Claro, Estado de São Paulo, que há muito tempo desenvolve pesquisas nesta área.

Figura 1– Mapa-imagem de Poços de Caldas-MG. A “estrela” indica o ponto no Pico do Gavião onde a amostra ZPC foi coletada.



Fonte: modificado de Moraes (2007).

⁶ Rocha de origem ígnea.

O Maciço Alcalino de Poços de Caldas (MAPC) está localizado a NE (*Northeast*) do estado de São Paulo e SW do estado de Minas Gerais inserindo-se no Setor Central da Província Mantiqueira, a sul do Cráton São Francisco e da Faixa Brasília (CORDANI et al., 2000) e é o maior complexo alcalino na América do Sul com uma área de ~ 800 km². A expressão maciço alcalino advém de sua origem que compreende um conjunto de rochas alcalinas vulcânicas e plutônicas⁷ contendo quantidades de Urânio, Tório e elementos de terras raras, que são típicos desses tipos de rochas (SCHORSCHER; SHEA, 1992). Sua evolução geológica tem sido explicada através de uma história policíclica que se iniciou no Arqueano e finalizou com a Orogênese Brasileira durante a aglutinação do Gondwana Ocidental no Neo-Proterozóico (CORDANI et al., 2000; FRANCO et al., 2005; HACKSPACHER et al., 2003). É constituído principalmente por fonólitos intrusivos (78%) e nefelina sienitos (14%), seguidos de lavas fonolíticas (5%) e rochas piroclásticas (3%), que incluem tufo, aglomerados e brechas, conforme descritos por Ellert (1959) e Ulbrich; Ulbrich, (1992). Segundo Ulbrich; Ulbrich, (2000), tinguaitos são as primeiras rochas intrusivas, seguidas pelas intrusões de nefelina sienitos, seguidos pelos chibinitos e lujauritos.

A amostra ZPC é datada por Shea (1992) em ~ 78Ma. Assim como as amostras comumente utilizadas para conjuntos de dados, estes zircões têm suas idades geológicas de: 77 ± 13 Ma (Milhões de anos) (U-Pb - WU et al., (2010)), $77,9 \pm 3,1$ Ma (Rb-Sr - Shea, (1992)), $74,0 \pm 8,0$ Ma (TTF em apatita - Franco et al., (2005)).

Além destes resultados, o Grupo TRACKs, obteve resultados originais via TTF tradicional em zircão através de uma nova metodologia conhecida como EMPA-FT. No primeiro método, o resultado obtido foi de $81,4 \pm 6,2$ Ma (DIAS et al., 2020) e através da EMPA-TF a idade obtida para amostra ZPC foi de $83,7 \pm 12,8$ Ma (DIAS et al., 2017). Estas idades médias estão de acordo com os dados obtidos por outros métodos de datação que apresentam uma temperatura de fechamento superior (mesmo considerando a incerteza associada à datação via U-Pb).

⁷ Nome que recebe rocha ígnea formada a grandes profundidades da crosta terrestre por cristalização do magma ou alteração química.

3.1.1 Caracterização via Espectroscopia micro-Raman e EMPA

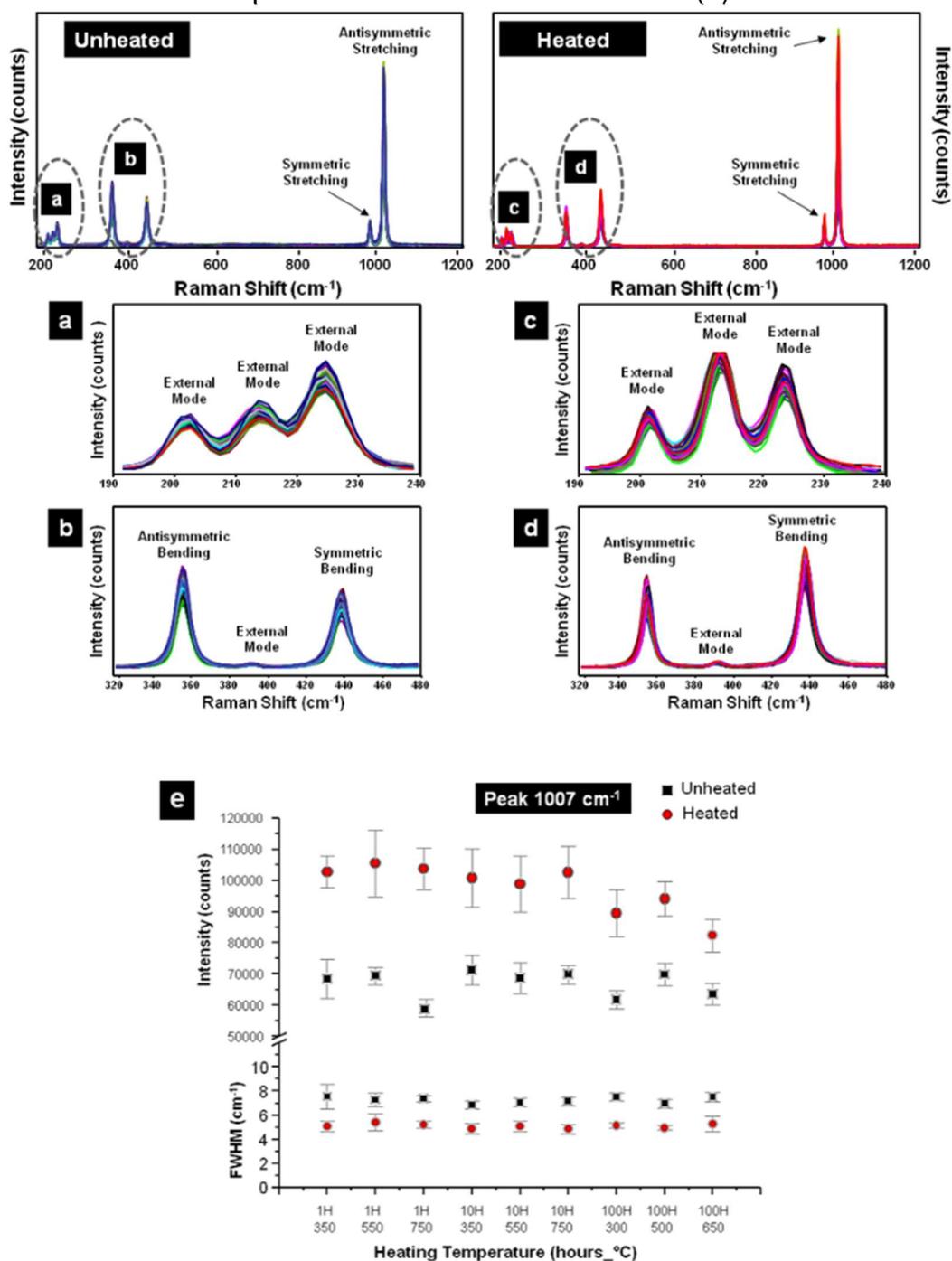
A fim de se obter uma descrição mais abrangente da amostra, interesse da Termocronologia e também no estudo das Ciências de Materiais, a mesma foi analisada via Espectroscopia micro-Raman e EMPA.

A Espectroscopia micro-Raman foi realizada pelo Grupo TRACKs em um espectrógrafo micro-Raman modelo Renishaw Ínvia no Departamento de Física da UNESP, campus Presidente Prudente-SP, sob a coordenação do Prof. Dr. Carlos José Leopoldo Constantino. O mesmo é equipado com um detector de CCD, microscópio Leica, lasers em 514,5, 633 e 785 nm, uma base de suporte de amostras automático (o qual permite que X, Y, Z, com tradução de etapas 0,1 μm) e com grades de 1800 e 1200 *grating*/mm. Os espectros Raman foram coletados com resolução espacial próxima de 1 μm^2 , resolução espectral de 4 cm^{-1} e diretamente nos grãos de zircões, sem qualquer tratamento adicional. Considerando o comprimento de onda em que as ligações do óxido de Silício respondem ao espalhamento inelástico da luz, as medições foram realizadas com laser 633 nm^8 , concentrando-se perpendicularmente ao eixo C, utilizando a lente objetiva de 50x com grades 1200 linhas/mm. As análises foram feitas antes e depois de todos os tratamentos térmicos: 1, 10 e 100 horas sob temperaturas entre 300 e 750 $^{\circ}\text{C}$, que correspondem aos mesmos realizados para obtenção do conjunto de dados de *annealing*.

Os resultados são apresentados na Figura 2 e mostram que os picos Raman apresentam uma diminuição da intensidade relativa, conforme esperado. Essa tendência, por exemplo, para a banda principal em 1007 cm^{-1} , cujo comportamento da intensidade em função da temperatura é ilustrado pela Figura 2e. Essa variação está associada à diminuição dos efeitos da metamitização na amostra e, conseqüentemente, ao aumento da cristalinidade do mineral. Sobre a intensidade relativa dos picos de 356 a 439 cm^{-1} , pode se observar uma inversão entre eles. Por sua vez, os picos de 202 a 224 cm^{-1} apresentaram uma alteração singular. Essas alterações são interpretadas como relacionadas à dependência da polarização espectral devido ao *annealing* e aos danos da radiação. Maiores detalhes podem ser encontrados em Dias et al., (2020).

⁸A escolha do laser segue a bibliografia disponível da espectroscopia Raman em mineral Zircão.

Figura 2 – Espectros Raman para todos os tratamentos térmicos. São 63 espectros em cada imagem. O inset mostra os espectros obtidos antes (a e b) e depois (c e d) dos tratamentos. Gráfico de FWHM e Intensidade em função da temperatura antes e depois do tratamento em 1.007 cm^{-1} (e).



Fonte: Dias et al. (2020), Figure 1.

A análise via EMPA foi realizada no Laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília (LMI/UnB) em um espectrômetro da marca JEOL,

modelo JXA-8230 *SuperProbe Electron Probe Micro Analyzer*. Para o alinhamento entre o analisador da amostra, o detector e a direção de emissão da energia do raio-X monocromático, foram calculados dois círculos de *Rowland*, um com 140mm para os espectrômetros TXE e XCE e outro de 100mm para o tipo H (ESPARZA et al., 2019). O ângulo *take-off* do raio-X para todos os espectrômetros foi de 40° e a calibração foi feita com os padrões internacionais (NIST 610 e GJ-1). Para correção das interferências espectrais na análise quantitativa se utilizou o método matemático do tipo ZAF (BOEKESTEIN et al., 1983) implementado pelo software JEOL *built-in* para o cálculo das concentrações dos elementos.

Os padrões GJ-1 para o zircão ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ idade de $607,3 \pm 1,7$ Ma - Jackson et al., (2004)) e NIST 610 (detalhes em Jochum et al., (2011)) foram usados como matriz natural e material de referência, respectivamente. A amostra FCT - Fish Canyon Tuff (idade via K/Ar de $28,30 \pm 0,08$ Ma - Renne et al., (2010)) foi utilizada como a amostra padrão idade.

As condições de análise de elementos pesados foram de 15,0 kV de tensão e 10 nA de corrente do feixe por 10 segundos (5 segundos para *background*) em vácuo menor do que 1×10^{-4} MPa. Para o elemento Hf, as condições foram alteradas: 20,0 kV, 20 nA por 20 segundos. Para elementos traços, as condições foram de 20,0 kV, 100 nA por 100 segundos (50 segundos para o *background*) sob as mesmas condições de vácuo. O limite de interferência foi de aproximadamente 0,08%. A distribuição dos elementos medidos e cristais analisadores associados nos espectrômetros foram os seguintes: espectrômetro 1 (TXE-type): F (*LDE1*), Na, Mg (*TAP*); espectrômetro 2 (TXE-type): Si, Al (*TAP*); espectrômetro 3 (XCE-type): Ca, K, Cl (*PETJ*); espectrômetro 4 (XCE-type): Ti, Cr, Sr (*PETJ*); e espectrômetro 5 (H-type): Ni, Fe, Mn, V, Ba (*LIFH*).

Todas as amostras foram cortadas e preparadas como lâminas delgadas, polidas e revestidas com uma película de carbono gerado pela passagem de uma corrente de 50-60 A em uma evaporadora Edwards Auto-306 sob condições de vácuo de $\sim 2 \times 10^{-4}$ mbar. A espessura do revestimento foi de aproximadamente de 25-30 nm.

Os resultados obtidos nas análises via EMPA para a amostra ZPC deste projeto são inéditos e não publicados. Por esta razão os mesmos foram incorporados a esta dissertação e serão apresentados na seção 4.1.

3.2 Amostra padrão - NST

Ademais, como descrito na introdução, a amostra NST também foi analisada neste projeto sob as mesmas condições da ZPC a fim de estabelecer parâmetros de comparação futura na aplicação do conjunto aqui obtido em modelos de *annealing*. Especificamente, no caso da amostra NST, foram analisados somente os traços espontâneos. Além disso, a análise da amostra NST serviu de calibração ao mestrando quanto a seu desenvolvimento como microscopista.

Os zircões oriundos da região de Nisatai, situada na parte norte da Serra Kitakami, nordeste do Japão foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Takahiro Tagami, especialista em *annealing* do zircão na TTF e que é professor na *Division of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto, Japão*.

Segundo Tagami et al., (1995), a NST é um tufo vulcânico com idades em zircão via TTF de $21,8 \pm 1,4$ Ma. Além disso, a mesma foi datada via K-Ar com idade de $21 \pm 0,3$ Ma (YAMADA et al., 1998). Os resultados concordantes entre os dois métodos sugerem uma aplicabilidade potencial da NST para a calibração dentro das metodologias K-Ar e TTF. Além disso, os comprimentos médios são concordantes entre os traços espontâneas e induzidas, e isso confirma tanto o rápido resfriamento da rocha após sua formação, quanto a ausência de reaquecimentos que poderiam comprometer a estabilidade dos traços (YAMADA et al., 1995). Esse conjunto de evidências apoia a NST como candidata potencial para um padrão de idade geológica.

3.3 Alíquotas, tratamento prévio e irradiação

Os grãos de zircão das amostras ZPC e NST foram recebidos prontos para montagem, ou seja, após a rocha coletada sofrer os processos de fragmentação e posterior separação por gravidade. Ao fim desse processo a seleção do grão de zircão foi realizada dentro de uma fração pesada ($>3.33 \text{ g/cm}^3$) final que contém, além do zircão, monazita, titanita e alguns outros contaminantes como sulfetos não metálicos (MALUSÀ; FITZGERALD, 2019).

Para a obtenção do conjunto de dados desta dissertação, a amostra ZPC foi dividida em duas alíquotas.

A primeira alíquota foi segmentada em doze partes contendo cada uma aproximadamente 200 grãos de zircão. Cada uma destas partes foi submetida a uma condição de tratamento térmico (descrito na seção 3.4), originando o processo de *annealing* dos traços de fissão espontâneos presentes no material. Os respectivos grãos são chamados a partir de agora no texto, Tabelas e Figuras de *ZPC Fóssil*.

A segunda alíquota da amostra ZPC foi inicialmente submetida a um aquecimento de 1100 °C durante 1h. Este tratamento teve o objetivo de apagar totalmente os traços de fissão espontâneos da amostra. Posteriormente, realizou-se a irradiação desses grãos no reator nuclear do IPEN/CNEN, São Paulo utilizando-se nêutrons térmicos em fluência nominal de 1×10^{15} nêutrons/cm² para se induzir a fissão do isótopo ²³⁵U produzindo, desta forma, traços de fissão induzidos no material. Os grãos dessa alíquota serão, a partir de agora, descritos no texto, Tabelas e Figuras como ZPC Induzida

Após a irradiação, essa segunda alíquota foi dividida em treze partes, com aproximadamente 200 grãos cada. Doze destas partes foram submetidas a tratamento térmico (descrito na seção 3.4) e a parte restante (sem tratamento nesta etapa) foi utilizada na determinação do comprimento médio (L_0) dos traços de fissão induzidos, parâmetro necessário para obtenção do grau de *annealing* dessa alíquota.

Para obtenção do conjunto de dados de comparação, uma alíquota da amostra NST foi dividida em doze partes, com aproximadamente 200 grãos cada, que foram submetidas aos mesmos tratamentos térmicos impostos a amostra ZPC. Os grãos da amostra NST serão, a partir de agora descritos no texto, Tabelas e Figuras como *NST Fóssil*.

3.4 Tratamento térmico das amostras para conjunto de *annealing*

Em experimentos que envolvem tratamento térmico, do ponto de vista estatístico, a escolha de tempo e temperatura é uma das questões a serem respondidas (GALBRAITH, 2005). Neste estudo, essa escolha foi realizada a partir

de um modelo estatístico chamado D-Optimal estabelecido por Moreira et al. (2005) para modelos de *annealing*, em uma metodologia baseada em um algoritmo estatístico conforme De Aguiar et al. (1995).

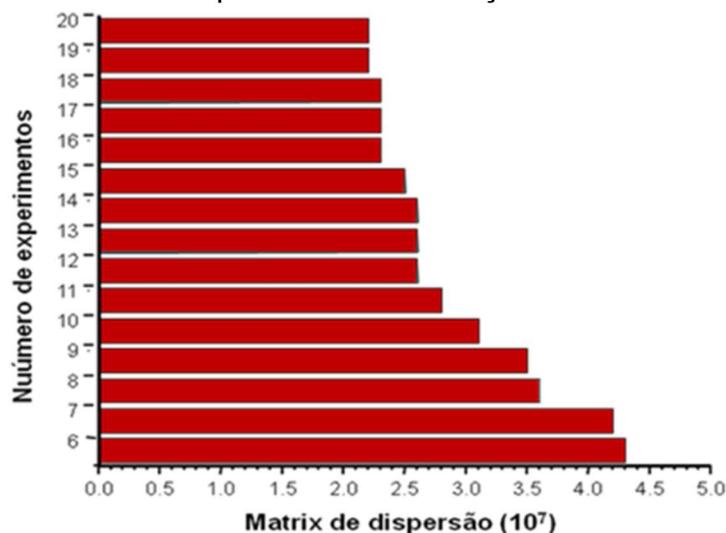
Esta metodologia estatística é utilizada para determinar o número ideal de experimentos que minimiza a dispersão dos parâmetros do modelo cinético de *annealing* de traços de fissão. Neste trabalho, foi utilizado o modelo cinético de Guedes et al. (2005, 2013) nessa determinação. Esta escolha foi baseada na perspectiva de estabelecimento deste modelo físico fenomenológico sobre os demais.

Para aplicação do modelo estatístico, inicialmente define-se o espaço de possíveis experimentos, que contém todas as variáveis de condições experimentais, neste caso, combinações de tempo e temperatura. A metodologia gera uma matriz $p \times m$, cujas m linhas representam o número de experimentos que se deseja realizar e as p colunas correspondem aos parâmetros da função que descreve o modelo cinético a ser ajustado. Cada elemento da linha é a derivada parcial dessa função em relação a cada parâmetro do modelo cinético.

Aplicando o algoritmo D-Optimal é possível determinar a matriz de experimentos que minimiza a dispersão dos parâmetros como função das condições de tempo e temperatura, dentre todas as matrizes possíveis considerando o espaço total de experimentos que poderiam ser realizados.

No presente trabalho, o espaço dos possíveis experimentos correspondeu a tempos de aquecimentos de 1, 10 e 100 horas e temperatura variando entre 300 e 750°C, com intervalo de 25°C, resultando em até 54 experimentos a serem desenvolvidos. A Figura 3 representa o número de experimentos em função da matriz de dispersão obtida após a aplicação do algoritmo D-optimal.

Figura 3 – Número de experimentos em função da matriz de dispersão.



Fonte: o autor.

Na Figura 3, verifica-se que a matriz de dispersão apresenta comportamento com menor variação a partir de 12 experimentos. Para um número maior de experimentos, há melhoria na matriz, porém com pequena variação na sua dispersão, justificando assim a escolha de doze configurações experimentais, que são relacionadas em detalhes na Tabela 2.

Tabela 1 – Experimentos escolhidos com auxílio do *D-optimal* marcados nos quadrantes.

<i>Tempos (h)</i>	<i>Temperaturas (°C)</i>												
	500	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775	800
1													
10													
100													

Fonte: o autor.

Os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Cronologia do Departamento de Cronologia e Raios Cósmicos (DRCC) do IFGW-UNICAMP e no Laboratório de Microscopia do Grupo TRACKs do Departamento de Física, Química e Matemática (DFQM) da UFSCar, campus Sorocaba. As amostras ZPC foram tratadas termicamente no IFGW-UNICAMP com o forno da AGM Labor, fabricado pela indústria Forlabo Ltda (adaptado pelo laboratório DRCC), que realiza o controle de temperatura com dois termopares tipo K, um conectado ao forno e o outro ao

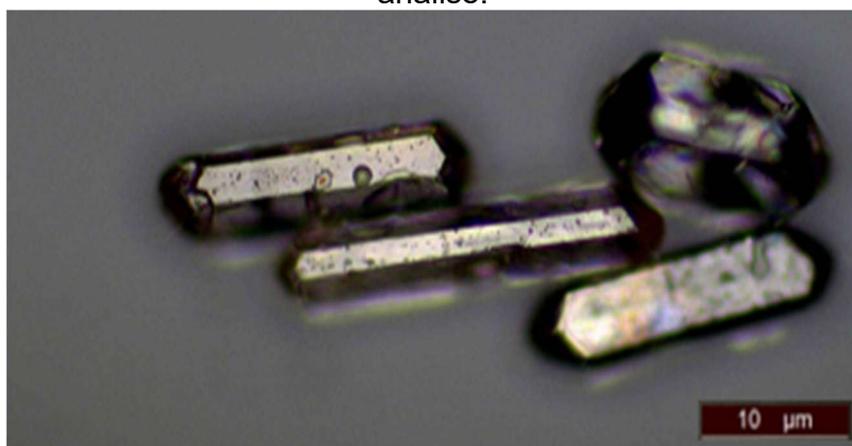
porta-amostra. Esses termopares são ligados a um Controlador Universal de Processos N1100 (da marca NOVUS). Os dados são guardados em um *data logger* conectado a um *no break*, garantindo que os dados fiquem guardados caso haja uma queda de energia. A amostra NST foi tratada termicamente no DFQM com o forno modelo LF00212 fabricado pela Fornos Jung Ltda, cujo controle de temperatura é realizado por termopares conectados ao forno e ao Controlador Universal de Processos N1200 da marca NOVUS.

3.5 Montagem, lixamento, polimento e ataque químico das amostras

Para análise dos traços, os grãos precisam exibir uma superfície plana e polida. Embora a TTF seja menos exigente quanto a estas características (MALUSÀ; FITZGERALD, 2019), adotou-se alguns fatores seletivos para a montagem da amostra, por exemplo, grãos com homogeneidade de tamanho, face cristalina nítida e reconhecível (i.e.; grão euédrico), sem inclusões e não zonados.

A Figura 4 apresenta um exemplo dos grãos que foram selecionados para os tratamentos térmicos nesta dissertação com o eixo cristalográfico C orientado horizontalmente.

Figura 4 – Imagem em microscópio óptico de grãos euédricos selecionados para análise.



Fonte: o autor.

Para fazer a montagem, os grãos, com a ajuda de uma lupa binocular (aumento nominal de 4X10 - marca Leica EZ4), são colocados um a um, com uma ponta aguda de metal, em uma lâmina de alumínio previamente untada com graxa

transparente para que não escorreguem. Desta forma, se mantém a face que contém o eixo cristalográfico C paralela à lâmina de alumínio. A seguir, a lâmina contendo os grãos é colocada em uma estufa até atingir a temperatura de ~ 320 °C, e então coloca-se um pedaço adequado de teflon (1 cm X 1 cm) em pé até ele ficar levemente grudado na lâmina e quando isto acontece o teflon é levado lentamente à lâmina até ficar paralelo a ela. Finalmente se exerce uma pressão sobre o teflon até que os grãos de zircão fiquem incrustados totalmente nele. O teflon utilizado é do tipo PFA especial, transparente e que suporta até 320 °C de temperatura.

Após a montagem no teflon, a amostra é lixada em três etapas: lixa 1200#, manualmente; lixa 2400#, 4 minutos, 70 rpm na politriz; e por último a lixa 4000#, 6 minutos, 60 rpm na politriz. É importante frisar que o lixamento deve ser feito com muito cuidado, pois qualquer descuido no tempo e pressão sobre a amostra pode ocasionar a perda de grãos de zircão. Posteriormente a amostra é polida com pasta de diamante de granulometria de $\frac{1}{4}$ μm durante 10 minutos, 60 rpm na politriz.

As condições de preparo acima foram configuradas e utilizadas pelo grupo TRACKs, constituindo um protocolo de montagem de amostras, definido a partir da prática e experiência do grupo durante os anos de trabalho.

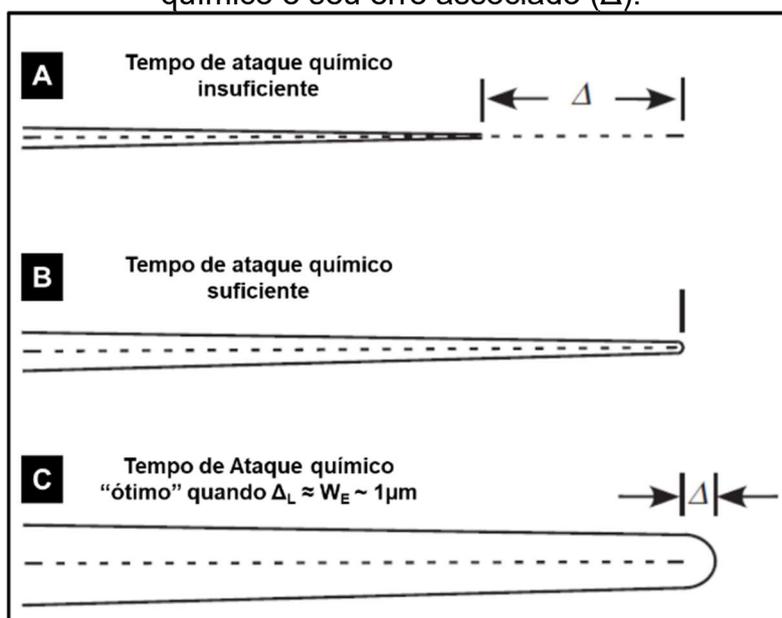
Após o processo descrito acima, as amostras montadas e polidas foram submetidas ao ataque químico para abertura dos traços latentes. Para tanto, foram realizados sucessivos ataques químicos em tempos variáveis, até a obtenção da condição ótima de revelação, conforme será detalhado mais à frente no texto.

Antes, porém, cabe destacar alguns parâmetros que influenciam na revelação dos traços. O processo de abertura do rasto latente ocorre a partir da combinação de duas taxas de ataque químico: taxa de ataque químico da superfície (V_s) e taxa de ataque químico do traço e (V_t). Essas taxas variam conforme a solução química adotada, e V_s pode variar em diferentes direções do material, caso haja anisotropia resultante de sua estrutura cristalina. Portanto, a realização de experimentos individuais de ataque químico (tempo versus comprimento do traço), para o estabelecimento de correlação entre essas taxas e a determinação de um tempo ótimo de ataque, se torna impraticável (HASEBE; TAGAMI; NISHIMURA, 1994). As soluções químicas que podem ser utilizadas para a revelação dos traços latentes foram estabelecidas empiricamente pelos diferentes grupos de pesquisa e uma relação de reagentes para diversos minerais pode ser obtida em Malusá; Fitzgerald (2019).

O processo de revelação do traço latente é dividido em três estágios. Um inicial onde o comprimento do traço é revelado por V_t à medida que a solução avança rapidamente pelo canal do traço de fissão. Neste estágio a extremidade do traço é de difícil reconhecimento, provocando uma revelação do comprimento menor que o traço latente. O segundo estágio é atingido quando podemos identificar a extremidade do traço de fissão, e, então o comprimento do traço é revelado. Em um último estágio o ataque químico ocorre a taxa V_s que é muito menor que V_t . Para mica muscovita, por exemplo, $V_s < 10^4 V_t$ (WAGNER; VAN DEN HAUTE, 1992)). Essa diferença nas taxas possibilita que a solução química percole pelo cristal e revele a maior quantidade possível de traços confinados. (LASLETT; GLEADOW; DUDDY, 1984).

A Figura 5 ilustra os estágios descritos acima, onde em A) estão representados os traços revelados parcialmente, B) os traços revelados completamente e em C) aqueles com um comprimento ligeiramente maior que o traço latente, devido a maior duração do ataque. Em cristais, como dito antes, a taxa de ataque químico é altamente anisotrópica e a largura dos traços confinados (W_e) é utilizada para determinar o tempo ótimo de ataque, que é estabelecido quando $\Delta_L \approx W_e \sim 1 \mu\text{m}$. (TAGAMI; O'SULLIVAN, 2005).

Figura 5 – Estágios da revelação dos traços latentes conforme andamento do ataque químico e seu erro associado (Δ).



Fonte: Tagami; O'Sullivan (2005), modificado pelo autor.

Conforme discutido e observado na Figura 5, o ataque químico afeta diretamente o comprimento dos traços confinados, pois se realizado em um tempo insuficiente revela um comprimento menor que o comprimento do traço de fissão e se realizado além do tempo necessário revela um comprimento maior do que desse traço. Para contornar essa dificuldade neste trabalho, após cada tempo de ataque, a amostra foi observada em microscópio ótico e avaliada conforme critério para o tempo “ótimo” descrito por Yamada et al., (1995a; 1995b), que estabelece que o ataque químico adequado será atingido quando os traços confinados tiverem largura entre 0,5 e 1,0 μm .

Para este estudo, utilizou-se uma solução eutética de NaOH:KOH (1:1), a uma temperatura de 225 °C, conforme indicado por Gleadow; Hurford; Quaife, (1976). O tempo total de ataque químico, para obtenção da condição ótima variou para as diferentes amostras. No caso das amostras ZPC Fóssil foi de 33 horas, da ZPC Induzida de 35 horas e da amostra NST, o período variou entre 33 e 39 horas.

3.6 Análise ao Microscópio Ótico

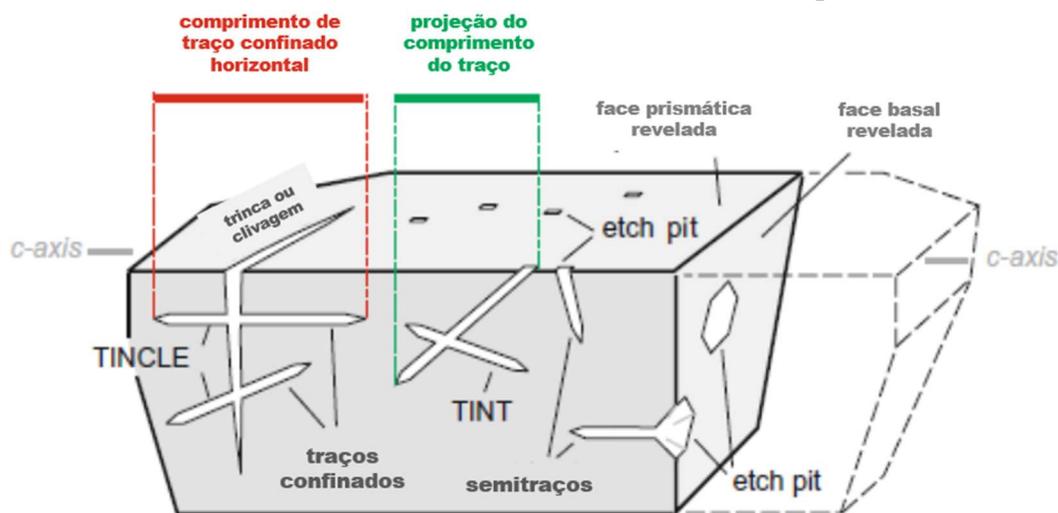
A análise dos traços ao microscópio ótico foi realizada em um sistema composto por um microscópio Leica 2700M com câmera Leica, modelo DMC2900, a seco, em luz refletida, com aumento nominal de 1500x. A aquisição das imagens e as medições foram realizadas no software Leica *Application Suite* (LAS), Versão 4.8.0 (*Build* 154).

Cada traço medido em seu respectivo grão de zircão foi devidamente registrado em imagem catalogada e indexada individualmente para cada amostra.

Convém ressaltar que para diferenciar um traço de fissão de outros defeitos que também foram revelados pelo ataque químico, reconhecemos como um traço de fissão aqueles que apresentam as seguintes características: a) formam defeitos em linha; b) são retos; c) são orientados aleatoriamente; d) possuem um comprimento limite de $\sim 20 \mu\text{m}$; e) são totalmente apagados quando submetidos a um tratamento térmico em temperatura adequada. A característica a) separa os traços de fissão e deslocamentos de outros defeitos na rede cristalina, enquanto as demais características permitem distinguir os traços de fissão daqueles que são deslocamentos (FLEISCHER; PRICE, 1964).

Nesta análise, os traços medidos (e somente eles) são aqueles paralelos e completamente inseridos abaixo da superfície. A Figura 6 apresenta uma ilustração dos traços. Neste diagrama somente o traço identificado com “comprimento de traço confinado” seria medido.

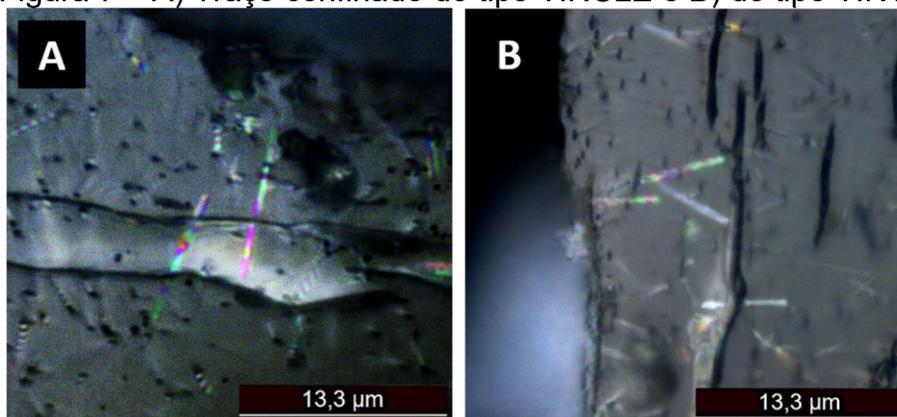
Figura 6 – Disposição dos traços durante o ataque químico. Os traços que cortam a superfície são os contados (obtenção da densidade), e os traços confinados paralelos à superfície, são medidos para utilização na reconstrução da história térmica do mineral e estudos de *annealing*.



Fonte: modificado de Malusà; Fitzgerald, (2019).

Além disso, os traços confinados são geralmente classificados em TINT's (i.e., *Track-IN-Track*), quando são revelados por intersectarem um outro traço e TINCLE's (i.e., *Track-IN-CLEavage*) quando são revelados por atravessarem uma clivagem ou fratura do cristal (LASLETT et al., 1982). A Figura 7 apresenta o exemplo de um traço TINCLE (Figura 7A) e TINT (Figura 7B), facilmente observáveis pelo efeito de difração da luz, que os torna mais brilhantes do que o material ao redor. Nesta dissertação, os comprimentos destes traços foram medidos sem distinção por classificação.

Figura 7 – A) Traço confinado do tipo TINCLE e B) do tipo TINT.



Fonte: o autor.

3.7 Modelos de *annealing* de traços de fissão

Os modelos que buscam descrever o comportamento de redução dos traços de fissão são baseados em experimentos de *annealing* e utilizam equações empíricas ou semiempíricas devido à dificuldade de compreensão do processo de apagamento dos traços. No caso do zircão o processo de ataque químico aparece como uma dificuldade extra. Segundo Green et al., (1988), para a aplicação a problemas geológicos, é preferível uma equação que possa ser ajustada aos dados e que produza resultados coerentes com as restrições geológicas, quando extrapolado para tempos nesta escala, do que uma equação teórica que não respeite os dados observados.

As equações empíricas empregadas nos modelos de *annealing* possuem o formato geral abaixo:

$$g(L) = f(t, T) \quad (1)$$

Onde a função $g(L)$, é uma função de transformação de L ou do grau de *annealing* representado pela fração L/L_0 , sendo L o comprimento médio em cada tratamento térmico e L_0 o comprimento médio em uma amostra que não experimentou *annealing*. A função $f(t, T)$ depende de parâmetros geométricos específicos extraídos do pseudo espaço⁹ de Arrhenius conforme o modelo de ajuste adotado (GUEDES et al., 2013).

⁹ Em matemática e física teórica, um pseudo- espaço euclidiano é um espaço “n” real de dimensão finita junto com uma forma quadrática não degenerada “q”.

O diagrama de Arrhenius permite a extrapolação do comportamento de encurtamento dos traços de fissão para a escala geológica. Este diagrama é construído a partir do grau de *annealing* (r), e representado em um plano cartesiano pelo logaritmo do tempo ($\ln t$) versus o inverso da temperatura ($1/T$) (GREEN et al., 1985). As curvas geradas no diagrama são representadas pela equação fundamental conforme veremos na Equação (2).

Conforme mencionado anteriormente, neste estudo aplicou-se aos conjuntos de dados obtidos das amostras ZPC Fóssil e ZPC Induzida, os modelos propostos por Crowley et al. (1991), que utiliza a geometria *Fanning¹⁰ Curvilinear* do pseudo espaço de Arrhenius, e o modelo de Guedes et al. (2013).

3.7.1 *Fanning Curvilinear* (FC) - Crowley et al., (1991)

Podemos obter curvas de contorno que representam o grau de *annealing* do traço de fissão quando os dados são plotados em um espaço ($1/T, \ln t$). No diagrama de Arrhenius, essas curvas de contorno possuem a forma:

$$\ln t = A(r) + B(r) f(T) \quad (2)$$

onde $= \frac{L}{L_0}$; A é o parâmetro que intercepta a imagem da função no eixo $\ln t$ e B é a inclinação da curva desde que $f(T) = 1/T$.

Portanto, dependendo da forma funcional de B e $f(T)$, várias geometrias de contorno são possíveis.

Uma geometria inovadora é proposta neste mesmo artigo quando o autor estabelece uma conexão com a energia de ativação (E) como função de $g(L)$ na Equação (2), quando $f(T) = 1/T$:

$$E = \frac{k(g(r; \alpha; \beta) - C_0)}{C_1} \quad (3)$$

¹⁰ Geometria composta por contornos não paralelos entre si.

Onde, k é a constante de Boltzmann; $g(r; \alpha, \beta)$ é a função de transformação da razão $r = \frac{L}{L_0}$ e seus parâmetros α e β dependem do mineral utilizado; C_0 e C_1 são parâmetros geométricos calculados a partir do gráfico de Arrhenius.

Porém, o próprio autor afirma que essa conexão somente pode ser melhor compreendida após modelos teóricos baseados em observações nos processos em escala atômica serem desenvolvidos, direção perseguida por modelos cinéticos como o de Guedes et al. (2013), que veremos adiante.

Assim, Crowley et al., (1991), a partir do gráfico de Arrhenius obtém uma equação com um mínimo de parâmetros necessários para caracterizar a geometria *Fanning Curvilinear*:

$$\ln t = A(r) + B(r) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

Após a parametrização, as funções ficam assim definidas e representam respectivamente o lado esquerdo e direito da igualdade conforme a Equação (1):

$$g(r) = \frac{\left[\frac{(1-r\beta)^\alpha}{\beta}\right] - 1}{\alpha} \quad (5)$$

$$f(t, T) = C_0 + \frac{(C_1 \ln t + C_2)}{\ln\left(\frac{C_3}{T}\right)} \quad (6)$$

Ficando a equação na seguinte forma:

$$\frac{\left\{\left[\frac{(1-rC_5)^{C_4}}{C_5}\right] - 1\right\}}{c_4} = C_0 + C_1 \frac{\ln t - C_2}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - C_3} \quad (7)$$

Sendo C_0, C_1, C_2, C_3, C_4 e C_5 parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados.

3.7.2 Modelo de Guedes et al., (2013)

Este modelo avança na direção de se estabelecer como um modelo físico fenomenológico ao promover um melhoramento do modelo semiempírico de Guedes et al. (2005) que já incorporava em sua equação $f(t, T)$ parâmetros que consideram que um traço de fissão é composto pelo deslocamento de um átomo e sítios vacantes. Este desarranjo coloca a porção da rede cristalina que define o traço em um estado de maior energia que o restante da rede e a restauração ocorre de forma gradativa conforme os defeitos conseguem passar pela barreira energética para uma posição de menor energia modificando o estado geral da rede cristalina a cada evento de passagem. Além disso, a equação $g(L)$ contempla um parâmetro ligado ao ataque químico, Carlson (1990), que é um modelo semiempírico, também apresenta uma opção nesse sentido, porém, considera a restauração da rede cristalina como independente dos defeitos remanescentes na estrutura do cristal, quando estudos em TEM (*Transmission Electron Microscopy*) fornecem informações de que o apagamento do traço de fissão no zircão se deve à recombinação de interstícios e vacâncias (GUEDES et al., 2013).

O modelo de Guedes et al., (2013) é uma contraposição aos modelos empíricos (CROWLEY; CAMERON; SCHAEFER, 1991; GALBRAITH; LASLETT, 1997; GUEDES et al., 2007; KETCHAM; DONELICK; CARLSON, 1999; LASLETT et al., 1987; LASLETT; GALBRAITH, 1996a; RAHN et al., 2004; YAMADA; MURAKAMI; TAGAMI, 2007) que não consideram a barreira potencial de energia da restauração da rede cristalina nem o ataque químico em suas equações.

Tais modelos empíricos e semiempíricos, não se ajustam perfeitamente aos dados quando o experimento de *annealing* é conduzido em alta temperatura e tempos curtos, como o apresentado por Murakami et al. (2006).

Para implantar um modelo que contemple esse ajuste é estabelecido como premissa uma temperatura limite¹¹ (LI et al., 2011) (T_0), que independe do grau de *annealing*, e o tempo¹² necessário para a restauração da rede cristalina (t_0), pode ser calculado conforme a expressão abaixo:

¹¹ Conforme estudos realizados pela irradiação iônica em minerais e cerâmicas sintéticas.

¹² Representa o ponto tempo-temperatura (*fanning point*) onde a partir do qual as linhas de *iso-annealing* emergem,

$$\lim_{T \rightarrow T_0} t = t_0 \quad (8)$$

No pseudo espaço de Arrhenius esta condição se torna:

$$\lim_{1/T \rightarrow 1/t_0} \ln t = \ln t_0 \quad (9)$$

Tal ajuste não foi possível no modelo semiempírico de Carlson (1990), porém, a estrutura do modelo de Guedes et al., (2005) permitiu as alterações propostas por Guedes et al. (2013).

As equações (10) e (11), representam a estrutura do modelo de Guedes et al., (2005) e são oriundas da premissa de que os traços de fissão são compostos de átomos deslocados e sítios vacantes:

$$g(L) = \frac{L}{L_0} = \exp\{-n \exp[-10,24 w (U(t, T) - k_B T)^{\frac{1}{2}}]\} \quad (10)$$

Nesta equação, n é o parâmetro referente ao ataque químico, w e U são parâmetros característicos da largura e altura, respectivamente, da barreira de potencial de energia e k_B é a constante de Boltzmann.

A variação da altura da barreira de energia $U(t, T)$ é representada pela equação 11 e é simplesmente a forma que produziu um melhor ajuste aos dados experimentais.

$$f(t, T) = U(t, T) = U_0 - A_1 \ln t - A_2 (\ln t)^2 \quad (11)$$

Os parâmetros A_1 e A_2 na equação (11) controlam a dependência do tempo da barreira de energia.

Assim, a condição estabelecida pela equação (8) é atendida ao incluir a estrutura abaixo na equação (10):

$\frac{\ln \frac{t}{t_0}}{\varepsilon(T)}$, sendo $t_0 = \frac{\hbar}{2U_0}$; e que obedece a condição $\lim_{T \rightarrow T_0} \varepsilon(T) = 0$; que torna a equação 9 verdadeira.

Obtém-se finalmente a equação (12), que introduz a dependência da temperatura na altura da barreira de energia, e onde $\varepsilon(T)$ pode ser qualquer função que torne verdadeira a equação (9).

$$f(t, T) = U(t, T) = U_0 - \frac{A_1 \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)}{\varepsilon(T)} \quad (12)$$

A equação (12) ainda tem a vantagem de utilizar a função $\varepsilon(T)$ que possui três opções de equação, para um melhor ajuste dos dados:

$$i) \varepsilon(T) = \frac{T_0 - T}{T_0}; \quad ii) \varepsilon(T) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}; \quad iii) \varepsilon(T) = \ln\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left(\frac{1}{T_0}\right)$$

Sendo *i)* forma simples da função; *ii)* utilizada pelo modelo *fanning-linear* e *iii)* utilizada pelo modelo *fanning-curvilinear* utilizado neste projeto.

Assim, se tem três opções para $\varepsilon(T)$ e se escolhe aquela que resulta em melhor extrapolação para a escala geológica.

A equação (13) representa a escolha pela opção *iii)* que é utilizada neste projeto para o ajuste do modelo de Guedes et al., (2013) ao conjunto de dados.

$$r = \exp \left\{ -n \exp \left[-10,24 w \left(U_0 - A_1 \frac{\ln t - \ln t_0}{\ln \frac{1}{T} - \ln \frac{1}{T_0}} - k_B T \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (13)$$

Onde $C_0 = U_0$; $C_1 = A_1$; $C_2 = \ln(t_0)$; $C_3 = \ln(1/T_0)$; $C_4 = n = 100$ e $C_5 = 10,24 w$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados dados de composição química das amostras estudadas, obtidos previamente pelo grupo de pesquisa do qual o mestrando faz parte, seguidos dos resultados do conjunto de *annealing* obtidos nesta dissertação e dos ajustes aos modelos propostos e da discussão desses ajustes.

São apresentados resultados para a amostra central deste projeto (amostra ZPC) para traços de fissão espontâneos e induzidos. A partir da incorporação destes dados a modelos de *annealing*, foi possível avaliar o comportamento relativo entre os traços espontâneos e induzidos frente aos tratamentos térmicos e, por fim, extrapolar tais considerações para tempos geológicos. Além disso, são apresentados os resultados obtidos para a amostra padrão (NST).

4.1 Composição química da amostra ZPC via EMPA

Como citado na seção 3.1.1., a amostra ZPC foi submetida à análise de componentes pesados e Elementos Terras-Raras (ETR) via EMPA. Os resultados são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4 que apresentam respectivamente a composição química em percentual de massa atômica para os óxidos, em valores de ppm quando referente aos respectivos cátions e para os ETR.

Os componentes pesados, ou também chamados na literatura de elementos maiores, neste caso, são os óxidos que apresentam uma concentração acima de 1% em massa do total da amostra e os elementos menores são os que possuem uma concentração entre 1 e 0,1% em massa do óxido correspondente. Ainda os ETR são os que apresentam concentrações inferiores a 0,1% em massa do óxido correspondente (MYRON, 2003).

Tabela 2 – Elementos maiores e menores - ZPC em % de massa atômica - EMPA.

Grão	HfO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	UO ₂
(1,4)	0,84	33	66	0,01
(1,5)	0,72	33	64	0,01
(1,8)	0,71	34	67	0,01
(2,3)	0,63	33	66	0,01
(2,5)	0,65	33	65	0,01
(2,8)	0,68	34	67	0,01
(3,1)	0,75	33	66	0,01
(3,4)	0,71	33	65	0,01
(4,1)	0,58	33	65	0,00
(4,2)	0,79	34	65	0,01

Fonte: o autor.

Tabela 3 – Elementos maiores e menores - ZPC em ppm - EMPA.

Grão	Na	Mg	K	Ti	Ca	Nb	Fe	Mn	Ba	U	Th	Sr
(1,4)	102	4	144	22	104	20	141	192	208	88	56	981
(1,5)	56	0	93	0	156	1	448	45	38	65	88	1.595
(1,8)	9	10	69	0	18	0	124	212	85	72	47	667
(2,3)	66	5	65	107	22	0	70	142	381	58	29	656
(2,5)	125	76	141	86	169	42	328	124	267	99	77	1.338
(2,8)	98	63	93	0	52	0	251	128	383	110	18	1.084
(3,1)	52	38	123	4	85	29	278	118	624	84	51	1.187
(3,4)	291	69	91	0,0	559	12	150	338	3	78	56	813
(4,1)	58	67	23	17	39	15	152	156	679	26	42	736
(4,2)	163	11	77	0	175	7	149	348	240	81	60	745

Fonte: o autor.

Tabela 4 – Elementos Terra Rara - ZPC em ppm - EMPA.

Grão	Nd	Eu	Dy	Lu	Ce	La	Sm	Er	Yb	Pr	Ho	Gd
(1,4)	206	29	498	25	384	34	38	67	93	226	70	14
(1,5)	168	76	315	320	261	48	45	153	88	58	72	31
(1,8)	117	105	764	302	115	62	162	63	160	137	153	20
(2,3)	207	22	577	294	461	44	3	60	121	50	96	102
(2,5)	142	207	939	266	608	50	128	93	54	186	75	21
(2,8)	388	434	307	70	262	4	19	26	255	252	26	106
(3,1)	223	211	590	292	296	87	157	55	91	76	116	36
(3,4)	246	154	533	372	213	0	148	24	104	184	58	129
(4,1)	329	198	572	16	270	0	114	55	61	161	77	126
(4,2)	19	64	1.013	62	105	34	10	96	176	48	74	106

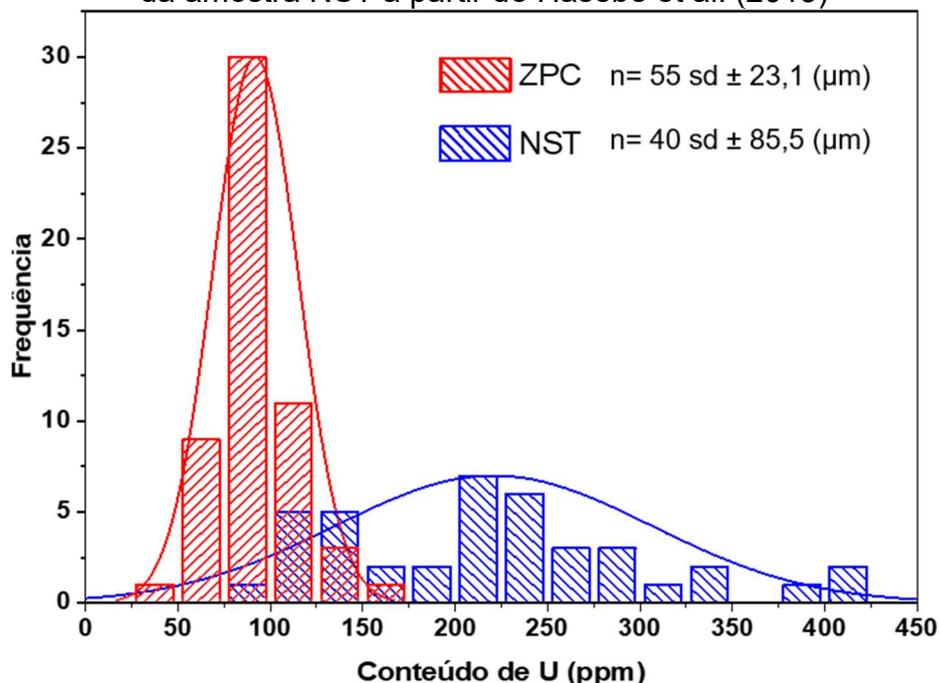
Fonte: o autor.

Quanto à composição, a amostra ZPC apresentou similaridade básica com o esperado para o mineral zircão. Os principais óxidos são, nesta ordem, ZrO₂, SiO₂,

HfO₂ e os percentuais médios obtidos para os mesmos de 66,7%, 33,4% e 0,7%, respectivamente, estão de acordo com a literatura (DIAS et al., 2009; MURAKAMI et al., 1991; TELLO et al., 2012; UTSUNOMIYA et al., 2004; ZHANG et al., 2000). Diante disso, o interesse voltou-se para os elementos menores, principalmente para o que poderia de forma mais efetiva, alterar o comportamento dos traços de fissão frente aos tratamentos térmicos (ou *annealing* em condições naturais).

Reconhecidamente, o conteúdo de U, pode afetar esse comportamento e os resultados obtidos via EMPA mostram uma concentração média de óxido de Urânio em 0,01% (Tabela 2), o equivalente médio a 76 ppm (Tabela 3). A fim de refinar e enriquecer as informações relativas ao conteúdo de U, dados de Dias et al. (2017, 2020) da amostra foram compilados. A Figura 8 apresenta dados que, somados ao da Tabela 3, totalizam 55 grãos da amostra ZPC analisados. Esses dados são comparados na Figura, com dados da amostra NST, obtidos de 40 grãos de zircão, por Hasebe et al. (2013).

Figura 8 – Conteúdo de U obtido por Dias et al. (2017, 2020) para a amostra ZPC e da amostra NST a partir de Hasebe et al. (2013)



Fonte: o autor.

Observa-se na Figura 8 que o conteúdo de U varia entre 26 e 152 ppm (média de 92 ppm) com um desvio padrão de 23,1 (μm) para as amostras ZPC e fica entre 96 e 423 ppm (média de 222 ppm) com um desvio padrão de 85,5 (μm) para as amostras NST. Estes resultados mostram que as amostras ZPC apresentam menor

dispersão na distribuição e menor conteúdo de U. De acordo com Garver e Kamp (2002), o conteúdo de urânio, além de restringir a seleção de grãos aptos para a TTF, também interfere na ZAP, ou seja, na estabilidade dos traços de fissão. Desde Kasuya e Naeser (1988) é sabido que a estabilidade térmica dos traços de fissão no zircão diminui com o aumento do dano de radiação (associada ao conteúdo do U) e o tempo em escala geológica a que o mineral permaneceu na ZAP, no caso dos traços espontâneos. Portanto, os limites ZAP são dependentes do histórico de tempo-temperatura das amostras.

Desta forma, as amostras ZPC devem apresentar maior estabilidade térmica dos traços de fissão, o que será possível verificar com o ajuste dos modelos de *annealing*, na seção 4.3.

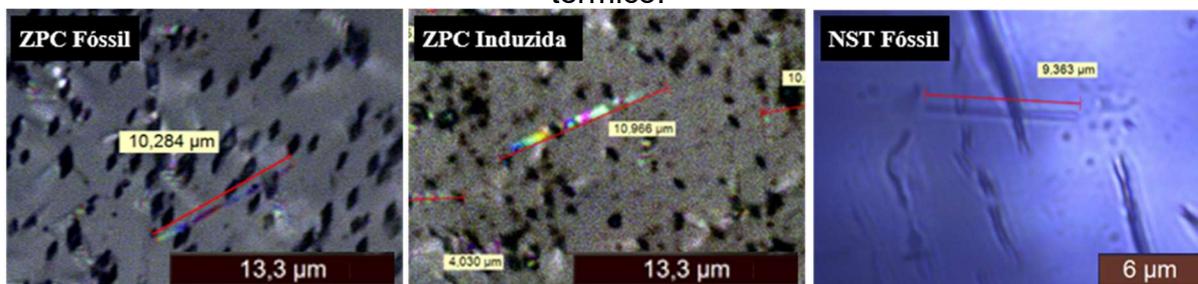
4.2 Conjunto de dados de *annealing* para amostra ZPC e NST

Após as etapas descritas nas seções 3.3 a 3.5, os comprimentos dos traços de fissão foram medidos ao microscópio ótico com aumento nominal de 1500x.

Em uma etapa inicial, foram obtidos os valores de L_0 para a amostra ZPC, que corresponde ao comprimento do traço sem qualquer tratamento térmico. Este valor é usado como referência a fim de avaliar o grau de *annealing* sofrido pela amostra.

Após a medida de 153 traços, obteve-se os valores médios de $10,31 \pm 0,17$ μm , para os traços de fissão espontâneos e $10,44 \pm 1,27$ μm para os traços de fissão induzidos. No caso da amostra NST, foi utilizado o valor de L_0 de Tagami et al. (1998) e Yamada et al. (2003), de 11,05 μm . A Figura 9 apresenta traços de fissão representativos da medida (em microscópio ótico sob luz refletida e transmitida) de L_0 para cada uma das amostras analisadas.

Figura 9 – Imagens representativas da medida em microscopia óptica (reflexão e transmissão) do comprimento L_0 dos traços de fissão sem exposição a tratamento térmico.



Fonte: o autor.

Em seguida foram realizadas as medições dos comprimentos de todos os traços de fissão nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos descritos na seção 3.4. A Figura 10 apresenta imagens representativas da microscopia óptica, sob luz refletida e transmitida, de traços de fissão da amostra ZPC Induzida. Na Figura, fica perceptível o encurtamento dos traços de fissão com a variação dos parâmetros de tratamento térmico.

O conjunto de dados completo para a amostra ZPC Fossil e ZPC Induzida é apresentado na Tabela 5, onde são fornecidas as seguintes informações: tempo de tratamento térmico (t), temperatura do tratamento térmico (T), tempo de ataque químico (t_e), número de traços medidos (N), valores de comprimento médio (L), desvio padrão (sd) e incerteza (se) para a medição de L médio, razão (L/L_0) e desvio padrão (sdr) dessa razão.

Na Tabela 5, observa-se que o comprimento médio do traço de fissão (L) para as amostras submetidas a tratamento térmico apresenta uma redução em relação ao comprimento dos traços nos grãos que não *annealing* foram expostos ao tratamento (L_0), demonstrando o processo de *annealing* sofrido, que fica ainda mais explícito com o cálculo da razão L/L_0 . Os valores de L e da razão L/L_0 são apresentados nas Figuras 11 e 12, como função da temperatura de tratamento.

Figura 10 – Imagens representativas da medida em microscopia óptica (reflexão e transmissão) do comprimento dos traços de fissão na amostra ZPC Induzida para diferentes condições de tratamento térmico.



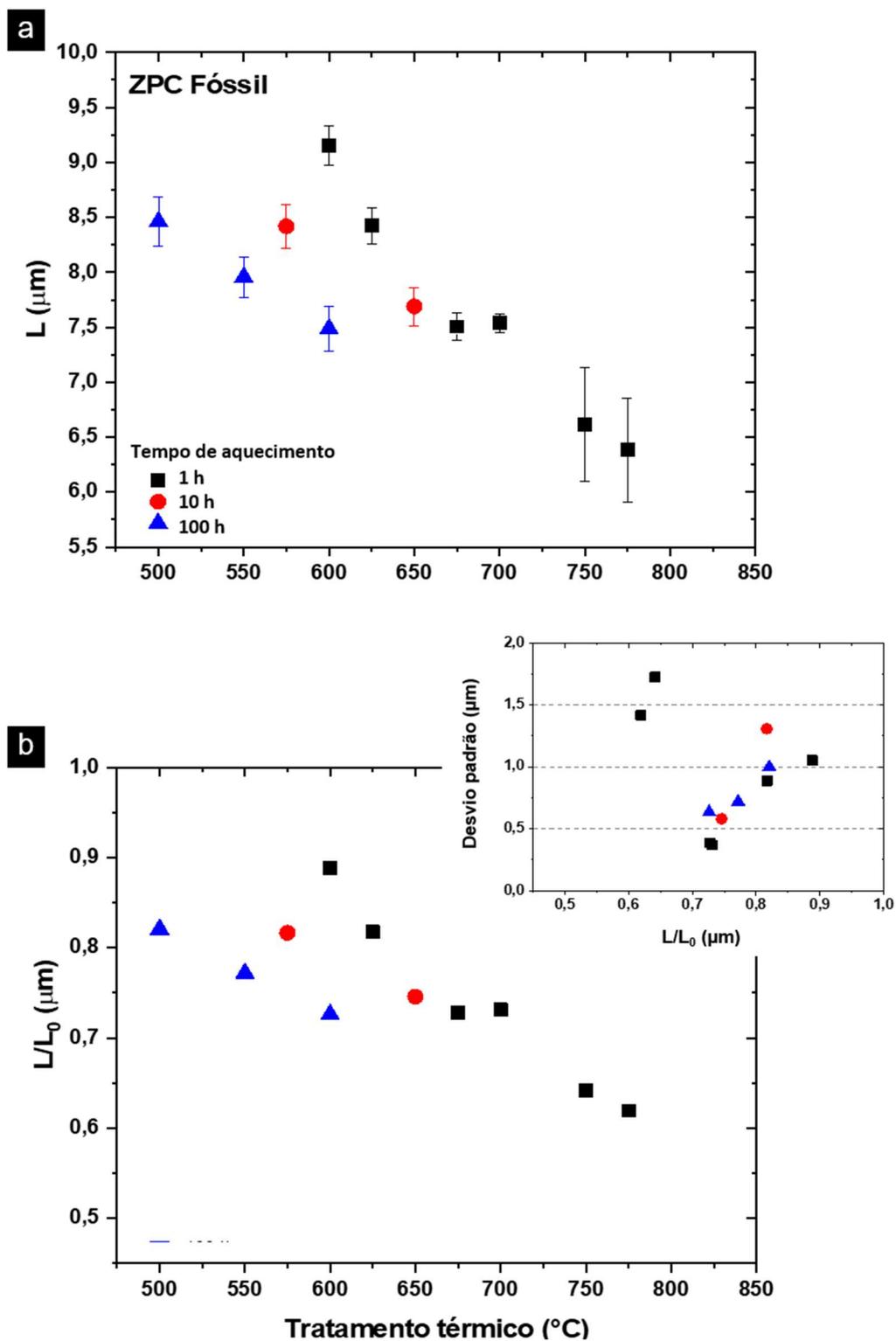
Fonte: o autor.

Tabela 5 – Dados das medições dos traços de fissão das amostras ZPC obtidos como função dos parâmetros dos tratamentos térmicos.

t (h)	T (°C)	t_e (h)	N	L (μm)	sd (μm)	s_e (μm)	L/L₀(r)	Sdr (μm)
Fóssil								
L₀	-	33	10	10,31	0,17	0,05	-	-
1	600	33	36	9,15	1,05	0,18	0,89	0,04
1	625	33	29	8,43	0,89	0,16	0,82	0,03
1	675	33	10	7,50	0,38	0,12	0,73	0,03
1	700	33	19	7,54	0,37	0,08	0,73	0,02
1	750	33	11	6,61	1,72	0,52	0,64	0,00
1	775	33	9	6,38	1,41	0,47	0,62	0,00
1	800	33	-	-	-	-	-	-
10	575	33	44	8,42	1,31	0,20	0,82	0,01
10	650	33	11	7,69	0,58	0,17	0,75	0,01
100	500	33	20	8,46	1,00	0,22	0,82	0,01
100	550	33	15	7,96	0,72	0,19	0,77	0,00
100	600	33	10	7,49	0,63	0,20	0,73	0,01
Induzida								
L₀	-	35	143	10,44	1,27	0,11	-	-
1	600	35	78	9,42	0,97	0,11	0,90	0,02
1	625	35	146	9,15	0,77	0,06	0,88	0,02
1	675	35	70	8,37	0,66	0,08	0,80	0,01
1	700	35	84	7,34	0,96	0,11	0,70	0,00
1	750	35	10	5,32	1,25	0,39	0,51	0,06
1	775	35	22	5,92	1,21	0,26	0,57	0,03
1	800	35	9	5,15	1,42	0,47	0,49	0,07
10	575	35	66	8,85	0,74	0,09	0,85	0,01
10	650	35	22	7,82	0,78	0,17	0,75	0,01
100	500	35	175	9,24	1,06	0,08	0,88	0,01
100	550	35	95	8,62	0,82	0,08	0,83	0,00
100	600	35	87	7,64	1,11	0,12	0,73	0,01

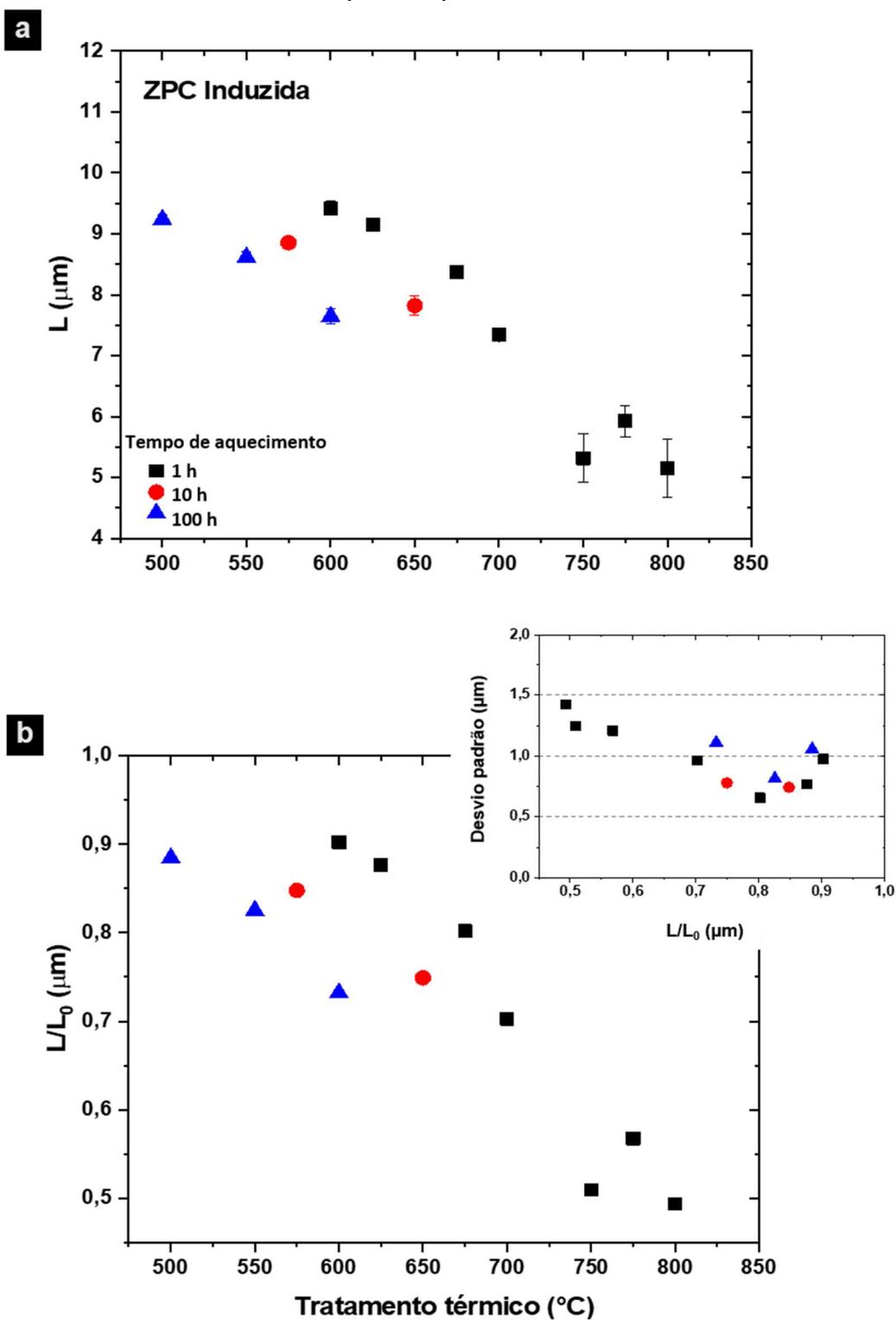
t = tempo de tratamento térmico; T = temperatura do tratamento térmico; t_e = tempo de ataque químico; N = número de traços medidos; L = comprimento médio dos traços; sd = desvio padrão; s_e = incerteza, L/L₀ (r) = razão de encurtamento do traço de fissão; sdr = desvio padrão da razão L/L₀.

Figura 11 – a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra ZPC Fóssil com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L_0 em função da temperatura de tratamento térmico para amostra ZPC Fóssil. O inset mostra o desvio padrão em função da razão L/L_0 .



Fonte: o autor.

Figura 12 – a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra ZPC Induzida com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L_0 em função da temperatura de tratamento térmico para amostra ZPC Induzida. O inset mostra o desvio padrão pela razão L/L_0 .



Fonte: o autor.

Nos dois casos, os resultados seguem um comportamento de encurtamento dos traços de fissão, conforme esperado. Há, no entanto, duas discrepâncias para a amostra ZPC Fóssil (Figura 11), no tratamento térmico de 1 hora a 700 °C houve um aumento do comprimento médio em relação ao anterior; para amostra ZPC Induzida (Figura 12), o mesmo ocorreu no tratamento térmico de 1 hora a 775 °C.

No *inset* da Figura 11b é possível perceber que o desvio padrão para a amostra ZPC Fóssil tem uma tendência de diminuição com o encurtamento do traço e uma tendência de elevação do desvio padrão em razões de L/L_0 inferiores a $\sim 0,7$. Com exceção do tratamento térmico de 1 hora a 600°C e de 10 horas a 575°C, o desvio padrão se manteve até 1,0 μm em razões superiores a 0,7 de L/L_0 , o que é condizente com estudos prévios de TAGAMI et al. (1998); YAMADA, TAGAMI, SHIMOBAYASHI, (2003); e YAMADA et al. (1995).

Para a amostra ZPC Induzida (Figura 12), considerando o tempo de tratamento de uma hora de duração, há uma redução de aproximadamente 50% no comprimento do traço em relação à L_0 em temperatura superior a 700 °C. Uma redução próxima a esta porcentagem não é observada nos demais tempos de tratamento térmico. Em seu trabalho TAGAMI; ITO; NISHIMURA (1990) obtiveram resultados concordantes para o mesmo tratamento térmico (aplicado à outra amostra – KT06). No caso da amostra NST, (também analisada como padrão nesta dissertação) YAMADA et al. (1995) obtiveram uma redução de 55% do traço de fissão em temperatura de 696°C não encontrando mais traços em temperaturas superiores para este mesmo tempo de tratamento térmico. Na Figura 12, porém, nota-se que no caso da amostra ZPC Induzida, mesmo sob exposição à temperatura de 800°C foram encontrados traços de fissão com um comprimento médio de 5,15 μm .

A análise do desvio padrão dos valores de comprimento (*inset* da Figura 12b) mostram a mesma tendência de diminuição do desvio padrão conforme ocorre o encurtamento do traço sendo seguida de uma elevação quando a razão L/L_0 cai abaixo de 0,7. Em grau de *annealing* superior a 0,7, o desvio padrão se manteve entre 0,5 e 1,0 μm , com exceção dos tratamentos de 100 horas a 500 e 600°C, tendência encontrada em estudos anteriores, conforme já comentado acima.

Cabe destacar ainda que de acordo com TAGAMI; ITO; NISHIMURA (1990), fatores como a anisotropia de ataque químico se refletem no comprimento dos traços de fissão do ^{235}U (induzidos). Esses traços tendem a sofrer mais

facilmente encurtamento quando comparado com os traços espontâneos. Isso pode ser observado ao comparar os valores de L/L_0 da amostra ZPC Fóssil e da amostra ZPC induzida, sob as mesmas condições de tratamento térmico, observando que estes são inferiores. Isso indica que os traços induzidos foram mais afetados pelo processo de *annealing*.

A Tabela 6 e a Figura 13 mostram os resultados obtidos para amostra NST, somente em relação aos traços de fissão espontânea. Ademais, foram adicionados na Tabela dados da literatura (identificados por L_{LIT}) do comprimento médio dos traços obtidos para as mesmas ou condições próximas de tratamento térmico.

Assim como ocorreu com a amostra ZPC, os resultados para a amostra NST seguem um comportamento de encurtamento dos traços de fissão com o tratamento térmico. Há somente uma discrepância: no tratamento térmico de 1 hora a 600 °C o valor obtido está bem abaixo do esperado. Os dados inseridos da literatura mostram concordância com a tendência de encurtamento observada nos resultados desta dissertação, com diferença abaixo de 5%, calculado para mesmas ou condições próximas de temperatura e tempo de tratamento, com exceção do experimento de 1h 600°C.

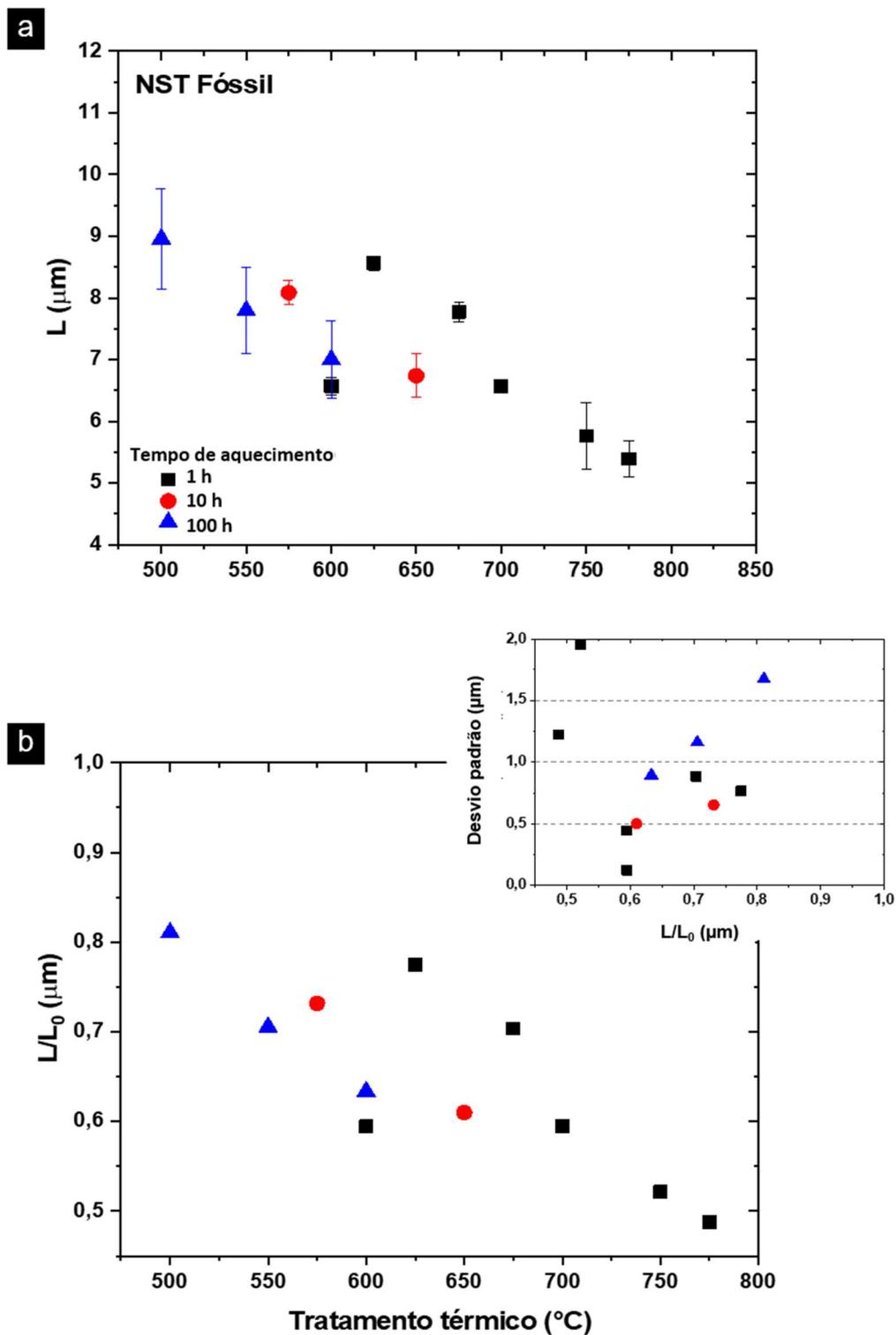
Quanto à análise do desvio padrão (*inset*) visto na Figura 13b, a amostra NST Fóssil demonstra uma tendência parecida com as amostras ZPC Fóssil e ZPC Induzida, com destaque para valores inferiores $\sim 0,6$ da razão L/L_0 , para os quais ocorre uma elevação do desvio padrão. Em razões superiores a $\sim 0,6$ de L/L_0 , o desvio padrão teve como limite máximo 1,0 μm , com exceção dos experimentos de 100 horas a 500 e 550°C. Este valor limite de $\sim 0,6$ de L/L_0 também é reportado por Yamada et al. (2003).

Tabela 6 – Dados das medições dos traços de fissão das amostras NST obtidos como função dos parâmetros dos tratamentos térmicos.

t (h)	T (°C)	t_e (h)	N	L_{LIT} (μm)	L (μm)	sd (μm)	s_e (μm)	L/L₀(r)	sdr (μm)
Fóssil									
L₀	-	22	107	-	11,05	0,65	0,08	-	-
1	599	-	37	9,47	-	0,63	-	-	-
1	600	39	10	-	6,57	0,45	0,14	0,59	0,01
1	625	33	40	-	8,56	0,77	0,12	0,77	0,03
1	650	-	31	8,16	-	0,92	-	-	-
1	675	37	30	-	7,77	0,88	0,16	0,70	0,02
1	696	-	8	6,28	-	1,66	-	-	-
1	700	33	7	-	6,57	0,12	0,05	0,59	0,01
1	750	39	13	-	5,76	1,96	0,54	0,52	0,02
1	775	39	18	-	5,39	1,22	0,29	0,49	0,03
1	800	37	-	-	-	-	-	-	-
10	575	33	11	-	8,09	0,65	0,20	0,73	0,02
10	650	39	2	-	6,74	0,50	0,35	0,61	0,04
100	500	33	31	-	8,96	1,67	0,30	0,81	0,02
100	501	-	35	9,22	-	0,75	-	-	-
100	549	-	26	8,10	-	0,71	-	-	-
100	550	33	16	-	7,79	1,16	0,29	0,71	0,00
100	599	-	3	6,73	-	1,63	-	-	-
100	600	37	18	-	7,00	0,89	0,21	0,63	0,02

t = tempo de tratamento térmico; T = temperatura do tratamento térmico; t_e = tempo de ataque químico; N = número de traços medidos; L_{LIT} = comprimento médio dos traços da literatura; L = comprimento médio dos traços medidos; sd = desvio padrão; s_e = incerteza; sdr = desvio padrão da razão L/L₀ (YAMADA; MURAKAMI; TAGAMI, 2007).

Figura 13 – a) Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico para a amostra NST Fóssil com as respectivas incertezas. b) Gráfico de L/L₀ em função da temperatura de tratamento térmico para amostra NST Fóssil. O inset mostra o desvio padrão pela razão L/L₀.



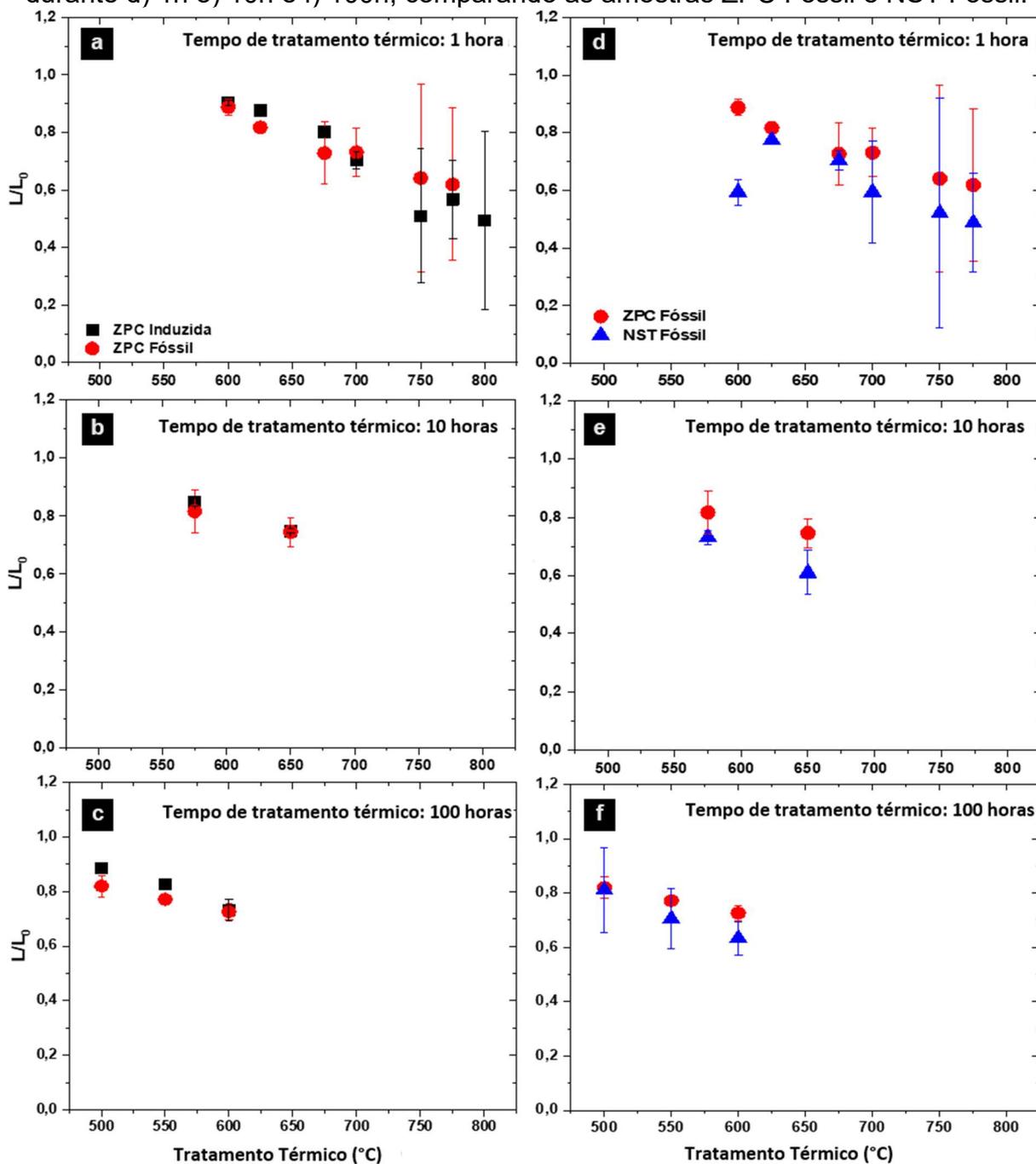
Fonte: o autor.

A Figura 14 apresenta o grau de *annealing* em função da temperatura, para as amostras ZPC Fóssil, ZPC Induzida e NST Fóssil, comparadas duas a duas e diferenciando os tempos de tratamento empregados. Na Figura 14a, verifica-se que para temperaturas superiores a 700 °C, os valores da razão de encurtamento para amostra ZPC induzida tendem a ser sistematicamente menores do que os valores obtidos para amostra ZPC fóssil. Isto pode sugerir que em altas temperaturas, a amostra ZPC induzida é mais afetada pelo processo de *annealing*. Por outro lado, para temperaturas abaixo de 700 °C, independentemente do tempo de aquecimento (Figura 14a, b e c), os valores da razão L/L_0 são iguais para as duas amostras, ou a amostra ZPC Induzida apresenta menor encurtamento em relação a ZPC Fóssil. É importante ressaltar que para todo o intervalo observado, as medidas obtidas são compatíveis entre si, para as duas amostras, se consideradas as barras de erro.

Assim como no caso anterior, ao comparar as amostras NST Fóssil e ZPC Fóssil (Figura 14d, e, f), verifica-se a tendência sistemática de menores valores da razão L/L_0 para NST. Novamente, cabe ressaltar que para a maioria dos dados os valores das diferentes amostras são compatíveis entre si, considerando-se as barras de erro, contudo para 650 °C em 10 h (14e) e 600 °C em 100 h (14f), as barras não se sobrepõem, confirmando a tendência sugerida pela análise geral dos dados. Esse comportamento sistemático de maior encurtamento dos traços da amostra NST em relação à amostra ZPC, quando submetidas a mesma temperatura de aquecimento, sugere que a NST tenha características que a tornam mais susceptível ao processo de *annealing*.

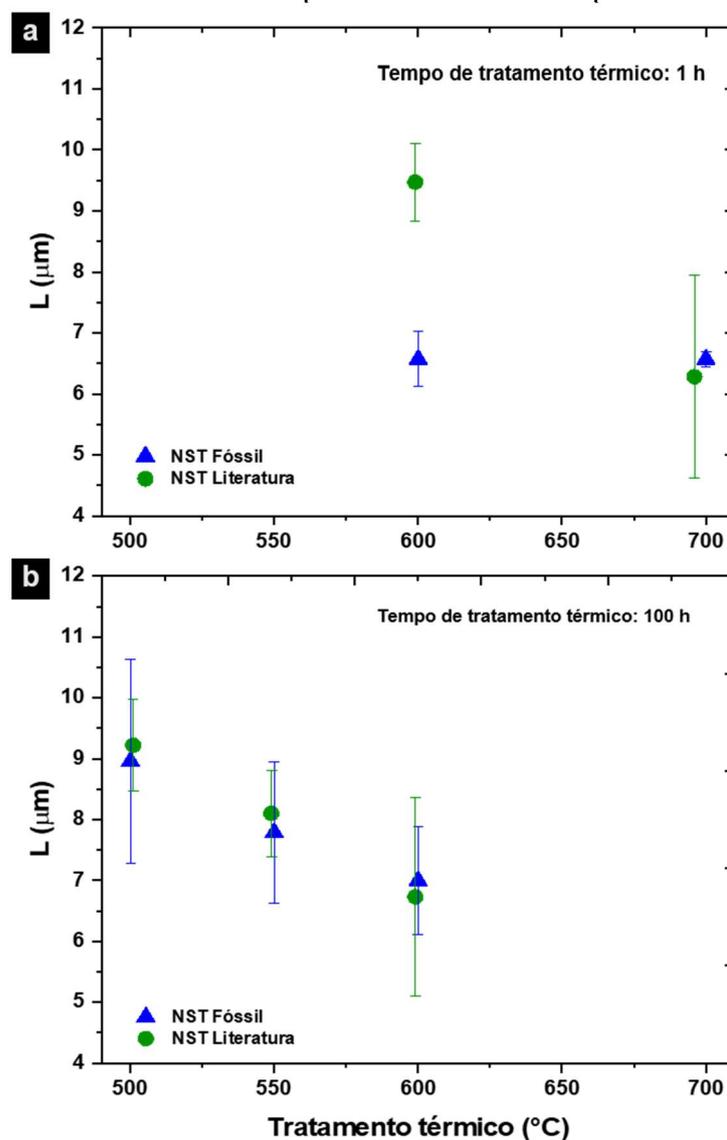
A Figura 15 apresenta o gráfico de L da amostra NST Fóssil com a inclusão de dados obtidos na literatura L_{LIT} , para os tempos de aquecimento de 1 (Figura 15a) e 100 (Figura 15b) horas. Com exceção do experimento de 1h à 600°C os comprimentos médios obtidos para amostra NST Fóssil apresentam valores compatíveis e muito próximos aos dados publicados. Também é possível perceber na Figura que o tamanho das barras de erro das medidas publicadas é de mesma ordem do tamanho das barras de erro obtidas neste trabalho, indicando que os valores aqui medidos apresentam mesmo índice de confiabilidade. No caso da amostra tratada por 1h à 600 °C, a observação ao microscópio sugere que ela apresentou comportamento atípico após exposição ao aquecimento, devendo essa medida ser repetida em trabalhos futuros.

Figura 14 – Gráfico de L/L_0 em função da temperatura de tratamento térmico durante a) 1h b) 10h e c) 100h, comparando as amostras ZPC Fóssil e ZPC Induzida, e durante d) 1h e) 10h e f) 100h, comparando as amostras ZPC Fóssil e NST Fóssil.



Fonte: o autor.

Figura 15 - Gráfico de L em função da temperatura de tratamento térmico de 1 (a) e 100 (b) horas para a amostra NST Fóssil e NST com dados da literatura (L_{LIT}). As barras verticais representam o desvio padrão.



4.3 Aplicação do conjunto de dados a modelos de *annealing* da amostra ZPC.

O conjunto de dados de *annealing* obtido em laboratório para a amostra ZPC, objetivo principal deste estudo, foi utilizado para o ajuste dos modelos de Crowley et al. (1991) e de Guedes et al. (2013).

Comumente, os modelos são ajustados somente por conjunto de dados obtidos em laboratório, sendo uma exceção o estudo apresentado por Guedes et al., (2005, 2013) que adicionou ao ajuste do modelo dados de tempos geológicos

obtidos por Hasebe et al., (2003) (PALISSARI, 2007), que também foi utilizado neste estudo para avaliar o comportamento do conjunto de dados da ZPC.

Dessa forma, como mencionaremos adiante, os modelos foram ajustados em duas situações: *i)* somente com os dados de laboratório; *ii)* com os dados de laboratório e dados de tempos geológicos.

As equações utilizadas nas duas situações de ajuste foram:

I. *Fanning Curvilinear* (FC):

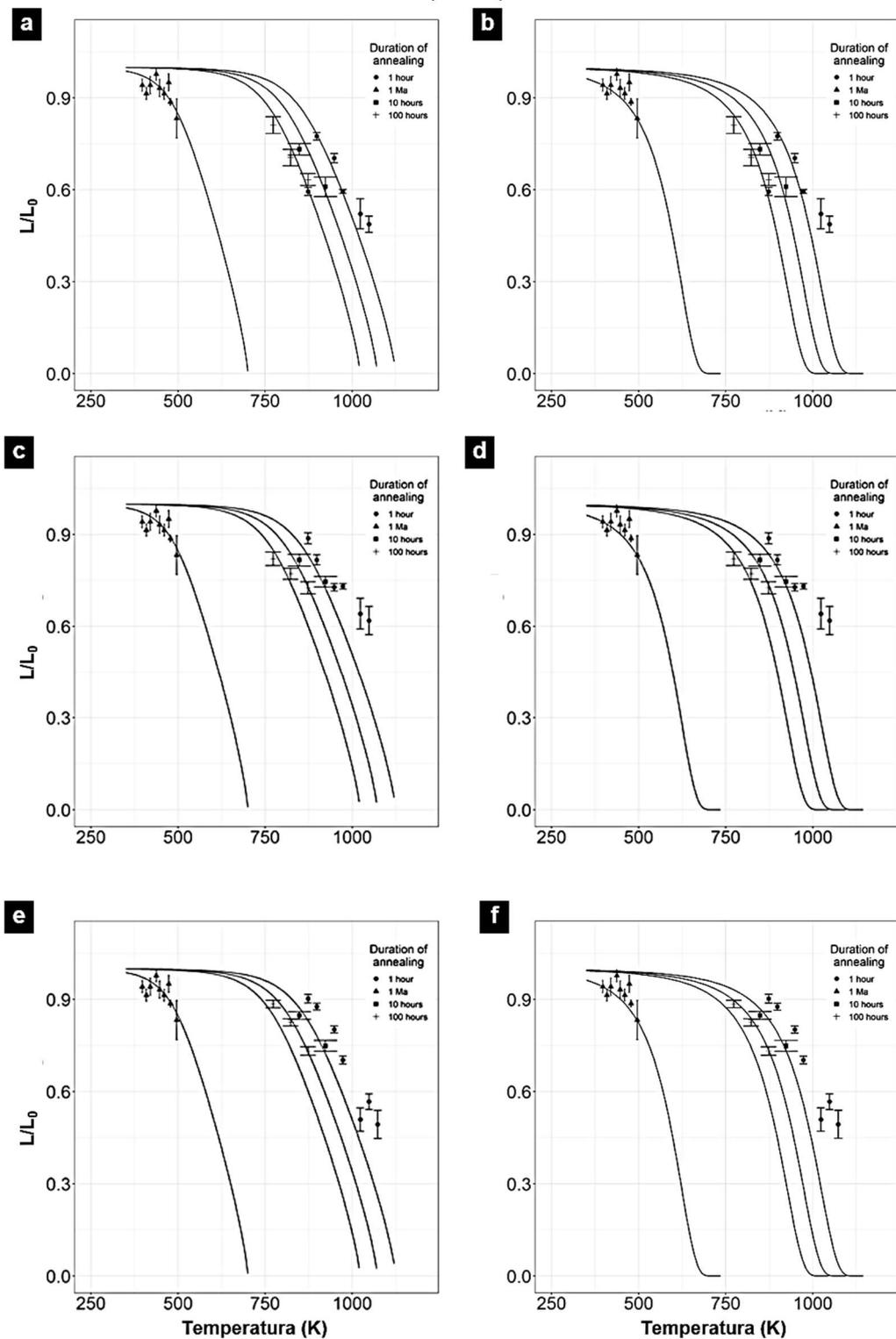
$$\frac{\left\{ \left[\frac{(1-r)c_5}{c_5} \right]^{c_4} - 1 \right\}}{c_4} = C_0 + C_1 \frac{\ln t - C_2}{\ln\left(\frac{1}{T}\right) - C_3} \quad (14)$$

II. Guedes et al., (2013):

$$r = \exp \left\{ -n \exp \left[-10,24 w \left(U_0 - A_1 \frac{\ln t - \ln t_0}{\ln \frac{1}{T} - \ln \frac{1}{T_0}} - k_B T \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\} \quad (15)$$

Inicialmente, comparamos graficamente (Figura 16) os dados obtidos neste projeto com curvas de *annealing* obtidas por ajuste prévio de dados da literatura para a amostra NST aplicados aos modelos FC e Guedes et al. (2013).

Figura 16 – Curvas de *annealing* ajustadas aos dados da literatura para NST (TAGAMI et al., 1998) e sobrepostas aos dados medidos neste projeto: (a) NST Fóssil + FC; (b) NST fóssil + Guedes et al. (2013) (c) ZPC Fóssil + FC; (d) ZPC Fóssil + Guedes et al. (2013); (e) ZPC Induzida + FC; (f) ZPC Induzida + Guedes et al. (2013).



Fonte: Autor.

Na Figura 16 (a, b) vemos que a amostra NST Fóssil demonstra um comportamento compatível com os dados publicados, em ambos os modelos. Já a amostra ZPC Fóssil (Figura 16 c, d) em ambos modelos apresenta uma resistência na redução de seus traços quando comparada à NST Fóssil, e essa resistência é maior ainda na ZPC Induzida (Figura 16 e, f) conforme comportamento já observado (KASUYA; NAESER, 1988; RAHN et al., 2004; TAGAMI; MATSU'URA, 2019) e descrito em parágrafos anteriores.

Buscando a compreensão da diferença de comportamento entre a ZPC e NST_{LIT}, a Tabela 7 apresenta dados quantitativos e qualitativos das amostras: *i)* composição química obtidos via caracterização por microsonda eletrônica apresentados neste estudo ou via LA-ICP-MS no caso da NST_{LIT}; *ii)* características como idade, coloração, dentre outros; *iii)* grau de metamitização da rede cristalina obtidos via espectros Raman, resultado da aplicação da NST ao modelo *zero-damage model* de Rahn et al. (2004) e a relação Th/U.

Para facilitar a leitura, os índices acima criados: *i)*, *ii)* e *iii)*; serão utilizados para apresentar a descrição das diferenças de comportamento da ZPC e NST_{LIT}.

i) composição química obtidos via caracterização por microsonda eletrônica apresentados neste estudo ou via LA-ICP-MS no caso da NST_{LIT}: A variabilidade de *annealing* apresentada pela ZPC pode estar relacionada ao conteúdo de Hf, que é comumente um dos elementos mais abundantes no zircão (TAGAMI; MATSU'URA, 2019). Neste estudo, o Hf corresponde a 0,6 % de peso e é o terceiro maior elemento da composição química da ZPC conforme a Tabela 7. Quando comparamos em valor absoluto a participação de Hf na NST_{LIT} e ZPC obtemos um valor 1,34 vezes superior em ppm do que a ZPC.

Embora Tagami; Matsura (2019) deduziram que amostras de zircão com um conteúdo de Hf entre 5.500 a 8.400 (ppm) apresentem uma cinética de *annealing* idêntica abrangendo uma era geológica do Mesozoico superior ao Cenozoico, tal inferência é realizada com base em análise da composição química de nove grãos de zircão datados e do estudo de densidade de traços efetuado por Kasuya; Naeser, (1988) que abrangem uma datação da era geológica entre ~0,6 e ~70 Ma.

Tabela 7 – Dados comparativos da amostra ZPC e NST_{LIT}, com dados deste estudo e da literatura para ambas amostras.

			ZPC vs. NST _{LIT}	
Dados para comparação			ZPC	NST _{LIT}
Elementos (obtidos via EMPA)	Maiores	ZrO ₂	66%	-
		SiO ₂	33%	-
		HfO ₂	0,60%	0,80% ¹
	Menores	SrO	0,12%	-
		U	92 ²	222 ³
		Th	60	-
		PbO	0,00%	-
	ETR	Nd ₂ O ₃	0,02%	-
		Sm ₂ O ₃	0,01%	-
	Características	Idade em Ma (TTF)		81,4 (6,8) ⁴
Era geológica		Mesozóica ⁴	Mioceno ⁵	
Rocha		Sienito nefelínico ⁴	Dacite ⁵	
Mineral acessório		Zircão ⁴	Zircão ⁵	
Coloração		Amarelo acastanhado	Incolor	
Forma dos grãos		Euédricos	Euédricos ⁵	
Grau de Metamitização	Raman	SiO v ₃ (cm ⁻¹)	1.007 ⁴	-
		SiO v ₁ (cm ⁻¹)	974 ⁴	-
		SiO v ₂ (cm ⁻¹)	439 ⁴	-
	Rede Cristalina		Organizada	Organizada ⁵
	<i>Zero-Damage Model</i> ⁶		-	<i>Zero-damage</i> ⁷
Th/U		0,70%	-	

Dados de quantidade de Hf em ppm obtido via LA-ICP-MS por TAGAMI; MATSU'URA, (2019)¹, dados compilados de DIAS et al., (2017, 2020)² adicionados aos dados deste estudo obtidos via EMPA, (HASEBE; TAMURA; ARAI, 2013)³, (DIAS et al., 2020)⁴, (TAGAMI et al., 1995)⁵, (RAHN et al., 2004)⁶, (YAMADA et al., 1995)⁷. O caractere "-" representa valores não encontrados na literatura. Os valores de composição química em óxidos estão em % de peso em relação à amostra e quando em cátions estão em ppm.

Neste estudo foram analisados 2.500 grãos de zircão da ZPC (Fóssil e Induzida) com 1.221 traços de fissão medidos e 1.200 grãos da NST Fóssil com 196 traços de fissão medidos, além do mais, os dados de composição química se referem a 55 grãos da ZPC, dados compilados de DIAS et al., (2017, 2020) e deste estudo. Assim, os grãos de zircão da NST Fóssil apresentaram um comportamento de *annealing* condizente com os dados da literatura (NST_{LIT}), porém, como

demonstrado anteriormente o *annealing* da ZPC apresenta uma divergência quanto ao encurtamento de seus traços em relação aos da NST_{LIT}.

Passando a analisar os elementos menores da Tabela 7, é conhecido que o conteúdo de ²³⁸U é o principal indicativo de danos de radiação para o mineral zircão, devido tanto à fissão nuclear (FLEISCHER; PRICE; WALKER, 1965c; YADA; TANJI; SUNAGAWA, 1987) quanto ao decaimento alfa (MURAKAMI et al., 1991; NASDALA; IRMER; WOLF, 1995). Embora o conteúdo de ²³⁸U da NST_{LIT} seja superior em valores absolutos a 2,4 vezes o da ZPC, há a necessidade de considerar duas coisas: 1) diferença de idade da amostra ZPC superior em ~60Ma em relação à NST_{LIT} e; 2) a probabilidade do decaimento alfa ocorrer dois milhões de vezes mais que a fissão nuclear espontânea do ²³⁸U, fragilizando a rede cristalina (YADA; TANJI; SUNAGAWA, 1987).

ii) Características como idade, coloração, dentre outros: A datação da ZPC demonstra que a mesma pertence ao período superior da era Mesozoica enquanto a NST_{LIT} é datada próxima ao período inferior da era do Mioceno que é uma subdivisão da era Cenozoica¹³. Embora as amostras pertençam a diferentes tipos de rochas o mineral acessório analisado é o zircão que em ambas as amostras são euédricos. Assim, analisando qualitativamente a cor da ZPC, amarelo acastanhado, e da NST_{LIT}, incolor, podemos inferir que, embora a ZPC possua uma rede cristalina organizada demonstrada pelo espectro Raman (DIAS et al., 2020). A ZPC pode possuir uma certa quantidade de dano à rede cristalina referente ao recuo nuclear pela emissão de partícula alfa devido à ação do tempo, o que contrabalança sua composição de ²³⁸U em relação à NST_{LIT}. Isto também é comprovado pela aplicação dos dados de Yamada et al., (1995) ao *zero-damage model* de Rahn et al., (2004) que classifica os zircões da amostra NST_{LIT} como sendo de dano zero de radiação alfa.

iii) Grau de metamitização: Conforme espectroscopia realizada por DIAS et al. (2020) a ZPC, após sofrer aquecimento, apresenta em sua rede uma elevação da cristalinidade, que também comprova um certo grau de metamitização de seus grãos de zircão. Embora não haja dados disponíveis de espectroscopia para a NST_{LIT}, ela é classificada como sendo uma amostra de zero dano de radiação pela emissão de

¹³ Conforme a Tabela Crono-estratigráfica Internacional versão 2015/1, disponível em: <https://stratigraphy.org/chart>

partícula alfa pelo modelo de Rahn et al., (2004), conforme exposto no parágrafo anterior.

A metamitização é ligada diretamente à presença de U e Th na composição química do zircão, uma vez que estes átomos quando presentes em posições intersticiais da rede cristalina do mineral substituem o Zr devido aos eventos nucleares de fissão e decaimento alfa. Assim, Yada; Tanji; Sunagawa, (1987) utilizam uma relação de Th/U de 0,17 (peso percentual) para os zircões classificados como sendo *Low type zircon*, ou seja, zircões metamíticos. Para a ZPC temos uma relação de 0,70 (peso percentual), considerando somente os dados de composição deste estudo, o que a coloca em uma posição oposta aos zircões que possuem um alto dano de radiação alfa, como já esperado e demonstrado pelas informações anteriores. Já os zircões *High type zircon*, que são os zircões com uma rede cristalina preservada ou levemente danificada (YADA; TANJI; SUNAGAWA, 1981), o que parece ser o caso da ZPC, possuem em sua composição química em peso percentual os valores de 17, 43 e 5 para Si, Zr e Hf, respectivamente, para a ZPC na mesma ordem temos 33, 66 e 0,71, confirmando a ZPC como uma amostra que possui uma rede cristalina organizada, porém, com um certo grau de metamitização diferentemente da NST_{LIT} que é tida como amostra de zero grau de dano de radiação.

Após essa análise inicial do comportamento da ZPC em relação a NST_{LIT} por intermédio de suas características listadas na Tabela 7 e das curvas de *annealing* referente aos dados publicados utilizando os parâmetros dos modelos FC e Guedes et. al (2013) apresentados na Figura 16, foram feitos novos ajustes aos modelos. Desta vez utilizou-se parâmetros obtidos primeiramente somente com os dados de laboratório e em seguida com dados de laboratório e dados de amostras de poços (HASEBE et al., 2003), conforme já mencionado anteriormente, que servem de *proxy*¹⁴ para o *annealing* em período geológico (1 Ma). Serão apresentados, em seguida, os diagramas de Arrhenius para ilustrar a extrapolação geológica dos modelos ajustados e gráficos da faixa de temperatura da ZAP.

O procedimento de ajuste do modelo aos dados utilizou o cálculo de χ^2 a cada previsão de encurtamento do traço de fissão gerada, que permitiu a comparação com os dados em cada situação simulada descrita no início desta

¹⁴ Representante

seção. Neste caso a função χ^2 atuou como função mérito (ARORA, 2017) e a minimização foi realizada através do software R^{15} , por meio do algoritmo Langevin-Marquardt.

A Tabela 8, apresenta os valores para os parâmetros calculados em cada configuração da aplicação do conjunto de dados da ZPC aos modelos de *annealing* em suas respectivas alíquotas.

Na Tabela 9, são apresentados os seguintes resultados: valor de χ^2_v (chi-quadrado normalizado pelo grau de liberdade); grau de liberdade (v) que representa a diferença entre o número de observações em uma amostra e a quantidade de parâmetros estimados para a amostra (DAVIS, 2002) e temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) de topo e base da ZAP para os modelos de Guedes et al., (2013) e FC. A normalização de χ^2 pelo grau de liberdade é realizada para facilitar a comparação de ajuste dos dados entre os modelos de *annealing*. As temperaturas de topo (T_t) e de base (T_b) se referem ao grau de *annealing* de 0,4 e 0,9 respectivamente.

¹⁵ Ambiente de software livre para computação estatística e gráficos.

Tabela 8 – Parâmetros de dados ajustados aos modelos aplicados da amostra ZPC Fóssil e ZPC Induzida. Lab.: dados de *annealing* de laboratório; Lab. + Geol.: dados de *annealing* de laboratório mais dados geológicos.

Parâmetros de ajuste aos modelos de Guedes et al., (2013) e FC para a amostra ZPC.

Alíquota	Modelo	Dados	Parâmetros					
			C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Fóssil	Guedes et al. (2013)	Lab.	2,63	-0,071214	-36,6174577693171	-8,398954	100	8,1
		Lab. + Geol.	2,63	-0,054923	-36,6174577693171	-8,055163	100	8,1
	FC	Lab.	2,126e+03	-5,583e+01	2,394e+03	5,595e+01	-7,963e-02	-3,501e+01
		Lab. + Geol.	-163,2928	3,7944	-565,7777	-20,2283	-0,1918	-5,3336
Induzida	Guedes et al. (2013)	Lab.	2,63	-0,059824	-36,6174577693171	-8,1544	100	8,1
		Lab. + Geol.	2,63	-0,053838	-36,6174577693171	-8,031995	100	8,1
	FC	Lab.	-41,8972	0,973220	-73,044762	-8,758283	-0,1116	-6,5884
		Lab. + Geol.	-40,8402	0,94896	-82,5001	-8,9732	-0,2370348	-7,131218

Observação: C₂ não é um parâmetro livre no modelo Guedes et al., (2013), mas sim uma imagem do domínio de C₀, obtido pela função: $f(C_0) = \ln\left(\frac{6,58e-16}{2 * C_0}\right)$.

Fonte: Autor.

Tabela 9 – Valor de chi-quadrado reduzido (χ^2_v), grau de liberdade (ν) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de topo e base da ZAP para os modelos de Guedes et al., (2013) e FC.

Valores de χ^2_v e temperaturas limites da Zona de *Annealing* Parcial para os modelos de Guedes et al., (2013) e FC para a amostra ZPC.

Alíquota	Modelo	Dados						
			χ^2_v	ν	$T_t / T_{b1\text{Ma}}$	$T_t / T_{b10\text{Ma}}$	$T_t / T_{b100\text{Ma}}$	$T_t / T_{b1000\text{Ma}}$
Fóssil	Guedes et al. (2013)	Lab.	2.41	6	97/286	67/248	39/212	13/178
		Lab. + Geol.	2.22	15	190/364	161/330	133/298	107/267
	FC	Lab.	1.15	5	186/362	159/325	134/289	110/256
		Lab. + Geol.	0.59	14	208/449	183/412	158/376	136/343
Induzida	Guedes et al. (2013)	Lab.	1.36	7	158/337	128/302	100/268	75/237
		Lab. + Geol.	1.04	16	197/370	168/336	140/304	114/273
	FC	Lab.	1.17	6	237/418	209/384	182/353	158/322
		Lab. + Geol.	0.66	15	218/407	191/374	166/343	141/312

χ^2_v = chi-quadrado reduzido; ν = grau de liberdade; Temperaturas da ZAP: T_t = Temperatura de topo; T_b = Temperatura de base.

Fonte: Autor.

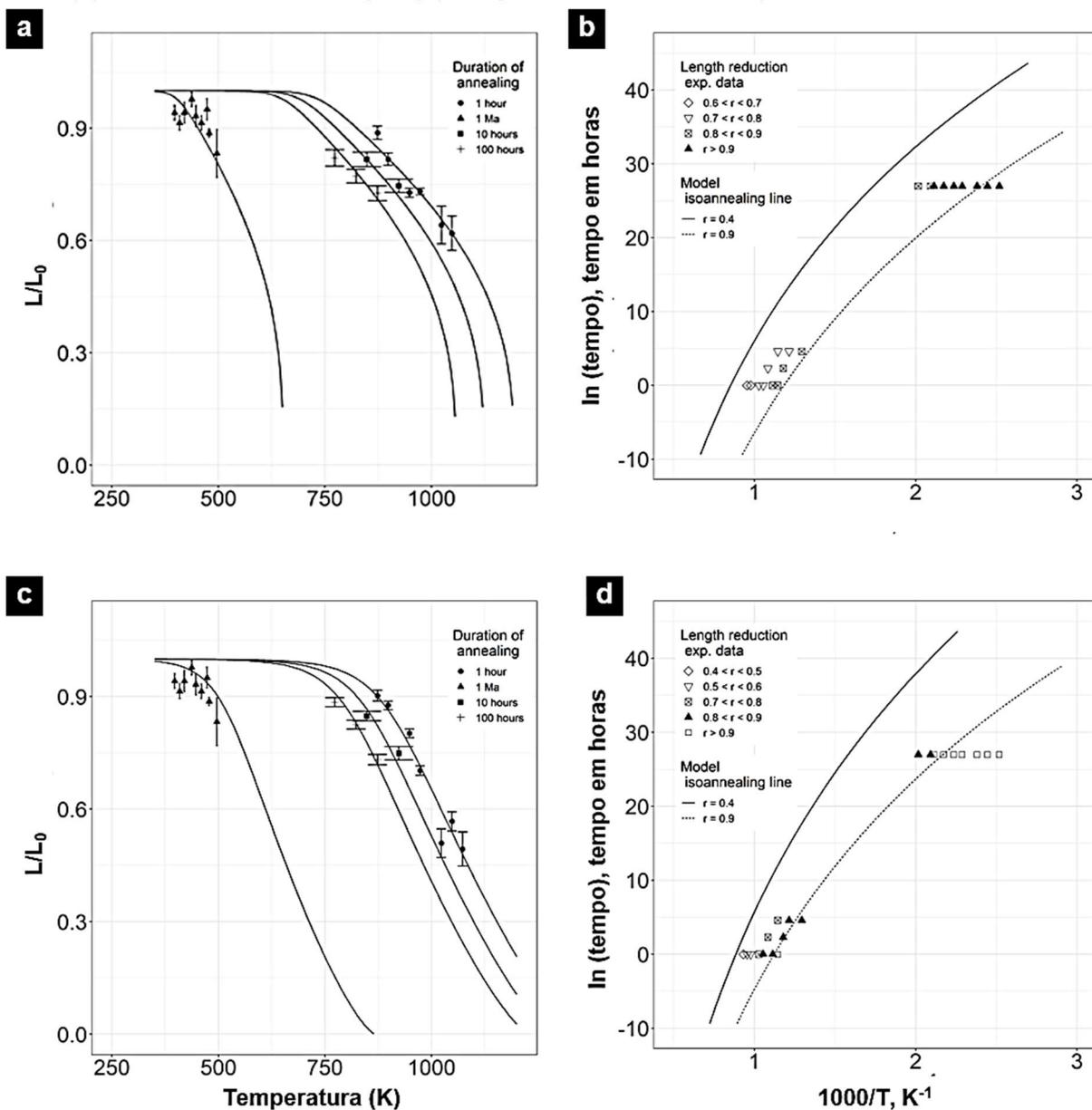
Primeiramente são apresentadas as curvas de *annealing* e respectivo diagrama de Arrhenius para amostras ZPC Fóssil e ZPC Induzida que foram ajustados com dados somente de laboratório (Figura 17) e dados geológicos adicionados aos de laboratório (Figura 18), utilizando o modelo FC.

Na sequência, são apresentadas as curvas de *annealing* e diagrama de Arrhenius ajustados para as mesmas amostras com dados somente de laboratório (Figura 19) e dados de laboratório e geológicos (Figura 20) aplicados ao modelo Guedes et al., (2013).

Para facilitar a compreensão do diagrama de Arrhenius e a interpretação da faixa de temperatura a Figura 21 e a Figura 22 apresentam a ZAP do modelo FC e Guedes et al., (2013), respectivamente. Em ambas as Figuras são plotadas as informações para a ZPC Fóssil e ZPC Induzida.

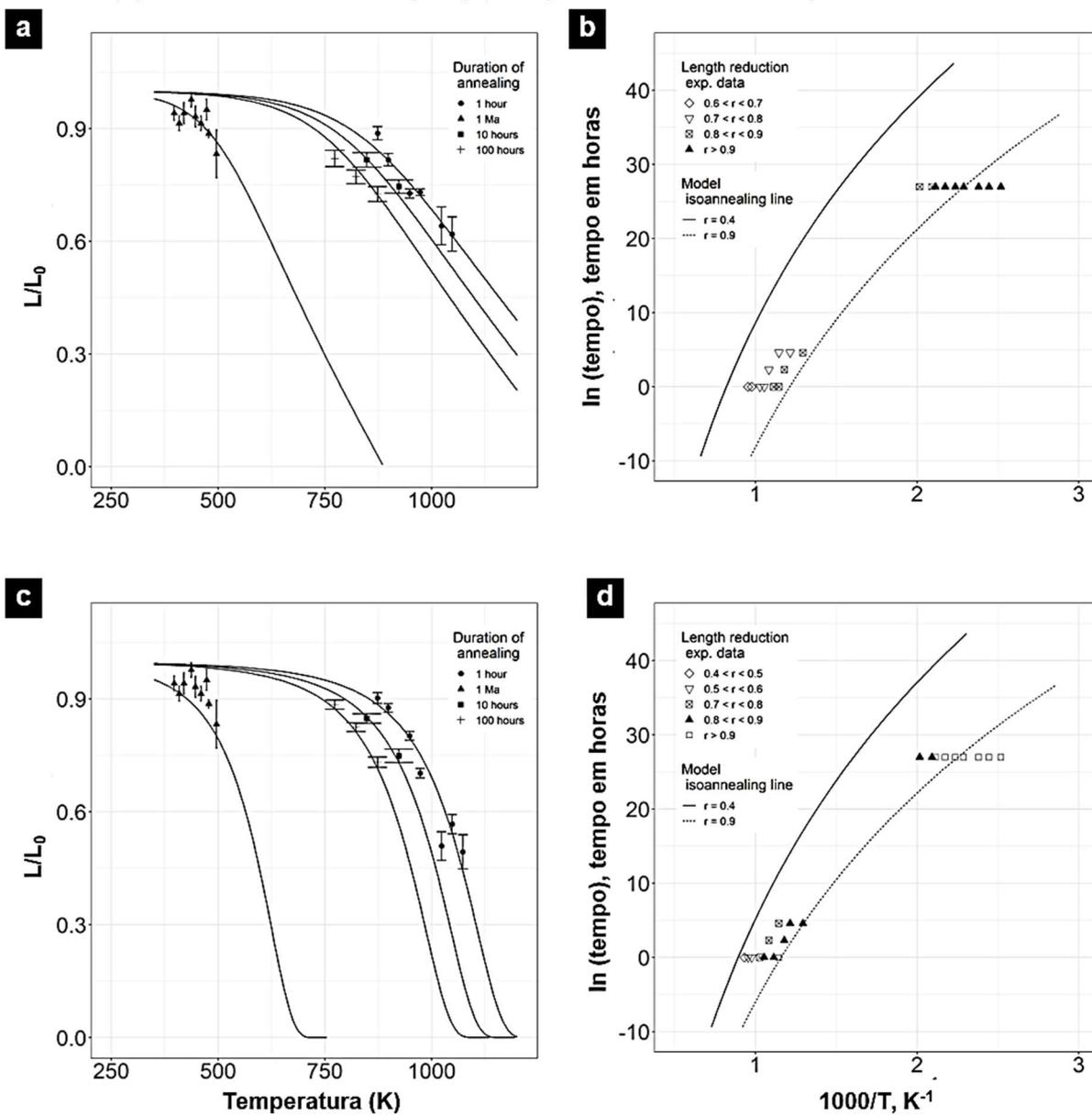
A interpretação desses resultados é apresentada em seguida aos gráficos e a análise de temperatura de topo e base da ZAP apresentada (serão referentes) à duração de aquecimento de 1 Ma.

Figura 17 – Dados ajustados com o modelo FC, usando somente os dados de laboratório. (a) Curvas de *annealing* e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC Fossil; (c) Curvas de *annealing* e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC Induzida.



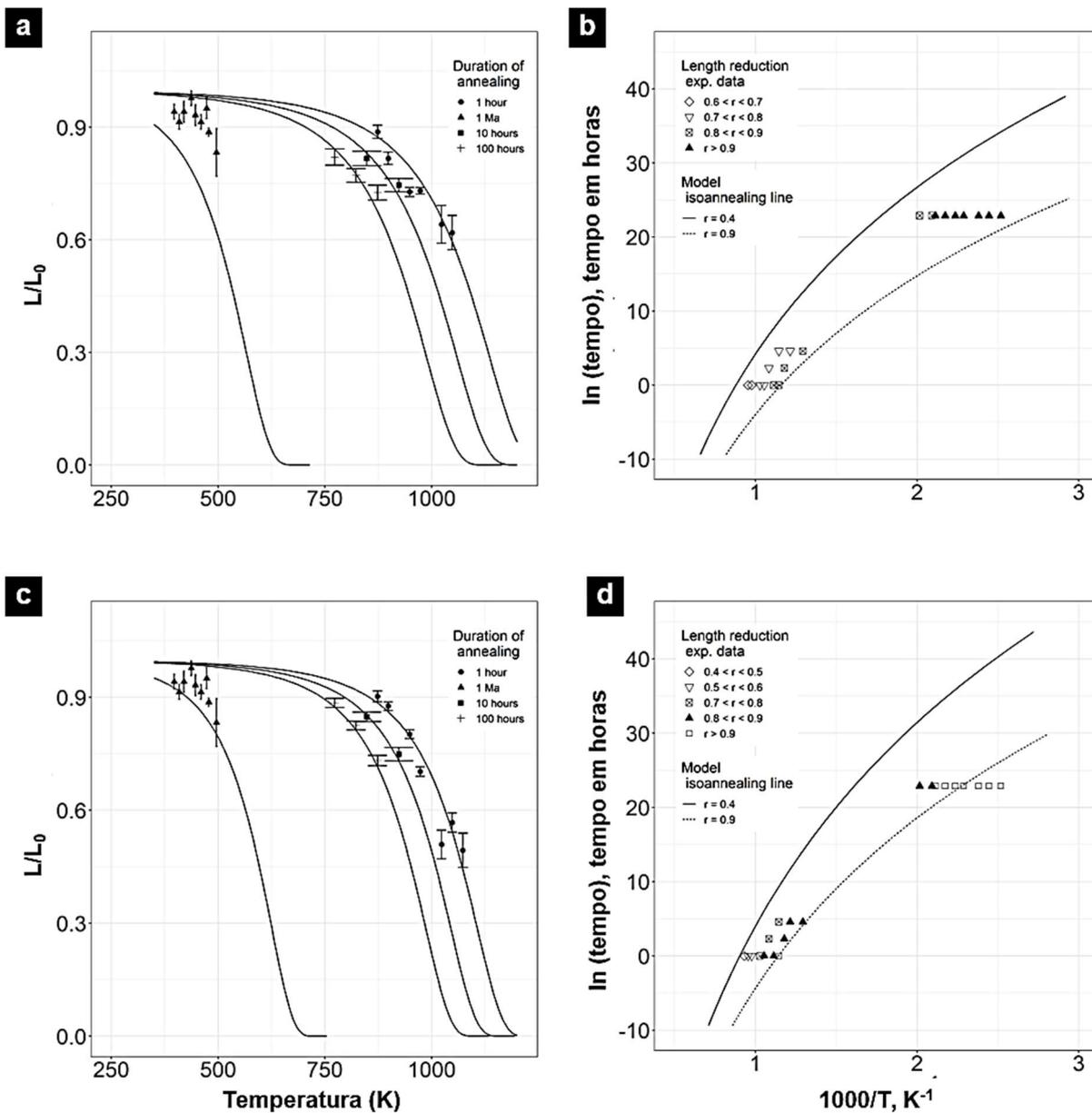
Fonte: Autor.

Figura 18 – Dados ajustados com o modelo FC, usando os dados de laboratório e dados geológicos. (a) Curvas de *annealing* e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC fóssil; (c) Curvas de *annealing* e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida.



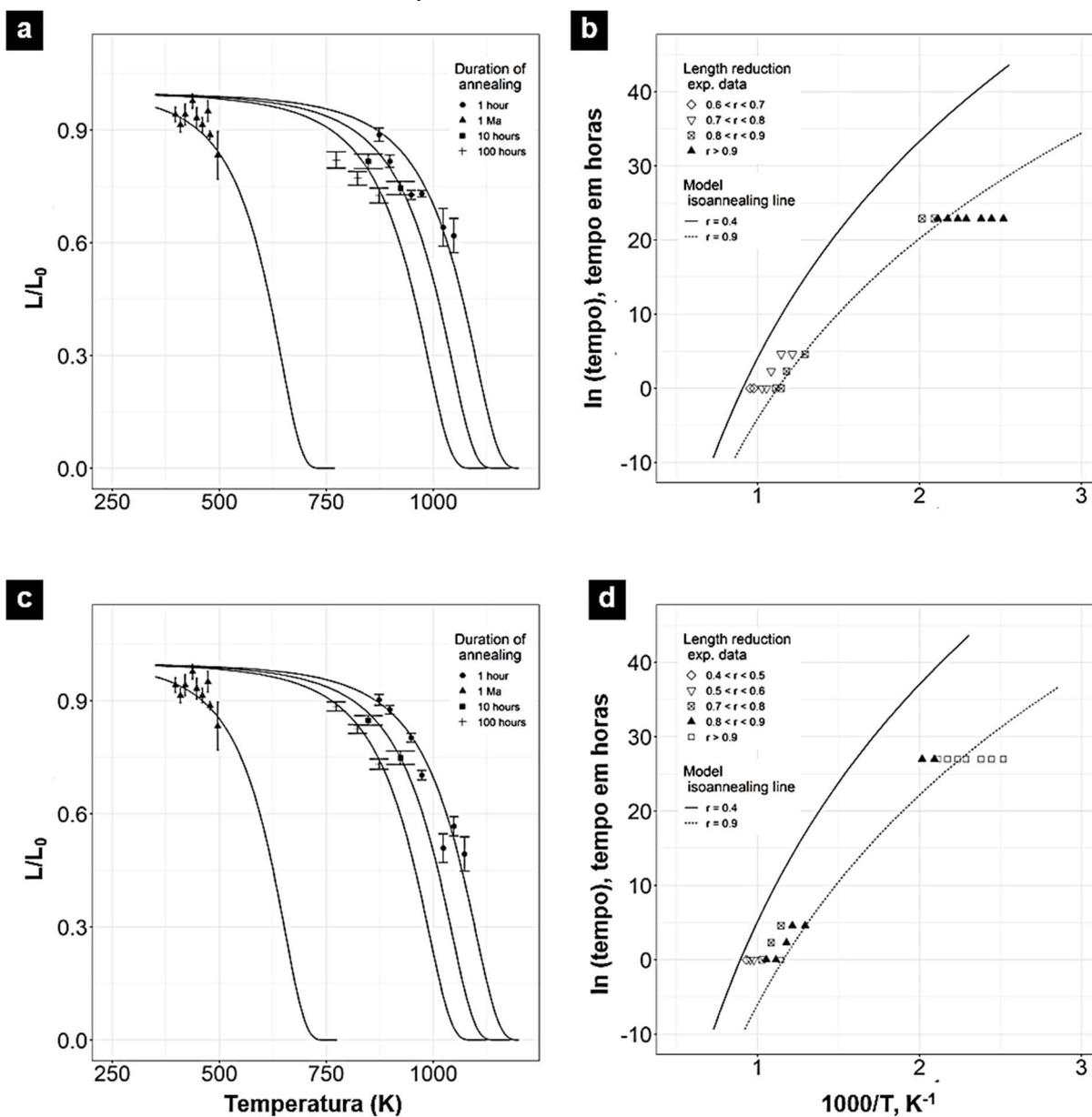
Fonte: Autor.

Figura 19 – Dados ajustados com o modelo Guedes et al. (2013), usando somente os dados de laboratório. (a) Curvas de *annealing* e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC fóssil; (c) Curvas de *annealing* e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida.



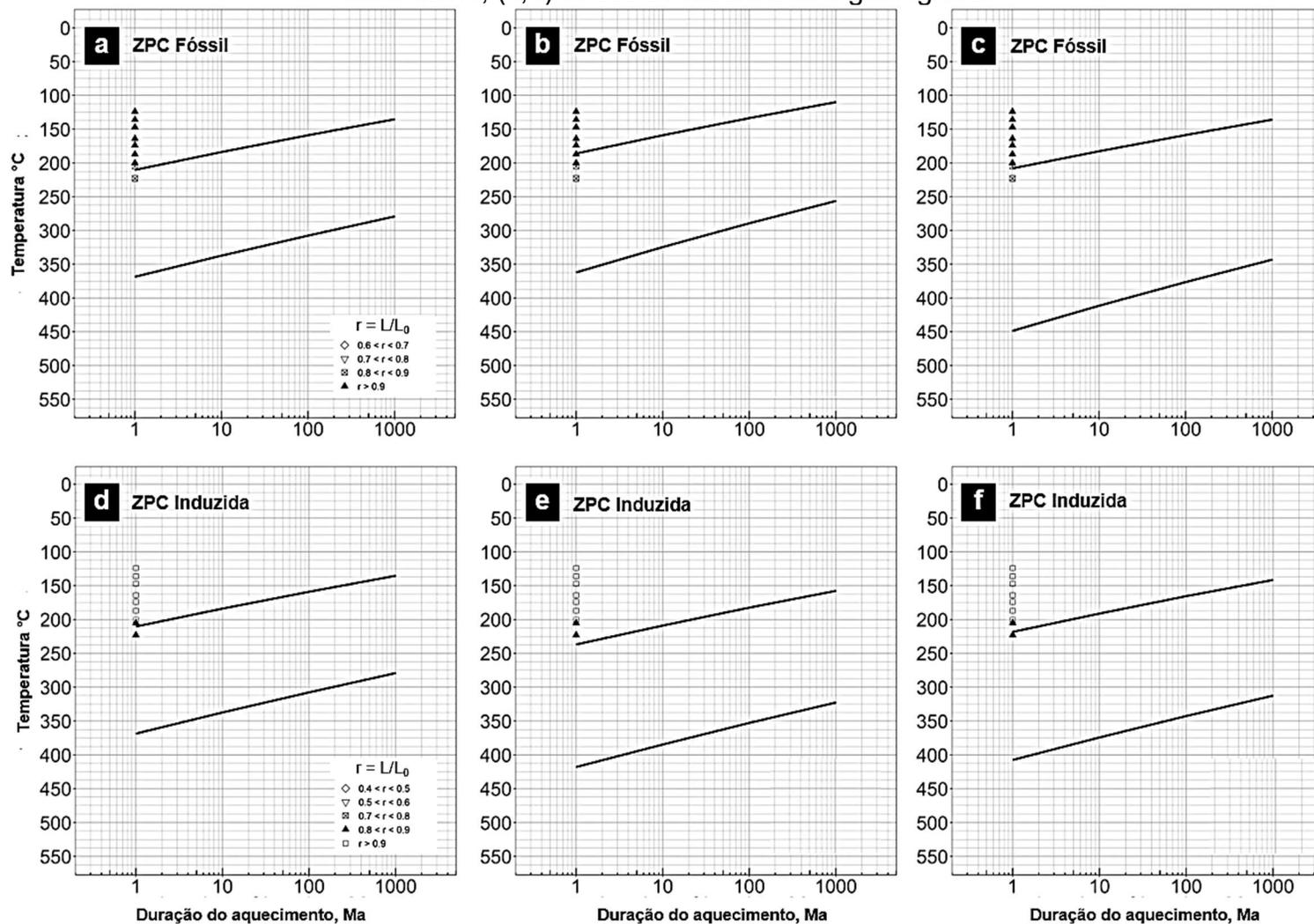
Fonte: Autor.

Figura 20 – Dados ajustados com o modelo Guedes et al. (2013), usando os dados de laboratório e dados geológicos. (a) Curvas de *annealing* e (b) diagrama de Arrhenius para a ZPC fóssil; (c) Curvas de *annealing* e (d) diagrama de Arrhenius para a ZPC induzida.



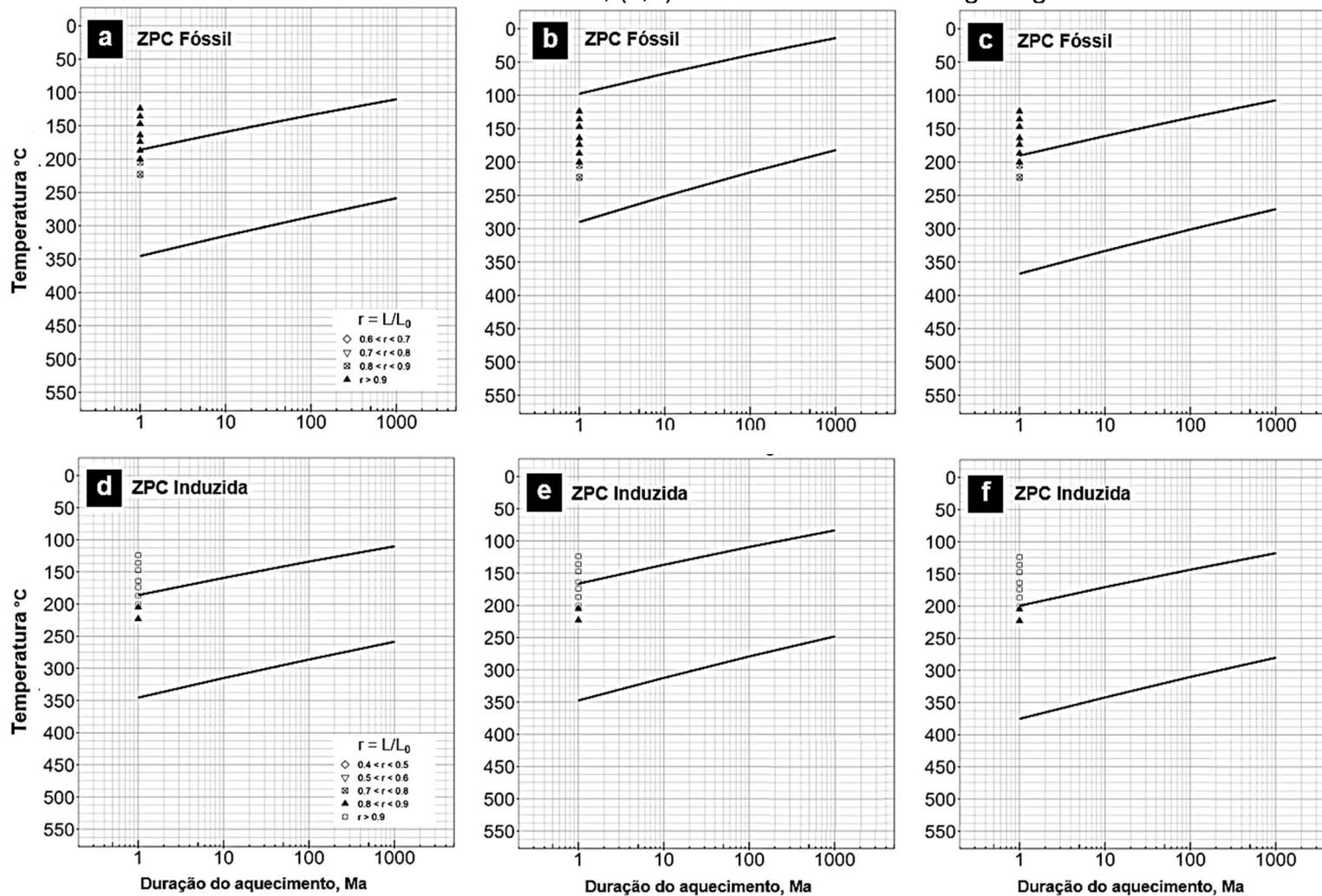
Fonte: Autor.

Figura 21 – Zona de *annealing* parcial, modelo FC. ZPC Fossil e ZPC Induzida. (a, d) dados de literatura, (b, e) dados somente de laboratório, (c, f) dados de laboratório e geológicos.



Fonte: Autor.

Figura 22 – Zona de *annealing* parcial, modelo Guedes et al. (2013). ZPC Fóssil e ZPC Induzida. (a, d) dados de literatura, (b, e) dados somente de laboratório, (c, f) dados de laboratório e geológicos.



Fonte: Autor

O conjunto de dados de *annealing* da ZPC Fóssil apresenta um padrão próximo do esperado para a cinética de *annealing*. Os ajustes com o modelo FC produziram bons resultados tanto em parâmetros somente com dados de laboratório quanto em parâmetros que incluem dados geológicos conforme Figura 17a e Figura 18a. Em ambos os casos parametrizados, o comportamento das linhas de *isoannealing* no diagrama de Arrhenius restringe totalmente os dados quando o grau de *annealing* é de 0,9, porém em grau de *annealing* igual a 0,4 apresentam dados parcialmente fora da temperatura prevista (Figuras 17b, 18b).

Conforme Tabela 9 quando se utilizou somente os dados de laboratório se observa que a T_t ($r=0,4$) é de 186°C e a T_b ($r=0,9$) é de 362°C e o valor de χ^2_v é de 1,15 (Figura 21b), sendo a primeira inferior em ~10% e a segunda superior em ~2% das previstas pelo modelo FC, que são respectivamente de ~208 e ~370°C, quando o modelo é ajustado pelos dados de literatura conforme Figura 21a.

Ao acrescentar os dados geológicos para ajuste do modelo a T_t se aproxima ainda mais da previsão do modelo FC (Figura 21a), porém, a T_b se eleva em ~21% conforme Figura 21c e o valor de χ^2_v é de 0,59.

A Figura 21 (b, c) reflete graficamente os limites de temperatura de base e de topo, com a duração de aquecimento de 1-10-100 e 1000 Ma, para a ZAP obtida no modelo FC que constam na Tabela 9.

O modelo Guedes et al. (2013) ajusta bem os dados de laboratório, quando somente estes dados são usados (Figura 19a), mas só é capaz de explicar os dados geológicos quando estes são adicionados ao processo de ajuste (Figura 19a). Somente neste último caso, as curvas de *isoannealing* restringem bem os dados (Figura 20b). Quando somente dados de laboratório são considerados no ajuste, a zona de *annealing* parcial é ampliada divergindo dos valores esperados (Figura 19b).

Sendo o ajuste do modelo Guedes et al. (2013) realizado com os dados de laboratório, as temperaturas de topo de base são respectivamente de 97 e 286°C e o valor de χ^2_v é de 2,41 (Tabela 9), assim as temperaturas são inferiores em ~50 e ~20% as temperaturas previstas pelo modelo quando somente dados da literatura são utilizados para o ajuste (Figura 22a).

Ao acrescentar os dados geológicos ao ajuste as temperaturas de topo e base são calculadas respectivamente em 190°C e 364°C e o valor de χ^2_v é de 2,22

(Tabela 9), superiores em ~3 e ~5% daquelas previstas pelo modelo conforme Figura 22a.

A Figura 22 (b, c) reflete graficamente os limites de temperatura de base e de topo, com a duração de aquecimento de 1-10-100 e 1000 Ma, para a ZAP obtida no modelo Guedes et al., (2013) que constam na Tabela 9.

Analisando o conjunto de dados de *annealing* da amostra ZPC Induzida, o modelo FC gera bons ajustes dos dados conforme Figura 19c e Figura 20c e curvas de *isoannealing* coerentes (Figura 19d, 20d).

O modelo FC ao ser ajustado com os dados de laboratório apresentou as temperaturas de topo e base da ZAP em 237 e 418°C respectivamente e o valor de χ^2_v de 1,17 (Tabela 9), sendo superiores em ~13% para ambas temperaturas, em relação aquelas previstas pelo modelo (~208 e ~370°C) (Figura 21d).

Ao acrescentar os dados geológicos ao ajuste do modelo as temperaturas de topo e base da ZAP foram respectivamente de 218 e 407°C superiores em ~4 e ~10% das temperaturas previstas pelo modelo e o valor de χ^2_v é de 0,66 (Figura 22d).

Com o modelo de Guedes et al. (2013) somente com os parâmetros que incluem os dados geológicos foi possível gerar um ajuste adequado aos dados geológicos (Figura 20c) e obter linhas de *isoannealing* mais coerentes (Figura 20d). Nesse modelo, somente com ajuste de parâmetros de laboratório, não foi possível explicar os dados geológicos conforme Figura 19(c, d).

O modelo de Guedes et al., (2013) ao ser ajustado com somente os dados de laboratório apresentou as temperaturas de topo e de base da ZAP em 158 e 337°C respectivamente e o valor de χ^2_v de 1,36 (Tabela 9), sendo as temperaturas inferiores em ~15 e ~2% em relação as previstas pelo modelo (~185 e ~345°C) (Figura 22d).

Ao acrescentar os dados geológicos ao ajuste do modelo as temperaturas de topo e de base da ZAP foram respectivamente de 197 e 370°C e o valor de χ^2_v calculado em 1,04 (Tabela 9), superiores em ~7% em relação as temperaturas previstas pelo modelo (Figura 22d).

Assim, o conjunto de dados da amostra ZPC, que é a novidade deste trabalho, se mostra promissor para aplicação em modelos cinéticos que podem ser utilizados em regiões de interesse geológico com configuração semelhante como a

era geológica e composição química, oferecendo à comunidade científica uma opção para a amostra NST_{LIT}, utilizada neste estudo como balizadora para as medições, uma vez que é considerada uma amostra padrão da comunidade científica de TTF.

Ainda restam estudos adicionais da ZPC que respondam a dificuldade de ajuste a modelos semiempíricos como o de Guedes et al., (2013).

5 CONCLUSÃO

Os resultados e discussões apresentadas aqui permitem afirmar que o primeiro (e principal) e segundo objetivos desta dissertação foram alcançados. Tem-se disponível um novo conjunto de dados para aplicação em modelos de *annealing* a partir de uma amostra brasileira. Quanto ao segundo objetivo, é possível verificar, com devida atenção, que a amostra ZPC apresenta maior resistência ao *annealing* em comparação à amostra NST. Esse comportamento pode estar relacionado à diferença no conteúdo de U (BRAUN; BEEK; BATT, 2006) e, no caso dos traços de fissão induzida, à anisotropia de ataque químico (TAGAMI; ITO; NISHIMURA, 1990).

A aplicação do conjunto de dados da amostra ZPC nos modelos *Fanning Curvilinear* de Crowley et al. (1991) e Modelo Cinético de Guedes et al., (2013) permitiu demonstrar que a amostra ZPC é promissora como fonte de dados para os modelos cinéticos aplicados na TTF.

Precisamente neste estudo, o modelo *Fanning Curvilinear* de Crowley et al. (1991) se ajustou melhor aos dados, talvez por se tratar de um modelo que não considera parâmetros como energia e ataque químico em seus parâmetros de ajuste.

Assim, pretende-se futuramente efetuar novos ajustes dos parâmetros cinéticos do modelo de Guedes et al., (2013) para refletir as características da amostra ZPC.

REFERÊNCIAS

ARORA, Jasbir Singh. **Introduction to Optimum Design**. 4th. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017.

BIGAZZI, Giulio. Length of fission tracks and age of muscovite samples. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 3, p. 434–438, 1967.

BOEKESTEIN, A.; STADHOUDERS, A. M.; STOLS, A. L. H.; ROOMANS, G. M. A comparison of ZAF-correction methods in quantitative X-ray microanalysis of light-element specimens. **Ultramicroscopy**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 65–68, 1983.

BRAUN, Jean; BEEK, Peter; BATT, Geoffrey. **Quantitative Thermochronology: Numerical Methods for the Interpretation of Thermochronological Data**. 1st. ed. New York, NY: Cambridge University Press, 2006.

CARLSON, W. D. Mechanisms and kinetics of apatite fission-track annealing. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 75, n. 9–10, p. 1120–1139, 1990.

CORDANI, Umberto; SATO, K.; TEIXEIRA, Wilson; TASSINARI, Colombo; BASEI, Miguel. Crustal evolution of the South American platform. **Tectonic evolution of South America. Rio de Janeiro**, [S. l.], p. 19–40, 2000.

CROWLEY, K. d.; CAMERON, M.; SCHAEFER, R. I. Experimental studies of annealing of etched fission tracks in fluorapatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 55, n. 5, p. 1449–1465, 1991.

DAVIS, John C. **Statistics and Data Analysis in Geology**. 3rd Ed. ed. New York.

DE AGUIAR, P. F.; BOURGUIGNON, B.; KHOTS, M. S.; MASSART, D. L.; PHANTHAN-LUU, R. D-optimal designs. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 199–210, 1995.

DIAS, Airton; CHEMALE; CHEMALE JUNIOR, Farid; SOARES, Cleber; GUEDES, Sergio. A new approach for electron microprobe zircon fission track thermochronology. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 459, 2017.

DIAS, Airton Natanael Coelho; LEOPOLDO CONSTANTINO, Carlos José; SOARES, Cleber José; DE OLIVEIRA, Sandro Guedes. Micro-Raman Spectroscopy of Zircon ($ZrSiO_4$) Mineral at Annealing Conditions Usually Applied in Zircon Fission-Track Annealing Dataset. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 1884–1891, 2020.

DIAS, Airton; TELLO, Carlos; CONSTANTINO, Carlos; SOARES, Cleber; NOVAES, Felipe; OSORIO ARAYA, Ana Maria. Micro-Raman spectroscopy and SEM/EDX applied to improve the zircon fission track method used for dating geological formations. **Journal of Raman Spectroscopy - J RAMAN SPECTROSC**, [S. l.], v. 40, p. 101–106, 2009.

ELLERT, Reinholt. Contribuição à Geologia do Maciço Alcalino de Poços de Caldas. **Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo. Geologia**, [S. l.], v. 0, n. 18 SE-, p. 5–60, 1959.

ESPARZA, Rolando; HEVIA, Samuel; VEYAN, Jean F.; FIGUEROA, Claudio; BARTYNSKI, Robert; DEL CAMPO, Valeria; HENRÍQUEZ, Ricardo; HÄBERLE, Patricio. Energy calibration of a Rowland circle spectrometer for inverse photoemission. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, [S. l.], v. 945, p. 162570, 2019.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B. Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragment tracks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 28, n. 10, p. 1705–1714, 1964.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Effects of temperature, pressure, and ionization of the formation and stability of fission tracks in minerals and glasses. **Journal of Geophysical Research**, [S. l.], v. 70, n. 6, p. 1497–1502, 1965. a.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 36, n. 11, p. 3645–3652, 1965. b.

FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Tracks of Charged Particles in Solids. **Science**, [S. l.], v. 149, n. 3682, p. 383–393, 1965. c.

FRANCO, Ana Olivia Barufi; HACKSPACHER, Peter Christian; GODOY, Daniel Franoso De; RIBEIRO, Luis Felipe Brandini; GUEDES, Sandro. Hist3ria t3rmica do maciço alcalino de Poços de Caldas (SP/MG) e adjac4ncias atrav3s da an3lise de dataao por traços de fiss3o em apatitas. **Revista Brasileira de Geoci4ncias**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 351–358, 2005.

GALBRAITH, R. F.; LASLETT, G. M. Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in zircon. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 140, n. 1–2, p. 123–135, 1997.

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

GALLAGHER, Kerry; BROWN, Roderick; JOHNSON, Christopher. FISSION TRACK ANALYSIS AND ITS APPLICATIONS TO GEOLOGICAL PROBLEMS. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, [S. l.], v. 26, n. 1, p. 519–572, 1998.

GARVER, John I.; KAMP, Peter J. J. Integration of zircon color and zircon fission-track zonation patterns in orogenic belts: application to the Southern Alps, New Zealand. **Tectonophysics**, [S. l.], v. 349, n. 1–4, p. 203–219, 2002.

GLEADOW, A. J. W.; HURFORD, A. J.; QUAIFE, R. D. Fission track dating of zircon: Improved etching techniques. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 33, n. 2, p. 273–276, 1976.

GREEN, P. F.; DUDDY, I. R.; GLEADOW, A. J. W.; TINGATE, P. R.; LASLETT, G. M. Fission-track annealing in apatite: Track length measurements and the form of the Arrhenius plot. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 323–328, 1985.

GREEN, P. F.; DUDDY, I. R.; LASLETT, G. M. Can fission track annealing in apatite be described by first-order kinetics? **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 87, n. 1, p. 216–228, 1988.

GUEDES, S.; HADLER N, J. C.; IUNES, P. J.; OLIVEIRA, K. M. G.; MOREIRA, P. A. F. P.; TELLO S, C. A. Kinetic model for the annealing of fission tracks in zircon. **Radiation Measurements**, [S. l.], v. 40, n. 2–6, p. 517–521, 2005.

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

GUEDES, Sandro; CURVO, Eduardo A. C.; TELLO, Carlos A.; HADLER, Julio C.; IUNES, Pedro J.; PAULO, Sérgio R.; PALISSARI, Rosane. On the annealing of fission tracks in randomly oriented grains of apatite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S. l.], v. 256, n. 2, p. 683–692, 2007.

HACKSPACHER, Peter; EBERT, Hans; JANASI, Valdecir; DANTAS, Elton; AURÉLIO, Marcos; OLIVEIRA, Marcos; BRAGA, Iramaia; NEGRI, Francisco. Magmatismo há ca. 660 - 640 Ma no Domínio Socorro: Registros de Convergência Pré-Colisional na Aglutinação do Gondwana Ocidental. **Geologia USP. Série Científica**, [S. l.], v. 3, 2003.

HASEBE, Noriko; MORI, Satoshi; TAGAMI, Takahiro; MATSUI, Ryoichi. Geological partial annealing zone of zircon fission-track system: Additional constrains from the deep drilling MITI-Nishikubiki and MITI-Mishima. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 199, n. 1–2, p. 45–52, 2003.

HASEBE, Noriko; TAGAMI, Takahiro; NISHIMURA, Susumu. Towards zircon fission-track thermochronology: Reference framework for confined track length measurements. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 112, n. 1, p. 169–178, 1994.

HASEBE, Noriko; TAMURA, Akihiro; ARAI, Shoji. Zeta equivalent fission-track dating using LA-ICP-MS and examples with simultaneous U–Pb dating. **The Island Arc**, [S. l.], v. 22, 2013.

JACKSON, Simon E.; PEARSON, Norman J.; GRIFFIN, William L.; BELOUSOVA, Elena A. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 211, n. 1, p. 47–69, 2004.

JOCHUM, Klaus Peter et al. Determination of Reference Values for NIST SRM 610–617 Glasses Following ISO Guidelines. **Geostandards and Geoanalytical Research**, [S. l.], v. 35, n. 4, p. 397–429, 2011.

KASUYA, Masao; NAESER, Charles W. The effect of α -damage on fission-track annealing in zircon. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, [S. l.], v. 14, n. 4, p. 477–480, 1988.

KETCHAM, Richard A.; DONELICK, Raymond A.; CARLSON, William D. Variability of apatite fission-track annealing kinetics: III. Extrapolation to geological time scales. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 84, n. 9, p. 1235–1255, 1999.

KRANE, K. S. **Introductory Nuclear Physics**. 3rd. ed. New York, NY: John Wiley and Sons, Inc., 1987.

LASLETT, G. M.; GALBRAITH, R. F. Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in apatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 60, n. 24, p. 5117–5131, 1996. a.

LASLETT, G. M.; GALBRAITH, R. F. Statistical modelling of thermal annealing of fission tracks in apatite. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 60, n. 24, p. 5117–5131, 1996. b.

LASLETT, G. M.; GLEADOW, A. J. W.; DUDDY, I. R. The relationship between fission track length and track density in apatite. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 29–38, 1984.

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: Isotope Geoscience section**, [S. l.], v. 65, n. 1, p. 1–13, 1987.

LASLETT, G. M.; KENDALL, W. S.; GLEADOW, A. J. W.; DUDDY, I. R. Bias in measurement of fission-track length distributions. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements (1982)**, [S. l.], v. 6, n. 2–3, p. 79–85, 1982.

LI, Weixing; WANG, Lumin; LANG, Maik; TRAUTMANN, Christina; EWING, Rodney C. Thermal annealing mechanisms of latent fission tracks: Apatite vs. zircon. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 302, n. 1, p. 227–235, 2011.

MALUSÀ, Marco G.; FITZGERALD, Paul G. **Fission-Track Thermochronology and its Application to Geology**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2019.

MORAES, Fernanda Tonizza. **Zoneamento geoambiental do planalto de Poços de Caldas, MG/SP a partir de análise fisiográfica e pedoestratigráfica**. 2007. Universidade Estadual Paulista, [S. l.], 2007.

MOREIRA, P. A. F. P.; GUEDES, S.; IUNES, P. J.; HADLER, J. C. D-optimal design of fission-track annealing experiments. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, [S. l.], v. 240, n. 4, p. 881–887, 2005.

MURAKAMI, Masaki; YAMADA, Ryuji; TAGAMI, Takahiro. Short-term annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon: A qualitative description. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 227, n. 3, p. 214–222, 2006.

MURAKAMI, Takashi; CHAKOUMAKOS, Bryan; EWING, R.; LUMPKIN, Gregory; WEBER, William. Alpha-Decay Event Damage in Zircon. **American Mineralogist; (United States)**, [S. l.], v. 76:9–10, 1991.

MYRON, G. Best. **Igneous and Metamorphic Petrology**. 2nd. ed. [s.l.] : Wiley-Blackwell, 2003.

NASDALA, Lutz; IRMER, Gert; WOLF, Dieter. The degree of metamictization in zircon; a Raman spectroscopic study. **European Journal of Mineralogy**, [S. l.], v. 7, n. 3, p. 471–478, 1995.

PALISSARI, Rosane. **Calibração de modelos de annealing de traços de fissão em zircão a partir de dados geológicos**. 2007. Universidade Estadual de Campinas, [S. l.], 2007.

PRICE, P. B.; WALKER, R. M. Chemical etching of charged-particle tracks in solids. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 33, n. 12, p. 3407–3412, 1962.

RAHN, Meinert K.; BRANDON, Mark T.; BATT, Geoffrey E.; GARVER, John I. A zero-damage model for fission-track annealing in zircon. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 89, n. 4, p. 473–484, 2004.

RENNE, Paul R.; MUNDIL, Roland; BALCO, Greg; MIN, Kyoungwon; LUDWIG, Kenneth R. Joint determination of ^{40}K decay constants and $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 74, n. 18, p. 5349–5367, 2010.

SCHMIDT, J. S.; LELARGE, M. L. M. V.; CONCEICAO, R. V.; BALZARETTI, N. M. Experimental evidence regarding the pressure dependence of fission track annealing in apatite. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 390, p. 1–7, 2014.

SCHORSCHER, H. D.; SHEA, M. E. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. **Journal of Geochemical Exploration**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 25–51, 1992.

SHEA, Michael E. Isotopic geochemical characterization of selected nepheline syenites and phonolites from the Poços de Caldas alkaline complex, Minas Gerais, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, [S. l.], v. 45, n. 1, p. 173–214, 1992.

TAGAMI, T.; GALBRAITH, R. F.; YAMADA, R.; LASLETT, G. M. Revised Annealing Kinetics of Fission Tracks in Zircon and Geological Implications. **Advances in Fission-Track Geochronology**, [S. l.], p. 99–112, 1998.

TAGAMI, Takahiro; ITO, Hisatoshi; NISHIMURA, Susumu. Thermal annealing characteristics of spontaneous fission tracks in zircon. **Chemical Geology: Isotope Geoscience section**, [S. l.], v. 80, n. 2, p. 159–169, 1990.

TAGAMI, Takahiro; MATSU'URA, Shunsuke. Thermal annealing characteristics of fission tracks in natural zircons of different ages. **Terra Nova**, [S. l.], v. 31, n. 3, p. 257–262, 2019.

TAGAMI, Takahiro; O'SULLIVAN, Paul B. Fundamentals of Fission-Track Thermochronology. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, [S. l.], v. 58, n. 1, p. 19–47, 2005.

TAGAMI, Takahiro; UTO, Kozo; MATSUDA, Takaaki; HASEBE, Noriko; MATSUMOTO, Akikazu. K-Ar biotite and fission-track zircon ages of the Nisatai Dacite, Iwate Prefecture, Japan: A candidate for Tertiary age standard. **GEOCHEMICAL JOURNAL**, [S. l.], v. 29, n. 3, p. 207–211, 1995.

TELLO, Carlos; CURVO, Eduardo; DIAS, Airton; SOARES, Cleber; CONSTANTINO, Carlos; ALENCAR, Igor; GUEDES, Sandro; PALISSARI, Rosane; NETO, Julio. Effects of Etching on Zircon Grains and Its Implications for the Fission Track Method. **Applied spectroscopy**, [S. l.], v. 66, p. 545–551, 2012.

TSUKAMOTO, Sumiko; TAGAMI, Takahiro; ZWINGMANN, Horst. Chapter 7 - Direct dating of fault movement. *In*: TANNER, David; BRANDES, Christian B. T. Understanding Faults (org.). [s.l.] : Elsevier, 2020. p. 257–282.

ULBRICH, H.; ULBRICH, Mabel N. C. **Maciço alcalino de Poços de Caldas, MG-SP: características petrográficas e estruturais** Congresso Brasileiro de Geologia Sbg, , 1992.

ULBRICH, HORSTPETER H.; ULBRICH, MABEL N. C. The Iujavrite and khibinite bodies in the Poços de Caldas alkaline massif, southeastern Brazil: a structural and petrographic study. **Revista Brasileira de Geociências**, [S. l.], v. 30, n. 4, p. 615–622, 2000.

UTSUNOMIYA, Satoshi; PALENIK, Chris S.; VALLEY, John W.; CAVOSIE, Aaron J.; WILDE, Simon A.; EWING, Rodney C. Nanoscale occurrence of Pb in an Archean zircon. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [S. l.], v. 68, n. 22, p. 4679–4686, 2004.

VIDAL, Olivier; WENDT, Anke S.; CHADDERTON, Lewis T. Further discussion on the pressure dependence of fission track annealing in apatite: reply to the critical comment of Kohn et al. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 215, n. 1, p. 307–316, 2003.

WAGNER, G. A. Fission track dating of apatites. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 4, n. 5, p. 411–415, 1968.

WAGNER, Günther A.; VAN DEN HAUTE, Peter. **Fission-Track Dating**. 1 st ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.

WENDT, Anke S.; VIDAL, Olivier; CHADDERTON, Lewis T. Experimental evidence for the pressure dependence of fission track annealing in apatite. **Earth and Planetary Science Letters**, [S. l.], v. 201, n. 3, p. 593–607, 2002.

WU, Fu-Yuan et al. In situ U–Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 273, n. 1, p. 8–34, 2010.

YADA, Keiji; TANJI, Takayoshi; SUNAGAWA, Ichiro. Application of lattice imagery to radiation damage investigation in natural zircon. **Physics and Chemistry of Minerals**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 47–52, 1981.

YADA, Keiji; TANJI, Takayoshi; SUNAGAWA, Ichiro. Radiation induced lattice defects in natural zircon (ZrSiO₄) observed at atomic resolution. **Physics and Chemistry of Minerals**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 197–204, 1987.

YAMADA, Kunimi; TAGAMI, Takahiro; SHIMOBAYASHI, Norimasa. Experimental study on hydrothermal annealing of fission tracks in zircon. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 201, n. 3–4, p. 351–357, 2003.

YAMADA, Ryuji; MURAKAMI, Masaki; TAGAMI, Takahiro. Statistical modelling of annealing kinetics of fission tracks in zircon; Reassessment of laboratory experiments. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 236, n. 1–2, p. 75–91, 2007.

YAMADA, Ryuji; TAGAMI, Takahiro; NISHIMURA, Susumu. Confined fission-track length measurement of zircon: assessment of factors affecting the paleotemperature estimate. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 119, n. 1–4, p. 293–306, 1995.

YAMADA, Ryuji; TAGAMI, Takahiro; NISHIMURA, Susumu; ITO, Hisatoshi. Annealing kinetics of fission tracks in zircon: an experimental study. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 122, n. 1–4, p. 249–258, 1995.

YAMADA, Ryuji; YOSHIOKA, Tetsu; WATANABE, Koichiro; TAGAMI, Takahiro; NAKAMURA, Hiroyuki; HASHIMOTO, Tetsuo; NISHIMURA, Susumu. Comparison of experimental techniques to increase the number of measurable confined fission tracks in zircon. **Chemical Geology**, [S. l.], v. 149, n. 1–2, p. 99–107, 1998.

ZHANG, Ming; SALJE, E.; FARNAN, I.; GRAEME-BARBER, A.; DANIEL, P.; EWING, R.; CLARK, A. M.; LEROUX, H. Metamictization of zircon: Raman spectroscopic study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S. l.], v. 12, p. 1915–1925, 2000.