



MODELAGEM DE ANNEALING DE DEFEITOS DE RADIAÇÃO NATURAL EM ZIRCÃO

Palavras-Chave: Annealing, Radiação natural, Zircão

Autores/as:

Giovana Chan Kuang¹

Sandro Guedes de Oliveira (orientador)¹

Arnaldo Luis Lixandrão Filho (coorientador)¹

¹Departamento de Raios Cósmicos e Cronologia, IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O zircão é um mineral que contém urânio (^{238}U) como impureza. Este elemento decai emitindo partículas alfa (α) e um isótopo filho (Th). O Th se torna um isótopo pai e decai em outro isótopo filho emitindo partículas α ou β , e assim por diante, até alcançar uma configuração estável. A sequência de processos radioativos é chamada de série radioativa ou série de decaimento.

Ao longo dos anos, a série de decaimento do ^{238}U envolve vários decaimentos α . As partículas α emitidas nesses processos perdem energia, capturam elétrons e se tornam um gás nobre, hélio (He), que pode ser difundido na estrutura cristalina do mineral. A datação U-Th/He é baseada nas cadeias de decaimento radioativo, medindo as concentrações de ^{238}U e Th, bem como as concentrações de ^{147}Sm e He acumulados na estrutura cristalina do mineral (Ault et al., 2019).

Além do decaimento α , o ^{238}U pode decair por fissão espontânea, com uma probabilidade cerca de um milhão de vezes menor do que a probabilidade de decaimento α . Esse processo libera uma grande quantidade de energia, massa e carga, interagindo com a estrutura cristalina do mineral e resultando em uma região modificada chamada traço de fissão (TF). O TF desaparece gradualmente em função de tempo e temperatura, restaurando a rede cristalina. Esse processo é chamado de *annealing*. A partir das análises dos traços gerados pelo processo de fissão, é possível inferir a idade do último evento térmico que causou o apagamento total (*annealing* total) dos traços. O método de datação e inferência de histórias térmicas é chamado de Termocronologia por Traços de Fissão (TTF).

O artigo publicado por Ginster et al. (2019) mostra um estudo relacionado com defeitos de radiação natural no zircão, causados principalmente por núcleos de recuo (isótopos filhos) no decaimento α , que interagem localmente com a estrutura cristalina do mineral devido à sua grande carga e massa. Apesar da interação com a estrutura do zircão ser menor comparada com a do TF, múltiplos decaimentos ao longo dos anos fazem com que o dano local seja amplificado.

Ginster et al. (2019) constataram que os defeitos sofrem *annealing* assim como os TF, ou seja, os defeitos de radiação são apagados em função de tempo e temperatura. Entretanto, a cinética de *annealing* não é a mesma para os dois casos. Quando os TF são apagados por inteiro, os defeitos são anulados entre 30 a 50%. Dessa

forma, o método de termocronologia de U-Th/He em zircão que usa TF como proxy deve ser revisado, uma vez que o *annealing* se sobrepõe à geração de defeitos, resultando em subestimativa das concentrações de danos no zircão. Além disso, Ginster et al. (2019) mostram que o processo de *annealing* dos defeitos depende da quantidade de defeitos acumulados no zircão.

Apesar de conseguirem ajustar os dados experimentais de defeitos naturais em modelos de TF, os modelos propostos por Ginster et al. (2019) falham em alguns aspectos quando avaliados em tempo geológico. Estudo de Guenther (2021) faz uma comparação entre os modelos atuais de *annealing* de defeitos a partir da datação U-Th/He: modelos utilizando aproximações de modelos de *annealing* de TF e o modelo da Ginster et al. (2019) que utiliza os dados de Raman em função dos defeitos α . Guenther (2021) mostra que a avaliação de U-Th/He em escala geológica utilizando os critérios estabelecidos pela Ginster et al. (2019) apresenta inconsistências, gerando dados mais jovens ou mais antigos, dependendo da concentração de U e Th nos zircões. Isso ilustra que a escolha do modelo de annealing (de TF ou de defeitos da radiação α) influencia diretamente na história térmica inferida.

Assim, é essencial abordar diferentes modelos para o estudo de Ginster et al. (2019) e avaliar suas previsões geológicas. Guedes et al. (2022) propuseram uma generalização das equações de *annealing* de TF que permite a formulação e tratamento de vários modelos. Dessa forma, várias possibilidades podem ser analisadas combinando os dados experimentais de Ginster et al. (2019) nas equações desenvolvidas por Guedes et al. (2022).

METODOLOGIA:

A redução de defeitos α devido ao *annealing* são medidos por espectroscopia Raman nos estudos de Ginster et al. (2019), utilizando amostras de megacristais de zircão provenientes de Sri Lanka. Ginster et al. (2019) utilizaram a largura a meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) da banda Raman para representar a redução do dano cristalino. Três conjuntos de dados de Ginster et al. (2019) foram disponíveis: GZ1, GZ3 e GZ4. Dentre os dados fornecidos, foram utilizados: os tempos de aquecimento, as temperaturas, os valores de FWHM e a fração de FWHM recuperada (ϕ) para cada tempo de aquecimento e temperatura. O valor ϕ nos permite comparar o progresso de *annealing* para diferentes amostras que possuem diferentes acúmulos de dano causado pela radiação. E é definido como:

$$\phi = \frac{FWHM_t - FWHM_{t=0}}{FWHM_\alpha - FWHM_{t=0}} \quad (1)$$

Onde $FWHM_{t=0}$ é o valor da FWHM antes do annealing, $FWHM_t$ é o valor da FWHM medido após o aquecimento com duração t e $FWHM_\alpha$ é o valor da FWHM da amostra recristalizada.

A modelagem dos dados de defeitos α foi feito com modelos de TF, que são obtidos a partir da equação geral empírica de TF de Arrhenius (Guedes et al., 2022):

$$g(r) = c_0 + c_1 \frac{\zeta(\ln t) - c_2}{\theta(T^{-1}) - c_3} + c_{1l} \frac{\theta(T^{-1})}{\theta(T^{-1}) - c_3} + c_{1p} \zeta(\ln t) + c_{2p} \theta(T^{-1}) \quad (2)$$

Escolhendo funções apropriadas para ζ , θ e $g(r)$, e ligando ou desligando parâmetros (definir o parâmetro como zero). Modelos de FT são obtidos. Por exemplo, definindo as funções $\zeta(\ln t) = \ln t$ e $\theta(T^{-1}) = T^{-1}$ além de deligar os parâmetros c_{1p} e c_{2p} , resulta no modelo fanning linear:

$$g(r) = c_0 + c_1 \frac{\ln t - c_2}{T^{-1} - c_3} + c_{1l} \frac{T^{-1}}{T^{-1} - c_3} \quad (3)$$

Para esse trabalho, foi desenvolvida uma interface gráfica, na linguagem R, baseada equação geral de Arrhenius (Guedes et al., 2022) utilizando programação orientada a objeto (POO). Diferentemente da programação funcional (PF), na estruturação POO, as variáveis das funções se tornam objetos e esses objetos podem ser alterados ao aplicar um método sobre ele, que eram as funções em PF. Dessa forma, para alterar uma característica de um objeto basta aplicar um método sobre ele e a mudança ocorre somente naquela região.

Com a interface, a obtenção de modelos se tornou muito mais eficiente. Os ajustes foram feitos com a ferramenta computacional escolhendo funções de ζ , θ e $g(r)$ e os parâmetros a serem desligados. A interface retorna os gráficos necessários para realizar análise referentes ao modelo resultante, são eles: gráfico de *annealing*, resíduo e Arrhenius.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para encontrar o modelo mais adequado para o conjunto de dados, foi ajustado repetidamente o conjunto GZ1 na Interface gráfica. O modelo de fanning apresentou o melhor resultado aos dados GZ1 (Figs. 1 e 2). O modelo é dado por:

$$\ln(1 - r) = c_0 + c_1 \frac{\ln t - c_2}{T^{-1} - c_3} + c_{1p} \ln t + c_{2p} T^{-1} \quad (4)$$

A escolha do modelo fanning foi baseada nas análises realizada por meio dos gráficos e no valor do χ^2 reduzido, obtidos diretamente na interface gráfica. Os parâmetros dos modelos e o χ^2 reduzido localizam-se na Tab. 1. Dentre os ajustes realizados, duas tendências geológicas se destacam em modelos diferentes: os defeitos possuem tendência geológica com comportamentos semelhantes à do TF, ou seja, sua cinética permanece seguindo as observações no laboratório (modelo MCA, sem o termo T^{-1} na eq. 4) ou os defeitos de radiação natural são menos resistentes em relação ao TF (modelo MCB).

Tabela 1: parâmetros dos modelos para GZ1							
Modelo	c0	c1	c2	c3	c1p	c2p	χ^2 reduzido
MCA	2,8052630	-0,0733438	80	-5,6	0,000650	0	0,3364934
MCB	2134,9176478	-116,4331130	457,7365966	23,3009242	-3,7637906	53,9572734	0,2631278

Ao comparar o gráfico de *annealing* desses dois modelos, observamos que as curvas ajustadas pelo modelo MCA se ajustam melhor nos dados laboratoriais do que o modelo MCB. Para maiores temperaturas de aquecimento, as curvas ajustadas pelo modelo MCA apresentam aberturas ligeiramente mais acentuadas, tornando-as mais próximas dos dados experimentais.

Para os gráficos de resíduo, o modelo MCB apresenta estruturas menos pronunciadas, ou seja, assume amplitudes menores em comparação com o gráfico do modelo MCA, o que indica um ajuste de melhor qualidade. No entanto, ao observar o valor reduzido de χ^2 reduzido, o modelo MCA apresenta um ajuste um pouco melhor do que o MCB, já que o ajuste é melhor quando o valor está próximo de 1.

Como mencionado, para o conjunto de dados GZ1, os resultados mais importantes são as tendências geológicas encontradas: a cinética de *annealing* dos defeitos é similar à cinética do TF, ou os defeitos naturais são menos resistentes. Essas tendências são indicadas pelo gráfico de Arrhenius (Figs. 1c e 2c). Sendo que, no gráfico

de Arrhenius do modelo MCB, pode-se observar que as curvas são achatadas em comparação com as curvas do modelo MCA quando avaliadas em escala geológica.

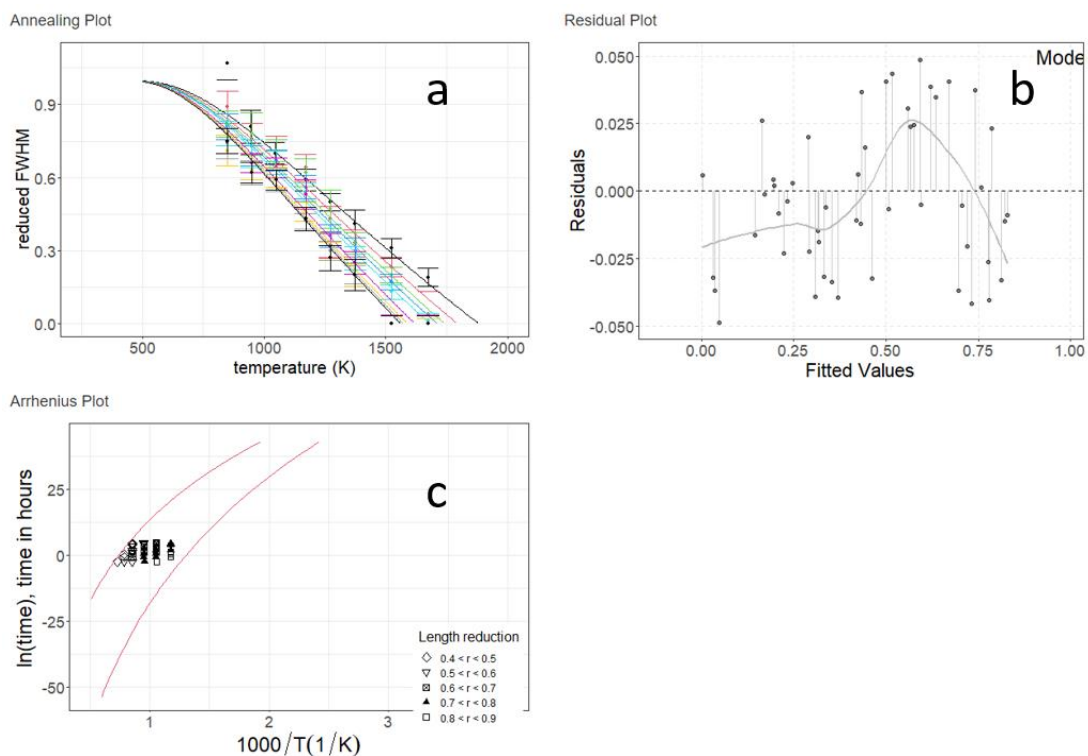


Figura 1: Gráficos referentes ao modelo MCA, (a) gráfico de annealing, (b) gráfico de resíduo e (c) gráfico de Arrhenius. Detalhes sobre os parâmetros do modelo encontram-se na Tab. 1.

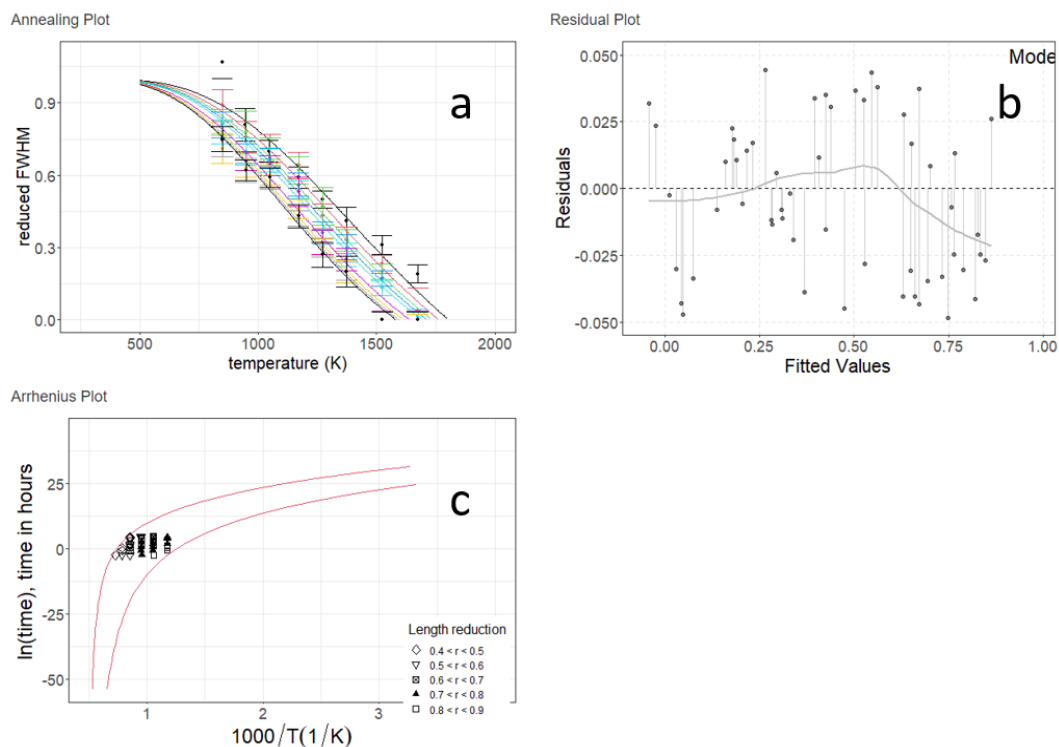


Figura 2: Gráficos referentes ao modelo MCB, (a) gráfico de annealing, (b) gráfico de resíduo e (c) gráfico de Arrhenius. Detalhes sobre os parâmetros do modelo encontram-se na Tab. 1.

Härtel et al. (2021) mostra que a temperatura de fechamento para defeitos gerados por radiação alfa no zircão, utilizando o modelo Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) e o modelo de energia de ativação

distribuída (DAE, em inglês), varia de 311 a 388 °C para a banda $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (que foi a banda utilizada pela Ginster et al. (2019)). Härtel et al. (2021) calculou, utilizando a equação de Dodson (1979), que a temperatura de fechamento para o modelo escolhido pela Ginster et al. (2019) varia entre 420 e 480 °C, isso reflete que a extrapolação geológica é fortemente influenciada pelos modelos escolhidos. Essas temperaturas são maiores que as temperaturas de fechamento de traço de fissão para zircão, que varia entre 100 a 300 °C (Wagner and Van den Haute, 1992). A partir disso, podemos inferir que, em escala geológica, os defeitos são mais resistentes do que os TF, assim como observado nos experimentos. Portanto, os modelos ajustados para os defeitos naturais nesse projeto que apresentam a tendência geológicas como menos resistentes que TF podem ser descartados, por exemplo, o modelo MCB.

Foram feitos ajustes com os modelos MCA e MCB para os conjuntos GZ3 e GZ4. Os resultados obtidos foram semelhantes aos discutidos durante a seção. Dessa forma, as mesmas discussões e conclusões aplicadas para GZ1 também são válidas para outros conjuntos de dados.

CONCLUSÕES:

Os dados de Ginster et al. (2019) são mais bem modelados com os modelos de Arrhenius do tipo fanning. Obtemos duas tendências geológicas: a cinética dos defeitos naturais é a mesma dos experimentos laboratoriais ou os defeitos naturais são menos resistentes às FT em escala geológica. Härtel et al. (2021) calcularam a temperatura de fechamento para os dados de Ginster et al. (2019), e a temperatura de fechamento para os defeitos alfa é maior do que as temperaturas de fechamento das FT, o que significa que eles são mais resistentes às FT, como mostrado nos experimentos laboratoriais.

No entanto, é importante enfatizar que ainda existem incertezas relacionadas ao estudo de Härtel et al. (2021), evidenciadas pela dependência da temperatura de fechamento com o modelo escolhido. Isso sugere que evidências geológicas e outros estudos relacionados a diferentes dados Raman (como o fechamento em múltiplas temperaturas usando diferentes bandas Raman) são necessários para validar nossos resultados.

BIBLIOGRAFIA

Ault, A. K., Gautheron, C., & King, G. E. (2019). **Innovations in (U–Th)/He, fission track, and trapped charge thermochronometry with applications to earthquakes, weathering, surface-mantle connections, and the growth and decay of mountains**. *Tectonics*, 38, <https://doi.org/10.2029/2018TC005312>

Ginster, U., Reiners, P. W., Nasdala, L., & Chutimun Chanmuang, N. (2019). **Annealing kinetics of radiation damage in zircon**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 249, 225–246.

Guedes, S., Lixandrão Filho, A.L. & Hadler, J.C. **Generalization of the Fission-Track Arrhenius Annealing Equations**. *Math Geosci* 54, 763–782 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11004-021-09987-1>

Guenther, W. R. (2021). **Implementation of an alpha damage annealing model for zircon (U–Th)/He thermochronology with comparison to a zircon fission track annealing model**. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 22, e2019GC008757. <https://doi.org/10.1029/2019GC008757>

Härtel, B., Jonckheere, R., Wauschkuhn, B., and Ratschbacher, L.: **The closure temperature(s) of zircon Raman dating**, *Geochronology*, 3, 259–272, <https://doi.org/10.5194/gchron-3-259-2021>, 2021.