INVESTIGANDO A TERMOCRONOLOGIA POR TRAÇOS DE FISSÃO: UM ESTUDO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE ARRHENIUS EM MODELOS DE ANNEALING

Palavras-chave: TERMOCRONOLOGIA, ANNEALING, ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Autores(as):

Artur Augusto Simão Vasconcellos, IFGW - UNICAMP

Matheus Rufino, IFGW - UNICAMP

Arnaldo Luís Lixandrão Filho, IFGW - UNICAMP

Prof. Dr. Sandro Guedes, IFGW - UNICAMP

INTRODUÇÃO

A Termocronologia por Traços de Fissão (TTF) é uma técnica amplamente utilizada para reconstruir histórias térmicas de rochas e minerais contendo pequenas quantidades de ^{238}U (WAGNER; REIMER, 1972). O decaimento espontâneo desse isótopo gera traços de fissão (danos lineares na estrutura cristalina) que, a temperaturas elevadas, são progressivamente apagados por *annealing*, um processo termicamente ativado de recombinação entre defeitos e vacâncias dos átomos na rede cristalina (GUEDES; HADLER NETO et al., 2004).

A modelagem dos processos de annealing combina dados experimentais de ensaios isotérmicos realizados em laboratório, com equações de cinética baseadas na lei de Arrhenius, em que a energia de ativação E_a representa a barreira de potencial que deve ser superada para a recombinação dos defeitos. Essa abordagem integrada é fundamental para descrever a cinética do apagamento dos traços de fissão e interpretar resultados termocronológicos (LASLETT et al., 1987; ARMSTRONG, 1966).

Neste trabalho, investigamos a energia de ativação no contexto dos modelos generalizados de annealing propostos por Guedes, Lixandrão Filho e Hadler (2022), que abrangem desde abordagens clássicas com energia de ativação constante até modelos mais complexos que capturam efeitos não-lineares da barreira de energia. A partir dessa formulação

ampla, buscamos uma expressão analítica geral para E_a capaz de incorporar mecanismos concorrentes e aprimorar a aderência dos modelos à realidade físico-química observada em dados experimentais.

METODOLOGIA

A metodologia adotada consiste em manipular analiticamente o sistema de equações que descrevem a cinética do annealing dos traços de fissão, permitindo recuperar desde modelos com energia de ativação constante até formulações mais complexas que consideram efeitos não lineares no processo.

A equação generalizada para o annealing, proposta por Guedes, Lixandrão Filho e Hadler (2022), é dada por:

$$g(r) = c_0 + c_1 \frac{\zeta(\ln t) - c_2}{\Theta(T^{-1}) - c_3} + c_1' \frac{\Theta(T^{-1})}{\Theta(T^{-1}) - c3} + c_{1p}\zeta(\ln t) + c_{2p}\Theta(T^{-1}), \tag{1}$$

onde $\zeta(\ln t)$ e $\Theta(T^{-1})$ são funções arbitrárias do tempo (t) e da temperatura (T), respectivamente, e os coeficientes c_i são ajustados a partir de dados experimentas isotérmicos em uma função $f(t,T)$ do tipo-Arrhenius. Essa formulação permite representar múltiplos regimes cinéticos e mecanismos físico-químicos concorrentes no apagamento dos traços, sendo $g(r)$ uma função de transformação do comprimento reduzido r que por definição é equacionada a função $f(t,T)$ para os ajustes.

Para modelar a evolução temporal do comprimento reduzido r, adotamos a equação diferencial proposta por Rufino e Guedes (2022):

$$\frac{dr}{dt} = -k_{ef}(t,T)(1-r)^n, \tag{2}$$

onde $k_{ef}(t,T)$ é a constante de taxa de reação efetiva, dependente de tempo e temperatura, e n é a ordem cinética da reação. Para determinar k_{ef} adotamos duas abordagens complementares: (i) o método com derivadas parciais diretas da função $f(t,T)$:

$$\ln k_{ef} = \ln\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) - (n-1)f(t,T), \tag{3}$$

e (ii) o método da integral, que resolve a equação diferencial por separação de variáveis, integrando a dependência de r:

$$-\int_1^r \frac{dr}{k_{ef}(r,T)f(r)} = t. \tag{4}$$

A seguir, obtemos expressões fechadas para k_{ef} e E_a para os regimes cinéticos da formulação generalizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na determinação de k_{ef} para a equação generalizada (Eq. 1), ambos os métodos convergiram para a expressão:

$$\ln k_{ef} = \ln\left(\frac{1}{t}\frac{\mathrm{d}\zeta(\ln t)}{\mathrm{d}\ln t}\right) + \ln\left(\frac{c_1}{\Theta(T^{-1}) - c_3} + c_{1p}\right) - (n-1)f(t,T). \tag{5}$$

Quando $f(t,T)$ apresenta uma dependência generalizada com o tempo por meio da função $\zeta(\ln t)$, o método da integral torna-se mais trabalhoso, uma vez que a inversão de variáveis exige a obtenção explícita da função inversa ζ^{-1}. Aplicando, então, a definição de energia de ativação proposta pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (COHEN; CVITAS; FRY et al., 2007), obtemos:

$$E_a = \frac{R\,\Theta'(T^{-1})}{(\Theta(T^{-1}) - c_3)^2}\Bigg[c_1\frac{\Theta(T^{-1}) - c_3}{c_1 + c_{1p}\,(\Theta(T^{-1}) - c_3)} - (n-1)\Big(c_1\,(\zeta(\ln t) - c_2) + c_1' c_3 - c_{2p}\,\big(\Theta(T^{-1}) - c_3\big)^2\Big)\Bigg] \tag{6}$$

Esta é a principal contribuição do trabalho, permitindo calcular a energia de ativação para diferentes modelos de annealing, bastando definir as funções $\zeta(\ln t)$ e $\Theta(T^{-1})$, bem como os coeficientes relevantes c_i. A formulação foi testada com sucesso em diferentes casos representativos da literatura.

Entretanto, a generalização foi implementada com base em escolhas específicas para o arcabouço físico-químico do problema, adotando (1) a função do comprimento do traço $g(r) = \ln(1-r)$ e (2) a função de ordem de reação $f_r(r) = (1-r)^n$, conforme proposto em Rufino e Guedes (2022). Essas escolhas, embora comuns na literatura, podem limitar a aplicabilidade a sistemas que sigam essa mesma descrição.

CONCLUSÕES

A formulação generalizada de annealing proposta por Guedes, Lixandrão Filho e Hadler (2022) possibilita a representação de uma ampla gama de modelos cinéticos, desde aqueles com energia de ativação constante até configurações mais complexas com barreiras energéticas não lineares. Com base nesse arcabouço, derivamos uma expressão analítica e geral para a energia de ativação E_a, capaz de incorporar diferentes mecanismos concorrentes de recombinação de traços. Essa formulação oferece uma ferramenta versátil e fundamentada para a interpretação de dados termocronológicos e pode ser aplicada a diferentes regimes cinéticos observados experimentalmente.

BIBLIOGRAFIA

ARMSTRONG, Richard Lee. K-Ar Dating of Plutonic and Volcanic Rocks in Orogenic Belts. In: POTASSIUM Argon Dating. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1966. P. 117–133. DOI: 10.1007/978-3-642-87895-4_6.

COHEN, Ernest R.; CVITAS, Tomislav; FRY, Jonathon et al. **IUPAC Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. [S.l.]: IUPAC e RSC Publishing, Cambridge, 2007. DOI: 10.1039/9781847557889.

GUEDES, Sandro; HADLER NETO, Julio Cesar et al. **Kinetic model for the relationship between confined fission-track length shortening and fission-track age reduction in minerals**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Elsevier, v. 217, n. 4, p. 627–636, 2004.

GUEDES, Sandro; LIXANDRÃO FILHO, Arnaldo Luis; HADLER, Julio Cesar. **Generalization of the Fission-Track Arrhenius Annealing Equations**. Mathematical Geosciences, Springer, p. 1–20, 2022.

LASLETT, G.M et al. **Thermal annealing of fission tracks in apatite 2. A quantitative analysis**. Chemical Geology: Isotope Geoscience Section, Elsevier, v. 65, n. 1, p. 1–13, 1987.

RUFINO, Matheus; GUEDES, Sandro. **Arrhenius activation energy and transitivity in fission-track annealing equations**. Chemical Geology, Elsevier, p. 120779, 2022.

WAGNER, GA; REIMER, GM. **Fission track tectonics: the tectonic interpretation of fission track apatite ages**. Earth and Planetary Science Letters, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 263–268, 1972.