

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FISICA GLEB WATAGHIN

DATAÇÃO DE OBSIDIANAS COM O MÉTODO DOS TRAÇOS DE FISSÃO

ALUNA: ANA MARIA OSORIO ARAYA
ORIENTADOR: JULIO CESAR HADLER NETO
CO-ORIENTADOR: GIULIO BIGAZZI

7/10/90

TESE SUBMETIDA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN DA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA
A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS

*Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida pela aluna Ana Maria Osorio Araya
e aprovada pela comissão julgadora*

DEZEMBRO DE 1990

[Handwritten signature]
30/12/90

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Julio Cesar Hadler Neto
IFGW - UNICAMP

Prof. Dr. Giulio Bigazzi
I.G.G.I./CNR-PISA-ITALIA

Profa. Dra. Marília Tereza Freitas Cesar Khouri
IPEN/CNEN-SP

Prof. Dr. Koji Kawashita
I.G.-USP

Prof. Dr. Gilberto Amaral
I.G.-UNICAMP

SUPLENTES

Profa. Dra. Carola Dobrigkeit Chinellato
IFGW-UNICAMP

Prof. Dr. Edison Hiroyuki Shibuya
IFGW-UNICAMP

DEDICO A OSVALDO E JULIANA
A MINHA MÃE
AOS MEUS SOGROS

AGRADECIMENTOS

Como é sabido, a função do orientador é mostrar o caminho para o seu orientando, o que não inclui uma relação de amizade naquelas horas onde tudo parece difícil ou naquelas onde você precisa ser ouvido por alguém que conheça as suas fraquezas, por isto agradeço em primeiro lugar ao Julio que durante todos estes anos soube me escutar e mostrar que eu podia chegar onde estou.

Agradeço ao Bigazzi que teve que me suportar durante um mês em Pisa, e por ser aquela pessoa cheia de idéias e pronto para uma discussão positiva, o que me ajudou a crescer.

Agradeço à Marília que sempre esteve disposta a irradiar as minhas amostras, por ter me aceito no seu grupo para desenvolver meu pós-doutorado e também porque a considero uma pessoa amiga.

Agradeço ao Dr. Mauro Coltelli, do Istituto Internazionale di Vulcanologia, do CNR (Catania, Itália), que coletou as amostras datadas nesta tese.

Agradeço ao Bellandi, seja pelos seus conselhos e amizade ou porque me encaminhou a este grupo.

Agradeço ao Sergio pela sua valiosa ajuda na confecção dos gráficos e programas e por sua paciência e amizade.

Agradeço ao Pedro e à Ana pela paciência e amizade e à Ligia pela sua ajuda nesta tese.

Agradeço ao Luiz, Cesar e Christian pela sua ajuda e paciência na parte computacional.

Agradeço aos professores do departamento, à Mari e à Sandra.

Agradeço a outros funcionários deste instituto que de alguma forma colaboraram nesta tese: José Carlos, Roberto, Rangel.

Agradeço à Margarete por ter sido a pessoa positiva que sempre escutou as minhas dúvidas em geologia

Agradeço à Capes e Unicamp pela ajuda financeira.

Agradeço a todos aqueles que estiveram de alguma forma me ajudando durante estes anos.

INDICE

A. - INTRODUÇÃO

I. -	INTRODUÇÃO AO MÉTODO DE DATAÇÃO PELOS TRAÇOS DE FISSÃO.....	1
II. -	EQUAÇÃO DA IDADE.	
	2.1. - Obtenção da equação da idade.....	3
	2.2. - Análise da equação da idade.....	6
III. -	DOSIMETRIA DE NEUTRONS.	
	3.1. - Dosímetros de neutrons.....	10
	3.2. - Fontes de erros sistemáticos nas irradiações.....	15
IV. -	FADING	
	4.1. - Técnica de correção pelas dimensões dos traços.....	18
	4.2. - Técnica de correção pelo plateau.....	19
	4.3. - Gráficos de Arrhenius.....	20
	4.4. - Dependência entre E e ρ/ρ_0	21
	4.5. - Equação de Shukolyukov.....	23

B. - RESULTADOS E CONCLUSÕES

V. -	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ENVOLVIDOS NA OBTENÇÃO DOS DADOS	
	5.1. - Obtenção do diâmetro e da densidade superficial.....	27
	5.2. - Preparação das amostras.....	28
	5.2.1. - Amostras analisadas.....	28
	5.2.2. - Seleção e polimento das amostras.....	30
	5.2.3. - Ataque químico.....	30
	5.3. - Obtenção da fluência de neutrons térmicos.....	31

VI. -	RESULTADOS OBTIDOS	
6.1. -	Datação de obsidianas do Equador.....	34
6.2. -	Fading em obsidianas.....	37
6.2.1. -	Gráficos ρ/ρ_0 versus $\ln t$ e gráficos de Arrhenius.....	37
6.2.2. -	Cálculo da energia de ativação E , β e γ	38
6.2.3. -	Obtenção do parâmetro C	41
6.3. -	Estudo do fading através das equações de Shukolyukov e Dakowsky.....	43
VII. -	ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	
7.1. -	Obsidianas do Equador.....	46
7.2. -	Fading em obsidianas.....	51
VIII. -	APÊNDICES	
1. -	Erros associados às medidas.....	54
	REFERÊNCIAS.....	58

RESUMO

O método de datação pelos traços de fissão foi utilizado para obter a idade de doze obsidianas do Equador. A idade "verdadeira" de cada amostra foi obtida utilizando-se o método do plateau. Mostramos que na região estudada existiram pelo menos quatro episódios vulcânicos de idades diferentes.

Estudamos o fading de traços de fissão em duas obsidianas de origens diferentes: Yanaurcu, do Equador e Monte Arci, da Itália. A partir dos gráficos de Arrhenius, obtivemos as energias de ativação destas amostras e em seguida analisamos os resultados experimentais obtidos, à luz de uma equação diferencial proposta para descrever o fading dos traços de fissão em minerais (Shukolyukov et al, 1965).

ABSTRACT

The fission track method was employed to obtain the age of twelve obsidian samples from Ecuador. By using the plateau-age correction method, we obtained the "true" age of each sample and were able to identify four groups of ages in the studied area.

Thereafter we studied the fading of fission tracks in two obsidian samples with different origins: Yanaurcu, Ecuador and Monte Arci, Italy. We constructed Arrhenius plots and calculated activation energies for both samples. The results from thermal annealing experiments were compared with theoretical curves obtained by integrating an equation proposed by Shukolyukov et al (1965).

I.- INTRODUÇÃO AO MÉTODO DE DATAÇÃO POR TRAÇOS DE FISSÃO.

Em 1958 D. A. Young (Nature, 1958), verificou que cristais inorgânicos registravam traços de fragmentos de fissão. Young formulou um modelo para formação de traços, utilizando ataque químico e observação de traços ao microscópio óptico. Posteriormente, Silk e Barnes (1959) observaram os danos de radiação, causados por fragmentos de fissão de urânio em micas muscovitas, ao microscópio eletrônico. Porém logo se constatou que o microscópio eletrônico não era um instrumento de observação conveniente, porque o feixe de elétrons produzia a reconstrução da rede cristalina, em torno dos traços ou danos originados pelos fragmentos de fissão, fazendo com que os traços não ficassem estáveis durante o processo de observação.

Foram Price e Walker (1962) que iniciaram um novo método de datação porque: i) verificaram que danos de radiação de fragmentos de fissão em diversos minerais transparentes, do tipo silicatos, podiam ser observados ao microscópio óptico, após um ataque químico, e ii) mostraram que a existência de traços de fissão espontânea do urânio-238, naqueles minerais, abria um caminho para um novo método de datação, já que o número de traços fósseis (ou de fissão espontânea) observados/cm² estava relacionado com a idade t do mineral a ser datado, de forma facilmente obtível através das leis do decaimento radioativo; desta forma iniciou-se o método de datação pelos traços de fissão, MTF.

Muitos trabalhos têm sido publicados nestas últimas décadas, mostrando que o método dos traços de fissão é uma técnica que permite obter idades de amostras de minerais e vidros naturais, num intervalo de tempo bastante amplo: entre 10^3 e 10^9 anos, e cuja precisão, entre outras variáveis, está limitada pelo número de traços fósseis que se podem observar. Ele pode ser utilizado mesmo quando o mineral sofreu um aquecimento durante sua história geológica, que lhe cancelou parcialmente os traços latentes produzidos até então. Este fenômeno é chamado de fading e, quando

isto ocorre, técnicas de correção podem ser utilizadas para obter a idade verdadeira do mineral, assim como, em alguns casos, a informação sobre a época em que ocorreu o evento térmico. Em alguns minerais, um "fading" parcial ocorre mesmo a temperatura ambiente.

Existem outros métodos de datação. Cada um deles produz idades com significados especiais e são aplicáveis a diferentes tipos de amostras de minerais. Os principais méritos da datação por traços de fissão são a simplicidade, baixo custo, amplo intervalo de tempo onde é aplicável e ampla variedade de amostras onde pode ser empregado, em especial cristais e vidros naturais. Uma outra característica especial é a de que o MIF permite obter idades de amostras muito pequenas e amostras com histórias térmicas complicadas, datando o evento térmico do passado. Este método é único e amplamente utilizado. Por estas características, ele pode dar informação sobre a idade arqueológica de um manufaturado que foi aquecido pelo homem (Bigazzi, 1986), quando o fading dos traços foi total.

Contudo, as vantagens do MIF não indicam que não existem problemas na obtenção da idade pelo método dos traços de fissão, porque ainda existem parâmetros, envolvidos no cálculo da idade, que precisam ser estudados em profundidade, como será visto adiante.

II.- EQUAÇÃO DA IDADE.

2.1. - OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO DA IDADE

Muitos minerais e vidros naturais contêm urânio como impureza. O núcleo do urânio-238 tem uma probabilidade de decair por fissão espontânea e se dividir num fragmento leve e noutro pesado, cujas massas mais prováveis são 100 e 135 u.m.a. e cuja energia cinética total dos fragmentos de fissão é 170Mev. No processo de fissão, os núcleos produzidos, fortemente carregados, produzem deslocamentos atômicos criando uma nuvem de átomos intersticiais e vacâncias ao longo de suas trajetórias. Como resultado desta interação, a estrutura cristalina do mineral fica completamente desarranjada, nas imediações do local onde ocorre uma fissão, e é formado um pequeno canal de diâmetro da ordem de 20Å e de comprimento da ordem de 10-20 µm. A essa região, canal mais região desarranjada, dá-se o nome de traço latente. Os mecanismos e critérios de formação de traços estão explicados em Fleischer et al (1965a) e Fleischer et al (1967).

Quando um mineral contém átomos de urânio distribuídos uniformemente no seu volume, o número total de decaimentos originados do urânio-238, ocorridos num intervalo de tempo 0-t, ou seja, desde a formação da rocha, é dado por:

$$N_S = \frac{\lambda_f}{\lambda} {}^{238}N_U (\exp \lambda t - 1) \quad 1)$$

onde ${}^{238}N_U$ é o número de átomos de urânio-238/cm³ no tempo t, $\lambda = \lambda_\alpha + \lambda_f$ (λ_α é a constante de decaimento α do ${}^{238}U$, e λ_f é sua constante de decaimento por fissão espontânea). Como a concentração de urânio-238 decresce muito pouco com o tempo (a meia vida do urânio-238 é $4,5 \times 10^9$ a), pode-se, em geral,

considerar que esta concentração é constante no tempo. Neste caso, o número de fissões/cm³ pode ser escrito como:

$$N_S = \lambda_F {}^{238}N_U t \quad 2)$$

Na equação acima, ${}^{238}N_U$ é uma quantidade difícil de se medir, porisso irradia-se também a amostra com neutrons térmicos de modo a induzir a fissão do urânio-235 (Fleischer e Price, 1964). O número de fissões induzidas/cm³, N_I , é dado por

$$N_I = \sigma \phi {}^{235}N_U \quad 3)$$

onde: ${}^{235}N_U$ é o número de átomos de urânio-235/cm³, σ é a seção de choque para fissão do urânio-235 induzida por neutrons térmicos e ϕ é a fluência de neutrons térmicos com que é irradiada a amostra.

Tem-se então duas equações, a correspondente aos traços de fissão espontânea e a correspondente aos traços de fissão induzida, cuja razão permite obter a idade do mineral. Nos casos em que a concentração de ${}^{238}U$ não pode ser considerada constante, fazendo-se a razão das equações 1) e 3), se obtém:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda \phi \sigma N_S}{\lambda_F \eta N_I} \right] \quad 4)$$

onde η é uma razão isotópica natural, ${}^{235}N_U / {}^{238}N_U$. Para amostras bastante jovens comparadas com a meia vida do urânio-238, fazendo-se a razão entre as equações 2) e 3), se obtém:

$$I = \frac{\phi \sigma}{\lambda_p \eta} \times \frac{N_S}{N_I} \quad 5)$$

Como foi dito anteriormente, a observação dos traços de fissão espontânea, ou induzida, é possível se a amostra é submetida a um ataque químico conveniente, que corroe com maior velocidade a região da amostra cuja estrutura cristalina foi danificada pelos fragmentos de fissão, do que o corpo do mineral. Assim é possível se observar, ao microscópio óptico, o número de traços fósseis/cm², ρ_S , que é proporcional a N_S (ou o número de traços de fissão induzida/cm², ρ_I , que é proporcional a N_I), sendo a constante de proporcionalidade ϵ^{238} (ou ϵ^{235}) um fator de eficiência que depende das características do mineral, da sua história geológica e do ataque químico, e que relaciona o número de fissões reveladas por cm² com o número de fissões ocorridas por unidade de volume. Desta forma ρ_S é dada por

$$\rho_S = N_S \epsilon^{238} \quad 6)$$

e ρ_I é dado por

$$\rho_I = N_I \epsilon^{235} \quad 7)$$

Desta forma as equações da idade, 4) ou 5), relacionadas com as quantidades observadas ρ_S e ρ_I , podem ser escritas como:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \frac{\lambda \phi \sigma}{\lambda_F \eta} \frac{\rho_S e^{295}}{\rho_I e^{298}} \right] \quad 8)$$

$$T = \frac{\phi \sigma}{\lambda_F \eta} \frac{\rho_S e^{295}}{\rho_I e^{298}} \quad 9)$$

2.2. -ANÁLISE DA EQUAÇÃO DA IDADE

No início do MTF, as equações utilizadas para o cálculo da idade eram as equações 8) e 9), a menos dos fatores de eficiência. Isto porque se sabia que as características da fissão espontânea do urânio-238 (energia, carga e massa dos fragmentos) eram muito semelhantes às da fissão induzida do urânio-235, e se supunha que a razão ρ_S/ρ_I era igual à razão N_S/N_I . Esta consideração, ou seja $e^{298} = e^{295}$, é verdadeira se os traços latentes de fissão espontânea permaneceram inalterados durante a história geológica da amostra. Porém, a idade obtida pelo MTF muito frequentemente não concordava com a idade esperada do ponto de vista geológico ou com idades obtidas por outros métodos de datação, como por exemplo K-Ar e Rb-Sr.

Vários pesquisadores, (Fleischer et al, 1965; Bigazzi, 1967; Nishimura, 1971 e outros) que dataram vidros, minerais e cerâmicas feitas pelo homem, acharam que as idades obtidas pelo MTF eram, em geral, menores que as idades esperadas. Nestes casos foi mostrado que as amostras haviam sido submetidas a eventos térmicos naturais, ou aquecidas artificialmente. Bigazzi (1967), em seu trabalho sobre amostras de mica muscovita, mostrou que os traços de fissão espontânea do urânio-238 apresentavam fading, mesmo em amostras que não tinham sido submetidas a eventos geológicos de

temperaturas intensas. O alcance médio dos traços de fissão espontânea era sempre menor que o dos traços de fissão induzida, indicando que os traços de fissão são sensíveis à temperatura. Mesmo tendo permanecido à temperatura ambiente num intervalo de tempo geológico, os traços, em geral, se encontravam parcialmente cancelados.

A equação da idade corrigida, obtida neste trabalho de Bigazzi, é a equação da idade aparente do mineral (aquela obtida supondo que $e^{298} = e^{295}$) multiplicada por R_I/R_F , a razão entre os alcances dos traços induzidos e fósseis. Este fator multiplicativo corrige a idade corretamente, porque em micas muscovitas é igual à razão e^{295}/e^{298} , cujo inverso dá o número percentual de traços fósseis perdidos devido ao fading.

Neste trabalho, assim como em outros, os traços de fissão espontânea apresentam uma dimensão menor que a dos induzidos, já que o aquecimento produz uma reconstituição da rede cristalina na região danificada pelos fragmentos de fissão. Consequentemente $e^{298} < e^{295}$ e ρ_g/ρ_i não é igual à razão entre o número de fissões espontâneas e fissões induzidas ocorridas por unidade volume. As equações que devem ser utilizadas para o cálculo da idade com o MTF são a 8) ou 9).

No decorrer das últimas décadas, o estudo dos parâmetros envolvidos no cálculo da idade tem sido um dos objetivos principais dos pesquisadores do MTF. Dentre estes parâmetros, podemos dizer que $\eta = 137,88$ e $\sigma = 5,802 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ são considerados constantes, sendo este último válido em condições onde os neutrons produzidos pelo reator perderam energia através de sucessivos choques elásticos com os núcleos do meio absorvedor e se encontram aproximadamente na mesma temperatura deste. Nestas condições é sabido que os neutrons têm uma distribuição Maxwelliana de velocidades, cuja velocidade mais provável é $2,2 \times 10^5 \text{ cm/s}$. Outra condição é que a componente de neutrons epitérmicos e rápidos deve ser desprezível comparada com a de neutrons térmicos.

Quanto a λ_f , os valores mais comumente achados na literatura são $7 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ e $8,5 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$. Por contraditório que possa parecer, estes dois valores permitem a obtenção de idades

concordantes com outros métodos de datação, se dosimetrias de neutrons convenientes são empregadas (Bigazzi, 1981, Bigazzi, 1989, Hadler, 1982, Hurford e Green, 1981).

Outro parâmetro cuja medida tem suscitado muita discussão é ϕ , a fluência de neutrons térmicos com que é irradiada uma amostra no reator. Há indicações de que λ_f e ϕ estão correlacionados, dentro do MIF. Por exemplo, a quase totalidade dos λ_f medidos em torno de $7 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ foram obtidos dentro do MIF, enquanto que os valores próximos de $8,5 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ foram obtidos por diversas técnicas experimentais. Porém não faz parte dos objetivos desta tese o aprofundamento desta discussão, o que pode ser encontrada em Bigazzi (1981), Bigazzi e Hadler (1989), Green e Hurford, (1984), Hadler (1982), Hurford e Green (1981). Aqui só apresentaremos o método utilizado na obtenção de ϕ , empregado na obtenção dos dados para cálculo das idades das amostras analisadas.

III.- DOSIMETRIA DE NEUTRONS.

Fora do âmbito do MTF, a medida de fluências de neutrons térmicos, ϕ , é feita usualmente através de dosímetros que funcionam baseados em reações de ativação por neutrons (folhas de Au, Co, Cu, etc.)

Com o surgimento do MTF, no início dos anos sessenta, era natural que aqueles dosímetros fossem utilizados diretamente dentro do MTF, ou mesmo indiretamente, o que ocorreu com os vidros do NIST (National Institute of Science and Technology, ex NBS). Neste caso, dosímetros de folha são usados para determinar a fluência de calibração a que estes vidros são submetidos no reator do NIST.

Estas duas dosimetrias tem sido bastante utilizadas dentro do MTF e em geral produzem medidas de idades concordantes entre si e com os resultados de medidas efetuadas através de outros métodos de datação (K-Ar, por exemplo).

Porém a utilização do MTF subentende: irradiações com neutrons efetuadas em diferentes reatores nucleares espalhados pelo mundo (e em posições de irradiação acessíveis aos pesquisadores do MTF), ataques químicos dos minerais a serem datados, observação de traços de fissão espontânea e induzida ao microscópio óptico e a análise do fading dos traços de fissão espontânea, se for o caso. Na prática, estes procedimentos experimentais não são padronizados e em geral $\lambda_p \approx 7 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$ é utilizado pela maioria dos laboratórios.

Analisando-se os resultados de diferentes laboratórios na datação, pelo MTF, de minerais de idade conhecida, pode ser encontrado que os resultados são concordantes, em média, entre si e com as idades de K-Ar, porém são influenciados por flutuações individuais significativas (Bigazzi e Hadler, 1989). Isto indica que idades obtidas via MTF podem estar sendo influenciadas por erros sistemáticos.

Outro fato que aponta na mesma direção é que há na literatura idades concordantes com K-Ar, quer quando se usa $\lambda_p \approx 8,5 \times 10^{-17} \text{ a}^{-1}$

quer quando se usa $\lambda_f \approx 7,0 \times 10^{-12} \text{ a}^{-1}$. Não se pode afirmar que a única causa desta inconsistência reside na dosimetria de neutrons, visto que outros procedimentos experimentais utilizados no MIF, citados acima, também podem ser fontes de erros sistemáticos.

No entanto pode-se afirmar que uma das possíveis fontes de erros sistemáticos do MIF reside na dosimetria de neutrons. Vários artigos tem sido publicados a este respeito e novas formas de dosimetria tem sido propostas até recentemente.

Aqui vamos, resumidamente, destacar as principais características de diversos dosímetros de neutrons utilizados dentro do MIF, dando uma atenção especial ao vidro padrão do NIST, que empregamos para a obtenção da fluência de neutrons nesta tese.

3.1. - DOSÍMETROS DE NEUTRONS

Os dosímetros de neutrons empregados no MIF são:

1) Vidros CN1 e CN2.

Na literatura achamos poucos trabalhos aonde são empregados estes dosímetros. Eles são preparados pela Corning e contêm 39ppm (CN1) e 36ppm (CN2) de urânio natural. A distribuição dos traços revela que a distribuição espacial do urânio é uniforme, o que os fazem excelentes dosímetros.

2) Folhas de ativação.

A dosimetria com folhas de ativação (Au, Co, Cu, etc) se baseia na medida da atividade β induzida pela captura de neutrons térmicos por núcleos metálicos durante a irradiação.

Quando se utilizam dosimetrias cujos funcionamentos se baseiam em reações (n, γ) e não na reação $^{235}\text{U}(n, f)$ - a que induz

fissões nos minerais a serem datados - é preciso agir com cautela. Uma posição de irradiação calibrada através de um dosímetro de folha somente fornece uma dosimetria correta para datações com o MTF se o espectro de energia dos neutrons se mantiver bastante semelhante em relação àquele que havia durante a calibração.

3) Emulsão nuclear.

São emulsões carregadas com urânio natural e foram utilizadas como dosímetros numa experiência realizada em nosso grupo, cujo objetivo era determinar o valor de λ_f . Devido às suas características, estas emulsões não podem ser utilizadas para determinar a fluência de neutrons térmicos, em posições comumente empregadas no MTF, devido à alta dose de radiação presente naquelas posições.

4) Filmes finos de urânio natural.

Esta dosimetria é promissora porque o seu funcionamento se baseia na mesma reação, $^{235}\text{U}(n,f)$, que ocorre nos minerais a serem datados.

Um filme de urânio natural, que está sendo estudado em nosso grupo, foi confeccionado a partir da deposição de nitrato de uranila sobre uma base de mica muscovita, após o que é feito um aquecimento de 1h a 400°C . Obtém-se então um filme de UO_2 onde o urânio é distribuído uniformemente. Isto permite obter um filme de urânio natural (quantidade de urânio expressa em cm^{-2} , e determinada pela quantidade de partículas α registradas numa emulsão nuclear acoplada ao filme) que atua como dosímetro, desde que seja irradiado justaposto a uma mica muscovita, que atua como detetor. Com esta técnica, eliminamos todos os problemas decorrentes de calibrações alheias à reação $^{235}\text{U}(n,f)$. Outra vantagem deste filme é que ele pode ser utilizado para calibrar outros dosímetros, como por exemplo amostras padrão e vidros do NIST.

5) Dosímetro de Bário.

É um dosímetro cujo funcionamento se baseia na detecção de uma atividade γ , induzida pela irradiação de um pequeno disco de urânio natural, cuja quantidade de urânio é conhecida. Irradiando-se com neutrons térmicos esse disco de urânio, temos a reação $^{235}\text{U}(n,f)$. Um dos produtos desta reação é o fragmento pesado ^{140}Xe , que decai por sucessivos decaimentos β^- até o ^{140}Ce , da seguinte forma



Como as meias vidas do ^{140}Xe (13,8s.) e do ^{140}Cs (63,7s.) são muito curtas comparadas com a do ^{140}Ba (12,76ds.), pode ser dito, na prática, que após a irradiação temos uma quantidade de ^{140}Ba , que corresponde ao ^{140}Xe produzido durante a irradiação.

A medição da fluência de neutrons com que o disco de urânio foi irradiado, é feita através da determinação da atividade β^- do ^{140}Ba , o que é feito após um tempo de "resfriamento", contado a partir do final da irradiação. Na realidade se mede a atividade γ associada ao decaimento β do ^{140}Ba , através de um espectrômetro de GeLi.

6) Padrões de idade.

Uma forma alternativa para obter a idade de uma amostra, e que evita os problemas relacionados com a determinação de ϕ e λ_f , é utilizar na irradiação uma amostra de idade conhecida. Desta forma a idade da amostra a ser datada pode ser obtida através da comparação entre as razões das densidades de traços medidas nas duas amostras. Ou seja, quando a idade da amostra padrão é \ll que a meia vida do ^{238}U , pode-se utilizar a equação

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left[1 + \lambda T_p (\rho_s/\rho_i)_p / (\rho_s/\rho_i)_p \right] \quad 10)$$

onde λ é a constante de decaimento α do ^{238}U , T_p é a idade da amostra padrão e $(\rho_s/\rho_i)_p$ é a razão entre a densidade de traços de fissão espontânea e induzida da amostra padrão.

Isto é válido se ambas as amostras são irradiadas juntas e se os fatores de eficiência para registro dos traços são levados em conta. Esta forma de obter a idade da amostra está amplamente descrita em Hurford and Green (1981).

7) Vidros do NBS.

São vidros carregados com uma quantidade de urânio (não natural) conhecida, fornecidos pelo National Institute of Science and Technology (ex NBS) em conjuntos de 6 vidros: quatro deles para serem utilizados como dosímetros nas irradiações e os outros dois são os de referência. Estes últimos foram irradiados em duas posições com diferentes razões Cd, RT3 e RT4, do reator do NIST, com fluências de neutrons térmicos calibradas com monitores de Au e Cu. As características das irradiações e quantidades de urânio são dadas para cada tipo de vidro: SRM-961 SRM-962, SRM-963 e SRM-964 (atualmente estão sendo comercializados só os vidros SRM-962a e SRM-963a, que são os antigos SRM-962 e SRM-963, com novas irradiações de calibração).

A fluência de uma determinada irradiação é medida através da comparação entre as densidades de traços nas superfícies dos dois vidros de referência e aquela do vidro utilizado na irradiação. A fluência a ser determinada será:

$$\phi = \phi_{\text{NIST}} \times \rho / \rho_{\text{NIST}}$$

onde ϕ_{NIST} é dado pelo NIST, ρ_{NIST} é medida no dosímetro de referência e ρ_v é medida no dosímetro utilizado na irradiação.

Como os vidros de referência são dois, teremos:

$$\phi_1 = \phi_{RT3} \times \rho / \rho_{RT3} \quad 11)$$

$$\phi_2 = \phi_{RT4} \times \rho / \rho_{RT4} \quad 12)$$

onde ϕ_{RT3} e ϕ_{RT4} são as fluências recebidas nas duas posições acima mencionadas, ρ_{RT3} e ρ_{RT4} são as densidades de traços medidas nos vidros de referência. Como ϕ_1 e ϕ_2 são duas quantidades medidas para obter a mesma quantidade, ϕ_v , a fluência pode ser obtida da média aritmética $(\phi_1 + \phi_2)/2$.

Embora os vidros do NIST sejam utilizados comumente como dosímetros de neutrons dentro do NIF, eles têm sido criticados porque (Bigazzi e Hadler 1989):

i) Em alguns casos seus conteúdos de urânio podem não estar distribuídos uniformemente. Para obter uma contagem representativa é necessário utilizar toda a superfície dos vidros.

ii) A fluência que se refere ao monitor de Au é sistematicamente diferente ($\approx 10\%$) daquela que se refere ao monitor de Cu.

iii) Em algumas confecções não há uma consistência interna entre a razão ϕ_{RT3}/ϕ_{RT4} e a razão ρ_{RT3}/ρ_{RT4} .

iv) Os vidros contém elementos como B e Th que podem, respectivamente, ou criar depleção na fluência a ser medida ou produzir traços espúrios.

v) Sua razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ não é a razão isotópica natural.

Os itens ii) e iii) podem conduzir a erros sistemáticos devido à falta de veracidade dos valores dados pelo NIST. Isto pode ser devido à flutuação da potência do reator ocorrida durante a irradiação no NIST, ou porque o conteúdo de urânio apresenta uma variação entre um vidro e outro. No que se refere ao item iv), temos que o Th pode produzir fissões se uma proporção não negligenciável de neutrons rápidos está presente na fluência, enquanto que o B tem uma alta seção de choque de absorção de neutrons lentos, produzindo, assim, uma atenuação na fluência. O problema do Th pode ser superado se a irradiação é feita numa posição bem termalizada. Com respeito ao item v), os vidros do NIST são carregados com urânio empobrecido e isto cria um problema

quando a fluência contém uma componente significativa de neutrons epitérmicos ou rápidos.

Pelo exposto anteriormente vemos que, embora os vidros do NIST sejam os mais utilizados dentro da dosimetria de neutrons associada ao MIF e as idades obtidas sejam concordantes com as obtidas com outros métodos de datação, eles apresentam problemas que podem introduzir erros sistemáticos que vão influenciar as idades obtidas através deste método. Fica claro que é aconselhável utilizar uma coluna bem termalizada para irradiação das amostras e, se possível, calibrar o vidro NIST contra um dosímetro contendo só urânio como impureza e que então opera através da reação $^{235}\text{U}(n,f)$, a mesma que ocorre nos minerais a serem datados.

3.2. - FONTES DE ERROS SISTEMÁTICOS NAS IRRADIAÇÕES.

Outras considerações a serem feitas quando queremos obter a fluência de neutrons térmicos numa determinada posição de irradiação, são a variação da potência do reator e o gradiente da fluência em função da posição de irradiação, que tem uma certa indeterminação quando coelhos pneumáticos são utilizados. Geralmente o valor da fluência dada para o usuário está relacionada com a potência média com a qual opera o reator, e isto pode ser diferente da potência real num determinado período de tempo de irradiação.

A fluência de neutrons numa determinada posição de irradiação pode variar. Isto pode ser devido à alteração na geometria do reator, troca de combustível ou porque o combustível tem muito tempo de uso. Podem ser encontradas diferenças nas irradiações que foram feitas em dias diferentes ou num mesmo dia em diversas horas. Um exemplo disto é dado em Bigazzi e Hadler (1989), para 11 irradiações realizadas na estação 3 do reator do IPEN/CNEN, São Paulo, aonde foram irradiadas amostras de uma obsidiana de idade conhecida (calibrada com os vidros 962 e 963 do NIST). Os autores concluem que: 1) embora a fluência nominal da posição, determinada via Au, esteja em ótimo acordo com a fluência média obtida via

MTF, as fluências individuais obtidas via MTF apresentam flutuações em torno da média de $\approx 20\%$ e iii) a flutuação observada pode ser devida a oscilações na potência do reator, cujo período é maior do que o tempo de irradiação utilizado nesta experiência.

Também em outros reatores têm-se encontrado resultados análogos, o que indica a necessidade de um controle de cada irradiação, colocando-se um padrão interno de idade conhecida, calibrado contra um dosímetro escolhido, que pode ser um filme de urânio.

Outro fator a ser considerado quando se irradiam amostras numa determinada posição de irradiação, é o gradiente da fluência em função da posição de irradiação em coelhos pneumáticos. Para testar a presença ou não deste gradiente, foram feitas duas experiências apresentadas em Bigazzi e Hadler (1989) e Wall (1986). Em ambas experiências foi mostrado que não há um gradiente significativo da fluência nas posições estudadas dos reatores mencionados nesses trabalhos. Mas para evitar possíveis erros sistemáticos, pode-se fazer um controle da fluência, como o descrito nos trabalhos mencionados.

IV.- FADING EM TRACOS DE FISSÃO.

Através de estudos feitos em amostras naturais datadas pelo MTF, observou-se que o fading dos traços de fissão espontânea é muito comum em alguns materiais, como, por exemplo, as obsidianas. Neste caso o fading pode ser:

- i) um fading parcial, o que significa que a idade da amostra é uma idade aparente menor do que a idade verdadeira. Neste caso o diâmetro médio dos traços de fissão espontânea, D_e , é menor do que o diâmetro médio dos traços de fissão induzida, D_i .
- ii) um fading desprezível ou de pouca intensidade, ou seja, os diâmetros dos traços de fissão espontânea e induzida são aproximadamente iguais, o que implica que a idade precisa (ou não) só de uma pequena correção.
- iii) um fading total que pode ser produzido por um aquecimento térmico natural ou artificial intenso. Neste caso a idade obtida é a idade do fading.

No caso em que há fading parcial dos traços de fissão espontânea, para se obter a idade verdadeira da amostra a ser datada, devem ser utilizadas técnicas de correção da idade. Foram desenvolvidas duas técnicas de correção da idade: a técnica de correção pelas dimensões dos traços e a técnica do plateau. O fato destas técnicas funcionarem corretamente, significa que fadings geológicos podem ser simulados por aquecimentos produzidos em laboratório. Ou seja, os traços de fissão "memorizam" somente o grau de fading a que foram submetidos, não importando, pelo menos em primeira aproximação, a variação da temperatura em função do tempo que foi utilizado para produzi-lo.

4.1. - TÉCNICA DE CORREÇÃO PELAS DIMENSÕES DOS TRAÇOS.

Esta técnica foi proposta por Storzer e Wagner, (1969), e baseia-se numa curva de correção construída no laboratório, submetendo-se amostras irradiadas com neutrons a tratamentos térmicos artificiais de intensidade crescente. Após cada aquecimento, atacam-se quimicamente as amostras e mede-se o diâmetro médio dos traços, D , e sua densidade superficial, ρ . Destas medidas obtemos a razão D/D_0 e ρ/ρ_0 , onde D_0 e ρ_0 referem-se a medidas de diâmetros e densidades superficiais, respectivamente, em amostras não aquecidas.

Através desta curva de correção, podemos determinar indiretamente a razão entre as eficiências, $\epsilon^{298}/\epsilon^{200}$, que representa a perda dos traços de fissão espontânea devido ao fading. Ou seja, ela permite que a densidade superficial dos traços de fissão espontânea, ρ_g , de uma amostra que sofreu fading, possa ser corrigida. Para isto assume-se que a razão D_g/D_I da amostra a ser datada possa ser representada por D/D_0 da curva de correção da amostra. Através da curva de correção obtém-se a correspondente razão ρ/ρ_0 , que representa a fração percentual dos traços de fissão espontânea da amostra que são reveláveis nas condições de ataque químico utilizadas (utiliza-se o mesmo ataque químico tanto para levantar a curva de correção como para datar as amostras cuja idade vai ser corrigida). Multiplicando-se ρ_g (ou a idade aparente, já que são proporcionais) por $(\rho/\rho_0)^{-1}$ se normaliza a densidade superficial dos traços de fissão espontânea e se obtém a idade corrigida. Na figura 1 temos duas curvas de correção pelas dimensões: 1a) vidro vulcânico da Itália e 1b) vidro vulcânico de do Equador; ambas foram obtidas com um ataque químico de 25%HF-15°C-4' (Osorio, 1987).

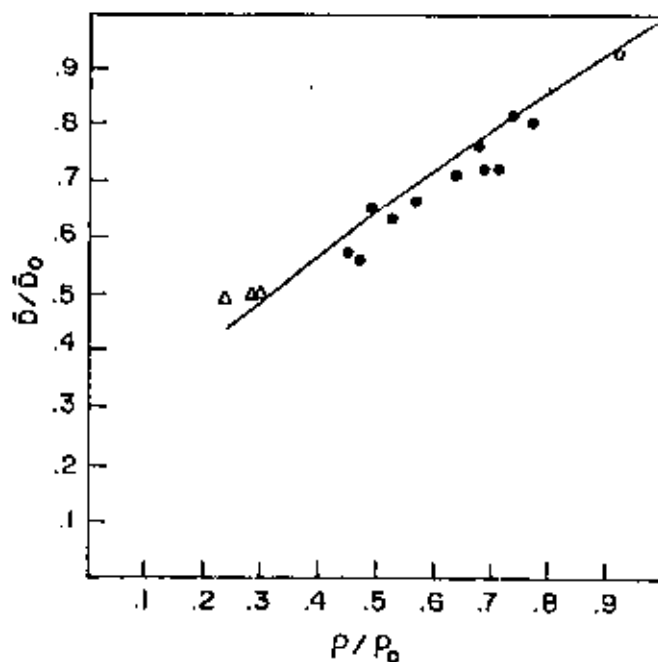
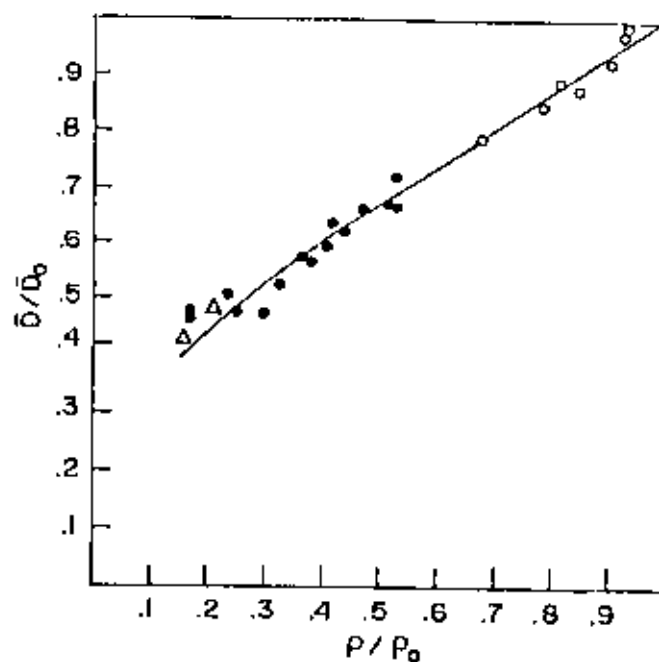


FIGURA 1

Curvas de correção pelas dimensões dos traços, para duas obsidiana: a) Equador, b) Lipari, Itália, submetidas a um ataque químico padrão de 25%HF-15°C-4' (Osorio A.M.,1987) e tratamentos térmicos diferentes: 150°C, indicado com o, 200°C indicado com • e 250°C indicado com Δ.

4.2. - TÉCNICA DE CORREÇÃO PELO PLATEAU.

Um outro método de correção da idade aparente é o método de correção pelo plateau, proposto por Storzer (1973), e Storzer et al (1973). Neste método de correção a amostra a ser datada é dividida em duas frações, uma das quais é irradiada com neutrons num reator nuclear. As duas frações, uma contendo traços de fissão espontânea e outra contendo traços de fissão induzida, são submetidas a tratamentos térmicos artificiais de intensidade crescente. Para cada aquecimento se medem as razões ρ_g/ρ_I e D_g/D_I .

O funcionamento do método de correção pelo plateau se baseia no fato de que os traços de fissão apresentam uma maior resistência a novos aquecimentos quanto maior for o seu grau de fading.

Aquecendo-se em laboratório, de forma crescente, amostras que contêm traços de fissão espontânea e amostras contendo traços de fissão induzida se obtém que D_g/D_I tende a 1 e ρ_g/ρ_I tende a um valor constante. Isto ocorre quando o aquecimento artificial foi tão intenso que o fading natural mais o fading artificial dos traços de fissão espontânea é aproximadamente igual ao fading artificial dos traços de fissão induzida. Nestas condições, a razão e^{285}/e^{280} tende a 1 e a razão ρ_g/ρ_I tende a um valor constante que representa a razão entre as densidades superficiais dos traços quando não há fading. Ou seja, a idade da amostra, t , que depende da razão ρ_g/ρ_I , atinge um plateau e não é mais alterada por aquecimentos mais intensos. Uma curva de correção pelo método do plateau para uma amostra de Monte Arci, é mostrada na figura 2 (Osorio, 1987).

As técnicas de correção acima citadas são muito importantes porque a presença do fading, embora rara em alguns minerais (zircônio, esfena, por exemplo) ocorre com certa frequência em outros (por exemplo, apatita e vidro vulcânico), onde o fading ocorre também à temperatura ambiente.

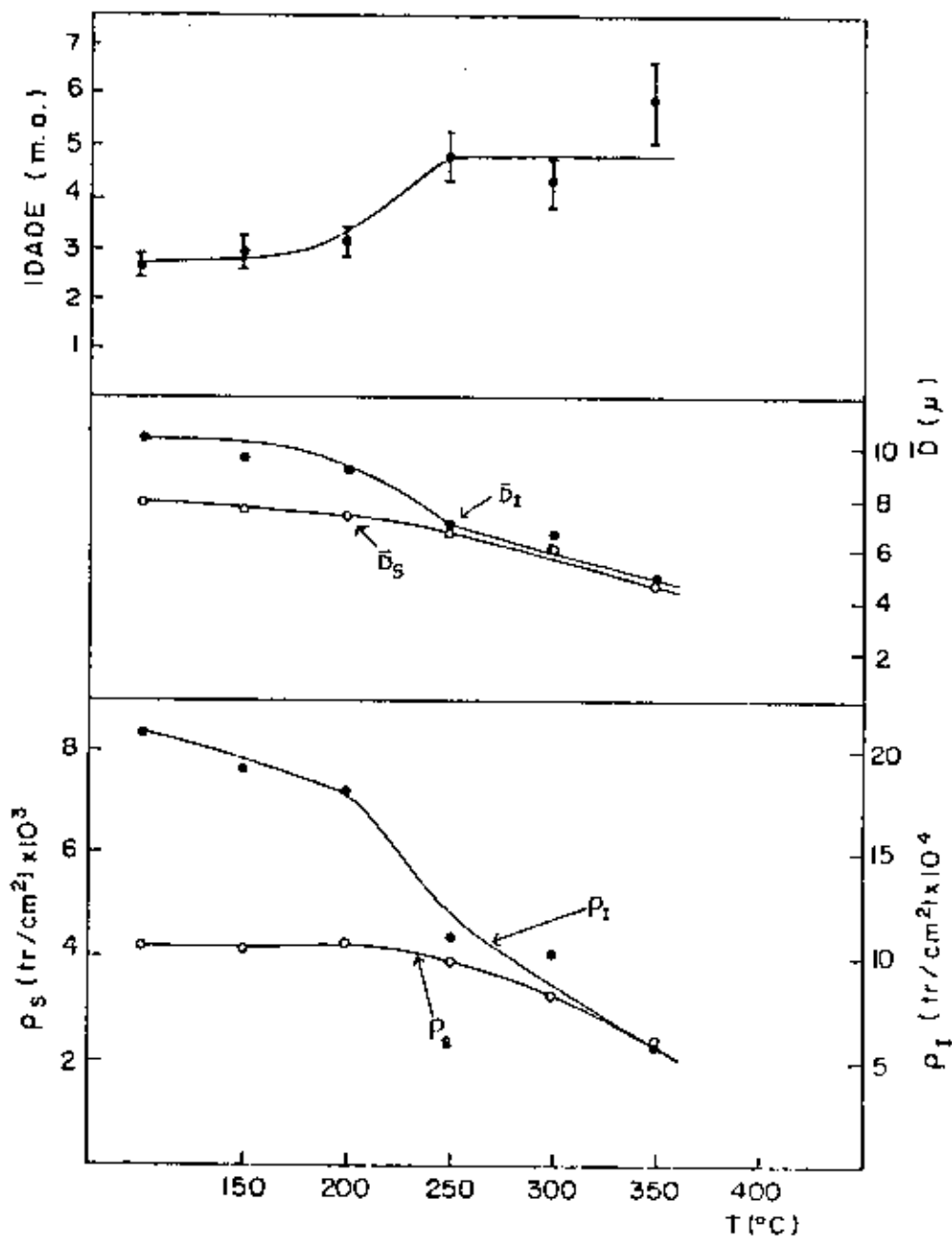


FIGURA 2

Curva de correção pelo plateau para uma obsidiana de Monte Arci, Itália. A amostra foi submetida durante 1h. a tratamentos térmicos sucessivos de 150°C até 350°C, obtendo-se, assim, uma idade corrigida (ou idade de plateau) de $4,8 \pm 0,17$ m.a. (Osorio A.M.).

4.3. - GRÁFICOS DE ARRHENIUS.

Nos primeiros estudos sobre fading, amostras de minerais e vidros naturais contendo uma densidade superficial de traços de fissão induzida conveniente, ρ_0 , foram aquecidas a diversas temperaturas, T , durante diversos intervalos de tempo, t . O parâmetro através do qual se mede o fading artificial era ρ/ρ_0 , que descreve a diminuição do número de traços, em relação à densidade superficial de traços de amostras não aquecidas.

Analizando-se os resultados experimentais obtidos em diversos materiais foi observado que para cada valor de ρ/ρ_0 constante se observava uma relação linear entre $\ln t$ e T^{-1} . Se o processo de fading, ou a regeneração dos minerais na região dos traços latentes, está relacionada com uma energia de ativação, E , aquele resultado experimental podia ser representado por uma equação da forma:

$$t = \alpha e^{E/KT}$$

ou

$$\ln t = \ln \alpha + \frac{E}{KT} \quad 13)$$

onde K é a constante de Boltzmann. Chama-se de gráficos de Arrhenius, dentro do MTF, o conjunto de retas do tipo da equação 13); cada reta se refere a um valor constante de ρ/ρ_0 .

Destes gráficos pode-se dizer que: i) a energia de ativação, dada pela declividade das retas $\ln t$ versus T^{-1} é uma função de ρ/ρ_0 , já que para cada ρ/ρ_0 constante se constrói uma reta de diferente declividade (Storzer e Wagner 1969), e ii) para experimentos de fading de traços representados na forma de gráficos de Arrhenius, as linhas retas, para vários ρ/ρ_0 , em geral, se interseccionam num ponto de coordenadas $\log t_i$ e $1/T_i$, que parece ser característico do mineral (Dakowsky et al 1974).

Na literatura sobre fading, a quantidade de artigos

publicados onde são mostrados gráficos de Arrhenius é muito extensa. Infelizmente pode-se dizer que, na sua maior parte, estes artigos carecem de informações mais precisas sobre os dados experimentais, a energia de ativação e os erros que afetam as medidas. Isto pode ser visto na figura 3, aonde são apresentados 4 gráficos de Arrhenius para diferentes minerais. Estes gráficos são os únicos resultados experimentais relatados nestes trabalhos (citados na legenda da figura 3)

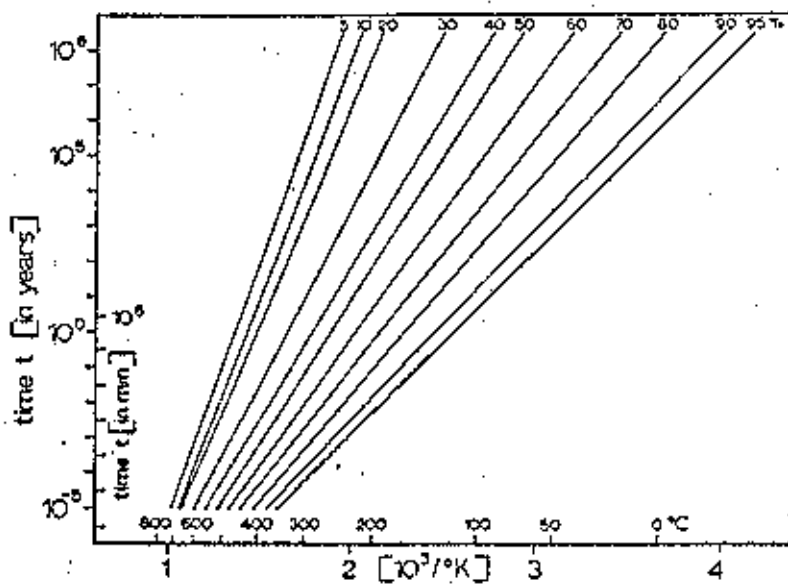
4.4. - DEPENDENCIA ENTRE E E ρ/ρ_0 .

Em 1974 Dakowsky et al. procuraram deduzir uma regra experimental generalizada, a partir de resultados experimentais sobre fading de traços de fissão encontrados na literatura. Utilizando dados experimentais dos artigos sobre gráficos de Arrhenius, aqueles autores observaram que, para $T = \text{constante}$, havia uma relação linear entre ρ/ρ_0 e $\log t$ para "apatite", "sphene" e "garnet" (minerais), enquanto que para "tektite", "australite" "bediasite" e outros vidros os pontos experimentais se desviavam daquela linearidade, produzindo curvas com inclinação continuamente decrescente. Isto pode ser observado na figura 4 para uma "apatite" e uma "bediasite".

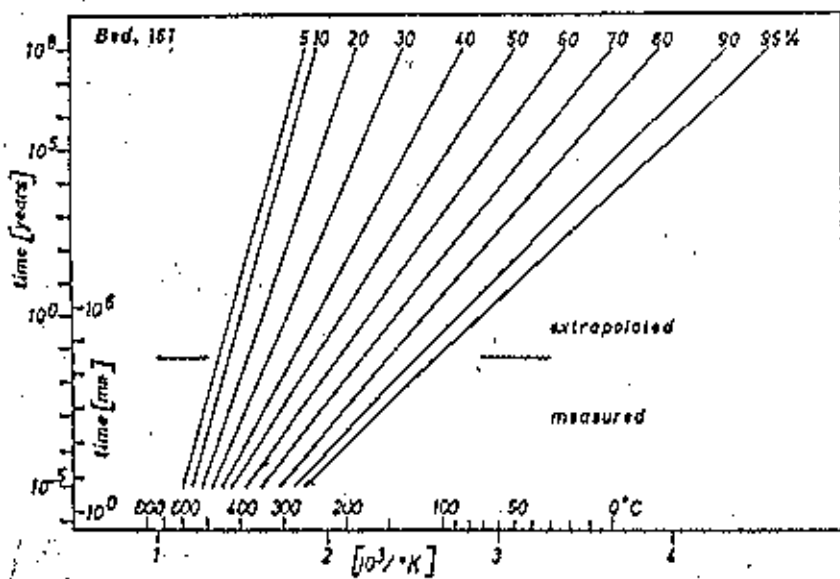
Numa tentativa de explicar os resultados comentados acima, Dakowsky et al procuraram escrever as equações que descrevem os gráficos de Arrhenius de uma forma generalizada. Considerando que, em geral, retas que compõem os gráficos de Arrhenius convergem para um ponto comum (T_i^{-1}, t_i) e que $E = f(\rho/\rho_0)$ (Storzer e Wagner 1971), aqueles autores escreveram

$$\log t - \log t_i = f(\rho/\rho_0) \left[10^9/T - 10^9/T_i \right] \quad 14)$$

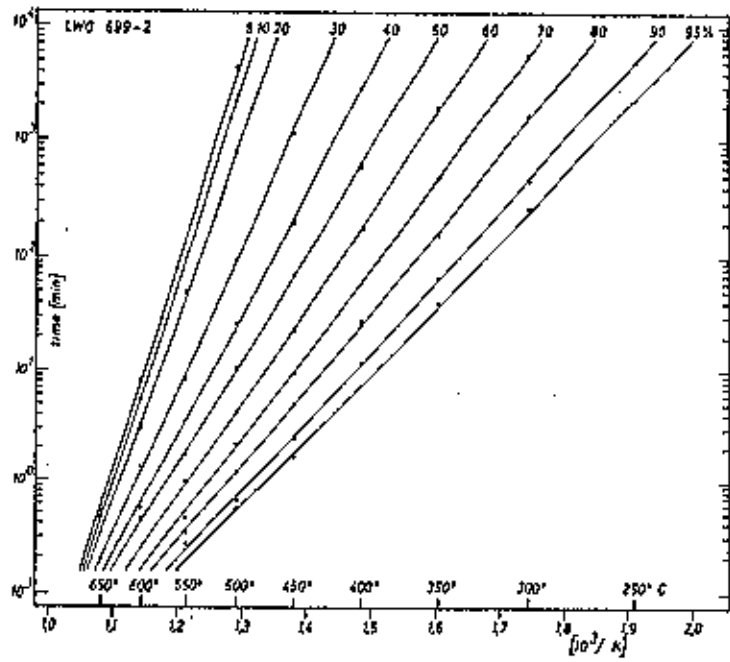
a)



b)



c)



d)

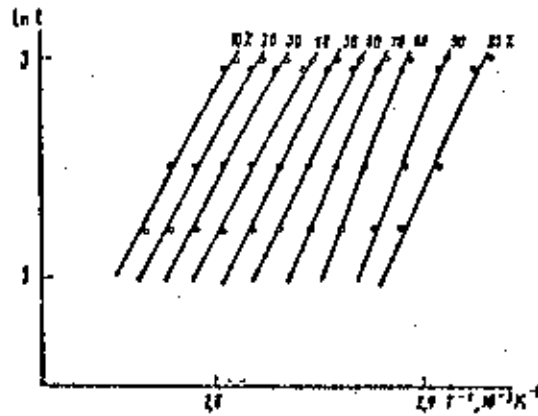


FIGURA 3

Gráficos de Arrhenius para quatro minerais diferentes:
 a) "pitchstone glass" (Storzer, 1970), b) "bediasite" (Storzer e Wagner, 1971), c) "Libian desert glass" (Wagner, 1979) e d) vidro vulcânico (Shlyukov e Ganzy, 1984).

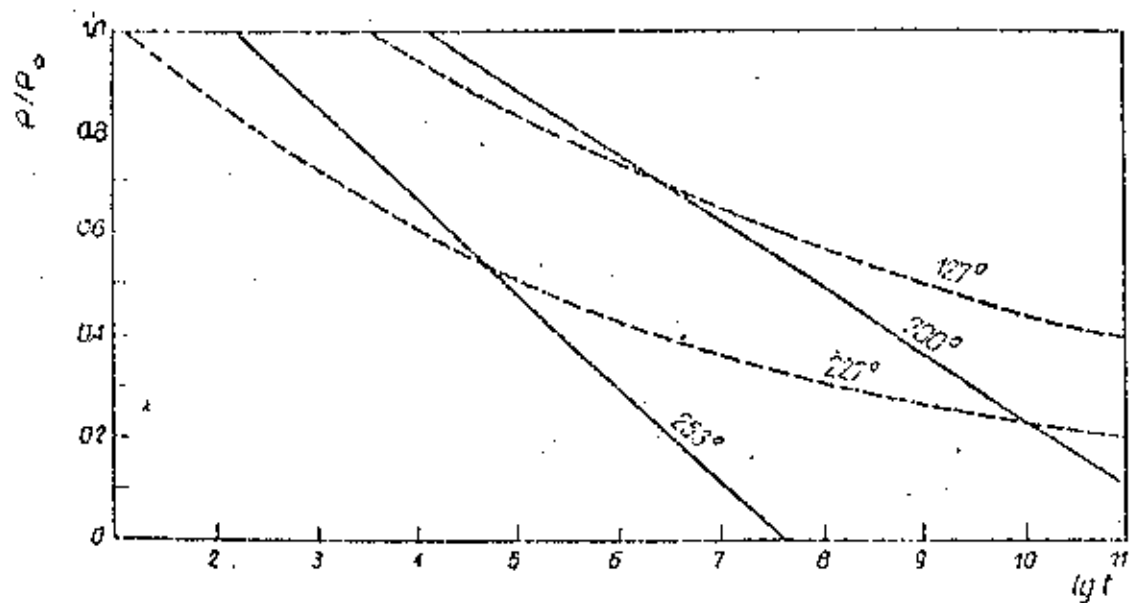


FIGURA 4

Redução na densidade de traços versus $\lg t$, para duas amostras: mineral ("apatite", linha sólida) e vidro ("bediasite", linha cortada). Figura obtida do trabalho de Dakowsky et al. (1974).

$$\log t = y \quad , \quad t \text{ em minutos}$$

$$10^3/T = x \quad , \quad T \text{ em } ^\circ\text{K}$$

$$p/p_0 = p$$

aqueles autores puderam escrever

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = f(p) \quad 15)$$

Analisando-se os resultados experimentais (gráficos de Arrhenius) para diversos materiais, pelo método dos mínimos quadrados, Dakowsky et al concluíram que $f(p)$ era uma função linear para minerais e quadrática para vidros, ou seja

$$f(p) = \beta p + \gamma \quad 16)$$

para minerais, e

$$f(p) = \alpha p^2 + \beta p + \gamma \quad 17)$$

para vidros, onde α , β e γ são coeficientes que parecem ser característicos do material.

Como $p = p/p_0$ e $E = f(p/p_0)$, mencionados acima, Dakowsky et al puderam extrair dos gráficos de Arrhenius relações gerais entre E e p/p_0 , ou seja

$$E = \alpha (p/p_0)^2 + \beta (p/p_0) + \gamma \quad 18)$$

para vidros, e

$$E = \beta\rho/\rho_0 + \gamma$$

10)

para minerais.

4.5. - EQUAÇÃO DE SHUKOLYUKOV.

Em 1965 Shukolyukov et al. propuseram uma equação diferencial para descrever o efeito do fading em traços de fissão em minerais ou, em outras palavras, para descrever a diminuição do número de traços de fissão por cm^2 , $N_f(t)$, de um mineral que foi submetido durante o intervalo de tempo 0 - t à temperatura T:

$$\frac{dN_f(t)}{dt} = \lambda_f N_U(t) - C e^{-E/KT} N_f(t) \quad (20)$$

onde λ_f é a constante de desintegração do ^{238}U por fissão espontânea, $N_U(t)$ é o número de átomos de ^{238}U presentes no mineral no instante t, em cm^{-2} , e C é uma constante em unidade de inverso de tempo.

A forma desta equação é sugestiva. O primeiro termo do lado direito representa a atividade de fissão espontânea do ^{238}U . O segundo termo do lado direito é composto por um coeficiente de fading, $C e^{-E/KT}$, que "opera" sobre os traços de fissão presentes no mineral em cada instante t, $N_f(t)$, fazendo com que o incremento de $N_f(t)$ em relação ao tempo diminua em relação ao caso onde não há fading.

A equação acima foi resolvida por Shukolyukov et al., considerando que $N_f(t) = 0$ em $t = 0$ e tomando T e E como constantes:

$$N_f = \frac{\lambda_f N_U}{\lambda_\alpha - C e^{-E/KT}} \left[e^{(\lambda_\alpha - C e^{-E/KT})t} - 1 \right] \quad 21)$$

onde λ_α é a constante de decaimento α para o ^{238}U e onde deixamos de escrever, explicitamente, a dependência temporal de N_f e de N_U .

Considerando que aquecimentos geológicos ocorrem, em geral, num intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$ durante a história geológica do mineral (intervalo $0 - t$), Shukolyukov et al. procuraram utilizar sua equação diferencial para descrever esta situação. Considerando $T = E$ como constantes no intervalo Δt , $N_f(t) = 0$ em $t = 0$ e que não houve fading nos intervalos $0 - t_1$ e $t_2 - t$, eles obtiveram

$$N_f = \left[\frac{\lambda_f N_U}{A - \lambda_\alpha} \left(e^{-A\Delta t + \lambda_\alpha t_2} - e^{\lambda_\alpha t_1} \right) + \right.$$

$$\left. \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha} N_U \left(e^{\lambda_\alpha t} - e^{\lambda_\alpha t_2} \right) \right] e^{-A\Delta t} + \frac{\lambda_f}{\lambda_\alpha} N_U \left(e^{\lambda_\alpha t_2} - 1 \right) \quad 22)$$

onde $A = -C e^{-E/KT}$.

Poucos são os trabalhos aonde a equação de Shukolyukov é mencionada. Em Bertagnolli et al (1993), uma equação muito semelhante à de Shukolyukov é proposta para descrever o efeito do fading em minerais (certamente os autores daquele trabalho não tinham conhecimento do trabalho de Shukolyukov et al de 1985).

Em 1998 foi desenvolvido, em nosso grupo de pesquisa, um trabalho (Bigazzi et al., 1998), aonde a equação de Shukolyukov é

analisada em profundidade. Neste trabalho mostramos que:

1) A solução da equação de Shukolyukov para a situação experimental que resulta na equação 22) é, na realidade, um pouco diferente da equação 22) e tem a forma

$$\begin{aligned}
 N_f(t) = & \frac{\lambda_f}{\lambda} N_U(t_1) \left[\left(e^{\lambda t_1} - 1 \right) e^{-A(t_2 - t_1)} + \right. \\
 & \left. \frac{\lambda_f N_U(t_2)}{\lambda - A} \left(e^{(\lambda - A)(t_2 - t_1)} - 1 \right) + \right. \\
 & \left. \frac{\lambda_f}{\lambda} N_U(t) \left(e^{\lambda(t - t_2)} - 1 \right) \right] \quad (23)
 \end{aligned}$$

onde o primeiro termo representa a influência do fading ocorrido durante o intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$ sobre os traços que já haviam sido produzidos durante o intervalo $0 - t_1$, o segundo termo representa a influência do fading sobre os traços que foram produzidos continuamente durante Δt e o terceiro termo representa o número de traços produzidos, sem fading, durante o intervalo $t_2 - t$.

Para verificar se a equação 23) é correta, pode-se considerar que a amostra sofreu aquecimento durante toda a sua história geológica, ou seja $t_2 = t$ e $t_1 = 0$. Fazendo-se isto a equação 23) se torna:

$$N_f = \frac{\lambda_f N_U}{\lambda - A} \left[e^{(\lambda - A)t} - 1 \right] \quad (24)$$

que nada mais é que a equação 21) .

2) Fazendo-se uma mudança de variáveis na equação de Shukolyukov, equação 20), de modo que ela descreva a variação temporal de ρ/ρ_0 , a sua resolução, tomando-se E, C e T como constantes, para os casos em que o fading é produzido artificialmente, resultou em:

$$\ln\left[-\frac{1}{C} - \ln(\rho/\rho_0)\right] = -\frac{E}{kT} + \ln t \quad (25)$$

Para cada valor possível e constante de E, T e C a equação 25) representa os pontos pertencentes às retas que compõem o gráfico de Arrhenius (comparar com a equação 13)). Tomando-se E e C como constantes, pode-se dizer que a equação 25) representa as retas individuais que compõem os gráficos de Arrhenius ($\ln t$ versus T^{-1} , para valores constantes de ρ/ρ_0).

3) Para minerais, a equação $E = \beta(\rho/\rho_0) + \gamma$ é a relação que permite transformar a variação linear entre ρ/ρ_0 e $\log t$ nas retas que compõem o gráfico de Arrhenius.

Desta forma pode ser concluído naquele trabalho que a equação de Shukolyukov, com $E = \beta(\rho/\rho_0) + \gamma$, mereceria um estudo mais aprofundado, no que se refere a fading de traços de fissão em minerais.

V.- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ENVOLVIDOS NA OBTENÇÃO DOS DADOS

B.1. - OBTENÇÃO DO DIÂMETRO E DA DENSIDADE SUPERFICIAL.

A densidade superficial, ρ , e o diâmetro, D , dos traços de fissão espontânea e induzida das amostras analisadas nesta tese foram medidas ao microscópio óptico, após as amostras terem sido preparadas, polidas e submetidas a um ataque químico padrão. A escolha da técnica empregada, para a medida destes dois parâmetros, depende das características das amostras, da homogeneidade (ou não) da distribuição do urânio, idade, etc. Dependendo destas características é escolhida uma das seguintes técnicas de medida:

- 1) Superfícies extensas (Bigazzi et al, 1989)
- 2) Método do detetor externo (Bigazzi et al, 1989)
- 3) Método da população (Bigazzi et al, 1989)

Como as obsidianas analisadas nesta tese de doutorado apresentaram homogeneidade na distribuição do urânio, optamos pelo método das superfícies extensas para a obtenção dos dados.

Método das superfícies extensas

Para cada amostra, foi separada uma fração para ser irradiada com neutrons e outra para ser utilizada para a contagem dos traços de fissão espontânea. Após a irradiação, as duas frações foram montadas em resina e polidas, para assim obter superfícies internas (geometria 4π), onde, após um ataque químico padrão, foram observados os traços através de microscópio óptico. Escolhemos superfícies de tamanho suficientemente grandes, de modo que, em cada amostra, pudessem ser obtidas contagens e medidas de

traços estatisticamente representativas.

Na fração irradiada teremos traços de fissão espontânea e induzida, a menos que as amostras tenham sido aquecidas antes da irradiação, de modo a produzir um fading total dos traços de fissão espontânea, tratamento que não efetuamos, porque às vezes ele pode produzir alterações nos vidros e a medida da densidade torna-se difícil. Então a densidade superficial medida é ρ_{g+1} e ρ_1 é obtido através de

$$\rho_1 = \rho_{g+1} - \rho_g \quad (20)$$

onde ρ_g é obtido na fração não irradiada.

5.2. - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

5.2.1. - Amostras analisadas.

O magma é uma mistura complexa de substâncias no estado de fusão e sua consolidação obedece às leis físicas e físico-químicas. Ele se encontra no substrato da crosta terrestre consolidada e, em certos lugares, pode atingir a superfície terrestre, designando-se esta atividade como vulcanismo. Um dos produtos formados pela atividade vulcânica é a lava, massa magmática em estado parcial ou total de fusão, que atinge a superfície terrestre e se derrama.

Quando as lavas ácidas, que são viscosas, consolidam-se rapidamente, não há tempo suficiente para a formação de cristais, ou seja para a ordenação dos átomos ou agrupamentos de átomos. Forma-se então o vidro vulcânico, amorfo, também chamado de obsidiana. Por esta razão as obsidianas são chamadas de mineralóides, ou seja, elas não pertencem ao grupo dos minerais e

nem ao grupo dos cristais.

Podemos dizer que as obsidianas são vidros transparentes, ou quase transparentes, o que as torna excelentes candidatas à datação pelo MTF. As obsidianas analisadas nesta tese são treze: doze do Equador e uma de Monte Arci, Itália.

As amostras do Equador são obsidianas coletadas nas províncias de Pichincha e de El Napo. Da província de Pichincha estudamos amostras originadas de Quiscatoia e Rodeo Corrales; da província de El Napo estudamos amostras originadas Mullumica (4 amostras coletadas), Callejones (2 amostras coletadas), Yurac-paccha, Loma Pishanga, Potrerillos e Yanaurcu. As amostras de Mullumica pertencem a um grande episódio vulcânico recente, originado aparentemente no "cerro Yaragala" (4403m. de altitude). As amostras de Callejones foram coletadas aproximadamente a 3km. do derrame Mullumica e também pertencem a um derrame vulcânico recente.

Em geral, as amostras são quase transparentes e apresentam poucas inclusões, o que faz com que a observação delas, ao microscópio óptico, não apresente dificuldades.

A figura 5 mostra o local de coleta de cada amostra; a figura 6 mostra os derrames vulcânicos de Mullumica e Callejones como os locais onde foram coletadas as amostras. Também na figura 6 são mostrados abrigos utilizados pelo homem (estes abrigos são cavernas de lava), nas suas viagens em busca de alimento e de obsidianas, que eram utilizadas na confecção de manufaturados.

Uma outra amostra analisada nesta tese é a de Monte Arci. Esta obsidiana foi coletada numa pedreira (Uras) na ilha da Sardenha, Itália, e tem sido amplamente estudada; ela já foi datada pelo método dos traços de fissão e foi irradiada inúmeras vezes junto com os padrões do NIST. Por esta razão é possível utilizá-la como padrão interno de para obter a fluência de neutrons térmicos numa dada posição de irradiação (Bigazzi et al, 1971).

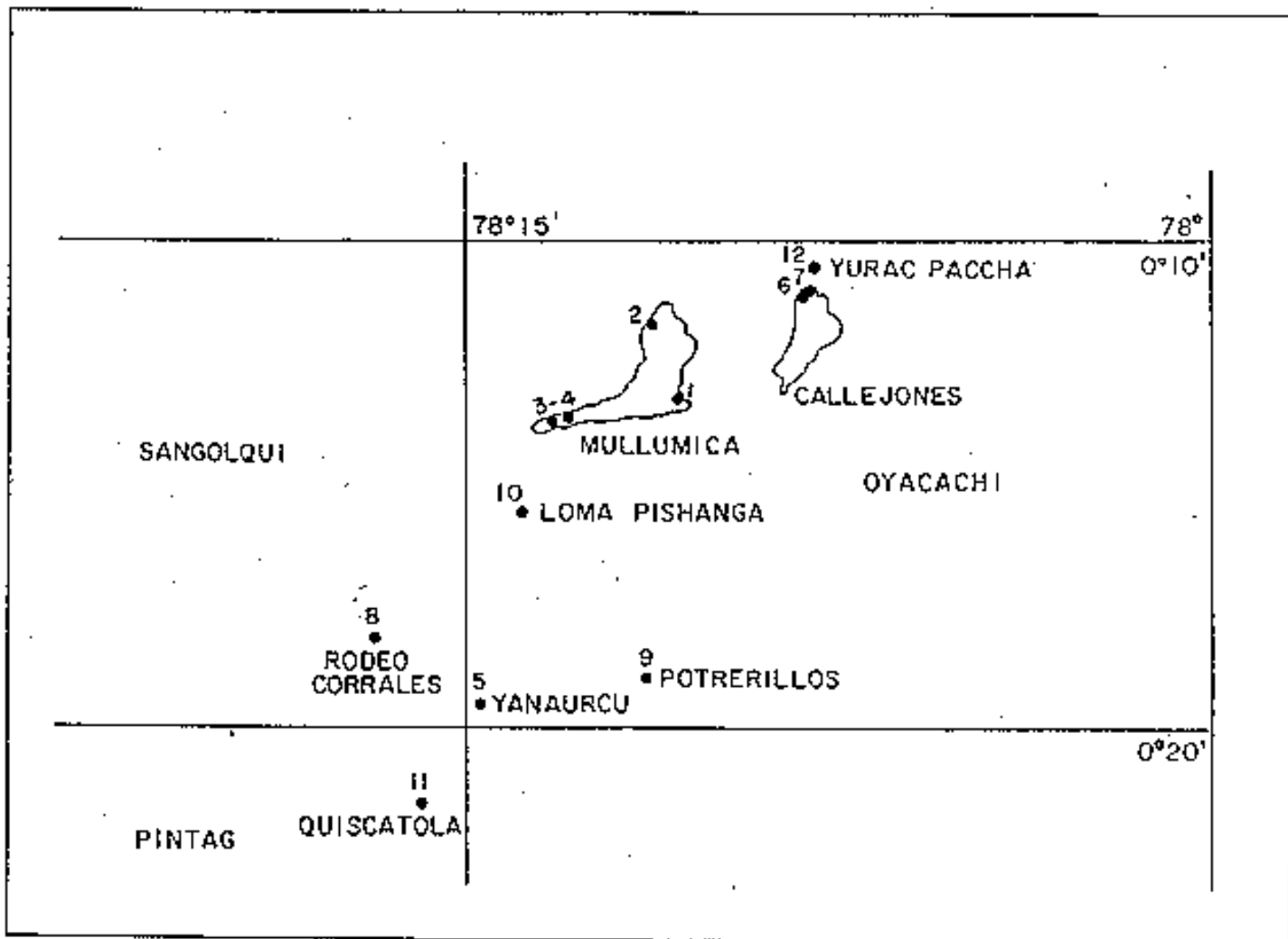


FIGURA 5

Localização geográfica aproximada do local de coleta das amostras do Equador. A maior parte delas foram coletadas em Oyacachi, provincia De El Napo Camostras 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 12) e as outras em Salgolqui e Pintag, provincia de Pichincha Camostras 8 e 11).

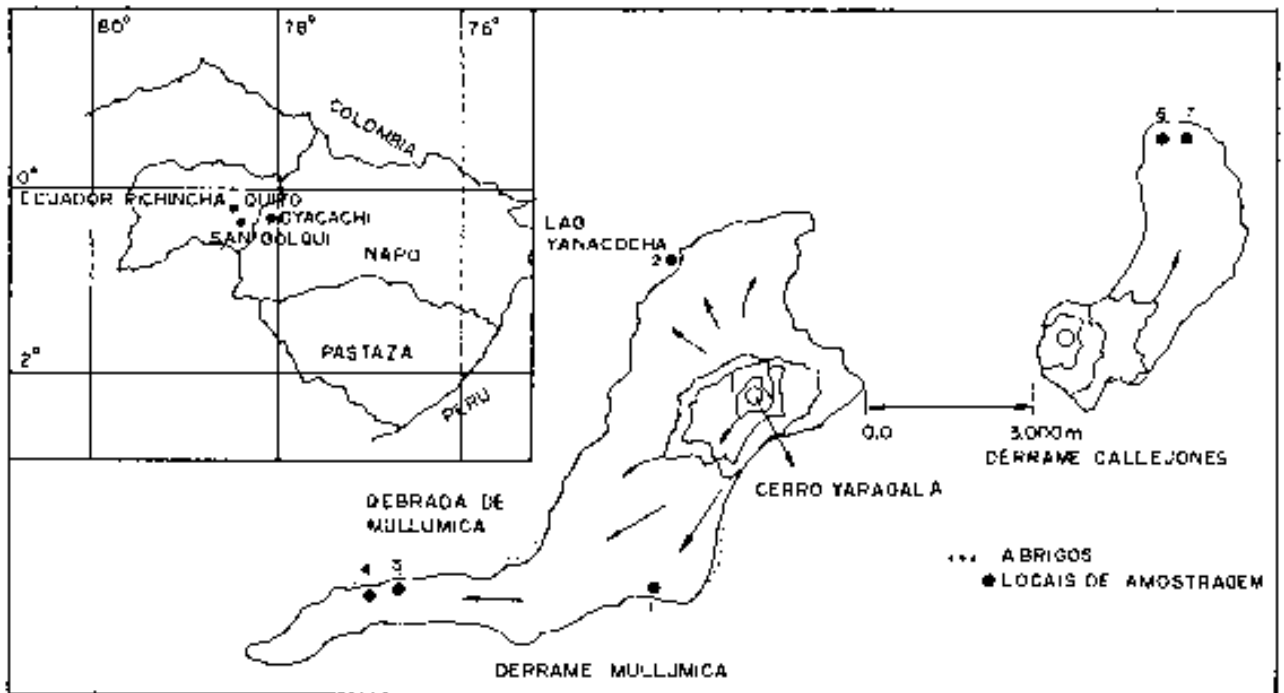


FIGURA 8

Derrames vulcânicos de Mullumica e Callejones, localizados em Oyacachi. A distância entre os pontos mais próximos destes derrames é aproximadamente 3Km. Os pontos (●) indicam o local de coleta das amostras e os pontilhados localizam os abrigos (cavernas de obsidiana) utilizados pelo "homem temprano" durante suas expedições.

5.2.2. - Seleção e polimento das amostras.

Geralmente as amostras coletadas de derrames, ou lavas vulcânicas, são fragmentos com dimensões da ordem de poucos cm^3 , que devem ser cortados num tamanho apropriado para a montagem na resina. O tamanho da superfície a ser escolhida depende da densidade superficial de traços de fissão espontânea (que é proporcional à quantidade de urânio e à idade da amostra). A montagem das amostras foi feita a frio devido a que o aquecimento produz a diminuição do diâmetro e da densidade superficial dos traços.

O lixamento e o polimento das amostras foi feito numa politriz. Utilizamos lixas de granulometria 800, 1200 e 4000 e pastas diamante de $2,5\mu$, $1,0\mu$ e $0,25\mu$. Após cada passo as amostras foram lavadas e secadas com ar comprimido para a sua completa limpeza.

5.2.3. - Ataque químico.

Na revelação dos traços de fissão em nossas amostras, utilizamos um ataque químico cuja atuação depende da concentração do reagente utilizado, da temperatura do banho e das características do mineral.

O ataque químico padrão que utilizamos foi escolhido após a construção de um gráfico da densidade superficial de traços versus o tempo de ataque. Este gráfico, geralmente, apresenta uma rápida subida que corresponde à revelação química dos traços, cujos danos se estenderam até a superfície da amostra. Por esta razão, o tempo de ataque que adotamos foi escolhido logo após esta rápida subida, o que em nosso caso resultou em 240"; logo o nosso ataque químico padrão, utilizado para revelar os traços de fissão das amostras analisadas, foi $25\% \text{HF} - 15^\circ\text{C} - 4'$ (Osorio, 1987). A figura 7 apresenta a curva de ataque obtida em nosso laboratório, para uma amostra de obsidiana. É importante deixar claro que, para cada amostra de obsidiana estudada nesta tese, a

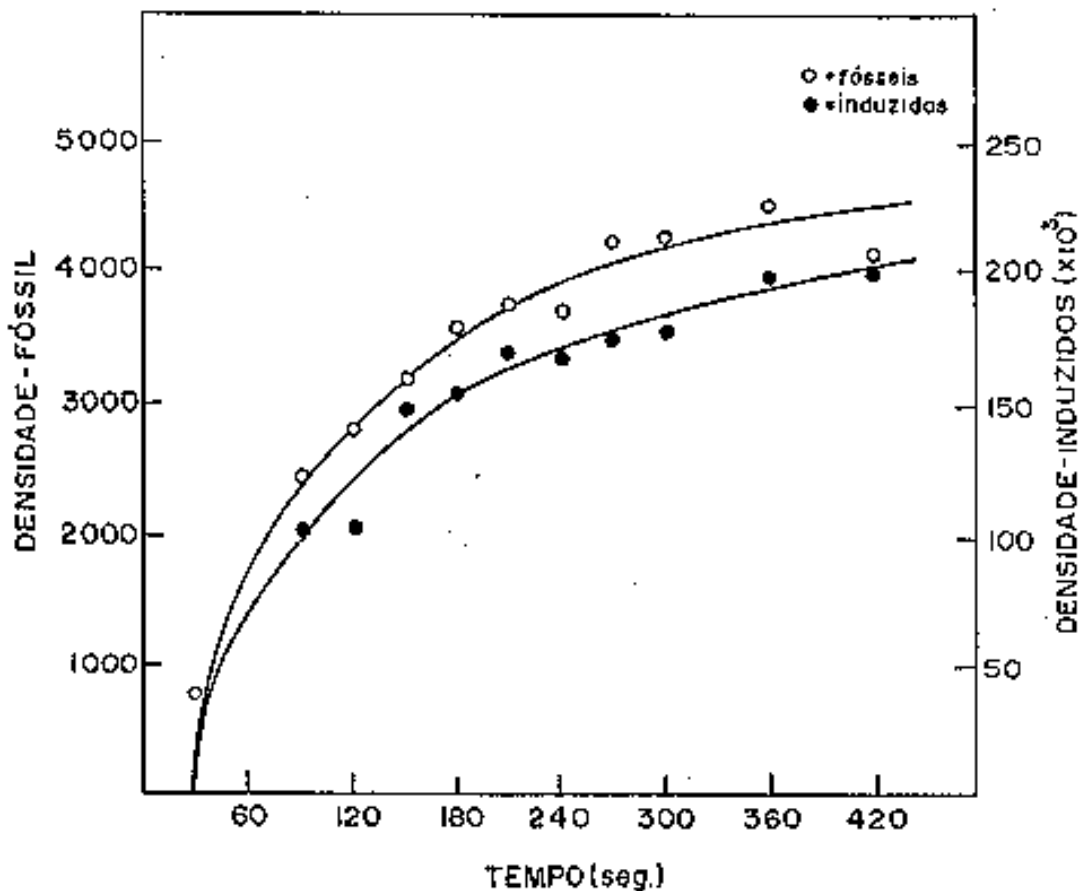


FIGURA 7

Curva de ataque construída para fixar o tempo de ataque químico dos traços de fissão nas obsidianas. Utilizamos uma concentração de 25% de HF e uma temperatura de 15°C para a revelação química dos traços. O ataque químico padrão escolhido foi: 25%HF-15°C-4' (Osorio, 1987).

fração contendo traços de fissão espontânea e a fração contendo traços de fissão induzida foram atacadas juntas.

B.3. - OBTENÇÃO DA FLUÊNCIA DE NEUTRONS TÉRMICOS.

Para se obter a fluência de neutrons térmicos com que foram irradiadas as amostras, foi utilizado um vidro padrão do NIST-962. Como foi dito no capítulo IV, estes vidros vêm em conjuntos de seis unidades. Dois deles são os vidros de referência, enquanto que os outros quatro são utilizados nas irradiações, junto com as amostras a serem irradiadas.

Após as irradiações, os vidros foram montados em resina e polidos para obter superfícies internas, desta forma a contagem dos traços na amostra e nos vidros é feita com a mesma eficiência geométrica: 4π .

Para escolher o ataque químico com que serão revelados os traços induzidos nos vidros, levantamos uma curva de ataque utilizando HF (ácido fluorídrico) como reagente, numa concentração de 25%, e numa temperatura do banho de 15°C ; variou-se o tempo de ataque de 30" até 120" em intervalos de 15". O critério para a escolha do tempo de ataque é o mesmo descrito no item 5.2.3. O tempo escolhido foi de 90" (logo após o fim do crescimento rápido da densidade superficial de traços). A figura 8 apresenta a curva de ataque (ρ_v versus tempo de ataque) utilizada para estabelecer o tempo de ataque.

Uma vez fixado o tempo de ataque químico, revelamos os traços de fissão nos vidros irradiados e nos vidros de referência. Desta forma, obtivemos ρ_v (densidade superficial dos traços no vidro padrão irradiado), ρ_{RT3} e ρ_{RT4} (densidades superficiais de traços nos vidros de referência irradiados nas posições RT3 e RT4 do reator do NIST).

Na tabela 1 são apresentados os dados obtidos para as duas irradiações que efetuamos (irradiação x e irradiação o), assim como os dados fornecidos pela NIST para o cálculo da fluência, ϕ .

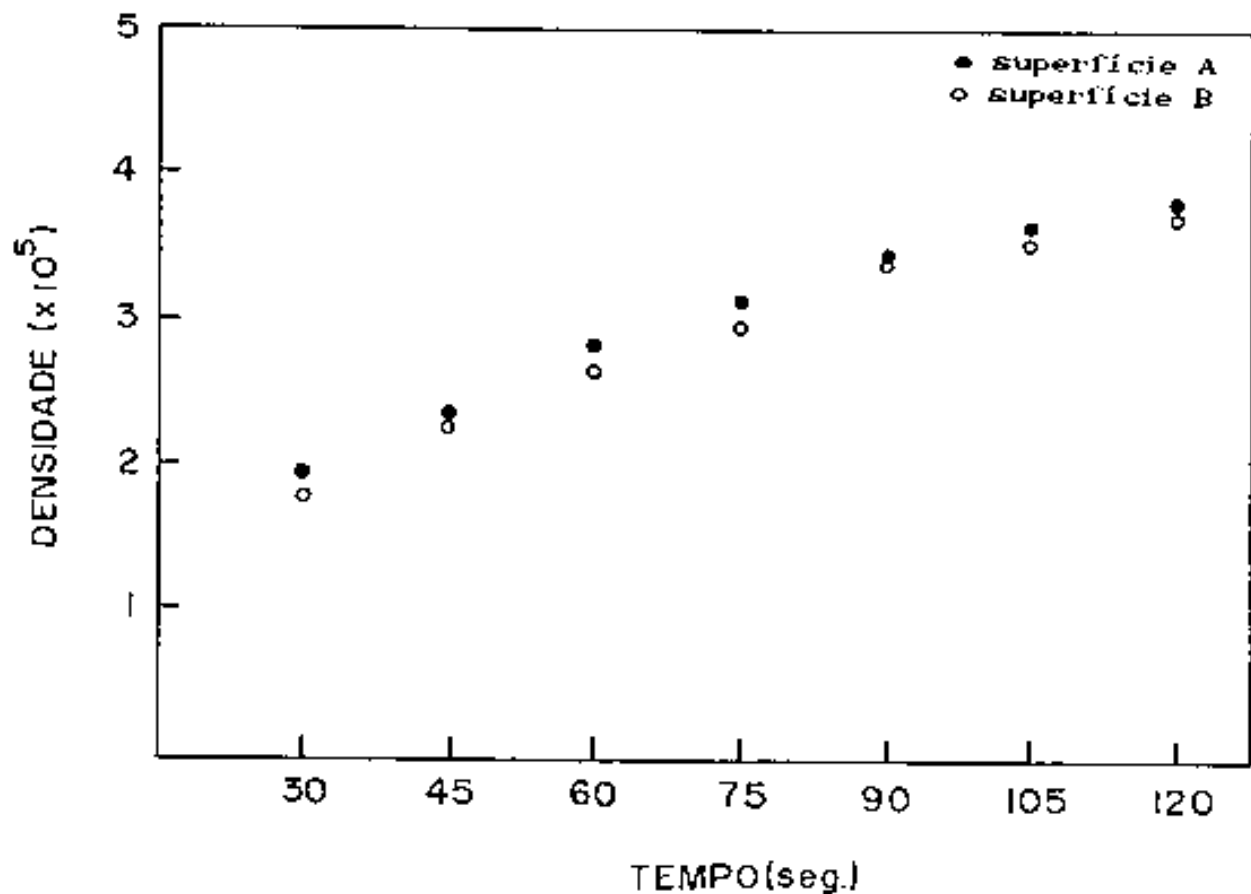


FIGURA 8

Curva de ataque químico para as duas superfícies do vidro padrão do NIST, 962, submetido a um banho de 25%HF e 15°C. O tempo de ataque escolhido foi 90".

vidro 062	ρ ($\times 10^4$) cm^{-2}	ϕ (n/cm^2)
RT3	$10.10 \pm 1.0\%$	4.74×10^{14}
RT4	$4.20 \pm 2.1\%$	1.72×10^{14}
V-x	$38.65 \pm 2.0\%$	
V-o	$33.51 \pm 2.2\%$	

TABELA 1

Nesta tabela temos: as densidades superficiais dos traços obtidas nos vidros de referência RT3 e RT4, as fluências de neutrons térmicos fornecidas pela NIST, para estas duas posições de irradiação, e as densidades superficiais dos traços medidas nos vidros utilizados na irradiação x e o.

Como foi dito no capítulo III, para obter ϕ , utilizamos a equação:

$$\phi = \left(\frac{\phi_{RT3}/\rho_{RT3} + \phi_{RT4}/\rho_{RT4}}{2} \right) \rho_v \quad (27)$$

e os dados da tabela 1, desta forma obtivemos:

$$\phi_x = 1.61 \times 10^{15} \text{ n}/\text{cm}^2$$

$$\phi_o = 1.40 \times 10^{15} \text{ n}/\text{cm}^2$$

que são as fluências utilizadas para o cálculo das idades das nossas amostras. Como pode ser notado, existe uma diferença de

aproximadamente 13% entre estes valores. Se compararmos ϕ_x e ϕ_0 com a fluência nominal da posição que utilizamos, $\phi = 1.224 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2$, temos uma diferença de aproximadamente 24% entre ϕ e ϕ_x e uma diferença de aproximadamente 12% entre ϕ e ϕ_0 , o que indica a necessidade de se utilizar um dosímetro padrão em cada irradiação, como foi mencionado no capítulo III.

Uma observação a ser feita, é que na posição do reator utilizada para irradiar as amostras, a razão Cd(Au), fornecida para o usuário, era de aproximadamente 8. Posteriormente esta razão foi medida novamente (informação fornecida pela Dra. Marília Cesar Khouri, comunicação pessoal) obtendo-se um valor de 2.8, ou seja, esta posição é pouco termalizada, o que pode influenciar o valor real da fluência de neutrons térmicos, como foi comentado no capítulo III.

Felizmente, os vidros NIST e as obsidianas estudadas nesta tese apresentam razão $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ semelhantes; desta maneira neutrons epitérmicos e rápidos devem produzir "fissões espúrias" em proporções semelhantes tanto nos vidros do NIST como nas obsidianas.

Por outro lado a razão $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ dos vidros padrão é ≈ 3 vezes maior do que a das obsidianas, o que pode significar que neutrons rápidos podem ter produzido fissões espúrias em proporções maiores nos vidros do que nas obsidianas.

A influência de neutrons epitérmicos e rápidos produzindo fissões que não sejam as originadas por neutrons térmicos em átomos de ^{238}U , foi quantificada por Hurford e Green (1983) para a razão Cd(Au) ≈ 3 , resultando numa influência de $\approx 2\%$.

VI.- RESULTADOS

6.1.- DATAÇÃO DE OBSIDIANAS DO EQUADOR.

Na literatura encontram-se muitas publicações sobre datação de obsidianas pelo NTF, mas poucos são os dados publicados sobre datação de obsidianas da América do Sul (e ainda menor é a quantidade de publicações sobre obsidianas do Equador). Trabalhos sobre este assunto são os de Miller e Wagner (1981) e Arias et al (1988), onde são apresentadas idades de obsidianas e de manufaturados de obsidianas; neste último caso encontra-se, com o NTF, ou a idade geológica do material ou a idade do uso do manufaturado (cidade arqueológica), quando o homem pré-histórico provocou um fading total dos traços de fissão espontânea.

Em Salazar (1985) está dito que o homem "temprano" utilizou a obsidiana para construir material lítico e para intercâmbio, já que foram achadas obsidianas em lugares onde não existe vulcanismo. Também é dito que não existe informação suficiente sobre a cronologia do derrame Mullumica (cita-se uma datação com o NTF, a única, dando uma idade entre 18000 e 180000 anos), o que seria muito importante, já que este derrame e outros próximos formaram o núcleo principal de intercâmbio, devido à magnitude do derrame e à qualidade da obsidiana.

Duas são as razões pelas quais foram estudadas estas obsidianas: a falta de cronologia da região onde se encontram os derrames e, visando trabalhos futuros, a falta de datação de obsidianas da América do Sul.

As obsidianas datadas, assim como os locais de coleta, foram descritos no capítulo V, e nas figuras 5 e 6. Uma análise prévia dos traços de fissão espontânea mostrou que o conteúdo de urânio tinha distribuição uniforme no interior das amostras, razão pela

qual utilizamos o método das superfícies extensas (descrito no capítulo V) na preparação das amostras, análise do diâmetro e densidade superficial dos traços de fissão espontânea e induzida.

Como já foi mencionado, cada obsidiana foi separada em duas frações e uma delas foi irradiada no reator do IPEN/CNEN, S.P., com uma fluência de neutrons térmicos obtida através do vidro padrão 062, do NIST. Foram feitas duas irradiações, ϕ_x e ϕ_o , porque o volume do porta-amostras utilizado era pequeno. As amostras 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram irradiadas na irradiação x, $\phi_x = 1,81 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$, e as amostras 7, 8, 9, 10, 11 e 12 foram irradiadas na irradiação o, $\phi_o = 1,40 \times 10^{18} \text{ n/cm}^2$.

Uma vez irradiadas as amostras obtivemos a razão entre os diâmetros médios dos traços, D_g/D_i , que variou entre 0,73 e 0,98 (a menos de uma das amostras onde a razão foi ≈ 1), o que mostra a necessidade de se utilizar um dos métodos de correção de idades aparentes, como está descrito no capítulo IV.

Utilizamos o método do plateau para corrigir as idades das amostras. Para isto submetemos suas duas frações - uma contendo traços de fissão espontânea e outra contendo traços de fissão induzida - a tratamentos térmicos sucessivos: 1h a 100°C + 1h a 150°C + 1h a 200°C ... Como é sabido, na região do plateau a razão $D_g/D_i = 1$ ($e^{295} = e^{298}$), enquanto que a razão ρ_g/ρ_i tende a um valor constante. Isto permite obter a idade verdadeira, ou idade do plateau, utilizando o valor de ρ_g/ρ_i correspondente a um $D_g/D_i = 1$, obtido após um aquecimento intenso. Em nosso caso isto aconteceu a uma temperatura $\geq 200^\circ\text{C}$ e um tempo de aquecimento $\geq 3\text{hs}$. Após o aquecimento obtivemos um valor da razão D_g/D_i , para cada amostra, perto de 1 (o valor médio obtido foi $1,0 \pm 2,1\%$).

No apêndice 1 é descrita a técnica utilizada para o cálculo do erro das medidas, assim como o teste do χ^2 , que nos permite saber se a distribuição do urânio na amostra é homogênea, ou seja, se a estatística de Poisson pode ser utilizada na obtenção do erro associado às medidas.

Na tabela 2 são apresentados os dados obtidos da análise das 12 amostras do Equador. Nesta tabela temos as densidades superficiais dos traços de fissão espontânea, ρ_g , e induzida, ρ_i , o número de traços contados, n_g e n_i e o valor da razão ρ_g/ρ_i nas

Amostra	ρ_s n_s	$\rho_I(10^5)$ n_I	$\rho_s/\rho_I(10^{-9})$ ($\pm \%$)	ρ_s n_s	$\rho_I(10^5)$ n_I	$\rho_s/\rho_I(10^{-9})$ ($\pm \%$)
1. - Mullumica CH2010	441 139	2.43 1433	1.82 \pm 9	215 71	1.16 1204	1.85 \pm 11.0
2. - Mullumica Lag. Yanac.	441 111	2.44 1054	1.91 \pm 10	217 82	1.04 1374	2.09 \pm 11.0
3. - Mullumica abrigo #2	418 163	2.64 2180	1.59 \pm 8	395 154	2.01 2416	1.97 \pm 8.5
4. - Mullumica abr. 26 de m.	377 181	2.40 2162	1.57 \pm 8	299 168	1.74 2093	1.72 \pm 8.0
5. - Yanaurcu	3638 343	3.37 2297	10.90 \pm 6	3342 401	2.16 2137	16.50 \pm 9.0
6. - Callejones amostra #3	353 91	2.04 1935	1.74 \pm 10	204 104	0.87 1399	2.33 \pm 10
7. - Callejones amostra #2	332 209	1.83 2303	1.82 \pm 7	277 158	1.28 2384	2.17 \pm 8.0
8. - Rodeo Corrales	3657 384	3.02 2291	12.12 \pm 6	3095 325	1.89 2020	16.36 \pm 6.0
9. - Potrerillos	256 23	1.13 597	2.25 \pm 20			
10. - Pishanga	1403 421	1.80 2725	7.95 \pm 8.4	1110 333	1.10 2003	10.08 \pm 8.1
11. - Quiscatola	414 223	3.21 2686	12.96 \pm 7.0	3638 221	2.34 1566	15.57 \pm 7.5
12. - Yuracpa. ccha	450 81	1.33 1904	3.38 \pm 11.4	307 46	0.54 1145	5.66 \pm 15.0

TABELA 2

Nesta tabela temos os dados obtidos para a datação das 12 amostras do Equador, onde: ρ_s (ρ_I) é a densidade superficial dos traços de fissão espontânea (induzida), n_s (n_I) é o número de traços contados, ρ_s/ρ_I é a razão entre os dois tipos de traços. Nesta tabela há dois conjuntos de três colunas numéricas: aquele situado mais à esquerda refere-se a amostras não aquecidas (cálculo da idade aparente), o outro se refere a amostras submetidas a aquecimentos térmicos (cálculo da idade verdadeira).

amostras não aquecidas (três colunas localizadas à esquerda) e nas amostras aquecidas (três colunas localizadas à direita). Na tabela 3 temos as idades aparentes, T_{ap} e as idades corrigidas, T_{cor} , com as respectivas razões entre os diâmetros médios dos traços, D_e/D_i .

Amostra	D_s/D_i (\pm o/o)	T_{ap} (m. a.)	D_s/D_i (\pm o/o)	T_{cor} (plateau) (m. a.)
1. - Mullumica CH2010	0.95 \pm 2.48	0.180 \pm 0.02	1.01 \pm 1.85	0.183 \pm 0.02 (250°)
2. - Mullumica L. Yanac.	0.98 \pm 2.82	0.179 \pm 0.02	1.00 \pm 2.20	0.208 \pm 0.02 (300°)
3. - Mullumica abrigo #2	0.91 \pm 3.20	0.157 \pm 0.01	1.03 \pm 2.01	0.194 \pm 0.02 (200°)
4. - Mullumica abr. 28 m.	0.95 \pm 2.60	0.156 \pm 0.01	1.09 \pm 2.00	0.170 \pm 0.02 (200°)
5. - Yanaurcu	0.93 \pm 2.1	1.067 \pm 0.06	1.00 \pm 1.87	1.530 \pm 0.14 (200°)
6. - Callejones #3	0.95 \pm 3.5	0.172 \pm 0.02	1.00 \pm 2.50	0.230 \pm 0.02 (300°)
7. - Callejones #2	0.91 \pm 2.80	0.156 \pm 0.01	0.99 \pm 2.16	0.186 \pm 0.02 (200°)
8. - Rodeo Corrales	0.78 \pm 1.98	1.030 \pm 0.06	1.01 \pm 1.95	1.402 \pm 0.08 (250°)
9. - Potrerillos			1.08 \pm 3.10	0.193 \pm 0.04
10. - Pishanga	0.89 \pm 2.00	0.673 \pm 0.06	1.00 \pm 1.77	0.864 \pm 0.08 (200°)
11. - Quiscatola	0.73 \pm 2.40	1.110 \pm 0.08	0.98 \pm 2.20	1.334 \pm 0.09 (250°)
12. - Yurac- paccha	0.80 \pm 2.40	0.290 \pm 0.03	1.00 \pm 2.07	0.485 \pm 0.07 (300°)

TABELA 3

Nesta tabela são apresentadas as idades aparentes (T_{ap}) e as idades corrigidas (T_{cor}) pelo método do plateau, para as amostras do Equador juntamente com suas respectivas razões entre os diâmetros médios dos traços, D_s/D_i . Na última coluna, entre parênteses, está indicada temperatura utilizada para a obtenção da idade corrigida.

6.2. - FADING EM OBSIDIANAS.

Um dos objetivos desta tese foi o estudo do fading de traços de fissão em obsidianas, visando contribuir para um melhor entendimento deste fenômeno. Mais especificamente, como praticamente não existem gráficos de Arrhenius de obsidianas publicados na literatura, era nosso objetivo construir gráficos de Arrhenius para este material, de onde se possa estabelecer a relação entre E e p/p_0 .

6.2.1. - Gráficos p/p_0 versus $\ln t$ e gráficos de Arrhenius.

O primeiro passo quando queremos obter gráficos de Arrhenius, é construir gráficos onde a percentagem de perda de traços, $1 - p/p_0$, para uma dada temperatura constante (T), é dada em função do tempo de aquecimento (t). Fizemos gráficos deste tipo para duas obsidianas com características diferentes: Yanaurcu (cidade \approx 1.6m.a. e $D_g/D_i \approx 0.93$) e Monte Arci (cidade \approx 5m.a. e $D_g/D_i \approx 0.92$). Estas amostras foram irradiadas no reator nuclear do IPEN/CNEN, São Paulo, e depois foram aquecidas a diferentes temperaturas (100°C , 150°C , 250°C e 300°C) durante diversos intervalos de tempo. Após a realização do ataque químico padrão medimos, em cada amostra aquecida, a densidade superficial de traços de fissão induzida, p , obtendo, deste modo, a razão p/p_0 (p_0 se refere a amostras não aquecidas), que dá a percentagem de perda de traços para cada T e t .

Os dados obtidos são apresentados nas tabelas 4 e 5 onde temos: T , temperatura em $^\circ\text{C}$, t , tempo em minutos, p/p_0 e $\ln t$. Com estes dados construímos um gráfico p/p_0 versus $\ln t$ para cada amostra (onde as retas que descrevem os pontos experimentais foram obtidas através do método dos mínimos quadrados). Desta forma construímos o gráfico da figura 9, para a amostra de Yanaurcu e o gráfico da figura 10, para a amostra de Monte Arci.

T(°C)	t(min.)	$\rho \times 10^4$ (\pm σ)	ρ/ρ_0 (\pm σ)	ln(t)
100	--	30.99 \pm 2.1		
	600	30.32 \pm 3.0	0.98 \pm 3.0	6.40
	1200	29.93 \pm 2.2	0.96 \pm 3.0	7.10
	--	39.36 \pm 3.1		
	28390	30.92 \pm 3.1	0.79 \pm 4.4	10.25
150	--	30.68 \pm 1.9		
	86	30.80 \pm 1.7	1.00 \pm 2.6	4.45
	380	29.18 \pm 1.9	0.95 \pm 2.7	5.94
	759	29.07 \pm 1.8	0.91 \pm 2.6	6.63
	1519	25.55 \pm 2.3	0.83 \pm 3.0	7.33
	--	39.68 \pm 3.6	\pm	
	8755	25.99 \pm 2.9	0.73 \pm 4.5	9.08
18655	25.19 \pm 3.0	0.71 \pm 4.6	9.83	
250	--	33.70 \pm 2.5		
	260	18.97 \pm 2.9	0.56 \pm 3.8	5.56
	1338	13.97 \pm 3.2	0.41 \pm 4.1	7.20
	9177	11.31 \pm 2.7	0.34 \pm 3.7	9.12
	--	33.75 \pm 3.1		
	80	20.43 \pm 3.1	0.60 \pm 4.4	4.38
	16258	9.82 \pm 3.1	0.29 \pm 4.4	9.70
300	--	33.75 \pm 3.1		
	15	14.83 \pm 2.9	0.44 \pm 4.2	2.71
	207	11.17 \pm 2.9	0.33 \pm 4.2	5.33
	568	7.42 \pm 3.5	0.22 \pm 4.7	6.34
	2163	5.34 \pm 3.3	0.16 \pm 4.8	7.68

TABELA 4

Dados obtidos para a construção do gráfico ρ/ρ_0 versus ln(t), da amostra de Yanaurcu. Pedacos de amostra foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e a diferentes tempos de aquecimento, após o que foi medida a densidade superficial de traços de fissão induzida e obtida a razão ρ/ρ_0 (ρ_0 se refere à densidade superficial obtida em amostras não aquecidas).

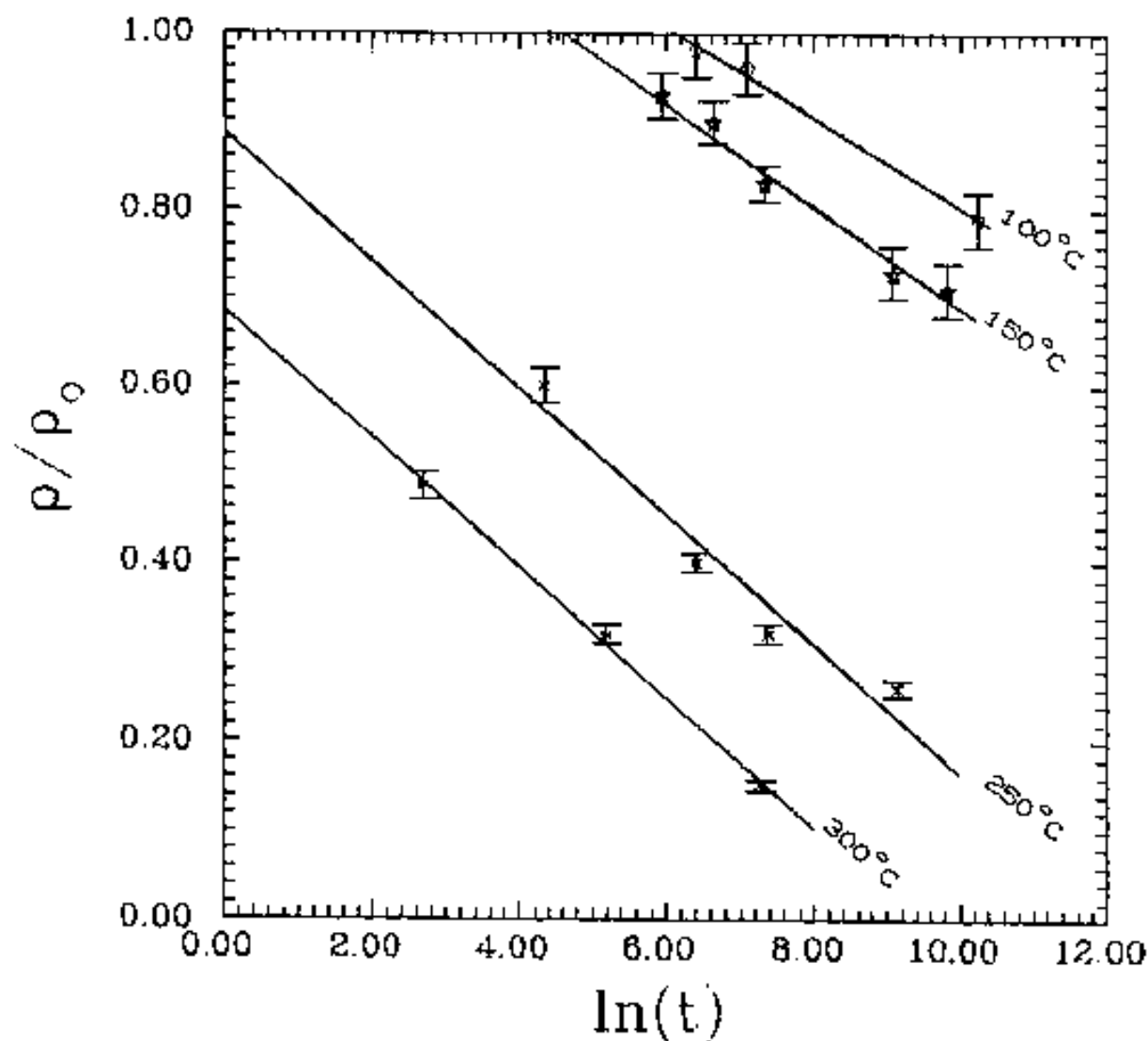


FIGURA 9

Gráfico ρ/ρ_0 versus $\ln t$ para a obsidiana de Yanaurcu submetida a diferentes aquecimentos (100°C, 150°C, 250°C e 300°C), durante intervalos de tempo diferentes.

T(°C)	t(min.)	$\rho \times 10^4$ (\pm %)	ρ/ρ_0 (\pm %)	ln(t)
100	--	22.53 \pm 2.7		
	545	20.83 \pm 2.3	0.92 \pm 3.6	6.30
	2005	17.71 \pm 2.3	0.79 \pm 3.5	7.60
	8991	17.37 \pm 2.1	0.77 \pm 3.4	9.10
	28390	16.48 \pm 3.3	0.73 \pm 4.3	10.25
150	--	18.68 \pm 2.0		
	313	16.31 \pm 1.9	0.87 \pm 2.8	5.75
	2265	13.00 \pm 2.6	0.70 \pm 3.3	7.73
	5152	12.81 \pm 2.6	0.69 \pm 3.2	8.55
	11883	12.42 \pm 2.3	0.67 \pm 3.0	9.38
	30000	11.28 \pm 2.9	0.60 \pm 3.5	10.31
250	--	21.30 \pm 3.6		
	120	10.02 \pm 3.0	0.47 \pm 4.7	4.79
	603	8.11 \pm 3.2	0.38 \pm 4.8	6.40
	6248	4.89 \pm 3.0	0.23 \pm 4.7	8.78
300	--	20.61 \pm 2.6		
	15	10.08 \pm 2.9	0.49 \pm 3.9	2.70
	180	5.32 \pm 3.5	0.26 \pm 4.4	5.19
	1440	3.19 \pm 3.4	0.16 \pm 4.3	7.27

TABELA 5

Dados obtidos para a construção do gráfico ρ/ρ_0 versus ln(t), da amostra de Monte Arci. Pedacos de amostra foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e a diferentes tempos de aquecimento, após o que foi medida a densidade superficial de traços de fissão induzida e obtida a razão ρ/ρ_0 (ρ_0 se refere à densidade superficial obtida em amostras não aquecidas).

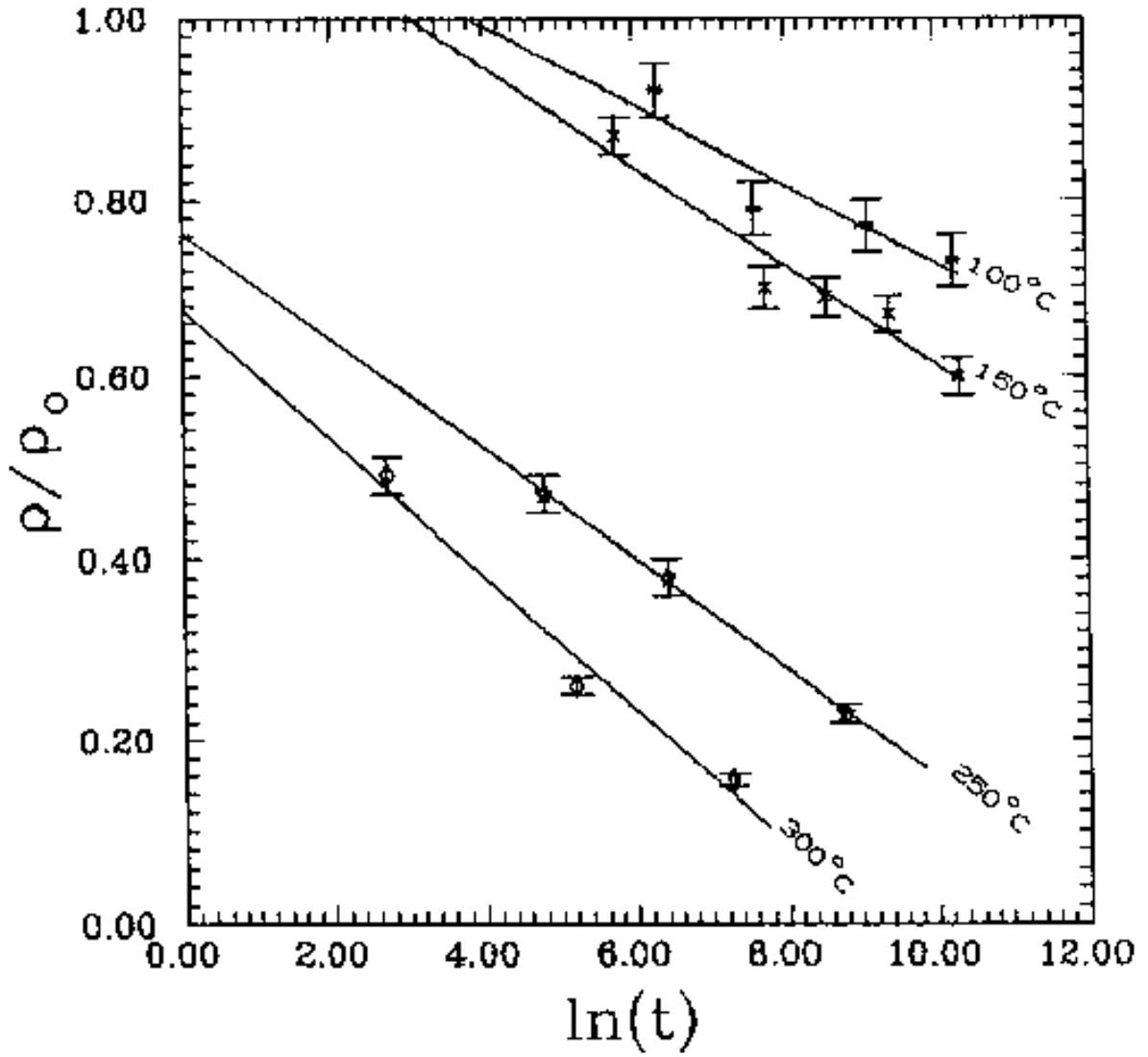


FIGURA 10

Gráfico ρ/ρ_0 versus $\ln t$ para a obsidiana de Monte Arci submetida a diferentes aquecimentos (100°C, 150°C, 250°C e 300°C), durante intervalos de tempo diferentes.

Os gráficos de Arrhenius são um conjunto de retas construídas com dados obtidos dos gráficos ρ/ρ_0 versus $\ln t$. Nestes gráficos, cada reta descreve a variação de $\ln t$ contra T^{-1} para cada percentagem de perda de traços. Da inclinação característica de cada reta pode-se obter a energia de ativação E (E é função de ρ/ρ_0).

Para construir os gráficos de Arrhenius, utilizamos as equações das retas contidas nos gráficos das figuras 9 e 10, ou seja: fixado o valor de ρ/ρ_0 , obtivemos para cada valor de T^{-1} (em unidades de $10^3/^\circ\text{K}$), o valor correspondente de $\ln t$. Na tabela 6 temos as equações para cada T (ρ/ρ_0 versus $\ln t$) e os dados dali obtidos ($\ln t$ versus T^{-1} , para vários valores de ρ/ρ_0), a partir dos quais construímos o gráfico de Arrhenius para obsidiana de Yanaurcu (figura 11). Da mesma forma, a tabela 7 e a figura 12 correspondem à obsidiana de Monte Arci.

6.2.2. - Cálculo da energia de ativação E, β e γ .

Uma vez construídos os gráficos de Arrhenius para as duas amostras, se obtém a energia de ativação correspondente a cada ρ/ρ_0 ; para isto utilizamos as equações das retas dos gráficos de Arrhenius dadas por

$$y = mx + n \quad (28)$$

onde $y = \ln t$, m é o coeficiente angular que é proporcional à energia de ativação E, x é o inverso da temperatura em $10^3/^\circ\text{K}$ e n é uma constante, ou seja, podemos escrever a equação 28) como:

$$\ln t = E'x(1000/T) + n \quad (29)$$

onde E' é o coeficiente angular das retas, quando T é escrito em unidades de $10^3/^\circ\text{K}$.

AMOSTRA: YANAURCU

TEMPERATURA: 100°C → $y = -0.0508x + 1.131$

150°C → $y = -0.0570x + 1.262$

250°C → $y = -0.0722x + 0.887$

300°C → $y = -0.0729x + 0.686$

p/p_0	$T(1000/^\circ K)$	$\ln t(\text{min})$	p/p_0	$T(1000/^\circ K)$	$\ln t(\text{min})$
0.90	2.68	8.11	0.50	2.68	15.99
	2.36	8.44		2.36	13.34
	1.91	-0.19		1.91	5.36
	1.75	-2.93		1.75	2.56
0.80	2.68	10.08	0.40	2.68	17.98
	2.36	8.09		2.36	15.10
	1.91	1.20		1.91	6.74
	1.75	-1.56		1.75	3.93
0.70	2.68	12.05	0.30	2.68	19.93
	2.36	9.84		2.36	15.89
	1.91	2.59		1.91	8.13
	1.75	-0.19		1.75	5.30
0.60	2.68	14.02			
	2.36	11.59			
	1.91	3.97			
	1.75	1.18			

TABELA 6

Dados obtidos para a construção do gráfico de Arrhenius. Para cada p/p_0 , obtivemos vários valores de $\ln t$ e T^{-1} , extraídos da figura 9.

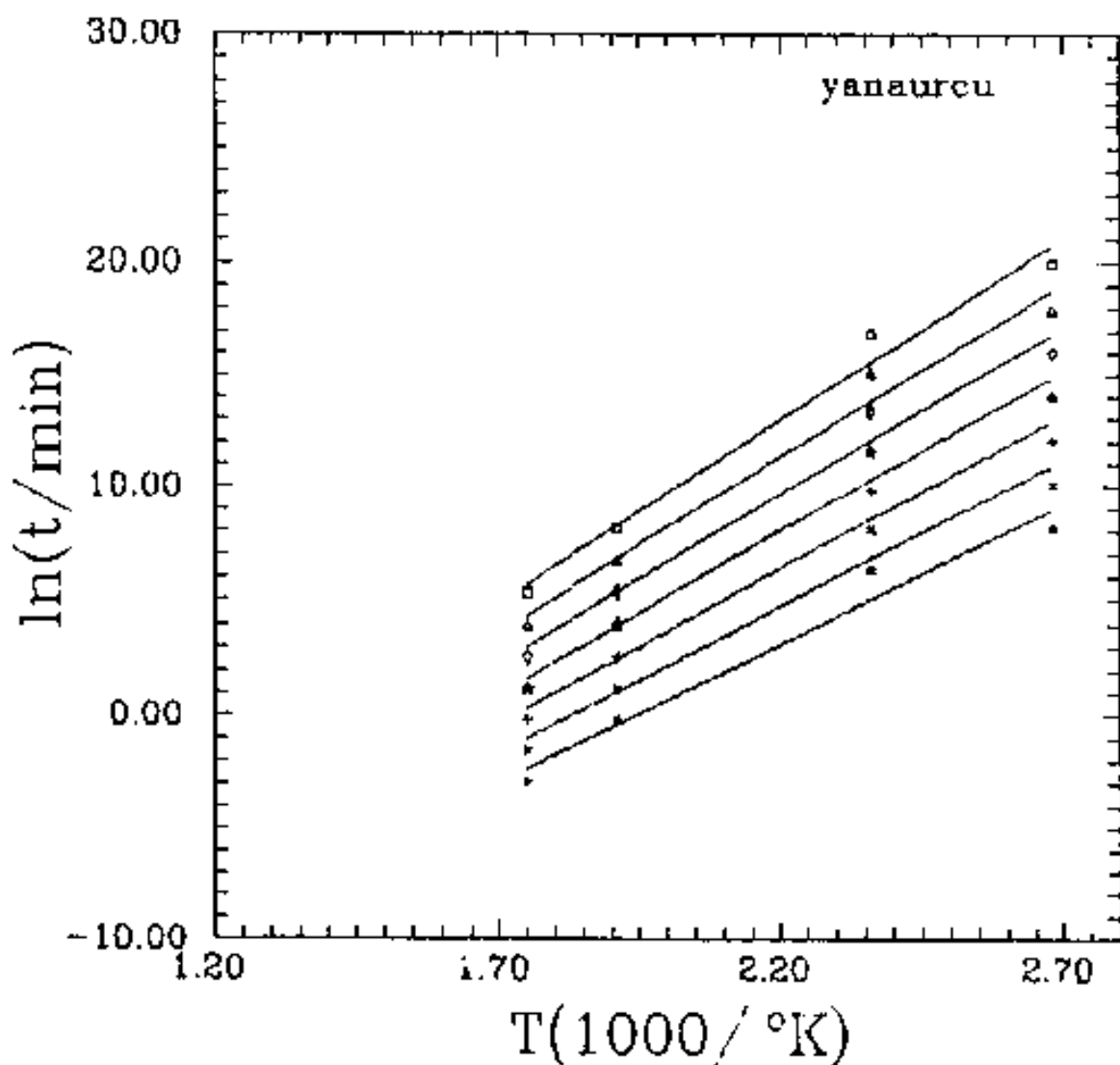


FIGURA 11

Gráfico de Arrhenius para a obsidiana de Yanaurcu, Equador, construído com os dados da tabela 8.

AMOSTRA: MONTE ARCI

TEMPERATURA: 100°C → $y = -0.0440x + 1.169$
 150°C → $y = -0.0555x + 1.169$
 250°C → $y = -0.0604x + 0.782$
 300°C → $y = -0.0739x + 0.675$

p/p_0	$T(1000/^\circ K)$	$\ln t(\text{min})$	p/p_0	$T(1000/^\circ K)$	$\ln t(\text{min})$
0.90	2.68	8.10	0.50	2.68	15.18
	2.36	4.85		2.36	12.06
	1.95	-2.29		1.95	4.34
	1.75	-3.04		1.75	2.37
0.80	2.68	8.37	0.40	2.68	17.45
	2.36	6.65		2.36	13.85
	1.95	-0.63		1.95	5.99
	1.75	-1.69		1.75	3.72
0.70	2.68	10.64	0.30	2.68	19.71
	2.36	8.45		2.36	15.66
	1.95	1.02		1.95	7.65
	1.75	-0.34		1.75	5.08
0.60	2.68	12.91			
	2.36	10.25			
	1.95	2.68			
	1.75	1.02			

TABELA 7

Dados obtidos para a construção do gráfico de Arrhenius. Para cada p/p_0 , obtivemos vários valores de $\ln t$ e T^{-1} , extraídos da figura 9.

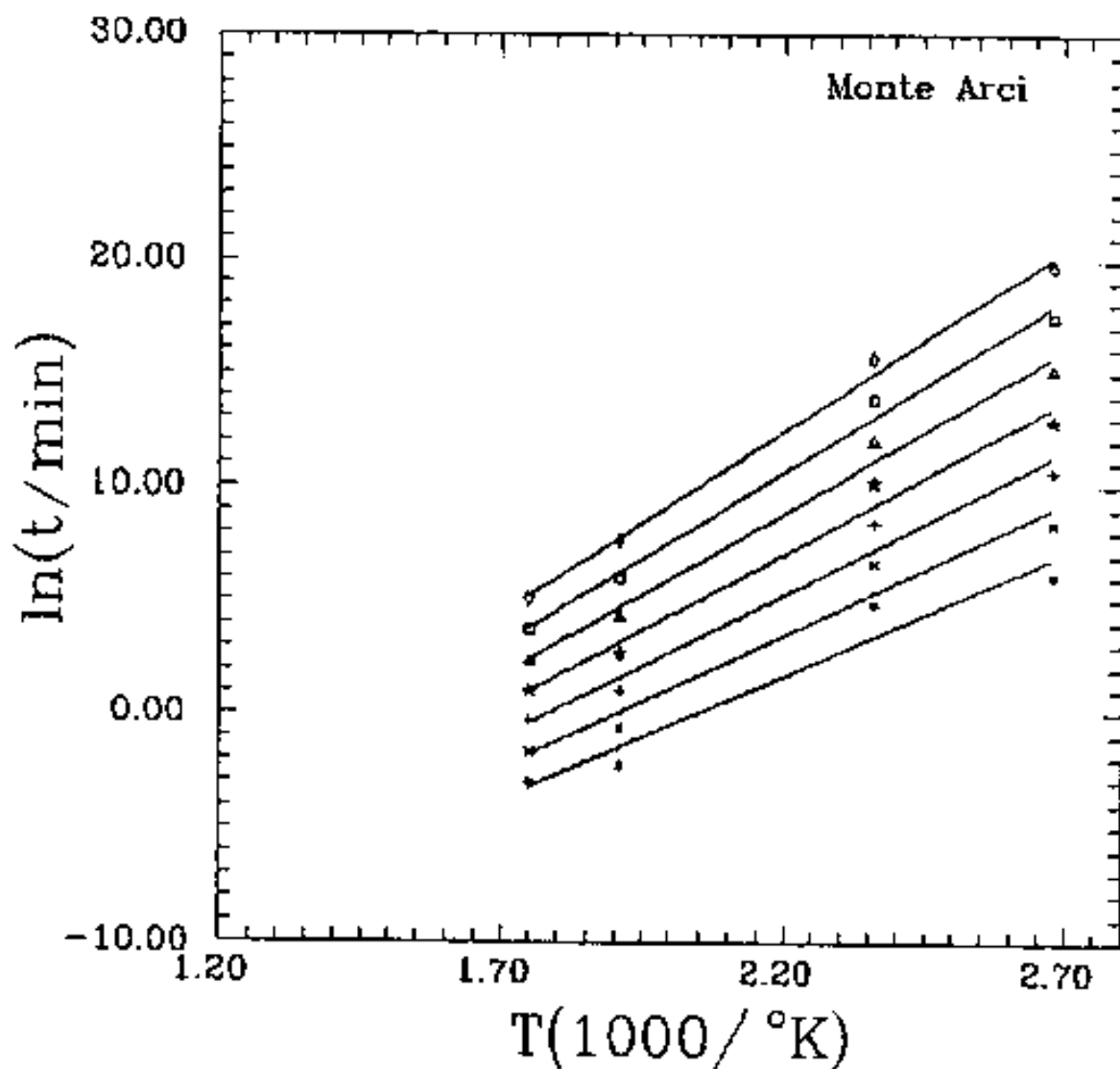


FIGURA 12

Gráfico de Arrhenius para a obsidiana de Monte Arci, Itália, construído com os dados da tabela 7.

Sabemos (veja equação 13) que cada reta do gráfico de Arrhenius é descrita pela equação:

$$\ln t = E/KT + \ln \alpha$$

Das equações 13 e 20 obtemos que

$$E = E' \times 1000 \times K$$

para cada p/p_0 , ou seja para cada E' . Os dados obtidos utilizando a equação acima são apresentados na tabela 8 e na figura 13, para a amostra de Yanaurcu e na tabela 8 e figura 14, para a amostra de Monte Arci.

Como foi dito no capítulo IV, a análise de dados obtidos dos gráficos de Arrhenius leva a uma equação (Dakowsky et al. 1974) da forma:

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = f(p)$$

onde $f(p)$, para minerais, é uma função linear do tipo

$$E = \beta(p/p_0) + \gamma$$

que permite a obtenção da energia de ativação, conhecidos os valores de β e γ (parâmetros obtidos dos gráficos de Arrhenius). Nas figuras 13 e 14 temos as retas que relacionam os

Amostra	P/P_0 (%perda)	$y = mx + n$		E	
				Kcal/mol	eV/molecula
Yanaurcu	10	12.15	-23.59	24.19	1.05
	20	12.83	-23.46	25.51	1.11
	30	13.52	-23.33	26.87	1.17
	40	14.20	-23.20	28.23	1.23
	50	14.88	-23.04	29.57	1.28
	60	15.56	-22.92	30.94	1.34
	70	16.26	-22.81	32.32	1.40
Monte Arci	10	10.88	-22.28	21.62	0.94
	20	11.74	-22.37	23.34	1.01
	30	12.61	-22.48	25.06	1.09
	40	13.48	-22.57	26.76	1.17
	50	14.20	-22.80	28.22	1.23
	60	15.20	-22.80	30.36	1.32
	70	16.04	-22.87	31.89	1.38

TABELA 8

Equações das retas dos gráficos de Arrhenius correspondentes a cada valor de percentagem de perda de traços. Para cada reta foi calculada a energia de ativação.

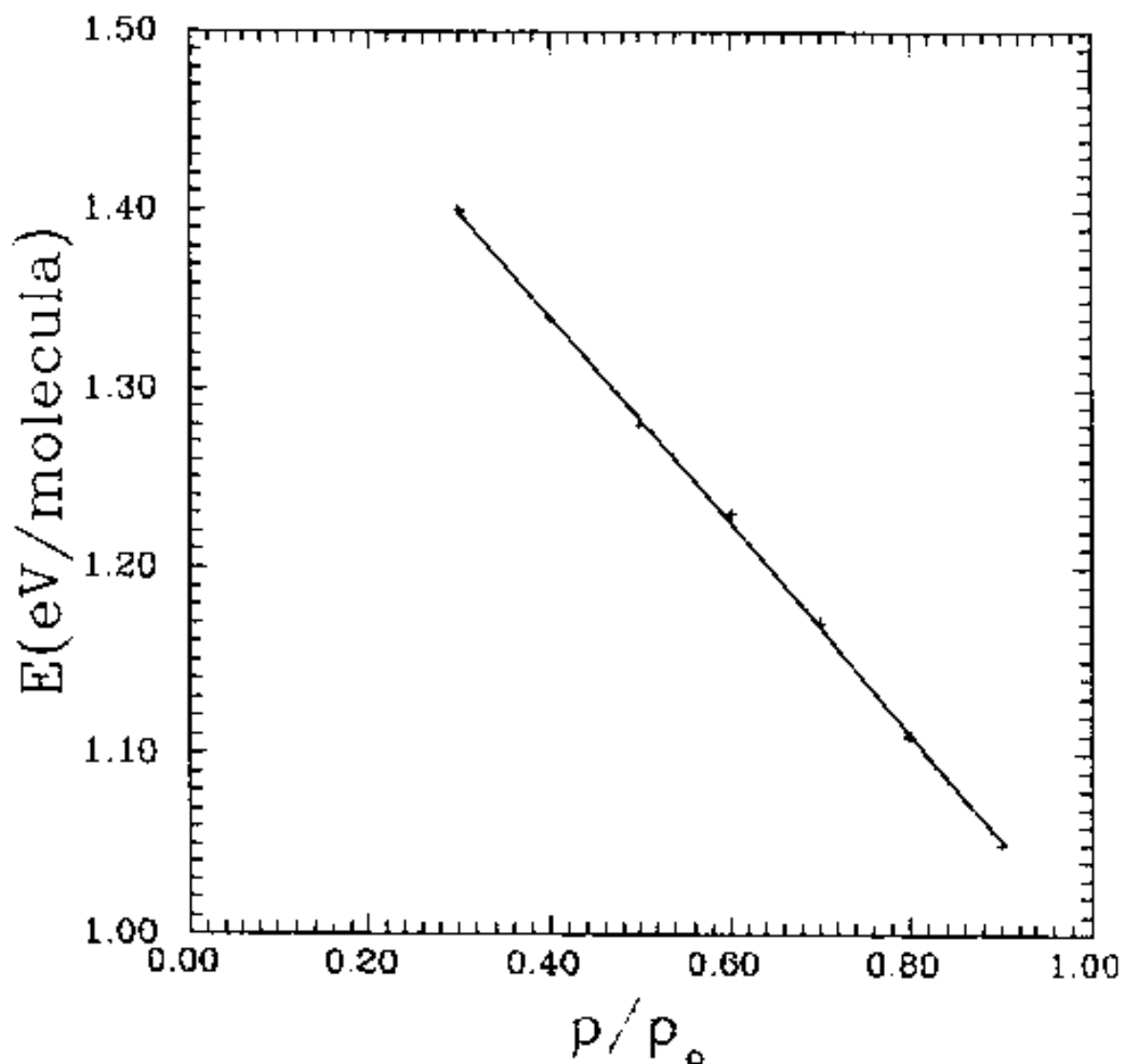


FIGURA 13

Gráfico de energia de ativação em função do valor da razão ρ/ρ_0 , para a obsidiana de Yanaurcu.

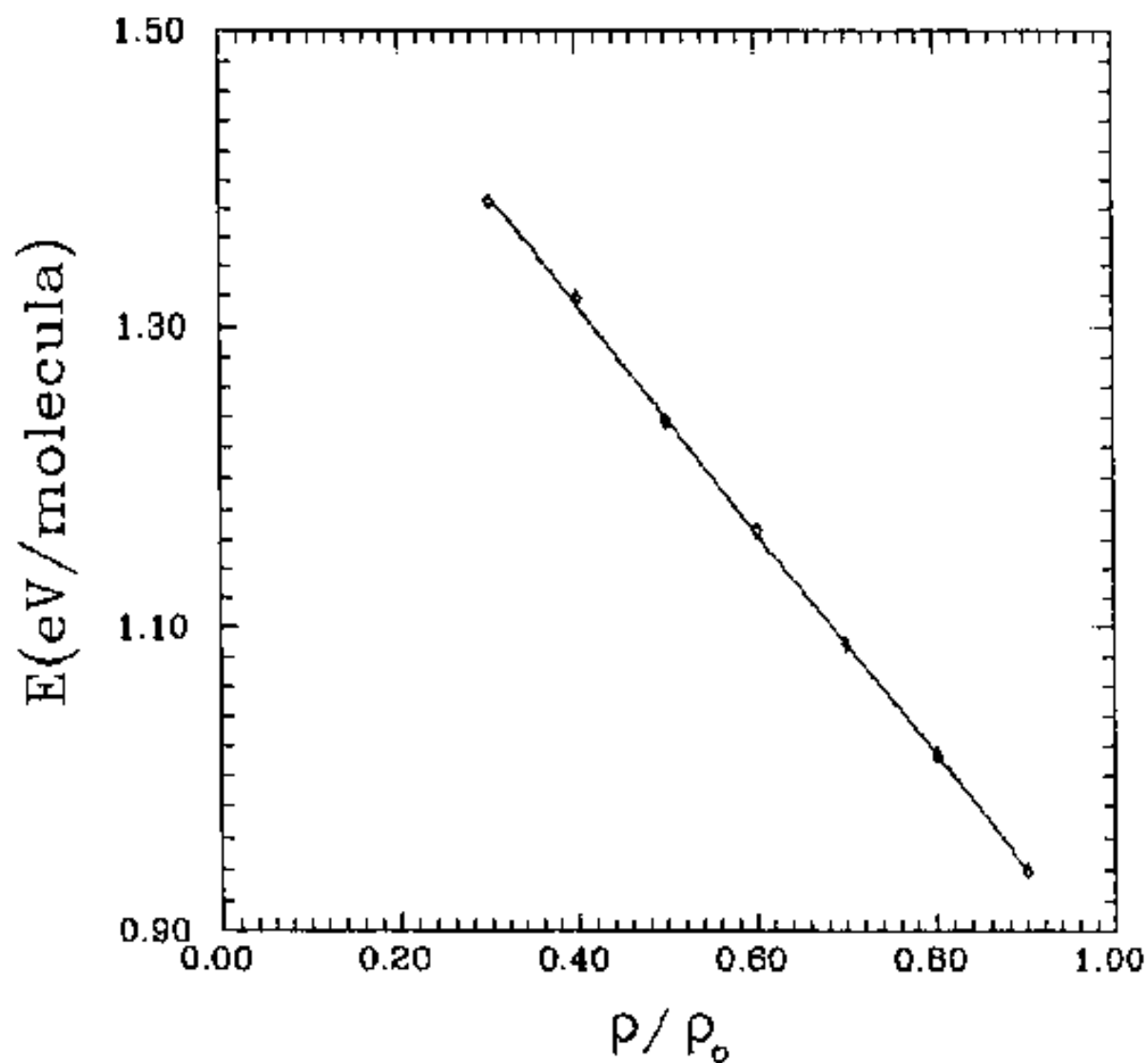


FIGURA 14

Gráfico de energia de ativação em função da razão p/p_0 , para a obsidiana de Monte Arci.

diferentes valores de ρ/ρ_0 com as energias de ativação correspondentes, ou seja:

$$y = mx + n$$

onde $y = E$, $m = \beta$ e $n = \gamma$ estão em unidades de eV/molécula e $x = \rho/\rho_0$. Isto nos permite obter (da figura 13) para a amostra de Yanaurcu

$$y = -0,58x + 1,573$$

logo

$$\beta = -9,28 \times 10^{-20} \text{ J/molécula} \quad \text{e} \quad \gamma = 2,52 \times 10^{-19} \text{ J/molécula,}$$

ou

$$\beta/K = -8703^\circ \text{K/molécula} \quad \text{e} \quad \gamma/K = 18223^\circ \text{K/molécula}$$

e para a amostra de Monte Arci (equação do gráfico da figura 14) temos

$$y = -0,57x + 1,54$$

logo

$$\beta = -9,10 \times 10^{-20} \text{ J/molécula} \quad \text{e} \quad \gamma = 2,47 \times 10^{-19} \text{ J/molécula,}$$

ou

$$\beta/K = -8592^\circ \text{K/molécula} \quad \text{e} \quad \gamma/K = 17888^\circ \text{K/molécula}$$

8.2.3. - OBTENÇÃO DO PARÂMETRO C.

Da análise dos dados experimentais com os quais construímos os gráficos de Arrhenius, podemos obter o valor de $\ln \alpha$ (equação 13, extrapolando $T \rightarrow \infty$). Na vasta literatura sobre gráficos de Arrhenius, é usualmente mencionado que α é uma constante que depende das características do mineral (só três artigos, pelo menos de nosso conhecimento, mencionam o fato de que α depende do grau de fading, Haack (1972), Haack (1976) e Sohan et al (1983)), porém os nossos dados mostram a seguinte variação para a constante α , ou melhor para o parâmetro α : $8,02 \times 10^9 \leq \alpha \leq 1,78 \times 10^{10}$, para a amostra de Yanaurcu e $4,0 \times 10^9 \leq \alpha \leq 8,5 \times 10^9$, para a amostra de Monte Arci.

Para estudar a variação do parâmetro α em outros minerais, analisamos gráficos de Arrhenius de:

- i) Sharma et al (1977), "chlorite", submetida a tratamentos térmicos de 300°C até 480°C,
- ii) Durrani e Khan (1970), "tektite", submetida a tratamentos térmicos de 150°C até 550°C, e
- iii) Naeser et al (1970), "epidote", submetido a tratamentos térmicos de 600°C até 700°C.

Os trabalhos mencionados acima foram escolhidos porque apresentam os pontos experimentais dos gráficos ρ/ρ_0 versus $\ln t$, o que nos permitiu obter os gráficos de Arrhenius, de onde obtivemos os valores de α apresentados na tabela 9. Observa-se claramente nesta tabela que os valores de α variam de várias ordens de grandeza.

Como foi mencionado no capítulo IV, Bigazzi et al (1988) obtiveram, a partir da equação de Shukolyukov, a equação das retas do gráfico de Arrhenius (equação 25) da forma

$$\ln \left[-\frac{1}{C} \ln (\rho/\rho_0) \right] = -\frac{E}{RT} + \ln t$$

Comparando esta equação com a equação 13), obtemos

Amostra	p/p_0	a	C	Referência
Obsidiana	0,90	$4,63 \times 10^9$	$4,88 \times 10^8$	(tese)
M. Arca	0,80	$5,17 \times 10^9$	$1,15 \times 10^9$	
	0,70	$5,82 \times 10^9$	$2,07 \times 10^9$	
	0,60	$6,34 \times 10^9$	$3,24 \times 10^9$	
	0,50	$7,12 \times 10^9$	$4,92 \times 10^9$	
	0,40	$7,97 \times 10^9$	$7,30 \times 10^9$	
	0,30	$8,50 \times 10^9$	$7,08 \times 10^9$	
Obsidiana	0,90	$1,78 \times 10^{10}$	$1,85 \times 10^9$	(tese)
Yanaurco	0,80	$1,55 \times 10^{10}$	$3,45 \times 10^9$	
	0,70	$1,35 \times 10^{10}$	$4,83 \times 10^9$	
	0,60	$1,19 \times 10^{10}$	$6,09 \times 10^9$	
	0,50	$1,00 \times 10^{10}$	$7,02 \times 10^9$	
	0,40	$8,99 \times 10^9$	$8,25 \times 10^9$	
	0,30	$8,02 \times 10^9$	$9,66 \times 10^9$	
"Chlorite"	0,90	$4,49 \times 10^7$	$4,73 \times 10^6$	(Sharma et al.
	0,75	$1,28 \times 10^8$	$3,67 \times 10^7$	1977)
	0,60	$7,76 \times 10^8$	$5,38 \times 10^8$	
	0,25	$4,21 \times 10^9$	$3,03 \times 10^9$	
"Tektite"	0,90	$3,01 \times 10^{10}$	$3,18 \times 10^9$	(Durrani e Khan,
	0,70	$3,77 \times 10^9$	$1,34 \times 10^9$	1970)
	0,50	$3,68 \times 10^{10}$	$2,55 \times 10^{10}$	
	0,30	$1,29 \times 10^{12}$	$1,07 \times 10^{12}$	
	0,10	$1,10 \times 10^{15}$	$4,76 \times 10^{14}$	
"Epidote"	0,80	$2,00 \times 10^{80}$	$4,48 \times 10^{20}$	(Naeser et al.
	0,60	$4,04 \times 10^{39}$	$2,06 \times 10^{39}$	1970)
	0,40	$2,11 \times 10^{47}$	$1,94 \times 10^{47}$	
	0,20	$1,25 \times 10^{55}$	$2,02 \times 10^{55}$	

TABELA 9

Valores de a e C obtidos com as equações 25 e 33, para as amostras das referências indicadas na última coluna.

$$\alpha = - \frac{1}{C} \ln (\rho/\rho_0) \quad 30)$$

que descreve a relação entre a constante α , obtida do gráfico de Arrhenius, e a constante C da equação de Shukolyukov. Também no artigo mencionado acima, é comentado que C pode ser interpretada como uma probabilidade (por unidade de tempo) de fading dos traços, e que possivelmente é uma função de ρ/ρ_0 , ou seja, o valor de C somente pode ser tomado como uma constante para cada uma das retas do gráfico de Arrhenius.

Além de ser uma grandeza que depende das características do mineral, C depende do grau de fading. Isto é confirmado pelos nossos dados experimentais e pelos dados obtidos de diferentes minerais (tabela 0). Nesta tabela estão os valores de α e C obtidos através das equações 13 e 25, respectivamente, assim como os valores de ρ/ρ_0 para os quais estes valores foram calculados.

8.3. - ESTUDO DO FADING ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE SHUKOLYUKOV

No capítulo IV mostramos que a equação de Shukolyukov, (equação 20) integrada com $E = \text{cte.}$, reproduz as retas que compõem o gráfico de Arrhenius. Foi mostrado também que $E = (\beta p/p_0) + \gamma$ para minerais (Dakowsky et al 1974), é uma hipótese confirmada pelos nossos resultados experimentais.

Um caminho natural para aprofundar os estudos sobre fading, à luz da equação de Shukolyukov, é integrá-la considerando $E = (\beta p/p_0) + \gamma$.

A equação de Shukolyukov, adaptada para a situação experimental onde os traços de fissão foram produzidos artificialmente, é dada por

$$\frac{dN_f(t)}{dt} = -C e^{-E/KT} N_f(t) \quad (31)$$

A equação 31 pode ser escrita (Bigazzi et al 1989) da seguinte forma:

$$\frac{d(p/p_0)(t)}{dt} = -C e^{-E/KT} \times p/p_0 \quad (32)$$

A equação acima pode ser resolvida se C for considerado constante, hipótese grosseiramente válida nas obsidianas que estudamos, mas que não é observada nos dados extraídos de outros materiais (tabela 9). Desta forma temos

$$\frac{d(p/p_0)(t)}{dt} = -C \exp\left[-(\beta p/p_0) + \gamma\right] \times p/p_0 \quad (33)$$

ou

$$\frac{d(\rho/\rho_0)}{\rho/\rho_0 \left[e^{-\beta(\rho/\rho_0)} + \gamma \right] / KT} = -C dt \quad (34)$$

Para resolver a equação 34) a condição de contorno, no caso de traços de fissão induzida, é: $\rho/\rho_0 = 1$ quando $t = 0$. Então podemos escrever:

$$\int_1^{\rho/\rho_0} \frac{d(\rho/\rho_0)}{\rho/\rho_0 \left[e^{-\beta(\rho/\rho_0)} + \gamma \right] / KT} = - \int_0^t C e^{-\gamma/KT} dt \quad (35)$$

Se C é uma constante que independe de t , o segundo termo fica

$$-C t e^{-\gamma/KT}$$

e fazendo $x = \rho/\rho_0$ e $y = \beta x / KT$, obtemos

$$I = \int_{|\beta|/KT}^{|\beta|x/KT} \frac{e^{-y} d \left[CKT / \beta y \right]}{CKT / \beta y} = \int_{|\beta|/KT}^{|\beta|(\rho/\rho_0)/KT} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (36)$$

Segundo o manual de fórmulas matemáticas (M.R. Spiegel, 10), a função especial chamada de integral exponencial é dada por:

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du = -\Gamma - \ln x + \left(\frac{x}{1-1!} - \frac{x^2}{2-2!} - \frac{x^3}{3-3!} \dots \right)$$

onde Γ é a constante de Euler, $\Gamma = 0.57721$, logo podemos escrever o termo do lado esquerdo da equação 36 como:

$$\int_a^b \frac{e^{-y}}{y} dy = \int_a^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy - \int_b^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy = E_1(a) - E_1(b) \quad (37)$$

Das equações 36 e 37 obtemos que:

$$E_1\left[\frac{|\beta|}{KT}\right] - E_1\left[\frac{|\beta|(p/p_0)}{KT}\right] = Ct e^{-\gamma/KT} \quad (38)$$

onde E_1 é a função integral exponencial, cujos valores encontram-se tabelados. A consistência da equação 38 pode ser avaliada pela sua solução para valores de $\beta \rightarrow 0$, ou seja $E \rightarrow$ constante; o que resulta na equação 25.

A equação 38 foi utilizada para obter a variação de p/p_0 versus $\ln t$ para as obsidiana analisadas nesta tese, utilizando-se os β e γ obtidos experimentalmente e o valor médio de C obtido para cada obsidiana.

VII.-ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

7.1.- OBSIDIANAS DO EQUADOR

Na última coluna da tabela 3 temos as idades corrigidas das amostras analisadas nesta tese. Destas idades podemos concluir que houve pelo menos quatro episódios vulcânicos de idades diferentes: i) entre 0,17 e 0,2 m.a., amostras 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8, ii) aproximadamente 0,48 m.a., amostra 12, iii) aproximadamente 0,88 m.a., amostra 10, e iv) entre 1,3 e 1,8 m.a., amostras 5, 9 e 11.

Das obsidianas mais jovens, quatro pertencem ao derrame de Mullumica e duas ao derrame de Callejones. Se compararmos os seus ρ_s , ρ_l , ρ_s/ρ_l e T_{cor} , vemos que estes valores são concordantes entre si, o que poderia indicar que estas amostras se originaram do mesmo magma, já que a distância entre os pontos mais próximos destes derrames é aproximadamente 3Km.

Na figura 15 são indicados os locais de coleta e as idades das obsidianas analisadas por nós, assim como os locais de coleta e idades de algumas amostras analisadas nos trabalhos de Miller e Wagner (1981) e Arias et al. (1986). Nestes trabalhos foram analisadas amostras geológicas e amostras arqueológicas. Nesta figura pretendemos fazer um mapa representativo das obsidianas datadas na região, onde se concentra a maior parte das amostras do Equador datadas até hoje.

As amostras analisadas por Miller e Wagner são: i) M1 e M2, coletadas no derrame Mullumica com uma idade aparente de \approx 0,18 e 0,21 m.a., respectivamente, ii) O41 e O42, com idades de 1,81 e 1,78 m.a., respectivamente, coletadas, sem uma identificação mais precisa do lugar, na região de Quito, iii) O75C, O75D e O75E, amostras arqueológicas, com idades de 1,72m.a., 0,15m.a. e 2060m.a., respectivamente, coletadas em "El Inga" que, segundo os autores, teriam a mesma origem: uma obsidiana de idade 1,72m.a.,

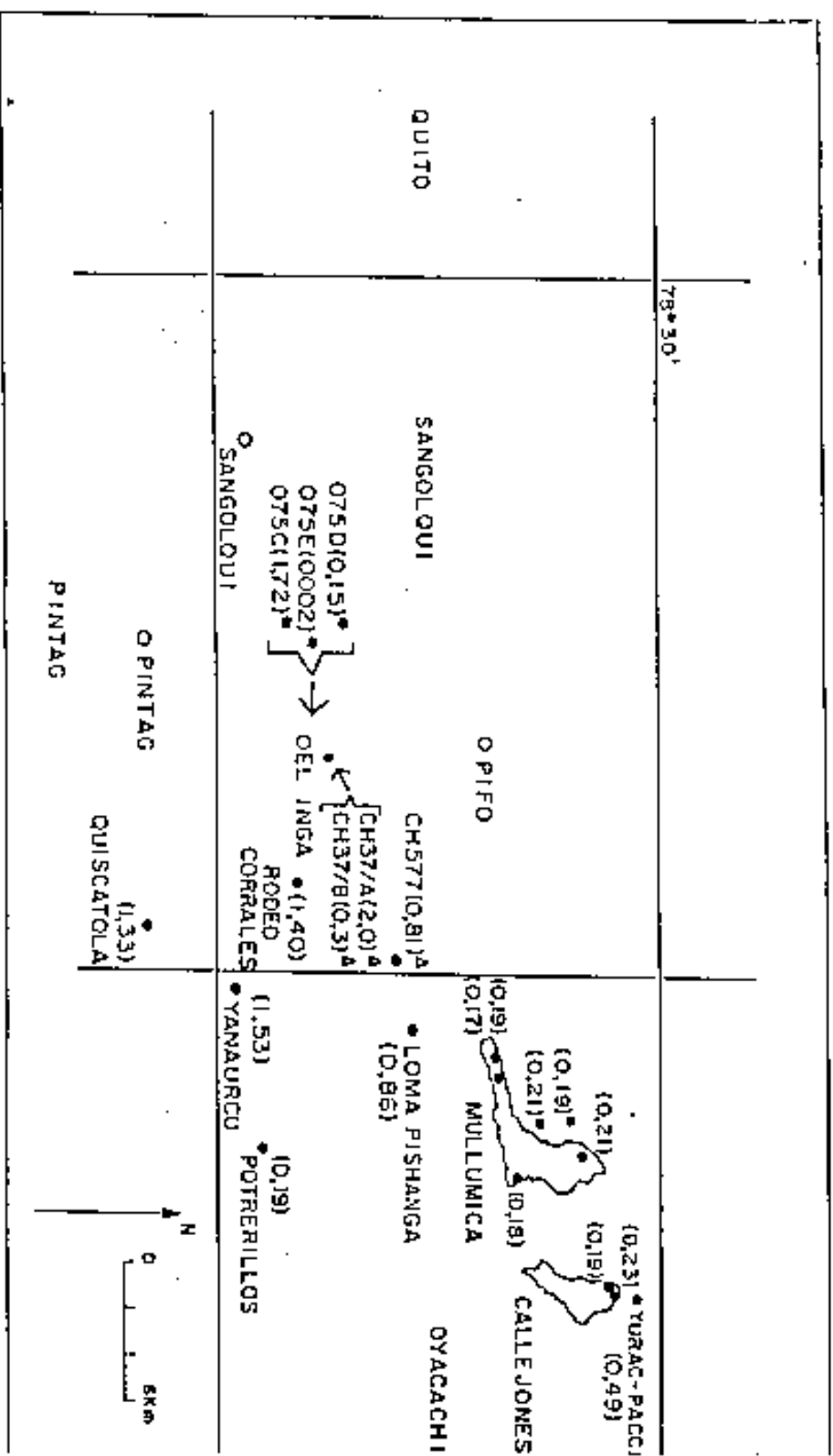


FIGURA 1B

Localização geográfica aproximada das amostras analisadas nesta tese, das amostras de Miller e Wagner (1981) coletadas nesta região Cindicadas com * e das amostras de Arias et al (1988) Cindicadas com Δ. As idades corrigidas das amostras, em m.a., encontram-se entre parêntesis

iv) 078A, amostra arqueológica coletada em "La Esperanza" com uma idade aparente de 0,22m.a e v) 094E, M, D e T, amostras arqueológicas com 0,25m.a., 0,29m.a., 2,0m.a. e 1,89m.a. respectivamente, coletadas no sítio arqueológico de "Palmar", na costa do Pacífico.

No trabalho de Arias et al (1986) temos três amostras provenientes da região entre Pifo e Pintag: CH37/A, CH37/B e CH577, com idades de 2,0m.a., 0,33m.a. e 0,81m.a., respectivamente. As proveniências destas amostras e das amostras citadas no parágrafo anterior, cuja localização geográfica está na região estudada nesta tese, estão apresentadas na figura 15 e, na figura 16, temos a localização geográfica dos lugares onde foram coletadas as amostras mencionadas nesta tese.

Comparando os dados analíticos obtidos nesta tese com os dados da tabela 10 (onde ρ_{IN} é a densidade superficial dos traços de fissão induzida que seria obtida com a fluência de neutrons térmicos utilizada por nós), podemos concluir que:

- 1) As amostras M1 e M2 apresentam idades concordantes com as idades das amostras do derrame Mullumica (amostras 1, 2, 3 e 4).
- 2) As amostras 041 e 042 apresentam idades maiores que as de nossas amostras, possivelmente porque suas proveniências são diferentes daquelas de nossas amostras. Em Arias et al é comentado que a amostra 041 tem uma idade de plateau concordante com a idade de plateau da amostra CH37/A, o que indicaria que 041 e CH37/A foram coletadas na mesma lava.
- 3) As amostras 075C, 075D e 075E são arqueológicas e, segundo Miller e Wagner, teriam a mesma origem: $\approx 1,72m.a$. A amostra 075E teria sido aquecida pelo homem há 2060 anos, provocando um fading total dos traços de fissão espontânea e a amostra 075D, idade $\approx 0,15m.a.$, teve um fading parcial muito intenso dos traços.
- 4) A amostra 078A, coletada em "La Esperanza", que está localizada aproximadamente 40km ao norte do derrame de Callejones, apresenta idade corrigida (0,21m.a.), e ρ_{IN} concordantes com os valores obtidos para as amostras dos derrames Mullumica e Callejones; porém o mesmo não ocorre com relação aos valores de ρ_{IN} , que são diferentes. Em Miller e Wagner foi estimada a concentração de urânio das amostras, obtendo-se 6,7ppm para a amostra 078A e ~

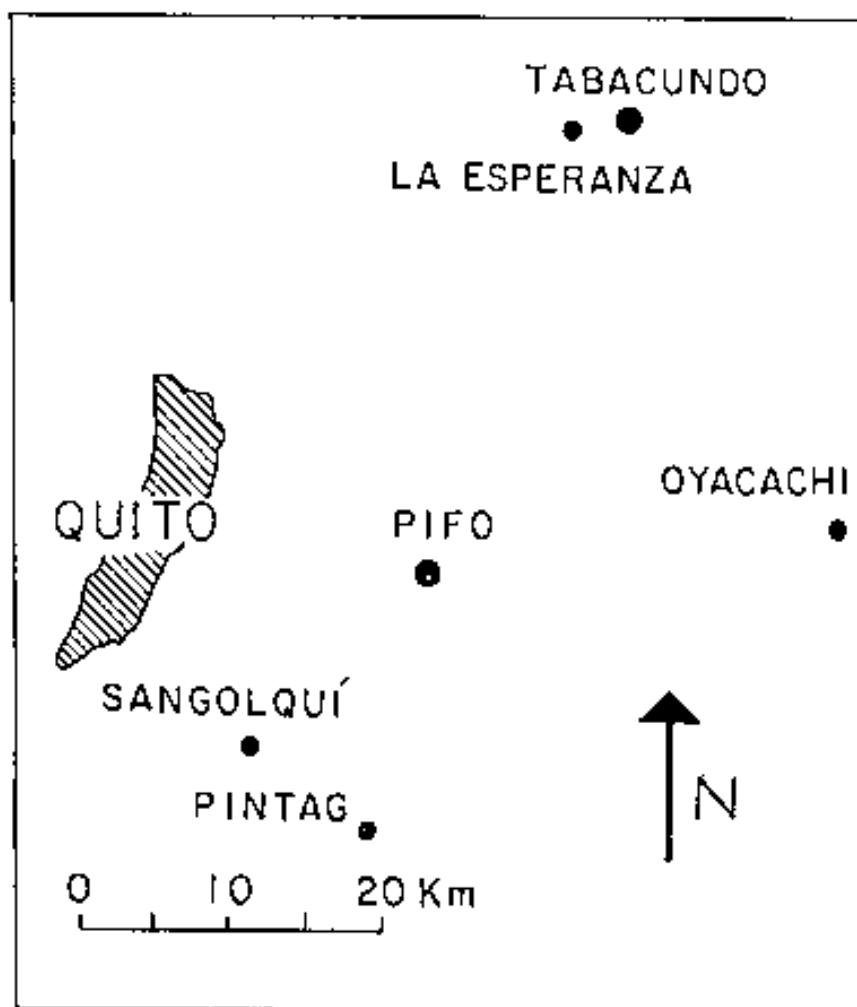


FIGURA 16

Localização das regiões onde foram coletadas as amostras analisadas nesta tese e das regiões onde foram coletadas as amostras de Miller e Wagner (1981) e Arias et al. (1986).

Amostra	ρ_s	ρ_1	ρ_{IN} ($\times 10^3$)	D_s/D_I	T_{ap} (m. a.)	T_{cor} (m. a.)
M1 (geol.) ¹	450	52800	195	---	0.19	---
M2 (geol.) ¹	520	62000	192	---	0.21	---
041 (geol.) ¹	---	---		0.79	---	1.61
042 (geol.) ¹	1800	116000	222	0.78	0.68	1.78
075C (arq.) ¹	4100	155000	296	---	---	1.72
075D (arq.) ¹	430	127000		$\ll 1$	1,15	1,72
075E (arq.) ¹	6.3	126000	241	0.98		0.00206
078A (arq.) ¹	410	77400	148	---	0,22	0,21
094E (arq.) ¹	410	101000	230	---	0,14	0,25
094M (arq.) ¹	500	117000	266	---	0,15	0,29
094D (arq.) ¹	5100	136000	309	---	1,31	2,01
094T (arq.) ¹	4100	115000	261	---	1,25	1,69
CH577 ² (geol.)	732	116000	120	0.84	0.60	0.61
CH37A ² (arq.)	2050	170000	97	1.00	---	2.09
CH37B ² (arq.)	313	120000	97	1.00	---	0.31

TABELA 10

Nesta tabela são mostrados os dados de amostras do Equador analisadas nos trabalhos de Miller e Wagner (1981), indicadas com 1, e Arias et al (1986), indicadas com 2. Na coluna ρ_{IN} são apresentados os valores de ρ_1 que teriam sido obtidos com a nossa fluência de neutrons térmicos.

Bppm para as amostras M₁ e 2, o que indica que derrames diferentes deram origem a M₁ M₂ (e às nossas amostras 1, 2, 3 e 4) e a amostra 076A.. Isto significa que, provavelmente, na região estudada houve um outro derrame ocorrido há 0,21m.a. atrás, ou seja, aproximadamente na mesma época que ocorreram os derrames de Mullumica e Callejones.

5) As amostras 004E, M, D e T, amostras arqueológicas de "Palmar", cujas idades pertencem a dois grupos (entre 0,25m.a. e 0,29m.a. e \approx 2,0m.a.) não apresentam dados analíticos exatamente concordantes com os das amostras analisadas nesta tese.

6) A amostra CH577 (Arias et. al, 1988) apresenta uma idade concordante com a idade da amostra de Loma Pishanga e, como pode ser visto na figura 15, o local de coleta de ambas é próximo, porém, os valores de ρ_g e ρ_{IN} são diferentes, indicando que, nesta região, houve pelo menos dois episódios vulcânicos há aproximadamente 0,88m.a. atrás (o Dr. Mauro Coltelli confirmou que CH577 e Loma Pishanga, do ponto de vista estratigráfico, deveriam ter idades próximas). A amostra CH577 também foi datada pelo método do K-Ar dando uma idade de $0,81 \pm 0,04$ m.a. Outras amostras analisadas naquele trabalho são a CH/37A e CH/37B (que foram indicadas como geológicas) provenientes de derrames da região entre "Pifo" e "Pintag". Uma cuidadosa investigação geológica feita em 1988 pelo Dr. Mauro Coltelli, do "Istituto Internazionale di Vulcanologia" do CNR (Catania, Itália), revelou que, no lugar de coleta das amostras, não há derrames de obsidiana. Pelo contrário, encontram-se lâminas e restos de manufaturados, ou seja, aquele é, muito provavelmente, um lugar onde o homem pré-histórico fabricou manufaturados de obsidiana (chamado "Workshop"). Isto indica que as amostras CH/37A e CH/37B são manufaturados cujos derrames de proveniência são desconhecidos. Além disto, o lugar de coleta está muito próximo da localidade chamada "El Inga" que, muito provavelmente, seria o mesmo lugar onde as amostras de Miller e Wagner (075C, 075D e 075E) foram coletadas. Desafortunadamente estes autores confirmaram a G. Bigazzi (comunicação pessoal) que as amostras 075C, D e E são amostras de museu, cuja localização exata é desconhecida.

Por outro lado o Dr. Wagner forneceu uma informação

importante: comparou pedaços de vidro das amostras CH/37A e CH/37B e dos manufaturados de "El Inga" e "Palmar" e concluiu que há muitas analogias nas características mineralógicas.

Da análise feita acima, podemos concluir que:

- 1) As amostras analisadas nesta tese podem ser classificadas em quatro grupos de idades diferentes (~ 0,2m.a., 0,40m.a., 0,86m.a. e ~ 1,4m.a.).
- 2) A sequência entre os grupos de idades indica que, na região estudada, o vulcanismo poderia ter se propagado da região de Pintag e seguido até a região do derrame Callejones. Também nesta região existiram outros derrames representados pelos manufaturados analisados em Miller e Wagner (1981) e Arias et al (1986), cujas localizações são desconhecidas. Então a atividade vulcânica começou há aproximadamente 2m.a. atrás, na região situada ao leste de Quito.
- 3) Os derrames Mullumica e Callejones podem pertencer ao mesmo magma já que todos os dados destas amostras são muito semelhantes.
- 4) As idades das amostras do derrame de Mullumica estão em concordância com as idades das amostras M1 e M2 de Miller e Wagner. O MIF não revelou diferença de idade entre os derrames de Mullumica, ou seja, o derrame estratigraficamente mais novo (CH2010, ou M2 de Miller e Wagner) tem uma diferença de idade que está dentro do limite do erro experimental, se comparado com o (s) outro (s) derrame (s) de Mullumica.
- 5) Do ponto de vista arqueométrico, a exata localização da proveniência dos manufaturados analisados em Miller e Wagner (1981) e Arias et al (1986), não foi identificada. Semelhanças nos parâmetros de datação, mostram que alguns dos manufaturados do primeiro trabalho citado poderiam ter sua origem nos derrames datados nesta tese, o que porém, é difícil de se confirmar devido às diferenças entre as calibrações e metodologias empregadas na obtenção dos dados. Pode-se concluir no entanto, que as fontes (pelo menos quatro) das obsidianas utilizadas pelo homem pré-histórico de "El Inga", "La Esperanza" e "Palmar", estariam localizadas na região vulcânica ao leste de Quito, cujas áreas de difusão chegaram pelo menos até a costa do Pacífico (Palmar).
- 6) A coleta das amostras desta tese, foi o resultado de uma

cuidadosa investigação geológica. Então, podemos dizer que as fontes dos manufaturados utilizados na pré-história não foram encontradas (ou pelo menos algumas delas) devido a alterações morfológicas (produzidas principalmente pela atividade humana) ou porque o homem pré-histórico consumiu totalmente o material, como aconteceu em outros lugares do mundo (por exemplo, na Tchecoslovaquia oriental).

7) Sabendo, agora, que CH37/A e CH/37B são manufaturados, pode-se dizer que, muito provavelmente, alguns dos derrames de proveniência dos manufaturados de Arias et al (1986) e Miller e Wagner (1981), são os mesmos. A localização destes derrames é desconhecida, mas, levando em conta a boa concordância entre suas idades e a localização do lugar onde foram trabalhados os manufaturados, "El Inga", pode-se concluir que os derrames estão, muito provavelmente, na região estudada, porque, o lugar de trabalho não deveria estar muito longe da área onde se encontra o material para construir manufaturados.

7.2. - FADING EM OBSIDIANAS

Como foi comentado no capítulo VI, a equação 38) representa a integração da equação diferencial de Shukolyukov, para $E = \beta(\rho/\rho_0) + \gamma$. Utilizando os valores de β e γ extraídos dos gráficos de Arrhenius (figuras 13 e 14) e os valores médios do parâmetro C (tabela 9), empregamos a equação 38) para descrever ρ/ρ_0 versus $\ln t$, para as amostras Monte Arci e Yanaurcu.

Em termos gerais, pode-se dizer que há um bom acordo entre os resultados experimentais e as curvas calculadas através da equação 38), notadamente no que diz respeito à declividade das curvas ρ/ρ_0 versus $\ln t$. Devido ao fato, provavelmente, de que utilizamos, para cada amostra, o seu valor médio de C, quando na realidade este parâmetro varia de um fator da ordem 3, no intervalo de ρ/ρ_0 considerado, as curvas obtidas através da equação 38) encontram-se deslocadas horizontalmente em relação aos pontos experimentais. Isto pode ser observado na figura 17b), que descreve a variação de ρ/ρ_0 versus $\ln t$, para $T = 150^\circ\text{C}$, para a amostra Monte Arci. As figuras 17a), 17c) e 17d) se referem às outras temperaturas estudadas, para esta mesma amostra.

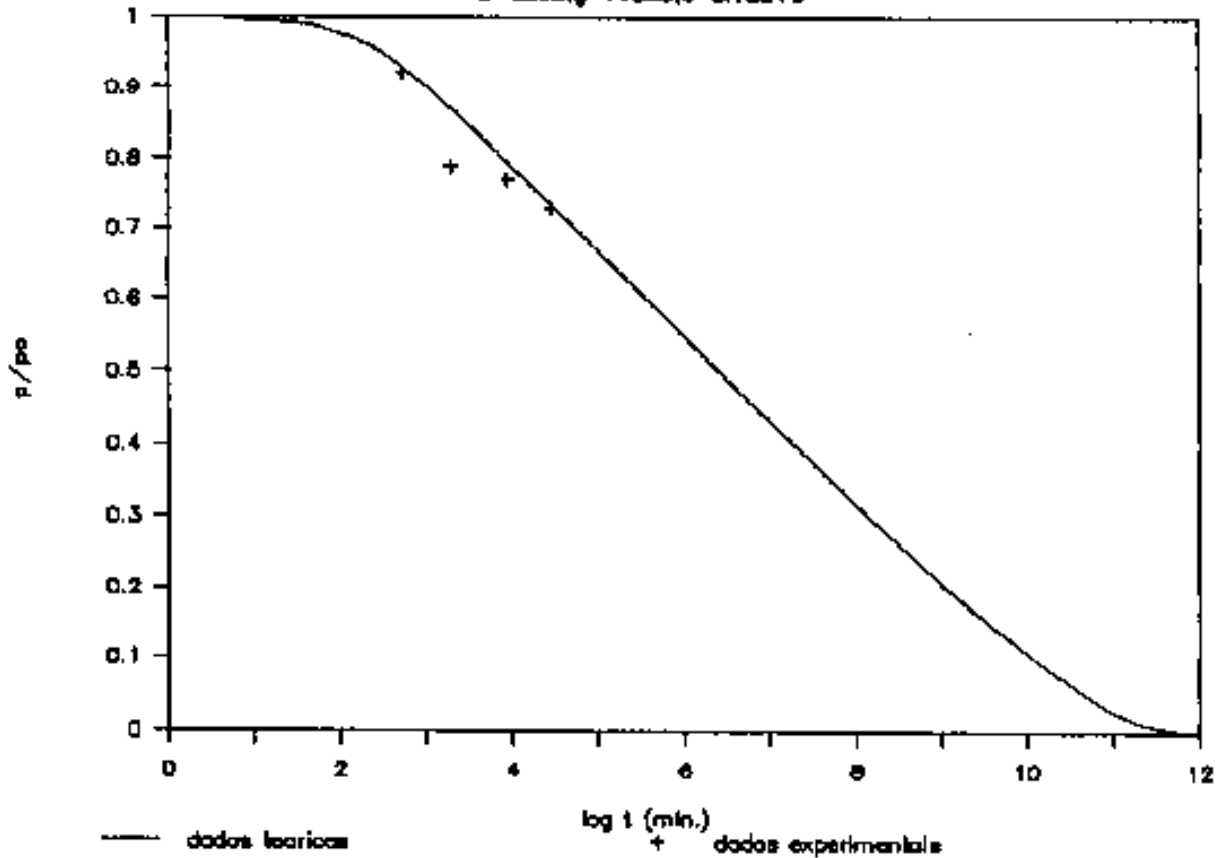
Para a amostra Yanaurcu o pior acordo entre os resultados experimentais e a curva obtida via equação 38) também ocorreu para $T = 150^\circ\text{C}$, o que parece indicar que houve um problema com o forno nesta temperatura.

Consideramos o parâmetro C como constante para as obsidianas estudadas nesta tese (C varia de um fator ≈ 2 para Monte Arci e de um fator ≈ 5 para Yanaurcu), porque sabíamos que pequenas flutuações nas inclinações das retas que compõem o gráfico de Arrhenius poderiam mascarar a obtenção do parâmetro C, se ele fosse único e constante (C é obtido da extrapolação das retas do gráfico de Arrhenius para $T \rightarrow \infty$). Porém os resultados extraídos dos dados de outros autores, para outros materiais (tabela 9), mostram claramente que C não é constante.

Foi comentado, no capítulo IV, que Dakowsky et al (1974) puderam escrever a equação generalizada para o gráfico de

Monte Arci — 100°C

$b=6592; g=1.7888; c=3.75E+9$



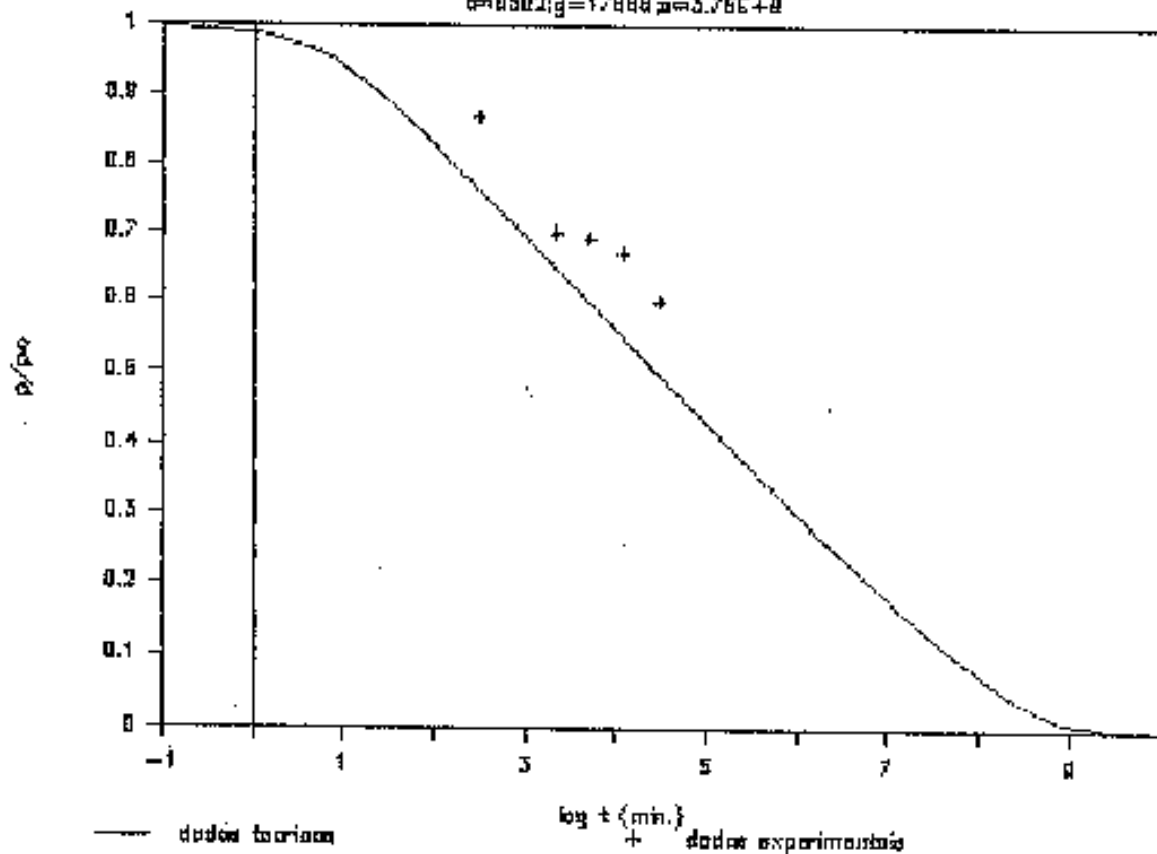
a)

Figura 17

Curvas obtidas através da integração da equação de Shukolyukov, com $E = \beta(\rho/\rho_0) + \gamma$, para diferentes temperaturas de aquecimento, para a amostra de M. Arci: a) 100°C, b) 150°C, c) 250°C e d) 300°C.

Monte Arci — 150°C

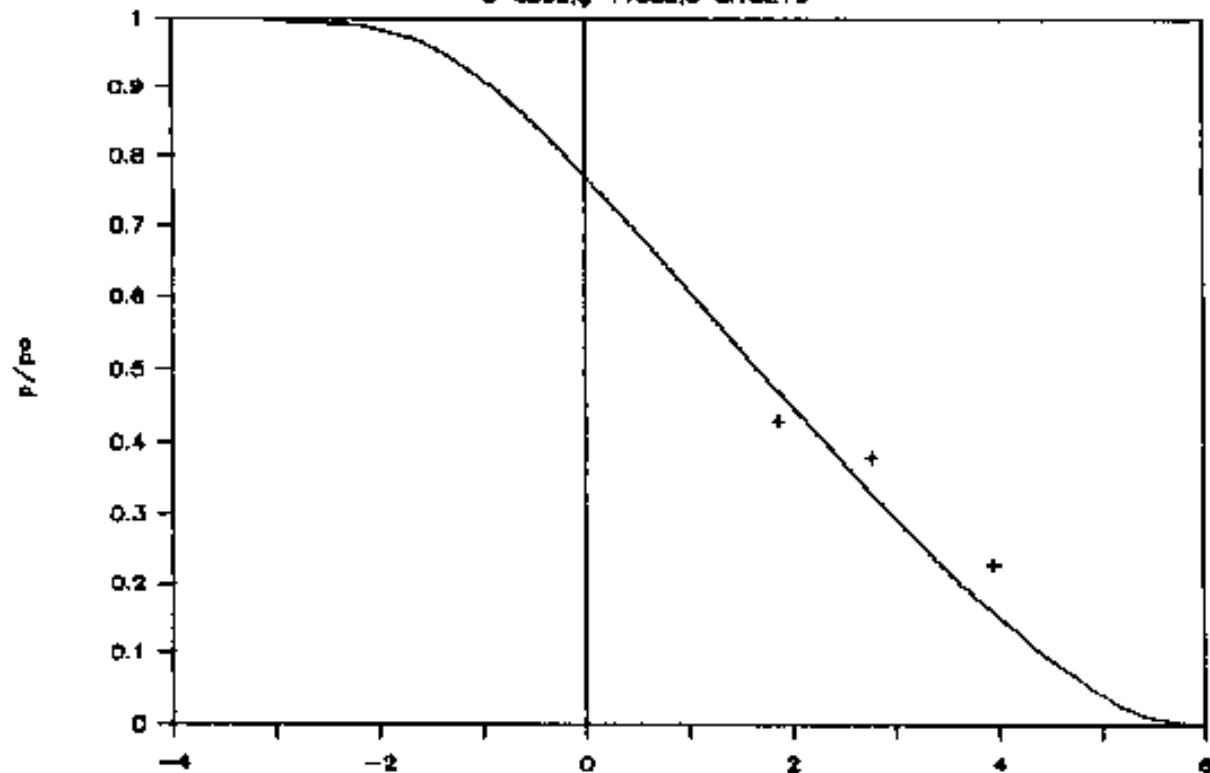
$k=0.502; g=17888; p=3.765+8$



b)

Monte Arci - 250°C

$b=6592; q=17888; c=3.75E+9$



c)

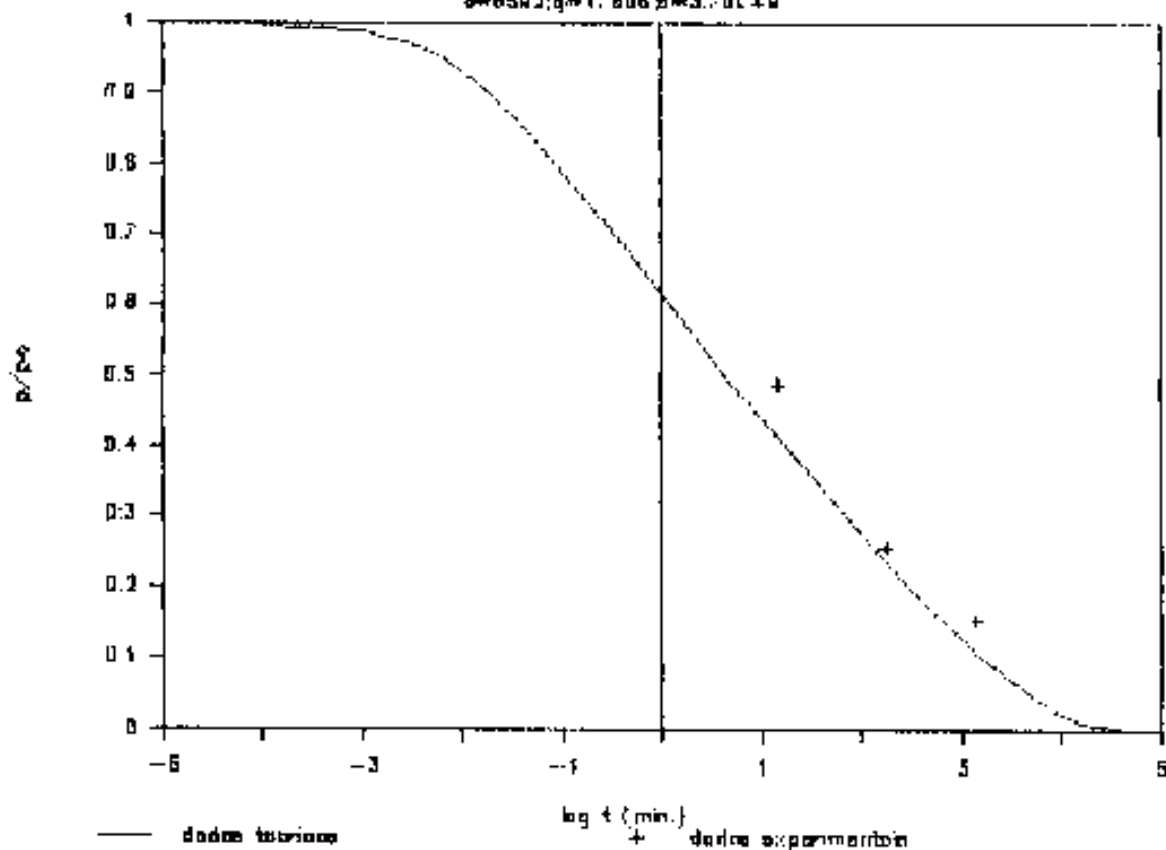
— dados teóricos

$\log t$ (min.)

+ dados experimentais

Monte Arci — 300°C

$b=0.502$; $q=17.808$ $p=3.76049$



d)

Arrhenius a partir do fato de que as retas que o compõem, geralmente, se encontram num ponto (t_i, T_i^{-1}) , que seria característico do material estudado. A partir da existência do ponto (t_i, T_i^{-1}) foi mostrado em Bigazzi et al (1988) que C poderia ser escrito como

$$C = \frac{-\ln(\rho/\rho_0)}{t_i} \exp(E/KT_i)$$

Porém, naquele trabalho não foi deixado claro se C, na forma apresentada, era uma constante ou não, para cada material. Os resultados apresentados nesta tese mostram que $C = f(\rho/\rho_0, t_i, T_i^{-1})$ ou seja:

$$C_\alpha = \frac{-\ln(\rho/\rho_0)^\alpha}{t_i} \exp(E_\alpha/KT_i) \quad (39)$$

onde α se refere a cada reta que compõe o gráfico de Arrhenius.

Antes de se tentar inserir a equação 39) na equação 32) e tentar integrá-la, convém tentar entendê-la, do ponto de vista físico, e isto passa pelo significado do ponto (t_i, T_i^{-1}) , a partir do qual a equação 39) foi deduzida por relações geométricas.

Se tentamos interpretar a temperatura T_i como uma temperatura alta o suficiente de modo que o processo de fading total se dê rapidamente, na região do traço latente, deveríamos esperar que materiais conhecidamente mais resistentes à temperatura apresentassem T_i mais altos do que obsidiana, por exemplo, cujo fading é bastante sensível à temperatura.

Porém não é isto que é observado. Enquanto que do gráfico de Arrhenius da obsidiana de Monte Arci (figura 12) se pode extrair $T_i \approx 4700^\circ\text{C}$, do gráfico de Arrhenius para o "epidote" estudado por Naeser et al (1970) se obtém $T_i \approx 750^\circ\text{C}$; e este mineral é muito mais resistente à temperatura do que a obsidiana. Por outro lado,

do gráfico de Arrhenius para a apatita Eldora (Naeser e Faul 1969), se obtém $T_i \approx 480^\circ\text{C}$, que é uma temperatura insuficiente para produzir um fading total num tempo de aquecimento de $\approx 10^{-2}$ min., que é o valor de t_i .

As inconsistências mencionadas acima indicam que o ponto (t_i, T_i^{-1}) é fortemente influenciado pelos erros experimentais associados à construção dos gráficos de Arrhenius.

Por outro lado, se analisamos geometricamente o gráfico de Arrhenius vemos que materiais que apresentam energias de ativação baixas (retas pouco inclinadas em relação ao eixo $10^3/T$) e que apresentam pouca variação na energia de ativação (retas quase paralelas) tem uma tendência de apresentar valores de T_i altos. Por outro lado materiais que apresentam altas energias de ativação (retas fortemente inclinadas em relação ao eixo $10^3/T$) e grande variação na energia de ativação (retas fortemente convergentes) têm uma tendência de apresentar T_i baixos. Porém, se esta interpretação geométrica tem algum significado físico, ele não é claro, atualmente.

Desta forma, pode-se dizer que a utilização da equação de Shukolyukov para descrever o fading de traços de fissão em minerais e vidros encontra-se limitada pelas dificuldades com que se pode extrair informações, sobre características dos materiais estudados, devido à imprecisão associada aos resultados experimentais (gráficos de Arrhenius). Qualquer novo avanço passa por um melhor entendimento do comportamento dos minerais e vidros enquanto materiais, ou seja, dos processos (por exemplo, difusão de ions de posições "erradas" para posições "corretas") físicos envolvidos na reconstrução dos minerais e vidros naturais nas regiões danificadas pelo fenómeno da fissão.

APÊNDICE 1

ERRO ASSOCIADO ÀS MEDIDAS.

As obsidianas, geralmente, têm conteúdo de urânio distribuído homogeneamente, o que faz com que os erros associados à medida do diâmetro e à medida da densidade superficial, possa ser calculado através da "estatística" normalmente utilizada pelos pesquisadores do NTF. Por isto, aqui, apenas apresentaremos as equações que foram utilizadas na obtenção dos erros das medidas, já que temos na literatura trabalhos onde se analisa em detalhes os erros associados ao NTF.

Na obtenção da idade de um mineral, precisa-se da medida do diâmetro e da densidade superficial dos traços de fissão espontânea e induzida. O diâmetro médio dos traços é obtido da medida de pelo menos 100 traços de fissão, neste caso o desvio padrão da média é dado por:

$$S = \left[\frac{\sum_i (D_i - \bar{D})^2}{n(n-1)} \right]^{1/2} \quad 1)$$

onde D_i é a i -ésima medida, \bar{D} é o diâmetro médio dos traços e n é o número de traços medidos. O erro obtido experimentalmente é da ordem de 2%, em condições normalmente utilizadas pelos pesquisadores do NTF, como pode ser visto em Bigazzi et al (1988), Bigazzi (1988) e Bigazzi e Hadler (1989). O erro associado à razão D_E/D_I (ou D/D_0 se vamos a construir uma curva de correção pelo tamanho dos traços) é dado por:

$$\alpha(D_E/D_I) = \left[(\sigma_{D_E})^2 + (\sigma_{D_I})^2 \right]^{1/2} \quad 2)$$

que na maior parte dos casos é da ordem de 3% se medirmos 100 traços de fissão espontânea e induzida, em amostras submetidas a um mesmo ataque químico.

A densidade superficial é obtida da contagem do número de traços de fissão espontânea, ou induzida, contidos em campos de observação (retículo acoplado à ocular do microscópio). O número de campos, n , a ser analisado depende do número de traços por campo que é possível se observar ao microscópio óptico. Isto porque podemos ter poucos traços, se são traços de fissão espontânea, ou muitos traços, se os traços são de fissão induzida.

Suponhamos que temos uma amostra onde para obter ρ_s (ou ρ_I) vamos contar n campos. Se o número médio de traços por campo é \bar{N} , o desvio padrão percentual da média é dado por:

$$\sigma = \left[\frac{\sum_i (N_i - \bar{N})^2}{n(n-1)} \right]^{1/2} \quad 3)$$

onde N_i é o número de traços contados no i -ésimo campo.

O erro relativo da razão ρ_s/ρ_I (ou ρ/ρ_0) é dado por:

$$\sigma(\rho_s/\rho_I) = \left[\sigma_{\rho_s}^2 + \sigma_{\rho_I}^2 \right]^{1/2} \quad 4)$$

que no caso de uma distribuição poissoniana pode-se escrever:

$$\sigma(\rho_{\text{E}}/\rho_{\text{I}}) = \left[\frac{1}{n_{\text{E}}} + \frac{1}{n_{\text{I}}} \right]^{1/2} \quad 6)$$

onde n_{E} e n_{I} são os números totais de traços de fissão espontânea e induzida, respectivamente.

Um teste para saber se a distribuição é poissoniana é o chamado teste de χ^2 . O valor de χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = \frac{\sum_i (N_i - \bar{N})^2}{\bar{N}} \quad 6)$$

χ^2 deve tender a $n - 1$ graus de liberdade, no caso em que a distribuição dos traços é poissoniana.

As equações 2 e 4 são um pouco diferentes se as amostras analisadas contêm traços de fissão espontânea e induzida misturados e se ρ_{E} não é desprezível, quando comparado com ρ_{I} . Neste caso a razão $D_{\text{E}}/D_{\text{I}}$ é dada por:

$$D_{\text{E}}/D_{\text{I}} = \frac{D_{\text{E}} (1 - \rho_{\text{E}}/\rho_{\text{E}+1})}{D_{\text{E}+1} - D_{\text{E}} \kappa(\rho_{\text{E}}/\rho_{\text{E}+1})} \quad 7)$$

e o erro associado é calculado através da equação de propagação dos erros que resulta em

$$\sigma(D_{\text{E}}/D_{\text{I}}) = \left[a^2 \sigma_{D_{\text{E}}}^2 + b^2 \sigma_{D_{\text{E}+1}}^2 + c^2 \sigma_{\rho_{\text{E}}/\rho_{\text{E}+1}}^2 \right]^{1/2} \quad 8)$$

onde a, b e c são derivadas parciais independentes de $D_{\text{E}}/D_{\text{I}}$.

Se na razão $\rho_{\text{E}}/\rho_{\text{I}}$, ρ_{I} é dado por

$$\rho_1 = \rho_{n+1} - \rho_n \quad 9)$$

o erro da razão ρ_n/ρ_1 é dado por:

$$\sigma(\rho_n/\rho_1) = \sigma(\rho_n/\rho_{n+1}) * (\rho_{n+1}/\rho_1) \quad 10)$$

Como no caso das obsidianas analisadas nesta tese $\rho_n \ll \rho_1$, utilizaremos as equações 2 e 4 para o cálculo do erro.

REFERÊNCIAS

- Arias C., Bernardes C., Bigazzi G., Bonadonna F.P., Cesar M.F., Hadler J.C., Lattes C.M.G., Oliveira J.X., Osorio A.M. e Radi G., Identificação da proveniência de manufaturados de obsidiana através da datação com o método do traço de fissão, *Ciência e Cultura*, Vol 38, N^o 2, 285-308, 1986.
- Bertagnolli E., Kell R. e Pahl M., Thermal history and length distribution of fission tracks in apatite: part 1. *Nuclear Tracks*, Vol 7, N^o 4, 163-177, 1983.
- Bigazzi G., Length of fission track and age of muscovite samples, *Earth. Planet. Sci. Lett.*, Vol 3, 434-438, 1967.
- Bigazzi G., Bonadonna F.P. Belluomini G. e Malpieri L., Studi sulle ossidiane Italiane. IV Datazione con il metodo delle tracce di fissionee, *Boll. Soc. Geol. It.*, N^o 90, 469-480, 1971.
- Bigazzi G. The problem of the decay constant λ_1 of ²³⁸U. *Nuclear Tracks*, Vol 5, N^o 1/2, 35-44, 1981.
- Bigazzi G., Bonadonna F.P. e Hadler J.C., Contribution to statistics in fission track counting, *Nuclear Tracks*, V 11, N^o3, 123-136, 1986.
- Bigazzi G., Hadler J.C. e Osorio A.M., On Shukolyukov equation for the fading of fission tracks in minerals, *Nuclear Track Radiat. Meas.*, V 15, N^o 1/4, 707-710, 1988.
- Bigazzi G., Errori sperimentale dell'eta tracce di fissione: le tecniche di correzione, *Boll. Soc. Geol. It.*, N^o 107, 1988.

- Bigazzi G. e Hadler J.C., Errori di conteggio ed errori sistematici nella datazione con il metodo delle tracce di fissione, *Boll. Soc. Geol. It.*, N° 108, 325-350, 1989.
- Dakowsky M., Burchart J. e Galazka I., Experimental formula for the thermal fading of fission tracks in minerals and natural glasses. *Bull. de L'Academie Polonaise des Sciences*, Vol XXI, N° 1, 11-17, 1974.
- Durrani S.A. e Khan H.A., Annealing of fission tracks in tektites: corrected ages of bediasites, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol 9, 431-445, 1970.
- Fleischer R.L. e Price P.B., Techniques for geological dating of minerals by chemical etching of fission fragments tracks, *Geochim. Acta*, N° 28, 1705-1714, 1964.
- Fleischer R.L., Price P.B. and Walker R.M., The ion explosion spike mechanism for formation of charged particle tracks in solids, *Journal Appl. Phys.* V 36, 3645-3652, 1965a.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. e Leaky . Fission track dating of a mesolithic knife, *Nature*, N° 205, 1138, 1965b.
- Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. e Hubbard E.L., Criterion for registration in dielectric track detectors, *Phys. Rev.*, V 156, 331-355, 1967.
- Galbraith R.F., On statistical models for fission tracks counts, *Mathematical Geol.*, V 13, N° 6, 1981.
- Green P.F., A new look at statistic in fission track dating, *Nuclear Tracks*, V 1/2, 77-88, 1981.
- Green P.F. e Hurford A.J., Thermal neutron dosimetry for fission track dating, *Nuclear Tracks*, V 9, N° 3/4, 231-241, 1984.

- Hadler J.C., Lattes C.M.G., Marques A., Marques M.D., Serra D.B.B. e Bigazzi G., Measurement of the spontaneous fission desintegration constant of ^{238}U , *Nuclear Tracks*, V 5, N^o 1/2, 49-52, 1981.
- Hadler J.C., Medida da constante de desintegração do ^{238}U por fission espontânea, *Ph.D. Thesis*, Unicamp, Campinas S.P., Brazil, 1982.
- Hurford A.J. e Green P.F., A reappraisal of neutron dosimetry and uranium-238 λ_f values in fission track dating, *Nuclear Tracks* V 5 N^o 1/2, 5361, 1981.
- Hurford A.J. e Green P.F., The zeta age calibration of fission track dating, *Isotope Geoscience*, Vol 1, 285-317, 1983.
- Miller D. e Wagner G., Fission track ages applied to obsidian artifacts from south america using the plateau-annealing and the track-size age-correction techniques, *Nuclear Tracks*, Vol 5, N^o 1/2, 147-155, 1981.
- Naeser C.W. e Paul H., Fission track annealing in apatite and sphene, *Journal of Geophysical Research*, Vol 74, N^o 2, 705-710, 1969.
- Naeser C.W., Engels J.C. e Dodge F.C.W., Fission track annealing and age determination of epidote minerals, *Journal of Geophysical Research*, Vol 75, N^o 9, 1579-1584, 1970.
- Nishimura S., Fission Track dating of archaeological Materials from Japan, *Nature*, N^o 230, 242-243, 1971.
- Osorio A.M., Estudo metalógico da datação de vidros vulcânicos pelo método do traço de fissão, *Master Thesis*, Unicamp, Campinas S.P., Brazil, 1987.

- Price P.B. e Walker R.M., Observation of fossil particle tracks in natural micas, *Nature*, V 196, 732-734, 1962.
- Salazar E., Investigaciones arqueológicas em Mullumica (provincia del Pichincha), *Miscelania Antropológica Ecuatoriana*, N° 5, 130-160, 1985.
- Sharma O.P., Bal K.D. e Nagpaul K.K., Fission track annealing and age determination of chlorite, *Nuclear Track Detection*, Vol 1 N° 3/4, 207-211, 1977.
- Shlyukov A.I. e Ganzey S.S., Kinetics of accumulation of uranium fission-product tracks and their application in geochronometry, *Doklady Akademii Nauk SSSR* Vol 276, N°3, 1234-1237, 1984.
- Shukolyukov Yu A., Krylov J.N., Tolstikhin I.N. e Ovchinnikova G.V., Tracks of uranium fission fragments in muscovite, *Trans. from Geokhimiya*, N° 3, 291-301, 1985.
- Silk C.H., Barnes R.S., Examination of fission fragment tracks with an electron microscope, *Phil. Mag.*, V 4, 970-971, 1959.
- Storzer D. e Wagner G.A., Correction of thermally lowered fission track ages of tektites, *Earth Planet. Sci. Lett.*, V 5, 463-468, 1969.
- Storzer D., Fission track plateaus-ages: a new method for correcting thermally lowered track ages, *Geochronology Conference*, OCOGII, Oxford, 3-8, sep. 67, 1973.
- Storzer D., Poupeau G. e Ocel M.J., Ages-plateaux de minéraux et verres par la methode des traces de fission, *Compt. rend. Paris* D276, 137-139, 1973.

- Storzer D. e Wagner G.A., The application of fission track dating in stratigraphy: a critical review, *Numerical Dating in Stratigraphy*, Edited by G.S. Odin, Jhon Wiley & Sons Ltda, New York, 199-221, 1982.
- Storzer D., Fission track dating of volcanic glass and the thermal history of rocks, *Earth and Planet. Sci. Lett.*, Vol 8, 55-60, 1970.
- Van Der Haute P., Jonckheere R. e De Corte F., Thermal neutron dosimetry for fission track dating with metal activation monitors: a reinvestigation, *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, V 73, 233-244, 1988.
- Wagner G.A., Archaeological application of fission-track dating, *Nuclear Track Detection*, Vol 2, N° 1, 51-64, 1978.
- Wagner G.A., Correction and interpretation of fission track ages, *Lectures in Isotope Geology*, edited by E. Jager/ J.C. Hunziker, Germany, 170-177, 1979.
- Wall I., Use of alternative neutron dosimetry standard fission track dating, *Nuclear Tracks*, V 12, N° 1/6, 887-890, 1986.
- Young P.A., Etching of radiation damage in lithium fluorite, *Nature*, N° 182, 375-377, 1958.