

GEOQUÍMICA uma introdução

Francis Albarède

tradução | Fábio R. D. de Andrade

Apresentação à edição brasileira

Este novo livro do Prof. Francis Albarède inspirou-se, como ele mesmo relata na Introdução, na demanda de geocientistas de outras especialidades por um texto de referência em Geoquímica. O resultado é um volume condensado dos princípios gerais, métodos e aplicações dessa disciplina, que atualmente está presente, de uma forma ou de outra, em quase todos os domínios do conhecimento geológico, e cujos fundamentos os interessados nas Ciências da Terra não podem ignorar.

Para o público brasileiro e de língua portuguesa em geral, a tradução extremamente competente do Prof. Fábio Ramos é muito bem-vinda. Apesar das dificuldades inerentes ao texto, a linguagem flui e consegue transpor para a nossa língua com a clareza e o rigor necessários os conceitos muitas vezes intrincados que o texto original oferece ao leitor. A relevância dessa tradução é ressaltada ainda pelo fato de que os dois únicos livros de Geoquímica traduzidos para o português, da autoria de Brian Mason e Konrad Krauskopf, foram publicados já há quatro décadas.

A partir de uma visão da Terra como sistema, logo no início do livro é proposta a terminologia de reservatórios, componentes e fluxos, prenunciando o viés quantitativo adotado no tratamento dos processos geoquímicos, que será a característica distintiva desta obra.

Os dois primeiros capítulos dedicam-se aos princípios da química que servirão para explicar o comportamento dos elementos na natureza. Mas não se restringem apenas à teoria. À medida que são enunciados os fundamentos científicos, somos levados a apreciar o significado destes no contexto dos processos geológicos. Os dois capítulos seguintes tratam de forma abrangente e absolutamente atualizada dos fundamentos e aplicações dos isótopos estáveis e dos nuclídios radioativos a problemas geológicos.

A teoria referente ao transporte de elementos e à dinâmica dos reservatórios ocupa os dois capítulos seguintes. Seguem-se três capítulos em que os temas abordados referem-se aos componentes do sistema exógeno, a saber: a hidrosfera, a biosfera e a atmosfera. As mudanças químicas envolvidas na formação das rochas sedimentares, metamórficas e ígneas compõem os capítulos seguintes que, tal como os sistemas de baixa pressão e temperatura, merecem tratamento marcado por rigor quantitativo e extensivo uso da geoquímica isotópica. Finalizam o livro um capítulo sobre a origem dos elementos químicos, do Sistema Solar e da Terra, examinada à luz da planetologia comparada, e outro, bastante resumido, sobre o ciclo geoquímico de alguns dos elementos mais comuns encontrados na superfície do nosso planeta.

Acompanha a maioria dos capítulos uma consistente e desafiadora lista de exercícios, muitos dos quais estejam talvez além do alcance dos alunos dos cursos de graduação.

Pela abrangência e profundidade dos temas tratados e pela excelência do trabalho de tradução, este livro certamente será bastante útil não apenas aos estudantes da disciplina, mas a todos os interessados nos conceitos e aplicações da Geoquímica nas diversas áreas das ciências da Terra.

> Sonia Maria Barros de Oliveira Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Apresentação à 1ª edição em inglês

A geoquímica moderna é uma disciplina presente em quase todos os campos das ciências da Terra, desde a medição do tempo geológico, passando pela origem dos magmas, pela evolução dos continentes, dos oceanos e do manto, até a compreensão das mudanças ambientais. A geoquímica é um campo relativamente novo do conhecimento, iniciado por Goldschmidt na década de 1930 e que se expandiu de modo mais marcante a partir da década de 1950. Apesar de haver muitos periódicos dedicados à divulgação da pesquisa em geoquímica, é surpreendentemente pequeno o número de livros-texto de geoquímica geral que cobrem de modo amplo os vários segmentos da geoquímica moderna. Esta é uma das razões que fazem do livro de Francis Albarède um livro oportuno, direcionado aos cursos introdutórios de geoquímica para alunos de graduação. Albarède é autor do aclamado Introduction to Geochemical Modeling (Cambridge University Press, 1995). O presente livro traz uma abordagem ampla dos temas de geoquímica, com ênfase na química inorgânica da matéria condensada de nosso planeta. Apesar de haver surgido como uma tradução para o inglês de um original em francês, este livro é muito mais que uma simples tradução. O texto foi inteiramente revisado e, em algumas partes, expandido. Mesmo assim, mantém um toque francês, em especial na maneira matemática com a qual diversos tópicos são tratados. Esta abordagem é normal para um estudante de graduação na França, mas é inovadora para estudantes e professores de geologia norte-americanos, por exemplo. Assim sendo, se você pretende fazer um curso do tipo "geoquímica para leigos", este livro não é para você. Mas se você está interessado em uma introdução à geoquímica moderna como ciência quantitativa, este livro lhe será muito útil. Francis Albarède escreve com leveza, sem tratar o tema (ou a si mesmo) com excessiva seriedade, apresentando exemplos originais na abordagem de princípios e processos importantes – em geral, seu estilo é informal. Por exemplo, a lista de leituras complementares ao final do livro é dividida em três categorias: A, leitura de

poltrona; B, para estudantes e C, leituras avançadas, onde para cada livro é apresentado um breve resumo de uma ou duas linhas. Muito bom! E, a propósito, o livro foi feito para o público B, mas contém material para todas as três categorias.

O que me agrada em especial neste livro é a abordagem e a escolha dos temas, em combinação com um texto conciso, que deverá abrir o apetite dos estudantes. Em todo o livro, é dada ênfase aos princípios gerais, e não às observações e aos resultados geoquímicos específicos, o que deverá manter este livro atual por um longo período. A partir de uma introdução sobre as propriedades dos átomos e núcleos dos elementos químicos, o autor discute princípios de fracionamento e mistura de isótopos e de elementos, geocronologia e uso de traçadores radiogênicos na caracterização de reservatórios e fontes, transporte geoquímico por advecção e difusão, o conceito de temperatura de fechamento, cromatografia e taxas de reação em sistemas de larga escala, como os oceanos, a crosta e o manto. Na parte inicial, a abordagem é essencialmente teórica, com a descrição matemática do comportamento e da interação de reservatórios simples e múltiplos. Segue-se um capítulo sobre "águas no presente e no passado" que cobre tópicos como solubilidade, interação água-rocha, erosão, rios e oceanos, e mudanças climáticas no Pleistoceno. A partir deste ponto, o autor se dedica à Terra sólida, discutindo a evolução do manto e da crosta, e a geoquímica dos magmas. Por fim, são abordados fenômenos em escala ainda maior, como a formação dos elementos químicos nas estrelas, a formação do Sistema Solar e a idade e a composição da Terra, da Lua e de Marte.

A mensagem que este livro transmite aos estudantes é da geoquímica como ciência quantitativa, que trouxe contribuições decisivas para a compreensão dos tópicos acima mencionados. Assim sendo, tornou-se uma das disciplinas centrais em geociências, um aspecto que nem sempre é contemplado nos currículos dos cursos de graduação. Este livro vem auxiliar na correção desta deficiência de formação dos geocientistas. É um livro inspirador; espero que você tenha prazer em sua leitura, assim como eu.

> Albrecht W. Hofmann Max Planck Institute for Chemistry, Mainz

Agradecimentos

Eu gostaria de agradecer a todos que contribuíram para o sucesso da primeira edição deste livro. As discussões com Philippe Bonté, Dominique Boust, Hervé Cardon, Bill McDonough, Mireille Polvé, Yannick Ricard, Simon Sheppard e Pierre Thomas foram muito importantes. Agradeço pela leitura crítica do manuscrito original em francês por Janne Blichert-Toft, Fréderic Chambat, Michel Condomines, Don Francis, John Ludden, Philippe Vidal e pelos estudantes de graduação da ENS de Lyon, que permitiram a correção de vários erros de forma e conteúdo. Dave Manthey gentilmente permitiu a reprodução de gráficos do *Orbital Viewer*. Os numerosos erros sintáticos da primeira versão foram cuidadosamente corrigidos por Agnès Ganivet. Eu gostaria de agradecer a Nick Arndt, Edouard Bard, Janne Blichert-Toft, Marc Chaussidon, Al Hofmann, Dan McKenzie, Bruce Nelson, Simon Sheppard e Jacques Treiner pela revisão do texto em inglês. Agradeço a Chris Sutcliffe pelo trabalho de tradução e edição, e a Lesley Thomas pela eficiência no trabalho como copidesque.

Além destes nomes, na segunda edição contei com a ajuda de novos amigos e colegas. As revisões detalhadas feitas por Janne Blichert-Toft e Simon Sheppard contribuíram em muito para a correção e melhoria do texto. Comentários científicos e editoriais foram feitos em capítulos específicos por Vincent Balter, Gilles Dromart, Toshi Fujii, Stephane Labrosse, Bruno Reynard e Doug Rumble. Agradecimentos especiais a Tsuyoshi Iizuka, Bruno Reynard, Doug Rumble e Ivan Vlastelic por permitirem a utilização de materiais inéditos nesta segunda edição, e a Barry Bickmore, Fábio R. D. de Andrade, Peter Kolesar, Ran Qin e John Rudge por apontarem erros na primeira edição. No trabalho cuidadoso de copidesque feito por Zoë Lewin, alguns problemas também foram identificados. Gostaria de agradecer ao Educational Technology Clearinghouse (University of South Florida, http://etc.usf.edu/clipart) pela permissão de uso dos *cliparts*.

O trabalho na Ecole Normale Supérieure de Lyon tem sido um provilégio, tanto pelo nível intelectual dos pesquisadores e estudantes, como pelo

empenho acadêmico dos diretores Bernard Bigot, Phillippe Gillet e Jacques Samarut. Este livro, assim como os anteriores, deve sua existência a esta conjunção. Gostaria de expressar minha gratidão à minha esposa, Janne Blichert-Toft, por permitir, sem reclamar, esta intromissão em nossa vida pessoal e pelo constante apoio. Durante a confecção deste livro, particularmente da primeira edição, devo agradecimentos ao Institut Universitaire de France, que me permitiu dedicar mais tempo à pesquisa - acho justo que esta disponibilidade tenha sido convertida em uma contribuição ao ensino da geoquímica.

Por fim, agradecimentos especiais a Fondation des Treilles: em nenhum outro lugar do mundo um livro pode ser preparado em um ambiente tão magnífico como este, digno de Platão e Virgílio, cercado de amigos e pessoas atenciosas. A parte final do livro foi feita na Rice University, em Houston, onde Cin-Ty Lee e Alan Levander dispuseram de um tempo precioso, além de suas obrigações diárias.

Sumário

Capitulo 1 — As Propriedades dos Elementos, 21
1.1 A tabela periódica 23
1.2 Ligações químicas
1.3 Estados da matéria e o ambiente atômico dos elementos 32
1.4 Classificação geoquímica 34
1.5 Os diferentes reservatórios e suas composições 36
1.6 O núcleo e a radioatividade 37
Exercícios
Capítulo 2 — Conservação da Massa e Fracionamento Elemental, 43
2.1 Conservação da massa
2.2 Fracionamento elemental 49
2.3 Filmes e interfaces 55
2.4 Processos de destilação 56
Exercícios
Capítulo 3 — Fracionamento de Isótopos Estáveis, 65
3.1 Princípios do fracionamento de isótopos estáveis 66
3.2 Notação delta e outras
3.3 Hidrogênio 82

Capítulo 7 — A Química das Águas Naturais, 167
7.1 Conceitos básicos
7.2 Diagramas de dominância
7.3 Especiação em soluções
7.4 Reações água–sólido
7.5 Química de eletrólitos
7.6 Atividade biológica 176
7.7 O sistema carbonato
7.8 Precipitação, rios, intemperismo e erosão
7.9 Elementos de química marinha 186
Exercícios
Capítulo 8 — Biogeoquímica, 197
8.1 O registro geológico
8.1 O registro geológico 197 8.2 Aspectos específicos da atividade biológica 199
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica 199 8.3 A química da vida 202 8.4 Biominerais 205 8.5 Controle biológico do sistema atmosfera—oceano 207
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica1998.3 A química da vida2028.4 Biominerais2058.5 Controle biológico do sistema atmosfera—oceano2078.6 Transformação diagenética da matéria orgânica208
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica1998.3 A química da vida2028.4 Biominerais2058.5 Controle biológico do sistema atmosfera—oceano2078.6 Transformação diagenética da matéria orgânica2088.7 Biomarcadores215
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica1998.3 A química da vida2028.4 Biominerais2058.5 Controle biológico do sistema atmosfera—oceano2078.6 Transformação diagenética da matéria orgânica2088.7 Biomarcadores215
8.2 Aspectos específicos da atividade biológica1998.3 A química da vida2028.4 Biominerais2058.5 Controle biológico do sistema atmosfera—oceano2078.6 Transformação diagenética da matéria orgânica2088.7 Biomarcadores2128.8 Metais na matéria orgânica212

9.3 O ambiente geoquímico e a origem da vida 232

Capítulo 10 — Reações Minerais, 235
10.1 Diagênese inicial 237
10.2 Reações hidrotermais 239
10.3 Metamorfismo 244
10.4 Razão água/rocha
Exercícios
Capítulo 11 — A Terra Sólida, 253
11.1 A variabilidade geoquímica dos magmas 256
11.2 Magmatismo e ambientes tectônicos 266
11.3 Convecção do manto
11.4 O crescimento da crosta continental 280
Capítulo 12 — A Terra no Sistema Solar, 287
12.1 A formação dos elementos
12.2 A formação do Sistema Solar 295
12.3 Condensação de material planetário 299
12.4 A composição da Terra e de seu núcleo, e a origem da água do mar . 302
12.5 O Sistema Solar jovem 307
12.6 A Lua 315
12.7 Marte
12.8 Vênus 322
12.9 Atmosferas planetárias 323
Exercícios
Capítulo 13 — Elementos Selecionados, 333
13.1 Silício
13.2 Alumínio
13.3 Potássio
13.4 Sódio 338

13.5 Magnésio
13.6 Cálcio 341
13.7 Ferro 342
13.8 Enxofre
13.9 Fósforo
13.10 Carbono
Apêndice A — Composição dos Principais Reservatórios Geológicos, 351
Apêndice B — A Equação de Mistura para Razões, 355
Apêndice C — Revisão de Termodinâmica, 357
Apêndice D — A Escala do Tempo Geológico, 366
Apêndice E — Revisão dos métodos analíticos, 367
Medidas de concentração 367
Medidas de composições isotópicas
Apêndice F — Constantes Físicas e Geofísicas, 375
Apêndice G — Equações Referentes ao Tempo de Residência, 376
Apêndice H — A Atmosfera Adiabática, 378
Referências Bibliográficas, 381
Leituras Complementares, 386
Índice remissivo, 389

2.3 Filmes e interfaces

As rochas são essencialmente constituídas por minerais, mas podem conter também materiais intersticiais de dimensões muito pequenas, tipicamente abaixo de 10 nanômetros (1 nm = 10^{-9} m). É o caso do cimento das rochas sedimentares e de alguns minerais em rochas ígneas e metamórficas, como apatita, óxidos, carbonatos, argilominerais, formados pela percolação de fluidos aquosos ou carbonatados. Os xenólitos peridotíticos em basaltos podem apresentar superfícies brilhantes em razão do recobrimento por um filme de material vítreo de origem magmática. Sabe-se que, em muitos casos, os mecanismos de segregação por difusão separam elementos incompatíveis com a estrutura da olivina em rochas do manto (p. ex. Ti, Ca, Al), concentrando-os em fases minerais pouco definidas, de dimensões nanométricas.

Duas questões principais surgem com relação aos filmes e às interfaces. Em primeiro lugar, a energia dos minerais nessa escala de tamanho compreende a soma de dois termos: a energia do volume, que até este ponto era a única forma de energia que vinha sendo considerada, e a energia da superfície, que é a energia adicional referente às ligações pendentes ou não satisfeitas nos limites da estrutura cristalina. Não é, portanto, adequado tratarmos as fases presentes em cristais muito pequenos, formados por poucas celas unitárias, da mesma forma como tratamos cristais de tamanho grande. Em segundo lugar, devemos considerar a possibilidade de essas fases intersticiais conterem proporções substanciais do conjunto de elementos que constituem uma rocha. Consideremos uma rocha ideal, formada por cristais esféricos de olivina, com raio homogêneo igual a a, cobertos por uma película ou filme de espessura δa . Consideremos, ainda, um elemento cuja concentração na rocha total seja C_0 , no mineral seja C_R , e cujo coeficiente de partição entre o filme intersticial e o mineral seja D_f . Para fazermos o cálculo da contribuição do filme na composição total da rocha, devemos calcular a fração em massa do filme, F_f , segundo a equação:

$$F_f = \frac{4\pi a^2 \delta a}{\frac{4}{3}\pi a^3 + 4\pi a^2 \delta a} = \frac{3\delta a/a}{1 + 3\delta a/a}$$
 Eq. 2.18

e, então, escrever o balanço de massas como:

$$C_0 = (1 - F_f)C_R + F_f D_f C_R$$
 Eq. 2.19

Como $F_f \ll 1$, é claro que o impacto da composição do filme na composição rocha total apenas é perceptível se $F_fD_f\approx 1$. Por exemplo, em um filme de 100 nm de espessura envolvendo cristais de olivina com 1 mm de raio, esse efeito é apenas perceptível para elementos com $D_f > 10^4$. Esse caso pode ser particularmente importante para elementos litófilos de íons grandes (*largeion lithophile elements*, *LILE*), tais como U, Th e Ba; a parte mais externa dos minerais deve, portanto, ser cuidadosamente removida antes de uma análise. Um procedimento adotado nesses casos é selecionar ao microscópio óptico os grãos de minerais recobertos por filmes e submetê-los a um tratamento de lixiviação (dissolução parcial em ácido forte) antes de proceder à dissolução completa. Entretanto, são extremamente raras as situações em que a composição dos filmes intersticiais tem papel preponderante na composição da rocha total ($D_f F_f \gg 1$).

2.4 Processos de destilação

A destilação do álcool é um processo que visa aumentar a concentração de álcool etílico no condensado resultante da ebulição do vinho ou de qualquer outra bebida alcoólica fermentada de baixa teor. Esse é um exemplo cotidiano de um processo de destilação. Em termos gerais, a destilação é um processo no qual uma quantidade finita de substância muda de fase e o produto dessa transformação é isolado. Um resultado previsível é o progressivo fracionamento químico ou isotópico do sistema. Esse processo ocorre naturalmente em vários contextos geológicos:

- cristalização fracionada de magmas, em que os sólidos, denominados cumulados, são sucessivamente isolados do magma residual;
- fusão fracionada do manto, produzindo líquidos que são imediatamente extraídos das rochas-fonte;
- condensação progressiva de vapor de água atmosférica, ao longo da qual a água de precipitação perde contato com o vapor de água das nuvens na alta atmosfera;
- ebulição de sistemas hidrotermais.

Pode-se demonstrar (ver Box 2.1) que as mudanças na concentração $C_{\rm res}^i$ de um elemento i na fase residual, durante a formação de uma nova fase, obedece à lei de Rayleigh:

$$d \ln C_{\text{res}}^i = (D^i - 1) d \ln f$$
 Eq. 2.20

onde D^i é o coeficiente de partição global entre a nova fase e a fase residual (a ordem dos fatores, nesse caso, é essencial) e f é a fração de massa da fase residual em relação à massa original. A forma mais comum dessa equação é:

$$C_{\text{res}}^i = C_0^i f^{D^i - 1}$$
 Eq. 2.21

onde C_0^i é a concentração do elemento i na fase parental ou original, ou seja, para f=1.

Por outro lado, em razão do fracionamento reverso de $^{18}{\rm O}/^{16}{\rm O}$ entre albita e água, a interação das rochas com água do mar em temperaturas de $\approx 300^{\circ}{\rm C}$ reduz os valores de $\delta^{18}{\rm O}$. Esse fenômeno é claramente perceptível nos baixos valores de $\delta^{18}{\rm O}$ em rochas gabroicas de ofiolitos, amplamente consideradas como a parte profunda da crosta oceânica exposta à interação com água do mar nessa faixa de temperaturas.

A distribuição dos isótopos de oxigênio em ambientes naturais é resumida na Fig. 3.9. A interação da água do mar com as rochas, especialmente nas cadeias meso-oceânicas, é considerada a principal responsável pelos valores de ¹⁸O/¹⁶O na água do mar atual: ao longo do tempo geológico, a água do mar tem circulado em sistemas hidrotermais submarinos e sua composição isotópica tem se equilibrado com o oxigênio contido nos basaltos em temperaturas médias na faixa de 275°C, nos complexos vulcânicos das cadeias meso-oceânicas. Aos efeitos puramente térmicos deve ser acrescentado o efeito da interação com a água meteórica depletada em ¹⁸O e D, o qual, como discutido a seguir, chega a ser espetacular em alguns campos geotermais perimagmáticos modernos e antigos. Os isótopos de hidrogênio e oxigênio trazem evidências de interações de baixa profundidade, indicando que a maioria das rochas plutônicas de aspecto fresco pode ter interagido com soluções contaminadas por fluidos meteóricos.

3.5 Carbono

O carbono possui dois isótopos estáveis de massa 12 e 13, com abundâncias relativas de 98,89 e 1,11%, respectivamente. O padrão consagrado de δ^{13} C é o carbonato dos fósseis de belemnites da Formação Pee Dee (*Pee Dee belemnites*, *PDB*), nos EUA. Apesar de ser menos abundante que o oxigênio, o carbono é amplamente distribuído na natureza. As diferentes formas de íons carbonato dissolvidas nos oceanos (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) e o carbono atmosférico são reservatórios pequenos em comparação com as rochas carbonáticas e o carbono do manto, mas são de grande importância para nós. O carbono pode se apresentar na forma reduzida (C, CH_4 , matéria orgânica) ou oxidada (CO, CO_2). Ele ocorre em diferentes formas no manto, em abundâncias relativas que não são bem conhecidas. O valor médio de $\delta^{13}C$ terrestre é, possivelmente, próximo a -7%.

A principal reação na geoquímica isotópica do carbono é:

$$CH_4 + 2O_2 \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$$
 Eq. 3.39

De modo contrário às reações de substituição vistas até aqui, as duas moléculas de carbono que participam dessa reação têm configurações muito diferentes e, portanto, diferentes modos normais de vibração (Fig. 3.3).

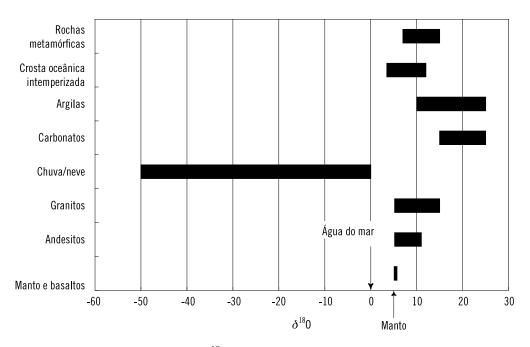


Fig. 3.9 Distribuição de valores de δ^{18} O em rochas e águas naturais. Note a composição isotópica da água do mar em 0% e a do manto em 5,5%. O equilíbrio das rochas sedimentares e metamórficas com a água do mar eleva os valores de δ^{18} O dessas rochas e diminui o da água do mar. A ampla faixa de composição isotópica da água meteórica decorre das precipitações atmosféricas, que ocorrem a baixas temperaturas

Adicionalmente, o número de configurações simétricas dos reagentes e dos produtos é muito diferente. O fracionamento isotópico induzido por essas reações é, portanto, particularmente forte, sobretudo em baixas temperaturas: o valor de δ^{13} C de CO₂ é 80% mais alto que o de CH₄ a 0°C; essa diferença é 33‰ a 200°C e de 10‰ a 700°C. Este é um indício de que os processos biológicos têm forte impacto na geoquímica isotópica de carbono. A reação química representada na Eq. (3.39), lida da esquerda para a direita, libera energia por oxidação, ou seja, é uma versão simplificada da respiração e produz CO2 com valores elevados de δ^{13} C. Da direita para a esquerda, a reação não é espontânea e necessita da energia solar para ocorrer: a fotossíntese libera oxigênio e armazena carbono reduzido e com baixos valores de δ^{13} C nas plantas. Por que os produtos finais não têm a mesma composição isotópica dos reagentes, como sugerido pela reação? Isso ocorre porque as reações são complexas e envolvem etapas sucessivas de troca de carbono no interior das células, cujos produtos intermediários se perdem. Na respiração, o CO₂ liberado é isotopicamente tamponado pelo material biológico.

Além do fracionamento entre carbono reduzido e CO_2 , a razão $^{13}C/^{12}C$ também se fraciona em baixas temperaturas entre CO_2 atmosférico, espécies

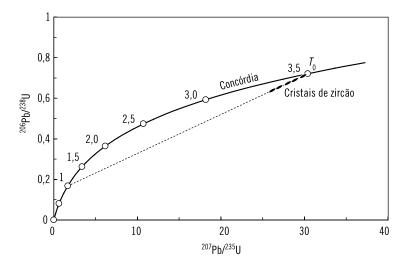


Fig. 4.7 A curva da concórdia é o alinhamento de pontos de mesma idade obtidos pelos métodos 235 U- 207 Pb e 238 U- 206 Pb. Os números sobre a curva (1, 2,0, 2,5 etc.) indicam a idade em bilhões de anos. Cristais de zircão extraídos de uma amostra e indicados por elipses negras fornecem uma idade T_0 de cristalização de 3,5 Ga com um sobrecrescimento de idade 1,0 Ga. A linha tracejada representa a linha de mistura entre as duas gerações de cristais de zircão

alinhamentos no diagrama de concórdia, e os interceptos desses alinhamentos com a curva concórdia fornecem dados geocronológicos relevantes.

4.3 Método da isócrona

Os minerais e as rochas podem conter, no momento de sua formação, isótopos radiogênicos que são usados em métodos de datação. O nuclídeo filho pode estar presente em concentrações grandes, porém desconhecidas. O método da isócrona foi desenvolvido para permitir a datação em sistemas desse tipo, nos quais, no momento inicial, há a presença do isótopo radiogênico em quantidades significativas em relação às quantidades produzidas posteriormente por decaimento radioativo. A hipótese-chave desse método é de que a composição isotópica inicial do elemento ao qual pertence o isótopo radiogênico, apesar de ser desconhecida, é constante em todas as amostras analisadas. Considera-se que a homogeneização isotópica tenha sido completa no tempo inicial t = 0, como no caso da cristalização de minerais a partir de um magma ou da água do mar, em que a cristalização ocorre em um intervalo de tempo muito pequeno em comparação com a idade da rocha. Um grande número de sistemas geocronológicos são usados dessa forma: ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr, ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd, ¹⁷⁶Lu-¹⁷⁶Hf e ¹⁸⁷Re-¹⁸⁷Os são alguns exemplos (note que os sistemas geocronológicos são denominados pelos isótopos pai e filho separados por um hífen, nessa sequência). Além do aspecto geocronológico, as variações nas abundâncias dos isótopos radiogênicos são usadas no estudo de diversos processos geológicos. Consideremos, por

exemplo, o sistema ¹⁴⁷Sm-¹⁴³Nd, onde o isótopo de referência usado é ¹⁴⁴Nd, e substituímos na Eq. (4.13) P por ¹⁴⁷Sm, D por ¹⁴³Nd e D' por ¹⁴⁴Nd. Em um sistema fechado, a equação dessa isócrona é:

$$\left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t} = \left(\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{0} + \left(\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}\right)_{t} \left(e^{\lambda_{147}\text{Sm}t} - 1\right)$$
Eq. 4.28

Uma isócrona (Fig. 4.3) pode ser formada, por exemplo, por amostras de basalto formadas em um mesmo tempo t, extraídas de uma mesma fonte mantélica, com a mesma razão (143 Nd/144 Nd)0, mas com razões (147Sm/144Nd) diferentes em função de diferentes graus de fusão parcial; a idade de formação é dada pela inclinação (coeficiente angular) da isócrona. Em geral, considera-se que, para uma isócrona ser válida, as rochas devam ser "cogenéticas" e a homogeneidade isotópica inicial deva ser perfeita. Entretanto, o avanço das técnicas e dos equipamentos analíticos tem mostrado que, a partir de um certo nível de precisão, a hipótese de homogeneidade isotópica inicial deixa de ser válida. De modo menos conservador e mais realista, podemos considerar que a variabilidade isotópica inicial deva ser desprezível em comparação com a variabilidade resultante da acumulação de nuclídeos radiogênicos: isso explica por que as isócronas de rochas antigas, como as obtidas em meteoritos ou em rochas da Lua, têm um melhor "aspecto" que as isócronas de granitos recentes, e por que as isócronas de sistemas antigos podem ser obtidas com amostras que não pertencem a um meio necessariamente homogêneo,

(p. ex. conjuntos de rochas sedimentares).

As isócronas podem ser afetadas por subsequentes perturbações em um sistema fechado. Consideremos, por exemplo, uma série de basaltos formados de uma mesma fonte mantélica no Arqueano, há 2,7 bilhões de anos, e que passaram por uma intensa perturbação térmica durante um processo orogênico, há 600 milhões de anos, quando foram submetidos a temperaturas de 600 a 800°C. O metamorfismo produziu novos minerais, provavelmente uma assembleia de granada e piroxênio em uma rocha conhecida como eclogito. Suponhamos que uma distância média d possa ser definida para a migração por difusão dos átomos de Sm e Nd durante a

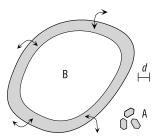


Fig. 4.8 Sistema fechado e sistema aberto. Se considerarmos que durante uma perturbação metamórfica um elemento irá se deslocar por difusão por uma distância d, os sistemas pequenos (minerais A) irão ser mais afetados ou mais "abertos" que os sistemas maiores (amostra grande B), onde apenas as partes mais externas irão sofrer equilíbrio isotópico com o meio. As áreas sombreadas representam o material submetido a trocas isotópicas

recristalização metamórfica, variando provavelmente entre alguns milímetros e alguns centímetros (Fig. 4.8). Se nossa amostra for muito menor que d, micro-organismos. Essas reações estão por trás da dissolução de nódulo de manganês e da formação de pirita sedimentar, entre outros. Elas serão discutidas em detalhe no Cap. 10.

A difusão também está presente no crescimento cristalino de minerais a partir de soluções e magmas: um cristal de olivina que cresce a partir de um magma basáltico encontra-se envolto por uma camada de líquido empobrecida nos componentes essenciais que formam o mineral, principalmente Mg. Essa camada pode, em alguns casos, ser observada ao microscópio. A difusão permite que haja um suprimento dos elementos para a continuidade do crescimento cristalino. No manto terrestre, considera-se que a homogeneização da composição a distâncias maiores que dez metros é possível, em razão das perturbações causadas pela convecção. Por outro lado, a difusão permite que a homogeneização ocorra em pequena escala, em distâncias da ordem de poucos centímetros.

5.3 Cromatografia

Imagine a seguinte situação: em um dia de calor, há uma manifestação em marcha por uma longa avenida, cercada por cafés e lanchonetes com varandas sombreadas. É muito provável que alguns dos participantes, de tempos em tempos, não resistam à tentação e parem por alguns minutos para se refrescar, antes de retornar à caminhada; e que outros participantes façam pausas mais longas. Podemos imaginar como estará nossa manifestação após algumas horas: uma comissão de frente composta por um pequeno número de manifestantes impecáveis e sóbrios, seguida por um grupo mais animado, dos que fizeram pausas pelo caminho. Esse tipo de mecanismo é o princípio da separação cromatográfica.

Na química analítica, a cromatografia é uma técnica de separação de elementos baseada na percolação de um líquido (eluente ou fase móvel) através de uma matriz porosa (fase estacionária composta, por exemplo, por uma resina de trocas iônicas) e na troca de elementos entre ambos. Os diferentes graus de afinidade entre a fase estacionária e os elementos fazem com que estes atravessem a matriz com velocidades diferentes e, em alguns casos, se separem. Nas rochas, um processo similar ocorre quando fluidos geológicos se movem pelos poros de sedimentos na diagênese ou por camadas de rochas durante o metamorfismo: em virtude do grande volume de fluidos e da ampla variação de reatividade entre os elementos, é comum que ocorra uma separação química significativa na fase fluida e respectivas modificações mineralógicas e geoquímicas na rocha (matriz).

O fluxo em um sistema de duas fases, como, por exemplo, a água de um aquífero em um solo poroso, ou um líquido magmático em uma matriz

fundida de rocha, ou partículas em sedimentação no oceano, é um processo mais complexo. As equações que descrevem a cromatografia são sofisticadas porque, além das equações de continuidade e de conservação para cada espécie em cada fase (p. ex. sólido, líquido), temos que adicionar as condições que descrevem a transferência entre as fases, como a cinética das mudanças de fase (fusão, dissolução ou cristalização) e o fracionamento químico. A concentração de um elemento i na fase fluida intersticial em movimento (líquido) pode geralmente ser descrita por um balanço do tipo:

$$\frac{dC_{liq}^{i}}{dt} = difusão + advecção + mudanças de fases$$
 Eq. 5.18

Podemos, como exemplo, simplificar esses conceitos, ignorando os termos referentes à difusão e às transferências nas mudanças de fases. O efeito da advecção seria, portanto, dominante. Podemos denominar de $v_{\text{líquido}}$ a velocidade do líquido em relação à matriz sólida e de v^i a velocidade média do elemento $i(v^i < v_{líquido})$. A teoria da cromatografia é bastante complexa, mas podemos contornar algumas dificuldades considerando que o fluxo de matéria de i em movimento com velocidade $v_{\text{líquido}}$ seja igual à soma dos fluxos de i em movimento com a velocidade do elemento $v_{\text{líquido}}C^i$ tanto no sólido como no líquido:

$$\varphi v_{\text{líquido}} C^i_{\text{líquido}} \approx \varphi v^i C^i_{\text{líquido}} + (1 - \varphi) v^i C^i_{\text{sólido}}$$
 Eq. 5.19

(note que os fluxos devem ser ponderados pela porosidade φ para o líquido e pela fração $1-\varphi$ para a matriz). Essa equação pode ser rearranjada como:

$$v^{i} \approx \frac{\varphi}{\varphi + (1 - \varphi) C_{\text{solido}}^{i} / C_{\text{líquido}}^{i}} v_{\text{líquido}}$$
 Eq. 5.20

Podemos usar a definição usual de coeficiente de partição D^i = $C^i_{
m solido}/C^i_{
m líquido}$. Os íons que migram com a água de um aquífero sem interagir com a rocha $\left(D^i \approx 0\right)$ têm movimento mais rápido do que os íons que participam das trocas entre água e rocha $(D^i \gg 0)$, e que passam boa parte de seu tempo de trânsito ligados à rocha sólida. Por exemplo, o íon cloreto não tem afinidade por minerais e se movimenta na mesma velocidade da água percolante, enquanto íons como Zn²⁺ e Pb²⁺ são rapidamente absorvidos pela superfície dos minerais e são muito retardados em função dessa reatividade. Esse é o mecanismo natural de purificação de águas subterrâneas. O controle da dispersão de actinídeos radioativos em depósitos de lixo nuclear também se vale desse princípio, pois esses elementos normalmente têm coeficientes de partição mineral/água $D^i\gg 0$.

Consideremos uma situação em que a razão $C^i_{
m solido}/C^i_{
m líquido}$ e, portanto, a velocidade de *i* em uma fase móvel intersticial, dependa da concentração.