

GEOQUÍMICA 0440201

AULA 2 21/03/2017

Prof. R. Bertolo - bertolo@usp.br

Prof. Patricio Montecinos Munoz - patricio.m.munoz@usp.br

AULAS E MATERIAL COMPLEMENTAR :

[HTTP://WWW.IGC.USP.BR/INDEX.PHP?ID=841](http://www.igc.usp.br/index.php?id=841) [DISCIPLINASWEB]

[HTTPS://EDISCIPLINAS.USP.BR/COURSE/VIEW.PHP?ID=39577](https://edisiplinas.usp.br/course/view.php?id=39577) [STOA]

GEOQUÍMICA 0440201

TEMÁTICAS

- Cadeia de argumentos
- Propiedades químicas periódicas [tendências]
 - Classificações geoquímica de elementos
 - Propiedades geoquímicas de elementos
- Isotopos e radioatividade – mapa conceitual radioatividade
 - Mapas conceituais
 - Lista 2

CADEIA DEDUTIVA DE ARGUMENTOS

O objetivo final de Geoquímica é caracterizar e quantificar ciclos de elementos químicos entre reservatórios terrestres....

Para tanto precisamos considerar as propriedades geoquímicas dos elementos

Logo... as prop's geoquímicas são um reflexo da posição do elemento químico na tabela periódica...

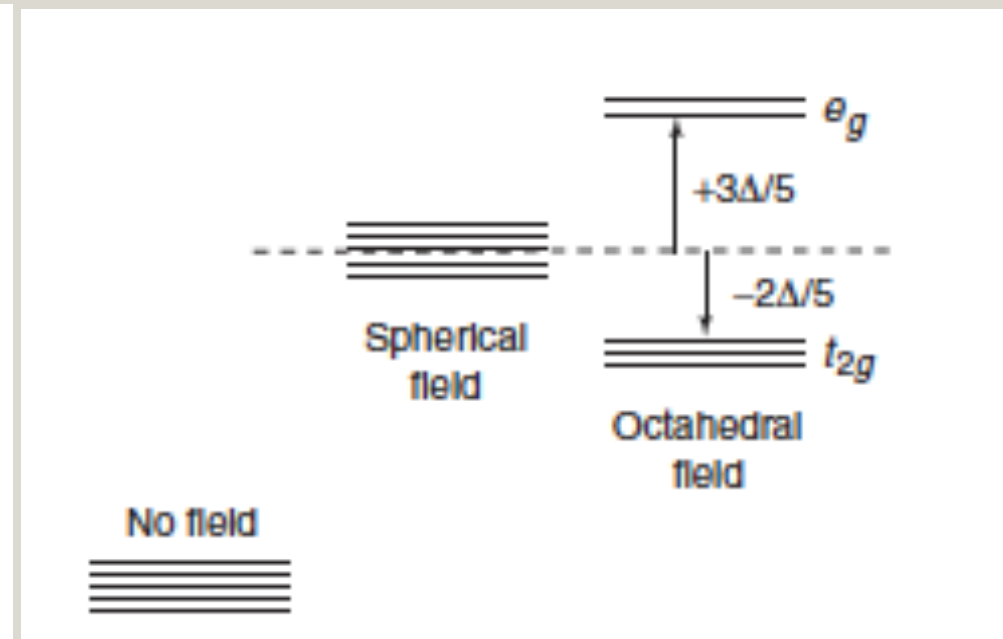
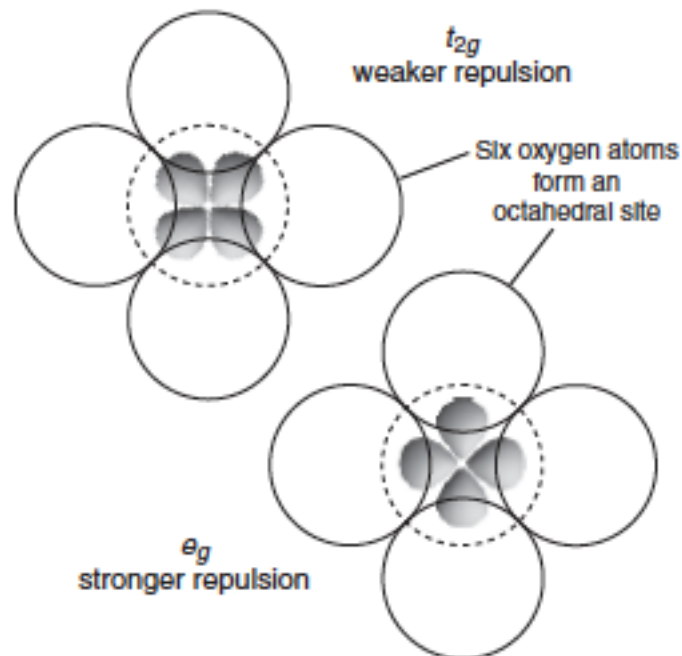
Isa é uma tabela cujas tendências são controladas por uma lista de números quânticos Os quais compõem uma configuração eletrônica única para cada elemento....

Para cada elemento químico atribuem-se um conjunto específico de números [índices] quânticos... Que caracterizam sua posição na Tabela Periódica..

Então ... em 4 passos fomos da Geoquímica para Física Quântica... ERGO, devemos reconhecer o link íntimo entre Geoquímica e Fís. Quântica.... Ou bem reconhecer o embasamento quântico que sustenta nossa disciplina.... Veremos um exemplo ilustrativo [slides 4-6]

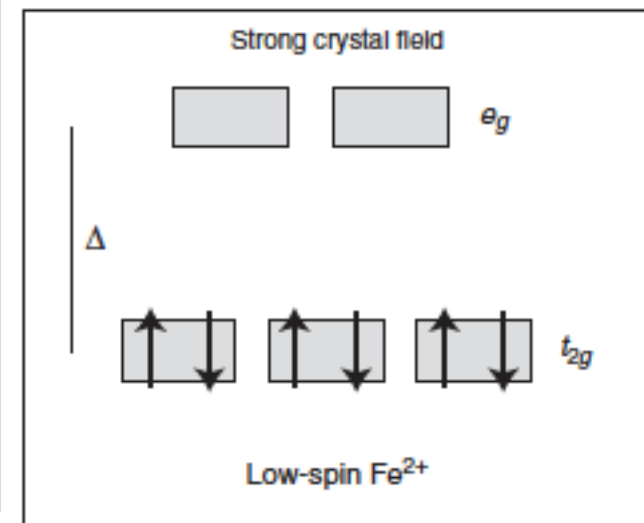
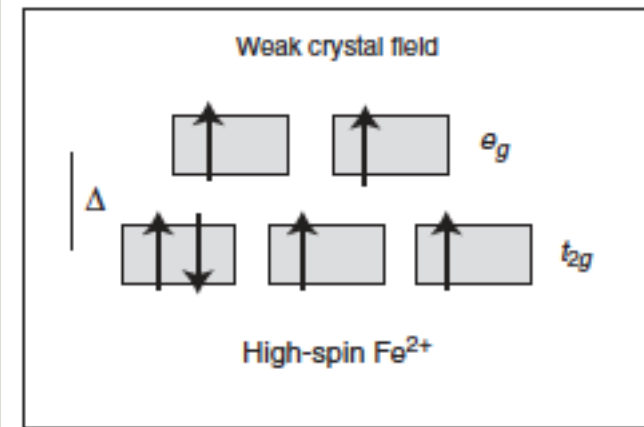
LINK DIRETO: QUÂNTICA – COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO FERRO

- O link mencionado corresponde a configuração do íon Fe^{2+} no ambiente cristalino....
- Em geral os elementos metálicos de transição podem ser apresentar no ambiente cristalino, e diferem pelo preenchimento da camada d [$L=2$]. Essa apresenta dois orbitais bem peculiares....
- Dois orbitais, os e_g , apresentam lóbulos nos eixos coordenados e os elétrons apontam na direção dos átomos de oxigênio que formam o octaedro.... A repulsão é fortes sendo necessária superar a barreira de energia para preencher orbital e_g
- Três orbitais, es t_{2g} , apresentam lóbulos entre os eixos coordenados não apontando em direção dos átomos de oxigênio apresentando um menor grau de repulsão
- Então a configuração t_{2g} precisa $-2\Delta/5$ de energia para se formar desde um configuração esférico
- Enquanto que a configuração e_g precisa $+3\Delta/5$ de energia para se formar
- Δ significa energia de ligação [entre átomos]



LINK DIRETO: QUÂNTICA – COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO FERRO

- Se a energia de repulsão for maior que Δ [energia ligação] então os elétrons poderão ocupar os orbitais e_g ...
- Enquanto que se a energia de repulsão for menor que Δ então todos os elétrons vão ocupar orbitais t_{2g}
- A importância desta descoberta deu início a uma série de estudos de transição de spin Existe toda uma rama da geofísica que estuda este tipo de fenômeno...
- Lembremos da regra de Hund....
- Mais ainda a configuração de spin baixo possui menor energia livre de Gibbs sendo estável em condições PT do manto inferior....
- A configuração do spin eletrônico do condiciona fortemente as propriedades sísmicas, geoquímicas e elétricas do manto...
- Sendo predominante a configuração de spin alto no manto superior
- E mais estável a configuração t_{2g} , de spin baixo, no manto inferior...
- Vide próxima slide...



LINK DIRETO: QUÂNTICA – COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO FERRO

- O uso do spin eletrônico do Ferro tem uma primeira publicação em 2004... *Proceedings of the National Academy of Sciences* – USA....

Electronic spin state of iron in lower mantle perovskite

Jie Li^{*†}, Viktor V. Struzhkin^{*}, Ho-kwang Mao^{*}, Jinfu Shu^{*}, Russell J. Hemley^{*}, Yingwei Fei^{*}, Bjorn Mysen^{*}, Przemek Dera^{*}, Vitali Prakapenka[‡], and Guoyin Shen[‡]

^{*}Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road NW, Washington, DC 20015; and [†]Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439

The electronic spin state of iron in lower mantle perovskite is one of the fundamental parameters that governs the physics and chemistry of the most voluminous and massive shell in the Earth. We present experimental evidence for spin-pairing transition in aluminum-bearing silicate perovskite (Mg,Fe)(Si,Al)O₃ under the lower mantle pressures. Our results demonstrate that as pressure increases, iron in perovskite transforms gradually from the initial high-spin state toward the final low-spin state. At 100 GPa, both aluminum-free and aluminum-bearing samples exhibit a mixed spin state. The residual magnetic moment in the aluminum-bearing perovskite is significantly higher than that in its aluminum-free counterpart. The observed spin evolution with pressure can be explained by the presence of multiple iron species and the occurrence of partial spin-pairing transitions in the perovskite. Pressure-induced spin-pairing transitions in the perovskite would have important bearing on the magnetic, thermoelastic, and transport properties of the lower mantle, and on the distribution of iron in the Earth's interior.

TABELA PERIÓDICA

- Os elementos químicos estão **organizados** em ordem de **aumento do número atômico** (Z) dentro da tabela periódica. A carga no núcleo (Z) e o número de elétrons em um átomo neutro determina a ordem em que o elemento ocorre.
- as **linhas horizontais** são conhecidas como **períodos**, indica o número de **níveis ocupados pelos elétrons**.
- As **colunas verticais** da tabela periódica são os **grupos**, e o número em cada coluna (I, II, III) são igual ao número de elétrons presentes na camada mais externa (camada de valência).
- Nas colunas, ou grupos, os elementos compartilham as propriedades químicas mais importantes.
- As propriedades dos elementos (tamanho atômico, potencial de ionização, eletronegatividade) variam de modo periódico dentro da Tabela Periódica, acompanhando as variações na configuração eletrônica.

TABELA PERIÓDICA

	IA																	VIII	
1	1 H 1s ¹																		2 He 1s ²
2	3 Li 2s ¹	4 Be 2s ²																	
3	11 Na 3s ¹	12 Mg 3s ²																	
4	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 3d ¹	22 Ti 3d ²	23 V 3d ³	24 Cr 3d ⁵	25 Mn 3d ⁵	26 Fe 3d ⁶	27 Co 3d ⁷	28 Ni 3d ⁸	29 Cu 3d ¹⁰	30 Zn 3d ¹⁰	31 Ga 4p ¹	32 Ge 4p ²	33 As 4p ³	34 Se 4p ⁴	35 Br 4p ⁵	36 Kr 4p ⁶	
5	37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 4d ¹	40 Zr 4d ²	41 Nb 4d ⁴	42 Mo 4d ⁵	43 Tc 4d ⁶	44 Ru 4d ⁷	45 Rh 4d ⁸	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 4d ¹⁰	48 Cd 4d ¹⁰	49 In 5p ¹	50 Sn 5p ²	51 Sb 5p ³	52 Te 5p ⁴	53 I 5p ⁵	54 Xe 5p ⁶	
6	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	57 La 5d ¹	72 Hf 5d ²	73 Ta 5d ³	74 W 5d ⁴	75 Re 5d ⁵	76 Os 5d ⁶	77 Ir 5d ⁷	78 Pt 5d ⁹	79 Au 5d ¹⁰	80 Hg 5d ¹⁰	81 Tl 6p ¹	82 Pb 6p ²	83 Bi 6p ³	84 Po 6p ⁴	85 At 6p ⁵	86 Rn 6p ⁶	
7	87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	89 Ac 6d ¹	104 Rf 6d ²	105 Db 6d ³	106 Sg 6d ⁴	107 Bh 6d ⁵	108 Hs 6d ⁶	109 Mt 6d ⁷	110 Uun 6d ⁸	111 Uuu	112 Uub							

Metals Alkalinos (IA) Metais Alcalino-Terrosos (IIA) Semi-Metais Não-Metais

Metals de Transição

Metals Gases Nobres

Lantanídeos

58 Ce 4f ²	59 Pr 4f ³	60 Nd 4f ⁴	61 Pm 4f ⁵	62 Sm 4f ⁶	63 Eu 4f ⁷	64 Gd 4f ⁷	65 Tb 4f ⁹	66 Dy 4f ¹⁰	67 Ho 4f ¹¹	68 Er 4f ¹²	69 Tm 4f ¹³	70 Yb 4f ¹⁴	71 Lu 4f ¹⁴
-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

Actinídeos

90 Th 6d ²	91 Pa 5f ²	92 U 5f ³	93 Np 5f ⁴	94 Pu 5f ⁶	95 Am 5f ⁷	96 Cm 5f ⁷	97 Bk 5f ⁸	98 Cf 5f ¹⁰	99 Es 5f ¹¹	100 Fm 5f ¹²	101 Md 5f ¹³	102 No 5f ¹⁴	103 Lr 5f ¹⁴
-----------------------------	-----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------	-------------------------------

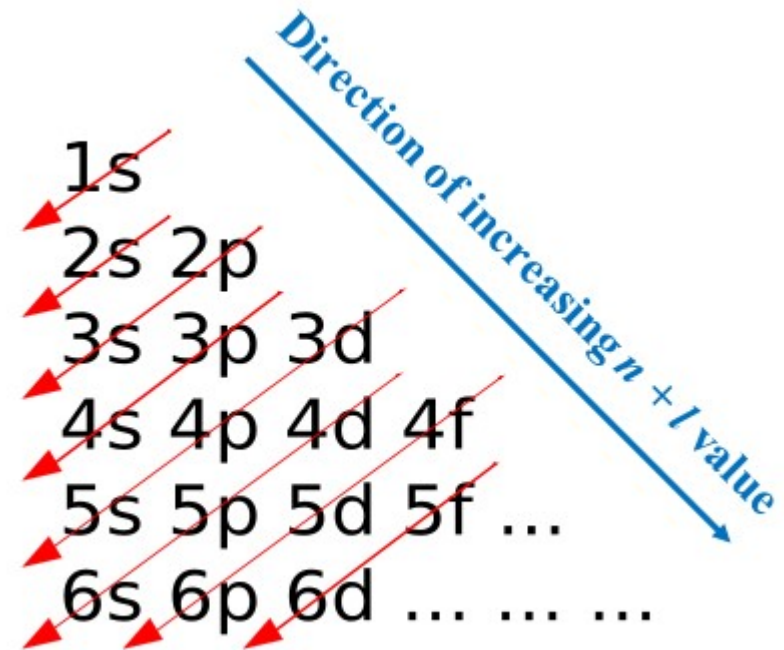
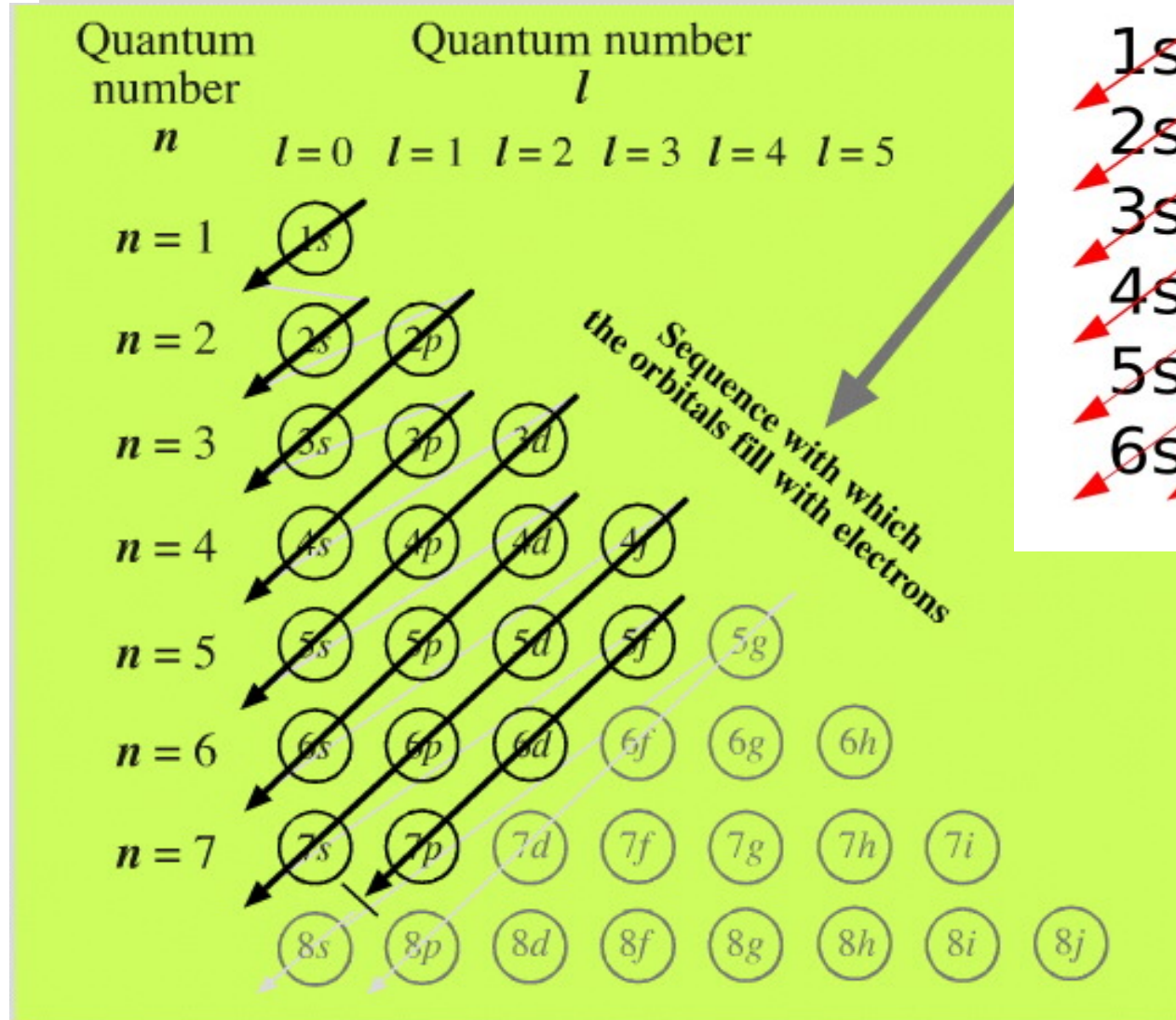
Tabela Periódica, com a configuração dos orbitais externos

TABELA PERIÓDICA E NÚMEROS QUÂNTICOS

- Os elétrons entram preenchendo orbitais de acordo as 4 seguintes regras:
- Princípio de exclusão de Pauli: orbitais podem conter como máximo 2 elétrons os que devem ter spin oposto
- Princípio de Aufbau ou de build-up [“acumulo”]: elétrons entram nos níveis orbitais de menor energia e logo preenchem orbitais de maior energia...
- Regra de Hund: para uma configuração eletrônica específica com orbitais abertos a mais baixa energia é uma com a maior multiplicidade de valores de spin... Isso significa que elétrons tendem a ocupar individualmente os orbitais [com o mesmo spin] antes de entrar um segundo elétron em cada orbital....
- Regra de Madelung: os orbitais são preenchidos em acordo com crescente número $n + L$... Vide proxima slide

TABELA PERIÓDICA E NÚMEROS QUÂNTICOS

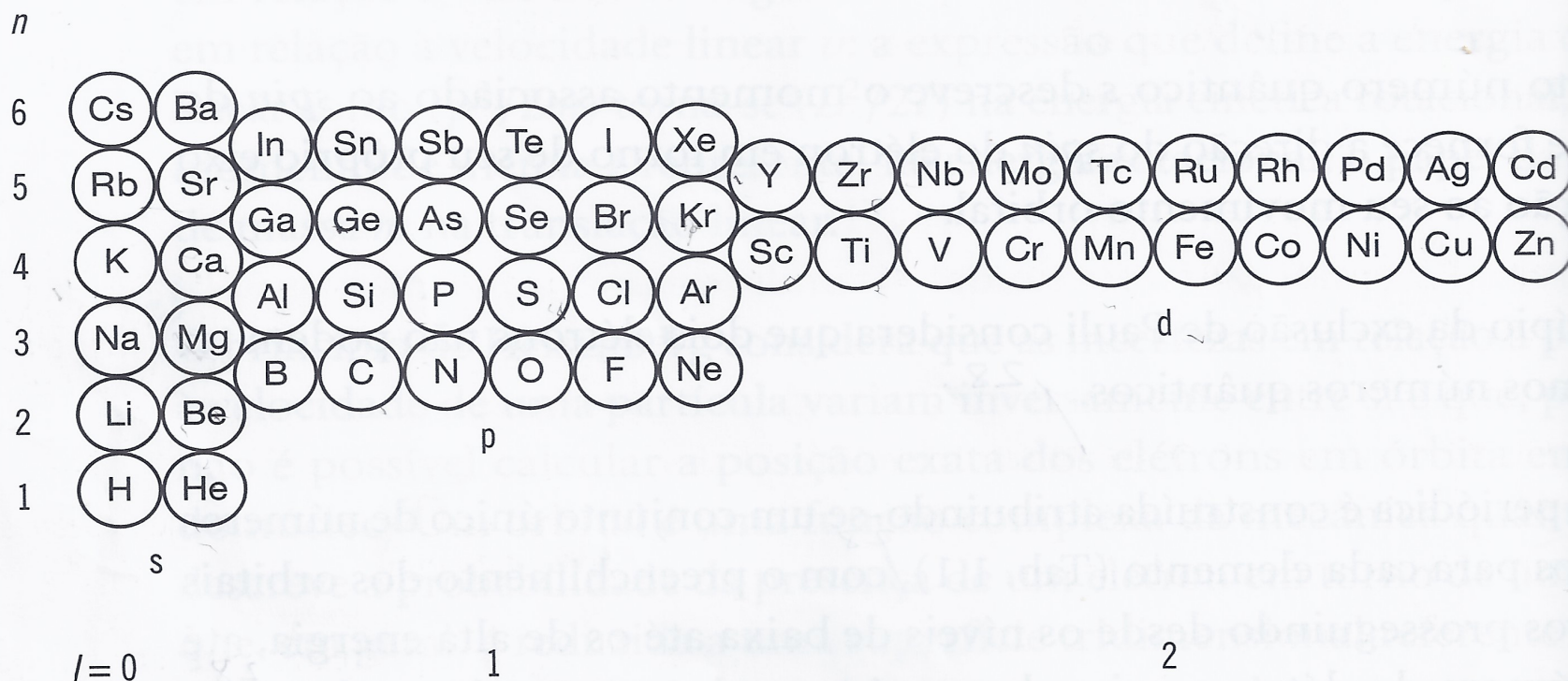
- Regra de Madelung... $n+l$ crescente ...



The image cannot be displayed. Your computer may not have enough memory to open the image, or the image may have been corrupted. Restart your computer, and then open the file again. If the red x still appears, you may have to delete the image and then insert it again.

TABELA PERIÓDICA

A Tabela Periódica se organiza atribuindo um único conjunto de números quânticos, o preenchimento dos orbitais é sucessivo dos orbitais de baixa até os de alta energia até que o número de elétrons iguale ao número de prótons no núcleo



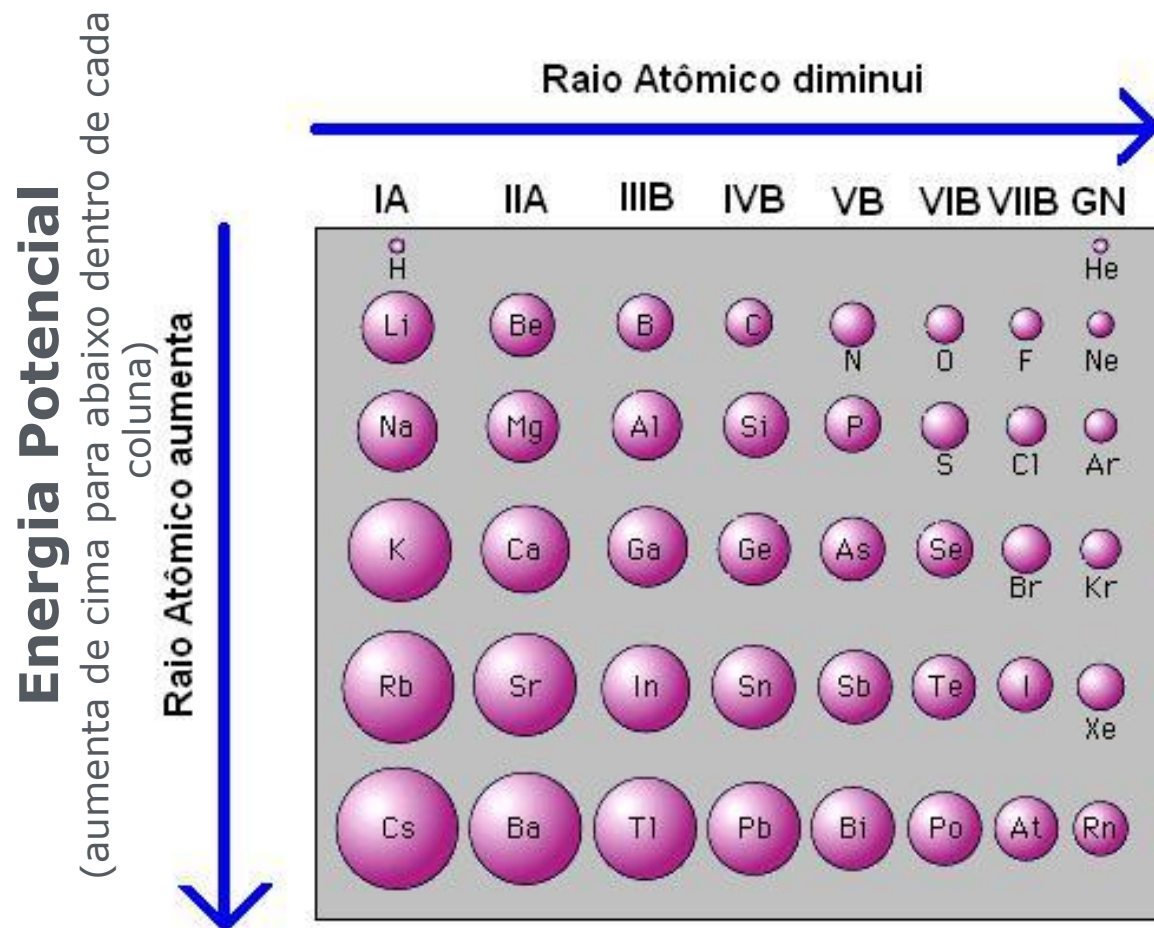
Exemplo: Config. Electronica do Fluor: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$

TRENDS NA TABELA PERIÓDICA

- Em geral, o raio atômico de elementos diminui à medida que você vai em um período da esquerda para a direita.
- À medida que avançamos em um período da esquerda para a direita, os elétrons estão sendo adicionados ao mesmo nível de energia, a camada de valência.
- **O aumento da carga nuclear, devido aos prótons positivamente carregadas, atrai todos os elétrons de carga negativa mais fortemente para que todos os elétrons são extraídos para mais perto do núcleo, Assim,**
- **O raio de cada átomo sucessiva fica menor através de um período da Tabela Periodica.**
- **Blindagem:** fenômeno que se explica pela atração eletrostática maior em elétrons de orbitais internos (oferece uma explicação adicional no trend observado em cada período).

TREND TABELA PERIODICA - RAIÃO ATÔMICO

Variação segundo as linhas e colunas da Tabela



TRENDS NA TABELA PERIÓDICA

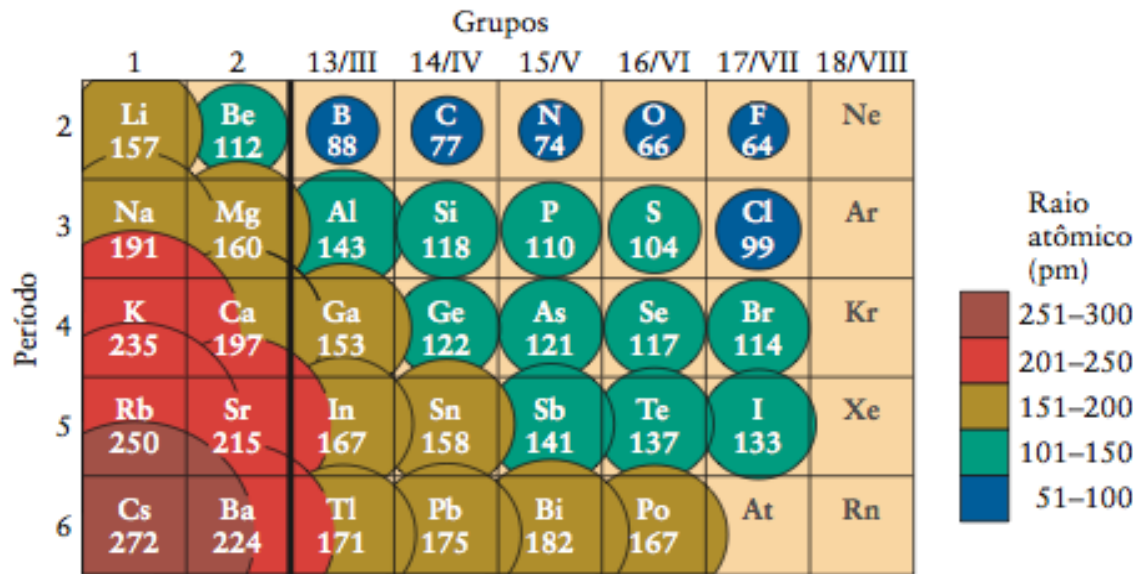
Period 2

Element	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Simple Electron Configuration	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8
Energy Level being filled (Valence Shell)	second (L)	second (L)	second (L)	second (L)	second (L)	second (L)	second (L)	second (L)
Nuclear Charge (charge on all protons)	3+	4+	5+	6+	7+	8+	9+	10+
Atomic Radius (pm)	134	90	82	77	75	73	71	69
General Trend	(largest)	-----	-----	-----	-----	-----	----->	(smallest)
Atomic radius generally decreases across Period 2 from left to right as the nuclear charge increases.								

Period 3

Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Simple Electron Configuration	2,8,1	2,8,2	2,8,3	2,8,4	2,8,5	2,8,6	2,8,7	2,8,8
Energy Level being filled (Valence Shell)	third (M)	third (M)	third (M)	third (M)	third (M)	third (M)	third (M)	third (M)
Nuclear Charge (charge on all protons)	11+	12+	13+	14+	15+	16+	17+	18+
Atomic Radius (pm)	154	130	118	111	106	102	99	97
General Trend	(largest)	-----	-----	-----	-----	-----	----->	(smallest)
Atomic radius generally decreases across Period 3 from left to right as the nuclear charge increases.								

TRENDS NA TABELA PERIÓDICA

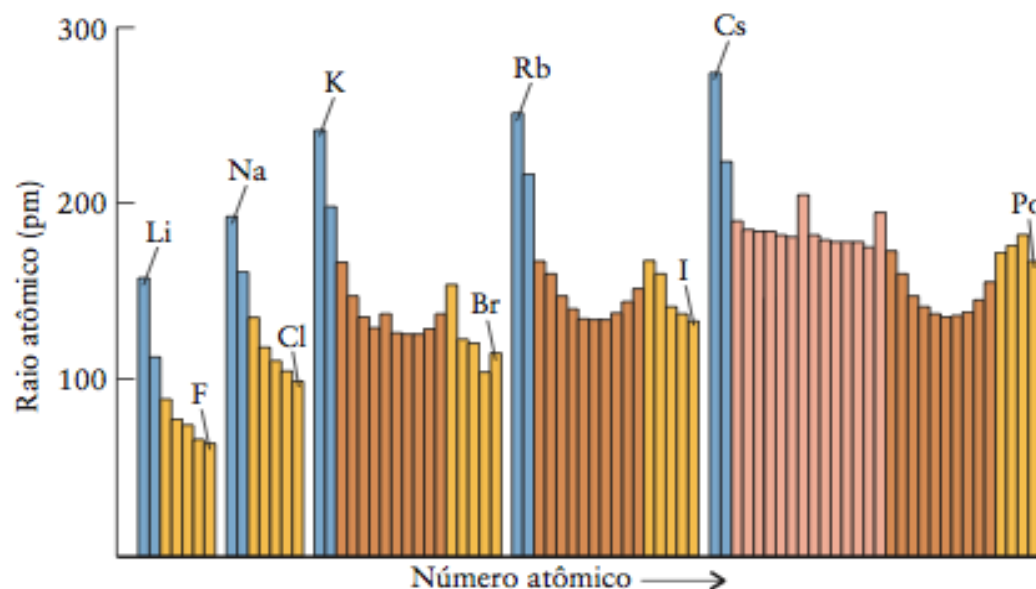


*O aumento em cada grupo, como do Li para o Cs: a cada novo período, os elétrons mais externos ocupam uma camada mais distante do núcleo.

**O decréscimo em cada período, como do Li para o Ne, novos elétrons estão na mesma camada e estão tão próximos do núcleo como os demais elétrons da mesma camada... efeito de "Coulomb".

*** No entanto aquela é só uma aproximação... vide elementos que sobressaem fugindo dessas tendências... ou formam vales em forma de U.

1pm = 10^{-12} m, 1nm = 10^{-9} m



TRENDS NA TABELA PERIÓDICA

A energia necessária para remover elétrons de um átomo é de importância fundamental para a compreensão de suas propriedades químicas. A energia de ionização é a energia necessária para remover um elétron de um átomo na fase gás.

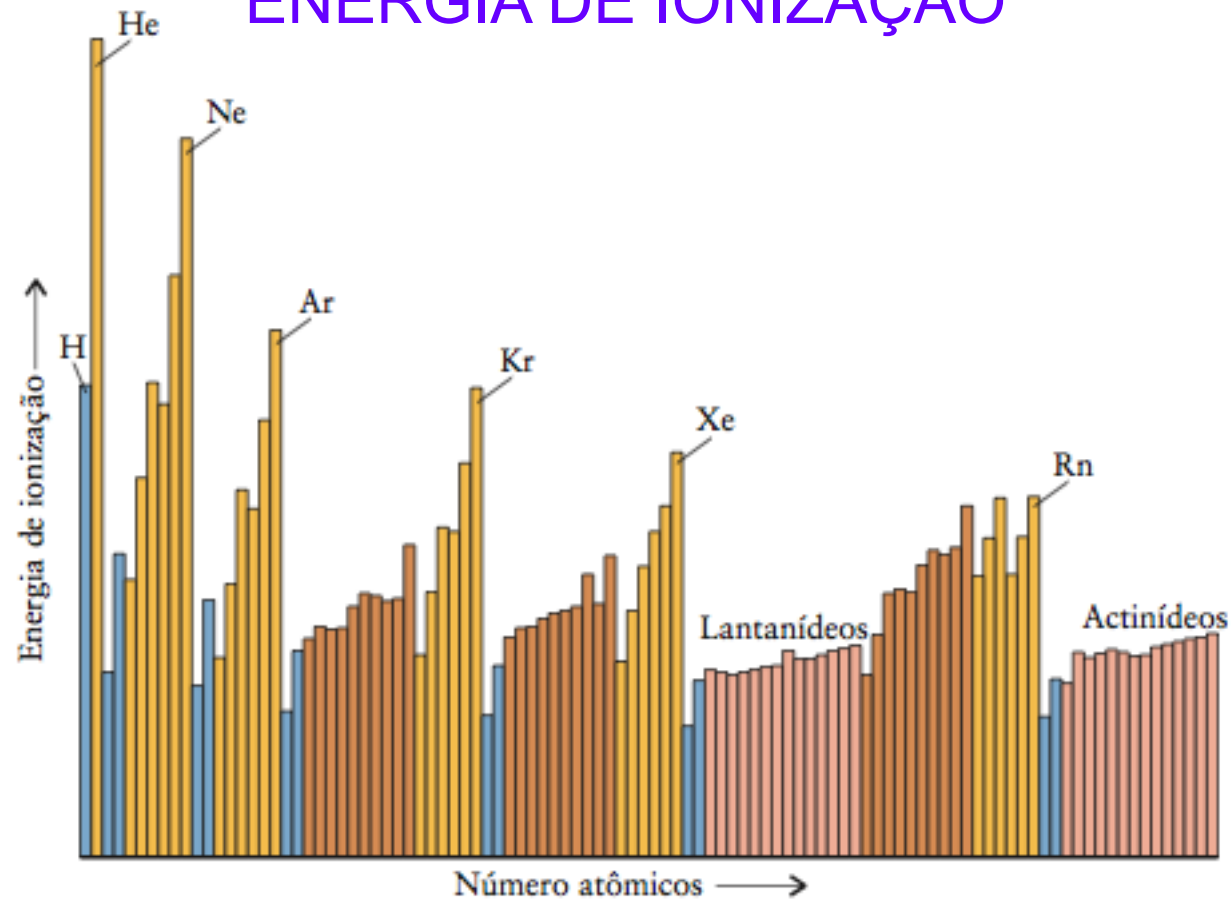
		Grupos						18/VIII	
		1	2	13/III	14/IV	15/V	16/VI	17/VII	
Período	2	Li 519	Be 900	B 799	C 1090	N 1400	O 1310	F 1680	Ne 2080
	3	Na 494	Mg 736	Al 577	Si 786	P 1011	S 1000	Cl 1255	Ar 1520
	4	K 418	Ca 590	Ga 577	Ge 784	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1350
	5	Rb 402	Sr 548	In 556	Sn 707	Sb 834	Te 870	I 1008	Xe 1170
	6	Cs 376	Ba 502	Tl 590	Pb 716	Bi 703	Po 812	At 1037	Rn 1036

Energia de ionização (kJ·mol⁻¹)

- 2001–2500
- 1501–2000
- 1001–1500
- 501–1000
- 1–500

TRENDS NA TABELA PERIÓDICA

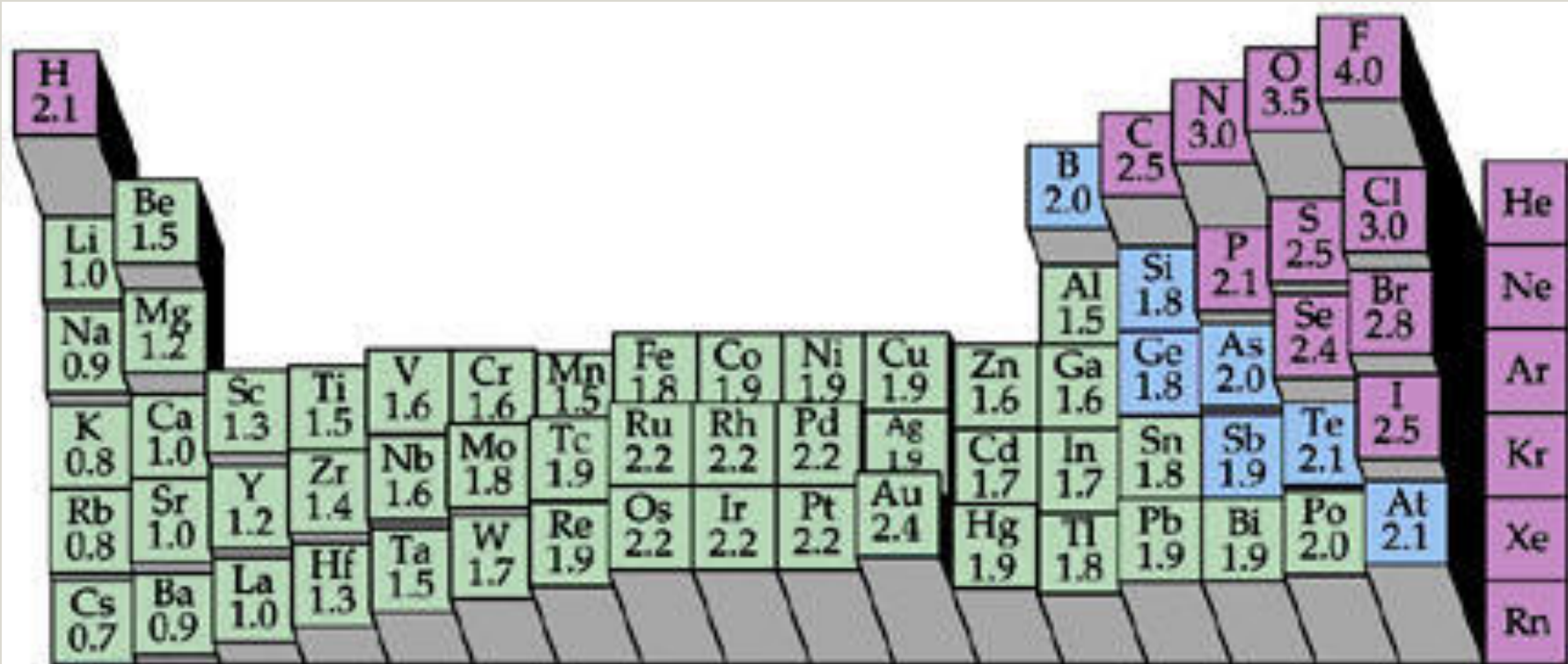
ENERGIA DE IONIZAÇÃO



As energias de ionização decrescem com o aumento de n em um grupo porque, nos períodos sucessivos, o elétron mais externo ocupa uma camada afastada do núcleo e, portanto, a ligação com o núcleo é mais fraca. Entretanto, a carga nuclear efetiva cresce da esquerda para a direita em um período.

TREND TABELA PERIODICA - ELETRONEGATIVIDADE

Capacidade de um determinado elemento de atrair elétrons a fim de alcançar configuração mais estável



TREND TABELA PERIODICA - ELETRONEGATIVIDADE

A Diferença de Eletonegatividade (ΔE) é útil na avaliação do caráter da ligação entre dois elementos:

- Grande diferença \rightarrow forte caráter iônico;
- Pequena diferença, eletronegatividades altas \rightarrow caráter covalente;
- Pequena diferença, eletronegatividades baixas a intermediárias \rightarrow ligação metálica [ambiente cristalino].

CARATERÍSTICAS IMPORTANTES

As características relevantes dos elementos em geoquímica são determinados por:

- ✓ **1. Potencial iônico**
- ✓ **2. Raio iônico**
- ✓ **3. Carga iônica**
- ✓ **4. Eletronegatividade**

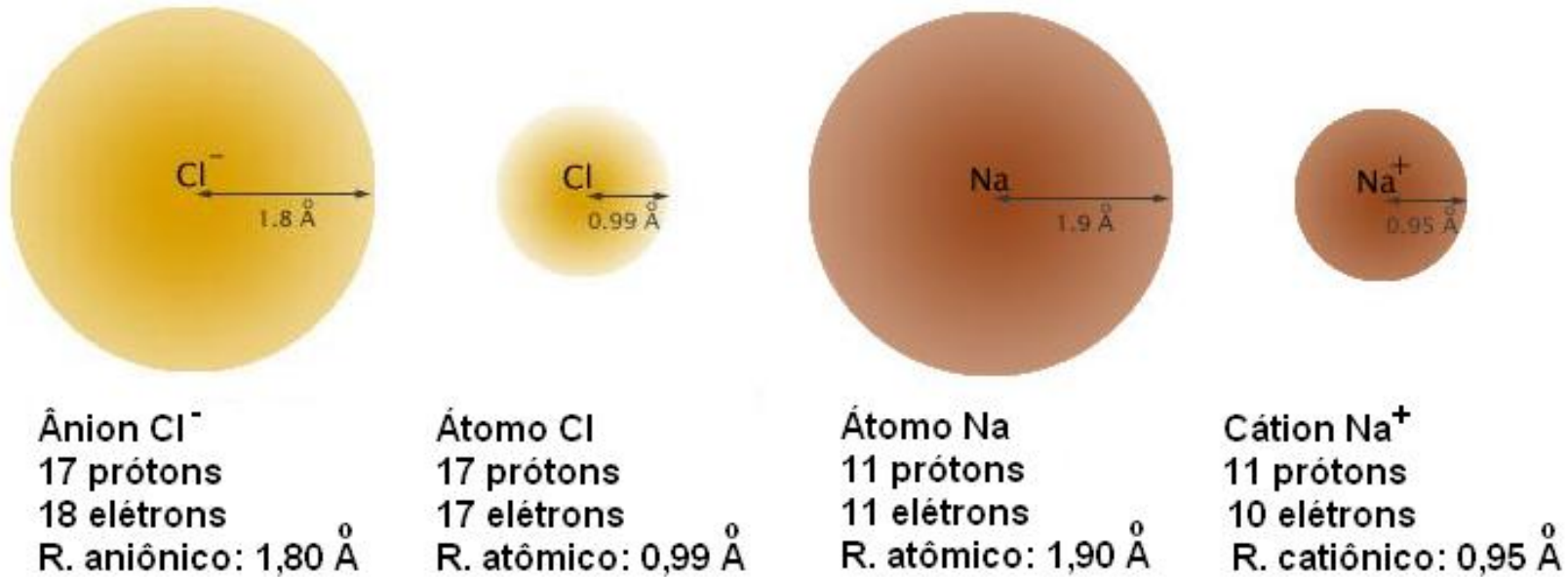
ÍONS – CÁTIOS E ÂNIOS

Conforme sua eletronegatividade, os átomos tendem a ceder elétrons (baixa eletronegatividade – “eletropositivos”) ou adquirir elétrons (alta eletronegatividade).

- Quando há **cessão de elétrons**, forma-se o **cátion**: o átomo torna-se positivamente carregado (prótons > elétrons), e seu raio **iônico diminui**;
- Quando há **aquisição de elétrons**, forma-se o **ânion**: a carga será negativa (elétrons > prótons) e o **raio iônico aumenta**.

RAIOS DOS ÍONS

Exemplos da relação de tamanho entre átomos e íons:



Muitos íons apresentam raios iônicos similares (por exemplo, Na⁺, Ca²⁺, ETR³⁺, Th⁴⁺) e, portanto, podem substituir um pelo outro em cristais, desde que equilíbrio de carga seja mantido.

Nota: 1 Ångström (Å) = 10⁻¹⁰m, 1 micron(μm) = 10⁻⁶m

RAIOS DOS ÍONS – FATORES DE CONTROL

- raios dependem da carga do ião
- normalmente os raios crescem para baixo dentro de um grupo de elementos
- iões grandes têm número alto de coordenação

CARGA IÔNICA

Diferença entre número de prótons e elétrons

1	1																	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						

Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	140.12	140.91	144.24	(144.9)	150.36	151.97	157.25	158.93	162.5	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	232.04	231.04	238.03	(237)	(244.1)	(243.1)	(247.1)	(247.1)	(251.1)	(252.1)	(257.1)	(258.1)	(259.1)	

Group Legend

Alkali Metal	Actinides
Alkali Earth Metal	Lanthanides
Transition Metal	Non-metal
Halogen	Noble Gas

Grupos 1-18:

Grupo 1 = carga 1

Grupo 2 = carga 2

Grupo 13 = carga 3

Grupo 18 = carga 0

Grupo 17 = carga -1

Grupo 16 = carga -2

Elementos de transição:

Fe^{2+} , Fe^{3+}

Ce^{3+} , Ce^{4+}

Eu^{2+} , Eu^{3+}

Mn^{1+} - Mn^{7+}

CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS

Tipos de Classificações de elementos químicos

Diferentes esquemas incluem classificação se baseando:

- Nas propriedades na tabela periódica
 - Nas abundâncias absolutas
- Na distribuição nos reservatórios terrestres (Goldschmidt)
- No coeficiente de distribuição (partição) $K_d = C_s/C_l$ e na razão carga iônica/raio iônico

CLASSIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS - ABUNDÂNCIA ABSOLUTA

Classificação dos elementos segundo sua
concentração nos sistemas silicáticos

- elementos maiores : em geral $> 1\%$ peso

SiO_2 Al_2O_3 FeO^* MgO CaO Na_2O K_2O H_2O

- elementos menores: em geral entre $0,1 - 1\%$ peso

TiO_2 MnO P_2O_5 CO_2

- elementos traços: em geral $< 0,1\%$ peso

ELEMENTOS TRAÇO

- baixas concentrações (ppm, ppb)
- variações de concentração não afetam as relações de estabilidade de fases no sistema considerado
- entram na estrutura dos minerais por:
 - substituições catiônicas em sítios específicos
 - ocupando defeitos em estruturas cristalinas
- casos especiais: constituintes estruturais essenciais (Zr, P)

ELEMENTOS TRAÇO

Durante o processo de fusão parcial da crosta ou manto os elementos traço podem apresentar preferência por:

- permanecer no sólido residual, sendo denominados de elementos compatíveis ou;
- migrar para o fundido, sendo denominados de elementos incompatíveis.

Durante o processo de diferenciação ocorreu a concentração dos elementos incompatíveis na crosta continental.

TABELA "TÍPICA" DE DADOS GEQUÍMICOS DE ROCHAS MAGMÁTICAS

Tabela 1.- Exemplo de dados geoquímicos de rocha total

<i>Elementos maiores (% em peso)</i>		<i>Elementos traços (ppm)</i>	
SiO ₂	48,91	Ni	470
TiO ₂	0,45	Cr	2080
Al ₂ O ₃	9,24	V	187
Fe ₂ O ₃	2,62	Y	10
FeO	8,90	Zr	21
MnO	0,18	Rb	3,38
MgO	15,32	Sr	53,3
CaO	9,01	Ba	32
Na ₂ O	1,15	Nd	2,62
K ₂ O	0,08	Sm	0,96
P ₂ O ₅	0,03		
S	0,04	<i>Isótopos radiogênicos</i>	
H ₂ O ⁺	3,27	εNd	+2,4
H ₂ O ⁻	0,72	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0,7056
CO ₂	0,46	<i>Isótopos estaveis (%)</i>	
Total	100,38	δ ¹⁸ O	+7,3

CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DOS ELEMENTOS

I		II												III	IV	V	VI	VII	VIII	
1 H															2 He					
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr			
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 (Tc)	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe			
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89 Ac**																		
		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 (Pm)	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu													

*Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 (Pm)	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
**Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu									

Os	Siderófilo	Cu	Calcófilo	Rb	Litófilo	N	Atmófilo
-----------	------------	-----------	-----------	-----------	----------	----------	----------

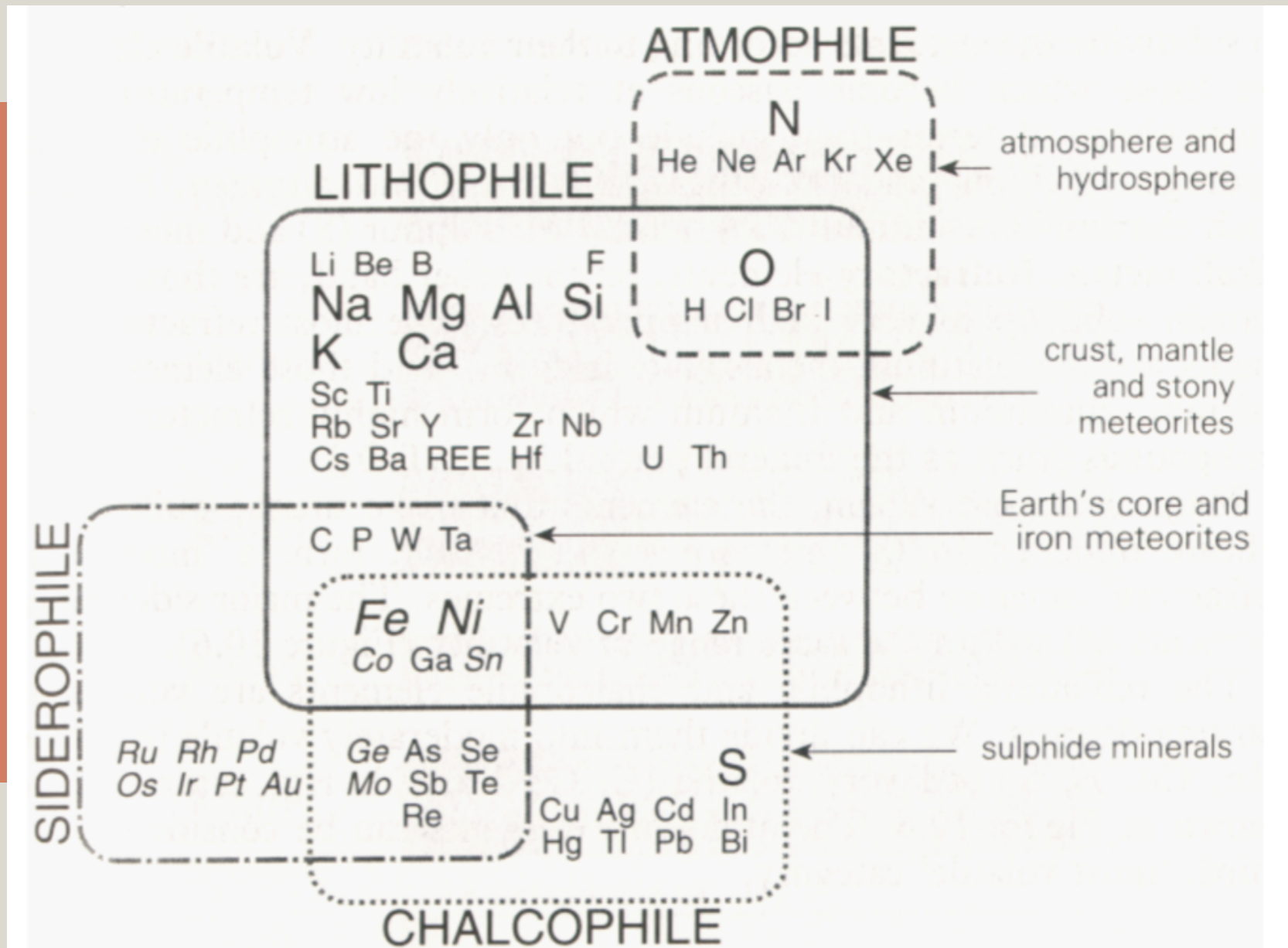
Fig. 1.2 Tabela periódica dos elementos de Mendeleev e classificação geoquímica de Goldschmidt. Os elementos entre parênteses não têm ocorrência natural na Terra. Os números no canto superior direito de cada quadro representam o número atômico dos elementos. Os algarismos romanos sobre as colunas referem-se aos grupos

A CLASSIFICAÇÃO DE GOLDSCHMIDT

Os elementos são classificados de acordo com suas afinidades químicas:

- **Elementos litófilos** – apresentam tendência a formar óxidos e silicatos (Si, Al, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sc, V, REE, U, Th, ...);
- **Elementos siderófilos** – mostram afinidade pelo ferro, tendem a se concentrar no núcleo - apresentam pouca ou nenhuma afinidade por oxigênio (Au, Pt etc.);
- **Elementos calcófilos** – possuem afinidade pelo enxofre (S), tendem a formar sulfetos (Cu, Zn etc.);
- **Elementos atmófilos** – estão concentrados na atmosfera – gases nobres, H, N, C etc.

Classificação dos elementos de V.M. Goldschmidt



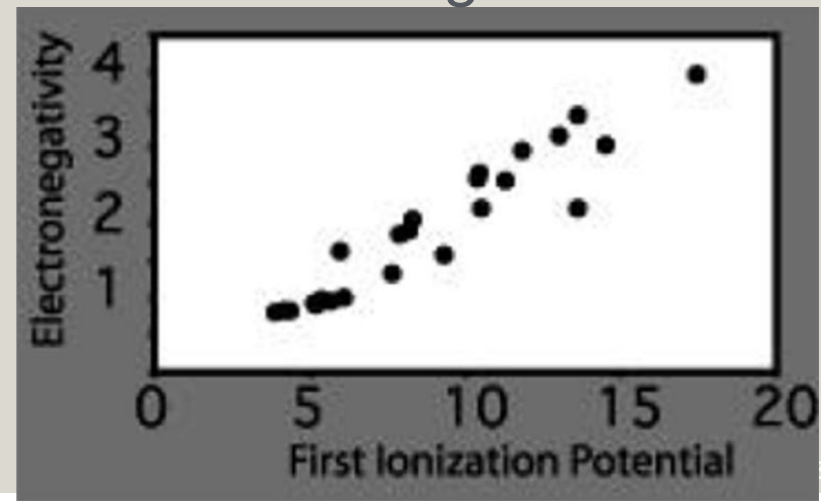
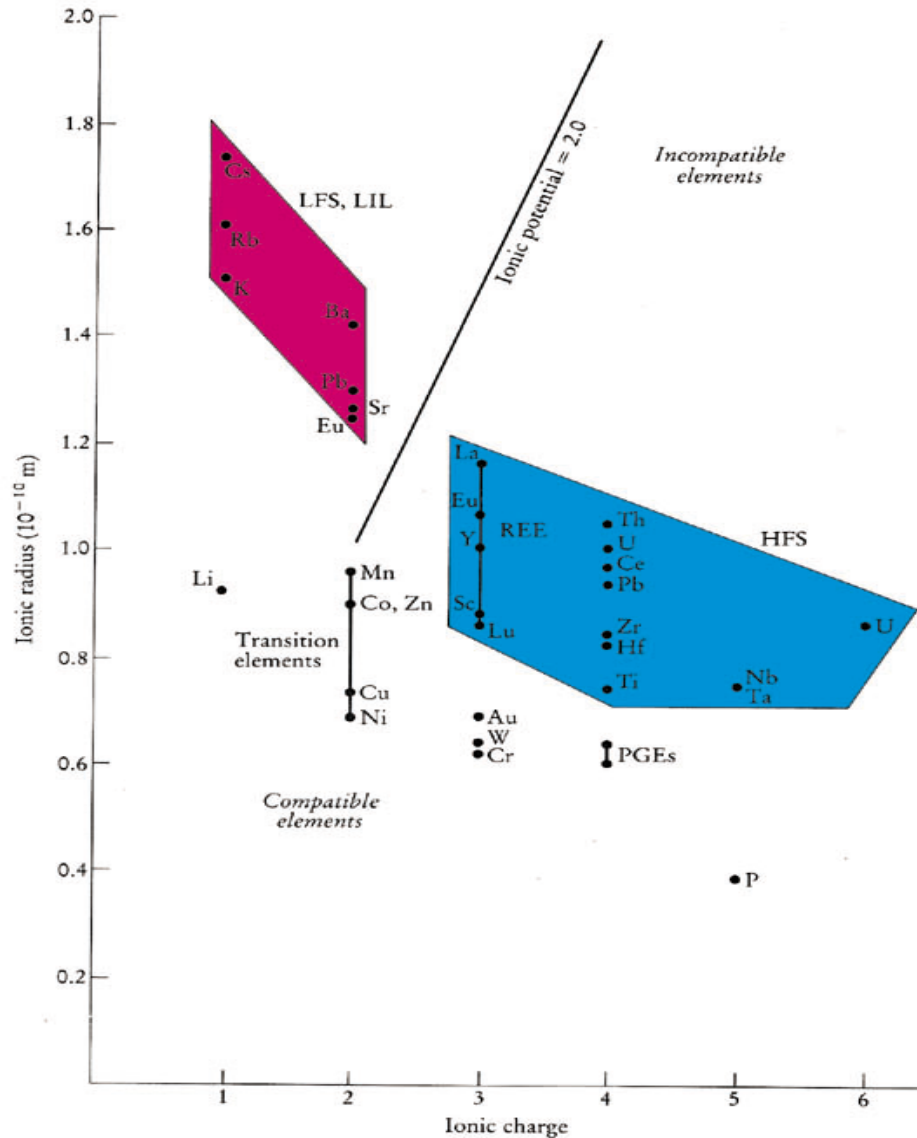
CLASSIFICAÇÃO POR CARGA RAIO IÔNICO

Large ion lithophile elements (LILE),
Low field strength elements (LFSE):
(carga eletrostática / cm² superfície)

(Li), Cs, Rb, K, Na, Ba, Sr

- Raio grande
- Carga baixa
- Potencial iônico < 2

Raio iônico – carga –
potencial iônico –
eletronegatividade

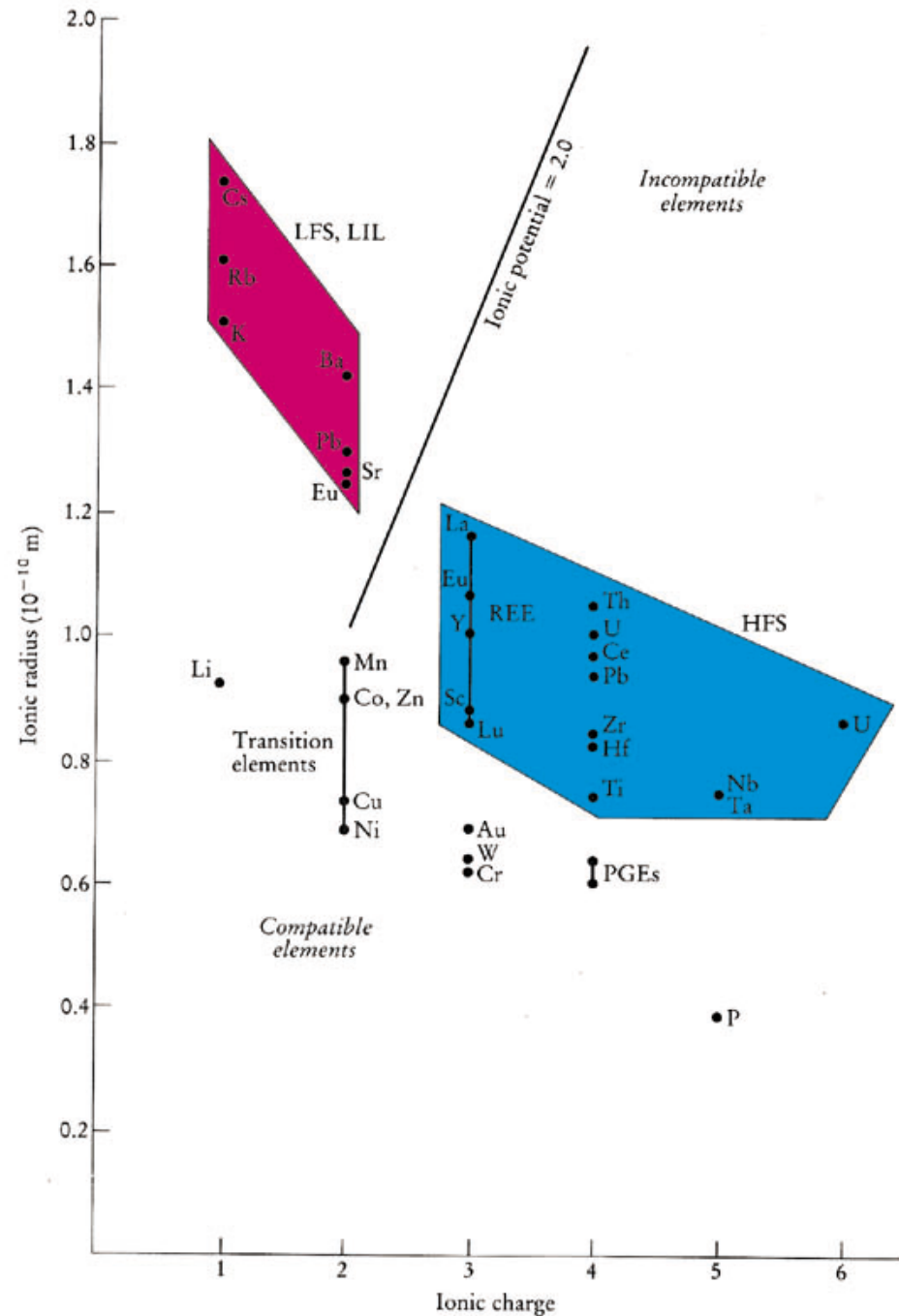


CLASSIFICAÇÃO POR CARGA RAIO IÔNICO

High field strength elements,
Elementos de alto potencial iônico
HFSE

Th, U, Pb
Zr, Hf, Ti
Nb, Ta
ETR

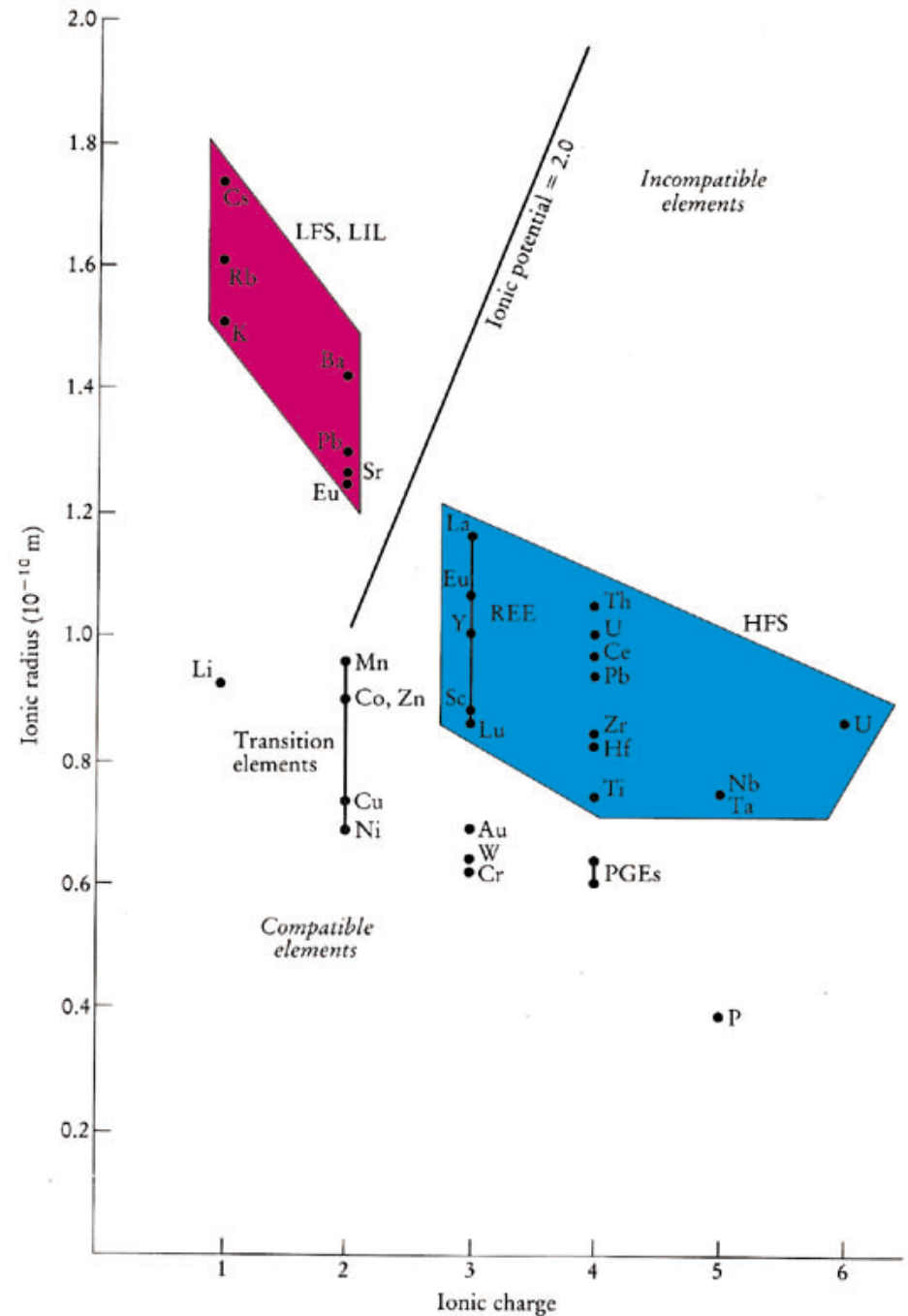
- Raio pequeno
- Carga alta
- Potencial iônico > 2



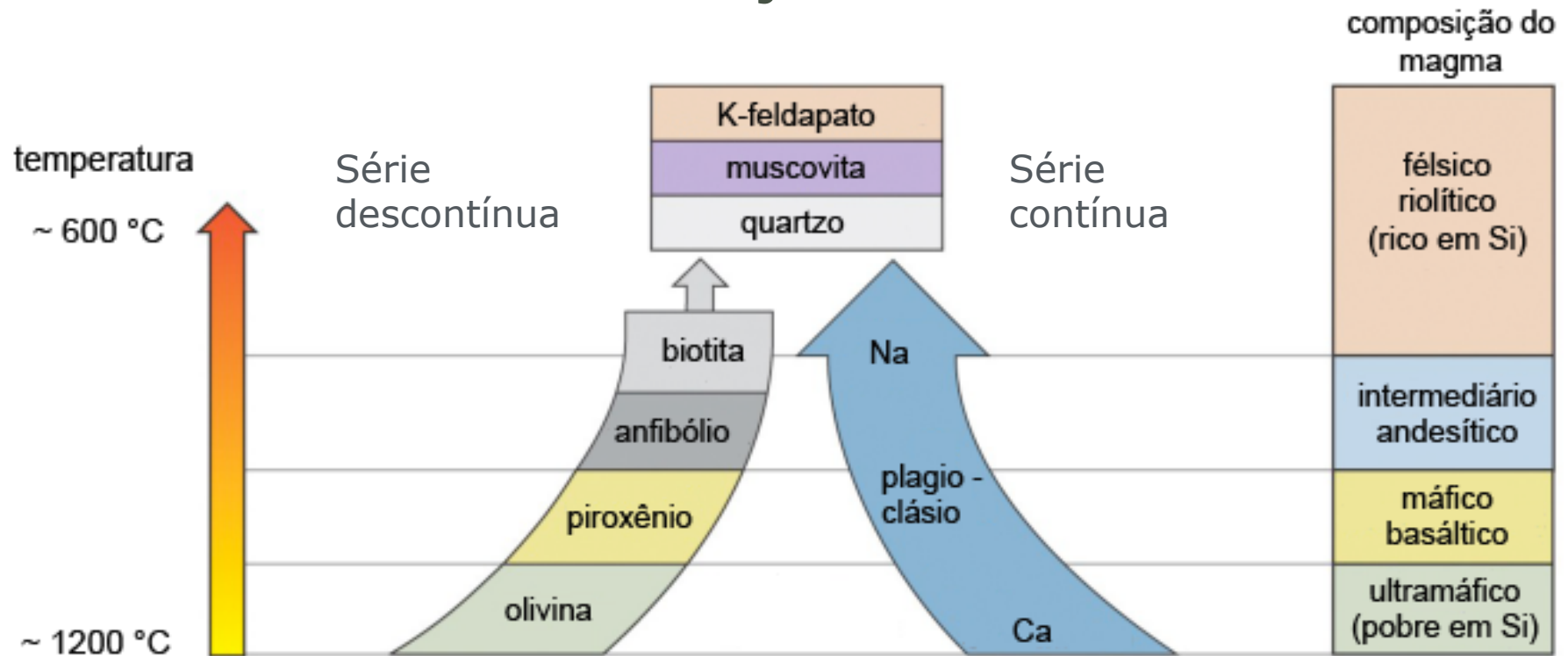
CLASSIFICAÇÃO POR CARGA RAIO IÔNICO

Platinum group Elements,
Grupo de elementos da Platina
PGE
Re, Os, Ir, Pt, Pd, Rh

Obs: raios dos elementos
com cargas diferentes
(p.e. Eu)



NA NOSSA DISCIPLINA: EXEMPLO: COMPORTAMENTO GEOQUIMICO DOS ELEMENTOS E PROCESSOS DE GERAÇÃO DE ROCHAS IGNEAS SÉRIE DE REAÇÃO DE BOWEN



As duas séries convergem para a cristalização final simultânea (associação eutética).

ÁTOMOS E ISÓTOPOS

Átomos consistem de **prótons** (Z) e **nêutrons** (N) que compõem um núcleo, cercado por uma **nuvem de elétrons**.

O número de prótons, o **número atômico**, define um elemento químico. O número atômico especifica a posição de um elemento na tabela periódica.

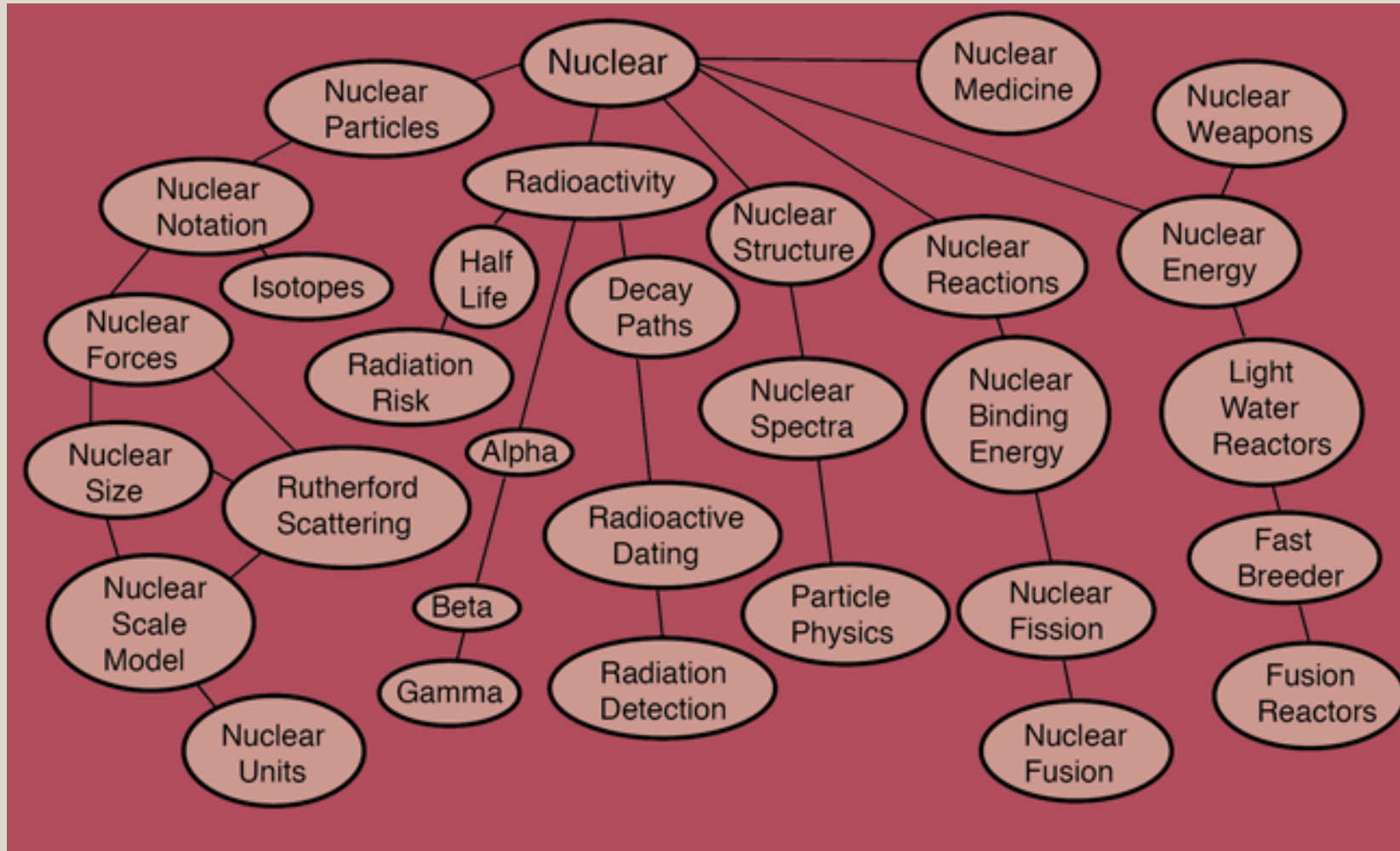
O número de prótons e nêutrons combinados definem a massa atômica, que é denominada de **número de massa, A** .

$$\begin{array}{l} A \text{ Número de massa} \quad 40 \\ Z \text{ Número atômico} \quad 19 \end{array} K$$

$$N \text{ Número de nêutrons} = A - Z$$

ÁTOMOS E ISÓTOPOS – MAPA CONCEITUAL

Vide as relações explícitas com a Mecânica Quântica e a Física Nuclear



ÁTOMOS E ISÓTOPOS

O número atômico (Z) é fixo para cada elemento.

Em contraste, o número de nêutrons (N) pode variar, desse modo **o número de massa** (A) também pode variar.

Núcleos com o mesmo número de prótons mas diferente número de nêutrons define um **isótopo**.

ÁTOMOS E ISÓTOPOS

Alguns isótopos são instáveis e sofrem **decaimento radioativo** espontâneo para formar novos isótopos e/ou elementos químicos.

O processo pelo qual os isótopos instáveis espontaneamente decaem para outros isótopos (instáveis ou não) é chamado de **radioatividade**.

ÁTOMOS E ISÓTOPOS

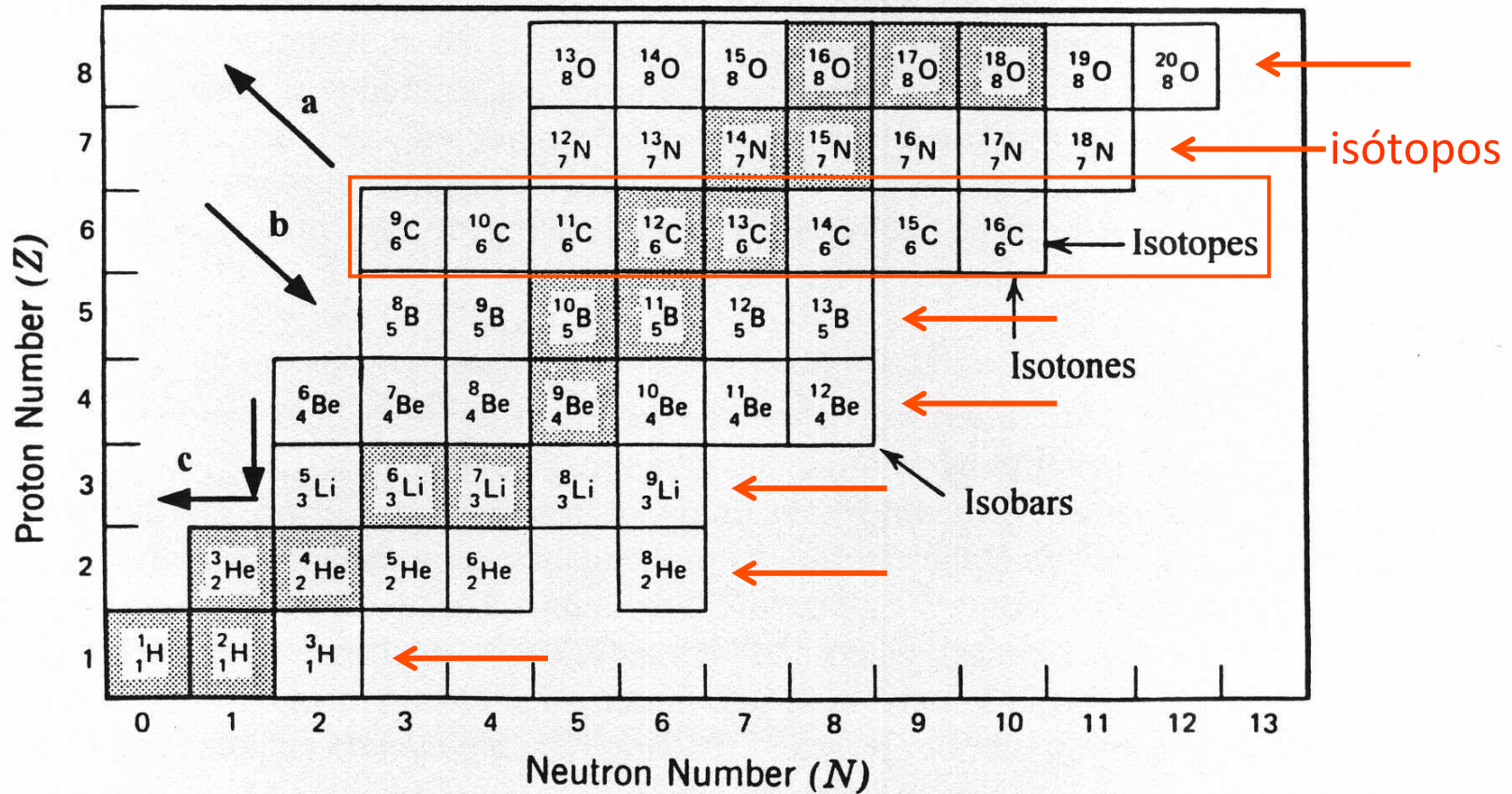


Figure 2.1. Partial chart of the elements. Each square represents a particular nuclide. The shaded squares are stable atoms and the unshaded squares are unstable or radioactive nuclides. Arrows at the left side of the diagram show the shifts in proton and neutron number caused by different decay mechanisms: beta decay (a), positron decay and beta capture (b), and alpha decay (c). Modified from Faure (1986).

ISÓTOPOS PAI E ISÓTOPO FILHO

Parent isotope – isótopo pai = isótopo radioativo, o que decai

Daughter isotope – isótopo filho(a) = isótopo radiogênico, gerado pelo decaimento

Os isótopos radiogênicos também podem ser radioativos, formando uma série de decaimento até a produção de um isótopo radiogênico estável ao final. Isótopos estáveis não são radioativos.

CONSTANTE DE DECAIMENTO

O número de isótopos que decaem por unidade de tempo é proporcional ao número de isótopos pai.

O fator de proporcionalidade é constante para cada isótopo radioativo e é denominado de **constante de decaimento, λ** .

DECAIMENTO ISOTÓPICO

variação negativa
(redução)
na quantidade do
isótopo pai (P)

constante de
decaimento (λ) do
isótopo pai (P)

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{dD}{dt} = \lambda P$$

variação na
quantidade do
isótopo pai (P)
em função do
tempo (t)

variação na
quantidade do
isótopo filho (D)
em função do
tempo (t)

DECAIMENTO ISOTÓPICO

Em qualquer intervalo de tempo, a **constante de decaimento (λ)** representa a proporção estatisticamente definida de isótopos radioativos que se transformam em seus produtos radiogênicos

o número de isótopos radiogênicos **D** (*daughter*) é proporcional ao número de isótopos radioativos **P** (*parent*) respectivos

$$-\frac{dP}{dt} = \frac{dD}{dt} = \lambda P$$

SOLUÇÃO PARA A EQ. DIFERENCIAL

A função:

$$f(t) = e^{\lambda t}$$

É solução da equação diferencial linear de primeiro ordem e também satisfaz $f(0) = 1$

$$\frac{df(x)}{dt} = \lambda f(t)$$

CONSTANTE DE DECAIMENTO E MEIA-VIDA

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t$$

t = tempo

λ = constante de decaimento

N = números de átomos do isótopo instável

N_0 = número inicial de átomos (pai)

ln = função logaritmo natural

Para uma **meia-vida**, $t_{1/2}$, $N/N_0 = 1/2$

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda t_{1/2} \quad \text{ou} \quad \ln 2 = \lambda t_{1/2}$$

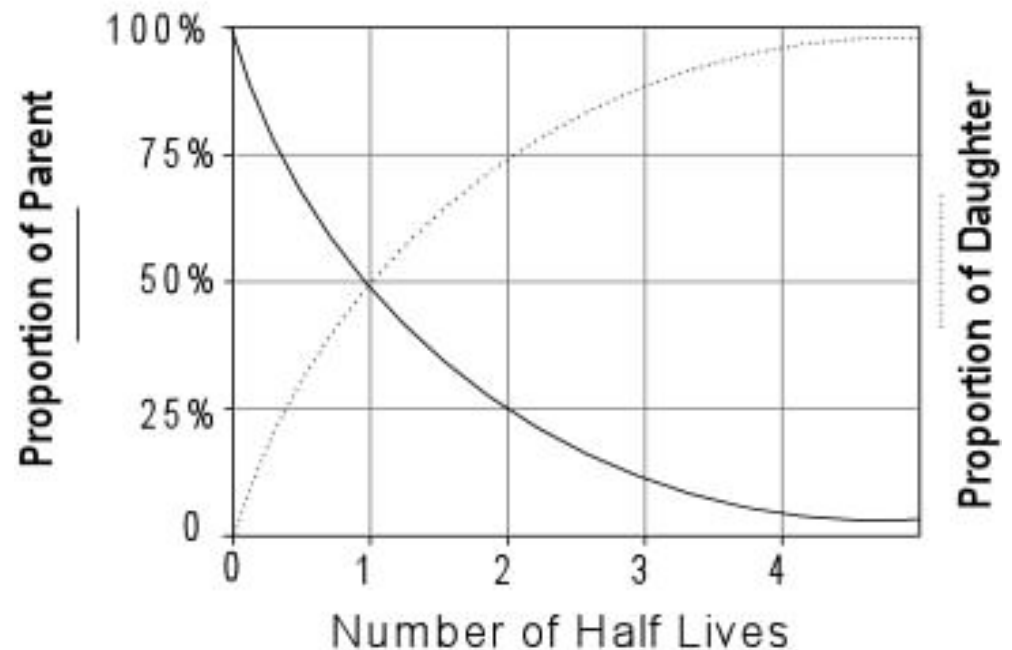
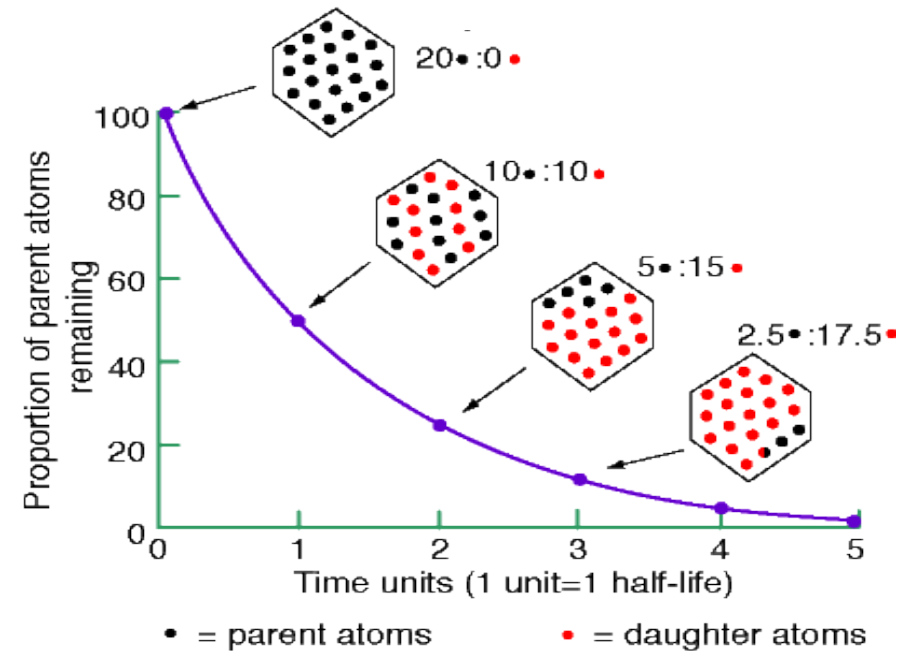
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Desse modo, a meia-vida pode ser relacionada diretamente com a constante de decaimento.

MEIA-VIDA

Um conceito mais familiar é a **meia-vida**, $t_{1/2}$, tempo necessário para desintegrar a metade da massa de um isótopo.

O decaimento isotópico pode ser descrito pela **constante de decaimento** (λ) ou pela **meia-vida** ($t_{1/2}$).



PROCESSOS DE DECAIMENTO

Mudança natural de um elemento para outro pela emissão ou adição de partículas do núcleo.

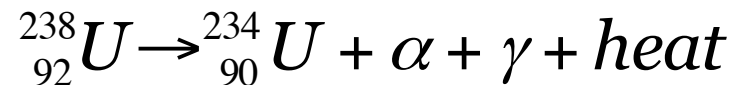
Tipos de decaimento:

- **Decaimento Alfa (α)**
- **Decaimento Beta (β)**
- **Decaimento Gama (γ)**
- **Captura de Elétron**
- **Fissão**

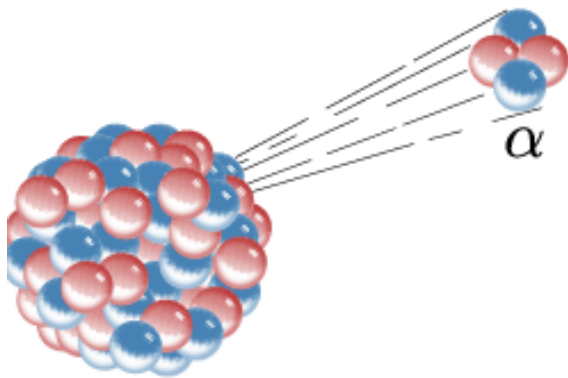
O decaimento radioativo ocorre a uma taxa constante e não é afetado pela temperatura, pressão, combinação química ou qualquer outro processo conhecido.

Decaimento alfa

Uma partícula α é ejetada do núcleo do átomo-pai, juntamente com a emissão de raios γ e liberação de calor.

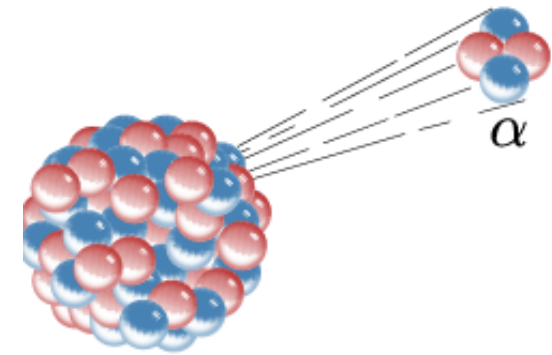


partícula α = 2 prótons + 2 nêutrons.



A emissão de uma partícula equivalente a um núcleo de He causa a redução da massa atômica (-4) e do número atômico (-2).

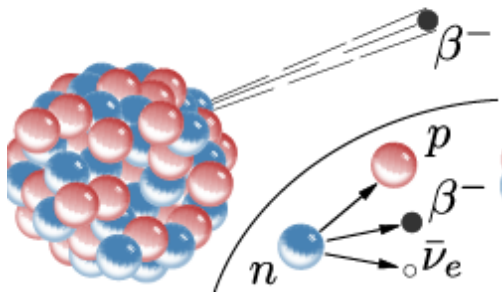
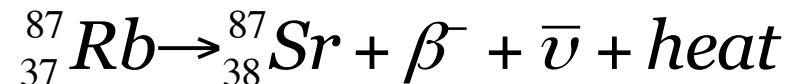
Partículas α



- baixa velocidade $\sim 15.000\text{km/s}$ ($0.05c$)
- alta carga 2^+
- massa relativamente grande
- colisões absorvem sua energia rapidamente

Decaimento Beta

Este pode ser considerado a quebra de um nêutron em um próton e um elétron. O elétron, ou partícula β , é ejetado a partir do núcleo juntamente com um antineutrino com a massa muito pequena.

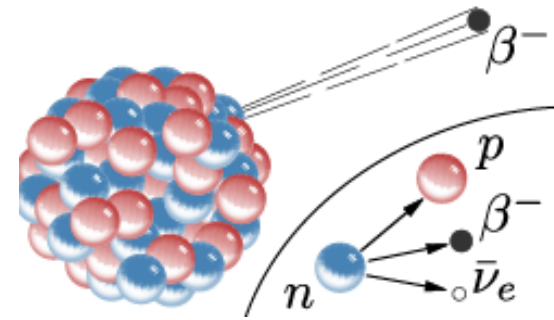


Partícula beta = um elétron (β) ou um pósitron (β^{+}) não causa redução da massa atômica (decaimento isobárico)

$\bar{\nu}$ antineutrino

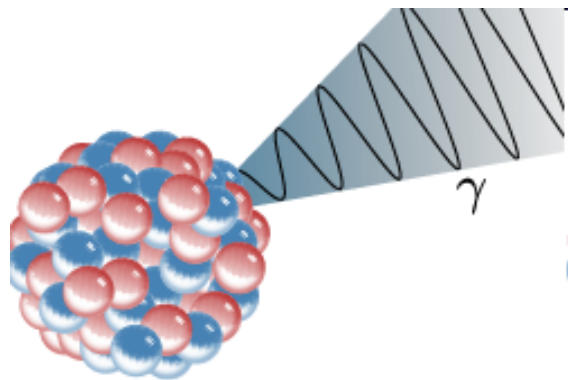
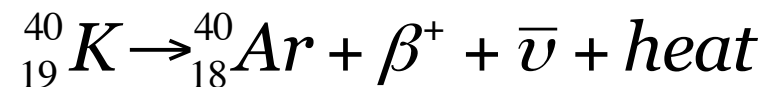
Partículas β

- alta energia, alta velocidade ($\sim c$)
- baixa carga 1^+ ou 1^-
- pequena massa
- usadas p.ex. em radioterapia



Decaimento Gama

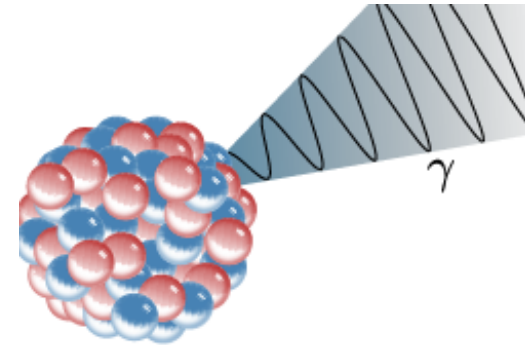
Um próton se decompõe em um nêutron e um pósitron, β^+ , além de um neutrino. O pósitron, em última análise combina-se com um elétron e é aniquilado, liberando **radiação γ** .



Ondas de alta frequência geradas por anulação elétron-pósitron ou por decaimento radioativo

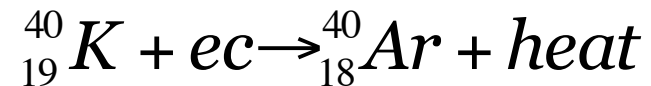
Raios gama (γ)

- fótons de altíssima energia
- emissão α ou β
↓
- excesso de energia no núcleo do isótopo gerado
↓
- emissão de raios γ
- causa sérios danos a tecidos vivos



Captura de elétrons

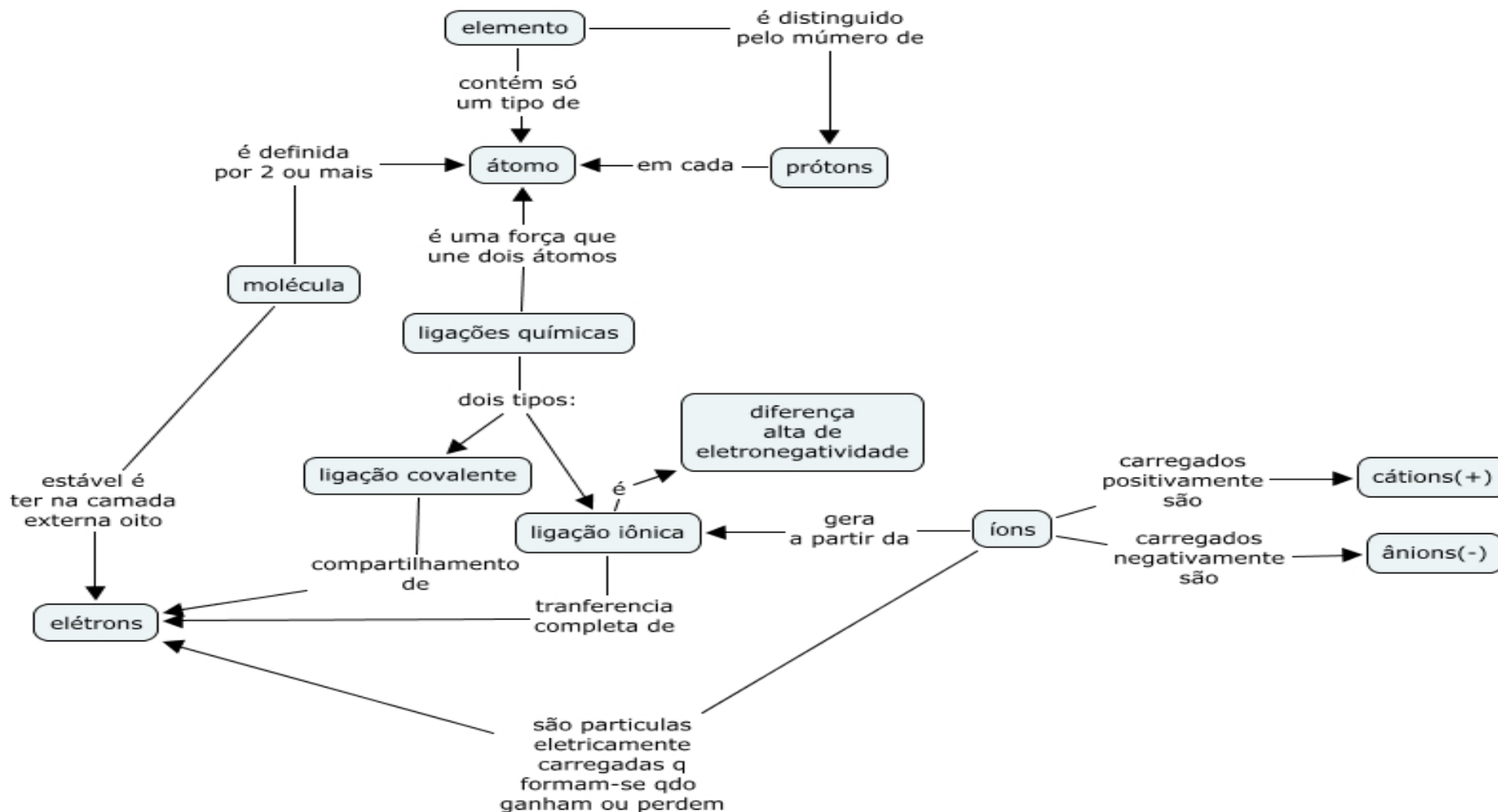
Este envolve a captura de um elétron (ec) por um núcleo, convertendo um próton em um nêutron.



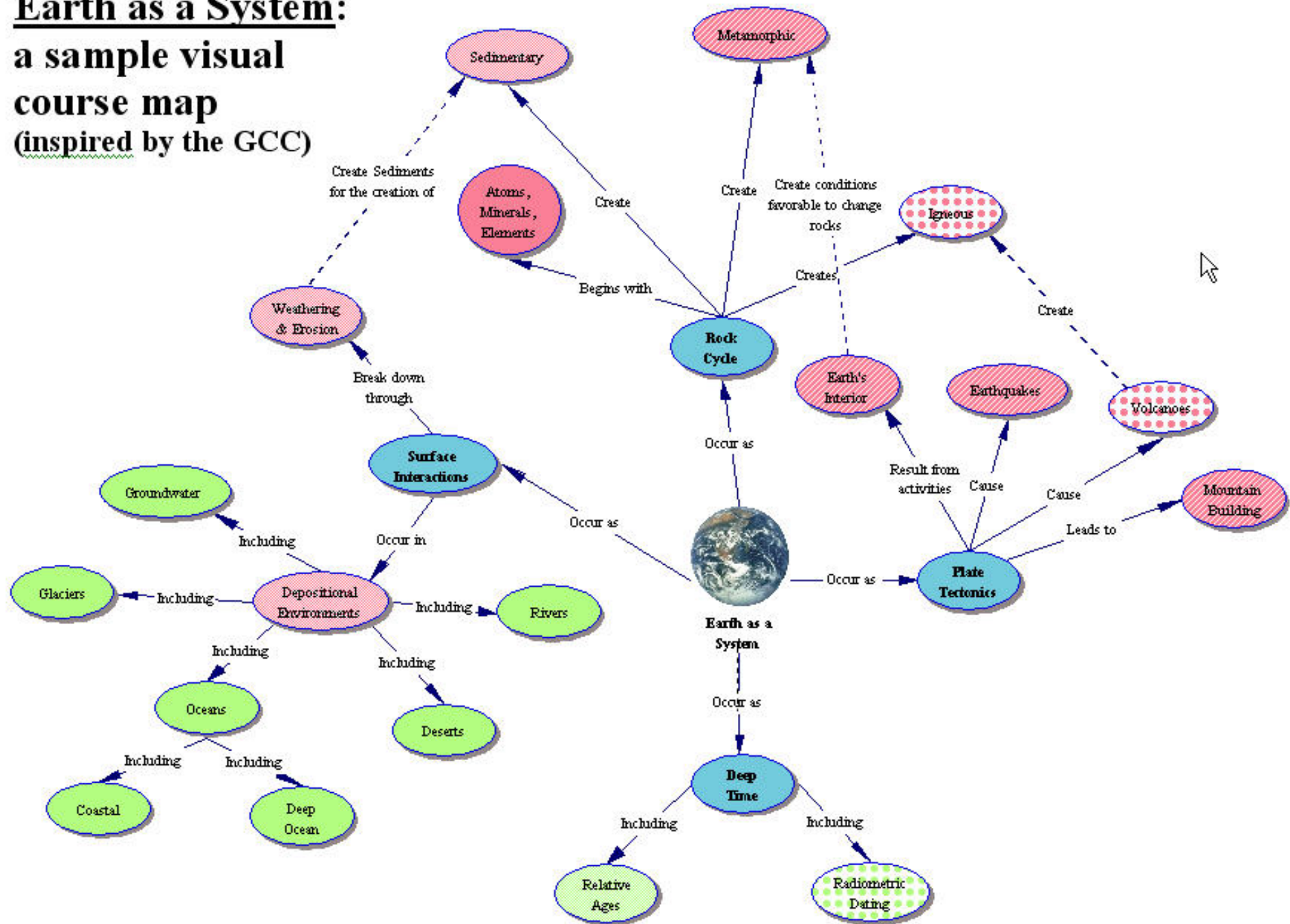
- Aproximadamente 11% do decaimento de ${}_{19}^{40}\text{K}$ para ${}_{18}^{40}\text{Ar}$ se dá por captura de elétron.
- Os restantes ~89% sofrem decaimento beta para formar ${}_{20}^{40}\text{Ca}$.

MAPAS CONCEITUAIS

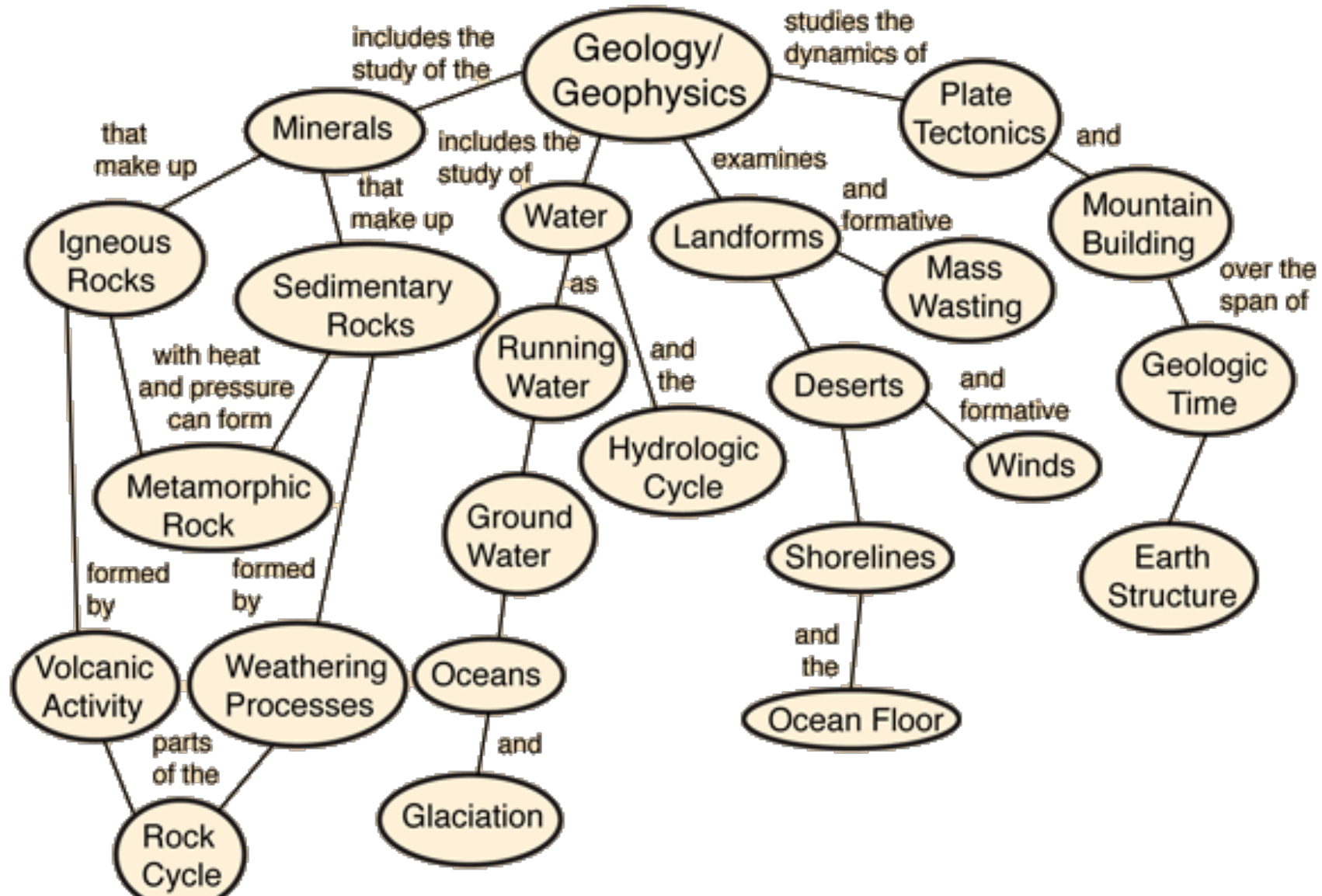
O Uso de mapas conceituais podem nós ajudar a esclarecer a interligação de uma série de conceitos.... Salienta-se que grande parte do material encontrado está escrito em inglês... vide exemplos nesta e nas próximas slides.....



Earth as a System: a sample visual course map (inspired by the GCC)



MAPAS CONCEITUAIS



LEITURAS

Serão publicadas em disciplinas web e stoa uma série de listas de leitura e questões a serem resolvidas.

A primeira já foi publicada e importante ... Vai ser, junto com essa aula, considerada dentro da prova 1.

BIBLIOGRAFIA – Aprofundamento Aula 1

FAURE, G., Principles and application of inorganic geochemistry, Mcmillan Publishing Co., N.Y., 1991, 626p.

ALBARÈDE, F. (2009). Geoquímica uma introdução. Oficina de Textos, São Paulo. **Introdução e Capítulo 1 (propiedades dos elementos).**

Atkins, P. & De Julia. Fisico-Química. 9ed.2010.

Tarefa, esta aula, leituras e vídeos em disciplinas web

<http://www.igc.usp.br/?id=841&disciplina=243&ano=2017>

Dessa aula em link do stoa:

<HTTPS://EDISCIPLINAS.USP.BR/COURSE/VIEW.PHP?ID=39577>

Mapas conceituais:

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>

<http://serc.carleton.edu/NAGTWorkshops/assess/conceptmaps.html>

<http://cmapspublic3.ihmc.us/rid=1KFQ9TS00-7D34T7-W4Y/quimica%201.cmap?rid=1KFQ9TS00-7D34T7-W4Y&partName=htmljpeg>