

# Isótopos estáveis não tradicionais: estudo de caso com princípios e aplicações das razões $\delta^7\text{Li}$ e $\delta^{44}\text{Ca}$ às Ciências da Terra

Pietzsch, R.<sup>1</sup>; Figueiredo, M.F.; Vazquez, J.C.

<sup>1</sup>pietzsch@ymail.com, Rio de Janeiro, RJ.

O desenvolvimento de novas metodologias analíticas nos últimos vinte anos, aproximadamente, tem permitido a investigação de diversos sistemas isotópicos que preservam variações naturais dependentes de massa em distintas matrizes naturais, como água, sedimentos, rochas, materiais biológicos e solos, com determinações de alta precisão. Paralelamente, vários esforços científicos têm sido efetuados para caracterizar a composição isotópica destes materiais, envolvendo experimentos para determinar condições naturais de equilíbrio isotópico ou condições de desequilíbrio e taxas de reação subordinadas, além de estabelecer a variação isotópica na natureza dos alvos investigados. Este avanço nos tem proporcionado compreender em maior detalhe o funcionamento de ciclos biogeoquímicos, condições de formação planetária, paleoambientais e paleoclimáticas, por exemplo. Esta apresentação focará nos fundamentos relacionados aos isótopos estáveis e nas aplicações dos isótopos de lítio e de cálcio em estudos paleoclimáticos e paleoambientais. O lítio é predominantemente encontrado em minerais silicáticos e possui tempo de residência de ca. 1 Ma nos oceanos, cujos principais fluxos de entrada são o intemperismo continental e a atividade hidrotermal, enquanto que os principais sumidouros são a formação de minerais secundários durante a alteração da crosta oceânica e a incorporação de Li em sedimentos marinhos. Argilominerais formados durante o intemperismo incorporam preferencialmente  $^6\text{Li}$ , restando uma solução isotopicamente mais pesada, enquanto que rios transportam o sinal combinado refletindo a formação de minerais secundários (soluções com relativamente alto  $\delta^7\text{Li}$  e baixa [Li]) e a dissolução de silicatos primários (soluções com relativamente baixo  $\delta^7\text{Li}$  e alta [Li]). Carbonatos marinhos representam comparativamente um sumidouro mínimo para o Li. Contudo, a dependência de fatores como a variação de temperatura e salinidade é desprezível na incorporação de *isótopos* de Li em carbonatos, possuindo um fator de fracionamento isotópico constante. Assim, a razão isotópica de Li em carbonatos marinhos pode ser utilizada como *proxy* para avaliar a relação do intemperismo com Eventos Anóxicos. O cálcio possui um tempo de residência nos oceanos de ~ 0,5 – 1 Ma. É o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre e regula o ciclo de longo termo do carbono através do intemperismo de minerais silicáticos de Ca e da precipitação de carbonato nos oceanos. O *proxy*  $\delta^{44}\text{Ca}$  oferece a oportunidade de se investigar as relações entre os ciclos geoquímicos do cálcio, carbono e enxofre de um modo previamente impossível. (Re)conhecer variações na concentração de Ca e isotópicas nos oceanos através do tempo geológico possui grande potencial para se compreender o equilíbrio de carbonatos marinhos, o pH de oceanos passados e o ciclo do carbono. Entretanto, ainda há alguns desafios analíticos a serem solucionados. A variação de  $\delta^{44}\text{Ca}$  no ciclo moderno do Ca é ca. 4‰, 30 vezes a incerteza analítica típica. Esta razão sinal/ruído baixa mostra que determinações efetuadas com exatidão e precisão são fundamentais para o uso de isótopos de Ca como *proxy* e interferências isobáricas exigem alto grau de pureza dos analitos sólidos ou líquidos. Apesar disso, essas ferramentas, conjuntamente com outros isótopos, têm potencial de proporcionar um melhor entendimento dos mecanismos de *feedback* da superfície terrestre e de seus controles sobre o clima.

**PALAVRAS-CHAVE:** Isótopos Estáveis Não Tradicionais, Lítio, Cálcio.