

## MODELAGEM E RECONSTRUÇÃO HISTÓRICA NOS CICLOS DO C E S

F. Levi  
C.C. Roncaratti

Os dois ciclos mais importantes nas reações de oxidação-redução biogeoquímica na superfície da Terra são o do carbono e o do enxofre, que por sua vez fazem parte de um sistema maior que compreende a biosfera, a hidrosfera, a atmosfera e a litosfera sedimentar.

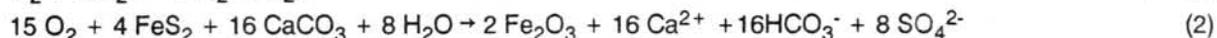
A biomassa não tolera grandes flutuações nos teores de oxigênio atmosférico, sendo assim, podemos supor que os processos de produção e consumo de oxigênio, em escala global, encontram-se em estado de equilíbrio dinâmico durante longos períodos, no sentido de se manter as atuais condições ambientais de superfície.

O oxigênio atmosférico é consumido em escala de tempo geológico pelos processos de intemperismo das rochas, e produzido pelos processos de soterramento deste material. O ciclo das rochas combinado com processos biogeoquímicos que depositam C e S nos sedimentos, além de exercer os maiores controles na composição química da atmosfera e dos oceanos, apresenta valores característicos de fracionamento isotópico, que se relaciona tanto à produtividade biológica quanto à taxa de deposição geológica.

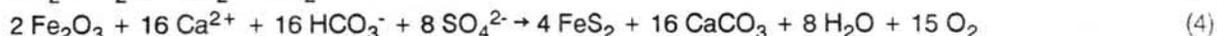
Este trabalho, de uma maneira geral, procura abordar os principais aspectos relacionados à modelagem numérica dos ciclos geoquímicos acoplados do carbono e do enxofre, exclusivamente relacionados aos sedimentos, que operam em escala global durante o tempo geológico.

As principais reações químicas envolvidas no processo são :

Intemperismo (consumo de O<sub>2</sub>)

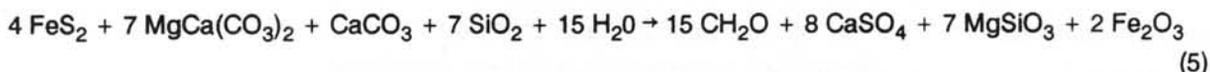


Soterramento de sedimentos (liberação de O<sub>2</sub>)



Sob o ponto de vista global, essas reações são perfeitamente balanceadas. O saldo da fotossíntese em relação à respiração é manifestado por deposição e preservação da matéria orgânica (CH<sub>2</sub>O) sobre os sedimentos. As reações (3) e (4) são inversas às reações (1) e (2), e a matéria orgânica soterrada via reação (3) representa o excesso de fotossíntese sobre respiração onde, para cada mol de carbono soterrado, 1 mol de O<sub>2</sub> é liberado para a atmosfera.

Como o sistema encontra-se em estado estacionário, uma flutuação no ciclo do carbono deve ser correspondida a uma outra flutuação no ciclo do enxofre. Pode-se combinar as reações dadas anteriormente, na tentativa de se eliminar o oxigênio, como sugerido por Garrels e Perry(1974) :



cuja redução de carbono é estequiometricamente contrabalançada pela oxidação de S e vice-versa.

Sob o ponto de vista global, o gás carbônico é reduzido a carbono orgânico através dos mecanismos da fotossíntese, e posteriormente novamente oxidado, principalmente por bactérias aeróbicas, enquanto que no ciclo do enxofre íons sulfatos são reduzidos a sulfeto por ação de bactérias anaeróbicas. As frações de carbono orgânico e sulfeto resultante desse processo são estocados nas rochas sedimentares como betume, querogênio e pirita, respectivamente. Em geral, estes processos apresentam um enriquecimento isotópico de <sup>13</sup>C e <sup>34</sup>S no material oxidado e um empobrecimento isotópico no material reduzido.

A variação isotópica de <sup>13</sup>C e <sup>34</sup>S através do tempo geológico, é a medida da correspondente variação no sistema de oxi-redução destes elementos. As relações entre os padrões de distribuição de idades para vários isótopos podem ajudar a explicar a origem das variações observadas de alguns aspectos na história do planeta.

Para se representar os principais processos ocorridos durante o período Fanerozóico, a superfície da terra é esquematicamente subdividida em reservatórios que correspondem a regiões físicas reais e homogêneas, onde os fluxos de material entre essas unidades são considerados em função de suas equações químicas (Eqs.1-4).

Conforme o modelo de Garrels e Lerman (1984), as massas de carbono e enxofre em cada reservatório são compiladas de várias fontes, (em 10<sup>18</sup> moles), onde é a relação isotópica entre <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S, k é a constante cinética de primeira ordem, s e c é um fator relacionado ao fracionamento isotópico durante a deposição e, F<sub>ij</sub> são os fluxos do reservatório i para o reservatório j (em 10<sup>18</sup> moles/milhões de anos), onde os índices 1, 2, 3, 4, 5 e 6 são respectivamente, pirita, CaSO<sub>4</sub>, enxofre oceânico, carbono oceânico, e carbono de rochas carbonáticas dados pela suas ordens de transferências.

Os parâmetros fundamentais sobre a modelagem numérica do ciclo geoquímico são considerados resolvidos quando todo o balanço de massa e as constantes cinéticas estiverem determinadas numericamente. As relações funcionais e expressões utilizadas para o sistema são:

1) balanço de massa oceânico (assumindo que as massas de C e S permanecem constantes no sistema atmosfera-oceano)

$$F_{13} + F_{23} = F_{31} + F_{32}$$

$$F_{54} + F_{64} = F_{45} + F_{46}$$

2) balanço isotópico das massas oceânicas (assumindo sucessivos estados estacionários a cada 1 milhão de ano)

$${}_1F_{13} + d_2F_{23} = (3-as)F_{31} + d_3F_{32}$$

$$d_5F_{54} + d_6F_{64} = (d_4-ac)F_{45} + d_4F_{46}$$

3) variações da massa global e da massa isotópica para cada reservatório sedimentar obedecendo as seguintes equações diferenciais:

$$dS_1/dt = F_{31} - F_{13}$$

$$dS_2/dt = F_{32} - F_{23}$$

$$dC_5/dt = F_{45} - F_{46}$$

$$dC_6/dt = F_{46} - F_{64}$$

$$dO_2/dt = F_{45} + 15/8 F_{31} - 15/8 F_{13} - F_{54}$$

$$d(d_1S_1)/dt = (d_3-as)F_{31} - d_1F_{13}$$

$$d(d_2S_2)/dt = d_3F_{32} - d_2F_{23}$$

$$d(d_5C_5)/dt = (d_4-ac)F_{45} - d_5F_{54}$$

$$d(d_6C_6)/dt = d_4F_{46} - d_6F_{64}$$

4) fluxos de intemperismo

$$F_{13} = k_{13}S_1 \quad F_{54} = k_{54}C_5$$

$$F_{23} = k_{23}S_2 \quad F_{64} = k_{64}C_6$$

Estas equações são representativas do comportamento histórico e geoquímico do C e S cujo modelo matemático pode ser descrito por um sistema de equações Diferenciais Ordinárias, que terá tantas equações quanto for o número de reservatórios apresentado pelo modelo. Com isso, paleoambientes são reconstruídos com base no aspecto dinâmico observado pelos dados atuais.

Este tipo de modelagem é desenvolvida em linguagem Fortran, por ser uma linguagem especialmente orientada para problemas técnico-científicos, e pela grande disponibilidade de subrotinas existentes, que atende às necessidades em computação numérica de uma maneira geral.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Gregor, C.B.; Garrels, R.M.; Mackenzie, F.T.; Maynard, J.B. (1988). Chemical Cycles in the Evolution of the Earth. A Wiley-Interscience Publication. New York.
- Berner, R.A. (1987). Models for carbon and sulfur cycles and atmospheric oxygen: Application to Paleozoic geologic history. *Amer.J.Sci.* **287**:177-196.
- Rice, J.R. (1993). Numerical Methods, Software and Analysis. Academic Press, INC. New York.