FRANCO LEVI

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005107

O USO DO CONCEITO DE ENTROPIA DE MISTURA CRISTALOQUÍMICA EM GEOQUÍMICA

Tese apresentada ao concurso de
Livre-Docência na Disciplina de
Geoquímica do Departamento de
Geologia Geral do Instituto de
Geociências e Astronomia da
Universidade de São Paulo.

SÃO PAULO
1970

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades	1
1.2 Classificação e caracterização de uma rocha	4
1.3 Ordem e desordem em geologia	6
1.4 Ordem e desordem em geoquímica	8

2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA ROCHA

2.1 Modelo matemático para uma rocha	13
2.2 Número de arranjos possíveis dos átomos em uma rocha	16

3. FÍSICO-QUÍMICA DO ESPALHAMENTO DE ELEMENTOS EM UMA ROCHA

3.1 Aspectos macroscópicos	18
3.2 Entropia de mistura cristaloquímica e seus componentes	19
3.3 Ponto de vista probabilístico	22
3.4 Relação gráfica entre diadoquia e espalhamento	23

4. INTERPRETAÇÃO BASEADA NA TEORIA DA INFORMAÇÃO

4.1 O conceito de informação	29
4.2 Generalização da equação de Shannon	31

5. EXEMPLOS

5.1 Critérios de escolha dos exemplos	34
5.2 Metamorfismo progressivo de paragneisses e anfibolitos	35
5.3 Diferenciação do magma básico de Skaergaard na Groenlândia	50

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

65

RESUMO

68

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

Freqüentemente os assuntos controvertidos dão origem a problemas científicos interessantes, desafiando a imaginação e propiciando novas linhas de pesquisa. Alguns tópicos relacionados com a caracterização de materiais geológicos recaem neste caso e vão constituir os aspectos mais fundamentais abordados na presente tese. É conhecido o fato de que a escolha de critérios de classificação de rochas é difícil de ser feita dentro de um esquema lógico satisfatório. Não é fácil encontrar um ponto de vista que englobe simultaneamente aspectos da ocorrência de campo, da composição química e mineralógica, da textura e estrutura, além dos traços gerais da gênese. É difícil também encontrar designações ambíguas somente nos casos de transição suave entre classes.

Preencher todos esses requisitos é uma meta que será atingida somente se se estabelecer uma linguagem petrológica capaz de transmitir adequadamente tanto conceitos como dados de observação ⁽¹⁾. Neste sentido, a situação de um material colhido no campo é bem mais desfavorável do que a dos produtos de uma experiência de laboratório. Na natureza os materiais ocorrem como resultado da ação simultânea de conjuntos complexos de fatores, o que tende a tornar artificiais quase todas as esquematizações.

O pesquisador tenta comprimir o conhecimento experimental em pontos de vista compreensíveis, o que, de acordo com Bridgeman ⁽²⁾, é elaborar uma teoria. Niggli ⁽³⁾ assinala que uma ciência que estuda as rochas deve provar o seu valor no campo da classificação; ele chama a atenção para uma dificuldade deste campo que consiste na existência dos conceitos mais intrincheirados que, por

terem se incorporado a mapas e tabelas, se mantém com maior teimosia que as teorias. Barth⁽⁴⁾ cita Goldschmidt a respeito desta meta não atingida, que afirmou que o estudo das associações de rochas da natureza e da sua causalidade nos expõe uma visão das possibilidades de chegar algum dia a um sistema natural das rochas ígneas. Não é fácil porém levar em conta os caracteres seriais de rochas reunidas conforme as ocorrências em províncias e subprovíncias e, além disso, explicar quantitativamente composições químicas e mineralógicas. Bowen⁽⁵⁾ afirma que os petrólogos tem procurado uma classificação genética das rochas, que seria uma classificação natural. Diversos autores também mostraram a esperança de que, em analogia com os seres vivos, uma classificação de base morfológica possa se tornar satisfatória em termos de uma teoria de evolução, cujos princípios, esclarecidos a posteriori, simplesmente ampliariam o significado da classificação descritiva anterior. Entretanto, há indícios de que a analogia não é válida pois, ao contrário dos seres vivos a evolução das rochas não é tão pré-determinada pela evolução histórica do material parental havendo, pelo contrário, incertezas inerentes a sua formação⁽⁶⁾.

Barth⁽⁷⁾ afirma que, se num certo lugar uma rocha é olivina pura e dali a alguns metros é 75% de olivina, trata-se de fato mais ou menos acidental e que não deve ser tido como fator fundamental de classificação. Chayes⁽⁸⁾ porém enfatiza o grande conteúdo de informação contido em uma única análise modal, o que parece estar em parte em contradição com a asserção de Barth. Pretendemos mostrar que o ponto de vista geoquímico tem condições potenciais de dirimir algumas dúvidas dessa espécie.

Os diagramas de variação estão entre os primeiros instrumentos bem sucedidos de tentativa de correlação geoquímica -

-genética; Bowen⁽⁹⁾ os analisa da forma seguinte: "Harker usou os diagramas de variação para discernir entre modificações ocorridas por diferenciação e as que advém da adição de material estranho. Embora o alcance descritivo e filosófico dêste emprêgo dos diagramas seja grande, o ponto de vista genético, o porque das curvas, não aparece".

Bowen esboçou o caminho das explicações genéticas mais profundas pela aplicação da análise termodinâmica com o uso de diagramas de estado, tendo obtido um sucesso parcial. Os processos naturais escapam a êsse tipo de explicação em diversos aspectos, quando há intervenção simultânea de vários fatores e é necessário considerar um grande número de componentes e fases (minerais). Persiste um certo abismo entre a termodinâmica como arcabouço teórico e os dados analíticos de materiais cogenéticos.

Recentemente o panorama geológico foi enriquecido com novas ferramentas conceituais. Dentre elas, as mais férteis são as que permitem *raciocínios em sistema aberto* como as noções de componentes móveis de Korzhinskii⁽¹⁰⁾ e de equilíbrio local de Thomson⁽¹¹⁾. Mesmo que muitas das antigas perguntas estejam destinadas a ficar sem resposta, ficamos com a sensação de estar agora armados com os instrumentos necessários para interpretações bem mais satisfatórias. Conseguiu-se uma filosofia mais objetiva já que não está mais implícita a existência de recipientes fechados, onde quantidades bem determinadas de reagentes atingiriam um equilíbrio ideal. Pelo contrário: uma rocha analisada será tida como resultado de uma etapa, numa sucessão de adições e subtrações de material e da atuação de diferentes concentrações, pressões e temperaturas.

O termo "*espalhamento*" (spread) será utilizado por nós para descrever um novo tipo de parâmetro preconizado. Ele resultará de um cálculo objetivo onde só atuam grandezas que estão ao

alcance de quem analisa uma amostra de rocha: os teores dos elementos químicos, as proporções mineralógicas e as estruturas cristalinas. Renunciando à tarefa de especificar remotas condições de gênese, uma relação racional entre composição química e mineralógica será evidenciada com o cálculo da *entropia de mistura cristaloquímica*.⁽¹²⁾

1.2 CLASSIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA ROCHA

Acreditamos que os problemas de classificação e de caracterização de materiais de ocorrência natural encontrarão uma solução quantitativa com a utilização da teoria da informação. Cada dado descritivo deverá ser encarado então como portador de um determinado *conteúdo de informação* (ver. 4.1).

Pelto⁽¹³⁾ analisou em profundidade o problema geral da escolha de constituintes e dos critérios e esquemas para tratamento dos dados. A partir de suas considerações, a busca de parâmetros de informação é aparentemente um resultado natural.

Um sistema em estudo, após definidos seus limites, é subdividido, por uma partição de suas entidades componentes, em elementos constituintes. Pode haver opções quanto à partição; os dados brutos podem também ser recalculados de diferentes maneiras pela utilização de funções, para que as variações nas proporções dos constituintes sejam postas em evidência. As escolhas vão depender dos objetivos propostos: para o caso particular de investigações do ponto de vista geoquímico, parece quase óbvio que as proporções molares de elementos químicos são unidades naturais de escolha. A etapa seguinte, ainda segundo Pelto, consiste na conjunção dos dados numa estrutura unificada que permita correlações com o meio de ocorrência dos materiais. Os frequentes casos de variações gradativas em função de distribuição espacial, sugerem a adoção de repre-

sentações contínuas em termos de variáveis recalculadas a partir dos teores.

A consideração conjunta de três ou mais variáveis pode dar origem a tabulações satisfatórias quanto à representatividade em relação aos dados coletados. Observa-se porém que a presença de mais de duas variáveis traz dificuldades quanto à integração mental dos dados, e isso se torna especialmente grave quando lidamos simultaneamente com três ou cinco minerais e até dez ou mais elementos químicos. Para a construção de gráficos ou mapas convém estabelecer então funções contínuas, que destaquem os constituintes preponderantes, representando-as porém grãficamente de maneira descontínua, em termos de valores intermediários de referência, como se faz no caso das curvas de nível. É possível então colocar em evidência estruturas fisicamente significativas⁽¹³⁾, que poderíamos descrever como indicações da maneira como os constituintes preponderantes se espalham localmente.

Levando em conta as diversas possibilidades, estabelecemos um tratamento numérico baseado em argumentação de caráter estatístico, o que permite que as opções supracitadas possam ser feitas com um mínimo de subjetividade.

Logo após a publicação do trabalho de Peltó, em 1954, Ahrens⁽¹⁴⁾ e alguns seguidores lançaram uma série de trabalhos sobre as curvas de distribuição de teores de elementos químicos em rochas. Nesses trabalhos o centro de interesse sempre girou em torno dos tipos de distribuição que ocorrem, com o que se estabeleceu o estudo estatístico de dados analíticos para materiais geológicos. O mesmo tipo de crítica feita por Bowen (p. 2) em relação aos diagramas de variação cabe a este tipo de trabalho. A afirmação de Oertel⁽¹⁵⁾ de que mesmo materiais como minerais ígneos ferro

magnesianos e solos de superfície, que podem ser tidos como extremos geneticamente relacionados, não apresentam diferenças nas características das curvas de distribuição, vem corroborar o ponto de vista de que curvas de distribuição e processos genéticos são difíceis de ser relacionados.

A nosso ver a adoção de um critério estatístico deve ser feita de maneira totalmente diferente para que surja um significado genético. Ao invés de reunir dados de materiais formados em condições similares porém diversificadas, o que devemos fazer é, partindo de exemplos bem definidos e detalhados, estudar a estatística da distribuição das partículas elementares nos seus respectivos retículos cristalinos, em etapas sucessivas de um processo genético, afim de estudar as regularidades nas tendências de seu espalhamento. A execução desta tarefa dependerá do manejo dos conceitos de ordem, desordem, informação e entropia, que vamos empreender.

1.3 ORDEM E DESORDEM EM GEOLOGIA

As noções de ordem e desordem intervêm com grande frequência em geologia, porém implicitamente. Devemos a Krauskopf⁽¹⁶⁾ uma série de considerações que as situam, embora de uma maneira vaga, no campo geológico. Ele mostra que há uma separação entre a ordem contida nos fenômenos naturais e aquela que o cientista desejaria postular. Aparentemente um certo grau de caoticidade, inerente aos materiais, se situa entre ambos os tipos de ordem. Transcrevemos um resumo de suas idéias escolhendo os aspectos que tocam mais de perto nosso trabalho.

De um lado o progresso científico parece destruir a primeira impressão de desordem que atinge quem de início se defronta com a complexidade dos materiais geológicos. Um ponto de vista extre

mo nos levaria a postular um determinismo físico-químico que envolveria uma pré-determinação no comportamento de toda e qualquer partícula. A análise profunda que se faz deste problema em física, nos conduz a considerar as limitações impostas pelo princípio de Heisenberg. Vemos por este princípio que, ao nível das partículas elementares, há uma contribuição da lei do acaso à qual não podemos fugir por ser inerente aos processos. Essa indeterminação não precisa necessariamente atingir os fenômenos geológicos, numa propagação das incertezas inevitáveis quando se determina simultaneamente posição e quantidade de movimento de uma partícula. Por serem macroscópicos, os fenômenos geológicos devem ser sempre recondutíveis a leis estatísticas, o que equivaleria à afirmação de que as leis comuns da física e química podem ser tranquilamente usadas para explicar todos os detalhes da geologia. Se houver porém situações, para as quais uma analogia ao princípio de Heisenberg é válida, teremos como consequência que algumas generalizações, extensões de conceitos válidos em certos meios, seriam na verdade mais limitadas, podendo inadvertidamente ser levadas fora de seu campo de significação. De acordo com este ponto de vista, haveria perguntas geológicas sem respostas nem significado, - uma asserção que encontra apoio na existência de vários problemas que parecem fugir continuamente a um tratamento definitivo, fazendo-nos pensar que nêstes casos se trata efetivamente de questões sem resposta.

Algumas sequências de rochas intrusivas são citadas por Krauskopf como exemplos, permitindo a conclusão de que a distribuição de corpos plutônicos não está necessariamente relacionada com as disposições das estruturas previamente existentes, por mostrar relações algo caóticas com as rochas vizinhas. Tudo parece indicar que um maior conhecimento dos detalhes definirá cada vez

mais um *conteúdo de incertezas* (*) e que isto se tornará claro em toda a pesquisa geológica em que se perseguir sistematicamente todos os detalhes das formações. O resultado ao que tudo indica será sempre duplo, constando tanto de uma maior definição de alguns aspectos, como também da caracterização da contribuição de distribuições ao acaso.

Krauskopf conclue seu trabalho dizendo que talvez uma das missões da geologia seja a de definir o papel do acaso nos processos históricos, para que o idealismo do trabalho de ordenação e sistematização não se envolva em sonhos de causalidade forçada.

Para fins de classificação se faz uso alternado de caracteres diagnósticos. Isto ocorre não só por conveniência mas também por necessidade, conforme a disponibilidade dos dados. Se efetivamente conseguirmos cumprir a missão citada, êste uso passaria a ter uma justificativa.

A criação de um modelo matemático idealizado para representar uma rocha permitirá um pouco de aproximação a esta meta utópica. O modelo será postulado e permitirá arbitrar a importância relativa dos parâmetros por um procedimento justificável por levar em conta a distribuição cristaloquímica, por ponderar as contribuições de constituintes conforme seu teor e por permitir a consideração de relações de ordem em sequências de rochas de origem comum.

1.4 ORDEM E DESORDEM EM GEOQUÍMICA

Mason⁽¹⁷⁾ considera o escopo da geoquímica ao mesmo tempo mais amplo e mais restrito que o da geologia. Contudo, perante o problema das contribuições do acaso nos fenômenos, devemos

(*) Esta frase parece sugerir o emprêgo da teoria da informação para estes problemas.

considerar que a preocupação em geoquímica está centralizada em um só tipo de entidade, ou seja os átomos dos elementos químicos. A transposição de considerações de ordem e desordem, da geologia para a geoquímica, dá portanto à situação um caráter mais definido. Em geoquímica surge com maior facilidade uma possibilidade concreta de definir quantitativamente estas incertezas e contribuições do acaso. Os dados de análises químicas adquirem uma importância central, e para que sejam utilizados com um máximo de rendimento em relação às suas potencialidades, os seguintes aspectos devem ser levados em conta:

- 1) O significado cristaloquímico das análises, ou seja a composição química de cada mineral e de cada tipo de posição nos retículos cristalinos.
- 2) As proporções relativas dos diferentes minerais coexistentes, como função da composição química global.
- 3) A existência de fatores termodinâmicos e cinéticos que determinam os dados referentes aos itens 1) e 2).

A objeção mais séria que se faz à adoção da metodologia físico-química clássica para problemas geológicos se refere a uma possível "indeterminação definitiva" de certos parâmetros. Assim é que se torna lícito por em dúvida o significado de uma única temperatura de formação a ser atribuída a uma determinada rocha, quando as indicações globais apontam históricos térmicos complicados. As diversas temperaturas que reinaram antes da consolidação definitiva dos materiais podem tê-los afetado mais ou menos intensamente, no sentido de se aproximar de novas condições de equilíbrio, de um modo que não pode ser totalmente reconstruído. Considerações análogas valem para pressões e concentrações, como se depara das atribui -

ções frequentemente postuladas aos "flúidos ativos", que seriam agentes de importantes transformações.

As generalizações existentes tangenciam os proble - mas geoquímicos, que só podem ser abordados por regras que deri - vam de campos do conhecimento limítrofes. Assim é que os dados relativos às regras de Oddo-Harkins⁽¹⁸⁾, que nos dão idéia das abundân - cias relativas dos nuclídeos, são o resultado das tendências das rea - ções nucleares nas condições que reinaram na época das síntese dos elementos. Mesmo ligadas aos detalhes que explicam as proporções de elementos químicos como matéria prima da crosta terrestre, es - sas regras estarão representando apenas as probabilidades a priori perante as sínteses geológicas. Semelhantemente, as regras de Goldschmidt e Ringwood, que relacionam os elementos químicos quan - to à compatibilidade e ocorrências de seu íons em materiais geológi - cos, são uma avaliação semi-empírica da probabilidade a posteriori de se encontrar um íon em um retículo de um mineral.

Os problemas geoquímicos centrais se situam en - tre as generalizações citadas. Eles devem ser estudados, em fun - ção da incorporação de um átomo em uma rocha, encarando-a co - mo um todo heterogêneo, onde se levam em conta as diversas alter - nativas de cada partícula ao se dirigir para êste ou aquele retículo. Mason⁽¹⁹⁾ sugere, nêste sentido, o seguinte quadro cristaloquímico de uma cristalização magmática: "A cristalização é essencialmente um fenômeno de ordenação. Num cristal o grau de ordem é grande e os íons estão arranjados (ver 2.2) num retículo regular... Do pon - to de vista da termodinâmica, a cristalização magmática caracteriza-se pelas mudanças de energia e entropia envolvidas na remoção de íons a partir de uma massa fundida, acondicionando-os de mane*ir*a ordenada em um retículo cristalino. O destino de um elemento

durante a cristalização magmática está ligado à sua concentração no magma e à natureza dos retículos estruturais que pode formar... Estes retículos cristalinos agem como um mecanismo classificador para os cátions. ...entra em maior quantidade, relativa à sua concentração no líquido, aquele íon que mantiver sua posição com maior tenacidade!" Como se vê, a consideração de fatores cinéticos está implícita nessa descrição. Ela pode ser generalizada com a consideração de que, *mutatis mutandis*, a formação de rochas metamórficas pode ser descrita análogamente. Considerações deste tipo são o ponto de partida para a busca de generalizações de sentido amplo em geoquímica.

Queremos ressaltar que já em 1933 Goldschmidt⁽²⁰⁾ afirmava que entre as primeiras tarefas da geoquímica se situava a identificação das leis que determinam o modo de distribuição dos elementos químicos. Esta afirmação continua válida, pois a tarefa está longe de ser cumprida. Os caminhos que foram tentados tem usado esquemas e parâmetro insuficientes para conseguir leis gerais. Já foi citado o caso dos estudos das leis de distribuição de dados de análises químicas (p. 5), assim como o estudo de diagramas de variação, cujo significado geral é apontado por Shaw⁽²¹⁾. O emprêgo dos parâmetros denominados por Fersman de clarkes e clarkes de concentração⁽²²⁾, para analisar respectivamente as abundâncias na crosta terrestre e as abundâncias locais também não superou a etapa descritiva.

O emprêgo de parâmetros cristaloquímicos foi feito com sucesso em casos particulares que forçam a escolha do parâmetro que se adapta ao fenômeno descrito⁽²³⁾. Shaw afirma⁽²⁴⁾ que a tentativa de construir um índice global para estudar variações de teores de rochas, faz desaparecer necessariamente o interesse cristaloquímico; mostraremos o contrário. A nosso ver o método indutivo

ainda pode ser tentado nos casos em que os processos tem um caráter direcional definido apesar de se constituírem em sucessões de etapas de controle difícil. Será porém necessário levar em conta maior número de detalhes tentando incluir simultaneamente as descrições químicas, mineralógicas e de estrutura cristalina, atenuando-as em se guida conforme sua importância relativa.

2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA ROCHA

2.1 MODELO MATEMÁTICO PARA UMA ROCHA

A necessidade da compatibilização entre aspectos descritivos e teorias genéticas obrigaram os petrólogos a uma série de opções.

Logo no início surgiram critérios de classificação baseados simplesmente nos resultados de análises químicas ponderais ou nas proporções volumétricas dos minerais. A obra classica de Niggli⁽³⁾ e a de Johanssen⁽²⁵⁾ exemplificam que muito pouco pode ser feito mesmo com modelos simplificados, que utilizam, respectivamente, retransformações dos teores dos elementos químicos e as modas das rochas. Se quisermos entrosar e conciliar os diversos pontos de vista num único mais completo e profundo, surgem dificuldades. O estágio atual apresenta por isso uma quantidade excessiva de dados armazenados sem que haja critérios adequados para ordená-los e interpretá-los. Mesmo que se chegue a um acôrdo quanto à esquematização ideal, o fato das análises terem sido feitas com vista a diferentes finalidades trará certamente dificuldades na sua reutilização dentro de um novo esquema.

A cela de Barth⁽²⁶⁾ representou, num modelo, uma tentativa de integração químico-mineralógica. Ela envolve a referência de 160 átomos de oxigênio, um número ao qual correspondem cerca de 100 cátions de uma rocha comum. A vantagem desta cela, que leva em conta a preponderância volumétrica de íons O^{2-} , é que as proporções dos óxidos são os únicos dados necessários para o cálculo, e o resultado é uma expressão aproximada da porcentagem catiônica. Como desvantagem podemos citar que não é levada em conta a diferente tendência de distribuição dos cátions conforme a disposição

espacial dos oxigênios, ou seja, conforme a estrutura cristalina. Consequentemente, não se considera a diversidade de oportunidades de intersubstituição (diadoquia) dos elementos catiônicos. O mérito desta abordagem, perante os dados químicos e modais, é o de incluir uma dose menor de artificialidade ao encarar uma rocha como constituída por uma só espécie "mineral" mas referida ao seu componente iônico mais volumoso. As comparações feitas com a cela de Barth permitem a notação de fórmulas para rochas para o exame de suas "pseudo-estequiometrias". As modificações na composição química refletem então as entradas e saídas num sistema heterogêneo com 160 oxigênios.

Fomos então levados a procurar num esquema, uma maior fidelidade ao material representado, levando em conta todos os teores dos elementos nos minerais onde ocorrem. Ainda assim estaremos pressupondo:

que os dados representem rochas pertencentes a corpos rochosos homogêneos, num sentido macroscópico⁽²⁷⁾, e

que as amostras analisadas sejam de fato representativas dos corpos de onde foram coletadas. Ficam também implícitas, como hipóteses adicionais, que as imperfeições cristalinas de todos os tipos podem ser negligenciadas, bem como as ações de superfícies e influências de textura e estrutura, ignoradas em primeira aproximação.

Dentro dêste espírito nos propusemos determinar quantitativamente o conteúdo de incertezas inerente à descrição de uma rocha, encarando-a como conjunto de minerais. Os minerais são, por sua vez, encarados como conjuntos de tipos de posição reticular, caracterizados cada um por uma proporção estequiométrica relativa bem definida. A tabela 1 mostra a notação proposta para esta esquematização. Observe-se que cada tipo de posição reticular Φ será enca-

rada como entidade homogênea, ou seja suas diversas posições são equivalentes quanto à probabilidade de serem ocupadas pelas partículas elementares.

Tabela 1

Notação para o modelo matemático de uma rocha

Item	Notação
Tipo de posição reticular ocupada por átomos catiônicos diadóquicos .	ϕ
Número total de tipos de posições reticulares referidos a um mineral ou à rocha.	m
Elemento químico genérico, possível ocupante de ϕ .	j
Número total de elementos j de ϕ , do mineral ou da rocha.	M
Número de partículas referentes a um dos itens acima, estes últimos denotados como índice.	n
Número de íons-grama correspondente a n, com utilização de índices semelhantes à de n .	n'

Na prática a notação simbólica Z, Y, X, W tem sido usada para denotar os cátions de números de coordenação respectivamente 4, 6, 8 e 8-12⁽²⁸⁾. Para uma rocha geralmente m é de duas a três vezes o número de minerais. Nem todo elemento j de uma rocha é constituinte de um determinado ϕ .

2.2 NÚMERO DE ARRANJOS POSSÍVEIS DOS ÁTOMOS EM UMA ROCHA

O valor de n é suposto, por convenção, igual ao número de Avogadro, paralelamente à convenção estabelecida por Niggli para a representação comparativa de fórmulas de minerais⁽²⁹⁾. Os teores molares n_j são recalculáveis a partir das análises química, de uma maneira que pode ser considerada não ambigua, na maior parte dos casos. Deer et al.⁽³⁰⁾ trazem inúmeros exemplos. Pela convenção estabelecida teremos:

$$n = \sum_{j=1}^M \sum_{\phi \neq 1}^m n_{j,\phi} = \sum_{\phi \neq 1}^m \sum_{j=1}^M n_{j,\phi} \quad (1)$$

Ou seja: o número total de átomos de um mineral equivale à soma dos átomos de todos os elementos químicos pertencentes aos diversos tipos de posição reticular ou, ordenando de maneira diferente, a soma dos totais parciais de cada ϕ . Como na convenção de Niggli somente os átomos formadores de cátions serão considerados, pois a diadoquia em relação ao íon O^{2-} pode ser desprezada.

Num determinado ϕ teremos, para um total de n cátions, um número de arranjos dado pelo produto

$$N = \frac{n!}{\prod_{j=1}^M n_j!} \quad (2)$$

onde $\prod$ indica o produto extendido a todos os $n_j!$

Numa rocha, a ocupação dos diversos tipos ϕ pode ser uma alternativa para um cátion. Como se trataria de eventos mutuamente exclusivos, na rocha toda o número total de arranjos é obtido por simples multiplicação, generalizando (2):

$$N_{\text{(rocha)}} = \prod_{\phi=1}^m \frac{n_{\phi}!}{\prod_{j=1}^M n_{j,\phi}!} \quad (3)$$

onde $n_{\phi} = \sum_{j=1}^M n_{j,\phi}$. Confrontando (1) e (3) observa-se que N será tanto maior quanto maior for M e quanto menos se afastarem os valores dos n_j entre si.

FÍSICO-QUÍMICA DO ESPALHAMENTO DE ELEMENTOS EM UMA ROCHA

3.1 ASPECTOS MACROSCÓPICOS

A análise físico-química de processos naturais, da mesma forma que os processos de laboratório, tem como ponto de partida a definição de um sistema de referência. A comodidade com que experiências de laboratório são referidas a sistemas fechados deriva da conveniência de fazer intervir avaliações globais nos processos. Muitos fenômenos naturais se aproximam porém do chamado "steady state", caracterizados portanto pela perda das evidências de um estado inicial, cuja consideração se torna hipotética e irrelevante.

Chorley ⁽³¹⁾ explica as vantagens de análises baseadas em sistemas abertos no caso da geomorfologia; a situação para a geoquímica é muito semelhante. Inicialmente, Chorley enfatiza que a escolha de um modelo sistemático geral tem, na interpretação de um certo número de dados, um valor igual ao de qualquer qualidade inerente aos dados. O uso de sistema aberto como referência permite incluir descrições parcial ou totalmente independentes do tempo. A escolha de sistema aberto é necessária conforme a velocidade das respostas a fatores energéticos externos. Ela permite estudar relações possíveis entre as composições e os processos, reconhecer o caráter de muitos processos como funções de diversas variáveis, aceitar mais facilmente a introdução de novas variáveis e reavaliar dados anteriores preparando o terreno para possíveis modificações de metodologia. Outras vantagens, seguindo a visão otimista de Chorley, são o encorajamento de estudos em áreas onde há dados históricos incompletos, a ligação com proveito mútuo a outras ciências afins via campos interdisciplinares, além de uma

visão crítica de metodologia que evita os clássicos intuitivos em seus reflexos condicionados, e os sacrifícios em profundidade de foco em favor da riqueza de detalhes quantitativos de experimentos requintados.

Leopold e Langbein⁽³²⁾, ainda em trabalho de geomorfologia, fazem considerações sobre o traçado de perfis longitudinais de rios, que também encontram paralelos em geoquímica no que concerne à aplicação do segundo princípio da termodinâmica. Os autores se baseiam na semelhança entre modelos derivados matematicamente e perfis observados no campo, com o que fica evidente uma tendência a uma uniformidade probabilística na distribuição de energia. Com isso é introduzida a interpretação baseada no segundo princípio. É assinalada a tendência à produção constante de entropia por massa unitária. A ênfase nos aspectos não térmicos da entropia e sua continuidade permite que façamos uma analogia com as constantes tendências de distribuição dos elementos químicos, que iremos exemplificar posteriormente para rochas magmáticas e metamórficas. A continuidade da entropia se enquadra na equação geral de Denbigh⁽³³⁾: a velocidade de aumento de entropia em sistema aberto somada à velocidade com que ela flue fora do sistema equivale à velocidade com que a entropia é gerada internamente. O primeiro termo da equação se anularia no caso de equilíbrio dinâmico do sistema aberto. A tendência a uma continuidade na entropia, na evolução do estado estacionário de um sistema aberto, leva a uma velocidade mínima de produção de entropia. De acordo com Prigogine⁽³⁴⁾, este mínimo se estabelece por compatibilização com as condições impostas ao sistema.

3.2 ENTROPIA DE MISTURA CRISTALOQUÍMICA E SEUS COMPONENTES

A determinação dos componentes não térmicos da

entropia em termos das substituições diadógicas foi feita por adição de parcelas da entropia de mistura como definida normalmente⁽³⁵⁾, a fim de investigar sua continuidade expressa na equação de Denbigh acima exposta. Foram usadas as análises de séries de rochas cogenéticas como resultantes desta tendência. O termo entropia de mistura cristaloquímica foi sugerido por Kern⁽³⁶⁾ para designar todas as parcelas reunidas aditivamente, em função do modelo matemático de uma rocha proposto em 2.1., sendo portanto a soma das entropias de mistura dos minerais constituintes.

Num mineral a entropia de mistura é um parâmetro termodinâmico de uma reação hipotética de ordem-desordem do tipo descrito por Smith⁽³⁷⁾. Smith trata das soluções sólidas relacionando retículos cristalinos e estruturas em séries isomorfas. Suas afirmações indicam que as relações entre formas reticulares ordenadas e desordenadas podem ser tratadas por métodos termodinâmicos corriqueiros. Após formular reações químicas gerais para a descrição de processos em que se formam soluções sólidas por substituição, afirma, quanto à dependência funcional ordem-desordem e temperatura, que é válida a equação

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

a pressão constante onde as diferenças de entalpia e entropia se referem aos estados ordenado e desordenado. A constante K representa então o papel da constante da reação

ordem $\longleftrightarrow$ desordem

ou seja a proporção entre os dois estados. Num caso ideal valeria uma expressão do tipo $\log K = a(1/T_1 - 1/T)$, sendo que quando $T = T_1$ há 50% de desordem que aumenta com a temperatura. A

reação ordem-desordem é encarada por Smith como um equilíbrio estabelecido em sistema fechado. Aparentemente as aplicações deste tratamento se restringirão a minerais especiais, havendo dificuldades de se determinar os pequenos valores de ΔH de mistura, como é exemplificado no livro de Kern⁽³⁸⁾.

A entropia de mistura, dada pela expressão

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \sum n_j k \ln X_j \quad (5)$$

é calculável usando somente dados de concentração. k é a constante de Boltzmann e X_j é a fração molar do elemento j num tipo de posição reticular ϕ , ou seja $X_j = \frac{n_j}{n_\phi}$. Frequentemente (5) aparece com a constante R dos gases no lugar de k , sendo que então no lugar de n_j estaria representado o número de moles de j , n_j^l .

Como $R = 6,012 \cdot 10^{23}$, k , será $\frac{n}{n^l} = \frac{n_j}{n_j^l} = 6,023 \cdot 10^{23}$, o número de Avogadro.

ΔS_{mix} pode ser encarada, macroscopicamente, como a variação de entropia que ocorre quando os termos extremos de uma solução sólida, substâncias puras, passam a ocupar os totais ϕ de uma solução homogênea. Para cada elemento j , se trata de um processo análogo a uma expansão isotérmica, pois o espaço onde se encontra j aumenta na proporção $\frac{n_\phi}{n_j}$ (supondo comportamento ideal). Tais espaços correspondem a frações do volume do mineral; trata-se de frações que podemos considerar definidas, mesmo que indeterminadas. Apliquemos agora uma definição análoga à da entropia para a parte do material correspondente a j :

$$s_{j,l} = s_{o,j} + R \ln V_j \quad (6)$$

onde $s_{o,j}$ é uma constante e V_j o volume atribuído a j , no termo

extremo com ϕ ocupado só por j . Após a dissolução hipotética, o volume correspondente a j passaria a V_ϕ com j diadoquicamente disseminado entre os demais elementos, e teríamos:

$$s_{j,2} = s_{o,j} + R \ln V_\phi$$

supondo a mesma temperatura e comportamento ideal. Esta consideração permite encarar ΔS_{mix} como expansão mútua dos solutos na solução. Temos, para cada j ,

$$\Delta s_j = s_{j,2} - s_{j,1} = R \ln \frac{V_\phi}{V_j} = -R \ln X_j \quad (7)$$

$\Delta S_{\text{mix}} = \sum_j \Delta s_j$ é uma soma, correspondente à equação (5), com a qual se podem fazer três generalizações sucessivas: extendendo a soma a todos os j de um ϕ , a todos os ϕ de um mineral, e, finalmente a todos os minerais de uma rocha.

Reunindo todas as parcelas fica definido o parâmetro ΔS_{mix} de diversos minerais (rocha). Quando a soma parcial abranje todos os itens relativos a um elemento j , $\sum_j \Delta s_j$ representará o "espalhamento" do elemento j na rocha.

3.3 PONTO DE VISTA PROBABILÍSTICO

Os números X_j são menores que um e denotam a parte ocupada por um elemento químico j dentro de uma entidade homogênea ϕ . Pela definição de probabilidade e pela de fração molar, X_j significará também a probabilidade de um átomo de ϕ ser do tipo j . O inverso, X_j^{-1} , mede o aumento de posições possíveis de um átomo de j pode ocupar após ocorrida a dissolução de j em ϕ . n_j átomos disporão de $X_j^{-n_j}$ possibilidades mais após a dissolução. Pela equação de Boltzmann (39)

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (8)$$

onde W_2 e W_1 são respectivamente as probabilidades termodinâmicas (número de maneiras equivalentes em que se podem apresentar as partículas elementares correspondentes a um estado macroscópico determinado) depois e antes que ocorra a homogenização de j em ϕ .

$$(8) \text{ está de acordo com (5) pois } \frac{W_2}{W_1} = x_j^{-n_j}$$

e se generaliza multiplicando as probabilidades para todo j e ϕ . Uma visão independente da validade do cálculo proposto, será feita posteriormente em termos da teoria da informação.

Imaginemos agora que ϕ represente uma série de posições n_ϕ a serem ocupadas sucessivamente por cátions de diversas espécies. Evidentemente o primeiro cátion de j encontra n_ϕ posições disponíveis, o segundo $n_\phi - 1$, etc., pois a ocupação de um lugar já ocupado por partícula idêntica não é uma possibilidade a mais que deve ser contada.

Um outro elemento p encontrará a mesma situação de j ; somente as posições previamente ocupadas por íons de p é que não serão possibilidades novas. Disto se conclue que pequenos teores de diversos cátions diadóquicos vão influir mais na entropia do que maiores teores de poucos cátions. Isto será descrito gráficamente a seguir; comparem-se também as considerações de Lustig⁽⁴⁰⁾ e Leopold e Langbein⁽⁴¹⁾.

3.4 RELAÇÃO GRÁFICA ENTRE DIADOQUIA E ESPALHAMENTO

Queremos ilustrar aqui os valores assumidos pelos espalhamentos e pela entropia de mistura cristaloquímica em função da concentração; a variável independente, por conveniência, será sempre a fração molar. A variável dependente será medida em unidades de entropia, e suas variações mostrarão espalhamentos e en-

tropias de alguns casos gerais, referidos a um único tipo de posição Φ . A figura 1 mostra os valores possíveis do espalhamento de um único elemento j dentro de um só Φ que se supõe constituído do número de Avogadro de posições. Para uma rocha, os dados da curva da Figura 1 são somados após multiplicar por n_j , referido à rocha total, ou seja as diversas contribuições são proporcionais aos teores. Observa-se que para valores crescentes de fração molar há de início um aumento bem acentuado, ao qual se segue uma região de pequena variação que começa a decrescer mesmo antes de $X_j = 0,5$. O decréscimo até zero para $X_j = 1$ é quase linear ao final. Uma análise quantitativa do andamento da curva é feita adequadamente considerando a sua derivada, no caso a função $f'(X_j) = -R(1 + \ln X_j)$, cujo gráfico aparece na Figura 2. Fica patente, pela forma da curva que representa $f'(X_j)$, a assimetria em torno do ponto $X_j = 0,5$, $f'(X_j) = 0$. A situação é tão diferente em $X_j = 0$ e $X_j = 1$ porque num caso j deve ser encarado como tendo n oportunidades ou pouco menos quando os teores são baixo, enquanto que no outro caso, perto de $X_j = 1$, a redução de oportunidade com a ocupação dos últimos n é diretamente proporcional aos últimos n_j adicionados.

A observação da Figura 2 permite encará-la, a menos de uma constante aditiva $-R$, como representação gráfica dos fatores $-R \ln X_j$ que multiplicados pelas frações molares dão os pontos da curva da Figura 1. Note-se também que a intersecção da curva da Figura 2 com a ordenada nula indica o ponto de máximo $\ln X_j = -1$ em $X_j = 0,434$, independentemente da unidade de R .

A consideração global da entropia de mistura cristaloquímica requer que sejam levadas em conta simultaneamente as contribuições de mais que um elemento j . A situação mais simples que se possa imaginar envolve, ao lado de j , um outro elemento na

Figura 1. - Gráfico da função $f(X_j) = -X_j R \ln X_j$ no intervalo de X_j de 0 até $X_j = 1$.

Figura 2. - Curva derivada da função da figura anterior, mostrando a localização do ponto de máximo e a diferente situação dos pontos extremos.

Figura 3. - Entropia de mistura em sistema homogêneo de dois componentes (curva 3), em função das parcelas de cada um (curvas 1 e 2).

Figura 4. - Curva derivada da curva 3 da figura anterior.

proporção $1 - X_j$. A Figura 3 representa o total e as parcelas, sendo que o item $-(1 - X_j) R \ln (1 - X_j)$ que se adiciona a $-X_j R \ln X_j$ é representado por uma curva análoga, simétrica da anterior em torno da abscissa $X_j = 0,5$. O total passa portanto por um máximo em $0,5$, enquanto que a derivada passa a ter valor infinito tanto em $X_j = 0$ como em $X_j = 1$. A Figura 4 mostra a curva derivada correspondente à Figura 3, traçada em intervalo aberto entre os pontos $X_j = 0$ e $X_j = 1$.

As tangentes verticais nos pontos extremos da curva 3 são um aspecto que foi negligenciado por Brillouin⁽⁴²⁾ e Allègre⁽⁴³⁾ em seus trabalhos.

Diversos tipos de ilustrações podem ser feitas para os casos em que o número de elementos é maior. Dentre elas vamos nos limitar àquelas que consideram as diferentes proporções de 3 elementos, ilustradas em diagrama tridimensional cuja projeção aparece na Figura 5, e as ilustrações das entropias quando um certo número de elementos, guardando entre si a proporção unitária, são considerados ao lado de quantidades variáveis de j . Estes últimos aparecem em função de X_j nas curvas das Figuras 6 e 7, onde os números representam quantos elementos foram considerados além de j . Observa-se que quanto maior o número de elementos, a adição de j afeta relativamente menos ΔS_{mix} , além de levar o máximo para valores menores de X_j . A Figura 7 é a imagem especular da anterior e ilustra o que sucede partindo de j puro e adicionando um número de outros elementos; ela mostra que ΔS_{mix} pode cumprir uma finalidade análoga ao coeficiente de acumulação de Moxham⁽⁴⁴⁾, discutido no capítulo XII do livro de Shaw⁽⁴⁵⁾.

Figura 5. - Entropias de mistura em sistema ideal de 3 componentes; projeção no plano $S = 0$ das isoentrópi - cas.

Figura 6. - Entropia de mistura em sistema ideal, ilustrando a adição de um elemento j a uma posição reticular. j substitue gradativamente diversos elementos, cujo número é assinalado na figura, que se mantém proporcionalmente em igualdade de concentração.

Figura 7. - Entropia de mistura em sistema ideal ilustrando a adição gradativa de diversos elementos, em concentrações iguais entre si, a uma posição reticular ocupada inicialmente só por j ($X_j = 1$).

4. INTERPRETAÇÃO BASEADA NA TEORIA DA INFORMAÇÃO

4.1 O CONCEITO DE INFORMAÇÃO

A descrição de uma rocha, desde o corpo onde ocorre até a publicação dos dados percorre diferentes etapas. Em cada etapa há problemas de comunicação de informação. Podemos imaginar que, em paralelo com a coleta da amostra, o tratamento dos materiais, os processos de análise e o tratamento dos resultados, há uma passagem gradativa em que a fidelidade da descrição é atenuada com sucessivas perdas da informação. Estes fatos receberam um tratamento quantitativo em alguns de seus aspectos, pela teoria da informação da qual o trabalho de Shannon e Weaver⁽⁴⁶⁾ é o precursor.

Shannon baseia os princípios de sua teoria na separação dos aspectos de significado de uma mensagem, e os do problema tecnológico de transmiti-la até um destino. Enquanto que o significado depende de uma série de fatores complexos, de difícil tratamento, a mensagem em si, uma vez especificada convenientemente, terá um conteúdo de informação definido I , com necessariamente $\frac{I_{\text{destino}}}{I_{\text{fonte}}} < 1$, pois durante a transmissão (encarada num sentido amplo) há normalmente perda de dados e introdução de ruído.

O modelo matemático de 2.1 permite que visualizemos a descrição de uma rocha como um problema de transmissão de uma mensagem, ou seja a informação de qual o número de arranjos possíveis numa rocha da maneira expressa em 2.2. Desprezam-se em primeira aproximação, os dados que não aparecem no modelo e admite-se a existência de um sistema de codificação ideal e implícito, previamente estabelecido.

Com estas hipóteses preliminares, é possível adap

tar perfeitamente para as rochas a definição de I. Seguiremos um caminho análogo ao tratamento de Brillouin⁽⁴⁷⁾ para depois estendê-lo a um sistema heterogêneo. Teremos então:

Se n_ϕ eventos igualmente prováveis (p. ex. a ocupação de ϕ por cátions equivalentes) envolvem n_ϕ escolhas binárias (o átomo está ou não está em uma posição reticular), a descrição envolve a escolha de uma entre 2^{n_ϕ} possibilidades. Por definição a escolha envolve uma informação

$$I = \log_2 2^{n_\phi} = 1,44 \ln 2^{n_\phi} = 3,3 \log_{10} 2^{n_\phi} = n_\phi \text{ bits} \quad (9)$$

O bit é pois a unidade de informação correspondente ao logaritmo na base 2 do número de possibilidades. Note-se que I é, ao mesmo tempo, em valor absoluto,

a informação que se ganha ao fazer a escolha, e a informação necessária para se fazer a escolha se estão não foi feita; sendo que algumas confusões podem surgir⁽¹³⁾ se se ignorar esta fato.

Se existem dados prévios sobre os eventos teremos uma escolha que envolve menor informação, pois o número de possibilidades é efetivamente menor. Segundo as hipóteses de nosso modelo de rocha, os dados macroscópicos, proporções entre ϕ , entre minerais e concentrações em cada ϕ são conhecidos. As frações molares X_j medem, como vimos, as probabilidades do átomos de ϕ serem tipo j; conhecidos os dados macroscópicos, X_j exercem o papel de probabilidades a priori, e o número de arranjos N , expresso por (2) e (3) representa o que resta de indeterminado e que deve ser relacionado a I.

Designemos os elementos que ocorrem em ϕ pelos números

1, 2, 3, ..., j, ..., M. Suas frações molares se se rão, respectivamente

$$X_1, X_2, X_3, \dots, X_j, \dots, X_M.$$

Pela equação de Shannon⁽⁴⁸⁾ podemos generalizar (9) da seguinte forma:

$$I = n.i = -n (1,44 \sum_j X_j \ln X_j) \quad (10)$$

onde n é dado por (1) no caso de $m = 1$. A grandeza denotada por i é chamada de informação média por símbolo.

Queremos assinalar duas propriedades importantes de I:

a) Comparando a equação (10) com a (5) vemos que I é proporcional ao quociente $\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{k}$, independentemente das unidades, e

b) I pode ser relacionado aos valores de N, segundo (2) e (3).

4.2 GENERALIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE SHANNON

A equação (10) é válida não sòmente para sistemas homogêneos, como também para os heterogêneos, desde que se combinem as parcelas da soma de modo que para cada elemento contribua uma alíquota $n_\phi X_j$ em cada ϕ em que aparece. A soma, sòmente para j mas para todos os ϕ , tem o sentido de espalhamento por medir um compromisso na ocupação dos ϕ entre j e os demais elementos. Quando ocorre um número razoavelmente grande de ϕ , é de se esperar que o comportamento das partículas reflita mais suas características químicas gerais e seu comportamento estatístico nas rochas do que simplesmente a facilidade geométrica de ocupação das vagas tipo ϕ . O espalhamento em muitos ϕ dependerá mais do elemento le menos das condições energéticas e do tipo de retículo quanto

maior o número de ϕ , e portanto quanto mais complexa e heterogênea for a rocha.

Consideremos (2) desenvolvendo a expressão de acôrdo com a aproximação de Stirling

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (11)$$

válida para valores de n elevados, introduzindo também $J = \frac{1}{1,44}$ para simplificar no uso dos logaritmos naturais. Para $\ln N!$ temos:

$$J = n \ln n - n - \left(\sum_{j=1}^M n_j \ln n_j - \sum_{j=1}^M n_j \right) \quad (12)$$

aplicando (11) diversas vezes. Simplificando n com (1) no último termo da (12) e distribuindo o fator n de $\ln n$ em suas M parcelas n_j

$$J = \sum_{j=1}^M n_j \ln n - \sum_{j=1}^M n_j \ln n_j = - \sum_{j=1}^M n_j \ln X_j \quad (13)$$

que coincide com (10) por ser cada $n_j = n \cdot X_j$.

Analogamente teremos para (3) $\ln N! = J$ dado por

$$J = \sum_{\phi=1}^{\infty} (n_{\phi} \ln n_{\phi} - n_{\phi}) - \sum_{j=1}^M \sum_{\phi=1}^{\infty} (n_{j,\phi} \ln n_{j,\phi} - n_{j,\phi})$$

que, passando pelo mesmo tipo de transformações, distribuindo os fatores n_{ϕ} em suas parcelas $n_{j,\phi}$ nos leva à forma geral

$$J = - \sum_{j=1}^M \sum_{\phi=1}^{\infty} n_{j,\phi} \ln X_{j,\phi} = - n \sum_{j=1}^M \sum_{\phi=1}^{\infty} n'_{j,\phi,r} \ln X_{j,\phi} \quad (14)$$

onde $n'_{j,\phi,r}$ é uma fração molar referida à rocha toda.

Vimos portanto que a entropia de mistura cristalo-química que é dada pela equação (14) é uma medida logarítmica do número de arranjos de n cátions e que ela corresponde a uma mensagem que escolhe um desses arranjos. O espalhamento de um único elemento j pode então ser encarado como uma mensagem filtrada, cuja transmissão situaria somente os átomos de j deixando os demais

indeterminados.

Poderia parecer que o estudo dos números de arranjos N pudesse substituir convenientemente as entropias ou conteúdos de informação. Lembremos todavia que a função logarítmica concilia convenientemente a aditividade das entropias e a multiplicação das probabilidades. Além disso, a combinação de diversos N conduz a números grandes de difícil manejo. Observe-se por exemplo na Figura 3 que ao valor de $X_j = 0,5$ corresponde, nas curvas 1 e 2, um valor $N = 10^{9,06 \cdot 10^{22}}$ enquanto que à curva 3 corresponde o quadrado dêste número.

5. EXEMPLOS

5.1 CRITÉRIOS DE ESCOLHA DOS EXEMPLOS

Vimos até aqui um tratamento teórico que visava colocar, à disposição do pesquisador, uma arma para interpretações geológicas. Nas aplicações faremos intervir a procura de regularidades do espalhamento em rochas geneticamente relacionadas. Veremos que em materiais complexos, em que diversos cátions competem por uma variedade de posições reticulares, cada elemento se dirige às respectivas posições obedecendo a um compromisso entre as quantidades e as tendências de espalhamento de cada um, nas condições reinantes.

Este quadro formal da cristalização de uma rocha permite que coloquemos as tendências relativas à diadoquia como resultantes das características dos poucos minerais constituintes de uma rocha. Este problema pode ser situado de maneira equivalente com uma inversão de causa e efeito. Teríamos então que os teores dos elementos químicos, por ocorrerem limitados a intervalos relativamente estreitos de concentração, vão propiciar uma pequena variedade de tipos de edifícios cristalinos. Os ajustes às variações na composição química global seriam feitos variando as proporções mineralógicas. Com isso é mais fácil entender a pequena variedade mineralógica de rochas estatisticamente significativas, pois o aparecimento ou desaparecimento de um mineral dependeria de modificações mais pronunciadas da composição química.

A validade da teoria não depende porém da aceitabilidade de sua formalização, mas de uma verificação experimental. Escolhemos exemplos tendo em mente os seguintes critérios:

a) procurar ilustrar a equação de Denbigh (ver 3.1) por uma tendência à continuidade da entropia de mistura cristaloquímica

em séries cogenéticas.

b) usar materiais "geoquimicamente homogenizados" pois somente as composições químicas mais complexas como as das rochas básicas e ácidas mais frequentes tem a riqueza e variedade de elementos e retículos para que surjam as regularidades deste tipo de aplicação.

c) a disponibilidade de dados químicos e mineralógicos completos de séries cogenéticas, para as quais as condições de formação apontem um caráter direcional definido.

O objetivo dos cálculos é então o de relacionar as entropias de mistura cristaloquímica com outros parâmetros da gênese, afim de ordenar as etapas e mostrar as intensidades com que os processos de gênese se desenvolveram em função das mudanças de composição química.

5.2 METAMORFISMO PROGRESSIVO DE PARAGNAISSES E ANFIBOLITOS

Uma série de dados adequados ao presente trabalho foi propiciada pelos estudos de Engel e Engel^(49, 50, 51, 52, 53, 54, 55) referentes ao complexo metamórfico situado junto ao contacto noroeste do maciço intrusivo de Adirondack em Nova York. As rochas metamórficas formam um cinturão orientado N E - S W, no qual foi estudada uma faixa contínua que se estende através das baixadas de Grenville, até o contacto com o maciço.

As temperaturas de metamorfismo variam, por aquecimento gradativo, desde 525°C na localidade de Emeryville até 625°C em Colton, perto do contacto. O complexo metamórfico compreende três tipos de rochas, com predominância de paragnaisse. Camadas de mármore e intercalações lenticulares delgadas de anfi-

bolitos, que via de regra apresentam direções paralelas ou subparalelas ao presumível acamamento mais antigo do paragnaisse, completam o quadro geológico local.

A origem ígnea de alguns anfibolitos é suspeitada mas, de um modo geral, sua gênese é indefinida. Aparentemente muitos se formaram por simples recristalização de sills ou derrames basálticos, podendo porém ter se originado por diferenciação metamórfica ou por substituições durante as movimentações do paragnaisse. Diversas hipóteses foram aventadas; o que importa porém no presente estudo é que as amostras de anfibolito são tidas como diretamente comparáveis, no grau de metamorfismo, aos paragnaisse onde ocorrem, podendo-se pois considerar as rochas de uma mesma localidade como pertencentes à mesma isoterma e à mesma isóbara. O metamorfismo se manifesta também pela perda gradativa de CO_2 no mármore, que não vamos abordar por envolver poucos minerais e poucas competições diadóquicas.

O grau de metamorfismo vai desde a fácies anfibolito superior até hornblenda granulito, com o aumento de pressão e temperatura. Além das associações mineralógicas características as transições que acompanham o aumento do grau de metamorfismo são: 1) aumento no teor de "granito de aspecto ígneo", e na razão granito ígneo : granito metamórfico ; 2) tamanho crescente na granulação dos minerais; 3) desidratação; 4) redução; 5) "basificação" do paragnaisse e do anfibolito e 6) nitidez do zoneamento na distribuição de depósitos minerais, formados em cada estágio específico do metamorfismo regional. Foram verificadas também relações características de aquecimento nas razões $0^{18} / 0^{16}$, nas modificações sistemáticas de soluções sólidas e outras propriedades dos minerais.

Inúmeras análises modais caracterizaram ao lado de análises químicas a descrição completa destas rochas. Os dados das localidades extremas, Emeryville e Colton, são mais fartos tanto para o anfibolito como para o paragneisse. Nas localidades intermediárias há dados comparáveis para ambas as rochas, em Edwards e Russel. Todas as comparações contaram com êsses quatro pontos. A suposta proporcionalidade entre o grau de metamorfismo (principalmente a temperatura) e a distância, permitiram a inclusão das análises dos anfibolitos de East Edwards e dos paragneisses de S. Pierrepont, ao todo cinco pontos para cada tipo de rocha.

As modificações químicas e mineralógicas descritas representam, efetivamente, materiais típicos, frequentes e de significado estatístico para a crosta terrestre.

Observou-se todavia que as entropias de mistura cristaloquímica, calculadas diretamente como proposto em 3.2, mostraram um comportamento irregular em função dos valores de temperatura propostos por Engel e Engel, pois nossos cálculos indicaram descontinuidades quando os dados de ΔS_{mix} eram ordenados em função da disposição das localidades de referência. A diadoquia nestas rochas não refletiria então as tendências estatísticas do espalhamento. O motivo provável seria que as variações locais em composição química, por serem excessivamente grandes, não permitiriam que se evidenciassem as tendências direcionais do processo metamórfico. O parâmetro global ΔS_{mix} seria mais sensível às oscilações da composição do que às diretrizes características do metamorfismo.

Consideramos então as diadoquias mais intensas que afetam as rochas, e levamos em conta o papel dos íons de silício.

A diadoquia dos íons Si^{4+} é decisiva por ser um cátion, que ao lado dos íons O^{2-} , constitui o principal componente químico das rochas e além disso se trata do cátion que, na classificação de Ringwood⁽⁵⁶⁾ é o principal "network former".

É sabido que o papel do silício é totalmente diferente nos cristais de quartzo, pois ali a diadoquia é quase nula. Levando isso em conta, o Si do quartzo estaria colocado na mesma situação dos íons O^{2-} que não intervém diretamente no modelo de rocha de 2.1. Acresce-se a isso:

1) o fato que o conteúdo em silício das matérias primas das rochas está sujeito às flutuações estatísticas mais intensas,

2) a consideração de que, equilíbrios cuja descrição termodinâmica é feita na presença de quartzo não se alteram, do ponto de vista intensivo, na presença de um excesso variável do mineral citado, que não interfere nas proporções dos íons que competem diadoquicamente.

Tudo isso nos levou a refazer os cálculos, referindo-os a um valor n da rocha total, com exclusão do Si do quartzo. Com esta modificação obtivemos as regularidades nas entropias a que nos propusemos em nossa hipótese de trabalho.

A Tabela 2 mostra os dados de análise química e mineralógica indicando os números n'_j em cada mineral para a unidade de rocha suposta sem quartzo. Para os íons de alumínio aparecem, quando necessário, as informações sobre a partição entre os tipos de posição com números de coordenação 4 e 6. Nesta tabela os teores aparecem com quatro algarismos; as entropias podem ser consideradas como tendo três algarismos significativos devido a erros de diversos tipos e especialmente devido a incertezas nas análises modais. É preciso que se leve em consideração que os

Tabela 2. Rochas Metamórficas

Dados analíticos recalculados sem quartzo. Proporções iônicas. Composição de cada mineral referida à soma de cations unitária para a rocha

Paragnaisse de Emeryville	Si	Al(*)	Al	Ti	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K
Plagioclásio	0,3501	0,1629	-	-	-	-	-	-	0,0346	0,0936	-
Ortoclásio	0,0283	0,0094	-	-	-	-	-	-	0,0001	0,0017	0,0076
Biotita	0,1042	0,0490	0,0153	0,0068	0,0045	0,0437	0,0009	0,0376	0,0003	0,0015	0,0336
Muscovita	0,0058	0,0019	0,0035	-	0,0002	0,0001	0,0001	0,0001	-	0,0003	0,0017
Granada	0,0002	0,0002	-	-	-	0,0002	-	-	-	-	-
Anfibolito de Emeryville											
Plagioclásio	0,0959	0,0551	-	-	-	-	-	-	0,0174	0,0204	-
Hornblenda	0,3238	0,0841	0,0289	0,0071	0,0285	0,0876	0,0016	0,1026	0,0947	0,0197	0,0099
cl-Piroxenio	0,0054	0,0002	0,0001	-	0,0001	0,0010	-	0,0018	0,0024	0,0001	-
Biotita	0,0023	0,0011	0,0003	0,0001	0,0001	0,0010	-	0,0008	-	-	0,0007
Esfeno	0,0014	0,0001	-	0,0013	-	-	-	-	0,0014	-	-

Tabela 2. (continuação)

Paraganaisse de Edwards	Si	Al(*)	Al	Ti	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K
Plagioclásio	0,3553	0,1691	-	-	-	-	-	-	0,0380	0,0931	-
Biotita	0,0853	0,0396	0,0088	0,0076	0,0032	0,0381	0,0007	0,0321	0,0010	0,0007	0,0276
Granada	0,0175	0,0120	-	-	0,0003	0,0116	0,0006	0,0041	0,0008	-	-
Anfibolito de Edwards											
Plagioclásio	0,1090	0,0627	-	-	-	-	-	-	0,0197	0,0232	-
Hornblenda	0,3078	0,0723	0,0259	0,0096	0,0206	0,0804	0,0015	0,1025	0,0885	0,0184	0,0096
cl.-Piroxênio	0,0167	0,0009	0,0003	0,0001	0,0004	0,0030	0,0001	0,0057	0,0074	0,0003	-
Biotita	0,0048	0,0021	0,0006	0,0004	-	0,0021	-	0,0018	0,0001	-	0,0015
Anfibolito de East Edwards											
Plagioclásio	0,1329	0,0764	-	-	-	-	-	-	0,0241	0,0283	-
Hornblenda	0,2374	0,0571	0,0217	0,0098	0,0145	0,0649	0,0006	0,0793	0,0683	0,0156	0,0098
cl.-Piroxênio	0,0488	0,0018	0,0007	0,0002	0,0012	0,0089	0,0003	0,0168	0,0215	0,0008	0,0001
o-Piroxênio	0,0282	0,0007	0,0005	0,0002	0,0005	0,0133	0,0003	0,0131	0,0008	0,0002	0,0001

Tabela 2 (continuação)

Paragnaisse de Russel	Si	Al(*)	Al	Ti	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K
Plagioclásio	0,3634	0,1770	-	-	-	-	-	-	0,0419	0,0932	-
Ortoclásio	0,0243	0,0081	-	-	-	-	-	-	0,0002	0,0015	0,0063
Biotita	0,0793	0,0353	0,0093	0,0073	0,0015	0,0317	-	0,0304	0,0011	0,0018	0,0227
Granada	0,0238	0,0167	-	-	0,0006	0,0158	0,0006	0,0048	0,0013	-	-
Anfibolito de Russel											
Plagioclásio	0,1610	0,0886	-	-	-	-	-	-	0,0262	0,0362	-
Hornblenda	0,1691	0,0420	0,0155	0,0071	0,0100	0,0483	0,0004	0,0562	0,0492	0,0117	0,0071
cl-Piroxênio	0,0915	0,0034	0,0013	0,0006	0,0015	0,0166	0,0006	0,0313	0,0402	0,0015	0,0002
o-Piroxênio	0,0402	0,0010	0,0007	0,0002	0,0007	0,0191	0,0005	0,0187	0,0012	0,0002	0,0001
Paragnaisse de South Pierrepont											
Plagioclásio	0,3599	0,1772	-	-	-	-	-	-	0,0429	0,0910	-
Ortoclásio	0,0238	0,00239	-	-	-	-	-	-	0,0001	0,0015	0,0063
Biotita	0,0643	0,0327	0,0058	0,0053	0,0021	0,0250	-	0,0328	0,0002	0,0015	0,0211
Granada	0,0368	0,0259	-	-	0,0008	0,0244	0,0005	0,0088	0,0012	-	-

Tabela 2 (continuação)

Paragnaisse de Colton	Si	Al(*)	Al	Ti	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K
Plagioclásio	0,3559	0,1773	-	-	-	-	-	-	0,0440	0,0893	-
Ortoclásio	0,0240	0,0080	-	-	-	-	-	-	0,0001	0,0017	0,0062
Biotita	0,0555	0,0256	0,0053	0,0059	0,0014	0,0179	-	0,0264	0,0009	0,0008	0,0164
Granada	0,0515	0,0351	-	-	0,0008	0,0324	0,0007	0,0153	0,0021	-	-
Anfibolito de Colton											
Plagioclásio	0,1634	0,0880	-	-	-	-	-	-	0,0251	0,0377	-
Hornblenda	0,426	0,0366	0,0119	0,0060	0,0084	0,0407	0,0004	0,0474	0,0414	0,0098	0,0060
cl-Piroxênio	0,1010	0,0037	0,0015	0,0006	0,0025	0,0184	0,0006	0,0347	0,0446	0,0017	0,0002
o-Piroxênio	0,0602	0,0015	0,0010	0,0004	0,0010	0,0284	0,0007	0,0279	0,0017	0,0004	0,0001
Biotita	0,0006	0,0004	0,0001	0,0001	-	0,0003	-	0,0002	-	-	0,0002

(*) Nesta coluna aparece Al de nº de coordenação 4 quando é feita a distinção do de nº de C. 6.

fatôres n'_j de elementos em baixa concentração, ao serem multiplicados por $-R \ln X_j$ aumentaram sensivelmente em valor absoluto em diversos casos, como se pode inferir observando a elevada inclinação da parte inicial da Figura 1. Em vista disso os valores X_j das análises de cada mineral foram sempre computados com um número de algarismos maior, dentro dos limites dos erros analíticos e antes dos arredondamentos finais. A conversão para obter os espalhamentos e as entropias foi feita mediante tabela que incluía, para cada X_j os valores correspondentes de $-X_j R \ln X_j$ além dos fatôres $-R \ln X_j$, em calorias por grau Kelvin e por quantidade unitária de rocha.

O resultado dos cálculos aparece na Figura 8, onde o aparente paralelismo das curvas indica a maior ordenação reticular com o grau crescente de metamorfismo, de modo analogo para ambos os tipos de rocha. Os valores de desordem cristaloquímica constantemente mais elevados dos anfibolitos refletem sua composição química mais rica em elementos disseminados nas estruturas minerais. A maior inclinação das curvas na proximidade dos pontos referentes a Colton está de acôrdo com a suposição de Engel e Engel de que, nas proximidades do maciço ígneo, o aumento de temperatura esteja acelerado em relação à linearidade dos primeiros trechos⁽⁵⁰⁾.

As modificações da entropia de sólidos com aquecimento e compressão são bastante conhecidos. Fyfe e Verhoogen⁽⁵⁷⁾ tratam de diversos aspectos de interêsse para reações metamórficas. Embora não haja tratamento sistemático para sistemas heterogêneos complexos, podemos adotar as relações gerais, pelas quais pode ser previsto que o aquecimento aumenta a entropia enriquecendo seus componentes térmicos, enquanto pode propiciar certos tipos de ordem por incrementar a simetria dos cristais. Da pressão,

ao contrário, se pode esperar um decréscimo de entropia pela diminuição de volume e por efeitos de ordenação. Assim sendo a Figura 8 mostraria que, para efeito de entropia, a ação da pressão prevaleceu sobre a da temperatura.

Esse problema não pode deixar de ser analisado também em função dos fenômenos naturais. É verdade que como de modo geral as solubilidades aumentam com a temperatura, o mesmo seria de se esperar da diadoquia e da entropia. Para rochas metamórficas porém, convém lembrar uma possível explicação da ordenação em termos da lavagem seletiva por parte dos fluidos ativos que atacam com menor intensidade materiais mais puros e de alto ponto de fusão.

A representação gráfica dos espalhamentos não foi feita de maneira direta, em função do grau de metamorfismo, pois observamos novamente oscilações irregulares dos dados numéricos. A explicação deve estar, aqui também, nas flutuações locais da composição química da matéria prima, cujo efeito se faz sentir nas contribuições individuais dos elementos, mesmo que esteja estatisticamente atenuada nos valores globais ΔS_{mix} . Os valores dos espalhamentos aparecem na Tabela 3.

A fim de atingir o objetivo de evidenciar um relacionamento entre etapas equivalentes de metamorfismo, procedemos à elaboração de conceitos adicionais. Com base na suposta continuidade entre espalhamento e concentração, dividimos cada espalhamento pelos valores respectivos $\sum_j n'_j$ da rocha toda, obtendo assim o que podemos chamar de *espalhamento específico*. Para que fosse levado em conta também, de certa forma, o efeito das irregularidades provocadas pelos demais constituintes, dividimos os espalhamentos específicos pelo valor total ΔS_{mix} da respectiva rocha.

Figura 8. - Entropias de mistura cristaloquímicas e paragneisses e anfibolitos, em função do grau crescente de metamorfismo, recalculadas sem quartzo.

Figura 9. - Comparação dos espalhamentos característicos de paragneisses e anfibolitos, em função do grau crescente de metamorfismo. A notação Al^{IV} e Al^{VI} indica, respectivamente os íons de alumínio de número de coordenação 4 e 6.

Tabela 3

Valôres numéricos dos espalhamentos dos cátions nos diversos graus de metamorfismo progressivo

PARAGNAISSES						ANFIBOLITOS				
EM	ED	RU	SPp	CO		Em	Ed	EEd	Ru	CO
0,3657	0,3581	0,3589	0,3526	0,3410	Si	0,2372	0,2328	0,2254	0,2229	0,2154
0,5130	0,5006	0,4975	0,4828	0,4690	Al(IV)	0,3789	0,3723	0,3568	0,3475	0,3351
0,0605	0,0415	0,0414	0,0304	0,0265	Al(VI)	0,1268	0,1208	0,1056	0,0855	0,0750
0,5735	0,5421	0,5389	0,5132	0,4955	Al (total)	0,5097	0,4931	0,4624	0,4330	0,4101
0,0261	0,0235	0,0156	0,0201	0,0162	Fe(3)	0,1263	0,1043	0,0873	0,0685	0,0706
0,0803	0,0739	0,0694	0,0693	0,0696	Fe(2)	0,1930	0,1896	0,1930	0,1892	0,1912
0,0096	0,0110	0,0043	0,0043	0,0059	Mn	0,0154	0,0164	0,0121	0,0149	0,0169
0,0802	0,0778	0,0733	0,0747	0,0767	Mg	0,1929	0,1896	0,1918	0,1952	0,2037
0,0937	0,1070	0,1134	0,1078	0,1193	Ca	0,0814	0,0919	0,1214	0,1528	0,1601
0,0747	0,0752	0,0834	0,0827	0,0813	Na	0,0985	0,0979	0,0987	0,0948	0,0908
0,0125	0,0067	0,0080	0,0062	0,0049	K	0,0498	0,0486	0,0478	0,0363	0,0310
0,0374	0,0376	0,0351	0,0273	0,0268	Ti	0,0506	0,0640	0,0624	0,0497	0,0457

Chamaremos os valores resultantes σ_j de *espalhamento característico*. Eles podem ser encarados como a fração de ΔS_{mix} contribuída por um elemento referida à unidade de um íon-grama do elemento.

Convém frisar que os espalhamentos característicos não dependem da constante R , nem da base dos logaritmos. Trata-se pois de números puros que não dependem da unidade escolhida para a entropia. Em termos da teoria da informação, os espalhamentos característicos são uma fração da informação, que corresponde a uma hipotética mensagem, que transmite a composição química de uma rocha descrita segundo o modelo de 2.1. Neste sentido, seriam o número de bits por símbolo, de uma mensagem que transmite uma informação unitária, sendo que deve ser entendido por símbolo, neste caso, um único elemento químico.

A Figura 9 apresenta os espalhamentos característicos dos elementos na série de metamorfismo progressivo, em gráfico cujos pontos representam um par de rochas correspondentes ao mesmo grau de metamorfismo. As setas se situam nos pontos que correspondem à localidade de Colton, e indicam, portanto, a direção de grau de metamorfismo crescente. Vemos pela figura que o comportamento da maioria dos elementos é nitidamente dirigido.

Foi empregada uma representação logarítmica para dispor os dados mais convenientemente em uma só figura. A bissetriz de 45° pode servir de referência para comparações. Ela tem um significado estatístico especial pois nela um ponto representaria a igualdade do espalhamento característico, que é como um estado ideal do qual as rochas se afastam. A igualdade é ideal, referida a duas rochas reais, pois resultaria da identidade de rochas e condições, portanto representaria concentrações iguais e condições reticulares equivalentes entre o elemento em questão e os

demais diadóquicos. Os pontos da Figura 9 podem ser analisados, em seus afastamentos da bissetriz, como resultado da ação conjunta dos seguintes fatores para cada rocha;

- a) a natureza química dos cátions
- b) a natureza dos tipos de posição reticular
- c) o teor dos cátions.

A nosso ver a Figura 9 mostra claramente a intervenção de relações de tamanho dos íons no destino de um cátion numa rocha complexa. Vemos que os cátions mais volumosos são bem mais sensíveis às modificações de pressão e temperatura, enquanto que os espalhamentos característicos dos cátions menores tendem a ocupar regiões bem delimitadas no gráfico. Como explicação pode ser lembrado o papel diferente que cabe aos dois tipos de íons na formação de retículos cristalinos. Aos cátions maiores cabe uma função subordinada na estrutura, devendo se ajeitar em posições que são determinadas em grande parte pelos cátions menores, cujas tendências ao espalhamento são portanto prioritárias.

Algumas considerações podem ser feitas também quanto ao caráter direcional em função do tamanho iônico. O íon de potássio se comporta de modo irregular, por se tratar de um íon grande e que participa de poucas competições diadóquicas. Os demais cátions volumosos se dirigem de preferência para a bissetriz do gráfico, enquanto que os menores tendem a se afastar dela. É como se a compressão e o aquecimento forçassem os cátions maiores, que estão mais longe da bissetriz, a uma situação mais próxima da "ideal", enquanto que os cátions menores fazem o oposto por compensação. Outra generalização que pode ser feita é a de que os íons correspondentes aos menores teores tendem a apresentar os maiores espalhamentos característicos, o que é explicável pela menor competição.

É interessante observar o comportamento dos íons de alumínio, que é capaz de ocupar posições reticulares de número de coordenação 4 e 6, muitas vezes no mesmo mineral. Como um todo, êle segue as tendências gerais, pois se afasta da diagonal e os valores para as localidades extremas estão bem próximos entre si. Separando o alumínio diadóquico do silício daquele diadóquico do ferro (III), denotamos respectivamente na Figura 9 por Al^{IV} e Al^{VI} , observamos que Al^{IV} se situa bem próximo da condição ideal, com comportamento de íon pequeno, pois os valores se restringem a uma região bem pequena na diagonal. Al^{VI} , por outro lado, aparece com espalhamentos característicos bem afastados entre si, de acôrdo com o fato de estar exercendo uma função no retículo que é típica de íons maiores. O caráter direcional dos dados para Al^{IV} e Al^{VI} , com metamorfismo de grau crescente, é diferente do geral, sendo que a direção para Al^{IV} é praticamente oposta àquela para Al^{VI} . Considerando que não podemos comparar diretamente contribuições parciais de um elemento com as globais de outros, esta inversão é explicável lembrando que Al^{IV} está exercendo as funções de Si, cujo raio é menor, enquanto que Al^{VI} é relativamente pequeno para seu papel nos retículos. Al^{VI} variaria muito por exercer um papel de íon maior, e no sentido oposto dos demais por ser relativamente pequeno.

Toda esta descrição qualitativa da Figura 9 pode ser enquadrada numa única generalização, uma simples extensão do princípio de Le Chatelier com a bissetriz exercendo o papel de referência para comparações. A notável regularidade de comportamento mostrada pelo paralelismo entre as sequências de paragnaisses e anfibolitos permitem que consideremos as conclusões acima como indicativas das tendências gerais do processo metamórfico.

5.3 DIFERENCIAÇÃO DO MAGMA BÁSICO DE SKAERGAARD NA GROEN- LANDIA

Um exemplo excepcionalmente adequado à investigação da continuidade da entropia de mistura cristaloquímica é o estudo detalhado da intrusão de Skaergaard. As condições locais foram tão favoráveis que Wager⁽⁵⁸⁾ e seus seguidores^(59, 60, 61, 62, 63) puderam descrever a diferenciação desde olivina-gabro até granófiro, com dados quantitativos dos mais completos.

A forma original da intrusão foi a de um tronco de cone, invertido e inclinado, que posteriormente sofreu distorções e flexões da crosta, que acompanharam injeções de magmas variados.

Trata-se de um corpo de forma bem definida, circundado por uma camada "congelada" de olivina-gabro de granulação fina, indicativa da composição global, a matéria prima de uma série de cristalização fracionada. As diversas rochas estão dispostas em camadas que se acumularam mostrando uma sequência nítida de diferenciação no sentido vertical. As últimas rochas cristalizaram na parte superior, e se caracterizaram principalmente pela riqueza em silício e potássio. As primeiras tiveram seus cristais transportados para o fundo, tendo se processado a diferenciação, ao que tudo indica, por uma combinação de correntes de convecção e segregação gravitacional. Olivina, plagioclásios e piroxênios, foram os primeiros minerais a aparecer em grandes quantidades. Os minerais escuros, por sua elevada densidade, se intercalaram aos demais, concentrando-se em determinados níveis. É evidente uma separação rítmica em camadas, mesmo em pequena escala, refletido diferenças de densidades dos minerais em geral.

Foi possível entretanto encontrar dados modais e

químicos dos minerais nos diversos estágios, provenientes de amostras de significado médio para a intrusão toda. Devemos a Wager além destes dados, também um estudo que relaciona a composição dos líquidos reconstruídos para cada etapa que deu origem às rochas médias descritas ^(58, 62). Brown ⁽⁶¹⁾ estudou em detalhe os piroxênios, que são a sede das soluções sólidas mais complexas, devendo-se a ele e a Vincent ⁽⁶³⁾ também uma reclassificação dos estágios que adotamos em nossos cálculos.

Tendo sido estipulada, para cada rocha, uma percentagem correspondente à parte já solidificada, foi possível fazer um balanço completo, pelo qual Wager avaliou a partição entre líquido e sólido de diversos componentes químicos, em cada estágio. A percentagem já solidificada se constituiu num índice de diferenciação sui-generis, cuja continuidade pudemos confrontar, com precisão, com os dados de entropia de mistura cristaloquímica.

Além da comparação com a escala percentual de Wager, a grande riqueza em minerais das rochas prometia ser de grande valia para constatar a validade de nossos cálculos, pois teríamos uma soma com inúmeras parcelas. O total indicaria continuidade somente se fosse mínima a propagação dos erros das parcelas.

O ponto de partida para o cálculo foi o esquema de análises modais em função da posição da rocha na intrusão de acordo com Wager e Mitchell ⁽⁵⁹⁾, combinando-os com análises químicas de outros trabalhos. Usamos inicialmente as densidades hipotéticas da Tabela 4, onde os valores são sugeridos por determinações comparáveis compiladas por Deer et al. ⁽⁶⁴⁾, e valores de peso-fórmula calculados pelas análises químicas e referidos à soma de cátions unitária, que aparecem na Tabela 5. Conseguimos

Tabela 4
Densidades utilizadas nos cálculos

Estágio(*)	Plagioclásio	Clino-piroxênio	Orto-piroxênio	Olivina
3	2,708	3,375	3,462	3,57
4	2,694	3,405	3,473	3,69
5	2,687	3,430	3,520	-
6	2,685	3,443	3,550	-
7	2,680	3,455	3,565	3,90
8	2,675	3,467	3,57	3,92
9	2,675	3,485		3,93
10	2,668	3,505	-	4,00
11	2,666	3,532	-	4,07
12	2,665	3,603	-	4,22
13	2,664	3,625	-	4,28
14	2,663	3,655	-	4,33
15	2,660	3,685	-	4,34

Ilmenita	4,7
Magnetita	5,18
Apatita	3,18
Quartzo	2,65
Ortoclásio	2,57

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63)

Tabela 5

Pêso fórmula para Σ cátions = 1

Estágio(*)	Plagioclásio	Clinopiroxênio	Ortopiroxênio	Olivina	Magnetita	Ilmenita
3	54,563	55,902	(**) 55,307	53,54	-	-
4	54,222	56,382	56,355	55,82	-	-
5	54,094	56,856	(**) 57,139	-	75,19	74,33
6	54,017	57,141	57,575	-	75,20	74,84
7	53,949	58,293	57,995	59,86	75,26	74,98
8	53,875	57,551	(**) 58,170	60,15	75,22	75,01
9	53,825	58,083	-	60,37	75,31	75,17
10	53,708	58,576	-	61,66	75,47	75,29
11	53,664	59,355	-	62,88	75,53	75,20
12	53,631	60,920	-	65,59	75,69	75,36
13	53,661	62,420	-	67,47	75,74	75,40
14	53,633	62,002	-	67,73	75,78	75,45
15	53,617	62,418	-	66,96	75,70	75,55

Apatita 62,80

Quartzo 60,06

Ortoclásio 55,650

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63)
 (**) Obtidos por interpolação

com isso a partição da unidade de rocha em frações correspondentes a cada mineral, que constam da Tabela 6. Nas Tabelas de 7 até 11 apresentamos os valores de X_j para os diversos minerais. São frações dos totais referidos na Tabela 6; os n'_j correspondentes foram calculados depois de separar os totais de cada mineral em parcelas correspondentes a cada ϕ , de acordo com as fórmulas estequiométricas. Foram levadas em conta os detalhes das fórmulas atribuídas aos piroxênios por Brown e Vincent^(61, 63), e a suposição de composição ideal sem diadoquia para apatita, quartzo e ortoclásio. As diadoquias referentes às composições interpoladas de magnetita e ilmenita, algo incertas e baseadas em análises de Vincent e Philips⁽⁶⁰⁾, foram atribuídas supondo as desordens reticulares maiores nas temperaturas reinantes quando da cristalização.

O uso de um número excessivo de algarismos significativos se justifica neste caso, pois podemos supor que tenham ocorrido compensações nos erros. Além disso a finalidade dos cálculos, de verificar a continuidade na entropia, não seria afetada por erros sistemáticos pequenos que incidem certamente nos dados modais. A Figura 10 mostra os resultados, sendo que a continuidade da entropia de mistura cristaloquímica é comprovada pelos pontos de 12 estágios de diferenciação. A aparente anomalia do ponto assinalado por x, o antepenúltimo da série, reflete a maior ordem dos piroxênios correspondentes, um possível fenômeno de ex-solução que indica descontinuidade na série. Brown e Vincent⁽⁶³⁾ o discutem em relação ao diagrama Mg-Fe-Ca dos piroxênios.

As irregularidades muito suaves da curva podem ser consequência do fato das porcentagens médias modais incluírem alguma concentração local por diferença de densidade. O resultado é porém muito mais concludente quanto à continuidade do que o

Tabela 6

Partição dos elementos catiônicos em percentagens referentes a cada mineral das rochas de Skaergaard

Estágio (*)	Plagioclásio	cl-Piroxênio	o-Piroxênio	Olivina	Quártzo	Apatita	Ortoclásio	Ilmenita	Magnetita
3	68,81	18,12	3,39	9,68	-	-	-	-	-
4	69,27	9,71	5,81	14,46	-	-	-	0,12	0,59
5	60,49	17,83	13,57	-	-	-	-	2,19	5,92
6	60,17	18,39	13,54	-	-	-	-	2,30	5,59
7	62,44	11,63	6,67	11,80	-	-	-	2,46	5,00
8	65,29	12,91	1,59	12,61	-	-	-	2,56	5,05
9	65,90	14,08	-	13,11	-	-	-	2,39	4,53
10	62,39	15,19	-	13,13	0,11	2,85	0,11	2,18	4,04
11	59,79	17,32	-	13,21	0,40	3,16	0,31	2,09	3,71
12	48,61	24,48	-	15,69	1,00	3,42	0,77	2,22	3,80
13	41,38	28,33	-	17,36	1,21	3,87	0,85	2,63	4,39
14	36,78	29,01	-	18,75	1,83	3,61	1,34	3,25	5,42
15	33,80	28,34	-	17,61	3,26	2,71	2,34	4,65	7,30

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63)

Tabela 7
X_j dos Plagioclásio

Estágio(*)	Ca	Na	K	Al	Si
3	0,644	0,333	0,023	0,411	0,589
4	0,551	0,432	0,017	0,391	0,609
5	0,499	0,479	0,022	0,375	0,625
6	0,483	0,503	0,014	0,371	0,629
7	0,448	0,525	0,027	0,362	0,638
8	0,418	0,554	0,030	0,355	0,645
9	0,418	0,555	0,025	0,355	0,645
10	0,370	0,603	0,027	0,342	0,658
11	0,358	0,610	0,031	0,340	0,660
12	0,351	0,624	0,025	0,338	0,662
13	0,322	0,616	0,052	0,333	0,667
14	0,312	0,625	0,053	0,330	0,670
15	0,296	0,629	0,075	0,324	0,676

(*) Estágios de diferenciação de acôrdo com Brown e Vincent (61, 63)

Tabela 8
X_j dos clino-piroxênios
em percentagens

Estágio(*)	Si	Al	Ti	Al	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti
3	95,152	4,848	-	1,494	2,341	13,795	0,349	41,484	37,799	1,345	0,100	1,096
4	95,293	4,707	-	0,748	1,895	17,656	0,449	39,750	36,159	1,347	0,200	1,796
5	95,976	4,024	-	0,912	1,825	21,339	0,558	38,064	35,226	0,912	-	1,166
6	96,129	3,871	-	0,508	1,830	23,284	0,559	36,807	34,825	0,915	-	1,271
7	96,010	3,990	-	0,905	2,313	24,837	0,452	35,998	33,585	0,905	0,101	0,905
8	95,958	4,042	-	0,654	2,413	26,194	0,352	34,390	33,937	0,905	0,101	1,056
9	96,008	2,994	0,998	-	2,210	28,830	0,703	32,094	34,405	0,904	-	0,854
10	96,598	3,512	0,250	-	2,197	31,203	0,699	27,109	36,895	0,949	-	0,949
11	97,353	2,647	-	0,303	1,312	35,974	0,605	20,434	38,850	1,211	0,101	1,211
12	97,050	2,550	0,400	-	2,199	43,928	0,950	10,545	40,780	0,850	0,100	0,650
13	98,219	1,781	-	0,205	1,895	54,252	1,639	1,127	39,857	0,512	0,256	0,256
14	97,714	2,286	-	0,917	1,529	51,733	1,019	1,886	40,928	1,274	0,102	0,612
15	97,632	2,116	0,252	0,248	0,845	54,297	0,497	0,348	41,381	0,994	0,099	1,292

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63)

Tabela 9
X_j dos ortopiroxênios

Estágio(*)	Si	Al	Ti	Al	Fe(III)	Fe(II)	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti
3	94,905	5,095	--	0,682	1,998	25,757	0,522	61,664	9,002	-	-	0,848
4	95,901	4,099	--	0,879	1,563	32,487	0,537	54,910	8,842	-	-	0,782
5	96,605	3,395	--	1,026	1,238	37,518	0,548	49,860	8,722	0,291	0,064	0,732
6	97,059	2,941	--	1,107	1,057	40,312	0,554	47,056	8,656	0,453	0,101	0,705
7	97,894	2,106	--	0,945	1,045	43,433	0,348	44,328	8,408	0,697	0,199	0,597
8	98,250	1,760	--	0,878	1,039	44,724	0,263	43,199	8,305	0,798	0,240	0,552

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63)

Tabela 10
X_j das Ilmenitas, supondo que haja dois ϕ

Estágio(*)	Fe(II)	Mg	Mn	Ca	Fe(III)	Al	V(III)	Ti	Si
5	0,8772	0,1056	0,0089	0,0083	0,0697	0,0029	0,0038	0,9210	0,0025
6	0,9034	0,0794	0,0089	0,0083	0,0629	-	-	0,9346	0,0025
7	0,9105	0,0669	0,0113	0,0112	0,0513	-	-	0,9462	0,0025
8	0,9144	0,0583	0,0133	0,0139	0,0476	-	-	0,9498	0,0025
9	0,9219	0,0507	0,0137	0,0140	0,0509	-	-	0,9443	0,0048
10	0,9282	0,0425	0,0154	0,0139	0,0637	-	-	0,9289	0,0073
11	0,9360	0,0346	0,0155	0,0138	0,0677	-	-	0,9200	0,0122
12	0,9341	0,0271	0,0219	0,0168	0,0731	-	-	0,9146	0,0122
13	0,9331	0,0234	0,0252	0,0183	0,0740	-	-	0,9137	0,0121
14	0,9321	0,0195	0,0287	0,0197	0,0750	-	-	0,9128	0,0121
15	0,9278	0,0157	0,0337	0,0228	0,0766	-	-	0,9113	0,0121

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vicent (61, 63)

Tabela 11
X_j da Magnetitas supondo um único ϕ

Estagio (*)	Fe(II)	Mg	Mn	Ca	Fe(III)	Al	V(III)	Cr	Ti	Si
5	0,3695	0,0241	0,0042	0,0040	0,4066	0,0162	0,0160	0,0040	0,1492	0,0062
6	0,3614	0,0242	0,0042	0,0040	0,4137	0,0163	0,0161	0,0020	0,1507	0,0075
7	0,3492	0,0261	0,0042	0,0053	0,4227	0,0148	0,0100	0,0010	0,1566	0,0100
8	0,3474	0,0261	0,0042	0,0067	0,4237	0,0147	0,0060	-	0,1600	0,0113
9	0,3483	0,0261	0,0042	0,0067	0,4266	0,0133	0,0030	-	0,1604	0,0113
10	0,3530	0,0207	0,0054	0,0068	0,4280	0,0119	-	-	0,1616	0,0126
11	0,3571	0,0169	0,0054	0,0081	0,4239	0,0104	-	-	0,1643	0,0139
12	0,3708	0,0095	0,0054	0,0096	0,4055	0,0090	-	-	0,1724	0,0178
14	0,3904	-	0,0065	0,0109	0,3800	0,0075	-	-	0,1817	0,0229
15	0,4010	-	0,0064	0,0121	0,3608	0,0059	-	-	0,1897	0,0240

(*) Estágios de diferenciação de acordo com Brown e Vincent (61, 63).

Figura 10. - Continuidade na entropia de mistura cristaloquímica das rochas de Skaergaard, comparada com a entropia de mistura dos magmas correspondentes.

Figura 11. - Ordenação por etapas nas rochas de Skaergaard, de acordo com os valores das entropias de mistura. 1a. Dados das análises das rochas, segundo Wager, encarando-as como homogêneas. 1b. Rochas calculadas a partir de seus minerais, encaradas como homogêneas. 2. Cada mineral encarado como um todo homogêneo. 3. Homogeneidade suposta somente nos tipos de posição reticular.

exemplo metamórfico, certamente devido à intervenção de uma fase líquida no processo de gênese.

A ordenação gradativa acompanha o processo de diferenciação de tal forma que podemos situar os números que medem ΔS_{mix} paralelamente à escala de Wager de % cristalizado, e este fato nos levou a uma generalização. Propusemos a consideração das variações de ΔS_{mix} como medida quantitativa do parâmetro diferenciação. Torna-se possível exprimir em números um conceito qualitativo fundamental em petrologia, de um modo bem pouco arbitrário já que cada constituinte aparece conforme seu conteúdo no material. Segundo essa definição a maior diferenciação acompanharia a maior heterogeneidade reticular e a menor diadoquia, sendo porém insensível às substituições de ϕ por outros equivalentes em entropia de mistura. Quando estivermos comparando um material portador de diadoquias mais intensas, teremos que considerá-lo menos diferenciado.

Os materiais homogêneos, como seriam em primeira aproximação vidros e magmas, apresentam as maiores entropias para uma dada composição química. A curva superior da Figura 10 mostra o comportamento dos líquidos conforme as composições respectivas deduzidas por Wager. Observa-se que a desordem (aquí não de retículo mas de composição química) do líquido aumenta no início da cristalização. Explica-se este comportamento considerando que é fácil para os cristais escolherem os diversos elementos a partir de um líquido complexo, ocasionando assim um amento de concentração dos elementos preteridos.

Nos estágios finais a tendência do líquido se inverte. Há uma ordenação relativa que aparece depois das escolhas preferenciais. Deve haver uma relação íntima entre a diversidade mi--

neralógica dos estágios finais e a ordenação do líquido, em paralelo com as modificações das temperaturas e composições reinantes. Como a inflexão da curva dos sólidos em seus pontos finais acompanha inten sas modificações mineralógicas, pode ser que ela indique assimilação de material pertencente à rocha encaixante.

Cada estágio de diferenciação é representado por uma ordenada da Figura 10. As distâncias entre as duas curvas representam a ordenação total na gênese de cada rocha, na passagem de líquido para sólido. Os cálculos de entropia permitem separar a ordenação em etapas artificiais, considerando a ida do material do líquido para a rocha, e suas sucessivas redistribuições em cada mineral e em cada tipo de posição reticular. A Figura 11 mostra estas etapas, com a repetição das curvas da Figura 10 para comparação. Observa-se que a continuidade é atingida já quando os elementos se dirigem para os minerais, além de uma tendência a um afastamento constante das curvas 2 e 3. A etapa correspondente à ida do material do líquido para a rocha deve ser considerada de um tipo diferente pois é a única que envolve mudança de composição química global. A ordenação por etapas reflete as diversas escalas para as quais a ordenação foi calculada. As curvas superiores correspondem as descrições menos definidas, admitindo que cada cátion possa se situar em n posições diferentes. As inferiores, 2. e 3., levam em conta a partição dos elementos nas fases mineralógicas.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Uma descrição de rocha em termos do modelo esboçado em 2.1. deve ser considerada incompleta em dois sentidos. Primeiro porque não leva em conta as imperfeições dos cristais, a disposição espacial dos retículos e dos cristais e seu grau de subdivisão. Um outro motivo é não incluir informações sobre outras rochas geneticamente relacionadas. Aparentemente é difícil elaborar um esquema lógico que inclua estes tipos de dados, combinando-os com as indeterminações das posições dos cátions nos retículos cristalinos, pela dificuldade em arbitrar o conteúdo de informação respectivo no mesmo tipo de escala. Neste sentido é possível que o tipo de indeterminação citado por Krauskopf (p. 6) permaneça como tal indefinidamente. Quanto às informações sobre disposição espacial de cristais e retículos, podemos dizer que o problema pode ser considerado pouco grave numa comparação puramente quantitativa. Uma amostra de rocha comum, se descrita de acordo com 2.1, situaria mais de 10^{22} cátions, e o número de bits adicionais para completar a descrição seriam poucos, relativamente, com uma codificação adequada para os cristais.

Por outro lado, as descrições imprecisas de cálculos do tipo das curvas la. e lb. da Figura 11, permitem algumas conclusões numa escala mais ampla que situa de maneira aproximada as condições de formação. O uso direto das concentrações na rocha total permite que calculemos tais "entropias de composição" para os materiais que preponderam na crosta terrestre, os granitos e os basaltos, e as comparemos a composição média da crosta. Temos como resultado, em calorias. grau⁻¹. cátion grama⁻¹,

Crosta Terrestre média.....	2, 9
média de basaltos.....	3, 2
média de granitos.....	2, 5

É possível dar uma conotação quantitativa a resultados deste tipo, como foi feito por Allègre⁽⁴³⁾, com cálculos em que empregou diretamente as percentagens em peso no lugar dos valores de X_j e n'_j .

Allègre afirmou que como os resultados com basaltos dão os maiores valores e os granitos os menores, os números expressariam adequadamente os movimentos de matéria na crosta terrestre.

Generalizando, podemos situar as rochas numa escala onde a drasticidade térmica e a intensidade das soluções sólidas permitem situar grosseiramente em paralelo condições de formação e entropias crescentes. Teríamos então, pela ordem de entropias crescentes, rochas sedimentares, rochas metamórficas, rochas ígneas e vidros vulcânicos.

Um outro aspecto que deve ser discutido é o fato de termos implícitamente escolhido, como estado de referência, aquele completamente ordenado ao qual correspondem entropias de mistura mínimas ou nulas. Queremos chamar a atenção para a escolha por se tratar de uma referência natural; em termos da teoria da informação como complemento ao nível das partículas elementares de uma descrição macroscópica; em termos de uma descrição termodinâmica pelo paralelismo entre maiores temperaturas e desordem reticular e em termos geológicos pela escala mencionada no parágrafo anterior. Uma ordenação inversa poderia ser imaginada, especialmente se quiséssemos fazer corresponder os maiores valores numéricos aos materiais mais diferenciados. Efetivamente uma proposta deste tipo resulta das considerações gerais de Peltó⁽¹³⁾ em que a entropia máxima para um determinado número de constituintes teria um significado geral de referência. Segundo essa idéia, a entropia de referência no caso de M elementos seria calculada com frações molares iguais a M^{-1} para

todos, o que não teria sentido para o presente trabalho, pois o aparecimento ou desaparecimento gradativo de um elemento em uma série cogenética traria uma descontinuidade nas entropias relativas ⁽¹³⁾ que não se relacionaria nem com o número nem com a composição das fases mineralógicas.

A principal conclusão do exemplo descrito em 5.2 é que ΔS_{mix} é um índice petrológico global, o primeiro que pode ser calculado sem fazer intervir hipóteses adicionais quanto ao andamento de uma diferenciação. Assim sendo é possível que ele permita sistematizar os caracteres de séries de rochas evidenciando relações de gênese de maneira não empírica.

Do ponto de vista físico-químico a entropia de mistura cristaloquímica permite estabelecer uma escala em função da diadoquia crescente, pela qual qualquer sistema heterogêneo pode ser situado entre a heterogeneidade extrema na ausência de soluções e a homogeneidade supostamente total de um vidro. Evidentemente esta escala só tem sentido para rochas constituídas de diversos minerais já que os cristais de um único mineral, no qual não há solubilidade no estado sólido, não podem certamente constituir um sistema heterogêneo.

RESUMO

É proposto um modelo matemático para obter uma descrição razoavelmente completa de uma rocha. O modelo se baseia exclusivamente nas proporções relativas, na composição química e na estrutura cristalina dos minerais constituintes. Cada descrição macroscópica, segundo o modelo, envolve a composição química de entidades homogêneas que são os tipos de posição reticular que constituem os minerais da rocha.

A diadoquia é a propriedade segundo a qual átomos de elementos químicos diferentes podem ocupar os mesmos tipos de posição nos retículos cristalinos. Por causa desta propriedade, corresponde a uma dada descrição macroscópica um grande número de arranjos ao nível das partículas elementares. A cada átomo corresponde também uma probabilidade de se encontrar num certo tipo de posição reticular de um mineral constituinte de uma rocha. De acôrdo com a teoria da informação, probabilidades e arranjos estão relacionados, sendo que o logaritmo do número de arranjos mede a informação contida numa quantidade unitária de rocha, informação que permanece desconhecida quando de sua descrição macroscópica. Por sua vez, o valor da medida da informação é proporcional à entropia de mistura da rocha, encarada como sistema heterogêneo de minerais justapostos. Trata-se de uma soma cujas parcelas para cada elemento químico medem o quanto cada tipo de átomo se espalhou na rocha toda. As composições químicas e as proporções mineralógicas de cada rocha são interrelacionadas ponderando as concentrações de cada elemento, ao calcular os "espalhamentos". Com isso é possível uma comparação racional de séries de rochas geneticamente relacionadas, usando um índice que é, ao mesmo tempo,

petrológico e cristaloquímico e portanto sensível à direção que as condições naturais imprimem a processos magmáticos e metamórficos. Trata-se de um índice geral que não implica, pela sua definição, na adoção de uma determinada teoria ou na escolha de parâmetros especiais para medir o avanço de uma diferenciação.

Para que os cálculos tenham significado geológico, eles devem ser aplicados a sequências genéticas onde os minerais ofereçam as alternativas de uma variedade de retículos cristalinos, pon-do assim em evidência as tendências estatísticas dos elementos quí-micos. Trata-se de requisito diametralmente oposto àquele envolvido nos tratamentos de equilíbrio clássicos estudados em sistema fechado, e baseados na análise térmica de poucos componentes.

Foi possível utilizar esse tratamento para obter subsídios na interpretação de exemplos geológicos, com base na tendência à continuidade e da entropia para sistemas abertos. Foram estudados:

- um processo magmático para o qual a presença de uma fase líquida facilitou a observação da tendência à continuidade da entropia,

- processos de metamorfismo progressivo com caráter direcional definido em relação a pressão e temperatura, relacionando o espalhamento dos cátions com o grau de metamorfismo em função das concentrações e tamanho dos íons envolvidos.

Usando cálculos aproximados que envolvem só as composições químicas das rochas como um todo, é possível es-tender as considerações às rochas de composição média de tipo mais frequente na crosta terrestre. Evidencia-se assim numérica-mente que rochas como granitos são mais diferenciadas que ~~basaltos~~, e que a composição média da crosta se situa em posição intermediária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) F. J. TURNER e J. VERHOOGEN, "Igneous and Metamorphic Petrology", 2^a Ed., 694 p., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1960, p.1.
- (2) P. W. BRIDGMAN, "The Nature of Physical Theory", 138 p., John Wiley E Sons, Inc., New York, 1964, p. 2.
- (3) P. NIGGLI, "Rocks and Mineral Deposits", 559 p., W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1954, p.2.
- (4) T. F. W. BARTH, "Theoretical Petrology", 387 p., John Wiley E Sons, Inc., New York, 1952, p. 168.
- (5) N. L. BOWEN, "The Evolution of the Igneous Rocks", 332 p., Dover Publications, Inc., New York, 1956, p. 321.
- (6) K. B. KRAUSKOPF, Geol. Soc. America Bull. 79: 16 (1968).
- (7) N. L. BOWEN, op. cit., p. 322.
- (8) F. CHAYES et. al., U. S. Geol. Survey Bull., 980: 59 - 68 (1951).
- (9) N. L. BOWEN, op. cit., p. 92.
- (10) D. S. KORZHINSKII, "Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals", 142 p., Consultants Bureau, Inc., New York, 1959, p. 16.
- (11) J. B. THOMPSON JR., "Local Equilibrium in Metasomatic Processes", in "Researches in Geochemistry", 511 p., John Wiley E Sons, Inc., New York, 1959, p.430.
- (12) F. LEVI, Chem. Geol., 4 : 411 - 20 (1969).
- (13) C. R. PELTO, Jour. Geology, 62 : 501 - 11 (1954).
- (14) L. H. AHRENS, Geochim et Cosmochim. Acta, 5 : 49 - 73 (1943). ref. citadas em (15).
- (15) A. C. OERTEL, Geochim. et Cosmochim. Acta, 33 : 821- 31 (1969).
- (16) K. B. KRAUSKOPF, Geol. Soc. America Bull., 79 : 1 - 18 (1968).

- (17) B. MASON, "Principles of Geochemistry", 3^a Ed., John Wiley E Sons, Inc., New York, 1966, p. 1.
- (18) B. MASON, op. cit., p. 24.
- (19) B. MASON, op. cit., p. 132.
- (20) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortsch. Miner. 17 : 113 (1933).
- (21) D. M. SHAW, "Interprétation Géochimique des Éléments en Traces dans les Roches Cristallines", Masson et Cie., Paris, 1964, p. 90.
- (22) B. MASON, op. cit., p. 49.
- (23) D. M. SHAW, op. cit., cap. XI.
- (24) D. M. SHAW, op. cit., p. 201.
- (25) A. JOHANSEN, "A Descriptive Petrography of the Igneous Rocks", 4 volumes, Univ. of Chicago Press, Chicago, 1931.
- (26) T. F. W. BARTH, op. cit., p. 82.
- (27) J. J. W. ROGERS e J. A. S. ADAMS, Geochim. et Cosmochim. Acta, 27 : 776 (1963).
- (28) D. M. SHAW, op. cit., p. 132.
- (29) P. NIGGLI, op. cit., p. 80.
- (30) W.A. DEER, R. A. HOWIE e J. ZUSSMAN, "Rock-forming Minerals", 3 volumes, John Wiley E Sons, Inc., New York, 1962.
- (31) R. J. CHORLEY, U. S. Geol. Survey Prof. Paper 500-B (1962).
- (32) L. B. LEOPOLD e W. B. LANGBEIN, U. S. Geol. Survey Prof. Paper 500-A (1962).
- (33) K. G. DENBIGH, "The Thermodynamics of the Steady State", Methuen E Co., London, 103 p., 1951.
- (34) I. PRIGOGINE, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", C. C. Thomas, Springfield, 1955.
- (35) W. J. MOORE, "Físico-Química", Ao Livro Técnico e Editôra da U. S. P., Rio de Janeiro, 1968, p. 146.
- (36) R. KERN, Comunicação pessoal.

- (37) F. G. SMITH, "Physical Geochemistry", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1963, p. 39.
- (38) R. KERN e A. WEISBROD, "Thermodynamique de base pour Minéralogistes, Petrographes et Géologues", Masson E Cie, Paris, 1964, p. 26.
- (39) W. J. MOORE, op. cit., p. 291.
- (40) L. K. LUSTIG, U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 500-D : 11 - 13, (1969).
- (41) L. B. LEOPOLD e W. B. LANGBEIN, op. cit., p. 2-3.
- (42) L. BRILLOUIN, "Science and Information Theory", 2^a Ed., Academic Press, Inc., New York, 1963.
- (43) C. ALLÉGRE, Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 87 : 53 - 6, (1964).
- (44) R. L. MOXHAM, Can. Mineral., 6 : 522 - 45 (1960).
- (45) D. M. SHAW, op. cit., p. 194.
- (46) C. E. SHANNON e W. WEAVER, "The Mathematical Theory of Communication ", The University of Illinois Press, Urbana 1949.
- (47) L. BRILLOUIN, op. cit., p. 3.
- (48) L. BRILLOUIN, op. cit., p. 6.
- (49) A. E. J. ENGEL e C. G. ENGEL, Geol. Soc. America Bull., 69 : 1369 - 1414 (1958).
- (50) Idem, ibid., 71 : 1 - 58 (1960).
- (51) Idem, U. S. Geol. Survey Prof. Paper 400-B : 465-70 (1960).
- (52) Idem, ibid., 424-C : 313-6 (1961).
- (53) Idem, Geol. Soc. America, Buddington Volume: 37 - 82 (1962).
- (54) Idem, Geol. Soc. America, Bull., 73 : 1499 - 1514 (1962).
- (55) A. E. J. ENGEL, C. G. ENGEL e R. G. HAVENS, Jour. Geol., 72 : 131-156 (1964).
- (56) A. E. RINGWOOD, Geochim. et Cosmochim. Acta, 7 : 242- 54 (1955).

- (57) W. S. FYFE e J. VERHOOGEN, Geol. Soc. America Mem. 73 : 25 - 32 (1958).
- (58) L. R. WAGER e W. A. DEER, Meddelelser om Grønland, 104 : 1 - 241 (1939).
- (59) L. R. WAGER e R. L. MITCHELL, Geochim. et Cosmochim. Acta, 1 : 129 - 208 (1951).
- (60) E. A. VINCENT e R. PHILIPS, *ibid.*, 6 : 1 - 26 (1954).
- (61) G. M. BROWN, Mining Mag., 31 : 511 - 43 (1957).
- (62) L. R. WAGER, J. Petrol., 1 : 364 - 98 (1960).
- (63) G. M. BROWN e E. A. VINCENT, J. Petrol. 4 : 175 - 97 (1963).