TEMA 1.- INTRODUCCIÓN. CONCEPTO DE GEOQUÍMICA: OBJETIVOS, DESARROLLO HISTÓRICO; RELACIÓN CON OTRAS CIENCIAS. INTERÉS CIENTÍFICO, TÉCNICO Y ECONÓMICO DE LA GEOQUÍMICA. LITERATURA GEOQUÍMICA.

Definición de Geoquímica

INTRODUCCIÓN Y DESARROLLO HISTÓRICO

Tradicionalmente se consideraba a la **Geoquímica** como la ciencia encargada del estudio del quimismo de la Tierra. Sus objetivos eran la descripción de la distribución de los elementos y sus isótopos en la atmósfera, hidrosfera, corteza, manto y núcleo. La Geoquímica tradicional también tenía por objeto la obtención de datos similares a partir de los materiales extraterrestres. Sin embargo, la Geoquímica evolucionó desde un campo puramente descriptivo hasta el campo interpretativo de los mecanismos que dan lugar a los fenómenos observados en la Tierra.

La mayoría de los elementos químicos están inmersos en ciclos que los conducen alternativamente de la superficie al interior de la Tierra. Los tiempos de residencia de los elementos químicos permiten cuantificar la dinámica de estos ciclos que son de varios millones de años, o menos, en los océanos, y mucho más cortos en la atmósfera. En la tierra sólida, estos valores son de varios órdenes de magnitud superiores.

En la actualidad se podría designar como **Geoquímica** la ciencia que tiene por objeto el reconocimiento y descripción de estos ciclos y el establecimiento de los balances de transferencia de materia. Asociada a la **Cosmoquímica**, la Geoquímica trata de identificar los procesos que, a partir de una nebulosa protosolar homogénea, han dado lugar a las diferencias planetarias e interplanetarias. Las directrices que sigue la Geoquímica actual serían: *(1)* conocer la distribución de los elementos químicos en la Tierra y en el sistema solar; *(2)* descubrir las causas de la composición química observada en los materiales terrestres y extraterrestres; *(3)* estudiar las reacciones químicas que ocurren en la superficie terrestre, en su interior, y en nuestro sistema solar; *(4)* incorporar esta información en los ciclos geoquímicos, a fin de llegar a conocer cómo funcionaron estos ciclos en el pasado y cómo pueden ser alterados en un futuro.

Las raíces de la Geoquímica pertenecen tanto a la Geología como a la Química. De hecho, algunas de las observaciones prácticas de Agricola, Steno, y otros naturalistas renacentistas permitieron expandir el conocimiento del comportamiento de los elementos y su presencia en la naturaleza. Estas observaciones forman la base sobre la que la Química y Geología modernas se desarrollaron durante el siglo XVIII. Pero se precisaron dos requisitos indispensables para el desarrollo de la Geoquímica: el descubrimiento de los elementos químicos y el desarrollo de métodos exactos y precisos para el análisis de rocas y minerales. Los trabajos de Lavoisier y sus contemporáneos, durante el periodo en el que la química

moderna comienza a tomar forma, estaban llenos de ideas sobre los océanos y atmósfera, sólidos, rocas y los procesos que los modificaban. En el desarrollo de la separación y caracterización de las propiedades de los elementos, Lavoisier, Davy, Dalton y otros, también contribuyeron al progresivo debate con los geólogos de la época sobre la composición de la Tierra. En esta misma época, De l'Isle y Hauy desarrollaron las primeras observaciones en cristales, permitiendo rápidamente avanzar en los campos de la mineralogía y cristalquímica.

El término *Geoquímica* fue introducido por primera vez por el químico sueco Ch.F. Schönbein en 1838. Sin embargo, el resurgir de la Geoquímica como una disciplina independiente tiene lugar con el desarrollo de los grandes laboratorios del Servicio Geológico de los Estados Unidos (U.S.G.S) en 1884, y la Institución Carnegie de Washington en 1904, y en algunos paises europeos, principalmente Noruega y la U.R.S.S., entre los años 1910 y 1925. De estos centros surgen las primeras investigaciones sistemáticas de las composiciones de rocas y minerales, y algunos de los primeros estudios experimentales en donde se investigaron las condiciones termodinámicas de los minerales. El primer tratado de Geoquímica (*The Data of Geochemistry*) aparece en 1908, siendo su autor F.W. Clarke. Esta obra, que fue revisada varias veces en los 16 años siguientes a su aparición, resume los trabajos analíticos llevados a cabo por el U.S.G.S., permitiendo a los geólogos estimar la composición media de la corteza. La regla de las fases, que fue sugerida a partir de los trabajos teóricos de J.W. Gibbs en los años 1880, fue aplicada a los estudios que B. Roozenboom y P. Eskola realizaron sobre rocas metamórficas, estableciendo las bases químicas del concepto de facies metamórfica. Simultaneamente, A.L. Day y otros investigadores de la Institución Carnegie del Laboratorio de Geofísica de Washington comenzaron un programa de investigación focalizado en los procesos de generación de rocas ígneas.

Durante el siglo XX, el desarrollo de la Geoquímica ha estado marcado por determinados avances tecnológicos. El primero de estos fue el descubrimiento de F. Laue en 1912 que la distribución interna de los átomos en una sustancia cristalina podía servir como una red para la dispersión de un haz de rayos-X. En poco tiempo más, W.L. Bragg utilizó esta técnica para determinar la estructura de la halita. En los años 1920, V.M. Goldschmidt y sus colaboradores de la Universidad de Oslo determinaron la estructura de un gran número de minerales comunes y, a partir de estas estructuras, formularon principios que marcaban la distribución de elementos en componentes naturales. Sus trabajos, publicados en las series *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, fueron quizá las contribuciones más importantes a la Geoquímica de este periodo.

Durante los años 30 y en los años próximos a la Segunda Guerra Mundial, se desarrollaron nuevas aleaciones con aceros que permitieron a la Petrología Experimental investigar, por primera vez, procesos a muy altas presiones. P. Bridgemen, N.L. Bowen y un creciente número de investigadores desarrollaron una serie de aparatos con los que podían sintetizar asociaciones minerales a temperaturas y presiones similares a las de la corteza inferior y manto superior. Con estos cambios tecnológicos, pudo ser finalmente posible investigar la composición química de sectores inaccesibles de la Tierra.

El uso de isótopos radiactivos en geocronología comienza al final del siglo XIX, tras los descubrimientos de E. Rutherford, H. Bequerel y el matrimonio Curie. Sin embargo, las

principales influencias de la química nuclear en geología tienen lugar tras el desarrollo de los modernos espectrómetros de masas de alta precisión a finales de los años 1930. La geoquímica isotópica se desarrolló rápidamente tras las precisas determinaciones con espectrómetros de masas por parte de A.O.C. Nier, determinando entre 1936 y 1939 las composiciones isotópicas de 25 elementos. La creación de Nier en 1947 de un espectrómetro de masas, simple pero altamente preciso, permitió la incorporación de esta técnica dentro de los presupuestos de muchos laboratorios geoquímicos, abriendo un campo que, incluso hoy día, es una de las areas de la Geoquímica de mayor crecimiento. Los trabajos de H. Urey y sus estudiantes a finales de los 40 hicieron de los isótopos estables una herramienta imprescindible en los estudios de geología económica y geoquímica ambiental. Más recientemente, las medidas precisas de isótopos radiogénicos han supuesto también importantes avances en la elaboración de los modelos geoquímicos de la Tierra. A comienzos de los años 50, los geoquímicos comenzaron a estudiar las reacciones químicas y los procesos asociados a ellas. Los orígenes de esta línea de investigación se deben a los trabajos de A. Fersman quien aplicó los conceptos de la termodinámica al estudio de la estabilidad de los minerales en sus ambientes naturales. En 1952 B. Mason publicó la primera edición de su obra *Principles of Geochemistry*, que fue ampliamente utilizada como libro de texto en las universidades y ayudó al establecimiento de la Geoquímica como una disciplina dentro de las Ciencias de la Tierra. En la década siguiente R. Garrels y K.B. Krauskopf aplicaron la termodinámica y la química de las disoluciones para la determinación de la estabilidad de los minerales y la mobilidad de sus iones en la superficie de la Tierra. Recientemente, la publicación del texto *Handbook of Geochemistry*, editado por K.H. Wedepohl entre 1969 y 1978, supone la fuente más completa respecto a la información geoquímica de los elementos químicos.

En cierto modo, se puede decir que es a partir de los avances en la geoquímica isotópica cuando se produce un realce de la Geoquímica como ciencia autónoma. A partir de este punto, además de la geocronología, el campo de aplicación de la geoquímica isotópica se amplía a la génesis de rocas, su evolución y sus transformaciones. Y no sólamente a rocas magmáticas y metamórficas generadas en profundidad a temperaturas relativamente elevadas, sino también a rocas sedimentarias generadas en condiciones propias de la superficie de la Tierra. Junto a una Geoquímica interna, denominada en ocasiones "caliente", se desarrolla una Geoquímica externa, a menudo denominada como "fría" o "de superficie".

Por otro lado, el desarrollo de la Geoquímica ha sido paralelo al de la Cosmoquímica y, de hecho, algunos científicos han dedicado sus investigaciones en ambas disciplinas. Desde un punto de vista uniformista, el estudio geoquímico de los modelos y procesos terrestres es simplemente una introducción a una investigación más extensa sobre los principios que gobiernan el comportamiento general de los planetas. V.M. Goldschmidt, por ejemplo, refinó algunas de sus nociones sobre la afinidad de los elementos hacia sustancias metálicas, sulfurosas o silicatadas mediante el estudio de meteoritos. En años más recientes, nuestro conocimiento de la diferenciación corteza-manto en los comienzos de la evolución de la Tierra ha sido posible gracias al estudio de muestras lunares y extraterrestres.

Hoy en día, la Geoquímica es una ciencia completa, omnipresente en todos los dominios de las Ciencias de la Tierra, en la medida que comprende el conjunto de elementos químicos, radiactivos o no, menores o mayores. El desarrollo de la prospección geoquímica

ha permitido la mejora y creación de técnicas analíticas más sofisticadas. Por otro lado, la necesidad de modelizar la dispersión de metales y algunos componentes orgánicos introducidos en el medio ambiente como contaminantes antropogénicos ha permitido el desarrollo de la geoquímica medioambiental. Tanto la prospección geoquímica como la geoquímica medioambiental son de capital importancia puesto que contribuyen al desarrollo y el bienestar de la humanidad.

Algunas recientes definiciones sobre lo que implica la Geoquímica son las siguientes:

- Ferman: Estudio de la historia de los elementos químicos en la corteza terrestre y sus comportamientos bajo diferentes condiciones físico-químicas y termodinámicas.

- Goldschmidt: Estudio de las leyes que gobiernan la distribución de elementos químicos y sus isótopos en la Tierra.

- P. Vidal (1994): Reconocer y describir los ciclos de los elementos químicos en los diversos procesos geológicos y establecer los diferentes balances de transferencia de materia. Junto a la Cosmoquímica, la Geoquímica permite identificar los procesos por los que, a partir de una nebulosa protosolar homogénea, se ha llegado a las diferenciaciones planetarias e interplanetarias.

- G. Faure (1991): La Geoquímica es una ciencia muy diversificada y en contaste evolución, que se puede definir de diferentes maneras y que se ocupa de los siguientes aspectos:

  1.- Conocer la distribución de los elementos químicos en la Tierra y en el Sistema Solar.
  2.- Determinar las causas que expliquen las composiciones químicas observadas de los materiales terrestres y de los extraterrestres.
  3.- Estudiar las reacciones químicas en la superficie de la Tierra, en su interior, y en el Sistema Solar.
  4.-Englobar toda esta información en ciclos geoquímicos y explicar cómo funcionaron estos ciclos en el pasado geológico y cómo pueden ser alterados en un futuro.

Antes de comenzar a desarrollar los procesos geológicos y sus signaturas geoquímicas, debemos sentar las bases de cuales van a ser las variables geoquímicas que van a afectar a nuestro sistema, entendiendo por sistema geoquímico, el objetivos de nuestro estudio (sistemas aislados, cerrados y abiertos).

Existen dos tipos de variables geoquímicas:

a) *variables extensivas*: son las que dependen del tamaño del sistema considerado (masa, volumen, etc.);

b) *variables intensivas*: son aquellas que son independientes del tamaño del sistema considerado (P, T, etc.). El cociente de dos variables extensivas da como resultado una variable intensiva (densidad = masa/volumen).

Procesos Geológicos y sus Signaturas Geoquímicas.
Procesos que Controlan la Composición Química de las Rocas Igneas, Sedimentarias y Metamórficas.

Como geoquímicos, nos vamos a interesar no sólo en qué es lo que podría ocurrir en los problemas geológicos reales (visión Termodinámica de la Geología), sino también en cómo estos van a ocurrir (visón Cinética). La conjunción de estas dos visiones nos permitirá entender los procesos geológicos reales. Uno de los principales objetivos de este curso es mostrar cómo los datos geoquímicos se pueden utilizar para identificar los procesos geológicos que hayan sufrido una serie de rocas. Vamos a pasar en primer lugar a revisar los principales procesos que controlan la composición química de los diferentes grupos de rocas.

Procesos que controlan la composición química de las rocas ígneas (fig.1)

La composición química y mineralógica del área fuente suponen un control fundamental en el quimismo de las rocas ígneas. Los contenidos de elementos mayores y trazas de un fundido están condicionados por el tipo y grado de fusión parcial, aunque la composición del fundido puede modificarse sustancialmente durante su trayectoria en ruta hacia la superficie. El área fuente se puede caracterizar relativamente bien mediante la composición de los isótopos radiogénicos, puesto que las relaciones isotópicas no se modifican durante los procesos de fusión parcial y procesos que tienen lugar en la cámara magmática si se considera ésta como un sistema cerrado. La composición de la fuente es en sí función de una serie de procesos de mezcla en el área fuente. Esto es un hecho particularmente pertinente en los estudios del manto y, de hecho, en la última década, se han desarrollado importantes avances acerca del conocimiento de la dinámica del manto a través de los estudios isotópicos de los basaltos oceánicos.

La mayoría de las rocas ígneas han pasado por una etapa intermedia en una cámara magmática antes de su emplazamiento en o cerca de la superficie. Con frecuencia, los procesos en la cámara magmática modifican la composición química de los magmas primarios producidos por fusión parcial de la fuente, a través de cristalización fraccionada, *magma mixing*, contaminación o combinaciones dinámicas de algunos de estos componentes. La resolución de los efectos químicos de estos diferentes procesos requiere un estudio completo con elementos mayores, trazas e isótopos (*ver cap. 4 de M. Wilson, 1989, y cap. 7 de A, Hall, 1987*).

Tras el emplazamiento o erupción, las rocas ígneas pueden ver modificada su composición química, tanto por procesos de desgasificación como por interacciones con fluidos. La desgasificación de las rocas ígneas afecta principalmente a los isótopos estables, mientras que la interacción con fluidos puede afectar a toda la roca. Idealmente, las rocas ígneas seleccionadas para análisis químicos deberían estar completamente frescas, pero, en

ocasiones, estas condiciones no se alcanzan debido a procesos de alteración hidrotermal, meteorización química o procesos metamórficos en grados diversos.

Procesos que controlan la composición química de las rocas sedimentarias

Probablemente, el principal control de la geoquímica de las rocas sedimentarias se la composición química del área fuente, aunque ésta puede ser ampliamente modificada por subsecuentes procesos (fig. 2). La composición química del área fuente depende del contexto geotectónico. Las condiciones de meteorización pueden dejar sus signaturas en los sedimentos resultantes y, de hecho, estudios de elementos mayores en rocas sedimentarias indican que en ocasiones se pueden identificar las primitivas condiciones de meteorización a partir del quimismo de los sedimentos. También pueden existir cambios químicos significativos durante el transporte. En este sentido, algunos elementos traza se concentran preferentemente en la fracción arcilla, mientras que otros lo hacen en la fracción pesada y algunos otros se diluyen en una fracción más cuarzosa. Estos procesos son de gran envergadura y también dependen del espacio y tiempo existente entre la erosión y el depósito.

Los cambios químicos durante el depósito dependerán del ambiente de depósito, que está controlado principalmente por la velocidad de subsidencia. Los procesos químicos y bioquímicos controlan las solubilidades de los elementos en el agua de mar, aunque también los procesos de meteorización submarina y condiciones redox son factores influyentes en algunos tipos particulares de sedimentos. Los procesos post-deposicionales se estudian mejor utilizando los isótopos estables de O e H, ya que son importantes trazadores de los diferentes tipos de agua, fundamental en el estudio de los fluidos diagenéticos. Por otro lado, para el estudio de los procesos diagenéticos de calizas se utilizan los isótopos de C y O. La dependencia de la temperatura del fraccionamiento de los isótopos de O se puede utilizar para calcular el gradiente geotérmico durante la diagénesis, y permite obtener información sobre la historia de enterramiento de la roca.

Procesos que controlan la composición química de las rocas metamórficas

El control principal de la composición química de una roca metamórfica es la composición del protolito (fig. 3). En algunos casos, las recristalizaciones metamórficas pueden llegar a ser isoquímicas, pero lo más común es que existan cambios en la composición química. Estos cambios químicos están fundamentalmente controlados por el movimiento de los fluidos y las condiciones térmicas durante el metamorfismo. Por otro lado, es frecuente que el metamorfismo esté acompañado de deformación, particularmente en los grados más altos, lo que puede generar una mezcla tectónica de protolitos de diferentes composiciones dando lugar a una roca metamórfica parentalmente mezclada.

La salida y entrada de agua durante el metamorfismo, principalmente como consecuencia de reacciones de hidratación y deshidratación, puede dar lugar a cambios en la composición química del protolito debido a la movilidad en el fluido de determinados elementos químicos. Estos procesos están controlados por la composición de la fase fluida, su temperatura, y la relación fluido metamórfico/roca huésped.

Los procesos de fusión pueden llegar a desarrollarse en condiciones de metamorfismo de alto grado y, por lo general, en presencia de una fase fluida. La segregación y extracción de este fundido puede claramente diferenciar la roca madre en dos fracciones composicionalmente distintas: restita y fundido. En este caso, la naturaleza precisa de los cambios químicos está gobernada por el grado y procesos de fusión.

Los cambios químicos en rocas metamórficas en ausencia de una fase fluida están controlados por la difusión de los iones en estado sólido, que está condicionada por los cambios de estabilidad mineral y reacciones metamórficas que, a su vez, dependen de las condiciones de P-T del metamorfismo.

Los datos Geoquímicos

Los datos geoquímicos nos van a ayudar a obtener una serie de informaciones geológicas. No obstante, es interesante resaltar la importancia que tiene el control de terreno en el muestreo geoquímico, ya que normalmente debe utilizarse la Geología para interpretar la Geoquímica. Raramente la premisa contraria (utilizar exclusivamente la Geoquímica para explicar la Geología) conduce a resultados correctos obteniéndose, a lo sumo, resultados ambiguos. En este sentido, quisiera terminar esta breve introducción añadiendo que *las investigaciones geoquímicas siempre deben llevarse a cabo a la luz de un claro conocimiento de las relaciones geológicas*.

Los datos geoquímicos se pueden agrupar en tres categorías (Tabla 1): elementos mayores, trazas e isótopos (radiogénicos y estables).

Los **elementos mayores** son aquellos elementos químicos que predominan en cualquier tipo de roca. Son el Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K y P y sus concentraciones se expresan como tanto por ciento (%) en peso del óxido correspondiente. Por lo general, las determinaciones analíticas de los elementos mayores sólo se hace sobre los cationes, asumiéndose que están acompañados de una cantidad apropiada de oxígeno, de manera que la suma de estos es aproximadamente el 100%. En cierto modo, la suma total de los óxidos puede utilizarse como un indicador de la "bondad" del análisis.

Los **elementos traza** son los que presentan concentraciones inferiores al 0.1%, expresándose en partes por millón (ppm) y, más raramente, en partes por billón (ppb, 1 billón = 10^9). Es interesante destacar el hecho de que algunos elementos se comportan como elementos mayores en algunos grupos de rocas y como elementos traza en otros grupos. Un ejemplo de este grupo de elementos es el K, que puede llegar a ser mayoritario en riolitas, constituyendo casi el 4% de la roca y participando de manera esencial en la fórmula estructural de la ortosa y la biotita, mientras que en algunos basaltos, las concentraciones de K son muy bajas, y no participa en ninguna fase mineral mayoritaria. En estas rocas, se puede decir que el K se comporta como elemento traza.

Los elementos volátiles tales como el H_2O, CO_2 y S normalmente se incluyen con los elementos mayores. El agua combinada con la estructura silicatada del mineral y liberada a temperaturas superiores a los 110° C se expresa como H_2O^+, mientras que el

agua superficial presente en las rocas como consecuencia de hidratación, y que se libera a T < 110° C, se expresa H_2O^- y no es un constituyente importante de la roca. En algunos casos, el contenido total de volátiles se determina por el calentamiento de la muestra a temperaturas de 1000° C y se expresa como pérdida por calor (*loss on ignition,* L.O.I.) (Lechler & Desilets, 1987, *Chem. Geol.*, 63, 341-344).

Tabla 1.- *Ejemplo de datos geoquímicos de roca total*

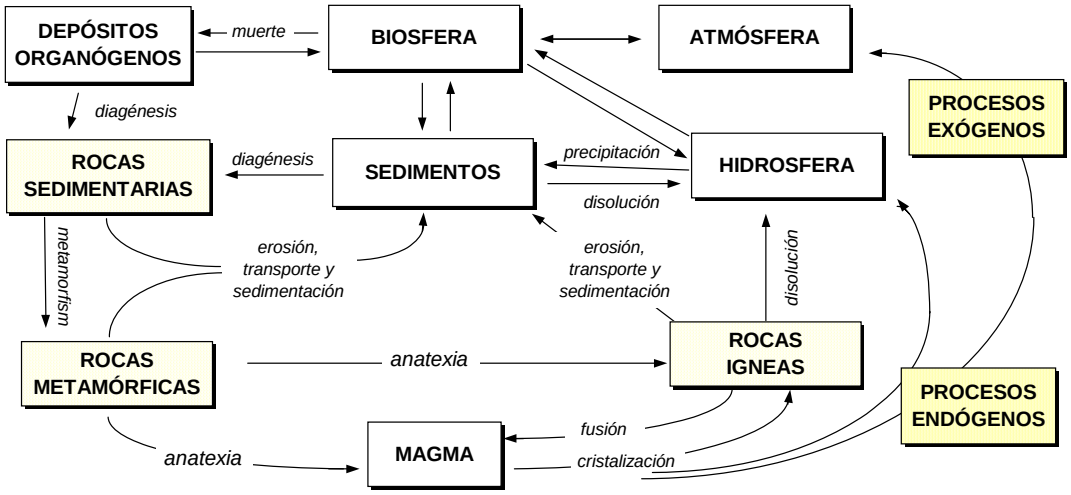
Elementos mayores (% en peso)		*Elementos traza (ppm)*	
SiO_2	48,91	Ni	470
TiO_2	0,45	Cr	2080
Al_2O_3	9,24	V	187
Fe_2O_3	2,62	Y	10
FeO	8,90	Zr	21
MnO	0,18	Rb	3,38
MgO	15,32	Sr	53,3
CaO	9,01	Ba	32
Na_2O	1,15	Nd	2,62
K_2O	0,08	Sm	0,96
P_2O_5	0,03		
S	0,04	*Isótopos radiogénicos*	
H_2O^+	3,27	εNd	+2,4
H_2O^-	0,72	$^{87}Sr/^{86}Sr$	0,7056
CO_2	0,46	*Isótopos estables (%)*	
Total	100,38	$\delta^{18}O$	+7,3

Los **isótopos** se subdividen en **radiogénicos** y **estables**. Los isótopos radiogénicos incluyen tanto aquellos isótopos que se desintegran espontáneamente como consecuencia de su radioactividad natural como los resultantes finales de tales series de desintegración. En este grupo se incluyen las series isotópicas padre-hijo Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Th-Pb y K-Ar. Se expresan como relaciones isotópicas en términos absolutos (*e.g.* $^{87}Sr/^{86}Sr$) o relativos a un estándar (mediante la notación ε).

Los isótopos estables más comúnmente utilizados en Geología se limitan a los isótopos de elementos estables tales como H, O, C y S, que se pueden fraccionar sobre la base de diferencias de masas entre los diferentes isótopos del elemento. Así, por ejemplo, el ^{18}O es un 12.5% más pesado que el ^{16}O y se fraccionará de forma diferencial durante la evaporación de agua. Los isótopos estables contribuyen significativamente en el conocimiento de las especies fluidas y volátiles. Generalmente se expresan como relaciones relativas a un estándar, utilizando la notación δ.

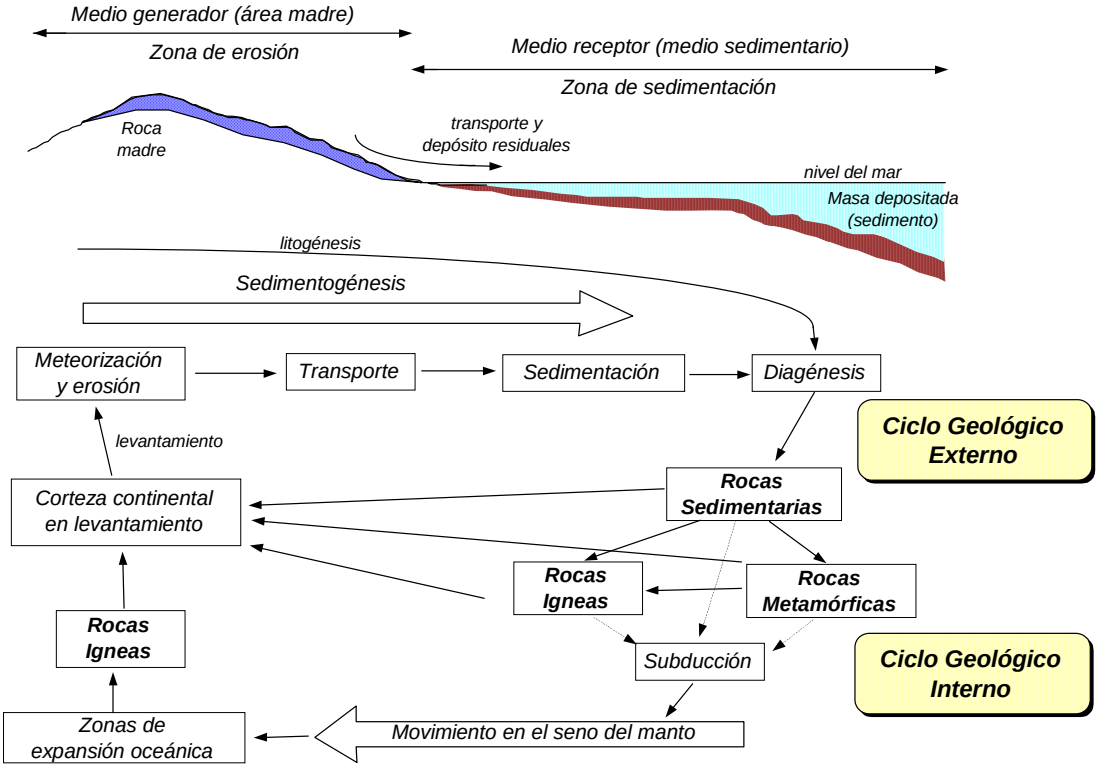
Relación de la Geoquímica con otras Ciencias Geológicas

El Ciclo Petrogenético



El Ciclo Geológico

***Ciclo geológico** : conjunto de procesos que actúan de manera diferente en cada momento y en cada región de la Tierra.*



Literatura Geoquímica

Comentar la bibliografía del Programa, así como las principales revistas especializadas en Geoquímica.

Lecturas adicionales:

Capítulo 1 del libro de G. Faure (1991) Whats is Geochemistry? (Principles of Inorganic Geochemistry).

Capítulo 1 del libro de Richardson, S.M. & McSween, H.Y. (Jr.). (1989). Geochemistry. Pathways and Processes. Prentice Hall, *488 pp.*