

GEOQUIMICA

Descripción de la materia:

La presentación de este programa actualizado para 1999, tiene por objetivo ofrecer al estudiante de Geología los conceptos fundamentales para comprender la naturaleza, formación, distribución y leyes que controlan a los elementos químicos naturales, desde su generación en el Cosmos a su evolución en la Tierra.

Para este propósito, se ha centrado la atención en resaltar la estrecha relación entre las afinidades de los elementos en sistemas naturales y su posición en la Tabla Periódica.

Las propiedades de los elementos químicos tales como el tamaño del radio, la carga eléctrica y la configuración orbital juegan un papel esencial en la estructura y composición de los minerales formadores de rocas. Las leyes del equilibrio químico y parámetros físicos como la Temperatura y Presión controlan la estabilidad de los minerales y rocas en su ambiente de formación en el interior de la Tierra.

Fuera de su ambiente, en la superficie de la Tierra, los minerales y rocas ya no están en equilibrio químico y se desarrollan procesos en los que intervienen la atmósfera, la hidrósfera y organismos activos de la biósfera para transformar esos materiales en otros más estables tendientes al establecimiento de un nuevo equilibrio químico. Estos procesos son los que dan lugar a la formación de rocas sedimentarias y suelos y a la actividad de la vida en sus múltiples formas. La evolución y distribución de los elementos químicos en sedimentos, hidrósfera y atmósfera juegan entonces un papel fundamental en el funcionamiento natural del mundo en que habitamos, y los principios de la Termodinámica aplicada a estos procesos ayudan a comprenderlos mejor.

Los conceptos de la Geoquímica aplicada a la prospección de elementos de valor económico y la Geoquímica ambiental que detecta los elementos nocivos que en gran parte son producto de contaminación antropogénica, constituyen la parte aplicada más relevante que contribuirán a la formación y perfil del geólogo moderno en beneficio de la comunidad.

Integrantes de la cátedra:

Profesora Titular: Dra. Juana R. de Toselli

Profesor Adjunto: Dr. Fernando G. Sardi

Jefe de Trabajos Prácticos: Dr. Miguel A. Báez.

Programa de estudio:

Programa de clases teóricas y prácticas

Bolilla 1: La geoquímica como ciencia

Definición. Objetivos y alcances de la ciencia. Desarrollo histórico. Avances actuales. Campos que abarca: geoquímica de la litosfera endógena y exógena; geoquímica de la hidrosfera, atmósfera y biosfera. Bibliografía: textos y principales publicaciones periódicas sobre el tema.

Bolilla 2: *Cosmoquímica*

Origen del Universo y de los elementos en el cosmos. Teorías cosmogónicas. El "Big Bang". Expansión del Universo: efecto Doppler y teoría de Hubble. Evolución estelar. Abundancia cósmica y solar de los elementos. Regla de Oddo - Harkins. Nucleosíntesis. Origen del sistema solar. Evolución geoquímica comparativa de los planetas. Evolución de la luna. Los meteoritos: clasificación, mineralogía, estructura, elementos mayores y trazas.

Bolilla 3: *Evolución geoquímica y diferenciación de la tierra.*

Distribución de los elementos en el núcleo, manto y corteza. Evidencias a partir de datos geofísicos. Distribución y clasificación geoquímica de los elementos según Goldschmidt, su relación con la clasificación periódica. Predicciones posibles del comportamiento geoquímico de algunos elementos en base a la ley periódica. La composición química del manto y corteza terrestre. Distribución de los elementos mayores, menores y trazas.

Bolilla 4: *Cristaloquímica*

Relación entre las propiedades químicas y el ordenamiento de los elementos en la estructura cristalina. Dependencia del radio iónico, carga eléctrica y configuración orbital. Relación con la posición en la tabla periódica. Número de coordinación y relación radial. Poliedros de coordinación. Elementos de coordinación doble. Efecto de la presión y de la temperatura. Enlaces: iónico, covalente, metálico, de Van der Waals. Electronegatividad y posibles predicciones del carácter del enlace. Los elementos de transición y la teoría del campo del cristal. Estructura de los compuestos iónicos. Enlaces mixtos. Isomorfismo e isoestructura. Grupos isoestructurales. Soluciones sólidas y sustituciones atómicas. Reglas de Goldschmidt. Dependencia de la temperatura y la presión. Polimorfismo.

Bolilla 5: *Mineraloquímica*

Determinación del contenido de celda unidad a partir del análisis químico, volumen y densidad de la celda. Determinación de la fórmula estructural de

silicatos formadores de rocas a partir del análisis químico. Aplicación de las leyes de cristalografía en la distribución y número de iones de la fórmula estructural.

Bolilla 6: *Geoquímica de los procesos endógenos: elementos mayores, trazas y Tierras Raras*

Magmas, origen y procesos de diferenciación. Los elementos mayores en la diferenciación magmática. Diagramas de variación de dos o tres elementos. Diagramas de discriminación geoquímica y relación con el ambiente tectónico. Elementos trazas en la evolución magmática. Las Tierras Raras, su aplicación en determinar la roca origen de los magmas. Ley de Henry y el coeficiente de distribución de Nernst. Modelos matemáticos simples de cristalización fraccionada y fusión parcial. Diagramas de multielementos.

Bolilla 7: *Geoquímica de las fases finales de la diferenciación magmática. Pegmatitas y soluciones hidrotermales*

Pegmatitas. Procesos de formación de magmas pegmatíticos. Solubilidad del agua en fundidos silicáticos. Ebullición retrógrada. Temperatura y presión crítica. Relación con la concentración y presión de agua. Procesos de concentración de elementos raros de valor económico (Be, Li, Rb, Ta, Nb, Y, U, y Tierras Raras). Clasificación y distribución de pegmatitas en Argentina. Soluciones hidrotermales: origen y evolución. Zonamiento geoquímico de los depósitos hidrotermales.

Bolilla 8: *Geoquímica de los isótopos*

Isótopos de elementos de importancia geoquímica. Isótopos estables: de oxígeno, hidrógeno, azufre y carbono. Fraccionación isotópica y reacciones de intercambio fisicoquímicas. Relaciones isotópicas y standards utilizados. Aplicaciones como termómetros geológicos y medio ambientales. Isótopos radiactivos: ^{40}K , ^{87}Rb , ^{238}U , ^{235}U , ^{147}Sm , ^{14}C . Ejemplos de aplicaciones de los isótopos. Geocronología: datación con Rb-Sr : ecuación de la isocrona. U-Pb: Diagramas de Concordia-Discordia. Relaciones ϵ (epsilon) de Neodimio y Estroncio, su aplicación en determinar la fuente de rocas ígneas. Evolución isotópica de la corteza y manto terrestres.

Bolilla 9: *Principios de Equilibrio Químico aplicados al ambiente natural*

Ley de acción de masas. Principio de Le Chatelier. La constante de equilibrio. Ejemplos de relaciones de equilibrio: descomposición del cloruro de hidrógeno gaseoso, disolución del dióxido de carbono en agua.

Equilibrio ácido-base: la ionización del agua. El pH. Constantes de ionización de ácidos débiles en ambiente natural: H_2CO_3 , H_2S . Constantes de disociación de hidróxidos. Constantes de disociación de sales. Producto de solubilidad. Hidrólisis. Determinación del pH en aguas en contacto con CO_2 . Determinación de las concentraciones iónicas. Equilibrio en los carbonatos: solubilidad de calcita. Buffers o soluciones reguladoras: el agua de mar.

Bolilla 10: *Relaciones termodinámicas aplicadas al equilibrio químico.*

Conceptos fundamentales. Primera ley de la termodinámica. La energía interna, entalpía y relaciones. Segunda ley de la termodinámica. Entropía. Relación entre entropía y entalpía. Energía libre de Gibbs. Relación entre la energía libre, la entropía y la entalpía. Energía libre estándar. La energía libre como un criterio de equilibrio. La constante de equilibrio como función de la temperatura: ecuaciones de Clapeyron y de van't Hoff. Relación entre la energía libre y la constante de equilibrio. Manejo de tablas. Condiciones no ideales: actividad y fugacidad. Cambio de energía libre cuando la actividad es distinta de la unidad. Deducción. Manejo de las Tablas.

Bolilla 11: *Equilibrio de óxido - reducción*

Conceptos. El potencial de electrodo. Condiciones estándar. Relación con la energía libre. Reacciones redox comunes en el medio ambiente. Distintos criterios en el manejo de tablas. Balance de cargas. Adición o sustracción de semi-reacciones. El potencial redox o Eh. Condiciones no estándar y relación con la energía libre: Ecuación de Nernst. Diagramas Eh - pH. Determinación de los límites de Eh y pH en la naturaleza. Interpretación de los diagramas Eh y pH para iones e hidróxidos simples de hierro y manganeso y campos de estabilidad de minerales de hierro.

Bolilla 12: *Meteorización geoquímica de minerales y rocas. Procesos de sedimentación*

Hidratación, hidrólisis, oxidación y reducción en los procesos de meteorización. El potencial de meteorización. El índice de alteración química CIA. Potencial iónico y clasificación geoquímica de los elementos en el ciclo exógeno.

Evolución de elementos trazas y tierras raras. Diferenciación sedimentaria y clasificación geoquímica de los sedimentos. Ambientes de depositación en relación a los parámetros Eh-pH. Composición y frecuencia de las rocas sedimentarias más comunes. Aplicación de parámetros geoquímicos para determinar la proveniencia de rocas sedimentarias.

Bolilla 13: *Geoquímica de la Hidrosfera.*

El agua en la Tierra. Abundancia. El ciclo hidrológico. Balance hídrico. Precipitación y evaporación anuales sobre la tierra. **Geoquímica del agua de mar:** elementos mayores. Gases disueltos. Balance del material disuelto en agua de mar. Historia geoquímica del agua de mar y la problemática de su mantenimiento como solución reguladora natural. **Geoquímica de las aguas terrestres.** Composición de ríos y otras aguas. Características fisicoquímicas del agua. Expresión de los análisis químicos. Tipos de clasificación de las aguas naturales según su composición. Solubilidad de los componentes en agua. Intercambio iónico. Factores biológicos. Calidad del agua: sólidos disueltos: sílice, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, carbonatos y bicarbonatos, sulfatos, cloruros, nitratos. Contaminación: Normas de sanidad para el contenido de elementos orgánicos e inorgánicos nocivos.

Bolilla 14: *Geoquímica de la atmósfera.*

Elementos químicos atmófilos. Composición. Componentes naturales variables de la atmósfera. Evolución de la atmósfera. Origen de la atmósfera. Adición y pérdidas durante el tiempo geológico. Constancia de la composición atmosférica. Contaminación antropogénica de la atmósfera.

Bolilla 15: *Ciclos geoquímicos de los elementos*

Ciclo endógeno y exógeno. Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Si, Al, P, S. Fe, Mn, U. Elementos atmófilos y biófilos: C, O₂, N₂, S, H₂

Bolilla 16: *Prospección geoquímica*

Distribución de los elementos. Dispersión primaria. Dispersión secundaria. Investigación de suelos. Investigación de drenajes. Investigación de vegetación y aguas. Tratamiento estadístico de los datos.

Bolilla 17: *Geoquímica ambiental. Elementos tóxicos más comunes*

Repositorios de residuos radiactivos. Residuos de alto nivel de radiactividad. Repositorios geológicos. Geoquímica del neptunio y plutonio. Accidentes en reactores nucleares: ejemplo de Chernobyl, Ucrania. Efecto del plomo ambiental sobre la salud humana. Composición isotópica. Plomo en el ambiente, en plantas, en ganado, tejidos y huesos humanos.

Bibliografía

1. AFIFI, M.A. & ESSENE, E.J., 1988. MINFILE, a microcomputer program for storage and manipulation of chemical data on minerals. *American Mineralogist*, 73: 446-448.
2. Brown, T.L AND LE MAY, H.E JR. 1985. Química, la Ciencia Central. Prentice Hall Hispanoamericana S.A. 893 pp.
3. BROWNLOW, A.H., 1996. Geochemistry. Prentice Hall, N.Jersey, 580 pags.
4. CLARKE, D., 1994. NEWPET, a computer program for storage and manipulation of chemical data on igneous rocks. Memorial University of Newfoundland, Department of Earth Sciences, Centre for Earth Resources Research.
5. COX, T.L., BELL, JD AND PANKHURST, RJ. 1979. The Interpretation of Igneous Rocks. George Allen and Unwin - London.
6. DAVIES, S.N. Y DE WIEST, R.J.M., 1971. Hidrogeología. Ediciones Ariel. Barcelona.
7. FAURE, GUNTER, 1998. Principles and Applications of Geochemistry. Prentice Hall. 600 pg.
8. FERNANDEZ SANTIN, S. Y HERNANDEZ PACHECO, A., 1991. Cálculos y diagramas geoquímicos. Apuntes de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid, 340 pgs.
9. GONZÁLEZ BONORINO, F. 1972. Introducción a la Geoquímica. *Monografía n°8. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos*. 140 pp.
10. HANSON, GN. 1978. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth and planetary Science letters*, 38: 26-43.
11. HENDERSON, P (ED). 1984. Rare Earth Elements Geochemistry, 510 pp. *Elsevier*.
12. KRAUSKOPF, K.B. 1979. Introduction to Geochemistry. Mc Graw Hill Internat. Book. Company. 617 pags.
13. MASON, B. AND MOORE, C. ,1982. Principles of geochemistry. *Wiley*. 350 pp.
14. RAPELA, C.W. & SHAW, D., 1979. Trace and major element models of granitoid genesis in the Pampean Ranges, Argentina. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 43: 1117-1129.
15. REEDMAN, J.H. 1979. Techniques in Mineral Exploration. Applied Science publishers Ltd. 207 pp.

16. ROBB, L.J. 1983. Trace elements trends in granites and the distinction between partial melting and crystal fractionation processes: case studies from two granites in Southern Africa. In: *The significance of trace elements in solving petrogenic problems and controversies*. Theofrastus Publications S.A.
17. ROLLINSON, H., 1993. Using Geochemical Data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group UK Limited. 352 pgs.
18. ROSE, A.W.; HAWKES, E.H. AND WEBB, J.S. 1979. Geochemistry in mineral exploration. Academic Press.
19. WHITE, 2003. Geochemistry. A textbook on line. Cornell University.
20. WOOD, BJ AND FRASER, DG. 1977. Elementary Thermodynamics for Geologists. Oxford University Press.

Programa de clases prácticas

TP N°1: *Técnicas analíticas de los materiales naturales*

Toma de muestras. Proceso de molienda. Pesaje. Determinación de volátiles. Disgregación. Breve reseña de la metodología analítica moderna: Espectrofotometría de absorción molecular. Espectrofotometría de absorción atómica. Fluorescencia de rayos X. Espectrofotometría ICP. Activación neutrónica. Microsonda electrónica. Cálculos geoquímicos: Expresión del análisis químico de rocas. Definiciones de distintos tipos de elementos. Transformación del porcentaje en peso del análisis a valores moleculares, equivalentes atómicos, cationes en peso. Transformación de Fe_2O_3 a FeO y a la inversa. Influencia de los volátiles: H_2O^+ ; H_2O^- ; F, Cl y S. Ejercicios.

TP N° 2: *Determinación del contenido de la celda unidad.*

Cálculo a partir de datos químicos, densidad y volumen de la celda unidad. Determinación de la fórmula estructural a partir del análisis químico de minerales formadores de rocas: olivino, piroxenos, anfíboles, biotita, feldespatos.

TP N° 3: *Diagramas de variación de elementos mayoritarios y trazas*

Aplicación de estos diagramas en la evolución de rocas ígneas: dos elementos (Harker), AFM (Irvine y Baragar), Miyashiro. Índice de aluminosidad (Shand). Cox y otros. Diagramas de discriminación de

elementos mayores y trazas. Diagramas de multielementos (Spider diagrams).

TP N° 4: *Elementos Trazas y Tierras Raras.*

Aplicación de los elementos traza y tierras raras en la evolución magmática. Modelos matemáticos simples de cristalización fraccionada y fusión parcial en rocas ígneas básicas y ácidas. Cr, Ni, Sr, Rb, tierras raras.

TP N° 5: *Geoquímica isotópica*

Isótopos de oxígeno, hidrógeno, carbono y azufre en rocas, atmósfera y aguas. Relación entre el factor de fraccionación α y δ pesado x 1000. Ejercicios.

Construcción de la Línea de Agua Meteórica. Construcción del modelo de destilación Rayleigh. Termometría. Ejercicios. Aplicación de isótopos radiactivos en geocronología: K/Ar, U/Pb, Rb/Sr, Sm/Nd: ecuación de la isocrona. Notación ϵ_{Nd} y ϵ_{Sr} . Edad modelo de Nd. Ejercicios.

TP N° 6: *Equilibrio químico en el medio ambiente*

Determinación de la expresión de la constante de equilibrio de diversas reacciones. Cálculo de las constantes de disociación de ácidos y bases. Cálculo de la constante de hidrólisis. Cálculo del pH de diferentes tipos de soluciones. Buffers. Cálculo del producto de solubilidad. Cálculo de las concentraciones de especies iónicas.

TP N° 7: *Termodinámica*

Entalpía. Entropía. Energía Libre de Gibbs. Relación de vant'Hoff. Relación entre la energía libre y la constante de equilibrio. Actividad y fugacidad. Resolución de problemas. Cambio de ΔG en reacciones a actividades distintas de la unidad.

TP N° 8: *Potencial de óxido - reducción*

Manejo de las tablas. Práctica de igualación de ecuaciones frecuentes en procesos geológicos y medioambientales. Aplicación de la relación de Nernst. Diagramas Eh - pH. Aplicación para iones e hidróxidos simples de hierro y manganeso a 25°C. Diagramas Eh-pH para minerales de hierro comunes.

TP N° 9: *Meteorización química*

Cálculo del balance de ganancias y pérdidas durante la meteorización de una roca granítica y de una roca basáltica. Determinación del Índice de Alteración Química (CIA). Construcción e interpretación de diagramas.

TP N°10: *Hidrogeoquímica*

Metodología analítica de aguas. El muestreo. Determinaciones fisicoquímicas de campo. Clasificación de las aguas por su composición química: diagrama de Piper-Hill-Langelier, diagrama RAS, diagrama de Schoeller. Interpretación de los mismos. Correlación de la composición iónica de las aguas con el medio en el que se encuentran. Evaluación de la calidad de las aguas en base al análisis de los indicadores de contaminación. Ejercicios de aplicación con datos analíticos conocidos.

TP N°11: *Prospección geoquímica.*

Tipos de muestreo según la escala y objetivos. Definición y determinación de datos estadísticos (fondo, umbral y anomalía). Curvas e histogramas de interpretación. Mapeo geoquímico. Ejercicios de aplicación.