

## LEITURA 2.- CONCEITO DE GEOQUÍMICA: OBJETIVOS, DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO. DADOS GEOQUÍMICOS E PRIMEIRA CLASSIFICAÇÃO GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS

---

### *Definição de Geoquímica*

#### INTRODUÇÃO E DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO

Tradicionalmente a Geoquímica era considerada como a ciência responsável pelo estudo das características químicas da Terra. Seus objetivos eram a descrição da distribuição dos elementos e seus isótopos na atmosfera, hidrosfera, crosta, manto e núcleo. A Geoquímica tradicional tinha a intenção de obter dados semelhantes a partir de materiais extraterrestres. No entanto, a Geoquímica experimentou uma mudança de foco desde uma perspectiva puramente descritiva para uma de estudo dos mecanismos que dão origem aos fenômenos observados na Terra.

Uma grande parte de elementos químicos são imersos em ciclos que os conduzem desde o interior até a superfície da Terra. Os tempos de residência dos elementos químicos permitem quantificar a dinâmica desses ciclos que são vários milhões de anos, ou menos, nos oceanos, e muito mais curtos na atmosfera. Na Terra sólida, estes valores são várias ordens de grandeza mais elevada.

Hoje pode-se definir a Geoquímica como a ciência que busca a identificação e a descrição desses ciclos e o estabelecimento dos balanços de transferência de matéria. Associada à **Cosmoquímica**, a **Geoquímica** procura identificar os processos que, a partir de uma nebulosa protossolar homogênea, levaram à geração de um planeta heterogêneo. As diretrizes que guiam a **Geoquímica atual são**: (1) determinar a distribuição de elementos químicos na Terra e do sistema solar; (2) descobrir as causas da composição química terrestre e materiais extraterrestres; (3) estudar as reações químicas que ocorrem na superfície da Terra e em nosso sistema solar; (4) incorporar esta informação em ciclos geoquímicos visando conhecer como esses ciclos funcionaram no passado e como eles podem ser alterados no futuro.

As raízes da Geoquímica estão na geologia e na química. De fato, algumas das observações práticas de Agricola [século XVI], Steno [século XVII], e outros naturalistas da Renascença ajudaram a expandir o conhecimento do comportamento dos elementos e sua presença na natureza. Foram necessários outros dois requisitos para o desenvolvimento de Geoquímica [século XVIII]: a descoberta dos elementos químicos e o desenvolvimento de métodos exatos e precisos para a análise de rochas e minerais. O trabalho de Antoine Lavoisier, e seus contemporâneos, durante o período em que a química moderna começa a tomar forma, estava cheios de ideias sobre os oceanos e atmosfera, sólidos, rochas e processos que poderiam modificar-lhes. No desenvolvimento da separação e caracterização das propriedades dos elementos, Lavoisier, Davy, Dalton e outros também contribuíram para o debate com geólogos do tempo sobre a composição da Terra. Nessa época, De l'Isle e Hauy desenvolveram as primeiras observações em cristais, permitindo avançando rapidamente áreas de mineralogia e cristalochímica.

O termo *Geoquímica* foi introduzido pela primeira vez pelo químico sueco Ch.F. Schönbein em 1838. No entanto, o ressurgimento de Geoquímica como disciplina independente ocorre com o desenvolvimento de grandes laboratórios no United States Geological Survey (USGS), em 1884, e do Instituto Carnegie de Washington, em 1904, e, em alguns países europeus, nomeadamente a Noruega e na União Soviética entre 1910 e 1925. Nesses estabelecimentos foram produzidas as primeiras investigações sistemáticas das composições de rochas e minerais e alguns dos primeiros estudos experimentais onde foram investigadas as condições termodinâmicas de minerais. O primeiro tratado de Geoquímica (*The Data of Geochemistry*) apareceu em 1908, sendo F. W. Clarke seu autor. Esse trabalho, que foi revisto várias vezes após a sua publicação, resume o trabalho de análise realizado pelo U.S.G.S., permitindo que os geólogos estimaram a composição média da crosta. A regra das fases, que foi sugerido a partir do trabalho teórico de J. W. Gibbs na década de 1880, foi aplicada aos de estudos Roozenboom B. e P. Eskola em rochas metamórficas, estabelecendo a base química-termodinâmica do conceito de fácies metamórficas. Simultaneamente, A. L. Day e outros pesquisadores no Laboratório Geofísico do Instituto Carnegie em Washington começaram um programa de investigação sobre os processos de geração de rochas ígneas.

Durante o século XX, o desenvolvimento de Geoquímica tem sido marcada por certos avanços tecnológicos. O primeiro destes foi a descoberta de F. Laue [1912] que a distribuição interna de átomos de uma substância cristalina poderia servir como uma rede de dispersão de um feixe de raios-X. Mais tarde, W.L. Bragg utilizou esta técnica para determinar a estrutura da halita. Na década de 1920, V. M. Goldschmidt e seus colegas da Universidade de Oslo determinaram a estrutura de um grande número de minerais comuns e dessas estruturas, e formularam os princípios que explicam a distribuição dos elementos em componentes naturais. O trabalho, publicado na série *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, foi a contribuição mais importante na Geoquímica desse período.

Durante os anos 30 e nos anos próximos da Segunda Guerra Mundial, foram desenvolvidas novas ligas de aço que permitiram criar a Petrologia Experimental sendo investigados, em primeiro lugar, processos a pressões muito elevadas. P. Bridgemen, N. L. Bowen e um número crescente de investigadores desenvolveram uma série de dispositivos experimentais com os quais puderam-se sintetizar associações minerais a temperaturas e pressões semelhantes a aquelas da crosta e o manto superior. Com essas mudanças tecnológicas, foi possível investigar a composição química das áreas inacessíveis da Terra.

O uso de isótopos radioativos em geocronologia começa no final do século XIX, após a descoberta de E. Rutherford, H. Becquerel e os Curie. No entanto, as principais influências da química nuclear em geologia tiveram lugar após o desenvolvimento de modernos espectrômetros de massa de alta precisão [no final dos anos 1930]. A Geoquímica Isotópica desenvolveu-se rapidamente após as determinações precisas produzidas em espectrômetros de massa [A. Nier, entre 1936 e 1939] o que permitiu determinar as composições isotópicas de 25 elementos químicos. Em 1947, Nier desenvolveu um espectrômetro de massa, simples, mas altamente preciso, o permitiu a incorporação desta técnica dentro dos orçamentos de muitos laboratórios geoquímicos, abrindo um campo que, ainda hoje, é uma das áreas de Geoquímica com grande

crescimento. O trabalho de H. Urey, no final dos anos 40, em Isótopos Estáveis permitiram desenvolver ferramentas para estudos de geologia econômica e geoquímica ambiental. Mais recentemente, medições precisas de isótopos radiogênicos também levaram a progressos significativos no desenvolvimento de modelos geoquímicos da Terra.

No início dos anos 50, os geocientistas começaram a estudar as reações químicas e processos associados com elas. As origens desta pesquisa são devido ao trabalho de A. Fersman que aplicou os conceitos da termodinâmica ao estudo da estabilidade de minerais em seus ambientes naturais. B. Mason em 1952 publicou a primeira edição de seu livro *Princípios de Geoquímica*, que foi amplamente utilizado como um referência nas universidades e ajudou a estabelecer a Geoquímica como uma disciplina dentro das Ciências da Terra. Na década que seguiu, R. Garrels e K.B. Krauskopf aplicaram a termodinâmica de soluções químicas para determinar a estabilidade dos minerais e mobilidade de íons na superfície da Terra. Atualmente o *Treatise on Geochemistry* [2008 e 2014] é a fonte mais abrangente de informação geoquímica.

Os avanços em Geoquímica Isotópica permitiu o avanço da Geoquímica como ciência autônoma essencialmente quantitativa. A partir deste ponto, junto com a geocronologia, o campo de aplicação da Geoquímica Isotópica expande-se para a gênese de rochas, sua evolução e transformações. Junto com uma Geoquímica interna [endógena], por desenvolve-se uma Geoquímica externa [exógena], muitas vezes referida como "de superfície".

Por outro lado, o desenvolvimento da Geoquímica foi paralelo ao da Cosmoquímica e, na verdade, alguns cientistas têm dedicado a sua investigação em ambas as disciplinas. Do ponto de vista uniformista, os estudos geoquímicos de processos terrestres é simplesmente uma introdução à uma mais extensa pesquisa sobre os princípios que regem o comportamento geral dos planetas. V.M. Goldschmidt, por exemplo, aprimorou seus conceitos de afinidade de elementos por meio do estudo de meteoritos. Nos últimos anos, o nosso conhecimento da diferenciação crosta-manto na evolução inicial da Terra tem sido possível graças ao estudo das amostras lunares e extraterrestres.

Hoje, a Geoquímica é uma ciência completa, onipresente em todos os domínios das Ciências da Terra, na medida em que compreende o conjunto de elementos químicos, elementos radioativos [ou não], traços, menores ou maiores. O desenvolvimento da prospecção geoquímica permitiu a melhoria no desenvolvimento de técnicas analíticas mais sofisticadas. Além disso, a necessidade de modelar a dispersão de metais e alguns componentes orgânicos introduzidos no meio ambiente como poluentes antropogênicos tem permitido o desenvolvimento de Geoquímica ambiental. Ambos, prospecção geoquímica e geoquímica ambiental, são de extrema importância, pois contribuem para o desenvolvimento do bem-estar da humanidade.

Algumas definições de Geoquímica:

- Ferman: Estudo da história dos elementos químicos na crosta da Terra e seu comportamento sob diferentes condições termodinâmicas e físico-químicas.

- Goldschmidt: Estudo das leis que regem a distribuição de elementos químicos e seus isótopos na Terra.
- P. Vidal (1994): Reconhecer e descrever os ciclos de elementos químicos em processos geológicos e estabelecer os balanços de transferência de matéria. Junto com a Cosmoquímica, a Geoquímica pode identificar os processos pelos quais, a partir de uma nebulosa protossolar homogênea foram produzidas planetas diferenciados e heterogêneos.
- G. Faure (1991): Geoquímica é uma ciência diversificada e em constante evolução, que pode ser definida de diferentes maneiras e que lida com os seguintes aspectos:
  1. Conhecer a distribuição de elementos químicos na Terra e no sistema solar.
  2. Determinar as causas que explicam as composições químicas observadas de materiais terrestres e extraterrestres.
  3. Estudo das reações químicas na superfície da Terra, no interior, e no Sistema Solar.
  4. Compreender todas essas informações em ciclos geoquímicos e explicar como funcionavam esses ciclos no passado geológico e como eles podem ser alterados no futuro.

Existem dois tipos de variáveis geoquímicas:

a) variáveis extensivas: são aquelas que dependem do tamanho do sistema considerado (massa, volume, etc.);

b) variáveis intensivas: aquelas que são independentes do tamanho do sistema considerado (P, T, etc.). A proporção de duas variáveis extensa resulta numa variável intensiva (densidade = massa / volume).

### ***Dados Geoquímicos***

Os dados geoquímicos nos ajudam à obter uma série de informações geológicas. No entanto, é interessante notar a importância do controle de campo na amostragem geoquímica, já que, normalmente, utiliza-se para interpretar a informação geoquímica.

Os dados geoquímicos podem ser agrupados em três categorias (Tabela 1): elementos maiores, traços e isótopos (radiogênicos e estáveis).

Os elementos maiores são os elementos químicos que são predominantes em qualquer tipo de rocha: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, K e P e as suas concentrações são expressas como percentagem (%) em peso do óxido correspondente. Normalmente determinações analíticas dos elementos maiores é feita apenas nos catiões, assumindo que são acompanhados por uma quantidade apropriada de oxigênio, de modo a que a soma destes é de aproximadamente 100%. De certa forma, a soma total dos óxidos podem ser usados como um indicador da "qualidade" das análises.

Os elementos traços são aqueles com concentrações inferiores a 0,1%, expressa em partes por milhão (ppm) e, mais raramente, em partes por bilhão (ppb, 1 bilhão =  $10^9$ ). Importante é salientar o fato de que alguns elementos comportam-se como elementos maiores em alguns grupos de rochas e como elementos traços em outros grupos. Um exemplo deste grupo de elementos é K, que nos riolitos, compões cerca de 4% da rocha participando de maneira essencial na fórmula estrutural do ortoclásio e biotita. Enquanto que em alguns basaltos, as concentrações de K são muito baixos, e não é um elemento maior em fases minerais constituintes dos basaltos. Nessas rochas, pode-se dizer que o K comporta-se como um elemento traço.

Os elementos voláteis, tais como  $H_2O$ ,  $CO_2$  e S são normalmente incluídos como elementos maiores. A água combinada com a estrutura de mineral silicatada e libertado a temperaturas acima de  $110^\circ C$  é expresso como  $H_2O^+$ . Enquanto que a água de superfície presentes nas rochas, como resultado da hidratação, e que é libertada a  $T < 110^\circ C$ , e expressada como  $H_2O^-$ , e não é um dos principais constituintes da rocha. Em alguns casos, o conteúdo de produtos voláteis total é determinada por aquecimento da amostra a temperaturas de  $1000^\circ C$  e é expressa como a perda por calor (perda por ignição, LOI).

**Tabela 1.- Exemplo de dados geoquímicos de rocha total**

<i>Elementos maiores (% em peso)</i>		<i>Elementos traços (ppm)</i>	
SiO <sub>2</sub>	48,91	Ni	470
TiO <sub>2</sub>	0,45	Cr	2080
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,24	V	187
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	1,15	Nd	2,62
K <sub>2</sub> O	0,08	Sm	0,96
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03		
S	0,04	<i>Isótopos radiogênicos</i>	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3,27	εNd	+2,4
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,72	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,7056
CO <sub>2</sub>	0,46	<i>Isótopos estáveis (%)</i>	
Total	100,38	δ <sup>18</sup> O	+7,3

Os isótopos são subdivididos em radiogênicos e estáveis. Os isótopos radiogênicos incluem tanto aqueles isótopos que se decompõem espontaneamente como um resultado de radioatividade natural como o final resultante de tal série de decaimento. Neste grupo incluem-se as séries de desintegração [pai-filho]: Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb, Th-Pb e K-Ar.

Razões isotópicas são expressos em termos absolutos (p.ex.: razão  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ ) ou relativos a um padrão (notação  $\epsilon$ ).

Os isótopos estáveis mais utilizados em geologia são aqueles de elementos, tais como H, S, C e S, que podem ser fraccionar com base em diferenças de massa entre as diferentes isótopos do elemento. Assim, por exemplo,  $^{18}\text{O}$  é 12,5% mais pesado do que  $^{16}\text{O}$  podendo se fraccionar diferencialmente durante a evaporação de água. Os isótopos estáveis contribuem de forma significativa para o conhecimento da espécie de fluidos e voláteis. Geralmente eles expressos como proporções em relação a um padrão, e sua variação descreve-se usando a notação  $\delta$ .

### ***Referencias bibliográficas***

*Capítulo 1 do livro de G. Faure (1991) Whats is Geochemistry? (Principles of Inorganic Geochemistry).*

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