

Chemie für Geowissenschaftler

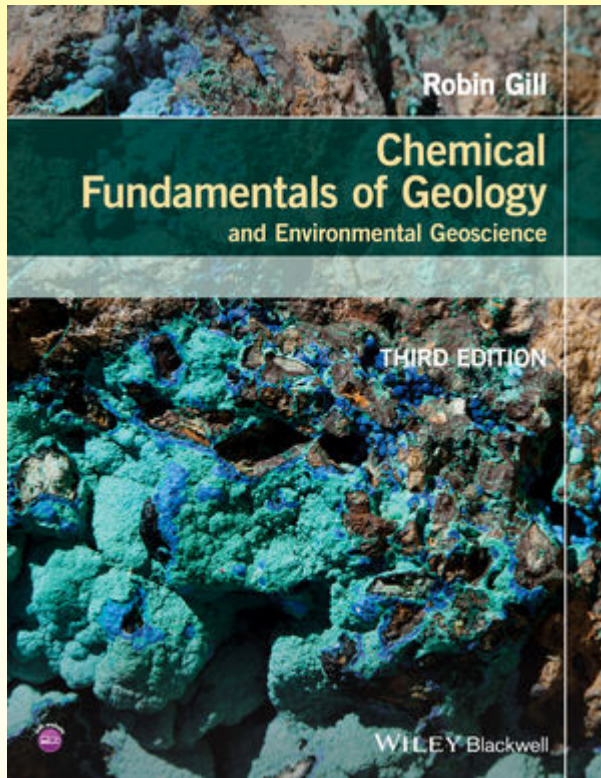
Themen

1. Einführung
2. Chemisches Gleichgewicht & Thermodynamik
3. Atomaufbau, Isotope
4. Elemententeilungen, Substitutionen, Goldschmidtsche Regeln
5. **Geowissenschaftlich wichtige Elemente und Elementgruppen**

Chemie für Geowissenschaftler

Literatur

Neu: 2015



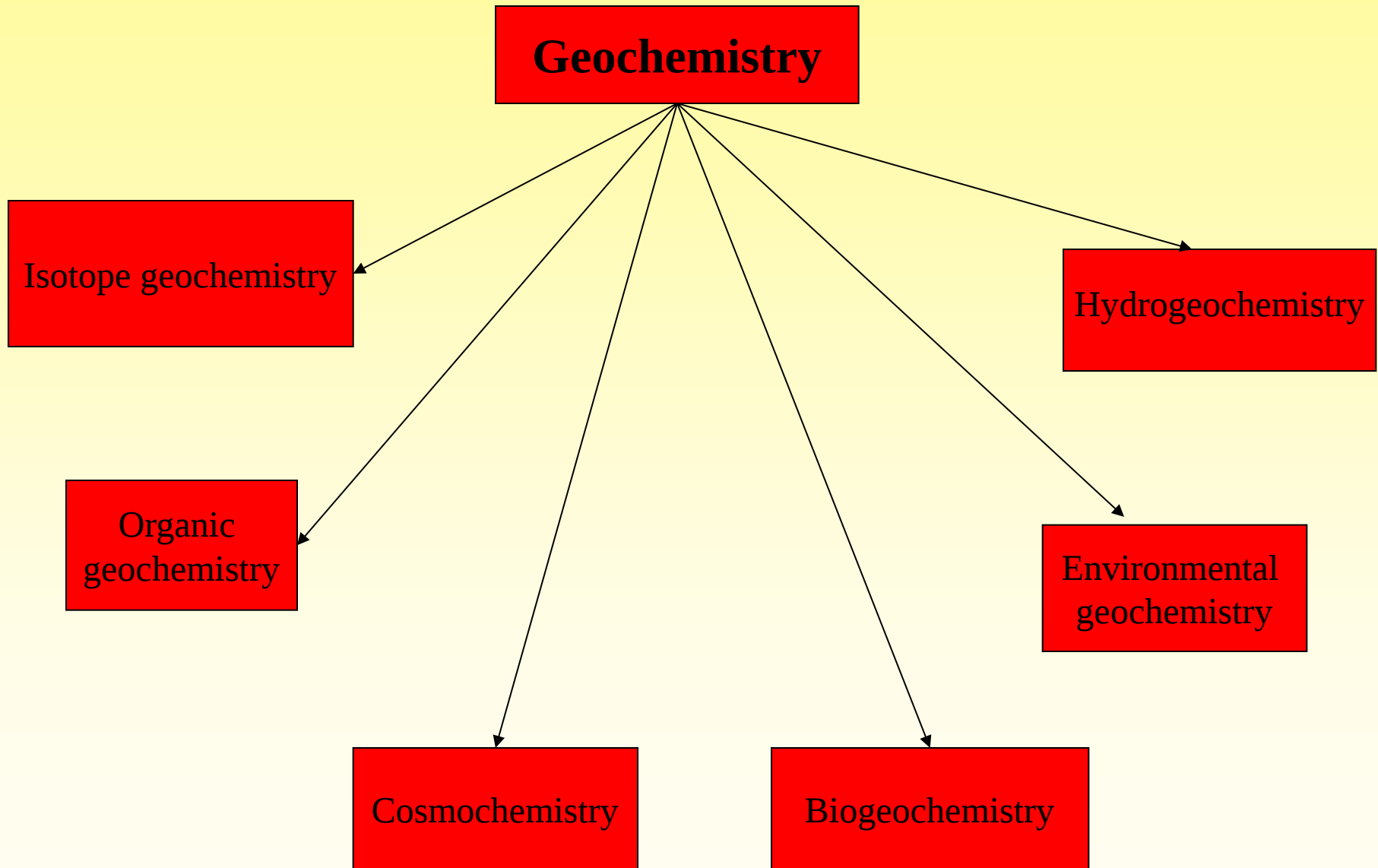
Gill, R. (1993) Chemische Grundlagen der Geowissenschaften, Enke, 294 pp. (auf deutsch vergriffen)

Chemie für Geowissenschaftler

Literatur

1. Faure, G. (1991) Principles and applications of inorganic geochemistry. Maxwell Macmillan, New York, 600 pp.
 2. **Andrews et al. (2003) An introduction of environmental chemistry, Wiley, New York, 320 pp.**
 3. Wright, J. (2003) Environmental Chemistry. Routledge Introductions to Environment: Environmental Science, 419 pp.
-

Teildisziplinen

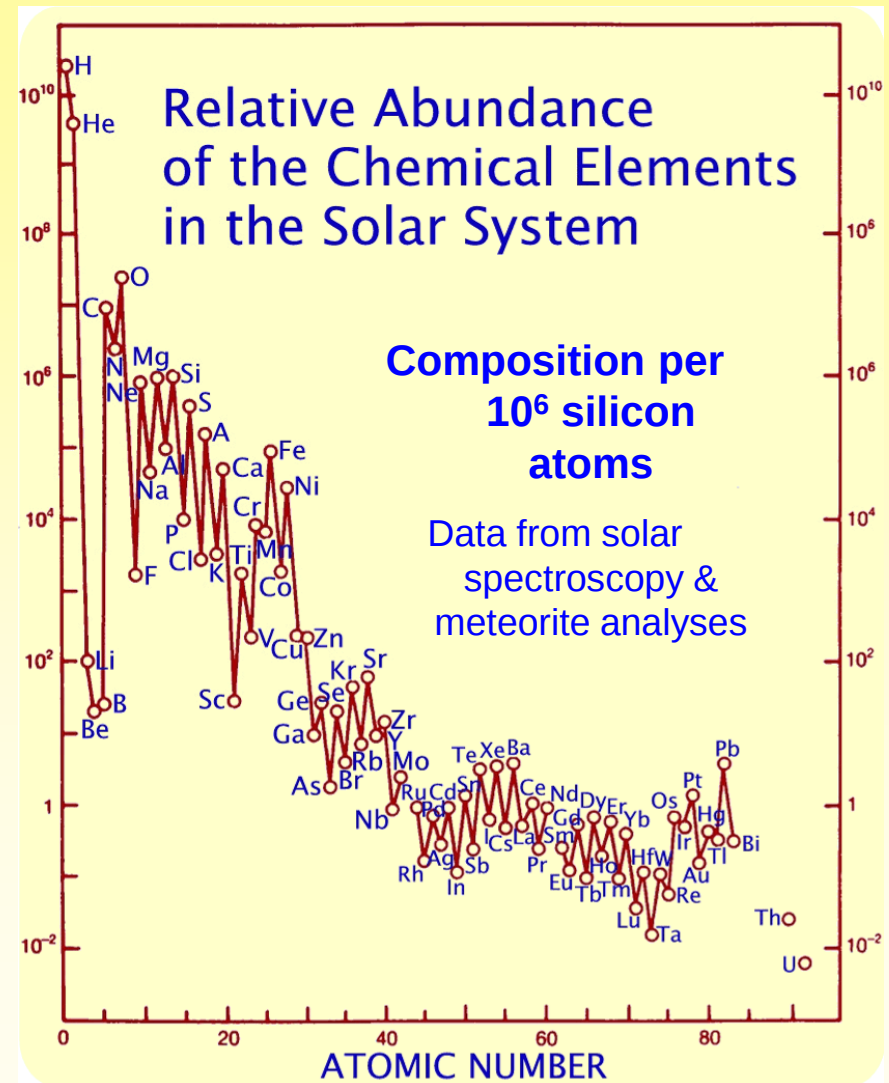


Geologie + Chemie = Geochemie

- **Chemie**
 - Verständnis von Stoff- und Energieumwandlung
- **Geology**
 - Verständnis von der Entstehung und Entwicklung der Erde (und anderer Planeten)
- **Geochemie**
 - Einsatz chemischer Hilfsmittel und Techniken, die dazu dienen:
 - Erdgeschichte zu entschlüsseln
 - Gegenwärtige Prozesse besser zu verstehen
 - Voraussagen über zukünftige Ereignisse zu machen
- *Viele Erd-Prozesse sind chemischer Natur*
→ **chemisches Grundverständnis erforderlich**

Die Häufigkeit der Elemente im Sonnensystem

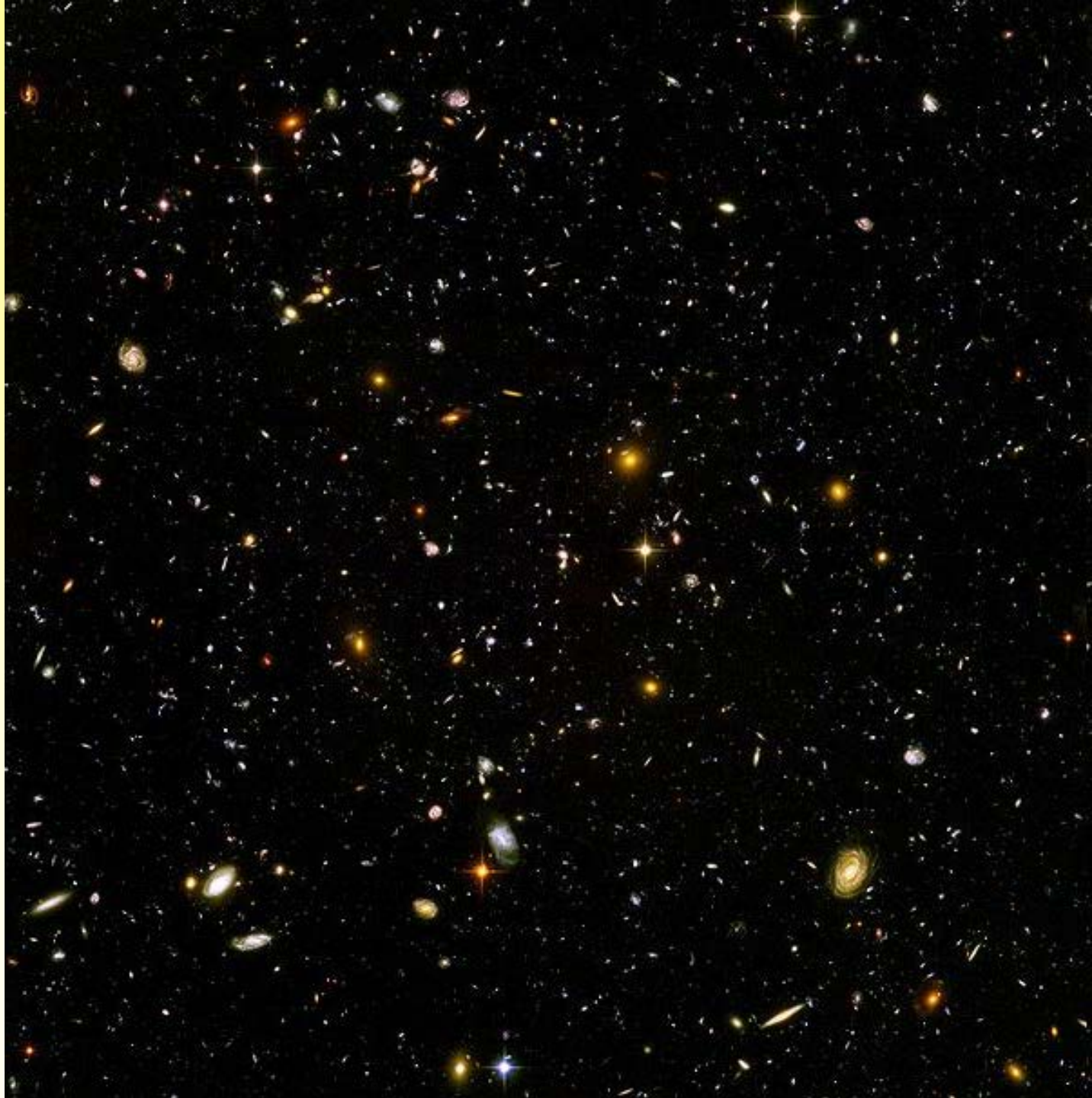
- H & He are the two most abundant elements in the solar system >99%.
(H/He = 12.5)
- Li, Be, B are highly depleted
- The first 50 elements show an ~exponential decrease in abundance, with a separate peak about Fe
- The abundances of elements $Z > 50$ are very low and broadly constant
- Elements with odd Z are less abundant than those with even Z (Oddo-Harkins rule)



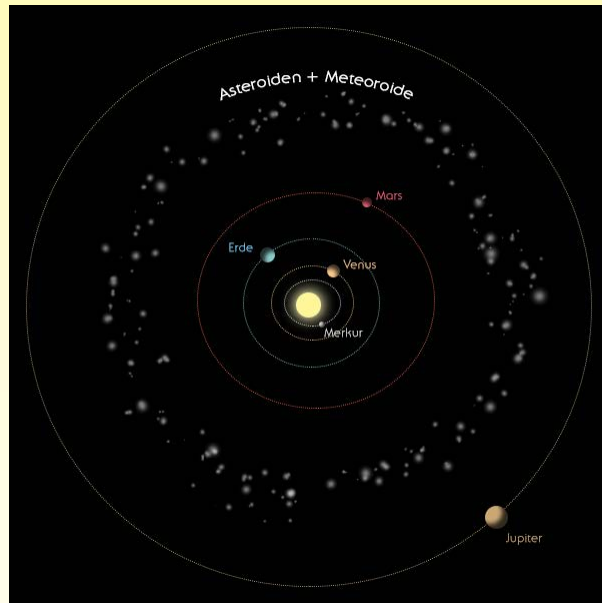
„Chemie“ des
Universums,
Kosmochemie

Spektralanalyse

Himmelsboten
(Meteorite)

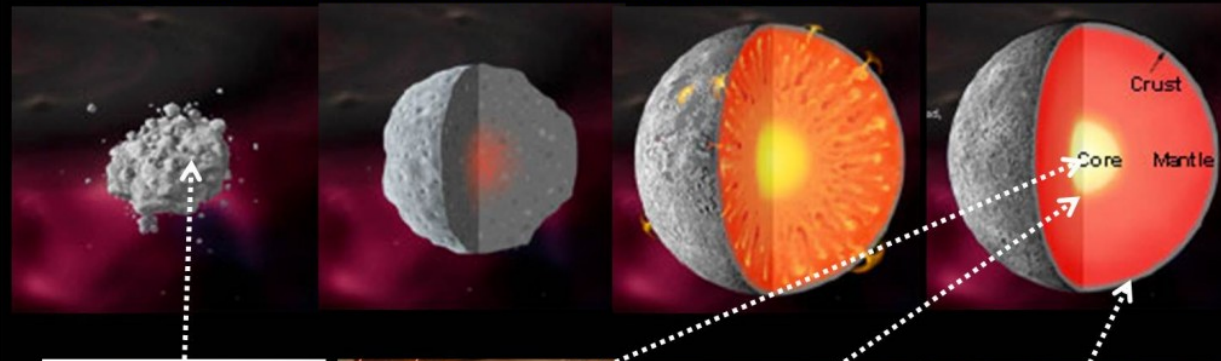


Asteroide & Meteorite



Different Asteroid & Meteorite Types

Source: Smithsonian Museum of Natural History http://www.mnh.si.edu/earth/text/5_1_4_0.html



Chondritic Stony
Meteorite

Asteroid Type C



Iron
Meteorite

Asteroid Type M



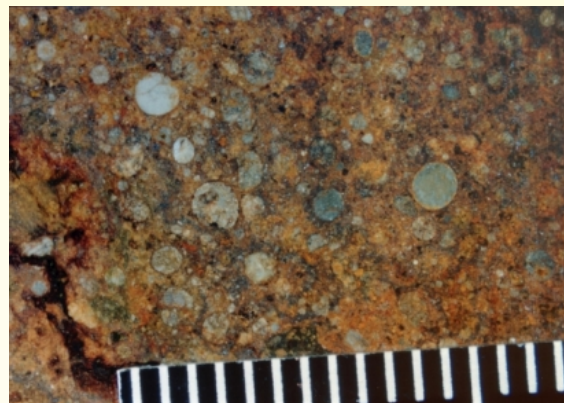
Pallasite
Meteorite



Achondritic Stony
Meteorite

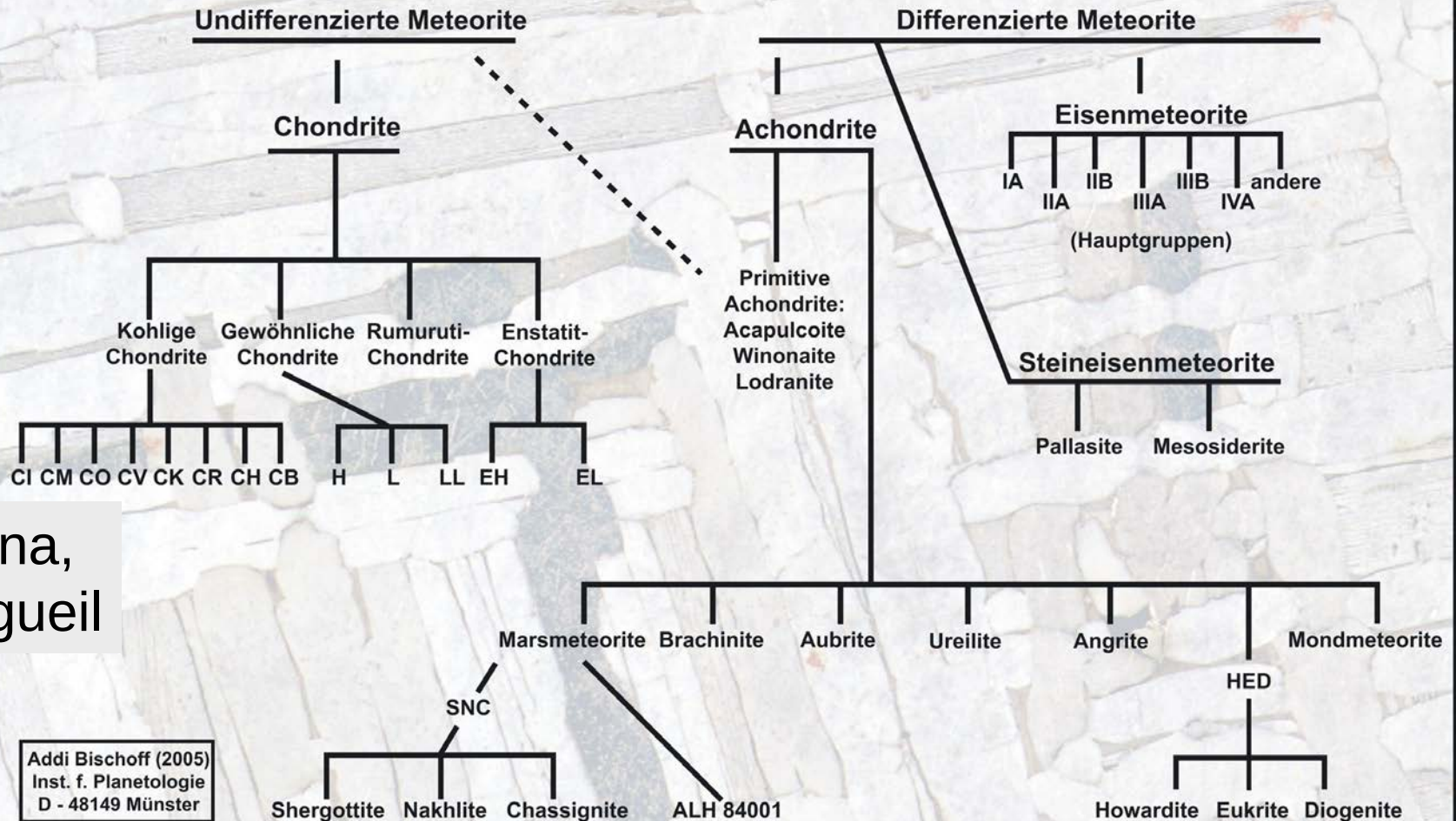
License: Wikimedia Creative Commons

Asteroid Type S



Chondren
(Chondrulen) in
einem chondritischen
Meteorit

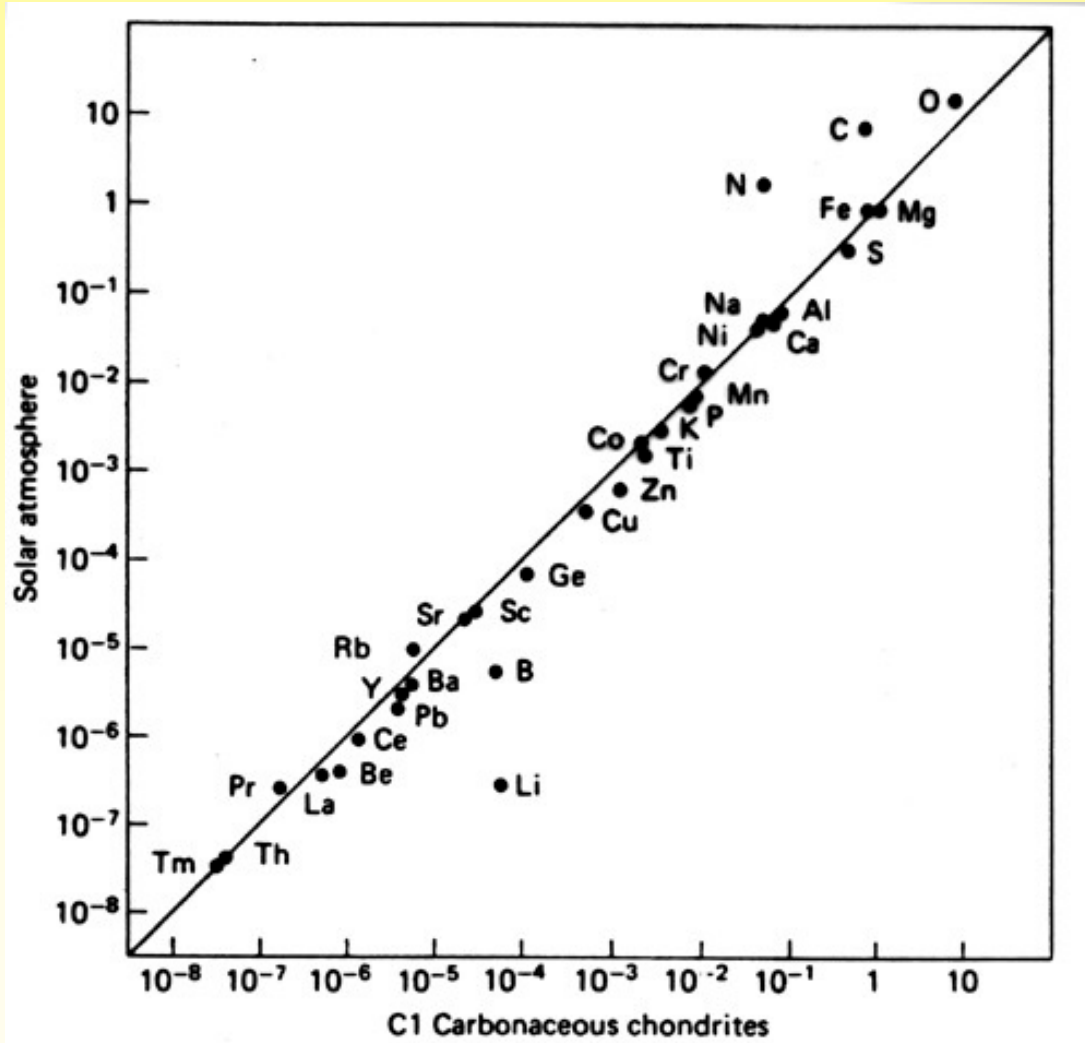
Klassifikation der Meteorite



Ivuna,
Orgueil

Addi Bischoff (2005)
Inst. f. Planetologie
D - 48149 Münster

Elementhäufigkeit im Sonnensystem

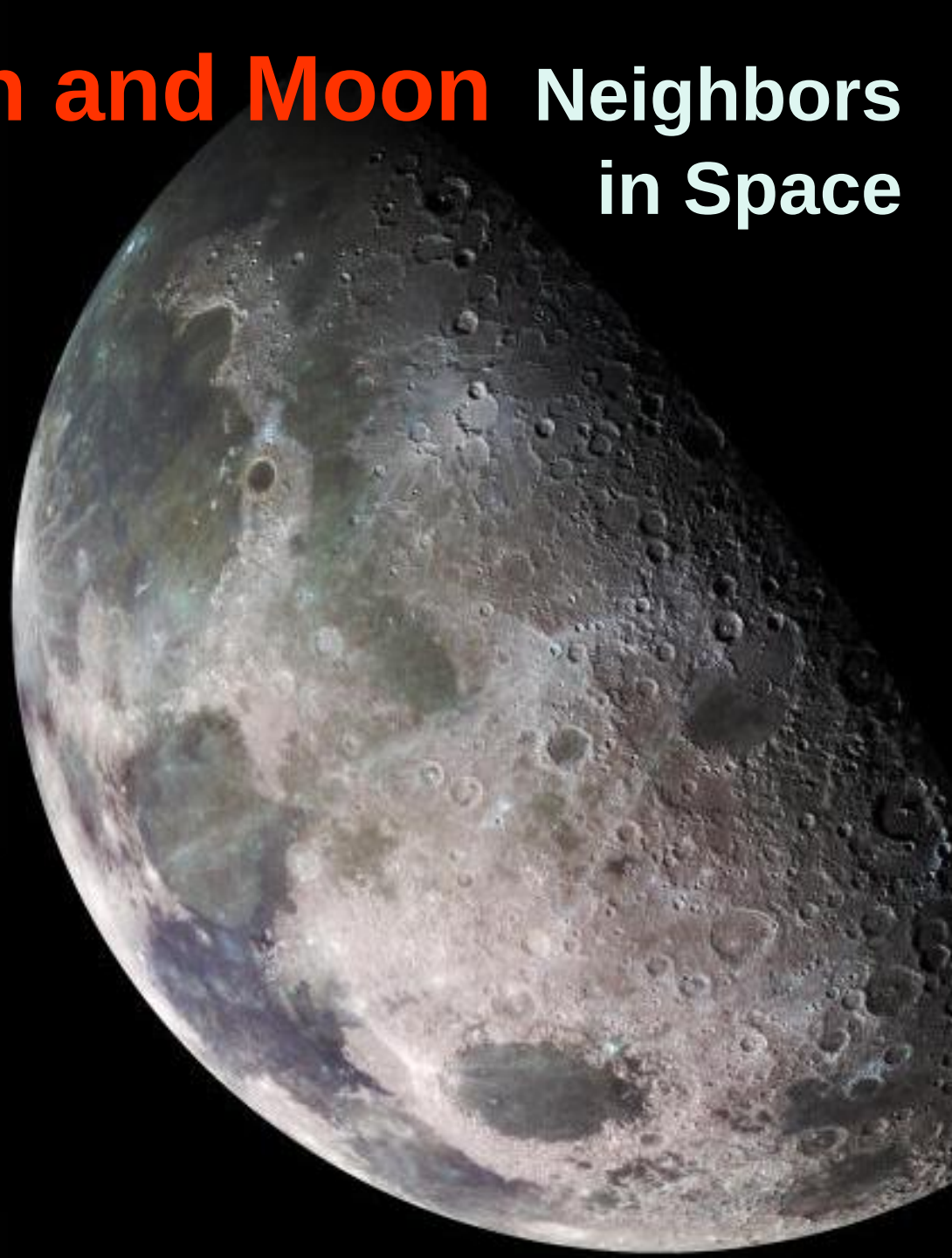


Zusammengesetzte Häufigkeitskurve

Korrelation zwischen Elementhäufigkeiten in der Sonne und in C1-kohligen Chondriten

Die Erde hat eine ähnliche Elementhäufigkeit wie das gesamte Sonnensystem

Earth and Moon Neighbors in Space



Entstehung des Mondes: Giant impact theory

Planetenbillard im frühen Sonnensystem

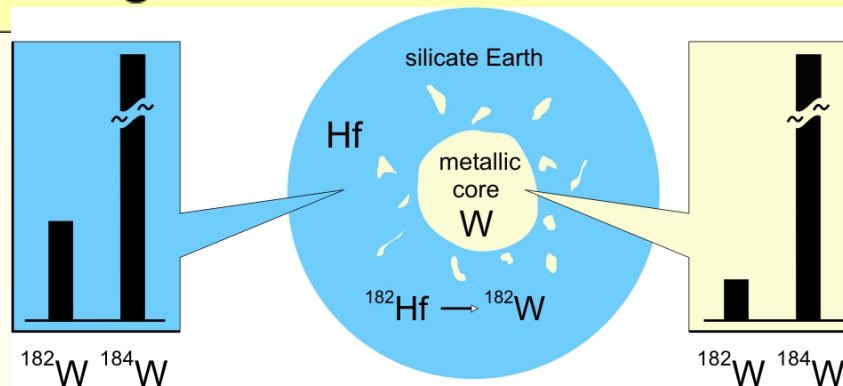
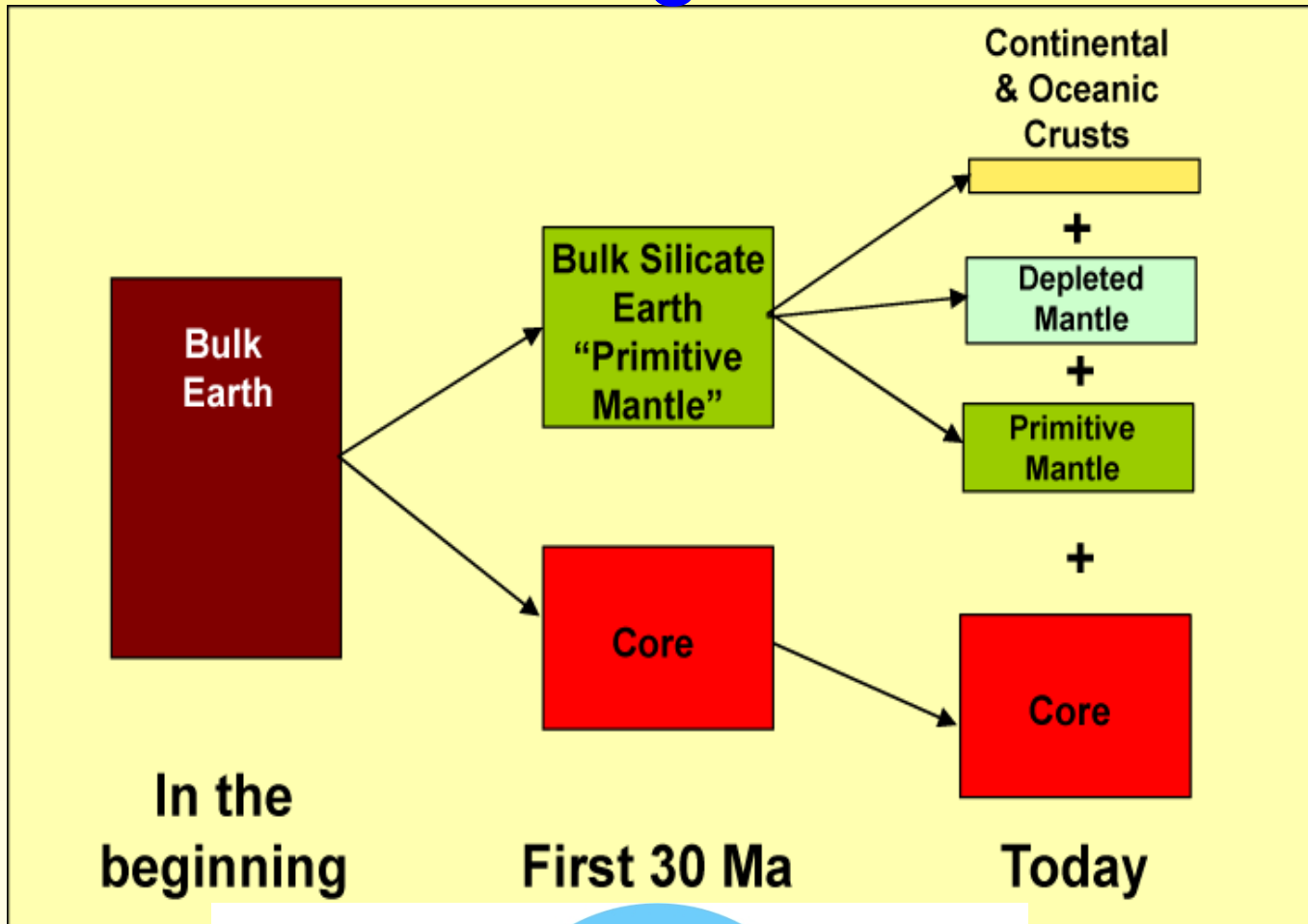


Kollisionstheorie von [Hartmann](#) und [Davis](#) [1975](#):

In der Frühphase der Planetenentwicklung kollidierte ein marsgroßer [Planetoid](#), der nach der Mutter der griechischen Mondgöttin [Selene](#) manchmal auch [Theia](#) genannt wird, mit Proto-Erde.

Aus den freigesetzten Materiemengen bildete sich der [Mond](#).

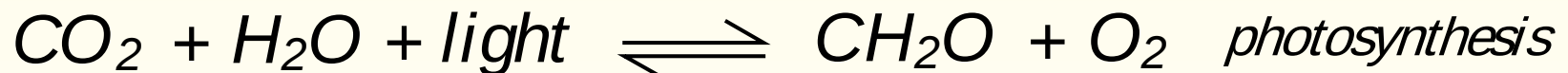
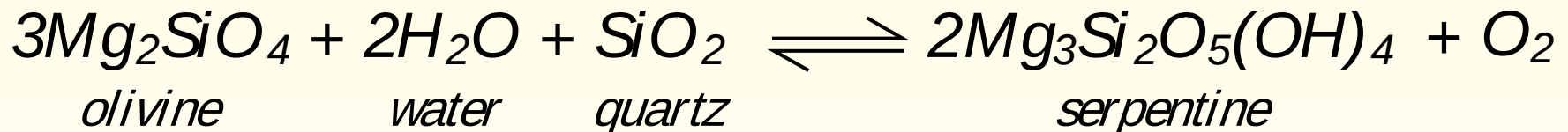
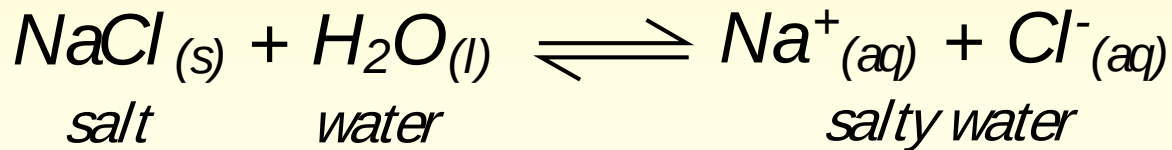
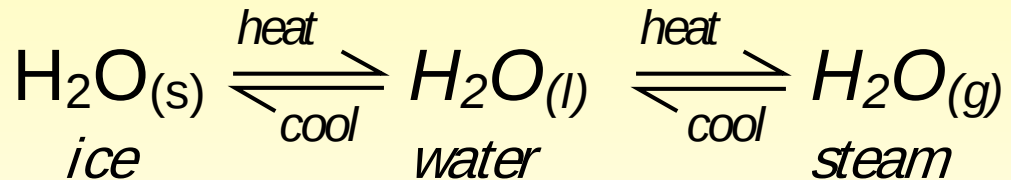
Gliederung der Erde



Gleichgewicht und Thermodynamik

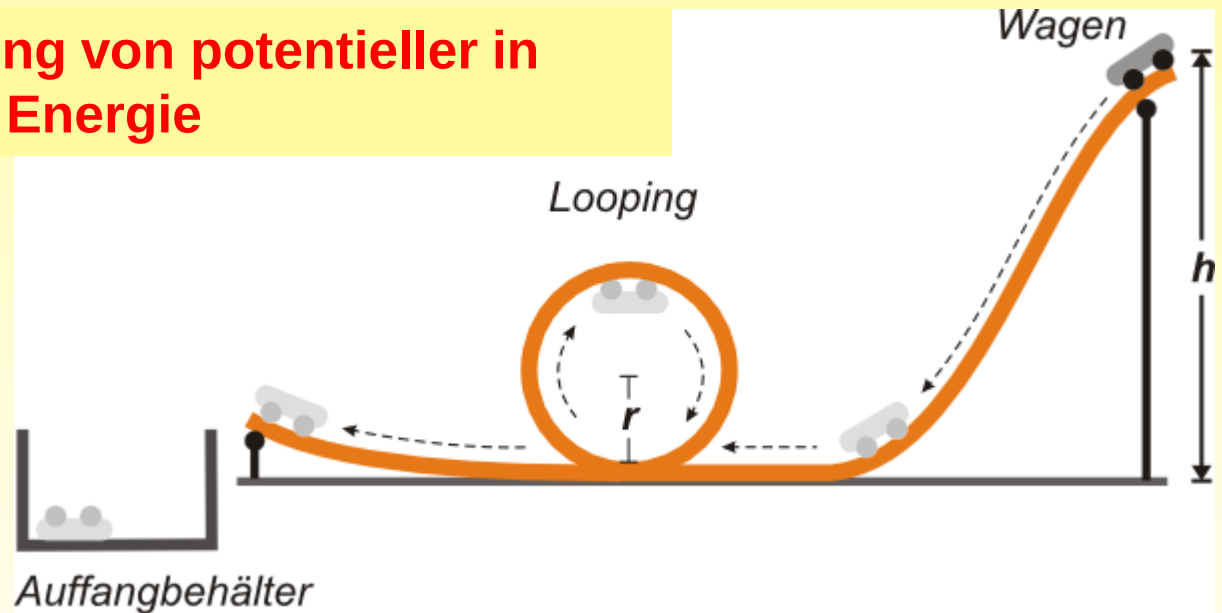
Chemische Reaktionen

Umwandlung von Materie und/oder Energie



Änderung der innere Energie eines Systems

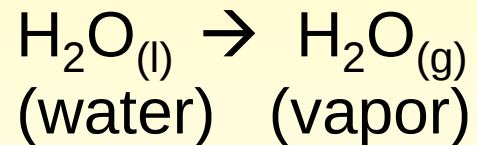
Umwandlung von potentieller in kinetische Energie



Enthalpy (H)

Enthalpy is a measure of the total energy of a thermodynamic system.

Change in internal energy going from state I to II:



$$\Delta H = H_{\text{vapor}} - H_{\text{water}}$$

Enthalpy (H)

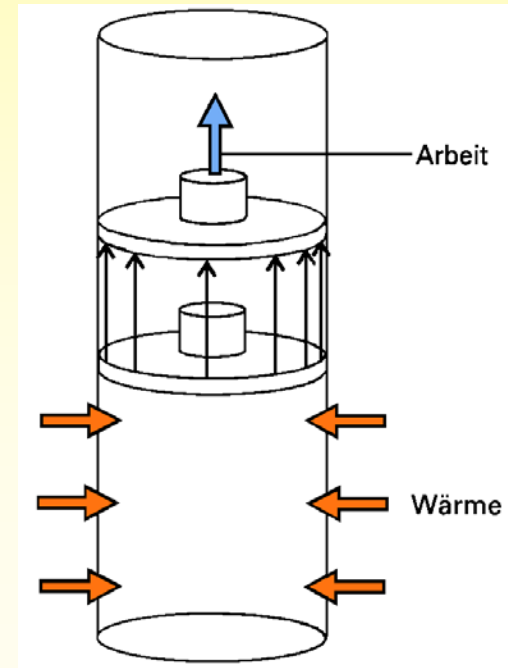
$$H = E + pV$$

H is the enthalpy of the system
(in [joules](#))

E is the [internal energy](#) of the system
(in joules)

p is the [pressure](#) at the boundary of
the system and its environment,
(in [pascals](#))

V is the [volume](#) of the system,
(in [cubic meters](#)).

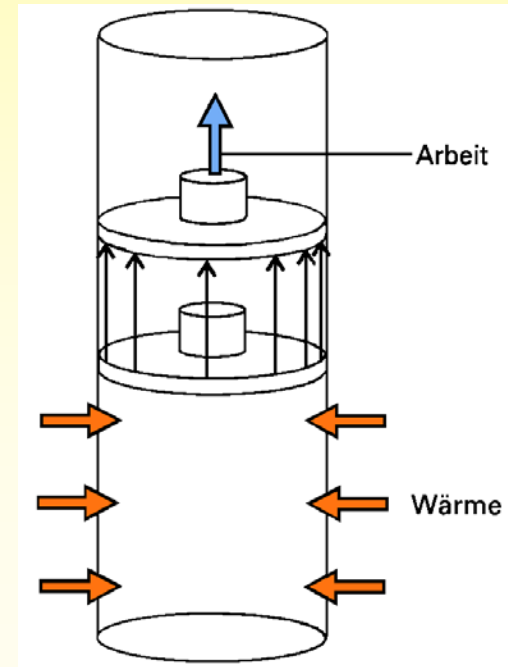


Enthalpy (H)

$$H = E + pV$$

Ein Teil der Enthalpie kann nicht in Arbeit umgewandelt werden sondern wird verbraucht durch **Entropiezunahme**

Die Wärmemenge, die nicht zur mechanischen Arbeit genutzt werden kann, wird an die Umgebung abgegeben. Diese nicht nutzbare Wärmemenge verknüpft mit der entsprechenden Temperatur heißt **Entropie**



Entropy (S)

- All systems possess a property called “entropy” - relates to the degree of disorder/randomness
 - As disorder increases so does entropy



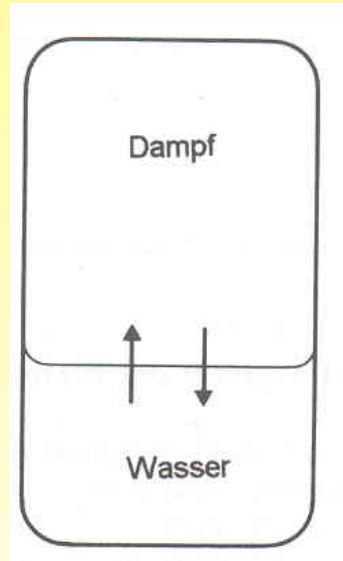
- Every system, left to itself, will on average change towards a condition of maximum randomness or energy must be spent to reverse this tendency.

Gibbs free energy (G)

$$G_{\text{vapor}} = G_{\text{liquid}}$$

$$H_{\text{vapor}} > H_{\text{liquid}}$$

$$S_{\text{vapor}} > S_{\text{liquid}}$$



G is the free energy of the system (heat/mole)

H is the enthalpy of the system (J/mole)

Gibbs free energy (G)

J. Willard Gibbs (1839-1903)

Gibbs free energy (*Gibbs-Helmholtz equation*):

$$\begin{aligned}G &= H - TS, \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S\end{aligned}$$

G free energy of the system (heat/mol)

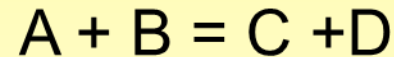
H enthalpy of the system (heat/mol or joules)

S entropy of the system (in cal/K or J/K)

T temperature (in Kelvin)

Massenwirkungsgesetz und ΔG

Für die allgemeine Reaktion:



lautet das Massenwirkungsgesetz (MWG):

$$K = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

Massenwirkungsgesetz und ΔG

ΔG° = Änderung von ΔG unter Standardbedingungen (ΔG normiert auf Standardzustand. **Standardzustand** liegt vor, wenn von allen beteiligten Stoffen in der Reaktionsmischung jeweils 1 Mol vorliegt).

Beziehung zwischen der Freien Enthalpie unter Standardbedingungen, ΔG° , und der Gleichgewichtskonstanten K:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \times \ln K$$

Diese Gleichung entspricht der von Nernst!

Für chemisches Gleichgewicht gilt: $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \times \ln K, \text{ bzw. } \Delta G^\circ = -RT \times \ln K$$

(R = Gaskonstante, K = Gleichgewichtskonstante)

Gibbs free energy (G)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG : Triebkraft einer chemischen Reaktion

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{R = Gaskonstante, Gleichgewichtskonstante})$$

Mit dieser Gleichung kann aus der Gibbs freien Standardenthalpie auf die Lage des Gleichgewichts geschlossen werden

- oder umgekehrt, nach Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K über das *Massenwirkungsgesetz*, ΔG° berechnet werden.

van't Hoff Gleichung

Beschreibt den Zusammenhang zwischen Gleichgewichtskonstante und Temperatur (bei konstantem Druck):

$$\log K_T = \log K_{T^\circ} - \frac{\Delta H_R^\circ}{2.3025R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$$

Gibbs Free Energy

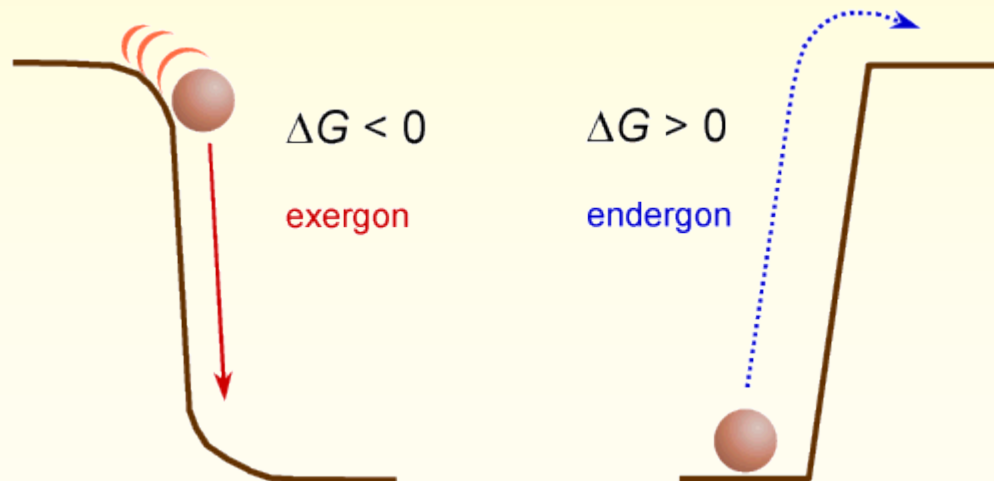
- As with H and S we cannot measure G directly, so...calculate the change (Δ) in Gibbs free energy of a chemical reaction

$$\Delta G = G_{\text{product}} - G_{\text{reactant}}$$

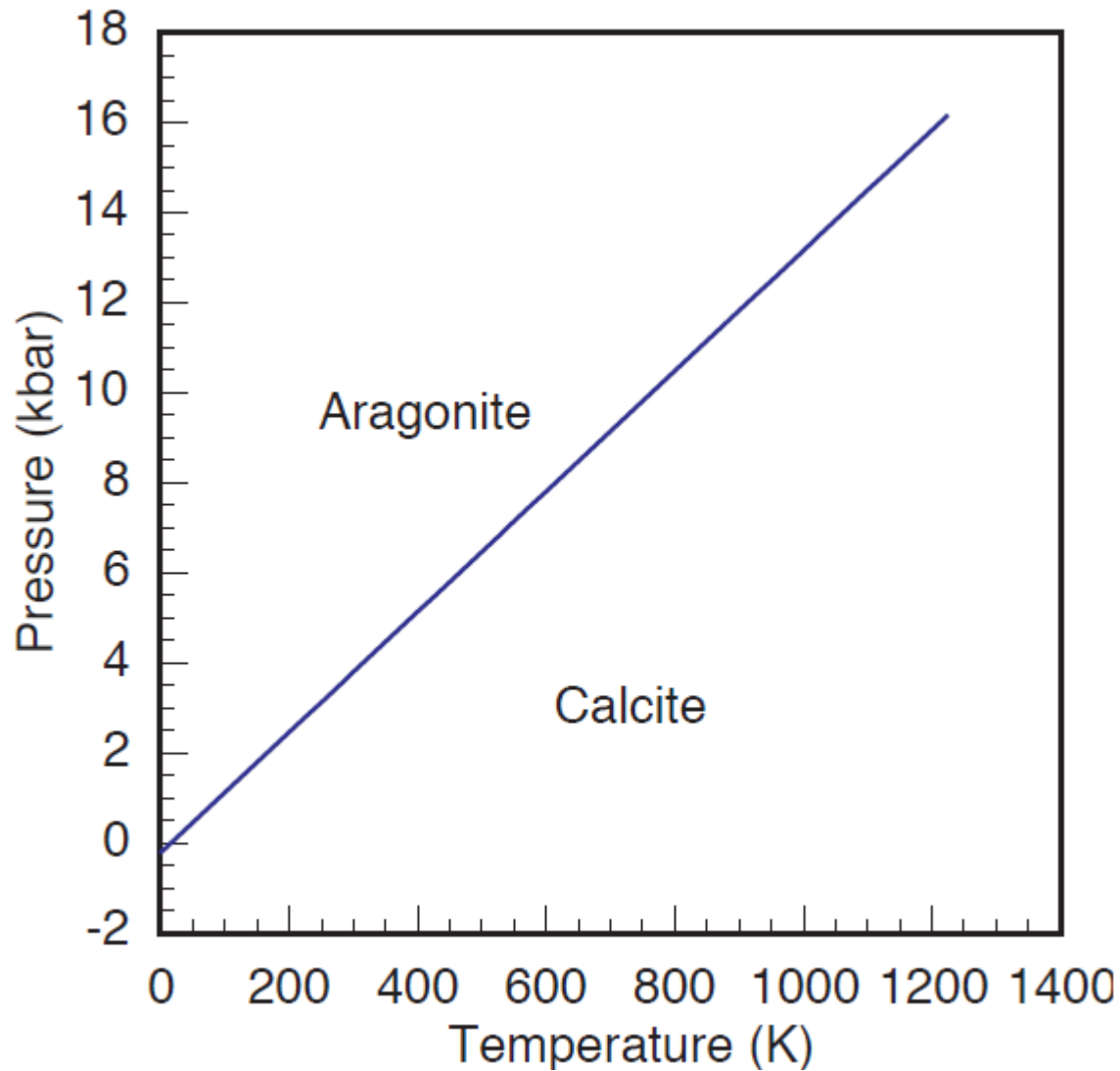
$\Delta G_R < 0$, Reaktion läuft freiwillig ab

$\Delta G_R > 0$, Reaktion deren Ablauf Energiezufuhr erfordert

if $\Delta G_R = 0$ keine Reaktion; System ist im Gleichgewicht



Stabilität von Calcit und Aragonit



$$\Delta G(P, T) = \Delta H(P_0, T_0) + T\Delta S(P_0, T_0) + \int_1^P \Delta V dP$$

System

Describes a part of the world or even more

examples:

solar system

earth

ocean

magma chamber

System

	Austausch von:
offenes System:	Materie und Energie
geschlossenes System:	Energie
isoliertes System:	-----

Beispiele:

Erde = ?

See = ?

Lavastrom = ?

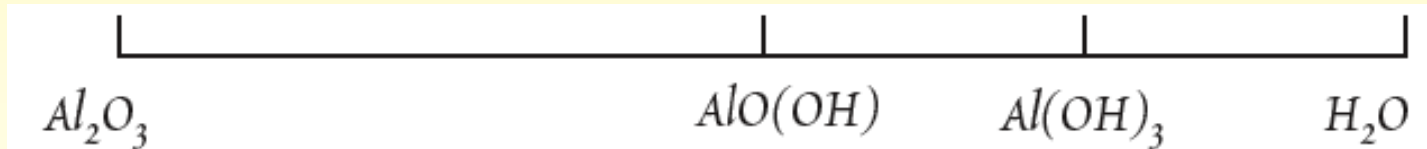
Magmenkammer = ?

Thermodynamisches System

- Chemical composition of thermodynamic systems is expressed in terms of **Phases** and **Components**.
- **Phases**: uniform, homogeneous, physically distinct, mechanically separable part of a system.
 - Phases can be solids, liquids, gases, e.g. if a rock is a system, minerals are phases, e.g. olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$
- **Components**: chemical constituents from which the chemical compositions of phases can be completely described, for olivine ???

Phases vs. Components

- Two component system: Al_2O_3 - H_2O
 - Hydration of Al_2O_3 (corundum) to form $\text{AlO}(\text{OH})$ (boehmite) or $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite).
 - a two-component system but can contain 4 phases.



Gibbs phase rule

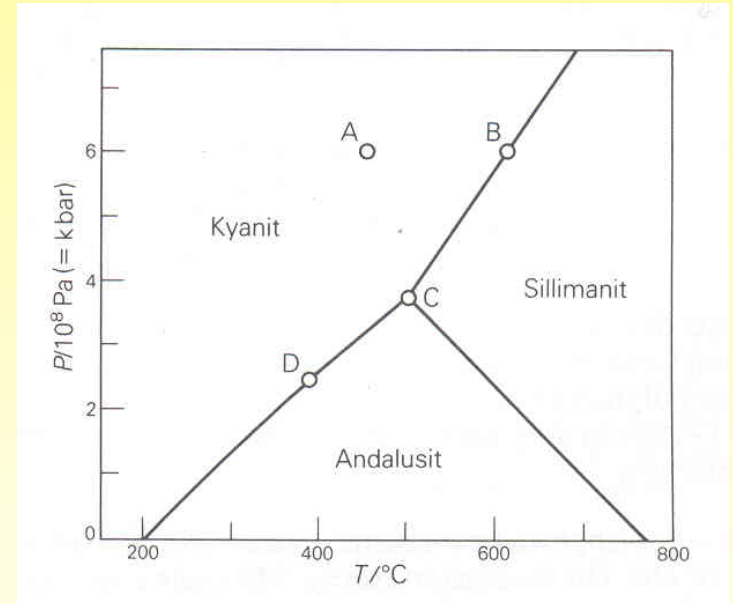
- Constraints the number of components required to describe the compositions of all the phases present in a system at equilibrium

- Gibbs phase rule:** $p + f = c + 2$

c = number of components.

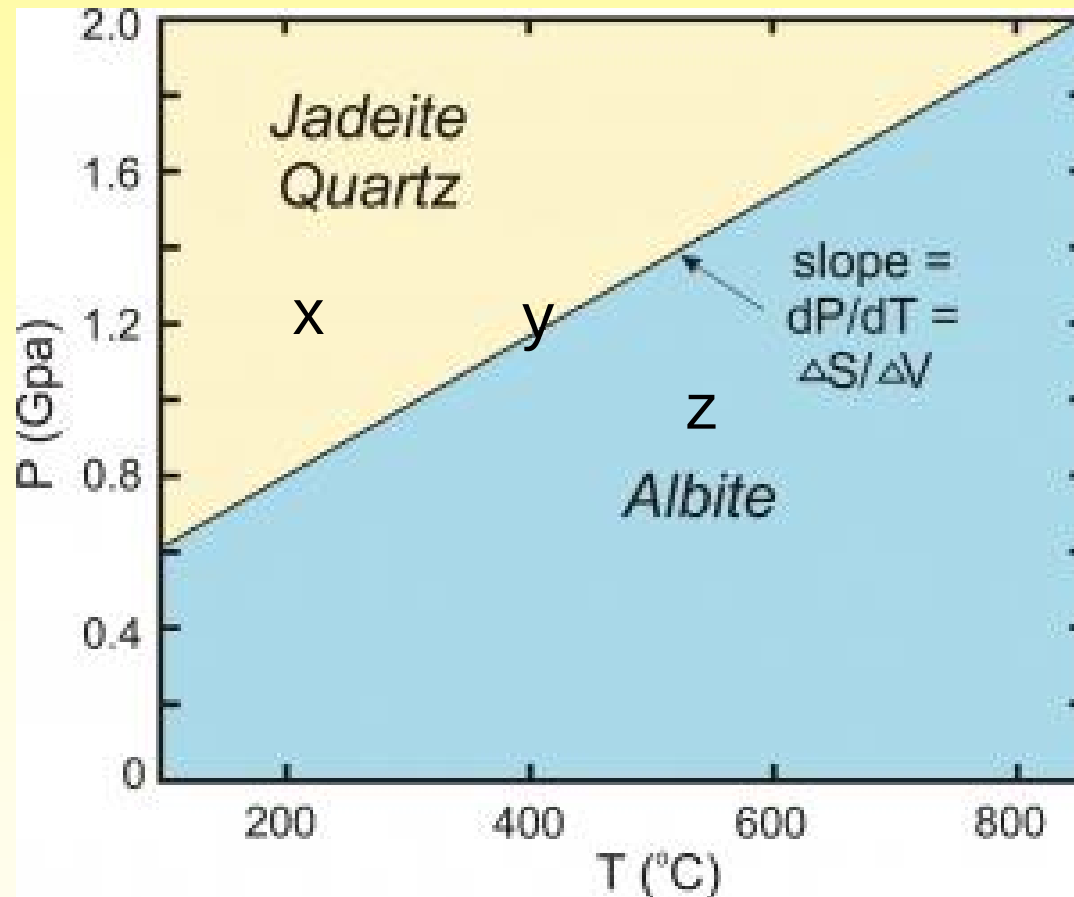
p = number of phases.

f = degrees of freedom: the number of independent parameters that must be fixed or determined in order to specify the state of the system.



Gibbs phase rule

$$f = c + 2 - p$$



Prinzip von Le Chatelier

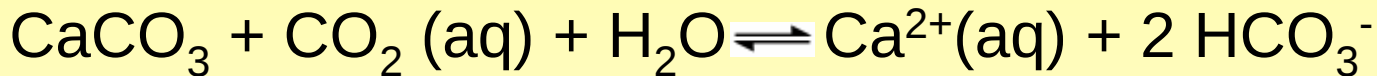
Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert es, indem sich der Zwang verkleinert.

Erhöht man den **Druck**, weicht das System so aus, dass die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird und umgekehrt.

Erhöht man die **Temperatur**, wird die wärmeliefernde Reaktion zurückgedrängt und umgekehrt.

Prinzip von Le Chatelier

Beispiel: Kalksteinverwitterung:



Erhöht sich die CO₂-Konzentration, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts und mehr Kalkstein löst sich auf.

Eine **Temperaturerhöhung** sorgt bei der exothermen Reaktion für eine Verschiebung des Gleichgewichts nach links, also Ausfällung von Kalk, eine Abkühlung sorgt für eine verstärkte Lösung von Kalk

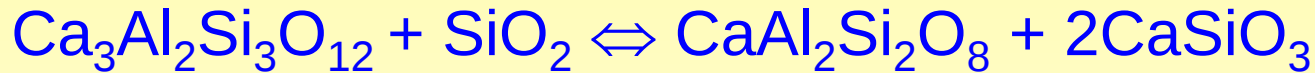
Clapeyron Eqn.

$$\mathbf{dP / dT = \Delta S / \Delta V}$$

Gives the slope on the equilibrium curve
in P-T space

Exercise: Explore the pT diagram

Example: following reaction takes place at atmospheric pressure (10^5 Pa) and 520°C :



grossular

quartz

anorthite

wollastonite

Use the following data to create a pT diagram for pressures upto 10^9 Pa

	Entropy S	Volume V
	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$10^{-6} \text{m}^3\text{mol}^{-1}$
grossular	241,4	125,3
quartz	41,5	22,7
anorthite	202,7	100,8
wollastonite	82,0	39,9

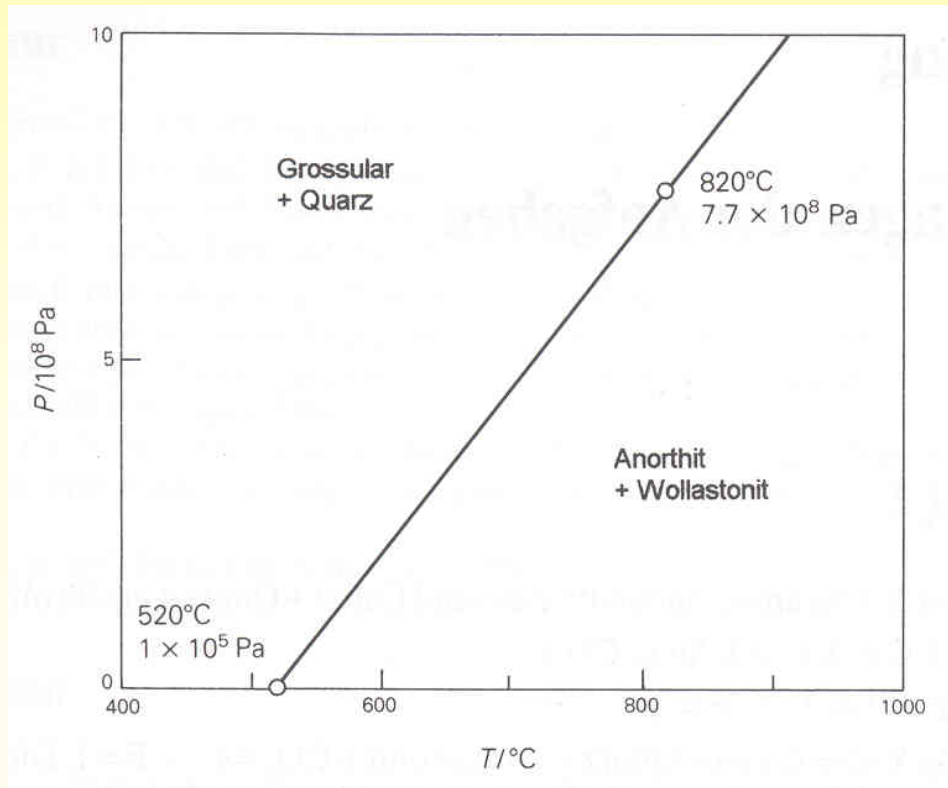
Lösung

$$dS = 202,7 + (2 \times 82,0) - (241,4 + 41,5) = 83,8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$dV = 100,9 + (2 \times 39,9) - (125,3 + 22,7) = 32,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

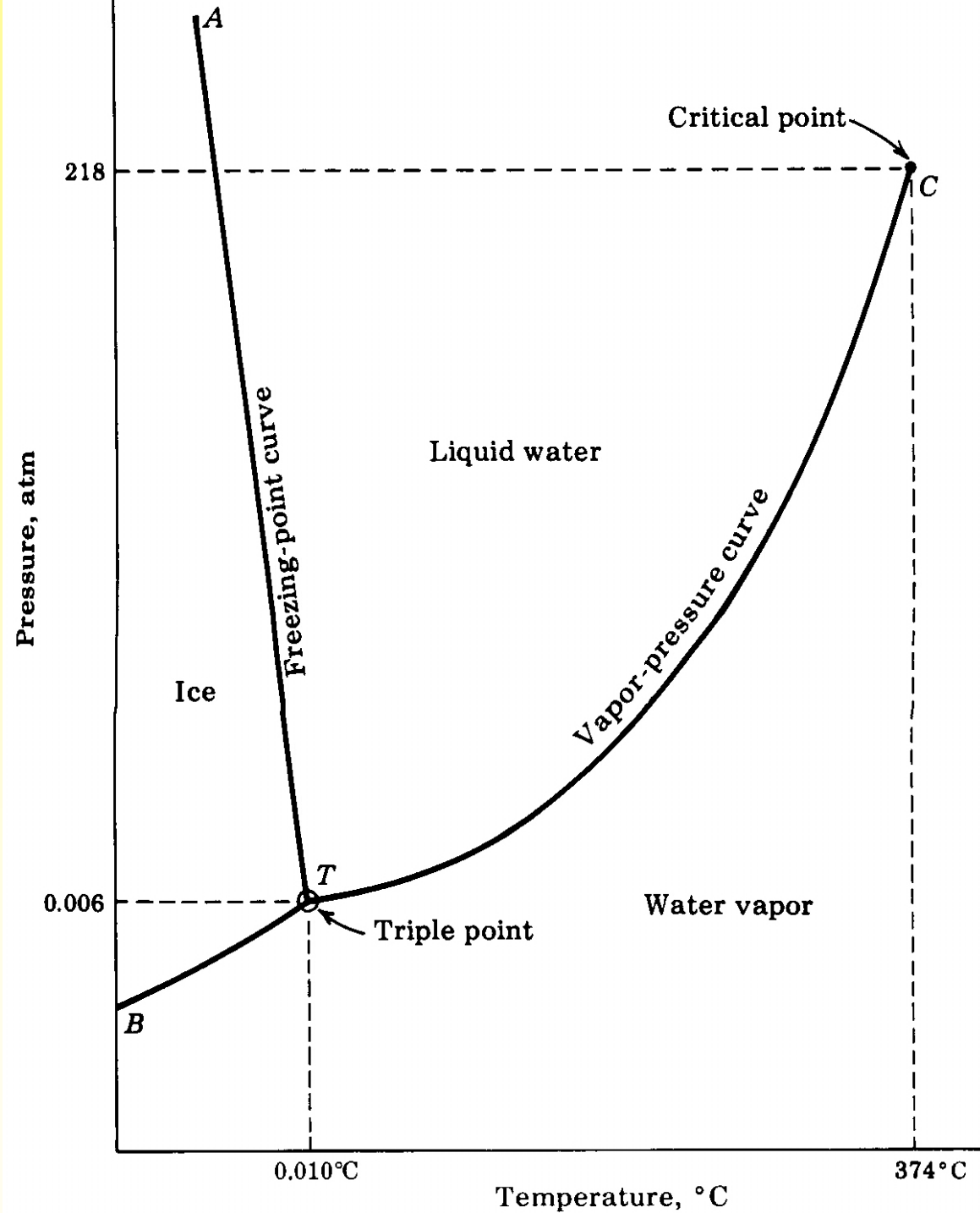
$$\begin{aligned} \Delta S / \Delta V &= 2,57 \times 10^6 \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-3} \quad (\text{Pa} = \text{J m}^{-3}) \\ &= 2,57 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1} \end{aligned}$$

$$dP / dT = \Delta S / \Delta V$$



$$2,57 \times 10^6 \text{ Pa} = 7,71 \times 10^8 \text{ Pa}$$

Phasendiagramm von Wasser

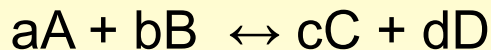


Gleichgewichtskonstante und Massenwirkungsgesetz

Zusammenhang zwischen Aktivitäten (bzw. Konzentrationen) der Produkte und der Edukte einer chemischen Reaktion, die sich im chemischen Gleichgewicht befindet

- chemisches Gleichgewicht (GG)
- dynamisches Gleichgewicht (kein Stillstand der Reaktion)

Hin- und Rückreaktion laufen gleich schnell ab:



Gleichgewichtskonstante K :

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

- ▶ nur abhängig von Temperatur
- ▶ unabhängig von Konzentrationen
- ▶ macht keine Aussage, wie schnell Reaktion abläuft

Gleichgewichtskonstante und Massenwirkungsgesetz

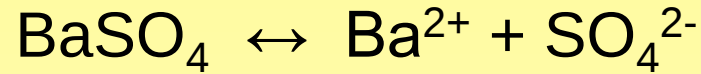
Oft wird statt der Gleichgewichtskonstante K der pK angegeben (ähnlich wie bei Säurekonstanten)

p steht für den "negativen dekadischen Logarithmus".

$$pK = -\log K$$

Beispiel: wenn $K = 1 \times 10^{-10}$, dann ist $pK = +10$

Beispiel



fest

gesättigte Lösung

Enthalpieänderung: $\Delta H = +ve \rightarrow$ Reaktion ist endotherm

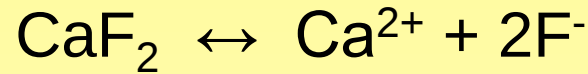
Prinzip von Le Chatelier

Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende
(endotherme) Reaktion

Wie verändert sich K?

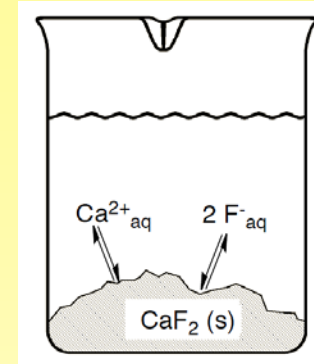
$\rightarrow$ Erhöhung der Temperatur wird Gleichgewichtskonstante erhöhen

Löslichkeit & Löslichkeitsprodukt



Kristall

Lösung



Ist die Lösung gesättigt besteht ein Gleichgewicht und man erhält:

$$K_{\text{CaF}_2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times (a_{\text{F}^-})^2}{X_{\text{CaF}_2}} \quad \text{da die feste Phase reines CaF ist, ist die Molfraktion } X_{\text{CaF}_2} = 1. \text{ Somit:}$$

$$\begin{aligned} K_{\text{CaF}_2} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \times (a_{\text{F}^-})^2 \\ &= 0.00022 \times (0.00044)^2 \\ &= 4,26 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

$$\log_{10} K_{\text{CaF}_2} = -10.4$$

$$K_{\text{CaF}_2} = 10^{-10.4} \text{ oder, analog zum pH: } \text{p}K_{\text{CaF}_2} = 10.4$$

Massenerhaltungsgesetz

Lavoisier (1743-1794)



In a chemical reaction, matter is neither created nor destroyed



$$123.6 \text{ g} = 79.6 \text{ g} + ?$$

Massenerhaltungsgesetz

Lavoisier (1743-1794)



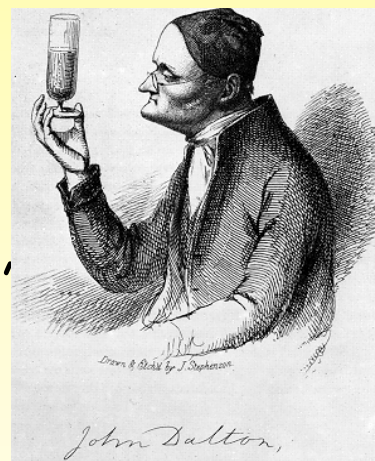
In a chemical reaction, matter is neither created nor destroyed



$$123.6 \text{ g} = 79.6 \text{ g} + 44.0 \text{ g}$$

Dalton's Atomtheorie (1807)

- All matter consists of atoms - smallest particle of an element that has all the properties of this element
- All atoms of a given element, such as gold, are identical and immutable
- In a chemical reaction, atoms are merely **rearranged** to form new compounds; they are not created, destroyed, or changed into atoms of any other elements.
- Atoms of different elements have different masses



Atomic theory - some mysteries

Atomic weights do not always increase with atomic number, i.e. position in Periodic table:

Atomic weight of Argon (Ar) exceeds that of the succeeding element Potassium (K)

Atomic weight of Cobalt (Co) exceeds that of the succeeding element Nickel (Ni)

Pb from different localities has different atomic weights

The Periodic Table of elements

s-block

1 New Designation
IA Original Designation

s-block

18
VIIIA

Non-Metals

Period	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.0094	2 He 4.00260																
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.81	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.91	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 to 71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra 226.03	89 to 103	104 Unq (261)	105 Unp (262)	106 Unh (263)	107 Uns (262)	108 Uno (265)	109 Une (266)	110 Uun (267)	(Mass Numbers in Parentheses are from the most stable of common isotopes.)							
																		Phases
																		Solid
																		Liquid
																		Gas

Metals

Rare Earth
Elements

Lanthanide Series

Actinide Series

d-block

f-block

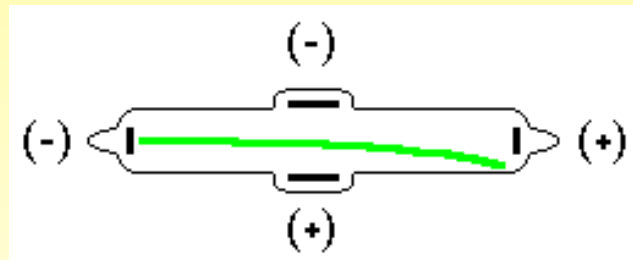
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227.03	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)

Discovery of the electron

1897 J.J.Thomsons experiment with cathode rays

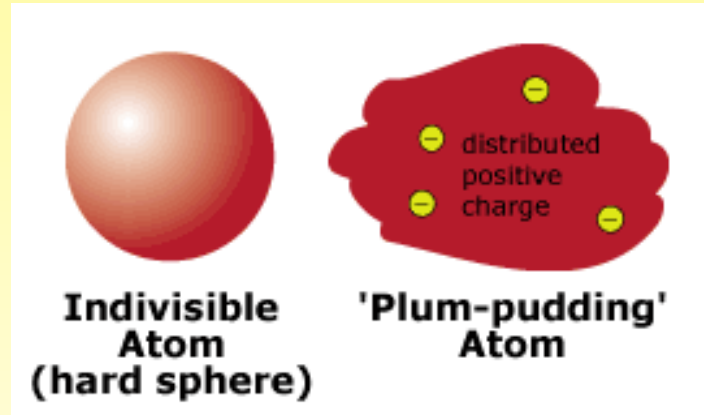
- High voltage applied between two metal contacts (electrodes) in an evacuated glass tube

cathode-ray tube



- Stream of negative charged particles
- This cathode-ray was "bent" towards the positive electrode and repelled by the negative electrode
- All metals emitted the same negative particles - **electrons**

The Atom



Dalton

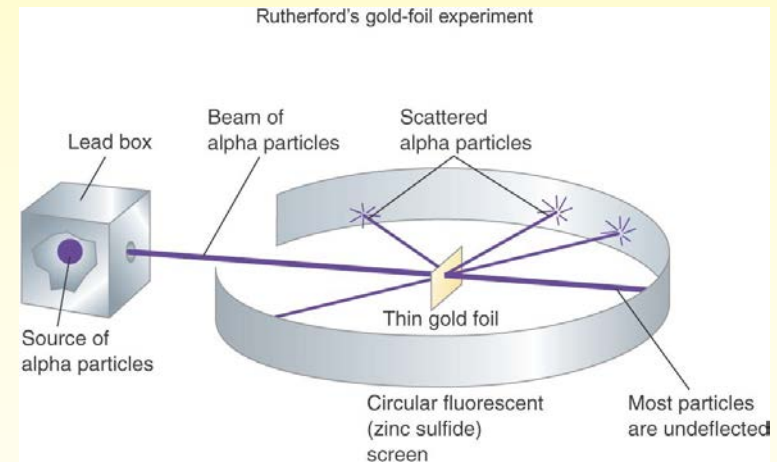
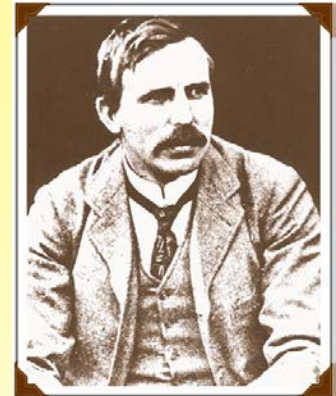
(~1807)

Thomson

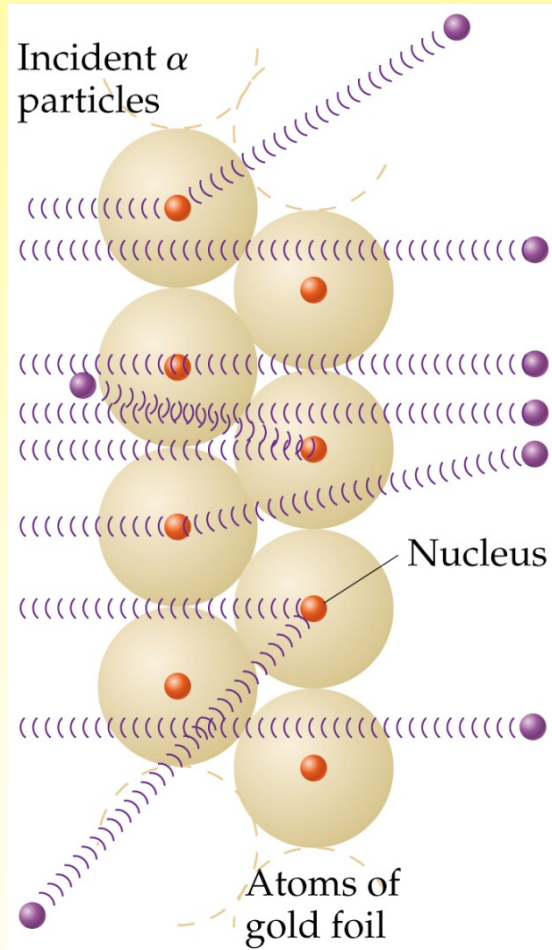
(~1897)

Discovery of the nucleus

- 1909 Rutherford bombarded thin metal foils with **alpha particles** (helium ions)
- Most particles went through - only 1 alpha particle in 10.000 was deflected by the foil
- This deflection indicated the existence of a small, dense, positively charged nucleus



Discovery of the nucleus

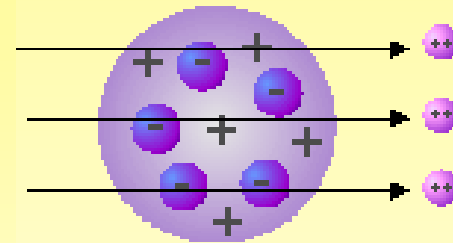


- The nucleus, being positive in charge, is composed of positively charged subnuclear particles known as *protons*
- The protons have a positive charge equal in magnitude to the negative charge of an electron

The Atom

- **Thomson's Atom:**

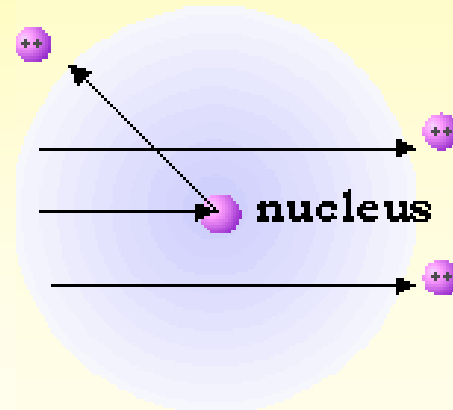
Diffusive mass and charge



- **Rutherford's Atom**

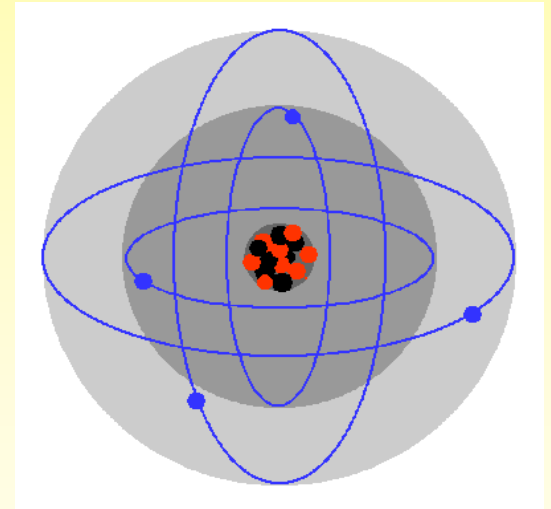
Concentrated mass and positive charge at the nucleus

Electrons roam through empty space around nucleus

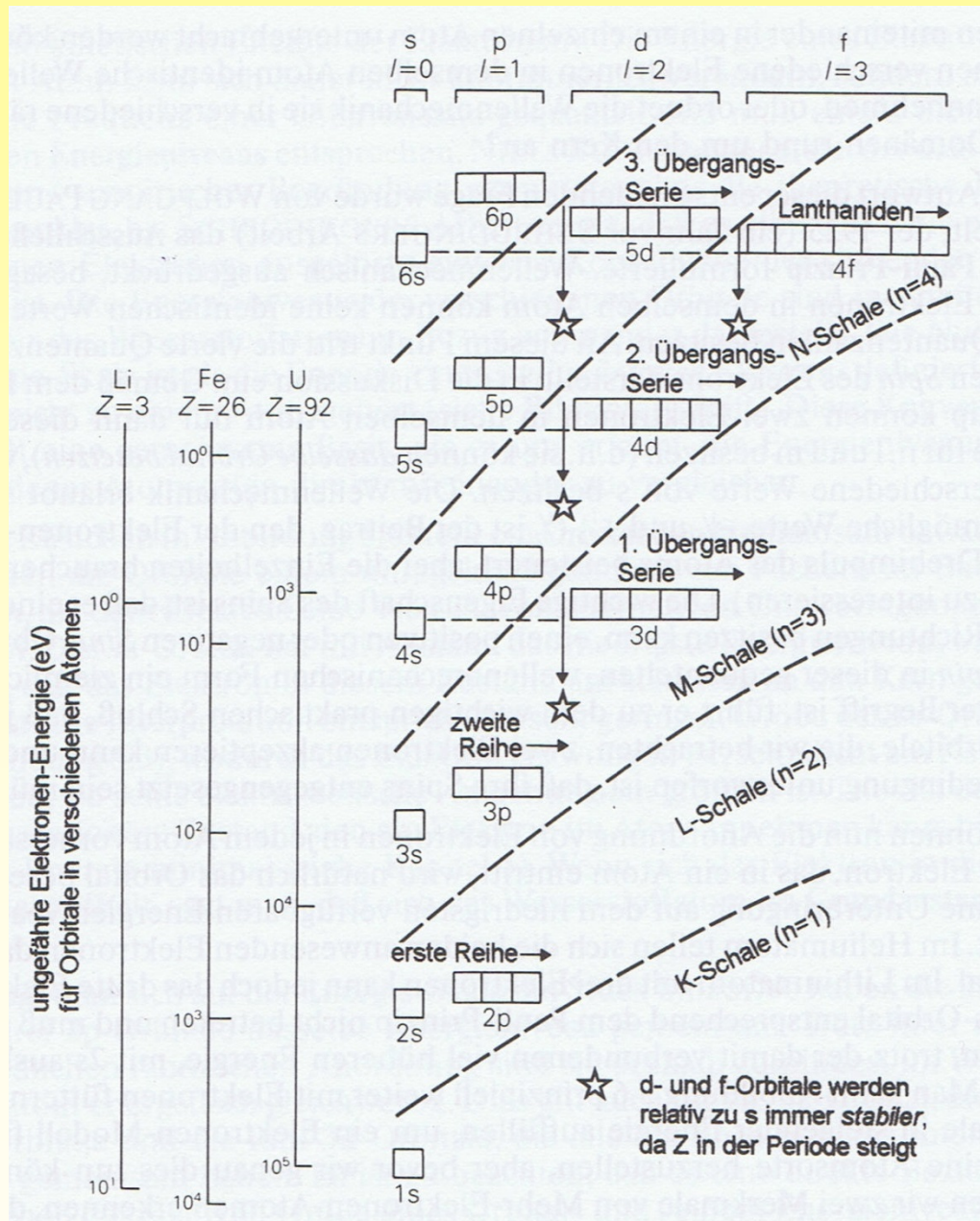


Bohr model of the atom, 1915

- Bohr proposed a model of how electrons moved around the nucleus
- Electrons occupy only certain orbits around the nucleus
- Each orbit has an energy associated with it. For example the orbit closest to the nucleus has an energy E_1 , the next closest E_2 and so on (i.e. energy of the electron is **quantized** – only occurs at specific energy levels)
- Light is emitted when an electron jumps from a higher orbit to a lower orbit and absorbed when it jumps from a lower to higher orbit



Energieniveaustruktur in komplexen Atomen



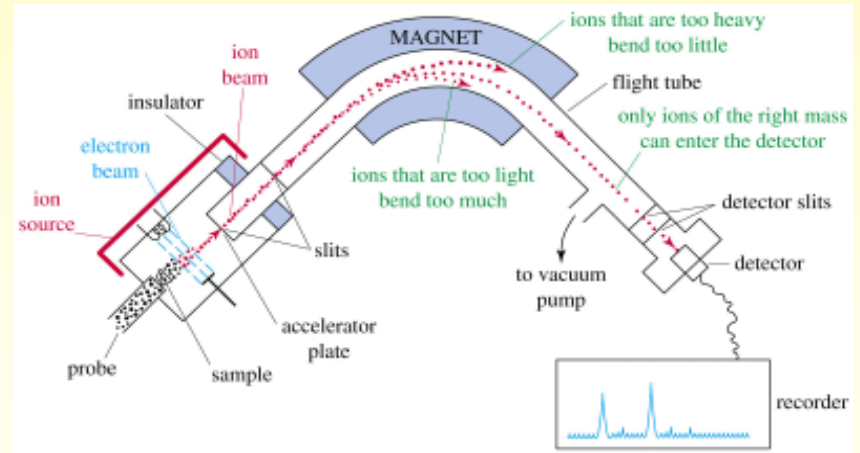
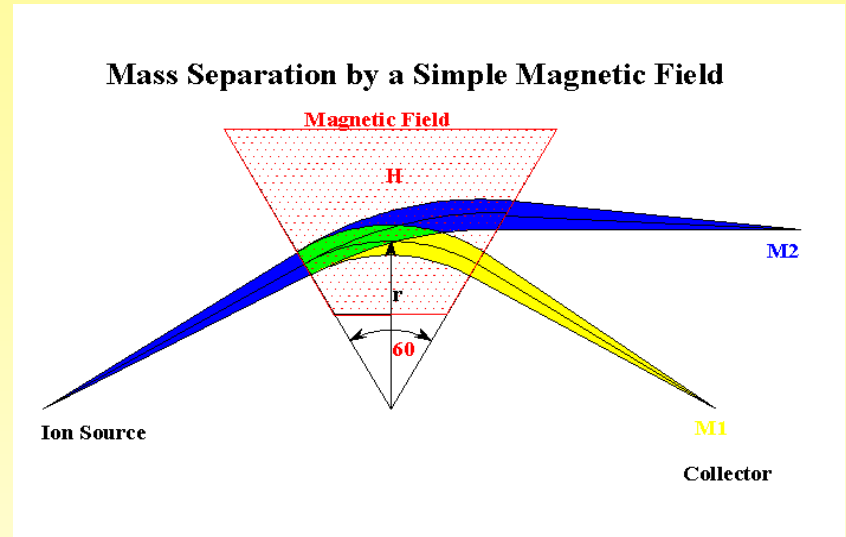
Mass spectrometry

Device used to measure the mass of a given type of atom

Mass spectrum:

Position of peaks give the mass of the atoms

Relative heights of the peaks indicate the relative number of atoms with each mass

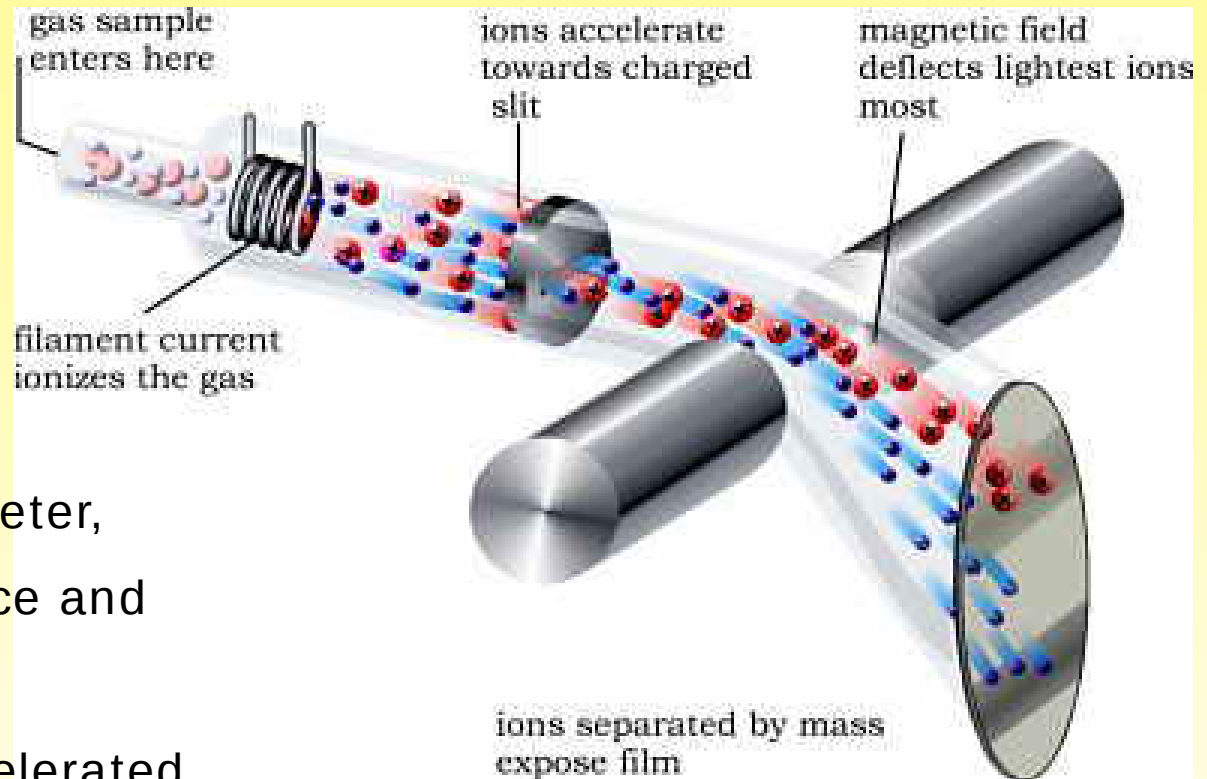


Mass spectrometer

Great names of MS:

Thomson
Aston
Dempster
Nier

- In the mass spectrometer, atoms enter the device and are ionized.
- The ions are then accelerated through a magnetic field which bends the ion paths into a semicircular shape.
- The radius of this path is dependent upon the mass of the particle (with all other factors such as speed and charge being equal). Thus ions of different masses can be separated.



Ionentrennung im Magnetfeld

Wenn ein Ion der Masse m , das mit einer Spannung V beschleunigt wird, in ein magnetisches Feld eintritt, wird es auf eine kreisförmige Flugbahn gelenkt. Der Bahnradius des Ions berechnet sich aus der Gleichung der **Zentrifugalkraft**:

$$F = \frac{mv^2}{r}$$

und der **Lorenzkraft**:

$$F = Bqv$$

F	=	Kraft,
v	=	Geschwindigkeit des Ions,
q	=	elektrische Ladung,
r	=	Radius der Flugbahn,
B	=	magnetische Feldstärke

Bei Gleichheit der Kräfte ergibt sich also:

$$\frac{mv^2}{r} = Bqv, \quad \text{oder} \quad mv = Bqr$$

(1.1)

Das magnetische Feld wirkt somit als Impuls (mv) – Analysator für Partikel einer bestimmten Ladung q und magnetische Feldstärke B .

Da ein Ion durch die elektrische Energie qV (Ladung x Beschleunigungspotential) die kinetische Energie ($mv^2/2$) erhält gilt die Gleichung:

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{oder} \quad v = \sqrt{\frac{2qV}{m}}$$

substituiert man v in Gl. (1.1) so erhält man:

$$m \sqrt{\frac{2qV}{m}} = Bqr, \quad \text{oder} \quad r = \sqrt{\frac{2mV}{qB^2}} \quad \text{bzw.} \quad B = \frac{1}{r} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}}$$

Die Ionen werden also auf gekrümmte Bahnen gezwungen, entsprechend ihrem Verhältnis von Masse m zu Ladung q , mit anderen Worten, die Ablenkung von der geraden Flugrichtung ist umso größer, je kleiner die Masse oder je größer die Ladung ist.

You hear and you forget

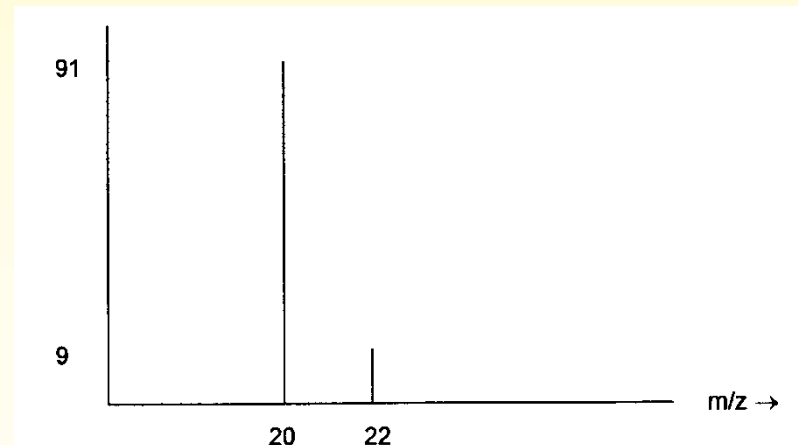
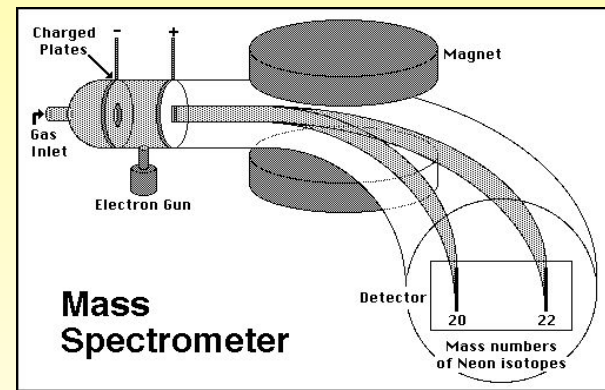
You see and you remember

You do and you understand

Mass spectrum of Neon

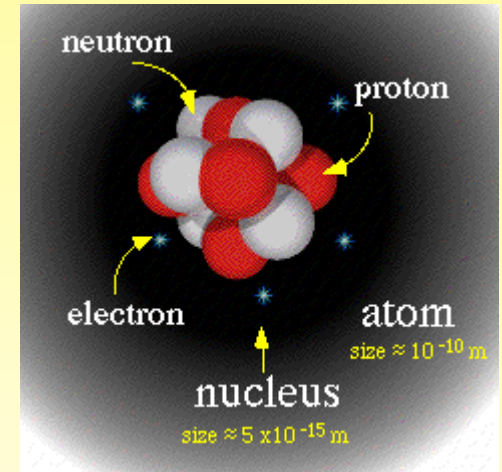
Neon was the first non-radioactive element proven to be isotopic

- Most atoms of Neon had a mass of 20, some 21 and some 22



The Neutron

- The difference in mass is due to a third subatomic particle in the nucleus called **neutron** (no charge)
- Discovered 1932 (Chadwick)
- Neutrons contribute to the force that holds the nucleus together and reduce the repulsive force between positively charged protons



Isotopes

- If we compare different isotopes of the same element:

The number of protons and electrons are the same, i.e. atomic number, Z , is the same

The number of neutrons are different

The number of nucleons (protons and neutrons) are different, i.e. mass number, A , is different

Isotopes

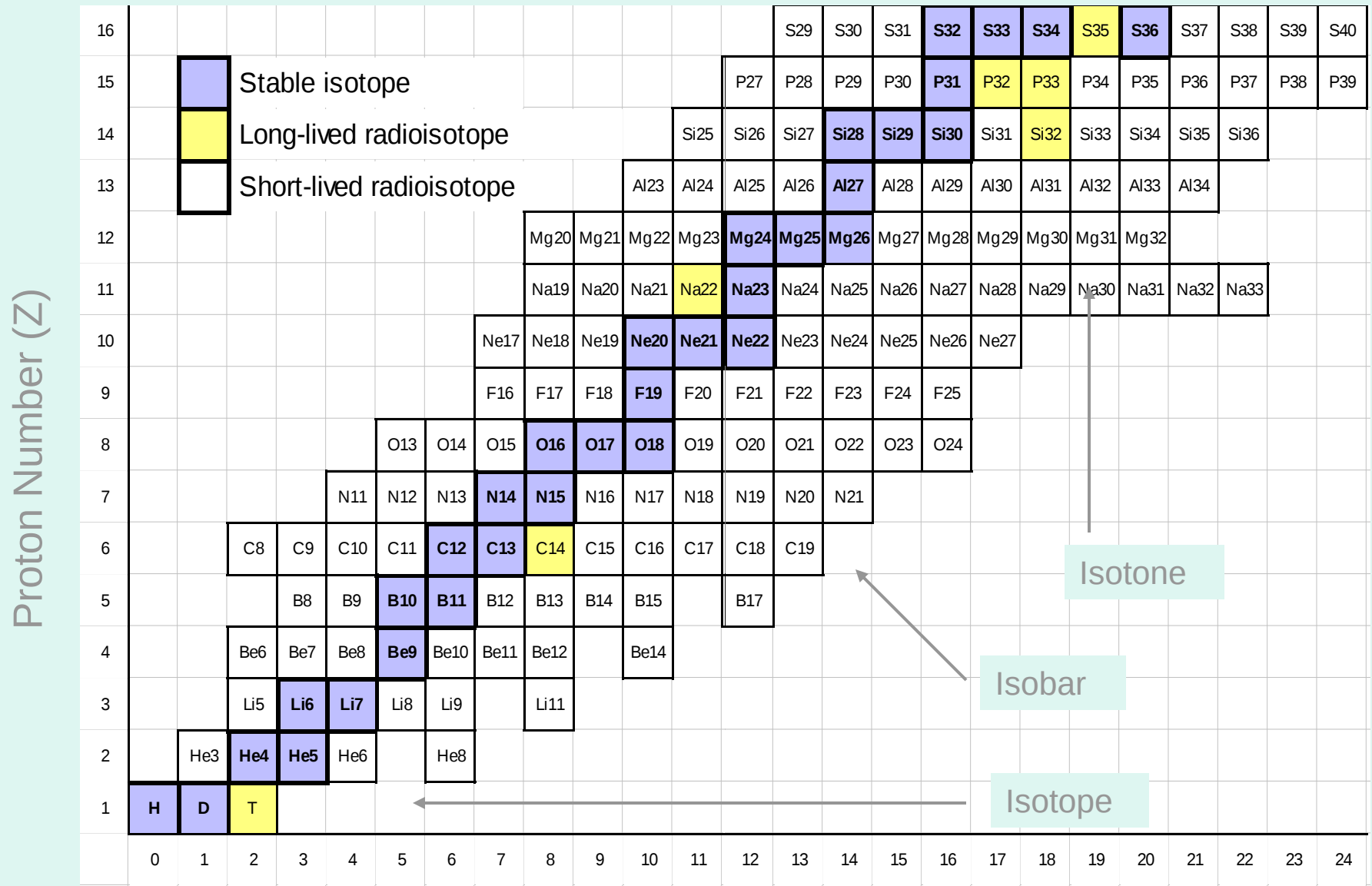
❖ **isotopes**: same Z, different M



❖ **isotopic abundance**: $\frac{\# \text{ atoms of isotope present}}{\# \text{ atoms of element present}}$

isotope	natural abundance	mass (amu)
carbon-12	98.89 %	12.000000
carbon-13	1.11 %	13.003354
average mass: 12.01_{11} amu		

Die Nuklidkarte



He5 not stable!

Neutron Number (N)

<http://www2.bnl.gov/CoN/>

Elementeinteilungen

V.M. Goldschmidt Klassifikation

- Basiert darauf, wie sich Elemente zwischen verschiedenen Schmelz- oder Gasphasen verteilen
- Ein bestimmtes Element kann mehreren Gruppen angehören

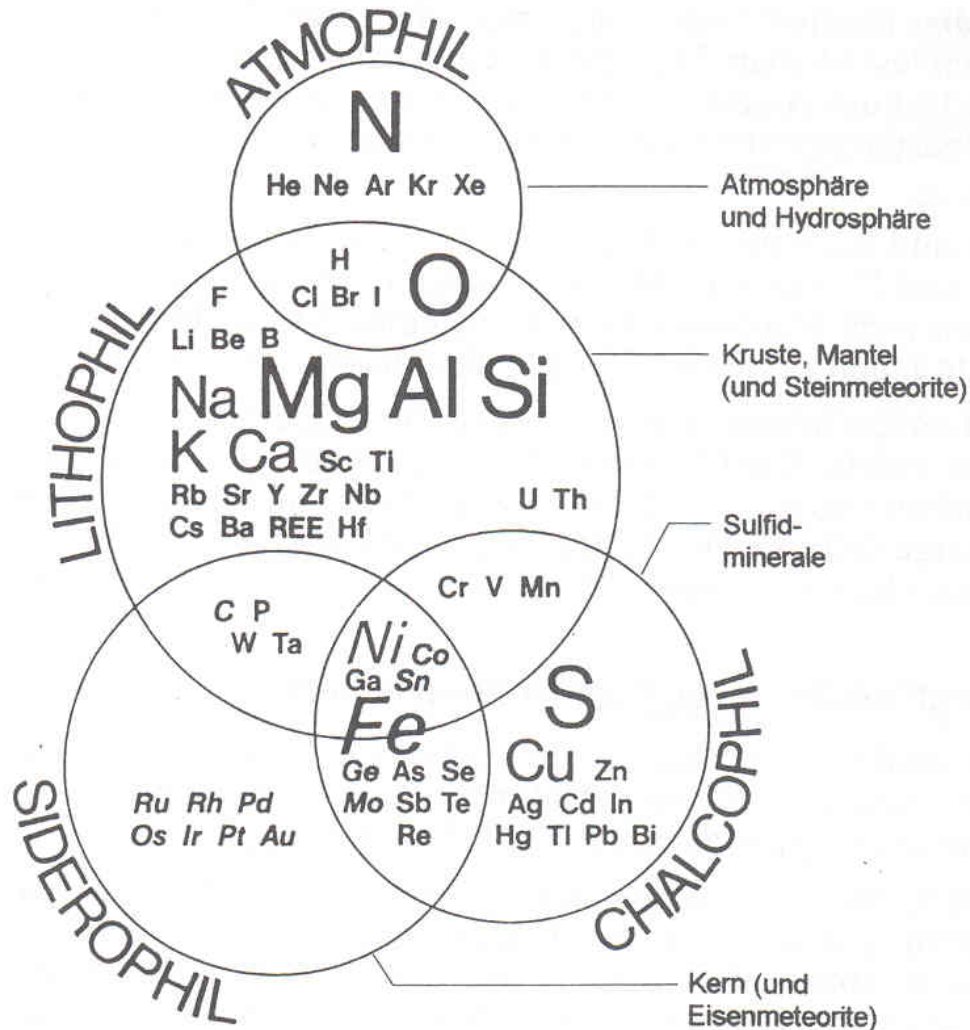
Atmophile (gas-loving): H, Edelgase, O, (C, N)

Lithophile (silicate-loving): (H), Li, Be, B, (C), O, F, Na, Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, (Ga), (Ge), Br, Rb, Sr, I, Cs, Ba, (Ti) Sc, Ti, V, Cr, Mn, (Fe), Y, Zr, Nb, REE, Hf, Ta, W, Th, U

Siderophile (iron-loving): Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, Re, Au, (W), C, P, Ge, Sn, (As), (Pb)

Chalcophile (sulfide-loving): Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Hg, Tl, (Ge), (As), S, (Sn), Sb, Se, Pb, Bi, Te, (Cr, Fe, Mo)

Goldschmidt Klassifikation der Elemente



Alkalimetalle																		B-Gruppe		C-Gruppe		N-Gruppe		Chalkogene		Halogene		Edelgase	
Erdalkalimetalle																													
H																	B	C	N	O	F	He							
Li	Be	Übergangsmetalle																Al	Si	P	S	Cl	Ar						
Na	Mg	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	(Tc)	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe												
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn												
Fr	Ra	Ac*																											
		La	Ce	Pr	Nd	(Pm)	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Lanthanide												
		Ac	Th	Pa	U	Aktinide																							

Aus R. Gill:
Chemische Grundlagen der Geowissenschaften

Goldschmidt Klassifikation der Elemente

FeNi-rich core

SiMg-rich mantle

SiAl-rich crust

V.M.Goldschmidt scheme:

Atmophile (gas loving)

H, N, noble gases....

Lithophile (silicate loving)

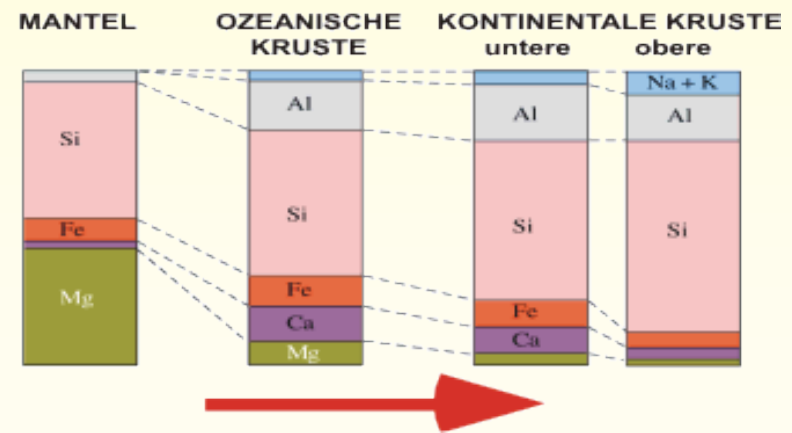
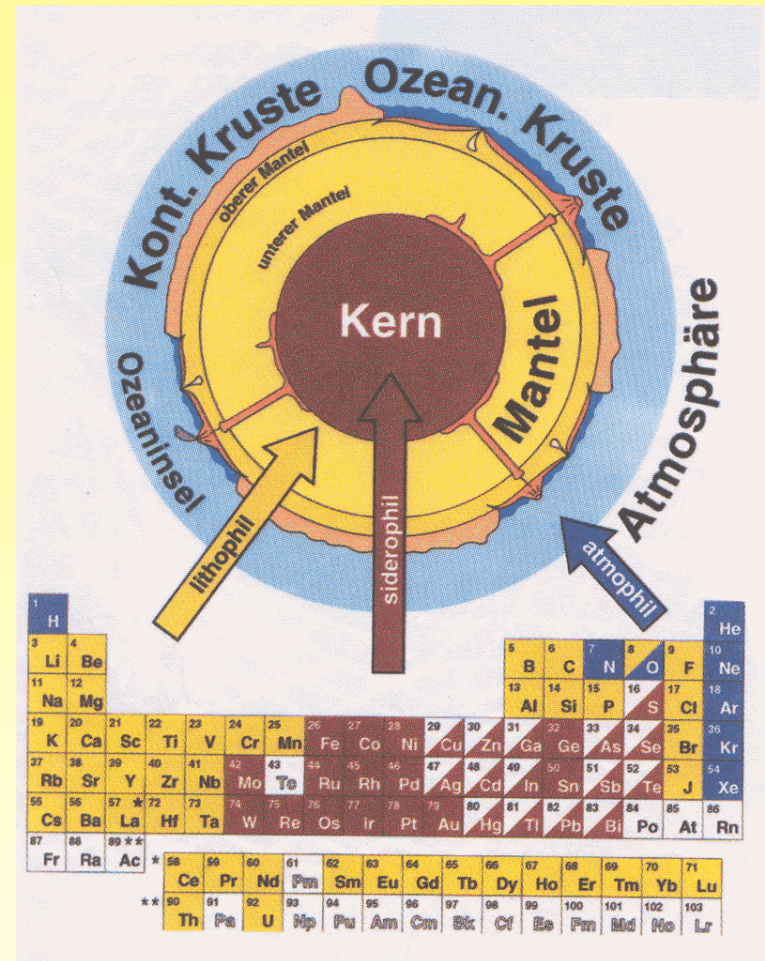
Si, Al, Mg, Na, K, Ca, Ti...

Chalcophile (sulfur loving)

Cu, Se, Cd....

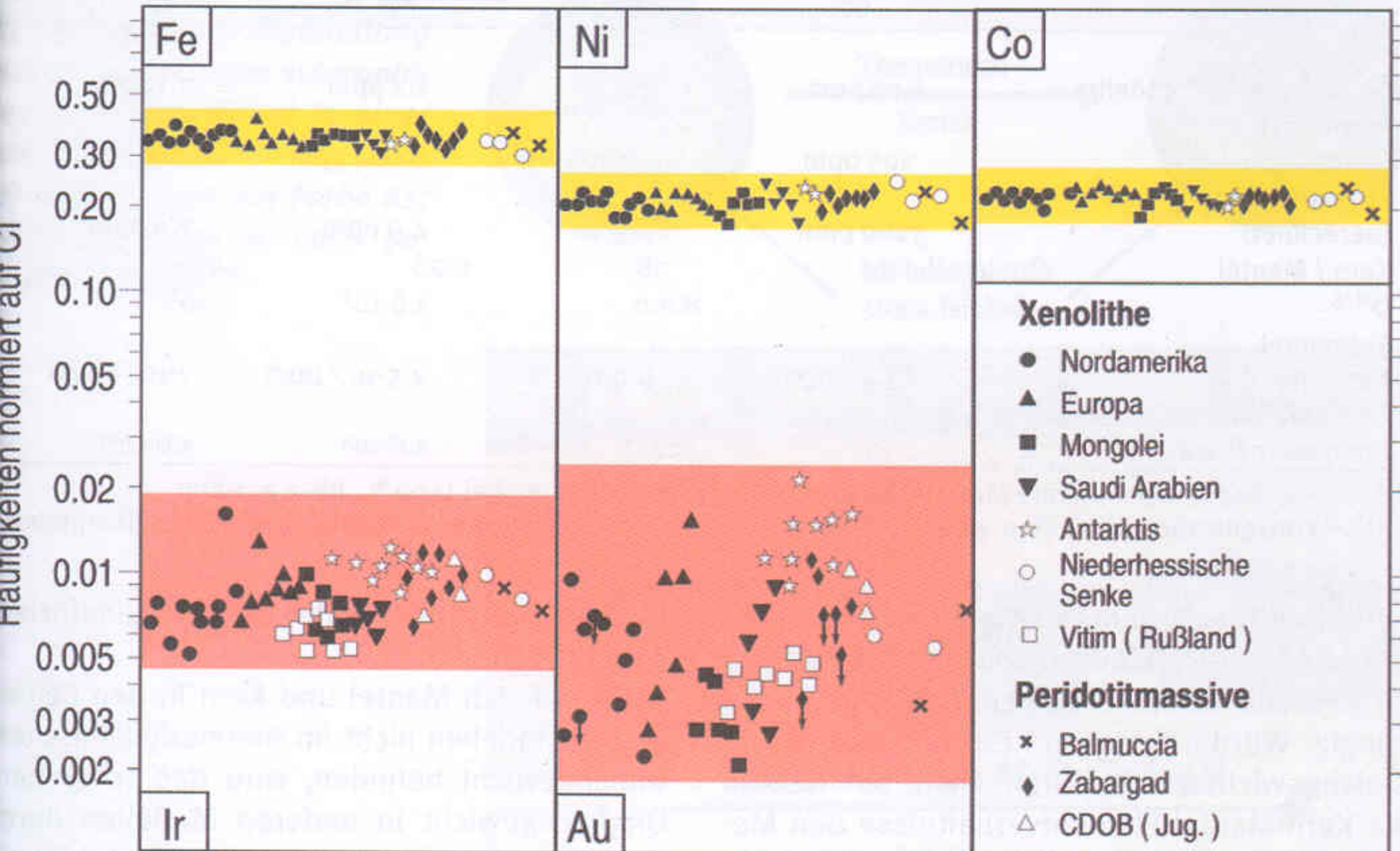
Siderophile (iron loving)

Fe, Ni, Co, Pt, Au, W, PGE....



Elementkonzentrationen im Erdmantel

Siderophile Elemente in Gesteinen des oberen Erdmantels



Elementkonzentrationen im Erdmantel --- Hinweise auf Akkretionsgeschichte der Erde

	Co	Ni
Gesamterde (chondritisches Modell)	1107 ppm	2.40%
Erdmantel (gemessen)	105 ppm	0.20%
Erdkern (berechnet)	3200 ppm	7.50%
Kern/Mantel	31	38
D^{M/S}	710	8200
Erdmantel (berechnet)	4.5 ppm	9.0 x 10 ⁻⁴ %
Überanreicherung im Erdmantel (gemessen/berechnet)	23	222

D^{M/S} = experimentell bestimmte Metall/Silikat Verteilungskoeffizienten bei 1400 °C.

$$V = 4/3\pi r^3$$

R = 6370 km (Erdradius)

R = 3470 km (Kernradius)

	Vol%	Masse%
Erdmantel	82.0	67.2
Erdkern	16.2	32.4

$$\rightarrow (1107 \text{ ppm} \times 1) - (105 \text{ ppm} \times 0.672) = 1036 \text{ ppm}$$

$$1036 \text{ ppm} / 0.324 = 3200 \text{ ppm}$$

$$\rightarrow 3200 \text{ ppm} / 105 \text{ ppm} = 30.5$$

$$\rightarrow 3200 \text{ ppm} / 710 = 4.5 \text{ ppm}$$

$$\rightarrow 105 \text{ ppm} / 4.5 \text{ ppm} = 23$$

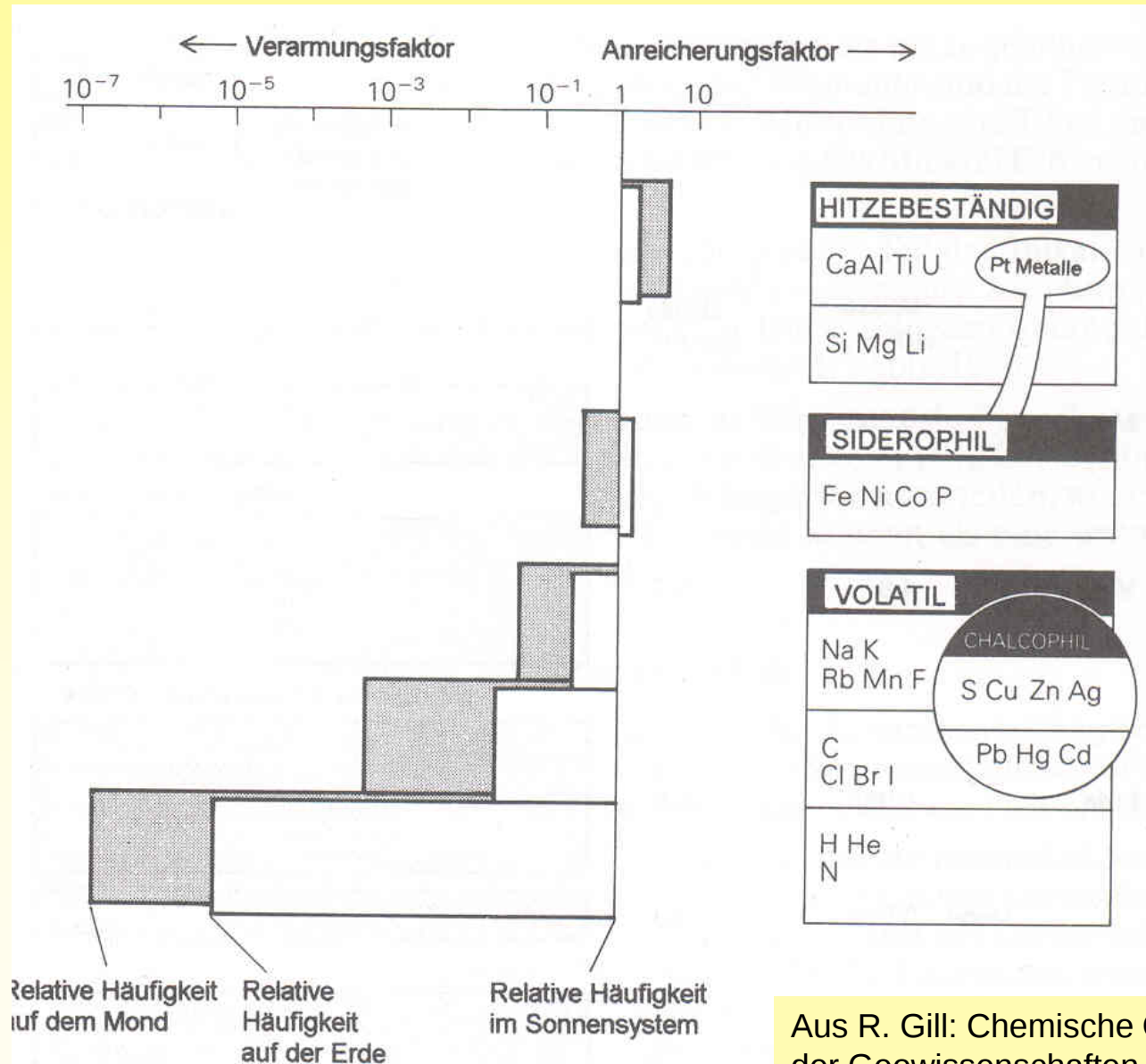
late veneer hypothesis

Elementanreicherung –verarmung auf **Erde** (weiß) und **Mond** (grau) im Vergleich mit den solaren Durchschnittshäufigkeiten

Volatil
(flüchtig)

versus

Refraktär
(hitzebeständig)



Aus R. Gill: Chemische Grundlagen der Geowissenschaften

Gemäß ihrer Häufigkeit werden Elemente unterteilt in *Hauptelemente*, *Nebenelemente*, und *Spurenelemente*

Hauptelemente (>0.1%):

O,
Si,
Al,
Mg,
Fe,
Na,
K,
Ca

Diese 8 Elemente bauen zu mehr als 98% der Erdkruste auf

Spurenelemente (<0.1%)*:

Rb,
Sr,
Zn,
Zr
etc.

* in ppm bzw. $\mu\text{g/g}$ (0.1% = 1000 ppm)

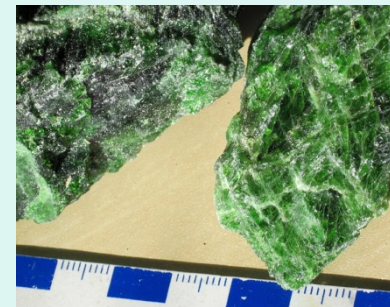
Ausnahmen, Beispiel Kalium (K)
Hauptelement in Granit
aber *Spurenelement* in Peridotit

Spurenelemente

- Bilden normalerweise keine stöchiometrischen Anteile in Mineralphasen
- Treten in Defekten der Kristallgitter auf oder substituieren bestimmte Hauptelemente
- Spurenelemente beeinflussen normalerweise nicht die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Kristalls, allerdings z.T. farbgebend,

Beispiel: Cr in Diopsid oder Spinell:

SEE Hauptträgerminerale:
Monazit – (SEE)[PO₄]

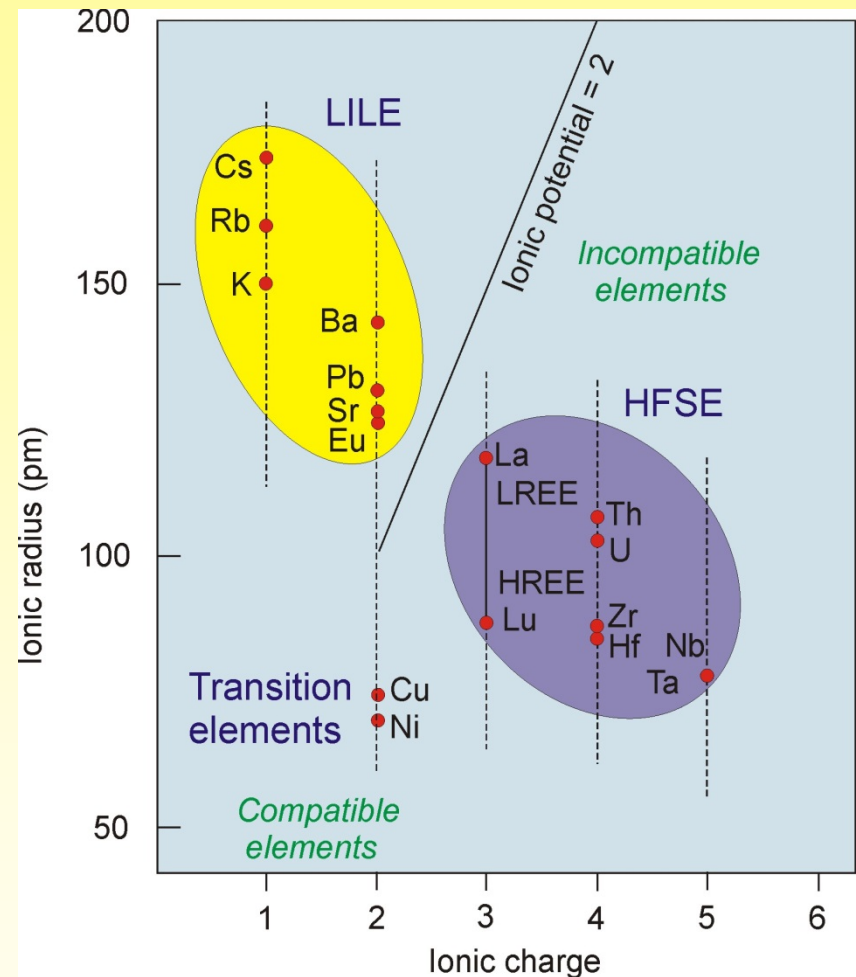


Ionenpotential

Ionenpotential = Ladung/Radius (Å)

- Maß für die Dichte der elektrischen Ladung an der Oberfläche eines Ions (und damit Maß für die Kraft, ein Anion zu polarisieren)
- Beispiele:
 - $K^+ = 1/1.46 \text{ Å} = 0.68$
 - $Rb^+ = 1/1.57 \text{ Å} = 0.64$
 - $Sr^{2+} = 2/1.21 \text{ Å} = 1.65$
 - $Nb^{5+} = 5/0.7 \text{ Å} = 7.14$

Das Ionenpotential eines Kations gibt einen wichtigen Hinweis auf sein Verhalten in magmatischen und wässrigen Systemen



LILE: large ion lithophile elements: Großionige lithophile Elemente
HFSE: high field strength elements: Elemente mit hoher Feldstärke
mobile Elemente - immobile Elemente

Kompatibel vs. Inkompatibel

Elemente, deren Ladung und/oder Ionenradius sich deutlich von dem ersetzten Ion im Kristallgitter unterscheiden, reichern sich bei partieller Aufschmelzung in der Schmelzphase an. Diese Elemente heißen **inkompatibel**

Beispiele: K, Rb, Sr, Ba, LSEE

Elemente, die sich aufgrund der Ähnlichkeit ihrer Ladung und ihres Ionenradius zu dem ersetzten Ion im Kristallgitter leicht einbauen lassen, bleiben während der partiellen Aufschmelzung in den festen Mineralphasen. Diese Elemente heißen **kompatibel**

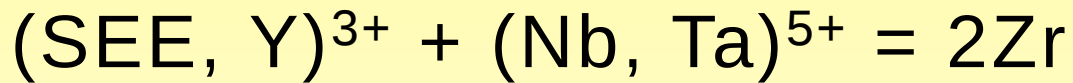
Beispiele: Ni, Cr, O

Substitutionen sind allgegenwärtig

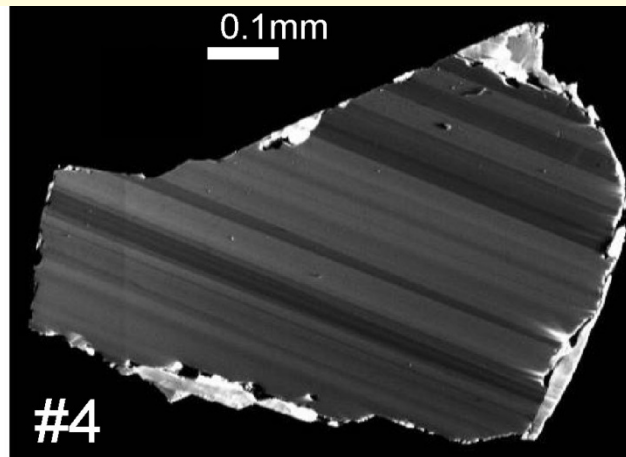
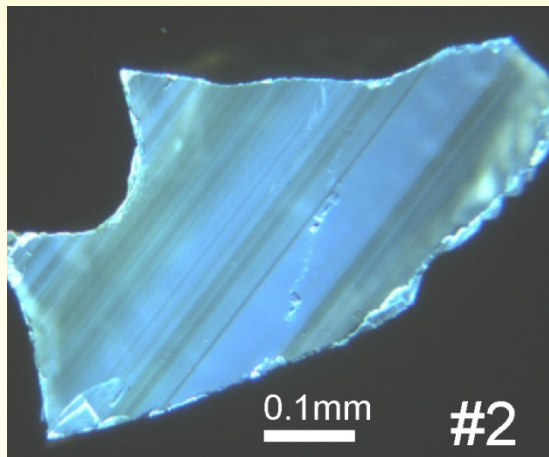
Minerale zeigen *chemische Variation* oder sind *zoniert*

Beispiel Zirkon (ZrSiO_4)

SEE (La-Lu) substituieren Zr:



verschiedenen Farben durch Einbau
unterschiedlicher Mengen an SEE



Blockgletscherexkursion Stubaier Alpen August 2016



Geowissenschaftlich wichtige Elemente und Elementgruppen

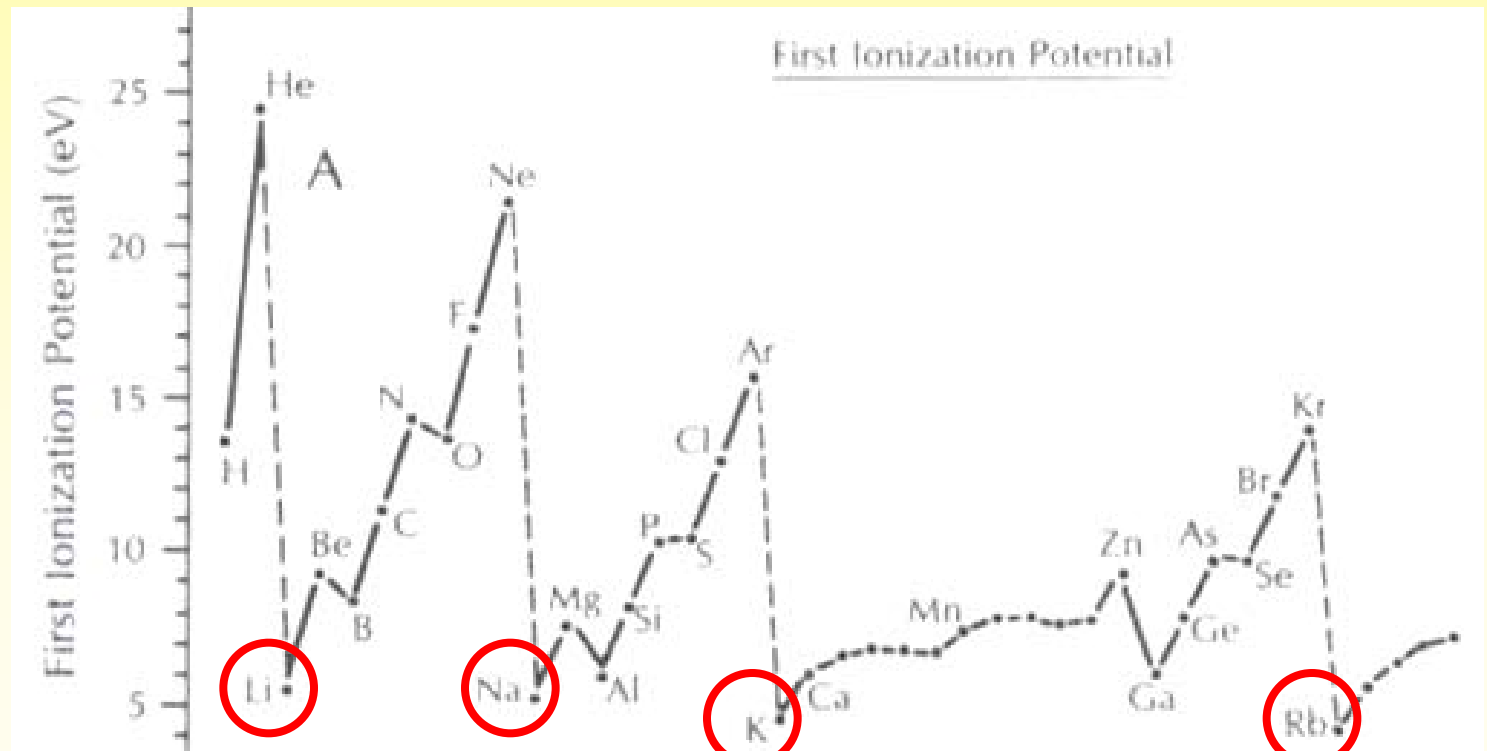
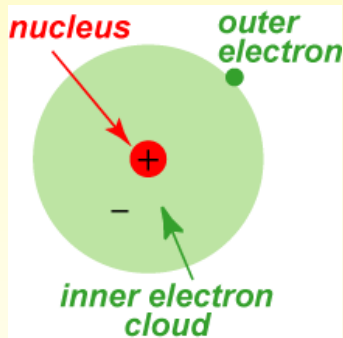
Alkalimetalle

Stark elektropositiv, geringe Ionisierungsenergie,
reaktiv, bilden ionische Verbindungen
Oxide sind basisch

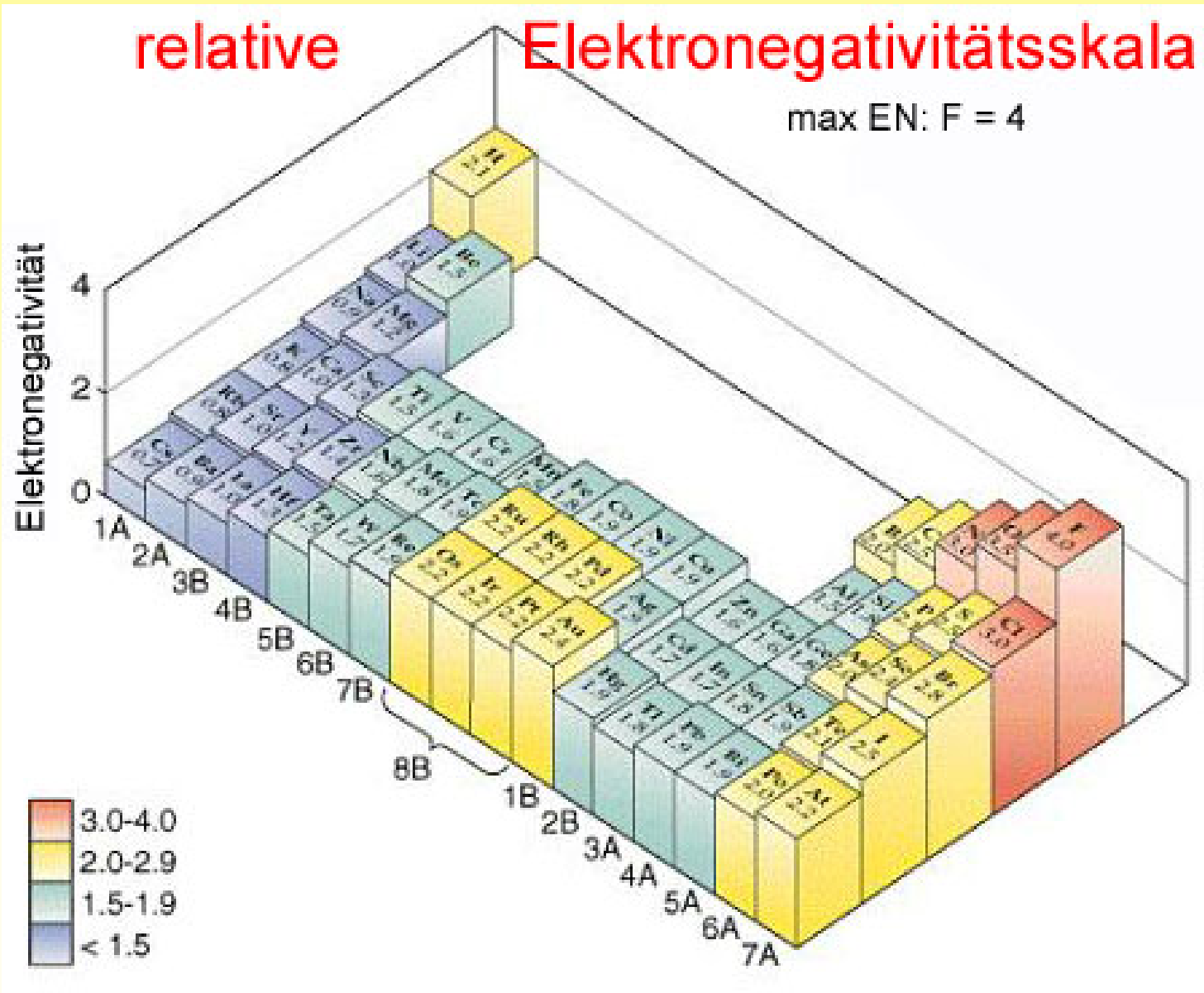
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

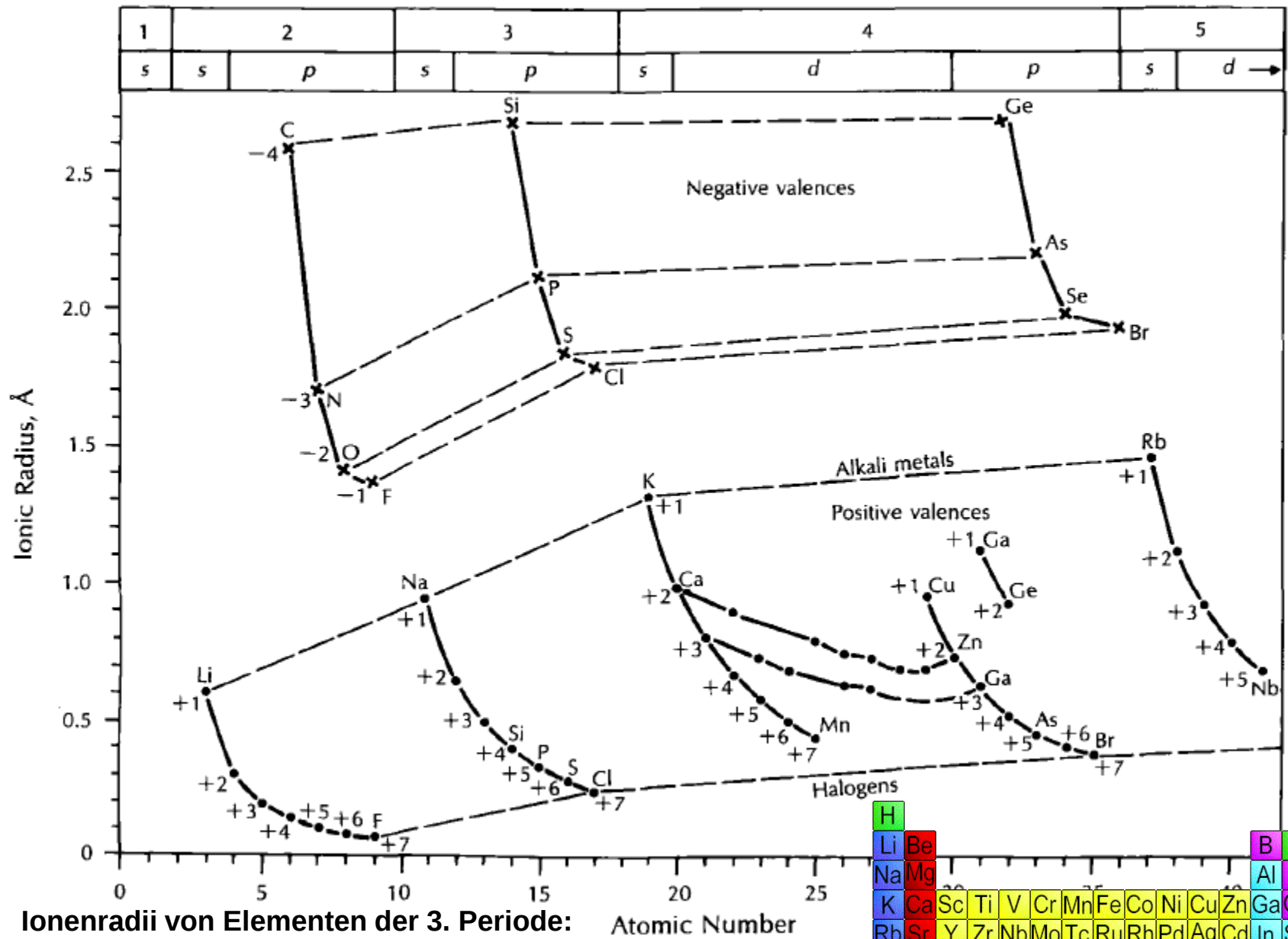
Alkalimetalle: geringe Ionisierungsenergie

Die Ionisierungsenergien der **Alkalimetalle** stellen in jeder Periode das Minimum dar



Elektronegativität

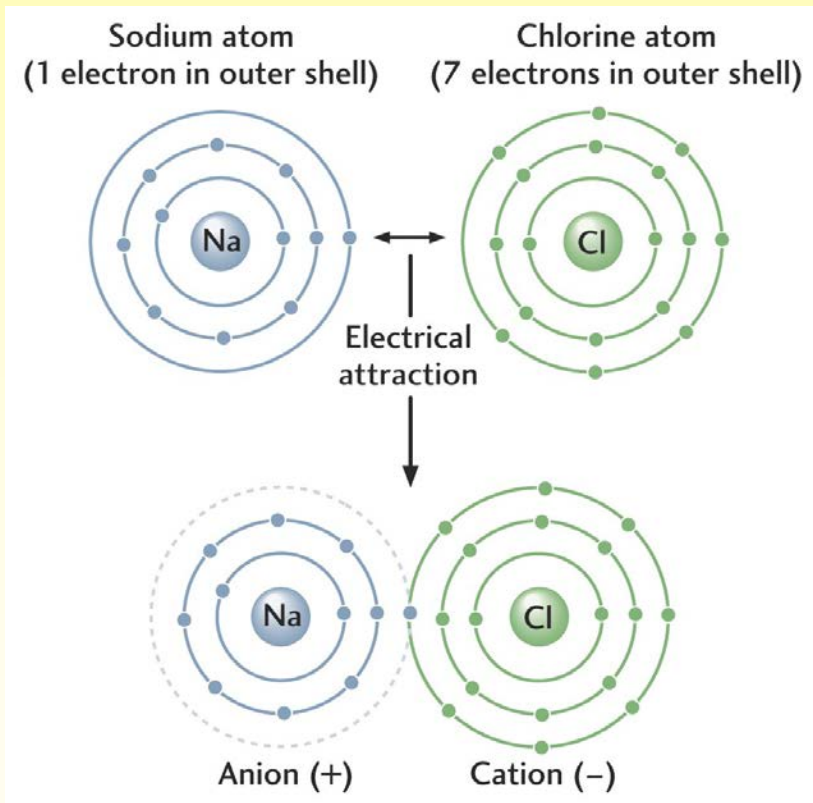
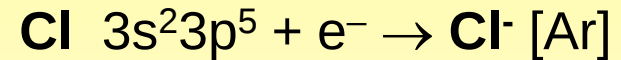




Alkalimetalle: Ionische Verbindungen

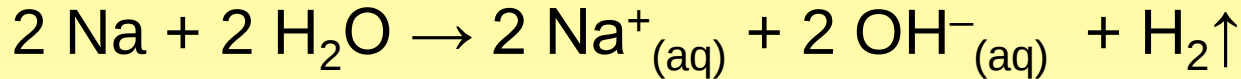
Ionenbindung zwischen Alkalimetallen und Elementen, die rechts im PSE stehen, den Nichtmetallen. Natriumchlorid klassischer Fall der Ionenbindung
Na: e^- Donator (wird zu Kation), Nichtmetall (z.B. Cl) e^- Akzeptor (wird zu Anion)

Die Ionenbindung ist elektrostatischer Natur aber nicht orientiert bzw. nicht gerichtet

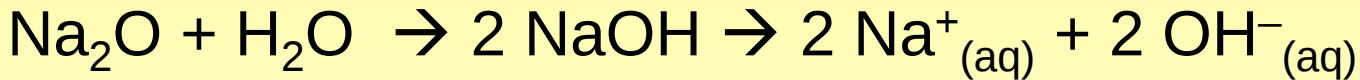


Alkalimetalle

Basische Oxide



Metall + Wasser → basische Lösung + Wasserstoff



Metalloxid + Wasser → Hydroxid • Hydroxid in Wasser gelöst → Lauge (basische Lösung)

Metalle oder Metalloxide reagieren mit Wasser - Bildung von OH^- Ionen

Der pH-Wert steigt und die Lösung wird basisch

Vorkommen

Na, K: wichtige Elemente in vielen Mineralen und Gesteinen

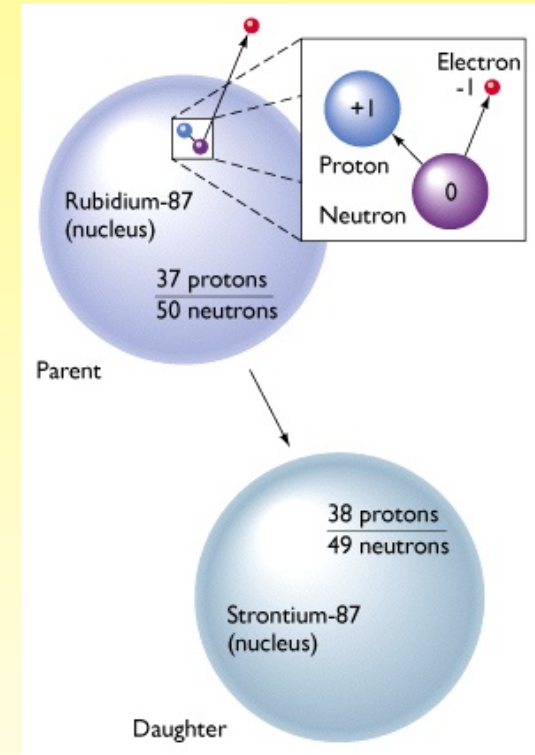
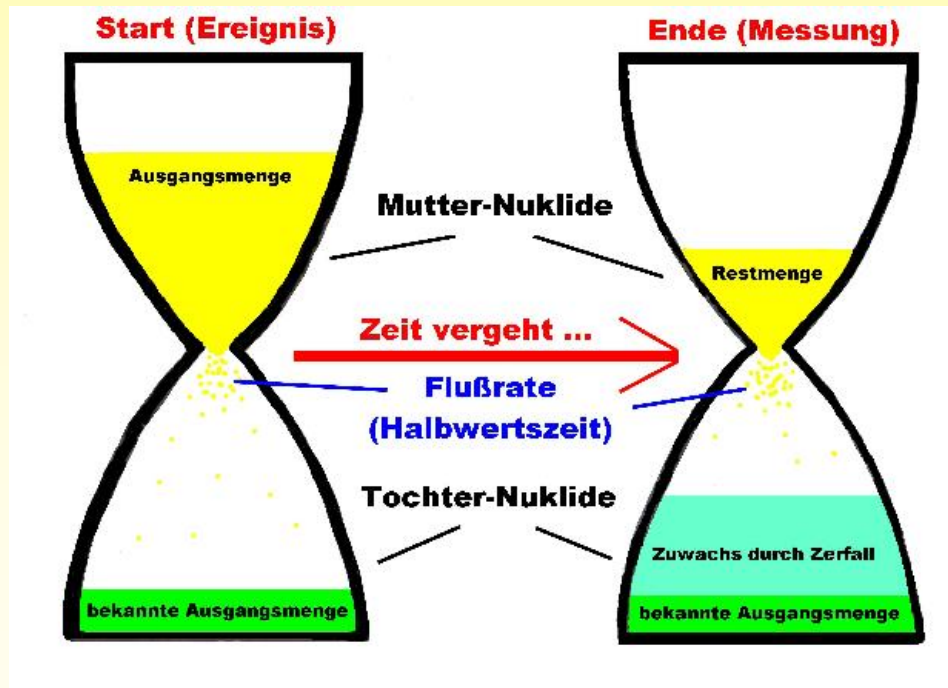
Na: Hauptbestandteil des Meerwassers

NaCl (Halit): Hauptbestandteil von Evaporiten

Rb, Cs: Spurenelemente

Radioaktive Alkalimetalle

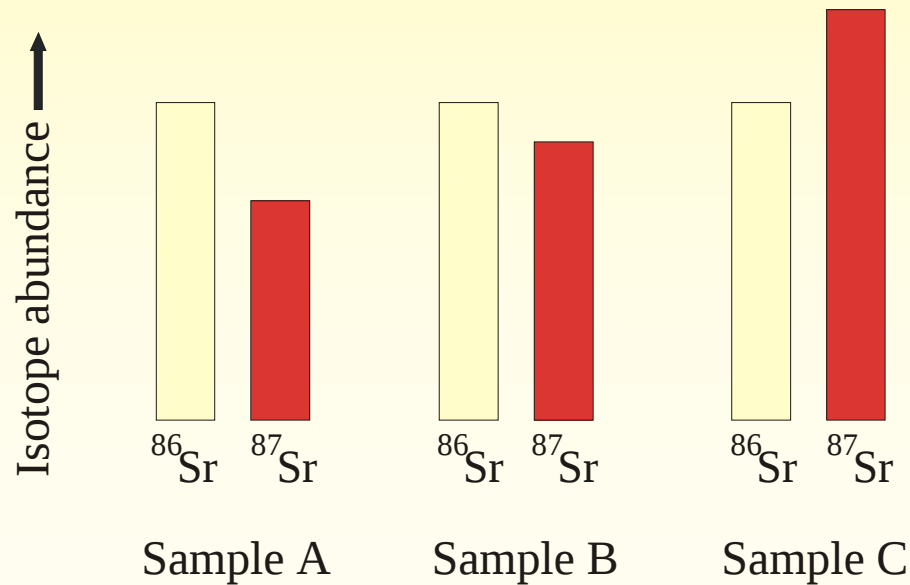
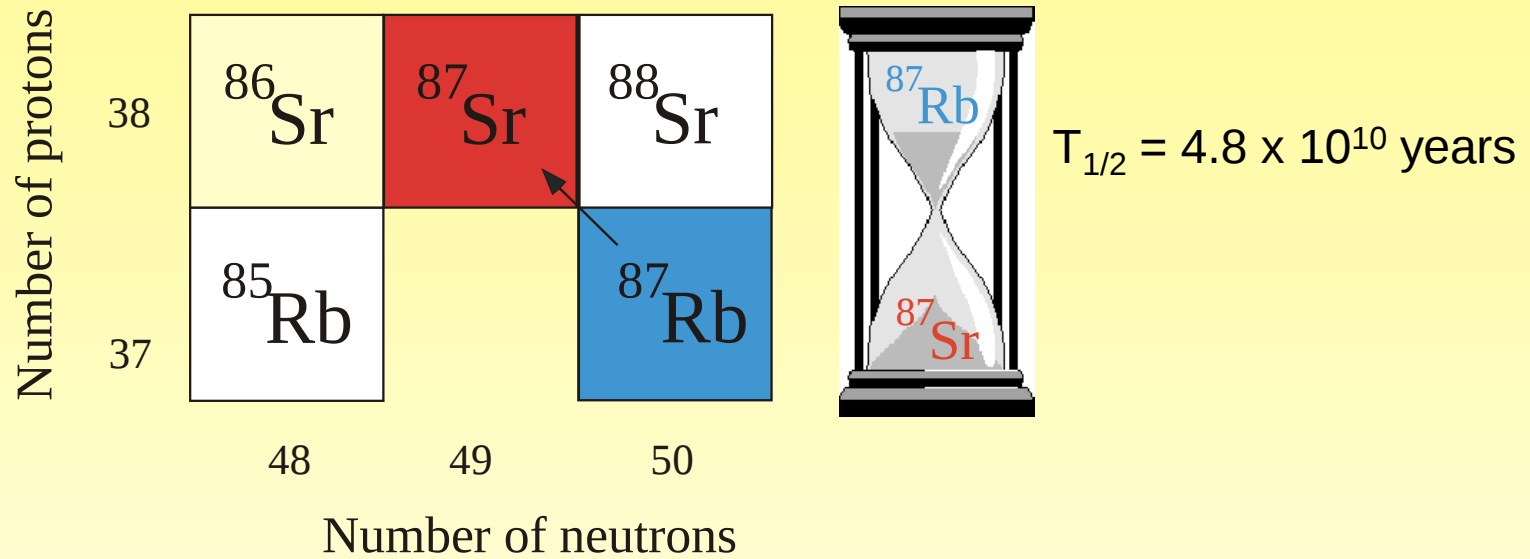
Von großer Bedeutung sind ^{40}K und ^{87}Rb
Beide Isotope weisen große Halbwertszeiten
auf (1.25 bzw. 48.8 Ga) und sind daher
geeignet Erdalter zu bestimmen →
isotopische Altersdatierung, Geochronologie



$$D = N(e^{\lambda t} - 1)$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{D}{N} \right)$$

Rb–Sr system

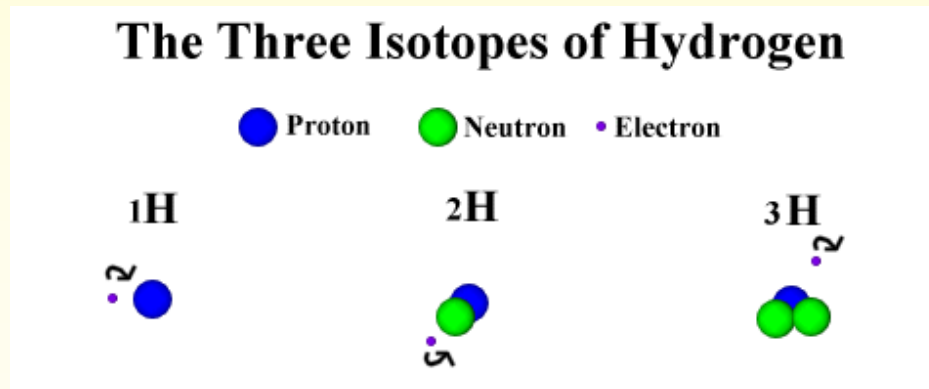


Wasserstoff (H)

H verhält sich **nicht** wie die anderen Alkalimetalle (besitzt z.B. eine viel höhere Ionisierungsenergie und keine Metalleigenschaften)

Geowissenschaftlich wichtig als **OH⁻** (in wasserhaltigen Mineralen wie Glimmern) und als **Wassermolekül (H₂O)**

Elementarer Wasserstoff besteht aus den beiden stabilen Isotopen ¹H (99.984%) und ²H (0.016%) bzw. D (Deuterium).
Ein drittes Isotop, Tritium, ist radioaktiv



Alkali und Erdalkalimetalle - lithophile Elemente

- Aufgrund ihrer Elektronenstruktur gehen auch die Erdalkalielemente überwiegend Ionenbindungen ein
- Das geochemische Verhalten dieser lithophilen Elemente wird durch die Möglichkeit der Substitution anderer Ionen in Kristallgittern bestimmt
- Die Substitution wird im Wesentlichen von Ladung und Radius bzw. dem Ionenpotential bestimmt

<u>Ionenradius</u>	
	Magnesium (Mg^{2+}): 65 pm
	Calcium (Ca^{2+}): 99 pm
	Strontium (Sr^{2+}): 118 pm
	Rubidium (Rb^{+}): 152 pm

Erdalkalimetalle, Leichte Elemente

1

18

Periodensystem der Elemente

1	2	13	14	15	16	17	18
1.01 H Wasserstoff							4.00 He Helium
6.94 Li Lithium	9.01 Be Beryllium	12.01 C Kohlenstoff	10.81 B Bor	2.01 C Kohlenstoff	14.01 N Stickstoff	15.999 O Sauerstoff	18.998 F Fluor
22.99 Na Natrium	24.31 Mg Magnesium		26.98 Al Aluminium	28.09 Si Silicium	30.97 P Phosphor	32.07 S Schwefel	35.45 Cl Chlor
39.10 K Kalium	40.08 Ca Calcium	4.96 Sc Scandium	47.88 Ti Titan	50.94 V Vanadium	52.00 Cr Chrom	54.94 Mn Mangan	55.85 Fe Eisen
85.47 Rb Rubidium	87.52 Sr Strontium	8.91 Y Yttrium	91.22 Zr Zirkon	92.91 Nb Niobium	95.94 Mo Molybdän	(98) Tc Technetium	101.07 Ru Ruthenium
132.91 Cs Cäsium	137.33 Ba Barium	La-Lu	178.49 Hf Hafnium	180.95 Ta Tantal	183.84 W Wolfram	186.21 Re Rhenium	190.23 Os Osmium
(223) Fr Francium	(226) Ra Radium	Ac-Lr	(261) Rf Rutherfordium	(262) Db Dubnium	(263) Sg Seaborgium	(262) Bh Bohrium	(265) Hs Hassium

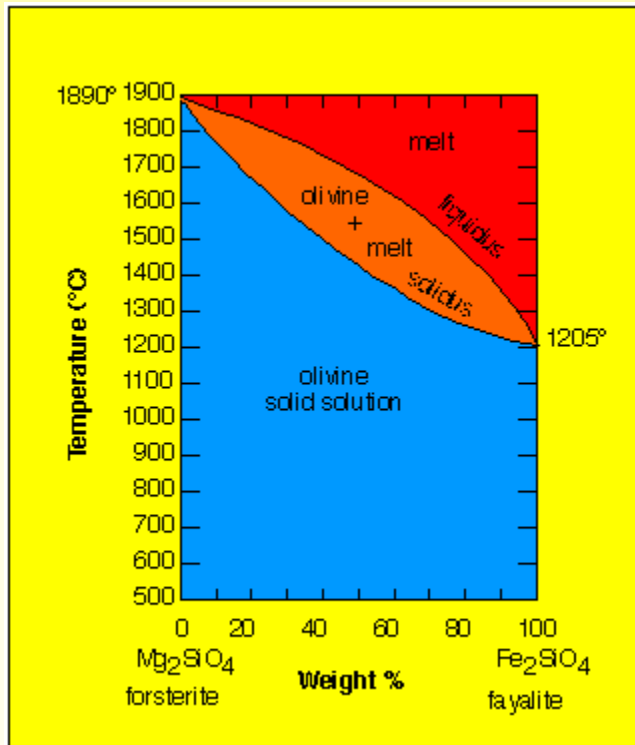
©Peter Wäch - Experimentalchemie.de - Chemie erleben!

138.91 La Lanthan	140.12 Ce Cer	144.24 Pr Praseodym	144.24 Nd Neodym	(145) Pm Promethium	150.36 Sm Samarium	151.97 Eu Europium	157.25 Gd Gadolinium	158.93 Tb Terbium	162.50 Dy Dysprosium	164.93 Ho Holmium	167.26 Er Erbium	168.93 Tm Thulium	173.04 Yb Ytterbium	174.97 Lu Lutetium
227.03 Ac Actinium	232.04 Th Thorium	231.04 Pa Protactinium	238.03 U Uran	(237) Np Neptunium	(244) Pu Plutonium	(243) Am Americium	(247) Cm Curium	(247) Bk Berkelium	(251) Cf Californium	(252) Es Einsteinium	(257) Fm Fermium	(258) Md Mendelevium	(259) No Nobelium	(260) Lr Lawrencium

Erdalkalimetalle

Mg^{2+} hat ähnlichen Ionenradius wie Fe^{2+}

Eisen-Magnesium Minerale wie **Olivin** (s. Abbildungen unten) oder **Pyroxen** zeigen vollständige Mischkristallbildung

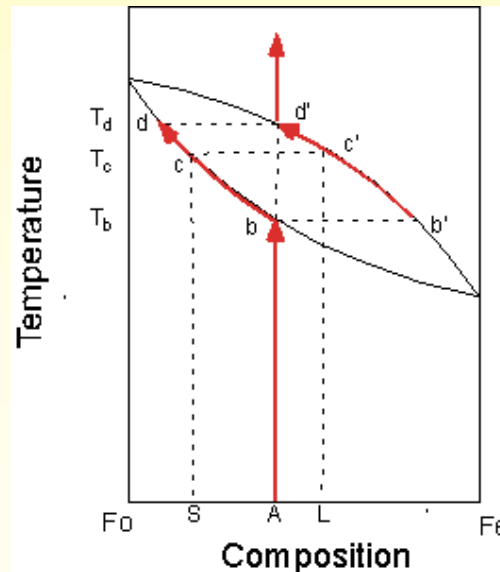


Erdmantel besteht aus Peridotit, der wiederum zu ca. 60% aus Mg-reichen Olivin

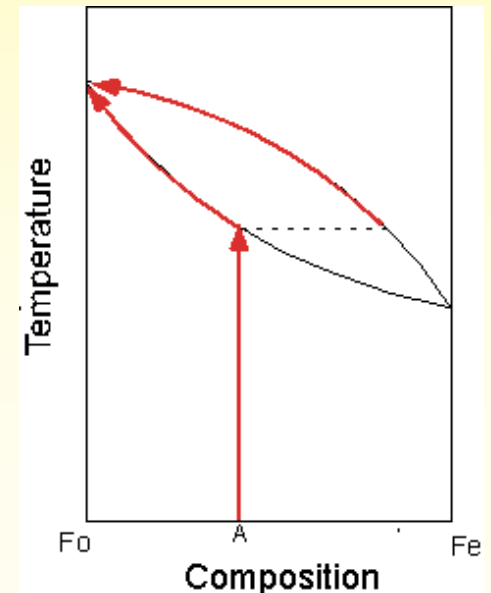
Erdmantelgestein (grün) in Basaltlava



Gleichgewichts-Schmelzbildung

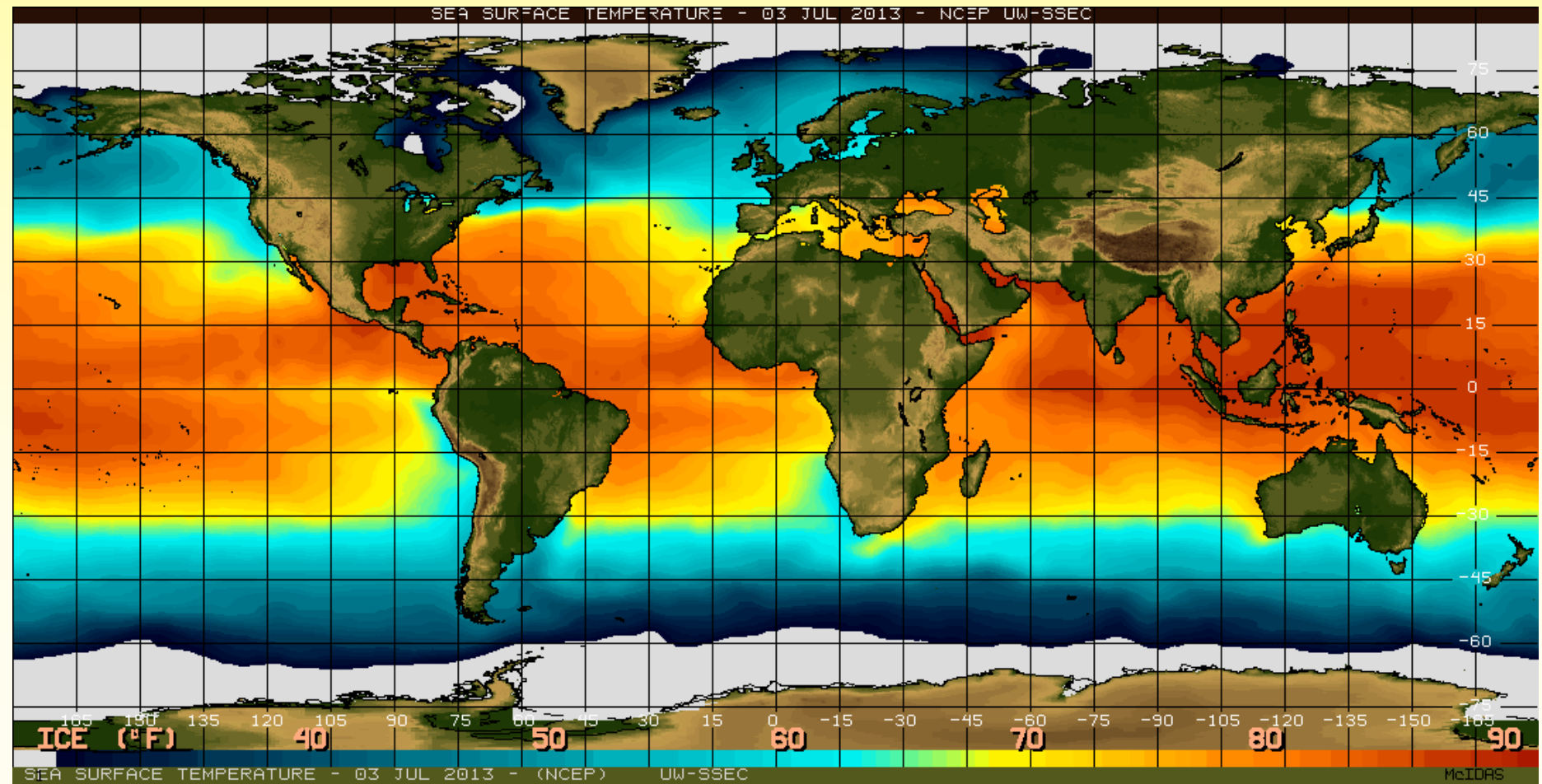
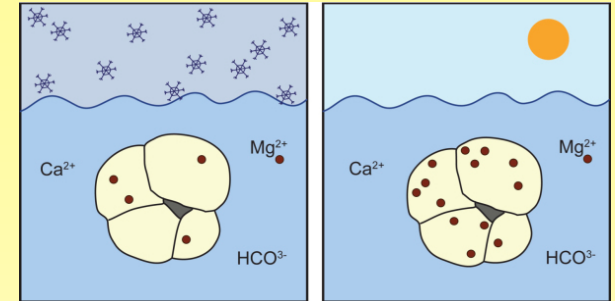
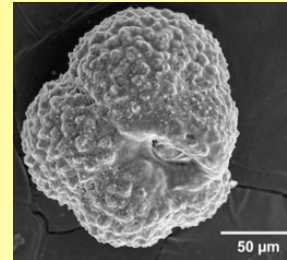


Fraktionierte Aufschmelzung



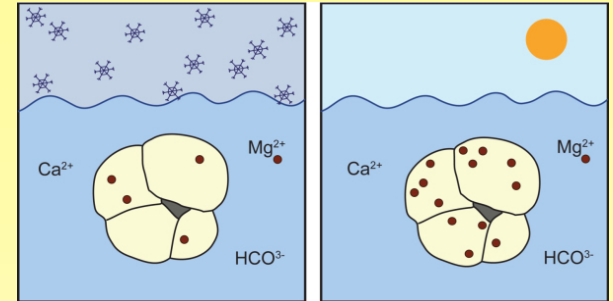
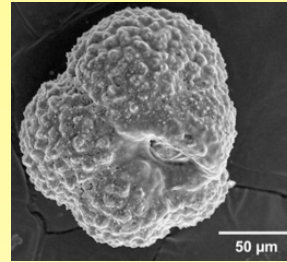
Mg/Ca-Verhältnisse als Temperaturproxies

- Einbau von Mg in Calcit (CaCO_3) → Diadochie
- **Mg/Ca** Verhältnis in Foraminiferen ist temperaturabhängig

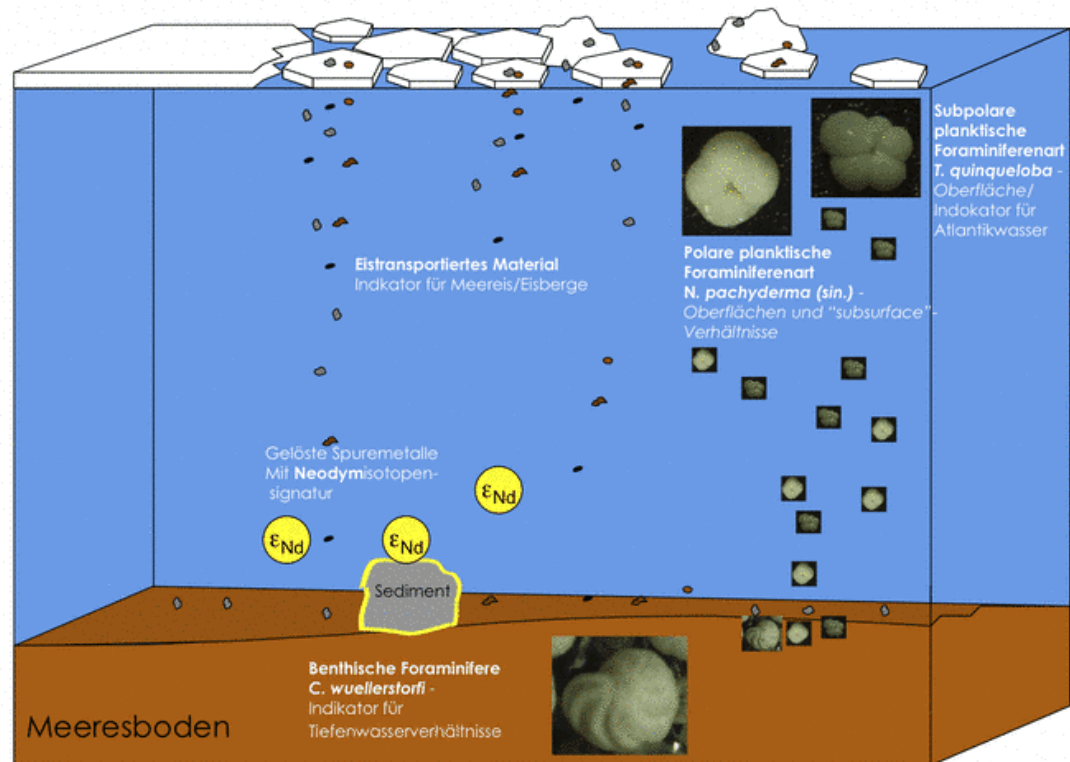


Mg/Ca-Verhältnisse als Temperaturproxies

- Einbau von Mg in Calcit (CaCO_3) → Diadochie
- **Mg/Ca** Verhältnis in Foraminiferen ist temperaturabhängig

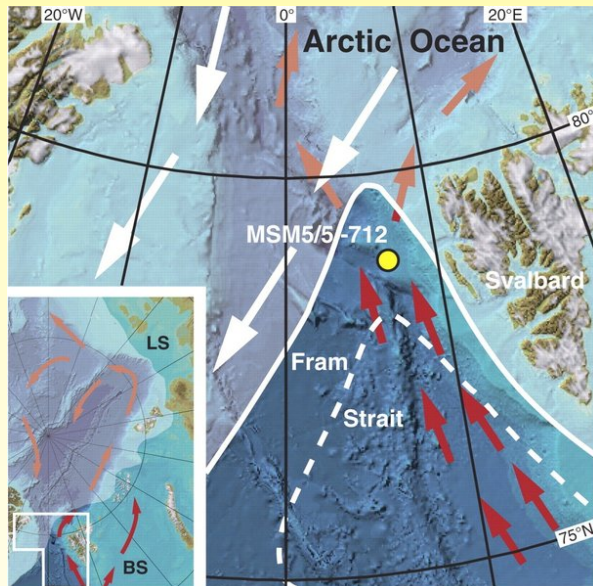
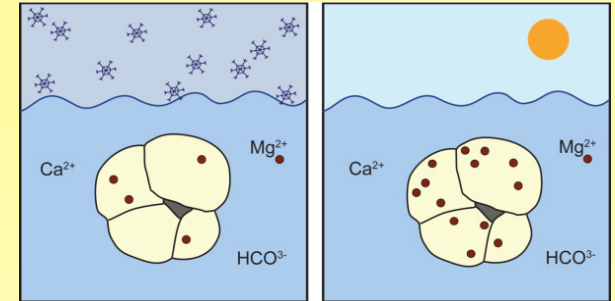
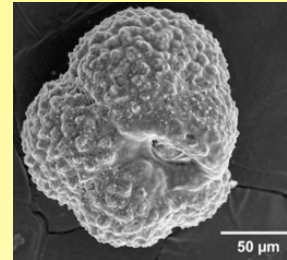


Laborkulturen



Mg/Ca-Verhältnisse als Temperaturproxies

- Einbau von Mg in Calcit (CaCO_3) → Diadochie
- **Mg/Ca** Verhältnis in Foraminiferen ist temperaturabhängig



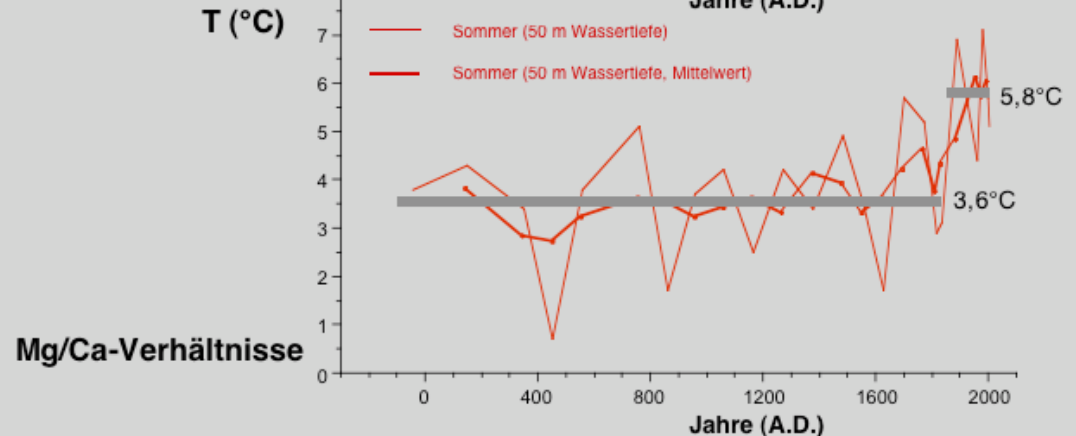
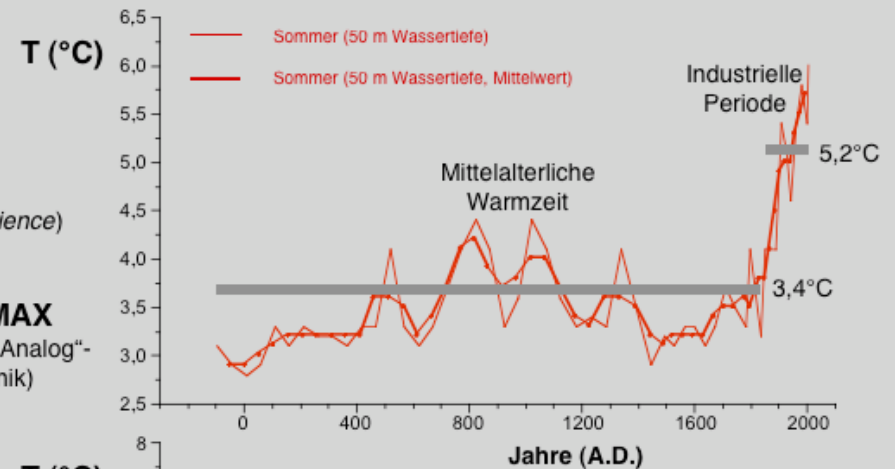
In der östlichen Framstraße dringt relativ warmes Nordatlantikwasser in den Arktischen Ozean ein (rote Pfeile)

Spielhagen et al. (2011) Science, 331, 450-453

Atlantikwasser-Temperatur-Rekonstruktion

Spielhagen et al. (2011, *Science*)

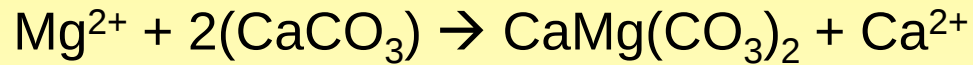
SIMMAX
(„Modern Analog“-Technik)



Kalzit und Dolomit

Dolomit (Mineral und Gestein)

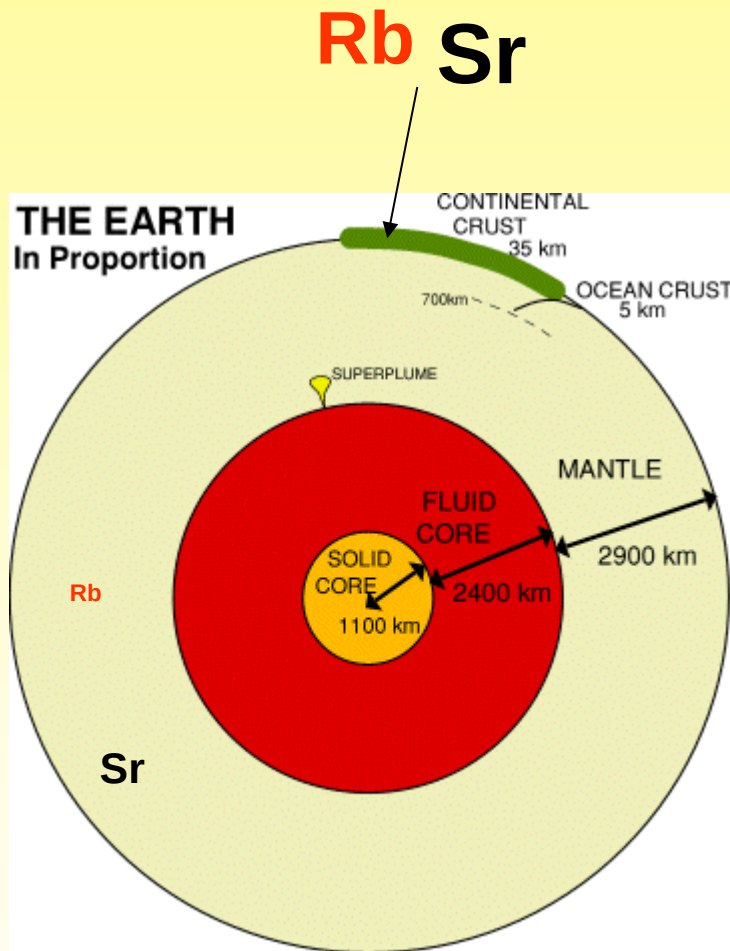
Dolomit ist kein Mischkristall aus Magnesit und Calcit, sondern ein Doppelsalz!



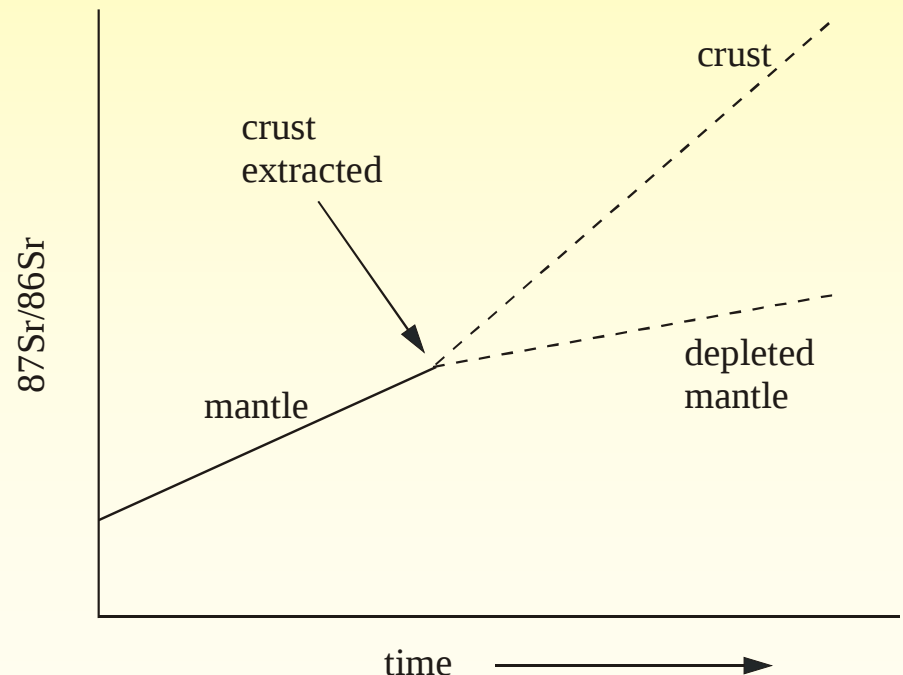
Zellendolomit (Rauhwacke)



Sr-Isotopenentwicklung



$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the crust is higher than that of the mantle due to the preferential partitioning of Rb into the crust relative to Sr.



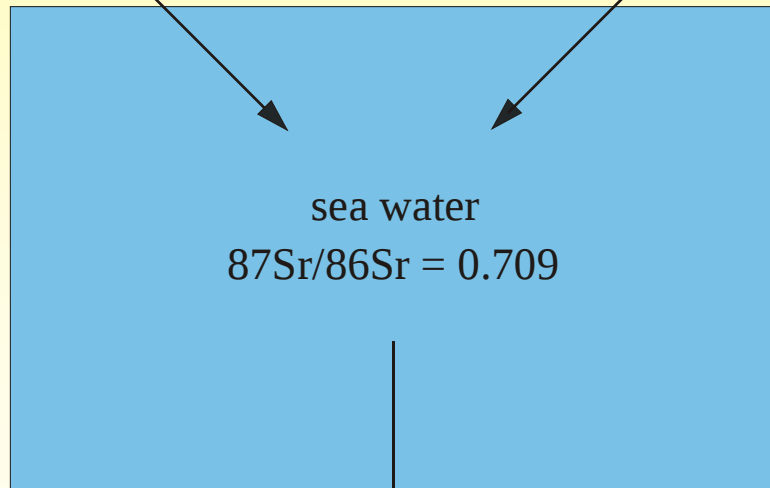
Continental crust: 32-78 ppm Rb, 260-333 ppm Sr
Depleted mantle: 0.6 ppm Rb, 19.9 ppm Sr

Sr im Meerwasser

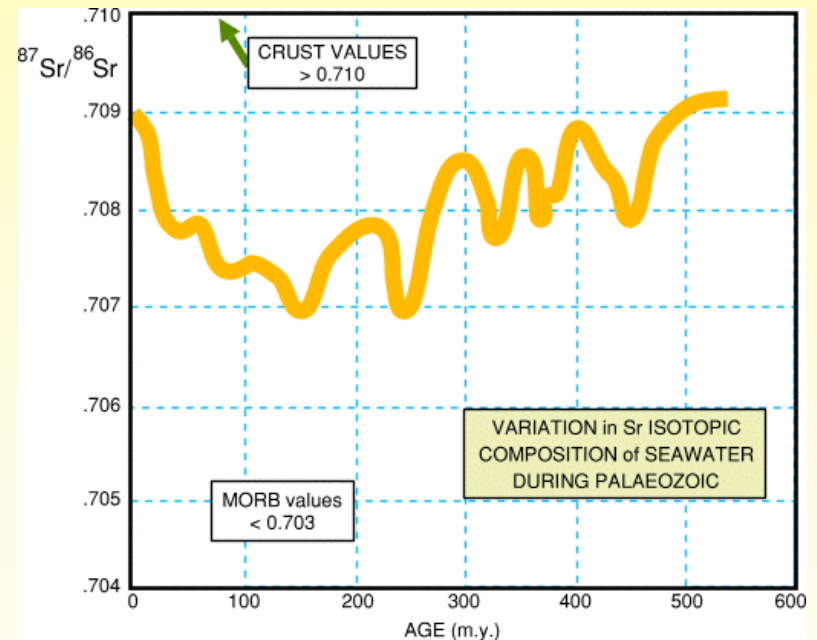
Sr isotope composition of the oceans is determined by the relative contributions of Sr from river waters and hydrothermal sources

river water
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.711$

hydrothermal fluids
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.703$

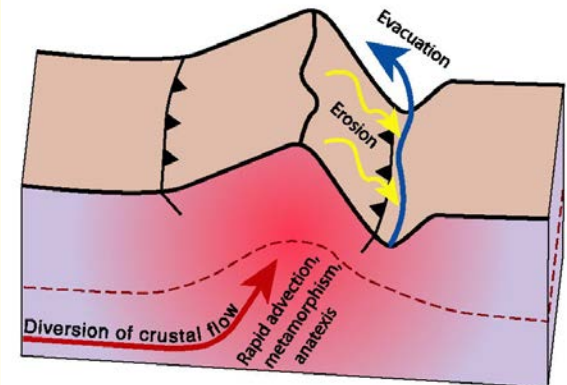
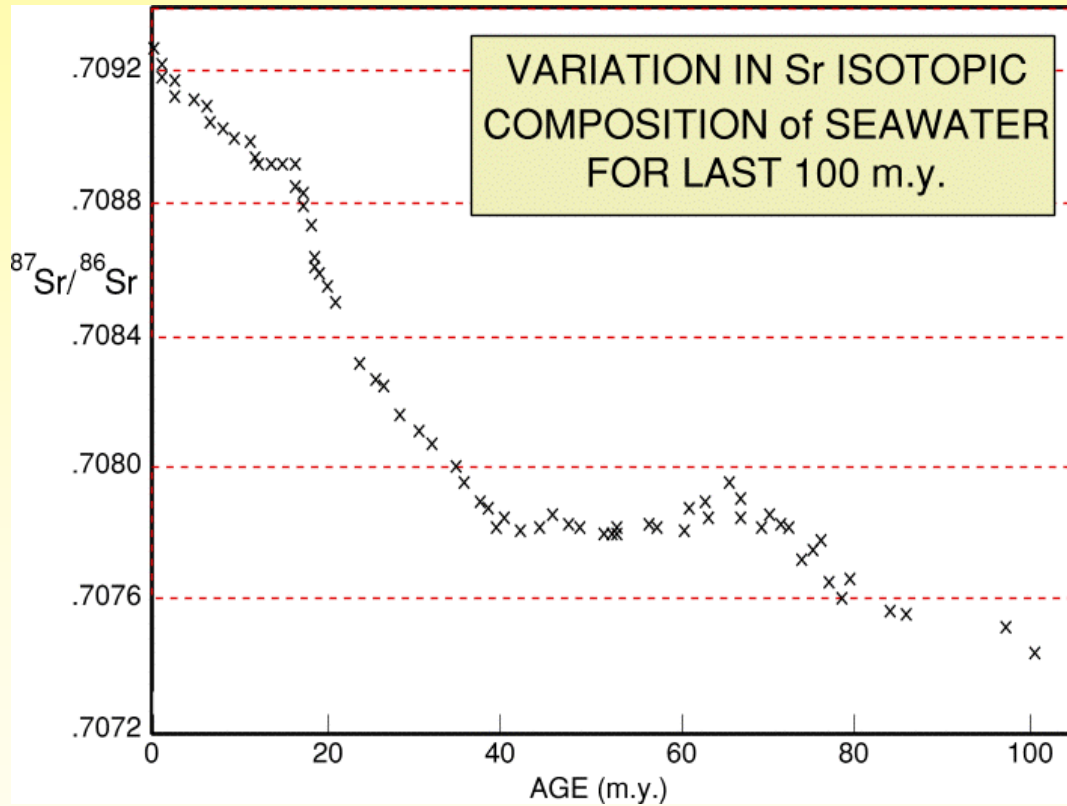


carbonate shells
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.709$



Sr im Meerwasser

Increase in the global ocean $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio since India-Asia collision



Lithium, Beryllium und Bor

Die leichten Elemente

Symbol				Ionen- potential
Ionen- potential				
Li 1.2	Be 5.7	B 15.0		
Na 0.8	Mg 2.5	Al 4.9	Si 11.8	
K 0.6	Ca 1.7	Ga 4.3	Ge 8.3	

Lithium, Beryllium und Bor

Li, Be und B inkompatibel und mobil, lithophil

Li, Be und B werden über Schmelzen und Fluide transportiert

Meerwasser: Quelle und Reservoir für Li, B und Be

Kontinentale Kruste: Li in Glimmer, Bor in Turmalin und Be in ?

Tracer zur Erforschung geodynamischer Prozesse, lang- und kurzzyklische Stoffkreisläufe (z.B. in Subduktionszonen)

Stoffaustausch an Subduktionszonen dabei Isotopenfraktionierung ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$, $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)

Be besitzt ein wichtiges cosmogenes Isotop (^{10}Be)



Li-, Be- und B-Kreislauf

Li-, Be-, B-Stoffkreislauf:

Meerwasser →
ozeanische Kruste →
Subduktionszone →
Fluide →
Mantelkeil →
Schmelze →
Vulkanischer Bogen →
Verwitterung, Erosion →
Meerwasser
(hier schließt sich der
Kreislauf)

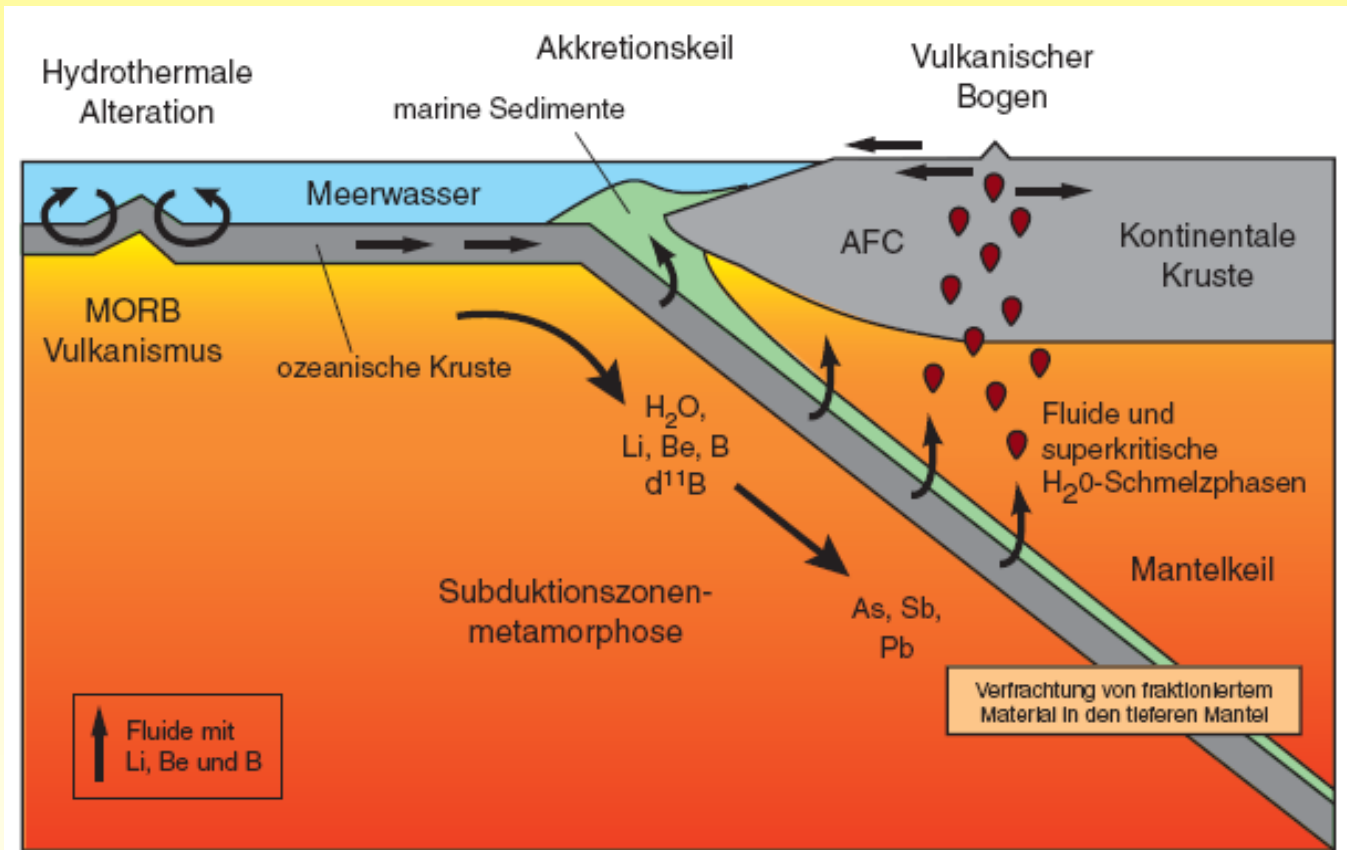


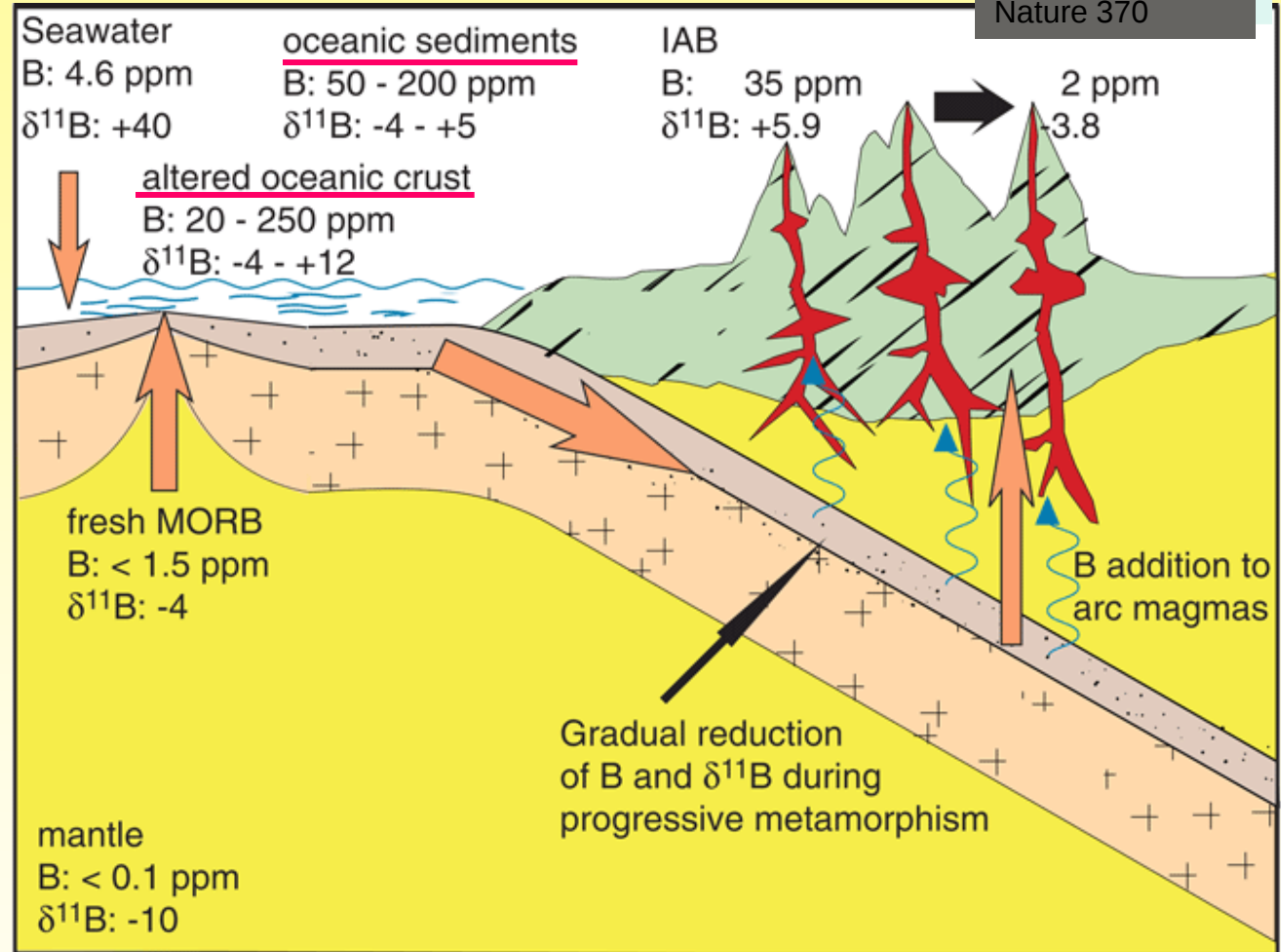
Abb. 1-1 Stoffkreislauf leichter Elemente (Li, Be, B) an Subduktionszonen (nach Bebout 1996)

Li-, Be-, B-Trägerphasen in Subduktionszonen: Tonminerale, Lawsonit, Omphazit, Phengit, Amphibol, Chlorit, Chloritoid, Paragonit, Epidot, Serpentin, d.h. viele OH-haltige Minerale

Bor-Konzentrations- und Isotopenvariation

e.g. Izu arc:
Ishikawa &
Nakamura (1993)
Nature 370

$$\delta^{11}\text{B} = \left\{ \left[\frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{standard}}} \right] - 1 \right\} \times 1000$$



Quelle: GFZ

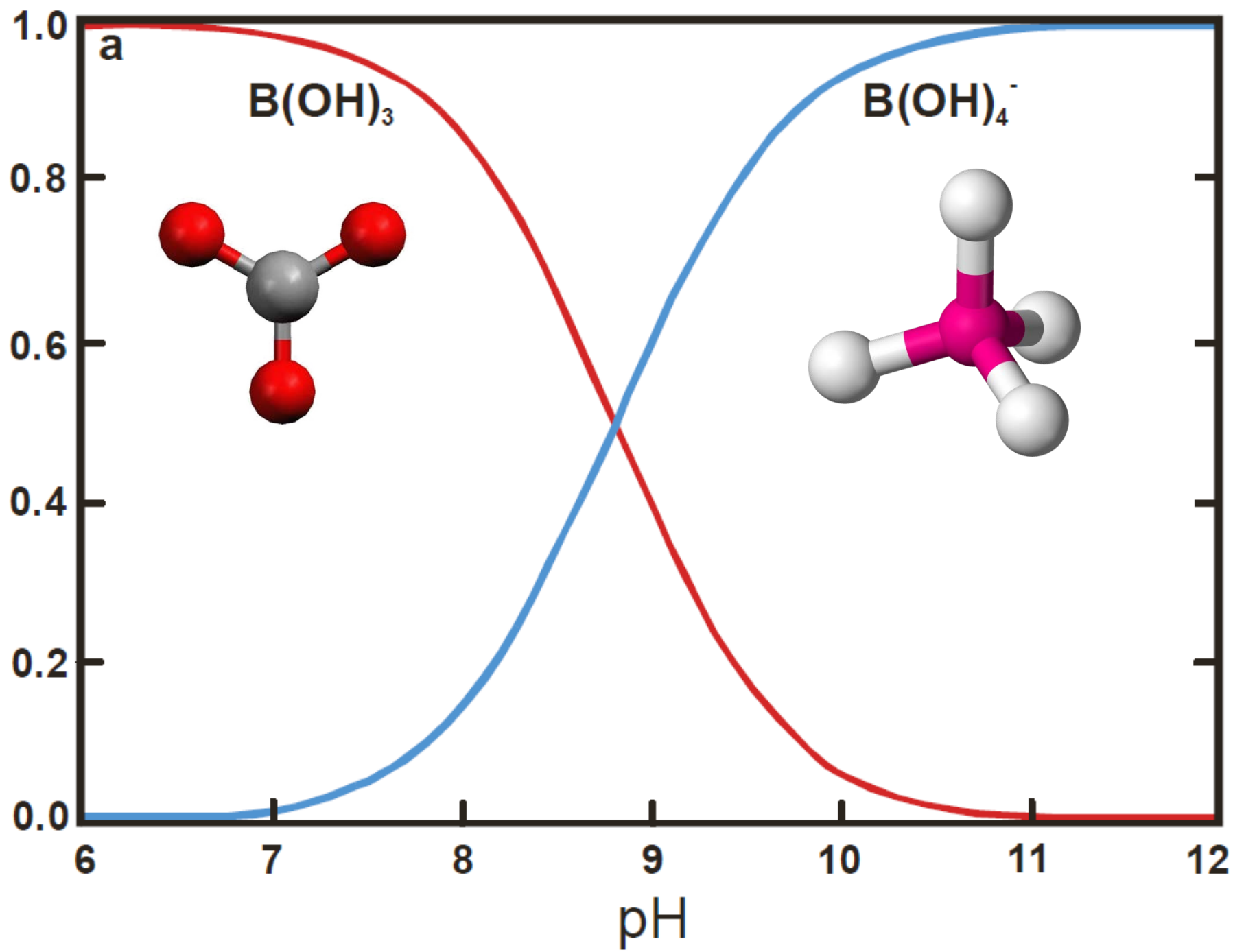
Eine wichtige Quelle für Bor stellt das Meerwasser dar

Alterierte ozeanische Lithosphäre besitzt hohe Bor-Konzentration

Frontale Arc-Magmatite weisen hohe Bor-Gehalte auf

In Subduktionszone entwässern Bor-haltige Fluide und es findet eine (**nicht nur** temperatur-abhängige) B-Isotopenfraktionierung statt

fraction of species



Seltenerd-Elemente (Lanthaniden)

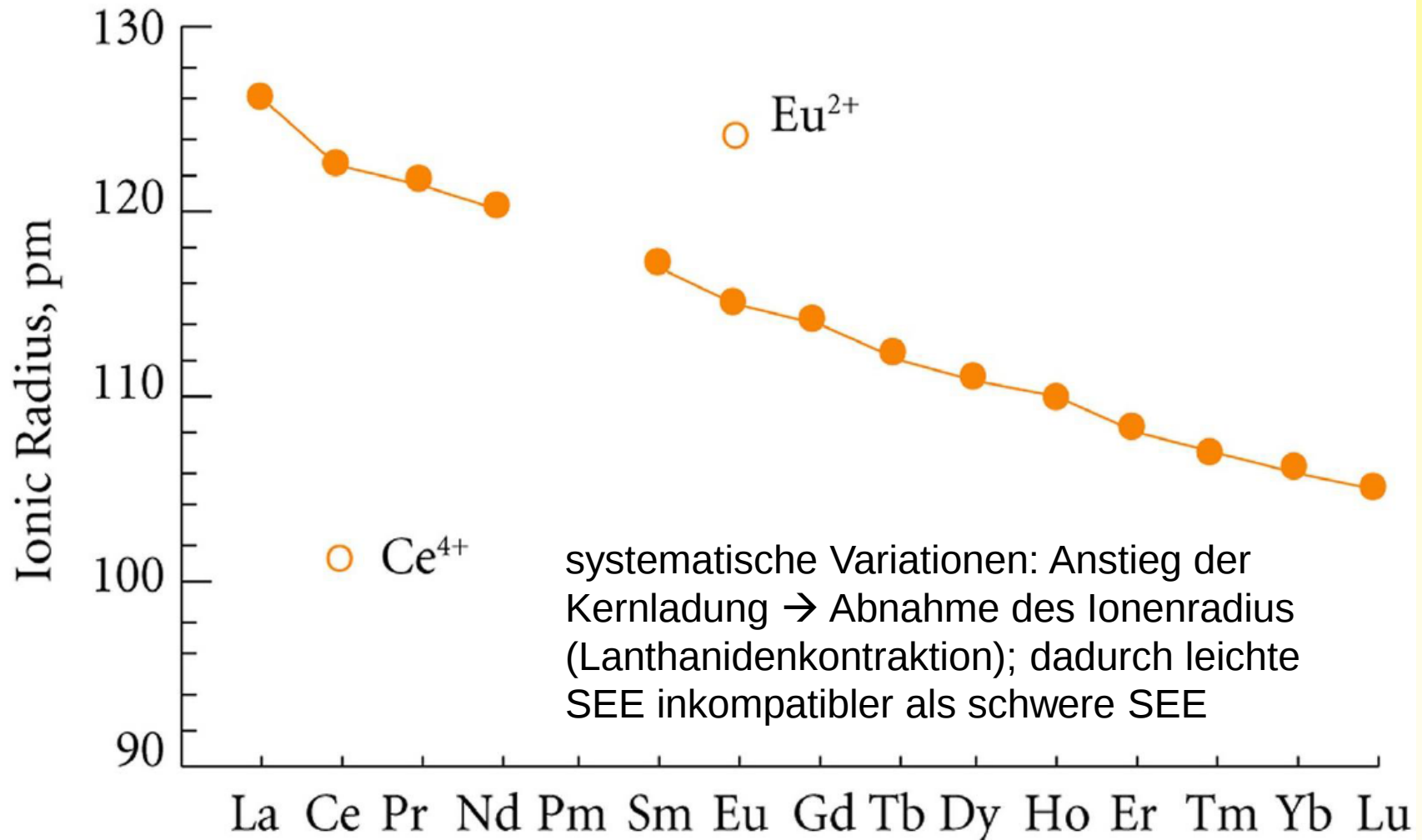
Nach La (also beim Ce) beginnen die Elektronen, die (2x) sieben 4f Orbitale zu besetzen.

Die 4f –Elektronen werden nicht für Bindungen verwendet

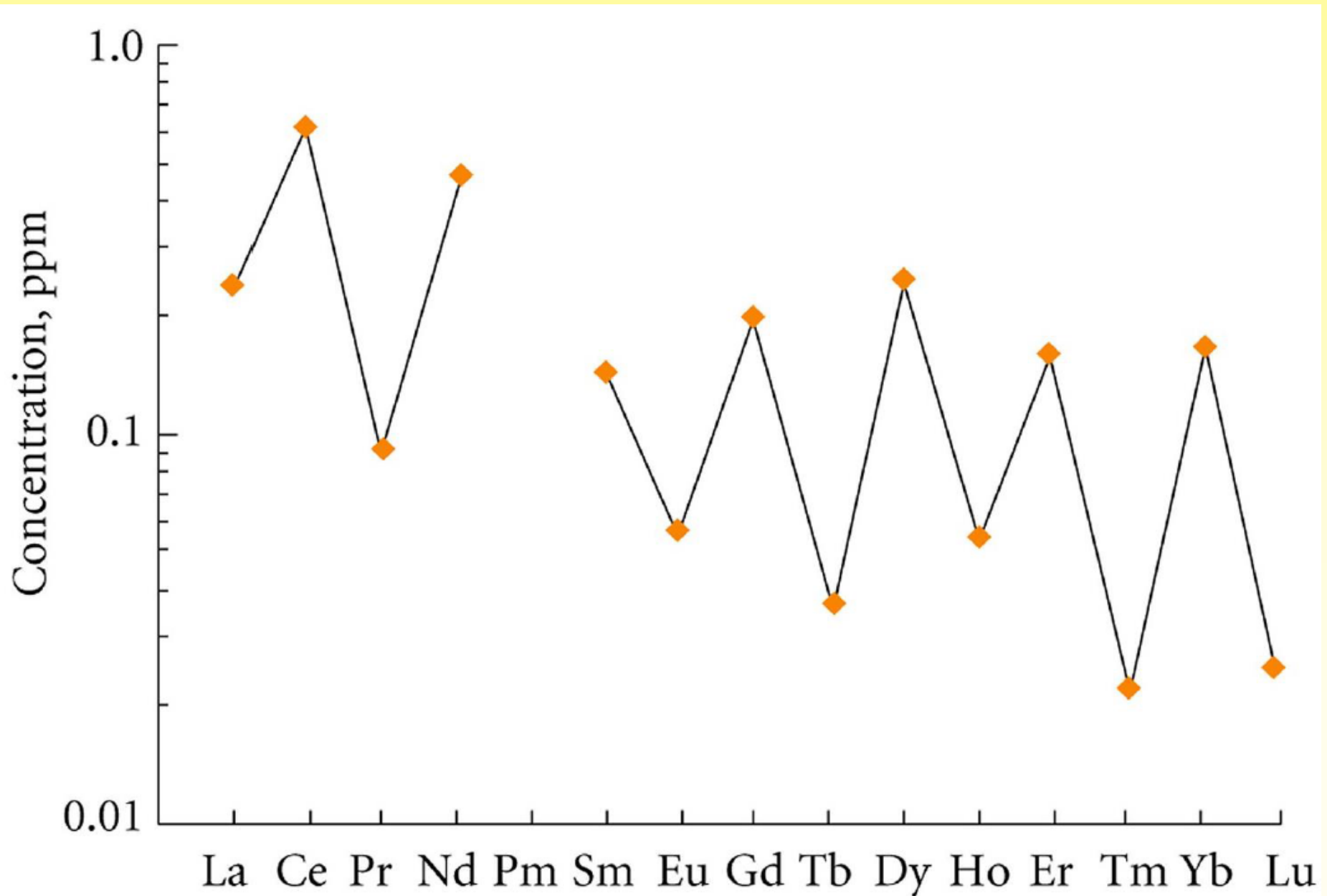
→ ähnliche chemische Eigenschaften der 14 SEE und Lanthan

Seltenerd-Elemente (Lanthaniden)

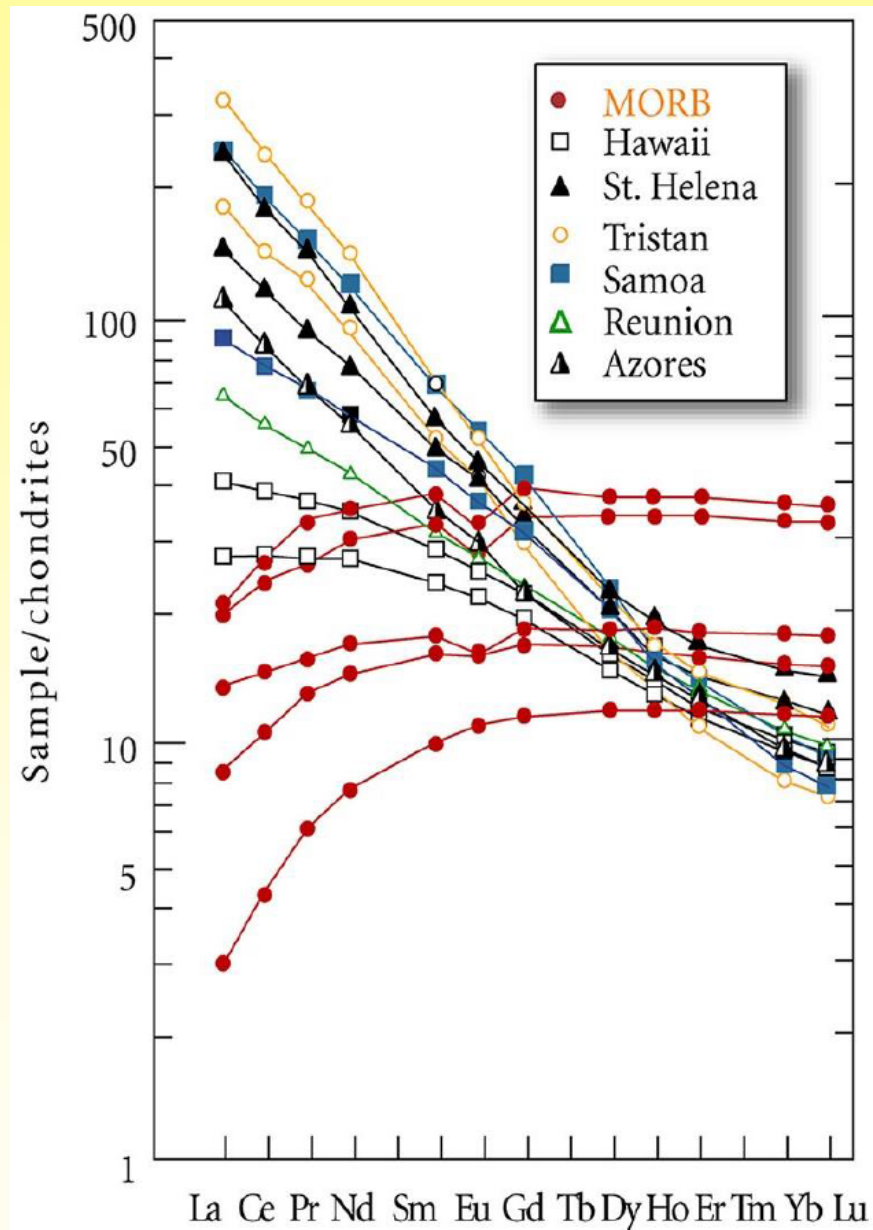
Wieso Normierung?



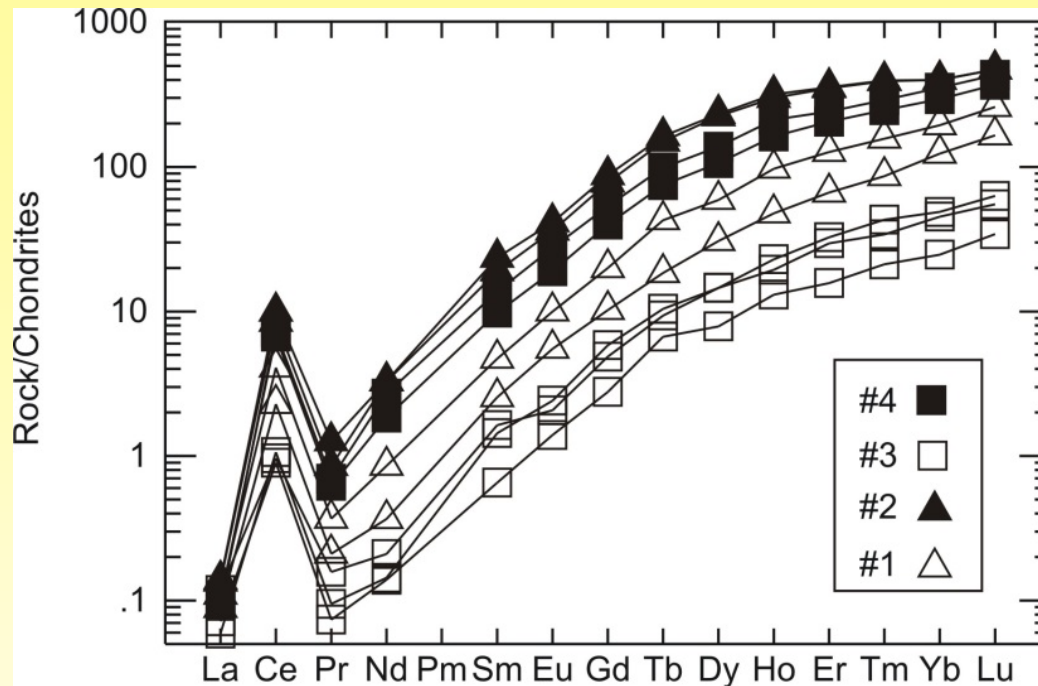
Oddo-Harkins Effekt



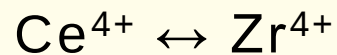
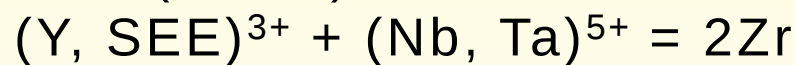
Selten-Erd Diagramm für MORB & OIB



Selten-Erd Diagramm für Zirkon



SEE (La-Lu) substituieren Zr:



Lithium, Beryllium und Bor

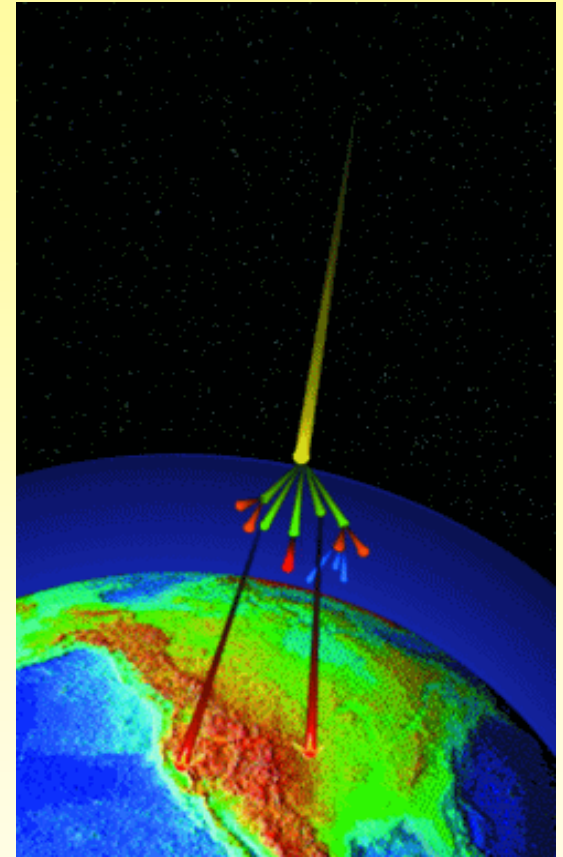
Die leichten Elemente

Symbol				Ionen- potential
Ionen- potential				
Li 1.2	Be⁴ Beryllium	B 15.0		
Na 0.8	Mg 2.5	Al 4.9	Si 11.8	
K 0.6	Ca 1.7	Ga 4.3	Ge 8.3	

Discovery of cosmic-rays



Victor Hess
discovered the
„cosmic rays“ in
his balloon
voyages of
1911-1912
(received Nobel
Prize in physics
in 1936)

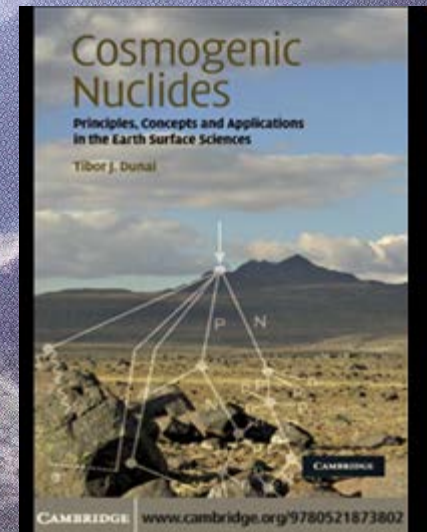
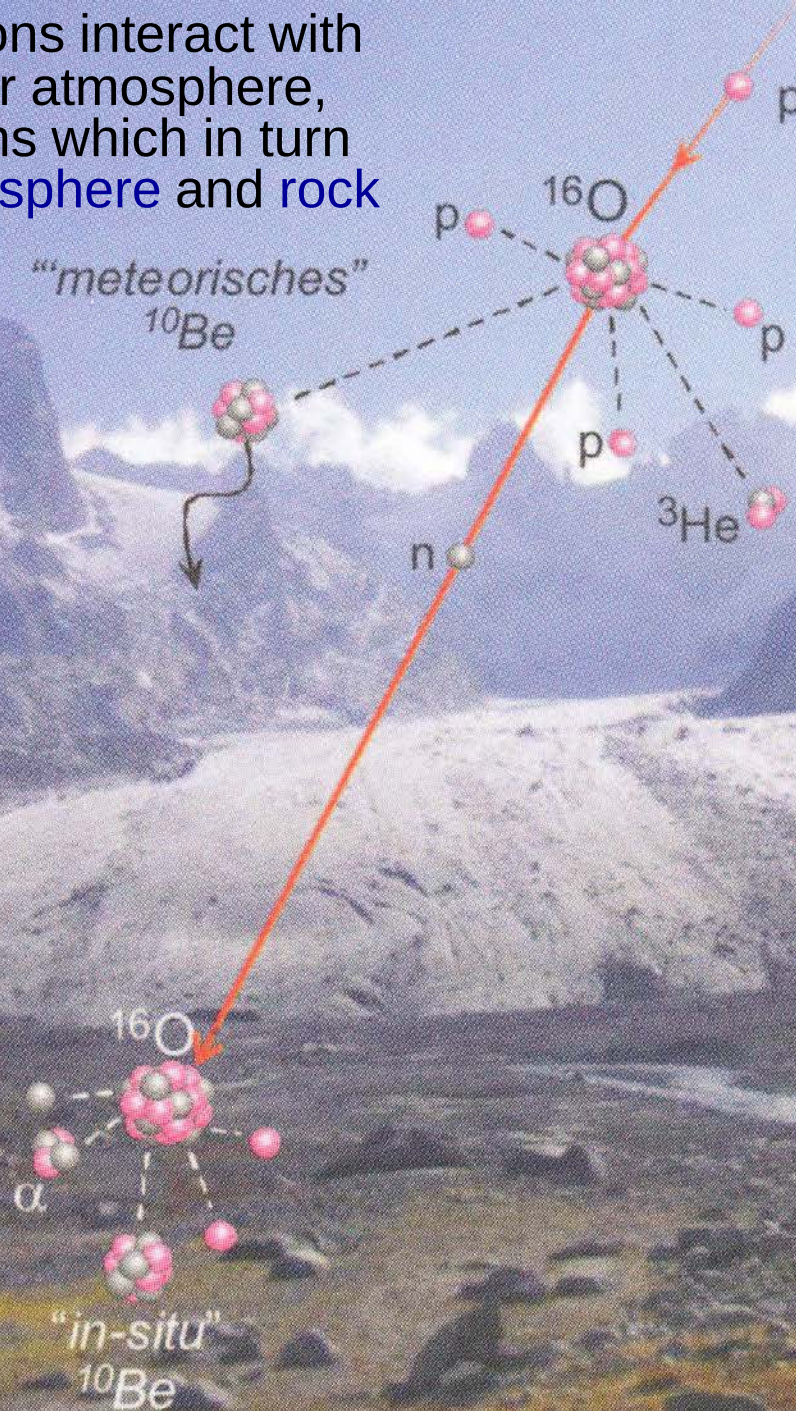


Libby introduced [radiocarbon dating](#) (^{14}C) in 1947 (Nobel Prize in 1960)

Discovery of ^{10}Be , ^7Be (1956-1957) Arnold (Chicago) Peters, Lal (Bombay)

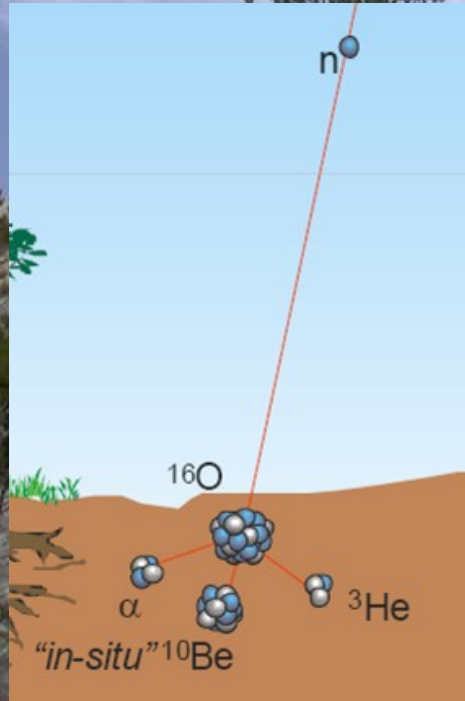
Cosmic rays protons interact with nuclei in the upper atmosphere, producing neutrons which in turn interact with **atmosphere** and **rock surface**

GMIT 33, 2008

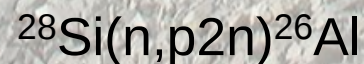
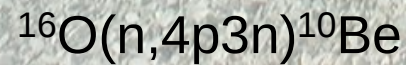


Production of cosmogenic isotopes

Cosmic radiation



Spallation reactions:



Cosmogenic isotopes

Major *in-situ* produced cosmogenic nuclides in terrestrial materials

Isotope	Production rate (atoms / g / year)	Half-life (years)	Target elements in terrestrial rocks
^3He	75 – 100 (olivine)	stable	O, Si, Al, Mg
^{10}Be	5 – 7 (quartz)	1.5×10^6	O, Si, Al, C
^{14}C	18 – 20	5730	C, O
^{21}Ne	18 – 21 (quartz)	stable	Mg, Na, Si, Al
^{26}Al	30 – 36 (quartz)	0.71×10^6	Si, Al
^{36}Cl	8 – 10 (basalt)	0.30×10^6	Cl, K, Ca
^{53}Mn	?	3.7×10^6	Fe

Cerling & Craig (1994) Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 22

Major target minerals:

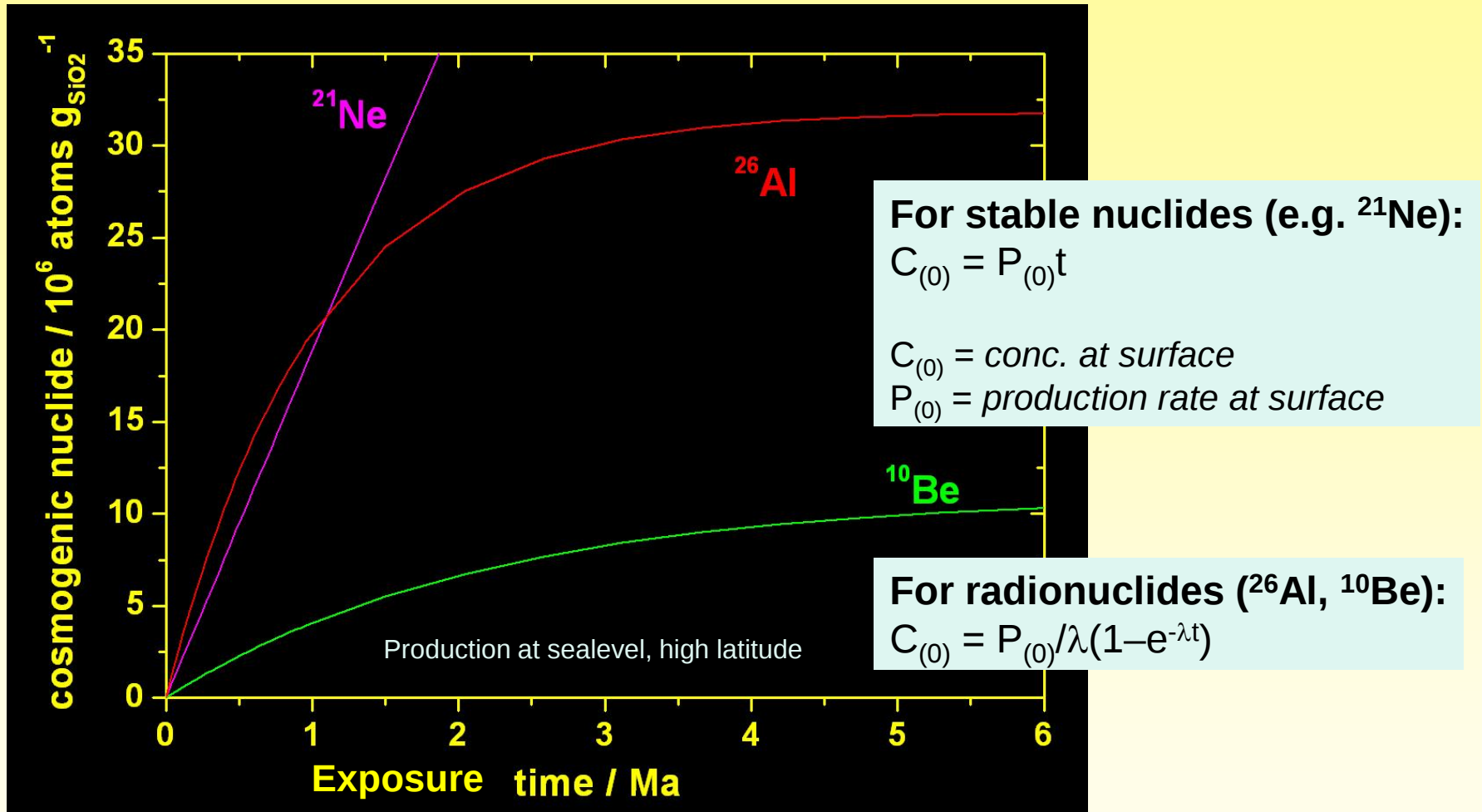
^3He : olivine, pyroxene hornblende

^{10}Be , ^{14}C , ^{21}Ne , ^{26}Al : quartz

^{36}Cl : calcite, K-feldspar

Cosmogenic isotopes are produced in near surface rocks by collisions of high energy neutrons and muons with specific target elements in rocks and minerals. All production rates scaled to sea-level high latitude ($>60^\circ$)

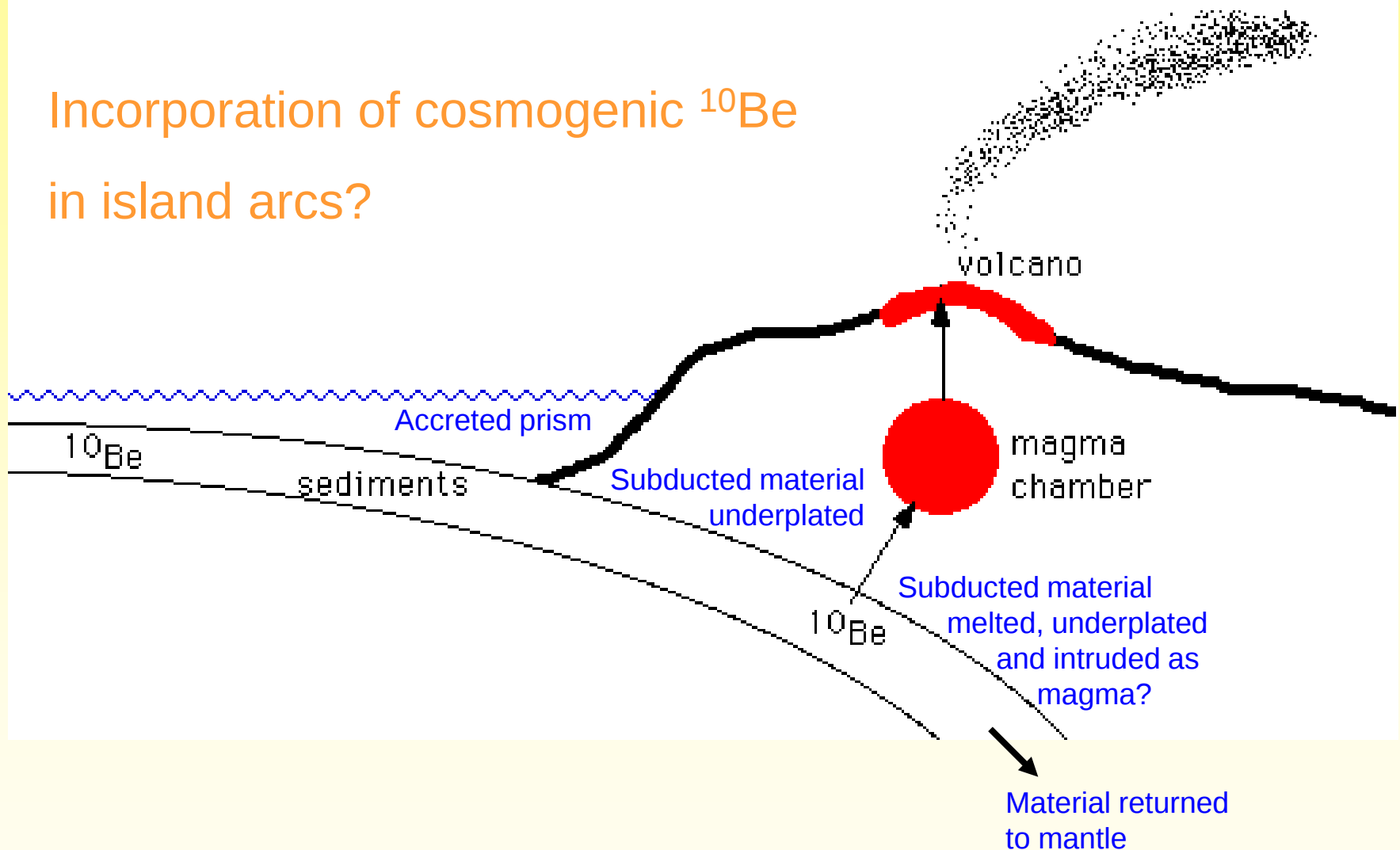
Production rates



build-up of cosmogenic nuclides in case of **no erosion**

^{10}Be

Incorporation of cosmogenic ^{10}Be in island arcs?



Measurement



Accelerator mass spectrometer

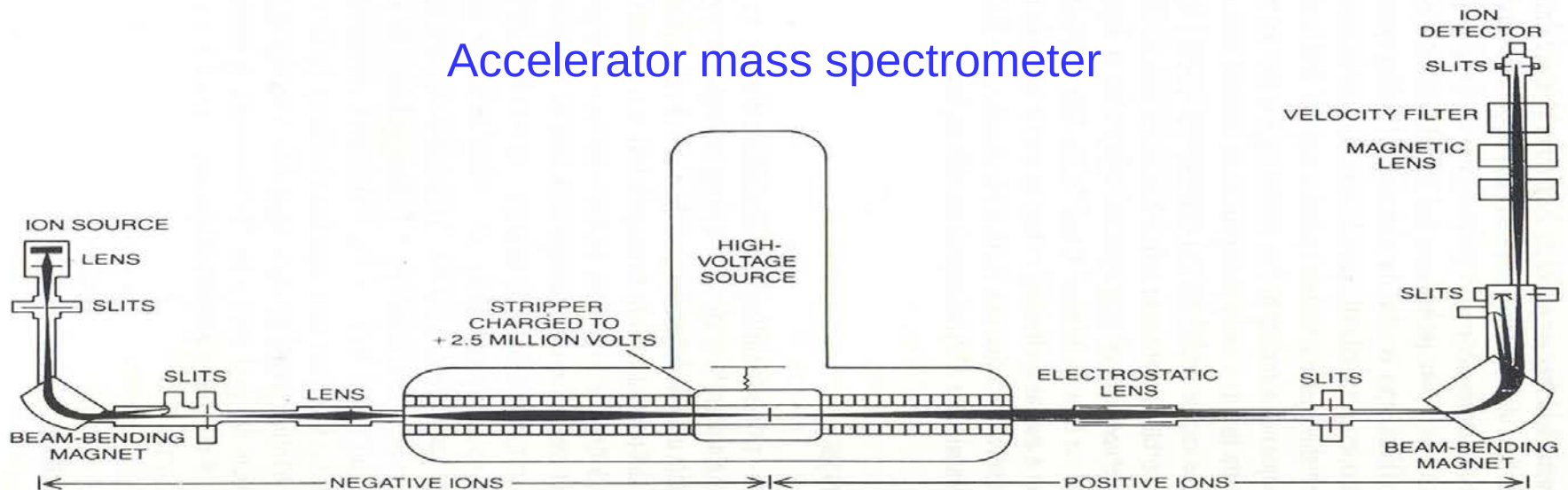
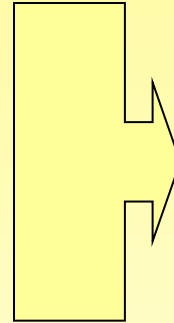


Fig. 37. Principal components of an accelerator mass spectrometer. (After Hedges and Gowlett 1986)

AMS has a factor of a million lower detection limit for ^{14}C , ^{36}Cl , ^{10}Be , ^{26}Al compared to counting methods

Applications

1. Dating Quaternary basalt volcanism
2. Timing of landslides
3. Tectonic displacement
4. Glaciers and ice-sheets
5. Meteorite impacts
6. Sedimentation rates
7. Ground water dating
8. (Sea water dating)
9. Age of landscapes
10. Erosion rates

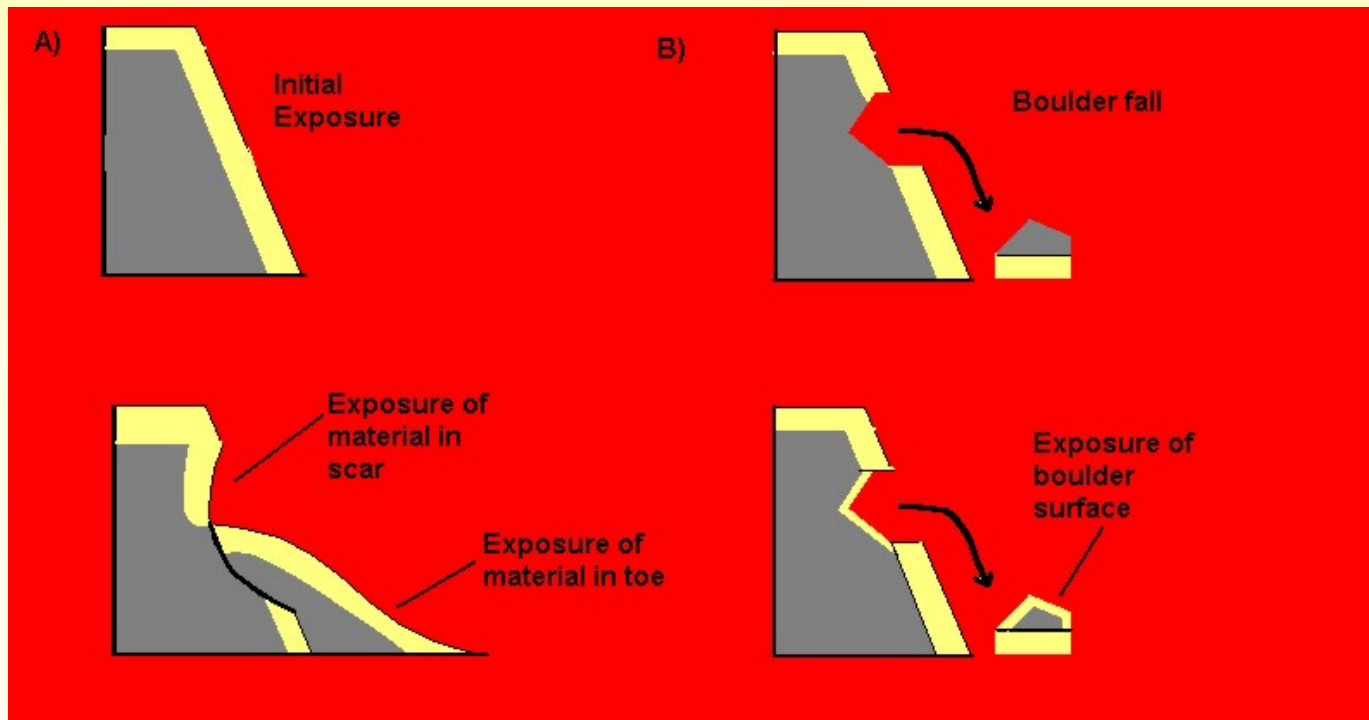


Exposure age
dating

2. Timing of landslides

A: After landslide, cosmic rays build up in the rocks exposed in the landslide scar and on the surface of the deposit

B: after boulder fall, cosmogenic isotopes build up on the upper surface of the boulder and in the scar left behind



2. Timing of landslides



4. Glaciers and ice sheets

Pasterzenzunge, Großglockner (3798 m)



1900



2000

Assuming that boulders have been exposed continuously since the retreat of the ice, the glacial retreats can be dated

5. Meteorite impacts

Dating a hole in the ground



The Barringer Meteorite Crater of the Arizona desert.

49.2 ± 1.7 ka, based on ^{10}Be and ^{26}Al exposure age of samples from the crater walls and ejecta blocks at the crater rim (*Nishiizumi et al. 1991*).

49 ± 0.7 ka, based on ^{36}Cl exposure age of for dolomite ejecta on the crater rim (*Phillips et al. 1991*).

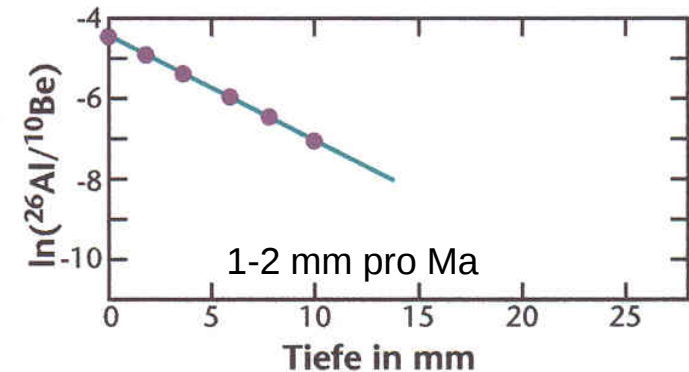
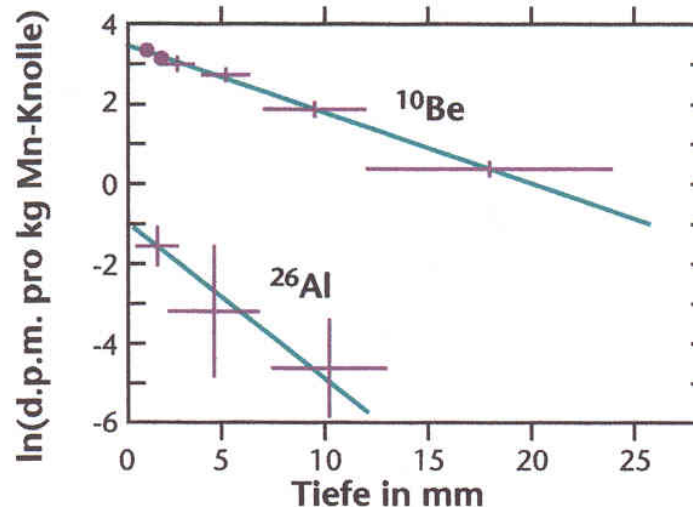
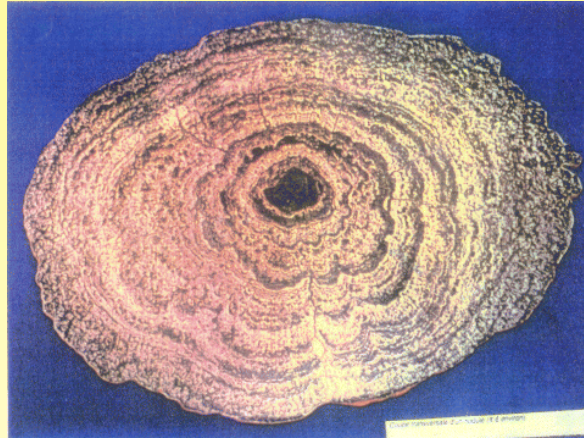


6. Sedimentation and growth rates

Manganese nodules

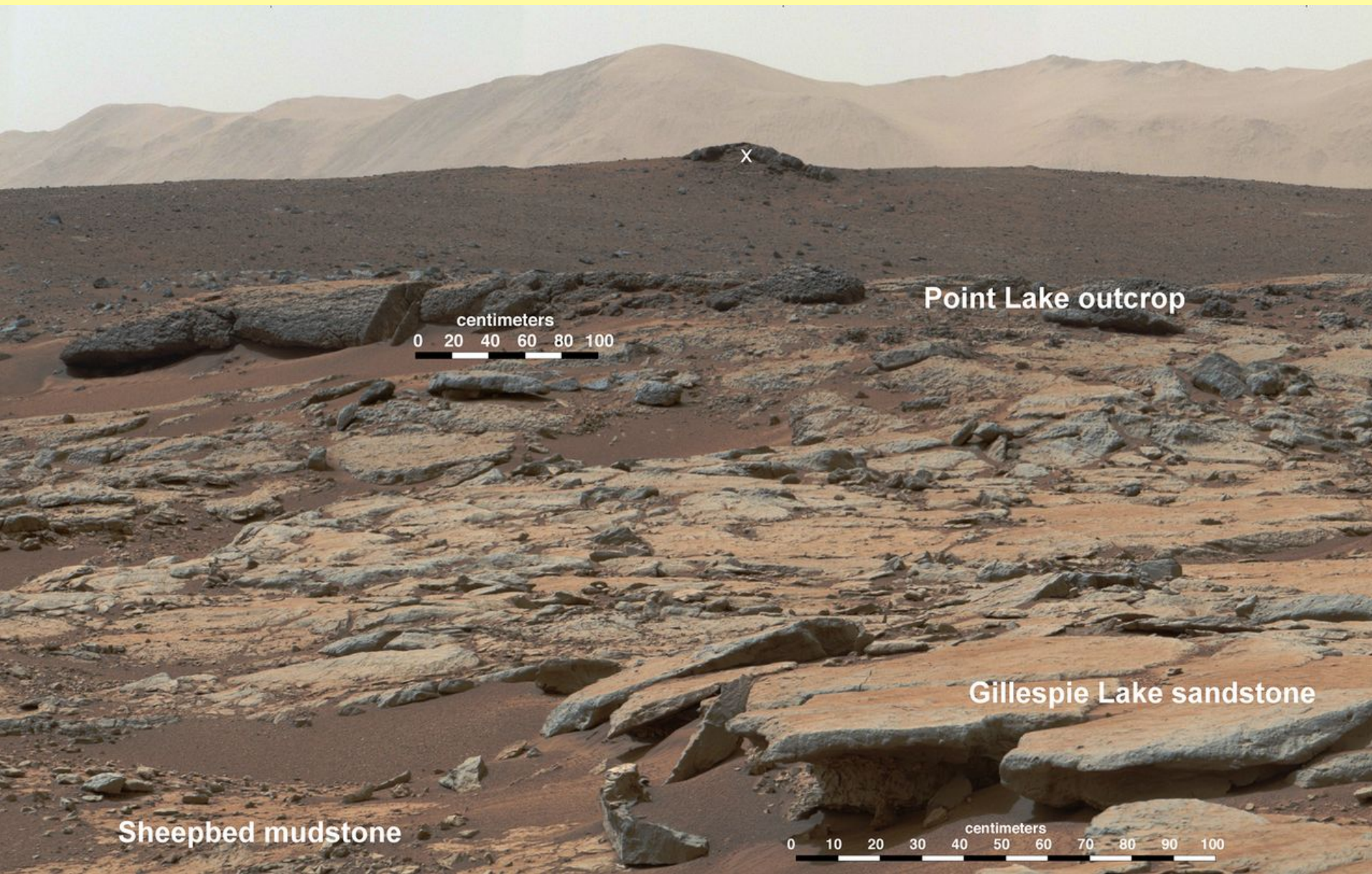
Manganese nodules are dark, potato-shaped little balls where metals and other minerals have accumulated around a core.

They contain a relatively high percentage of metals, i.e. **Nickel, Copper, Cobalt, Manganese** and **Iron** and are mostly found in water depths of 4000-6000 metres a few thousand km from the closest continent shores.



9. Age of landscapes

Martian surface: 78 ± 30 Ma (*Farley et al. 2013 Science 24*)

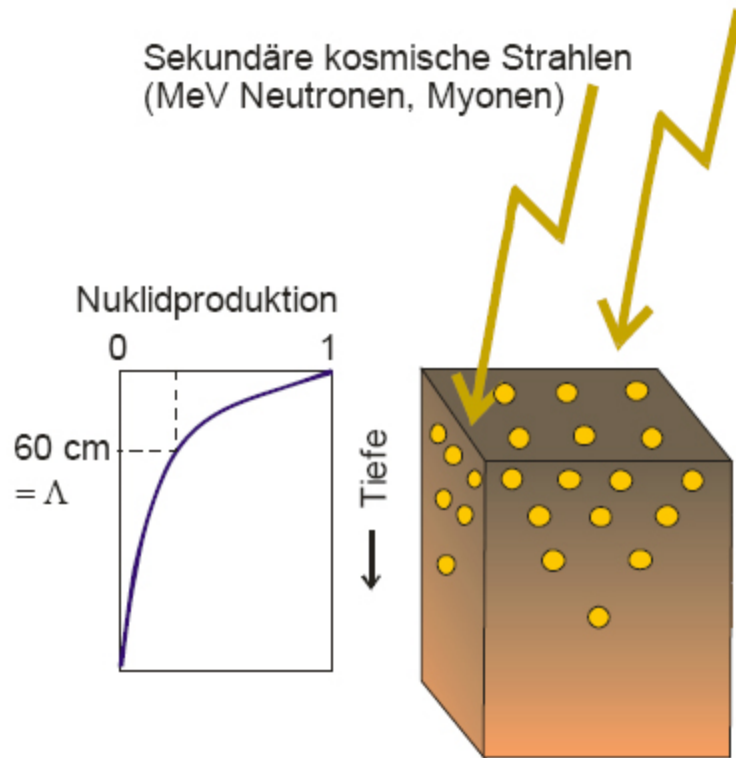


10. Catchment wide denudation rates



10. Catchment wide erosion rates

Erosionsraten aus *in situ*-produzierten kosmogenen Nukliden



$$C = \left(\frac{P_0}{\varepsilon/\Lambda + \lambda} \right)$$

ε : Erosionsrate

C : Nuklidkonzentration

P_0 : Nuklid Produktionsrate
an der Gesteinsoberfläche

Λ : Mittlere Abschirmtiefe

λ : Zerfallskonstante

10. Catchment wide erosion rates

derived from river loads:

derived from alluvial sediments:

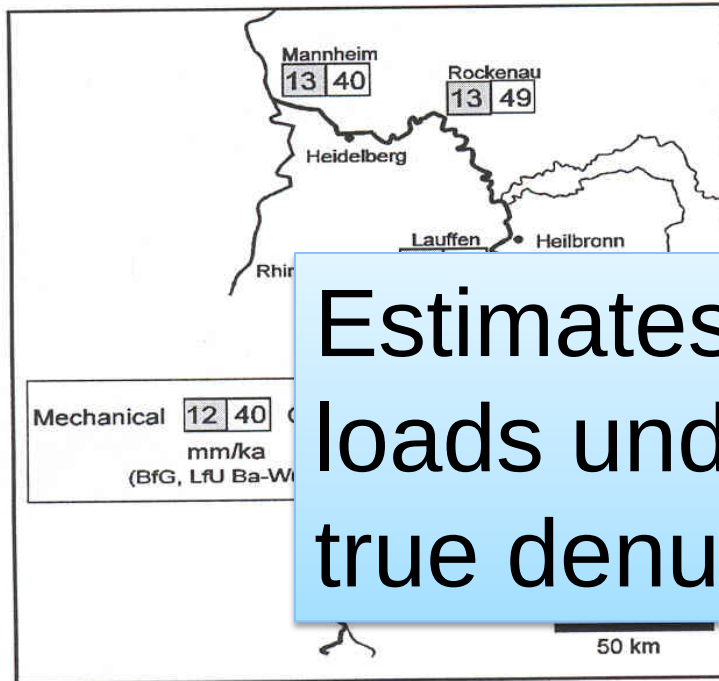


Fig. 1: Neckar denudation rates from river load data

von Blanckenburg et al.

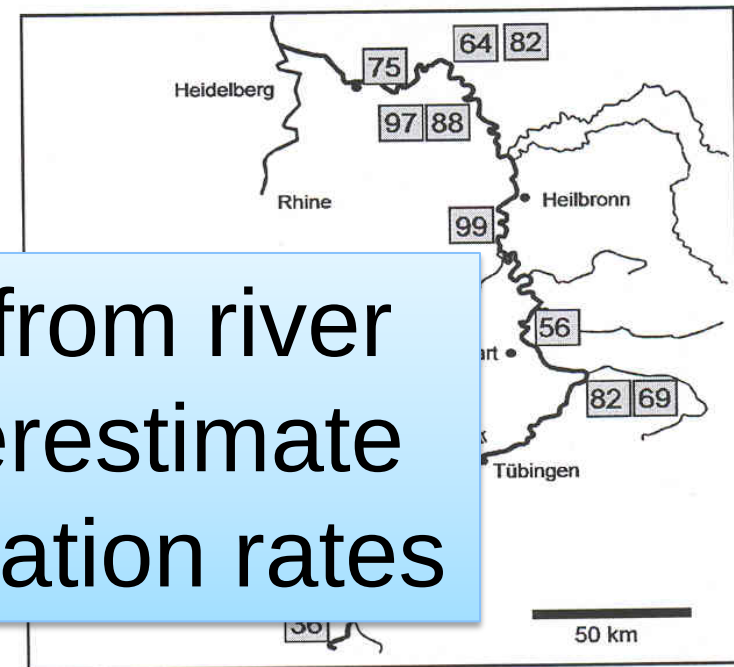
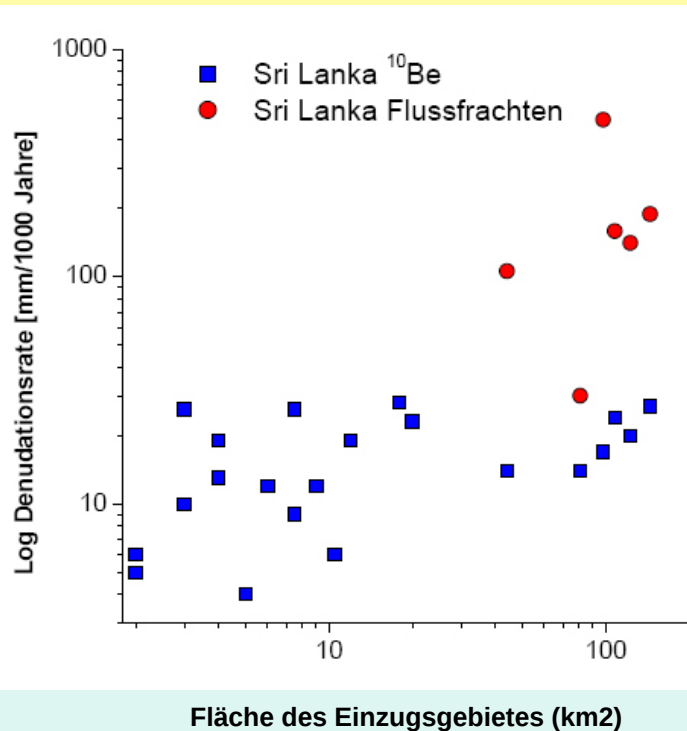


Fig. 2: Neckar total denudation rates from cosmogenic nuclides

Cosmogenic isotopes measure total denudation rate - chemical part and physical part

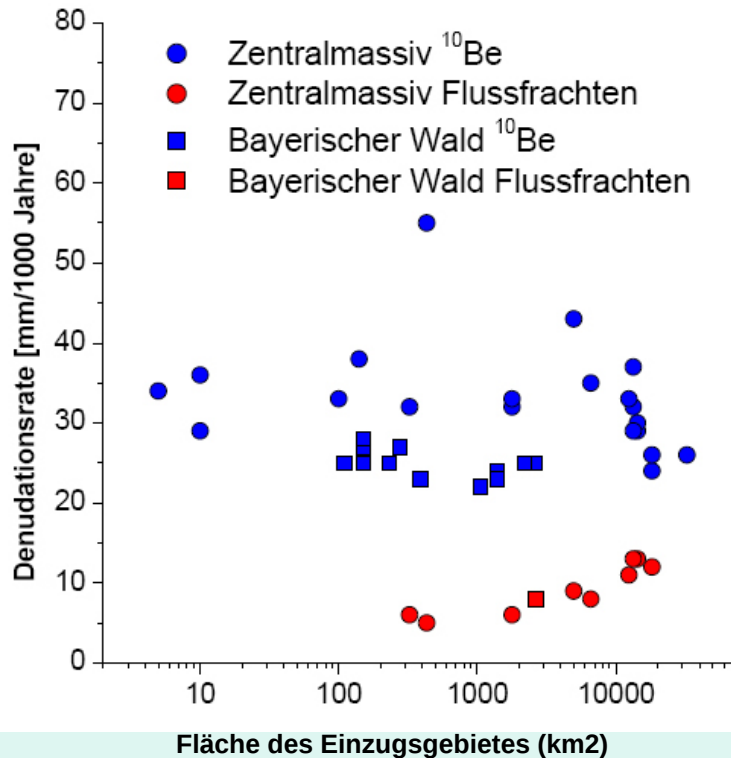
10. Catchment wide erosion rates



Sri Lanka:
antropogenic
increase of soil
erosion

von Blanckenburg 2008 GMIT 33

10. Catchment wide erosion rates



von Blanckenburg 2008 GMT 33

European midlands:

Higher denudation rates
as in Sri Lanka!

Why?????

Quaternary tectonic
activity (uplift and rift
formation) in central
Europe

Sri Lanka: stable shield
area

Kohlenstoff

Kohlenstoff zeigt enorme Vielfalt an Verbindungen

Chemie des Kohlenstoffs → organische (Geo)chemie

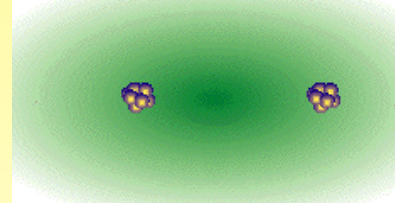
Elementarer Kohlenstoff in der unbelebten Natur nicht häufig,
aber wertvoll → **Diamant, Graphit**



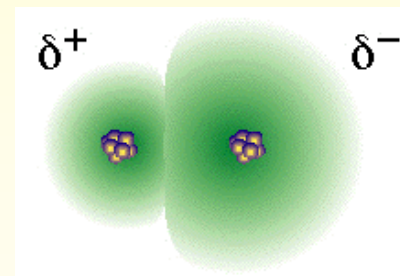
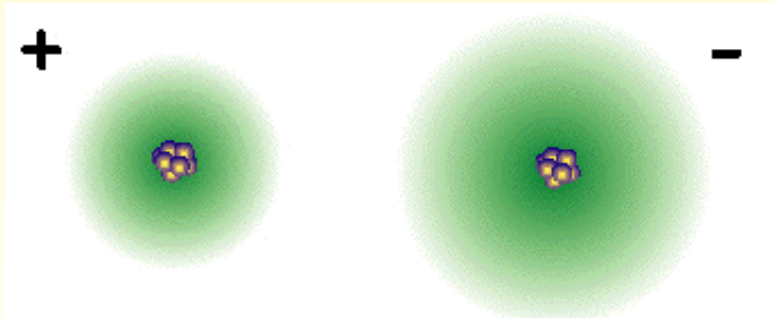
Kohlenstoff am häufigsten in **Karbonatgesteinen**

Kovalente Bindung

- Alternative zur Ionenbindung oder Elektronentransfer-Bindung. In einer idealen kovalenten Bindung werden zwei Valenzelektronen zwischen zwei Atomen gleichmäßig aufgeteilt
- Reine kovalente Bindungen nur bei Verbindungen gleicher Atome
z.B. H_2 , O_2 , N_2



- Atome unterschiedlicher Elemente teilen Elektronen nicht vollständig miteinander. Elektronenwolke nicht symmetrisch verteilt und es tritt eine gewisse Polarisierung auf (kovalente Bindung ist orientiert bzw. gerichtet).



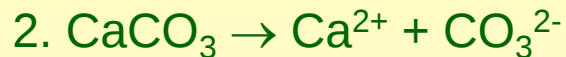
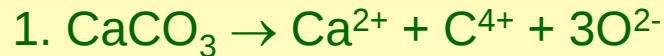
Ionenbindung vs. kovalente Bindung

Wieso ist der Bindungstyp wichtig?

Beispiel: Lösung von Calcit, CaCO_3 :

Hat Einfluß auf CO_2 -Kreislauf und Treibhauseffekt

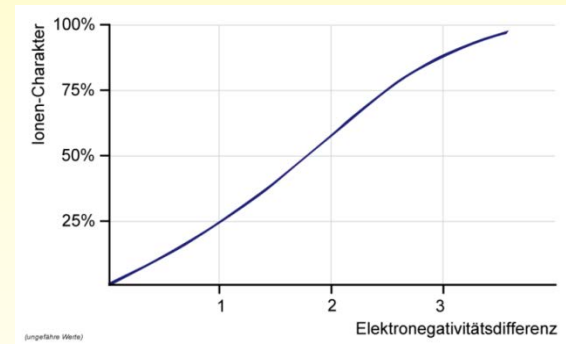
prizipiell zwei Möglichkeiten:



C–O Bindung sind stark covalent $\Delta_{\text{Elektronegativität}} = 3.5 - 2.5 = 1$ (c. 22% ionisch)

Bindungen lösen sich **nicht** in H_2O .

erst bei Temperaturen $>900^\circ\text{C}$ zerfällt das Karbonat



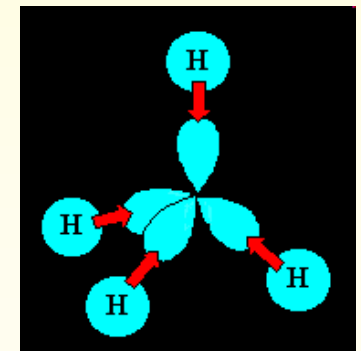
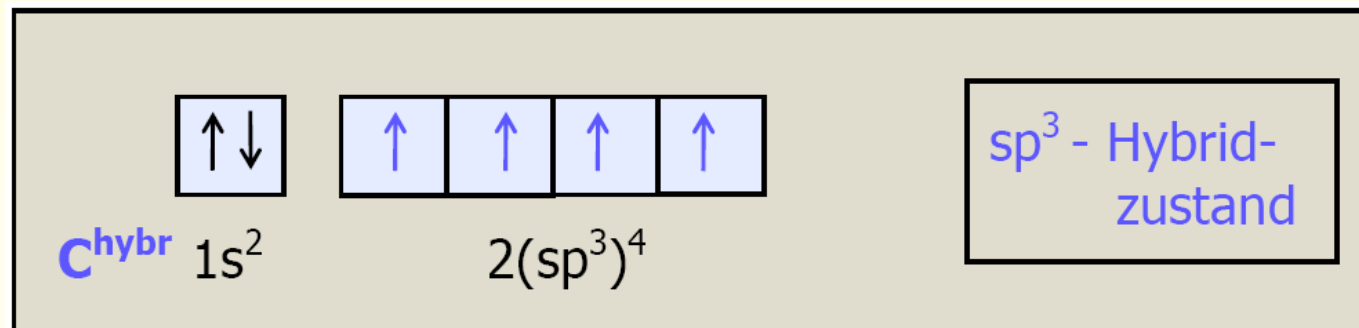
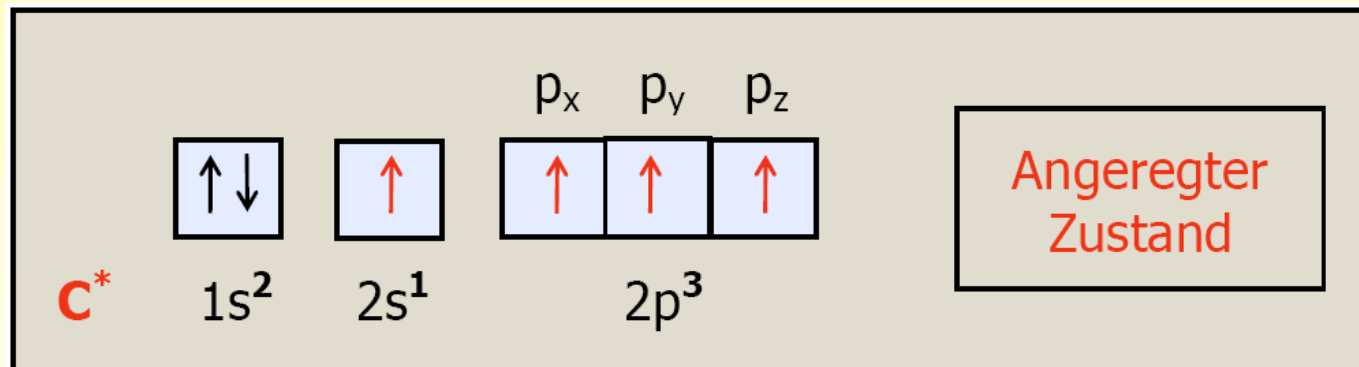
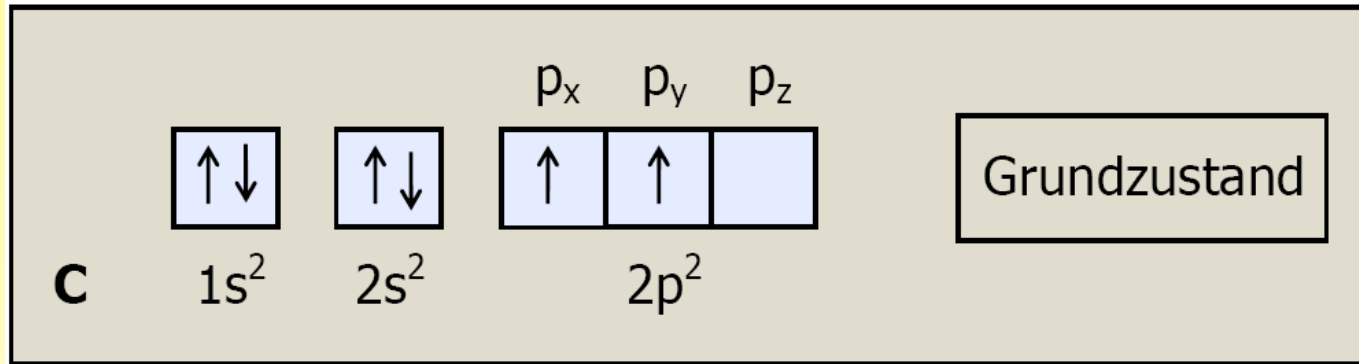
Ca– CO_3 Bindung ist stark ionisch

Eigenschaft: ionische Bindungen lösen sich in einem polaren

Lösungsmittel wie Wasser. (Ionenbindung – beruht auf elektrostatischen Anziehungskräften - bricht zusammen)

Vierbindigkeit des Kohlenstoffs

Methanbindung – sp^3 Hybridisierung



Kohlenwasserstoffe

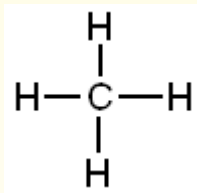
Stoffgruppe von C_mH_n -Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen

Fossile Brennstoffe: Braunkohle, Steinkohle, Erdgas, Erdöl
aus Abbauprodukten von toten Pflanzen und Tieren entstanden

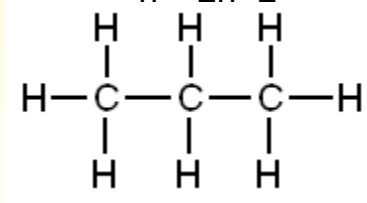
Methan ist der einfachste Vertreter der Kohlenwasserstoffe und Hauptbestandteil des Erdgases und der Gashydrate

Alkane: gesättigte org. Verbindungen, die nur aus Einfachbindungen aufgebaut sind

Methan,
 CH_4



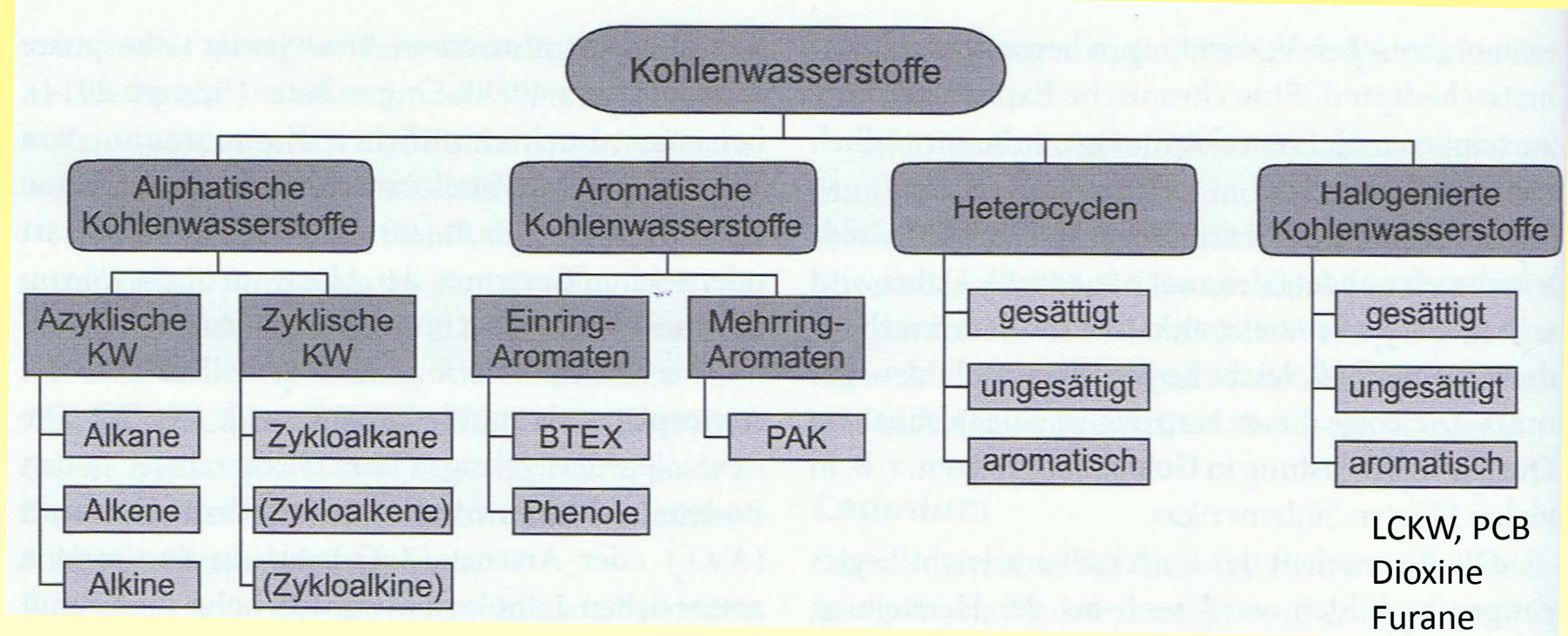
Propan,
 C_nH_{2n+2}



ungesättigte org.
Verbindungen,
z.B. Benzolring

Benzolring
 C_6H_6





Aliphatische KW: Moleküle mit einem oder mehreren offenen, kettenförmigen Kohlenwasserstoffresten. Bestehen ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoffatomen

Azyklische KW: in geraden oder verzweigten Ketten miteinander verbunden.

Zyklische KW: enthalten ringartige Bindungen.

Aromatische KW: Kohlenwasserstoffe mit Ringsystemen

Heterozyklen: enthalten im Ring andere Elemente neben C-Atomen

BTEX = **B**enzol, **T**oluol, **E**tlybenzol, **X**ylol

PAK = polyzyklische aromatische KW

LCKW = leichtflüchtige chlorierte KW, PCB = polychlorierte Biphenyle

Aliphatische Kohlenwasserstoffe (Alkane)

gesättigte Kohlenwasserstoffe mit C-C-Einfachbindungen

Name	Summenformel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Flammpunkt
Methan	CH ₄	-182 °C	-161 °C	
Ethan	C ₂ H ₆	-183 °C	-89 °C	-135 °C
Propan	C ₃ H ₈	-190 °C	-42 °C	-104 °C
Butan	C ₄ H ₁₀	-135 °C	-0,5 °C	-60 °C
Pentan	C ₅ H ₁₂	-130 °C	+36 °C	-49 °C
Hexan	C ₆ H ₁₄	-95 °C	+69 °C	-23 °C
Heptan	C ₇ H ₁₆	-91 °C	+98 °C	-4 °C
Octan	C ₈ H ₁₈	-57 °C	+126 °C	+12 °C
Nonan	C ₉ H ₂₀	-54 °C	+151 °C	+31 °C
Decan	C ₁₀ H ₂₂	-30 °C	+174 °C	+46 °C
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	-12 °C	+215 °C	+74 °C
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	+18 °C	+287 °C	+135 °C
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	+22 °C	+302 °C	+155 °C

Die ersten vier sind gasförmig, danach sind sie flüssig und werden bei langen Kettenlängen und steigender Molekülmasse zunehmend zähflüssig.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe (Alkane)

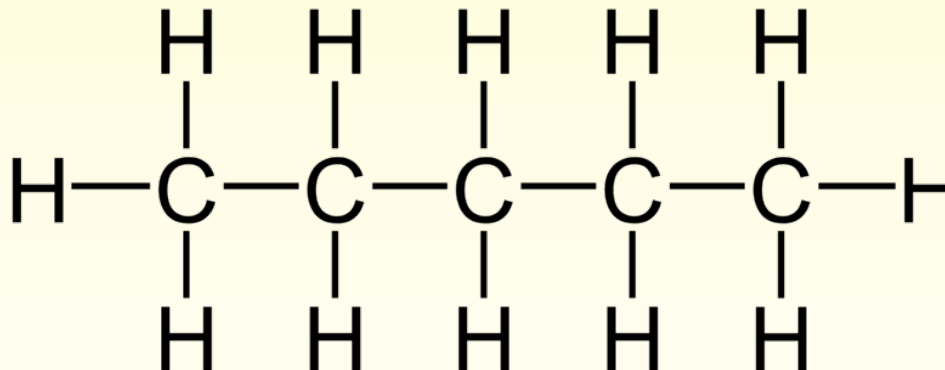
gesättigte Kohlenwasserstoffe mit C-C-Einfachbindungen

MKW (Mineralölkohlenwasserstoffe)

Eingesetzt im Heizöl, Benzin und Diesel und in der Metallverarbeitung

Geringe Mengen reichen aus, um das Trinkwasser geschmacklich zu beeinflussen

Beispiel: Pentan C_5H_{12}

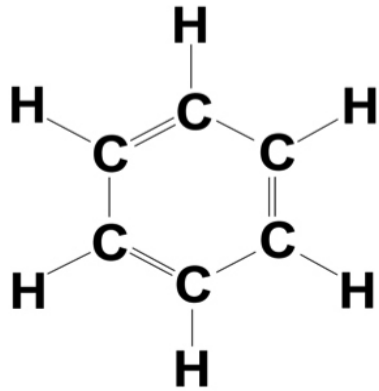


Aromatische Kohlenwasserstoffe

Zyklische KW Verbindungen mit C-Doppelbindungen

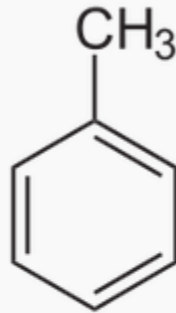
1. BTEX Gruppe (Einringaromaten)

Bestandteile des Benzins; haut- und schleimhautreizend. Toluol ist fruchtschädigend, Benzol wirkt giftig.



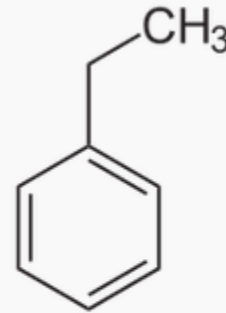
Benzol

Sdp. 80 °C



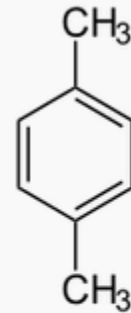
Toluol

Sdp. 111 °C



Ethylbenzol

Sdp. 136 °C



para-Xylol

Sdp. 138 °C

Neben Einring- existieren auch Mehringaromaten (polyzyklische Aromaten)

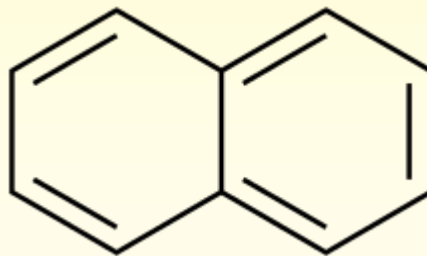
Aromatische Kohlenwasserstoffe

Zyklische KW Verbindungen mit C-Doppelbindungen

2. **PAK** (polyzyklische aromatische KW) bestehen also aus mehr als einem Ring

Sind in Mineralölen, Bitumen, Pech, Teer und Ruß enthalten, also in Produkten, die zur Straßenbefestigung, zur Isolation und zur Imprägnierung von Holz eingesetzt wurden.

Als krebserregend eingestuft.



Naphtalin ($C_{10}H_8$)

Halogenierte Kohlenwasserstoffe

Wasserstoffatome durch ein Halogen, meist Chlor (**CKW**), oder Chlor und Fluor (**FCKW**) ersetzt

LCKW – leichtflüchtige chlorierte KW (kettenförmige aliphatische KW)

Tetrachlorethen (Trivialname Per) und Trichlorethylen (Tri) zur Entfettung von Metallteilen und als Lösungsmittel in der Industrie. Beide Stoffe sind als krebserzeugend eingestuft.

Zwei bekannte Substanzen dieser Gruppe: Methylchlorid (CH_3Cl) und Chloroform (CHCl_3)

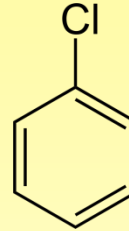
FCKW – Fluorchlorkohlenwasserstoffe



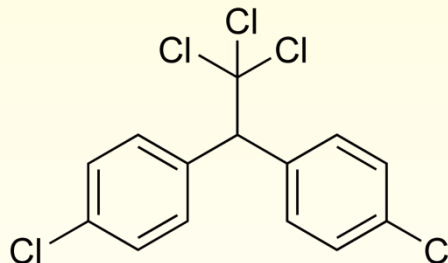
Halogenaromaten

Ringverbindungen, in denen Wasserstoffatome gegen Halogen ersetzt werden

Chlorbenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) Lösungsmittel
verwendet für Öle, Fette, Harze



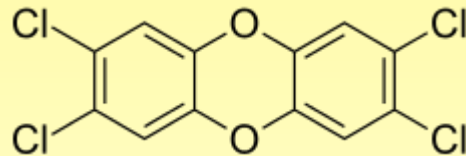
DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan, $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$)
war es jahrzehntelang (c. 1940-1970) das weltweit meistverwendete
Insektizid. Wurde auch am Menschen zur Entlausung verwendet.



Dioxine & Furane

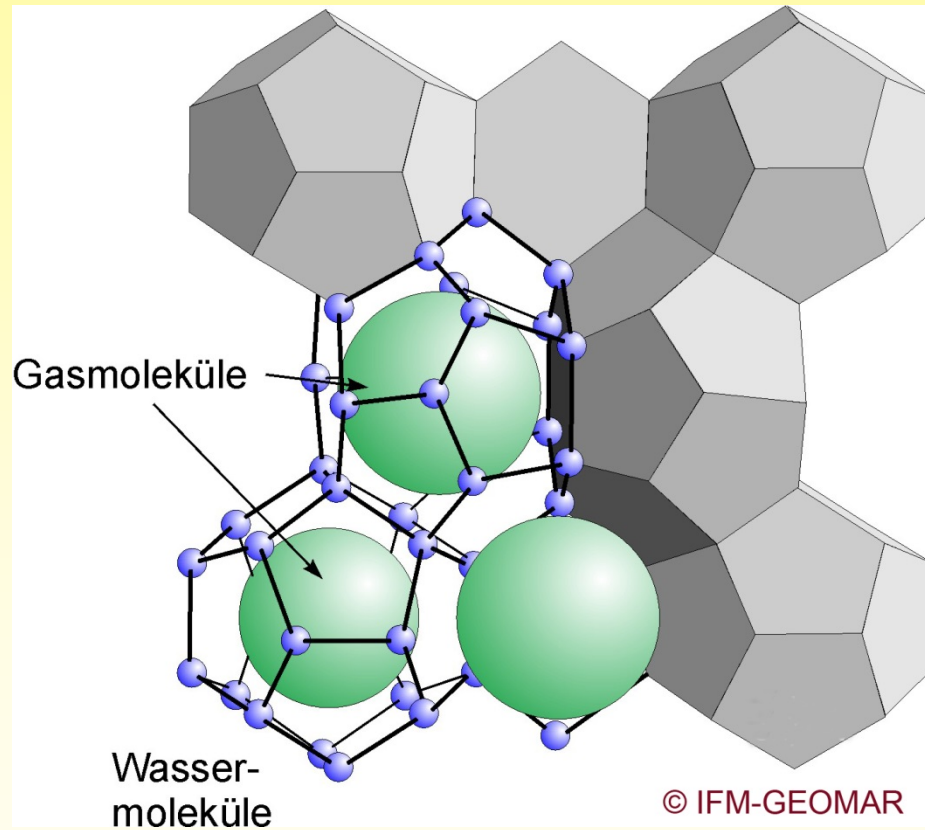
Sauerstoffhaltige Derivate von halogenierten KW

Persistente organische Schadstoffe - werden in der Umwelt kaum abgebaut.



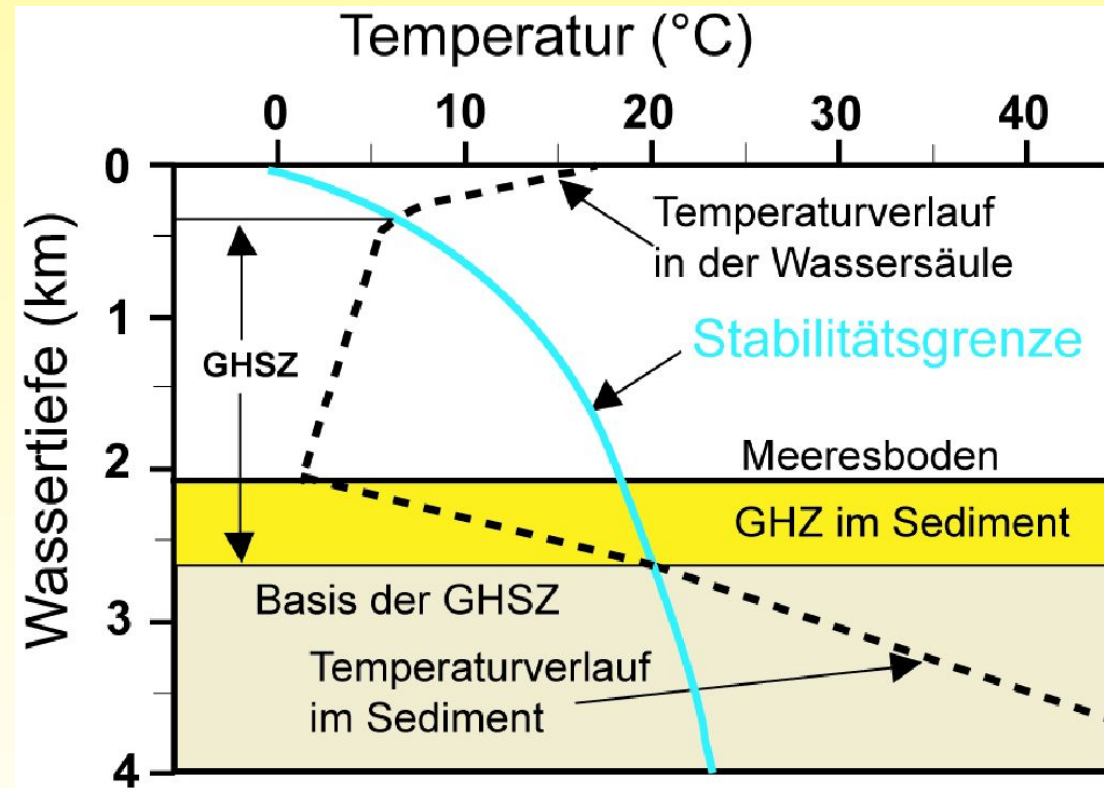
Gashydrate

Bei Gashydratfreisetzung
Methanoxidsreaktion:
 $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Gashydrate

Bei Gashydratfreisetzung
Methanoxidationsreaktion:
 $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Gashydrate

Methanquellen

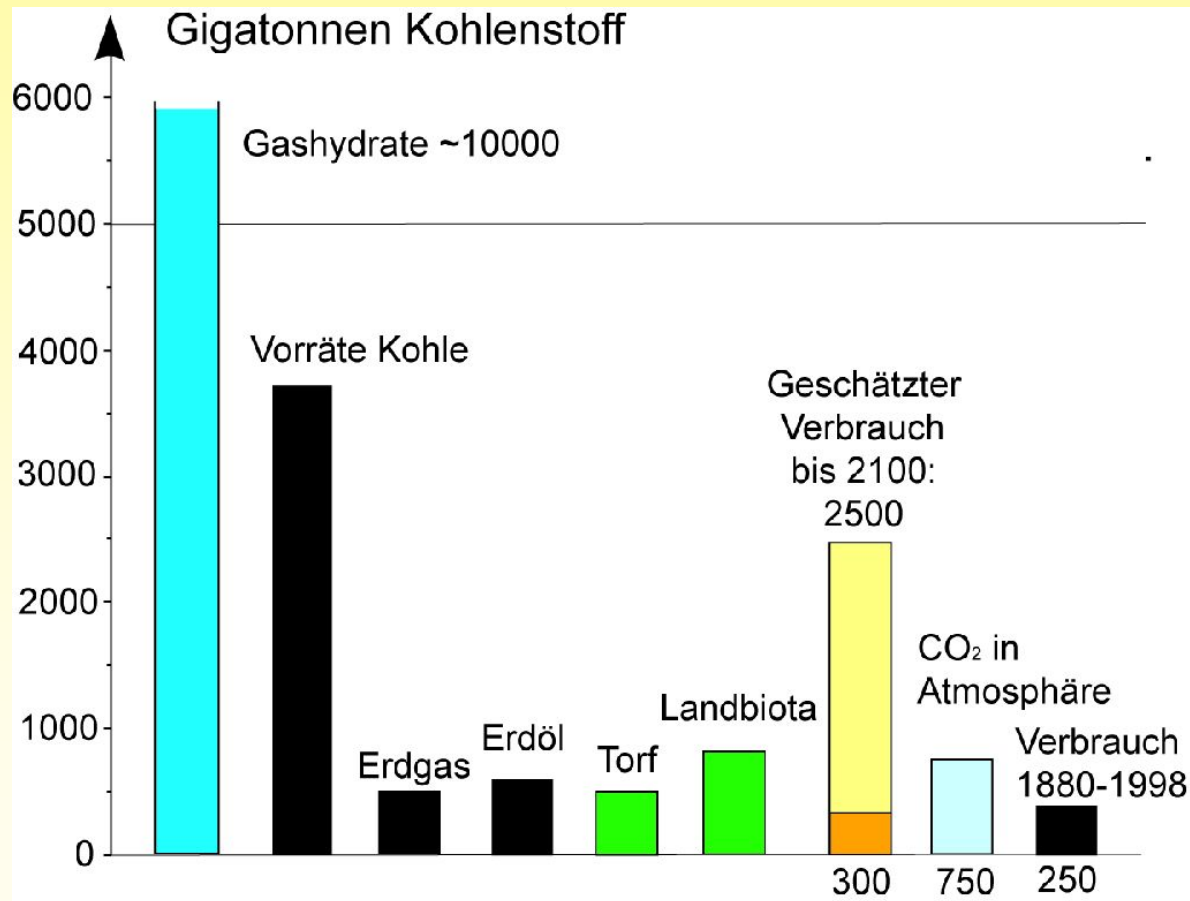
mikrobieller Abbau organischen Materials

bakterielle Kohlenstoffdioxid-Reduktion in
anoxischen Ablagerungen

thermokatalytische Umwandlungsprozesse im
Zusammenhang mit Erdöllagerstätten

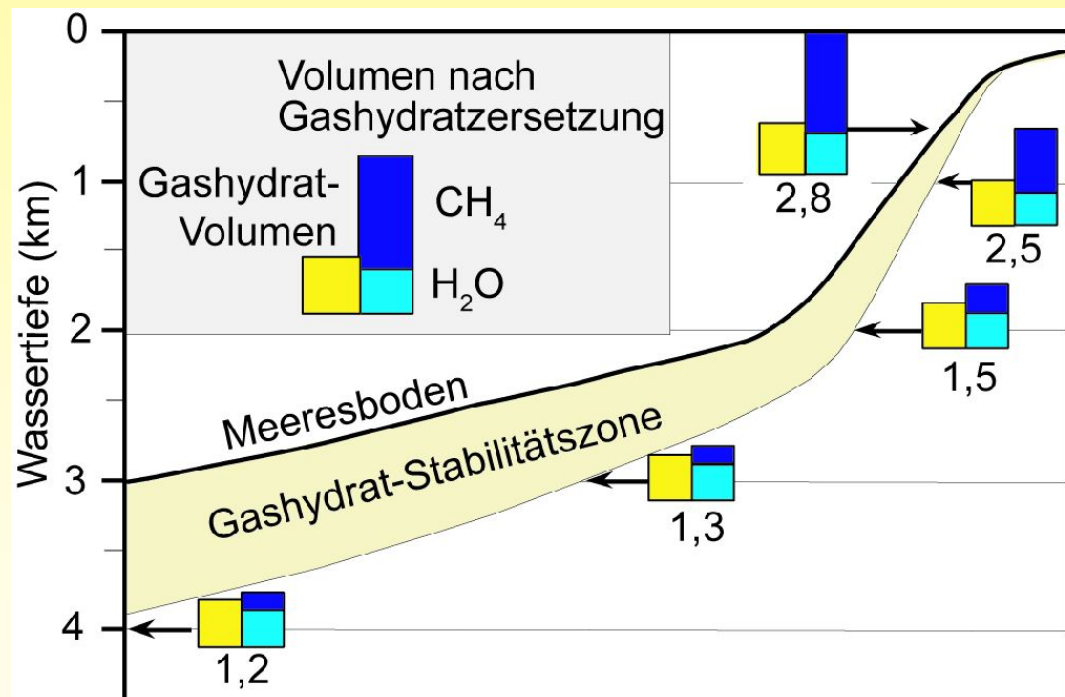
Gashydrate

Mengenanteile von organischem Kohlenstoff einzelner ausgewiesener Speichergrößen der Erde (nach IPCC Angaben).



Gashydrate

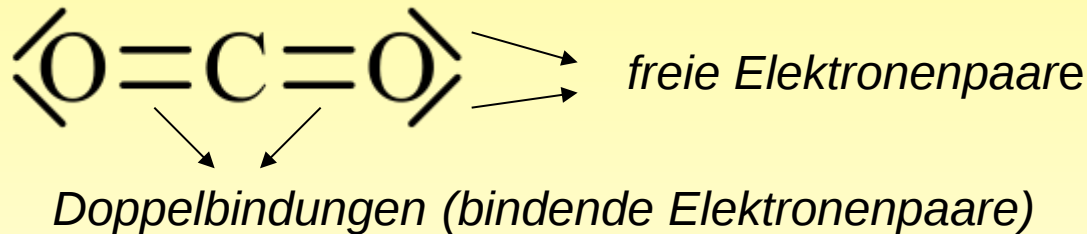
Volumenausdehnung bei Gashydratzersetzung



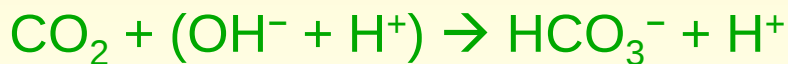
Kohlendioxid CO₂

Im CO₂ Molekül ist jeder Sauerstoff doppelt an Kohlenstoff gebunden

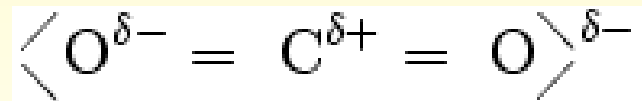
CO₂ Bindung **kovalente Bindung** (Atombindung, Elektronenpaarbindung)



CO₂ ist ein **saures Oxid**. Im Wasser gelöstes CO₂ wird OH⁻ Ionen aus der Lösung entfernen:



saure Lösung entsteht



Zur Erinnerung: Wasser besitzt ein Dipolmoment. Kohlendioxid hat ein Gesamtdipolmoment von Null, da die Bindungsdipole entgegengesetzt ausgerichtet sind und sich aufheben

Aluminium

Al ist das häufigste Metall der Erdkruste

Al ist nahezu unlöslich während der Verwitterung

Das in der Natur vorkommende Oxid bzw. Aluminat ist **Korund** (Al_2O_3)

Verwitterung unter warm-humiden oder tropischen Bedingungen führt zu aluminiumreichen Verwitterungsprodukten, z.B. *Bauxit*.

H																				He
Li	Be																			Ne
Na	Mg																			Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			



Verwitterung und Klima

Mineralneubildungen:

Feucht-gemäßigte

Klimazone:

siallitisch

Illit, Vermiculit,

Montmorillonit,

Kaolinit, Halloysit

Feucht-tropische

Klimazone:

allitisch

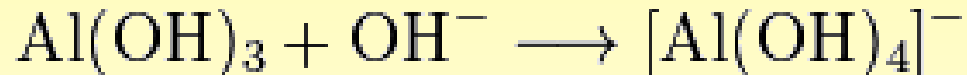
Gibbsit, Böhmit, Diaspor,

Kaolinit, Goethit, Hämatit

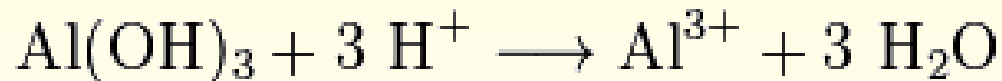
Aluminium

Amphoterer Reaktionsverhaltens

Unter Einwirkung von Basen wird Aluminiumhydroxid in Aluminate überführt:



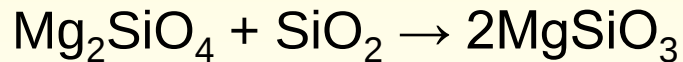
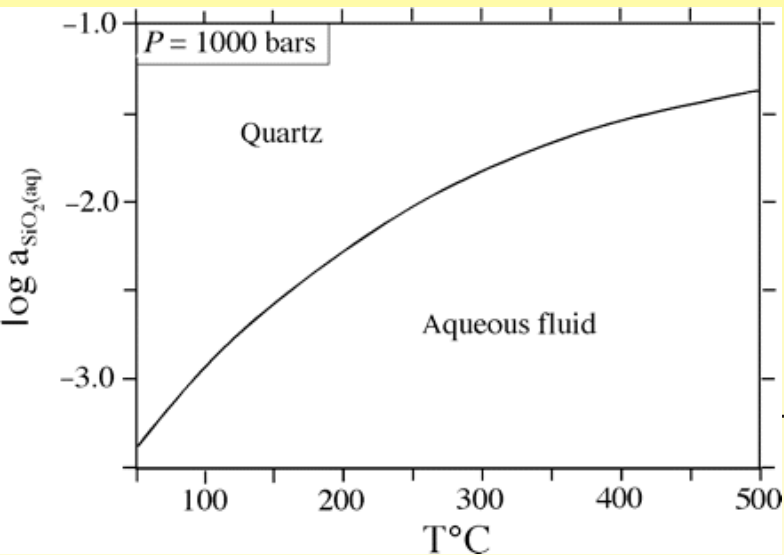
In Säuren reagiert es zu den entsprechenden Aluminiumsalzlösungen.





Silizium

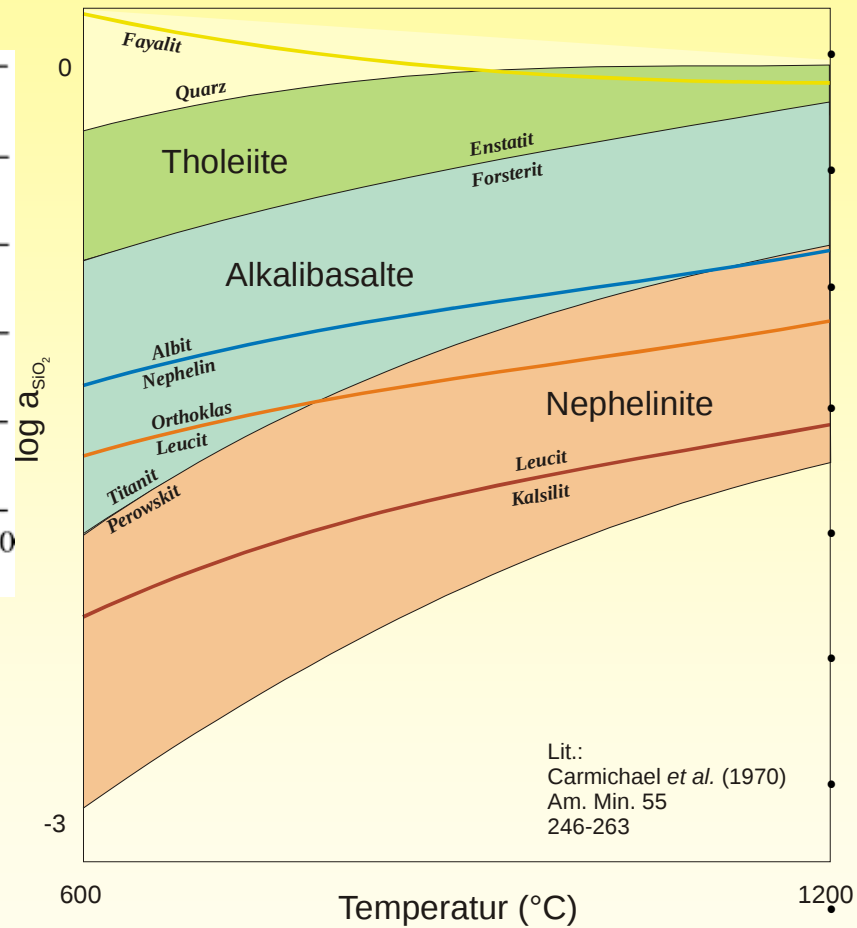
Aktivität von SiO_2 (silica activity)



Forsterit

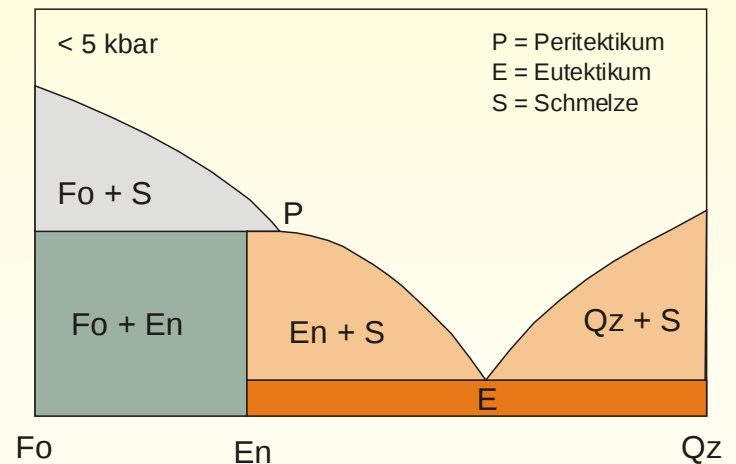
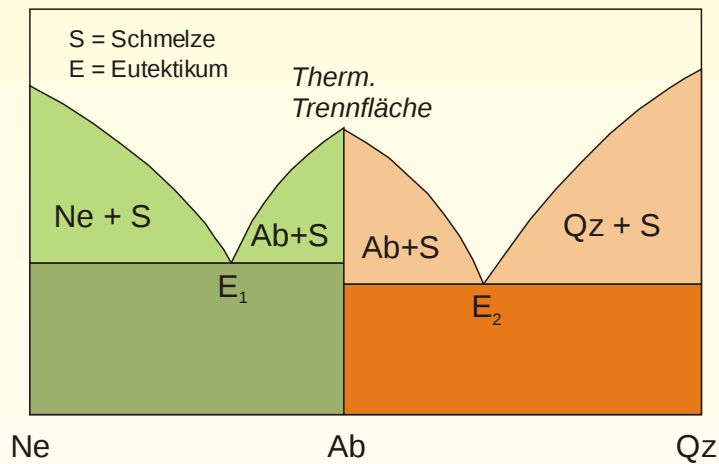
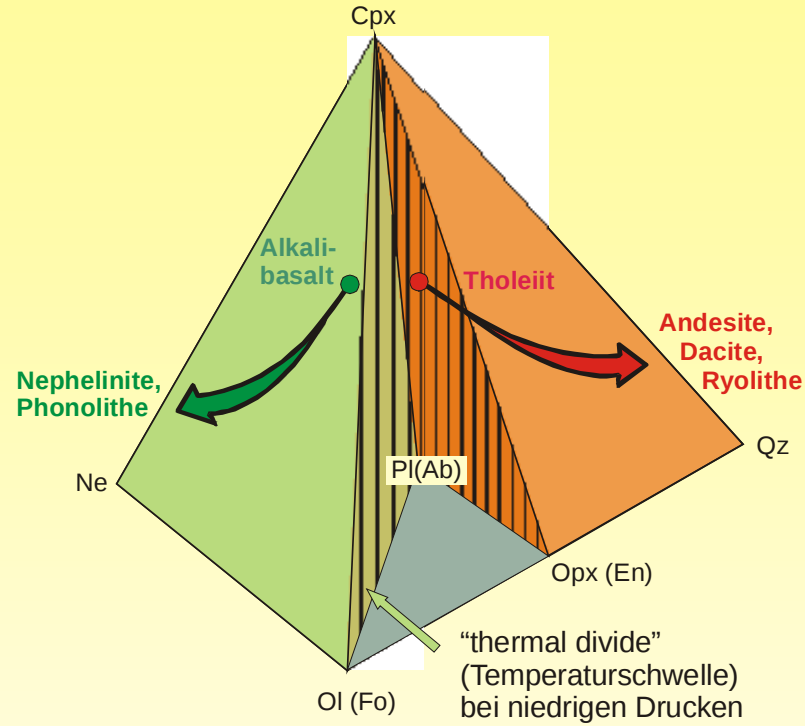
Quarz

Enstatit



- Fayalite:
 Fe_2SiO_4
- Enstatite
 MgSiO_3
- Forsterite
 Mg_2SiO_4
- Albit
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Nephelin
 NaAlSiO_4
- Orthoklas
 KAlSi_3O_8
- Leucit
 KAlSi_2O_6
- Titanit
 CaTiSiO_5
- Perowskit
 CaTiO_3
- Kalsilit
 KAlSiO_4

Basalt Tetraeder Entstehung von getrennten Magmenreihen



Sauerstoff

In der Erdkruste ist Sauerstoff mit einem Anteil von fast 50% das bei weitem häufigste Element.

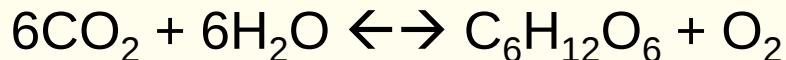
Hohe Affinität zu den krustenbildenden Metallen (Si → Quarz, Al, Fe) und seinem Hydrid → Wasser.

Wichtigstes Oxidationsmittel in der Natur

Metalle und Nichtmetalle bilden mit Sauerstoff Oxide → die meisten Metalle finden sich in der Natur als oxidische Erze

Luftsauerstoff:

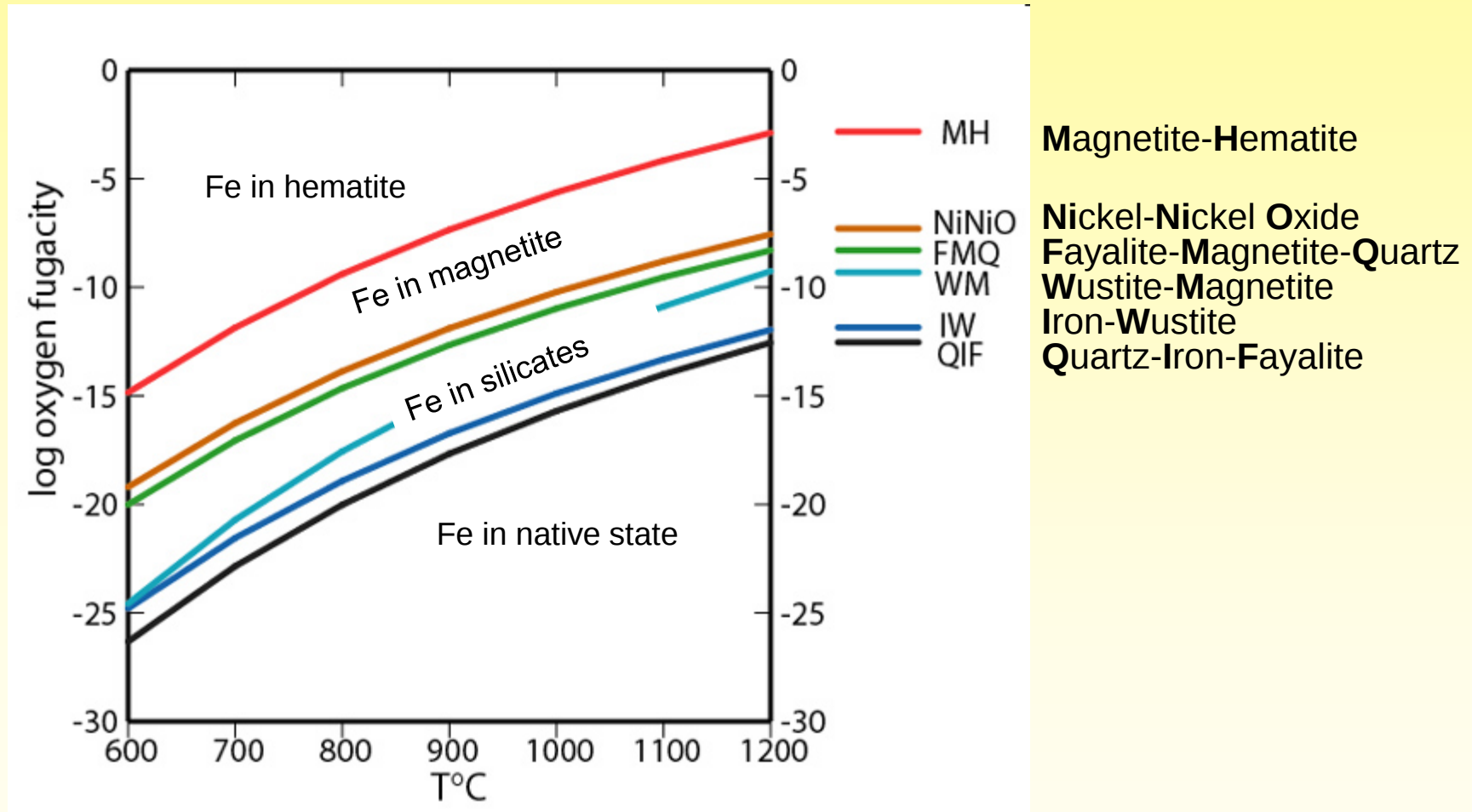
Bei Atmung und Gesteinsverwitterung wird Sauerstoff verbraucht, bei Photosynthese freigesetzt:



Die wichtigsten Sauerstoffverbraucher: Ozeane, Bodenorganismen, Mensch & Tier

Sauerstoff

Oxidation state of a system is an important geochemical variable



Sauerstoff

Ozonschicht:

kurzwellige UV-Strahlung spaltet Sauerstoffmoleküle und die entstehenden O-Atome reagieren mit O_2 zu O_3

Oxidationsverwitterung:

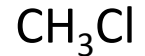
veranschaulicht an Eisensulfiden, hier Pyrit (FeS_2). In diesem Fall werden nicht nur die Eisenionen, sondern auch die Sulfidionen oxidiert und Sauerstoff reduziert



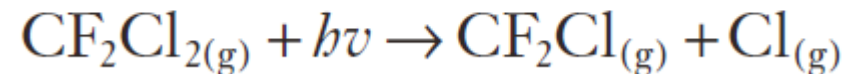
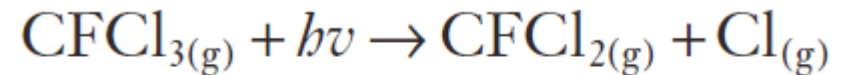
Chemischer Ozonabbau

Table 3.3 Naturally occurring trace gases of the atmosphere. From Brimblecombe (1986).

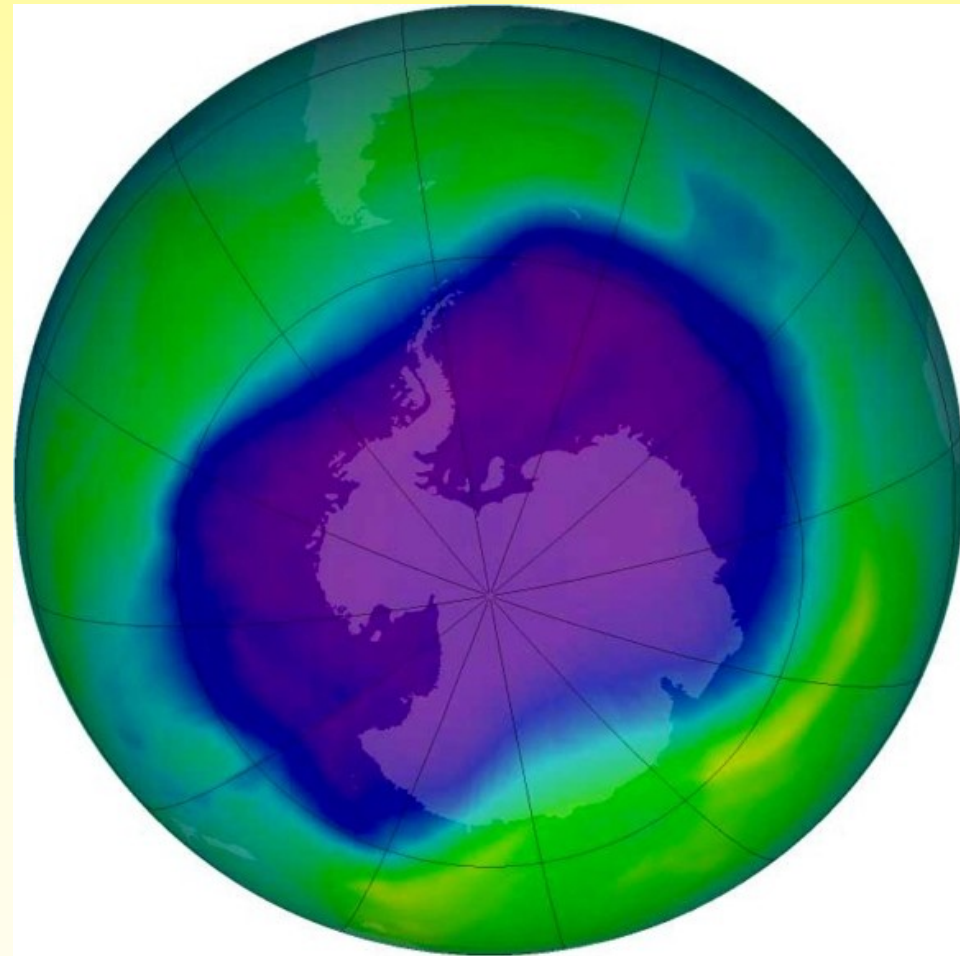
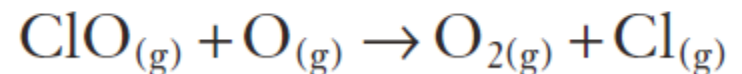
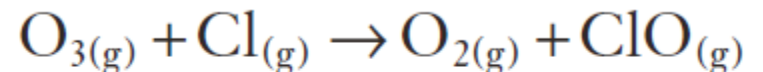
	Residence time	Concentration (ppb)
Carbon dioxide	4 years	360 000
Carbon monoxide	0.1 year	100
Methane	3.6 years	1600
Formic acid	10 days	1
Nitrous oxide	20–30 years	300
Nitric oxide	4 days	0.1
Nitrogen dioxide	4 days	0.3
Ammonia	2 days	1
Sulphur dioxide	3–7 days	0.01–0.1
Hydrogen sulphide	1 day	0.05
Carbon disulphide	40 days	0.02
Carbonyl sulphide	1 year	0.5
Dimethyl sulphide	1 day	0.001
Methyl chloride	30 days	0.7
Methyl iodide	5 days	0.002
Hydrogen chloride	4 days	0.001



Beispiel Freon 11:

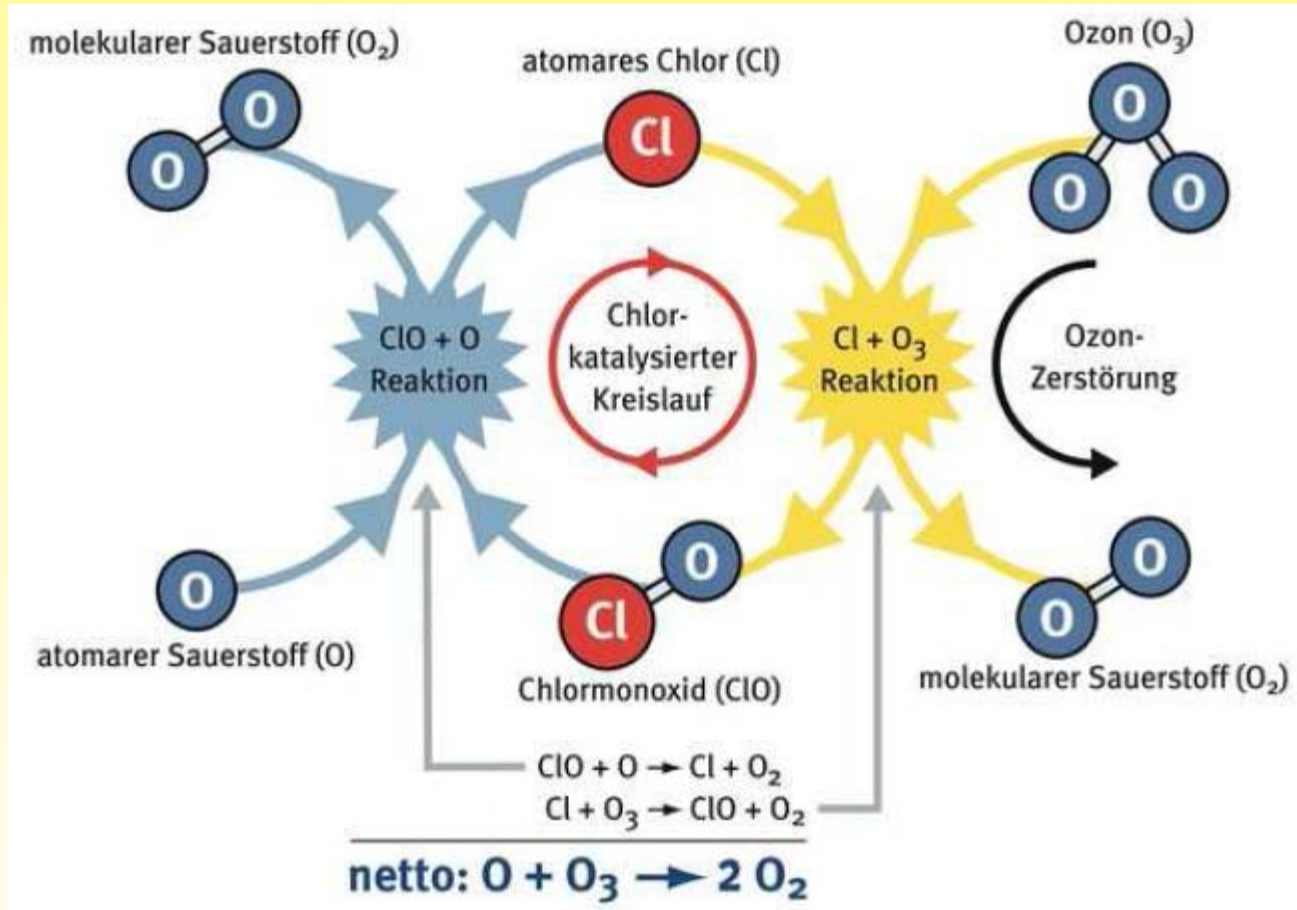


Bildung freier Cl-Atome:



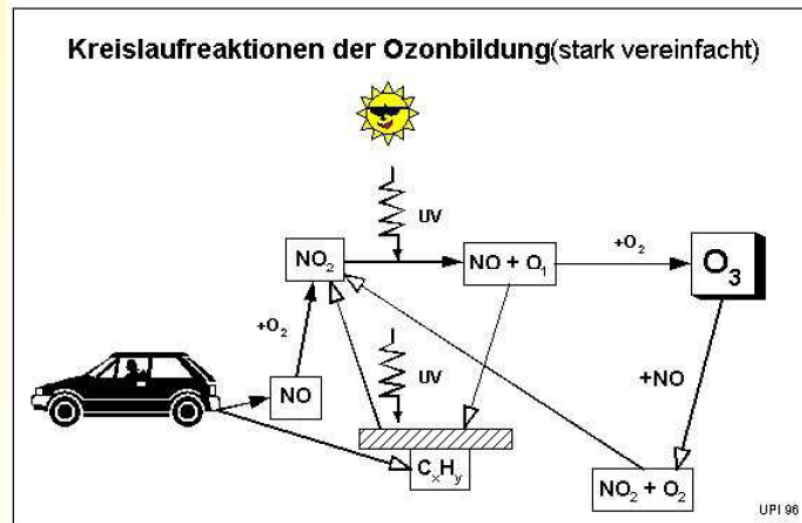
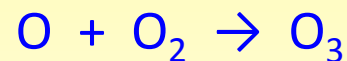
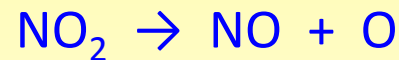
Ozonloch über der Antarktis im September 2006

Chemischer Ozonabbau



Ozon – nicht nur nützlich auch gefährlich

Ozonbildung in Bodennähe durch Reaktionen von Stickstoffoxiden (NO , NO_2) aus Abgasen unter dem Einfluß von UV-Licht:



Balancing Redox equations

- Oxidation of pyrite (FeS_2) into a precipitate of Fe(OH)_3 and release of SO_4^{2-} ions in solution (acid mine water)



- $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3} + \text{e}^-$ and $\text{S}^{-1} \rightarrow \text{S}^{+6} + 7 \text{e}^-$
- Oxidation of FeS_2 donates $(1+7 \times 2) = 15 \text{e}^-$
- Reduction of O_2 accepts $(2 \times 2) = 4 \text{e}^-$

compound	element	valence
FeS_2	Fe	+2
	S	-1
Fe(OH)_3	Fe	+3
	O	-2
	H	+1
SO_4^{2-}	S	+6
	O	-2
O_2	O	0

Balancing Reaction

- Balance transfer of electrons
- Balance Fe and S
- Balance O by adding H_2O
- Balance H by adding H^+

- $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{SO}_4^{2-}$
- Oxidation of FeS_2 releases $1 + (7 \times 2) = \mathbf{15} \text{ e}^-$
Reduction of O_2 gains $(2 \times 2) = \mathbf{4} \text{ e}^-$
- so to balance transfer of electrons:
 $\mathbf{4} \text{ FeS}_2 + \mathbf{15} \text{ O}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + \text{SO}_4^{2-}$
- next we balance Fe and S:
 $4 \text{ FeS}_2 + 15 \text{ O}_2 \rightarrow 4 \text{ Fe(OH)}_3 + 8 \text{ SO}_4^{2-}$
- balance O by adding H_2O
 $4 \text{ FeS}_2 + 15 \text{ O}_2 + 14 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe(OH)}_3 + 8 \text{ SO}_4^{2-}$
- balance H by adding H^+
 $4 \text{ FeS}_2 + 15 \text{ O}_2 + 14 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ Fe(OH)}_3 + 8 \text{ SO}_4^{2-} + 16 \text{ H}^+$

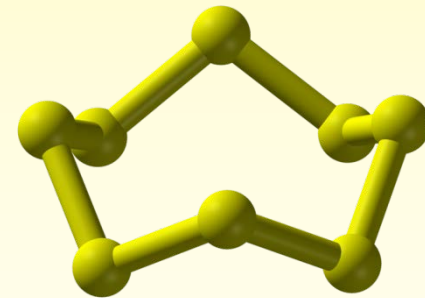
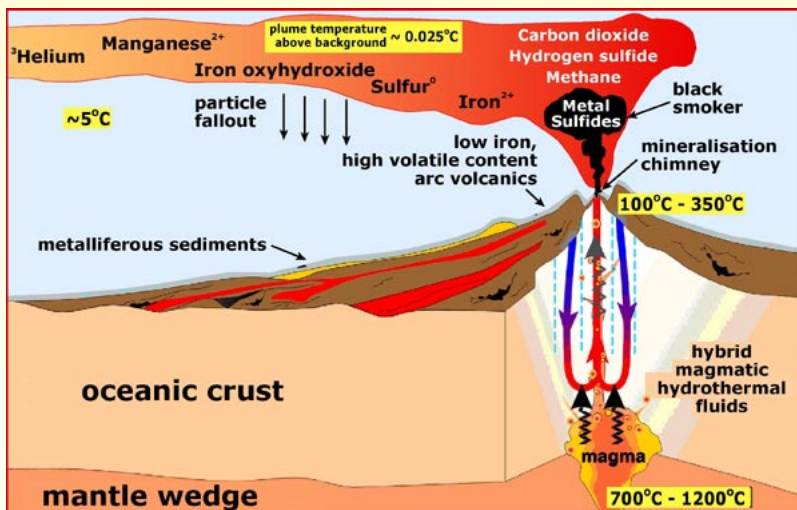
Schwefel

Vorkommen

Elementarer Schwefel als **Sublimat** in der Nähe von Vulkanen und Fumarolen

In Sulfiderzkörpern (zusammen mit **chalcophilen** Elementen)

im Meerwasser als **Sulfation**, SO_4^{2-}
als Rauchgas in der Atmosphäre, SO_x



Cyclooctaschwefel (S₈)

Schwefel

Verbindungen mit **reduziertem** Schwefel:

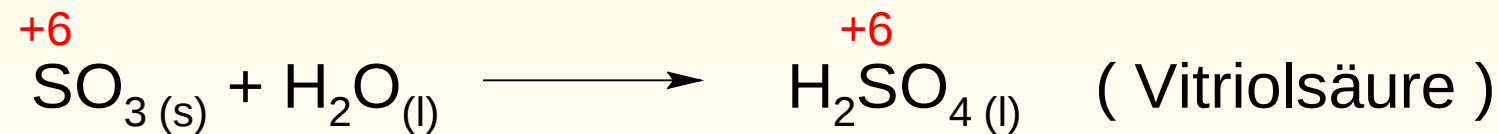
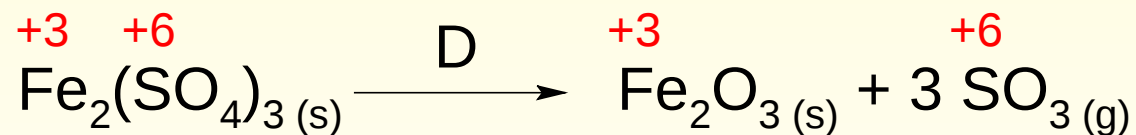
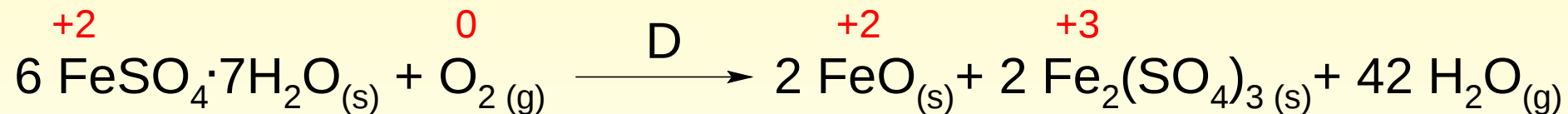
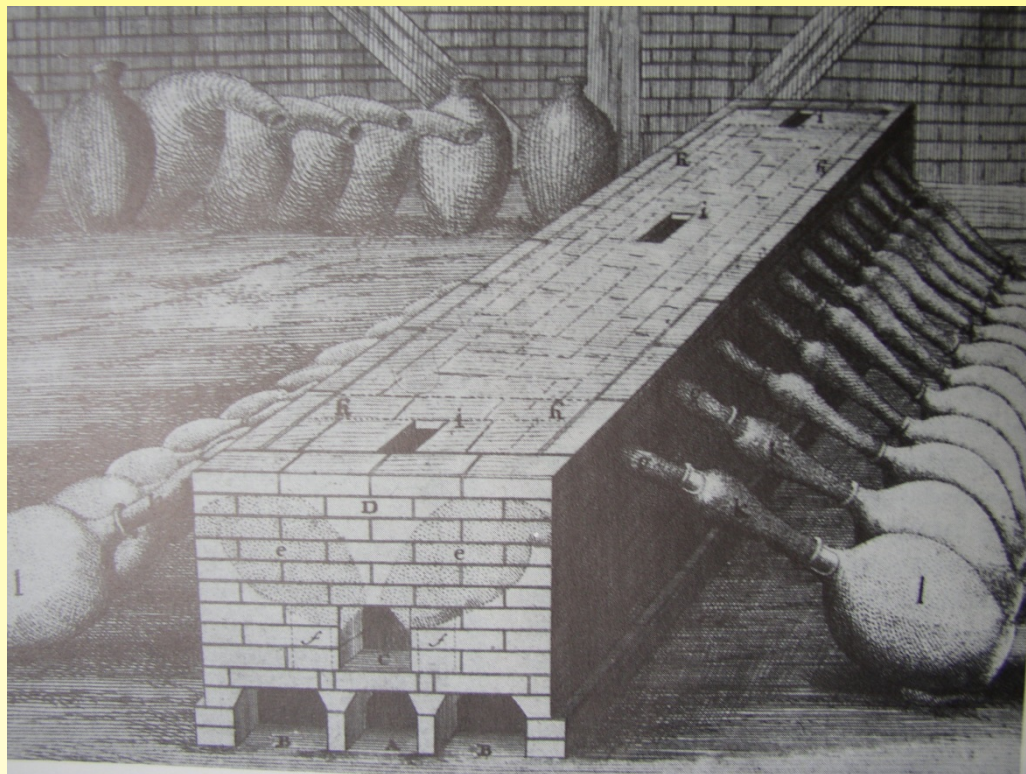
H_2S : vulkanische Gase, Zerfall organischer Materie

Verbindungen mit **oxidiertem** Schwefel:

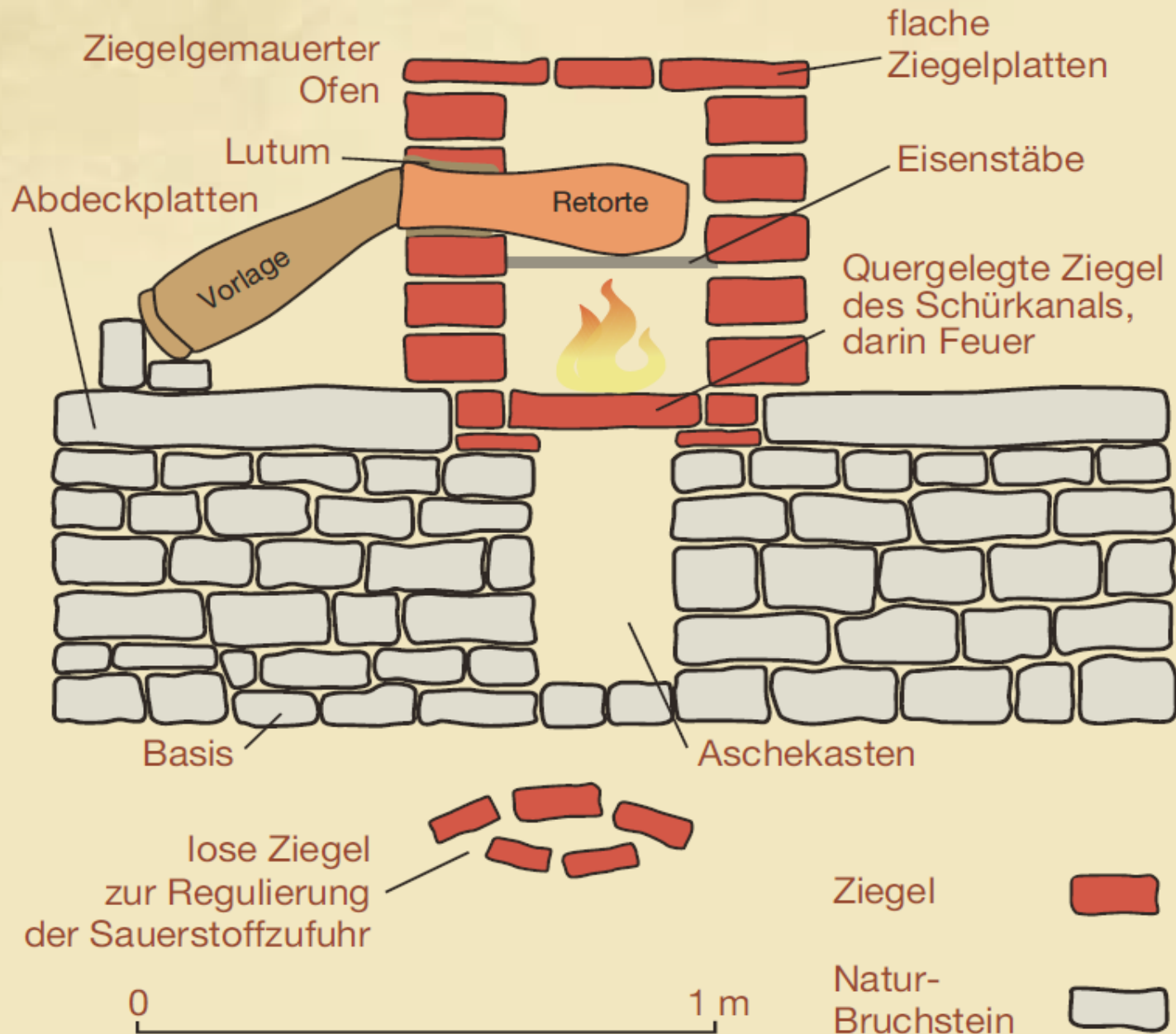
SO_4 : durch Verbrennung fossiler Brennstoffe

Vitriolöl/Oleum

(J.C. Bernhardt 1755)

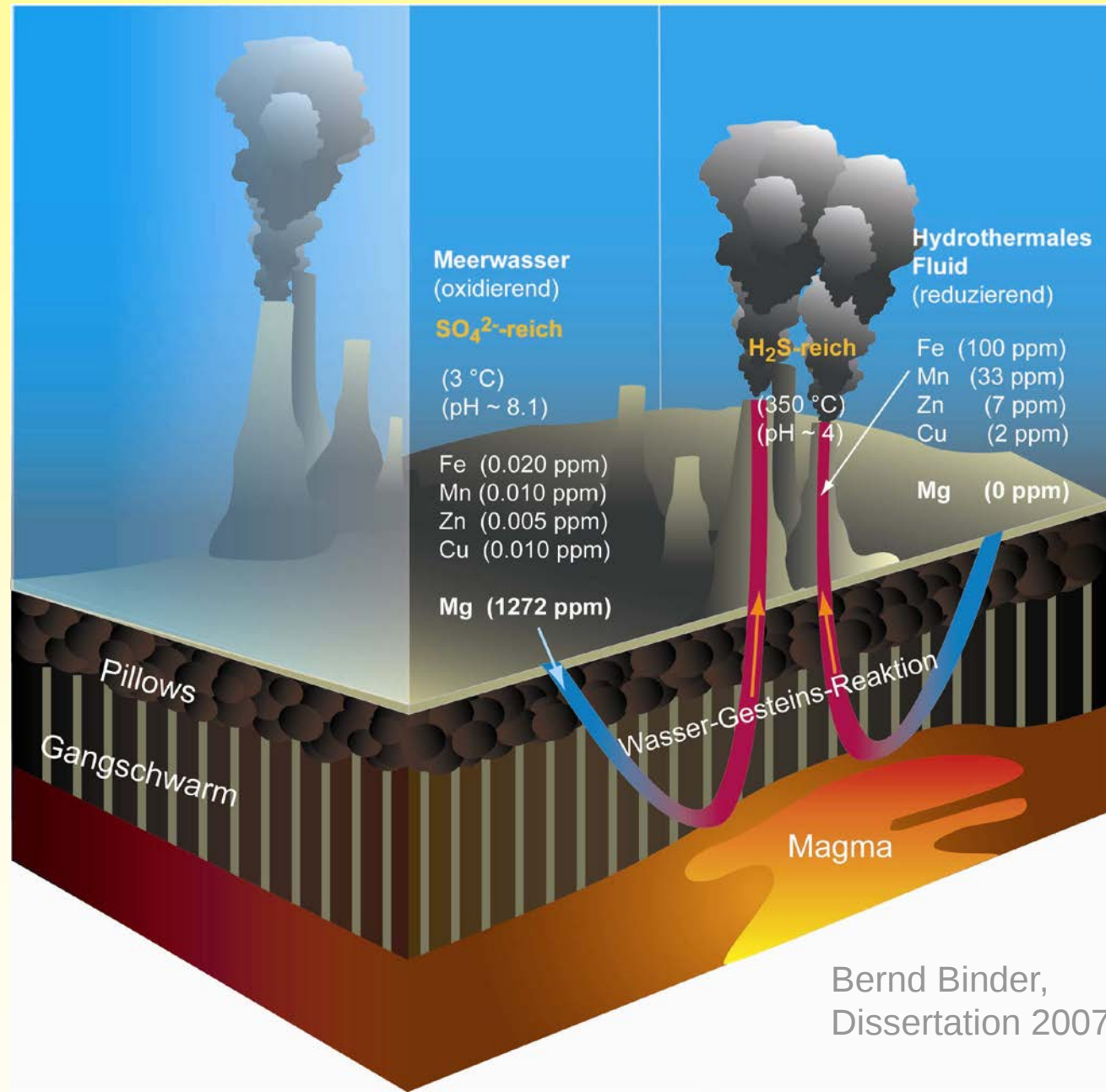


Frontansicht auf einen Vitriolölbrennofen



Lutum =
lat. Lehm
frühe Dicht-
und Klebe-
masse bei den
Alchimisten;
bessere
„Lehmart“

■ SO_4 reduced to H_2S : $\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3$



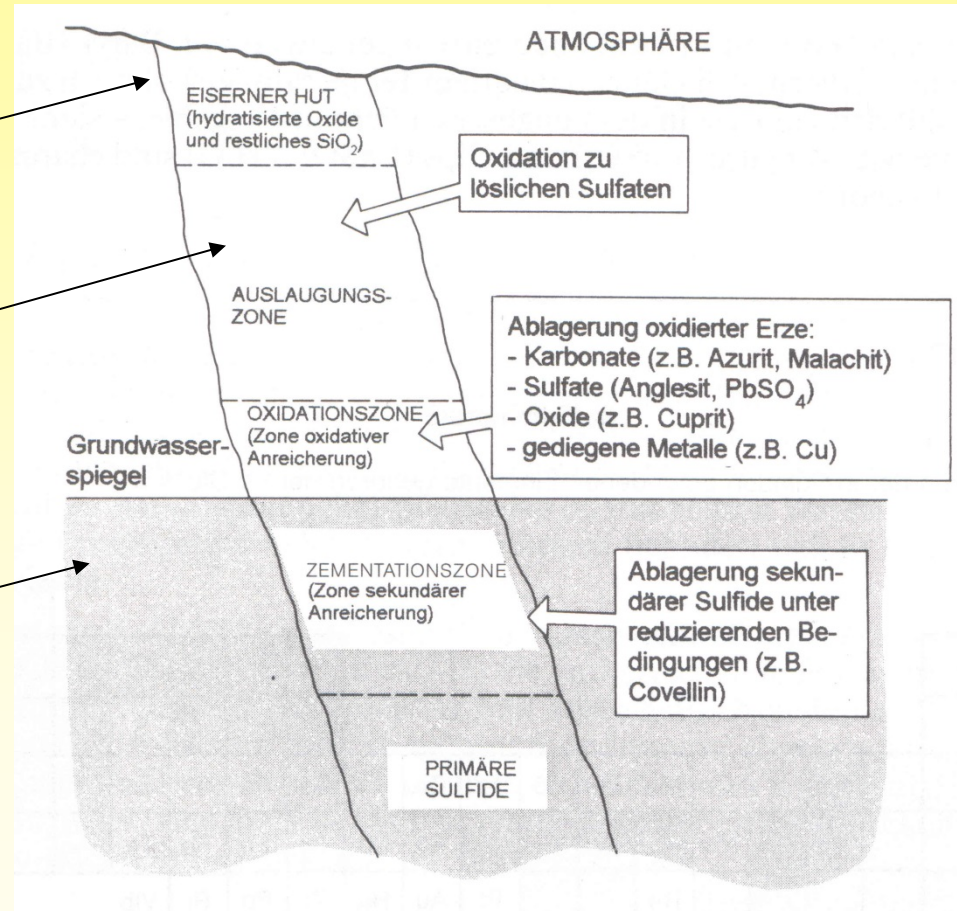
Schwefel

Verwitterung oberflächennaher Sulfiderzkörper

Sulfide unterliegen der atmosphärischen Oxidation

In der Auslaugungszone werden Sulfide zu Sulfaten oxidiert, die in Lösung abwärts wandern

Reduzierende Bedingungen unterhalb des Grundwasserspiegels

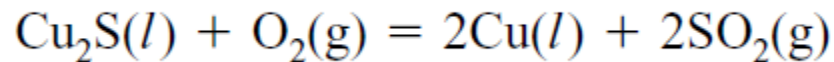
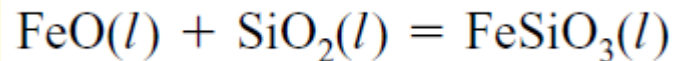
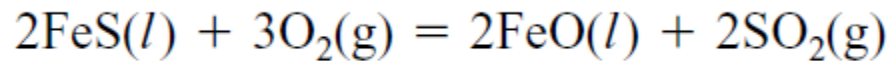
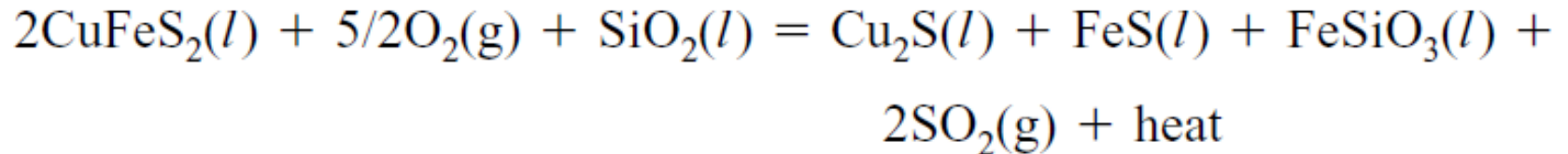


Kupferbergbau



Kupfergewinning

Röstreaktionsverfahren



Kupfergewinning

Elektrolytische Raffination

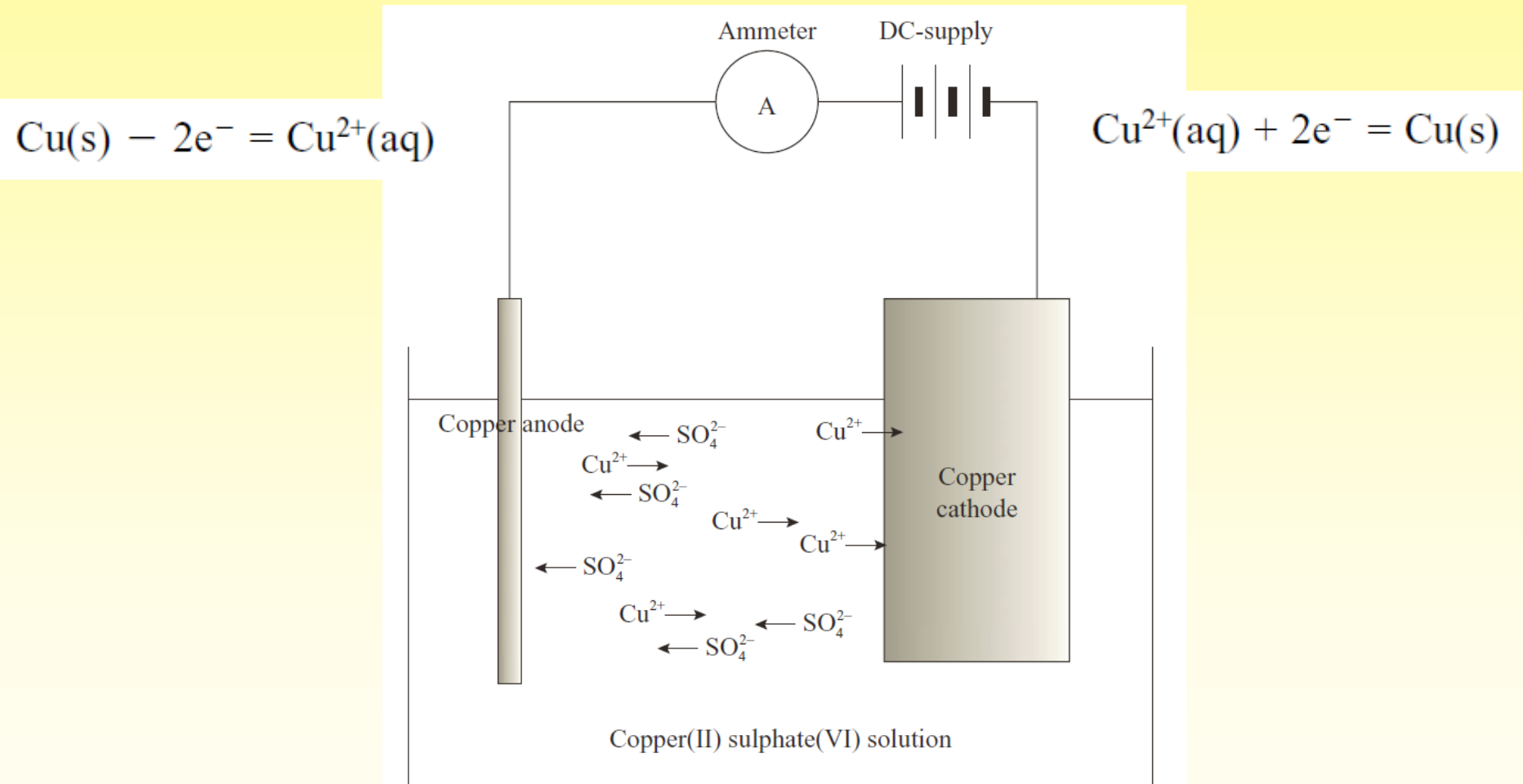
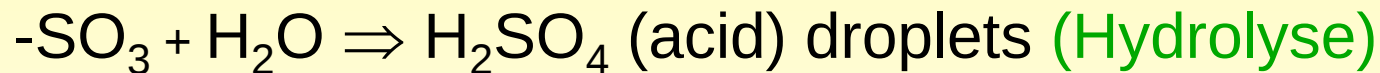
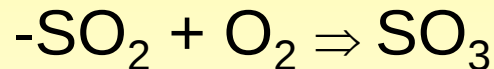


Figure 5.5 The electrolysis of copper(II) sulphate(VI) solution.

Schwefel

SO₂ gelangt durch Verbrennung fossiler Brennstoffe und bei Vulkanausbrüchen in die Atmosphäre

In Wassertröpfchen gelöst oxidiert SO₂:



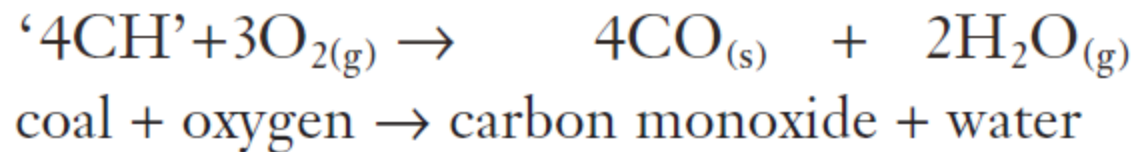
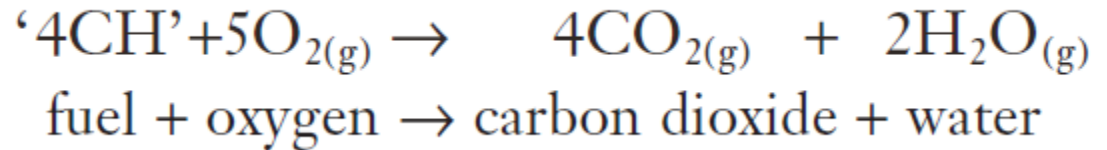
- Scatters sun light – temperature drops (1-2°C)
(effect lasts 2–5 years)

London smog (sm[o]ke and f[o]g)

Jack the Ripper in the London Fog

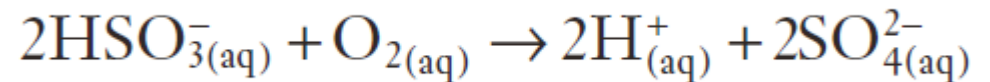
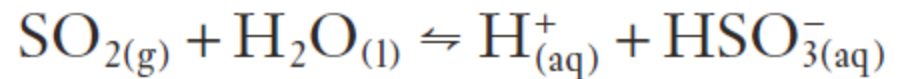
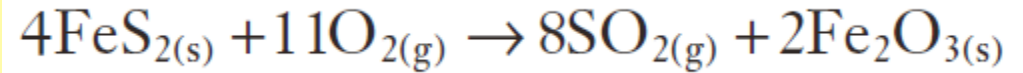


London smog (sm[o]ke and f[og])



Fuel	S (% by weight)
Coal	7.0–0.2
Fuel oils	4.0–0.5
Coke	2.5–1.5
Diesel fuel	0.9–0.3
Petrol	0.1
Kerosene	0.1
Wood	Very small
Natural gas	Very small

London smog (sm[o]ke and f[og])



Steinzerfall: Das Phänomen

Portalfigur (Schloß Herten); um 1690



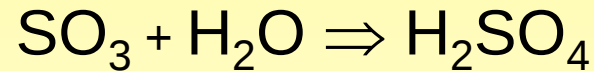
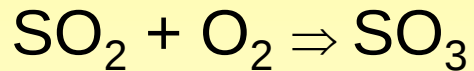
Zustand 1908



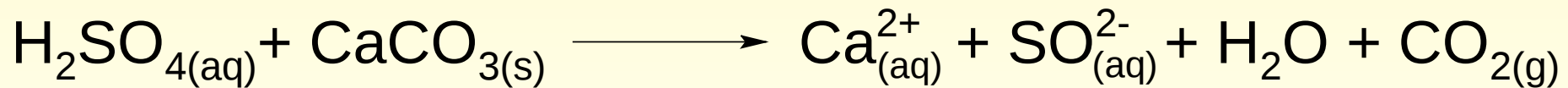
Zustand 1969

Steinzerfall: Schema des Angriffs

Rauchgas in Atmosphäre:



Angriff als saurer Regen:



Sprengwirkung durch Kristallisation von Gips ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$)