

# Themenübersicht

1. Elemente, Atome, chemische Bindungen
2. Nukleosynthese; Erde, Sonne, Mond
3. Chem. Kinetik, Chemisches Gleichgewicht, Löslichkeit,
4. Fluideinschlüsse, Redoxpotential, Eh-pH-Diagramme
5. Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse  $\pm$  Thermodynamik
6. Geochemische Einteilung der Elemente
7. Spurenelemente, Kristallisation und Schmelzbildung
8. Geochemische Diagramme, Mischungsmodelle
9. Radioaktiver Zerfall, Isotopengeochemie, Datierung

Reaktionskinetik

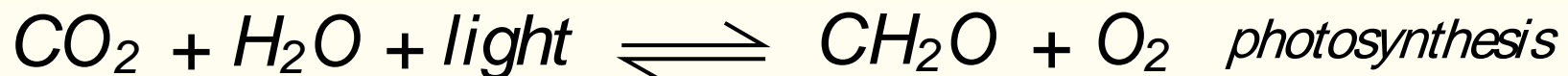
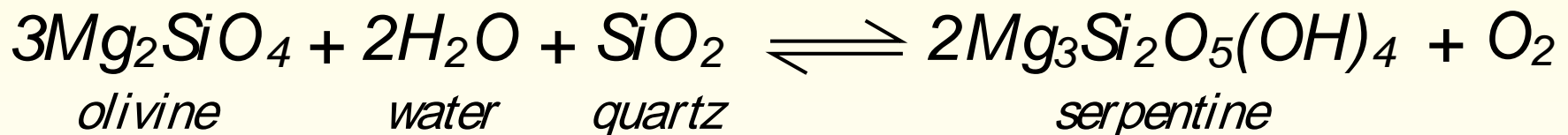
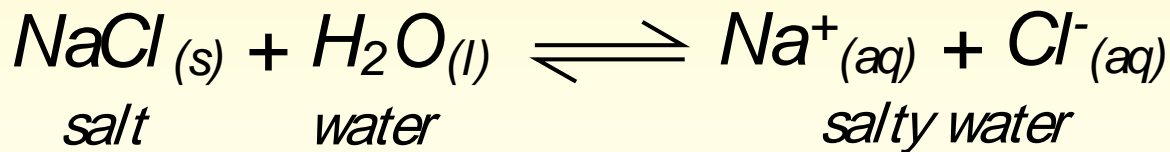
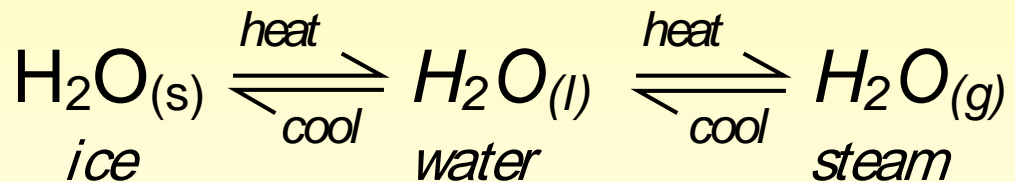
Chemisches Gleichgewicht

Lösungen & Löslichkeit

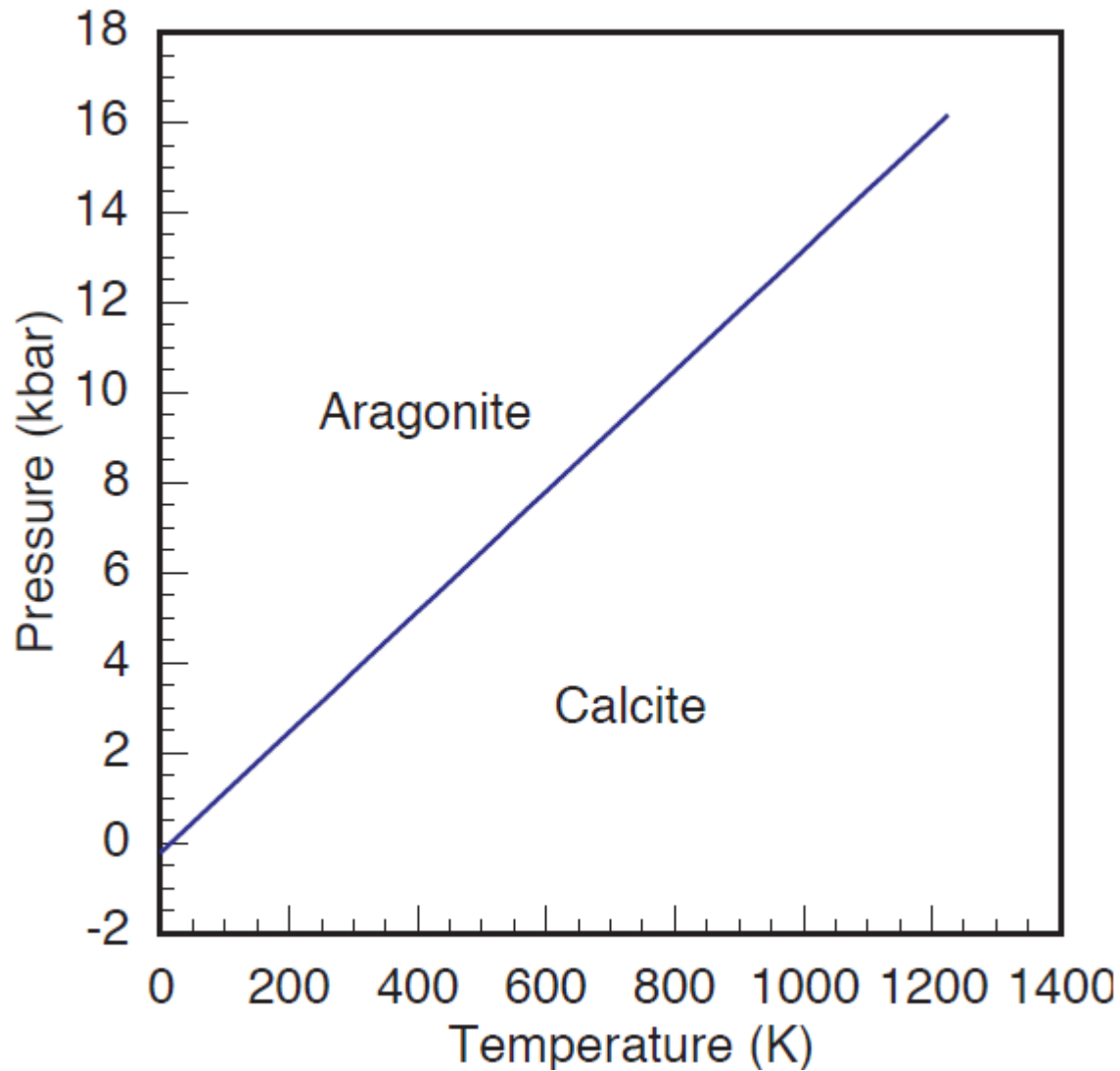
# Geochemische Reaktionen und Reaktionskinetik

Chemische Reaktionen:

Umwandlung von Materie und/oder Energie

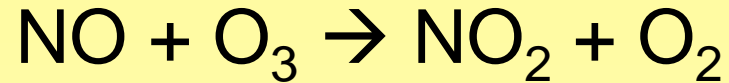


# Stabilität von Calcit und Aragonit



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

# Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse



Beispiel einer **homogenen  
Reaktion**

(Mischung von Gasen)

$$\text{Geschw} = \frac{dc_{\text{NO}_2}}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt}$$

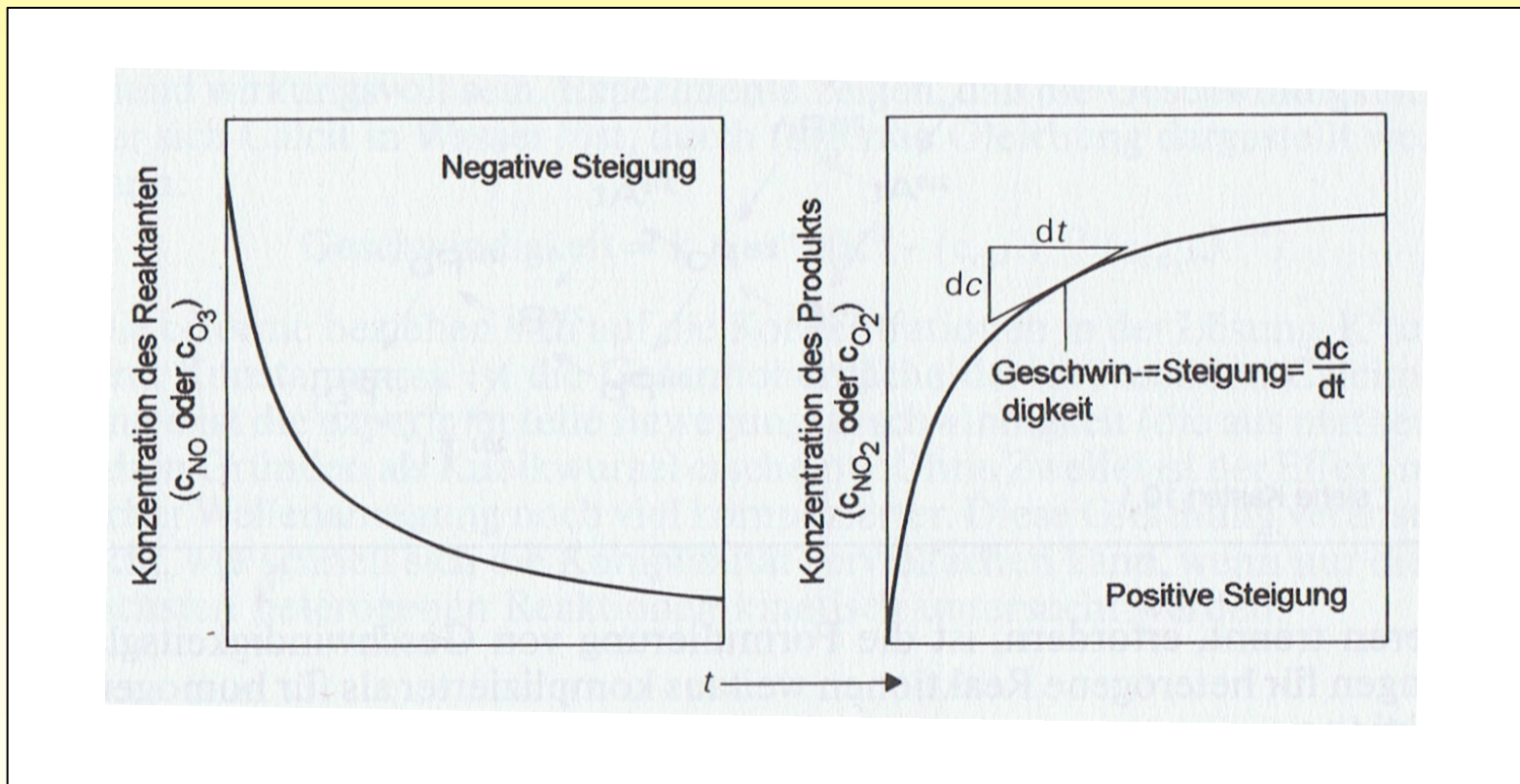
Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = k \times c_{\text{NO}} \times c_{\text{O}_3}$$

$k$  = Geschwindigkeitskonstante

zwei Konzentrationsterme  $\rightarrow$  Reaktion besitzt **Kinetik zweiter Ordnung**

# Zusammensetzungs-Zeit Kurven für die Reaktion

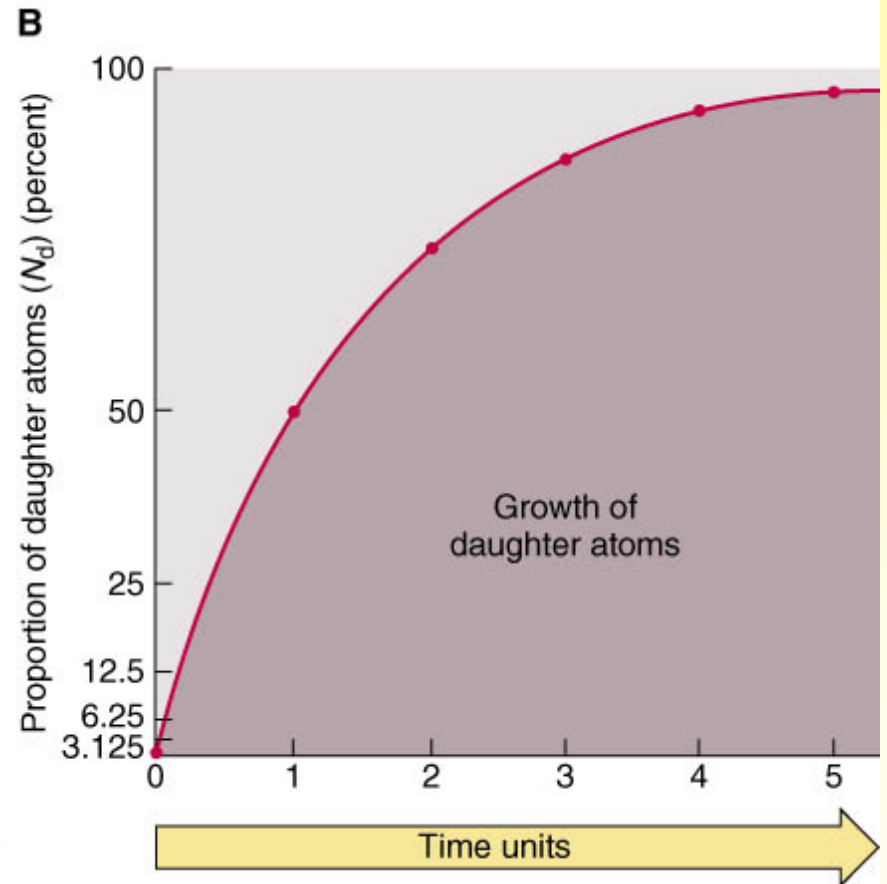
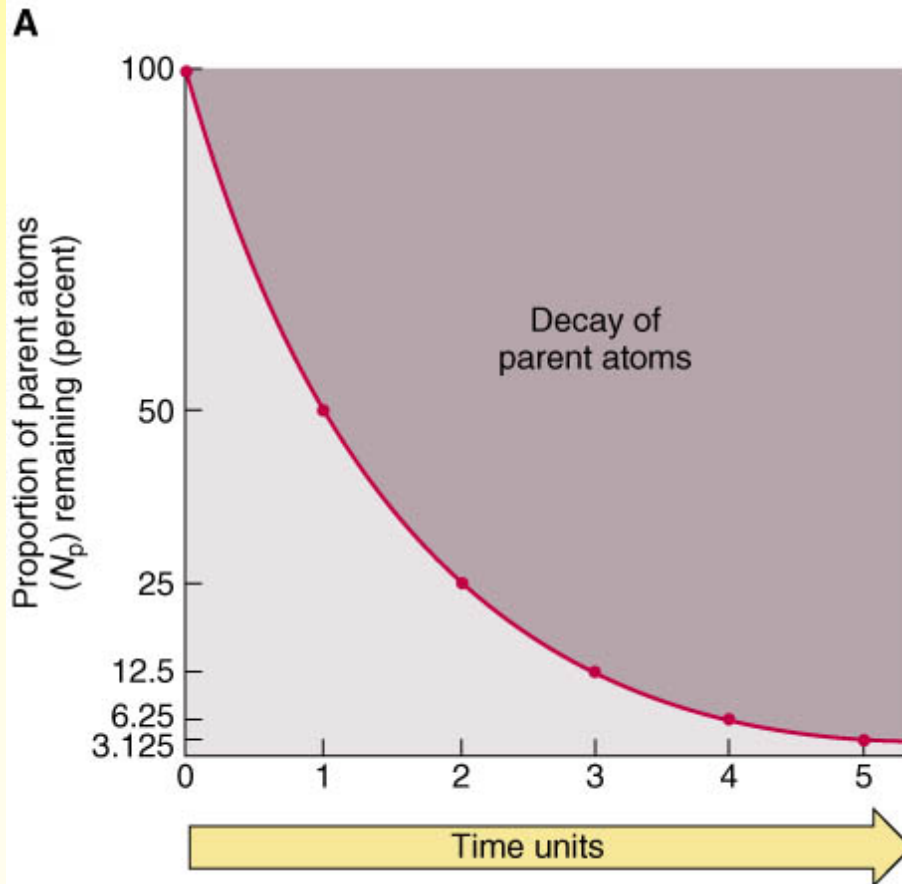


# Kinetik des radioaktiven Zerfalls

$$dN/dt = -\lambda N$$

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

Kinetik erster Ordnung



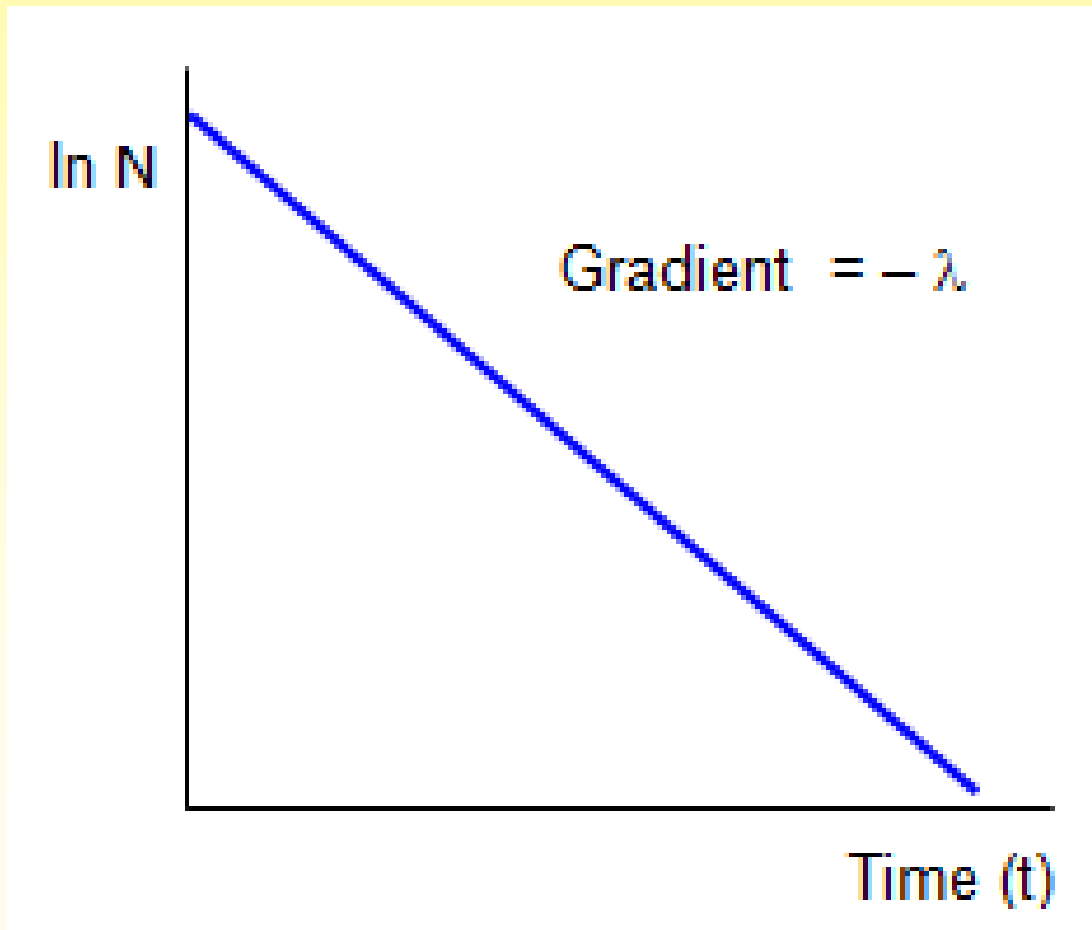
# Kinetik des radioaktiven Zerfalls

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t$$

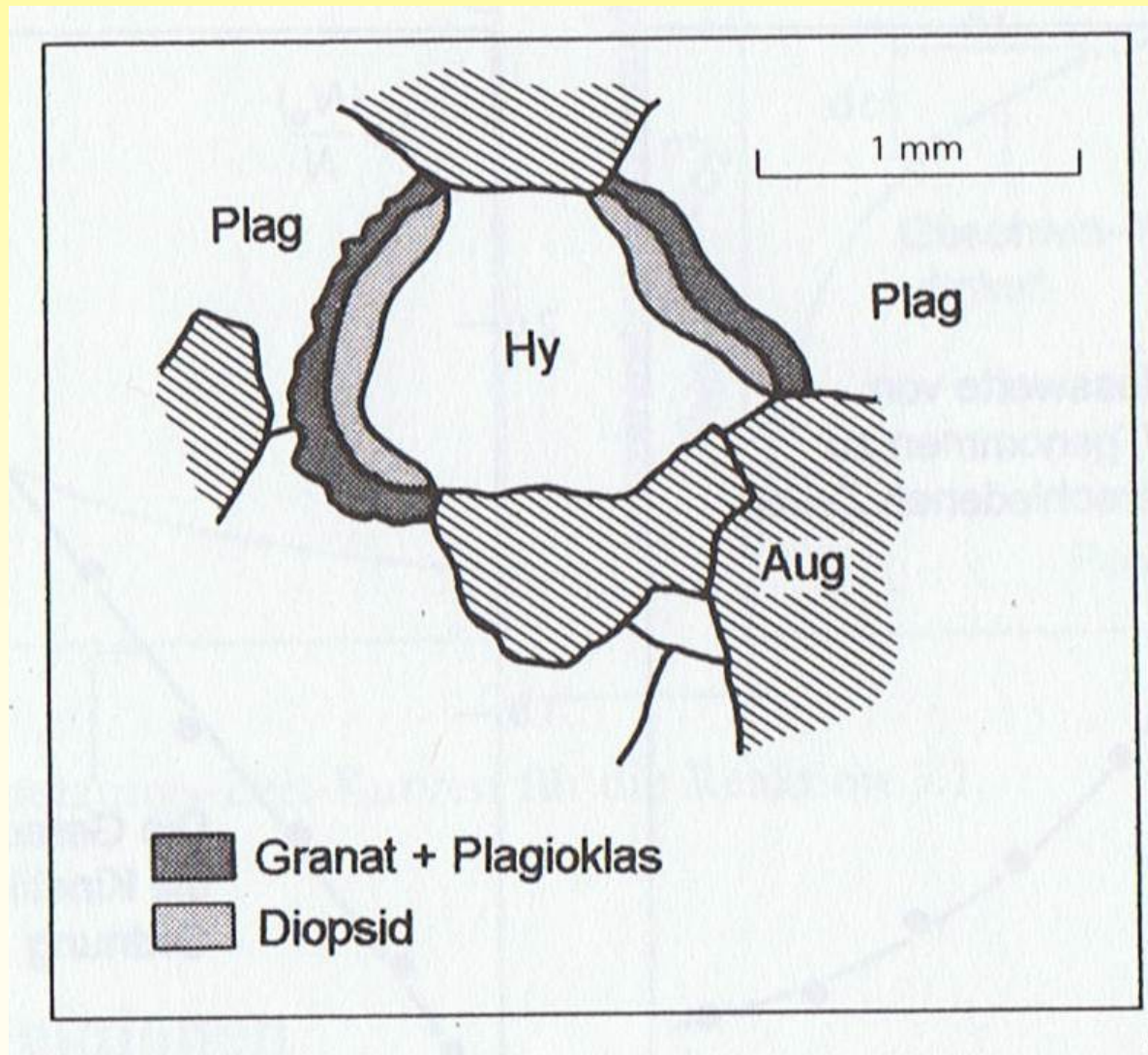
$$\ln(1/2) = -\lambda t$$

$$T_{1/2} = 0.693/\lambda$$

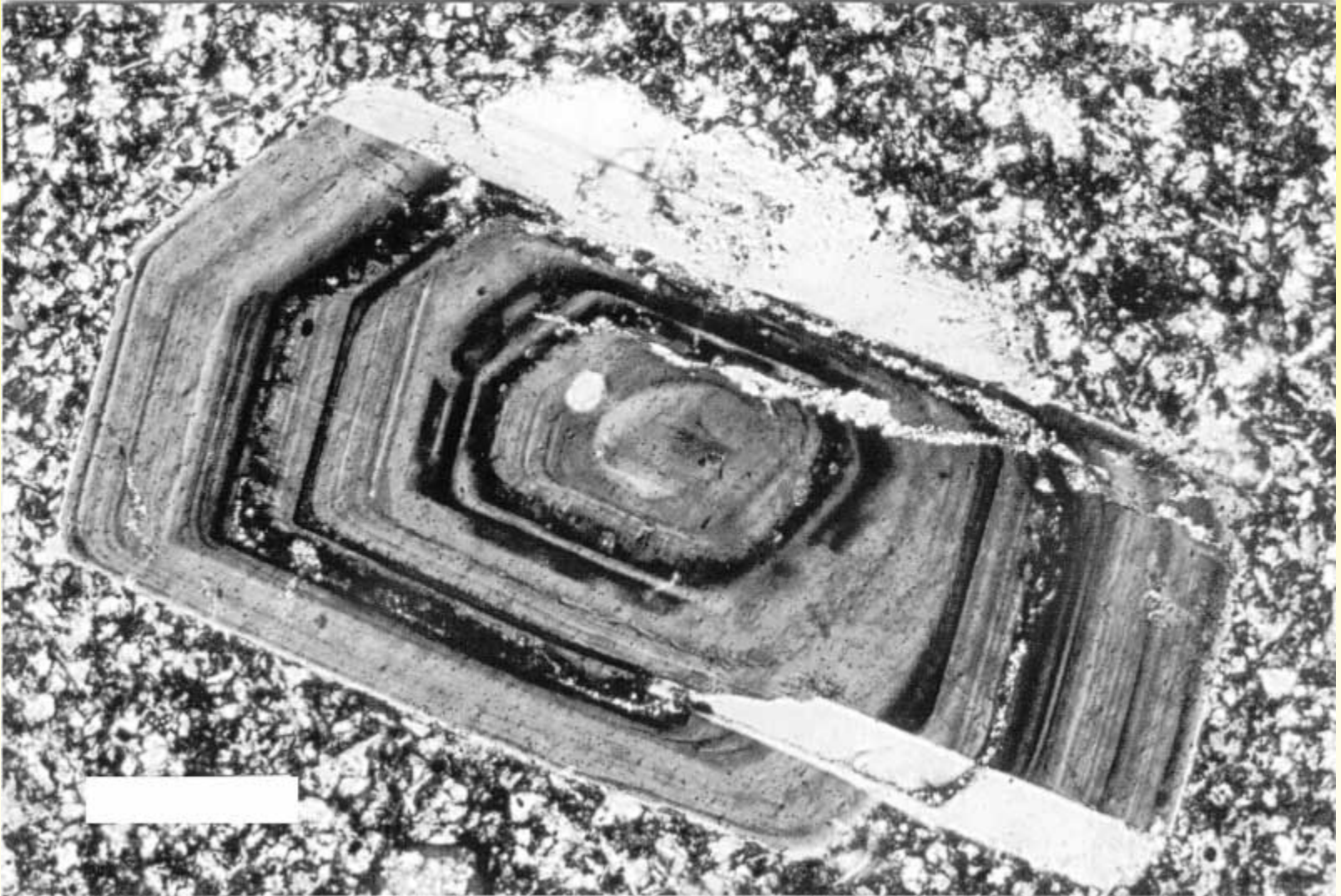




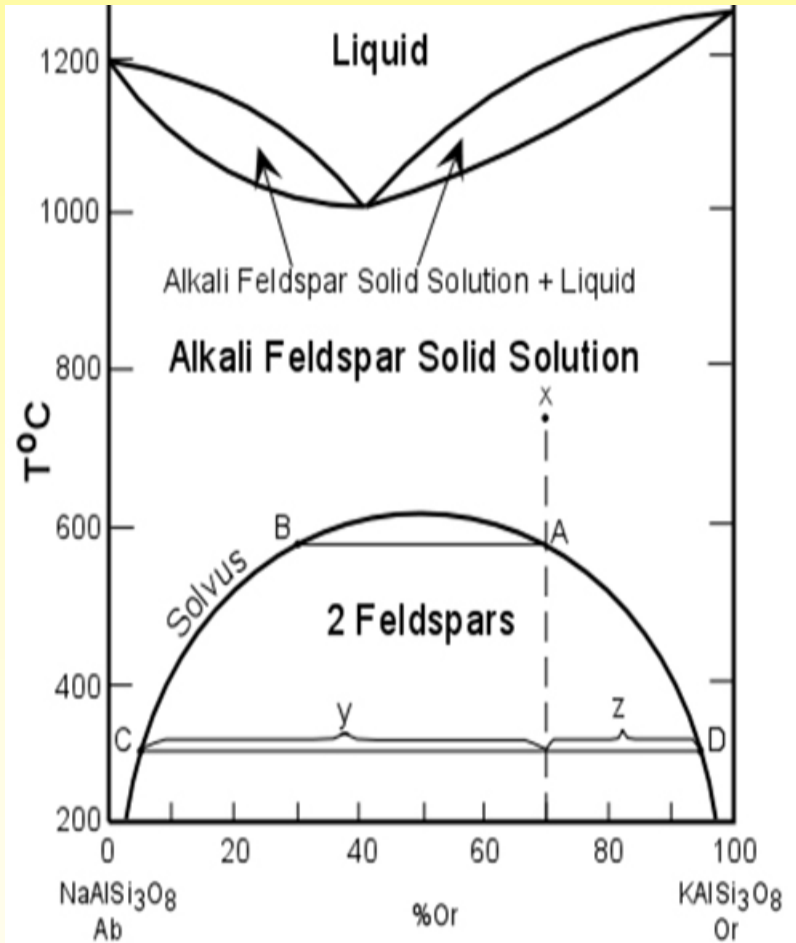
# Höfe / Reaktionssäume



# Zonarbau



# Entmischung



Perthit-Entmischung in Mikroklin

# Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse

Mineralreaktionen sind **heterogene Reaktionen**

Wanderung der Komponenten durch Grenzfläche zwischen den Phasen

Kristallgröße hat großen Einfluss auf die Geschwindigkeit einer heterogenen Reaktion da sie die Kontaktzone zwischen den Phasen beeinflusst

Wasser entlang von Korngrenzen beeinflusst die Reaktionskinetik (s. Flotation)

# Kinetik geowissenschaftlicher Prozesse

Mechanische Faktoren spielen bei der Reaktion ebenfalls eine Rolle

Sättigung der wässrigen Phase bei geringer oder fehlender Diffusion (z.B. Zucker in Wasser):  
Reaktion deutlich langsamer

Geschwindigkeitsgleichung für Lösung von Kalzit in Wasser:

$$Geschw = k \times A \times \alpha^{1/3} [K^0 - (c_{Ca^{2+}})^{1/2} \times (c_{CO_3^{2-}})^{1/2}]$$

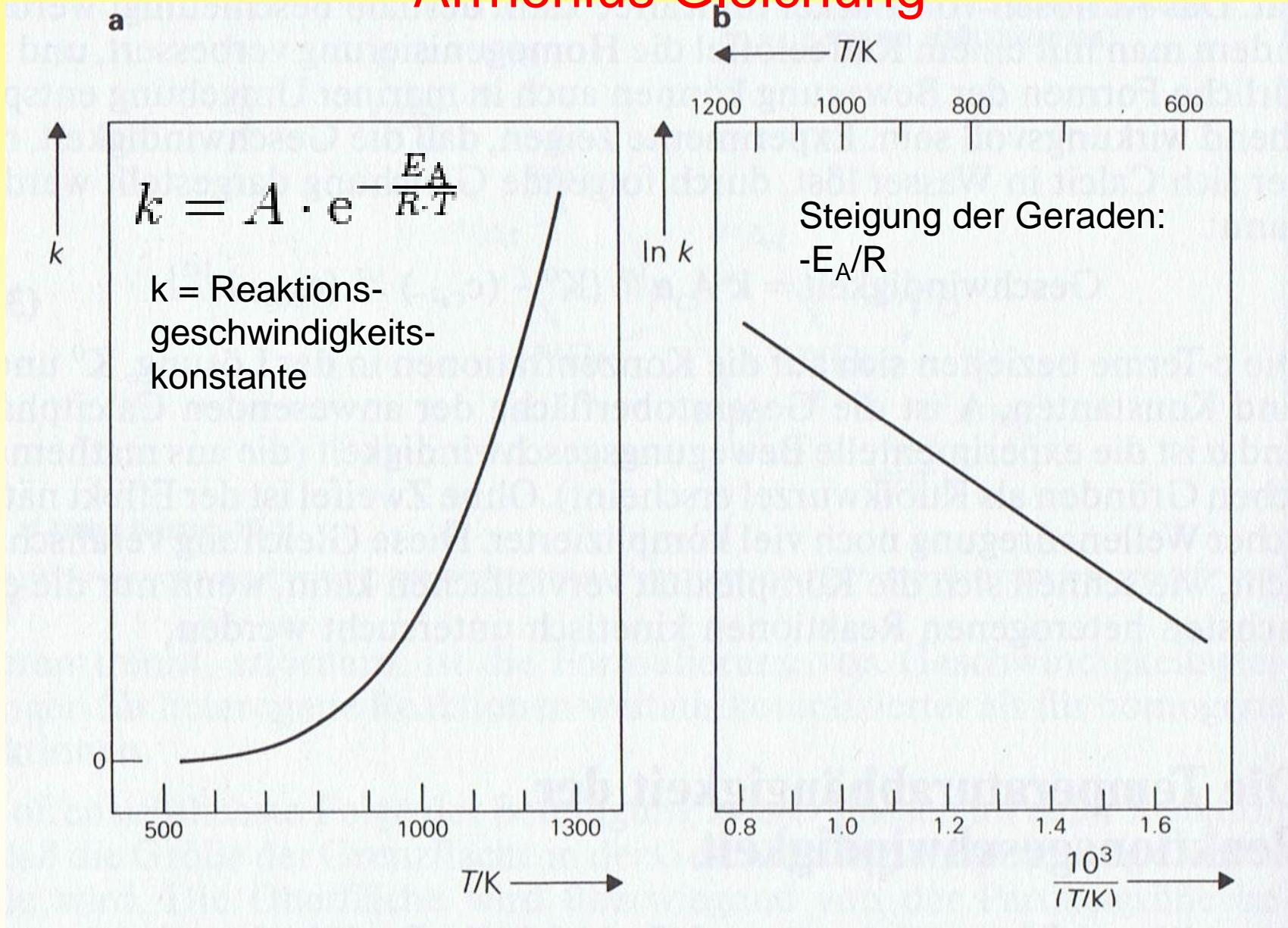
$k, K^0$  = Konstanten

$A$  = Kalzit-Gesamtoberfläche

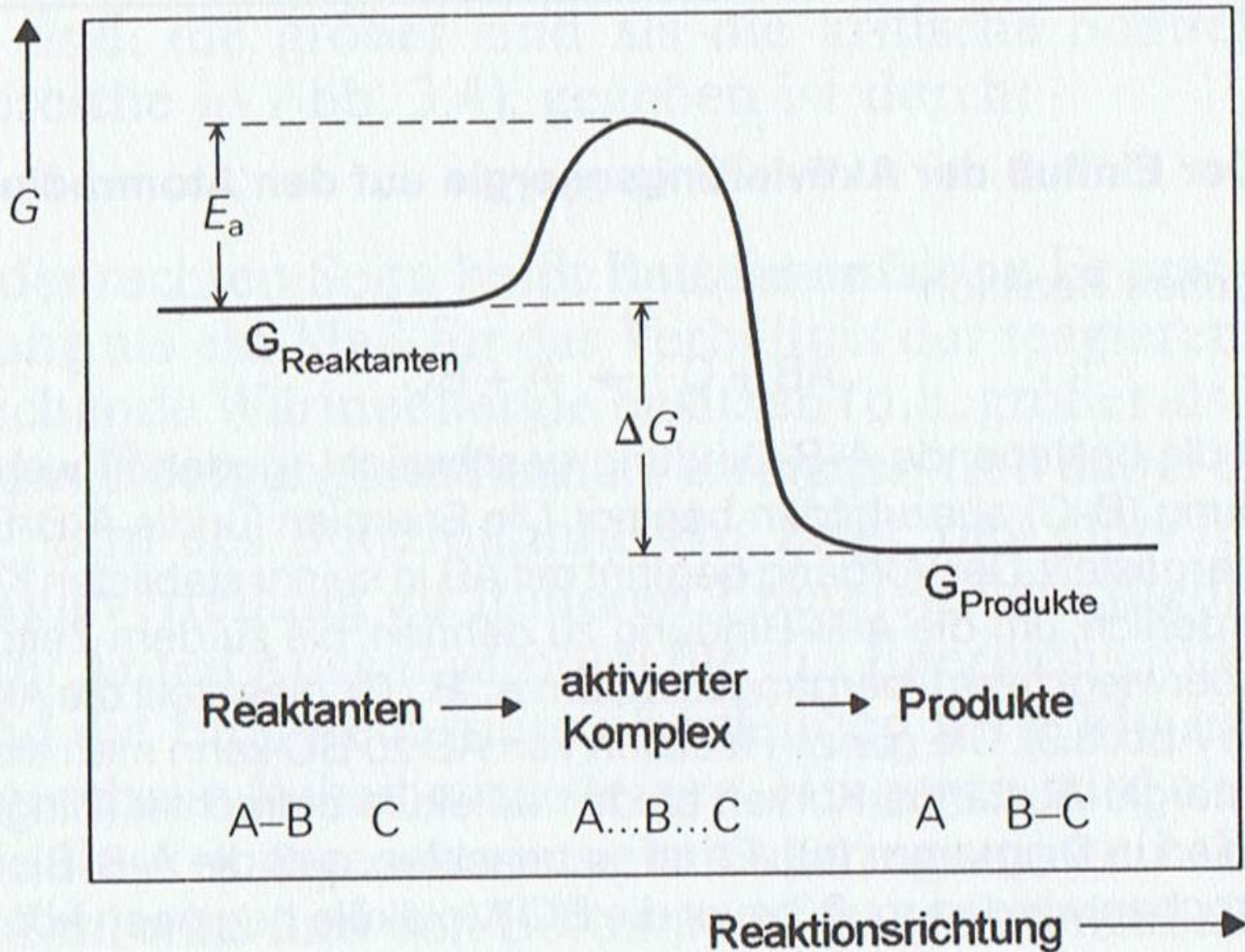
$\alpha$  = experimentelle Bewegungsgeschwindigkeit

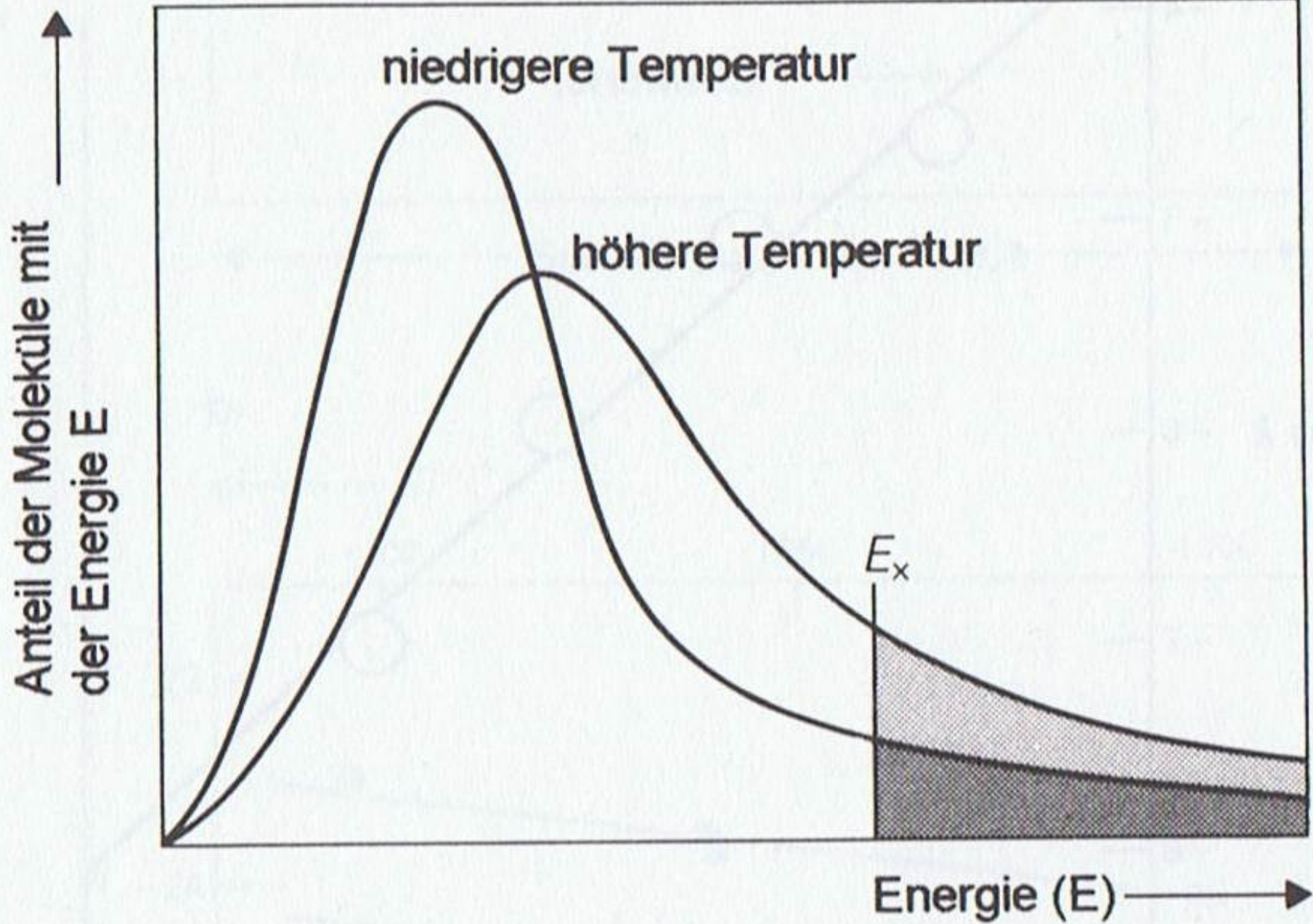
# Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

## Arrhenius Gleichung



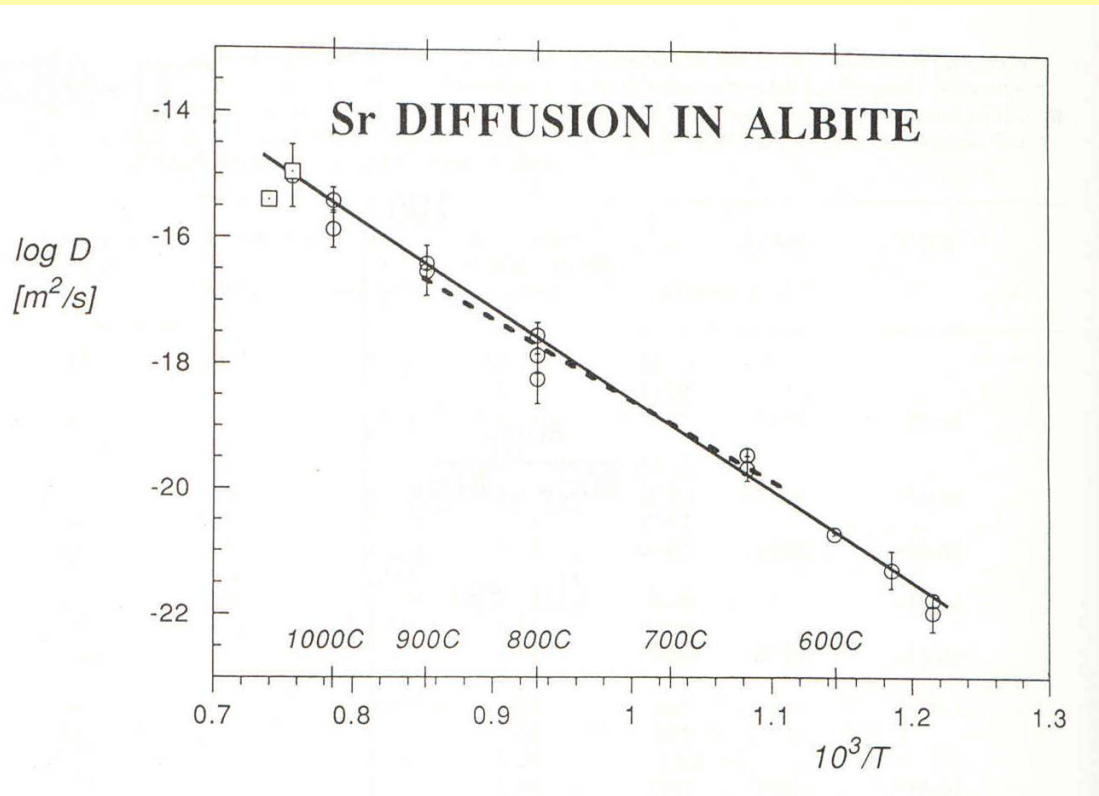
# Energie einer hypothetischen Reaktion







# Diffusion in Mineralen und Schmelzen

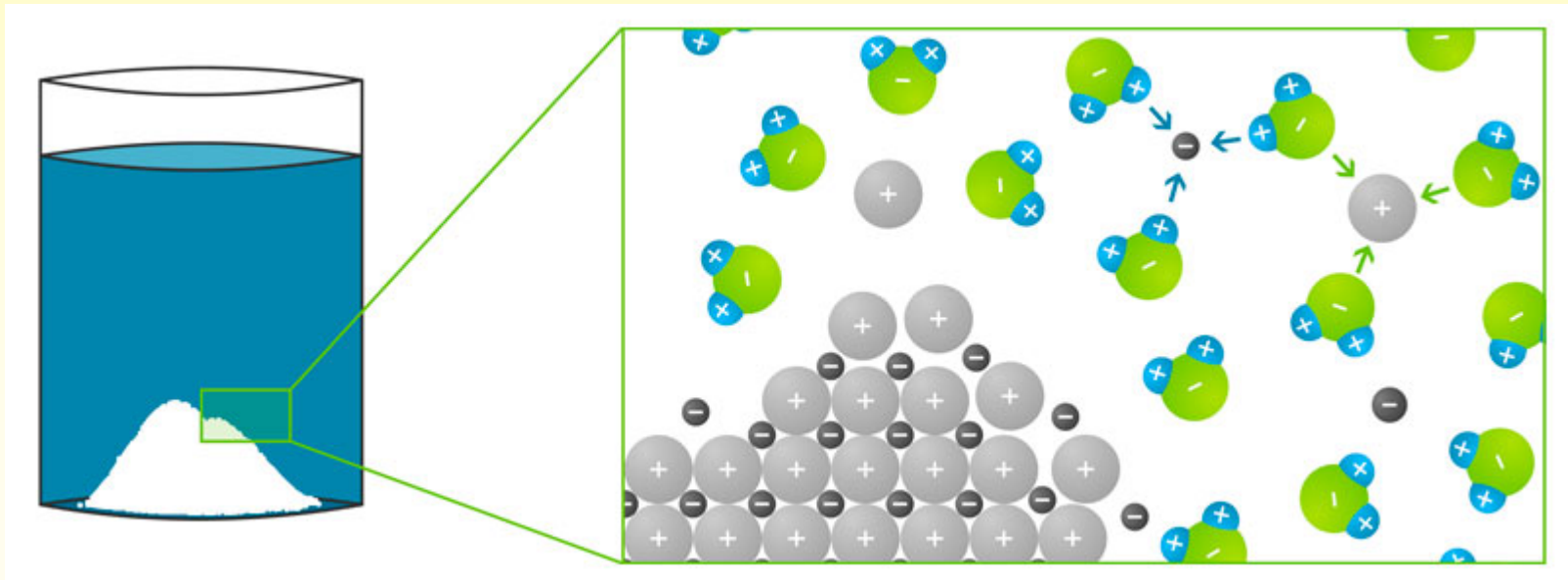


Diffusion is thermally activated and obeys an Arrhenius law

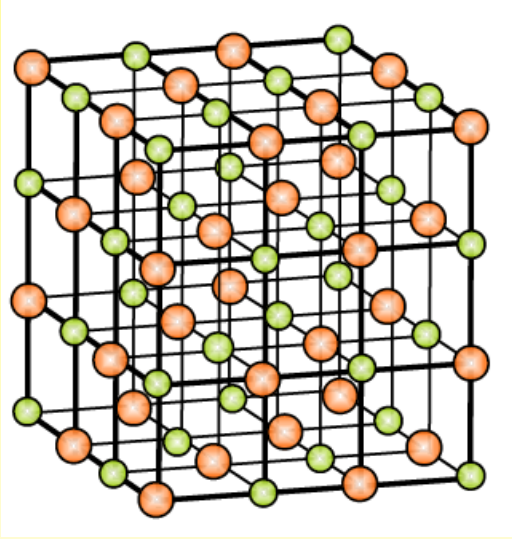
# Wässrige Lösungen in den Geowissenschaften

Wasser: Lösungsmittel, chemisches Reservoir (Ozean), Transportmittel (Erzanreicherung), Gesteinsalteration (fluid-rock interaction), Metamorphose

„Fluids play a role in almost any geological process“

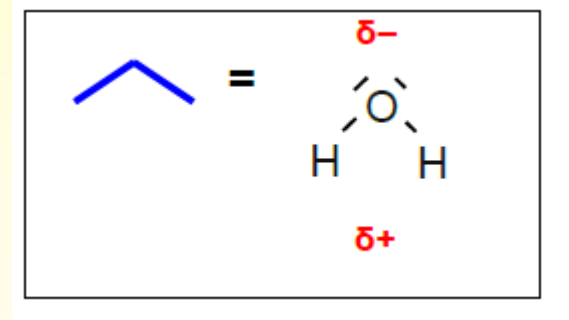
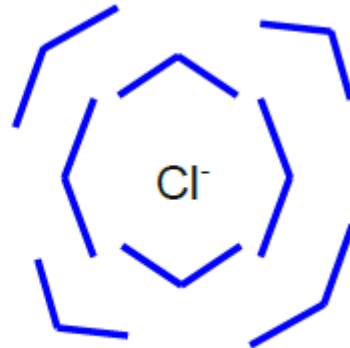
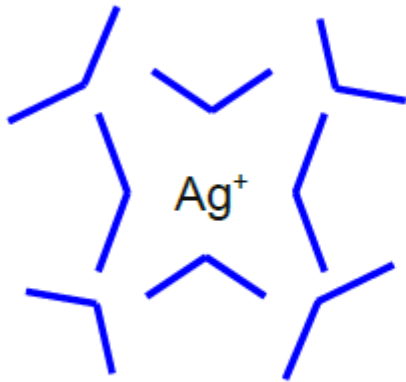


# Löslichkeit von Salzen und Löslichkeitsprodukt



Aufbrechen des Ionengitters. Gitterenergie muss überwunden werden.

Um den Lösungsvorgang abzuschließen, muss eine sogenannte Hydrathülle entstehen – Hydratisierungsenergie wird freigesetzt.



# Einheiten

Konzentrationsangaben von Stoffen in Lösung:  
in g/l oder in g/kg

Stoffmengenkonzentration bzw. **Molarität**  $c$   
 $c = \text{Konzentration} / \text{relative Molmasse (mol/l)}$

**Molalität**: Stoffmenge bezogen auf die Masse des Lösungsmittels, bzw. Anzahl der Mole pro kg Lösungsmittel

**Aktivität**:  $a = \text{Molalität} / \text{Standardmolalität}$   
(Molalität in dimensionsloser Form)

**Molfraktion, (Molenbruch)**: Stoffmengenanteil, z.B. Anteil einer Komponente in eine festen Phase

# Reale Lösungen: Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  ist ein Maß für den wirksamen Stoffmengenanteil  $a_i$  eines Stoffes  $i$  in einer Mischung und wird als Quotient von wirksamen und tatsächlichen Stoffmengenanteil (Molfraktion)  $x_i$  angegeben:

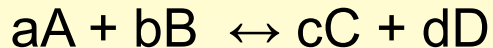
$$f_i = a_i/x_i$$

# Gleichgewichtskonstante und Löslichkeitsprodukt

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  $K$ :

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

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

# Gleichgewichtskonstante und Löslichkeitsprodukt

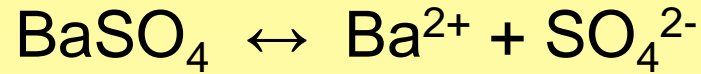
Oft wird statt der Gleichgewichtskonstante  $K$  der  $pK$  Wert angegeben (ähnlich wie bei Säurekonstanten)

$p$  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?



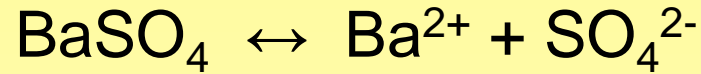
# Prinzip von Le Chatelier

*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 (oder die nicht wärmeliefernde vorangetrieben).

# Einfluß der Temperatur auf $K_L$



*fest*

*gesättigte Lösung*

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

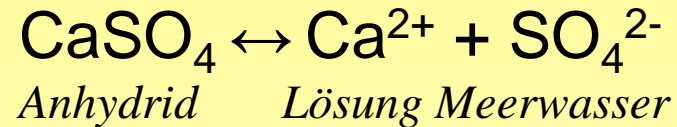
*Prinzip von Le Chatelier*

Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende (endotherme) Reaktion

Wie verändert sich  $K$ ?

$\rightarrow$  Erhöhung der Temperatur wird Gleichgewichtskonstante erhöhen

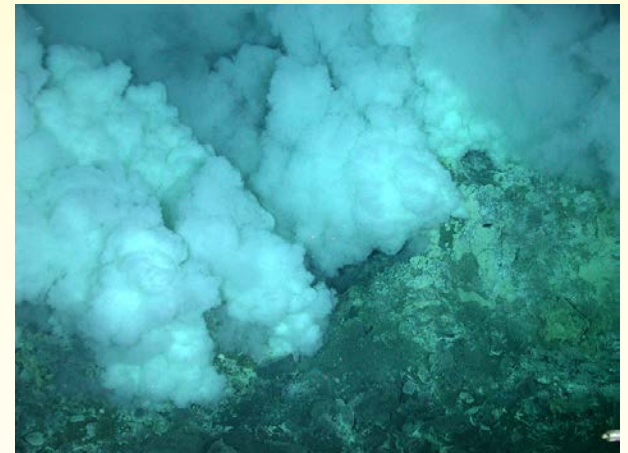
# Löslichkeiten: Weiter Beispiele



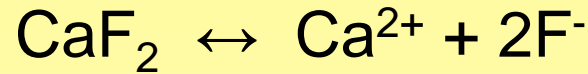
*Enthalpieänderung:  $\Delta H = -ve \rightarrow$  Reaktion ist exotherm*

*Prinzip von Le Chatelier: Wärmezufuhr begünstigt die Wärme verbrauchende (endotherme) Reaktion*

Erhöhung der Temperatur (z.B. Erwärmung des Meerwassers) wird Gleichgewicht nach links verschoben. Anhydrit fällt aus  $\rightarrow$  White Smoker

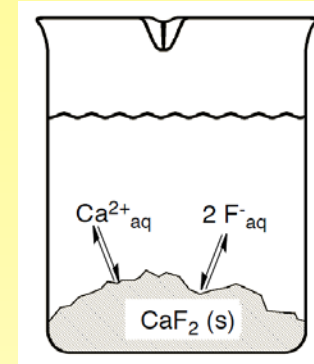


# Löslichkeit & Löslichkeitsprodukt



*Kristall*

*Lösung*



Ist die Lösung gesättigt besteht ein Gleichgewicht und man erhält:

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

$$K_{\text{CaF}_2} = a_{\text{Ca}^{2+}} \times (a_{\text{F}^-})^2$$

$$= 0.00022 \times (0.00044)^2$$

$$= 4,26 \times 10^{-11}$$

0.00022 Mol  $\text{CaF}_2$   
sättigen 1 kg Wasser  
bei 25 °C

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

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

# Löslichkeitsprodukte ( $K_L$ ) wichtiger Minerale (pK-Werte)

Halogenide			Karbonate*	
PbCl <sub>2</sub>	4,8	(d.h. 10 <sup>-4,8</sup> )	CaCO <sub>3</sub>	8,3 (Calcit)
BaF <sub>2</sub>	5,8		BaCO <sub>3</sub>	8,3
CuCl	6,7		FeCO <sub>3</sub>	10,7
AgCl	9,7		MgCO <sub>3</sub>	6,5
CaF <sub>2</sub>	10,4			
Sulfate			Sulfide	
BaSO <sub>4</sub>	10,0		PbS	27,5
CaSO <sub>4</sub>	4,5		HgS	53,3
PbSO <sub>4</sub>	7,8		ZnS	24,7
SrSO <sub>4</sub>	6,5			
			Phosphate	
			Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	60,4 (Fluorapatit)

---

\* Die Löslichkeit ist abhängig von pH und H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Konzentration

# Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten

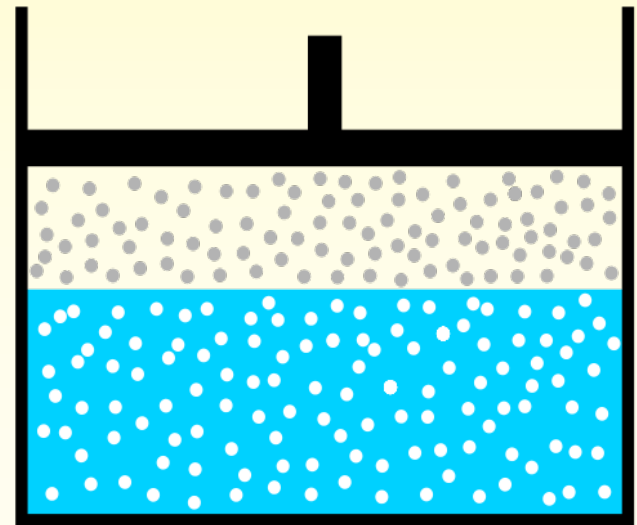
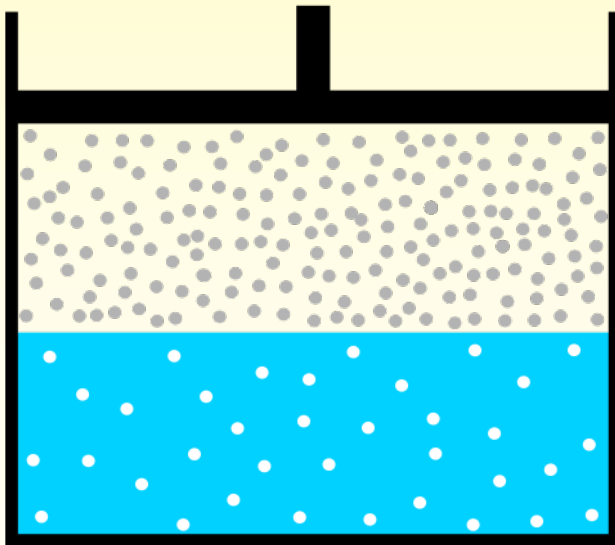
**Henry-Gesetz:**  $H = c_l/p$

Gesetz ist mit dem  
Prinzip von Le  
Chatelier vereinbar

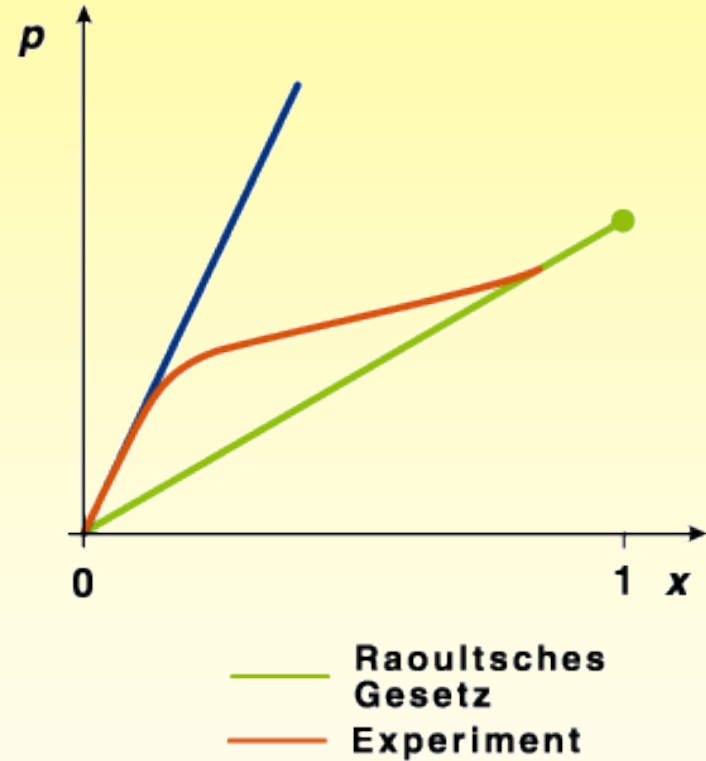
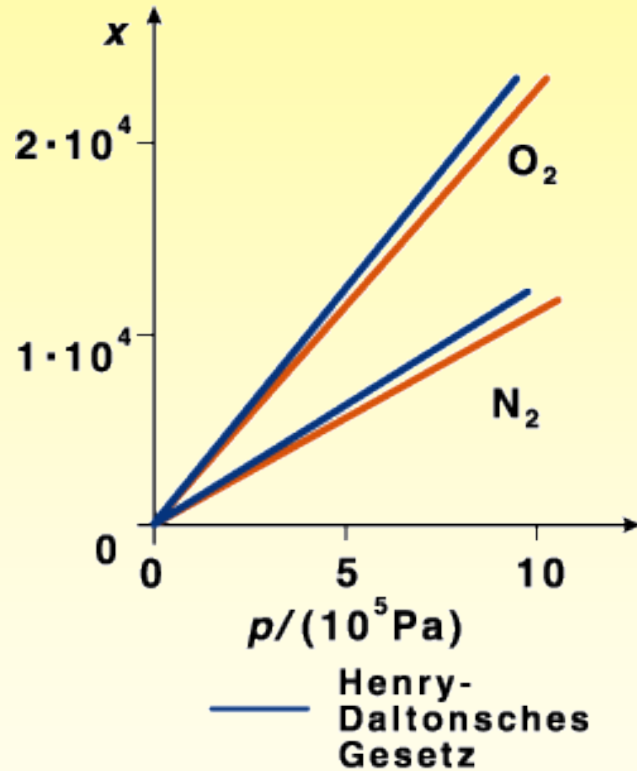
$H$  = Henry Löslichkeitskonstante

$c_l$  = Menge des Gases in der Flüssigkeit

$p$  = Partialdruck des Gases über einer Flüssigkeit



# Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten



# Löslichkeit von Gasen

Wasser kann Gase ebenso lösen wie Feststoffe

Löslichkeit abhängig vom Partialdruck und der Temperatur

## **Partialdruck:**

Gase lösen sich bei hohem Druck besser in Flüssigkeiten. Entspannt man eine Gaslösung so wird das Gas wieder freigesetzt

## **Temperatur:**

Gase lösen sich bei niedrigen Temperaturen besser in Flüssigkeiten  
Erwärmt man eine Gaslösung so wird das Gas wieder freigesetzt



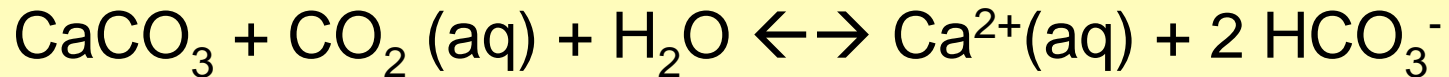
# Löslichkeit von Gasen

*Gase sind bei höheren Temperaturen in Wasser weniger gut löslich*



# Löslichkeit von Gasen

Beispiel: Kalksteinverwitterung:

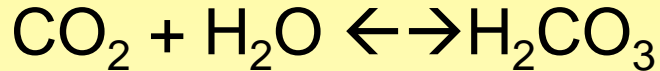


Prinzip von Le Chatelier

**Erhöht sich die CO<sub>2</sub>-Konzentration**, verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts und mehr Kalkstein löst sich auf.

# Löslichkeit von Gasen

Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser:



**Berechnung der Gleichgewichtskonstante:**

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2} x_{\text{H}_2\text{O}}}$$

da die Molfraktion von Wasser ~1 ist gilt:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = 0.031 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Atmosphären}^{-1} \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

# Löslichkeit von Gasen

Die Löslichkeit von **Sauerstoff** in Wasser

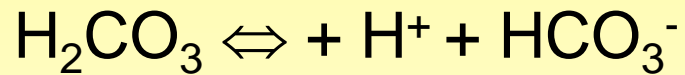
gering, aber ökologisch wichtig

Für das Leben in Gewässern ist der Sauerstoffgehalt entscheidend

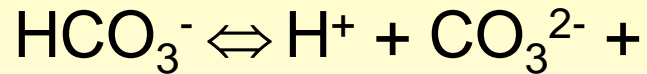
Eine starke Erwärmung von Gewässern führt zu einer Reduktion des Sauerstoffgehaltes. Daher kommt es in heißen Sommern auch ohne Fremdeinfluss oft zu Fischsterben

# Dissoziation schwacher Säuren

## Dissoziation



$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 10^{-6,4}$$

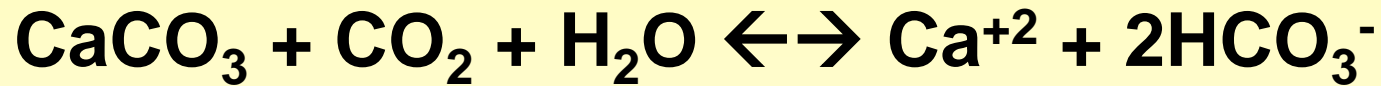


$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = 10^{-10,3}$$

für mehrbasige Säuren gilt:  $K_1 > K_2$

# Löslichkeit von Kalzit

Die Kohlensäure in natürlichen Gewässern bestimmt ob Karbonate gelöst oder ausgefällt werden



*fest*

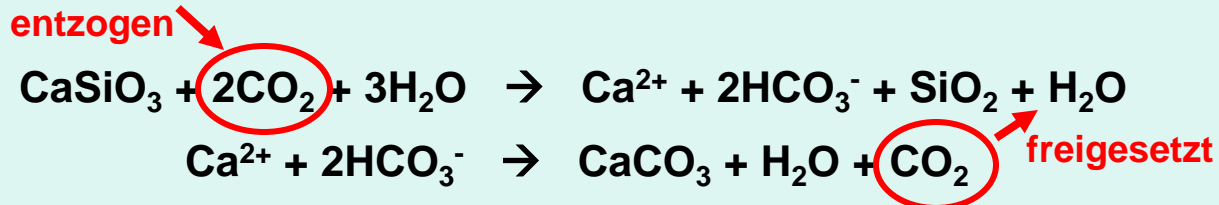
*Lösung*

*Lösung*

*Bicarbonat*

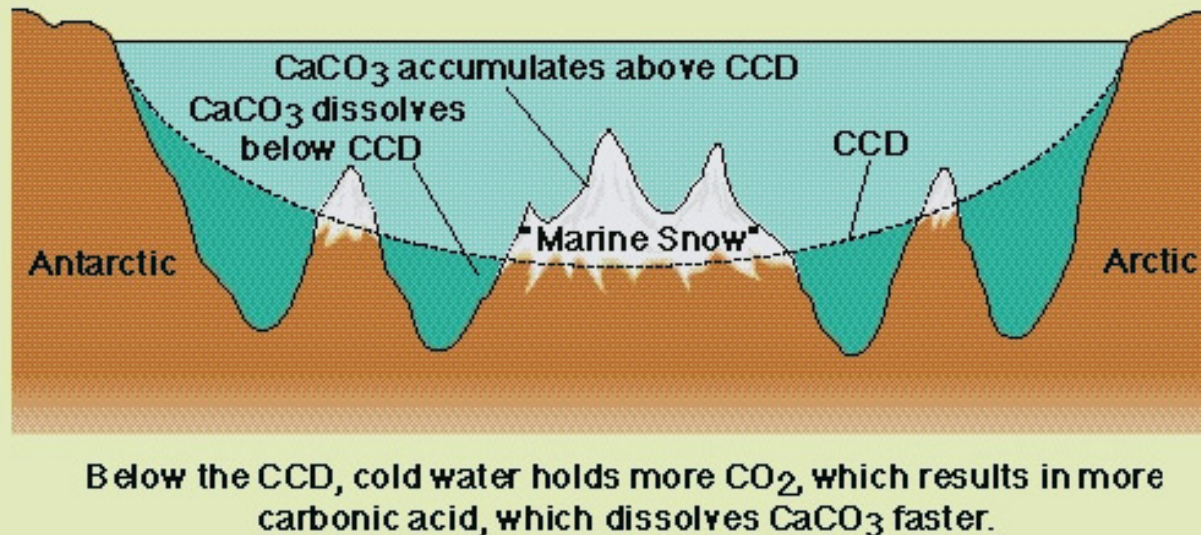
# Anmerkung zur Übung: CO<sub>2</sub> Emission durch Autos

Wieviel g CaSiO<sub>3</sub> muss verwittert werden, damit dieses CO<sub>2</sub> (xx g) der Atmosphäre wieder entzogen wird?



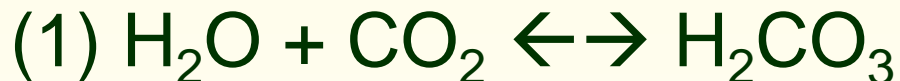
*Pro 1 mol verwittertes CaSiO<sub>3</sub> wird der Atmosphäre 1 mol CO<sub>2</sub> entzogen.*

# Löslichkeit von Kalzit



- Unterhalb der CCD ist keine Calcitbildung mehr möglich
- CCD in höheren Breiten flacher als in niederen Breiten
- Grund für CCD: **CO<sub>2</sub>-reiches Tiefenwasser**

**Konsequenz:** ca. 90% des in den oberen Wasserschichten biologisch gebildeten CaCO<sub>3</sub> wird wieder gelöst!





# Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten



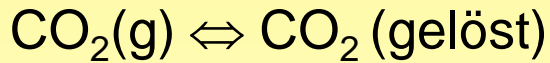
Quelltuffe (Scheibum, Ammer) und  
Kalkausscheidungen in einer  
Tropfsteinhöhle also Folge der  $\text{CO}_2$ -  
Entgasung



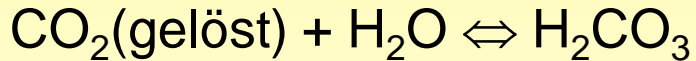
*China-Exkursion 2006*

# Löslichkeit von CO<sub>2</sub> im Meerwasser

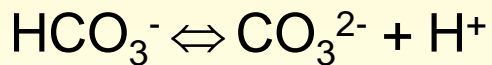
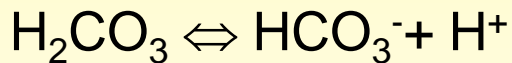
## Lösung



## Hydratation



## Dissoziation



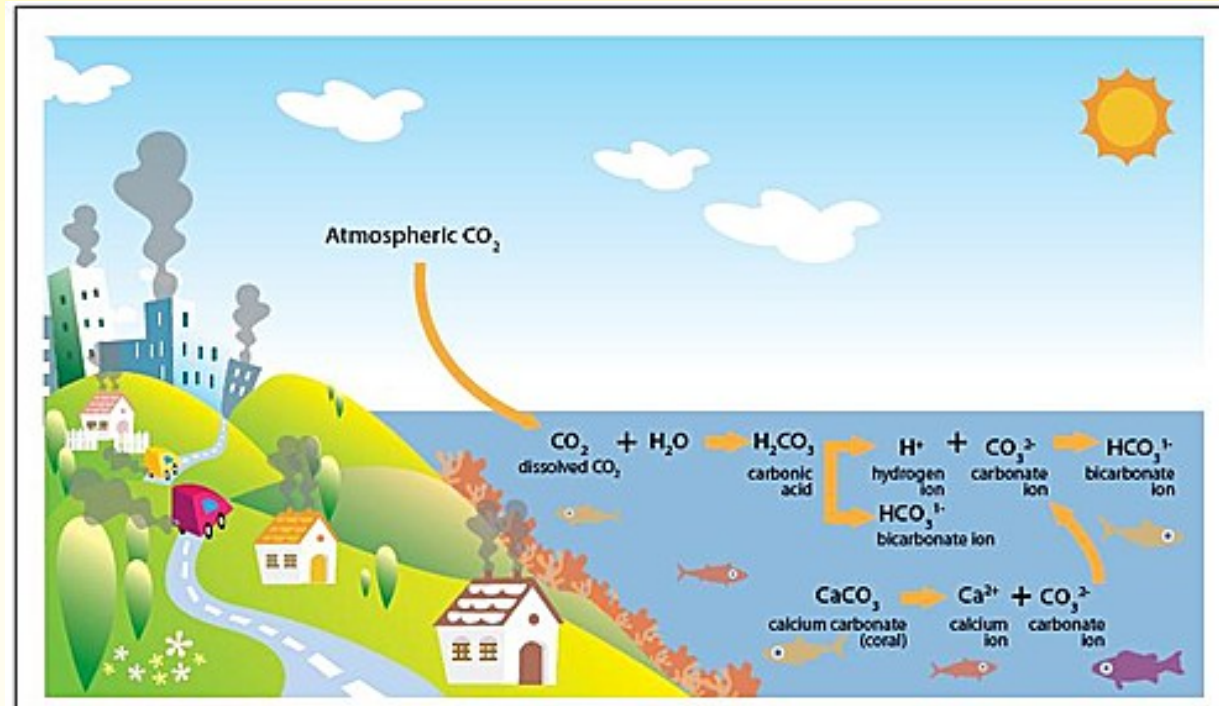
Dissolved Inorganic Carbon (DIC)  
im Meerwasser gelöster  
anorganischer Kohlenstoff

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 91%

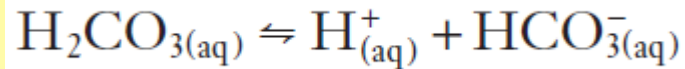
CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 8%

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <1%

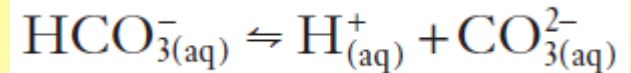
CO<sub>2</sub> <1%



# Aufgabe – Alkalinität



$$K_1 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{HCO}_3^-}{a\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6.4}$$

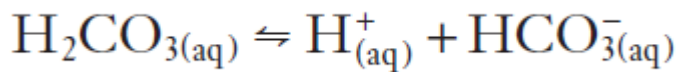
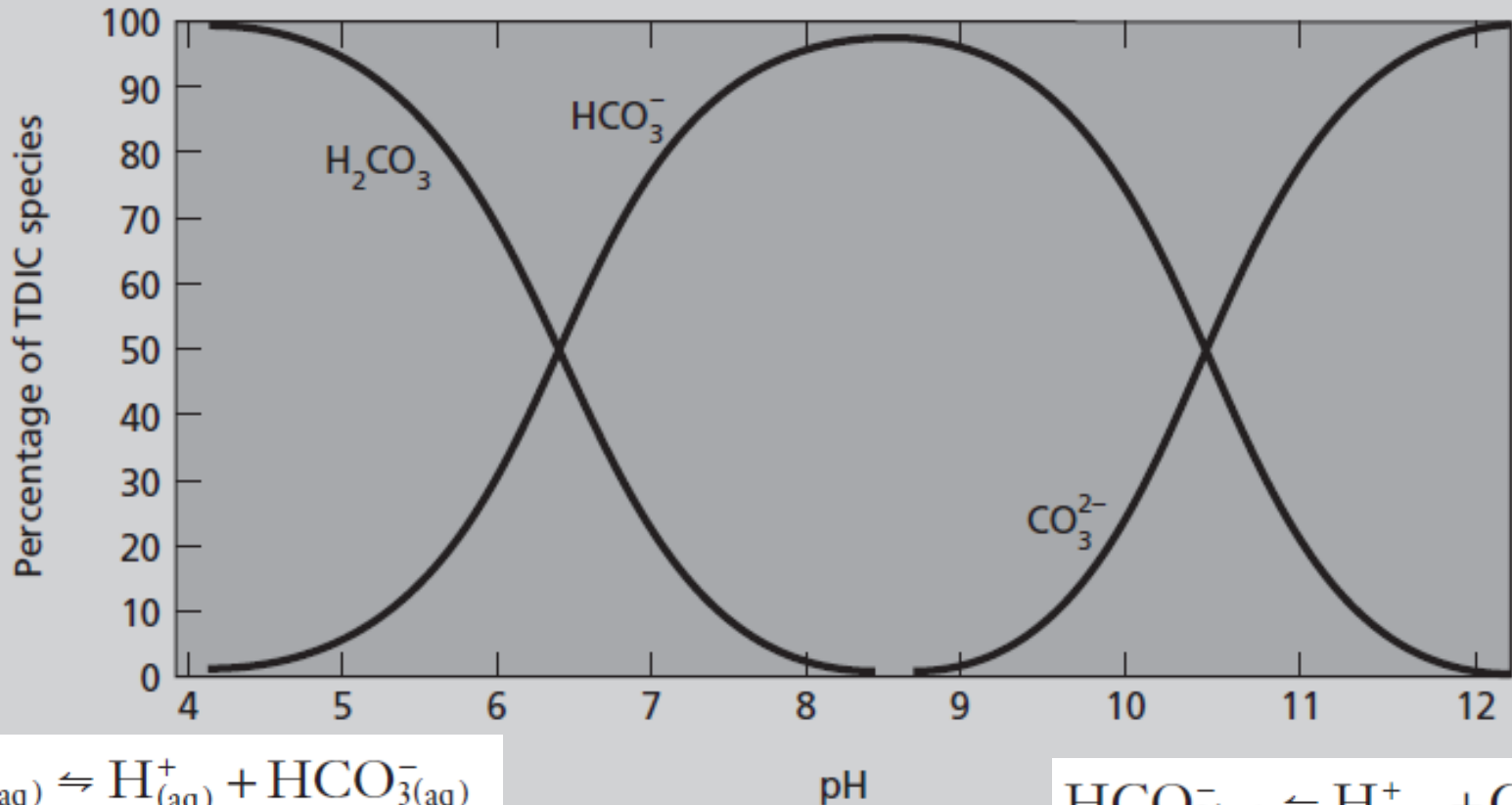


$$K_2 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{a\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.3}$$

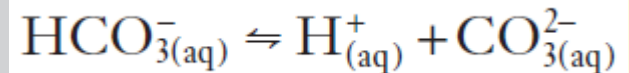
Berechnen sie das Verhältnis Hydrogenkarbonationen ( $\text{HCO}_3^-$ ) zu Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) für Gewässer mit pH-Werten von 8, 9, 10 & 11 und zeichnen sie ein Diagramm mit den prozentualen Anteilen der beiden Ionenarten für die verschiedenen pH-Werte

$$\text{pH} = -\log_{10} a\text{H}^+$$

# Alkalinität



$$K_1 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{HCO}_3^-}{a\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-6.4}$$



$$K_2 = \frac{a\text{H}^+ \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{a\text{HCO}_3^-} = 10^{-10.3}$$

für pH 8 ( $\text{pH} = -\log_{10} a\text{H}^+$ ) gilt:

$$a\text{HCO}_3^- = \frac{10^{-8} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{10^{-10.3}} = \frac{1 \times 10^{-8} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{5 \times 10^{-11}} = 200 a\text{CO}_3^{2-}$$

# Reale Lösungen: Aktivitätskoeffizient

Der Aktivitätskoeffizient  $f_i$  ist ein Maß für den wirksamen Stoffmengenanteil  $a_i$  eines Stoffes  $i$  in einer Mischung und wird als Quotient von wirksamen und tatsächlichen Stoffmengenanteil (Molfraktion)  $x_i$  angegeben:

$$f_i = a_i/x_i$$

Beispiel:

Löslichkeitsprodukt von  $\text{BaSO}_4$

a) in reinem Wasser:  $1 \times 10^{-10}$

b) in 0.1 molaler NaCl Lösung:  $7.5 \times 10^{-10}$

# Ionenstärke

Lewis & Randall 1921

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

M = Molalität,  
z = relative Ladung

Beispiel: Lösung aus NaCl (Molalität = 0.1 mol kg<sup>-1</sup>) und BaF<sub>2</sub> (Molalität = 0.005 mol kg<sup>-1</sup>)

$$I = \frac{1}{2} [0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2 + 0.005 \times 2^2 + (2 \times 0.005) \times 1^2] \\ = 0.115 \text{ mol kg}^{-1}$$

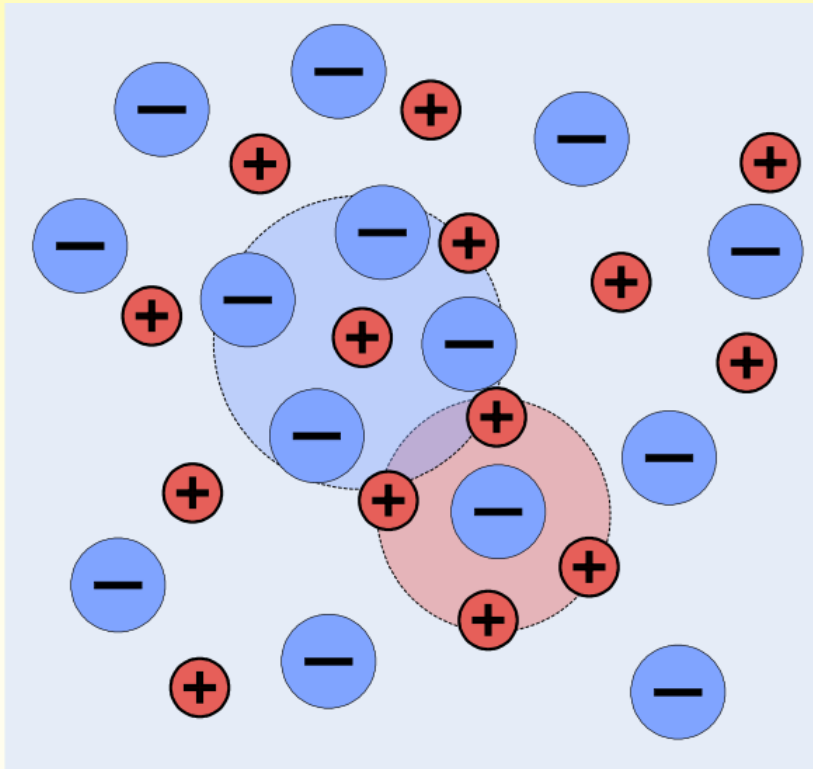
	I/mol kg <sup>-1</sup>
<b>Flußwasser:</b>	<b>&lt; 0.01</b>
<b>Meerwasser:</b>	<b>0,7</b>
<b>Lagerstättenwässer:</b>	<b>1 - 10</b>

# Ionenstärke

*Debye & Hückel Gleichung (beschreibt die Wechselwirkung von Ionen bzw. die Ionenverteilung in einer Lösung)*

$$\log_{10} a = -A z_i^2 |^{1/2}$$

A = Konstante,  
z = relative Ladung  
a = Aktivität / wirksame Konz.



Auf Grund ihrer Ladungen sind Ionen in einer Lösung nicht willkürlich verteilt, sondern besitzen eine Nahordnung, in der Anionen eher in der Nähe von Kationen zu finden sind und umgekehrt. Ionenwolken schirmen Ladung des Zentralions ab → Einführung der Aktivität als "wirksame Konzentration",

# Zusammensetzung Flußwasser

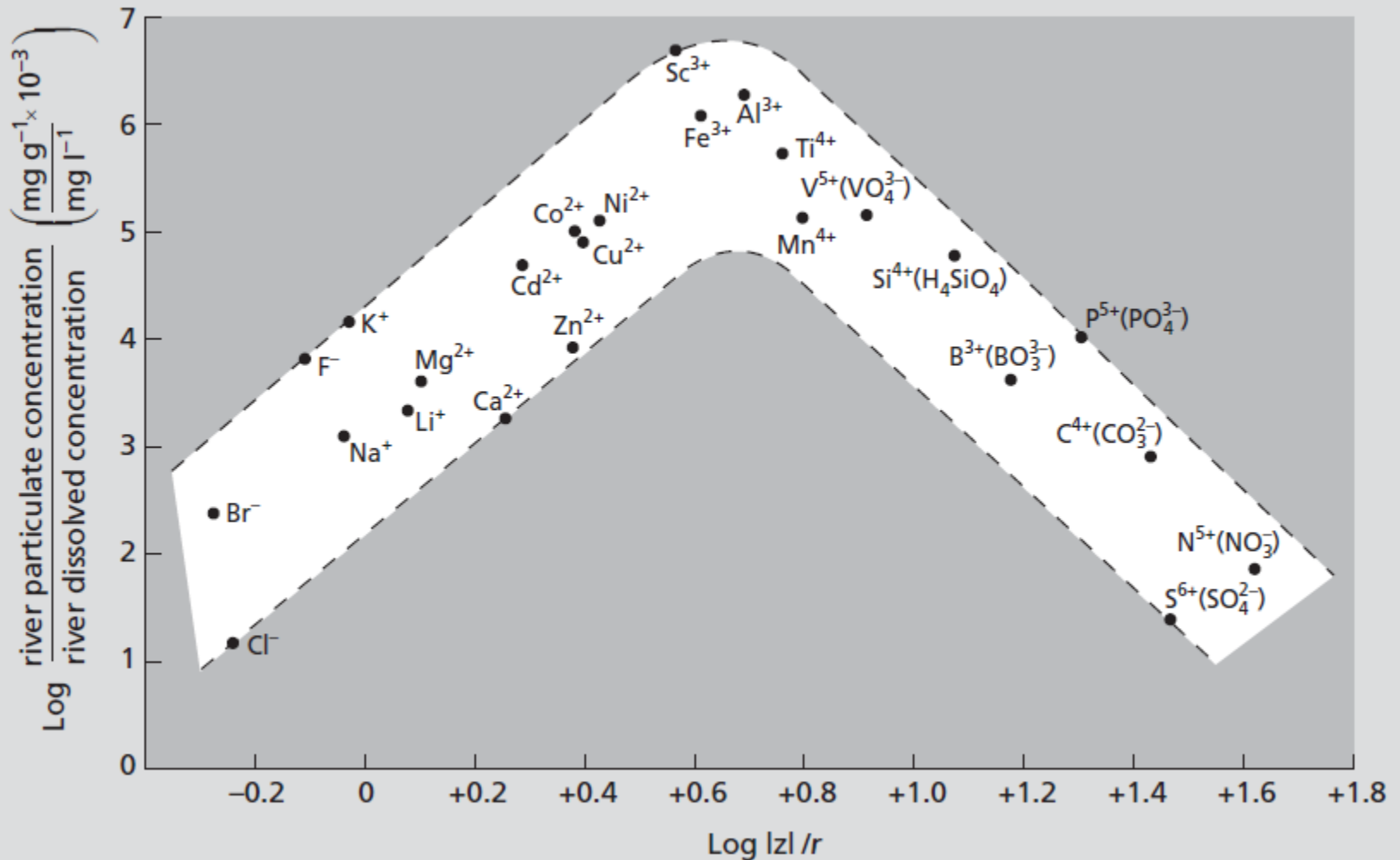
Ion	Konzentration (ppm = mg kg <sup>-1</sup> )	Molalität m <sub>i</sub> (10 <sup>-3</sup> mol kg <sup>-1</sup> )
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	58,3	0,955
Ca <sup>2+</sup>	15,0	0,375
Na <sup>+</sup>	4,1	0,274
Cl <sup>-</sup>	7,8	0,220
Mg <sup>2+</sup>	4,1	0,168
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	11,2	0,117
K <sup>+</sup>	2,3	0,059

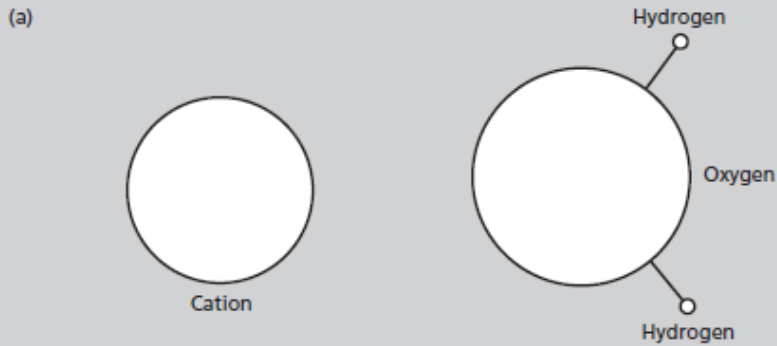
**Table 5.1** Comparison of the major cation composition of average upper continental crust (from Wedepohl 1995) and average riverwater (from Berner & Berner 1987); except aluminium and iron from Broecker and Peng (1982).

	Upper continental crust (mg kg <sup>-1</sup> )	Riverwater (mg kg <sup>-1</sup> )
Al	77.4	0.05
Fe	30.9	0.04
Ca	29.4	13.4
Na	25.7	5.2
K	28.6	1.3
Mg	13.5	3.4

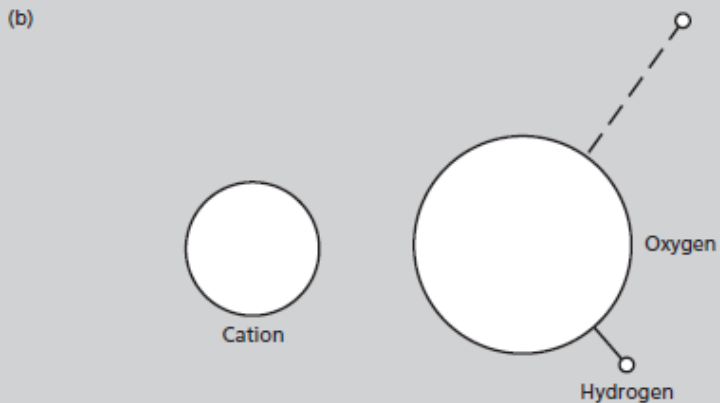


# Elementchemie Süßwasser

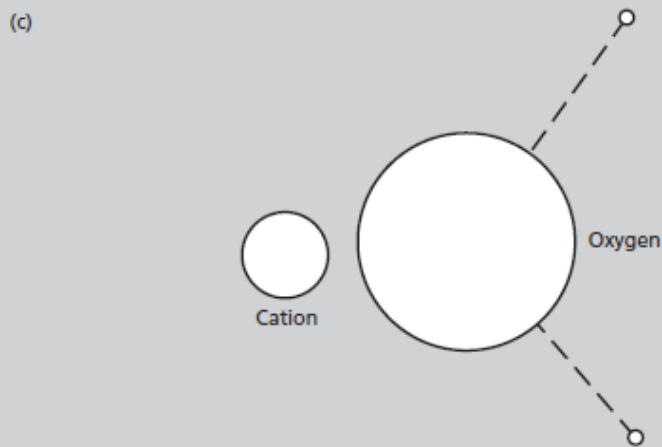




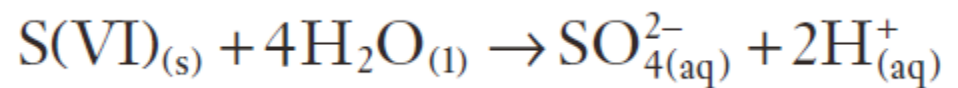
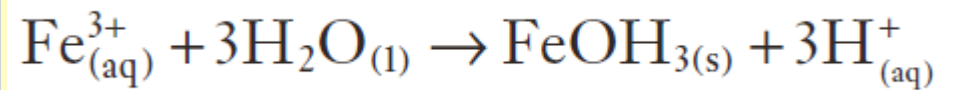
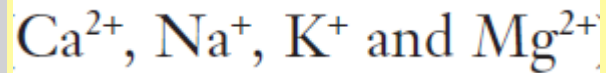
Cation  $\log z/r < +0.48$   
 Cation electronegativity  $< 1.2$



Cation  $\log z/r$  between  $+0.48$  and  $+1.08$   
 Cation electronegativity between  $1.2$  and  $1.9$



Cation  $\log z/r > +1.08$   
 Cation electronegativity  $> 1.9$

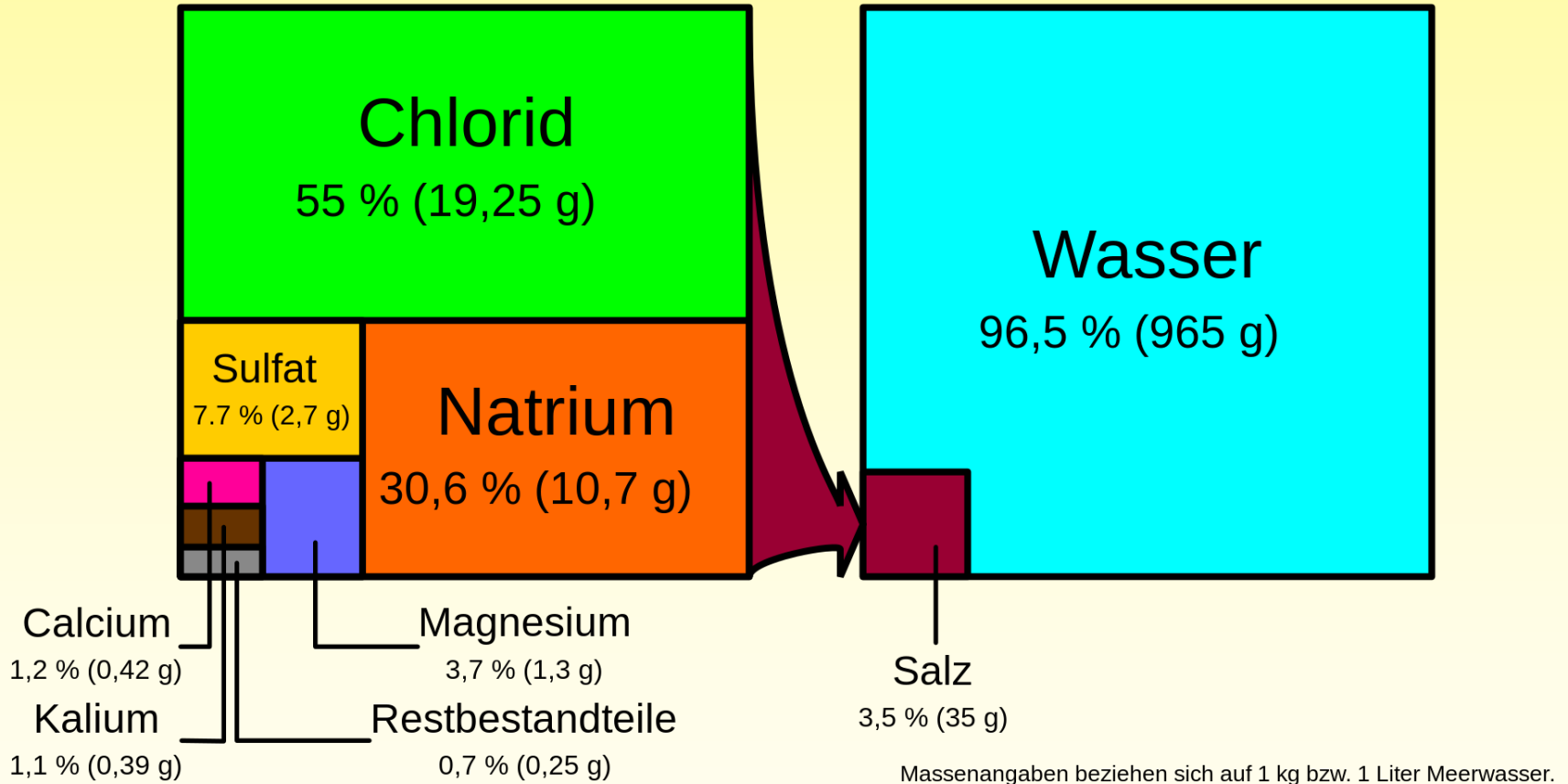


Oxyanion

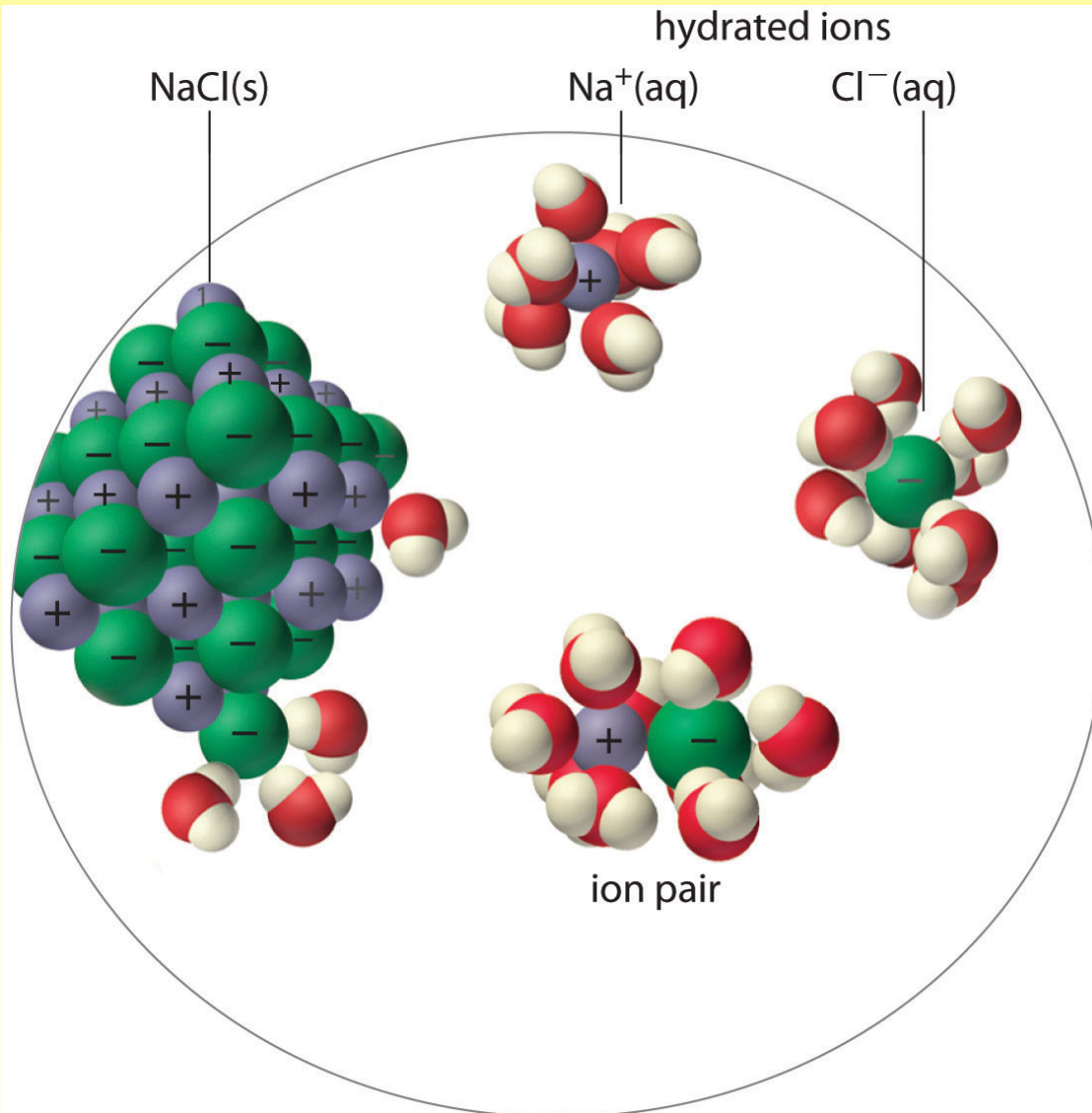
# Zusammensetzung Meerwasser

## Meersalz

## Meerwasser



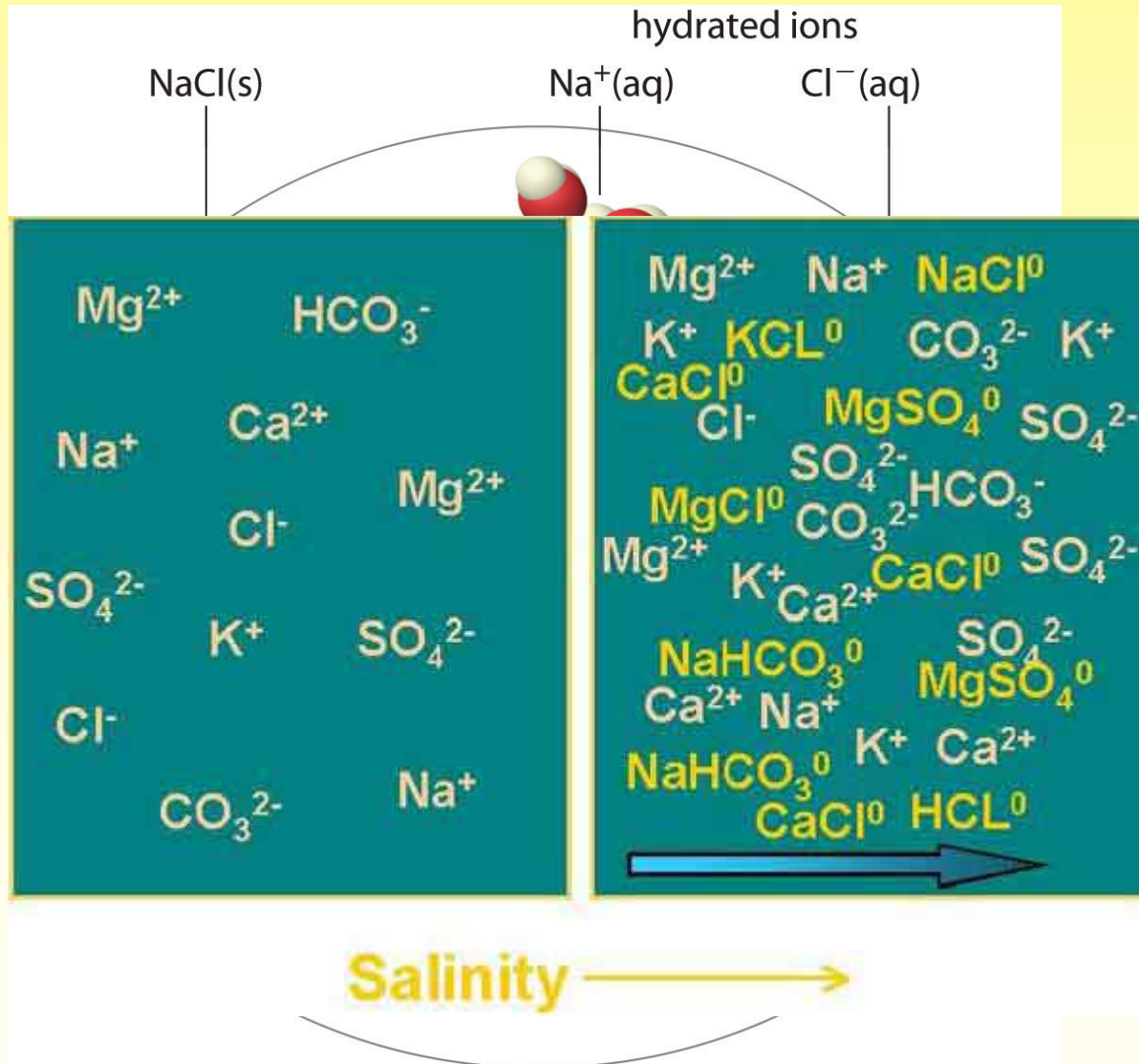
# Ionen-Paarung im Meerwasser



Weiter  
Beispiele:



# Ionen-Paarung im Meerwasser



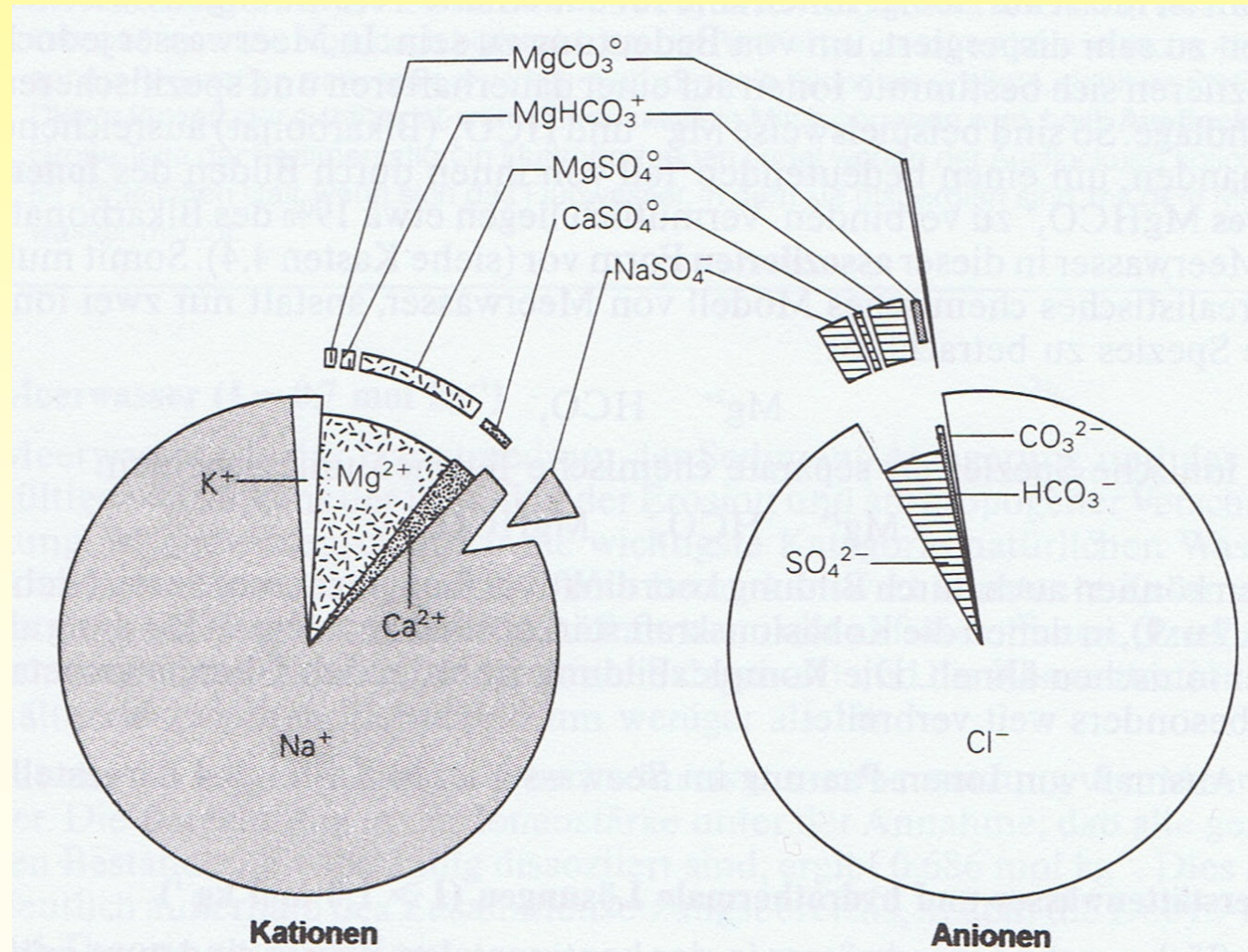
Weiter Beispiele:

MgCO<sub>3</sub><sup>0</sup>  
MgHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>  
MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup>  
CaSO<sub>4</sub><sup>0</sup>  
NaSO<sub>4</sub><sup>-</sup>

# Ionen-Paarung im Meerwasser

als was kann Mg im Meerwasser vorliegen?

als freies Ion:  
 $Mg^{2+}$   
als Ionenpaar  
 $MgSO_4$   
 $MgCO_3$   
als Komplex  
 $MgHCO_3^-$



# Zusammensetzung Randwasser/Ölfeldwasser

	Grundwasser in Mississippi- Sandstein in einer Tiefe von 40 m <sup>1)</sup> (ppm)	Ölfeld-Wasser, Mississippi, in einer Tiefe von 3330 m <sup>2)</sup> (ppm)
Cl <sup>-</sup>	4,4	158 200
Na <sup>+</sup>	60	59 500
K <sup>+</sup>	4,1	538
Ca <sup>2+</sup>	44	36 400
Mg <sup>2+</sup>	11	1 730
Fe <sup>2+</sup>	1,3	298
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	22	310
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	327	-
Zn	0	300

1) Aus D. K. TODD 1980. Groundwater hydrology, 2nd edn. New York: Wiley (Tab. 7.3).

2) Aus H. L. BARNES (ed.) 1979. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edn. New York: Wiley (Tab. 1.1).

# Ionische Leitfähigkeit des Wassers

Maß für die Summe aller im Wasser gelösten Ionen, bzw. der gelösten Salze

Hinweise auf Mineralisationsgehalt und Härtegrad

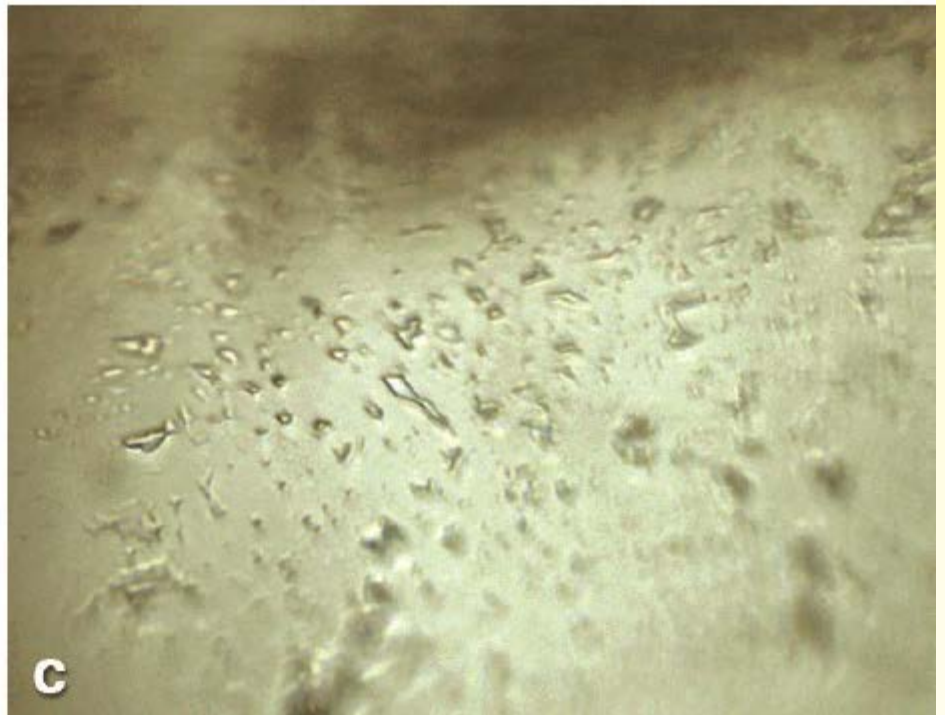
1 °dH entspricht etwa 33 µS/cm

Typische Leitfähigkeiten von Wasser:

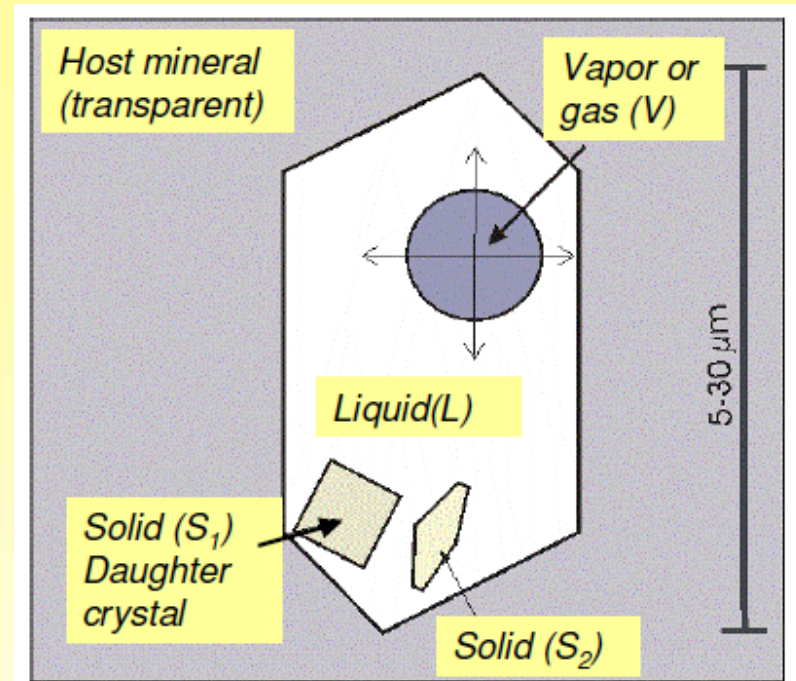
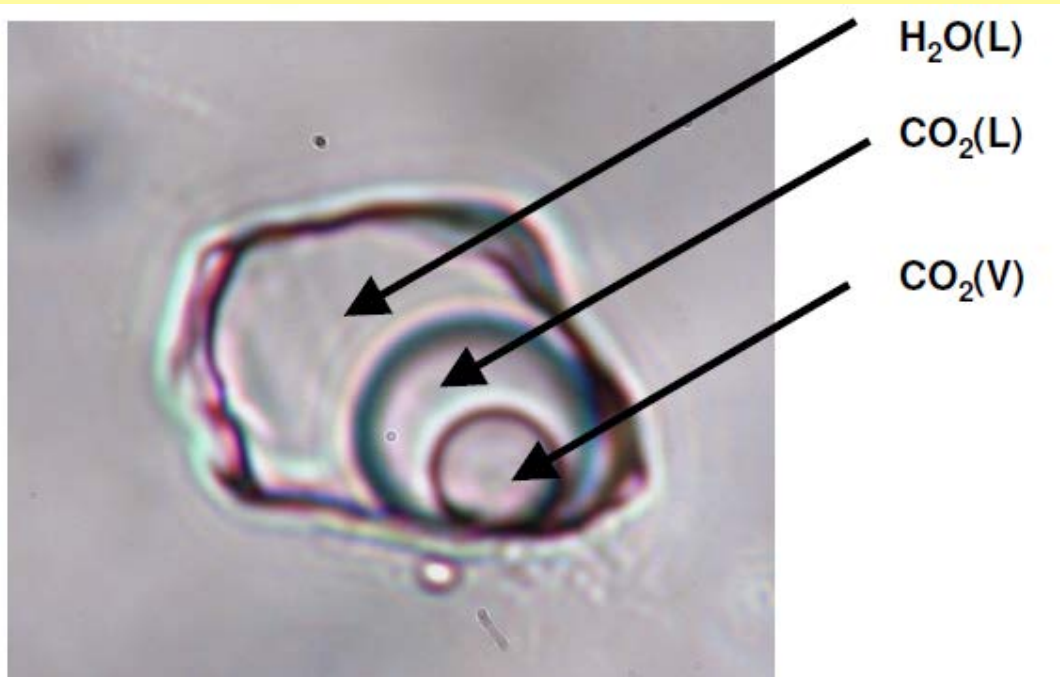
<u>Reinstwasser</u>	0.054 µS/cm
<u>Regenwasser ländl. Gebiete</u>	30 µS/cm
<u>Regenwasser Industriegebiete</u>	60 µS/cm
<u>GW Silikate</u>	130 µS/cm
<u>GW Karbonate</u>	260 µS/cm
<u>Trinkwasser Grenzwert</u>	2000 µS/cm
<u>Meerwasser</u>	48000 µS/cm



# Flüssigkeitseinschlüsse



# Flüssigkeitseinschlüsse



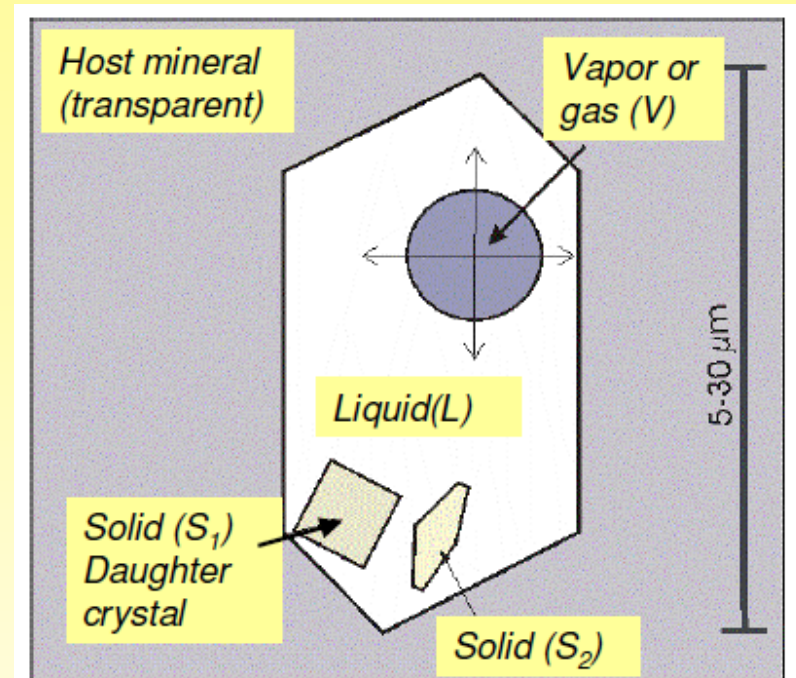
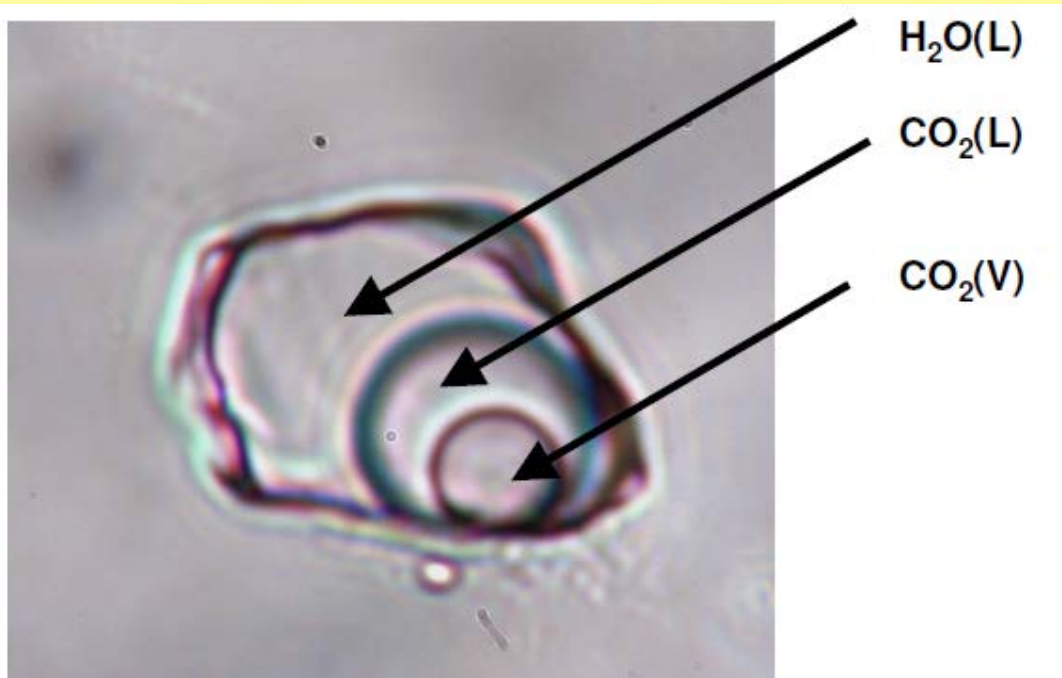
entstehen während des Mineralwachstums aus einer Schmelze oder einer hydrothermalen Lösung

Komponenten: Flüssigkeit , Gasblase, Tochterminerale, Einschlüsse

Gasblase entsteht durch Volumenkontraktion der Flüssigkeit beim Abkühlen

Tochterminerale kristallisieren aus übersättigten Lösungen

# Flüssigkeitseinschlüsse



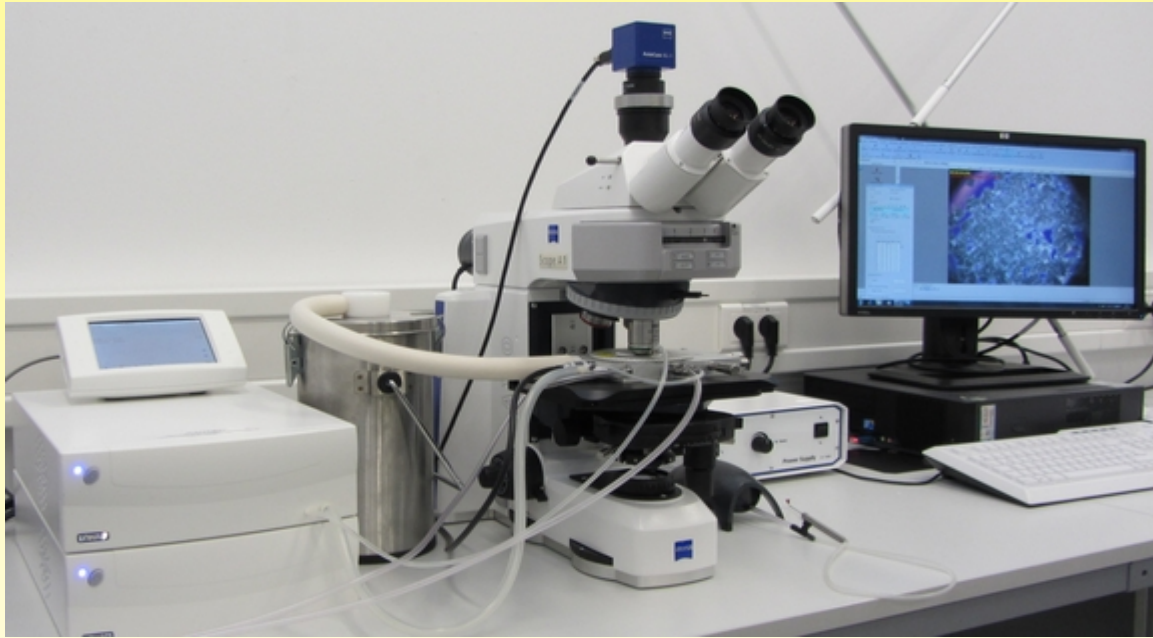
## Flüssige Phasen:

Lösungen verschiedener Salze ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ )  
sowie flüss.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

## Gasphasen:

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$

# Flüssigkeitseinschlüsse



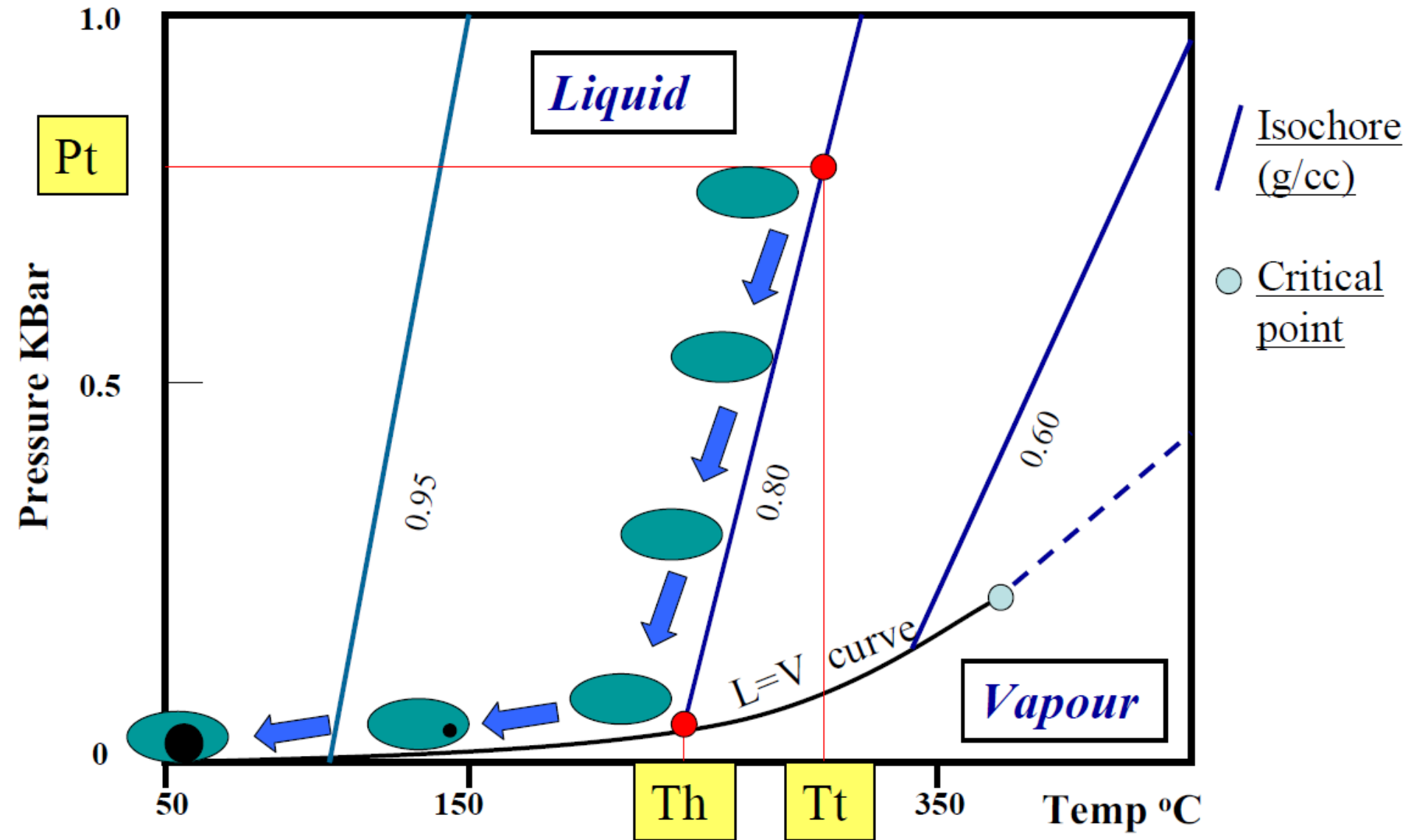
*Heiz-Kühltisch* (heating-freezing stage) in Kombination mit Mikroskop

Was genau wird untersucht?

Volatile Phasen  
Salinität (<1 bis >50 Gew.% NaCl)  
Homogenisierungstemperatur

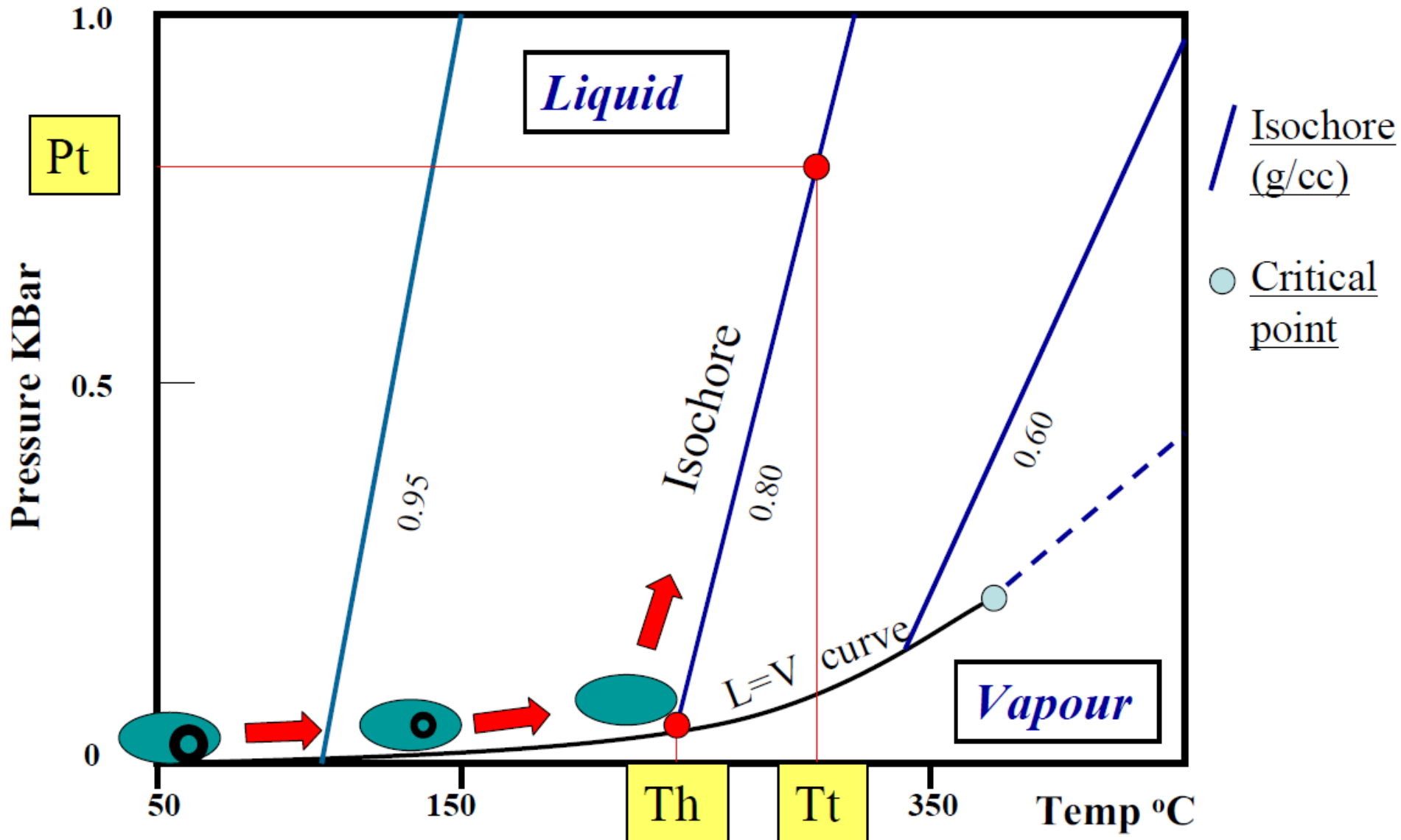
# Flüssigkeitseinschlüsse

Th = Homogenisierungstemperatur, Tt = „trapping“-Temperatur



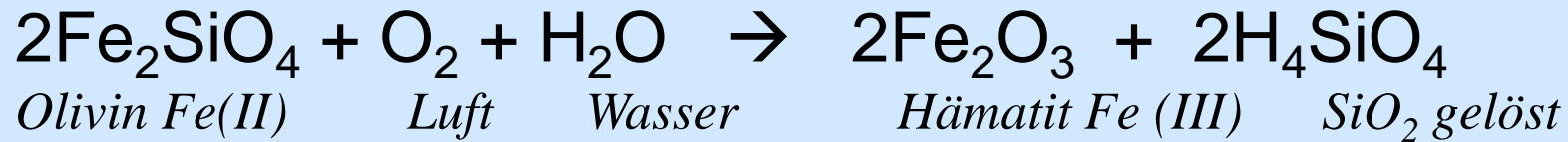
# Flüssigkeitseinschlüsse

Th = Homogenisierungstemperatur, Tt = „trapping“ Temperatur

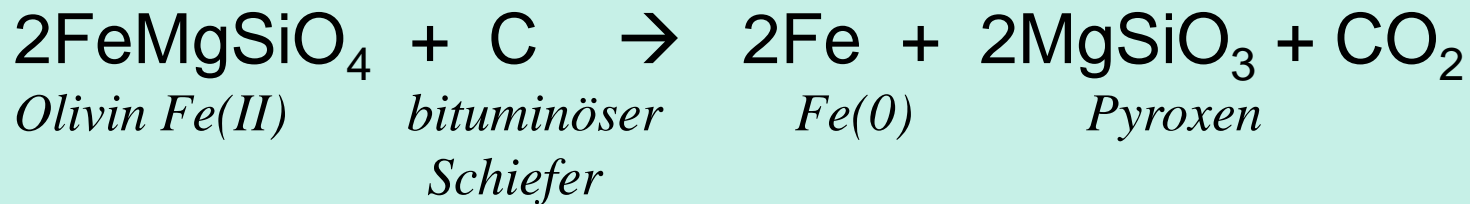


# Oxidations- und Reduktionsreaktionen

## Fe-Oxidationsreaktion:

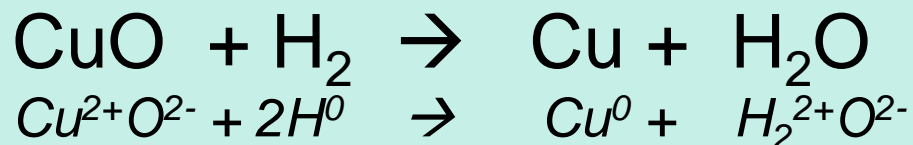


## Fe-Reduktionsreaktion:



*Oft ist Oxidation mit Reduktion gekoppelt. Daher spricht man von Redoxreaktion*

## Redoxreaktion:



# Redoxpotential

kann über die Nernst'sche Gleichung berechnet werden:

$$E_H = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$$\Delta G_R = -n \times F \times \Delta E$$

G = Gibbs-Energie

$E^0$  = Normal-Redox-Spannung eines Systems bei den Aktivitäten Ox. = Red. (V)

R = allgemeine Gaskonstante (8.315 J/K mol)

T = absolute Temperatur (K)

n = Anzahl der frei werdenden Elektronen (e)

F = FARADAY-Konstante (96484 C/mol = J/V mol)

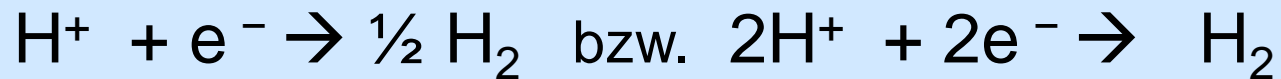
[ox] = Aktivität des oxidierten Partners

[red] = Aktivität des reduzierten Partners



# Redoxpotential

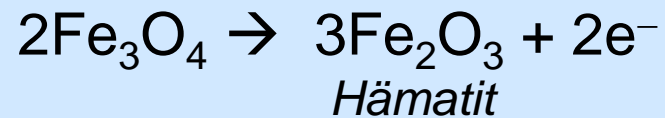
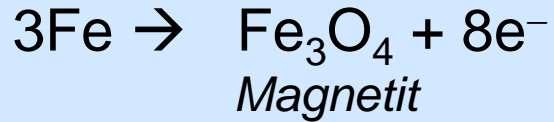
kann in wässrigen Systemen über das Potential der Standardwasserstoffelektrode berechnet werden



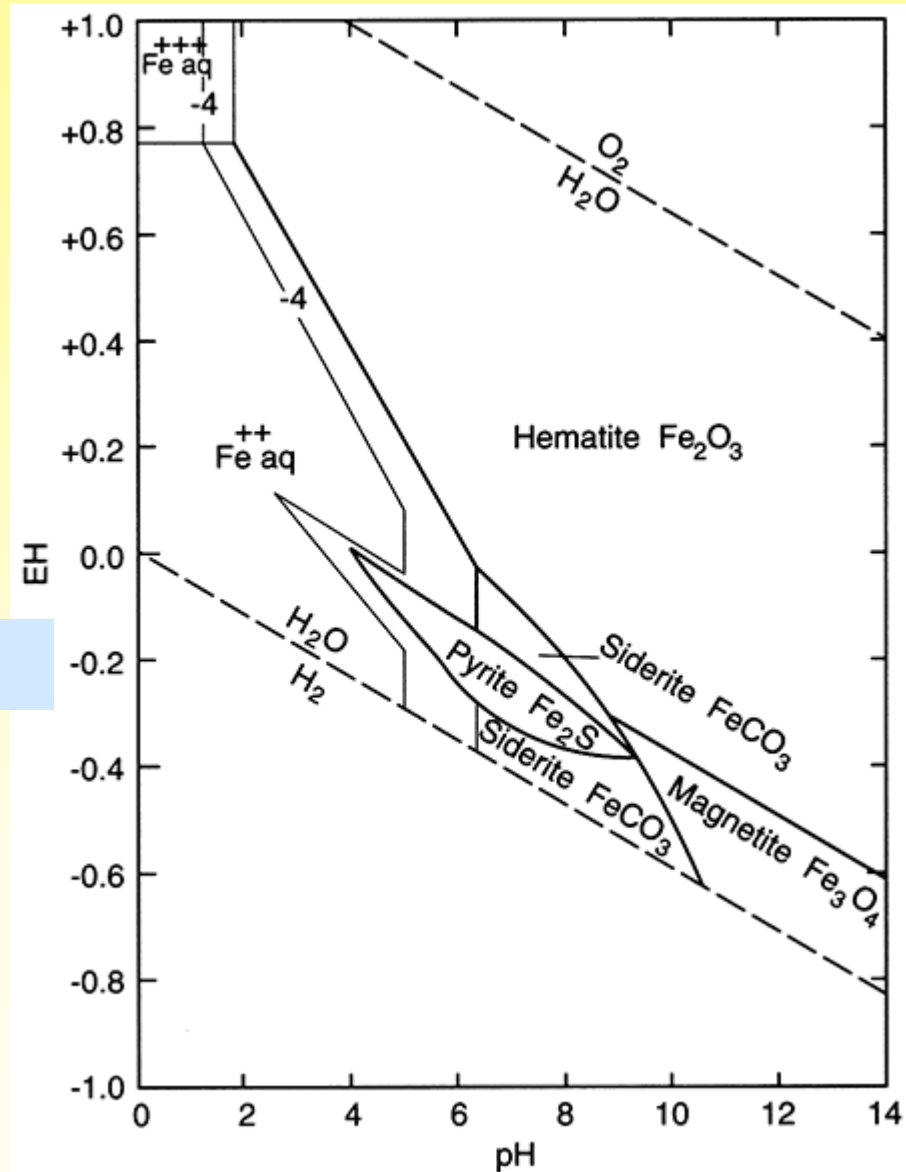
Reaktionsquotient Q:

$$Q = [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

# Redoxpotential

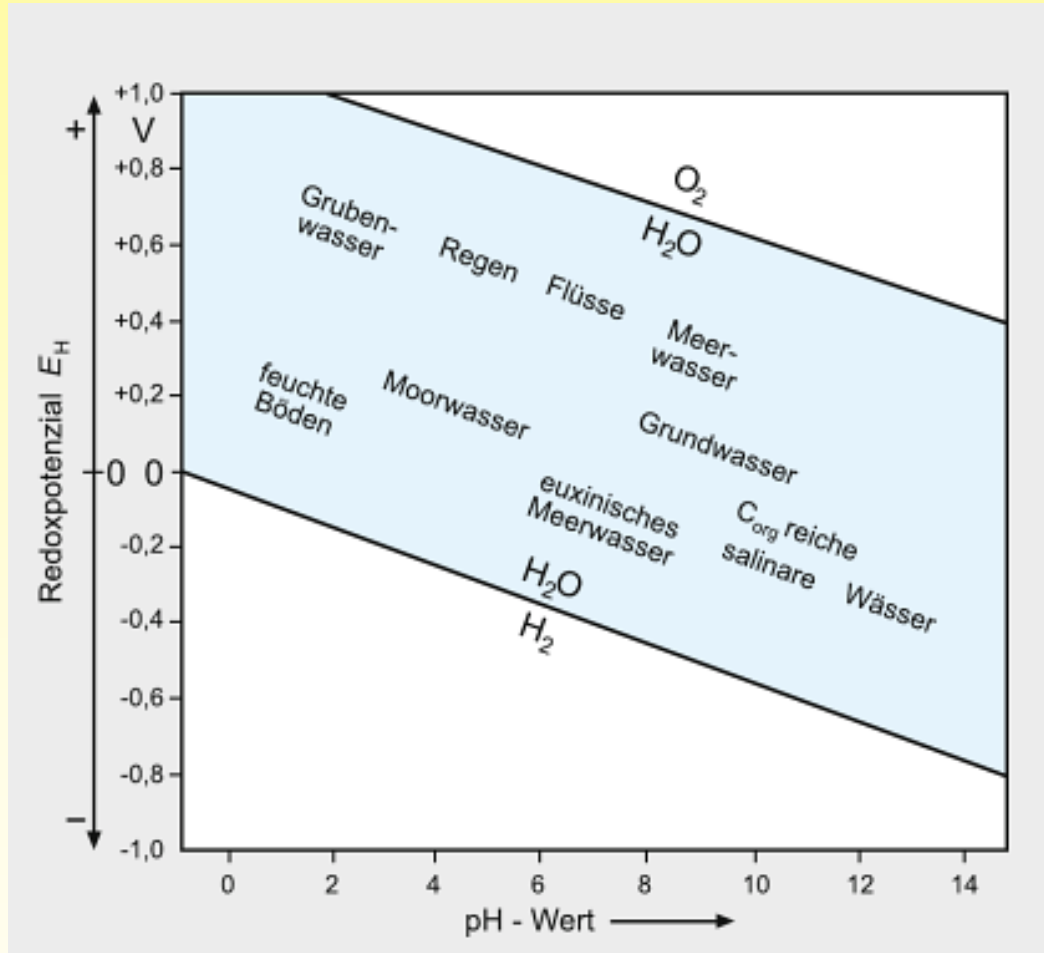


$$\text{Eh} = 0.20 - 0.0592 \text{ pH}$$



# Eh-pH-Diagramme

Beziehung zwischen Oxidationskraft und Säuregehalt



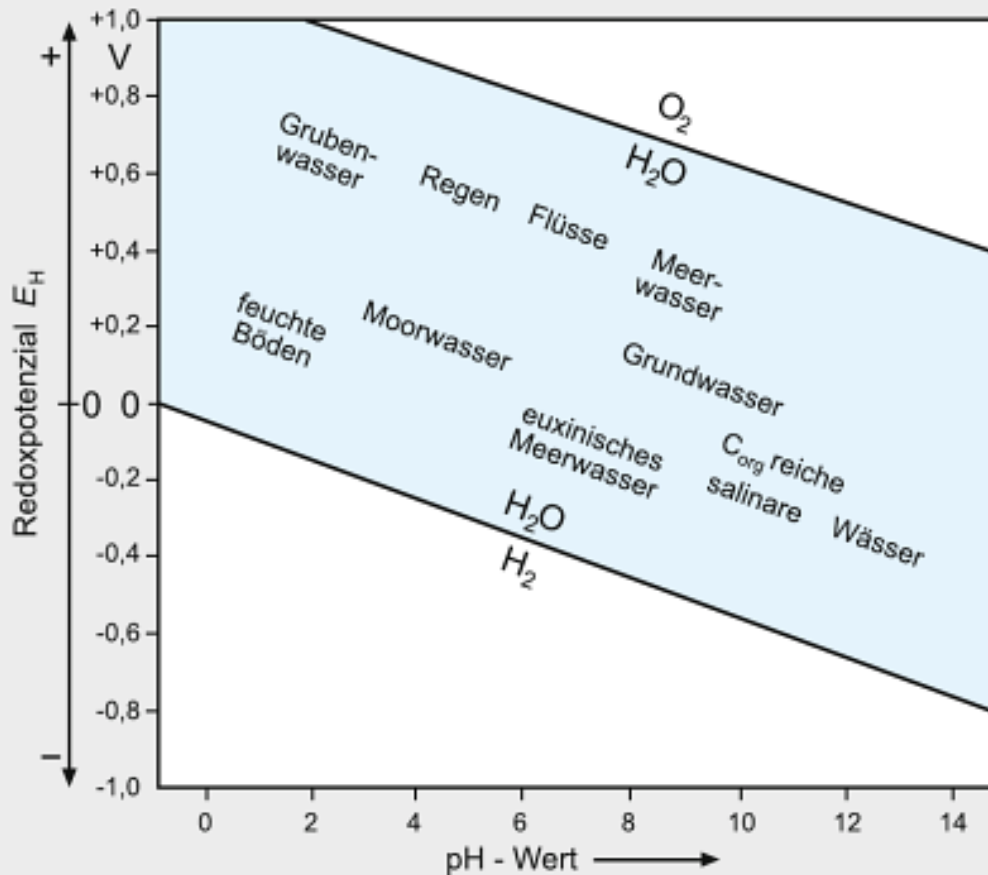
Stabilitätsbereich von Wasser und Eh-pH-Bedingungen natürlicher Wässer

oxidierende Bedingungen

reduzierende Bedingungen

# pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials

Beziehung zwischen Oxidationskraft und Säuregehalt



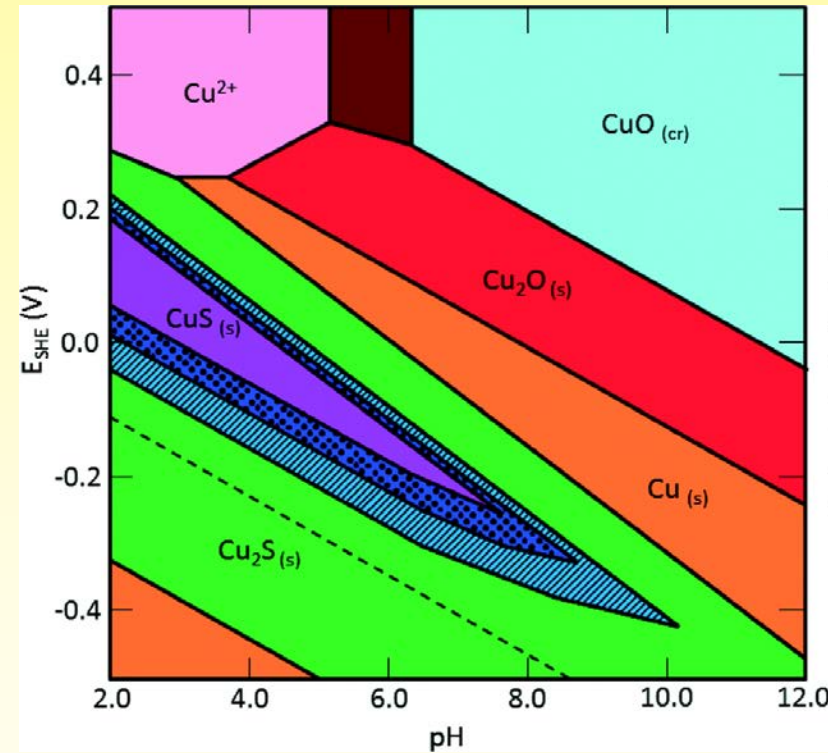
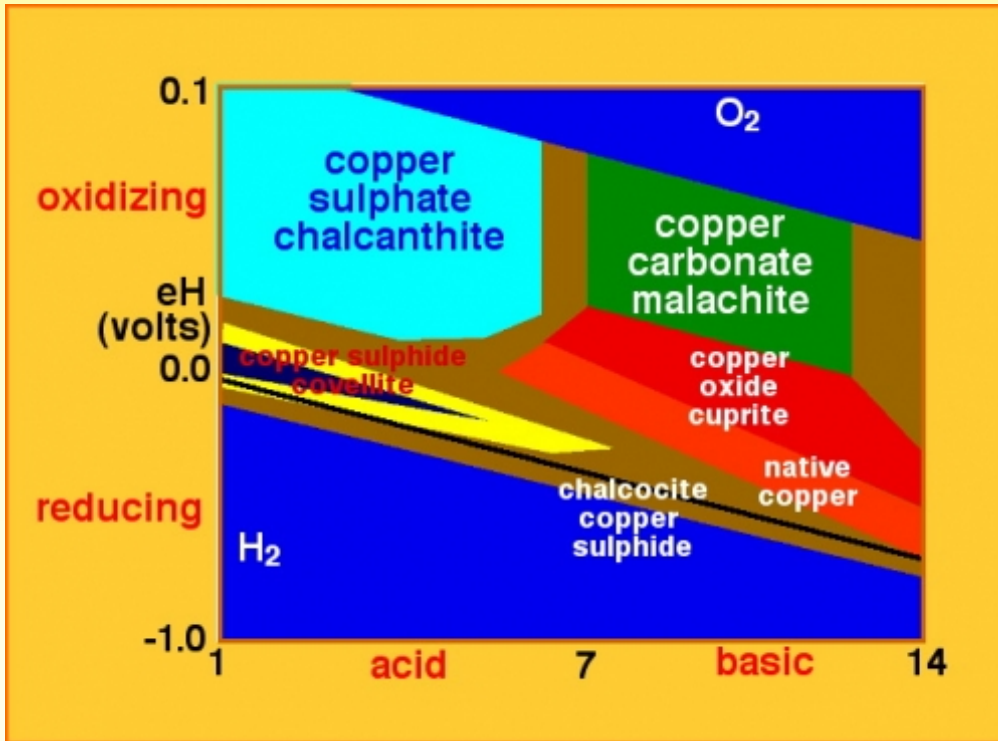
$$pE = -\log[e^-] = \frac{F}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot E_H$$

pE = negativer dekadischer Logarithmus der Elektronen-Konzentration

Eh sinkt wenn pH steigt  
Eh = -0.0591 x pH

# Eh-pH-Diagramme

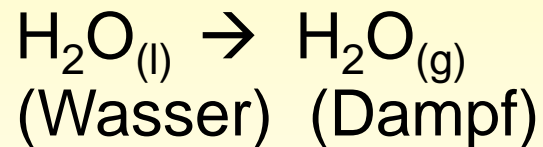
## Stabilitätsfelder von Kupfermineralen



# Enthalpie und Entropie

**Enthalpie (=H)** Gesamte innere Energie eines Körpers

Änderung des inneren Energiezustandes:

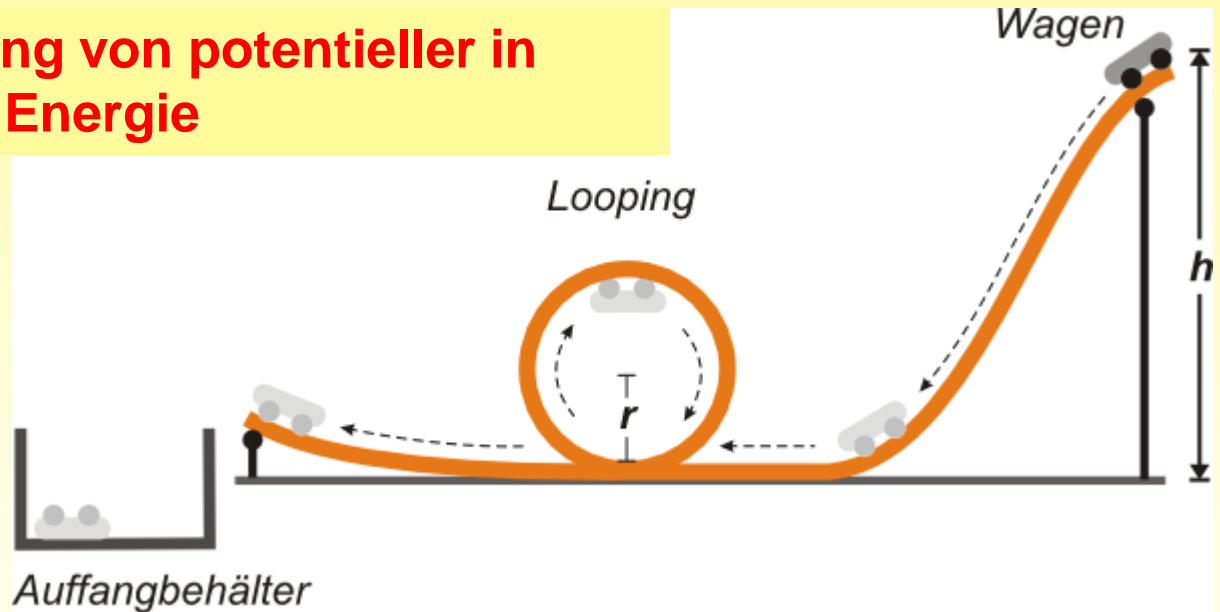


$$\Delta H = H_{\text{Dampf}} - H_{\text{Wasser}}$$



# Energie in mechanischen Systemen

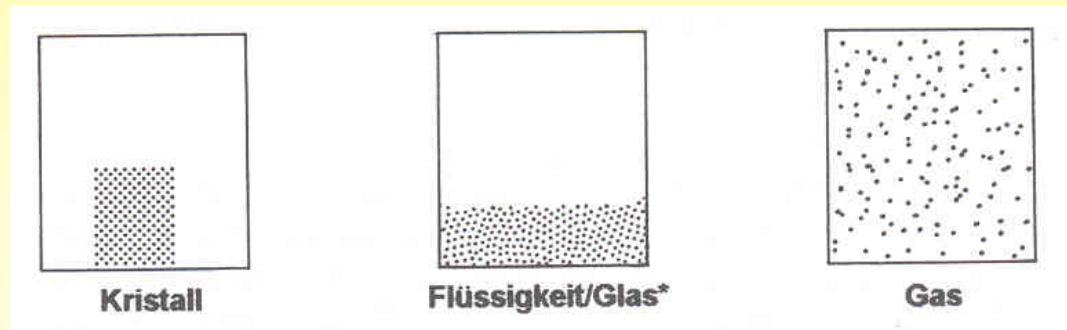
Umwandlung von potentieller in kinetische Energie



Enthalpie: Summe der kinetischen und potentiellen Energien aller Atome & Moleküle (früher: *Wärmeinhalt*)

# 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.

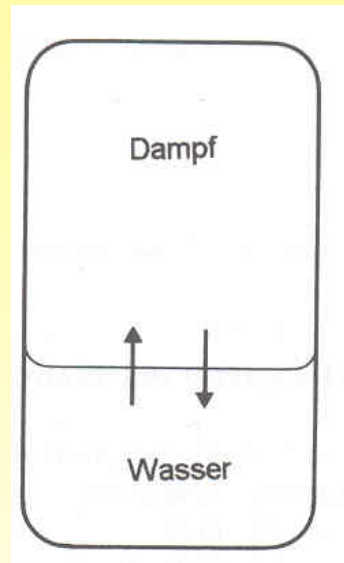


# Gibbssche freie Energie (G)

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

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

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



Höhere Entropie des Dampfes wirkt stabilisierend und gleicht die zur Erhaltung benötigte höhere Enthalpie aus

$G$  -- freie Energie bzw. Reaktionsenergie eines Systems

# Gibbssche freie Energie (G)

J. Willard Gibbs (1839-1903)

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

$$\mathbf{G = H - TS,}$$
$$\mathbf{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$$

$G$  free energy of the system (heat/mol or joules)

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

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

$T$  temperature (Kelvin)

# Gibbssche freie Energie (G)

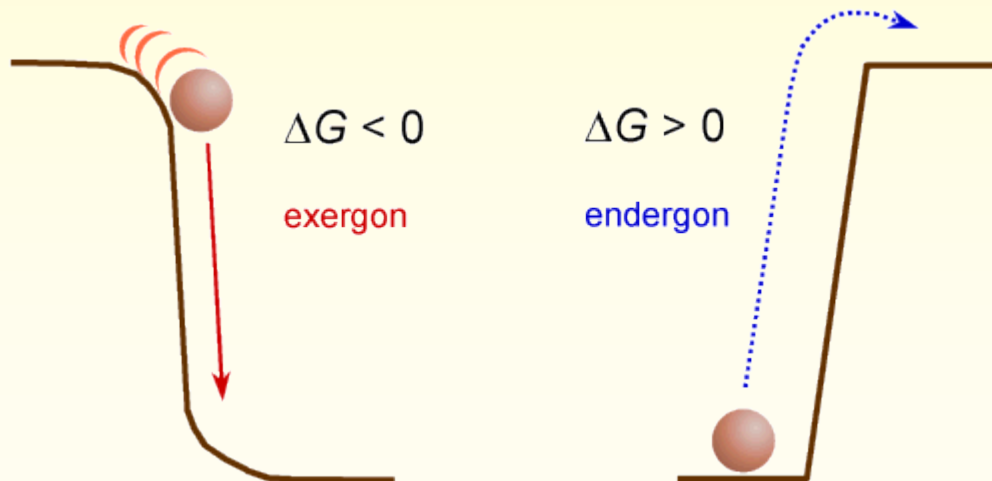
- As with H and S we cannot measure G directly, so...calculate the change ( $\Delta$ ) in Gibbs free energy of a chemical reaction

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

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

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

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



# Gibbssche freie Energie (G)

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

$\Delta G$ : Triebkraft einer chemischen Reaktion

**Zusammenhang zwischen G und K (Gleichgewichtskonstante)**

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

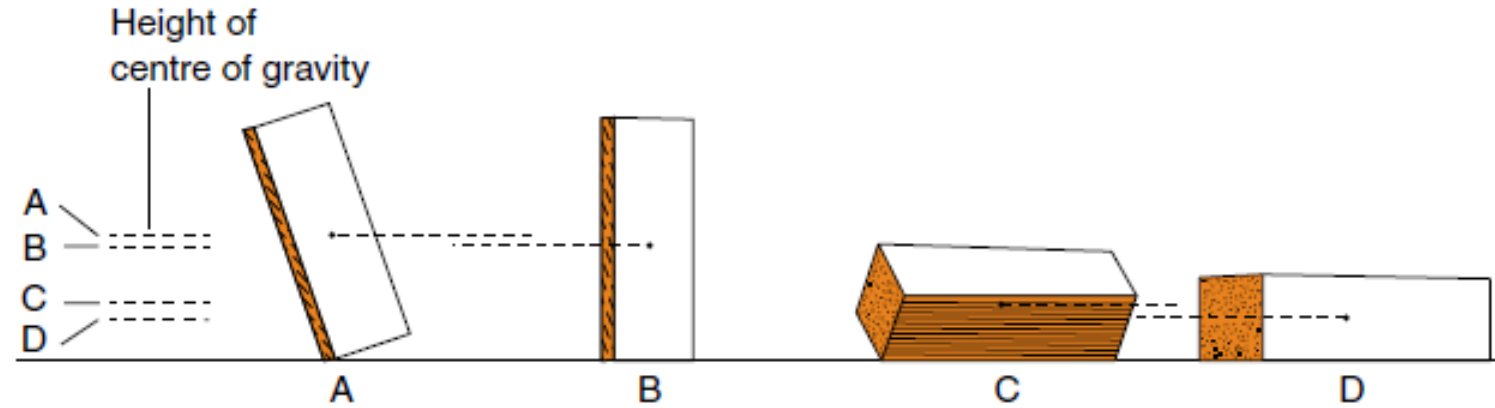
**(R = Gaskonstante, K = Gleichgewichtskonstante)**

Mit dieser Gleichung kann aus der Gibbs freien Standardenthalpie  $\Delta G^\circ$  auf die Lage des Gleichgewichts geschlossen werden

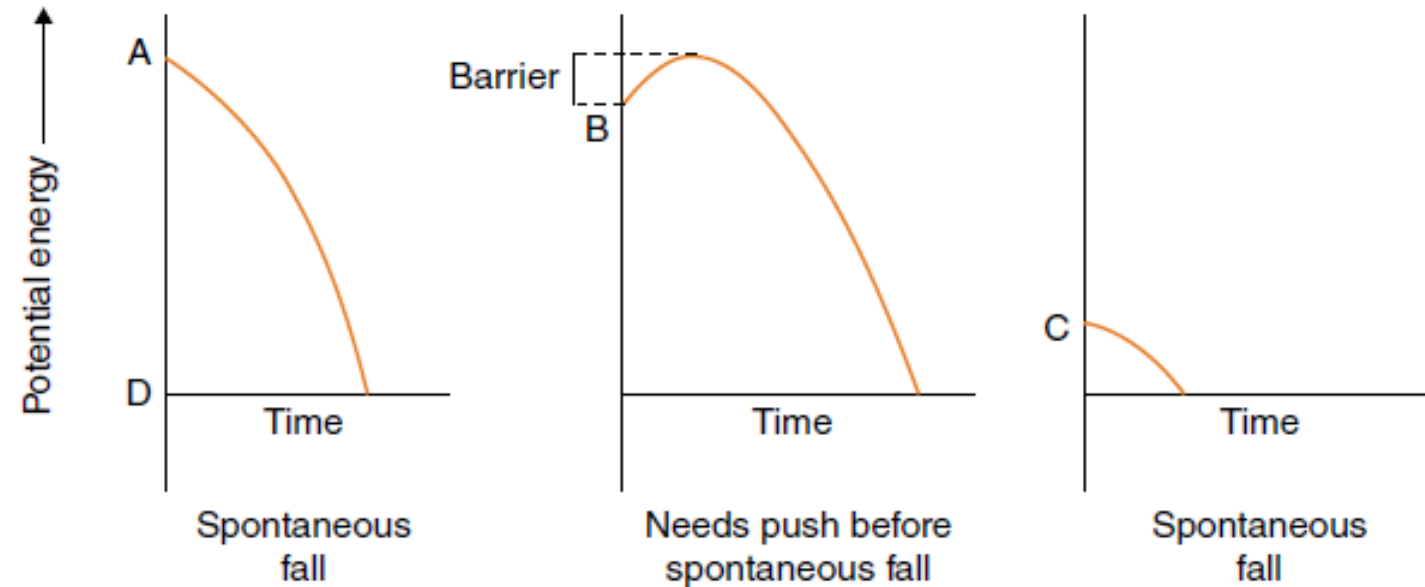
- oder umgekehrt, nach Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  über das *Massenwirkungsgesetz*,  $\Delta G^\circ$  berechnet werden

# Stabile, instabile und metastabile Minerale

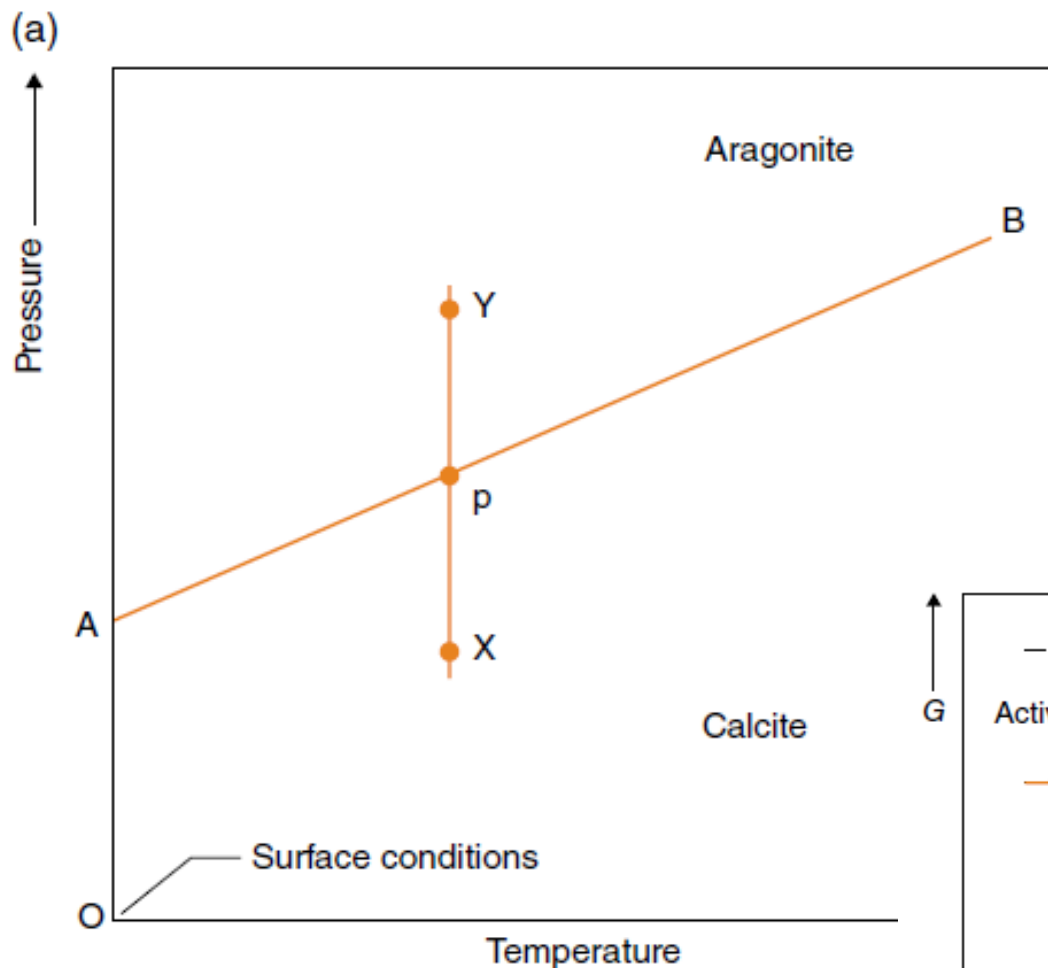
(a)



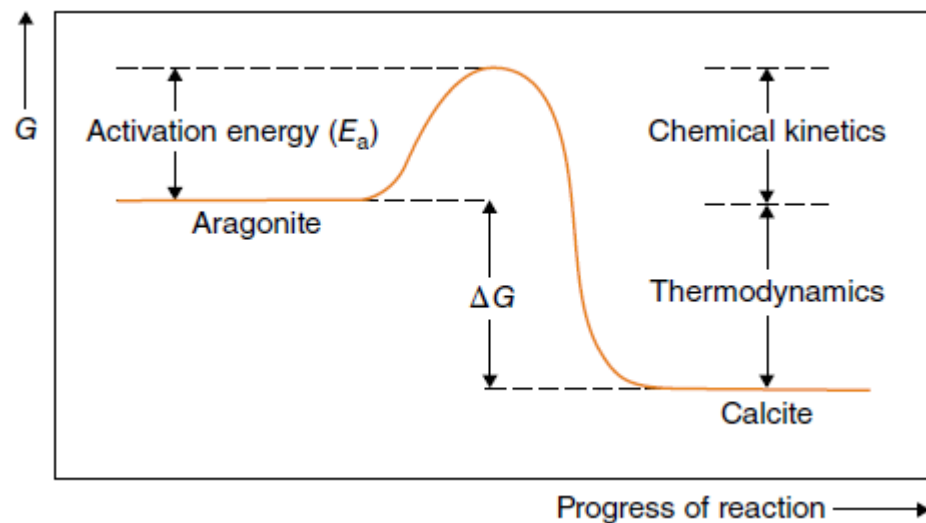
(b)



# Stabilitätsfelder von Calcit und Aragonit



für  $pT$ -Bedingungen von Pkt. X:



# System

Beschreibt einen Teil des Universums,  
dem wir Aufmerksamkeit schenken wollen

Beispiele:

Sonnensystem

Erde

Ozean

Magmenkammer

# System

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

Beispiele:

See = ?

Lavastrom = ?

Magmakammer = ?

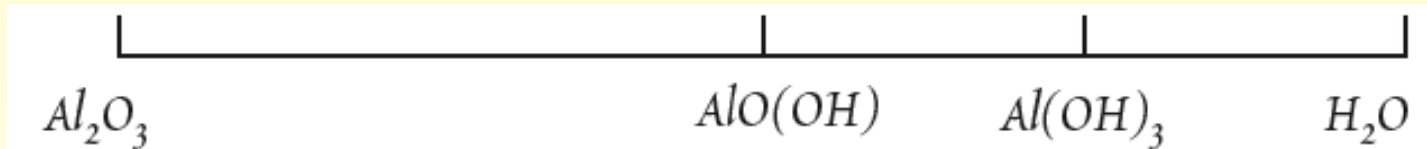


# Phasen und Komponenten

- 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 ???

# Phasen und Komponenten

- Two component system:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 
  - Hydration of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum) to form  $\text{AlO(OH)}$  (boehmite) or  $\text{Al(OH)}_3$  (gibbsite).
  - a two-component system but can contain 4 phases.



# Gibbssche Phasenregel

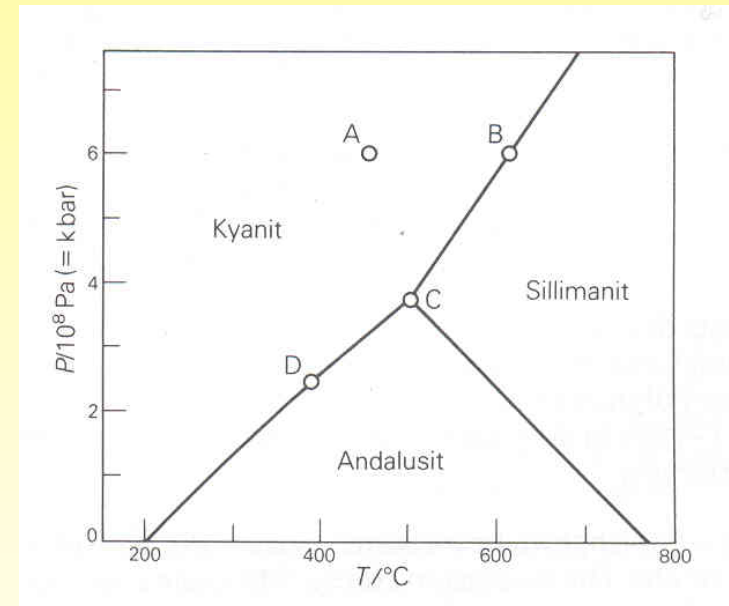
- Constrains the number of components required to describe the compositions of all the phases present in a system at equilibrium

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

$c$  = number of components.

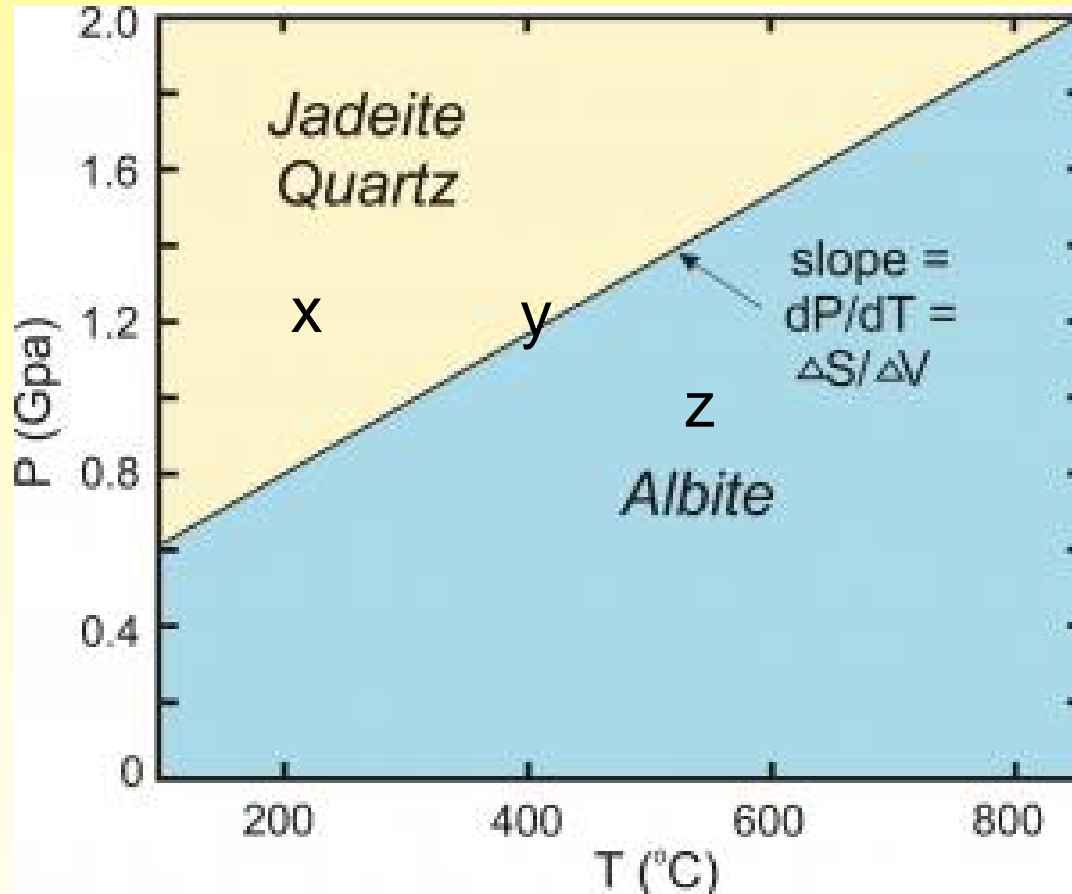
$p$  = number of phases.

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



# Gibbssche Phasenregel

$$f = c + 2 - p$$



# Clapeyron Gleichung

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

$\Delta S$ : Änderung der (molaren) Entropie, d. h. der Entropie pro Stoffmenge

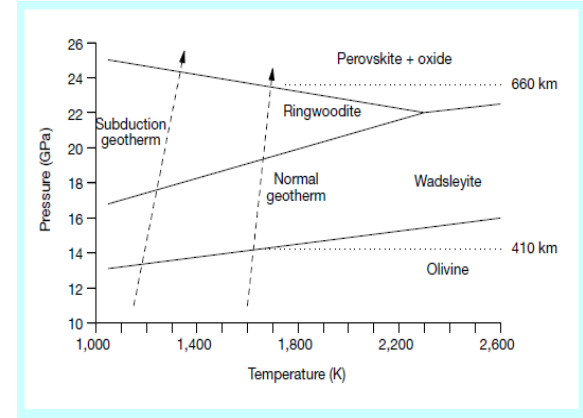
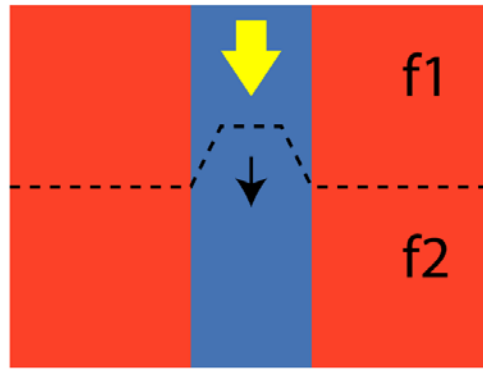
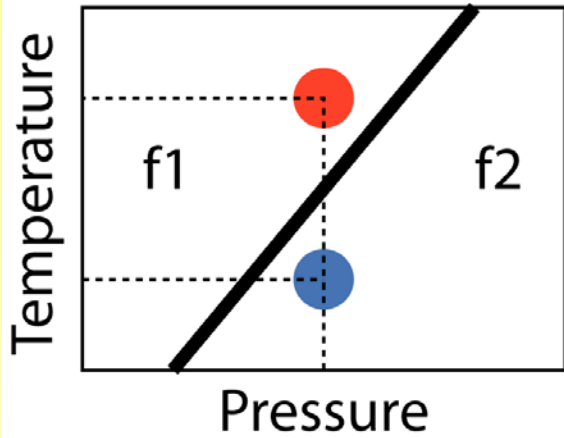
$\Delta V$ : Änderung des (molaren) Volumens

Liefert die Steigung einer Gleichgewichtskurve im pT-Diagramm

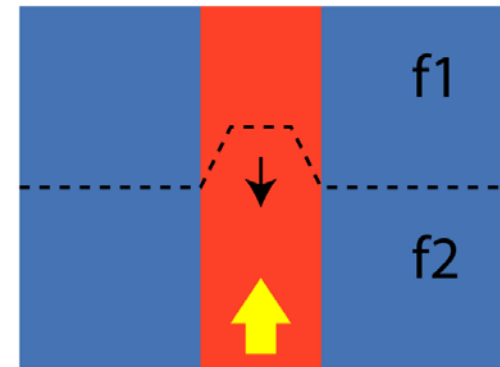
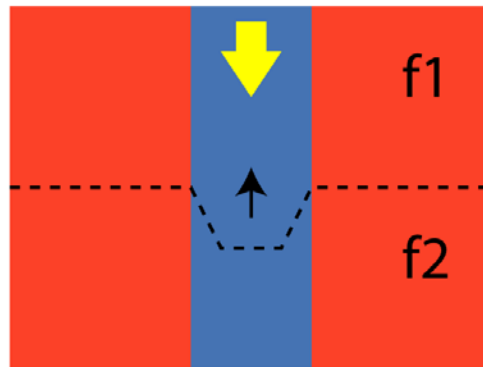
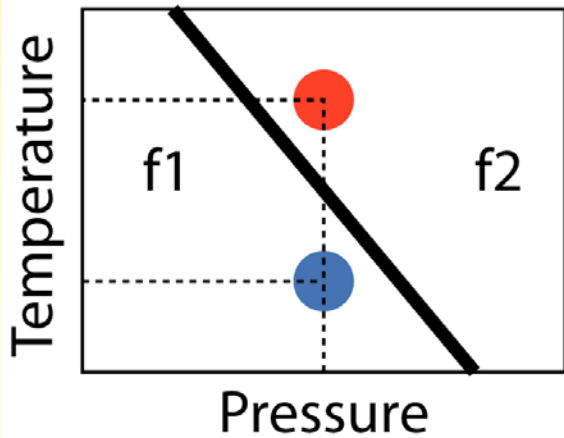
Cold  Warm

# Subducting Slab

# Plume



$\alpha \rightarrow \beta$  (410 km), Gt  $\rightarrow$  Pv (660 km)



$\gamma \rightarrow$  Pv + Pc (660 km), Ilm  $\rightarrow$  Pv (660 km)

by Dan Shim

Christensen (2001) Physics of the Earth and Planetary Interiors 127, 25–34