

Geophysikalische und geochemische Methoden

Lehrveranstaltung

Geochemische Methoden (13 x 3 Std.)

W. Siebel

Einführung in die Geochemie

Themenübersicht

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

Chemische Methoden

Themen/Teil I

1. Elementhäufigkeiten
2. Atome, Elemente, Isotope, Nuklide
3. Elemente und Elementgruppen
4. Stoffkreisläufe (Li, B, CO₂, S, P, N,)
5. Cosmogene Nuklide
6. Radiogene und stabile Isotope
7. Ungleichgewichtsmethoden (U-Th)

Chemische Methoden

System- und umweltbezogene Themen / Teil II

1. Kontinentale Kruste
2. Atmosphäre
3. Böden und Verwitterungsprozesse
4. Binnengewässer
5. Ozeane (Marine Geochemie)

Chemische Methoden

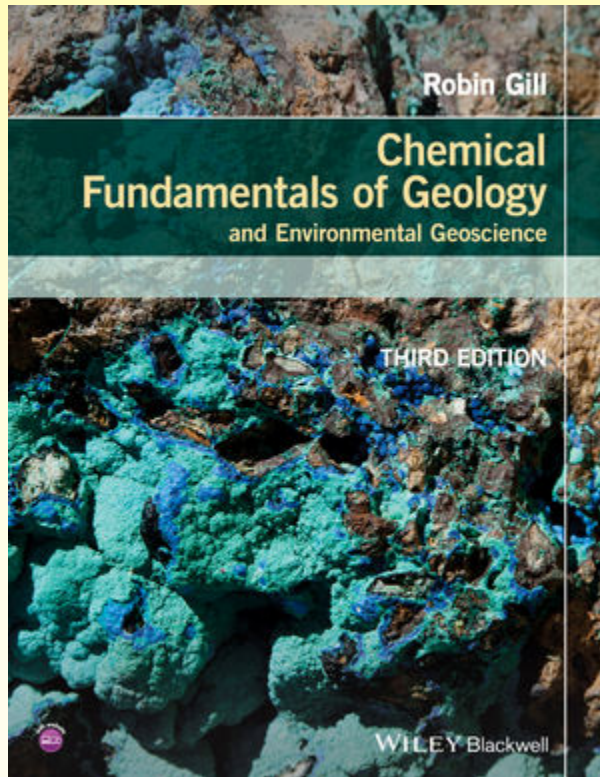
Literatur

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.
 4. White, W.M. (2013): Geochemistry. Wiley-Blackwell, 660 pp.
 5. Treatise on Geochemistry (2003, 2014) 15 Bände
<http://www.sciencedirect.com/science/referenceworks/9780080983004>
-

Chemische Methoden

Literatur

Neu: 2015



1. Gill, R. (1993) Chemische Grundlagen der Geowissenschaften, Enke, 294 pp. (auf deutsch vergriffen)
2. K.R. Randive (2012) Elements of Geochemistry, Geochemical Exploration and Medical Geology, Research Publishing Services, Singapore, 448 pp.

Geochemistry

```
graph TD; A[Geochemistry] --> B[Isotope geochemistry]; A --> C[Organic geochemistry]; A --> D[Cosmochemistry]; A --> E[Biogeochemistry]; A --> F[Environmental geochemistry]; A --> G[Hydrogeochemistry];
```

Isotope geochemistry

Hydrogeochemistry

Organic
geochemistry

Environmental
geochemistry

Cosmochemistry

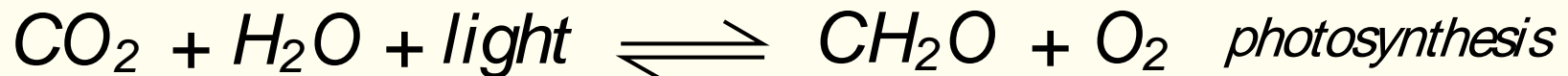
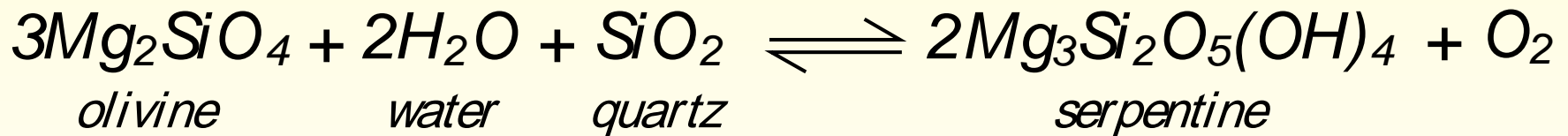
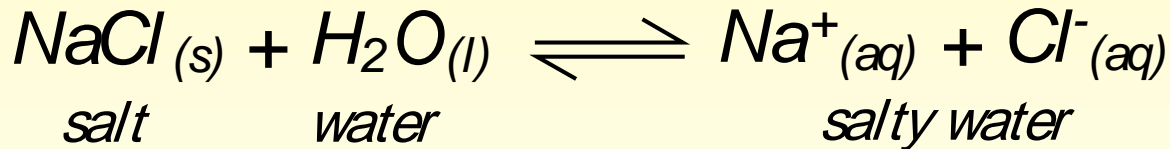
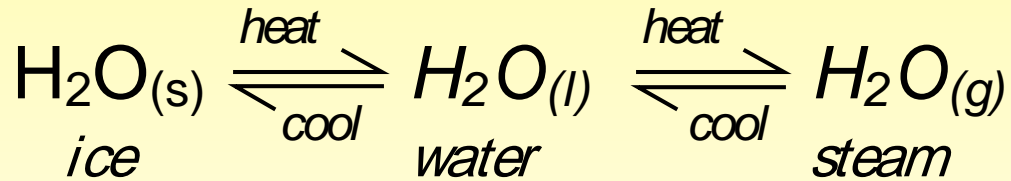
Biogeochemistry

Fragestellungen und Zielsetzungen

- Ergründung der **Häufigkeit und Verteilung der chemischen Elemente** und ihrer **Isotope** auf der Erde und im Sonnensystem
- Frage nach den **Gründen der Zusammensetzung**
- Welche **chemischen Reaktionen** finden auf der Erdoberfläche und im Erdinneren statt?
- **Verteilung der Elemente zwischen den einzelnen geochemischen Reservoir/Systemen. Wie hat diese Verteilung in der Vergangenheit funktioniert und wie wird sie durch menschliches Einwirken zukünftig verändert?**

Chemische Reaktionen

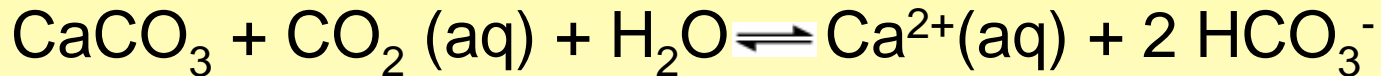
Umwandlung von Materie und/oder Energie



Chemische Reaktionen

Das 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

Prinzip von Le Chatelier

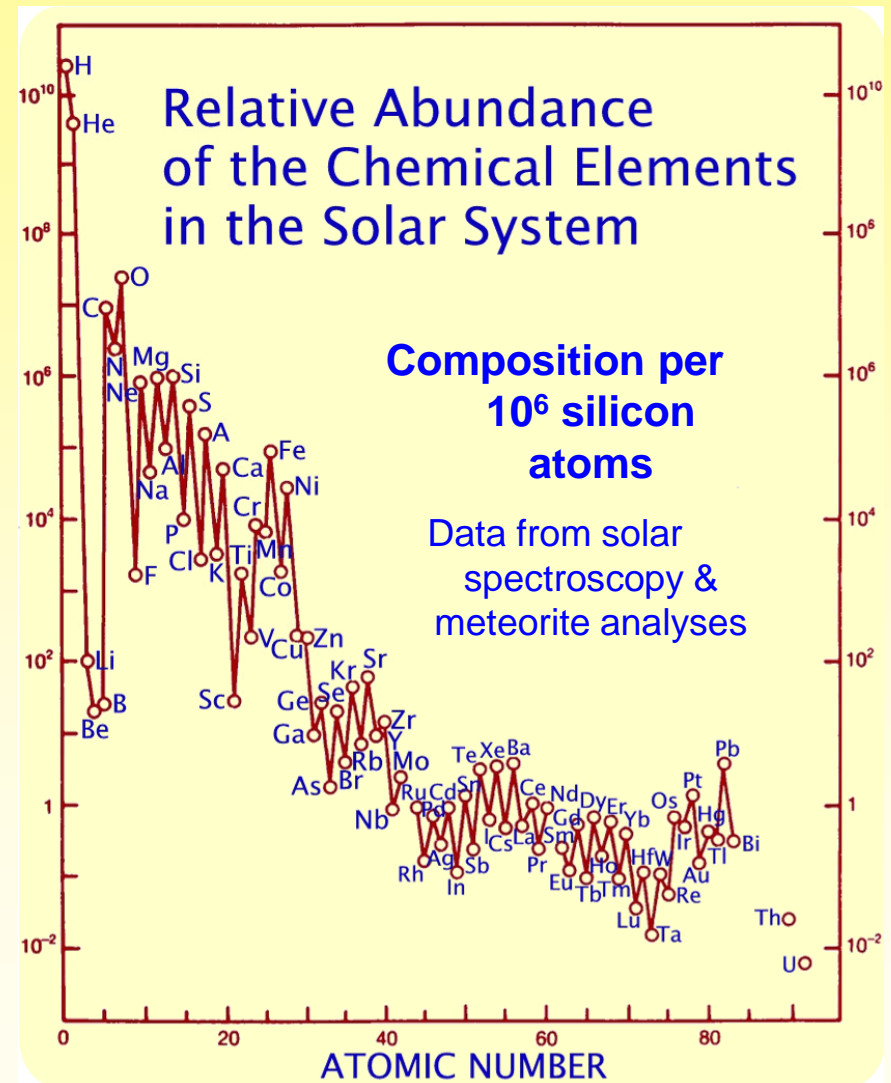
Übt man auf ein chemisches System im Gleichgewicht einen Zwang aus, so reagiert es, indem sich der Zwang verkleinert.

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.

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)

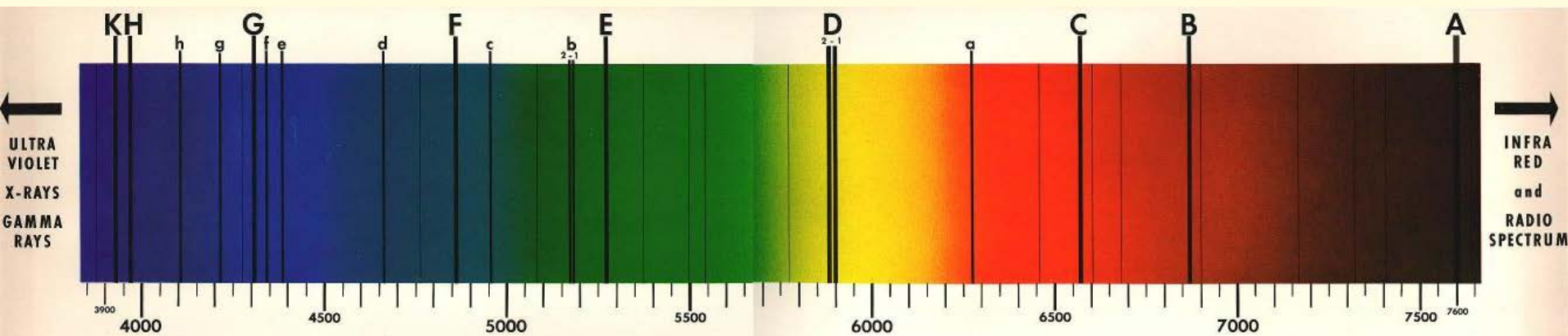


Zusammensetzung (Chemie) der Sonne

- Fraunhofersche

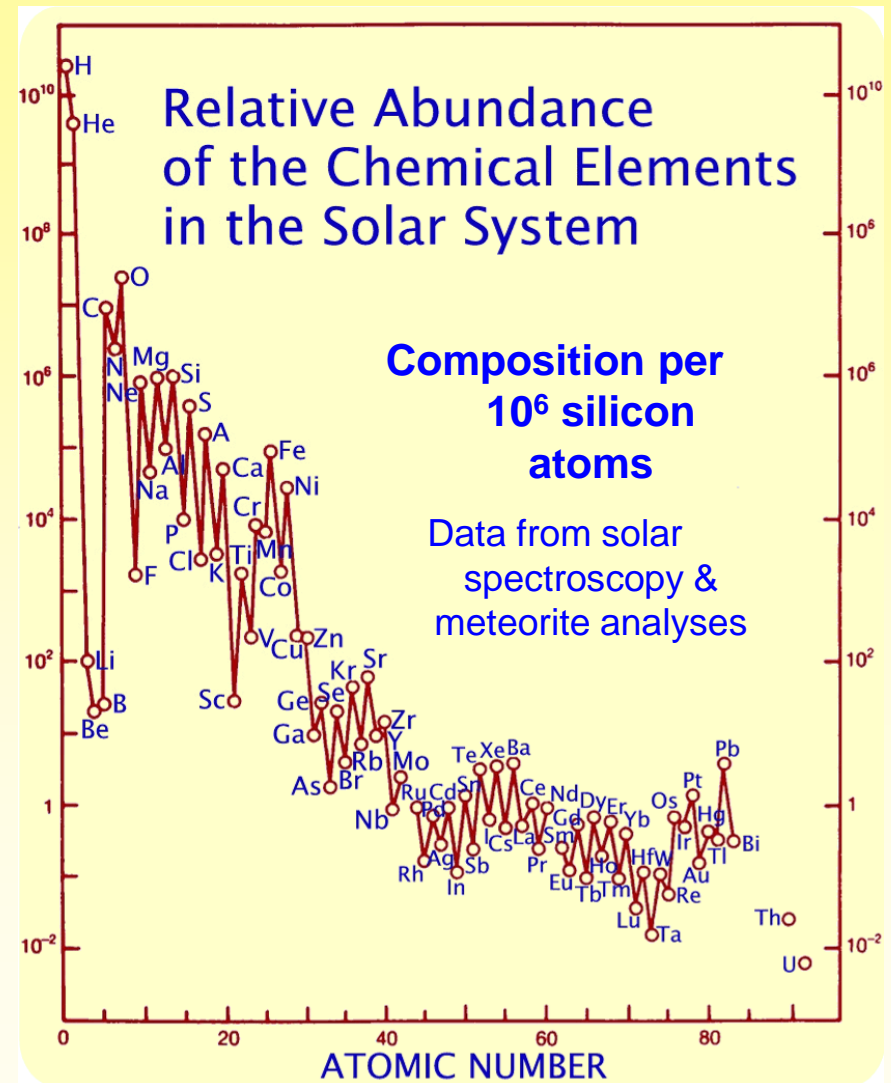
Linien (Absorptionslinien
im Spektrum der Sonne)

Designation	Element	Wavelength (nm)
A	O ₂	759.370
B	O ₂	686.719
C	H α	656.281
a	O ₂	627.661
D ₁	Na	589.592
D ₂	Na	588.995

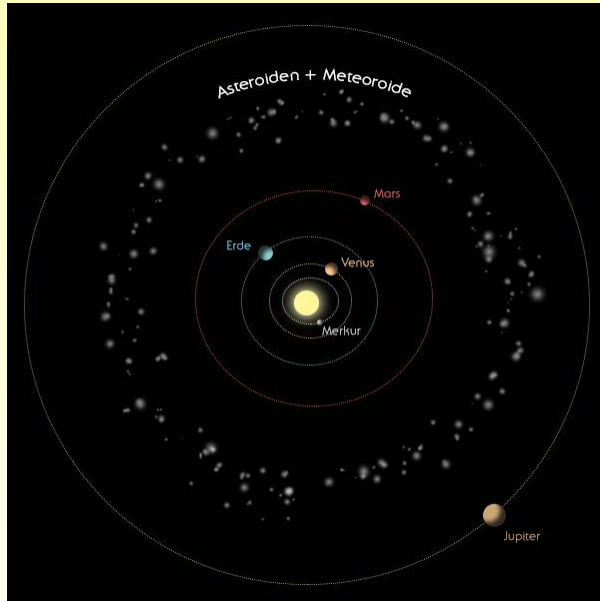


Die Häufigkeit der Elemente im Sonnensystem

- 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)



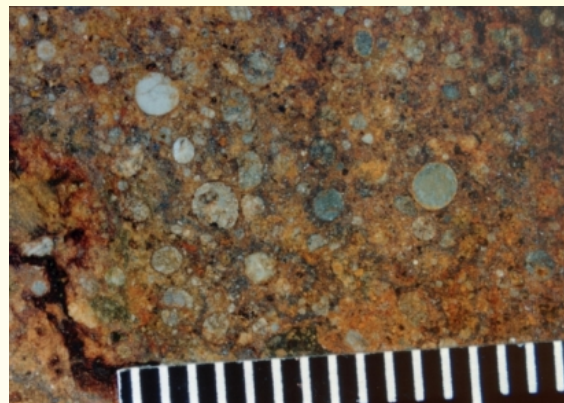
Asteroide & Meteorite



Different Asteroid & Meteorite Types

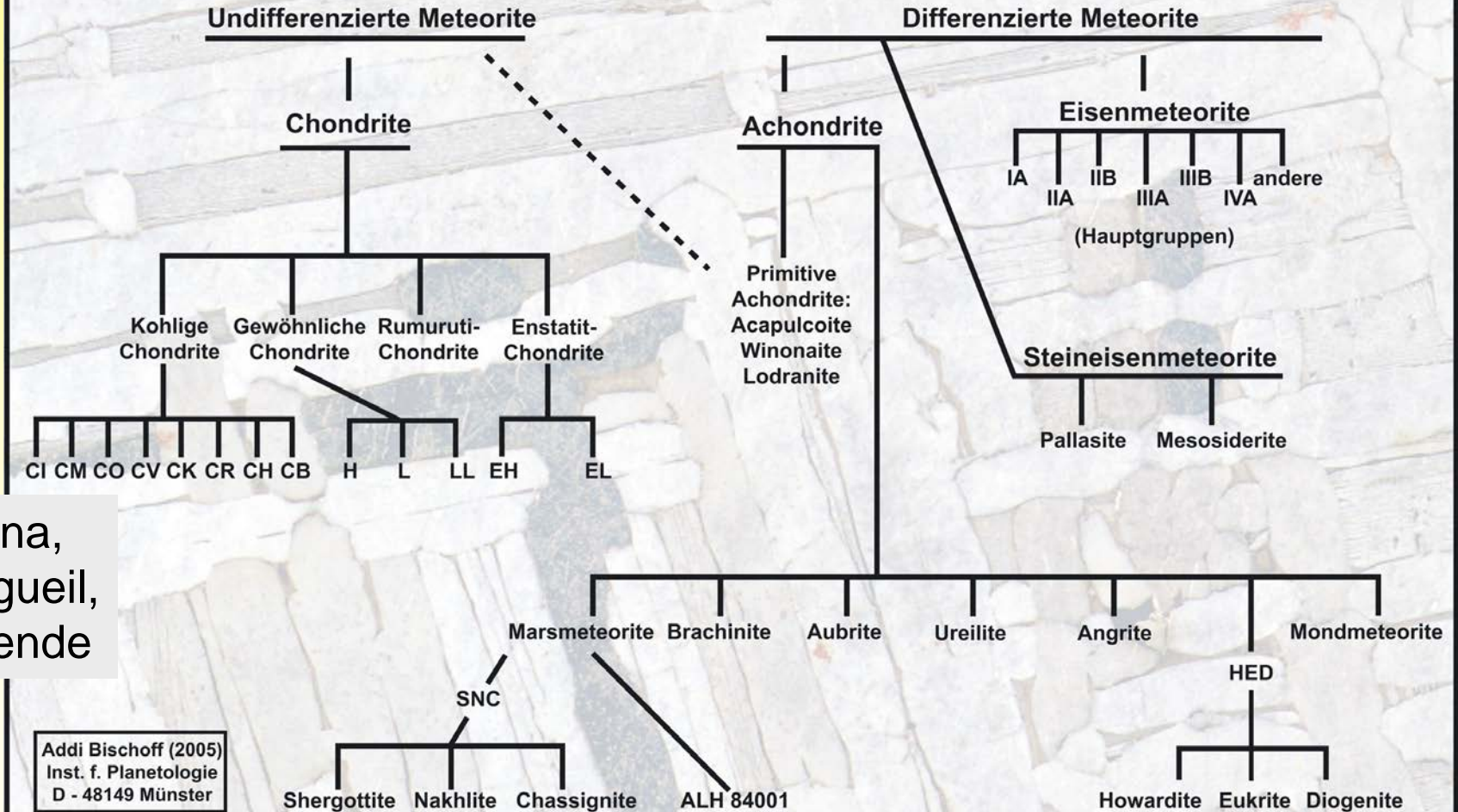
Source: Smithsonian Museum of Natural History http://www.mnh.si.edu/earth/text/5_1_4_0.html

Chondritic Stony Meteorite Asteroid Type C	Iron Meteorite Asteroid Type M	Pallasite Meteorite	Achondritic Stony Meteorite Cumberland Falls Stone, achondrite (aubrite) License: Wikimedia Creative Commons Asteroid Type S
--	--	----------------------------	--



Chondren
(Chondrulen) in
einem chondritischen
Meteorit

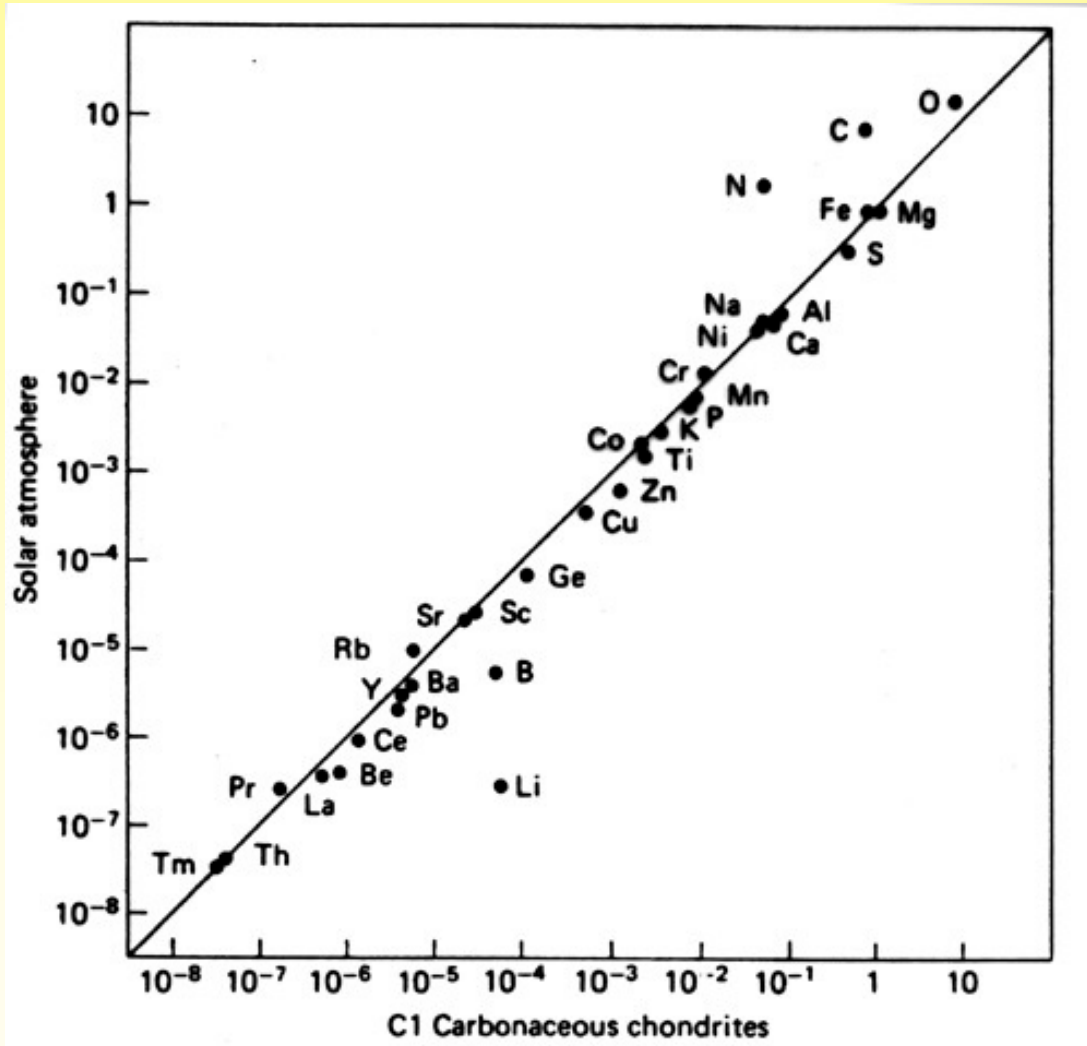
Klassifikation der Meteorite



Ivuna,
Orgueil,
Allende

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

Elementhäufigkeiten 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

Elementhäufigkeiten

	CI Chondrites	CI Chondritic Mantle ¹	Hart & Zindler ²	McDonough & Sun ³	Palme & O'Neill ⁴	Lyubetskaya & Korenga ⁵	O'Neill & Palme ⁶
SiO ₂	22.89	49.77	45.96	45.0	45.4	44.95	45.40
Al ₂ O ₃	1.60	3.48	4.06	4.45	4.49	3.52	4.29
FeO	23.71	6.91	7.54	8.05	8.10	7.97	8.10
MgO	15.94	34.65	37.78	37.8	36.77	39.95	36.77
CaO	1.30	2.83	3.21	3.55	3.65	2.79	3.52
Na ₂ O	0.671	0.293	0.332	0.36	0.33	0.30	0.281
K ₂ O	0.067	0.028	0.032	0.029	0.031	0.023	0.019
Cr ₂ O ₃	0.387	0.409	0.468	0.384	0.368	0.385	0.368
MnO	0.250	0.112	0.130	0.135	0.136	0.131	0.136
TiO ₂	0.076	0.166	0.181	0.20	0.21	0.158	0.183
NiO	1.371	0.241	0.277	0.25	0.24	0.252	0.237
CoO	0.064	0.012	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
P ₂ O ₅	0.212	0.014	0.019	0.021	0.20	0.15	0.015
Sum	69.79	100.0	100.0	100.2	99.8	100.0	

¹After removing volatiles and siderophile elements and some oxygen from mantle to form core. Hart and Zindler (1986)

²Hart and Zindler (1986)

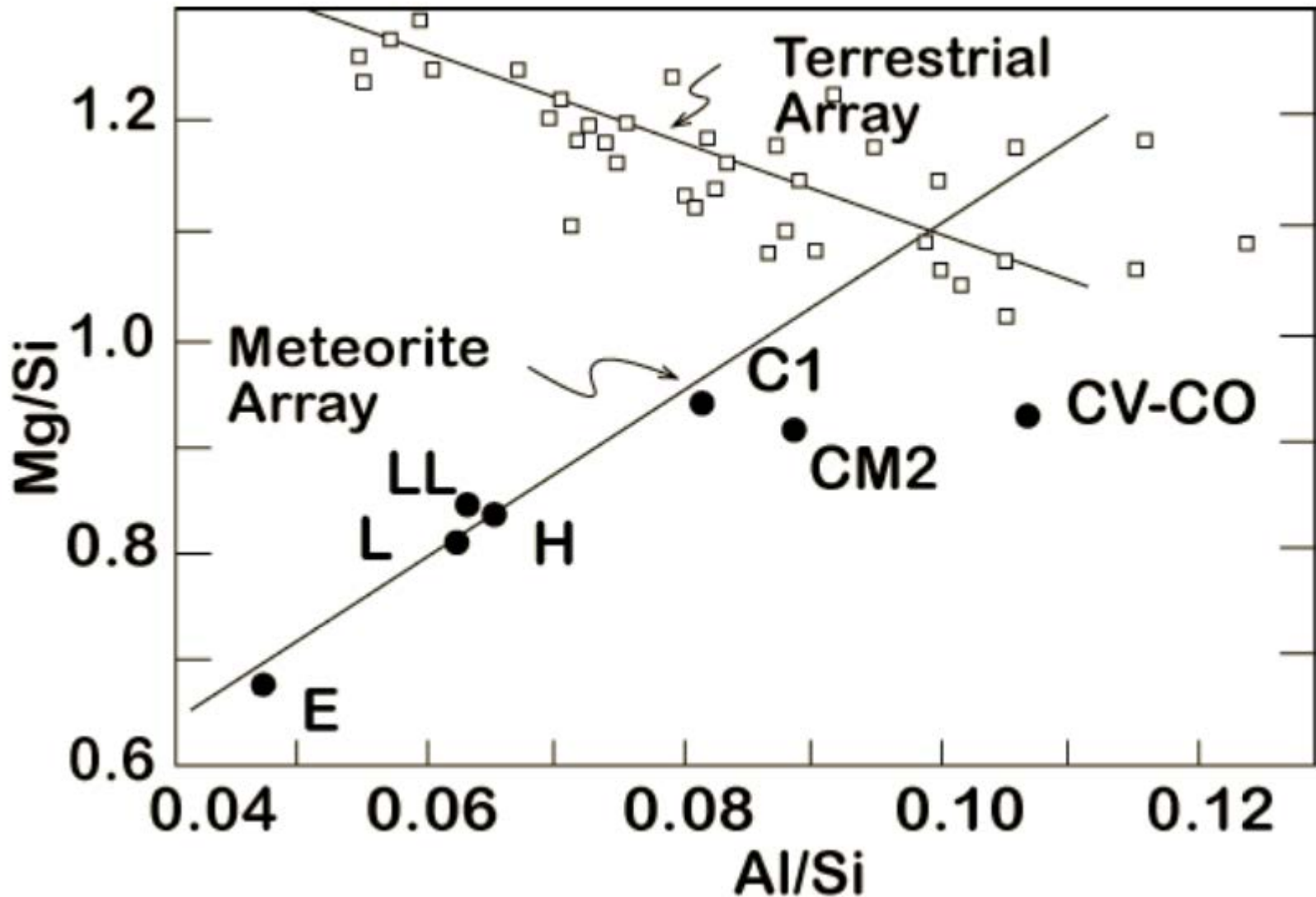
³McDonough and Sun (1995)

⁴Palme & O'Neill (2003)

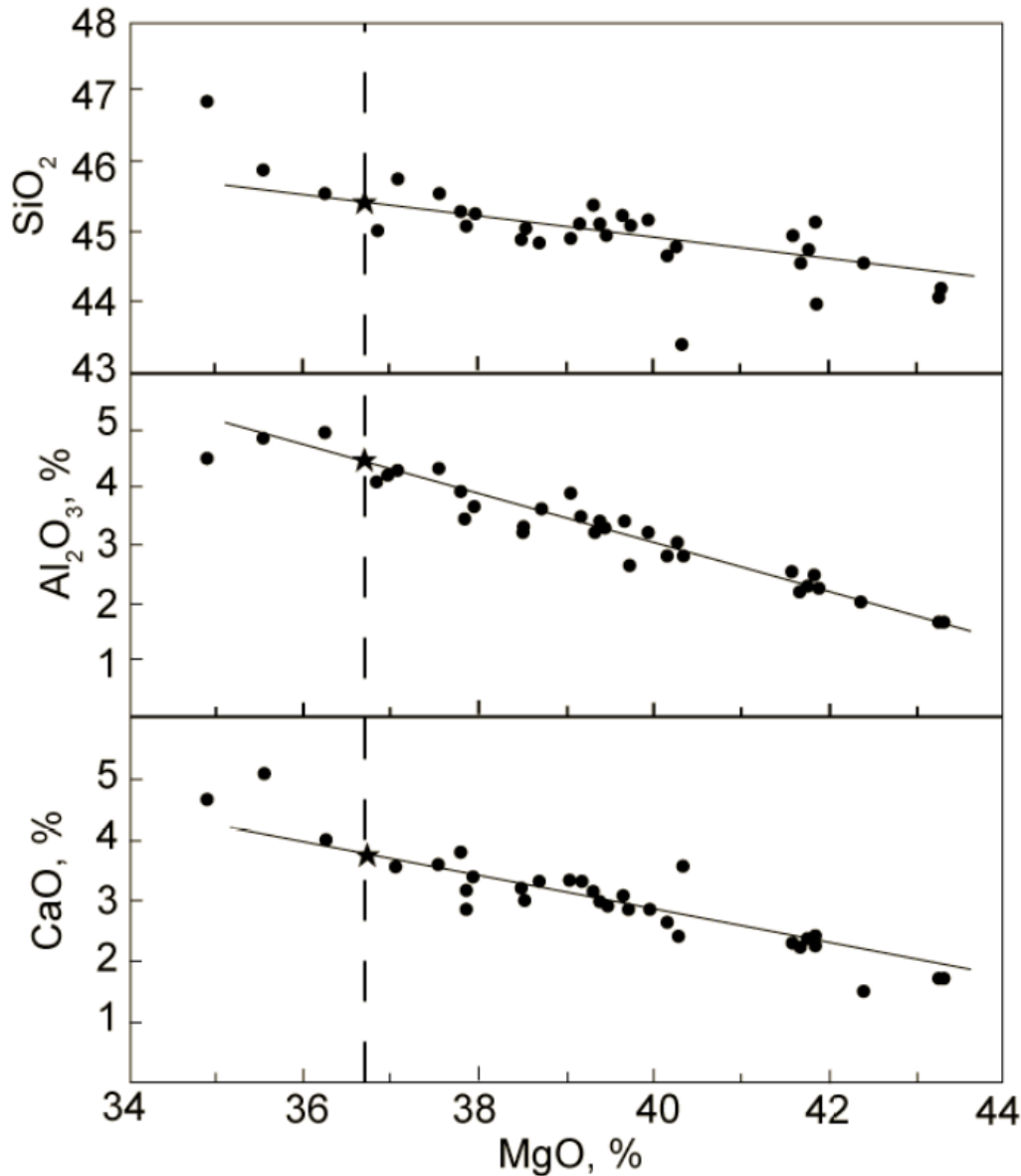
⁵Lyubetskaya & Korenga (2007)

⁶calculated from the equations of O'Neill & Palme (2008).

Elementhäufigkeiten

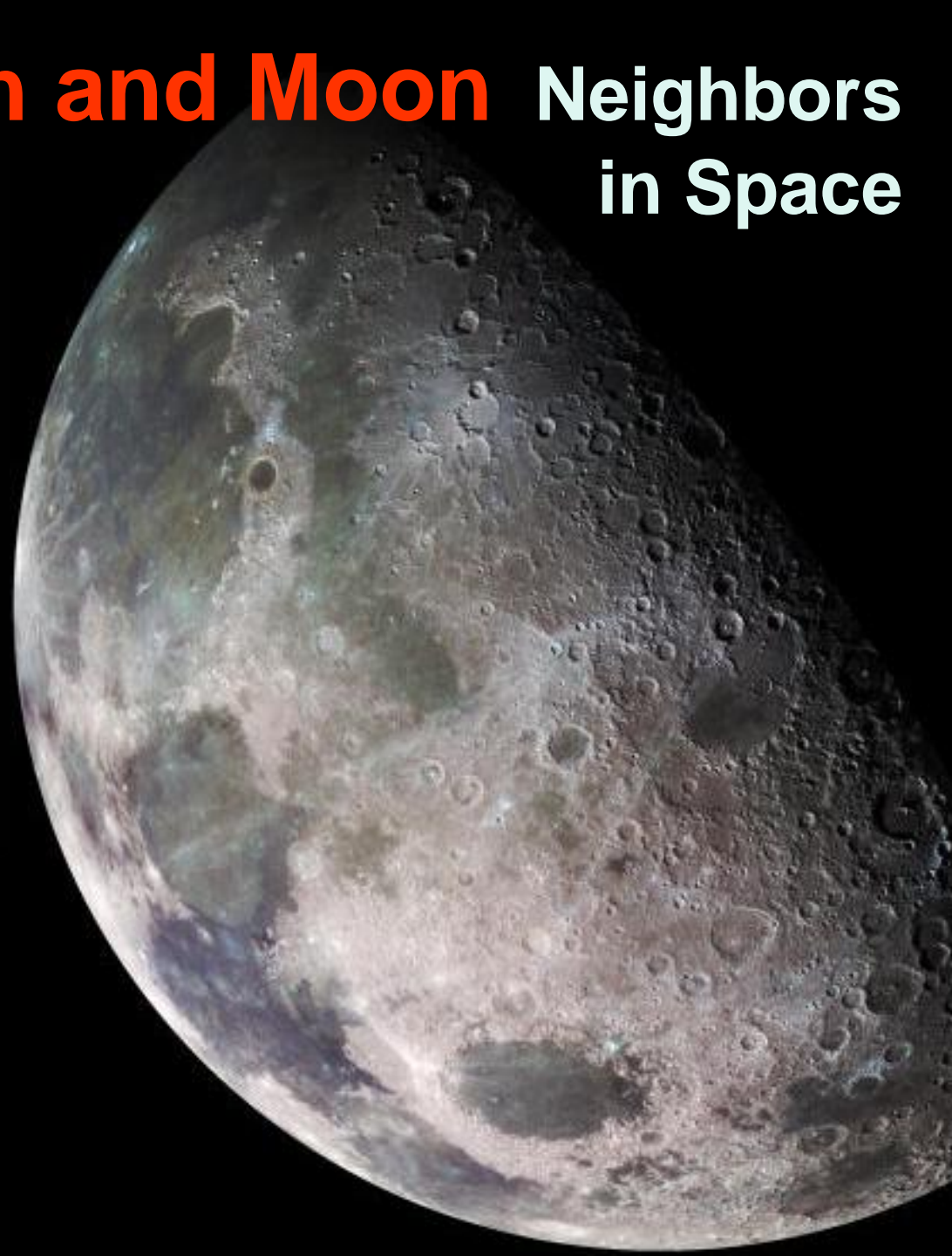


Die Zusammensetzung der Erde



Ermittlung des
Schnittpunktes aus der
Elementkorrelation und
für $\text{MgO} = 36,77\%$

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.

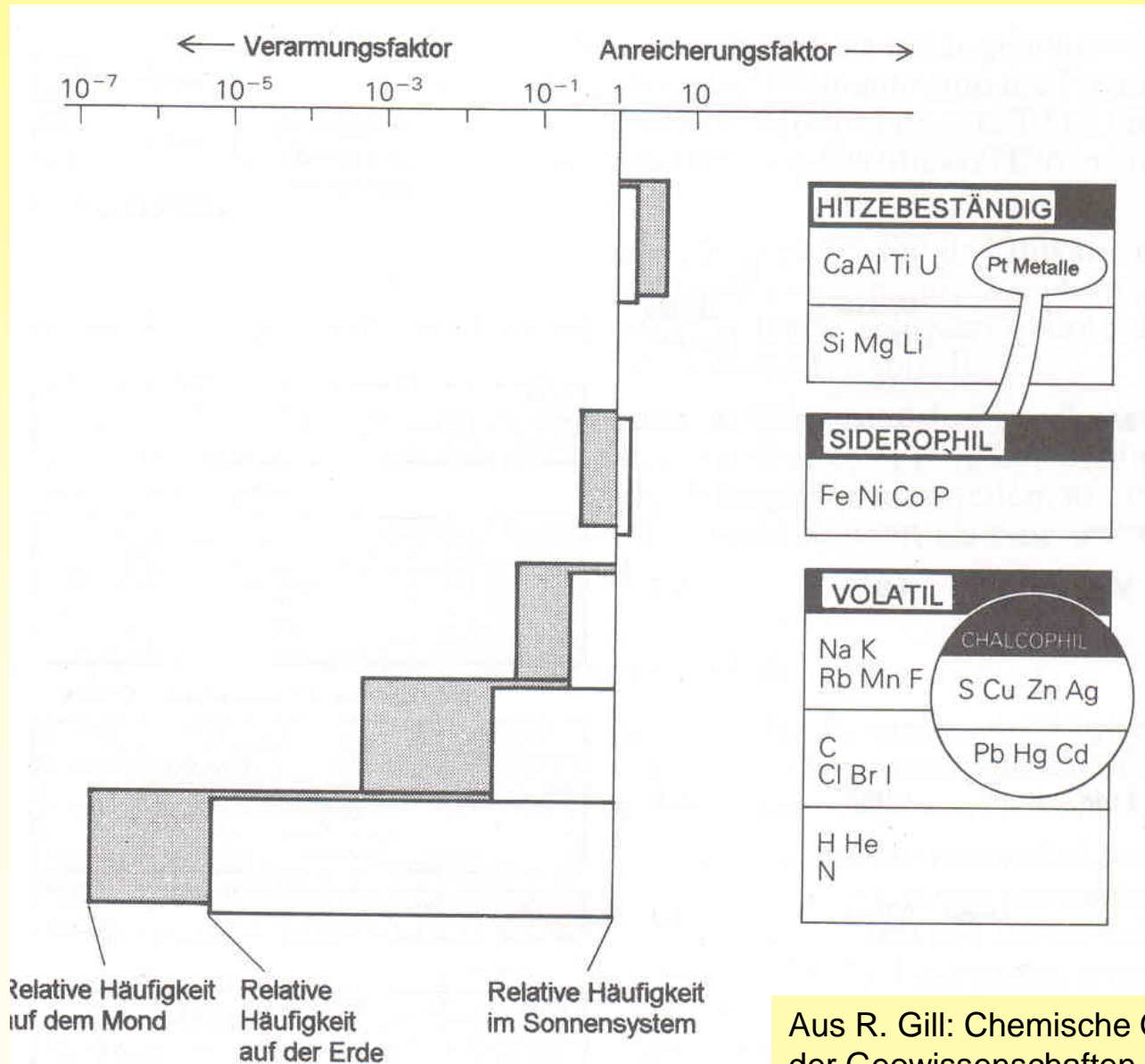
Aus den freigesetzten Materiemengen bildete sich der **Mond**.

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

Volatil
(flüchtig)

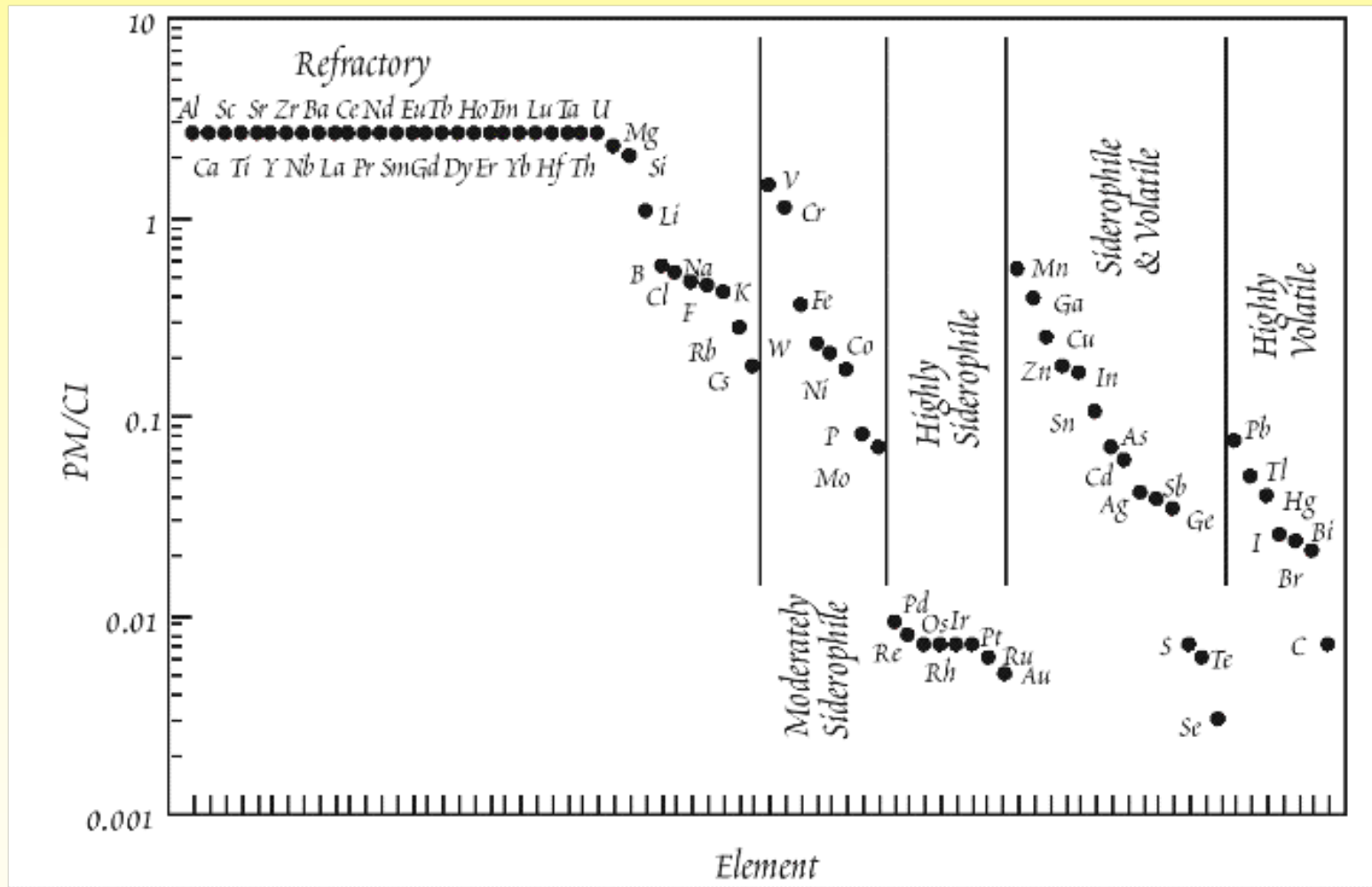
versus

Refraktär
(hitzebeständig)



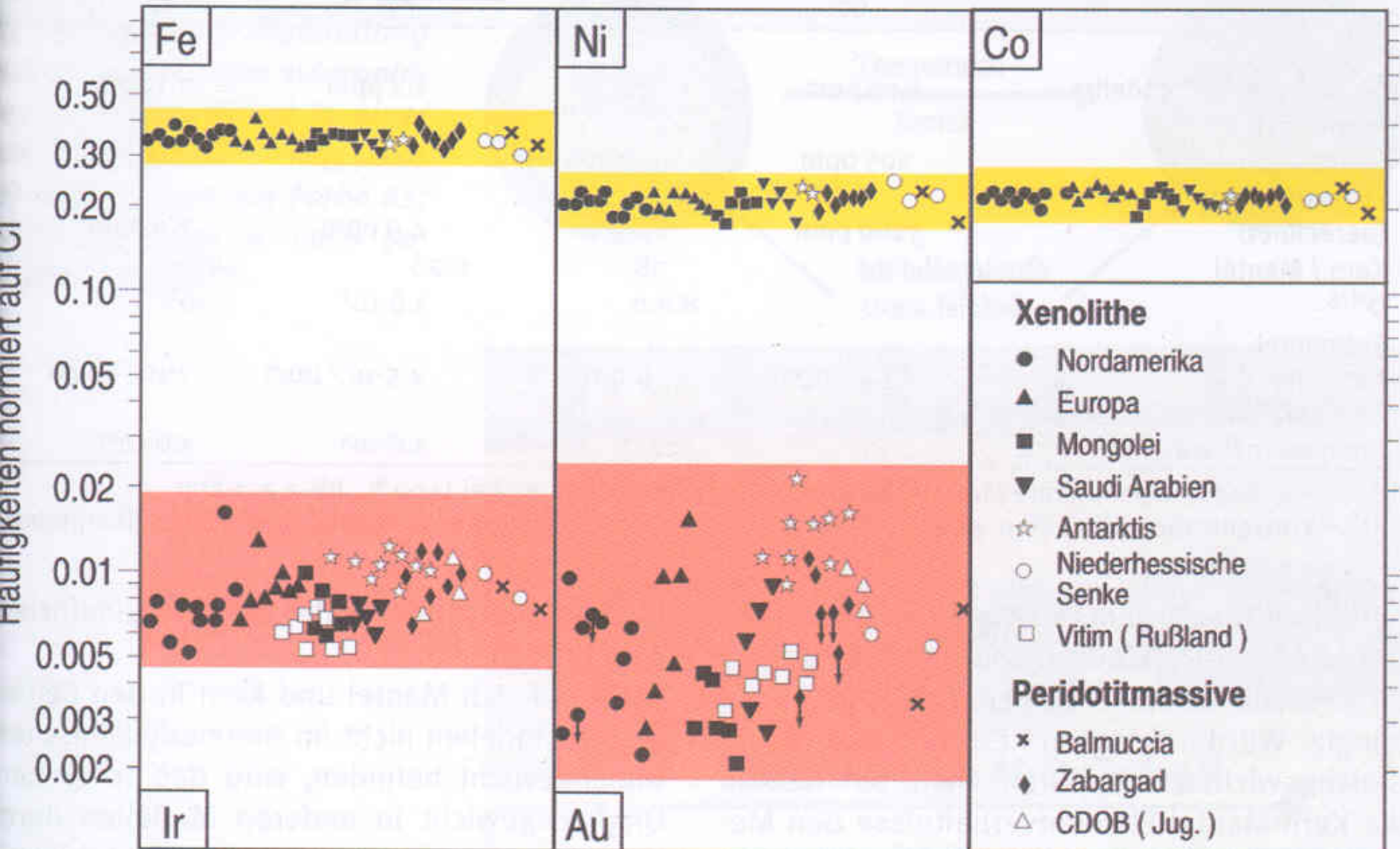
Aus R. Gill: Chemische Grundlagen der Geowissenschaften

Elementhäufigkeiten



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

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

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

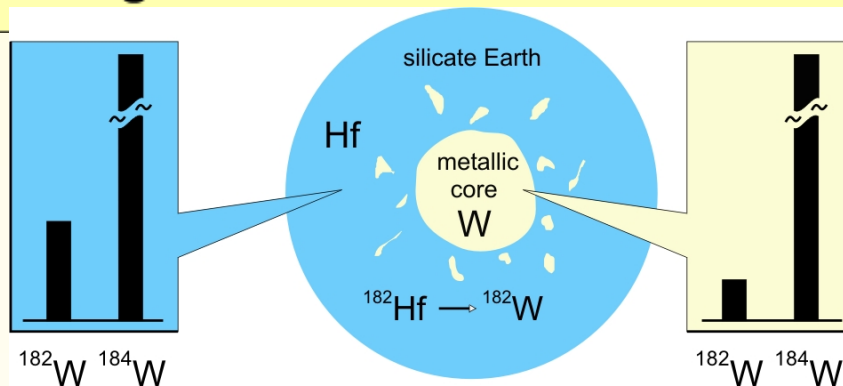
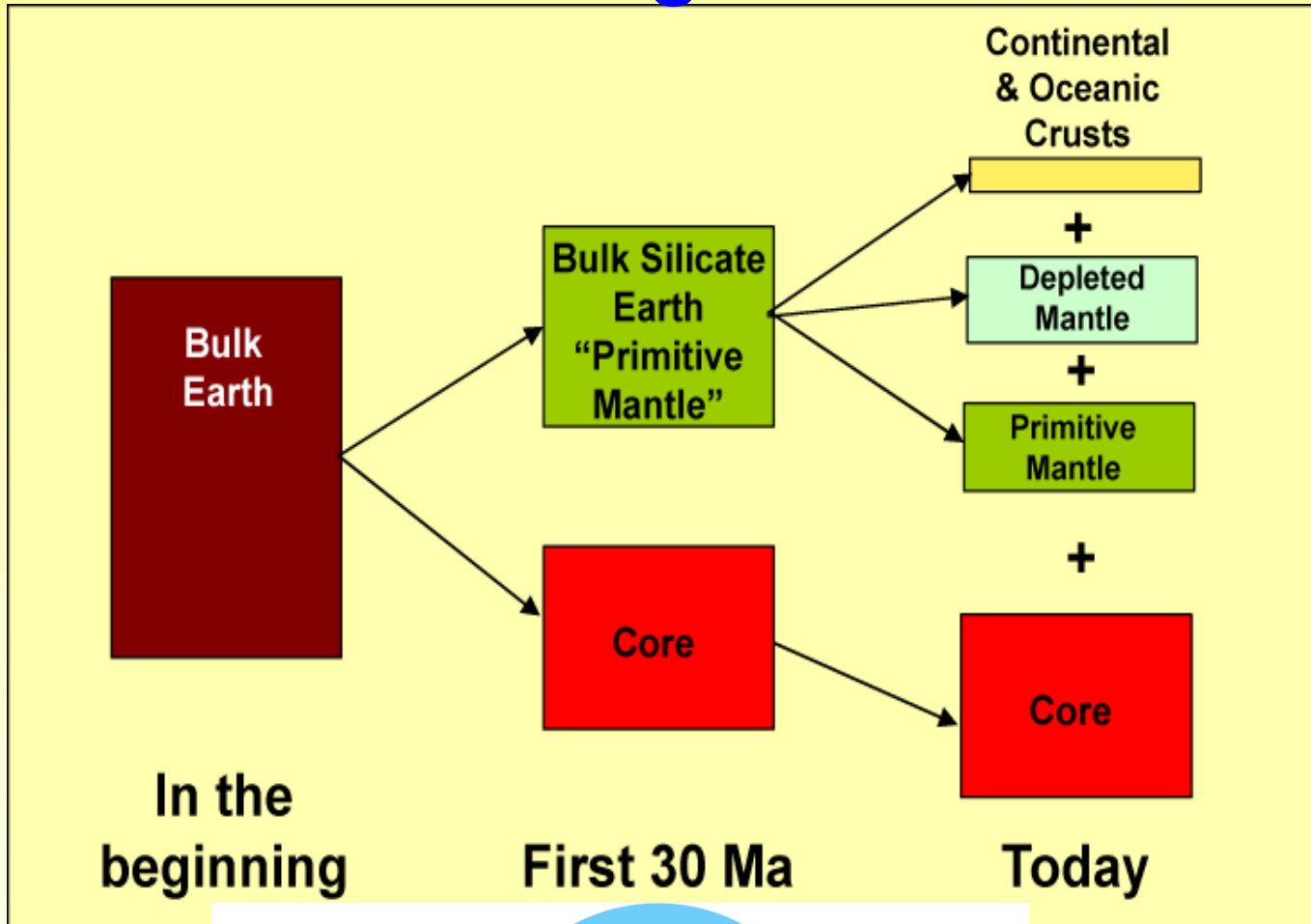
$$\rightarrow 3200 \text{ ppm} / 105 \text{ ppm} = 30.5$$

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

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

late veneer hypothesis

Gliederung der Erde



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:

See = ?

Lavastrom = ?

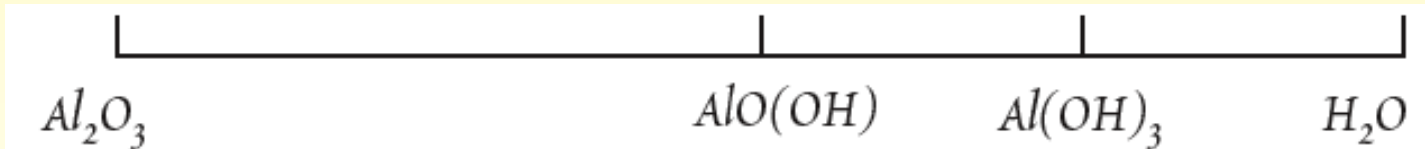
Magmakammer = ?

Phases vs. Components

- 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: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - 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

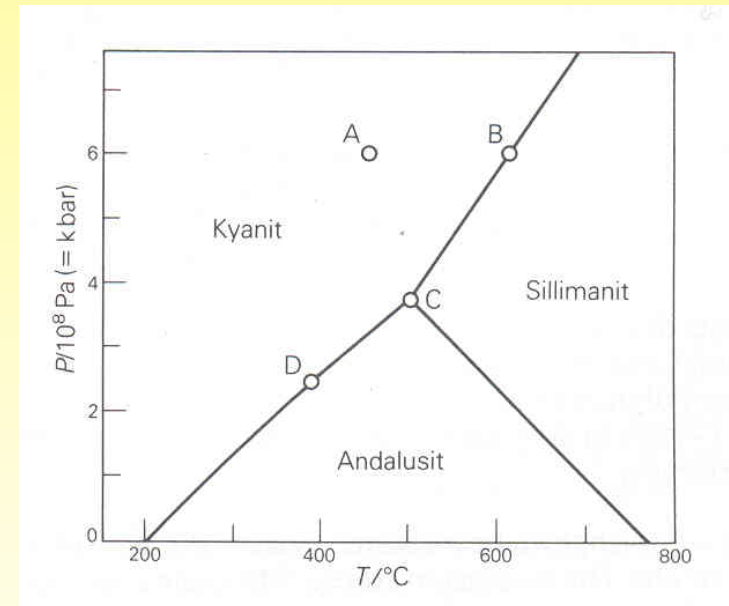
- Constrains the number of components required to describe the compositions of all the phases present in a system at equilibrium

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

c = number of components.

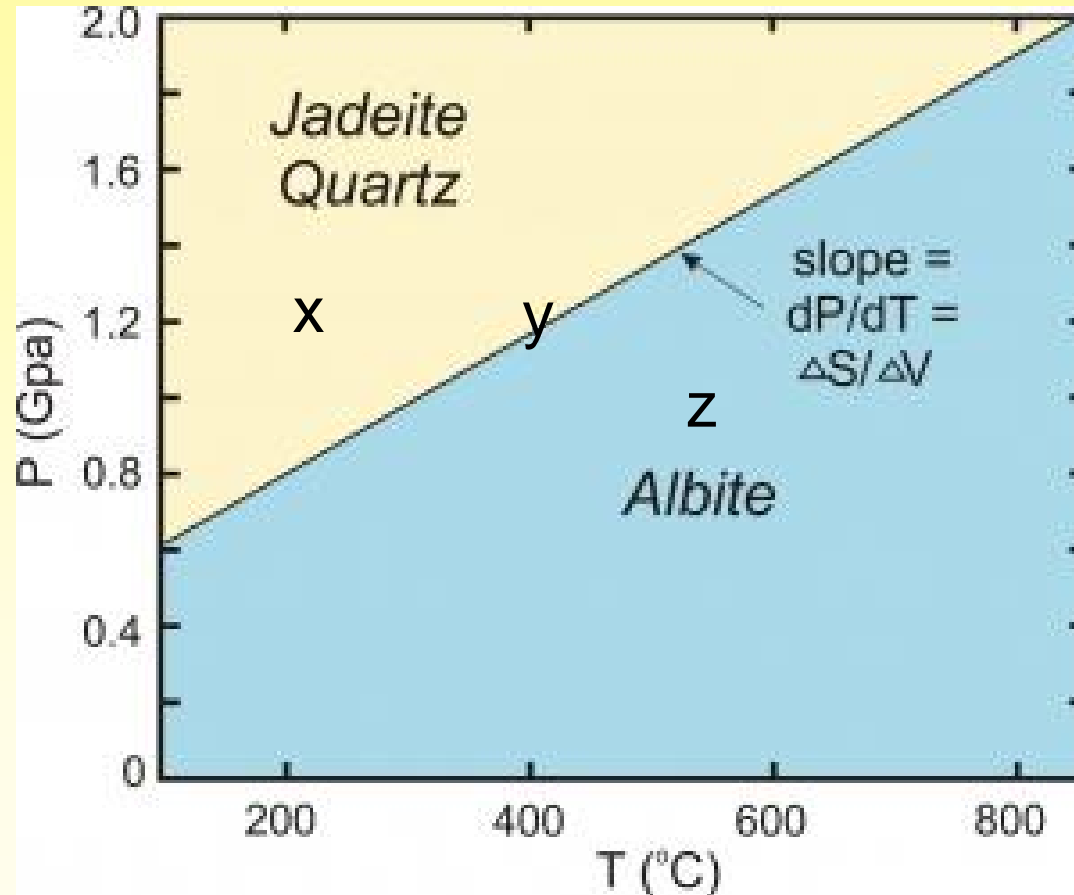
p = number of phases.

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



Gibbs phase rule

$$f = c + 2 - p$$



Phasendiagramm von Wasser

