

Mineralien der Erde

Definition eines Minerals

- Natürliche vorkommend
- Kristalliner Festkörper = bestimmte, geordnete Struktur der Atome / Ionen, die sich in allen 3 Raumdimensionen wiederholen
- In der Regel homogen (einphasig)
- Bestimmte chemische Zusammensetzung (das heisst, bestimmte Stöchiometrie)
- * [Anorganisch] Diese Eigenschaft ist häufig in der Definition, aber viele **organische** Organismen (z. B. Muscheln) können Minerale wie Calcit und Aragonit in ihrer Schale auflösen

Warum sind Minerale wichtig?

- Die gesamte feste Erde und ein grosser Teil der Innerplaneten bestehen aus Minerale
- Physikalische und chemische Eigenschaften von Minerale bestimmen **die Art und Weise, wie sich die Erde verhält** (z. B., elastische Eigenschaften, thermische Eigenschaften, magnetische Eigenschaften, ...)
- Minerale sind die Quelle für **Basismetalle** (Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ti, Al, Cr, Si ...), **Edelmetalle** (Au, Pt, Ag ...), **Edelsteine** (Diamant, Smaragd, Rubin, ...), **Industrieminerale** (Gips, Asbest, Diamant, Graphit ...), **Düngemittel** (Phosphat-Minerale), usw.
- Minerale spielen eine Schlüsselrolle in der **Dynamik des Klimas**, z.b. über die **Verwitterungsprozesse** die Herstellung von TonMinerale, Sequestrierung von CO₂ in Karbonat Minerale,... Mineralstoffe werden immer wichtiger für die Endlagerung.
- Wir essen viele Minerale. <http://www.mtnhigh.com/minrals.html>

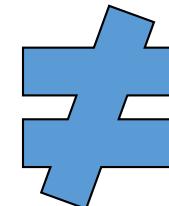
Wie viele Minerale?

- Grosse Vielfalt: ~4300 (Hazen et al., Am Min 2008)
- Nur ca 100 sind häufig
- Nur ~ 15 können ***gesteinsbildende Minerale*** genannt werden

Minerale - Bausteine eines Gesteins

Jedes Mineral hat:

- Eine bestimmte Zusammensetzung
- Eine bestimmte Kristallstruktur
- Eine bestimmte Symmetrie
- Einen bestimmten Stabilitätsbereich (Druck und Temperatur)



Glas - Schmelz

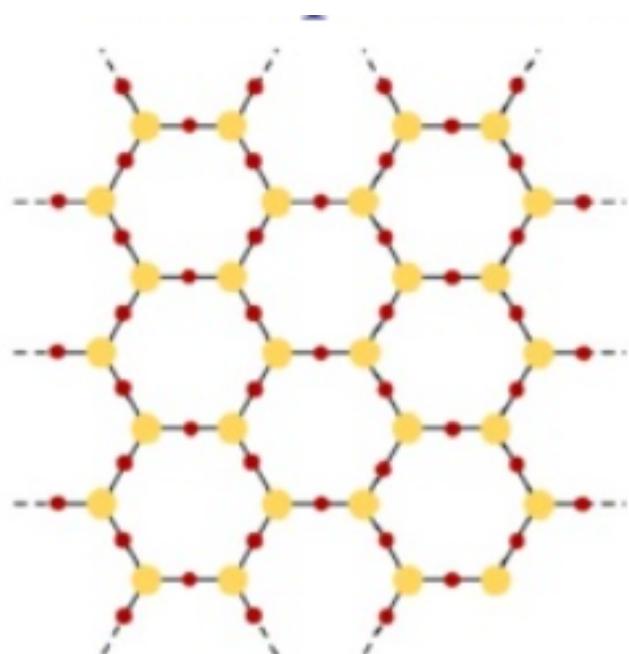
Häufigkeit von wichtigen Mineralien und Mineralgruppen in der Erdkruste (in Gew%)

Feldspäte	58.0 %	Silikate 91.5 %
Pyroxene		
Amphibole	16.5 %	
Olivin		
Quarz	12.5 %	
Glimmer (3.5 %) und silikatische Tonminerale	4.5 %	
Eisenoxide	3.5 %	
Calcit	1.5 %	
alle anderen Minerale	3.5 %	
Summe	100 %	

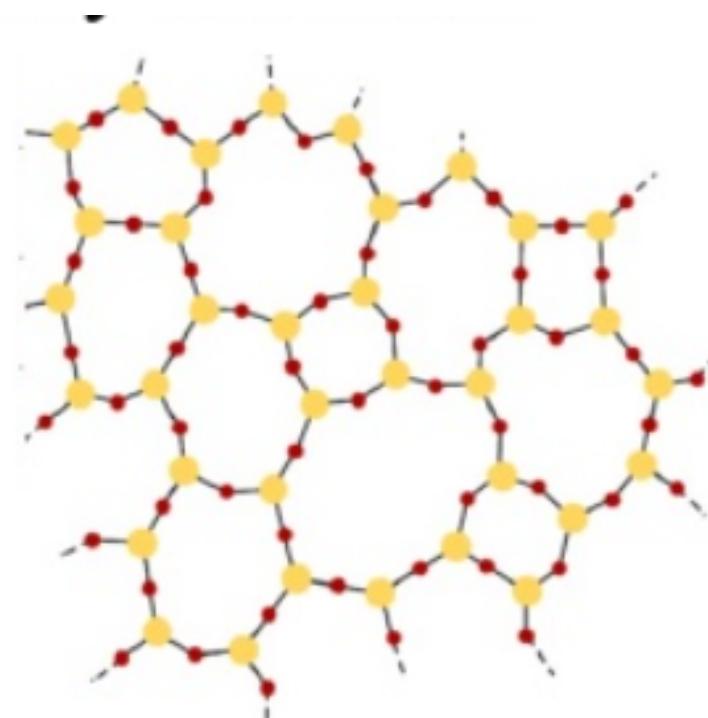
(nach Rösler, 1991, S. 182)

Was ist der Unterschied zwischen Minerale und Schmelze

Kristall: Ordnung in 3 Dimensionen

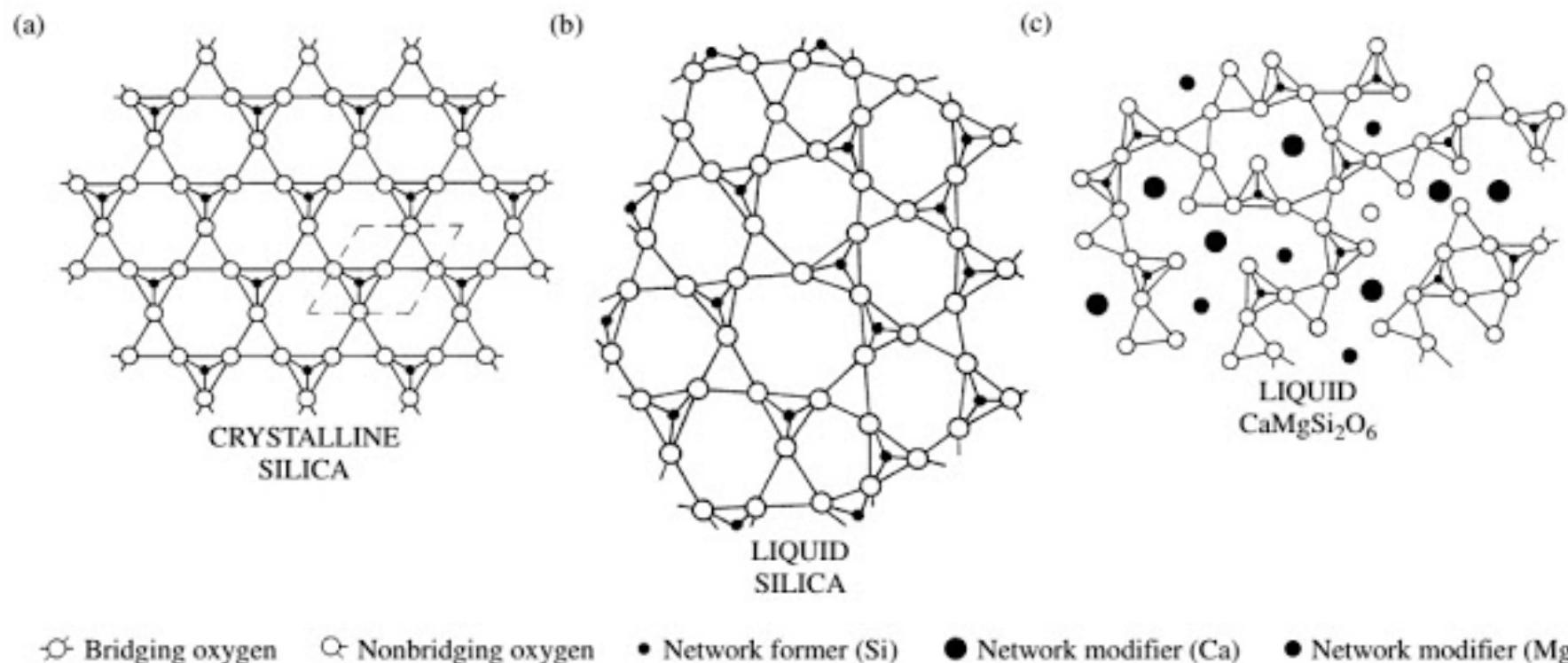


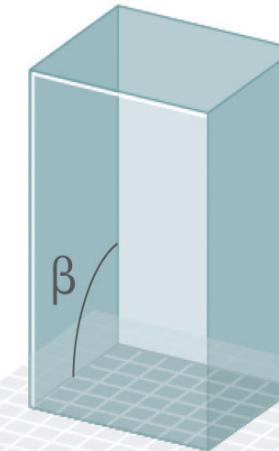
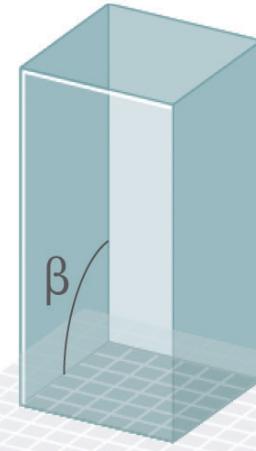
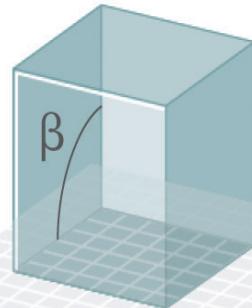
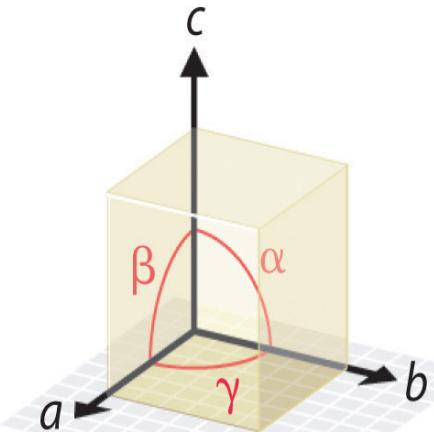
Glas/Schmelz: Amorph, keine Fernordnung



Mineral / Glas - Silikatschmelz

- Glass-Schmelz hat keine „Fern“ordnung (nur „nah“ordnung)



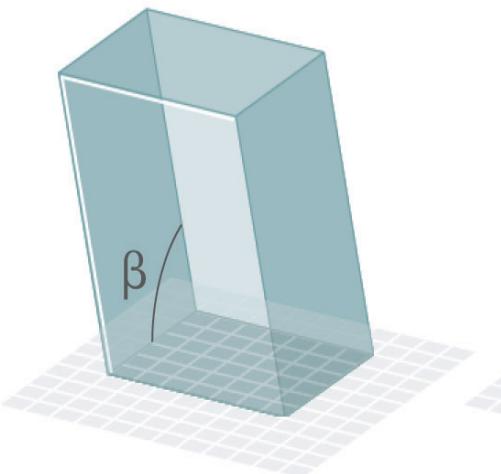


7 Kristallsysteme Bausteine

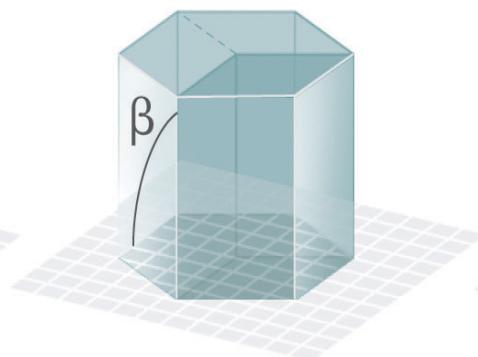
Cubic
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Tetragonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

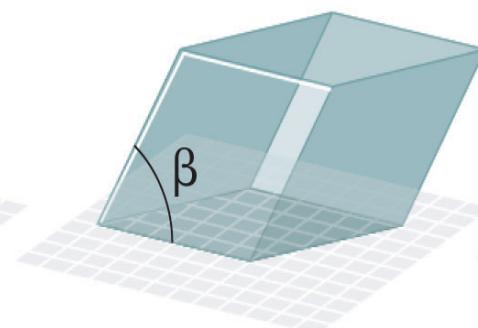
Orthorhombic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



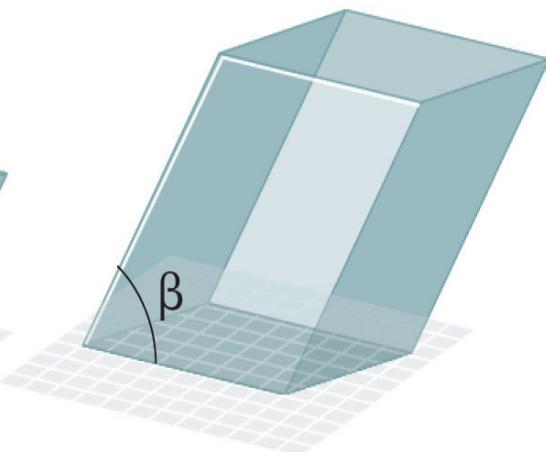
Monoclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



Hexagonal
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$



Rhombohedral
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$



Triclinic
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Die 7 Kristallsysteme: Zusammenfassung

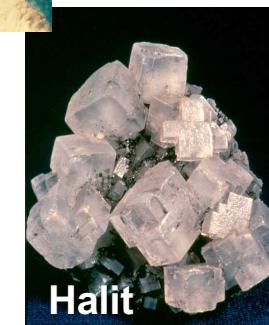
Kristallsystem	Achseneinheiten	Achsenwinkel
1. <i>Triklin</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma ; \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$
2. <i>Monoklin</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
3. <i>Orthorhombisch</i>	$a_0 \neq b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. <i>Tetragonal</i>	$a_0 = b_0 \neq c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5. <i>Trigonal (Rhomboedrisch)</i>	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c_0$ $(a_1 = a_2 = a_3)$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ $(\alpha = \beta = \gamma; \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ)$
6. <i>Hexagonal</i>	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c_0$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
7. <i>Kubisch</i>	$a_0 = b_0 = c_0$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Methode, um die Minerale zu untersuchen

- Makroskopische Kriterien/Merkmale/Eigenschaften
- Polarisiert Mikroskope und Dünnschliffe
- Röntgenstrahlen
 - Bragg-gleichung

Makroskopische Kriterien um Minerale zu unterscheiden

- Dichte
- Härte
- Form
- Spaltbarkeit
- Farbe (Strichfarbe)
- Glanz
- Geschmack
- Geruch
- (Magnetismus)
- Auftreten



Wie kann man Minerale studieren?

Von der Vorgeschichte bis zur ca. 18. Jh?

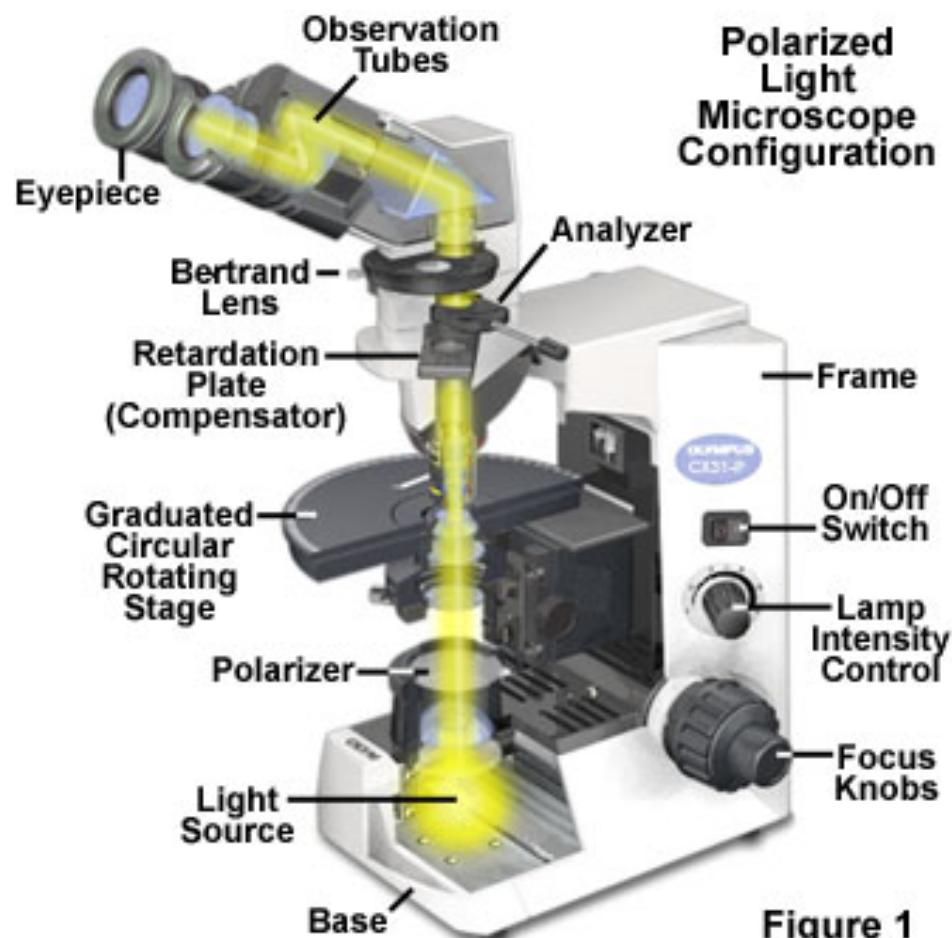
- Augen (+ andere primitive Messgeräte)



Calcit

Polarisiert Mikroskope und Dünnschliffe

Toba Superausbruch
Bimsstein
Dünnschliff



Nobel Preise 1901
Alma Mater ETH-Uni Z



Entdeckung der Röntgenstrahlen

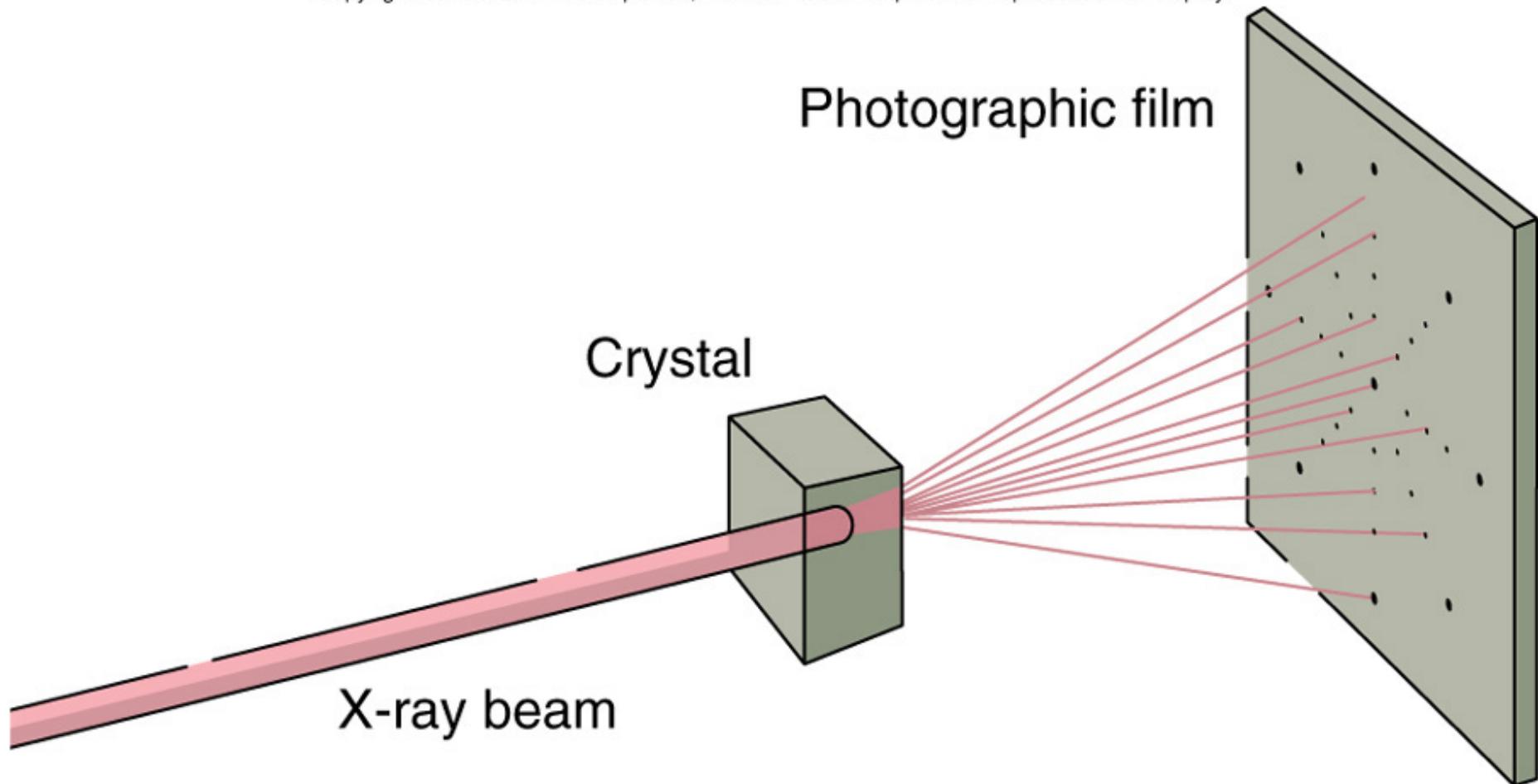
- 1895 - Wilhelm Röntgen



Die Hand und der Geldbeutel von Frau Röntgen

Röntgenbeugung : von Laue photographisches Experiment

Copyright © McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

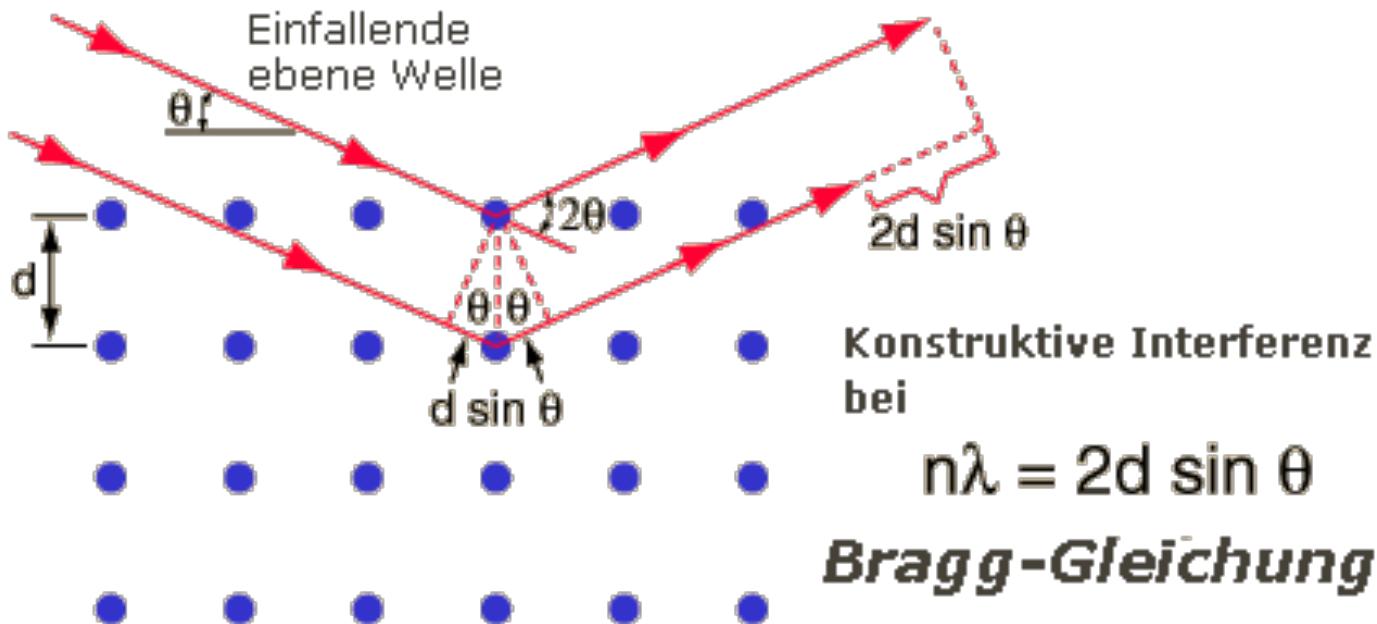
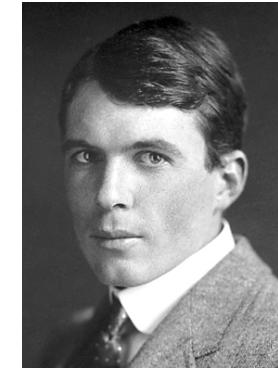


Set-up für Laue-Röntgenbeugungsexperiment :
Stationärer Röntgenstrahl, Stationärer Kristall

Im Jahr 1914 bestimmen William Lawrence und William Henry Bragg die Kristallstruktur von Halit (NaCl) unter Verwendung von Röntgenstrahlen

Nobel Preis 1915

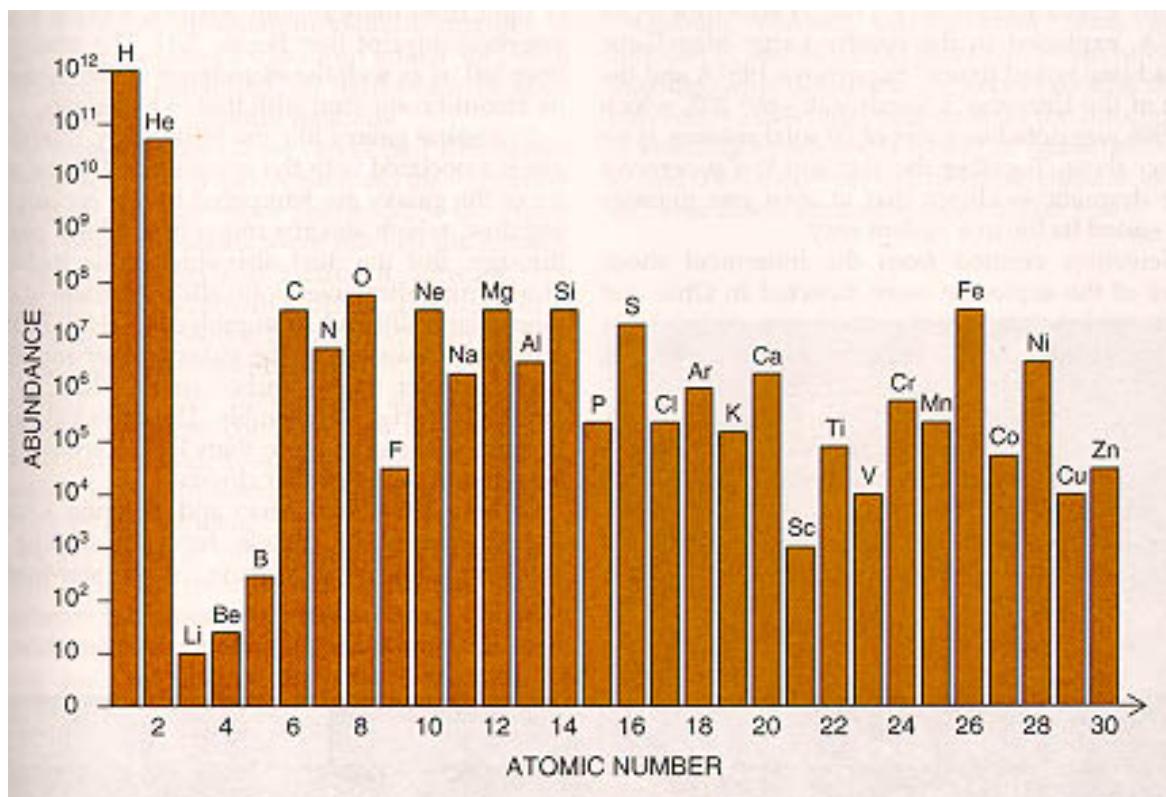
William war 25 Jahre alt



Wobei n eine ganze Zahl ist, λ die Wellenlänge der einfallenden Welle, d der Abstand zwischen den Ebenen in dem Atomgitter ist, und θ ist der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den Streuebenen.

Häufigkeit von Elementen

- Universum

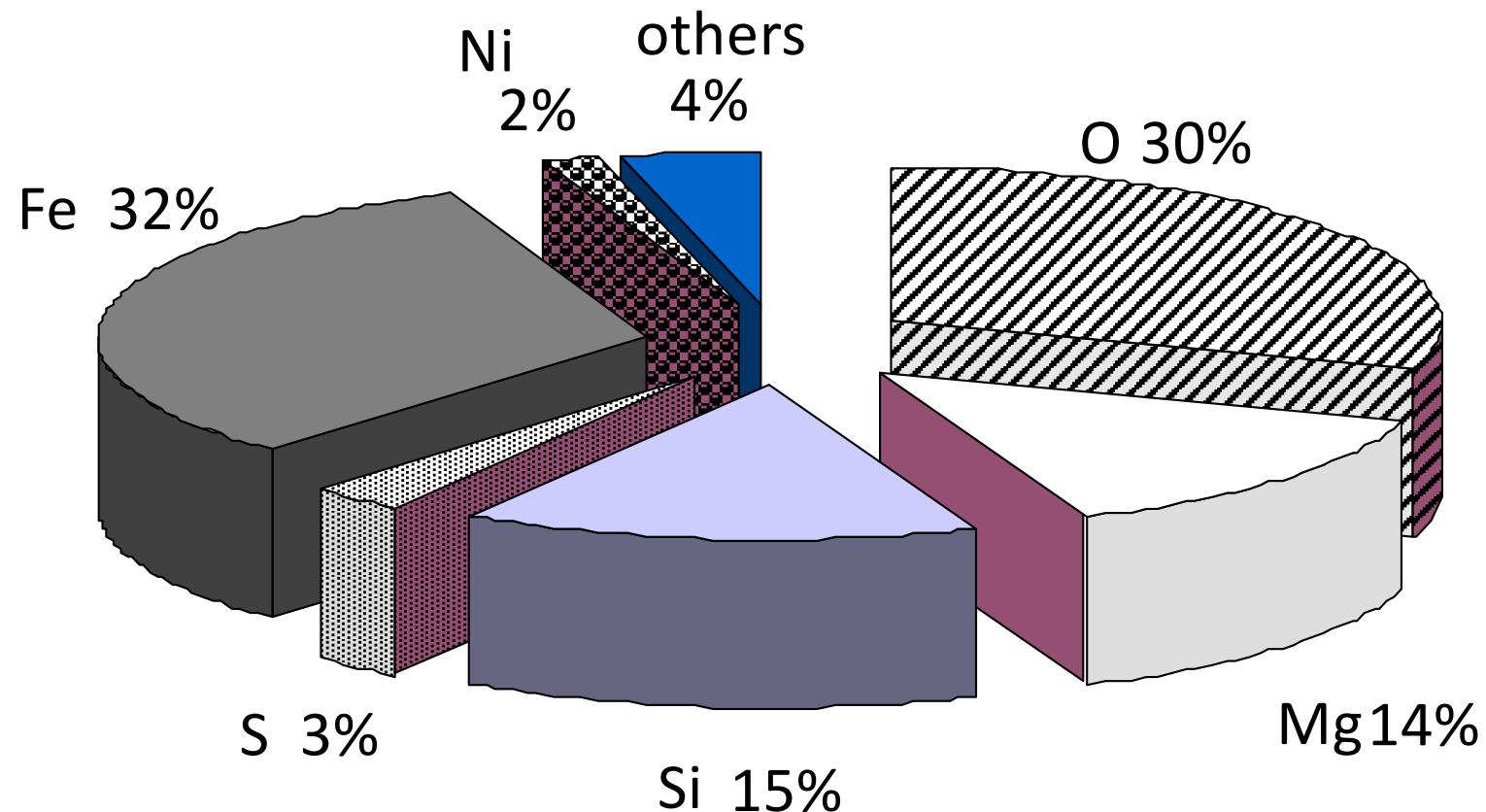


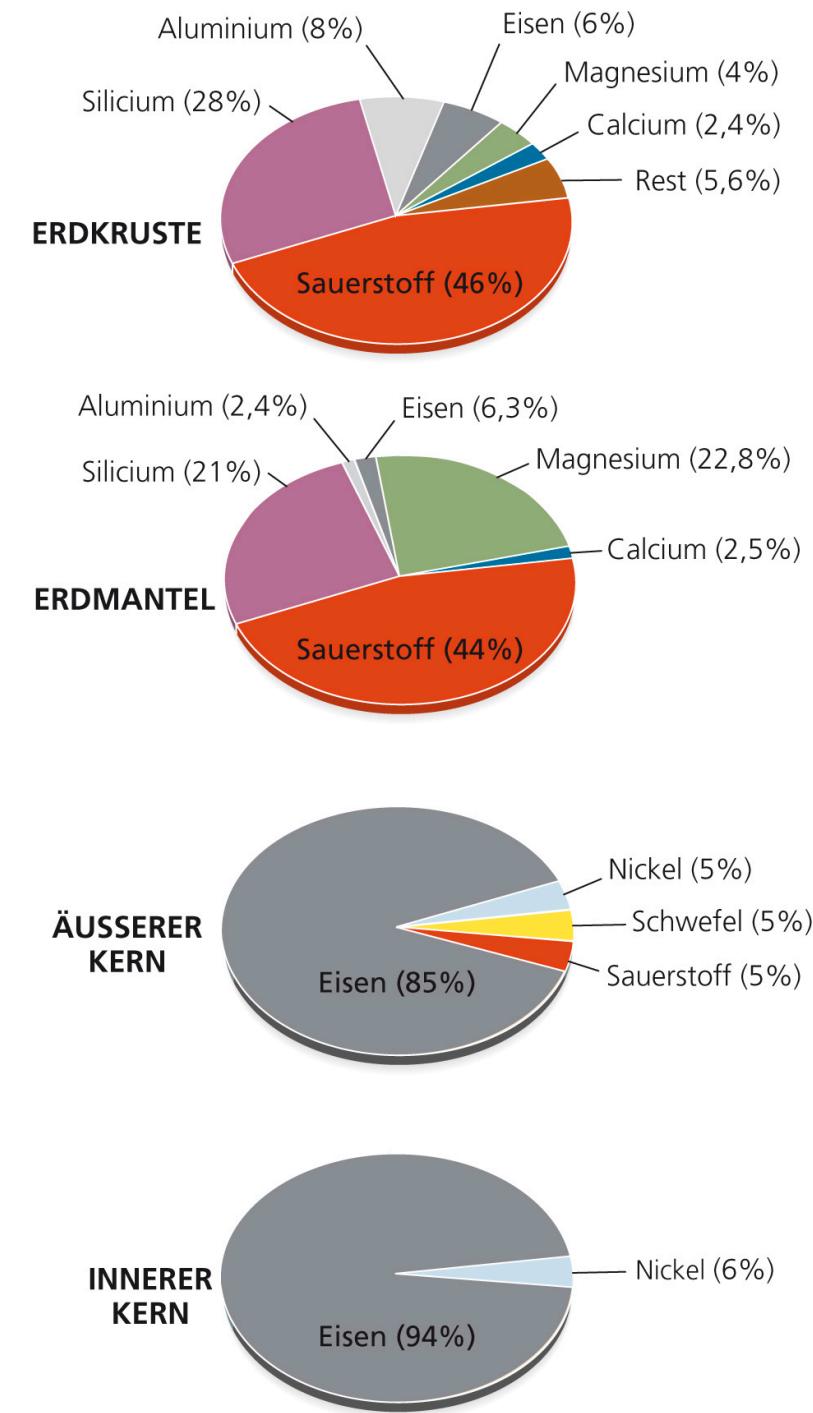
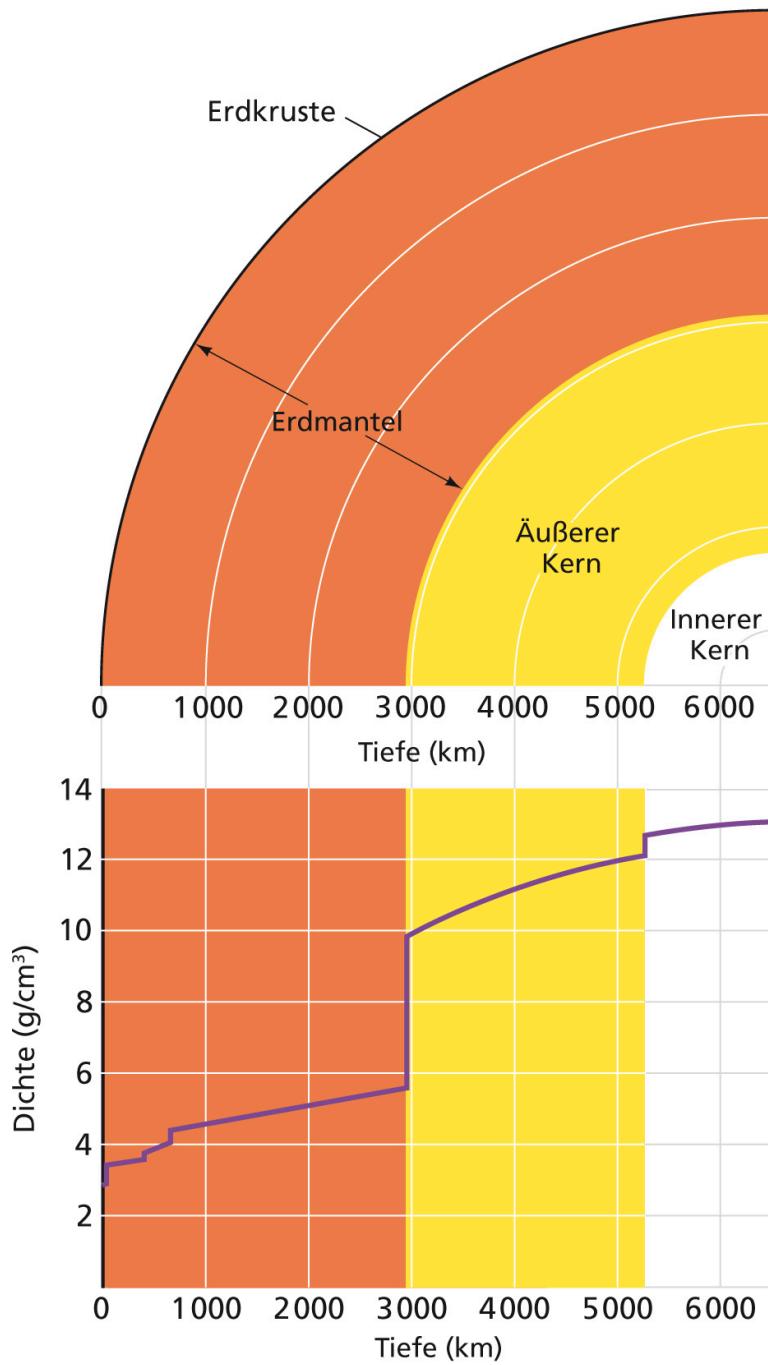
Magellansche
Wolke



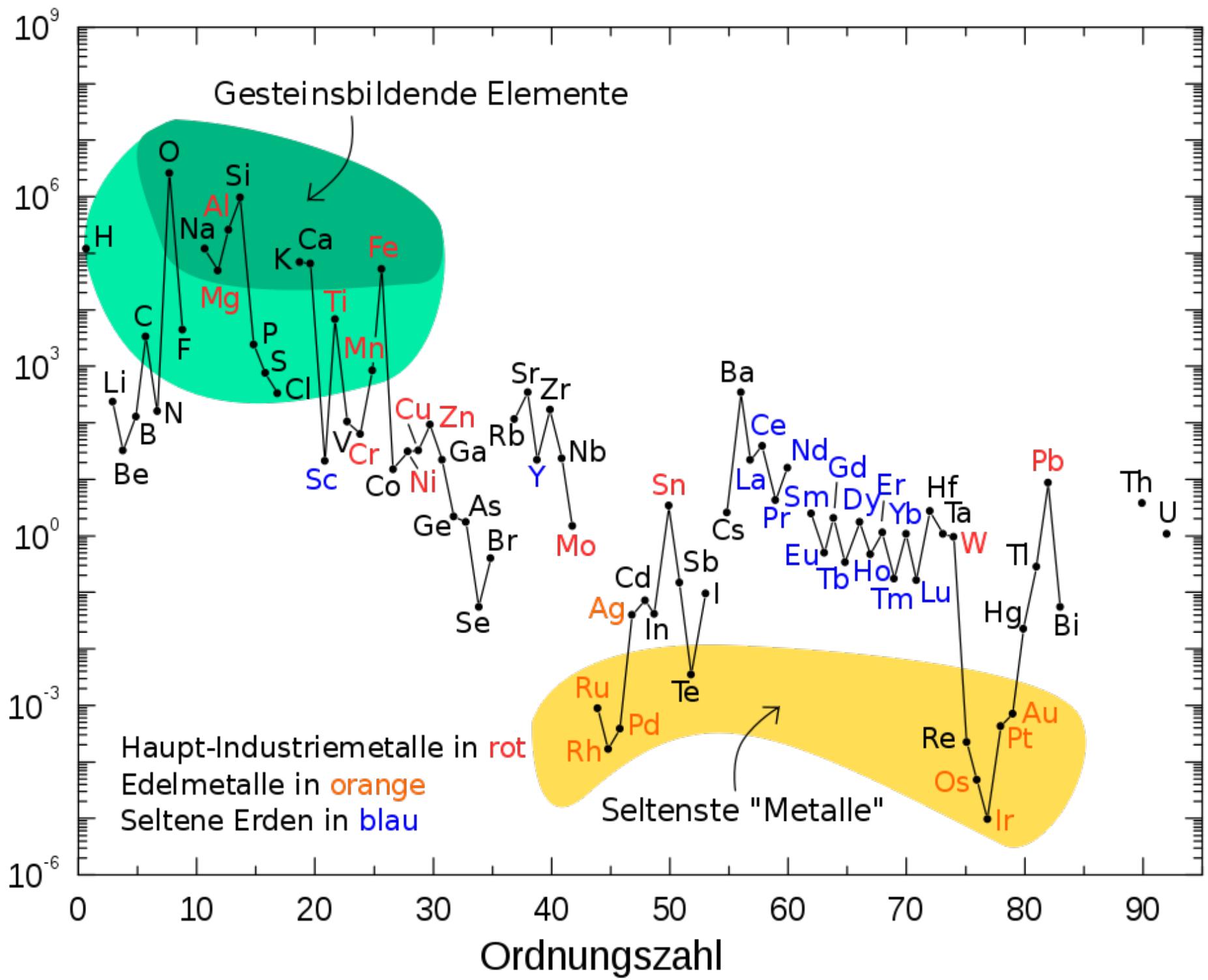
Chemische Zusammensetzung der Erde

Die Erde ist hauptsächlich (>90%) aufgebaut aus:
Sauerstoff (O), Magnesium (Mg), Silizium (Si) und Eisen (Fe)

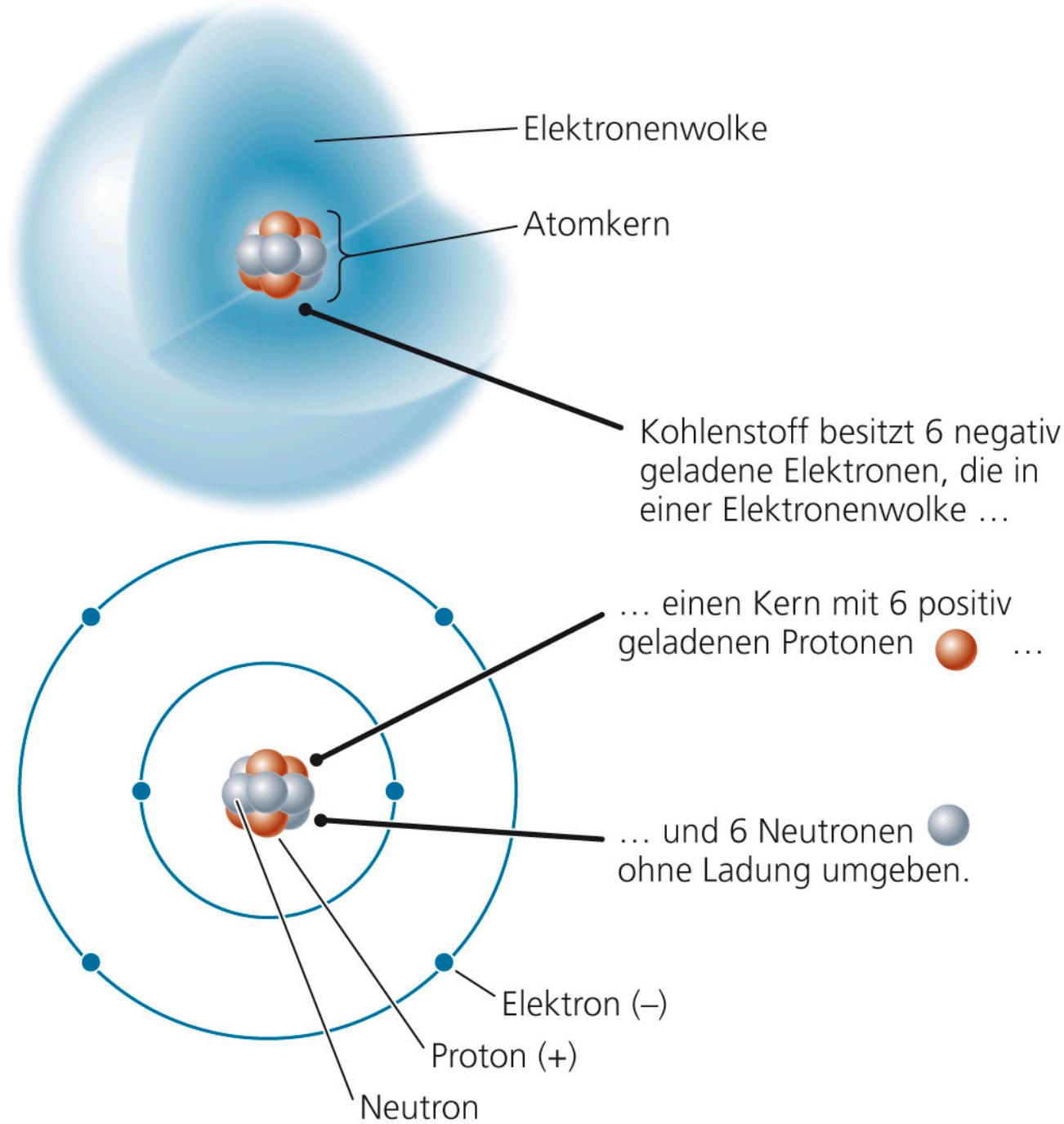




Häufigkeit von Atomen eines Elements
in Relation zu Mio Atomen Si



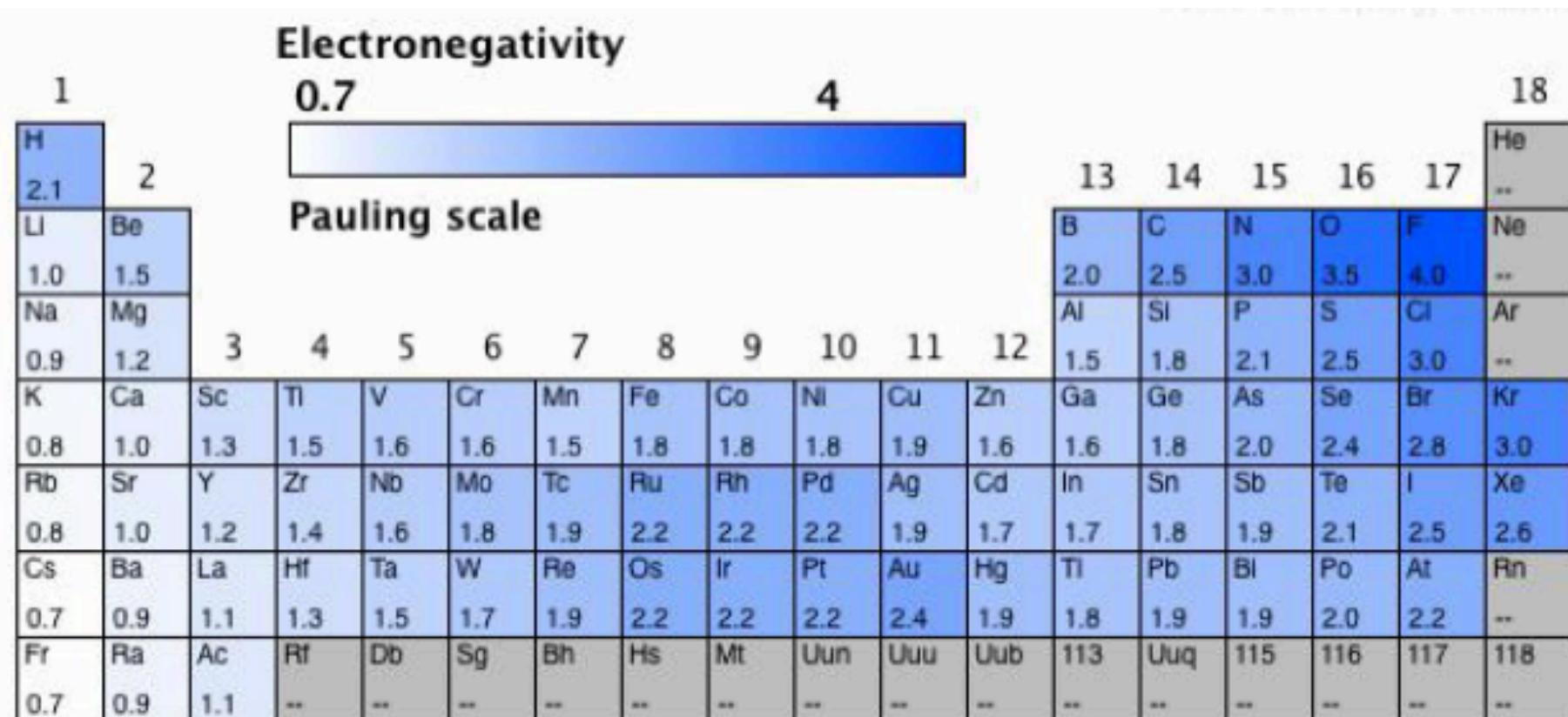
Kohlenstoffatom



Chemische Bindung

- Alle Elemente in Moleküle versuchen Edelgas Status zu erreichen
 - Füllen Orbitale, um ungepaarten Elektronen zu verbinden

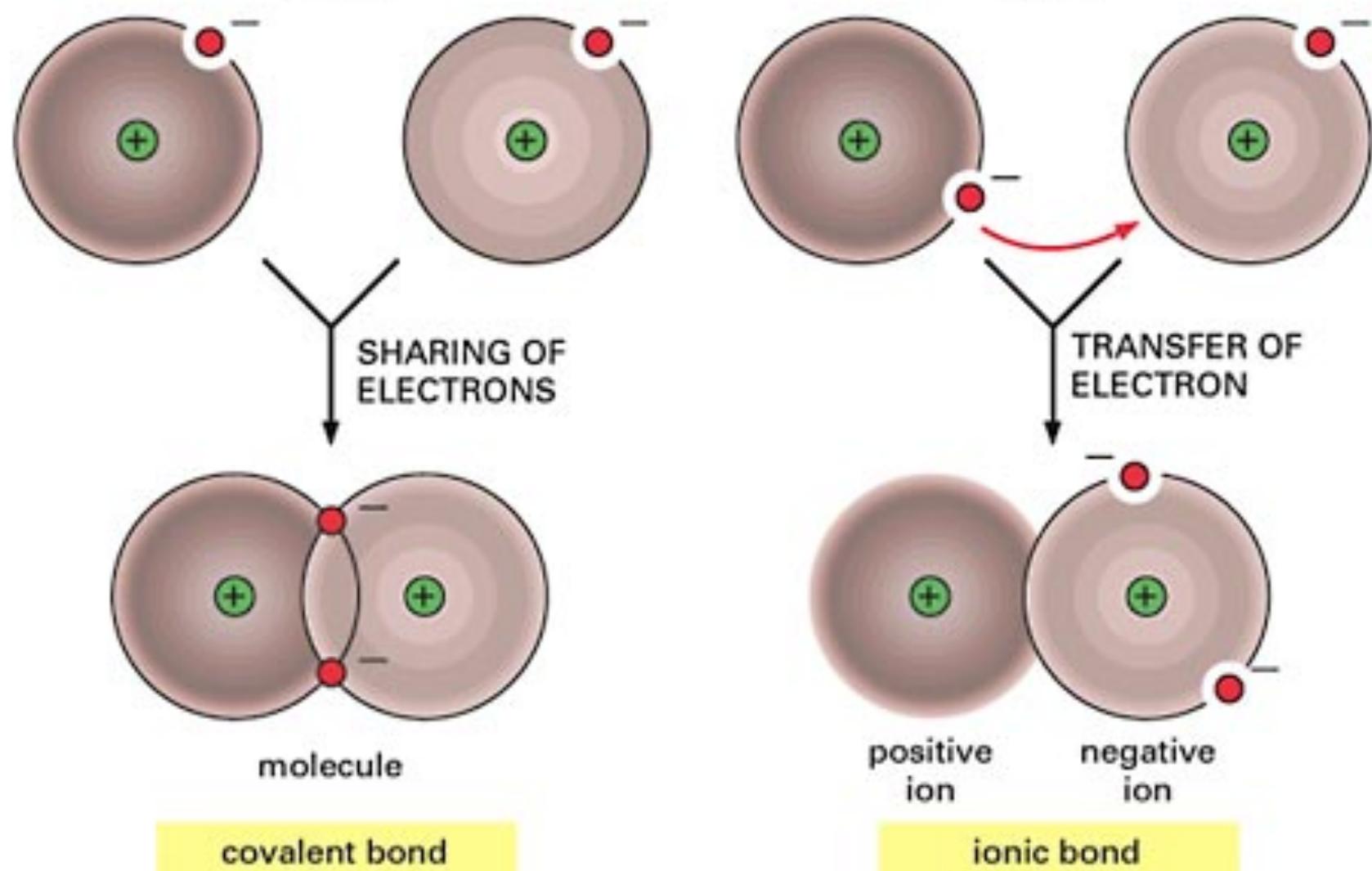
Tabelle der Elektronegativität, die ein relatives Mass (Maximalwert 4) der Fähigkeit eines Elements Elektronen in die Valenzschale zu gewinnen ist. Fluor hat die höchste Elektronegativität und Cäsium die kleinste.



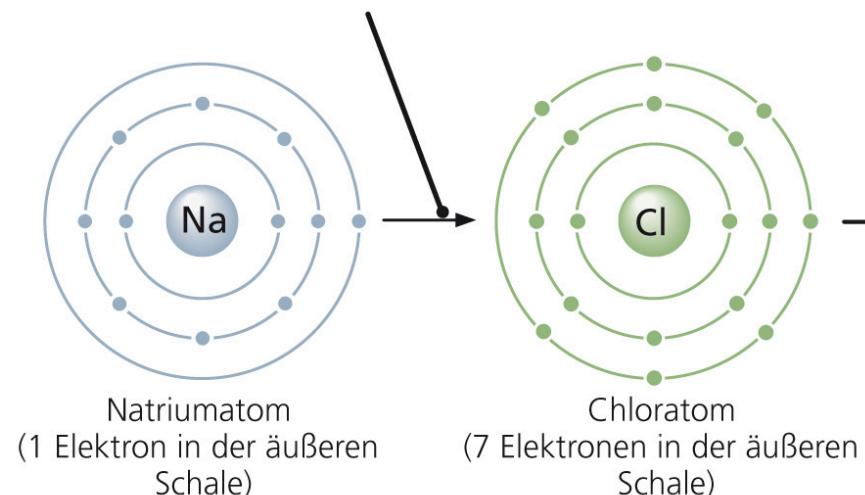
Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.2	Sm 1.2	Eu 1.1	Gd 1.2	Tb 1.2	Dy 1.2	Ho 1.2	Er 1.2	Tm 1.2	Yb 1.2	Lu 1.3
Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np 1.3	Pu 1.3	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.5	Lr ..

Zwei Hauptarten von Bindungen: Kovalent – Ionienbindung

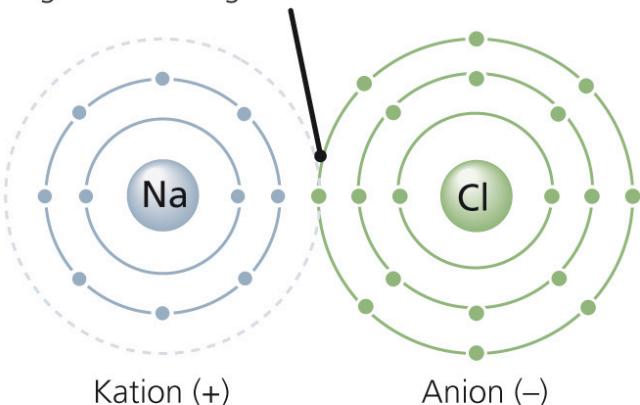
Klein Elektronegativität Hohe Elektronegativität
Unterschied Unterschied



(a) 1 Wenn Natrium (Na) mit Chlor (Cl) reagiert, gibt das Natriumatom ein Elektron ab ...

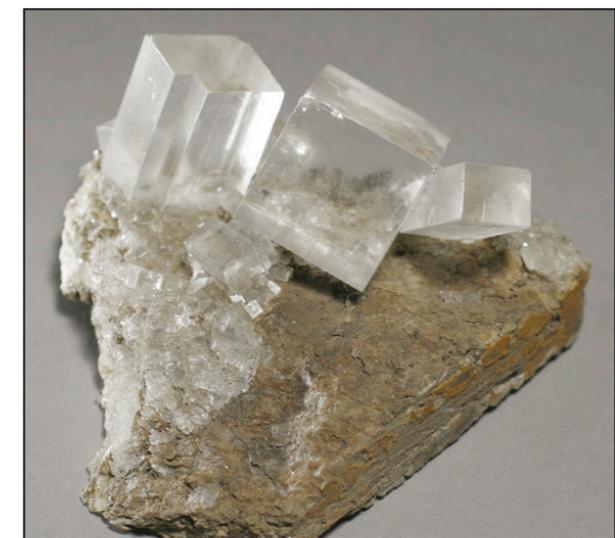
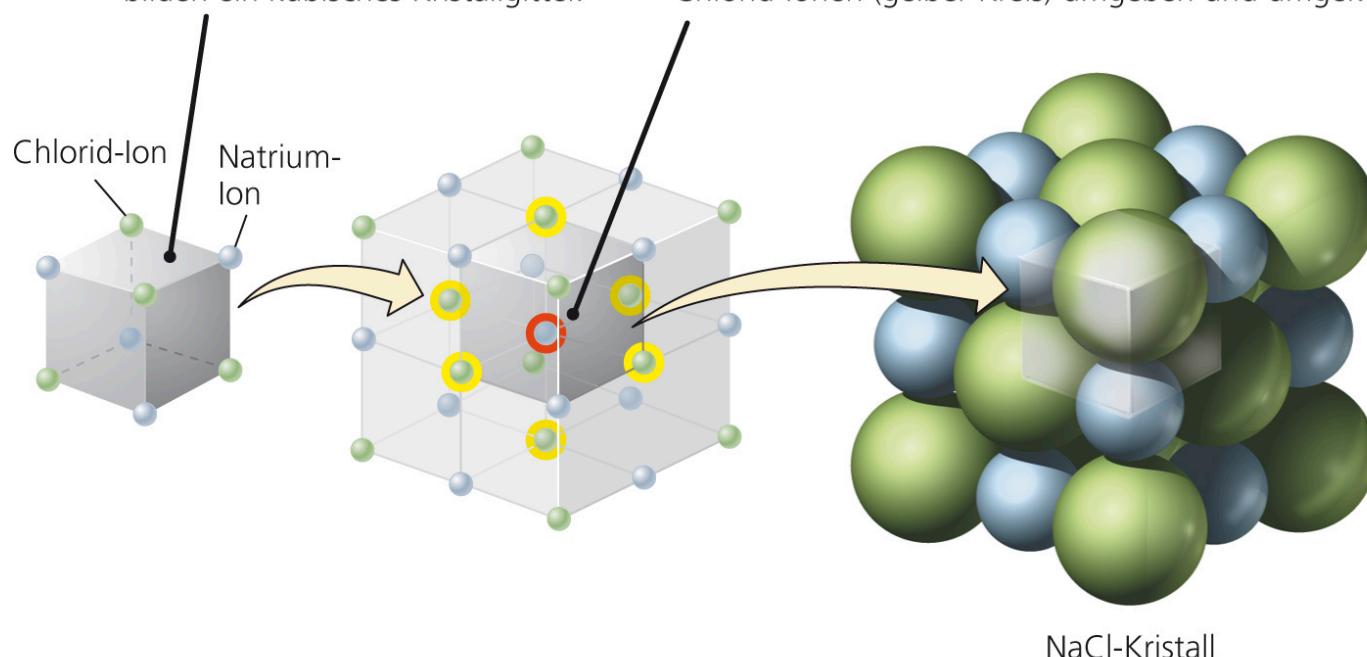


2 ... und das Chloratom nimmt dieses Elektron auf. Auf diese Weise entsteht bei dieser Reaktion eine regelmäßige Anordnung der Ionen.



(b) 3 Die Natrium- und Chlorid-Ionen bilden ein kubisches Kristallgitter.

4 Jedes Natrium-Ion (roter Kreis) ist von sechs Chlorid-Ionen (gelber Kreis) umgeben und umgekehrt.



Steinsalz (Halit)

Chemische Bindungen

Chemische Bindung: Anziehungskraft zwischen zwei oder mehr Atomen / Ionen

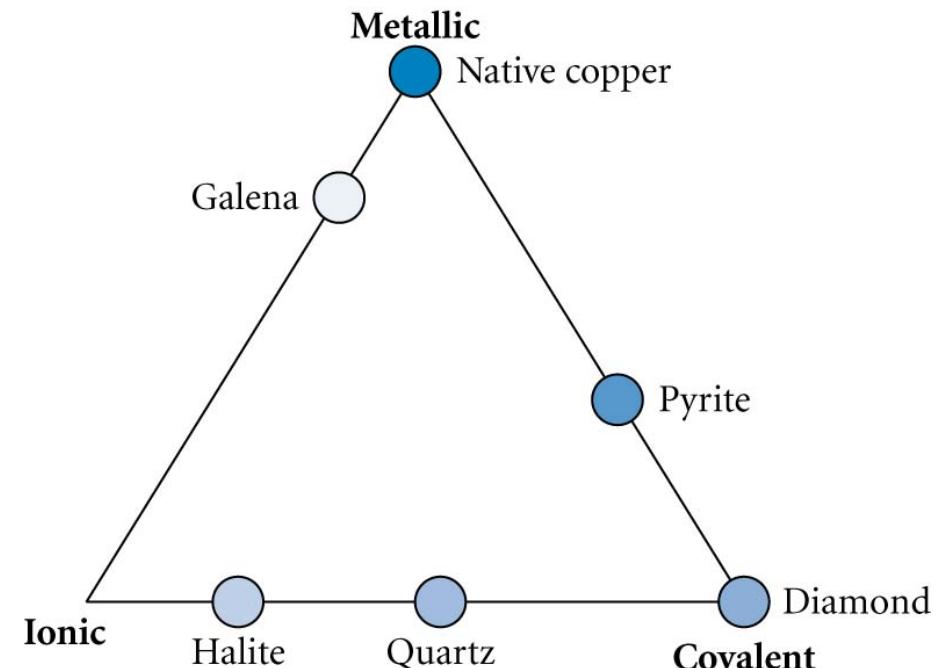
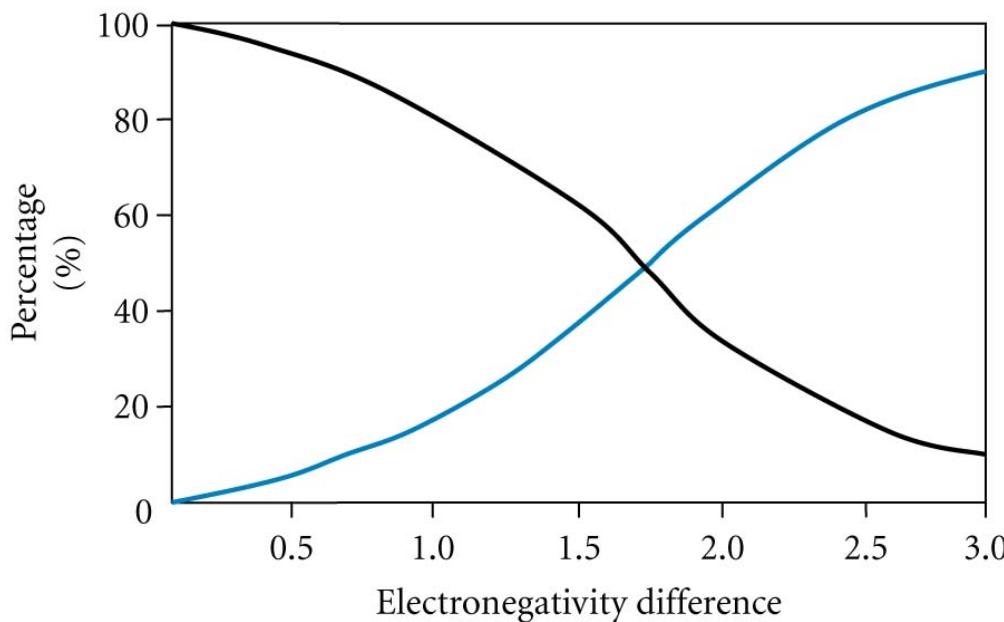
Hauptarten von Bindungen in Mineralien:

Ionenbindung: elektrostatische Anziehung zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen. Diese Art der Bindung beinhaltet Elektronentransfer. Die Ionenbindung besteht zwischen Elementen, deren Elektronegativitätsdifferenz 2 oder mehr ist

Kovalente Bindung: zwischen Elementen mit hohen, aber fast gleichen Elektronegativitäten. Diese Art der Bindung beinhaltet die gemeinsame Nutzung von Valenzelektronen

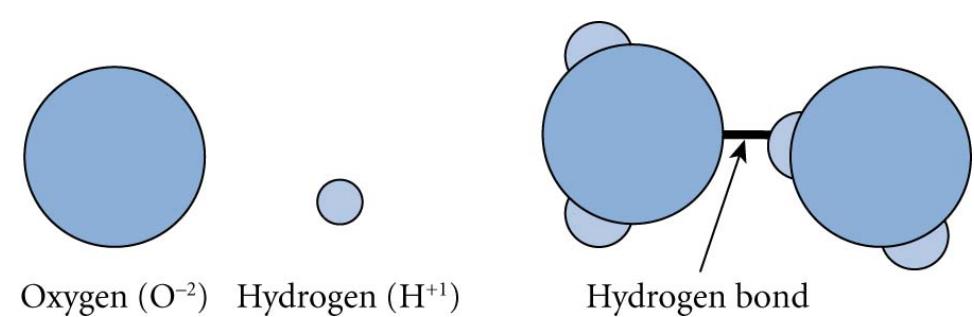
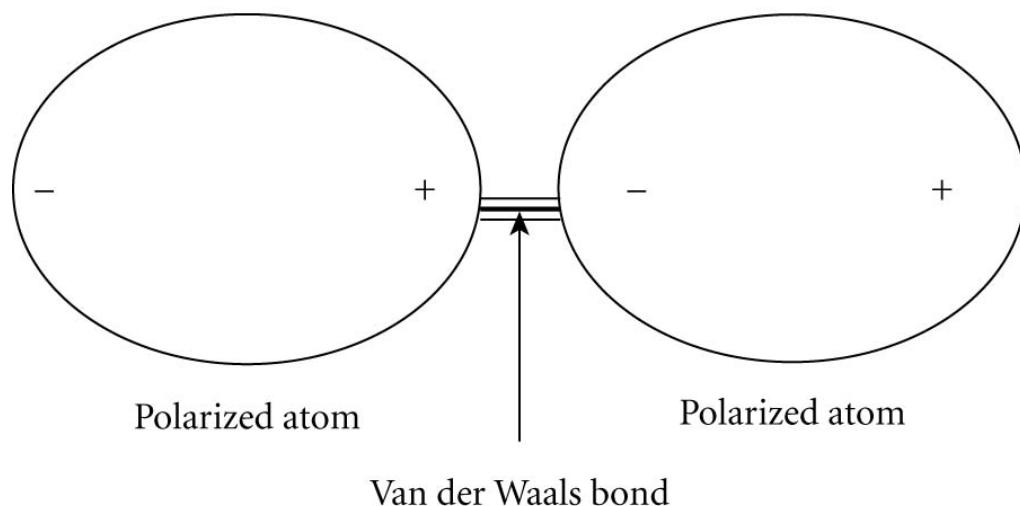
Bindung Mischung

- Blaue = ionien
- Schwarz = kovalent



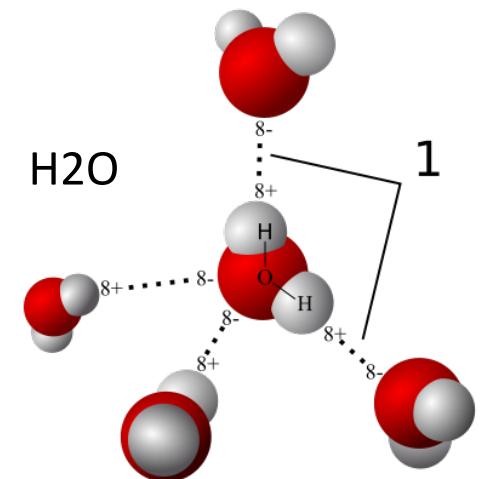
Bindungen ohne beteiligt Valenzelektronen

Braucht polarisierte
Moleküle oder Atome



H-brücke
Und
Van der Waals
Bindungen

Chemische Bindungen



In einigen Mineralien, andere Bindungstypen sind:

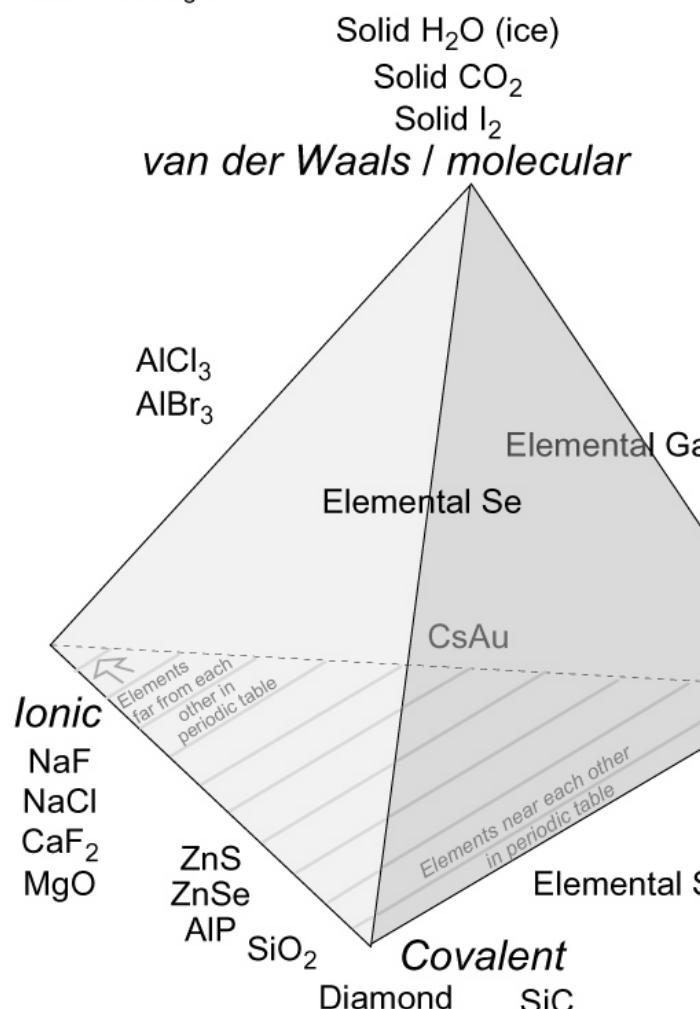
Metallische Bindung: die äussere Schale der Atome in Metallen enthalten lose Valenzelektronen, die mit Nachbarn Metallatome eine schwache Bindung bilden können.

Van-der-Waals Bindung: schwache Bindung zwischen elektrisch neutralen Molekülen, die eine leicht positive Ladung an einem Ende und eine leicht negative Ladung am anderen Ende eine schwache Dipol entwickeln kann. Die Anziehung zwischen diesen Molekülen bildet eine sehr schwache Van-der-Waals-Bindung.

Wasserstoffbrückenbindung (H-brücke): eine schwache Bindung zwischen zwei Molekülen; Eine elektrostatische Anziehung zwischen einem Proton in einem Molekül und einem elektronegativen Atom in dem anderen führt

Chemical Bonding

Atoms and molecules bond by four mechanisms. These mechanisms are differentiated by the behavior of valence electrons, and they result in different physical properties, as shown in the table at the right.



	Nature of bond	Behavior of valence electrons	Conductivity of electricity	Melting point and hardness
Covalent bonding	Sharing of electrons between pairs of atoms (in a sense, overlap of atoms)	Valence electrons are constrained in pairs between pairs of atoms.	Little conductivity in either solid or liquid state	Very high melting points; very hard (Diamond: $T_m = 4440^\circ\text{C}$; Mohs hardness = 10)
Ionic bonding	Electrostatic attraction of oppositely charged ions (cations and anions)	Valence electrons are constrained around each atom, some of which have gained electrons and thus have positive charge (and so are anions), and some of which have lost electrons and so have positive charge (and so are cations).	Little conductivity in solid state, but conducts when molten (i.e., as a liquid, where ions are free to move).	Melting points $\geq 500^\circ\text{C}$. (2825°C for MgO ; 1418°C for CaF_2 ; 801°C for NaCl ; hardness = 6, 4, & 2, respectively)
Metallic bonding	Sharing of electrons across entire solid	Valence electrons flow freely from atom to atom to atom in all directions, so that the electrons are part of the entire solid, not of one atom.	Conducts electricity in both solid and liquid state	Broad range of melting points (-39°C for Hg ; 1085°C for Cu ; 3200°C for W) malleable
van der Waals or molecular bonding	Weak attractions, often as result of slight localization of charge within individual molecules	Valence electrons are constrained to one group of atoms, which in some cases constitute a molecule.	Little conductivity in either solid or liquid state	Very low melting points (0°C for H_2O)

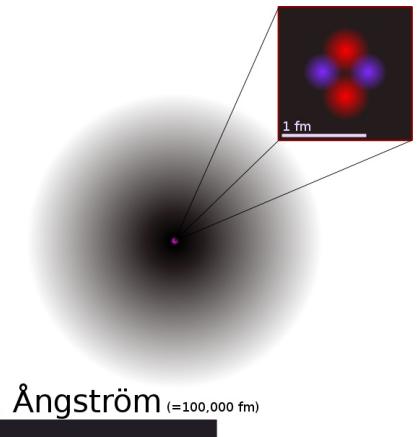
The degrees of conductivity and melting points in the two rightmost columns above can be seen as results of the behaviors of electrons and natures of bonds, respectively.

The seeming discreteness of this table conceals the fact that most substances have bonding intermediate between these ideal end-members. The tetrahedron at left attempts to represent those intermediate conditions.

Both the table and the figure are based on M. Liang (1993) A tetrahedron of bonding: *Education in Chemistry*, v. 30, p. 160-163.

Atom- und Ionengrößen

- Der Radius eines Atoms wird kontrolliert durch
 - Die Anzahl der Schichten von Elektronen rund um den Kern,
 - Den Zug aus dem Kern, den die äusseren Elektronen fühlen



Atomgrösse

- Die Grösse eines Atoms:
 - nimmt zu von oben nach unten im Periodensystem
 - verringert sich von links nach rechts im Periodensystem
- Gründe?
 - Anzahl der Protonen und Elektronen in den äusseren Hauptenergieniveaus nimmt zu, wenn man von links nach rechts im Periodensystem geht. Diese Erhöhung der Kernladung aufgrund der zusätzlichen Protonen zieht die Elektronen enger um den Kern (trotz der Tatsache, dass sich die Anzahl der Elektronen erhöht). Diese Anziehung ergibt normalerweise einen reduzierten Radius.
 - Von oben nach unten im Periodensystem müssen die Elektronen in ein anderes äusseres Hauptenergieniveau in der Elektronenkonfiguration gehen. Der längere Abstand vom Kern ergibt einen grösseren Atomradius in jeder Atomgruppe.

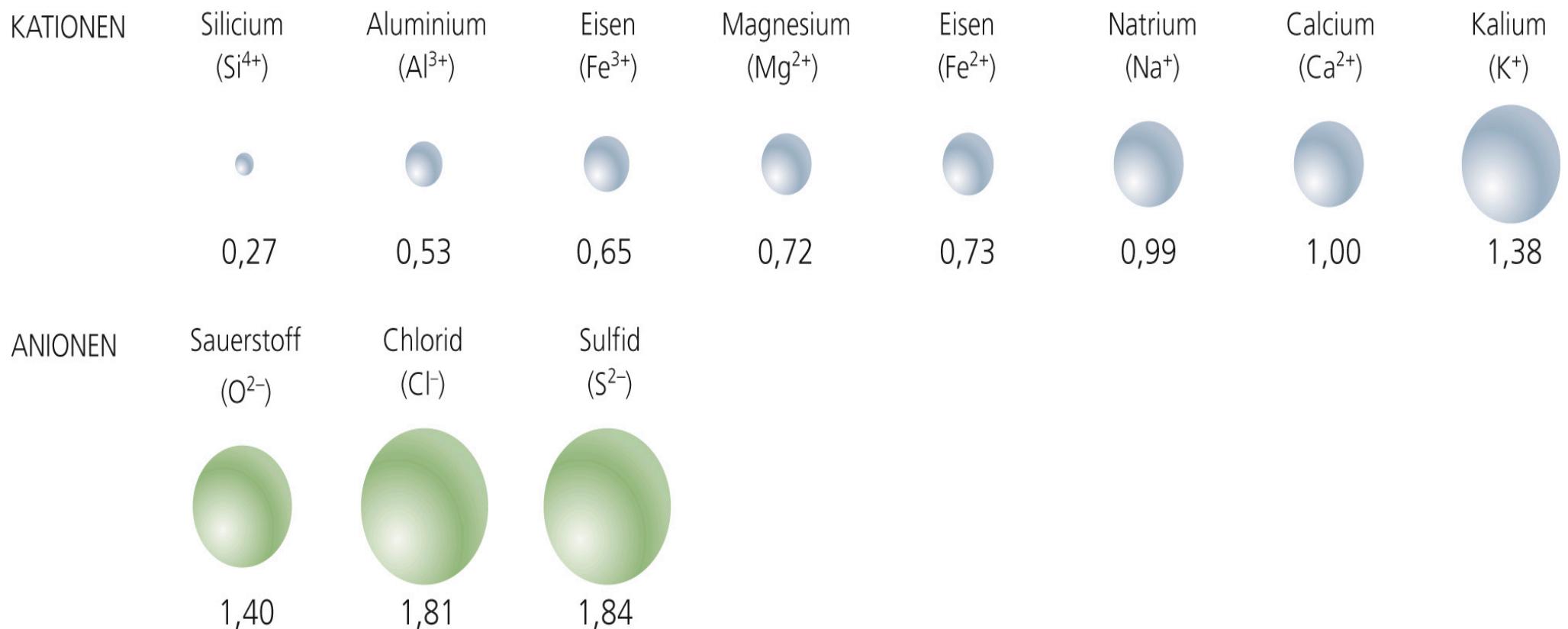
1A	2A
Li 152 59 Li ⁺ ●	Be 111 31 Be ²⁺ ●
Na 186 99 Na ⁺ ●	Mg 160 65 Mg ²⁺ ●
K 227 K ⁺ 138 ●	Ca 197 99 Ca ²⁺ ●
Rb 248 Rb ⁺ 148 ●	Sr 215 113 Sr ²⁺ ●
Cs 265 Cs ⁺ 169 ●	Ba 217 135 Ba ²⁺ ●

3A	4A	5A	6A	7A
B 80 20 B ³⁺ ●	C 77 15 C ⁴⁺ ●	N 75 N ³⁻ 171 ●	O 73 O ²⁻ 140 ●	F 71 F ⁻ 133 ●
Al 143 50 Al ³⁺ ●	Si 118 42 Si ⁴⁺ ●	P 110 P ³⁻ 212 ●	S 103 S ²⁻ 184 ●	Cl 99 Cl ⁻ 181 ●
Ga 122 62 Ga ³⁺ ●	Ge 123 As 125 69 As ³⁺ ●	As 125 Se 116 Se ²⁻ 198 ●	Br 114 Br ⁻ 196 ●	
In 163 92 In ³⁺ ●	Sn 141 93 Sn ²⁺ ●	Sb 145 89 Sb ³⁺ ●	Te 143 Te ²⁻ 221 ●	I 133 I ⁻ 220 ●
Ti 170 149 Ti ⁺	Pb 175 132 Pb ²⁺	Bi 155 96 Bi ³⁺		

3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Sc 161 83 Sc ³⁺ ●	Ti 145 80 Ti ²⁺ ●	V 132 72 V ²⁺ ●	Cr 125 64 Cr ³⁺ ●	Mn 124 91 Mn ²⁺ ●	Fe 124 67 Fe ³⁺ ●	Co 125 64 Co ³⁺ ●	Ni 125 78 Ni ²⁺ ●	Cu 128 72 Cu ²⁺ ●	Zn 133 83 Zn ²⁺ ●

Einheit ist Pikometer ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)

Atomgrösse – Ionenradien Häufige Kationen/Anionen



Aus: Grotzinger/Jordan/Press/Siever, Allgemeine Geologie, 5. Aufl.
© Spektrum Akademischer Verlag GmbH 2008

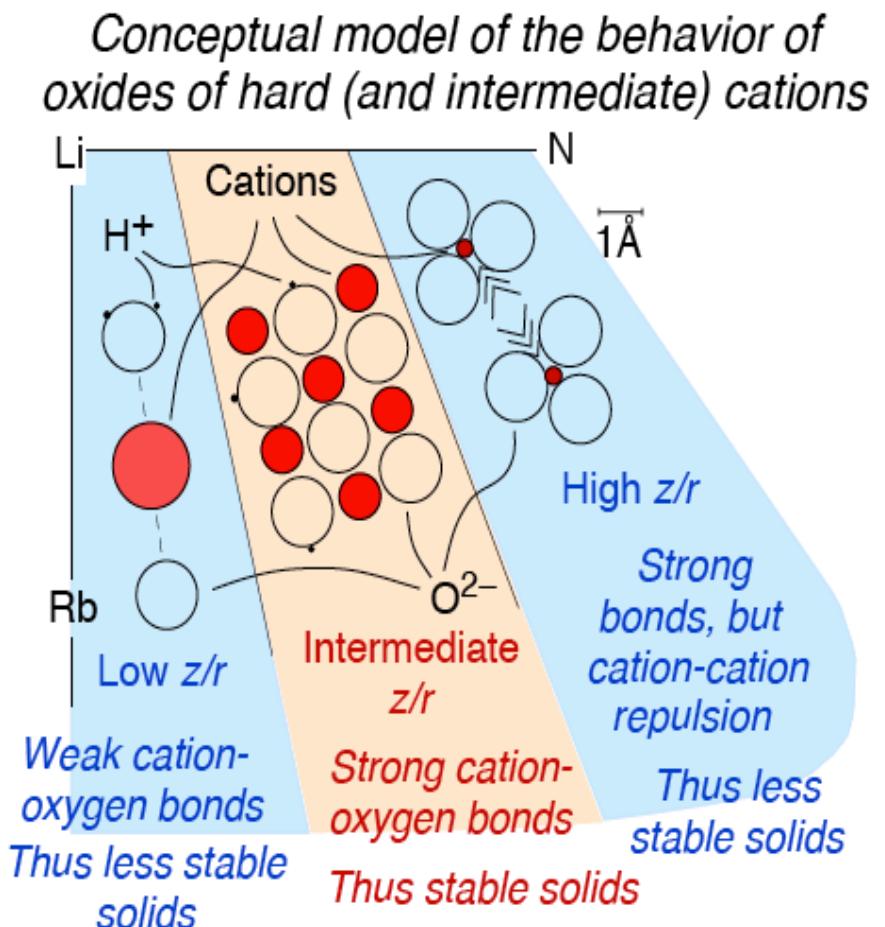
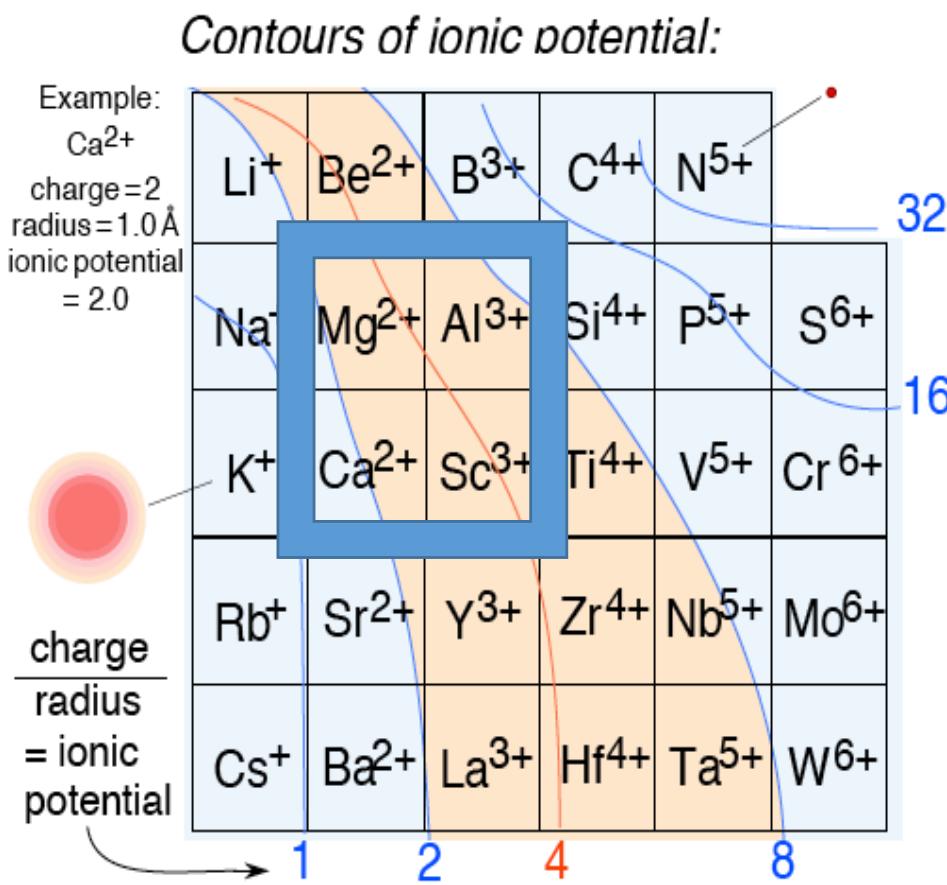
Zwei wichtige Eigenschaften der Ionen

1. Der Radius
2. Die Ladung

Wenn man die Ladung durch den
Radius teilt, erhalten wir:

Ionenpotential

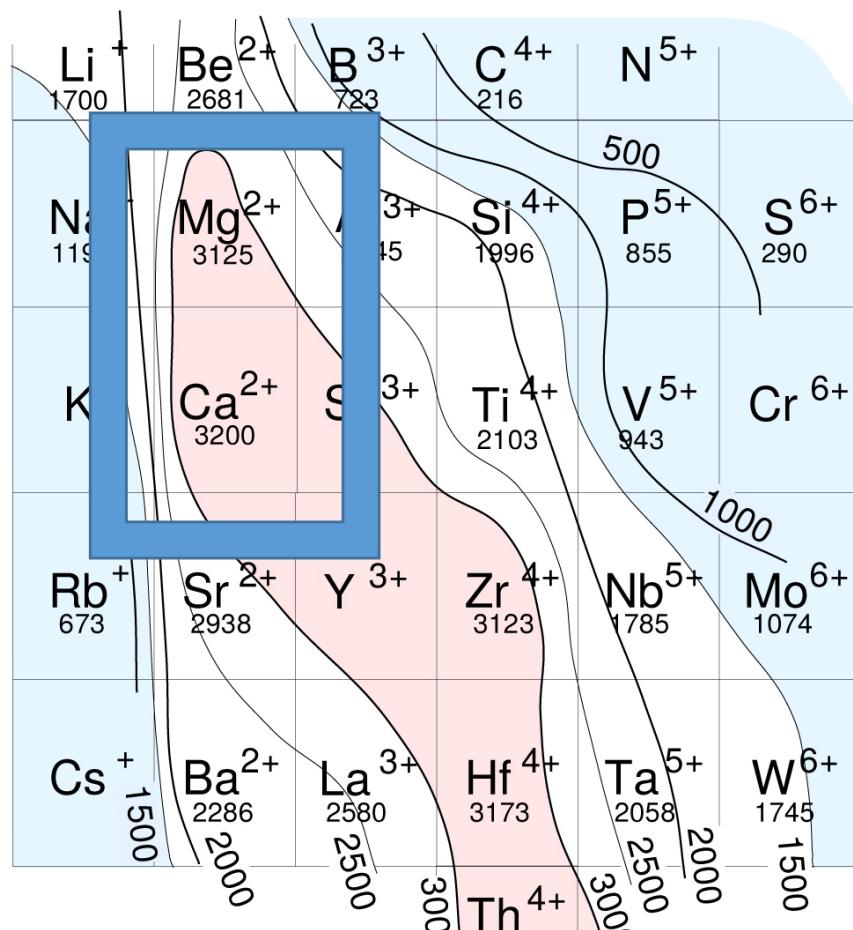
Ionenpotential = Ladung / Radius



Ionenpotential - Auswirkungen auf Schmelztemperatur und Löslichkeit

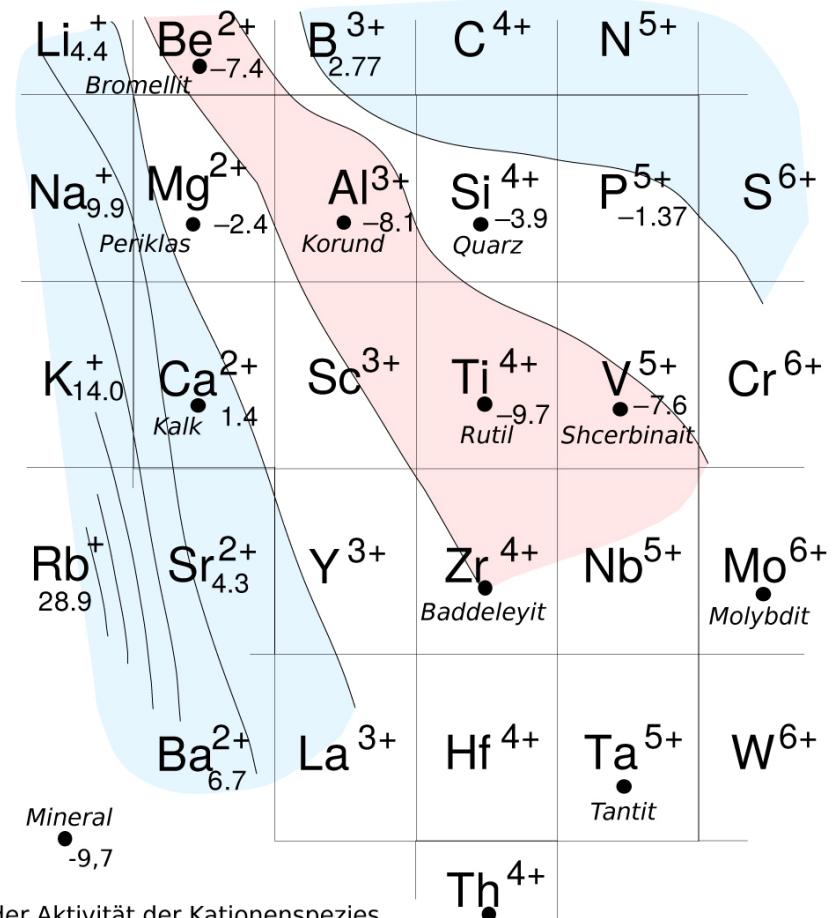
Schmelztemperatur

Kasten 3: Schmelztemperatur (K) von Oxiden harter Kationen



Löslichkeit

Kasten 4: Löslichkeit von Oxiden harter Kationen



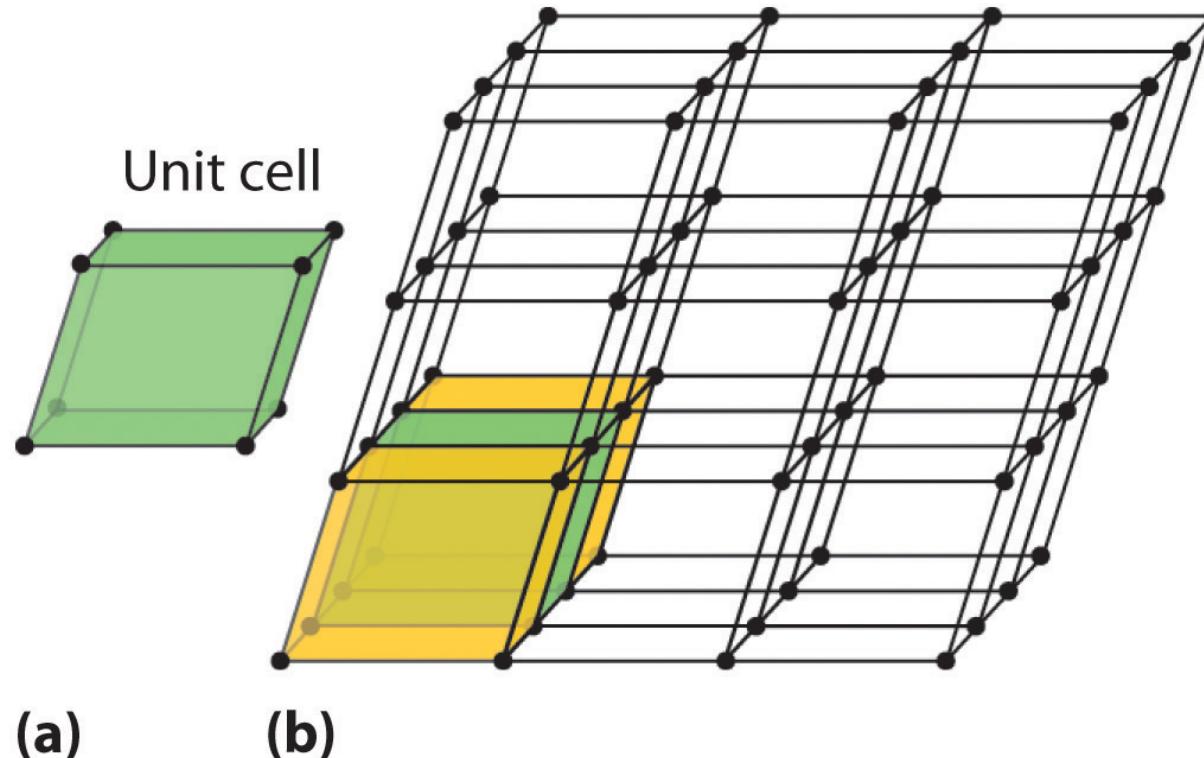
Mineralstrukturen

1. Wie werden die Mineralstrukturen dargestellt?
2. Was bestimmt, wie die Elemente kombiniert (zusammengefügt) werden?



Definition einer Elementarzelle

- Regelmässiges, dreidimensionales, sich wiederholendes Kristallgitter eines Minerals



Mineralstrukturen

2. Was bestimmt, wie die Elemente kombiniert (zusammengefügt) werden?

Warum alle diese Strukturen?
NaCl => Kubisches Kristallgitter
Aber wie verbinden sich Si – O (welche Geometrie)?

Nobel Preis 1913, alma
Mater ETH/ Uni Z.



Koordinationszahl (KZ)

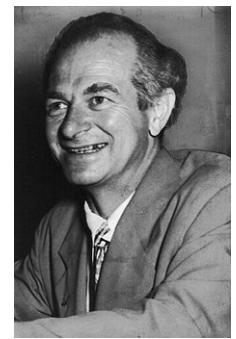
Definiert zum ersten Mal im Jahre 1893 von Alfred Werner

KZ = Anzahl der Nachbarn eines
Zentralatoms in einem Molekül

=> Funktion des Radienverhältnis (Radius ratio)

$$= R_{\text{Kation}} / R_{\text{Anion}} (R_K/R_A)$$

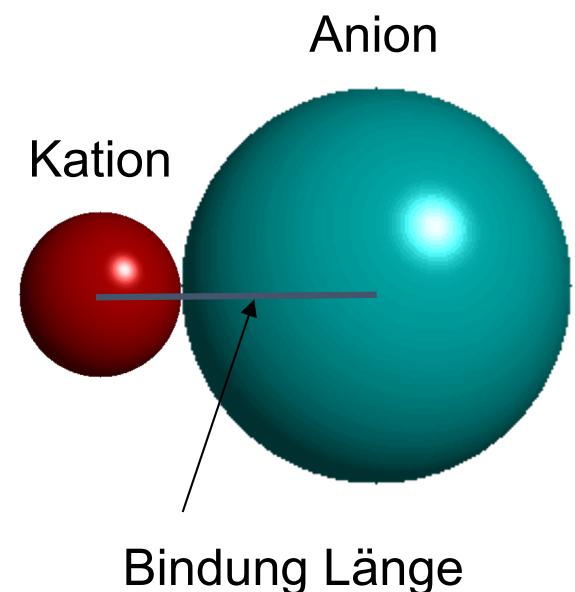
Packung der Ionen und Pauling-Regeln (Paulingschen Verknüpfungsregeln)



Nobelpreise 1954,
1962

Es handelt sich um fünf Regeln, die 1929 von Linus Pauling publiziert wurden. Sie dienen dazu, die Kristallstruktur von ionisch aufgebauten Kristallen zu bestimmen und stellen damit eine der Grundlagen der Kristallchemie dar.

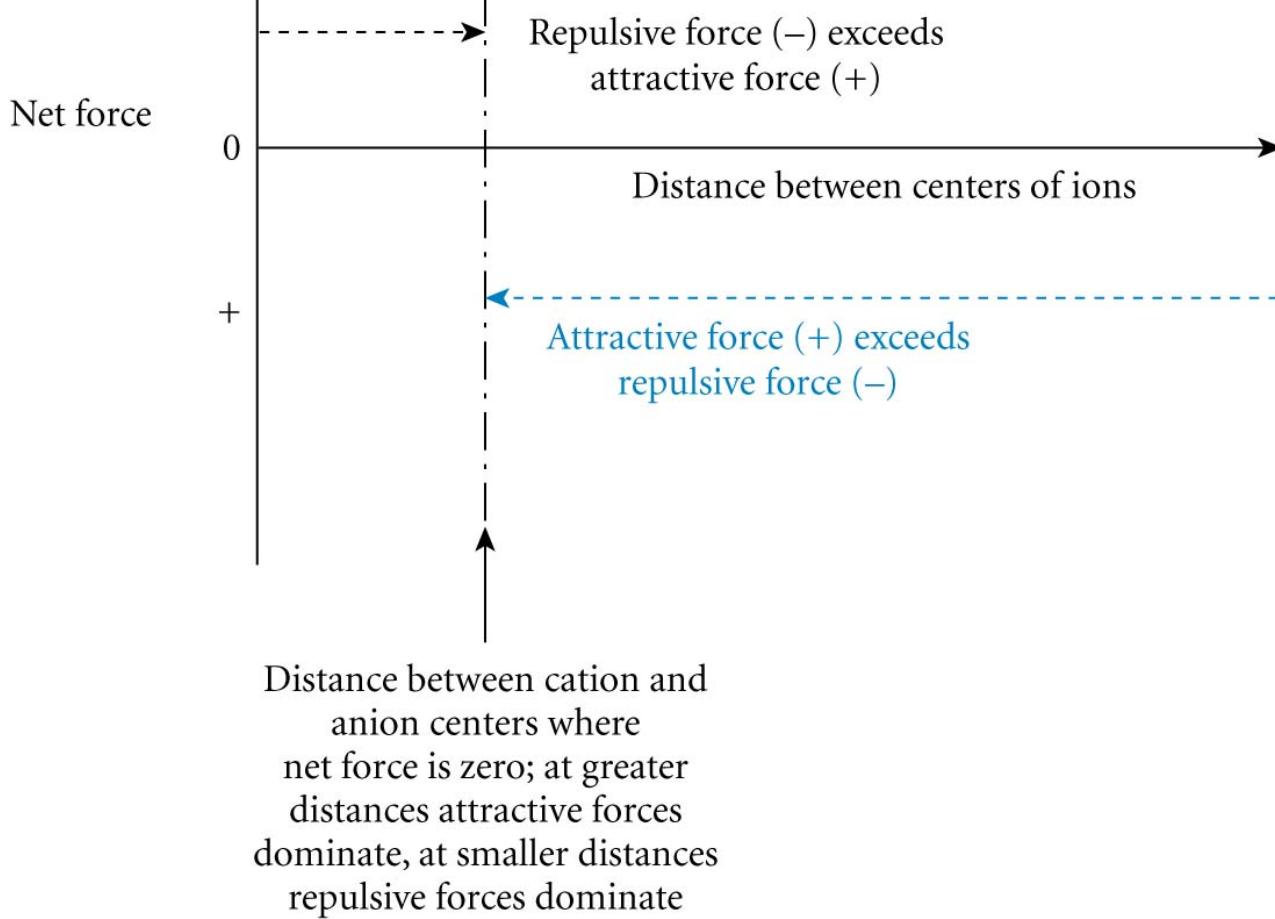
Allgemeinregel: In Anion-dominierten Strukturen (e.g., O^{2-}) werden nur die Kationen, die gross genug sind, um sich nicht in den Zwischenräumen zu bewegen, akzeptiert. Das heisst, Ionen sollten sich tangential berühren (das minimiert die potentielle Energie des Kristalls).



Pauling-Regeln

- 1. Ein Koordinationspolyeder aus Anionen wird um jedes Kation geformt. Der Kation-Anion-Abstand wird durch die Summe der Ionenradien, und die Koordinationszahl (KZ) durch das Radienverhältnis (R_K/R_A) bestimmt.

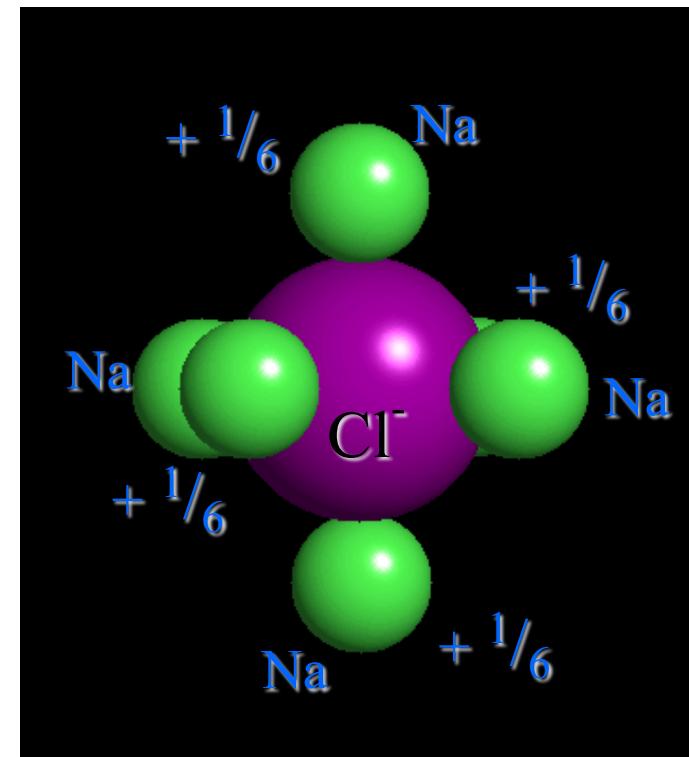
Kra



Pauling-Regeln

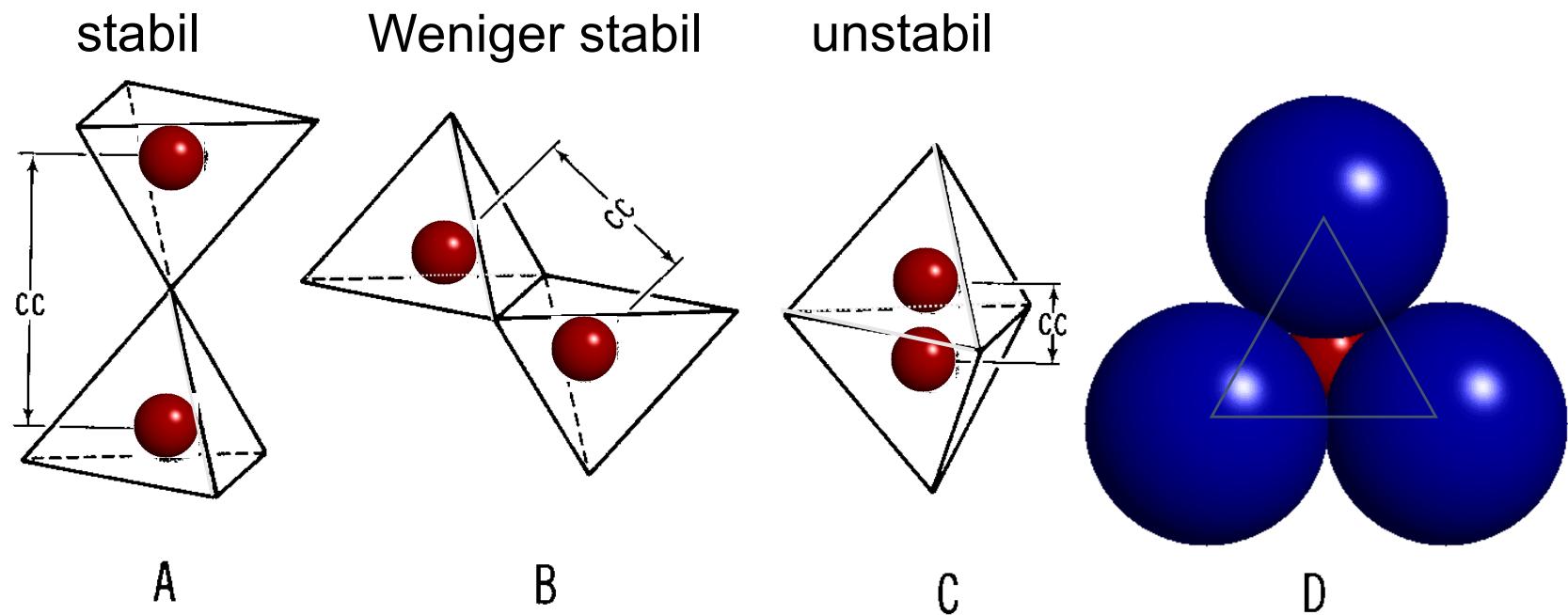
2. Eine ionische Struktur ist stabil, wenn die Summe der Stärken der elektrostatischen Bindungen jedes Anions zu allen nächsten Kationen vom Betrag her gleich der Ladung dieses Anions sind. Dies bedeutet, dass eine stabile ionische Struktur die lokale elektrische Neutralität erhält.

Ladung von Cl-Anion = -1
 $6 \left(+\frac{1}{6} \right) = +1$ (Summe der 6 Na)



Pauling-Regeln

3. Gemeinsame Kanten und insbesondere Flächen zweier Koordinationspolyeder **verringern** die Stabilität der Struktur. Dieser Effekt ist größer, je größer die Ladung der Kationen und je kleiner die Koordinationszahl ist.



Pauling-Regeln

4. In einem Kristall mit verschiedenen Kationen streben diejenigen mit hoher Valenz (hoher Ladung) und niedriger Koordinationszahl danach, keine Polyederelemente zu teilen. Daher sind in Alumosilikaten (z. B. Feldspäte) die Si^{4+} - und Al^{3+} -Tetraeder meist über Ecken, selten über Kanten, miteinander verbunden.
5. Die Anzahl verschiedener Konstituenten (bzw. Bauelemente) eines Kristalls tendiert dazu möglichst klein zu sein. Das heisst zum Beispiel, dass für chemisch ähnliche Atome/Ionen ähnliche Umgebungen gebildet werden.

R_K/R_A Grenze

KZ fur
K - O?
Si - O?

R_x/R_z	C.N.	Type
1.0	12	Hexagonal or Cubic Closest Packing
1.0 - 0.732	8	Cubic
0.732 - 0.414	6	Octahedral
0.414 - 0.225	4	Tetrahedral
0.225 - 0.155	3	Triangular
<0.155	2	Linear

f

Ion	C.N. (with Oxygen)	Coord. Polyhedron	Ionic Radius, Å
K^+	8 - 12	cubic to closest	1.51 (8) - 1.64 (12)
Na^+	8 - 6	cubic to octahedral	1.18 (8) - 1.02 (6)
Ca^{+2}	8 - 6		1.12 (8) - 1.00 (6)
Mn^{+2}	6	Octahedral	0.83
Fe^{+2}	6		0.78
Mg^{+2}	6		0.72
Fe^{+3}	6		0.65
Ti^{+4}	6		0.61
Al^{+3}	6		0.54
Al^{+3}	4		0.39
Si^{+4}	4	Tetrahedral	0.26
P^{+5}	4		0.17
S^{+6}	4		0.12
C^{+4}	3	Triangular	0.08

Isostrukturelle Mineralien

- Verschiedene Moleküle mit gleichen Strukturen

NaCl



PbS



Polymorphismus:

Unterschiedliche Strukturformen mit gleichen Zusammensetzungen => verschiedene Mineralien



Diamant
Hoher Druck , Hohe Temp.
~>140-150 km tief



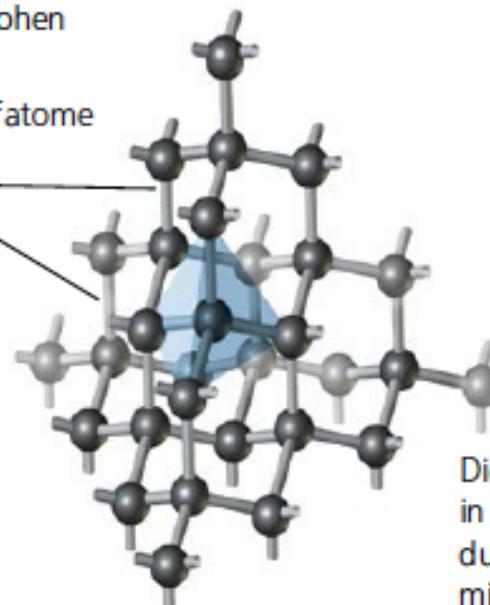
Graphit
Niedriger Druck, Niedrige
Temp., Oberfläche der Erde

Natürlicher **Diamant** entsteht im Erdmantel bei hohem Druck und hohen Temperaturen.

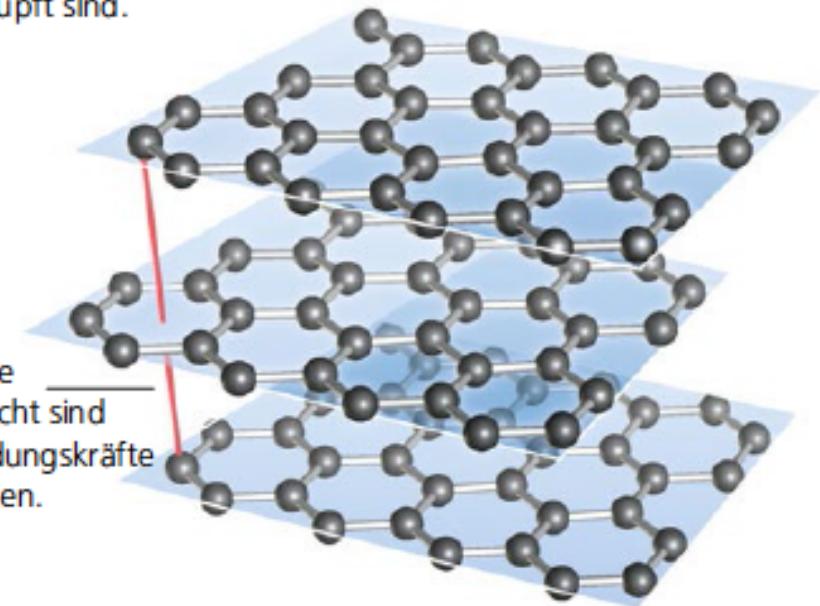
Die dicht gepackten Kohlenstoffatome werden durch starke Bindungen zusammengehalten und bilden ein Tetraeder.



Diamant



Graphit entsteht unter niedrigeren Druck- und Temperaturbedingungen als Diamant. Seine Kohlenstoffatome sind in Schichten angeordnet, in denen die Kohlenstoffatome durch starke kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind.



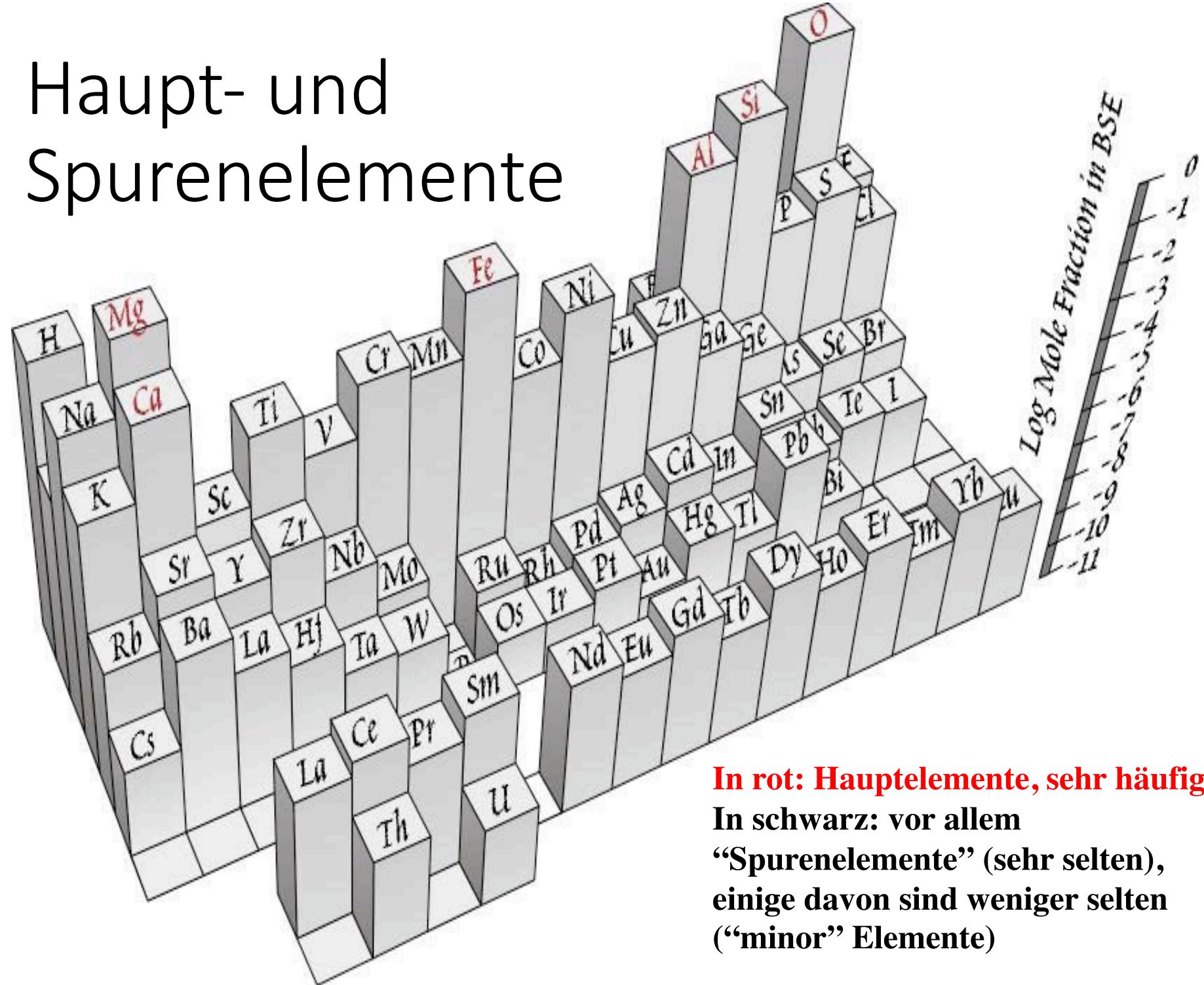
Die Kohlenstoffatome in jeder zweiten Schicht sind durch schwache Bindungskräfte miteinander verbunden.



Graphit

Abb. 3.10 Diamant und Graphit sind Modifikationen des Kohlenstoffs (Fotos: © John Grotzinger/Ramón Rivera-Moret/Harvard Mineralogical Museum)

Haupt- und Spurenelemente



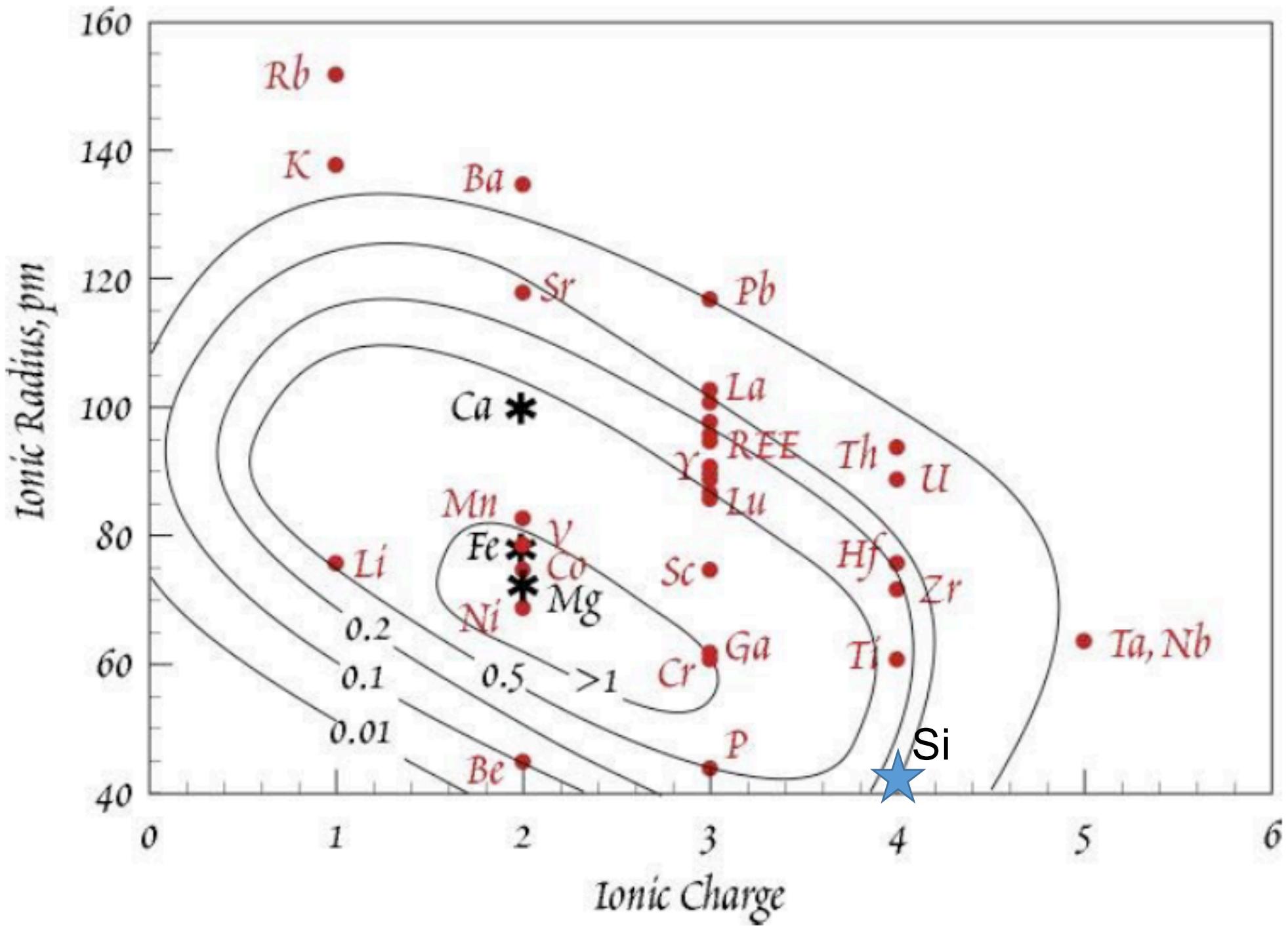
Chemische Komplexität in Mineralien

Haupt- und Spurenelemente

- Hauptelemente: > ~0.5-1 Gew%
 - bilden Hauptmoleküle (Minerale)
 - z. B. Si und O zusammen bilden Quarz (SiO_2), Mg, Fe, Si, und O können zusammen entweder Olivin oder Pyroxen bilden, ...
- Spurenelemente: Elemente in niedrigen Konzentrationen (ppm)
 - Stehen wo sie können (Zwischenraum, Austausch mit Hauptelementen, ...)

Was kontrolliert den Austausch zwischen Spurenelementen und Hauptelementen in der Mineralstruktur?

- Ionenradius und Ladung; siehe Goldschmidt-Regeln



Goldschmidt Regeln



- **Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947): Vater der modernen Geochemie und chemischen Mineralogie**

The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks.

THE SEVENTH HUGO MÜLLER LECTURE, DELIVERED BEFORE THE CHEMICAL SOCIETY ON MARCH 17TH, 1937.

By PROF. DR. V. M. GOLDSCHMIDT.

Goldschmidt Regel 1

Elemente, die die gleiche Ladung haben und deren Radien sich um weniger als ca. 15% unterscheiden, können in Mineralien relativ einfach ausgetauscht werden,

- z. B. wird Fe^{2+} in vielen Silikatstrukturen durch Mg^{2+} ersetzt (oder Cl^- ersetzt F^-).

Goldschmidt Regel 2

Ionen, deren Ladungen sich um 1 unterscheiden, können auch ausgetauscht werden, aber brauchen eine “gekoppelte Substitution” (coupled substitution), um elektrische Neutralität des Kristalls zu erhalten.

- Ca^{2+} kann Na^+ in Feldspat ersetzen, solange Al^{3+} durch Si^{4+} zur gleichen Zeit ersetzt werden, um elektrische Neutralität zu erhalten. Für Ladungsdifferenzen grösser als 1 ist die Substitution begrenzt

Goldschmidt Regel 3

Wenn zwei verschiedene Ionen eine Position in einem Kristallgitter besetzen, bildet das Ion mit dem höheren Ionenpotential eine stärkere Bindung mit den umgebenden Anionen (Ionenpotential = Ladung / Radius). Daher werden die Mineralien mit stärkeren Bindungen refraktärer („feuerfest“).

- Mg-reicher Olivin ist bei höherer Temperatur stabiler als Fe-reicher Olivin

Goldschmidt Regel 4

Auch wenn Grösse und Ladungen ähnlich sind, kann eine Substitution begrenzt sein, wenn zwei Ionen unterschiedliche Elektronegativitäten besitzen und somit Bindungen mit unterschiedlichem ionischen Charakter bilden

- Na^+ und Cu^+ haben ähnliche Radien und gleiche Ladungen, aber sehr unterschiedliche Elektronegativitäten; sie werden nur selten durcheinander ersetzt

Verteilungskoeffiziente

Für Spurenelemente (z. B., Sr, Rb, Ba, Pb, U, Th, ...)

$$D_{\text{Schmelz}}^{\text{Kristall}} = \frac{\text{Konzentration in Mineral}}{\text{Konzentration in Schmelz}}$$

- Viele D-Werte kann man in Datenbanken finden.

<http://www.earthref.org/databases/index.html?main.htm>

Spurenelemente:
kompatibel oder inkompatibel (mit der
Struktur eines Minerals)?

Inkompatible Elemente (D<1): Elemente, die zu gross sind und / oder zu hohe Ladungen haben, um leicht in die Strukturen der gesteinsbildenden Mineralien zu passen. Diese Elemente werden in Silikatschmelzen angereichert.

Large-ion lithophile elements (LIL's): Sind gross, e.g., Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (K^+) .

High-field strength elements (HFSE's): Haben hohe Ladung, e.g., Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ta^{4+} , Nb^{5+} , Th^{4+} , U^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} , usw.

Kompatible Elemente (D>1): Elemente, die einfach in die gesteinsbildenden Minerale passen, e.g., Cr, Ni, Co, Ti, usw.

Ein thermodynamisches System

Dies ist ein Teil des Universums, das wir untersuchen wollen (z.B. Ein Glas Wasser, ein Diamant, der Erdmantel, ...)

Änderungen in einem System sind immer mit einem *Energietransfer* verbunden

Natürliche Systeme streben einen Zustand
minimaler Energie an

Thermodynamik: Definitionen

Eine Phase: ein mechanisch abtrennbarer Teil eines Systems

- Mineral
- Flüssigkeit/Schmelz
- Gas

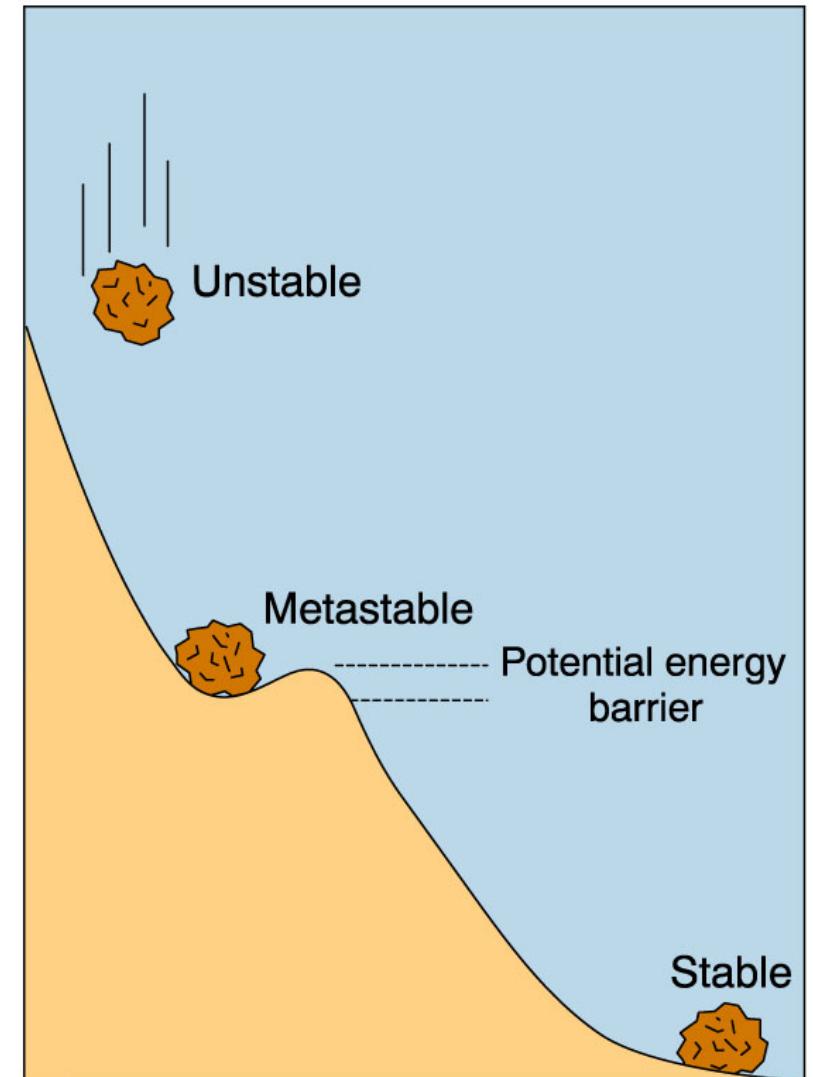
Eine Reaktion: eine Veränderung der Phasen in einem System

Reaktionen werden geschrieben:

Reaktanden = Produkte

Energiezustände eines Systems

- ✓ Instabil: muss seinen Energiezustand ändern
- ✓ Metastabil: stabil gegen kleine Änderungen
- ✓ Stabil: befindet sich in niedrigstem Energiezustand



Gibbs Freie Energie

Gibbs Freie Energie ist ein Mass für die chemische Energie
in einem System

$$G = H - TS$$

mit: G = Gibbs Freie Energie (Joules)

H = Enthalpie (Wärmegehalt; Joules; $H=U-PV$, wo U ist Innere Energie, P ist Druck, und V ist Volumen)

T = Temperatur (Kelvin)

S = Entropie (~ Zufälligkeit; Joules/K)

Alle chemischen Systeme streben in der Regel einen Zustand der geringsten Gibbs-Energie an

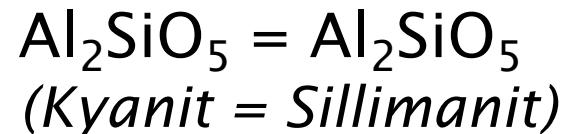
Ein Mineral ist stabil wenn...

- G (Gibbs Freie Energie) am wenigsten für das untersuchte System ist
- G ist abhängig von Temperatur, Druck und Zusammensetzung in der Umgebung der Mineralreaktion
- => führt zu Reaktionen, wenn die Bedingungen sich ändern

Mineralreaktionen

Mineralreaktionen beinhalten Reaktionen zwischen:

1) 2 chemisch äquivalenten Minerale:



2) Oder die Umwandlung in neue Minerale:



(*Muskovit* + *Quarz* = *Kalifeldspat* + *Sillimanit* + *Wasser*)

Reaktionen müssen stöchiometrisch ausgeglichen werden

Atome Reaktanden = # Atome Produkte

Mineralstabilität

Angenommen wir haben zwei chemisch äquivalente Minerale, welches ist bei den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen stabil?

→ Die Anordnung mit der niedrigsten Gibbs-Energie ist immer die stabilere.

$$\Delta G_{\text{Reaktion}} = G_{\text{Produkte}} - G_{\text{Reaktanden}} \text{ zu bestimmten P, T}$$

$\Delta G_{\text{Reaktion}} < 0$ *Produkte sind stabil* (Vorwärtsreaktion begünstigt)

$\Delta G_{\text{Reaktion}} > 0$ *Reaktanden sind stabil* (Umkehrreaktion begünstigt)

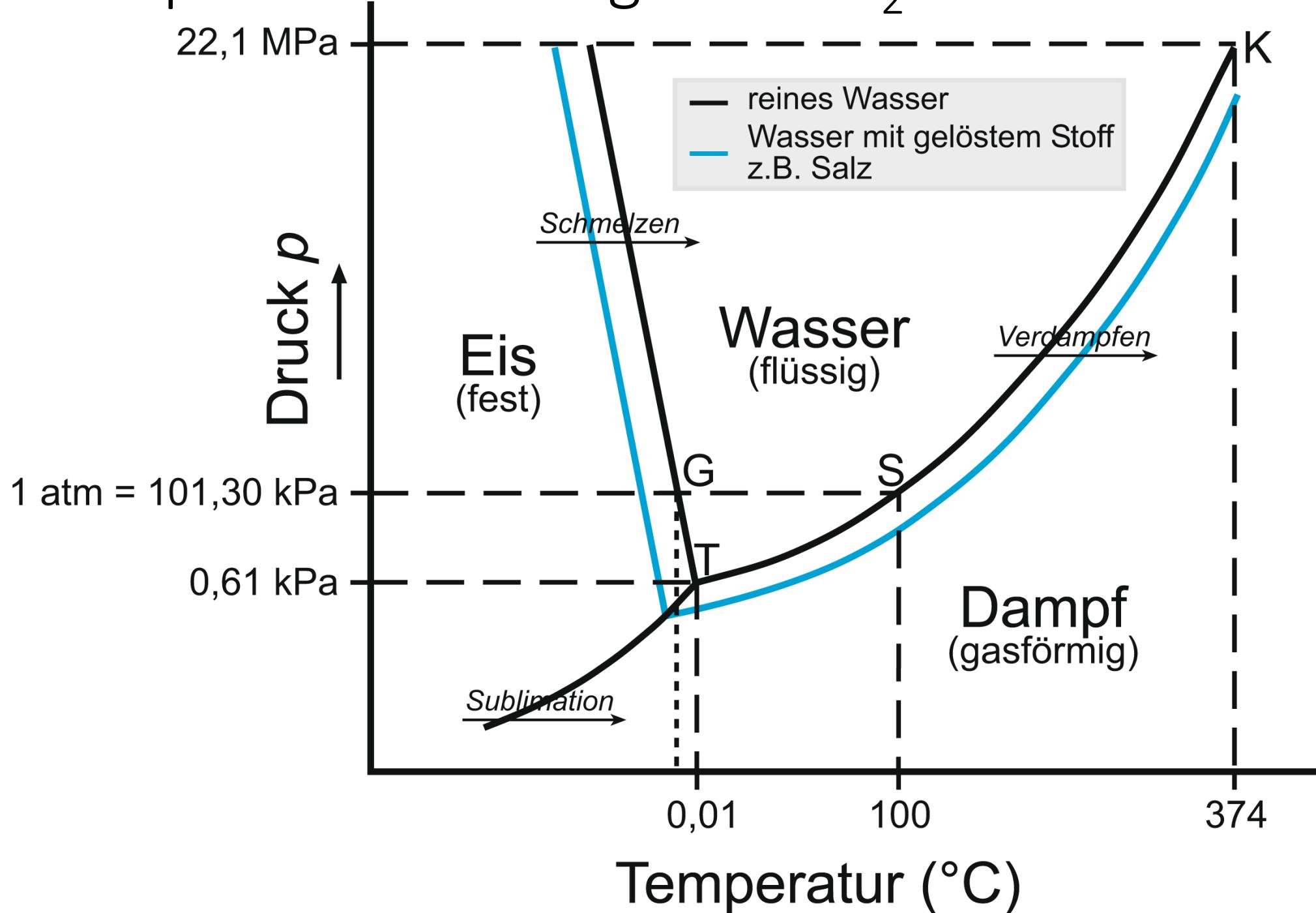
$\Delta G_{\text{Reaktion}} = 0$ *Gleichgewicht* (keine Reaktion)

Definition: Phasendiagramm

Grafische Darstellung des chemischen Gleichgewichts

- ✓ Eine Karte der Stabilität einer Phase oder der Zusammensetzung von Phasen in einem Raum unabhängiger Parameter (z.B. ein P-T-Diagramm).
- ✓ Die Stabilitätsfelder in einem Phasendiagramm definieren die Bereiche, in denen unterschiedliche Phasen oder Zusammensetzungen jeweils die geringste Gibbs-Energie aufweisen.

Beispiel: Phasendiagramm H_2O

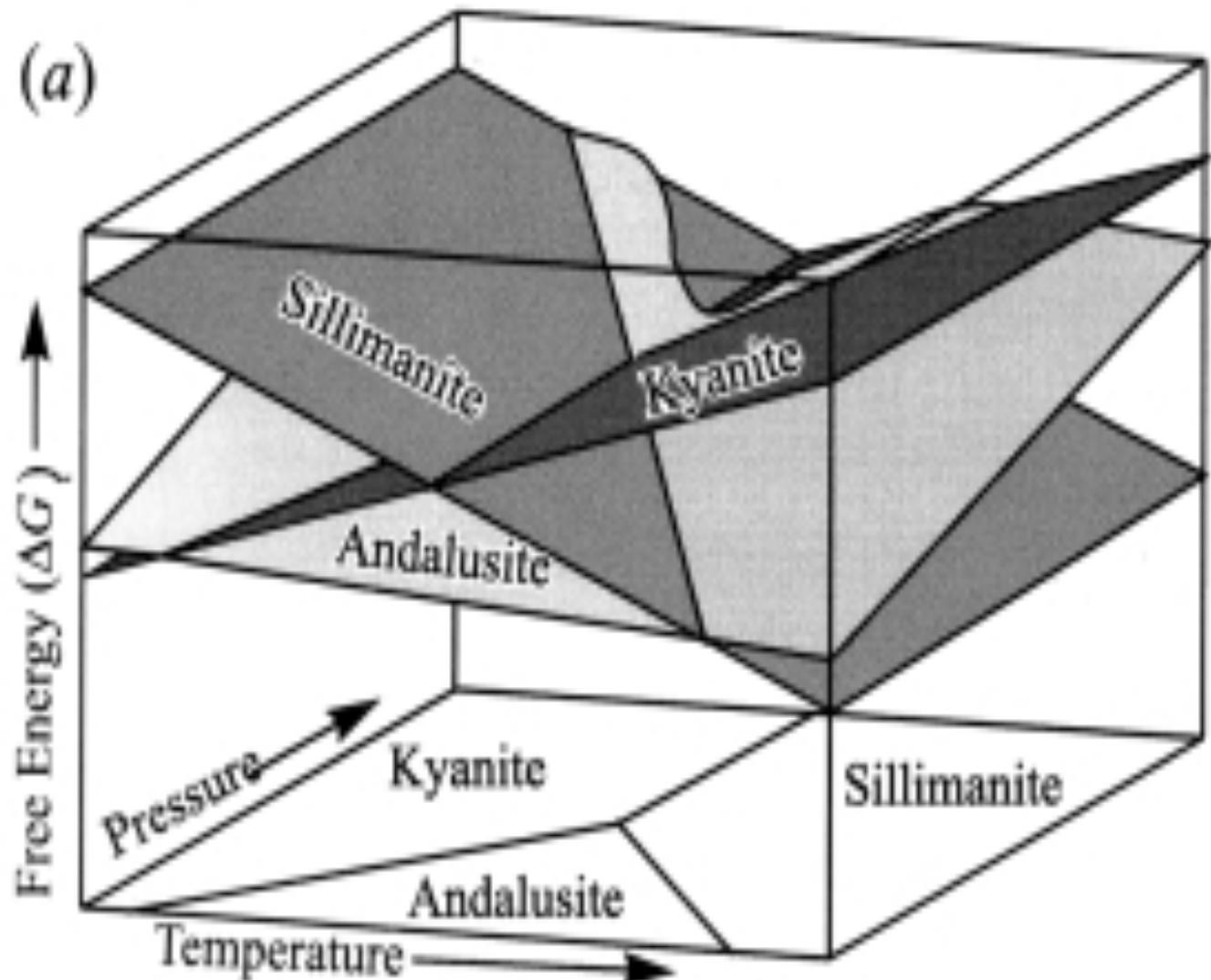


Phasendiagramm: Aluminosilikate (Al_2SiO_5)

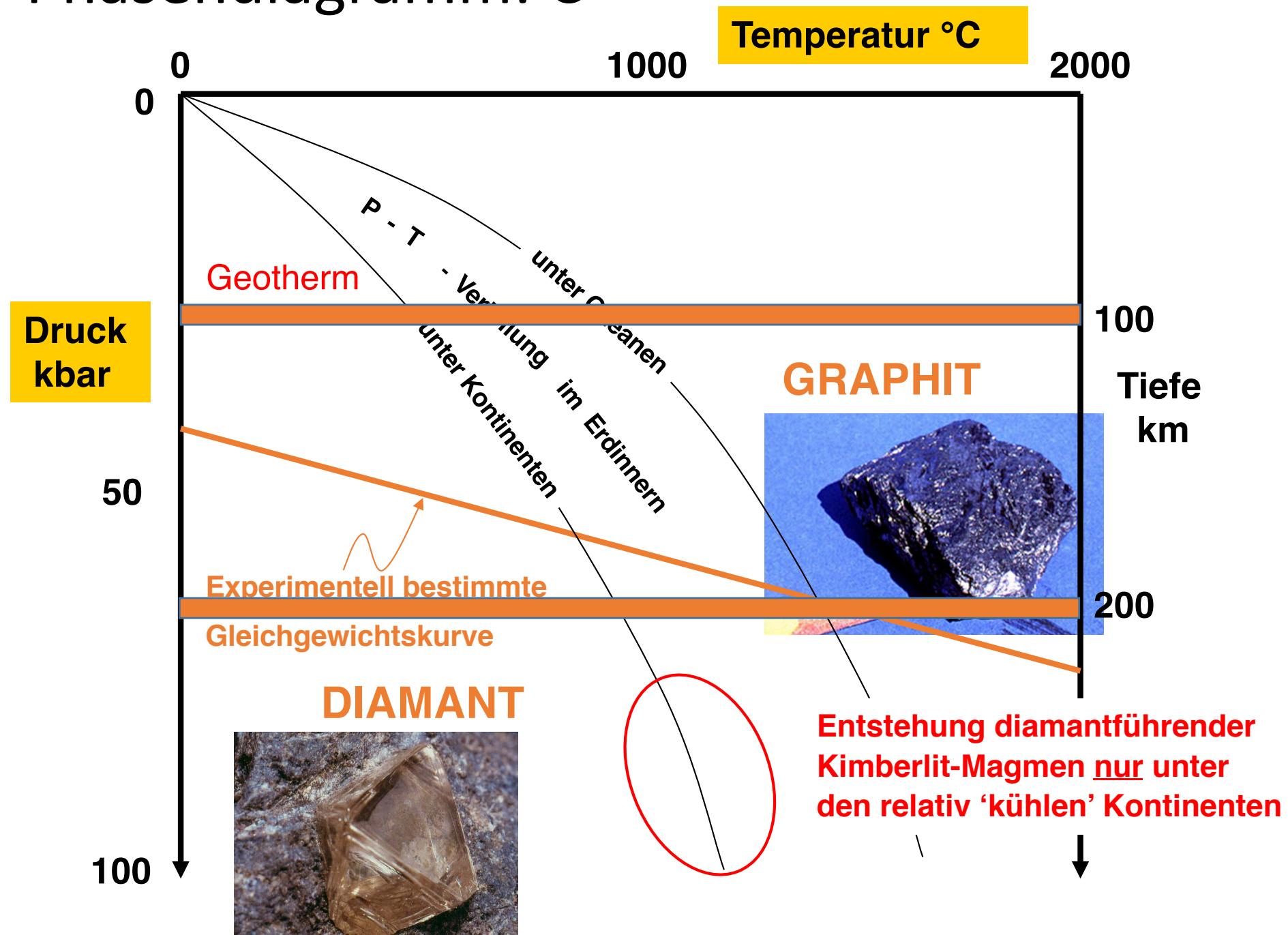
ΔG im Al_2SiO_5 -System *Für jeden P und T*

Die Phase mit der niedrigsten G ist immer stabiler

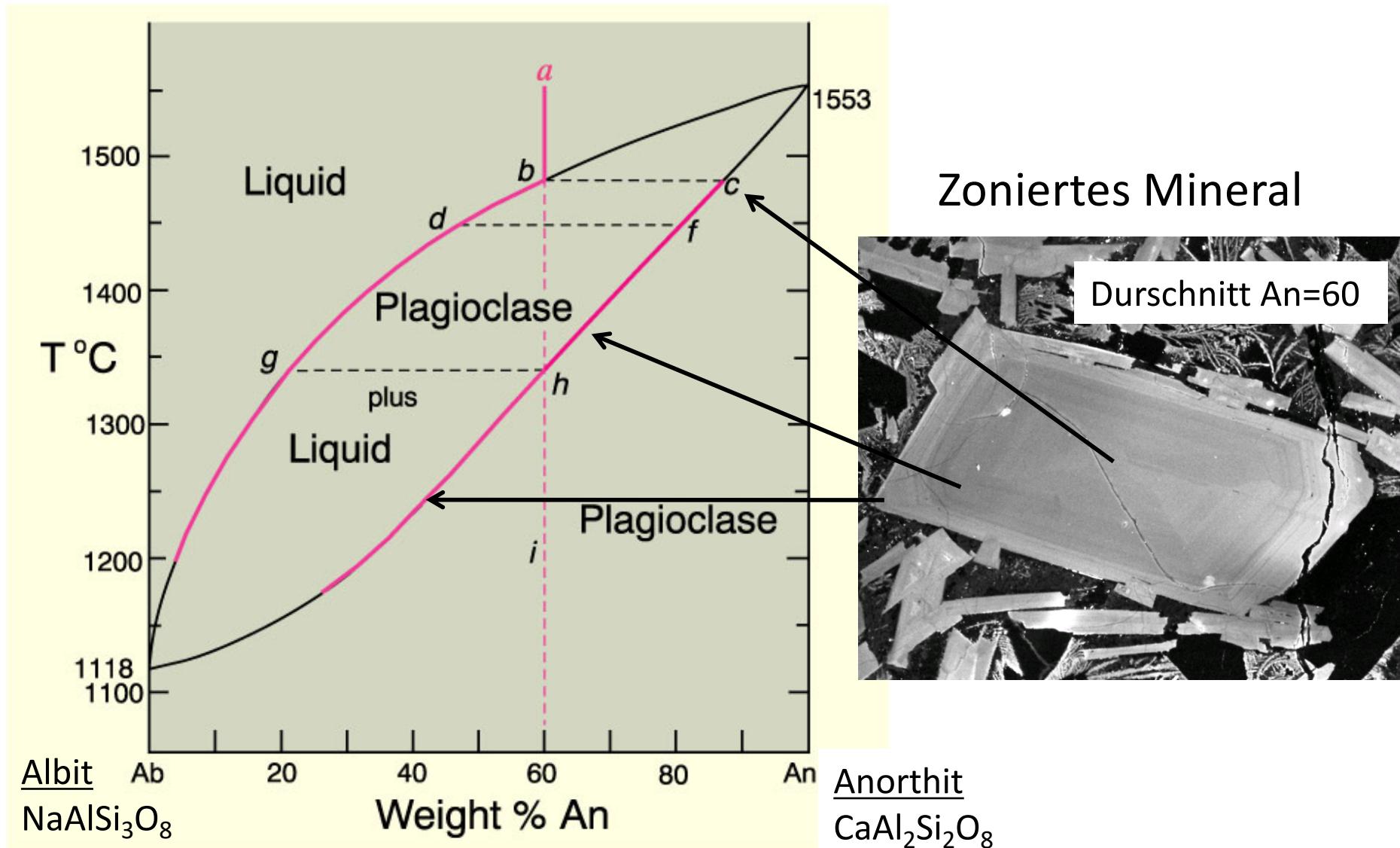
Reaktionen sind nur möglich, wenn dabei ΔG reduziert wird

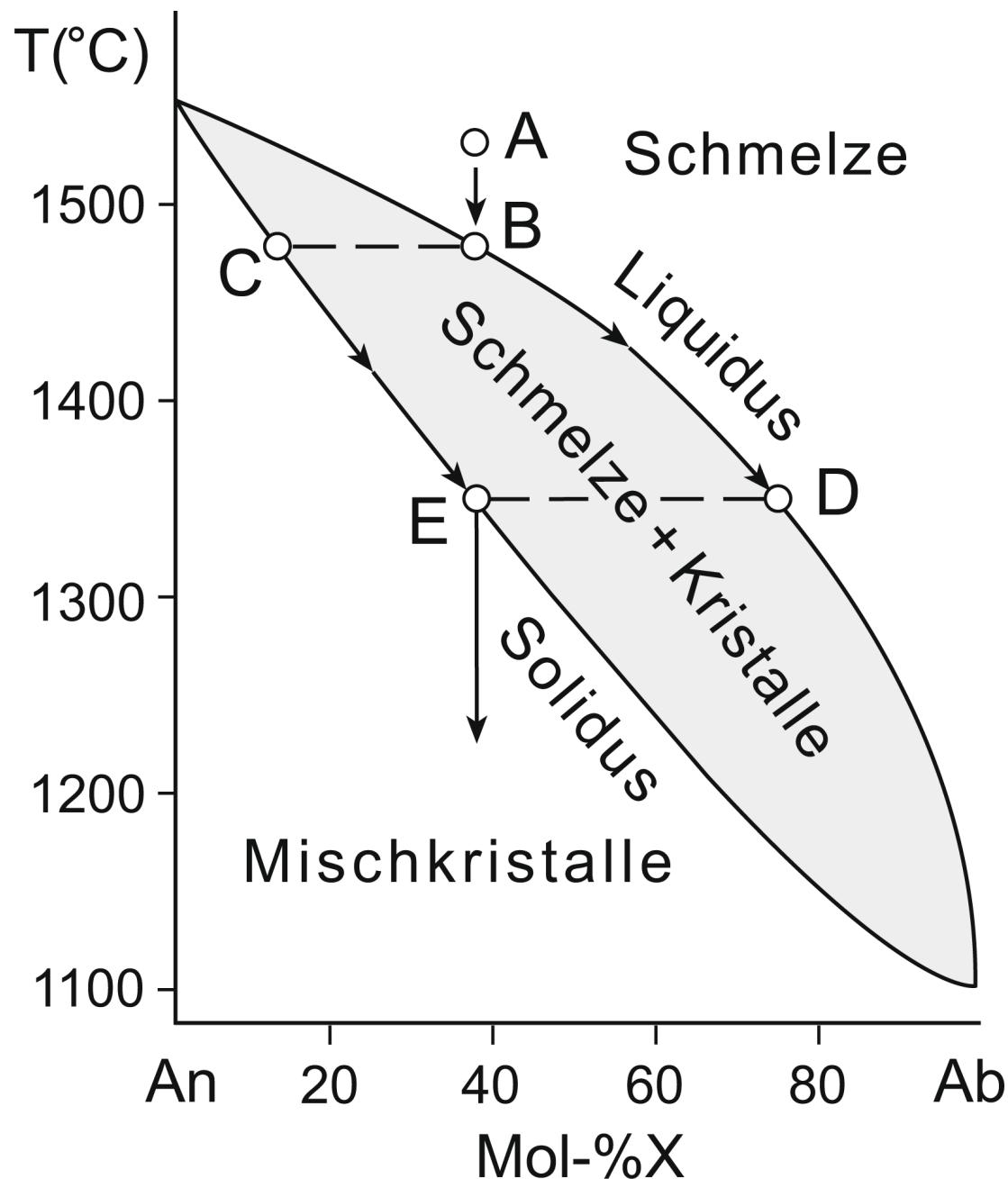


Phasendiagramm: C



Phasendiagramm: Plagioklas Mischkristall – Feste Lösung





Thermodynamik - Zusammenfassung

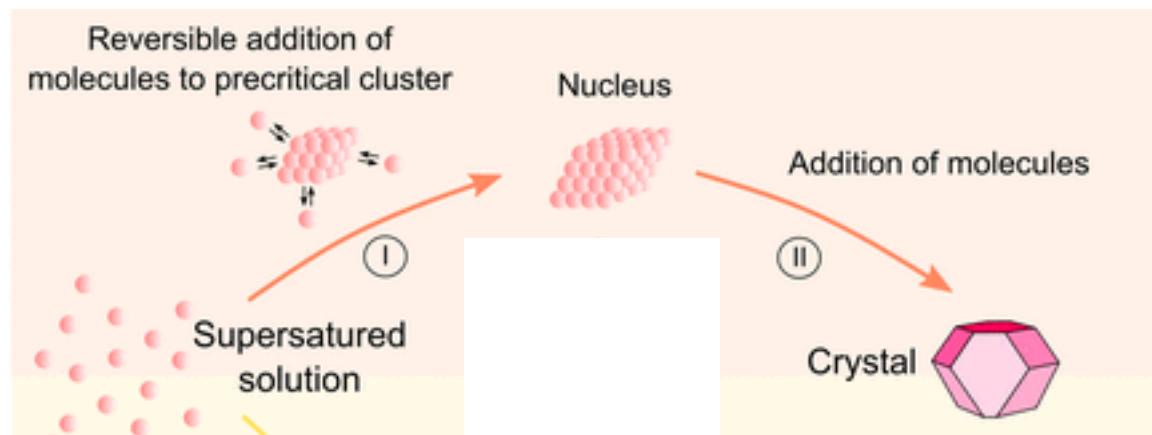
- ✓ G (Gibbs-Energie) ist ein Mass für die relative chemische Stabilität einer Phase oder einer Zusammensetzung
 - ✓ Durch das Bestimmen von H, S und G kann man einen Stabilitätsbereich für jede T und P definieren (=> Phasendiagramm)
 - ✓ Komplexe Systeme können mit Hilfe von Computerprogrammen berechnet werden

Zum Beispiel?

Wenn wir G für verschiedene Phasen kennen, können wir bestimmen:

- ✓ Wann sind Schmelze stabiler als Mineralien bei hohen T?
- ✓ Ist Diamant oder Graphit stabil bei 150 km Tiefe?
- ✓ Wie wirken sich verschiedene Drücke auf das Schmelzverhalten aus?

Nukleation - Wachstum



1. Übersättigte Lösung

2. Keim (Kern) Bildung – Protokristall

3. Makrokristall – Molekül Zugabe

Die Kristallisation erfolgt durch...

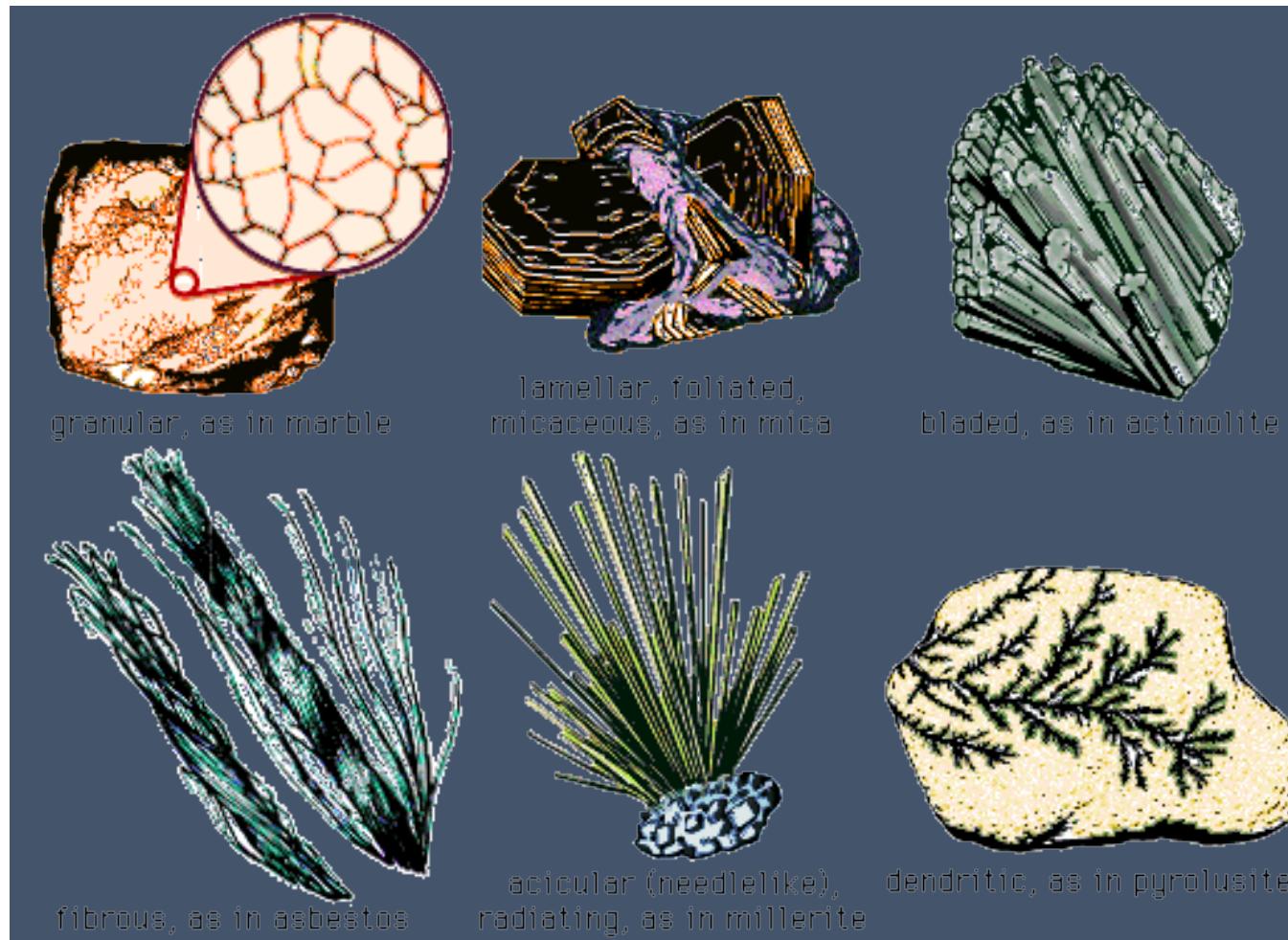
- Die Kristallisation aus einer Schmelze
 - Magmatische Mineralien
- Festreaktionen
 - Metamorphe Mineralien
- Ausfällen aus einer Flüssigkeit wie H₂O oder CO₂
 - Hydrothermale Aktivität, Diagenese
- Sublimation (Ausfällung aus Gasphase)
 - Vulkankrater

Formen

(Tracht, Habitus)

Verschiedene Formen abhängig von:

1. Mineralstruktur
2. Wachstumsgeschwindigkeit
3. Umgebung



Kristallzwillling

Verwachsen von mindestens 2 Kristallen in einer symmetrischen Art. Grund:

- Wachstum
 - Stress
 - P-T Änderung (Polymorphismus)
 - Eine der Diagnosefunktionen, welche die Identifizierung des Minerals hilft
1. Wachstum Zwillinge (Karlsbad Zwillings in Feldspat)
 2. Polymorphe Zwillinge (Dauphiné Twin in Quarz)
 3. Deformation Zwillinge (Kalzit)

Mineral Klassifikation



Überblick Mineral-Klassifikation

1. Systematik der Minerale (Grundsätze)
2. Näherer Blick auf häufige wichtige Minerale oder Mineralfamilien
 - Zusammensetzung
 - Struktur
 - Auftreten und Besonderheiten

Minerale werden durch chemische Zusammensetzung klassifiziert

- Minerale mit **gleichem Anion oder gleicher anionischer Gruppe** haben klar Familienähnlichkeiten.
 - Karbonate (CO_3^{2-}) ähneln sich mehr als kupferreiche Minerale
- Sie treten zusammen in der Natur auf
 - Es ist häufig Calcit und Dolomit im gleichen Gestein zu finden.

Nächste Stufe

- Nachdem Minerale durch chemische Zusammensetzung gruppiert wurden, können sie weiter in Gruppen auf der Grundlage der **inneren Struktur** getrennt werden

Systematik der > 4000 Minerale: Einteilen der Minerale in Gruppen nach Anionen

Wichtigste Mineralklassen:

Elemente	<i>kein Anion</i>
Oxide	O^{2-} (+Hydroxide)
Karbonate	$(CO_3)^{2-}$ (+Nitrate+Borate)
Halogenide	F^{1-} , Cl^{1-}
Sulfide	S^{2-} , S^{1-}
Phosphate	$(PO_4)^{3-}$ (+Arsenate+Vanadate)
Sulfate	$(SO_4)^{2-}$ (+Chromate+Molybdate+Wolframate)
Silikate	SiO_4^{4-}

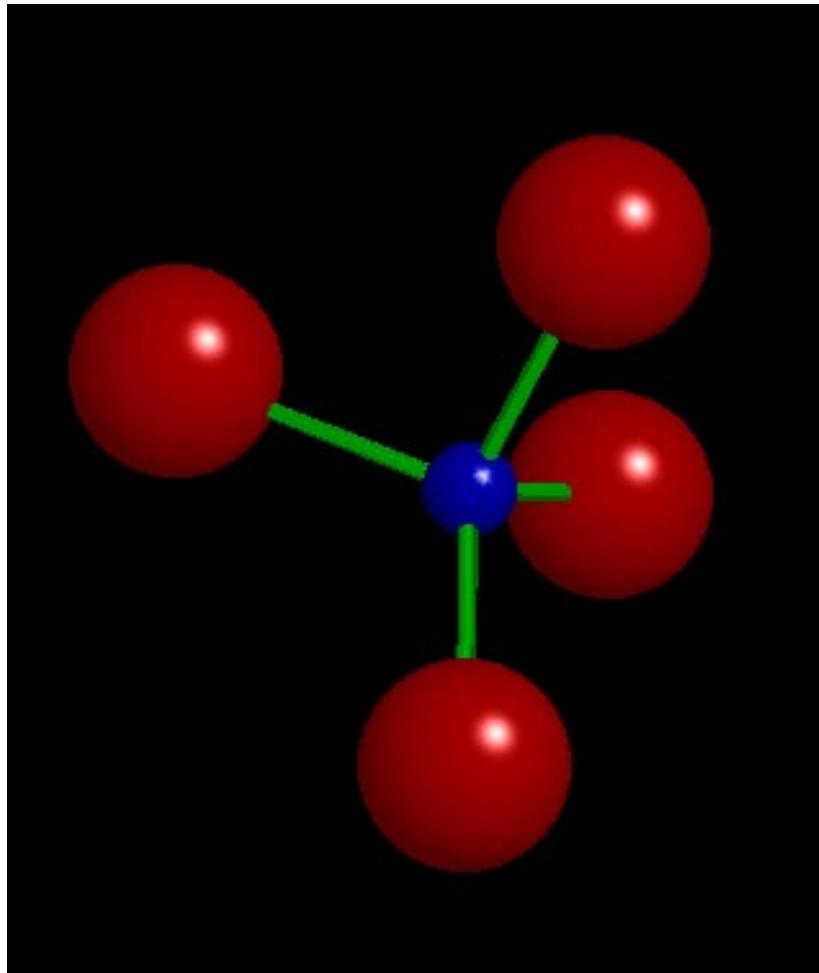
Silikat $(\text{SiO}_4)^{-4}$

- Wichtigste Familie
 - Nesosilikat = Inselsilikat
 - Sorosilikat = Gruppensilikat
 - Cyclosilikat = Ringsilikat
 - Inosilikat = Ketten- Bandsilikat
 - Phyllosilikat = Schichtsilikat
 - Tectosilikat = Gerüstsilikat

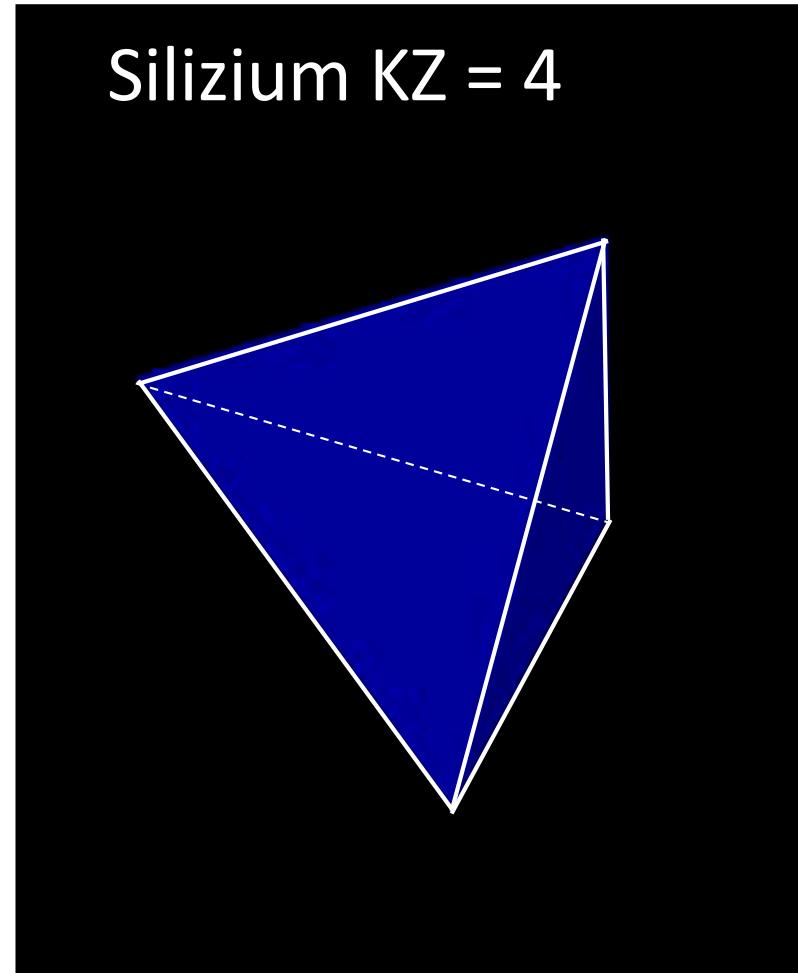
Strukturen von Silikatmineralien (Silikat Tetraeder $\text{[SiO}_4]^{4-}$)

Der Grundbaustein der Silikatstrukturen ist das Silikatmineralien werden auf der Basis der Verbindungen dieser Tetraeder klassifiziert.

"Ball und Stick" -Modell von Tetraeder

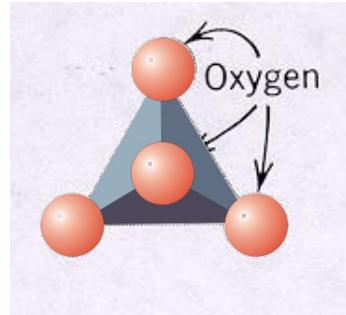


"Polyhedral" Modell von Tetraeder

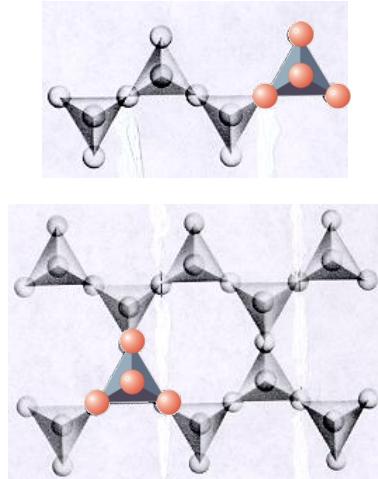


Struktur Silikatmineralien

Insel-silikate

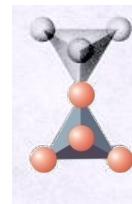


Kein O geteilt
voll depolymerisiert



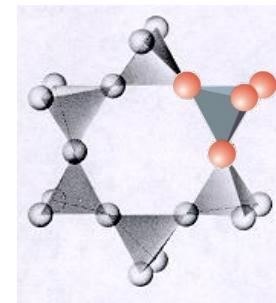
Ketten-silikate
2-3 O geteilt

Gruppen-silikate



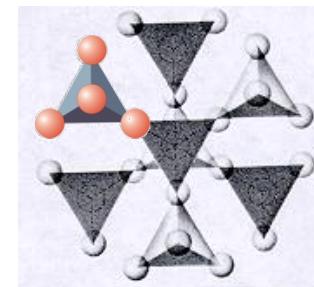
1 O geteilt

Ring-silikate



2 O geteilt

Schicht-silikate
3 O geteilt

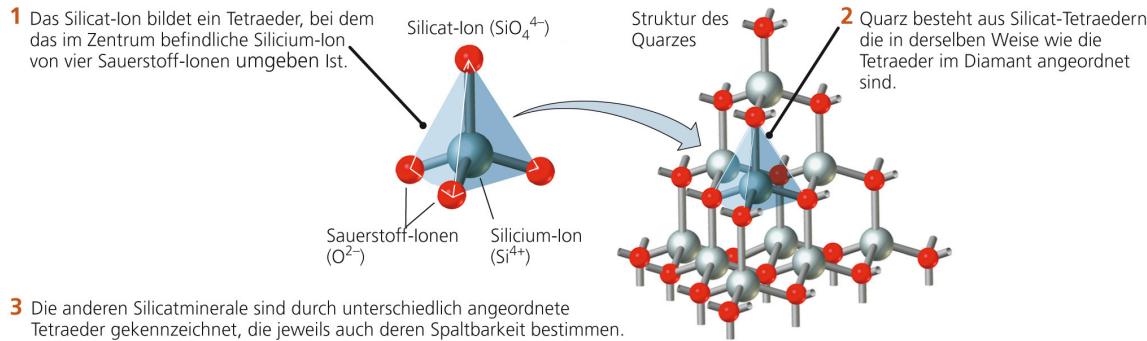


Gerüst-silikate
Alle O geteilt
voll polymerisiert

Silikat Formel

- Wichtigste Gruppe von Mineralen
 - Nesosilikat – Inselsilikat - SiO_4 – Si/O = 1/4
 - Sorosilikat – Gruppensilikat - Si_2O_7 – Si/O = 1/3.5
 - Cyclosilikat – Ringsilikat - SiO_3 – Si/O = 1/3
 - Inosilikat – Ketten-Bandsilikat - SiO_3 (Pyx, Si/O = 1/3) oder Si_8O_{22} (Amph, Si/O = 1/2.75)
 - Phyllosilikat – Schichtsilikat – Si_4O_{10} – Si/O = 1/2.5
 - Tectosilikat – Gerüstsilikat – SiO_2 – Si/O = 1/2

Die Anwesenheit von Al können die Si / O-Verhältnis ändern



Mineral	Formel	Anzahl der Spaltflächen und Spaltwinkel	Silikatstruktur	Beispiel
Olivin	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$	1 Spaltfläche	Inselsilikat	
(a)				
Pyroxen	$(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$	2 Spaltflächen; 87° und 93°	Kettensilikat	
(b)				
Amphibol	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	2 Spaltflächen; 124° und 56°	Bandsilikat	
(c)				
Glimmer	Muskovit: $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Biotit: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1 Spaltfläche	Schichtsilikat	
(d)				
Feldspat	Orthoklas: KAlSi_3O_8 Plagioklas: $(\text{Ca}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	2 Spaltflächen; nahe 90°	Gerüstsilikat	
(e)				

Die wichtigsten Gesteinsbildenden Silikate

Bestimmungs-Merkmale und die ungefähre chemische Zusammensetzung (Haupt-Elemente) sowie die Strukturformel sollten bekannt sein.

Die Formeln lassen sich aus den 3 Bauprinzipien der Silikat-Mineralen herleiten. Diese helfen auch, sich die Haupelemente zu merken!

	K	Na	Ca	Mg, Fe	Al	H	Si_xO_y
Olivin				$(\text{Mg}, \text{Fe})_2$			SiO_4
Granat				$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_3 \text{Al}_2\text{O}$			$(\text{SiO}_4)_3$
Disthen Sillimanit Andalusit					Al_2		SiO_5
Pyroxen (Augit, Diopsid)				$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2$			Si_2O_6
Amphibol (Hornblende, Tremolit)			Ca_2	$(\text{Mg}, \text{Fe})_5$		$(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}$	
Kaolinit (Tonmineral)					Al_2		$(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$
Biotit	K			$(\text{Mg}, \text{Fe})_3$	Al^T	$(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$	
Muscovit	K			Al_2	Al^T	$(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$	
Quarz							SiO_2
Kalifeldspat (Orthoklas, Adular)	K				Al^T		Si_3O_8
Plagioklas-Mischreihe: Anorthit Albit		Na	Ca		Al_2^T Al^T		Si_2O_8 Si_3O_8

Insel-Silikate

Ketten-Silikate

Schicht-Silikate

Gerüst-Silikate

Wichtige sekundäre Mineralien

- Oxid - Hydroxid
 - a) O mit einem oder mehreren Metallen kombiniert
 - b) Hydroxide mit OH⁻ Gruppe und H₂O Molekülen
- Karbonat (CO₃⁻²)

Kleinere Gruppe

Native Elemente

Halide (Halogene, mit Cl, Br, F, und I als Anionen)

Sulfide und dazugehörige (Schwefel und andere
Chalcophile wie Anionen, z.B. Arsenide, Antimonide,
Telluride, Selenide)

Sulfate, Nitrate, Borate, Phosphate,... (SO_4^{-2} und
dazugehörige wie Anionen, können wasserhaltig
oder wasserfrei sein)

Mineral-Klassifikation

Für Jede Familie

1. 2-3 Beispiele müssen gekannt sein, mit
 - Zusammensetzung
 - Struktur
 - Auftreten und Besonderheiten