

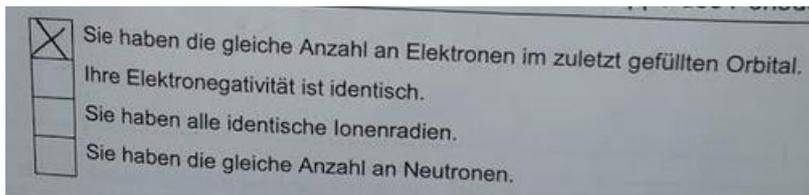
## Hauptklausur Geochemie vom 07.02.2020

Maximal 75 Punkte

Hinweis:

Hierbei handelt es sich um die Originalklausur und nicht um ein Gedächtnisprotokoll. Lediglich aus Gründen der Diskretion und Anschaulichkeit wurden die Fotos der Klausur digitalisiert und bleiben vollständig. Lösungen wurden zusätzlich ergänzt.

1. Welche Gemeinsamkeiten haben die Elektronen einer Gruppe des Periodensystems?  
1 Punkt



2. Bei welchen der folgenden Elemente erwarten Sie, dass sie in der Natur miteinander assoziiert sind?  
1 Punkt

- Sr, Al, Si, Au
- ✓ Cu, Ni, Co, Pt
- ✓ La, Sm, Yb, Lu
- N, Ar, Pb, Li

3. 5 Punkte

Betrachten Sie die Reaktion von Korund mit Wasser zu Gibbsit.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$ . Bestimmen Sie mit Hilfe der unten gegebenen Werte  $\Delta H^\circ$  und  $\Delta G^\circ$  für die Reaktion. Ist die Reaktion endotherm oder exotherm? Läuft die Reaktion bei Verwitterung an der Erdoberfläche spontan ab? Wie verhält sich die Entropie?

	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	$S^\circ$ [J/mol*K]
Gibbsit	-1155,1	-1293,3	68,5
Korund	-1582,3	-1675,7	50,9
Wasser	-237,1	-285,8	69,9

$$\Delta H^0 = 2 \Delta H^0_{\text{Gibbsit}} - (\Delta H^0_{\text{Korund}} + 3 \Delta H^0_{\text{Wasser}}) = [2 * -1293,3 - (-1675,7 + 3 * -285,8)] \text{ kJ/mol} = -53,5 \text{ kJ/mol}$$

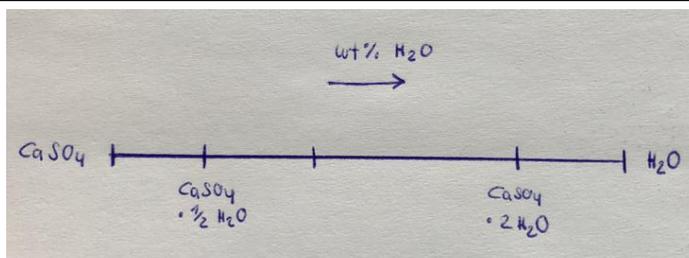
$$\Delta G^0 = 2 \Delta G^0_{\text{Gibbsit}} - (\Delta G^0_{\text{Korund}} + 3 \Delta G^0_{\text{Wasser}}) = [2 * -1155,1 - (-1582,3 + 3 * -237,1)] \text{ kJ/mol} = -16,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = 2 S^0_{\text{Gibbsit}} - (S^0_{\text{Korund}} + 3 S^0_{\text{Wasser}}) = [2 * 68,5 - (50,9 + 3 * 69,9)] \text{ J/mol*K} = -123,6 \text{ J/mol*K}$$

➤ exotherm, spontan, Entropie nimmt ab

4. Nutzen Sie den graphischen Ansatz, um die Anzahl der Komponenten bei der Hydratation von Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) zu Bassanit (Halbhydrat) ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) zu bestimmen. Wie viele Komponenten sind nötig?

4 Punkte



Komponenten **CaSO<sub>4</sub>** und **H<sub>2</sub>O**

Die nötigen Komponenten müssen auch in der Mischungsreihe auftauchen, daher von Anhydrit bis Wasser.

5. Berechnen Sie den pH-Wert des Mineralwassers aus der unten angegebenen Analyse. Nehmen Sie dabei an, dass alle Ionen vollständig dissoziiert und keine weiteren Elemente im Mineralwasser enthalten sind.  
4 Punkte

Mineralwasser	
	[mg/l]
Na <sup>+</sup>	118
Mg <sup>2+</sup>	108
K <sup>+</sup>	11
Ca <sup>2+</sup>	348
Cl <sup>-</sup>	40
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1816
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	38

Achtung: Angaben von mg/l in mol/l umrechnen! Sonst gab's auch bei (dafür) korrekter und vollständiger anschließender Rechnung nur 1 Punkt.

	mol/l	eq (Äquivalent)
Na <sup>+</sup>	0,00513	0,00513
Mg <sup>2+</sup>	0,00444	0,00888
K <sup>+</sup>	0,00028	0,00028
Ca <sup>2+</sup>	0,00868	0,01736
		∑ Kationen 0,03165
Cl <sup>-</sup>	0,00113	0,00113
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02977	0,02977
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,00040	0,00080
		∑ Anionen 0,03170

$\sum \text{Kationen} - \sum \text{Anionen} = -0,00005 \text{ eq} = -0,05 \text{ meq}$

Negativer Ladungsüberschuss wird in wässriger Lösung durch H<sup>+</sup> ausgeglichen. 0,05 meq H<sup>+</sup> entsprechen durch die einfache Ladung c = 0,05 mmol/l H<sup>+</sup> (0,05 meq = z \* c ↔ c = 0,05 meq / 1).

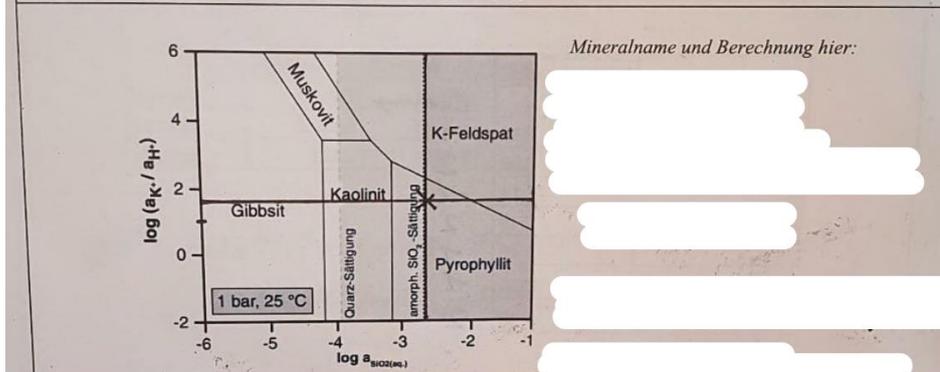
$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log (0,05 * 10^{-3} \text{ mol/l}) = 4,30$

Achtung: pH muss in mol/l berechnet werden, nicht mmol/l!

Überprüfung mit [OH<sup>-</sup>]:  
 $10^{-14} = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0,00005 = 2 * 10^{-10} \text{ mol/l}$   
 Konzentration von OH<sup>-</sup> ist vernachlässigbar klein.

6. 4 Punkte

6. In der Abbildung ist das Aktivitätsdiagramm für das System K-Al-Si-O-OH (1 bar, 298 K) zu sehen. Welches Mineral ist in einer Porenlösung mit folgender Zusammensetzung thermodynamisch zu erwarten?  
 pH-Wert = 5,4; c<sub>(K<sup>+</sup>)</sub> = 0,3 mmol/L; c<sub>(SiO<sub>2(aq)</sub>)</sub> = 1,93 mmol/L



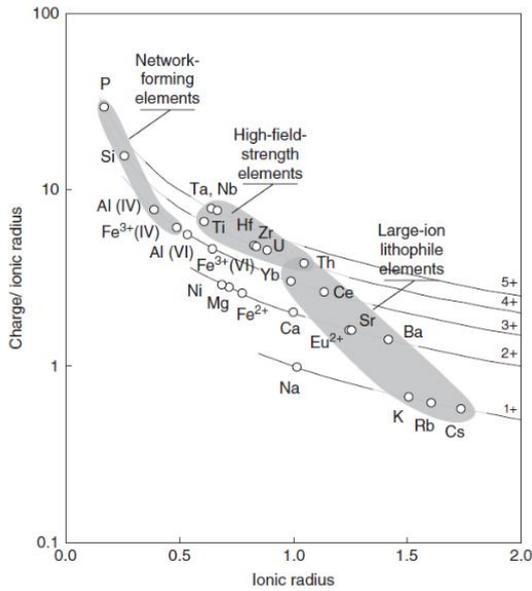
Mineralname und Berechnung hier:

Grundannahme: a = c, da keine weiteren Angaben  
 Achtung: Werte müssen in mol/l umgerechnet werden

$\log a_{\text{SiO}_2} = \log (1,93 * 10^{-3}) = -2,71$   
 $\log a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+} = \log (0,3 * 10^{-3} / 10^{-5,4}) = 1,88$

→ Pyrophyllit ist in der Lösung zu erwarten.

7. Beschriften Sie die drei grau hinterlegten Felder an der Markierung mit dem Fachbegriff (englisch) für die entsprechende Elementgruppe. 3 Punkte



8. Was verstehen wir unter Bulk Silikate Earth? 1 Punkt

- Dieser Begriff besagt, dass die gesamte Erde silikatisch zusammengesetzt ist.  
 Die durchschnittliche Zusammensetzung der Erde.  
 ✓ Die durchschnittliche Zusammensetzung des silikatischen Anteils der Erde.  
 Die durchschnittliche Zusammensetzung des Erdmantels.

9. Der Fraktionierungsfaktor wird bei stabilen Isotopen als  $\alpha$  angegeben (s.u.). Was bedeutet der für das System Wasser-Wasserdampf angegebene Wert von 1,0093‰?

2 Punkte

$$\alpha_{H_2O-Dampf} [\text{‰}] = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{H_2O}}{(^{18}O/^{16}O)_{Dampf}} = 1,0093$$

Wasser ist im Vergleich zu Dampf um 1,0093‰ an  $^{18}O$  angereichert.  
 Wasser ist im Vergleich zu Dampf um 9,3‰ an  $^{18}O$  angereichert.  
 Dampf ist im Vergleich zu Wasser um 9,3‰ an  $^{18}O$  angereichert.  
 Wasser ist im Vergleich zu Dampf um 9,3‰ an  $^{16}O$  angereichert.

10. 2 Punkte

10. Die Isotopenzusammensetzung einer Substanz wird üblicherweise als Delta-Wert angegeben. Bei welcher der folgenden Optionen sind alle Angaben korrekt?

$\delta^{12}C_{Probe} [\text{‰}] = \left\{ \frac{(^{13}C/^{12}C)_{Probe}}{(^{13}C/^{12}C)_{SMOW}} - 1 \right\} \times 1000 = -1$   
 → das leichte Isotop ist im Vergleich zum Standard angereichert.

$\delta^{34}S_{Probe} [\text{‰}] = \left\{ \frac{(^{34}S/^{32}S)_{Probe}}{(^{34}S/^{32}S)_{CDT}} - 1 \right\} \times 1000 = -1$   
 → das schwere Isotop ist im Vergleich zum Standard angereichert.

$\delta^{15}N_{Probe} [\text{‰}] = \left\{ \frac{(^{15}N/^{14}N)_{Probe}}{(^{15}N/^{14}N)_{Luft}} - 1 \right\} \times 1000 = -1$   
 → das schwere Isotop ist im Vergleich zum Standard angereichert.

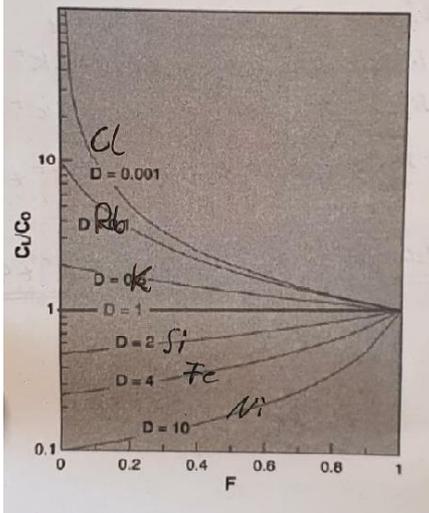
$\delta^{18}O_{Probe} [\text{‰}] = \left\{ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{Probe}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1 \right\} \times 1000 = -1$   
 → das leichte Isotop ist im Vergleich zum Standard angereichert.

2 Punkte



14. Das folgende Diagramm zeigt Kurven unterschiedlicher Verteilungskoeffizienten, die die Konzentrationsänderung beim Schmelzen anzeigen. Nehmen Sie ein System mit einer typischen basaltischen Schmelze an. Wie würden sich die folgenden Elemente bei der Schmelzbildung ungefähr verhalten? Ordnen Sie die Elemente Si, Fe, K, Rb, Cl und Ni den unterschiedlichen Kurven ungefähr zu.

3 Punkte



15. 1 Punkt

15. Welche Elementgruppen sind in basaltischen Magmen gegenüber Si-reicheren Magmen angereichert?

- Lithophil & chalkophil
- Chalkophil & siderophil
- Siderophil & lithophil
- Es gibt keine besondere Anreicherung.

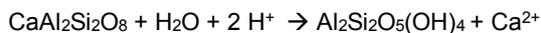
1 Punkt

16. Bei der Verwitterung von Granit entsteht Kaolinit aus Plagioklas. Stellen Sie eine Reaktionsgleichung für die Verwitterungsreaktion auf.

4 Punkte

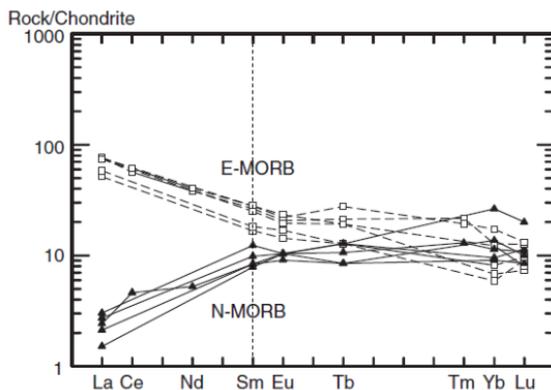
*Wichtig war hier, dass beide Endglieder der Plagioklas-Mischreihe vorkamen, entweder in zwei verschiedenen Reaktionen oder als  $(Na, Ca)(Al, Si)_4O_8$ .*

*Bei falschem Ansatz und anschließender dafür korrekter Lösung gab es nur 0,5 Punkte.*



17. Skizzieren Sie ein Seltene-Erden-Diagramm für charakteristische, chondritnormierte Zusammensetzungen von E-MORB und N-MORB

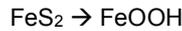
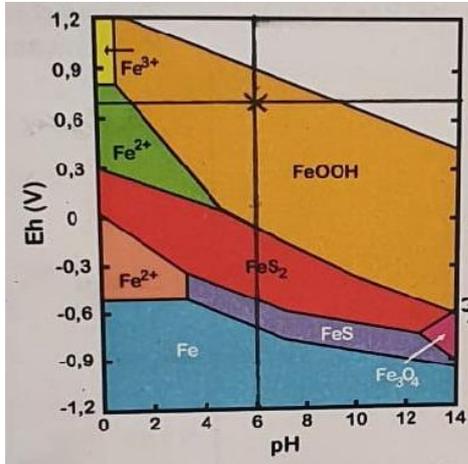
4 Punkte



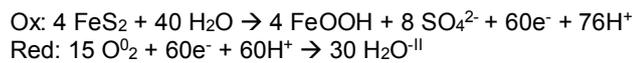
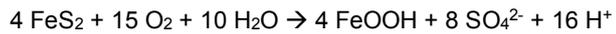
1 Punkte je korrekt eingezeichneter Kurve &  
1 Punkt je korrekter Achsenbeschriftung

18. Ein alter Stollen wird durch Oberflächenwasser durchströmt. Dies hat Werte von pH = 6 und Eh = 0,7 V. Es wurden Sulfiderze abgebaut, die auch Pyrit enthalten. Was passiert mit dem restlichen Pyrit im Stollen, der in Kontakt mit dem Wasser kommt? Welche Phase wird sich bilden? Schreiben Sie die Reaktionsgleichung und machen Sie den RedOx-Prozess deutlich. Was passiert, wenn das Wasser nach der Reaktion nicht ständig mit neuem Oberflächenwasser vermischt wird?

7 Punkte



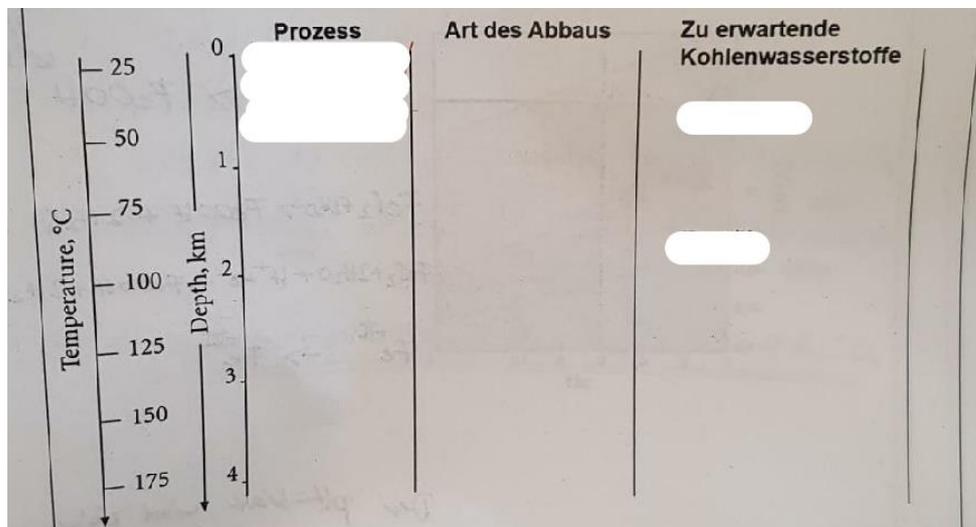
Oxidationszahlen:  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}^{\text{-I}}_2 / \text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH} / \text{S}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$



Durch Reaktion freigesetztes  $\text{H}^+$  senkt pH-Wert, falls kein neues Wasser nachströmt. Falls pH stark sinkt, können Eisenkationen freigesetzt werden (7. Punkt).

19. Organik wird mit zunehmender Temperatur und Druck verändert. Beschriften sie das untenstehende Diagramm mit den entsprechenden Prozessen (inkl. Temperaturbereich), der zugehörigen Art des Abbaus der Organik und den zu erwartenden, dominierenden Kohlenwasserstoffen (Gruppen, keine Einzelmoleküle).

4 Punkte

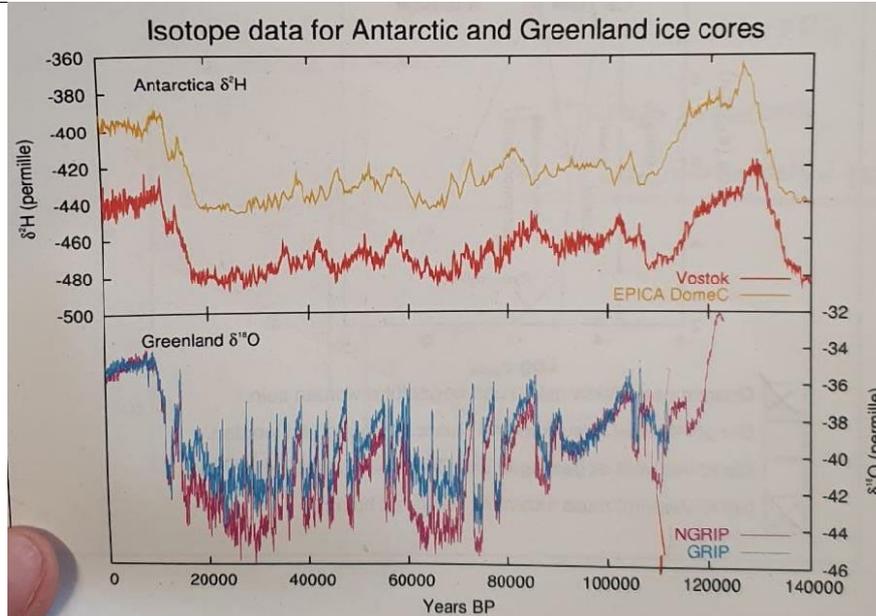


< 100°C	Diagenese	mikrobiologisch induzierte Zersetzung Abbau, Abfuhr, Kondensation zu komplexen Molekülen sukzessive Entfernung von O-reichen Molekülstrukturen (z.B. durch Kondensation)	Kerogen, komplexe Strukturen
100-150°C	Katagenese	thermisch induzierte Zersetzung Abfuhr von gelösten & flüchtigen KWstoffen (H-reiche Moleküle) refraktäre Bestandteile bleiben zurück	Kerogen, Erdöl
150-175°C	Metagenese	thermisch induzierte Zersetzung Bruch fast aller C-C und C-H-Bindungen	Kerogen, Erdgas (Methan), Graphit

## Zusätzliche Aufgaben für Studierende der Geoökologie

- I. Im Diagramm unten sind Daten zu stabilen Isotopenmessungen an Eisbohrkernen aus der Antarktis und aus Grönland dargestellt (McInnes, wikipedia). Die einzelnen Probepunkte wurden datiert. Was zeigen die Daten in diesem Diagramm? Wie interpretieren Sie die kleinskalige und die großskalige Variation der Daten?

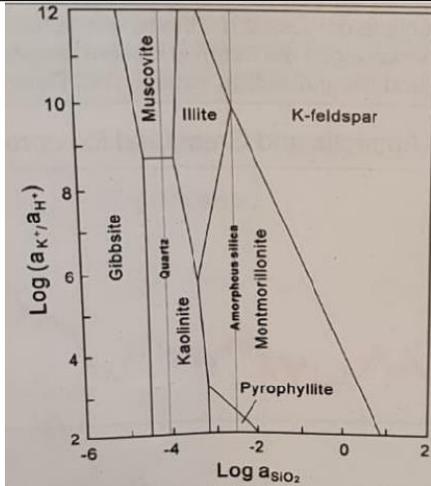
5 Punkte



- Die Daten zeigen die Delta-Werte von Deuterium und  $^{18}\text{O}$  von in Eisbohrkernen gefrorenem Regenwasser (meteorisches Wasser), d.h. die unterschiedlichen Anreicherungen der schwereren Isotope im Regenwasser in Bezug auf einen Standard. Die unterschiedlichen Anreicherungen sind auf Schwankungen der Stärke der Fraktionierung zurückzuführen.
- Die Stärke der Fraktionierung kann also über den Delta-Wert bestimmt werden.
- Isotopenfraktionierung von Deuterium/Protium und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  des meteorischen Wassers gibt Aufschluss über Paläotemperatur und -umwelt, da Fraktionierung temperaturabhängig ist.
- Mit steigender Temperatur sinkt die Fraktionierung. Je höher der Delta-Wert im Diagramm, desto isotopisch schwerer ist das eingefrorene meteorische Wasser, da die Fraktionierung aufgrund erhöhter Temperatur des jeweiligen Erdzeitalters gesunken ist.
- Der bis vor 110.000 Jahren erhöhte Delta-Wert zeigt, dass die Temperatur in diesem Zeitalter hoch war (Fraktionierung gering).
- Seit ca. 20.000 Jahren erneuter Anstieg des Delta-Werts (seit ca. 10.000 relativ konstant) zeigt, dass Temperatur erneut stark gestiegen ist (Fraktionierung gering).
- Dazwischen (mit kleineren Schwankungen) relativ konstante und niedrigere Delta-Werte lassen Rückschlüsse auf eine kühlere Temperatur zu (Fraktionierung höher).
- Kleinskalige Variation kann evtl. auf jahreszeitliche Temperaturschwankungen zurückgeführt werden.
- Spekulation: die Schwankungen des delta-Deuterium-Werts bewegen sich auf deutlich größerer Skala als die des delta- $^{18}\text{O}$ -Werts, da die Isotopenfraktionierung bei leichteren Elementen einen größeren Effekt hat als bei schwereren Elementen (die relativen Gewichtsunterschiede zwischen  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$  (100%) sind größer als die zwischen  $^{18}\text{O}$  und  $^{16}\text{O}$  (12,5%).

II. Sie beobachten in einem Granit an der Erdoberfläche, dass Kalifeldspat vermutlich bei der oberflächlichen Verwitterung zu Illit umgewandelt wurde. Was können Sie mit Hilfe des gegebenen Diagramms über mögliche Prozesse aussagen?

2 Punkte

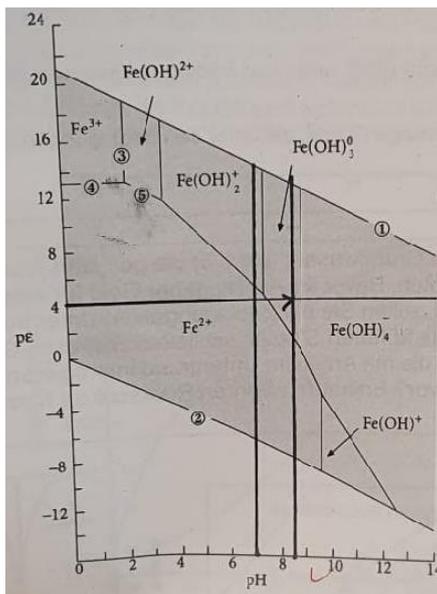


- ✓ Quarz muss effektiv gelöst und weggeführt worden sein
- ✓ Der pH-Wert ist gesunken und Quarz ist weggeführt worden
- ✓ Die K<sup>+</sup>-Aktivität ist gestiegen und Quarz ist weggeführt worden
- ✓ Die K<sup>+</sup>-Aktivität muss sich nicht verändert haben

Alle Antworten richtig

III. Das folgende pε-pH-Diagramm zeigt Felder für Eisenionen und deren Hydrolyseprodukte. Schreiben Sie die vollständige Reaktion, die bei einer Änderung der Parameter des wässrigen Systems von pε = 4 und pH = 7 zu pε = 4 und pH = 8,5 stattfindet.

4 Punkte



IV. Was bedeuten die einzelnen Felder im pε-pH-Diagramm der Aufgabe III?

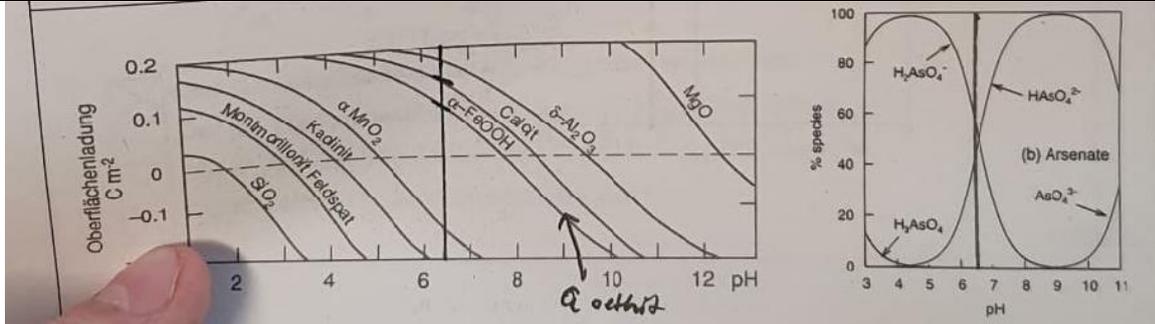
2 Punkte

●	Die Linien, die die Felder begrenzen, zeigen eine Aktivität von 10 <sup>-6</sup> für die jeweilige Phase an.
●	Die jeweilige Phase ist unter den Bedingungen, die das Feld anzeigt, die dominante Phase.
□	Die jeweilige Phase ist ausschließlich unter den Bedingungen innerhalb dieses Feldes stabil.
□	Die jeweilige Phase ist die einzige Phase, die unter den Bedingungen innerhalb dieses Feldes stabil ist.

2 Punkte

V. Sie vermuten, dass in einem Grundwasser (pH 6,5) die gelösten Arsenkonzentrationen erhöht vorliegen könnten. Bevor ihr Auftraggeber Geld für eine Probenahme-kampagne ausgeben will, sollen Sie die Bedingungen im Untergrund grundsätz-lich charakterisieren. Aus früheren Studien schließen Sie, dass Goethit die wichtigste Mineralphase ist, die mit Arsen im Untergrund interagieren sollte. Liegt As v.a. sorbiert oder gelöst vor? Erläutern sie ihren Rückschluss kurz oder stellen sie ihn im Diagramm dar?

4 Punkte



Goethit mit positiver (variabler) Oberflächenladung (durch Protonierung).

Arsen liegt v.a. als  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  und  $\text{HAsO}_4^{2-}$  vor.

Achtung:  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ -Kurve endet bei  $\text{pH} = 4,3$

Starke Adsorption an Goethitoberfläche zu erwarten (um positive Oberflächenladung durch negative Arsen-Spezies auszugleichen). Adsorption von  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ist durch die zweifach negative Ladung stärker als die Adsorption von  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ .

Arsen liegt v.a. sorbiert vor.

Durch Adsorption wird Arsenaktivität im Grundwasser gesenkt.

## Zusätzliche Aufgaben für Studierende der Angewandten Geowissenschaften

I Phasendiagramm

Siehe 2019

II Analyse Feldspat, Berechnung der Mineralformel

Siehe 2019

III Isochronendiagramm

Rubidium – Strontium – Verhältnis im Isochronendiagramm darstellen

Berechnung des Alters