

Heterogene Reaktionsmechanismen und deren Kinetik an Schichtsilikatoberflächen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

an der Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

der

Universität Karlsruhe

vorgelegte DISSERTATION

von

Dipl.-Min. Felix Brandt

aus Münster

Tag der mündlichen Prüfung: 10.12.2003

Hauptreferent: Prof. Dr. Rolf Nüesch

Korreferent: PD Dr. Dirk Bosbach

Karlsruhe 2003

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn PD Dr. Dirk Bosbach an der Universität Münster als DFG-Projekt beantragt und unter seiner Leitung am Institut für Mineralogie, Münster und am Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. Dafür und für seine ständige Bereitschaft, Ergebnisse zu diskutieren, gilt ihm mein herzlicher Dank.

Desweiteren möchte ich mich bei den Kooperationspartnern am Institut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf, Herr Dr. Thuro Arnold und Frau Dr. Evelyn Krawczyk-Bärsch, für ihre aktive Hilfe bei dieser Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Johannes Lützenkirchen möchte ich für seine Hilfe bei den Oberflächenspeziationsrechnungen und seine Diskussionsbereitschaft sehr danken.

Frau Veronika Rapelius, Institut für Mineralogie (Universität Münster) und der Analytikabteilung des Instituts für Nukleare Entsorgung (Forschungszentrum Karlsruhe), insbesondere Herrn Dr. Horst Geckeis und Herrn Frank Geyer, bin ich zu großem Dank für ihre Hilfe bei den Analysen für die Durchflusseexperimenten verpflichtet.

Bei Herrn Dr. Manfred Kelm, Frau Elke Bohnert und Frau Regina Müller möchte ich mich für die aktive Unterstützung meiner Experimente am Institut für Nukleare Entsorgung ganz besonders bedanken.

Für die Herstellung der Durchflussreaktoren möchte ich mich bei Herrn Heying, Universität Münster und den Herren Krepper und Bechtel, Institut für Nukleare Entsorgung bedanken.

Herrn Professor Nüesch möchte ich für die Betreuung dieser Arbeit von Seiten der Universität Karlsruhe danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Promotionsarbeit.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation der Arbeit.....	1
1.2. Chlorit.....	4
1.3. Sekundäre Eisenphasen.....	7
1.4. Kinetik von Reaktionen an der Mineraloberfläche.....	11
1.5. Auflösungskinetik von Chlorit	31
1.6. Ausfällungskinetik von Ferrihydrit.....	32
2. Probenpräparation und Experimente.....	34
2.1. Charakterisierung der Chloritproben.....	34
2.2. Experimenteller Aufbau der makroskopischen Auflösungsexperimente.....	39
2.2. Experimenteller Aufbau der Titrationsexperimente zur Ferrihydritausfällung...	42
2.3. Analyse der Chloritauflösung mittels Rasterkraftmikroskopie	44
3. Ergebnisse und Diskussion.....	46
3.1. Durchflusseexperimente mit Chlorit.....	46
3.2. Oberflächenspeziation und Auflösungsrate.....	52
3.3. Die mikroskopische Perspektive:	
AFM-Auflösungsexperimente im sauren pH-Bereich.....	59
3.4. Ausfällung von Ferrihydrit.....	65
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	71
4.1. Zusammenfassung.....	71
4.2. Ausblick.....	74
5. Anhang.....	76

1. Einleitung

1.1. Motivation der Arbeit

Die Wechselwirkungen von Gesteinen und wässrigen Lösungen an der Erdoberfläche kontrollieren folgende wesentliche Aspekte sowohl in Bezug auf ihre lokale Umgebung, als auch in Bezug auf das Gesamtsystem Erde, zum Beispiel (Schachtschnabel, 1984):

- globale Stoffkreisläufe, z.B. CO₂ Haushalt der Erde
- Verfügbarkeit von Nährstoffen und pH-Wert in Böden
- Ausbreitung von Schadstoffen in der Hydro-Geo-Biosphäre

Für die Rückhaltung von Schadstoffen in oberflächennahen Systemen spielen primäre Minerale wie zum Beispiel Feldspäte oder Quarz, aufgrund ihrer eher geringen Sorptionskapazität nur eine geringe Rolle. Da diese primären Minerale bei höheren Drücken und Temperaturen gebildet wurden, sind sie an der Erdoberfläche nicht stabil und verwittern im Kontakt mit wässrigen Lösungen. Als Alterationsprodukte bilden sich Sekundärphasen, die oft als Kolloide (Teilchengröße < 450 nm) vorliegen.

Der Transport und auch die Rückhaltung von Schadstoffen ist eng mit der Bildung von kolloidalen Phasen verknüpft, die eine hohe spezifische Oberfläche von zum Teil mehr als 100 m²/g und oft eine besonders hohe Affinität für Schadstoffe haben. Je nach den Bildungsbedingungen, z.B. pH-Wert, Ionenstärke, chemischer Zusammensetzung der Lösung, können kolloidale Sekundärphasen homogen in der Lösung gebildet werden und als mobile Phase den Transport von Schadstoffen beschleunigen (kolloidgetragener Transport) oder heterogen auf Mineraloberflächen aufwachsen und somit Schadstoffe zurückhalten. Kolloide können sowohl anorganische als auch organische Verbindungen sein. Die häufigsten anorganischen Kolloide sind Si, Al (engl. Hydroxo-Aluminium-Silikate, HAS) oder Fe (engl. hydrous ferrous oxides, HFO) dominiert. Im neutralen pH-Bereich bilden die Eisenhydroxidverbindungen, vor allem der Ferrihydrit, die wichtigste Gruppe der Sekundärphasen. Im pH-Bereich zwischen pH 5 und pH 10 ist die Löslichkeit des Eisens mit weniger als 10⁻⁶ mol/l sehr gering (Cornell & Schwertmann, 1996). Zusätzlich zeichnet sich Ferrihydrit durch eine hohe Affinität für Schwermetalle, wie zum Beispiel Uran und seine Spaltprodukte aus (Duff et al, 2002; Arnold et al., 1998).

Die Bildung von Sekundärphasen wie zum Beispiel Ferrihydrit ist eng mit der Auflösung primärer, eisenhaltiger Minerale verknüpft. Die Kinetik der Auflösung der primären Mineralphasen bestimmt dabei nicht nur die Elemente, welche die Sekundärphasen dominieren, sondern auch einen wesentlichen Teil der geochemischen Randparameter, wie zum Beispiel pH-Wert etc. Letztendlich ist der Transport von Schadstoffen in die Umwelt also von gekoppelten Prozessen an Mineraloberflächen kontrolliert: (1) Mineralauflösung, (2) Ausfällung und (3) Sorption an Mineraloberflächen.



Abbildung 1: *Abraumhalde aus dem Uranbergbau in Alberoda, Sachsen (Sanierungsbetrieb Aue). Vergesellschaftet mit den Uranerzen sind eisenhaltige Phyllitgesteine, die im wesentlichen aus Quarz, Muskovit, Feldspat und Chlorit bestehen.*

Dieser Zusammenhang spielt eine wichtige Rolle für eine Gefahrenabschätzung im Zusammenhang mit den Altlasten des ehemaligen Uranbergbaus in Sachsen und Thüringen. Von den ehemaligen Bergbauflächen in Ostdeutschland (z. B. Uranhalden in Sachsen an den Standorten Drossen, Aue, Pöhla oder Aufbereitungsanlagen in Crossen) geht aufgrund der Freisetzung von Uran und seinen Spaltprodukten ein erhebliches Gefährdungspotential für die Umwelt aus. Häufig ist das Uranerz an diesen Standorten, zum Beispiel in der Halde Haberland bei Johanngeorgenstadt, mit Phylliten vergesellschaftet (Arnold et al., 1998).

Phyllite sind Produkte einer niedriggradigen Metamorphose ($T \sim 250-450^{\circ}\text{C}$, $p \sim 2-9$ kbar), die im wesentlichen aus den Hauptgemengteilen Quarz und Muskovit und den Nebengemengteilen Feldspat ($<20\%$) und Chlorit bestehen (Schumann, 1994). Bisherige Versuche, den Transport von Uran in Phylliten zu beschreiben, beschränken sich im wesentlichen auf empirische Modellrechnungen mit Verteilungskoeffizienten (K_D). Modellrechnungen dieser Art beschreiben das Phyllitgestein im Kontakt mit der uranhaltigen Lösung als statisches System. Daher können chemische Reaktionen, wie zum Beispiel die Alteration der primären Minerale oder die Neubildung von Alterationsphasen nicht berücksichtigt werden. Auch bietet das K_D -Konzept keine Möglichkeit zur Extrapolation ausserhalb des gemessenen Datenbereichs. Hierfür ist ein detailliertes Prozessverständnis der chemischen Reaktionen notwendig, welche den Urantransport kontrollieren.

Als erster Schritt wurden daher im Rahmen dieser Arbeit Sorptionsuntersuchungen von Uran an den Komponenten des Phyllits durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass Chlorit als eisenhaltiges Mineral in diesem System eine besondere Rolle spielt. Während

der Auflösung setzt Chlorit Eisen frei, welches im neutralen pH-Bereich als Ferrihydrit ausfällt. Daher wurde in dem kombinierten System Chlorit/Ferrihydrit die größte Sorptionskapazität im Bezug auf Uran festgestellt (Arnold et al., 1998). Für ein mechanistisches Prozessverständnis des Urantransports in die Umwelt ist somit die Koppelung von Chloritauflösung und Ferrihydritneubildung eine Schlüsselreaktion.

Die im folgenden vorgestellten Arbeiten sind Teil eines von Herrn Dr. Dirk Bosbach (Institut für Nukleare Entsorgung, Forschungszentrum Karlsruhe) und Prof. Gerd Bernhard (Instiut für Radiochemie, Forschungszentrum Rossendorf) initiierten DFG-Projekts, in dem dieses System im Detail untersucht werden sollte. Ergänzend zu früheren Arbeiten, in denen dieser gekoppelte Prozess in integralen (Batch-)Experimenten untersucht wurde, sind im folgenden die Einzelmechanismen Chloritauflösung \Rightarrow Ferrihydritbildung \Rightarrow Ferrihydritbildung auf Chlorit quantitativ untersucht worden.

Die Kinetik von Mineralauflösung und Mineralneubildung wurde bisher in den Sorptionsbetrachtungen für die Uranmigration in Phylliten nicht berücksichtigt. Neuere Veröffentlichungen zeigen, dass die Modellierung von kinetischen Prozessen, die die Schadstoffmigration kontrollieren, eine wesentliche Verbesserung für die Transportmodellierung darstellen (Brown and Lawson, 1997; Li and Jen, 2001).

Je nach den hydrodynamischen Bedingungen und der Kinetik der ablaufenden chemischen Reaktionen kann die Modellierung des chemischen Milieus auf unterschiedliche Weise geschehen. In statischen Systemen, in denen die Reaktionsprodukte nicht oder nur sehr langsam abtransportiert werden, können (bezogen auf die betrachtete Zeitskala) schnelle chemische Prozesse, durch Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden.

Dagegen wird in dynamischen Systemen, wie zum Beispiel Klüften, durch die Regenwasser fließt, oft das chemische Gleichgewicht nicht in absehbarer Zeit erreicht. Auch langsame Prozesse in statischen Systemen erreichen oft, je nach betrachteter Zeitskala, nicht das chemische Gleichgewicht. In beiden Fällen stellt sich aber im allgemeinen ein stationärer Zustand ein, in dem die Rate unabhängig von der Zeit ist. Die absolute Rate hängt dann von Umgebungsparametern wie zum Beispiel pH, Entfernung vom Gleichgewicht etc. ab. Dieser stationäre Zustand wird auch als "steady state" bezeichnet.

Die Auflösung von Schichtsilikaten im allgemeinen kann mit Raten in einer Größenordnung von 10^{-10} bis 10^{-14} mol/m²s (Nagy, 1995) als langsamer Prozess angesehen werden und wird daher im allgemeinen durch „steady state“ Raten beschrieben. Da für die Auflösung von eisenhaltigen Chloriten bisher kein zusammenhängender Datensatz als Funktion des pH-Wertes existierte, liegt ein Hauptschwerpunkt der hier vorgestellten Arbeiten auf der Auflösungskinetik von Chlorit und auf der Freisetzung der einzelnen Kationen, insbesondere Eisen, aus der Chloritstruktur.

Als Folge der Freisetzung von Eisen bilden sich sekundäre Eisenphasen, die meist als Ferrihydrit ausfallen. Ferrihydritüberzüge auf primären Mineralen werden in der Natur häufig beobachtet. Bisher ist allerdings der Bildungsmechanismus dieser „Coatings“ nicht

bekannt. So ist es einerseits möglich, dass Ferrihydrit homogen in der Lösung gebildet wird und elektrostatisch an einer primären Mineraloberfläche sorbiert; andererseits kann die Mineraloberfläche aber auch eine aktive Rolle bei der Ferrihydritbildung spielen und der Ferrihydrit kann direkt über eine heterogene Keimbildung auf primären Mineralen aufwachsen. Daher wurde die Ferrihydritbildung auf Chlorit und in Lösung bei kontrollierten pH und Ionenstärkebedingungen untersucht.

1.2. Chlorit

Chlorit (gr. chloros = grün) ist ein 2:1 Schichtsilikat, das unter metamorphen Bedingungen bei Temperaturen von 250 bis 450 °C und Drücken von 2 bis 6 kbar gebildet wird (Barnhisel & Bertsch, 1989).

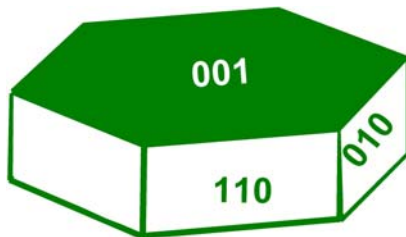


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Chloritmorphologie

In der Morphologie ähnelt der Chlorit den Mineralen der Glimmergruppe, Muskovit und Biotit, mit einer perfekten Spaltbarkeit parallel zur (001)-Basisfläche. Obwohl die Morphologie (Abb. 2) oft auf eine hexagonale oder orthorhombische Symmetry hindeutet, ist die Symmetrie der Chloritstruktur normalerweise

triklin oder monoklin (Brindley & Brown, 1984; Bailey, 1988).

1.2.1. Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung von Chlorit

Die Kristallstruktur von Chlorit ist der von Glimmern sehr ähnlich. Sie wird aus zwei Schichten von tetraedrisch umgebenen Si/Al aufgebaut, die durch eine Oktaederschicht verbunden werden. Zwischengelagert zwischen diese Tetraeder - Oktaeder - Tetraeder (TOT) - Schichten ist eine Oktaederschicht (Abb. 3). Wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit dem Mineral Bruzit (B) wird diese Oktaeder-Zwischenschicht auch Bruzit-Schicht genannt (Velde, 1995).

Chemisch gesehen sind Chlorite Hydroxy-Silikate, die oktaedrisch koordinierte Kationen von mittlerer Größe - vor allem Mg, Al, und Fe, gelegentlich auch Cr, Mn, Ni, V, Cu und Li - enthalten. Die chemische Zusammensetzung von Chlorit kann durch die folgende allgemeine Strukturformel beschrieben werden:



mit $R^{2+} = Mg, Fe, Mn, Ni, Zn$; $R^{3+} = Al, Fe, Cr$

Die meisten Chlorite gehören zu der Gruppe der Mg-Fe-Chlorite. Komplette homoisomorphe Substitutionen werden für Mg^{2+} und Fe^{2+} beobachtet. Fe^{3+} ist ebenfalls oft in Chloriten enthalten, besetzt jedoch selten mehr als 15% der Oktaederplätze. Al substituiert für Si auf den Tetraederplätzen in einem Bereich von 0,5 bis 1,8 Atomen / 4 Tetraederplätze (Bailey, 1975).

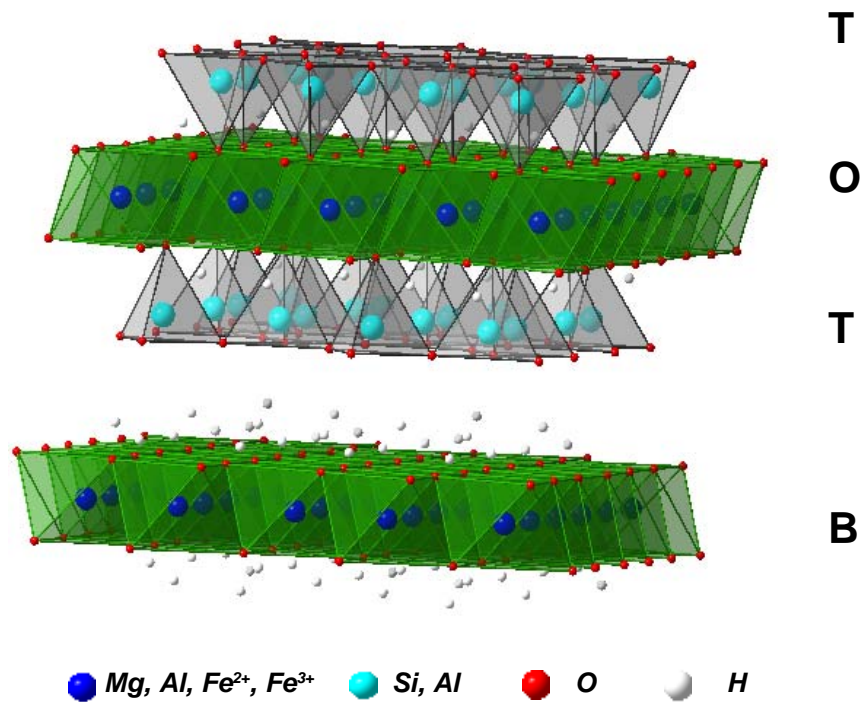


Abbildung 3: Darstellung der Chloritstruktur durch die Koordinationspolyeder der Kationen, projiziert senkrecht zu der (001) Basisfläche. T = Tetraeder, O = Oktaeder, B = Bruzitschicht

Da es sehr viele Möglichkeiten der Substitution in der Chloritstruktur gibt, wurden in der Literatur vor 1980 sehr unterschiedliche Möglichkeiten für eine Klassifizierung der Chlorite diskutiert (Bailey, 1975 und dortige Zitate). Spätere Klassifikationen teilen die Chlorite je nach Besetzung der Oktaederplätze ein (Bailey, 1988). Im *trioktaedrischen Chlorit* sind alle möglichen Oktaederplätze der TOT (M1 und M2) und der Bruzitschicht (M3 und M4) besetzt. Diese Gruppe ist die in der Natur bei weitem häufigste. *Dioktaedrische Chlorite*, bei denen jeweils nur 2/3 der Oktaederplätze besetzt sind, werden ebenso wie *Di*, *Trioktaedrische Chlorite* mit dioktaedrischer Besetzung der TOT- und trioktaedrischer Besetzung der Bruzitschicht und *Tri*, *Dioktaedrische Chlorite* nur selten beobachtet (Bailey, 1988).

Die trioktaedrischen Chlorite werden nach dem dominierenden divalenten Kation benannt (Bayliss, 1975): Mg-dominierter Chlorit wird als Clinochlorit bezeichnet, Fe²⁺-dominierter Chlorit als Chamosit; Pennantit bezeichnet Mn²⁺-dominierte Chlorite, Nimit Ni-dominierte und Baileychlore Zn-Chlorite. Die trioktaedrische Chloritstruktur besteht aus negativ geladenen TOT-Schichten mit der idealen Zusammensetzung $(R^{2+}, R^{3+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$, die sich regelmäßig mit positiv geladenen Zwischenschichten der idealen Zusammensetzung $(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6$ abwechseln. Zusätzlich zu den elektrostatischen Kräften zwischen den Ladungen von TOT und Bruzitschicht, gibt es Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den basalen Sauerstoffen der TOT-Schicht und den Hydroxylgruppen der Bruzitschicht (Bailey, 1988 und dortige Zitate). Diese Wasserstoffbrückenbindungen und die Symmetrie der Chloritstruktur ermöglichen eine Einteilung der Chloritpolytypen nach der Anordnung der TOT und der Bruzitschicht

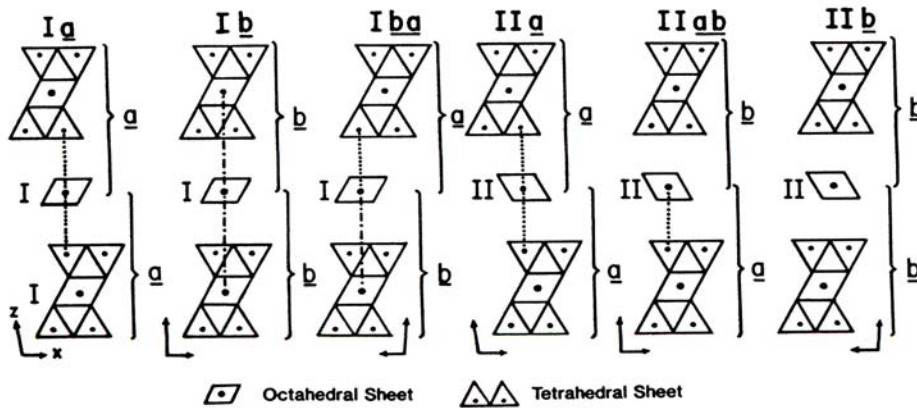


Abbildung 4: Symmetrische Anordnungen der TOT und Bruzitschicht in der Chloritstruktur. Die gestrichelten Linien deuten abstoßende Kräfte an. Die resultierenden relative Stabilität der Polytypen verringert sich in der Reihenfolge $IIb > Ib > Iba > Ia > IIab > IIa$ (nach Bailey, 1988)

zueinander. Insgesamt gibt es 12 theoretisch mögliche Anordnungen, die bei einer regelmäßigen Stapelung der beiden strukturellen Untereinheiten entstehen können. Da die meisten Chlorite eine symmetrische Anordnung der TOT-Schichten zu den Bruzitschichten besitzen, wurden von Bailey (1988) die resultierenden 6 Strukturen (Abb. 4) auf ihre Stabilität bezüglich der abstoßenden und anziehenden Kräfte in der Struktur und die Häufigkeit ihres Vorkommens in der Natur hin untersucht. Es stellte sich dabei heraus, dass die IIb Struktur (Abb. 4) den stabilsten und häufigsten Polytypen darstellt, weil hier eine Überlagerung von oktaedrischen und tetraedrischen Kationen vermieden wird und damit die abstoßenden Kräfte minimiert werden.

1.2.2. Verwitterung von Chlorit

An der Erdoberfläche ist primärer Chlorit, der unter metamorphen Druck und Temperaturbedingungen gebildet worden ist, im Kontakt mit wässrigen Lösungen instabil (Barnhisel & Bertsch, 1989). Feldbeobachtungen an Sequenzen von verwitterten Tonmineralen ergaben, dass sich Chlorit dabei allerdings nicht in seiner Gesamtheit gleichmäßig auflöst, sondern dass er sich über sekundären Chlorit und Wechsellagerungen Chlorit/Vermikulit in Vermikulit umwandelt (zum Beispiel: Coffmann & Fanning, 1975). Je nach Verwitterungsbedingungen sind auch Abfolgen Chlorit - Wechsellagerungen Chlorit/Smektit - Smektit beobachtet worden. Regelmäßige Abfolgen von Chlorit und Smektit werden auch Corrensit genannt. Corrensit bildet sich allerdings eher bei Temperaturbedingungen von über 100°C (Velde, 1992). In manchen Böden wurde auch Goethit als das letztendliche Verwitterungsprodukt von Chlorit interpretiert (Bain, 1977).

Unterschiedliche Reaktionspfade und Reaktionsmechanismen sind für die beschriebenen Umwandlungen in der Literatur beschrieben, zum Beispiel:

Chlorit \Rightarrow regelmäßige Wechsellagerungen Chlorit-Vermikulit \Rightarrow unregelmäßige Wechsellagerungen Chlorit-Vermikulit \Rightarrow Nontronit \Rightarrow Kaolinit (Herbillon & Makumbi, 1975).

Für die Umwandlung von Chlorit in andere Tonminerale oder auch in Goethit ist eine nicht-stöchiometrische Auflösung, also die bevorzugte Auflösung von bestimmten strukturellen Untereinheiten der Chloritstruktur oder eine Kombination von Auflösung und Wiederausfällung nötig. Im sauren pH-Bereich wurde in Laborexperimenten bei extremen pH-Bedingungen (0,2 M HCl) eine bevorzugte Auflösung der Bruzit-Schicht und die Umwandlung in Vermikulit beobachtet (Ross & Kodama, 1974). Dieses Verhalten deutet auf eine höhere Reaktivität der Bruzit-Schicht im sauren pH-Bereich hin.

Neuere Arbeiten benutzten die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) für die Untersuchung von verwitterten Chloriten, die sich teilweise in Vermikulit umgewandelt hatten (Banfield & Murakami, 1998). Diese Arbeiten zeigten, dass Chlorit sich über mehrere chemische und strukturelle Zwischenschritte in regelmäßige 1:1 Chlorit/Vermikulit-Wechsellagerungen umwandelt. Eine Umwandlung im festen Zustand, die bei Chlorit in Kontakt mit wässrigen Lösungen stattfindet, wurde auf der Basis dieser Ergebnisse postuliert. Oktaedrisch koordiniert Kationen (im wesentlichen Fe und Mg) fehlten in jeder zweiten Bruzit-Schicht. Zusätzlich zur Bildung von Vermikulit verändert sich die Stapelfolge der Chloritstruktur. Banfield & Murakami (1998) interpretierten die Umwandlung von Chlorit zu Vermikulit als eine sequentielle Protonierung von Hydroxylionen in der Chloritzwischenschicht, die begleitet wird von dem Verlust von Bruzitschicht-Kationen, ähnlich wie bei den Austauschreaktionen $\text{Na}^+ \Rightarrow \text{H}^+$ und $\text{Ca}^{2+} \Rightarrow 2\text{H}^+$ bei der Feldspatverwitterung. Im Gegensatz zu Laborexperimenten ist bei den von Banfield et al. (1998) untersuchten Chloriten allerdings nicht definiert, bei welchen geochemischen Randbedingungen diese Umwandlungen stattgefunden haben sollen.

1.3. Sekundäre Eisenphasen

Sekundäre Eisenphasen sind ein häufiges Produkt der Verwitterung von eisenhaltigen Mineralen, wie zum Beispiel Chlorit. Obwohl ihr mengenmäßiger Anteil am Gesamtgestein oft eher klein ist, stellen sie aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche einen wichtigen Faktor bei umweltrelevanten Fragestellungen dar (Hochella et al., 1999). Speziell im Hinblick auf die Verfügbarkeit von Uran (VI) in der Umwelt kann die Sorption und der Einbau in die sekundären Eisenphasen einen wichtigen Beitrag zum Rückhaltevermögen einer Altlast leisten. Neuere Veröffentlichungen deuten darauf hin, dass Ferrihydrit nicht nur Uran (VI) sorbiert, sondern dass bei der Bildung von Ferrihydrit auch beträchtliche Mengen von bis zu 1 mol% Uran (VI) eingebaut werden können (Duff et al., 2002). Bei der Alterung von Ferrihydrit zu Hematit oder Goethit blieb dieses Uran (VI) überwiegend in der Struktur erhalten. XAFS-Untersuchungen an

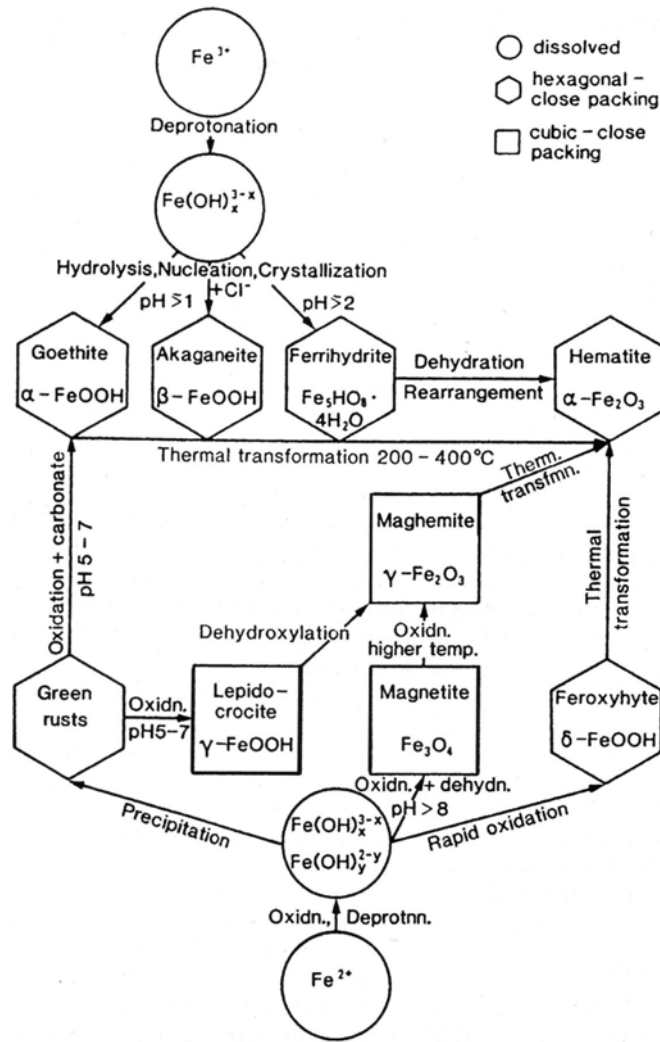
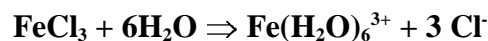


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Bildungs- und Transformationspfade der häufigsten Eisenoxide (nach Cornell & Schwertmann, 1996)

diesen Eisenoxiden belegen, dass es sich dabei nicht um Überbleibsel nicht-kristalliner Fe-phasen handelt, sondern das Uran in die Struktur der entsprechenden Eisenoxide/hydroxide, eingebaut ist. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ionenradien ist das Uran allerdings nicht anstelle von Eisen, sondern auf Zwischengitterplätzen und Defekten in der entsprechenden Struktur eingebaut (Duff et al., 2002).

Obwohl viel über die Synthese von Eisenoxiden bekannt ist, sind bis heute die Mechanismen, welche einen bestimmten Synthesepfad kontrollieren, noch nicht verstanden (Cornell & Schwertmann, 1996; Schwertmann et al., 1999). Im Prinzip ist die Bildung von sekundären Eisenphasen mit zwei grundsätzlichen Mechanismen verbunden: (1) direktes Wachstum aus der Lösung, wobei die Wachstumseinheiten oft durch die Auflösung eines „Precursors“ bereitgestellt werden; (2) Umwandlungen im festen Zustand (Abb. 5). Der Bildung der kristallinen Phasen geht im allgemeinen die Hydrolyse des Eisens und die Bildung einer amorphen Phase voraus. In der Gegenwart von Wasser dissoziieren Eisen(III)salze gemäß der folgenden Reaktion:



Außer bei sehr niedrigen pH-Werten hydrolysiert das Eisen, d.h. das Hexaquo-Ion deprotoniert. Eine vollständige Hydrolyse korrespondiert mit der Bildung eines Eisen(III)oxids bzw. eines Eisen(III)oxyhydroxids:



Je nach pH-Wert können dabei Goethit, Akaganeit (in Gegenwart von Cl⁻) oder Ferrihydrit entstehen (Abb. 5). Im neutralen pH-Bereich ist Ferrihydrit die erste Phase, die sich bildet. Ferrihydrit bildet sich als kolloidale Phase mit Partikeln in einer Größenordnung von kleiner als 10nm und einer typischen spezifischen Oberfläche von über 100m²/g. Bei Raumtemperatur wandelt sich Ferrihydrit nur sehr langsam in Hämatit um, der die thermodynamisch stabile Phase ist (Cornell & Schwertmann).

Ferrihydrit ist ein schlecht geordnetes Eisenoxihydroxid, das aufgrund seiner schwachen Kristallinität oft auch als amorphes Eisenhydroxid oder als „hydrous ferrous oxide“ (HFO) bezeichnet wird. Zwei Extremfälle bezüglich der Kristallinität stellen der 2-Linien Ferrihydrit (charakteristische Netzebenenabstände 0,26 und 0,15 nm) und 6-Linien Ferrihydrit (zusätzlich Netzebenen bei 0,221, 0,196, 0,172 und 0,148 nm) dar, da die Anzahl der Röntgenlinien mit zunehmender Kristallinität kontinuierlich ansteigt. Die Kristallinität hängt von den Bildungsbedingungen ab. 2-Linien Ferrihydrit wandelt sich dabei nicht in einen 6-Linien Ferrihydrit um (Cornell & Schwertmann, 1996).

Die Struktur von 6-Linien-Ferrihydrit kann als Defekt-Hämatitstruktur angesehen werden: eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen, aber mit freien Fe(III)-Plätzen und erheblichen Mengen von Wasser in der Struktur (150g kg⁻¹, Russel, 1979). Die Struktur von 2-Linien Ferrihydrit ist nicht ganz geklärt. Unterschiedliche Modelle

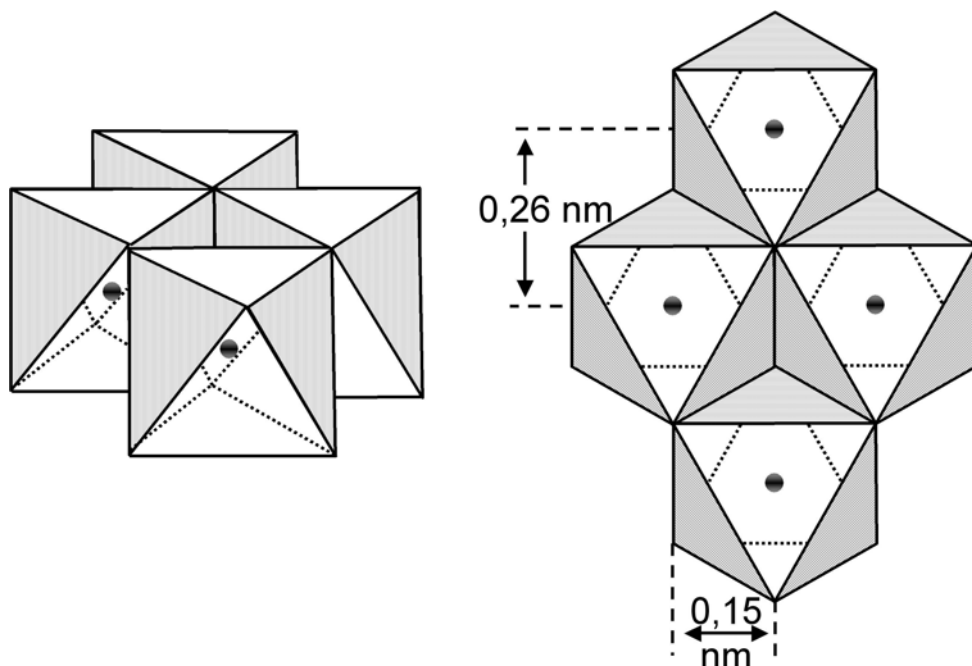


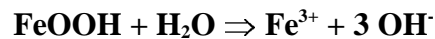
Abbildung 6: Mögliche Basis-Struktureinheit für 2-Linienferrihydrit (nach Feitknecht et al., 1973) beinhalten Fe in hexagonaler und zum Teil auch tetragonaler Umgebung, oder eine

Mischung von Schichten mit Fe in hexagonaler und tetragonaler Umgebung (Abb. 6; Cornell & Schwertmann).

1.3.1. Löslichkeit von Ferrihydrit

Die Löslichkeit von Ferrihydrit (Abb. 7) ist in der Literatur sowohl experimentell bestimmt worden als auch aus thermodynamischen Größen (z.B. Bildungsenthalpien, Lösungsenthalpien) berechnet worden (Schindler et al, 1963). Speziell im neutralen pH-Bereich weichen Berechnung und Experiment sehr weit von einander ab (Abb. 7). Eine mögliche Erklärung für die höheren experimentell bestimmten Löslichkeiten ist die unvollständige Abtrennung von sehr kleinen Ferrihydrit-Kolloiden, die mit einer Größenordnung kleiner 5 nm sehr schlecht von der Lösung zu trennen sind.

Das Löslichkeitsprodukt der sekundären Eisenphasen wird im allgemeinen für die Reaktion



aufgestellt. Das chemische Gleichgewicht für diese Reaktion wird durch die Konstante K beschrieben:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3}{a_{\text{FeOOH}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Da a_{FeOOH} und die Aktivität von Wasser konstant sind, kann man K zum Löslichkeitsprodukt K_{SO} vereinfachen:

$$K_{\text{SO}} = a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^3$$

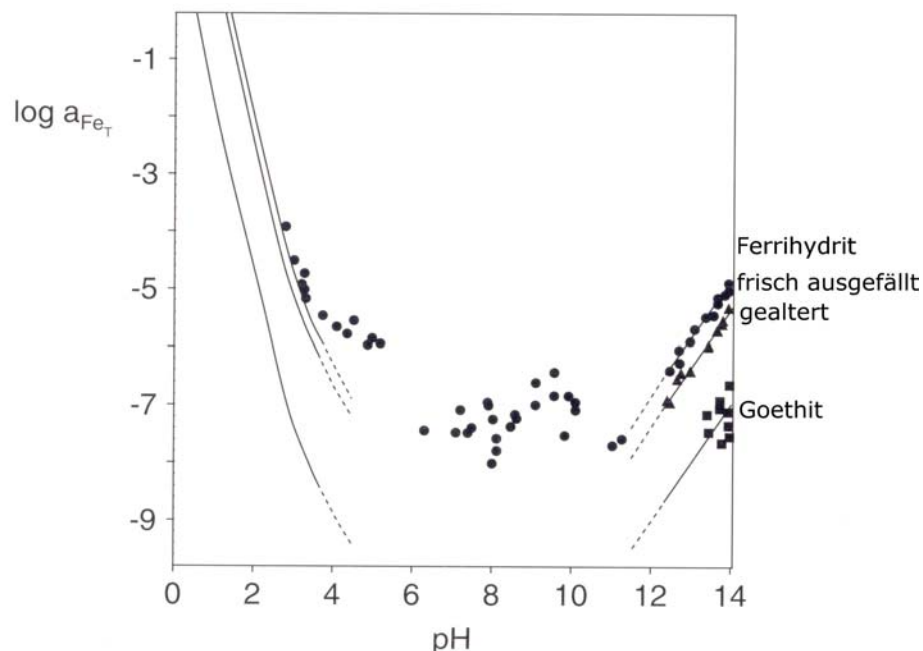


Abbildung 7: Berechnete und experimentell bestimmte Löslichkeiten von Ferrihydrit und Goethit (nach Schindler et al., 1963)

Die Löslichkeitskurven in Abbildung 7 wurden basierend auf den folgenden Löslichkeitsprodukten, $\log K_{so}$, berechnet: frisch gefällter Ferrihydrit 3,96; gealterter Ferrihydrit 3,55; Goethit 1,4. Basierend auf diesen Löslichkeitsprodukten ist die Löslichkeit von Ferrihydrit für den pH-Bereich zwischen pH 5 und pH 11,5 kleiner als 10^{-7} mol/l, also kleiner als die Detektionsgrenze der ICP-MS-Analytik.

Der Hauptgrund für den Unterschied in den Löslichkeitsprodukten von Goethit und Ferrihydrit ist die Partikelgröße. Da die Oberflächenenergie der Eisenoxide und -hydroxide relativ hoch ist, wird für Partikelgrößen unter $1\mu\text{m}$ mit sinkender Partikelgröße die Löslichkeit erheblich größer als für makroskopische Kristalle im Mikrometermaßstab. So verkleinert sich die Löslichkeit von Goethit bei Variation der Partikelgröße von 10nm auf $1\mu\text{m}$ um drei Größenordnungen (Cornell & Schwertmann, 1996).

1.4. Kinetik von Reaktionen an der Mineraloberfläche

Die Kinetik von heterogenen Reaktionen an der Mineraloberfläche, welche den Faktor Zeit in die Betrachtung von chemischen Reaktionen integriert, spielt neben der Thermodynamik, mit der die Gleichgewichtszustände von chemischen Reaktionen beschrieben werden, eine wichtige Rolle für ein quantitatives Verständnis geochemischer Systeme. Während bei hohen Temperaturen oft eine Betrachtung des thermodynamischen Gleichgewichts ausreicht, sind geochemische Systeme an der Erdoberfläche oft von der Kinetik von Mineralauflösung und Mineralausfällung kontrolliert (Lasaga, 1998).

Die Kinetik von natürlichen Systemen ist oft schwierig zu interpretieren, da die geochemischen Randbedingungen im allgemeinen nicht gut definiert sind. Daher werden die Einzelprozesse im Laborexperimenten untersucht, um aus den Einzelschritten die Gesamtreaktionen zu rekonstruieren und die Einflüsse von Variablen wie zum Beispiel pH-Wert etc. auf die Gesamtreaktion zu quantifizieren.

Reaktionen an der Mineral/Wasser Grenzfläche können makroskopisch durch die Beobachtung von Variablen wie zum Beispiel die Zusammensetzung der Lösung, Temperatur oder auch mikroskopisch direkt an der Mineraloberfläche beobachtet werden. Ein wichtiger Schritt, um die Kinetik der komplexen Prozesse an der Mineral/Wasser Grenzfläche zu verstehen, ist es, die Gesamtrate einer Reaktion von den elementaren Reaktionsmechanismen zu unterscheiden und so letztendlich den geschwindigkeitskontrollierenden Mechanismus zu identifizieren. Die elementaren Reaktionsmechanismen an der Mineral/Wasser Grenzfläche beinhalten vier wesentliche Schritte (Abb. 8):

1. Volumentransport der Atome in der Lösung
2. Adsorption und Dehydratation der Atome an der Mineraloberfläche
3. Diffusion der Atome auf der Mineraloberfläche
4. Anlagerung der Atome an atomaren Kanten oder Halbkristalllagen

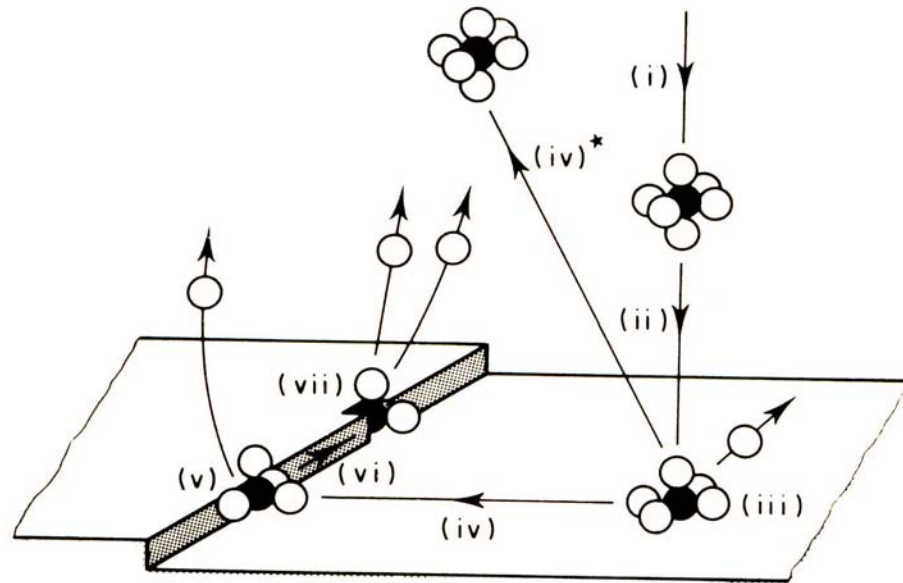


Abbildung 8: Elementarprozesse, die während dem Wachstum bzw. der Auflösung von Mineraloberflächen eine Rolle spielen können: (i) Volumentransport, (ii und iii) Dehydratation und Anlagerung an die Mineraloberfläche (iv) Diffusion auf der Mineraloberfläche, (v und vi) Anlagerung an Kantenflächen oder Halbkristalllagen (nach Lasaga, 1998)

Während die Prozesse 2-4 zusammengefasst als von **Oberflächenreaktionen kontrollierte Prozesse** betrachtet werden können, wird der Volumentransport im allgemeinen als **transportkontrollierter Prozess** bezeichnet.

1.4.1. Oberflächenreaktionen-kontrollierte Kinetik

Im Gegensatz zu einer idealen Oberfläche ist eine reale Mineraloberfläche nicht atomar glatt, sondern enthält Stufen und Defekte. Ein vereinfachtes Modell für solch eine Mineraloberfläche wurde von Kossel (1927) und Stranski (1928) postuliert. In diesem Modell wird ein Kristall aus einheitlichen, quadratischen Bausteinen atomarer Höhe aufgebaut. Der Kristall wird aus diesen Bausteinen Schicht für Schicht aufgebaut (Abb. 8, Abb. 9). Innerhalb einer Oberflächenschicht kann ein Baustein unterschiedliche Positionen einnehmen. Die unterschiedlichen Positionen unterscheiden sich durch die Anzahl der nächsten Nachbarn:

- Terrassen: 5 Nachbarn
- Kante: 4 Nachbarn
- Halbkristalllagen (engl. kink): 3 Nachbarn
- Doppel-Halbkristalllagen (engl. double-kink): 2 Nachbarn
- Adatom: 1 Nachbar

Die atomar ebenen Bereiche der Oberfläche werden als Terrassen bezeichnet, der Übergang von einer Terrasse zu der darunter liegenden Terrasse als Stufe. Eine besondere Rolle bei der Auflösung bzw. beim Kristallwachstum spielt die

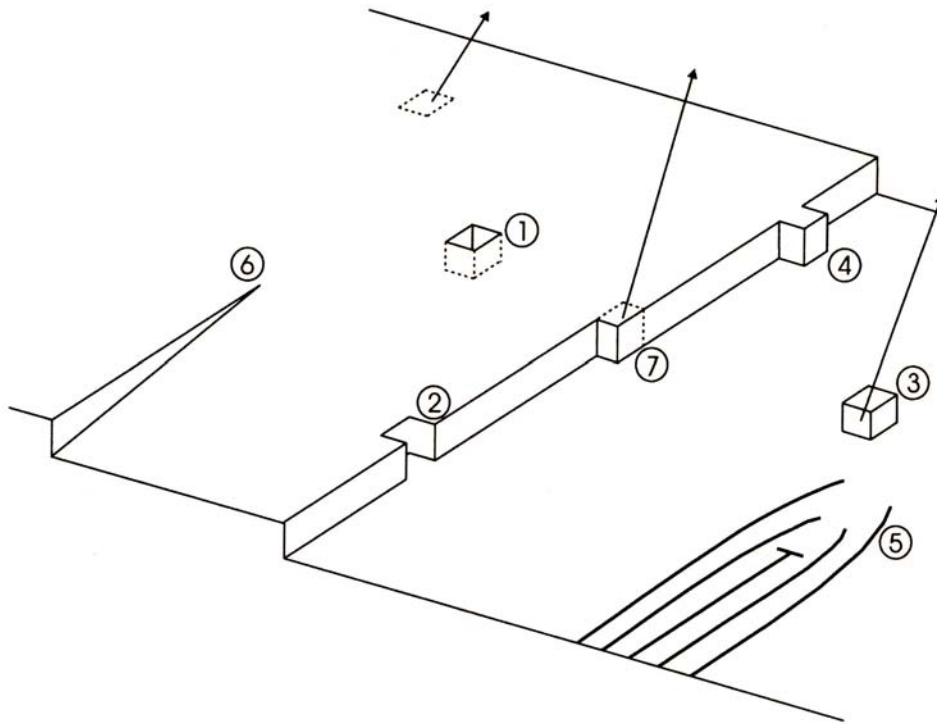


Abbildung 9: Schematische Darstellung einer realen Mineraloberfläche: (1) Lochkeim, (2) Doppelkink, (3) Adatom, (4) Adatom an Terrasse, (5) Schraubenversetzung, (6) Stufenversetzung, (7) Kink (nach Lasaga, 1998).

Halbkristalllage. In dieser Position ist ein Baustein zu drei Seiten hin von anderen Bausteinen umgeben, während die anderen drei Koordinationsplätze frei sind. Bei Anlagerung oder Entfernung eines Bausteins aus dieser Position entsteht eine neue Halbkristalllage. Daher bietet diese Position einen kontinuierlichen Mechanismus für die Auflösung oder das Wachstum von Mineraloberflächen.

Energetisch besonders leicht abzulösen ist ein Baustein, wenn er entweder nur einen Nachbarn hat (Adatom), oder wenn er der letzte Baustein einer sich auflösenden Schicht ist. Sind die Bausteine dieser Positionen erst einmal abgelöst, bleibt eine glatte Terrasse zurück. Daher spielt dieser Auflösungsmechanismus für die Gesamtrate der Auflösung eine wesentlich kleinere Rolle als die energetisch ungünstigere, aber kontinuierliche Auflösung an Halbkristalllagen.

Die Generation einer neuen Oberfläche an Terrassen erfolgt über die Bildung von Lochkeimen. Die Bildung dieser Lochkeimen ist aufgrund der starken Einbindung in den Kristall sehr energieaufwändig, da der Energieaufwand mit zunehmender Anzahl der Nachbarn ansteigt. Ob der häufig vorkommende Mechanismus der Halbkristalllagenbildung oder der energieaufwändig Mechanismus der Lochkeimbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, hängt von der Nanotopographie der Mineraloberfläche und von der Entfernung vom Gleichgewicht ab. Hat die Oberfläche Defekte, wie zum Beispiel Schraubenversetzungen oder Stufenversetzungen (Abbildung 9), ist es sehr leicht, dort Ätzgruben zu bilden. In diesem Fall bestimmt die Auflösung an den Halbkristalllagen die Gesamtrate (Lasaga, 1998).

Bezogen auf die Prozesse an Schichtsilikatoberflächen stellt das Kosselmodell eine starke Vereinfachung dar. Die wesentlichen Bausteine stellen hier Si-Tetraeder und oktaedrisch koordinierte Kationen dar. Die Auflösung von Schichtsilikaten zeichnet sich durch eine starke Anisotropie aus, da parallel zu den TOT- und Oktaeder-Schichten starke chemische Bindungen, senkrecht zu den Schichten aber nur Wasserstoffbrückenbindungen die Struktur aufbauen. Kontinuierliche Auflösung an Stufen kann bei Schichtsilikaten nur parallel zur Basisfläche stattfinden, so dass im allgemeinen die Auflösung senkrecht zur Basisfläche von Schichtsilikaten wesentlich langsamer ist als parallel zur Basisfläche (Turpault & Trotignon, 1994; Nagy, 1995; Bosbach et al., 2000; Bickmore et al., 2001).

Ratengleichungen für Oberflächenreaktionen-kontrolliertes Wachstum und Oberflächenreaktionen-kontrollierte Auflösung

Für die Beschreibung der Auflösungs- bzw. Wachstumsrate vieler Minerale kann die folgende empirische Ratengleichung verwendet werden (Lasaga, 1998):

$$\text{Rate} = k_0 A_r e^{-E_a/RT} a_{H^+}^{n_{H^+}} g(I) \prod_i a_i^{n_i} f(\Delta G_r)$$

mit

- A_r : reaktive Oberfläche des Minerals
- E_a : Aktivierungsenergie der gesamten Reaktion
- $a_{H^+}^n$: pH-Abhängigkeit der Reaktion, wobei a_{H^+} die Aktivität des Hydroniumions in der Lösung ist; n ist die Reaktionsordnung
- $g(I)$: Abhängigkeit aller Ionenaktivitäten von der Ionenstärke I (Gesamtanzahl aller Spezies)
- a_i : Aktivitäten aller Spezies i in der Lösung, mit allen katalytischen und inhibitorischen Effekten (unabhängig von $f(\Delta G_r)$)
- $f(\Delta G_r)$: Abhängigkeit von der Entfernung vom Gleichgewicht
- k_0 : Ratenkonstante, die alle präexponentiellen Faktoren einschließt (Π : Multiplikation aller Terme)
- R : allgemeine Gaskonstante
- T : Temperatur in Kelvin

Alle Variablen in der obigen Ratengleichung sind voneinander unabhängig und werden durch Multiplikation verknüpft. Daher ist die Separation der einzelnen Variablen möglich. Speziell der Einfluß des pH-Wertes ($a_{H^+}^n$) wird getrennt vom Einfluß der Temperatur (Arrheniusterm) betrachtet (Lasaga, 1995). Im folgenden sollen die wesentlichen Faktoren, wie (1) Abhängigkeit der Rate von der Temperatur, (2) Abhängigkeit der Rate von der Entfernung vom Gleichgewicht, und (3) Abhängigkeit der Rate vom pH-Wert im Einzelnen erklärt werden.

Abhängigkeit der Rate von der Temperatur – Die Aktivierungsenergie der Reaktion beschreibt die Abhängigkeit der Rate von der Temperatur. Diese wird im allgemeinen durch die empirische Arrheniusgleichung definiert:

$$\text{Rate} = c^* e^{-E_a/RT}$$

mit

- c^* : präexponentieller Faktor
- E_a : Aktivierungsenergie
- R: allgemeine Gaskonstante
- T: Temperatur in Kelvin

Die Aktivierungsenergie ist vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion abhängig: typischerweise findet man für transportkontrollierte Prozesse Aktivierungsenergien von kleiner 20kJ/mol, während Oberflächenreaktionen-kontrollierte Prozesse eine Aktivierungsenergie von über 20 kJ/mol haben (Mullin et al.). Typische Aktivierungsenergien für Schichtsilikate liegen in einer Größenordnung um 60 kJ/mol (Nagy, 1995).

Kristallwachstum bzw. Auflösung und Entfernung vom Gleichgewicht – Für wässrige Lösungen kann die Entfernung vom Gleichgewicht beschrieben durch die folgende Formel beschrieben werden:

$$\Delta G_r = RT \ln\left(\frac{\prod_i a_j^{v_j}}{K_{so}}\right)$$

mit

- a_j : Spezies in Lösung
- v_j : Mol des Elements i
- K_{so} : Löslichkeitsprodukt
- R: allgemeine Gaskonstante
- T: Temperatur in Kelvin

Der Term Ω wird im allgemeinen als Übersättigungsindex bezeichnet:

$$\Omega = \left(\frac{\prod_i a_j^{v_j}}{K_{so}}\right)$$

Bei $\Omega = 1$ befinden sich Kristallauflösung und Kristallwachstum in einem dynamischen Gleichgewicht, die Nettorate ist gleich Null. Für $\Omega > 1$ ist die Lösung in Bezug auf die feste Phase übersättigt, der Kristall wächst; für $\Omega < 1$ ist die Lösung in Bezug auf die feste Phase untersättigt, der Kristall löst sich auf.

1.4.3. Kristallwachstumskinetik und Entfernung vom Gleichgewicht

Bei Oberflächenreaktionen-kontrolliertem Kristallwachstum werden neue molekulare Stufen in Abhängigkeit von der Übersättigung durch zwei unterschiedliche Mechanismen erzeugt:

- Spiralwachstum
- 2-dimensionale Keimbildung

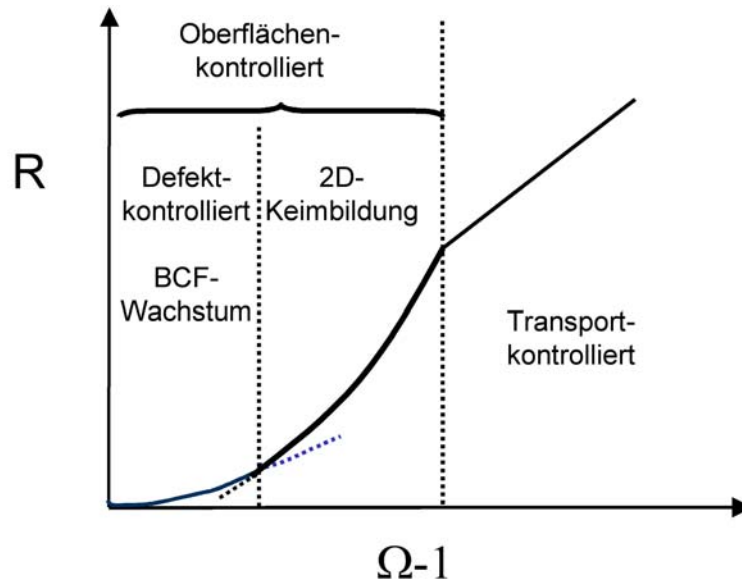


Abbildung 10: Abhängigkeit von Wachstumsrate und Übersättigung. BCF = Burton-Cabrera-Frank Modell für defekt-kontrolliertes Wachstum (nach Sunagawa, 1994).

Bei niedrigen Übersättigungen dominiert das Spiralwachstum. Bei diesem Wachstumsmechanismus werden neue Halbkristalllagen an Schraubenversetzungen in der Mineraloberfläche kontinuierlich neu gebildet und die Mineraloberfläche wächst ohne die ansonsten nötige Überwindung einer Grenzflächenenergie für einen zweidimensionalen Wachstumskeim. Die Krümmung der Spirale kann einen bestimmten Maximalwert nicht überschreiten, der durch den kritischen Radius für einen zweidimensionalen Flächenkeim bestimmt wird. Basierend auf diesen Annahmen wurde von Burton, Cabrera und Frank (BCF, 1951) ein mechanistisches Modell für das Spiralwachstum aufgestellt, welches die Krümmung der Wachstumsspirale nahe ihrem Ursprung, und den Abstand von Stufen in der Spirale mit der Übersättigung in einen Zusammenhang stellte. Aus diesem Modell wurde von Burton, Cabrera und Frank (BCF, 1951) das folgende Ratengesetz aufgestellt (Abb. 10):

$$R = A \sigma^2 \tanh (B/\sigma)$$

mit

h	Krümmung der Wachstumsspirale
R	Wachstumsrate
σ	Übersättigung = $\Omega - 1$
A, B	Konstanten

Bei niedrigen Übersättigungen ist R direkt proportional zu σ^2 .

Im Gegensatz dazu kann die Wachstumsrate, wenn sie von der Keimbildung auf der Mineraloberfläche kontrolliert wird, in Abhängigkeit von der freien Energie des kritischen Keims abgeleitet werden. Die Wachstumsrate wird in diesem Fall beschrieben von einer Exponentialfunktion der Form (Mullin, 1993)

$$R = B \cdot \exp(-\Delta G_{\text{crit}}/kT)$$

oder als Funktion der Übersättigung

$$R = \left[-\frac{\pi \cdot h \cdot \gamma^2 \cdot v}{k^2 \cdot T^2 \cdot \ln \Omega} \right] B \cdot \exp$$

mit	k	Boltzmannkonstante
	T	Temperatur in Kelvin
	Ω	Übersättigung
	v	Oberfläche des zweidimensionalen Keims
	h	Höhe des zweidimensionalen Keims
	γ	Grenzflächenenergie des zweidimensionalen Keims
	B	Konstante

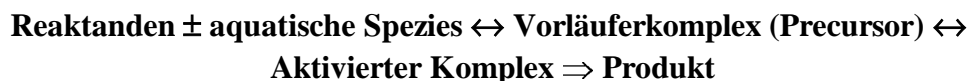
Rein durch 2-dimensionale Keimbildung kontrolliertes Wachstum wird selten beobachtet. Transport-kontrolliertes Kristallwachstum kann durch einen linearen Zusammenhang der Form

$$R = k \cdot (\Omega - 1)$$

beschrieben werden.

1.4.4. Oberflächenreaktionen-kontrollierte Mineralauflösung

Auflösungsrate und Entfernung vom Gleichgewicht - Die Abhängigkeit der Oberflächenreaktionen-kontrollierten Auflösung als Funktion von ΔG kann aus der *Theorie vom aktivierten Übergangszustand (Transition state theory)* abgeleitet werden. Im Rahmen dieser Theorie wird die Auflösung als Resultat eine Abfolge von chemischen Reaktionen gesehen:



Bei Multioxiden, wie zum Beispiel den Silikaten, stellt man sich diese Abfolge als Metall-Protonen Austauschreaktionen und dem Aufbrechen von Si-O-Si Brückenbindungen vor (Oelkers, 2001; Lasaga, 1998). Nähert sich ein Ligand (z.B. ein Wassermolekül) einer Oberfläche, verschiebt er die Elektronendichte in Richtung des Metallions oder bringt direkt negative Ladung zur Oberfläche. Damit verringert sich der saure Charakter der Metallionen (Abb. 11). Die Metall-Oxid-Bindung wird geschwächt und ein Ablösen des gebildeten Metall-Ligand-Komplexes wird erleichtert. Die Reaktionsphase, in der unter ständigem Energieaufwand bestehende Bindungen geschwächt und neue gebildet werden, wird als Übergangszustand bezeichnet. Dabei entsteht ein energiereicher und daher instabiler aktivierter Komplex, der unter Energiefreisetzung schnell in die Reaktionsprodukte zerfällt. So entsteht eine gelöste Spezies und die neue Oberfläche (Abb. 11; Lasaga, 1995). Da der aktivierte Komplex schlecht bestimmbar ist, wird in der *Theorie vom aktivierten Übergangszustand* die Auflösungsrate über die

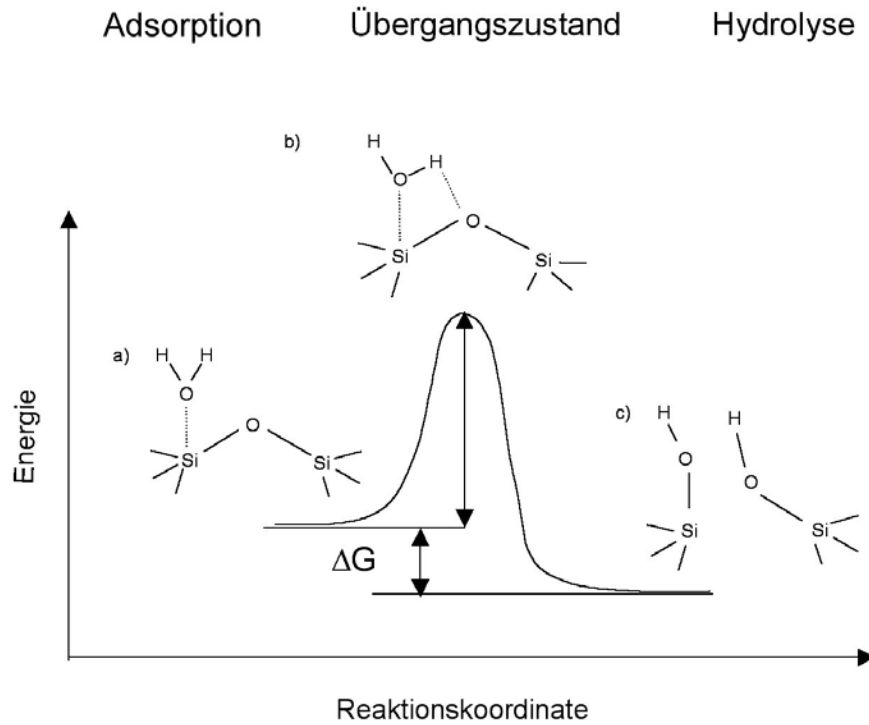


Abbildung 11: Modell für die Silikatauflösung nach der Theorie des aktivierten Übergangszustands. Nach der Theorie des aktivierten Übergangs bilden adsorbierte Wassermoleküle den Precursor (Vorläufer) für den aktivierten Übergangskomplex, der dann sehr schnell zerfällt und dabei die Si-O-Si Bindungen bricht. (nach Lasaga, 1995)

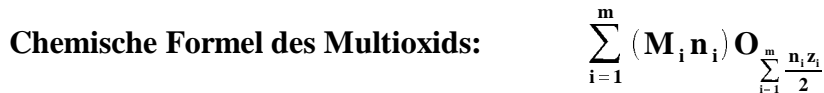
Oberflächenspezies beschrieben, die als Vorläufer (Precursor) funktioniert. Aus dem Massenwirkungsgesetz für die obige Reaktion folgt, dass die Konzentration des aktivierten Komplexes ein konstanter Bruchteil der Precursorkonzentration sein muss. Für die Vorwärtsreaktion (und die Gesamtreaktion weit ab vom Gleichgewichtszustand) folgt damit (Oelkers, 2001, Wieland et al, 1988):

$$R_+ = k_+ X_p$$

mit	R_+	Rate der Vorwärtsreaktion
	X_p	Molenbruch des Precursorkomplexes an der Oberfläche
	k_+	Ratenkonstante, die das Verhältnis Precursor/aktivierter Komplex beschreibt

Wenn man annimmt, dass der Precursor in einem Gleichgewichtszustand mit dem originalen Festkörper steht, kann seine Konzentration auch als Funktion der Lösungszusammensetzung mit einem Massenwirkungsgesetz für die Bildungsreaktion des Precursors beschrieben werden.

Mathematisch kann diese Reaktion wie folgt beschrieben werden (Oelkers, 2001):



mit n_i stöchiometrische Anzahl der Metallatome M_i , bezogen auf die Bildung eines Precursorkomplexes
 M_i Metallatom
 z_i Ladung/Valenz des Metallatoms M_i
 O Sauerstoffatom

Bildungsreaktion des Precursors:



mit $\sum_{i=1, i \neq k}^m (M_i n_i) H_{n_k z_k} O_{\sum_{i=1}^m \frac{n_i z_i}{2}}$ chemische Formel des protonierten Multioxids, das durch Entfernen von M_k entstanden ist.

M_k Metallkation, das entfernt worden ist

Massenwirkungsgesetz (MWG) für die Bildung des Precursors

$$K_k = \left(\frac{a_{M_k^{z_k+}}}{a_{H^+}^{z_k}} \right)^{n_k} \frac{X_p}{X_{\text{original Multioxid}}}$$

mit K_k Gleichgewichtskonstante für die Bildung des protonierten Multioxids
 M_k Metallkation, das entfernt worden ist
 z_k^+ Ladung des Metallkations M_k
 a Aktivitäten des Metallkations bzw. des H^+
 X_p Molenbruch der protonierten Oberflächenplätze
 $X_{\text{original Multioxid}}$ Molenbruch der unprotonierten Oberflächenplätze

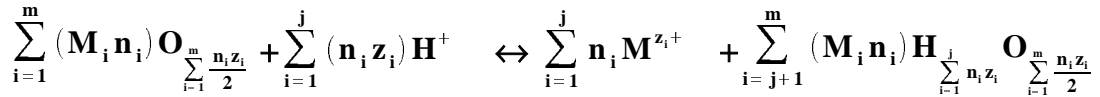
Wenn man annimmt, dass die Metallatomplätze der Mineraloberfläche entweder Metallatome oder Protonen enthalten, ergibt sich:

$$X_p + X_{\text{original Multioxid}} = 1$$

Kombination mit dem obigen MWG ergibt:

$$\mathbf{X}_p = \frac{\mathbf{K}_k \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_k}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_k^{z_k^+}}} \right)^{n_k}}{\left[1 + \mathbf{K}_k \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_k}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_k^{z_k^+}}} \right)^{n_k} \right]}$$

Je nachdem, um wieviel der Zähler in dem obigen Bruch größer als 1 ist, wird mehr oder weniger von dem Metall \mathbf{M}_i von der Mineraloberfläche gelöst. Wenn man sich die Auflösung der Mineraloberfläche nun als Abfolge von der 1. bis zur j -ten Proton-Metall-Austauschreaktion vorstellt, und alle diese Reaktionen thermodynamisch unabhängig voneinander sind, dann kann man die **Bildungsreaktion des Precursors** wie folgt formulieren:



mit $\sum_{i=j+1}^m (\mathbf{M}_i \mathbf{n}_i) \mathbf{H}_{\sum_{i=1}^j \mathbf{n}_i z_i} \mathbf{O}_{\sum_{i=1}^m \frac{\mathbf{n}_i z_i}{2}}$ chemische Formel des Precursorkomplexes für die Abfolge von Austauschreaktionen

Entsprechend lässt sich der **Molenbruch des Precursorkomplexes (\mathbf{X}_p) für die Gesamtauflösung** wie folgt formulieren (Oelkers, 2001):

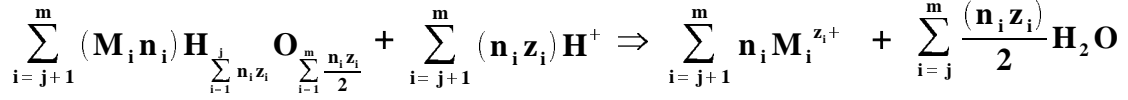
$$\mathbf{X}_p = \prod_{i=1}^j \left[\frac{\mathbf{K}_i \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_i}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{z_i^+}}} \right)^{n_i}}{1 + \mathbf{K}_i \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_i}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{z_i^+}}} \right)^{n_i}} \right]$$

Somit ergibt sich für die **Rate der Vorwärtsreaktion \mathbf{R}_+** :

$$\mathbf{R}_+ = \mathbf{k}_+ \mathbf{X}_p = \mathbf{k}_+ \prod_{i=1}^j \left[\frac{\mathbf{K}_i \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_i}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{z_i^+}}} \right)^{n_i}}{1 + \mathbf{K}_i \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{z_i}}{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{z_i^+}}} \right)^{n_i}} \right]$$

mit \mathbf{k}_+ Geschwindigkeitskonstante für die Vorwärtsreaktion

Als zweiter Schritt in der Auflösungsreaktion nach dem Aufbrechen der Sauerstoffbrückenbindungen folgt die **endgültige Zerstörung der Mineraloberfläche gemäß der Reaktion**:



Das **Ionenaktivitätsprodukt (IAP)** der gesamten Auflösungsreaktion läßt sich dann zusammen fassen zu:

$$\mathbf{IAP} = \mathbf{X}_p^{-1} \cdot \prod_{i=j+1}^m \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{\mathbf{z}_i^+}}}{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{\mathbf{z}_i}} \right)^{\mathbf{n}_i}$$

Diese Gleichung läßt sich umformen zu:

$$\mathbf{X}_p = \frac{\prod_{i=j+1}^m \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{\mathbf{z}_i^+}}}{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{\mathbf{z}_i}} \right)^{\mathbf{n}_i}}{\mathbf{IAP}}$$

Durch Ersetzen von \mathbf{X}_p in der Ratengleichung für die Vorwärtsreaktion erhält man einen Ausdruck für die Vorwärtsrate, der das IAP enthält:

$$\mathbf{R}_+ = \mathbf{k}_+ \mathbf{X}_p = \mathbf{k}_+ \cdot \frac{\prod_{i=j+1}^m \left(\frac{\mathbf{a}_{\mathbf{M}_i^{\mathbf{z}_i^+}}}{\mathbf{a}_{\mathbf{H}^+}^{\mathbf{z}_i}} \right)^{\mathbf{n}_i}}{\mathbf{IAP}}$$

Bei Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht kann die **Gesamtrate \mathbf{R}** einer chemischen Reaktion als die Differenz der Vorwärtsrate und der Rückwärtsrate aufgefasst werden:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_+ - \mathbf{R}_- = \mathbf{R}_+ \left(\frac{1 - \mathbf{R}_-}{\mathbf{R}_+} \right)$$

Die Rate der Rückwärtsreaktion (\mathbf{R}_-) kann in Übereinstimmung mit dem Massenerhaltungsgesetz (law of detailed balancing) mit demselben aktivierten Komplex beschrieben werden, wie die Vorwärtsrate. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Rückwärtsreaktion im Gleichgewicht mit der Mineraloberfläche ist (Oelkers, 2001).

In diesem Fall wird die Rate der Rückwärtsreaktion beschrieben durch

$$\mathbf{R} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{X}_p = \mathbf{k} \cdot \frac{\prod_{i=j+1}^m \left(\frac{\mathbf{a}_{M_i^{z_i^+}}}{\mathbf{a}_{H^+}^{z_i}} \right)^{n_i}}{\mathbf{K}_{SO}}$$

mit \mathbf{K}_{SO} Löslichkeitsprodukt = Ionenaktivitätsprodukt der gesamten Auflösungsreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht
 \mathbf{k} Reaktionskonstante der Rückreaktion

Durch Einsetzen in die Ratengleichung für die Gesamtauflösung erhält man:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_+ \left[1 - \frac{\mathbf{k}_-}{\mathbf{k}_+} \frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{SO}} \right]$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Gesamtauflösungsreaktion im thermodynamischen Gleichgewicht ist, wenn $\mathbf{IAP} = \mathbf{K}_{SO}$, folgt, dass $(\mathbf{k}_-/\mathbf{k}_+) = 1$. Damit vereinfacht sich die Ratengleichung zu:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_+ \cdot \left[1 - \frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{SO}} \right]$$

Ein Vergleich der Ratengleichung mit der Definition für die Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht

$$\Delta G_r = \mathbf{RT} \ln \left(\frac{\mathbf{IAP}}{\mathbf{K}_{SO}} \right)$$

ergibt eine **allgemeine Funktion der Auflösungsrate von Multioxiden als $f(\Delta G_r)$** (Oelkers, 2001):

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_+ \{ 1 - \exp(-\Delta G_r / \mathbf{RT}) \}$$

mit ΔG_r freie Reaktionsenthalpie

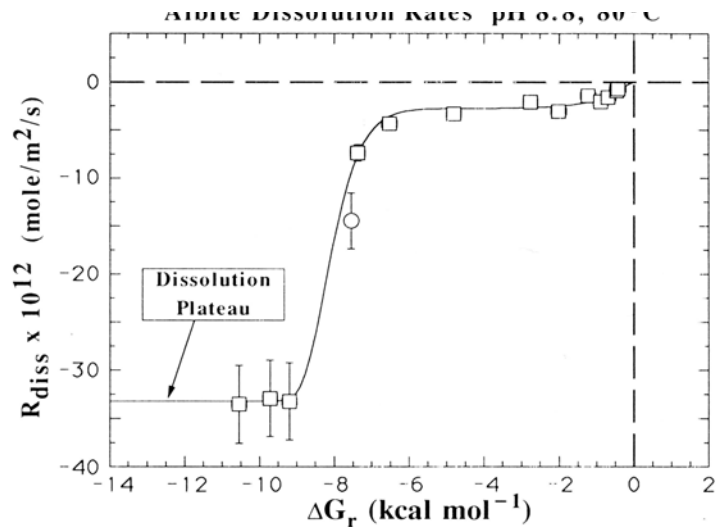


Figure 7.60. Albit dissolution data as function of Gibbs free energy change.

Abbildung 12: Verlauf der Auflösungsrate von Albit als Funktion von ΔG . Die Lage des Plateaus ist von Mineral zu Mineral unterschiedlich (Lasaga 1998, Burch et al, 1993).

Wenn diese Funktion in die allgemeine Ratengleichung eingesetzt wird, ergibt sich, dass bei konstanter Temperatur und konstanter reaktiver Oberfläche, weit weg vom Gleichgewicht (großes, negatives ΔG) die Auflösungsrate unabhängig von ΔG wird („dissolution plateau“ in Abbildung 12). In diesem Fall wird die Auflösungsrate von der Aktivität der Komponenten i , zum Beispiel H^+ und OH^- , in der Lösung kontrolliert. In der Nähe des Gleichgewichts dagegen wird $f(\Delta G)$ der dominierende Faktor in der allgemeinen Ratengleichung. Wenn man e^x durch eine Näherung $1+x$ (für $x \sim 1$) in der obigen Funktion für $f(\Delta G)$ ersetzt, ergibt sich für Bedingungen nahe am Gleichgewicht (Lasaga, 1998):

$$R \sim \Delta G/RT$$

Daher ist nahe dem Gleichgewicht ein linearer Zusammenhang zwischen ΔG und der Auflösungsrate zu erwarten.

Mineralauflösung und pH-Wert – Durch die Einwirkung von H^+ und OH^- verändert sich die Mineraloberfläche. Experimente zum Effekt von Säuren und Basen auf die Auflösungsrate von Mineralen haben gezeigt, dass die Gegenwart von H^+ bzw. OH^- einen katalytischen Effekt auf die Auflösungsrate hat (Abb.13, oben). Im allgemeinen wird die Abhängigkeit der Auflösungsrate vom pH-Wert durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\text{Rate} = k \cdot a(H^+)^n$$

Für einfache Silikate, wie zum Beispiel Olivin, zeigte sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Oberflächenladung, die sich als Konsequenz der adsorbierten H^+ bzw. OH^- in Abhängigkeit vom pH-Wert ändert, und der Auflösungsrate (Abb. 13). Daher ist letztendlich nicht die Gesamtkonzentration an H^+ die relevante Größe, sondern die

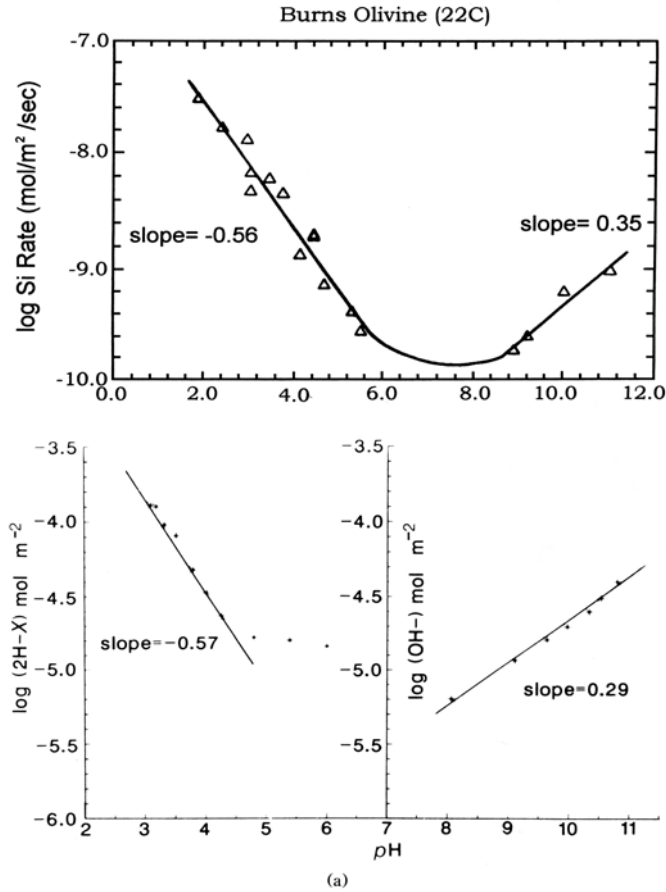
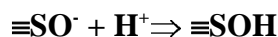


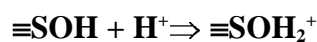
Abbildung 13: Abhängigkeiten von Olivin-Auflösungsrate und Oberflächenladung vom pH-Wert (nach Blum & Lasaga, 1988)

Menge H^+ , die an der Oberfläche adsorbiert ist. Der katalytische Effekt auf die Auflösungsrate kann durch die Bildung von reaktiven Oberflächenspezies an der Mineraloberfläche als Funktion des pH-Wertes erklärt werden.

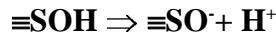
Bildung reaktiver Oberflächengruppen als Funktion des pH-Wertes – Im Kontakt mit Wasser bilden sich an der Mineraloberfläche aufgrund von ungesättigten Bindungen Hydroxylgruppen $\equiv S-OH$ gemäß der Reaktion:



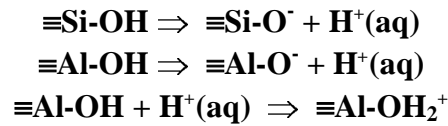
mit S = Atom an der Oberfläche. Die pH-Abhängigkeit der Reaktion ist ein Ergebnis der Adsorption von H^+ und OH^- an der Mineraloberfläche und der Ausbildung reaktiver Oberflächengruppen. Diese reagieren im sauren pH-Bereich zu:



und im basischen pH-Bereich zu (Lasaga, 1998):



Die zu den obigen Reaktionen gehörenden Säure-Base Konstanten wurden in der Literatur aus Titrationsexperimenten bestimmt (z.B. Stumm & Morgan, 1995). Wegen der höheren Wertigkeit des Si neigen die daran gebundenen OH-Gruppen lediglich dazu, Protonen zu dissoziieren. In Abhängigkeit von pH-Wert können dagegen die an das Al gebundenen OH-Gruppen sowohl Protonen dissoziieren als auch binden (Sposito, 1984, Stumm, 1992; Nagy, 1995):



Die Ausbildung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche von Schichtsilikaten kann nur in Richtungen senkrecht zur (001)-Basisfläche geschehen, also an den Kantenflächen, da die Basisflächen im allgemeinen keine pH-abhängige Ladung zeigen.

XPS-Untersuchungen zeigen, dass die Basisfläche von Tonmineralen im allgemeinen von einer Tetraederschicht terminiert werden. Die Basisflächen der TOT-Schichten werden aus den sehr stabilen **Siloxangruppen** ($\equiv\text{Si}_2\text{O}$) der beiden SiO_4 -Basisschichten aufgebaut. Die Sauerstoffatome von sechs Si-Tetraedern bilden annähernd hexagonale Hohlräume, die sogenannten Siloxan-Kavitäten. Diese funktionellen Oberflächengruppen sind chemisch reaktive, molekulare Einheiten, die fest in die Oberflächenstruktur des Minerals eingebaut sind (Sposito, 1984).

Die Reaktivität der eigentlich ungeladenen und hydrophoben Siloxanhohlräume wird somit von der Ladungsverteilung in der Tetraederschicht, und damit vom Grad der gekoppelten Substitution bestimmt (Davis und Kent, 1990). Wenn im näheren Bereich eines Siloxanhohlraums kein positives Ladungsdefizit entstanden ist, ist der Siloxanhohlraum ein schwacher Elektronendonator (Lewis-Base), der lediglich neutrale Dipolmoleküle wie Wassermoleküle binden kann. Die gebildeten Komplexe sind durch Physisorption entstanden (outer-sphere-Komplex) und sehr instabil. Erst der gekoppelte Ersatz von Oktaeder-Kationen und vor allem Tetraeder-Kationen führt zu einer permanenten Schichtladung, die feste chemisch gebundene Komplexe (inner-sphere-Komplex) zwischen der funktioneller Gruppe und Spezies ermöglicht. Die unterschiedliche Schichtladung der einzelnen Schichtsilikate und die Substitution innerhalb der TOT-Schichten beeinflussen somit die Reaktivität der Basisfläche.

1.4.2. Theoretische Beschreibung von reaktiven Oberflächengruppen

Die Bildung einer Grenzfläche zwischen Mineral und Flüssigkeit verursacht eine fundamentale Asymmetrie in der molekularen Umgebung der Grenzfläche. Als Folge dieser Störung bildet sich eine elektrische Ladung an der Oberfläche aus und ein resultierendes elektrisches Potential in Richtung der Lösung (Davis & Kent, 1990).

Die Oberflächenladung kann in drei Gruppen unterschieden werden: (1) permanente strukturelle Ladung, (2) koordinative Oberflächenladung, (3) dissoziierte Oberflächenladung. Die permanente strukturelle Ladung ist verknüpft mit der isomorphen Substitution z.B. von Al^{3+} für Si^{4+} in den Tetraederschichten von Phyllosilikaten (siehe oben). Die permanente Ladung ist fast immer negativ (Davis & Kent, 1990).

Die koordinative Oberflächenladung ist verbunden mit der Reaktion von **Potential bestimmenden Ionen** mit den reaktiven Oberflächengruppen. Für oxidische Mineral sind solche Reaktionen im wesentlichen die Adsorption von H^+ oder OH^- durch die Oberfläche, allerdings können auch andere Ionen an solche Reaktionen teilnehmen. Die koordinative Oberflächenladung kann positiv oder negativ sein.

Die Ladung an Mineraloberflächen wird im allgemeinen durch die Oberflächendichte σ in Ladungseinheiten pro Flächeneinheit beschrieben (C/m^2). Die Nettoladung eines Partikels σ_p wird definiert als die Summe der permanenten strukturellen Ladung, σ_s , und der koordinativen Oberflächenladung, σ_0 (Davis & Kent, 1990):

$$\sigma_p = \sigma_s + \sigma_0$$

Diese Summe ist im allgemeinen ungleich Null. Um Elektroneutralität zu gewährleisten, müssen sich Gegenionen an der Oberfläche anlagern. Deren Ladung addiert sich als dissoziierte Ladung, σ_d , als eine diffuse Schicht um die Mineraloberfläche. Die Oberfläche, kompakt, und die diffusen Ladungsschichten in der Lösung werden zusammen als **elektrische Doppelschicht (electric double layer, EDL)** beschrieben: eine Schicht wird als feststehende Ladung (fixed charge) oder Oberflächenladung gesehen, die direkt am Partikel oder der Mineraloberfläche anliegt, während die zweite Schicht mehr oder weniger diffus in der Flüssigkeit im Kontakt mit der Oberfläche verläuft (Stumm & Morgan, 1981).

Klassische EDL-Modelle – Die Auftrennung von Ladungen in der EDL führt zu einer Potentialdifferenz quer über die Mineral/Wasser Grenzfläche. Klassische Modelle gehen zurück auf den EDL-Ansatz von Gouy (1910) und Chapman (1913). In diesem Modell ist die gesamte Ladung der Gegenionen als dissoziierte Ladung σ_d definiert und die Elektroneutralität gegeben durch:

$$\sigma_p + \sigma_d = \sigma_0 + \sigma_s + \sigma_d = 0$$

und σ_d für ein symmetrische Elektrolyt mit Ionen der Ladung z bei 25°C nach der Poisson-Boltzmann Gleichung berechnet wird als:

$$\sigma_d = -0,1174 \sqrt{I} \sinh \frac{ze \Psi_0}{2kt}$$

mit

z	Ionenladung
I	Ionenstärke
e	Elementarladung
Ψ	Elektrisches Potential an der Oberfläche
k	Boltzmannkonstante

Das nach dieser Gleichung berechnete Potential fällt exponential mit dem Abstand von der Oberfläche ab.

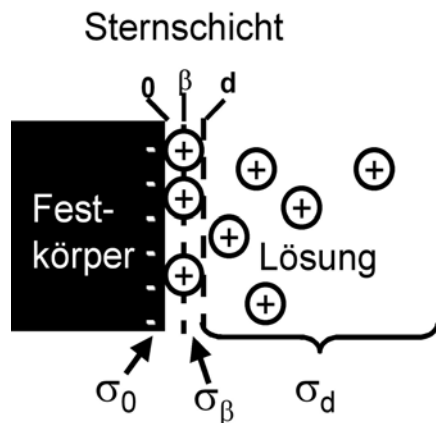


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Stern-Grahame EDL-Modells (nach Davis & Kent, 1990)

Eine Erweiterung des Gouy-Chapmann Modells stellt das Stern-Grahame EDL-Modell dar (Stern, 1924; Grahame, 1947). Das Stern-Grahame Modell führte das Konzept der spezifischen Adsorption ein, bei dem Ionen eine chemische Bindung mit der Oberfläche eingehen und postulierten, dass diese Ionen nahe an der Oberfläche lokalisiert sein sollten, in der sog. „Sternschicht“ (Abb. 14). In diesem Modell wird die Oberflächenladung durch die Ladung der „Sternschicht“ ausgeglichen, in Kombination mit der dissoziierten Ladung. Daher ist die Bedingung der Elektroneutralität gegeben durch:

$$\sigma_p + \sigma_d + \sigma_\beta = 0$$

mit σ_β : Ladung der Sternschicht.

Das Stern-Grahame EDL-Modell beschreibt den Abfall des Potentials innerhalb der Sternschicht durch eine lineare Gleichungen (Abb. 14):

$$\Psi_0 - \Psi_\beta = \frac{\sigma_p}{C_1}$$

$$\Psi_\beta - \Psi_d = -\frac{\sigma_d}{C_2}$$

mit C_1 und C_2 integrierte Kapazitäten der entsprechenden Schichten
 $\Psi_0, \Psi_d, \Psi_\beta$ Elektrisches Potential im Abstand $0, \beta, d$ von der Oberfläche

Oberflächenkomplexierungsmodelle – Als Alternative zu empirischen Modellansätzen wurden die Oberflächenkomplexierungsmodelle entwickelt, indem Ionenbindungsmodelle aus der wäßrigen Lösungsschemie mit den chemischen Spezies an Oberflächen verbunden wurden (Davis & Kent, 1990). Die grundsätzlichen Annahmen, die in fast allen heutigen Speziationsprogrammen für Mineraloberflächen verwendet werden, basieren auf den Arbeiten von Schindler und Stumm (z.B. in Stumm & Morgan, 1981):

1. Die Oberflächen besteht aus spezifischen funktionellen Gruppen, die mit gelösten Stoffen analog zu Komplexierungsreaktionen in homogenen Lösungen reagieren und dabei Oberflächenkomplexe (ionische oder koordinative) bilden.
2. Die Gleichgewichte der Oberflächenkomplexierungs und Ionsierungsreaktionen können mit dem Massenwirkungsgesetz beschrieben werden, wobei Korrekturfaktoren für die variable elektrostatische Energie aus der EDL Theorie abgeleitet werden.
3. Oberflächenladung und das elektrische Potential an der Oberfläche werden als notwendige Konsequenzen der chemischen Reaktionen an der Mineraloberfläche behandelt. Dabei dominieren die funktionalen Gruppen die Eigenschaften der EDL; das elektrische Potential und elektrostatische Effekte werden als sekundäre Effekte betrachtet, die sich aus den Oberflächen-Koordinationsreaktionen ergeben.
4. Die Konstanten der Gleichgewichte sind empirische Parameter, die mit thermodynamischen Konstanten über Aktivitätskoeffizienten verbunden sind

In der Literatur gebräuchliche Oberflächenkomplexierungsmodelle gehen im allgemeinen von Titrations aus, die dann durch das Modell angefüttet werden. Gebräuchlich sind dabei Modelle mit einem oder mit zwei pK-Werten, also mit einem oder zwei Protonierungsschritten innerhalb des pH-Intervalls von pH 0 bis pH 14. Zusätzlich unterscheiden sie sich in der angenommenen Grenzflächenstruktur, aus der sich unterschiedliche Oberflächenreaktionen und elektrostatische Korrekturen ergeben. Im Endeffekt lassen sich aber alle diese klassischen Komplexierungsmodelle auf einen Satz von Gleichungen reduzieren, die numerisch gelöst werden können. Diese Gleichungen beinhalten (1) Massenwirkungsgesetze für die entsprechenden Oberflächenreaktionen, (2) eine Molengleichgewichtsgleichung für die Oberflächenplätze, (3) eine Gleichung für die Berechnung der Oberflächenladung und (4) Gleichungen, die die Einschränkungen durch die angenommene Grenzflächenstruktur verkörpern. In diesen Modellen werden generische Oberflächengruppen mit ganzzahliger Ladung berechnet und im allgemeinen unterschiedliche Oberflächen nicht unterschieden. Ein neuerer Ansatz wird mit dem MUSIC (**multi site complexation**) Modell verfolgt, bei dem der Beitrag unterschiedlicher Oberflächenplätze und unterschiedliche kristallographische Flächen unterschieden werden können. In diesem Modell werden die Säure-Base Konstanten aus der Kristallstruktur in Abhängigkeit von den Bindungsabständen und den daraus resultierenden Bindungsvalenzen der Oxo- und Hydroxogruppen abgeleitet (Hiemstra et al., 1989; Hiemstra et al., 1996).

Für einfache Oxide konnte eine gute Übereinstimmung der Auflösung als Funktion des pH-Wertes und der aus Titrations berechneten Oberflächenspeziation hergestellt werden. Die Erweiterung des Modells auf Kaolinit zeigte, dass dessen Säure-Base Eigenschaften aus einer Kombination der Säure-Base Konstanten der oxidischen Endglieder (composite oxides) SiO_2 und Al_2O_3 beschrieben werden kann, da die Silanol und Aluminolgruppen des Kaolinit den Oxide sehr ähnlich sind. Seitdem wurde der „Composite Oxide“ Ansatz mehrmals für die Beschreibung speziell der Sorptionseigenschaften von Tonmineralen verwendet. Üblicherweise werden für solche Modelle Speziationsberechnungen mit zwei Protonierungsschritten (zwei pk-Werte) und einem generischen Oberflächenplatz pro Kation berechnet.

Für Biotit, der eine nicht-stöchiometrische Auflösungskinetik zeigt, wurde von Malmström et al. (1997) ein Oberflächenspeziationsmodell entwickelt, das von der Voraussetzung ausgeht, dass alle Kationen unabhängig voneinander aus der Biotit-Struktur herausgelöst werden und ihre Reaktivität als Funktion des pH-Wertes von der Oberflächenspeziation abhängt. In diesem Modell wurden die Säure-Base-Konstanten der Oberflächengruppen empirisch an den Verlauf der Auflösungsraten angepasst, da sich nach Meinung von Malmström et al. (1997) die Oberflächengruppen von Biotit sich von denen einfacher Oxide unterscheiden.

Als erster Ansatz, eine Oberflächenspeziation von Chlorit zu berechnen und diese mit den Auflösungsraten zu vergleichen, wurden Speziationsberechnungen mit dem Speziationsprogramm FITEQL 4 (Herbelin & Westall, 1999) nach dem „Composite oxide“ Ansatz und mit Malmström-Modell für die Probe CCa-2 durchgeführt. Diese beiden Modelle werden im folgenden kurz vorgestellt.

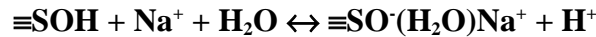
Diffuse Double Layer Model (DLM) – Das DLM wurde von Stumm et al. (1970) und von Huang & Stumm (1973) eingeführt. Im wesentlichen besteht die Grenzfläche in diesem Modell aus zwei Schichten: (1) eine Schicht für die Adsorption von H^+ und OH^- und allen anderen spezifisch adsorbierten Moleküle und (2) eine diffuse Schicht, die den kürzesten Abstand der Gegenionen von der Mineraloberfläche repräsentiert.

Die Gouy-Chapman Theorie wird für die Beschreibung des Ladungs/Potential-Verlaufs verwendet. Das elektrische Potential ist dabei am Beginn der diffusen Schicht gleich dem Potential an der Mineraloberfläche. Das Modell kann bei unterschiedlichen Ionenstärken bis $I \sim 0,1$ angewendet werden. Als Standardzustand ist für die Spezies in Lösung die unendliche Verdünnung und für die Oberflächenspezies der Ladungsnullpunkt definiert.

Für den Fit von Säure-Base Titrations eines Minerals in einem einfachen 1:1 Elektrolyten hat dieses Model zwei Fitparameter, die für alle Ionenstärken bis $I \sim 0,1$ angewendet werden können.

Triple Layer Model (TLM) – Da das DLM-Model nur eine Adsorptionsschicht enthält, kann es nicht zwischen schwach und stark gebundenen Ionen unterscheiden. Durch die Einführung einer dritten Schicht können auch schwach gebundene Komplexe (outer-

sphere complexes) berücksichtigt werden, die als Ionenpaarbindungen mit geladenen Hydroxylgruppen gebildet werden, zum Beispiel (Davis et al., 1978):



Die Beschreibung des Potenzial/Ladungsverlaufs erfolgt im TLM-Ansatz über 3 unterschiedliche Schichten: (1) eine Oberflächenschicht für die Adsorption von H^+ , OH^- und anderen spezifisch adsorbierten Ionen (2) eine Schicht nahe der Oberfläche für schwach adsorbierte Ionen (β -Schicht) und (3) eine diffuse Schicht für die dissoziierten Ladungen. Für die ersten beiden Schichten wird das Stern-Grahame-Modell verwendet, während der Gouy-Chapman-Theorie für die diffuse Schicht benutzt wird.

1.4.3. Transportkontrollierte Kinetik

Bei einer schnellen Reaktion an der Mineraloberfläche, aber einer geringen Diffusionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase, bildet sich ein Konzentrationsgradient zwischen Grenzfläche und Lösung aus. Daher nähert sich die Konzentration direkt an der Mineraloberfläche nach einiger Zeit dem Löslichkeitsprodukt an, so dass die Auflösung nun durch den Volumentransport der Auflösungsprodukte von der Mineraloberfläche bestimmt wird.

Oft hängt der Konzentrationsgradient von den hydrodynamischen Bedingungen ab: (1) bei niedrigem Geschwindigkeitsunterschied zwischen Mineraloberfläche und Lösung, z.B. in statischen, ungerührten Systemen, bildet sich bei schnellen Oberflächenreaktionen ein Konzentrationsgradient aus, (2) bei hohem Geschwindigkeitsunterschied zwischen Mineraloberfläche und Lösung, z.B. bei hohen Fließ- oder Rührgeschwindigkeiten, ist oft die Oberflächenreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (advective Durchmischung). Speziell bei Partikeln $< 5\mu\text{m}$ ist es experimentell schwierig, einen Geschwindigkeitsunterschied zwischen Mineraloberfläche und Lösung herzustellen, da solche Partikel in der Regel auch in turbulenten hydrodynamischen Bedingungen einfach in den Turbulenzen mitschwimmen. Daher werden in makroskopischen Experimente im allgemeinen Korngrößenfraktionen größer $10\mu\text{m}$ verwendet.

Die diffusionsbestimmte Auflösungsrate kann unter diesen Bedingungen in geschlossenen Systemen (Batch-Experimenten) durch eine parabolische Funktion der Zeit beschrieben werden (Stumm, 1992):

$$\text{Rate} = dC/dt = k \cdot t^{-1/2}$$

mit

k	Ratenkonstante
dC/dt	Konzentrationsgradient

In einem geschlossenem System (Batchexperiment) steigt die Konzentration C_0 im Falle der transportkontrollierten Auflösung mit der Quadratwurzel der Zeit an:

$$C = C_0 + 2 kt^{1/2}$$

Bei optimalem Stoffaustausch sind die Auflösungsraten der meisten Silikate zu niedrig, um vom Massentransport der Reaktanden oder Produkte in der wäßrigen Phase abzuhängen. Der Prozeß der Oberflächenkomplexierung und der anschließenden Ablösung dieser Komplexe bestimmt daher überwiegend die Auflösungs-geschwindigkeit von Silikaten (Stumm, 1992). Unter natürlichen Bedingungen, wie sie in Böden herrschen, muss ein langsamer Abtransport der gelösten Stoffe berücksichtigt werden. Die hier vorgestellten Modelle der oberflächen- und der transportkontrollierten Auflösung beschreiben die theoretischen Extreme. In der Natur gibt es einen fließenden Übergang zwischen diesen Extremen. Daher sind viele natürliche Prozesse sowohl oberflächenkontrolliert als auch transportkontrolliert (mixed-reaction kinetics).

1.5. Auflösungskinetik von Chlorit

Im Gegensatz zu anderen Silikaten ist die Auflösungskinetik von Chlorit nur begrenzt in Durchflussexperimenten untersucht worden. Die meisten Arbeiten konzentrieren sich auf Mg-Clinochlorite oder Fe,Mg-Clinochlorite. Im sauren pH-Bereich wurden Auflösungsdaten aus der Freisetzungsrates von Silizium von verschiedenen Autoren in einer Größenordnung von 10^{-11} bei pH 3 bis 10^{-13} mol/m²s bestimmt (Tabelle 1). Die Reaktionsordnung in Bezug auf pH wurde im sauren pH-Bereich mit $n = 0,5$ für Mg-Chlorite bestimmt (May et al., 1995), während im basischen pH-Bereich das n bei $\sim 0,3$ für einen Mg,Fe-Chlorit lag. Die Stöchiometrie der Chloritauflösung wurde sowohl im basischen, wie auch im sauren pH-Bereich als inkongruent beschrieben. Während im sauren pH-Bereich die auf die Chloritzusammensetzung normierte Si-Rate wesentlich niedriger als die Mg-Rate war (May et al., 1995), wurde im basischen pH-Bereich eine höhere Rate aus den Si-Konzentrationen als aus den Mg, Fe und Al Konzentrationen berechnet (Rochelle et al., 1996).

Bisher sind wesentliche andere Faktoren in der allgemeinen Ratengleichung, wie zum Beispiel die reaktive Oberfläche und der geschwindigkeitskontrollierende Mechanismus, für Chlorit unbekannt.

Tabelle 1: In der Literatur veröffentlichte Auflösungsraten von Chlorit.

pH	Probe	Auflösungsrate [10^{-12} mol/m ² s]				
		Si	Al	Mg	Fe	Referenz
3,5	Chlorit (Zusammensetzung unbekannt)	0,14	----	----	----	Salmon et al. 2001
5,0	Mg-Clinochlorit (Mg _{9,8} Al _{1,8} Fe ²⁺ _{0,2} Fe ³⁺ _{0,2})[Si _{6,0} Al _{2,0} O ₂₀](OH) ₁₆	0,3	----	----	----	May et al. 1995
8,2	Mg-Chlorit (Mg _{9,8} Al _{1,4} Fe ²⁺ _{0,2} Fe ³⁺ _{0,2})[Si _{7,0} Al _{1,0} O ₂₀](OH) ₁₆	26	----	5,8	----	Malmström et al., 1996
7,7	Fe,Mg-Chlorit (source clay) (Mg _{5,36} Al _{2,62} Fe _{3,94})[Si _{5,56} Al _{2,46} O ₂₀](OH) ₁₆	0,35	----	0,25 0,50	----	Rochelle et al.,1996
9,9	Fe,Mg-Chlorit (source clay) (Mg _{5,36} Al _{2,62} Fe _{3,94})[Si _{5,56} Al _{2,46} O ₂₀](OH) ₁₆	1,00	----	0,50	----	Rochelle et al.,1996
12,5	Fe,Mg-Chlorit (source clay) (Mg _{5,36} Al _{2,62} Fe _{3,94})[Si _{5,56} Al _{2,46} O ₂₀](OH) ₁₆	6,00	1,50	----	0,20	Rochelle et al.,1996

1.6. Ausfällungskinetik von Ferrihydrit

Die Ausfällungskinetik von Ferrihydrit aus Fe(III)-Nitrat-Lösungen wurde von van der Woude et al. (1983a, 1983b, 1984a, 1984b) mit Titrationsexperimenten untersucht. Dabei zeigte sich, dass je nach Fe/OH Verhältnis Ferrihydrit (a) bei OH/Fe 0,25-0,75 Ferrihydrit nach einer Induktionszeit und (b) bei OH/Fe > 0,75 Ferrihydrit spontan ausfällt (Abb. 15. In ihrer Interpretation der Inkubationszeiten und der Ferrihydritwachstumskinetik wurde die Reaktion



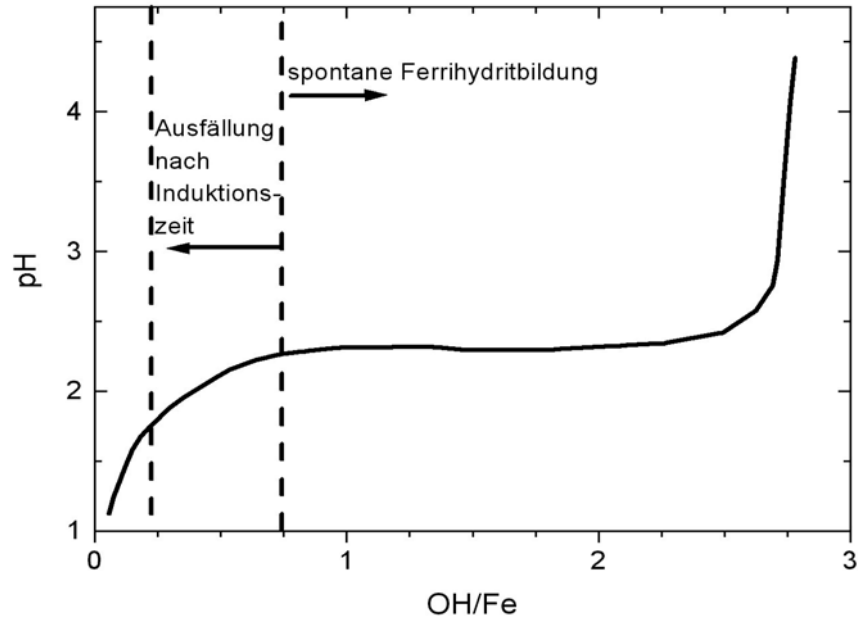


Abbildung 15: Verlauf des pH-Wertes als Funktion der (OH), welche mit Fe (III) reagiert haben ($6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$, nach van der Woude et al., 1983)

als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt postuliert. Spätere Veröffentlichungen haben unterschiedliche Pfade, welche monomere, dimere, und oligomere $\text{Fe}_x(\text{OH})_x$ -Spezies beinhalten, für die Bildung von Ferrihydrat aus der Lösung postuliert. Erst der Einsatz von Mössbauer-Spektroskopie und EXAFS hat zu eindeutigen Ergebnissen geführt (Schwertmann, 1999). Danach bilden sich bei Fe/OH-Verhältnissen $< 0,5$ dimere Eisenspezies $\text{Fe}_2(\text{OH})_2$, während sich bei OH/Fe-Verhältnissen $> 0,5$ sehr schnell polymere Eisenspezies bilden. Trimere, tetrameren usw. Fe-Spezies, die z.B. von Schneider & Schwyn (1987) postuliert worden waren, konnten nicht nachgewiesen werden. Das bedeutet, dass bei steigendem OH/Fe-Verhältnis die Polymerisation sehr schnell einsetzt, und wenn überhaupt, Spezies mit einer niedrigen Molarität nur für sehr kurze Zeit existieren.

Alterung von Ferrihydrat – Zu Beginn der Ausfällung bildet Ferrihydrat sich als sphärisches Kolloid mit einem Durchmesser von 1,5-3nm. Mit zunehmender Alterung bilden diese Kolloide stäbchenförmige Aggregate („rods“, Murphy et. al., 1976), welche aus 2 bis 5 der ursprünglichen Kolloide bestehen. Die stäbchenförmigen Aggregate verbinden sich wiederum zu „Rafts“ (eng. Floß). Diese wandeln sich je nach pH-Wert und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ entweder in Hämatit oder in Goethit um. Neuere Veröffentlichungen sehen in der Aggregatbildung den entscheidenden Schritt („Precursor“) für die Umwandlungen von Ferrihydrat in Hämatit bzw. Goethit (Schwertmann et. al., 1999).

2. Probenpräparation und Experimente

2.1. Charakterisierung der Chloritproben

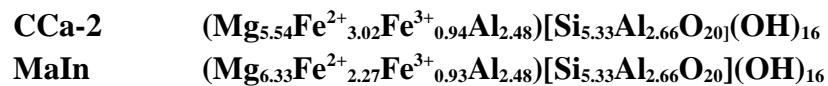
Für alle im Folgenden vorgestellten Experimente wurden möglichst reine Chloritproben als Ausgangsmaterial benötigt. Daher wurden zwei sehr reine Fe,Mg-Chlorite verwendet: (1) ein Fe,Mg-Chloritstandard **CCa-2** der Clay Minerals Society of America vom Flagstaff Hill, Kalifornien und als Vergleichsprobe (2) ein Fe,Mg-Chlorit aus Mangalapur, Indien (**MaIn**), der vom Mineralogischen Museum der Universität Münster bezogen wurde. Beide Proben sind Chloritschiefer.

Die Chloritproben wurden mit Röntgenpulver-Diffraktometrie (XRD), Elektronenstrahlmikrosonde (EMS) und Rasterlektronenmikroskop (REM) auf Verunreinigungen untersucht. Innerhalb der Detektionsgrenze des XRD (ca. 5%) sind beide Proben reine Fe,Mg – Clinochlorite. Untersuchungen mit der EMS zeigten allerdings kleinere Anteile von Illmenit (<1 %) und Titanit (nur im CCa-2). Die chemische Zusammensetzung (Tabelle 2) wurde aus einer Kombination von EMS und Titration von FeO mit Kaliumdichromat bestimmt (Methode im Detail beschrieben in Herrmann, 1975).

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Chloritproben

	CCa-2	MaIn
SiO ₂	26,15	26,83
Al ₂ O ₃	21,13	21,64
Fe ₂ O ₃	5,93	6,07
FeO	17,20	13,3
MgO	17,73	20,67
Glühverlust	9,23	9,95
Σ	97,37	98,46

Aus der chemischen Zusammensetzung wurde eine Strukturformel für die entsprechende Chloritprobe berechnet (Spears, 1995):



2.1.1. Kationenverteilung innerhalb der Chloritstruktur

Die Kationenverteilung innerhalb der Chloritstruktur spielt bei der Interpretation der makroskopischen Auflösungsexperimente eine wesentliche Rolle. Erst mit einem Strukturmodell für die verwendeten Chlorite ist es möglich, Unterschiede in den Auflösungsraten unterschiedlicher Elemente der Reaktivität unterschiedlicher struktureller Einheiten, wie zum Beispiel der TOT- oder der Bruzitschicht zuzuordnen.

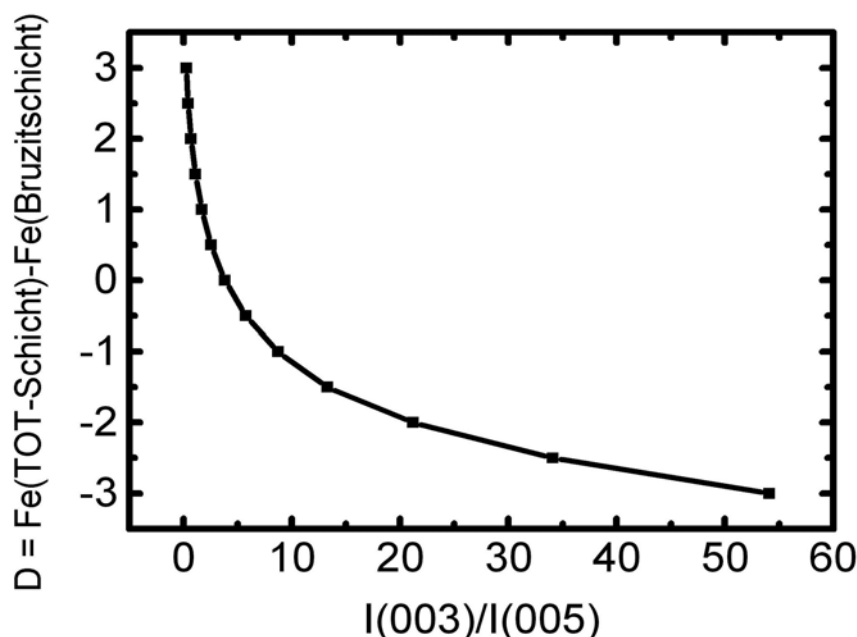


Abbildung 16: Zusammenhang zwischen der Symmetrie der Eisenverteilung und den Intensitäten $I(003)$ und $I(005)$ (für Cu $K\alpha$ -Röntgenquelle, nach Moore & Reynolds, 1997; Brindley & Brown, 1980)

Strukturverfeinerungen für Chlorit aus XRD und Mössbaueruntersuchungen gaben Hinweise auf eine systematische Verteilung der Kationen in der Chloritstruktur (Joswig et al., 1980; Rule and Bailey, 1987; Lougear et al., 2000). Si befindet sich demnach immer in tetraedrischer Umgebung. Die in der Tetraederschicht $(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}$ auf acht fehlenden Si werden durch Al aufgefüllt (Bailey, 1988). Die restlichen Al sind oktaedrisch koordiniert und befinden sich in der Regel in der Bruzitschicht, um energetisch ungünstige Al-O-Al-Bindungen zu vermeiden. Eisen ist grundsätzlich oktaedrisch koordiniert und kann sich sowohl in der TOT, als auch in der Bruzitschicht befinden. Der Gehalt an schweren Atomen und ihre Verteilung zwischen TOT und Bruzitschicht hat einen messbaren Einfluss auf die Intensitäten der (00l) Basisreflexe in Röntgenbeugungsdiagrammen von Chlorit. Basierend auf theoretischen Überlegungen, die darauf beruhen, dass der Strukturfaktor bei der Röntgenbeugung eine Funktion der Ordnungszahl ist, entwickelten Brindley und Brown (1984) ein Modell, aus dem die Verteilung der schweren oktaedrisch koordinierten Atome zwischen Bruzitschicht und TOT-Schicht berechnet werden kann. Da Fe in den in dieser Arbeit verwendeten Chloriten das einzige schwere Element ist, wurde die Eisenverteilung zwischen TOT und Bruzitschicht aus den $I(003)/I(005)$ XRD-Intensitäten entsprechend diesem Modell abgeschätzt (Abb. 16, Moore & Reynolds, 1997).

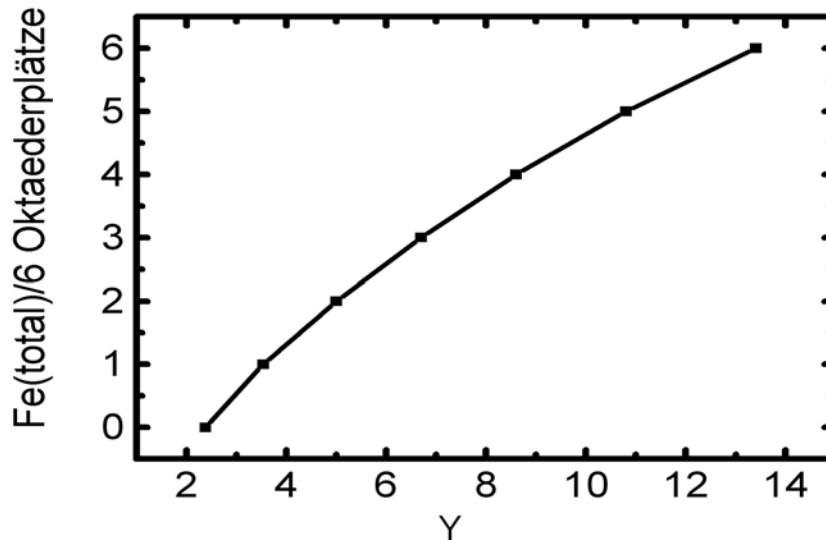


Abbildung 17: Zusammenhang zwischen dem Gesamteisengehalt und den XRD-Intensitäten $I(002)$, $I(004)$ und $I(003)'$ (nach Moore & Reynolds, 1997).

Der Gesamteisengehalt Y kann aus dem folgenden Intensitätsverhältnis bestimmt werden (Brindley & Brown, 1984; Abb. 17 nach Moore & Reynolds, 1997):

$$Y = \frac{I(002) + I(004)}{I(003)'}$$

mit

$$I(003)' = \frac{I(003)(114)^2}{114 - 12,1D}$$

Der aus den Röntgenintensitäten und aus der Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse bestimmte Gesamteisengehalt der Chloritproben stimmt innerhalb eines Fehlers von ca. 2% bei beiden Chloriten gut überein (Röntgenintensitäten etc.: siehe Anhang).

Mössbaueruntersuchungen und quantenmechanische Modellrechnungen ergaben, dass sich das Fe^{2+} mit großer Wahrscheinlichkeit auf den M1 und M2 Plätzen der TOT-Schicht befindet (Lougear et al., 2000). Magnesium wird auf die Plätze verteilt, die nach der Verteilung von Fe und Al übrig bleiben. Die resultierende Kationenverteilung ist Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Kationenverteilung der beiden Chloritproben

Atomanzahl in der TOT-Schicht	Si ^[4]	Al ^[4]	Mg ^[6]	Fe(II) ^[6]	Fe(III) ^[6]
CCa-2	5,33	2,67	3,38	1,68	0,94
MaIn	5,33	2,67	3,44	1,67	0,89
Atomanzahl in der Bruzitschicht	Al ^[6]	Mg ^[6]	Fe(II) ^[6]	Fe(III) ^[6]	
CCa-2	2,48	2,16	1,34	---	
MaIn	2,47	2,89	0,64	---	

2.1.2. Präparation der Pulverproben

Die Proben, welche ursprünglich als Chloritschiefer vorlagen, wurden durch Aufheiz- und Abkühlzyklen (Flüssigstickstoff bis Raumtemperatur) und Sieben schonend zu Pulverproben aufbereitet, die dann sowohl in den makroskopischen als auch in den

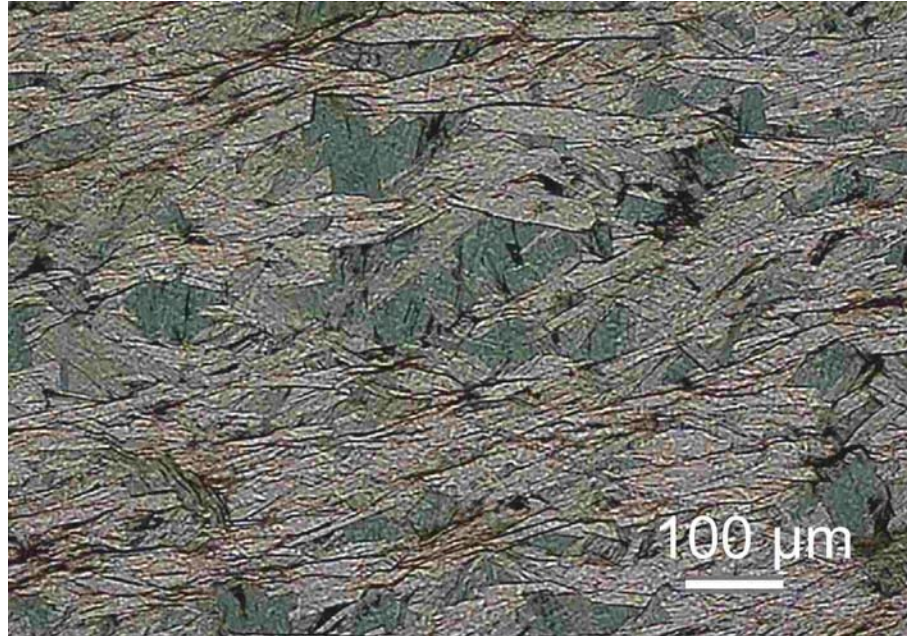


Abbildung 18: Lichtmikroskopbild von einem Dünnschliff der Chloritprobe CCa-2

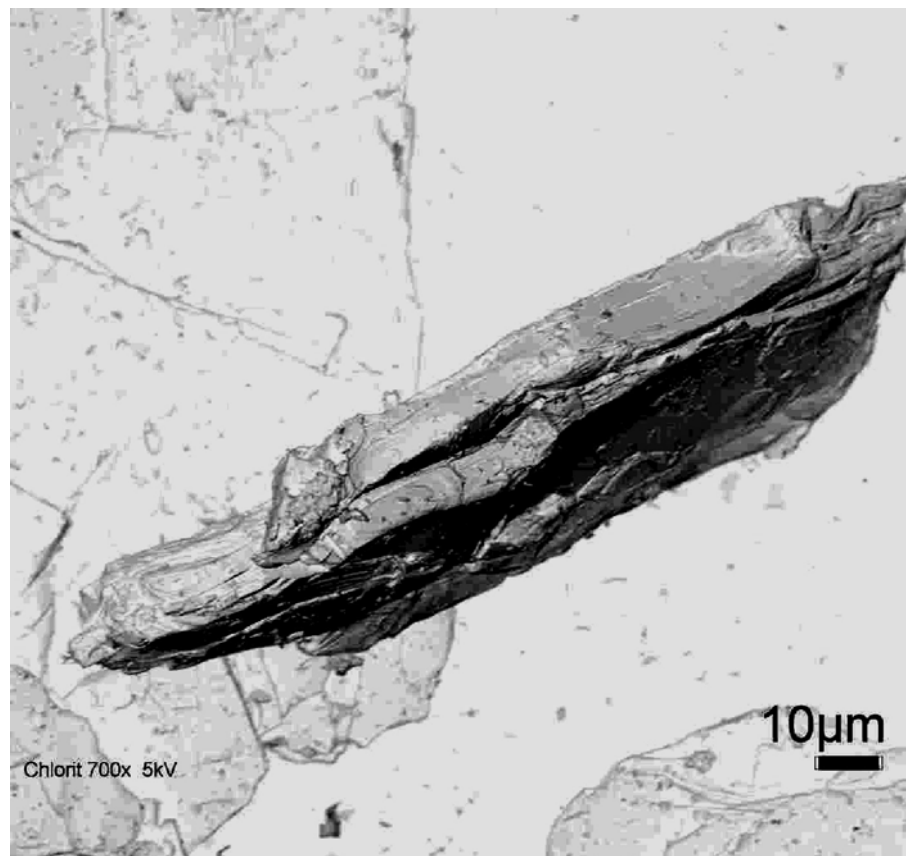


Abbildung 19: REM-Aufnahme eines Chloritpartikels nach der Präparation (Kohlenstoffbedampfung, $U = 5\text{kV}$)

mikroskopischen Experimenten verwendet wurden. In der Regel wurde die Korngrößenfraktion 63-200 μm verwendet. REM-Untersuchungen an der verwendeten Chloritproben ergaben keinen Hinweis auf Verunreinigungen, wie sie in der ursprünglichen Probe vorhanden sind. Daher ist zu vermuten, dass Ilmenit und Titanit in den anderen Korngrößenfraktionen angereichert worden sind.

2.1.3. Die spezifische Oberfläche der Chloritproben

Die Kinetik von oberflächenreaktionen-kontrollierten Auflösungsreaktionen ist eine Funktion der Anzahl reaktiver Plätze an der Mineraloberfläche. Nach der Theorie des aktivierten Übergangszustands ist die Anzahl reaktiver Plätze an der Mineraloberfläche abhängig von der Dichte reaktiver Oberflächenplätze und der Größe der Oberfläche, welche diese Plätze enthält (Nagy, 1995).

In der Literatur gibt es unterschiedliche Ansätze, die Größe der Mineraloberfläche zu bestimmen. In Arbeiten, in denen die Auflösung von Einkristallen beobachtet wurde, wurde die Rate auf eine geometrische Oberfläche (geometric surface area, GSA) bezogen. Die GSA wurde aus der Länge, Höhe und Breite einzelner Kristalle mit dem Lichtmikroskop oder dem REM bestimmt (z.B. Turpault & Trotignon, 1994). Für Pulverproben ist es üblich, die spezifische Oberflächen über BET-Gasadsorptionsmethoden zu bestimmen (Brunauer et al., 1938).

Im allgemeinen wird in makroskopischen Arbeiten zur Minerauflösung angenommen, dass die Auflösungsrate direkt proportional zur BET-Oberfläche ist (May et al., 1995; Malmström et al., 1996; Malmström & Banwart, 1997; Cama et al., 1999; Metz & Ganor, 2001). Allerdings gibt es zahlreiche Beispiele, bei denen kein linearer Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche und Auflösungsrate nachgewiesen werden konnte. In diesem Fall ist die reaktive Oberfläche also nicht mit der Gesamtoberfläche korreliert, wie sie nach der BET-Oberfläche bestimmt wird (verschiedene Beispiele hierfür sind in Brantley & Chen (1995) beschrieben). Daher wurden für die verwendeten Chloritproben nicht nur die initiale N_2 -BET-Oberfläche, sondern auch die GSA und die Oberflächenrauigkeit bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit wird berechnet als Verhältnis BET-Oberfläche/GSA (Helgeson et al., 1984).

Die BET-Oberfläche der verwendeten Chloritproben wurde mittels N_2 -BET Methode bestimmt: CCa 2 1,1 ($\pm 0,1$) m^2/g ; MaIn 1,6 ($\pm 0,16$) m^2/g . Die GSA der Chloritprobe CCa 2 wurde aus REM Untersuchungen der Korngrößenfraktion 63 bis 200 μm bestimmt, und schwankt zwischen 0,06 m^2/g für große Partikel und 0,19 m^2/g . Die durchschnittliche GSA dieser Korngrößenfraktion liegt bei 0,12 ($\pm 0,05$) m^2/g . Daraus ergibt sich eine Oberflächenrauigkeit von 9 (± 3) für dieser Probe. REM und AFM Untersuchungen an frischen Chloritproben ergaben, dass die (001)-Basisflächen sehr glatt sind, abgesehen von Rissen in der Oberfläche, die weniger als 1% der Basisoberflächen ausmachen. Daher ist es wahrscheinlich, dass die hohe Oberflächenrauigkeit von den gebrochenen Kantenflächen der Chlorite verursacht wird.

Neuere Veröffentlichungen zur Auflösungskinetik von Schichtsilikaten deuten darauf hin, dass für viele Schichtsilikate die Kantenflächen die reaktive Oberfläche darstellen

(Rufe & Hochella, 1999; Bosbach et al., 2000; Bickmore et al., 2001). Die Kantenflächen machen bei der Chloritprobe CCa 2 etwa 20% der GSA aus, während die (001) Basisflächen ca. 80 % der GSA ausmachen.

2.2. Experimenteller Aufbau der makroskopischen Auflösungsexperimente

Makroskopische Auflösungsexperimente wurden in Durchfluss-Reaktoren durchgeführt, um die Mobilisierung verschiedener Elemente aus der Chloritstruktur bei konstanten Bedingungen, z.B. pH, Ionenstärke, zu untersuchen. Dabei wurde ein Durchflussreaktor verwendet, der im Rahmen dieser Doktorarbeit weiterentwickelt worden ist (Abb. 20,21). Während des Experiments reagiert die Probe mit wässrigen Lösungen, die mittels einer Peristaltikpumpe durch den Reaktor mit einem Innenvolumen von ca. 45 ml gepumpt werden. Dabei wird die Lösung von einem schwebend gelagerten Magnetrührer mit einer Geschwindigkeit von ca. 1000 U/min durchmischt. Zwei Millipore Filter (Typ: HVLP) mit einer Porengröße von 0,45 μm halten die Probe im Reaktor. Typische Durchflussexperimente wurden über Zeiträume von mindestens 200 Stunden durchgeführt. Die einfließenden Lösungen wurden aus Milli-Q-Wasser (Widerstand: 18,2 $\text{m}\Omega$), hochreiner HCl (Merck) bzw. NaOH (CO_2 -frei, Baker) und NaClO_4 (99,9%, Merck) hergestellt. Die Proben für die Elementanalytik wurden periodisch in Polyethylenbehältern genommen und direkt angesäuert. Im Gegensatz zu einem statischen (Batch-)Experiment, bei dem kein Flüssigkeitsaustausch während des Experiments stattfindet, kann bei einem dynamischen Durchflussexperiment entweder die Bildung von Sekundärphasen unterbunden werden oder gezielt durch die Zugabe von Fe, Si etc. zu der einfließenden Lösung kontrolliert werden. Die Konzentrationen der Elemente Mg, Al, und Fe wurden mit ICP-MS, die von Fe (als Vergleichsmessungen) und Si kolorimetrisch bestimmt (Einzelheiten: siehe Anhang). Eine Auflösungsrate kann

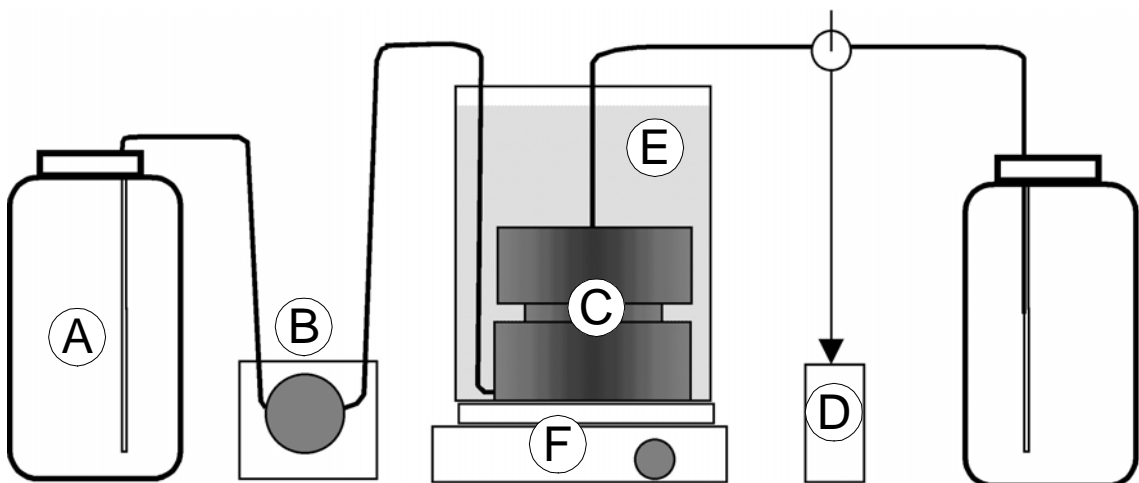


Abbildung 20: Experimenteller Aufbau der Durchflussexperimente. (A) Einfließende Lösung mit der Konzentration c_{in} , (B) Peristaltikpumpe, (C) Durchflussreaktor mit Chloritprobe, (D) Probe mit der Konzentration c_{out} . Die Experimente werden in einem auf 25 °C temperierten Wasserbad (E) durchgeführt. Dabei treibt der Magnetrührer (F) einen schwebend gelagerten Rührer innerhalb des Durchflussreaktors an.

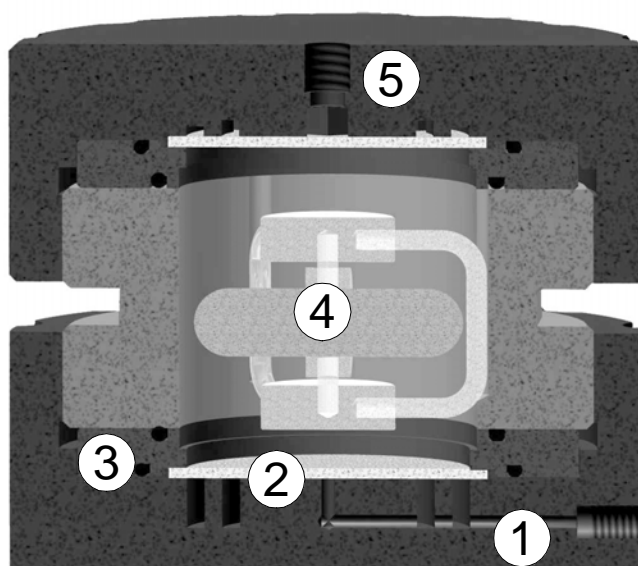


Abbildung 21: Detailzeichnung des Durchflussreaktors. (1) Unterteil mit Flüssigkeitseinlass (Plexiglas); (2) Filterhalter (HDPE); (3) O-Ring (Viton®); (4) gelagerter Magnetrührer (Teflonbeschichtet); (5) Oberteil mit Flüssigkeitsauslass (Plexiglas).

aus den Elementkonzentrationen wie folgt berechnet werden (Chou & Wollast, 1984; Knauss & Wollery, 1989; Nagy et al, 1991; Nagy & Lasaga, 1992):

$$R = -\frac{dc_i}{dt} \cdot \frac{V}{A \cdot m \cdot v_i} - \frac{F}{A \cdot m \cdot v_i} \cdot \Delta c_i$$

mit

F	Pumprate
A	spezifische Oberfläche
m	Masse an Chlorit im Reaktor
v_i	Mol des Elements i in 1 Mol Chlorit
Δc_i	Konzentrationsdifferenz zwischen einfließender und ausfließender Lösung des entsprechenden Elements i
V	Innenvolumen des Durchflussreaktors, 45 ml

Bei den experimentellen Bedingungen der hier vorgestellten Ergebnisse kann der erste Term der Gleichung vernachlässigt werden, da das dc/dt sehr klein ist.

Daher kann man die obige Gleichung vereinfachen zu:

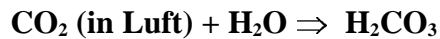
$$R = -\frac{F}{A \cdot m \cdot v_i} \cdot \Delta c_i$$

Die Reaktionsrate wurde auf die spezifische Oberfläche und die chemische Zusammensetzung des entsprechenden Chlorits normiert, um einen Vergleich der Auflösungsraten verschiedener Kationen zu ermöglichen.

Durch Einstellen der Pumprate (typischerweise: 0,5-1 ml/min) und die Einwaage der Chloritprobe (0,5 g) wird gewährleistet, dass der Konzentrationsgradient zwischen

einfließender und ausfließender Lösung sehr klein bleibt und die Reaktion unter kontrollierten Bedingungen ablaufen kann. Die Aktivierungsenergie für die Auflösung von Schichtsilikaten liegt im allgemeinen in der Größenordnung von 40 bis 70 kJ/mol (Nagy, 1995) Schon kleine Variationen in der Temperatur, z.B. +/- 2,5 °C können so zu einer Verdopplung/Halbierung der Auflösungsrate führen. Deshalb wurde der Durchflussreaktor auf 25 °C (+/- 0,5 °C) temperiert (Abb. 20).

Im Gegensatz zum sauren pH-Bereich stellt die Gegenwart von CO₂ im basischen pH-Bereich ein experimentelles Problem dar. Das atmosphärische CO₂ steht im Gleichgewicht mit der H₂CO₃ in der Lösung gemäß folgender Gleichung:



H₂CO₃ ist eine schwache Säure und wirkt neutralisierend. Im Kontakt mit Luft wird durch die Gegenwart von CO₂ ständig H₂CO₃ nachgeliefert, was zu einer Drift des pH-Wertes in Richtung neutralen pH-Bereich führt. Zusätzlich stellt die potentielle Ausfällung von Carbonaten ein experimentelles Problem dar.

Es gibt zwei Möglichkeiten, diese pH-Drift zu kontrollieren. Zum einen kann der pH-Wert über die Zugabe von Puffern geregelt werden. Da diese Puffer aber eine zusätzliche chemische Komponente darstellen, stören sie bei den Auflösungs-experimenten. Die Auflösungsexperimente im basischen pH-Bereich wurden daher zum Teil unter einer Argonatmosphäre in einer Handschuhbox durchgeführt (Abb. 22). Da diese Experimente sehr zeitaufwendig sind, wurden auch Experimente auf dem Labortisch durchgeführt. Bei diesen Experimenten wurden zuerst das komplette Durchflusseperiment mit Argon gespült. Während der Experimente wurde die einfließende Lösung kontinuierlich mit ca. 10 l/h Argon gespült. Eine Überprüfung des pH-Wertes während der Experimente zeigte, dass keine nennenswerte pH-Drift auftrat.

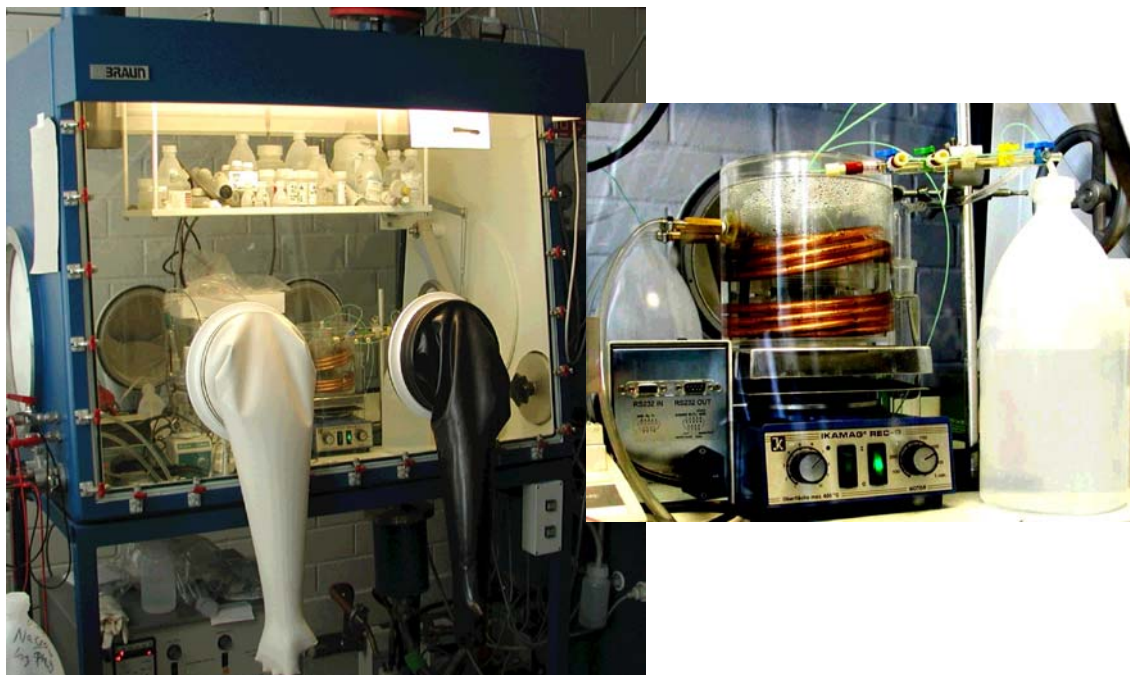


Abbildung 22: Schutzgasbox mit Durchflussexperiment. Die Durchflussexperimente im basischen pH-Bereich wurden unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, um einen Einfluß von CO₂ und Carbonat auf die Experimente zu vermeiden. Rechtes Bild: Nahaufnahme des Durchflussexperiments.

2.2. Experimenteller Aufbau der Titrationsexperimente zur Ferrihydritausfällung

Die Ausfällungskinetik von Ferrihydrit wurde mit Hilfe eines Titrationsexperiments durchgeführt, welches aus im wesentlichen aus einem Titrationsautomaten Metrohm S-Titrino 709 mit zugehöriger Computersteuerung besteht (Abb. 23). Für die pH-Wert Messung wurde eine Ross-Elektrode verwendet, die an den Titrationsautomaten angeschlossen war. Mit Hilfe der Computersteuerung war es möglich, gleichzeitig die Zugabemenge an Lösung und die Spannung an der Ross-Elektrode einzulesen. Da eine genaue Bilanzierung der verbrauchten [OH⁻] im Verhältnis zu der gemessenen [H⁺] Konzentration für diese Experimente nötig ist, wurde nicht mit pH-Puffern kalibriert, sondern eine Kalibration [H⁺] gegen Elektrodenspannung mit 5 Standards bei der entsprechenden Ionenstärke durchgeführt.

Die NaOH-Lösungen wurden unter Argonatmosphäre aus CO₂-freier NaOH (ultrapur, Baker) und Milli-Q-Wasser hergestellt, welches vorher mit Argon entgast worden ist. Die Fe(III)-Lösungen wurden aus Fe(NO₃)₃ (99,9%, Merck) und HNO₃ (ultrapur, Merck) präpariert. Die Ionenstärke wurde mit NaNO₃ (99,9%, Merck) eingestellt. Um Einflüsse von CO₂ und Carbonat auf die Ferrihydritbildung auszuschliessen, wurden alle Lösungen unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt und umgefüllt. Während der Experimente wurde kontinuierlich Ar durch die Fe(III)Lösung geleitet. Die NaOH wurde unter Argon abgefüllt, so dass während der Titrationsexperimente das Schutzgas eine pH-Drift verhinderte. Luft, die während der Experimente zum Volumenausgleich in das Teflonvorratsgefäß einfluss, wurde durch einen Sorbenten (BaSO₄) geleitet, der das CO₂ herausfiltert.

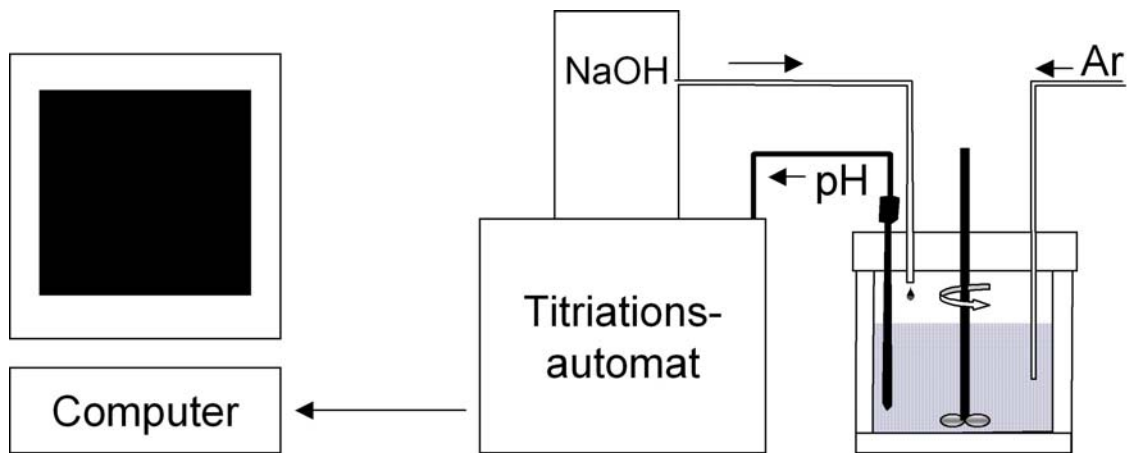


Abbildung 23: Experimenteller Aufbau der Titrationsexperimente

2.3. Analyse der Chloritauflösung mittels Rasterkraftmikroskopie

Zusätzlich zu den makroskopischen Experimenten wurden mikroskopische Auflösungsexperimente mit dem Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Experimente ist, dass Vorgänge auf der Mineraloberfläche im molekularen Maßstab abgebildet und quantifiziert werden können.

Bei dem Rasterkraftmikroskop (AFM) wird die Probenoberfläche von einer sehr scharfen Spitze, die am Ende einer Blattfeder (engl. cantilever) mit definierter Federkonstante (0,6 N/m) sitzt, abgetastet. Dabei wird die Spitze der Probenoberfläche so weit genähert, bis es zu lokalen Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe kommt. Diese Wechselwirkungen führen zu einer elastischen Auslenkung des Cantilevers, die dem Hook'schen Gesetz folgt. Ein Laser-Photodetektor-System detektiert die Auslenkung des Cantilevers (Abb. 24). Die Kommunikation zwischen Photodetektor und einem Piezosystem, welches die Probe in x,y, und z-Richtung bewegt, wird durch einen Regelkreis (Controller) gesteuert. Mit dem AFM können Höhenunterschiede auf Probenoberflächen mit einer Genauigkeit von bis zu 0,1 Angström gemessen werden.

Ein Rasterkraft-Mikroskop kann in unterschiedlichen Betriebsarten betrieben werden. Der Abstand zwischen Probe und Spitze, das Spitzenmaterial und die Federkonstante bestimmen, ob die Probe mit oder ohne physikalischen Kontakt abgerastert werden soll. Die Chlorit-Auflösungsexperimente wurden mit Si-Einkristallspitzen im tapping mode durchgeführt. Bei dieser Betriebsart werden die lateralen Wechselwirkungen, die durch den ständigen Kontakt von Probe und Spitze auftreten, und damit auch eine mögliche Erhöhung der Auflösungsrate durch die AFM-Messung, minimiert. Si-Einkristallspitzen zeichnen sich durch einen besonders kleinen Endradius von ca. 10 nm aus

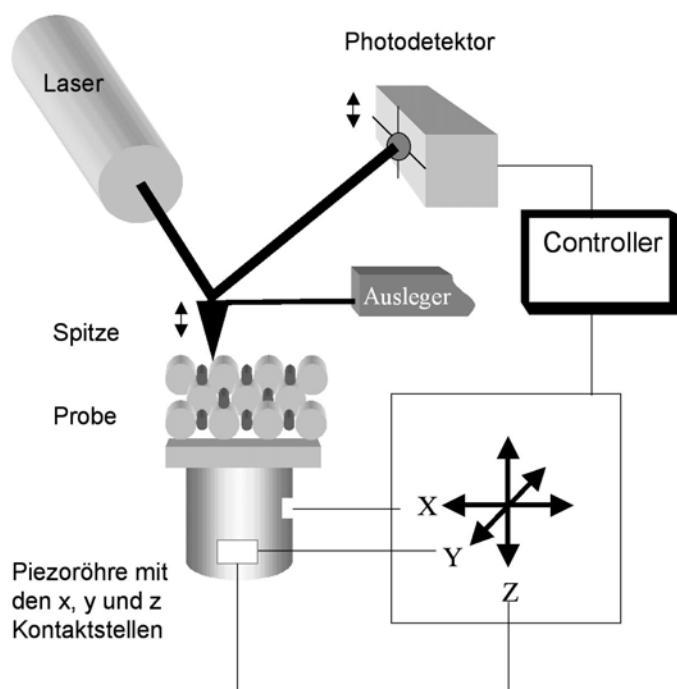


Abbildung 24: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops

(<http://www.di.com>). Sie sind daher besonders gut zur Messung der Nanotopographie von Mineraloberflächen geeignet.

Auflösungsexperimente mit Chlorit - AFM-Messungen können sowohl auf trockenen Proben, als auch in Flüssigkeiten durchgeführt werden. Für die Messungen in Flüssigkeiten wurde eine geschlossene Flüssigkeitszelle benutzt (Abb. 25). Für die Auflösungsexperimente wurde Chlorit fixiert, indem eine Suspension (0,15 g/l) auf einen Probenhalter gegeben wurde, der mit einer dünnen Schicht Tempfix© (Neubauer Chemikalienhandel) belegt war. Tempfix ist ein thermoplastisches Poymer, das bei ca. 100 °C klebrig wird und sich gegenüber Säuren und Basen ähnlich inert verhält wie zum Beispiel Polyethylenkunststoffe. Als Ergebnis dieser Präparation waren die Chloritpartikel parallel zur Basisfläche am Substrat befestigt.

Die Veränderungen an der Partikeloberfläche wurden mit Hilfe der Programme WSxM (Nanotech electronica, Spanien) und imagetool analysis (UTHSCSA, Texas) quantifiziert. Die Auflösungsrate wird aus AFM-Daten wie folgt berechnet (Rufe & Hochella, 1999):

$$R = \frac{\Delta V / V_m}{SA \cdot t}$$

mit

R	Auflösungsrate [mol/m ² s]
ΔV	Volumen Chlorit, das zwischen 2 Messungen zum Beispiel von einer Ätzgrube entfernt worden ist
V_m	Molvolumen von Chlorit
t	Zeitintervall zwischen 2 Messungen
SA	Oberfläche, berechnet aus: Länge x Höhe der entsprechenden molekularen Stufen.

Die Auflösungsraten wurden auf die initiale Kantenfläche (edge surface area, ESA) der entsprechenden molekularen Stufe normiert, die aus der ersten Messung einer Sequenz bestimmt wurde.

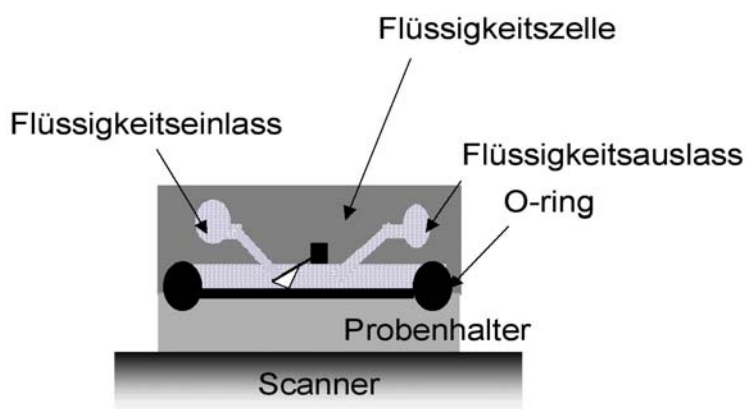


Abbildung 25: Schematische Darstellung der verwendeten Flüssigkeitszelle

3. Ergebnisse und Diskussion

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Auflösungskinetik von Chlorit. Um Information über die Auflösungsrate, die Stöchiometrie der Chloritauflösung und den reaktionskontrollierenden Mechanismus zu erhalten, wurden sowohl Durchfluss-experimente als auch AFM-Experimente mit Chlorit bei unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt.

3.1. Durchflusseexperimente mit Chlorit

3.1.1. Initiale Phase und stationärer Zustand

Die zeitliche Entwicklung der Auflösungsrate als Funktion der Zeit (Abb. 26) zeigt den für Schichtsilikate typischen Verlauf (z.B. Malmström & Banwart, 1997; Metz & Ganor, 2001): Nach einer **initialen Phase mit erhöhten Raten**, die typischerweise je nach experimentellen Bedingungen 50 bis 100 Stunden dauert folgt ein **stationärer Zustand** (engl. steady state) mit einer zeitunabhängigen Auflösungsrate.

Die erhöhten initialen Auflösungsraten werden im allgemeinen der Auflösung an Nicht-Gleichgewichts-Oberflächenplätzen (high energy sites), gestressten Bereichen in großen Partikeln und der Auflösung von sehr kleinen Partikeln in Zusammenhang gebracht (Chou & Wollast, 1984; Knauss & Wollery, 1989; Wherli, 1989; Casey & Bunker, 1990). Der stationäre Zustand in den hier vorgestellten Experimenten wurde erreicht, wenn die Auflösungsrate als Funktion der Zeit innerhalb des experimentellen Fehlers konstant blieb (Abb. 26, heller Bereich). Alle nachfolgend bestimmten Auflösungsraten sind Raten, die im stationären Zustand bestimmt worden sind.

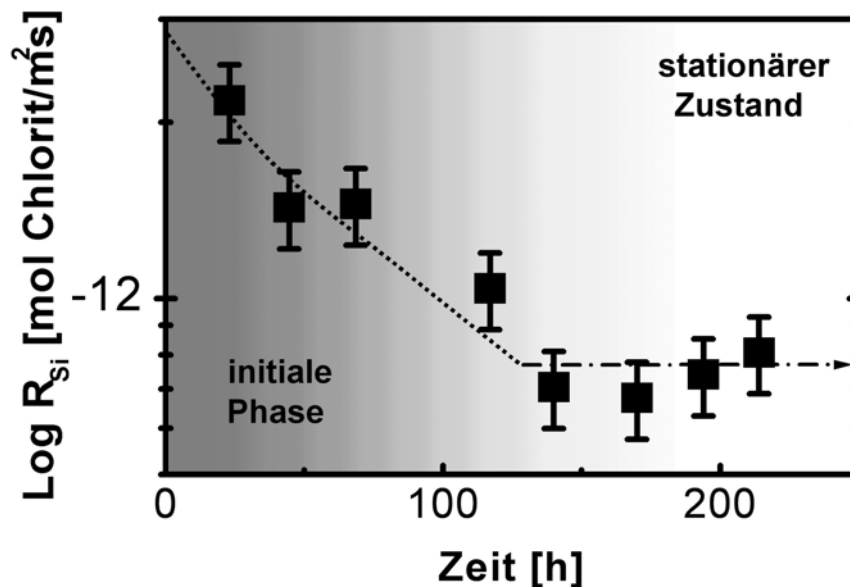


Abbildung 26: Zeitliche Entwicklung der Auflösungsrate während eines Durchflusseexperimentes mit Chloritprobe CCa-2 bei pH 11 und 25 °C.

3.1.2. Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Si-Rate wird bei der Auflösung von Silikaten im allgemeinen als Maß für die Auflösung des Gesamtminerals gesehen, da im stationären Zustand für viele Silikate eine kongruente Auflösung beobachtet worden ist (Oelkers, 2001). Die für Chlorit beobachteten Auflösungsrate lagen je nach pH-Wert in einem Bereich von $3 \cdot 10^{-12}$ bis $4 \cdot 10^{-13}$ mol/m²s. Die pH-Abhängigkeit der Si-Rate hat dabei den klassischen V-förmigen Verlauf, wie er für viele Silikate beobachtet worden ist (Abb. 27).

Die pH-Abhängigkeit von oberflächenkontrollierten Auflösungsrate weit ab vom Gleichgewicht wird oft durch die folgende empirische Ratengleichung beschrieben (Blum & Lasaga, 1988; Stumm & Wollast, 1990):

$$R = k_H[H^+]^m + k + k_{OH}[H^+]^n$$

mit	k_H, k, k_{OH}	Reaktionskonstanten
	m, n	Reaktionsordnung

Die Reaktionsordnung m für den sauren pH-Bereich wurde durch lineare Regression der in Abb. 27 dargestellten Raten als $0,23 (\pm 0,06)$ bestimmt. Das ist sehr ähnlich, wie die Reaktionsordnung, die für Mg-Chlorit in HNO₃ bestimmt wurde ($m \sim 0,3$; Gustavson et al., 2003), aber erheblich niedriger als das $m \sim 0,5$, welches für Mg-Chlorit in H₂SO₄ bestimmt wurde (May et al., 1995).

Für den basischen pH-Bereich wurde ein n von $0,15 (\pm 0,06)$ bestimmt. Dieses n ist zwar deutlich niedriger als das von Rochelle et al. (1996) bestimmte, basiert aber auf wesentlich mehr Messpunkten. Zusätzlich wurden die Experimente von Rochelle et al.

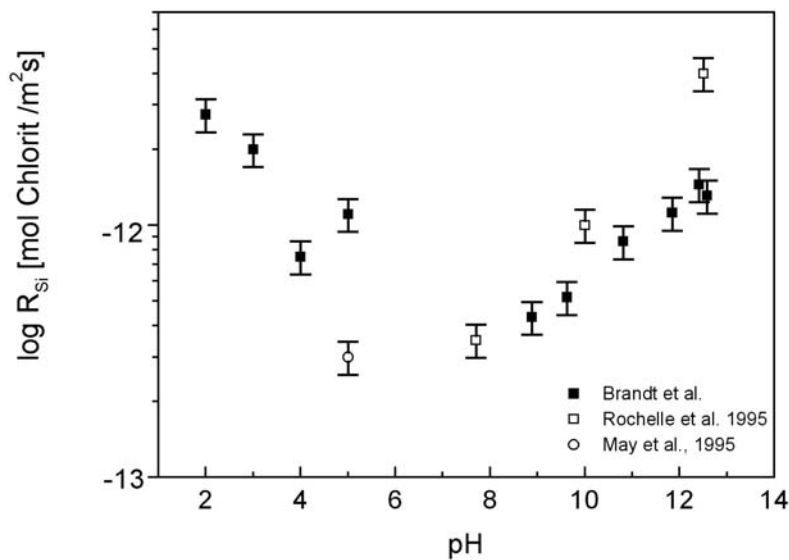


Abbildung 27: Abhängigkeit der Si-Auflösungsrate von Chloritprobe CCa-2 (Brandt et al.) und von anderen Chloriten als Funktion des pH-Wertes.

nicht unter kontrollierten Sauerstoff- und Kohlendioxidbedingungen durchgeführt. Trotzdem sind zwei der drei Messpunkte von Rochelle et al. (Abb. 27) in sehr guter Übereinstimmung mit in dieser Arbeit gemessenen Auflösungsdaten, so dass das höhere n auch ein Effekt eines Ausreißers sein kann.

3.1.3. Stöchiometrie der Chloritauflösung

Für viele Schichtsilikate wurde nach Erreichen des stationären Gleichgewichts eine kongruente Auflösung beobachtet (Carroll & Walther, 1990; Nagy et al., 1991; Cama et al., 1994; Metz & Ganor, 2001). Nicht-kongruente Auflösung ist dagegen typisch für die initiale Phase von Auflösungsexperimenten (Carroll-Webb & Walther, 1988; Nagy, 1995; Oelkers, 2001). Für Schichtsilikate mit zwischengelagerten Kationen, wie zum Beispiel Biotit wurde eine inkongruente Auflösung in Verbindung mit der Umbildung zu Vermikulit beobachtet (Malmström & Banwart, 1997).

Obwohl für viele Silikate eine stöchiometrische Auflösung beobachtet worden ist, stellt der Chlorit mit seiner Kristallstruktur, in der die TOT-Schicht einerseits und die Bruzitschicht andererseits zwei nur über elektrostatische Bindungen verbundene Untereinheiten bilden, einen Sonderfall dar. Abbildung 28 zeigt deutlich, dass für den Chlorit CCa-2 über einen großen pH-Bereich eine nicht-stöchiometrische Auflösung zu beobachten ist. Drei Fälle sind in Abhängigkeit vom pH-Wert zu unterscheiden:

- $\text{pH} < 5$: bevorzugte Freisetzung oktaedrisch koordinierter Kationen
- $\text{pH} 5$ bis $\text{pH} 10$: kongruente Freisetzung aller Kationen
- $\text{pH} > 10$: bevorzugte Freisetzung tetraedrisch koordinierter Kationen

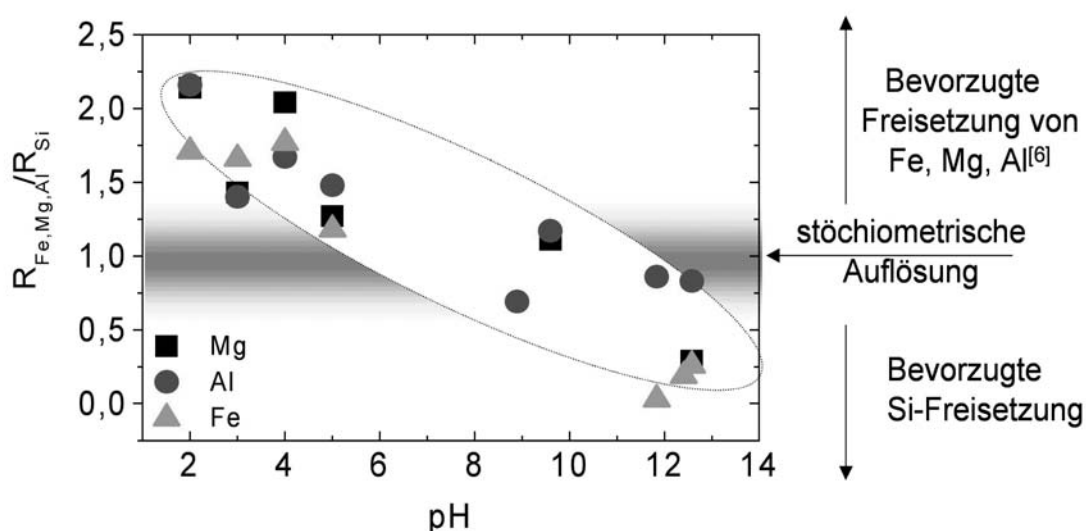


Abbildung 28: Auflösungsdaten von Chloritprobe CCa-2, berechnet aus den jeweiligen Elementkonzentrationen und bezogen auf die Si-Rate.

Chloritauflösung bei pH 2-5 – In diesem pH-Bereich wurde Si aus beiden Chloritproben mit einer niedrigeren (auf die Chloritzusammensetzung normierten) Rate aus dem Chlorit freigesetzt, als die anderen Kationen Al, Fe, Mg. Die Auflösungsraten folgen der Reihenfolge Al > Mg > Fe > Si. Diese Reihenfolge ist ähnlich dem relativen Gehalt des entsprechenden Kations in der Bruzitschicht. In beiden Chloritproben ist fast 50% des Aluminiums in der Bruzitschicht enthalten, aber nur 20% des Eisens in der Probe MaIn und 33% des Eisens in der Probe CCa-2 (vergl. 2.1.1). Wenn man annimmt, dass die Kationen der TOT-Schicht mit der für Si gemessenen Rate freigesetzt werden, ergibt sich, dass die Bruzitschicht sich bei pH 2 mit 2 bis 2,5facher Geschwindigkeit im Vergleich zu der TOT-Schicht auflöst. Weitere Experimente mit der Probe CCa-2 zeigen auch bei pH 3 und 4 eine nicht kongruente Auflösung. Hier erreichen die Si-Auflösungsraten nur 60 – 70% der anderen Raten. Bei pH 5 wurde kein signifikanter Unterschied zwischen den Raten, die aus den einzelnen Kationenkonzentrationen berechnet wurden, festgestellt. Da die Ergebnisse für die Probe MaIn ähnlich wie bei CCa-2 ausfielen, wurde bei den weiteren Experimenten nur die Probe CCa-2 verwendet.

Langzeitexperimente bei pH 2 über mehrere Monate zeigten, dass die Auflösung von Chlorit bei diesen Bedingungen auch nach 3 Monaten noch inkongruent ist. Die Analyse von Fe und Si Konzentrationen nach mehr als 2000 Stunden zeigten ähnliche Elementverhältnisse an, wie bei den Kurzzeitexperimenten (~ 200 h).

Eine mögliche Erklärung für die anhaltende inkongruente Auflösung könnte die bevorzugte Auflösung der Bruzitschicht von den Kantenflächen einwärts in die Chloritkristalle sein. Endergebnis dieser Umwandlung wäre dann ein Vermikulit oder

Tabelle 4: Auflösungsraten von Chlorit im sauren pH-Bereich. Die Raten sind Mittelwerte aus mehreren Experimenten (Einzelheiten wie steady state Konzentration etc.: siehe Anhang)

pH	Ionenstärke	Probe	Auflösungsrate [10^{-12} mol/m ² s]			
			Si	Al	Mg	Fe
2	nicht eingestellt	MaIn	2,78 ±0,42	5,60 ±0,84	5,36 ±0,80	4,87 ±0,73
2	nicht eingestellt	CCa-2	3,21 ±0,48	5,30 ±0,79	5,60 ±0,84	5,18 ±0,78
2	0.1mol/l NaClO ₄	CCa-2	2,75 ±0,41	5,94 ±0,89	5,88 ±0,88	4,71 ±0,71
3	0.1mol/l NaClO ₄	CCa-2	2,00 ±0,30	2,80 ±0,42	2,85 ±0,42	3,31 ±0,50
4	0.1mol/l NaClO ₄	CCa-2	0,75 ±0,12	1,88 ±0,28	1,72 ±0,26	1,33 ±0,20
5	0.1mol/l NaClO ₄	CCa-2	1,10 ±0,17	1,64 ±0,25	1,41 ±0,21	1,30 ±0,20

eine Vermikulit/Chlorit Wechsellagerung, wie in der Literatur postuliert (Barnhisel &

Bertsch, 1989; Banfield & Murakami, 1998).

Experimente mit und ohne Hintergrundelektrolyt (0,1 mol/l NaClO₄) bei pH 2 zeigen nur einen geringen Einfluss der Ionenstärke auf die Auflösungsrate von Chlorit (Tabelle 4). Die Auflösungsrate von Chloritprobe CCa-2 ist etwas niedriger in Gegenwart des Hintergrundelektrolyts als ohne Hintergrundelektrolyt. In beiden Fällen ist die Auflösung nicht-stöchiometrisch, mit Si-Raten, die nur ca. 50% der Auflösungsraten der anderen Elemente bei pH 2 betragen.

Chloritauflösung bei pH 7-13 – Im nahneutralen pH-Bereich ist aufgrund der allgemein sehr niedrigen Auflösungsraten eine genaue Aussage über die Stöchiometrie der Auflösung schwierig. Allerdings deuten Messungen bei pH 9,6 und 5 (Tabelle 4, 5) darauf hin, dass für den Bereich zwischen diesen beiden pH-Werten die Auflösung von Chlorit kongruent ist. Da die Haldensickerwasser z.B. in Alberoda einen pH von ungefähr 8 haben, kann daher für dieses Phyllitsystem von einer kongruenten Auflösung von Chlorit ausgegangen werden.

Oberhalb von pH 10 weichen die für Si und Al bestimmten Raten erheblich von denen der anderen Kationen ab. Während die Si-Rate und die Al-Rate ab pH 10 ansteigen und in derselben Größenordnung liegen, sind die für Fe und Mg gemessenen Raten erheblich niedriger. Im Gegensatz zum sauren pH-Bereich kann allerdings im basischen pH-Bereich aus technischen Gründen die Ausfällung von Sekundärphasen nicht komplett ausgeschlossen werden. Daher sind die Elementkonzentrationen und die Sättigungsindizes der einzelnen Phasen, welche mit dem Speziationsprogramm PHREEQC (Parkhurst & Apelo, 1999; Datenbank thermo.com.V8.R6.230) berechnet wurden, im Anhang zusammengestellt.

Tabelle 5: Auflösungsraten von Chlorit CCa-2 im neutralen bis basischen pH-Bereich. Alle Experimente wurden mit 0,1 mol/l NaClO₄ Hintergrundelektrolyt durchgeführt (Experiment bei pH 7 wurde von Dr. E. Krawzyk-Bärsch (Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt; Einzelheiten wie steady state Elementkonzentrationen, experimentelle Bedingungen etc.: siehe Anhang.).

pH	Auflösungsrate [10 ⁻¹² mol/m ² s]			
	Si	Mg	Al	Fe
7	--	0,6	0,54	--
8,9	0,43	--	0,3	--
9,6	0,52	0,57	0,6	< 0,1
10,8	0,86	--	0,32	--
11,8	1,12	< 0,1	0,97	0,04
12,4	1,45	< 0,1	--	0,27
12,6	1,31	0,38	1,08	0,34

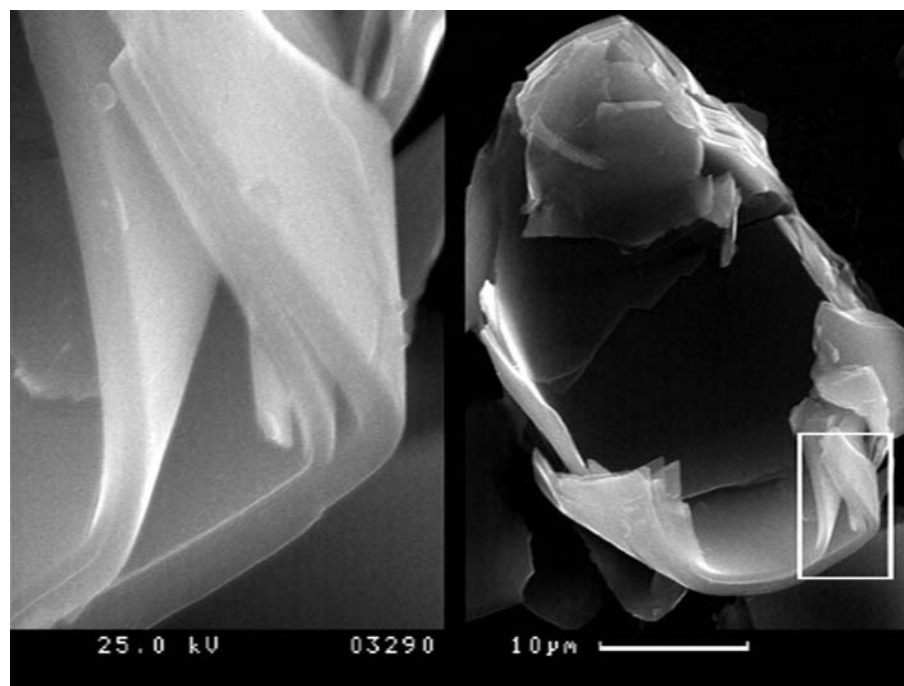


Abbildung 29: FE-REM Aufnahme eines CCa-2 Partikels, der 2 Wochen bei pH 11 in einem Durchflussexperiment verwittert worden ist (Chrom-bedampft; 25kV). Typisch für basisch verwitterte Chlorite ist die blattartige Delamination der Kanten. Linkes Bild: 10x Vergrößerung des im rechten Bild durch einen Rahmen gekennzeichneten Bereichs.

Eine mögliche Erklärung für die nicht messbaren oder sehr niedrigen Fe-Konzentrationen ist möglicherweise die Ausfällung von Ferrihydrit. In dem pH-Bereich von pH 5 bis pH 11,5 ist es technisch nicht möglich, messbare Fe-Konzentrationen im Experiment zu produzieren ohne im Bezug auf Ferrihydrit übersättigt zu sein (vergl.: Kapitel 1.3). Daher ist es unwahrscheinlich, dass Eisen, das in der Chloritstruktur im Prinzip ähnlich wie in den Oxiden/Hydroxiden vorliegt, überhaupt gelöst wird. Der typische pH-Verlauf der Si-Raten, der einem kontinuierlichen Trend als Funktion des pH-Wertes von pH 9 bis pH 12,6 folgt, spricht gegen eine Auflösung und Wiederausfällung von Fe an reaktiven Plätzen an der Chloritoberfläche. Auch REM-Untersuchungen an den verwitterten Chloritpartikeln ergaben keinen Hinweis auf die Ausfällung von Sekundärphasen.

Die Mg-Auflösungsrate von Chlorit zeigt im basischen pH-Bereich keine deutliche pH-Abhängigkeit. Auch bei Mg kann die Übersättigung von Bruzit während der Experiment nicht ausgeschlossen werden. Zusätzlich sind die Konzentrationen von Mg in allen Experimenten sehr nahe an der Detektionsgrenze der ICP-MS (ca. 5 ppb).

Ein Hinweis darauf, dass sich Chlorit jenseits von pH 10 tatsächlich nicht-stöchiometrisch auflöst, ist die Veränderung der Partikelmorphologie während der Durchflussexperiment bei pH > 10. Typischerweise rollen sich die Kanten der Partikel auf und es ist eine deutliche Delamination der Partikel zu erkennen (Abb. 29). Dieses deutet darauf hin, dass einzelne Schichten aus der Chloritstruktur herausgelöst werden.

Eine nicht-stöchiometrische Auflösung mit bevorzugter Auflösung der tetraedrisch koordinierten Kationen Si und Al wurde auch in Experimenten mit Mg-Chloriten (Gustavson, 2003) und Fe,Mg-Chloriten (Lowson et al, 2002) beobachtet. In letzter Konsequenz wäre das Verwitterungsprodukt der Auflösung von Chloriten bei

anhaltender nicht-stöchiometrischer Auflösung im basischen pH-Bereich die Bildung von Hydroxiden, wie in der Literatur aus natürlichen Abfolgen von Chlorit und Verwitterungsprodukten postuliert (Banhisel & Bertsch, 1989).

3.2. Oberflächenspeziation und Auflösungsrate

Ein Vergleich der pH-Abhängigkeit der Auflösungsraten zeigt sehr unterschiedliche Trends für die unterschiedlichen Kationen (Abb. 30). Während die Unterschiede im sauren pH-Bereich der unterschiedlichen Reaktivität ganzer struktureller Untereinheiten (TOT und Bruzitschicht) zugeordnet werden konnte, scheint es im basischen pH-Bereich einen grundsätzlichen Unterschied in der Reaktivität der Kationen, je nachdem ob sie tetraedrisch oder oktaedrisch koordiniert sind, zu geben.

Stumm et al. (1995) deuteten die pH-Abhängigkeit der Auflösung von Mineralen als Ergebnis der Bildung von protonierten bzw. deprotonierten Oberflächengruppen, welche die Mineralauflösung katalysieren (Stumm & Morgan, 1995). Als erster Ansatz, eine Oberflächenspeziation von Chlorit zu berechnen und diese mit den Auflösungsraten zu

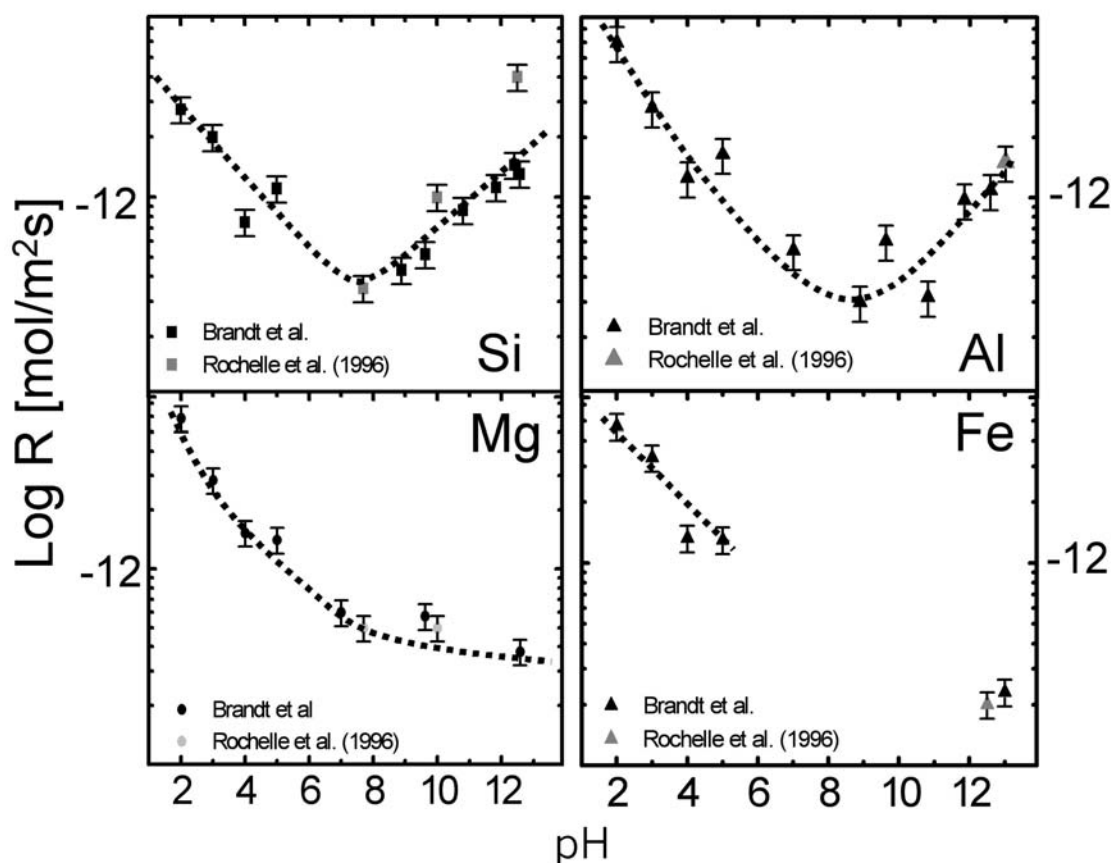


Abbildung 30: Zusammenfassung aller Auflösungsexperimente mit Chloritprobe CCa-2. Die Experimente von Rochelle et al. (1996) wurden mit einem Fe, Mg-Chlorit mit sehr ähnlicher chemischer Zusammensetzung durchgeführt und sind zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

vergleichen, wurden Speziationberechnungen mit dem Speziationsprogramm FITEQL 4 (Herbelin & Westall, 1999) nach dem „Composite oxide“ Ansatz und mit Malmström-Modell für die Probe CCa-2 durchgeführt.

3.2.1. Parameter für die Berechnung der Oberflächenspeziation

Bestimmung der Anzahl der Oberflächenplätze – Für die Berechnung der Speziationsmodelle ist es notwendig, die Anzahl der Oberflächenplätze der entsprechenden Kationen zu bestimmen. Dazu wurden folgende Annahmen gemacht:

- die Basisflächen von Chlorit werden vernachlässigt, da bei Schichtsilikaten senkrecht zur 001-Fläche im Vergleich zu den Kantenflächen nur eine geringe Auflösungsrate gemessen werden (z.B. Bickmore et al., 2001).
- für die Modellierung wurden die Anzahl der Oberflächenplätze der (110) und (010)-Flächen verwendet, da sie gemäß der Periodic Bond Chain Theorie (PBC, Hartmann, 1987) die stabilsten Flächen senkrecht zur (001) Basisfläche darstellen; in diesem Modell sind diese Flächen also als reaktive Oberflächen definiert.

Die Anzahl der Oberflächenplätze für die (010) und (110) Fläche wurde aus einem Strukturmodell für Chlorit bestimmt. Dabei wurden mehrfach koordinierte Sauerstoffe zu gleichen Teilen den entsprechenden Oktaederplätzen bzw. Tetraederplätzen zugeteilt. Auf diese Weise wurde für jede Schicht eine Anzahl von Oberflächengruppen S-OH bestimmt, die dann mit der chemischen Zusammensetzung der entsprechenden Schicht kombiniert wurde (Tabelle 6).

Tabelle 6: Anzahl der Oberflächenplätze, die aus dem Chloritstrukturmodell für Chloritprobe CCa-2 abgeleitet worden ist.

	Oberflächenplätze/Å ²	
	(110)	(010)
	Tetraederplätze	
Si	0,07	0,10
Al ^[4]	0,04	0,05
	Oktaederplätze der TOT-Schicht	
Mg (56,3%)	0,02	0,02
Fe(III) (15,5%)	0,01	0,01
Fe(II) (28,2%)	0,01	0,01
	Oktaederplätze der Bruzitschicht	
Mg (36,3%)	0,02	0,02
Fe (II) (22,2%)	0,02	0,02
Al (41,5%)	0,01	0,01

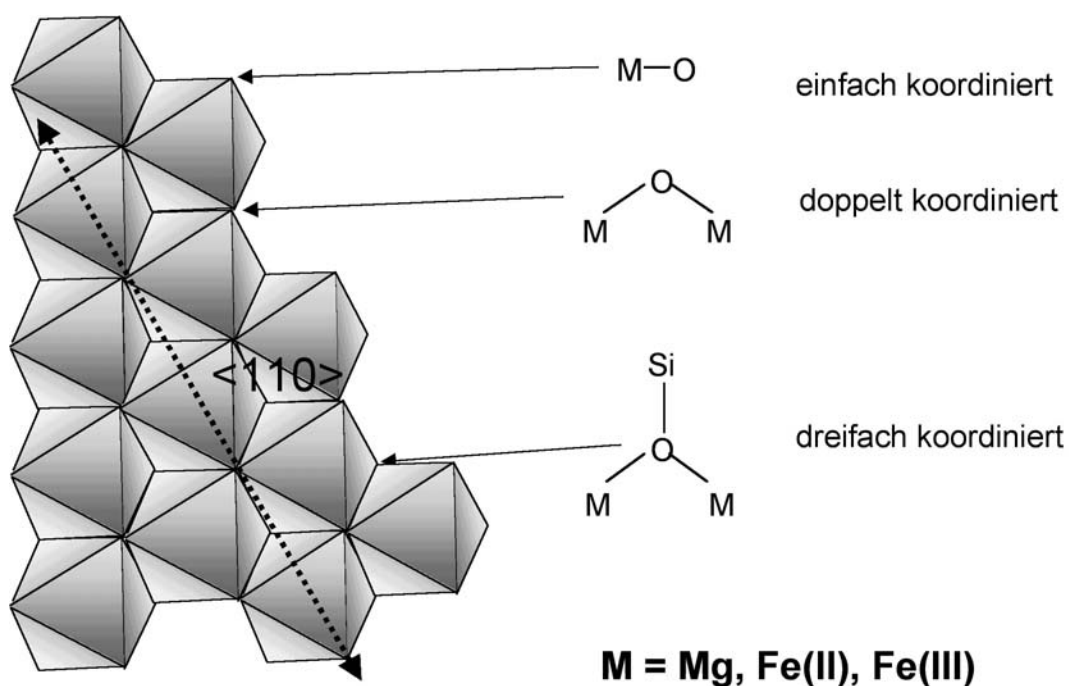


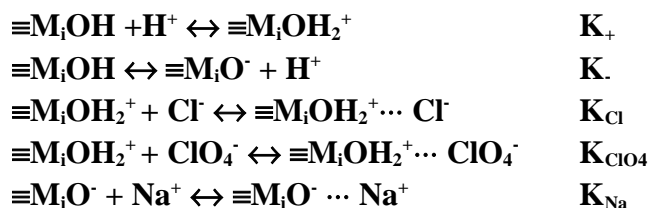
Abbildung 31: Schnitt durch die Oktaederschicht der TOT-Schicht parallel zur (110) Fläche. Die mehrfach koordinierten Sauerstoffatome wurden zu gleichen Teilen den jeweiligen Schichten (Tetraeder bzw. Oktaeder) zugeteilt.

Säure-Base Konstanten für das Malmström-Modell – Bei diesem Modell handelt es sich um ein einfaches DLM mit 2 Protonierungsschritten und einem generischen Oberflächenplatz pro Kation. Die Konstanten wurden der Veröffentlichung von Malmström et al. (1997) entnommen und mit den der Anzahl an Oberflächenplätzen von Chlorit kombiniert.

Konstanten für das „Composite oxide“ Modell – Bei dem hier verwendeten Speziationsmodell wurde ein TLM Ansatz mit Konstanten aus Veröffentlichungen (Sverjensky, 2001; Sverjensky & Sahai, 1999) berechnet, weil es sich bei diesen Konstanten um einen in sich konsistenten Datensatz handelt. Bei der Berechnung des Speziationsmodells wurden folgende Annahmen gemacht:

- die elektrostatischen Faktoren zur Beschreibung des Potentialverlaufs sind für alle Oberflächen des Chlorits gleich
- die Kapazitäten wurden aus den Lösungszusammensetzungen als Mittelwert der für die entsprechenden Kationen berechneten Kapazitäten berechnet
- die genauen Kationenkonzentrationen in der elektrischen Doppelschicht wurden für die Berechnung der entsprechenden Oberflächenspezies verwendet

Die folgenden chemischen Reaktionen wurden bei der Berechnung des TLM berücksichtigt:



Die Konstanten für die obigen Reaktionen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Für Fe(II) waren in den oben zitierten Veröffentlichungen keine Konstanten enthalten. Daher wurden die entsprechenden Konstanten aus der dielektrischen Konstante von Fe(OH)₂ gemäß den Gleichungen in Sverjensky, 2001 berechnet.

Tabelle 7: Säure-Base Konstanten, die für das „composite oxide“ Modell verwendet wurden.

	\mathbf{K}_+	\mathbf{K}	\mathbf{K}_{Cl}	$\mathbf{K}_{\text{ClO}_4}$	\mathbf{K}_{Na}
Si	-1,30	-7,10	-0,74	0,08	-5,73
Al	5,50	-11,50	7,60	7,34	-9,10
Mg	9,80	-14,70	11,83	11,67	-12,35
Fe(II)	9,20	-14,10	11,62	11,13	-11,49
Fe(III)	6,60	-12,20	8,84	8,48	-9,72

3.2.1. Auflösungsrate im Vergleich mit der berechneten Oberflächenladung

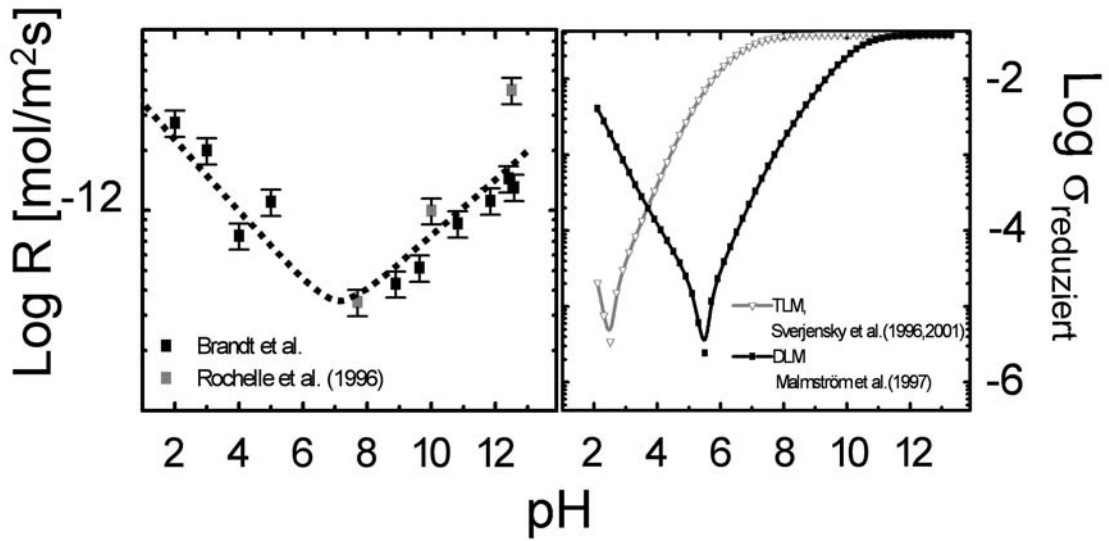


Abbildung 32: Vergleich der Si-Auflösungsrate und der berechneten Ladung der Si-Spezies (normiert auf die maximal mögliche Ladung) als Funktion des pH-Wertes.

Bei den einfachen Oxiden in der Literatur konnte die pH-Abhängigkeit der Auflösungsrate direkt in einen Zusammenhang mit der Konzentration der entsprechenden Oberflächengruppen gebracht werden, und mit einer Gleichung, zum Beispiel für den sauren pH-Bereich, wie folgt quantitativ beschrieben werden (vergl. Kapitel 1.4.4):

$$R = k \cdot [\equiv\text{SO}^-]$$

Ein Vergleich des berechneten Ladungsverlaufs der jeweiligen Elemente und der

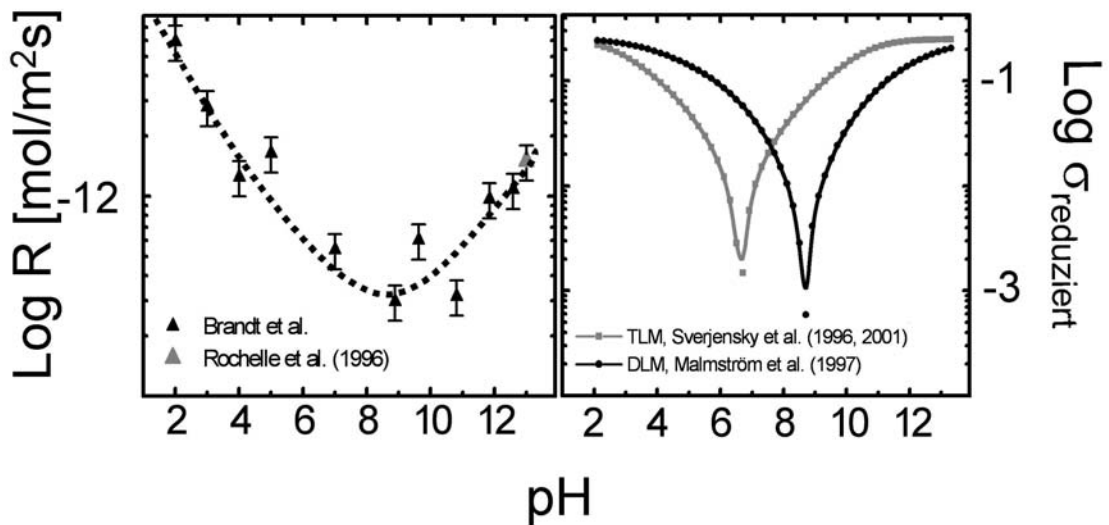


Abbildung 33: Vergleich der Al-Auflösungsrate und der berechneten Ladung der Al-Spezies (normiert auf die maximal mögliche Ladung) als Funktion des pH-Wertes.

entsprechenden Auflösungsraten von Chlorit zeigt, dass einfache Oberflächen-

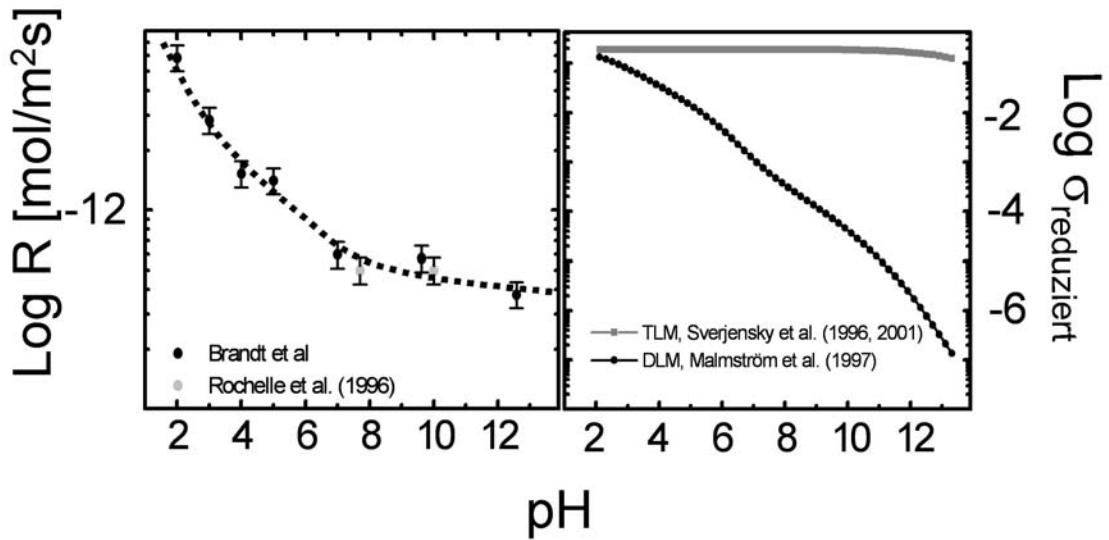


Abbildung 34: Vergleich der Mg-Auflösungsrate und der berechneten Ladung der Mg-Spezies (normiert auf die maximal mögliche Ladung) als Funktion des pH-Wertes.

komplexierungsmodelle, wie die hier gerechneten DLM und TLM bestenfalls qualitative Vorhersagen über den Verlauf der Auflösungsrate als Funktion des pH-Wertes machen können (Abb. 32-35).

TLM – Das mit unmodifizierten Konstanten berechnete TLM zeigt keine nennenswerte Übereinstimmung mit dem pH-Verlauf der entsprechenden Auflösungsraten. Wesentliche Merkmale des pH-Verlaufs der Auflösungsraten, wie z.B. die Minima bei Si und Al, oder der kontinuierliche Verlauf bei Mg, können nicht mit der berechneten Ladung der Oberflächenspezies in Einklang gebracht werden.

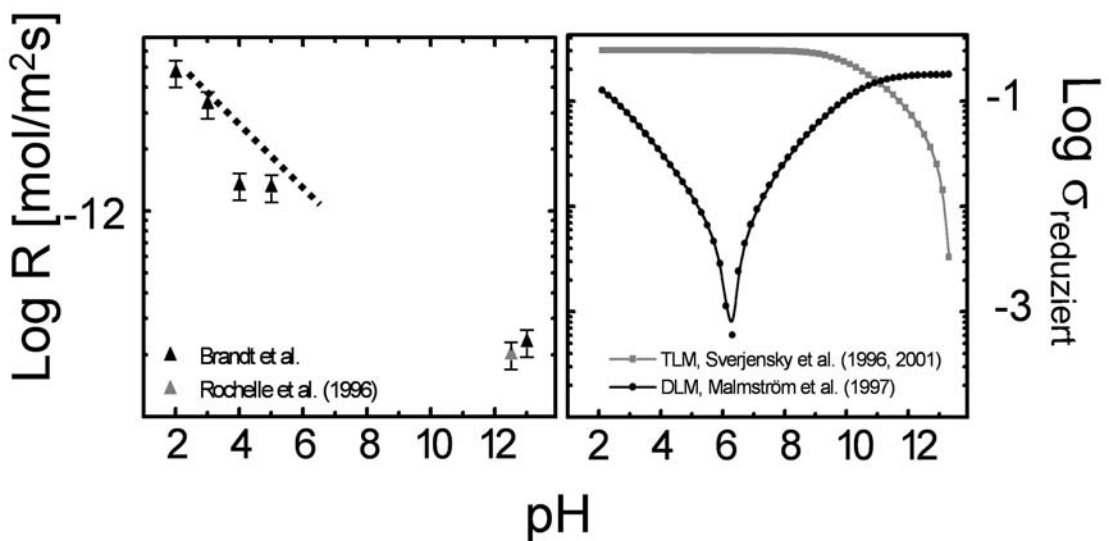


Abbildung 35: Vergleich der Fe-Auflösungsrate und der berechneten Ladung der Fe-Spezies (normiert auf die maximal mögliche Ladung) als Funktion des pH-Wertes.

DLM (Malmström-Modell) – Die Ladungen der Oberflächenspezies, die mit dem DLM

mit den für Biotit angepassten Konstanten berechnet wurden, beschreiben die pH-Abhängigkeit der Si und Al-Auflösungsrate von Chlorit zumindest qualitativ. Die Minima der berechneten Ladung der Si und Al-Spezies liegen ebenso wie die der Auflösungsrate im nahneutralen pH-Bereich.

Allerdings zeigt die Ladung der Oberflächengruppen eine viel stärkere pH-Abhängigkeit als die Auflösungsraten. Ein Grund hierfür könnte in der Beschreibung aller Oberflächenspezies eines Elements mit einem einzelnen Oberflächenplatz liegen. Die tatsächliche Reaktivität der Oberflächengruppen als Funktion des pH-Wertes hängt aber möglicherweise mit der Koordination und den dadurch unterschiedlichen Bindungslängen zusammen. Zusätzlich wurde das Speziationsmodell mit einer konstanten Anzahl an Oberflächenplätzen berechnet. Da die Reaktivität Tetraederschicht sich aber mit dem pH-Wert verändert, ist es möglich, dass die Basisflächen im nahneutralen und basischen pH-Bereich reaktiv werden, während im sauren pH-Bereich die Auflösung im wesentlichen auf die Richtungen senkrecht zu (001) begrenzt ist. In diesem Fall wäre die Anzahl der reaktiven Oberflächengruppen keine Konstante, sondern selbst eine Funktion des pH-Wertes.

Für Mg sagt das DLM eine mehr oder weniger kontinuierliche Abnahme der Auflösungsrate vorher. Die experimentellen Ergebnisse zeigen zwar kein Minimum, wie bei Si und Al, allerdings nimmt die pH-Abhängigkeit im basischen pH-Bereich deutlich ab (Abb. 33). Für Fe ist ein Vergleich der berechneten Oberflächenspeziation mit der Auflösungsrate schwierig, da es aufgrund der geringen Löslichkeit von Fe im nahneutralen pH-Bereich keine Möglichkeit gibt, die Auflösungsrate zu bestimmen.

Zusammengefasst kann man aus den hier berechneten Speziationsmodellen, einem unmodifizierten TLM (composite oxide approach) und einem modifizierten DLM, nur eine unbefriedigende Vorhersage für den Verlauf der elementspezifischen Auflösungsrate von Chlorit als Funktion des pH-Wertes ableiten, obwohl diese beiden Modelle zumindest qualitative Aussagen über die Auflösungskinetik anderer Schichtsilikate ermöglichen.

Ein möglicher Grund für die schlechte Übereinstimmung der hier verwendeten Modelle mit der tatsächlichen Auflösungskinetik könnte darin liegen, dass die Oberflächenspeziation mit einfachen generischen Oberflächengruppen zu weit von der komplizierten Realität der Chloritstruktur abweicht. Die Tatsache, dass das unmodifizierte TLM wesentlich schlechtere Ergebnisse bringt, deutet darauf hin, dass Konstanten, die für Oxide bestimmt worden sind, nicht direkt auf Multioxide angewendet werden können. Eine mögliche Alternative wäre es, die Speziation aus den Bindungslängen der Oberflächengruppen vorherzusagen, wie zum Beispiel einer Kombination des MUSIC Modells mit einer quantenmechanischen Simulation der Oberflächenrelaxation (Bickmore, 2003). Ein entsprechendes Modell könnte dann auch anstelle der generischen Oberflächenplätze realistische Oberflächenplätze beschreiben und möglicherweise die unterschiedliche Reaktivität der verschiedenen Kristallflächen als Funktion des pH-Wertes vorhersagen. Allerdings muss ein solches Modell im Gegensatz zu den hier getesteten Modellen erst für Chlorit entwickelt werden.

3.3. Die mikroskopische Perspektive: AFM-Auflösungsexperimente im sauren pH-Bereich

Ergänzend zu den makroskopischen Experimenten wurden in-situ AFM-Experimente im sauren pH-Bereich mit der Chloritprobe CCa-2 durchgeführt. Im Gegensatz zu früheren Experimenten in der Literatur wurde die Chloritauflösung mit Chloritproben durchgeführt, die über 3 Monate in Durchflussexperimenten verwittert worden waren. Sowohl die AFM-Experimente, als auch die Durchflussexperimente wurden bei pH 2 durchgeführt.

3.3.1. Partikelmorphologie und Mikrotopographie nach Verwitterung im sauren pH-Bereich

Die unverwitterte, ursprüngliche Chloritprobe besteht aus Partikeln mit unregelmäßiger Morphologie (Abb. 36a). Während die Oberfläche der (001)-Basisflächen in AFM und FE-REM Untersuchungen bis auf Risse (und die damit verbundenen atomaren Stufen)

glatt ist, sind die Kantenflächen stufig und gebrochen. Die Risse (Pfeil in Abb. 36a) und die Morphologie der Kantenflächen sind möglicherweise auf die Präparation der Pulverproben zurückzuführen, bei der die Partikel durch Akühl- und Aufheizzyklen mechanisch zerkleinert wurden.

Im Vergleich zu der ursprünglichen Morphologie konnten bei der verwitterten Probe mit dem Fe-REM nur kleinere Veränderungen festgestellt werden (Abb. 36b). Typisch für viele verwitterte Partikel sind kanalartigen Vertiefungen in der (001)-

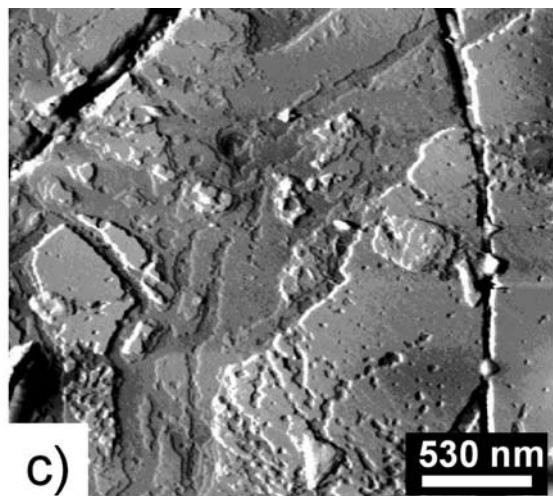
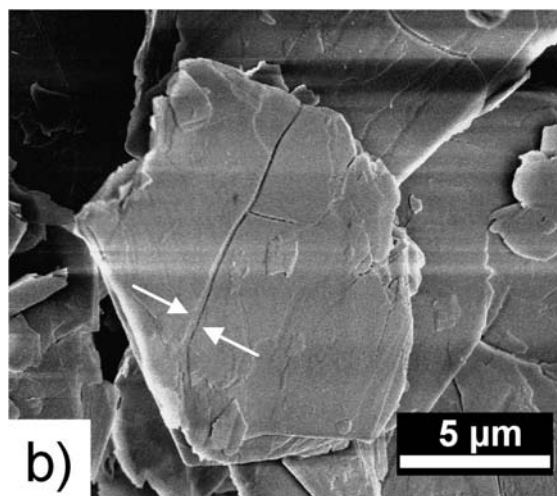
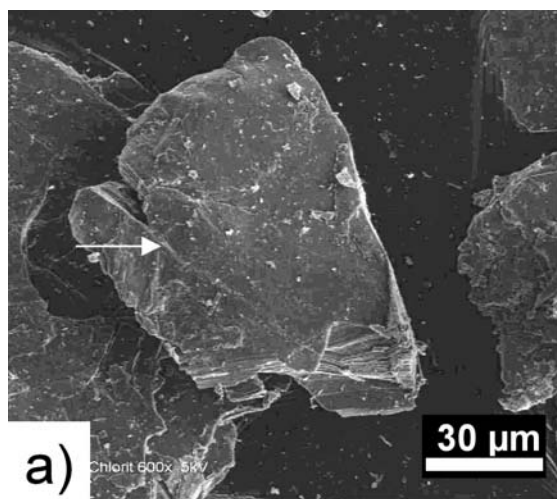


Abbildung 36: Morphologie und Mikrotopographie von Chlorit CCa-2 vor und nach dem Durchflussexperiment bei pH 2. (a) FE-REM Bild der Originalprobe, (b) Fe-REM Bild der verwitterten Probe (Kohlenstoff-beschichtet, 3kV); (c) TM-AFM Bild der (001) Basisfläche eines verwitterten Chloritpartikels vor den in-situ Auflösungsexperimenten.

Basisfläche (Pfeile in Abb. 35b), die ihren Ursprung in den Rissen der unverwitterten Probe zu haben scheinen.

Diese Vertiefungen wurden in der Literatur als Ergebnis der Verwitterung von Chlorit bei wesentlich extremeren Temperaturen und mit extremer Säurestärke (2n HCl, 97 °C) beobachtet und als „solution channels“ bezeichnet (Ross, 1969). Ross (1969) postulierte, dass die Auflösung an diesen „solution channels“ ein Ergebnis der Auflösung an Rissen und strukturellen Defekten ist und einen wesentlichen Beitrag zur Chloritauflösung leistet.

Die AFM-Beobachtungen auf der verwitterten (001) CCa-2 Chloritoberfläche unterstützen Ross' These. Im Gegensatz zur Originalprobe wurden auf der verwitterten Probe isolierte Ätzgruben beobachtet, die typischerweise nur wenige Nanometer tief waren, und daher mit dem Elektronenmikroskop nicht zu erkennen (Abb. 35c). Die maximale Höhendifferenz zwischen dem höchsten und dem tiefsten Punkt in einem AFM-Bild liegt typischerweise bei ungefähr 7 Nanometern.

Zusätzlich ist die gesammte (001) Chloritoberfläche von molekularen Stufen mit unterschiedlichen Stufenhöhen bedeckt, die hauptsächlich von den „solution channels“ ausgehen. Wiederholte Messungen von Stufenhöhen und -längen ergaben, dass die molekularen Stufen ungefähr 2% der Gesamtoberfläche der (001)-Chloritoberfläche ausmachen. Stufen mit einer Höhendifferenz von 3, 4, 7, 10 und 14 Angström wurden gemessen. Stufenhöhen von ca. 14 Angström entsprechen dem Netzebenenabstand der Chloritstruktur senkrecht zur (001)-Basisfläche. 14-Angström-Stufen und Stufen mit einer Höhendifferenz, die ein Vielfaches der 14 Angström beträgt, machen den Großteil der molekularen Stufen aus. Ca. 90% der Gesamtoberfläche der molekularen Stufen kann dieser Gruppe zugeordnet werden.

Die Höhendifferenz von 10 Angström kann dem Netzebenenabstand einer TOT-Schicht senkrecht zur (001)-Chloritoberfläche zugeordnet werden, während 7 Å ungefähr dem Netzebenenabstand einer Tetraeder- und einer Oktaederschicht entspricht. Analog dazu können die Stufenhöhen von 4 Å der Bruzitschicht (bzw. einer Oktaederschicht) und 3 Å einer einzelnen Tetraederschicht zugeordnet werden. Somit kann mit dem AFM die Auflösung einzelner struktureller Einheiten von Chlorit beobachtet werden.

Obwohl nach 3 monatiger Auflösung bei pH 2 molekulare Stufen unterschiedlicher Höhe mit TM-AFM beobachtet wurden, wird der überwiegende Teil der Terrassen von Stufen mit einer Höhendifferenz von 10 Å abgeschlossen, d.h. der überwiegende Teil der (001) Basisfläche wird von Si und Al-Tetraedern terminiert.

3.3.2. Auflösungskinetik im molekularen Maßstab

Die Auflösung von Chloritprobe CCa-2 wurde *in-situ* und in Echtzeit bei pH 2 und 29 °C beobachtet. Die Tempertur von 29° C ergibt sich aus einer geringfügigen Aufwärmung der AFM-Flüssigkeitszelle durch den Laser während der AFM-Messungen.

Bei diesen Bedingungen findet die Auflösung der (001) Basisfläche vor allem durch den Rückzug molekularer Stufen statt. Die Kantenflächen der molekularen Stufen stellen daher die reaktivsten Oberflächen für den Auflösungsprozess dar. Die molekularen

Stufen machen dabei 2% der gesamten Basisfläche aus. Diese Stufendichte bleibt während der AFM-Auflösungsexperimente konstant und konnte in Wiederholungsmessungen reproduziert werden.

Je nach Stufenhöhe konnten bei den in-situ Auflösungsexperimenten unterschiedliche Rückzugsgeschwindigkeiten der molekularen Stufen bestimmt werden. Die 14 Å Stufen bewegten sich mit einer Rückzugsgeschwindigkeit von 0,05 bis 0,3 nm/min, während die 10 Å TOT-Stufen sich mit Geschwindigkeiten von 0,4 bis 1,2 nm/min bewegten (Hektorit: 0,15 bis 1,2 nm/min, Bosbach et al., 2000; Phlogopit 0,02 nm/min, Rufe & Hochella, 1999). Die 7 Å Stufen ziehen sich mit ähnlichen Geschwindigkeiten zurück wie die TOT-Stufen, während die 4 Å Bruzitschicht-Stufen sich mit Geschwindigkeiten von

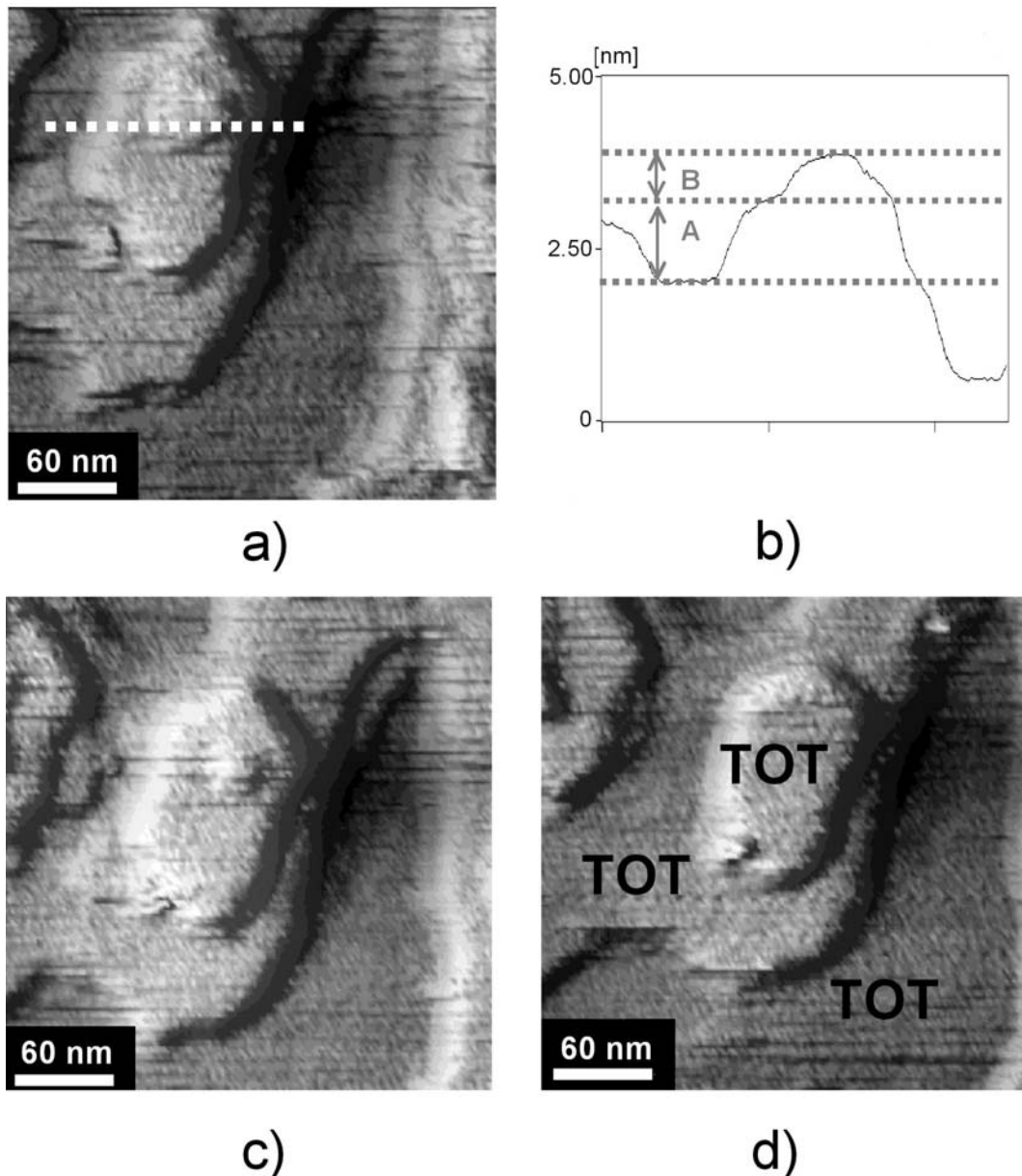


Abbildung 37: In-situ TM-AFM Auflösungsserie von Chloritprobe CCa-2 bei pH 2 und 29 ± 1 °C, aufgenommen auf der in Abbildung 35 c) dargestellten Oberfläche. Das Profil in Abbildung 36 b) wurde entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 36 a) aufgenommen. Die Höhendifferenz A entspricht der Höhe einer TOT-Schicht, während B der Höhe einer Bruzitschicht entspricht. Abbildung 4 c) wurde 250 und 4 d) 830 Sekunden nach 4a) aufgenommen.

von 1,8 bis 3 nm/min wesentlich schneller zurück-ziehen (Abb. 37). Aus den Rückzugsgeschwindigkeiten der molekularen Stufen wurde eine Auflösungs-rate für die entsprechenden strukturellen Einheiten des Chlorits berechnet. Diese wurde mittels des Arrhenius-Ansatzes auf ein Temperatur von 25 °C korrigiert, um einen direkten Vergleich mit den makroskopischen Auflösungs-raten zu ermöglichen. Für die 14- Å-Stufen wurde eine auf die Kantenfläche der molekularen Stufen (ESA = edge surface area) bezogene Auflösungsrate von $2,5 (\pm 1,3) \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2\text{s}$ bestimmt. Diese Rate liegt innerhalb einer Größenordnung mit ESA-normierten Auflösungs-raten für Phlogopit, $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol/m}^2\text{s}$ (Rufe & Hochella, 1999), und für Hektorit, $7,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/m}^2\text{s}$ (Bosbach et al., 2000). Allerdings beziehen sich die Hektorit- und Phlogopit-Auflösungs-raten auf die Auflösung von 10 Å TOT-Stufen.

Für die 10 Å Stufen von Chlorit, deren Kantenflächen ungefähr 10% der Gesamtkantenfläche molekularer Stufen ausmacht, wurde eine ESA-normierte Auflösungsrate von $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^2\text{s}$ bestimmt, während für die ESA-normierte Auflösungsrate der Bruzitschicht $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^2\text{s}$ beträgt. Somit ist die Auflösungsrate der Bruzitschicht fast eine Größenordnung höher als die der TOT-Schicht. Im Vergleich mit der Auflösungsrate, die auf Einkristallen des Minerals Bruzit gemessen wurden (Jordan & Rammensee, 1996) ist die Auflösungsrate der Bruzitschicht von Chlorit allerdings um zwei Größenordnungen niedriger. Dieser Unterschied in der Reaktivität könnte ein Ergebnis der Substitution von Al und Fe an Stelle von Mg in der Bruzitschicht sein. So löst sich zum Beispiel das Mineral Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) um mehrere Größenordnungen langsamer auf als das Mineral Bruzit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Nagy, 1995 und Referenzen darin).

3.3.3. Bildung von Ätzgruben in der Chlorit (001) Oberfläche

Die Bildung von Ätzgruben in Terrassen auf der (001) Oberfläche wurde während der in-situ Auflösungs-experimente bei pH 2 beobachtet. Ätzgruben wurden dabei sowohl in der TOT-Schicht, als auch in der Bruzitschicht beobachtet. Allerdings wurden keine Ätzgruben beobachtet, die kontinuierlich durch mehrere TOT und Bruzitschicht verliefen. Die Bildung von Ätzgruben in der TOT-Schicht (gestrichelter Bereich in Abb. 38) ist ein Prozess, der sich aus mehreren Schritten zusammensetzt. Zuerst wird eine Ätzgrube mit einer Tiefe von ca. 7 Å gebildet. Scheinbar lösen sich also eine Tetraeder- und eine Oktaederschicht gleichzeitig auf. Allerdings ist es auch möglich, dass sich diese beiden im Zeitrahmen (ca. 2,5 Minuten/Bild) eines Bildscans nacheinander auflösen. Circa 30 Minuten nach der Öffnung der 7 Å Ätzgrube öffnet sich darin eine neue, ca. 3 Å tiefe Ätzgrube (Pfeil in Abb. 38a), entsprechend der Höhendifferenz einer weiteren Tetraederschicht. Das deutet darauf hin, dass einzelne Tetraederschichten zumindest zeitweise stabil sind und eine höhere Stabilität besitzen als Oktaederschichten. Die 3 Å Stufen ziehen sich mit Geschwindigkeiten von 2 bis 3 nm/min zurück, bis sie die 7 Å Stufen erreicht haben (Abb. 38 b). In der Bruzitschicht wurden ebenfalls Ätzgruben beobachtet, wenn die Bruzitschicht nicht von einer TOT-Schicht überdeckt ist. Das bedeutet, dass auch die Bruzitschicht zeitweise stabil gegen Säureangriff an der Chlorioberfläche vorliegen kann, bis sie durch Ätzgrubenbildung instabil wird.

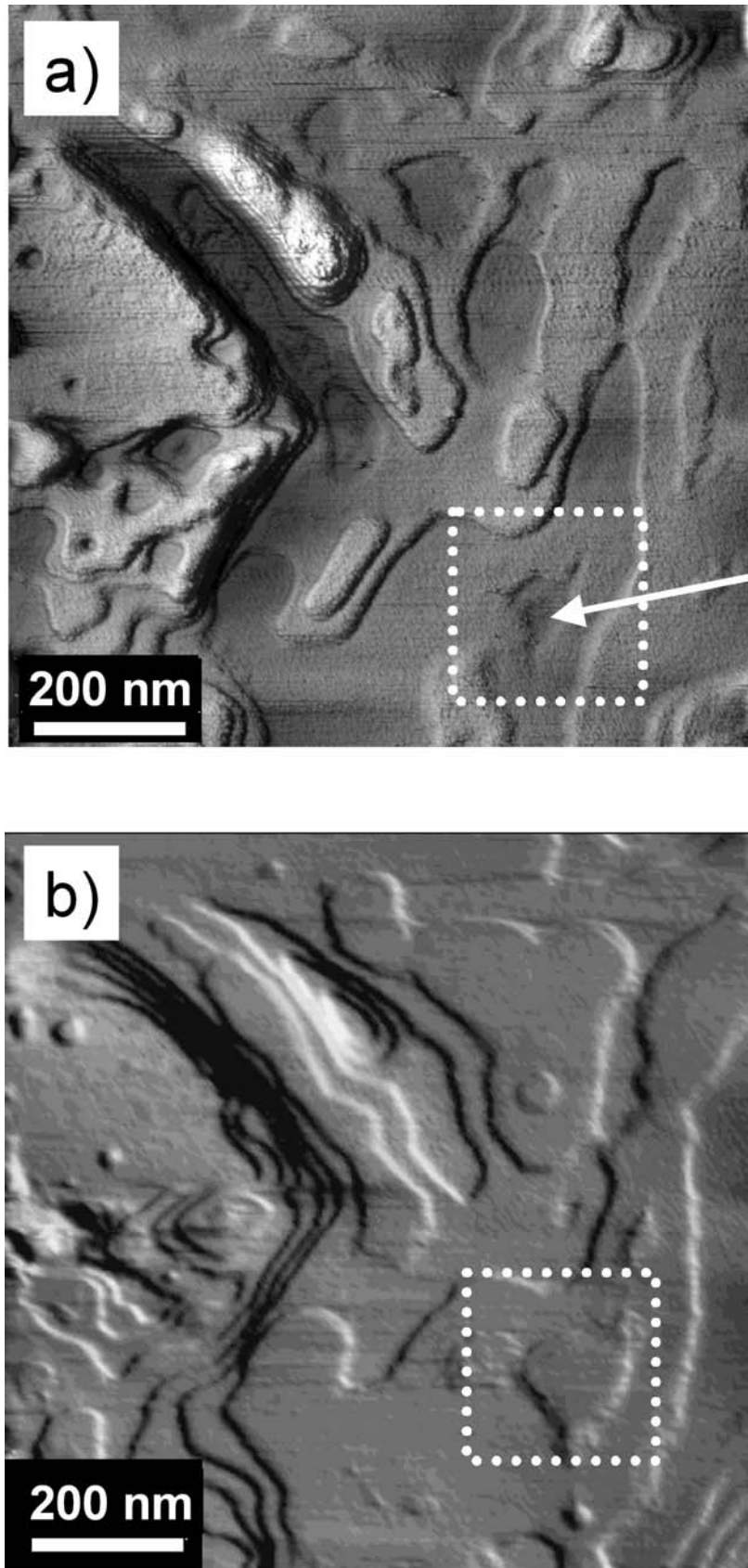


Abbildung 38: a) In-situ TM-AFM Auflösungsserie von Chloritprobe CCa-2 bei pH 2 und 29 ± 1 °C, aufgenommen auf der in Abbildung 36 c) dargestellten Oberfläche. Der gestrichelte Bereich zeigt eine Ätzgrube in der TOT-Schicht; b) Dieselbe Oberfläche nach 1200 Sekunden. Die Ätzgrube ist nun 10 Å tief, was der Höhendifferenz einer kompletten TOT-Schicht entspricht.

3.3.4 Die reaktive Oberfläche

Die Rate der oberflächenreaktionen-kontrollierten Mineralauflösung ist eine Funktion der Anzahl der reaktiven Plätze an der Mineral/Wasser Grenzfläche, also z.B. der Anzahl der Aluminol- (Al-O-H) oder der Silanolgruppen (Si-O-H). Um Labordaten in den Feldmaßstab übertragen zu können, werden makroskopische Auflösungsrate im allgemeinen auf eine Oberfläche bezogen, die proportional zur reaktiven Oberfläche ist. Auf diese Weise wird die reaktive Oberfläche also benutzt, um mikroskopische Auflösungsmechanismen mit der makroskopischen Auflösungsrate zu verknüpfen.

Je nach dem untersuchten Mineral werden in der Literatur unterschiedliche Arten einer reaktiven Oberfläche diskutiert: (1) die reaktive Oberfläche ist gleich der Gesamtoberfläche des Minerals (z.B. der N₂-BET Oberfläche); (2) die reaktive Oberfläche ist auf bestimmte Kristallflächen des entsprechenden Minerals begrenzt; (3) die reaktive Oberfläche wird von Oberflächendefekten, wie zum Beispiel chemischen Inhomogenitäten bestimmt (Nagy, 1995). Im allgemeinen wird angenommen, dass die reaktive Oberfläche von Mineralen gleich der BET-Oberfläche oder direkt proportional zur BET-Oberfläche ist (z.B. Ganor et al., 1999). Allerdings wurde speziell bei Schichtsilikaten konstante Freisetzungsraten unterschiedlicher Elemente gemessen, obwohl sich die BET-Oberfläche während des Experiments signifikant (ca. 90%) veränderte (Cama et al., 2000).

Für Schichtsilikate, wie zum Beispiel Hektorit, Nontronit und Phlogopit, wurden die Kantenflächen als reaktive Oberflächen identifiziert, während die (001) Basisflächen dieser Minerale als fast inert gesehen wurden (Rufe & Hochella, 1999; Bosbach et al., 2000; Bickmore et al., 2001). AFM-Experimente mit Nontronit und Hektorit ergaben zusätzlich, dass die reaktive Oberfläche keine Konstante während der Auflösung ist, sondern sich mit fortschreitender Auflösung verändert (Bosbach et al, 2000; Bickmore et al, 2001). Daher kann die reaktive Oberfläche für diese Minerale auch nicht als direkt proportional zur BET-Oberfläche angesehen werden.

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chlorite wurden zwei unterschiedliche Mechanismen der Auflösung festgestellt: Auflösung an Defekten in den (001) Basisflächen und zusätzliche Auflösung der Bruzitschicht. Für die zusätzliche Auflösung der Bruzitschicht ist es schwierig, eine reaktive Oberfläche anzugeben, da sie wahrscheinlich an den Kantenflächen stattfindet und in diesem Fall Diffusion innerhalb der Chloritstruktur beinhaltet.

Auf der (001) Basisfläche wurden molekulare Stufen, die an strukturellen Defekten in der Oberfläche ihren Ursprung haben, als die reaktivsten Oberflächen in Bezug auf die Chloritauflösung identifiziert. Die Defekte durchdringen in der Regel nur einzelne TOT- oder Bruzitschichten, so dass die gleichzeitige Auflösung mehrerer TOT- und Bruzitschichten unwahrscheinlich ist. Frühere Arbeiten über die Auflösung von Muskovit postulierten, dass chemische Inhomogenitäten in der Kristallstruktur verantwortlich sind für die Entstehung von diesen sehr flachen Ätzgruben (Johnsson et al., 1992).

Der defekt-kontrollierte Auflösungsmechanismus begünstigt die Auflösung von einzelnen molekularen Stufen gegenüber der Auflösung von Makrostufen auf den

Chlorit-(001)-Basisflächen. Die defektkontrollierte Auflösung einer einzelnen Schicht (z.B. TOT oder Bruzitschicht) innerhalb einer Makrostufe würde sehr bald dadurch verlangsamt, dass Reaktanden und Produkte durch die Schichten oberhalb und unterhalb der sich auflösenden Schicht diffundieren müssten. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Reaktivität der molekularen (hk0)-Stufen auf der (001) Oberfläche wesentlich höher ist als die Reaktivität der (hk0)-Kristallflächen.

Die reaktive Oberfläche (RSA), also die Oberfläche der Kantenflächen der molekularen Stufen, wurde aus ihrer Höhe und Länge bestimmt und auf die gesamte (001)-Basisfläche bezogen, zu der sie gehörten. Während der in-situ Auflösungsexperimente bleibt die reaktive Oberfläche konstant. Bei pH 2 wurde ein Verhältnis RSA/(001)-Basisoberfläche von 0,02 bestimmt. Bezogen auf die makroskopischen Chloritkristalle kann man daraus eine spezifische reaktive Oberfläche von $\sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ für den defektkontrollierten Auflösungsmechanismus ableiten, da die Basisflächen ca. 80% der geometrischen Oberfläche von $0,12 \text{ m}^2/\text{g}$ ausmachen.

Wenn man die makroskopischen Auflösungsdaten auf diese reaktive Oberfläche bezieht (Tabelle 8), ergibt sich eine steady state Si-Auflösungsrate von $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol}/\text{m}^2\text{s}$, welche im guten Einklang mit der mikroskopischen ESA normierten Auflösungsrate der 14 Å Stufen steht.

3.4. Ausfällung von Ferrihydrit

Je nach den Bildungsbedingungen, z.B. pH-Wert, Ionenstärke, chemischer

Tabelle 8: Mit AFM und Durchflussexperimenten bestimmte Auflösungsdaten von Chloritprobe CCa-2 bei pH 2. Die AFM-Auflösungsdaten wurden mit der Arrheniusgleichung auf 25 °C korrigiert, unter der Annahme einer Aktivierungsenergie von 60 kJ/mol.

Makroskopische Auflösungsdaten [mol/m ² s]			
	BET-normiert	GSA-normiert	RSA-normiert
Si-Rate	$3,21 \cdot 10^{-12}$	$4,17 \cdot 10^{-11}$	$2,61 \cdot 10^{-9}$
Rückzugsgeschwindigkeiten molekularer Stufen [nm/min]		RSA normierte Auflösungsrate [mol/m ² s]	
Stufenhöhe	T = 29 °C	T = 29 °C	korrigiert auf 25 °C
14 Å	0,05 - 0,3	$2,5 (\pm 1,3) \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$
10 Å	0,4 - 1,2	$4,3 (\pm 2,1) \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
4 Å	1,8 - 3	$2,9 (\pm 1,5) \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$
7 Å	0,4 - 1,2		
3 Å	0,4 - 1,2		
BET = N ₂ -BET-Oberfläche; GSA = geometrische Oberfläche; RSA = reaktive Oberfläche			

Zusammensetzung der Lösung, ist es möglich, dass Ferrihydritkolloide homogen in der Lösung gebildet werden und als mobile Phase den Transport von Schadstoffen beschleunigen (kolloidgetragener Transport) oder heterogen auf Mineraloberflächen aufwachsen und somit Schadstoffe zurückhalten. Zusätzlich kann homogen in der Lösung gebildeter Ferrihydrit aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Chloritoberfläche an dieser angelagert werden und dadurch ebenfalls den Transport von Schadstoffen verlangsamen. In diesem Falle könnten aber kleine Änderungen im System dazu führen, dass der Ferrihydrit wieder mobilisiert wird. Daher wurde im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit untersucht, ob die Gegenwart der Chloritoberfläche eine aktive Rolle bei der Ausfällung von Ferrihydrit spielt.

3.4.1. Homogene Ferrihydritbildung

Die homogene Keimbildung und Ausfällung von Ferrihydrit aus der Lösung wurde als Bezugssystem zur heterogenen Bildung von Ferrihydrit in Gegenwart von Chlorit untersucht. Die Titrationskurven wurden im wesentlichen analog zu den in der Literatur (van der Woude et al., 1983) beschriebenen Experimenten durchgeführt. Zum Vergleich mit den Literaturdaten wurde Eisen(III) ($[\text{Fe}_{\text{tot}}] = 6,25 \cdot 10^{-2}$; initialer pH-Wert 1,00) mit 1 mol/l NaOH titriert. Aus der Titrationskurve (Abb. 39a) kann die Hydrolysereaktion und Ausfällung von Ferrihydrit berechnet werden. Abb. 39b) zeigt den Verlauf der Hydrolysereaktion als Funktion des pH-Wertes. Je nach OH/Fe-Verhältnis, also der Übersättigung in Bezug auf Ferrihydrit, bildet sich Ferrihydrit nach einer Induktionszeit (1 in Abb. 39b) oder fällt spontan aus (2 in Abb. 39b).

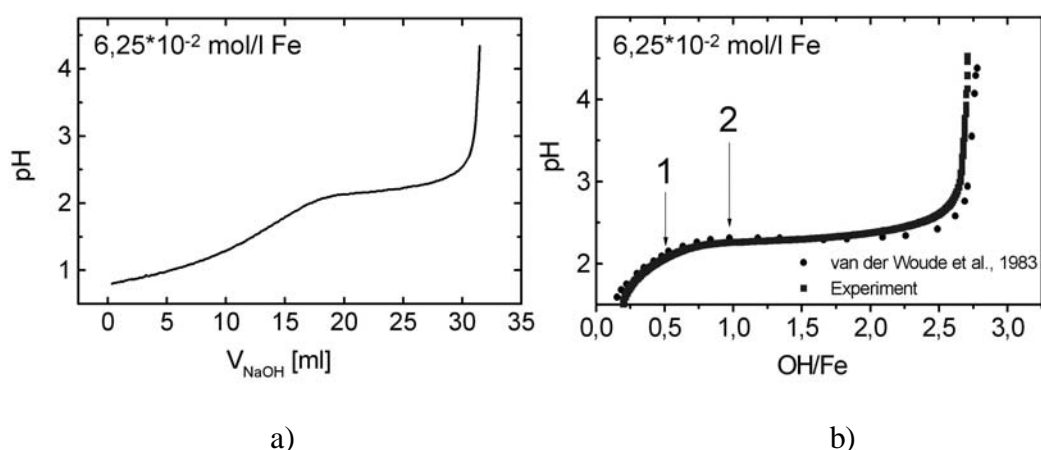


Abbildung 38: a) Titrationskurve von zugegebener NaOH gegen den pH-Wert der Lösung. Das Plateau zeigt den pH-Wert an, bei dem Ferrihydrit spontan ausfällt. b) aus a) berechnete Kurve, die anzeigt, wieviele OH mit den Fe reagiert haben.

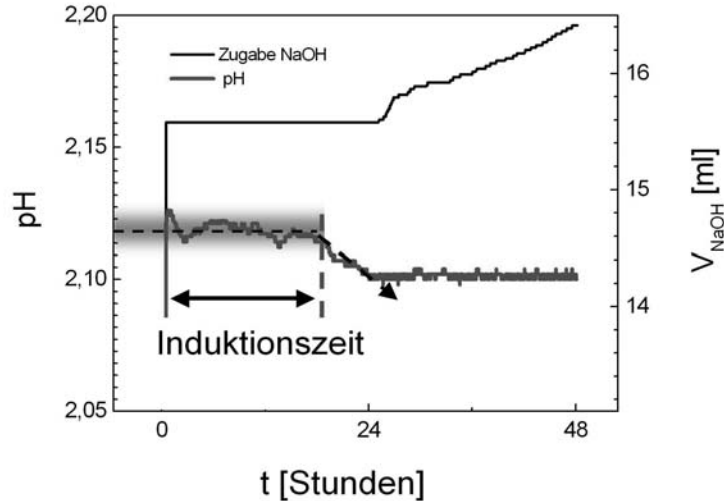


Abbildung 40: Relaxationsexperiment, bei denen Ferrihydrit ausgehend von einer Stammlösung mit $[Fe]_{tot}$ von $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l unter kontrollierten pH-Bedingungen ausgefällt wird. Die Induktionszeit ist definiert als die Zeit, bis eine messbare Abweichung des pH-Wertes festgestellt werden kann.

Die Induktionszeit der Ferrihydritbildung wurde in pH-Stat-Experimenten bestimmt, indem die Eisen(III)-Lösung ($[Fe]_{tot}=6,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l) auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt wurde und dieser pH-Wert durch Zugabe von NaOH konstant gehalten wurde, sobald Ferrihydrit ausfiel. In den Experimenten von van der Woude et al. (1983) wurde direkt nach der Einstellung des entsprechenden pH-Wertes eine pH-Drift beobachtet. Im Gegensatz zu den Experimenten, die bei van der Woude (1983) beschrieben sind, wurde daher der Kontakt der NaOH mit der Lösung während der Induktionszeit vermieden. Da bei den Experimenten von van der Woude et al. (1983) ein direkter Kontakt der NaOH-Zuleitung mit der Lösung bestand, sind die neu bestimmten Induktionszeiten wesentlich größer als die in van der Woude et al. (1983) beschriebenen. Die Induktionszeit ist in den folgenden Experimenten als die Zeit definiert, bis eine messbare Abweichung von einem eingestellten pH-Wert festgestellt werden konnte (Abb. 40). Bei diesen „Relaxationsexperimenten“ (van der Woude et al., 1983) wird der pH-Wert entsprechend der verbrauchten Menge an OH^- mit NaOH nachgeregelt, so dass Ferrihydrit bei konstanten pH-Bedingungen ausgefällt wird.

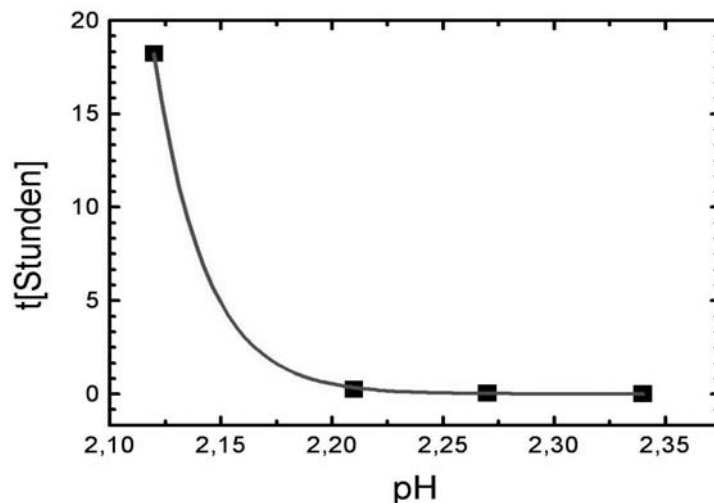


Abbildung 41: Induktionszeiten für die Ausfällung von Ferrihydrit aus einer Eisen(III)-Lösung mit $[Fe]_{tot}$ von $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l als Funktion des eingestellten pH-Wertes.

3.4.2. Heterogene Ferrihydritbildung auf Chlorit

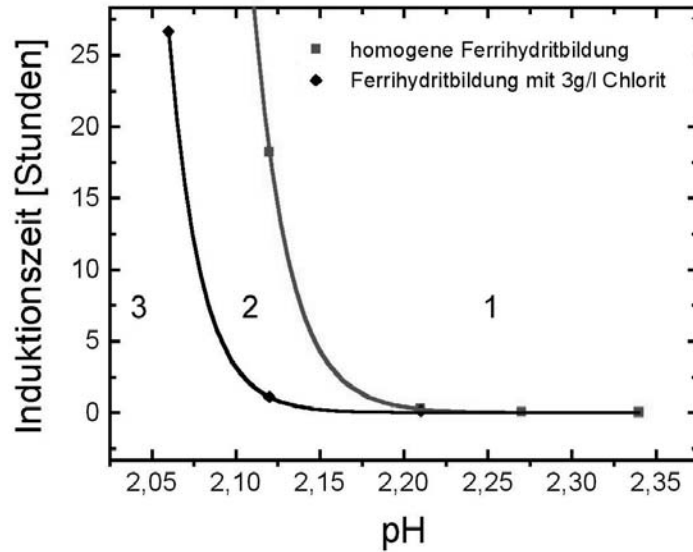


Abbildung 42: Vergleich der Induktionszeiten für die heterogene und homogene Ausfällung von Ferrihydrit aus einer Eisen(III)-Lösung ($[Fe]_{tot}$ von $6,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Speziell bei niedrigeren pH-Werten bzw. Fe/OH ist ein deutlicher Unterschied zwischen homogener und heterogener Keimbildung erkennbar.

Analog zu den oben beschriebenen Experimenten zur homogenen Bildung von Ferrihydrit aus der Lösung wurde Ferrihydrit in Gegenwart von Chloritprobe CCa 2 (Korngröße $< 63\mu m$) heterogen ausgefällt. Im Vergleich zu den Induktionszeiten bei der homogenen Ferrihydritbildung sind deutliche Effekte erkennbar. Speziell bei niedrigeren pH-Werten ist die Induktionszeit in Gegenwart von Chlorit deutlich kürzer. Das deutet darauf hin, dass die Chloritoberfläche eine aktive Rolle bei der Ausfällung von Ferrihydrit spielt.

Im Anschluss an die Titrationsexperimente wurden die Chloritprobe abfiltriert und mit mehrmals einer Lösung mit dem entsprechenden pH-Wert und Ionenstärke gewaschen, um Eintrocknungseffekte zu vermeiden. Je nach dem pH-Wert wurde untersucht, ob

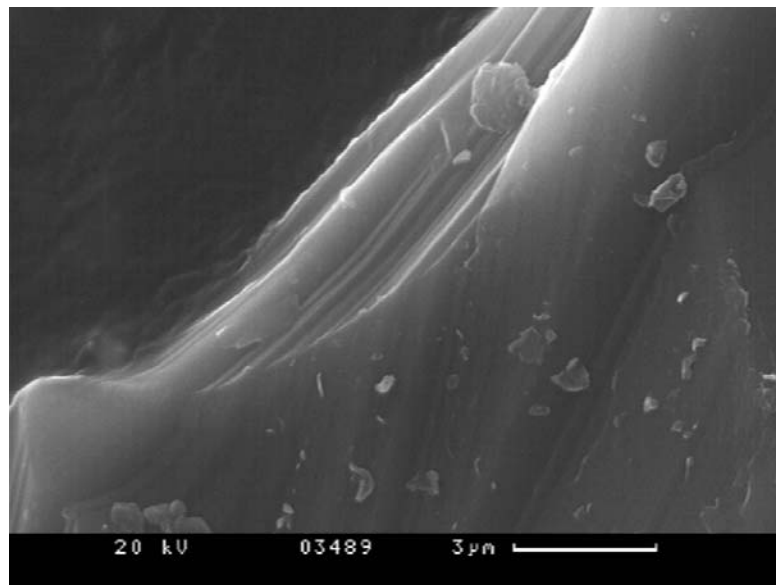


Abbildung 43: FE-REM Aufnahme der Chloritprobe CCa 2 (Cr-bedampft, $U = 20kV$). Die Probe zeichnet sich durch glatte Kanten aus, die nicht mit Feinpartikeln belegt sind.

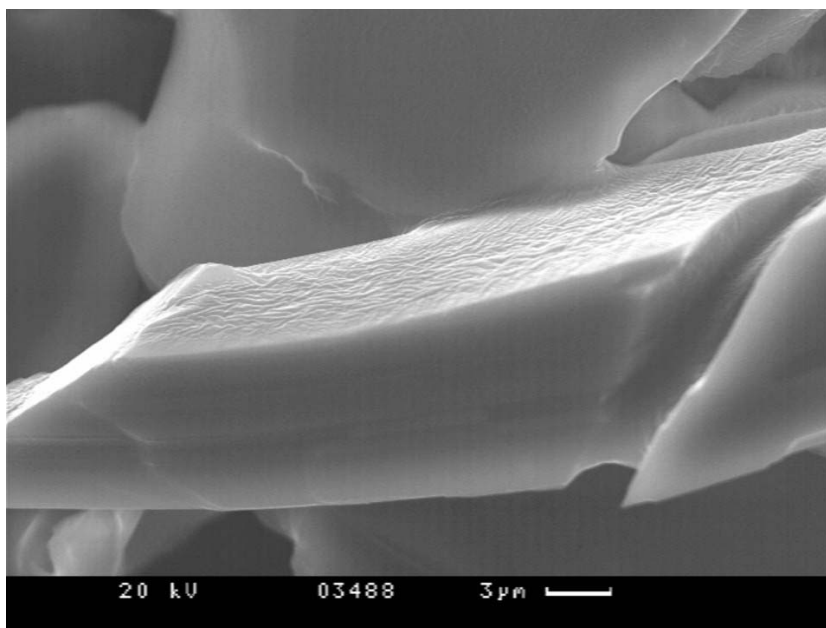


Abbildung 44: FE-REM Aufnahme der Chloritprobe CCa 2, auf der Ferrihydrit ohne Induktionszeit ($pH = 2,54$; $Fe/OH 2,53$) ausgefällt worden ist (Cr-bedampft, $U = 20kV$). Die Probe zeichnet sich durch glatte Kanten aus, die komplett mit sekundären Fe-Phasen belegt sind.

Ferrihydrit auf der Oberfläche von Chlorit aufwächst: (1) spontane Ferrihydritausfällung ohne Induktionszeit (Bereich 1 in Abb. 42), (2) heterogene Ferrihydritbildung nach Induktionszeit (Bereich 2 in Abb. 42), (3) heterogene Bildung von Ferrihydrit während der Induktionszeit (Bereich 3 in Abb. 42).

Schon die Chloritprobe, die unter Bedingungen hergestellt wurde, bei denen Ferrihydrit spontan ausfällt, deutet auf eine spezifische Wechselwirkung von Chlorit und den sich bildenden sekundären Eisenphasen hin. Ausfällungen werden nur auf bestimmten Kantenflächen beobachtet, während die Basisflächen nur vereinzelt aufgewachsene Sekundärphasen aufweisen. Während die Sekundärphasen auf der Chloritbasisfläche die

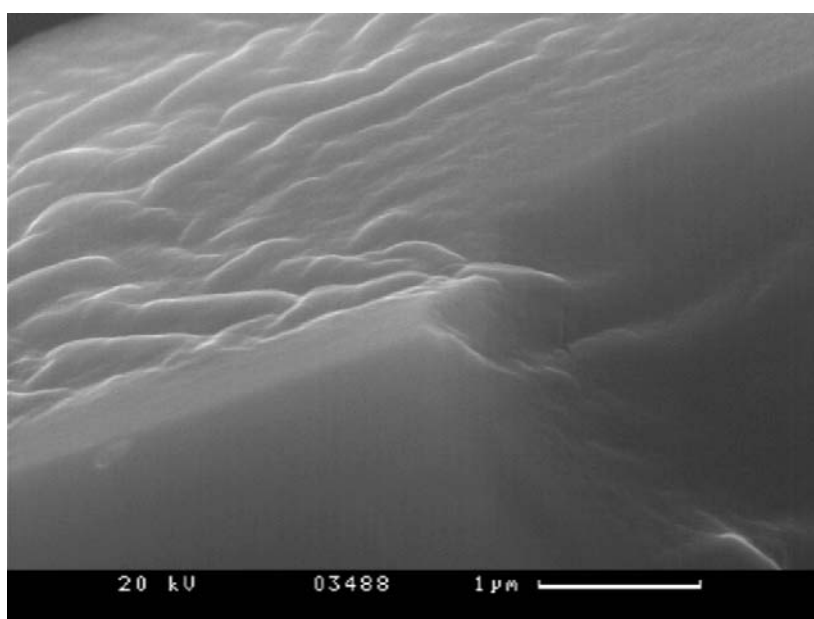


Abbildung 45: Nahaufnahme der Chloritprobe CCa 2, auf der Ferrihydrit ohne Induktionszeit ($pH = 2,54$; $Fe/OH 2,53$) ausgefällt worden ist (Cr-bedampft, $U = 20kV$).

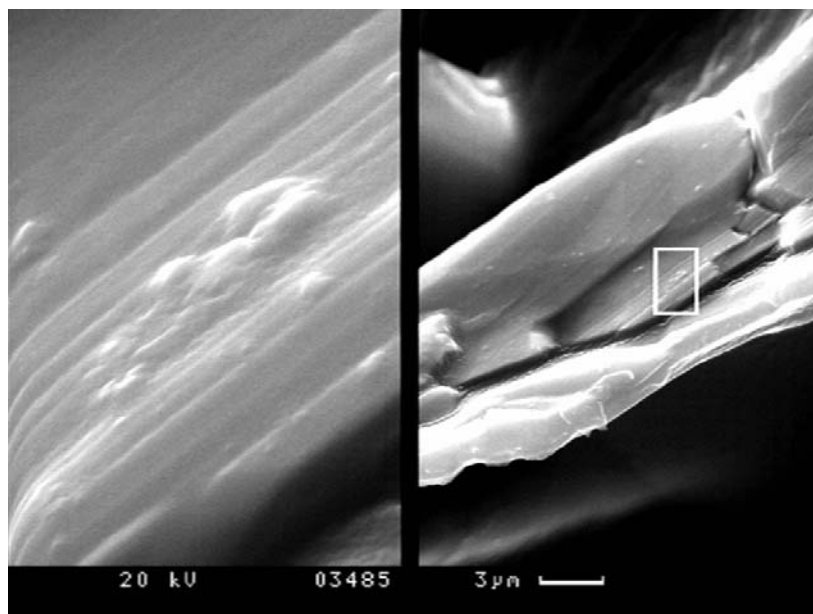


Abbildung 46: Nahaufnahme der Chloritprobe CCa 2, auf der Ferrihydrit nach der Induktionszeit für die heterogene Ferrihydritbildung ausgefällt worden ist ($\text{pH} = 2,24$; $\text{Fe}/\text{OH} 0,86$) ausgefällt worden ist (Cr-bedampft, $U = 20\text{kV}$).

typische, in der Literatur beschriebene Morphologie und Größe von Ferrihydrit aufweisen, sind die neugebildeten Eisenphasen auf den Kantenflächen eher als wurstartige Agglomerate (Abb. 44, 45) zu beschreiben.

Auch bei den Experimenten, die bei einem Fe/OH von 0,86 vor dem Ende der Induktionszeit für die homogene Ferrihydritbildung, aber nach dem Ende der Induktionszeit für die heterogene Ferrihydritbildung beendet wurden, wurden sekundäre Eisenphasen auf den Kantenflächen der Chloritprobe beobachtet. Auch diese zeigen nicht die typische Ferrihydritmorphologie, sondern bilden längliche Agglomerate.

Bei den Experimenten, die vor Ende der Induktionszeit für die heterogene Ferrihydritbildung abgebrochen worden sind, wurden keine signifikanten Mengen sekundärer Eisenphasen auf den Chloritoberflächen beobachtet. Somit kann die Gegenwart der sekundären Eisenphasen auf der Chloritoberfläche direkt der verkürzten Induktionszeit zugeordnet werden. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Chloritoberfläche während der Bildung der sekundären Eisenphasen nicht nur als Quelle für das dafür benötigte Eisen funktioniert, sondern auch eine aktive Rolle bei der Ausfällung der sekundären Eisenphasen spielt.

4. Zusammenfassung und Ausblick

4.1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die wesentlichen Schritte der Bildung von eisenhaltigen Sekundärphasen in Phyllitgesteinen untersucht. Die Bildung dieser Sekundärphasen ist eng mit der Auflösung von primären Chloriten verbunden. Die Kinetik der Chloritauflösung bildet den Quellterm für die Bildung von Ferrihydrit. Letztendlich ist der Transport von Schadstoffen durch das Phyllitgestein also von der Auflösung von Chlorit und der resultierenden Neubildung von Ferrihydrit kontrolliert.

In der hier vorgestellten Arbeit wurden die wesentlichen Prozesse, welche zur Bildung von Ferrihydrit führen, getrennt voneinander untersucht: (1) Chloritauflösung und Freisetzung von Eisen, (2) Hydrolyse von Eisen und Ausfällung von Ferrihydrit. Die wesentlichen Ergebnisse sind im folgenden zusammengefasst.

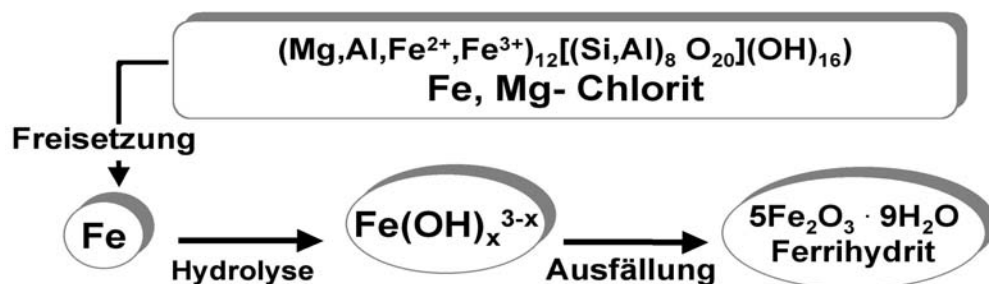


Abbildung 47: Wesentliche Schritte bei der Entstehung von sekundären Eisenphasen aus Chlorit.

Chloritauflösung – Die Auflösung von Mg,Fe-Chloriten wurde sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht bezogen auf Chlorit untersucht. Dabei wurden zum einen makroskopische Auflösungsdaten im pH-Bereich pH 2 bis 13 Auflösungsdaten bestimmt, die je nach pH-Wert in einer Größenordnung von in einer Größenordnung von 10^{-12} bis 10^{-13} mol/m²s (BET-Oberflächen normiert) liegen. Diese Größenordnung liegt in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Gustavson & Puigdomenech (2002) und Lawson et al. (2002).

Die pH-Abhängigkeit von oberflächenkontrollierten Auflösungsdaten weit ab vom Gleichgewicht wird oft durch die folgende empirische Ratengleichung beschrieben (Blum & Lasaga, 1988; Stumm & Wollast, 1990):

$$R = k_H[H^+]^m + k_0 + k_{OH}[H^+]^n$$

Die Reaktionsordnung m für den sauren pH-Bereich wurde durch lineare Regression der Si-Freisetzungsraten als 0,23 (\pm 0,06) bestimmt. Das ist sehr ähnlich, wie die Reaktionsordnung, die für Mg-Chlorit in HNO₃ bestimmt wurde ($m \sim 0,3$; Gustavson et al., 2003), aber erheblich niedriger als das $m \sim 0,5$, welches für Mg-Chlorit in H₂SO₄ bestimmt wurde (May et al., 1995). Für den basischen pH-Bereich wurde ein n von 0,15

($\pm 0,06$) bestimmt. Dieses n ist zwar deutlich niedriger als das von Rochelle et al. (1996) bestimmte, basiert aber auf wesentlich mehr Messpunkten.

Zusätzlich zu der absoluten Rate kann aus dem Vergleich der Freisetzungsraten der unterschiedlichen Elemente eine Aussage über die Stöchiometrie der Chloritauflösung abgeleitet werden. Im Gegensatz zu anderen Schichtsilikaten ist bei Chlorit über einen großen pH-Bereich eine nicht-stöchiometrische Auflösung zu beobachten. Drei Fälle sind in Abhängigkeit vom pH-Wert zu unterscheiden:

- pH < 5: bevorzugte Freisetzung oktaedrisch koordinierter Kationen
- pH 5 bis pH 10: kongruente Freisetzung aller Kationen
- pH > 10: bevorzugte Freisetzung tetraedrisch koordinierter Kationen

Die bevorzugte Freisetzung oktaedrisch koordinierter Kationen im sauren pH-Bereich wurde in der Literatur bereits für Mg-Chlorite beobachtet (May et al., 1995), während die bevorzugte Freisetzung tetraedrisch koordinierter Kationen für Fe,Mg-Chlorite im basischen pH-Bereich gemessen wurde (Rochelle et al., 1996). Für den sauren pH-Bereich kann die Freisetzung der einzelnen Kationen direkt der Reaktivität der unterschiedlichen strukturellen Einheiten zugeordnet werden. Die Auflösungsraten folgen der Reihenfolge Al > Mg > Fe > Si. Diese Reihenfolge ist ähnlich dem relativen Gehalt des entsprechenden Kations in der Bruzitschicht.

Mikroskopische Experimente mit dem AFM bestätigen die deutlich höhere Reaktivität der Bruzitschicht im Vergleich zur TOT-Schicht im sauren pH-Bereich. Die Auflösungskinetik von molekularen Stufen mit einer Höhendifferenz, die dem Netzebenenabstand der Bruzitschicht und der TOT-Schicht bzw. dem Netzebenenabstand der Chloritstruktur senkrecht zur Chloritbasisfläche entsprechen, wurde in-situ bei pH 2 auf der Chloritoberfläche beobachtet. Dabei zeigte sich eine erheblich höhere Rückzugsgeschwindigkeit der Bruzitschicht-Stufen im Vergleich zu den TOT-Stufen.

Zusätzlich konnte mittels der mikroskopischen Experimenten der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus für die Auflösung der Chloritbasisfläche bei sauren pH-Bedingungen bestimmt werden. Bei pH 2 ist die Auflösung kontrolliert von der Bildung molekularer Stufen an Defekten in der Basisfläche. Da im allgemeinen nur sehr flache Ätzgruben entstehen, handelt es sich bei den Defekten wahrscheinlich um chemische Inhomogenitäten in der Chloritoberfläche.

Die Kantenflächen der molekularen Stufen wurden als reaktivste Oberflächen bei der defektkontrollierten Auflösung identifiziert. Während der in-situ Experimente blieb diese reaktive Oberfläche konstant und macht etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ bezogen auf den makroskopischen Chlorit aus. Die auf diese Oberfläche normierten mikroskopischen Auflösungsdaten liegen innerhalb einer Größenordnung mit mikroskopischen Auflösungsdaten, wie sie mit dem AFM für andere Schichtsilikate bei pH 2 bestimmt worden sind, während die BET-Oberflächen normierten Raten sich um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Unterschiede in den BET-normierten Raten auf sekundäre Effekte zurückzuführen sind, während die Unterschiede der RSA-normierten Raten die tatsächlichen chemischen und strukturellen Unterschiede der entsprechenden Minerale widerspiegeln. Zusätzlich stimmt auch die makroskopische Si-Auflösungsrate von Chlorit bei pH 2 mit der entsprechenden

Tabelle 9: Vergleich von Schichtsilikat-Auflösungsraten. Während die RSA-normierten Raten innerhalb einer Größenordnung liegen, unterscheiden die BET-Oberflächen-normierten Raten sich um mehrere Größenordnungen.

	RSA normiert [mol m ⁻² s ⁻¹]	N ₂ BET-Oberflächen-normiert [mol m ⁻² s ⁻¹]
Hektorit*	6.1 · 10 ⁻⁹	1.0 · 10 ⁻⁹
Phlogopit**	5.0 · 10 ⁻¹⁰	5.4 · 10 ⁻¹²
Illit***	9 · 10 ⁻⁹	2.4 · 10 ⁻¹⁰
Chlorit	2.61 · 10 ⁻⁹	3 · 10 ⁻¹²

*Bosbach et al. (2000), ** Rufe & Hochella (1999), *** Pieper (2001)

Im basischen pH-Bereich kehrt sich die Reaktivität der strukturellen Untereinheiten der Chloritstruktur um. Im Bereich oberhalb von pH 10 sind die Si und Al-Auflösungsraten deutlich höher als die Auflösungsraten, die aus den Freisetzungsraten von Fe und Mg bestimmt wurden. Obwohl eine Übersättigung in Bezug auf Sekundärphasen nicht bei allen Experimenten vermieden werden konnte, wurden in Fe-REM-Untersuchungen keine Sekundärphasen beobachtet. Zusätzlich deutet die in REM-Bildern beobachtete Delamination der Chloritpartikel ebenfalls auf eine nicht-stöchiometrische Auflösung hin.

Oberflächenspeziation und Chloritauflösungsrate - Ein theoretischer Ansatz zur Beschreibung der nicht-stöchiometrischen Auflösung von Chlorit geht auf die *Theorie vom aktivierten Übergangszustand* zurück. Innerhalb dieser Theorie wird die Auflösung von Mineraloberflächen der Bildung von reaktiven Oberflächengruppen zugeschrieben, welche die Auflösung im sauren und basischen pH-Bereich aufgrund der Bildung von geladenen S-OH₂⁺ bzw. S-OH⁻ Gruppen katalysieren.

In dieser Arbeit wurden zwei einfache Speziationsmodelle im Hinblick darauf getestet darauf, ob die berechnete Oberflächenspeziation und Ladung der einzelnen elementspezifischen Spezies, welche auf Titrationen von Oxiden beruhen, in einen Zusammenhang mit der nicht-stöchiometrischen Auflösung von Chlorit gestellt werden können. Getestet wurde ein Triple layer model (TLM) mit unveränderten Konstanten und ein Double layer model (DLM) mit Konstanten, die von Malmström et al. (1997) an die Auflösungskinetik von Biotit angepasst worden waren.

Ein Vergleich des berechneten Ladungsverlaufs der jeweiligen Elemente und der entsprechenden Auflösungsraten von Chlorit zeigt, dass einfache Oberflächenkomplexierungsmodelle, wie die hier gerechneten DLM und TLM bestenfalls qualitative Vorhersagen über den Verlauf der Auflösungsrate als Funktion des pH-Wertes machen können.

Ferrihydritausfällung – Je nach den Randbedingungen kann Ferrihydrit sowohl homogen in der Lösung gebildet werden als auch heterogen auf der Chloritoberfläche aufwachsen. Sowohl die deutliche Verringerung der Induktionszeit für die Ferrihydritbildung in der Gegenwart von Chlorit als auch die REM-Untersuchungen an den Chloriten nach den Ferrihydrit-Ausfällungsexperimenten sprechen dafür, dass Ferrihydrit nicht nur an der Chloritoberfläche sorbiert wird, sondern tatsächlich heterogen auf der Chloritoberfläche aufwächst. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass die Chloritoberfläche während der Bildung der sekundären Eisenphasen nicht nur als Quelle für das dafür benötigte Eisen funktioniert, sondern auch eine aktive Rolle bei der Ausfällung der sekundären Eisenphasen spielt.

4.2. Ausblick

Ein wesentliches Ergebnis der hier vorgestellten Arbeiten ist die nicht-stöchiometrische Auflösung der untersuchten Chlorite im Bereich von $\text{pH} < 5$ und $\text{pH} > 9$. Das bedeutet, dass neben den sekundären Eisenphasen auch sekundäre Chlorite entstehen können, die je nach Entstehungsbedingungen andere Eigenschaften haben können als der Ausgangs-Chlorit. So ist es zum Beispiel möglich, dass die Kationenaustauschkapazität, die bei dem Ausgangs-Chlorit sehr gering ist, durch die Alteration im sauren pH-Bereich, bei der selektiv oktaedrisch koordinierte Kationen entfernt werden, erheblich erhöht wird. Daher sollte das Sorptionsverhalten von kontrolliert verwitterten Chloriten und ihre Kationenaustauschkapazität als Funktion des pH-Wertes systematisch untersucht werden.

Bezüglich der nicht-stöchiometrischen Auflösung wurden in der Literatur für Mg-Chlorite ähnliche Trends beobachtet wie bei den in dieser Arbeit verwendeten Fe,Mg-Chloriten (May et al, 1995). Es ist daher anzunehmen, dass für die Clinochlorite im allgemeinen von einer nicht-stöchiometrischen Auflösung und der Bildung von sekundären Chloriten ausgegangen werden kann. Um dieses Bild zu vervollständigen, wäre eine Untersuchung von Fe-Chloriten (Chamositen) nötig. Eine Kombination von makroskopischen und mikroskopischen Experimenten könnte hier Aufschluss darüber geben, wie die Auflösungskinetik und reaktive Oberfläche von chemischer Zusammensetzung und Morphologie des Chlorits zusammenhängt.

Der Mechanismus und die reaktive Oberfläche für die Auflösung von Fe,Mg-Chlorit wurden für den sauren pH-Bereich identifiziert. Es ist zu erwarten, dass sich die Reaktivität speziell der (001)-Basisflächen und der strukturellen Untereinheiten der Chloritstruktur im basischen pH-Bereich wesentlich anders verhalten als im sauren pH-Bereich. Da für mikroskopische AFM-Experimente im basischen pH-Bereich eine kontrollierte Atmosphäre nötig ist, sollten solche Experimente in einem AFM mit Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, wie es zur Zeit am Institut für Nukleare Entsorgung aufgebaut wird. Auch hier wäre die Untersuchung unterschiedlicher Chlorite sinnvoll.

Alle Auflösungsexperimente im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht in Bezug auf Chlorit durchgeführt. Im Rahmen der Theorie vom aktivierten Übergangskomplex wurde also bisher ausschließlich die Hin-

Reaktion betrachtet. In der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes zwischen der Elektryolytlösung und der Chloritoberfläche (bei entsprechenden Si, Al, Mg und Fe Konzentrationen) wird die Kinetik dieser Reaktionen jedoch durch die Rück-Reaktion signifikant verlangsamt (Oelkers, 2001). Mit Hinblick auf natürliche Bedingungen ist jedoch die Annäherung an das Gleichgewicht ein ebenso wichtiger Faktor wie die Abhängigkeit der Auflösungsrate vom pH-Wert. Daher sollte auch dieser Aspekt der Chloritauflösung systematisch untersucht werden.

Die Modellierung der Chloritauflösungsreaktion stellt einen wichtigen Beitrag für ein quantitatives Prozessverständnis dar. Einfache Modelle, wie das hier vorgestellte DLM oder TLM, die auf Titrationsen von Oxiden beruhen, können hierfür keinen wesentlichen Beitrag leisten. Daher sollte auch im Hinblick auf das Sorptionsverhalten ein Speziationsmodell für den Chlorit entwickelt werden, das eine realistische Beschreibung der Oberflächen und ihrer Spezies z.B. aus den Bindungsabständen an der Chloritoberfläche ableitet. Solche Modelle werden zur Zeit für andere Tonminerale entwickelt und getestet (Bickmore, 2003).

5. Anhang

5.1. Literaturverzeichnis

- Arnold T., Zorn T., Bernhard G. and Nitsche H. (1998) Sorption of uranium(VI) onto phyllite. *Chemical Geology* **151**(1-4), 129-141.
- Bailey S. W. (1988) Chlorites: Structures and Crystal Chemistry. In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 19 (ed. S. W. Bailey), pp. 347-403. Mineralogical Society of America.
- Bailey S. W. (1975) Chlorites. In *Soil components*, Vol. 2. Springer.
- Bain D. C. (1977) Weathering of chlorite minerals in some Scottish soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **28**, 144-164.
- Banfield J. F. and Murakami T. (1998) Atomic-resolution transmission electron microscope evidence for the mechanism by which chlorite weathers to 1 : 1 semi-regular chlorite-vermiculite. *American Mineralogist* **83**(3-4), 348-357
- Barnhisel R. I. and Bertsch P. M. (1989) Chlorites and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite. In *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America.
- Bayliss. (1975) Nomenclature of the trioctahedral chlorites. *Canadian Mineralogist* **13**, 178-180.
- Blum A. E. and Lasaga A. C. (1988) The role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals. *Nature* **331**, 431-433.
- Bickmore B. R., Bosbach D., Hochella M. F., Charlet L., and Rufe E. (2001) In situ atomic force microscopy study of hectorite and nontronite dissolution: Implications for phyllosilicate edge surface structures and dissolution mechanisms. *American Mineralogist* **86**(4), 411-423.
- Bickmore. (in Vorbereitung) Ab initio determination of dioctahedral 2:1 phyllosilicate edge surface structures: implications for acid-base reactivity. *Clays and clay minerals*.
- Bosbach D., Charlet L., Bickmore B., and Hochella M. F. (2000) The dissolution of hectorite: In-situ, real-time observations using atomic force microscopy. *American Mineralogist* **85**(9), 1209-1216.
- Brantley S. and Chen Y. (1995) Chemical Weathering Rates Of Pyroxenes and Amphiboles. In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 31 (ed. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 119-172. Mineralogical Society of America.
- Brindley G. W. and Brown G. (1984) *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. Mineralogical Society.
- Brown P. L. & Lowson R. T. (1997) The use of kinetic modelling as a tool in the assessment of contaminant release during rehabilitation of a uranium mine. *Journal of Contaminant Hydrology* **26**(1-4), 27-34.
- Brunauer S., Emmet P. H., and Teller E. (1938) Adsorption of gas in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.
- Burch T. E., Nagy K. L., and Lasaga A. C. (1993) Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C, pH 8.8. *Chemical Geology* **105**, 137-162.

- Burton W. K., Cabrera N., and Frank F. C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philos. Trans. Royal A* **243**, 299-358.
- Cama J., Ganor J., and Lasaga A. C. (1994) The kinetics of smectite dissolution. *Mineral Mag.* **58**(A), 140-141.
- Cama J., Ayora C., and Lasaga A. C. (1999) The deviation-from-equilibrium effect on dissolution rate and on apparent variations in activation energy. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(17), 2481-2486.
- Cama J., Ganor J., Ayora C., and Lasaga C. A. (2000) Smectite dissolution kinetics at 80 degrees C and pH 8.8. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **64**(15), 2701-2717.
- Caroll-Webb S. and Walther J. (1988) A surface complex reaction model for the pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2609-2623.
- Casey W. H. and Bunker B. (1990) Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In *Mineral-Water Interface Geochemistry*, Vol. 23 (ed. M. F. Hochella Jr. and A. F. White), pp. 397-426. Mineralogical Society of America.
- Chou L. and Wollast R. (1984) Study of the weathering of albite at room temperature and pressure in a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2205-2217.
- Chou L. and Wollast R. (1985) Steady state kinetics and Dissolution Mechanisms of Albite. *American Journal of Science* **285**, 963-993.
- Coffman C. B. and Fanning D. S. (1975) Maryland soils developed in residuum from chlorite metabasalt having high amounts of vermiculite in sand and silt fractions. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **39**, 723-732.
- Cornell R. M. & Schwertmann U. (1996) *The Iron Oxides*. VCH.
- Davis J. A. and Kent D. B. (1990) Surface Complexation Modeling in Aqueous Geochemistry. In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 23 (ed. M. F. j. Hochella and A. F. White), pp. 177-248. Mineralogical Society of America.
- Duff M. C., Coughlin J. U., & Hunter D. B. (2002) Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**(20), 3533-3547.
- Grahame D. C. (1947) The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **41**, 441-501.
- Ganor J., Mogollon J. L., and Lasaga A. C. (1999) Kinetics of gibbsite dissolution under low ionic strength conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **63**(11-12), 1635-1651.
- Gustavson A. (2003) persönliche Kommunikation.
- Hartman P. (1987) Modern PBC theory. In *Morphology of crystals* (ed. I. Sunagawa). Terra Scientific Publishing Company.
- Helgeson H., Murphy W., and Aagard P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2405-2432.

- Herbelin A. L. and Westall J. C. (1999) Fiteql: a computer program for determination of chemical equilibrium constants from experimental data, version 4.0. Department of Chemistry, Oregon State University.
- Herbillon A. J. and Makumbi M. N. (1975) Weathering of chlorite in a soil derived from a chloritoid schist under humid tropical conditions. *Geoderma* **13**, 89-104.
- Herrmann G. A. (1975) *Praktikum der Gesteinsanalyse*. Springer.
- Hiemstra T., van Riemsdijk W. H., and Bolt G. H. (1989) Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid Interface Science* **133**, 91-104.
- Hiemstra T., Venema P., and van Riemsdijk W. H. (1996) Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: The bond valence principle. *Journal of Colloid Interface Science* **184**, 680-692.
- Hochella M. F., Moore J. N., Golla U., and Putnis A. (1999) A TEM study of samples from acid mine drainage systems: Metal- mineral association with implications for transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(19-20), 3395-3406.
- Huang C. P. and Stumm W. (1973) Specific adsorption of cations on hydrous α - Al_2O_3 . *Journal of Colloid Interface Science* **22**, 231-259.
- Johnsson P., Hochella Jr. M. F., Parks G., Blum A. E., and Sposito G. (1992) Direct observation of muscovite basal-plane dissolution and secondary phase formation: An XPS, LEED and SFM study. In *Water Rock Interactions* (ed. Y. Kharaka and A. Maes), pp. 159-162. AA Balkema.
- Jordan G. and Rammensee W. (1996) Dissolution rates and activation energy for dissolution of brucite (001): A new method based on the microtopography of crystal surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(24), 5055-5062.
- Joswig W., Fuess H., Rothbauer R., Takeuchi Y., and Mason S. (1980) A neutron diffraction study of a one-layer triclinic chlorite (pennite). *American Mineralogist* **65**, 349-352.
- Knauss K. G. and Wolery T. J. (1989) Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 1493-1501.
- Kossel W. (1927) Zur Theorie des Kristallwachstums. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-phys. Kl.*, 135-143.
- Lasaga A. C. (1995) Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals* **31**, 23-86.
- Lasaga A. C. (1998) *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton University Press.
- Li S.-H. and Jen C.-P. (2001) Migration of radionuclides in porous rock in the presence of colloids: effects of kinetic interactions. *Waste Management* **21**(6), 569-579.
- Lougear A., Grodzicki M., Bertoldi C., Trautwein A. X., Steiner K., and Amthauer G. (2000) Mössbauer and molecular orbital study of chlorites. *Physics and Chemistry of Minerals* **27**(4), 258-269.
- Lowson R., Comarmond M., Rajaratnam G., and Brown P. (in Vorbereitung) The kinetics of the dissolution of chlorite as a function of pH and at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **submitted**.

- Malmström M., Banwart S., Lewenhagen J., Duro L., and Bruno J. (1996) The dissolution of biotite and chlorite at 25 °C in the near-neutral pH region. *Journal of Contaminant Hydrology* **21**(1-4), 201-213.
- Malmström M. and Banwart S. (1997) Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(14), 2779-2799.
- May H. M., Acker J. G., Smyth J. R., Bricker O. P., and Dyar M. D. (1995) Aqueous dissolution of Low-Iron-Chlorite in dilute acid solutions at 25°C. *32nd Annual Meeting Clay Minerals Society*.
- Metz V. and Ganor J. (2001) Stirring effect on kaolinite dissolution rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(20), 3475-3490.
- Moore D. M. and Reynolds R. C. (1997) *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press.
- Mullin J. W. (1993) *Crystallization*. Butterworth-Heinemann.
- Murphy P. J., Posner A. M., and Quirk J. P. (1976) *Journal of Colloid Interface Science* **56**, 270.
- Nagy K. L., Blum A. E., and Lasaga A. C. (1991) Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Am. J. Sci.* **291**, 649-686.
- Nagy K. L. and Lasaga A. C. (1992) Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3093-3111.
- Nagy K. L. (1995) Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. In *Reviews in Mineralogy*, Vol. 31 (ed. A. F. White and S. L. Brantley), pp. 173-233. Mineralogical Society of America.
- Oelkers E. H. (2001) General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21).
- Pieper H. & Bosbach D. (2001) Auflösung von Illit; persönliche Kommunikation
- Parkhurst D. and Appelo C. (1999) PHREEQC for Windows. A hydrochemical transport model. Graphical user interface by V.E.A. Post.
- Rochelle C. A., Bateman K., MacGregor R., Pearce J. M., Savage D., and Wetton P. D. (1996) Experimental determination of chlorite dissolution rates. *Materials Research Society Symposium*.
- Ross G. J. (1969) Acid dissolution of chlorites: Release of Magnesium, Iron and Aluminum and mode of acid attack. *Clay and Clay Minerals* **17**, 347-354.
- Ross G. J. and Kodama H. (1974) Experimental transformation of a chlorite into vermiculite. *Clays and Clay Minerals* **23**, 205-211.
- Rufe E. and Hochella Jr. M. F. (1999) Quantitative Assessment of Reactive Surface Area of Phlogopite During Acid Dissolution. *Science* **285**(5429), 874-876.
- Rule A. C. and Bailey S. W. (1987) Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinocllore. *Clays and Clay Minerals* **35**(2), 129-138.
- Russel J. D. (1979) Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups. *Clay Minerals* **14**, 109-114.
- Schachtschnabel P., Blume H. P., Hartge K., & Schwertmann U. (1984) *Lehrbuch der*

- Bodenkunde*. Enke Verlag.
- Schindler P. W. (1963) Die Bestimmung der Löslichkeitskonstanten von Metalloxiden und -hydroxiden. *Chimia* **17**, 313-330.
- Schneider W. and Schwyn B. (1987). In *Aquatic surface chemistry* (ed. W. Stumm). Wiley Interscience.
- Schumann W. (1994) *Der neue BLV Steine und Mineralienführer*. BLV Verlagsgesellschaft mbH.
- Schwertmann U., Friedl J., and Stanjek H. (1999) From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *Journal of Colloid and Interface Science* **209**(1), 215-223.
- Spears F. S. (1995) *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America.
- Sposito G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, Clarendon Press, New York.
- Stern O. (1924) Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Z. Elektrochem.* **30**, 508-516.
- Stumm W., Huang C. P., and Jenkins S. R. (1970) Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems. *Croat. Chem. Acta* **42**, 223-244.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1981) *Aquatic Chemistry*. John Wiley & Sons.
- Stumm W. (1992) *Chemistry of the Solid-Water Interface*. John Wiley & Sons, Inc.
- Stumm W. and Morgan J. J. (1995) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons.
- Stumm W. and Wollast R. (1990) Coordination chemistry of weathering: Kinetics of the surface controlled dissolution of oxide minerals. *Rev. Geophys.* **28**, 53-69.
- Sunagawa I. (1994) Investigations of Crystal Growth in Earth and Planetary Sciences. In *Handbook of Crystal Growth*, Vol. 2. Elsevier.
- Sverjensky D. A. and Sahai N. (1996) Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(20), 3773-3797.
- Sverjensky D. A. (2001) Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(21), 3643-3655.
- Turpault M. P. and Trotignon L. (1994) The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO₃ at 24 °C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(13), 2761-2775.
- van der Woude J. H. A. and de Bruyn P. L. (1983a) Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III)nitrate solutions. I. Precipitation of amorphous iron hydroxide. *Colloids and Surfaces* **8**, 55-78.
- van der Woude J. H. A., Verhees P., and de Bruyn P. L. (1983b) Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III)nitrate solutions. II. Kinetics of Growth at elevated Temperatures. *Colloids and Surfaces* **8**, 79-92.
- van der Woude J. H. A., de Bruyn P. L., and Pieters J. (1984a) Formation of Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III)nitrate solutions. III. Development of Goethite at Room Temperature. *Colloids and Surfaces* **9**, 173-188.
- van der Woude J. H. A., Rijnbout J. B., and de Bruyn P. L. (1984) Formation of

- Colloidal Dispersions from Supersaturated Iron(III)nitrate Solutions. IV. Analysis of Slow Flocculation of Goethite. *Colloids and Surfaces* **11**.
- Velde B. (1992) *Introduction to Clay Minerals*. Chapman & Hall.
- Werhli B. (1989) Monte Carlo simulations of surface morphologies during mineral dissolution. *J. Coll. Interface Sci.* **132**, 230-242.
- Wieland E., Werhli B., and Stumm W. (1988) The coordination chemistry of weathering: III. A potential generalization on dissolution rates of minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1969-1981.

5.3. Röntgenbeugungsdaten für Chloritprobe MaIn

Intensitäten der für die Berechnung der Eisenverteilung benötigten Röntgenreflexe (normiert auf I(002)):

I(003)	37,98
I(005)	22,36
I(002)	100,00
I(004)	93,15

Symmetrie der Eisenverteilung und Gesamteisengehalt bezogen auf eine Formeleinheit Chlorit, $(R^{2+}, R^{3+})_6[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_8$

I(003)/I(005): 1,70
I(003)' : 37,18

D = Fe(TOT-Schicht)-Fe(Brucit-Schicht)

D (Berechnung: Kapitel 2.1.1) : 0,95
Gesamtanzahl Fe-Atome/6 Kationen: 1,52 (Mikrosonde: 1,60; Mikrosondenwert für weitere Berechnungen verwendet)
Fe-Atome Brucitschicht: 0,34
Fe-Atome TOT-Schicht: 1,28

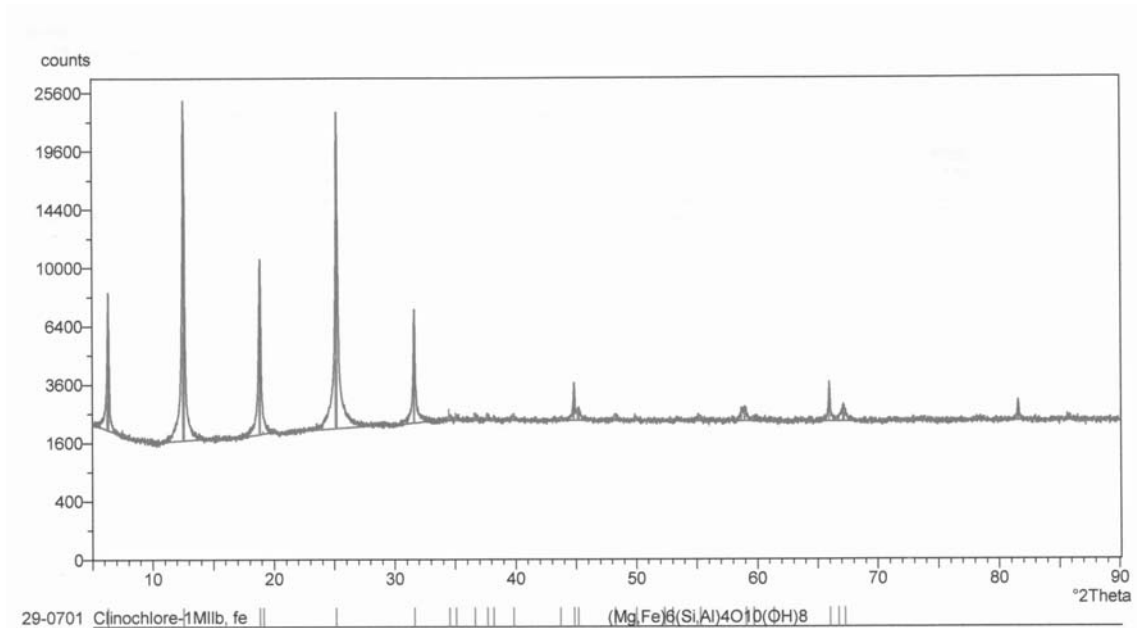


Abbildung A1: Röntgenbeugungsdiagramm der Chloritprobe MaIn. Das Vergleichsspektrum ist der JCPDS Datenbank entnommen.

5.4.. Analyse der Elementkonzentrationen für die Durchflusseexperimente

Die Elementkonzentrationen der Lösungen aus den Durchflusseexperimenten im sauren pH-Bereich wurden für die Elemente Fe, Mg, Al am Forschungszentrum Rossendorf mit einer ICP-MS vom Typ Perkin Elmer Elan 5000 bestimmt.

Vergleichsmessungen für Fe wurden mit einem Merck Eisentest **Ferrospectral** durchgeführt. Bei diesem Eisentest handelt es sich um ein 3-(2-Pyridol)-5,6-bis(4-phenylsulfonsäure)-1,2,4-triazin Dinatriumsalz, welches sein λ_{\max} bei 565 nm hat.

Die Elementkonzentrationen von Fe, Mg, Al für den nahneutralen und basischen pH-Bereich wurden am Forschungszentrum Karlsruhe mit einer ICP-MS vom Typ Perkin Elmer Elan 6000 mit einer FIAS-Methode bestimmt.

Silizium wurde kolorimetrisch mit einem Merck Spectroquant Si-Test bestimmt. Bei diesem Test wird Silizium als reduzierte β -Silicomolybdänsäure (β -Silicomolybdänblau) nachgewiesen. Die entsprechende Farbreaktion hat ein λ_{\max} bei 820 nm.

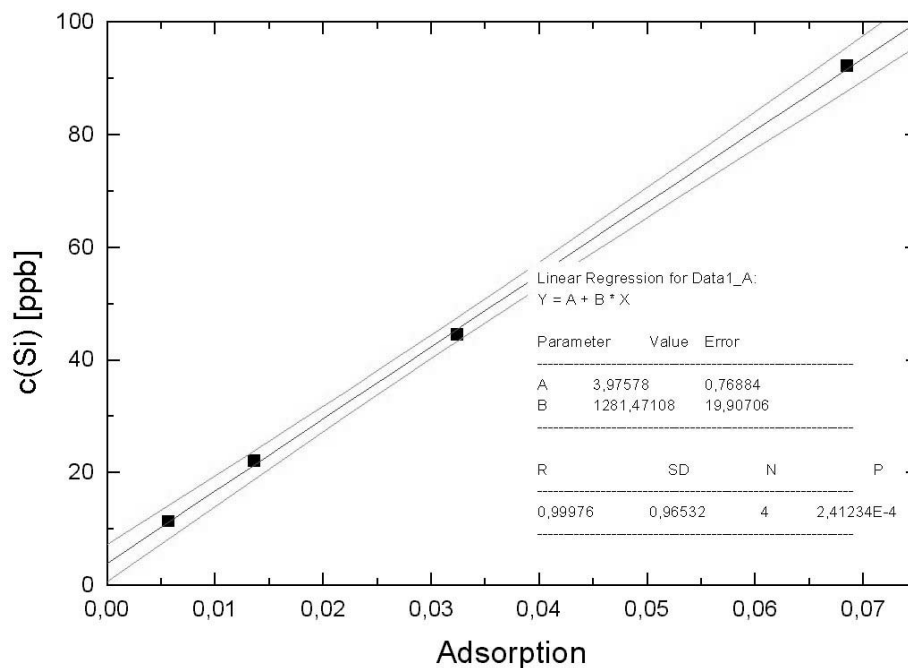


Abbildung A2: Kalibration für die Si-Konzentration als Funktion der gemessenen Absorption bei 820 nm.

5.5. Steady state Raten und Elementkonzentrationen bei den Durchflussexperimenten. Die in Fett gedruckten Konzentrationen wurden für die Berechnung der Sättigungsindizes verwendet.

Experiment	Chlorit- probe	Element	pH (ausfließende Lösung)	Ionenstärke	Steady state Rate [10 ⁻¹² mol/m ² s]	gemessen nach [Stunden]	Pump- rate [ml/min]	Steady state Konzentration[μmol/l]
1	MaIn	Si	1,99	nicht eingestellt	3,00±0,45	70,25	0,84	0,93
1	MaIn	Si	1,89	nicht eingestellt	2,70±0,41	380-480	0,84	0,86
1	MaIn	Fe	1,89	nicht eingestellt	4,87±0,73	431-521	0,84	0,90
1	MaIn	Mg	1,89	nicht eingestellt	5,36±0,80	431-521	0,84	1,77
1	MaIn	Al	1,89	nicht eingestellt	5,60±0,80	431-521	0,84	1,67
2	CCa-2	Si	2,10	nicht eingestellt	3,21±0,35	408-473	0,73	0,78
2	CCa-2	Fe	2,10	nicht eingestellt	5,18±0,78	300-473	0,73	0,91
2	CCa-2	Mg	2,10	nicht eingestellt	5,36±0,80	473	0,73	1,42
2	CCa-2	Al	2,10	nicht eingestellt	5,60±0,84	473	0,73	1,26
3	CCa-2	Si	1,95	0.1mol/l NaClO ₄	2,75±0,42	90-200	0,96	0,50
3	CCa-2	Fe	1,95	0.1mol/l NaClO ₄	4,71±0,71	90-200	0,96	0,64
4	CCa-2	Fe	1,96	0.1mol/l NaClO ₄	5,32±0,80	112-140	0,82	0,91
4	CCa-2	Mg	1,96	0.1mol/l NaClO ₄	5,88±0,88	112-140	0,82	1,26
4	CCa-2	Al	1,96	0.1mol/l NaClO ₄	5,94±0,89	112-140	0,82	1,26

Experiment	Chlorit- probe	Element	pH (ausfließende Lösung)	Ionenstärke	Steady state Rate [10 ⁻¹² mol/m ² s]	gemessen nach [Stunden]	Pump- rate [ml/min]	Steady state Konzentration[μmol/l]
5	CCa-2	Si	2,97	0,1mol/l NaClO ₄	2,00±0,30	168-220	0,79	0,45
6	CCa-2	Si	3,11	0,1mol/l NaClO ₄	2,47±0,37	170-453	0,67	0,63
5	CCa-2	Fe	2,97	0,1mol/l NaClO ₄	2,27±0,34	168-220	0,79	0,37
6	CCa-2	Fe	3,11	0,1mol/l NaClO ₄	3,91±0,59	170-453	0,67	0,76
7	CCa-2	Fe	3,01	0,1mol/l NaClO ₄	3,77±0,56	146-190	0,80	0,59
7	CCa-2	Mg	3,01	0,1mol/l NaClO ₄	2,85±0,43	146-190	0,80	1,01
7	CCa-2	Al	3,01	0,1mol/l NaClO ₄	2,80±0,30	146-190	0,80	0,90
8	CCa-2	Si	3,98	0,1mol/l NaClO ₄	0,65±0,10	160-200	0,54	0,21
8	CCa-2	Fe	3,98	0,1mol/l NaClO ₄	1,33±0,20	160-200	0,54	0,33
9	CCa-2	Mg	4,05	0,1mol/l NaClO ₄	1,72±0,26	117-168	0,93	0,42
9	CCa-2	Al	4,05	0,1mol/l NaClO ₄	1,88±0,28	117-168	0,93	0,38
10	CCa-2	Si	5,30	0,1mol/l NaClO ₄	1,10±0,17	98-145	0,83	0,23
10	CCa-2	Fe	5,30	0,1mol/l NaClO ₄	1,30±0,20	73-145	0,83	0,20
11	CCa-2	Fe	5,10	0,1mol/l NaClO ₄	1,23±0,25	73	0,60	0,48
11	CCa-2	Fe	5,10	0,1mol/l NaClO ₄	1,45±0,17	170-194	0,91	0,36
11	CCa-2	Mg	5,10	0,1mol/l NaClO ₄	1,41±0,16	70-170	0,60-0,91	0,22- 0,40
11	CCa-2	Al	5,10	0,1mol/l NaClO ₄	1,64±0,25	120-194	0,60-0,91	0,29- 0,57

Experiment	Chlorit- probe	Element	pH (ausfließende Lösung)	Ionenstärke	Steady state Rate [10 ⁻¹² mol/m ² s]	gemessen nach [Stunden]	Pump- rate [ml/min]	Steady state Konzentration[μmol/l]
12	CCa-2	Si	8,90	0.1mol/l NaClO ₄	0,43±0,06	219-264	0,07	0,92
12	CCa-2	Al	8,90	0.1mol/l NaClO ₄	0,30±0,06	219-264	0,07	0,64
13	CCa-2	Si	9,62	0,1mol/l NaClO ₄	0,52±0,08	120-170	0,09	1,69
13	CCa-2	Mg	9,62	0,1mol/l NaClO ₄	0,57±0,08	120-170	0,09	2,10
13	CCa-2	Al	9,62	0,1mol/l NaClO ₄	0,60±0,09	120-170	0,09	2,29
13	CCa-2	Fe	9,62	0,1mol/l NaClO ₄	< 0,1	120-170	0,09	0,06
14	CCa-2	Si	10,81	0,1mol/l NaClO ₄	0,86±0,13	120-200	0,15	0,65
14	CCa-2	Al	10,81	0,1mol/l NaClO ₄	0,32±0,06	120-200	0,15	0,51
15	CCa-2	Si	11,84	0,1mol/l NaClO ₄	1,12±0,17	170-214	0,08	3,99
15	CCa-2	Mg	11,84	0,1mol/l NaClO ₄	< 0,1	170-214	0,08	0,8
15	CCa-2	Al	11,84	0,1mol/l NaClO ₄	0,97±0,15	170-214	0,08	2,27
15	CCa-2	Fe	11,84	0,1mol/l NaClO ₄	0,04±0,01	170-214	0,08	0,13

Experiment	Chlorit- probe	Element	pH (ausfliessende Lösung)	Ionenstärke	Steady state Rate [10 ⁻¹² mol/m ² s]	gemessen nach [Stunden]	Pump- rate [ml/min]	Steady state Konzentration[μmol/l]
16	CCa-2	Si	12,14	0.1mol/l NaClO ₄	1,45±0,21	170-220	0,21	0,66
16	CCa-2	Fe	12,14	0.1mol/l NaClO ₄	0,27±0,04	170-220	0,21	1,04
16	CCa-2	Al	12,14	0.1mol/l NaClO	< 0,1	170-220	0,21	0,20
17	CCa-2	Si	12,58	0,1mol/l NaClO ₄	1,31±0,21	100-300	0,09	2,05
17	CCa-2	Mg	12,58	0,1mol/l NaClO ₄	0,38±0,21	100-300	0,09	0,90
17	CCa-2	Al	12,58	0,1mol/l NaClO ₄	1,08±0,21	100-300	0,09	1,68
17	CCa-2	Fe	12,58	0,1mol/l NaClO ₄	0,34±0,21	100-300	0,09	0,68

Alle Experimente im basischen pH-Bereich, ausgenommen Experiment 15 und 17, wurden in einer Schutzgasbox unter Argonatmosphäre durchgeführt.

5.6. Sättigungsindizes ausgewählter Phasen, berechnet mit dem Speziationsmodell PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999) unter Verwendung der Datenbank thermo.com.V8.R6.230, die von Jim Johnson (Lawrence Livermore National Lab) zusammengestellt wurde.

Phase	Chemische Summenformel	Sättigungsindex = log ₁₀ (Ionenaktivitätsprodukt/Löslichkeitsprodukt)			
		pH 2	pH 3	pH 4	pH 5
Beidellit	Mg _{0,165} Al _{2,33} Si _{3,67} O ₁₀ (OH) ₂	- 29,11	-23,05	-18,47	-11,17
Boehmit	AlO(OH)	-8,07	-5,33	-2,73	0,21
Bruzit	Mg(OH) ₂	-18,40	-16,64	-15,02	-13,08
Chamosit	Fe ₂ Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	-58,38	-48,22	-40,68	-32,13
Clinochlorit	Mg ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	-96,76	-82,98	-71,11	-55,44
Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂	-23,17	-20,75	-19,34	-18,02
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃	-6,61	-4,18	-2,78	-1,46
Goethit	FeOOH	-1,50	0,93	2,33	3,65
Hämatit	Fe ₂ O ₃	-2,01	2,85	5,66	8,29
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	-19,83	-14,69	-10,43	-4,49
Nontronit	Mg _{0,165} Fe ₂ Al _{0,33} Si _{3,67} H ₂ O ₁₂	-12,82	-7,39	-5,21	-1,14
SiO ₂ (am)	SiO ₂	-3,29	-3,46	-3,94	-3,90

Phase	Chemische Summenformel	Sättigungsindex = \log_{10} (Ionenaktivitätsprodukt/Löslichkeitsprodukt)		
		pH 9,6	pH 11,8	pH 12,6
Beidellit	$\text{Mg}_{0,165}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-1,76	-19,62	-25,57
Boehmit	$\text{AlO}(\text{OH})$	0,02	-2,26	-3,16
Bruzit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	-3,13	0,93	2,48
Chamosit	$\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$	-16,29	-30,30	-34,83
Fe,Mg Chlorit (Ripidolit)	$\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	-17,45	-22,68	-24,79
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-10,05	-13,95	-14,76
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	-1,22	-2,88	-2,92
Goethit	FeOOH	3,89	2,23	2,19
Hämatit	Fe_2O_3	8,77	5,45	5,36
Kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-4,22	-12,15	-16,19
Nontronit	$\text{Mg}_{0,165}\text{Fe}_2\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{H}_2\text{O}_{12}$	2,20	-7,49	-11,73
$\text{SiO}_2(\text{am})$	SiO_2	-3,54	-5,26	-6,38

5.7. Kalibration der Rosselektrode für die Ferrihydrit-ausfällungsexperimente

-log [H ⁺]	Konzentration [H ⁺]	Millivolt gemessen	-log [H ⁺] berechnet	[H ⁺]berechnet
0,699	0,200	317	0,70	0,200
1,000	0,100	300	0,99	0,103
1,699	0,020	259	1,69	0,020
2,000	0,010	241	2,00	0,010
2,699	0,002	200	2,70	0,0020

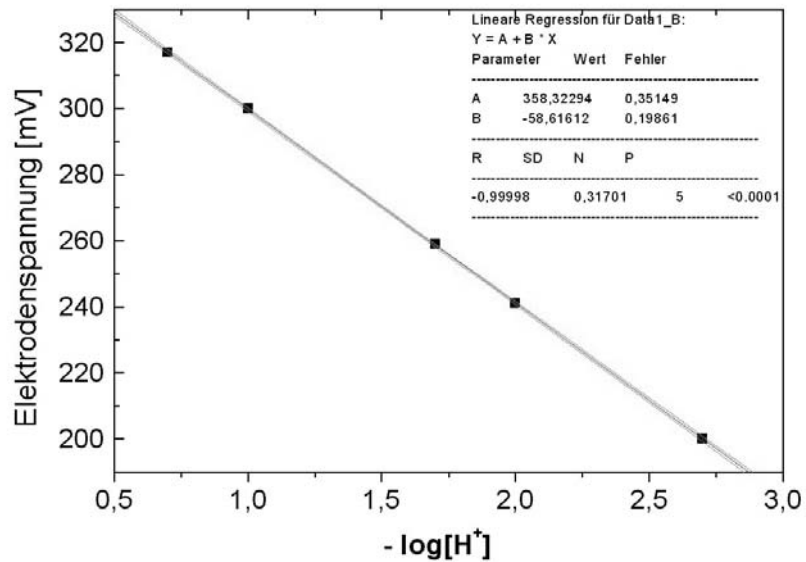


Abbildung A2: Kalibration für die H⁺-Konzentration als Funktion der gemessenen Elektrodenpotential der Rosselektrode am Metrohm Titrator.