

**THERMOCHEMISCHE EIGENSCHAFTEN VON CHLORITGRUPPENMINERALEN**  
**(MG, FE, AL)<sub>12</sub>[(SI, AL)<sub>8</sub>O<sub>20</sub>](OH)<sub>16</sub>**

von

**Christian Bertoldi**

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Paris-Lodron-Universität Salzburg

Institut für Mineralogie  
Salzburg, Februar 2001

**Zusammenfassung**

Die Hydrothermalsynthese von Chamosit wurde bei  $T = 550^{\circ}\text{C}$  und  $575^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 4.5\text{--}5$  kbar und unter den Redoxbedingungen des NNO-Puffers (vergleichbar mit HSU, 1968, und JAMES et al., 1976) aus einem Gel mit dem Pauschalchemismus  $10\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$  resp.  $8.87\text{FeO}\cdot 2.51\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5.81\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{H}_2\text{O})$ , aus einem Glas mit dem Pauschalchemismus  $9\text{FeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{H}_2\text{O})$ , aus einer Oxidmischung mit dem Pauschalchemismus  $10\text{FeO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{H}_2\text{O})$  und aus einer Oxidhydroxidmischung mit dem Pauschalchemismus  $9\text{FeO}(\text{OH})\cdot 6\text{Al}(\text{OH})_3\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{H}_2\text{O})$  versucht. Die Syntheseprodukte wurden mittels Röntgendiffraktometer, Elektronenstrahlmikrosonde und Rasterelektronenmikroskop, das Syntheseprodukt  $\text{CHA}\#1/2/4$  zusätzlich mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die Synthese von Chamosit konnte auch nach Versuchslaufzeiten von bis zu 5135 h unter den in der Literatur angegebenen Bedingungen nicht reproduziert werden. Das tatsächliche Syntheseprodukt ist Berthierin, das Eisenendglied der Serpentinegruppenminerale.

Die Wärmekapazität von vier natürlichen Chloritgruppenmineralen, Chamosit (Probe CA,  $X_{\text{Fe}} = 0.889$ ), Klinochlor (Probe CE,  $X_{\text{Fe}} = 0.116$ ) und zwei intermediären Chloritgruppenmineralen (CC,  $X_{\text{Fe}} = 0.622$ , and CD,  $X_{\text{Fe}} = 0.483$ ) wurden mit Differential Scanning Calorimetry (DSC) gemessen. Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch Röntgendiffraktometrie, Mössbauerspektroskopie und Elektronenstrahlmikrosondenanalytik. Die DSC-Messungen wurden in einem Temperaturintervall von 143 bis 623 K mit dem von BOSENICK et al. (1996) angegebenen Verfahren durchgeführt. Die an das von BERMAN & BROWN (1985) vorgeschlagene  $C_p$ -Polynom angepaßten Daten für den untersuchten natürlichen Chamosit (CA) in  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  ergaben:  $C_{p,CA} = 1224.3 - 10.685\cdot 10^3\cdot T^{-0.5} - 6.4389\cdot 10^6\cdot T^{-2} + 8.0279\cdot 10^8\cdot T^{-3}$ , für die Probe CC:  $C_{p,CC} = 1220.7 - 11.244\cdot 10^3\cdot T^{-0.5} - 3.4274\cdot 10^6\cdot T^{-2} + 4.8907\cdot 10^8\cdot T^{-3}$ , für die Probe CD:  $C_{p,CD} = 1257.9 - 11.754\cdot 10^3\cdot T^{-0.5} - 4.7981\cdot 10^6\cdot T^{-2} + 6.8635\cdot 10^8\cdot T^{-3}$ ,

und für den natürlichen Klinochlor (CE)

$$C_{p,CE} = 1200.5 - 10.908 * 10^3 * T^{-0.5} - 5.6941 * 10^6 * T^{-2} + 7.1166 * 10^8 * T^{-3}.$$

Das  $C_p$ -Polynom des intermediären Chloritgruppenminerals CD besitzt eine größere Steigung als jenes der Probe CC, daher schneiden sich diese Polynome bei einer Temperatur von 302 K. Das korrigierte  $C_p$ -Polynom sowohl für das reine Endglied Chamosit  $(Fe_5Al)(Si_3AlO_{10})(OH)_8$

$$C_{p,CAkorr.} = 1248.3 - 11.116 * 10^3 * T^{-0.5} - 5.1623 * 10^6 * T^{-2} + 7.1867 * 10^8 * T^{-3}$$

als auch für das reine Endglied Klinochlor  $(Mg_5Al)(Si_3AlO_{10})(OH)_8$

$$C_{p,CEkorr.} = 1191.3 - 10.665 * 10^3 * T^{-0.5} - 6.5136 * 10^6 * T^{-2} + 7.7206 * 10^8 * T^{-3}$$

wurde über die Neumann-Koppsche Regel ermittelt.

Das korrigierte  $C_p$ -Polynom für Klinochlor ( $C_{p,CEkorr.}$ ) befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung sowohl mit jenem von BERMAN (1988) als auch jenem von HOLLAND & POWELL (1998). Das ermittelte  $C_p$ -Polynom für Chamosit ( $C_{p,CAkorr.}$ ) besitzt bei einer Temperatur von 300 K eine um 4.4 % höhere Wärmekapazität als jenes bei HOLLAND & POWELL (1998), welches auf einer Summationsmethode basiert. Es zeigt aber eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von SACCOCCIA & SEYFRIED (1993) berechneten  $C_p$ -Polynom, und unterstützt deshalb die Glaubwürdigkeit der Schätzungsmethode für Wärmekapazitäten von BERMAN & BROWN (1985).

Zumal von Berthierin bisher keine thermodynamischen Daten bestimmt worden sind, wurden am Syntheseprodukt CHA12#4 kalorimetrische Untersuchungen (DSC) durchgeführt. Für das Syntheseprodukt CHA12#4 mit der Zusammensetzung  $(Fe^{2+}_{1.83}Fe^{3+}_{0.33}Al_{0.67})(Si_{1.33}Al_{0.67}O_5)(OH)_4$  konnte folgendes  $C_p$ -Polynom ermittelt werden:

$$C_{p,Berthierin} = 587.13 - 4853.6 * T^{-0.5} - 3.4420 * 10^6 * T^{-2} + 3.7020 * 10^8 * T^{-3}.$$

Zumal der Autor der Meinung ist, dass Berthierin das isochemische Niedrigtemperatur-Poly-morph von Chamosit ist, wurde für das theoretische Endglied folgende chemische Zusammensetzung  $(Fe_{2.50}Al_{0.50})(Si_{1.50}Al_{0.50}O_5)(OH)_4$  gewählt, sodaß folgendes  $C_p$ -Polynom für das reine Endglied ermittelt werden konnte:

$$C_{p,Berthierin\ korr.} = 599.11 - 5022.0 * T^{-0.5} - 3.0743 * 10^6 * T^{-2} + 3.5546 * 10^8 * T^{-3}.$$