

Diss. ETH Nr. 8532



**Die Verwitterung  
schwerlöslicher Mineralien  
- ein koordinationschemischer Ansatz  
zur Beschreibung der Auflösungskinetik**

**ABHANDLUNG**

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
ERICH WIELAND  
dipl. Natw. ETH  
geboren am 1. April 1957  
von Valendas GR

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. Werner Stumm, Referent  
Prof. Dr. Walter Schneider, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1988

## Zusammenfassung

Die oberflächenkontrollierte Auflösung an der fest-flüssig Grenzschicht schwerlöslicher Oxide und Silikate kann mit Hilfe eines koordinationschemischen Modells interpretiert werden. Fern vom Gleichgewicht (keine Rückreaktion) wird im geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ein Metallzentrum aus der Gitterstruktur der Oberfläche herausgelöst. Das Geschwindigkeitsgesetz dieses chemischen Prozesses kann in Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration der Protonen und spezifisch adsorbierender Komplexbildner formuliert werden.

Aufgrund der Theorie des Übergangszustands (Activated Complex Theory) kann die Rate  $R_H$  der protonenbeschleunigte Auflösung formuliert werden als:

$$R_H = k_H^e c_p^s \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

Dabei ist  $k_H^e$  die elementare Geschwindigkeitskonstante. Die Konzentration (Aktivität) des auflösungsaktiven Metall-Protonenkomplexes (=Precursor)  $c_p^s$  ist gegeben mit:

$$c_p^s = x_a S_t P_j \quad [\text{mol m}^{-2}]$$

$S_t$  ist die kristallographisch definierte Anzahl von Metallzentren an der Oberfläche,  $x_a$  der Molenbruch der auflösungsaktiven Metallzentren zur kristallographisch definierten Anzahl der Metallzentren und  $P_j$  die Wahrscheinlichkeit, an einem Metallzentrum der Festkörperoberfläche eine Precursoranordnung zu finden. Basierend auf der Geometrie des Schachbretts beschreibt  $P_j$  die Wahrscheinlichkeit, in der Koordinationssphäre eines Metallzentrums  $j$  protonierte und  $(4-j)$  ungeladenen Oberflächenhydroxylgruppen anzutreffen.  $P_j$  kann aus der allgemeinen Formel für das Bernoullische Versuchsschema, in welche der Molenbruch der Oberflächenprotonen  $x_H$  als experimentell bestimmbarer Parameter eingesetzt wird, berechnet werden.

In der Literatur aufgeführte Verwitterungsraten  $R_H$  (entsprechende Daten für  $k_H$  fehlen) werden im Sinne von linearen freien Energiebeziehungen mit verschiedenen, für den Auflösungsprozess charakteristischen Enthalpiegrößen korreliert. Für ein binäres Metalloxid kann eine lineare Korrelation zwischen  $\log R_H$  ( $R_H$  bei pH 5) und der Gitterenergie  $U_0$  des Oxids, wie auch der Bindungsenergie  $\Delta H_{MO}$  respektive der Madelungenergie  $E_M$  des im Kristallgitter stabilisierten Kations aufgezeigt werden.

Kationen wie zB. Vanadyl ( $\text{VO}^{2+}$ ), die "inner sphere" koordinieren, reduzieren die Anzahl auflösungsaktiver Metall-Protonenkomplexe an der Oberfläche und inhibieren dadurch die Auflösung von Festkörpern.

Wegen der Schichtstruktur des Minerals ist die Auflösung von Kaolinit komplexer als die entsprechenden Prozesse an Oxidoberflächen. Der Gesamtverwitterungsprozess ist im pH-Bereich 2 - 7 inkongruent, dh. die Konzentrationen von Al und Si in Lösung ändern sich nicht entsprechend ihrem stöchiometrischen Verhältnis im Festkörper. Aus den Experimenten ergeben sich Hinweise, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Auflösung Al und Si stöchiometrisch freigesetzt werden, und Al in einer nachfolgenden, schnellen Reaktion an die basale Siloxanschicht adsorbiert (Ionenaustauschprozess).

Für eine mechanistische Interpretation der Kaolinitauflösung ist es notwendig, die Protolysereaktionen an den drei Teilflächen der Kaolinitplättchen (basale Siloxan- und Gibbsitefläche, Kantenfläche) zu beschreiben. Die Kantenfläche wird bereits in schwach saurem Milieu protoniert und der Auflösungsprozess an diesen Oberflächenplätzen erfolgt dementsprechend im pH-Bereich 5 - 7. Das Geschwindigkeitsgesetz der Auflösung ist gegeben mit:

$$R_H = k_H^e x_a S_t (x_H) (1 - x_H)^3 \quad [\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}]$$

Im pH-Bereich  $\leq 5$  wird die Gibbsitefläche ebenfalls protoniert, sodass der stark pH-abhängige Auflösungsprozess an diesen Oberflächenplätzen die Gesamtverwitterungsrate bestimmt. Das Geschwindigkeitsgesetz ist gegeben mit:

$$R_H = k_H^e x_a S_t (x_H)^3 (1 - x_H) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}]$$

Oxalat und Salicylat beschleunigen die Kaolinitauflösung. Der ligandenbeschleunigte Auflösungsprozess entspricht einer Reaktion 1-ter Ordnung bezüglich der Konzentration der Oberflächenkomplexe.

### Abstract

The surface-controlled dissolution at the hydrous solid-solution interface of slightly soluble oxides and silicates is interpreted in terms of a surface coordination model. Far from equilibrium (no reverse reaction), the rate-controlling step is the detachment of a metal center from the lattice surface. The rate law of this chemical process may be expressed in terms of the surface concentrations of protons and complex-forming ligands.

The rate law of the proton-promoted dissolution reaction is derived from Activated Complex Theory:

$$R_H = k_H^e c_p^s \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

$k_H^e$  is the elementary rate-constant. The concentration (or activity)  $c_p^s$  of the dissolution-active metal proton complex(= precursor) is given by:

$$c_p^s = x_a S_t P_j \quad [\text{mol m}^{-2}]$$

$S_t$  is the total site density obtained from crystallographic lattice parameters,  $x_a$  the mole fraction of dissolution-active sites and  $P_j$  the probability to find a precursor arrangement at a metal center of the solid surface. Assuming a lattice-structure model derivable from chessboard geometry,  $P_j$  expresses the probability to find  $j$  protonated and  $(4 - j)$  uncharged OH - groups within the coordination sphere of a metal center.  $P_j$  may be calculated using the formula of the Bernoulli schema which incorporates the mole fraction  $x_H$  of surface protons as the only experimentally determinable parameter.

Linear-free energy relationships are used to establish correlations between dissolution rates  $R_H$  (in absence of reliable  $k_H$  data) available in the literature and various thermodynamic enthalpy values which are related to the dissolution process. For a binary oxide,  $\log R_H$  ( $R_H$  at pH 5) linearly correlates with the lattice energy  $U_o$  of the oxide as well as the bond energy  $\Delta H_{MO}$  or the site energy  $E_M$  of the constituent cation.

Inner-sphere coordinated cations, such as vanadyl ( $VO^{2+}$ ), decrease the mole fraction  $x_a$  of the dissolution-active surface sites and, consequently, inhibit the dissolution of solids.

The dissolution of kaolinite is complex due to the layered crystal structure. The overall weathering process proceeds incongruently in the pH range 2 - 7, which means, that alumina and silica are not released according to the stoichiometry of the bulk phase. From the experimental studies one may conclude that in the rate-controlling dissolution step Al and Si are released stoichiometrically. In a consecutive, fast reaction Al is readsorbed by the silica sheet (ion exchange process).

To establish reaction mechanisms, it is necessary to elucidate the relevant protonation reactions occurring at the various surfaces (edge, alumina and silica sheet) of a kaolinite plate. Edge sites are readily protonated in acid media and the dissolution process at these sites dominates in the pH-range 5 - 7. The rate law of the dissolution is given by:

$$R_H = k_H^e x_a S_t (x_H)^3 (1 - x_H)^3 \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

At  $\text{pH} \leq 5$  the protonation of the gibbsite sheet occurs to a sufficient degree so that the strongly pH-dependant dissolution process at these sites dominates the overall weathering reaction. The rate law is given by:

$$R_H = k_H^e x_a S_t (x_H)^3 (1 - x_H) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

Oxalate and salicylate are examples of chelate-forming ligands which promote the dissolution of kaolinite. The ligand-promoted dissolution is of first order with respect to the concentration of the surface chelates.