

Abstract

Chlorites are minerals that belong to the phyllosilicate group and occur abundantly in a wide range of geological environments, hence their compositional and structural complexity reflect the physico-chemical properties of their formation environment. The importance of the thermal decomposition studies of chlorites comes from their high generation of H₂O to the geological system; they have one of the highest OH groups contents among minerals (~13 wt.% of “structural water” equivalent). The H₂O release takes place through the dehydroxylation reaction, which is a common reaction in all heated phyllosilicates. However in the case of Fe²⁺-containing chlorites and other phyllosilicates, this reaction co-occurs with dehydrogenation. During heating, the dehydrogenation removes one hydrogen atom per one oxidized Fe²⁺ cation, resulting in a decreased amount of OH groups available for dehydroxylation. In chlorites, both octahedral sheets are involved in dehydrogenation which makes their thermal decomposition more complex than in other phyllosilicates.

The aim of this thesis was to study and characterized the thermal decomposition of Mg-Fe chlorites, involving both reactions: dehydrogenation and dehydroxylation, using seven, pure chlorites from clinocllore – chamosite solid solution series by heating under various conditions. The reactions were tracked thermogravimetrically (TG) under dynamic and static heating conditions up to 1000 °C, in pure nitrogen and synthetic air flow. The TG apparatus was coupled with a quadrupole mass spectrometer (MS) in order to detect H₂O and H₂ in evolved gases. *Ex-situ* analyzes were performed on samples collected after ramp and isothermal heating steps using Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, and Fourier Transformed Infrared Spectrometry. *In-situ* structural changes during heating were tracked by Infrared Spectrometry in diffuse reflection (DRIFT) mode equipped with a high temperature reaction chamber.

All thermally treated Fe²⁺-bearing chlorites undergo two independent (in mechanism), but simultaneous (in time) reactions: the dehydroxylation and oxidative dehydrogenation, that produce H₂O and H₂ gas, respectively. Oxygen fugacity in the oxidation reaction of Fe²⁺-chlorites is not a controlling factor. The relative ratio of H₂ and H₂O and mechanism of formation and release of H₂ are controlled by the heating procedure (static or dynamic), gas atmosphere, and the chemical composition of chlorite. The dehydrogenation changes the amount of water released during heating, order of sheets decomposition, and a composition of partial and final

alteration products of chlorite. Both methodological and geological implications of the dehydrogenation influencing chlorites decomposition are discussed in the thesis.

Streszczenie

Chloryty, należące do grupy glinokrzemianów warstwowych, bardzo licznie występują w wielu środowiskach geologicznych, a ich złożony skład chemiczny oraz budowa strukturalna odzwierciedlają fizyko–chemiczne warunki ich powstawania. Istota badań nad termicznym rozkładem chlorytów związana jest z dostarczaniem przez nie dużej ilości wody do systemów magmowych czy innych środowisk przeobrażeń, ponieważ zawierają aż ~13 % ekwiwalentu wagowego $H_2O(+)$. Ewolucja grup OH i uwalnianie H_2O zachodzi poprzez reakcję dehydroksylacji, która jest powszechna dla wszystkich glinokrzemianów, jednakże w przypadku chlorytów oraz innych glinokrzemianów zawierających Fe^{2+} , towarzyszy jej również reakcja dehydrogenacji. Reakcja dehydrogenacji polega na uwolnieniu jednego atomu wodoru na jeden utleniony kation Fe^{2+} oktaedrycznie skoordynowany z grupami OH. Prowadzi to do redukcji ilości grup OH dostępnych dla reakcji dehydroksylacji. W chlorytach reakcje dehydroksylacji i dehydratacji obejmują dwie warstwy oktaedryczne, co czyni ich termiczną dekompozycję dużo bardziej skomplikowaną niż innych glinokrzemianów.

Celem niniejszej pracy było zbadanie oraz scharakteryzowanie termicznej dekompozycji siedmiu czystych Mg–Fe chlorytów z serii klinochlor – szamozyt, oraz określenie wzajemnego stosunku reakcji dehydrogenacji do dehydroksylacji poprzez przeprowadzenie eksperymentów termicznych w różnych warunkach grzania. Reakcje zostały prześledzone termogravimetrycznie (TG) w dynamicznym oraz statycznym trybie grzania, do $1000^{\circ}C$, w azocie oraz syntetycznym powietrzu. Analizator TG został sprzężony z kwadrupolowym spektrometrem masowym (TG–MS) co pozwoliło na detekcję gazów: H_2O i H_2 . Analizy *ex-situ* zostały przeprowadzone na materiale otrzymanym po eksperymentach TG i TG–MS przy użyciu: spektroskopii Mössbauera, proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz fourierowskiej spektroskopii podczerwieni (FTIR). Obserwacje zmian strukturalnych *in-situ* następujących podczas grzania przeprowadzono przy pomocy techniki spektroskopii IR – termo–DRIFT, przy użyciu komory wysokotemperaturowej.

Wszystkie indukowane termicznie chloryty zawierające Fe^{2+} ulegają dwóm reakcjom: dehydroksylacji i dehydrogenacji, które są kontrolowane przez niezależne mechanizmy, produkując odpowiednio H_2O i H_2 , ale przebiegają równocześnie i w podobnej temperaturze. Okazało się, iż aktywność tlenu nie jest koniecznym czynnikiem do utlenienia Fe^{2+} w strukturze

chlorytów. Stosunek ilościowy H_2 i H_2O oraz mechanizm dehydrogenacji zależny jest od procedur grzania (statycznych lub dynamicznych), atmosfery gazowej oraz składu chemicznego chlorytów. Wystąpienie dehydrogenacji wpływa na ilość wody wyprodukowanej podczas grzania chlorytu, porządek rozkładu warstw oktaedrycznych oraz skład częściowych i końcowych produktów rozkładu chlorytu. W niniejszej pracy zostały zaproponowane zarówno metodologiczne jak i geologiczne zastosowania reakcji dehydrogenacji determinującej termiczny rozkład Fe^{2+} -chlorytu.