

IKAIT–ACC–KALCIT ÁTALAKULÁS FOLYAMATÁNAK NYOMONKÖVETÉSE ANALITIKAI MÓDSZEREKKEL

Karlik Máté, Lázár Anett, Németh Péter, Demény Attila

Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet

e-mail: karlikmate@gmail.com

1. Bevezetés

A kalcium-karbonát módosulatok széles körben megtalálhatóak a természetben (cseppkövek, üledékes kőzetek, biológiai szervezetek váza), valamint az építő-, papír-, élelmiszer- és gyógyszeriparban is nagy mennyiségben hasznosítják. A kalcium-karbonát fázisok között megkülönböztetünk vízmentes (kalcit, vaterit, aragonit) és víztartalmú karbonátokat (monohidrokalcit, ikait, amorf kalcium-karbonát). Felszíni nyomáson és hőmérsékleten a kalcit a termodinamikailag stabil módosulat, de magas Mg-tartalom mellett az aragonit, alacsony hőmérsékleten és magas pH-n ($\text{pH} > 9$) az ikait (kalcium-karbonát-hexahidrát) képződése preferált.

Az ikait egy erősen hidratált, kriogén hőmérsékleten képződő kalcium-karbonát, amely 7°C feletti hőmérsékleten kalcitá alakul át. Korábbi kutatások során megfigyelték, hogy az ikaitból képződő kalcitok őrzik az ikait morfológiát (Zou et al., 2018; Vickers et al., 2018; Lázár et al., 2023), és a múltbéli környezet vizsgálatára használhatók (Vickers et al., 2018). Kutatások szerint az ikait–kalcit átalakulása során az amorf kalcium-karbonát (ACC) fázis is jelen van, mely módosíthatja az eredeti geokémiai jelet (Demény et al., 2013; Zou et al., 2018; Lázár et al., 2023), és így megkérdőjelezi az ikaitból képződő kalcitok izotópos adatainak felhasználását az őskörnyezet vizsgálatában.

Kutatásunkban az ikait–kalcit átalakulását vizsgáljuk különböző pH-jú oldatokban (pH : 9, 10, 12) és műszeres analitikai módszerekkel (mikro-röntgendiffraktometria, infravörös spektroszkópia) mutatjuk ki az ACC jelenlétét az átalakulás során. Az előadásomban bemutatom a folyamat nyomonkövetésének módjait, azok elvi határait és a vizsgálati módszerekben rejlő további lehetőségeket.

2. Anyag és módszer

A minőségi és mennyiségi módszertan kidolgozásához első lépésként előállítottuk a tiszta ACC és ikait fázisokat (Lázár et al., 2023). Kalcit mintaként laboratóriumi tisztaságú referencia anyagot alkalmaztunk. Elsődleges célként tűztük ki az ikait–ACC–kalcit átalakulás pontos vizsgálatát, ezért előállítottuk az egyes fázisok eltérő arányú keverékeit. A mennyiségi meghatározás lehetőségének céljából minden kísérleti sor öt elemet tartalmazott, melyek lefedték a 0–100%-ig terjedő tartományt.

A kísérletek során két fő vizsgálati eszközre fókuszáltunk melyek a következők: (1) Mikro-röntgendiffraktometria (μXRD): A pormintákat Rigaku DMax RapidII Micro-röntgendiffraktométerrel vizsgáltuk. A diffraktométert $800\ \mu\text{m}$ -es kollimátorral ellátott Cu anódos mikrofókuszú röntgen csővel, $50\ \text{kV}$ -on és $0,6\ \text{mA}$ -en működtetik. A diffrakciós adatokat 2D képlemezes detektorrendszerrel vettük fel, és a mérés során a goniométer tengelyét 20° ω -ra állítottuk, hogy a közvetlen sugárnyalábot elfedjük. A mintaelőkészítés során $4\text{--}5\ \text{mg}$ mintát egy alacsony háttérrel rendelkező, előre lehűtött szilícium egykristály tartóra

helyeztük, és 2° -tól 70° 2θ -ig tartományban mertük 5 perc felvételi idővel. (2) Infravörös spektroszkópia (FTIR): Az elemzéseket a Bruker Vertex 70 Fourier-transzformációs infravörös spektrométerrel végeztük, amely Bruker Platinum ATR gyémánt tartozékkal rendelkezett. Hatvannégy szkennelést rögzítettünk és összegeztünk a $4000\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ spektrális tartományban, $4\ \text{cm}^{-1}$ felbontással. Körülbelül $3\ \text{mg}$ mintát háromszor mértünk, szobahőmérsékleten.

3. Eredmények

Az ikait–ACC–kalcit átalakulás során komoly kihívás az *in situ* elemzés, az egyes komponensek pillanatnyi mennyiségének meghatározása, illetve az amorf anyag jelenléte. Metastabil anyagok vizsgálata során előnyös a μXRD alkalmazása, amellyel rövid idő alatt ($2\text{--}5$ perc) felvehető a diffraktogram. A detektor–röntgen cső–minta konfigurációja a mérés során állandó, így minden szögterületről egy időben gyűjthető információ. A módszer hátránya, hogy a csúcsintenzitások aránya nem jellemző az adott anyagra, ebből kifolyólag nem alkalmas mennyiségi meghatározásra.

FTIR esetén a kémiai kötések minőségéről és mennyiségéről kapható információ. Mérési idő tekintetében közel megegyező a μXRD mérési idejével. A rövid mérési idő (jelen kísérletekben ~ 1 perc), lehetőséget biztosít az éppen átalakuló anyag vizsgálatára. FTIR esetén a közel azonos kémiai összetétel és szerkezet miatt az egyes karbonát fázisok sávjai átfednek. A vizsgálatunk alapján lehetséges az ikait, ACC, kalcit komponensek mennyiségi becslése a fázisokhoz tartozó csúcsok és csúcs alatti területek felhasználásával.

Az általunk kidolgozott kalibrációk alapja az egyes sávok (ROI-k: *Regions of Interest*) arányaiban bekövetkező változás mértéke, például az ikait–ACC esetén jó közelítéssel alkalmazható ($1600\text{--}1200\ \text{cm}^{-1}$ és a $800\text{--}900\ \text{cm}^{-1}$) az összetétel becslésére.

Irodalomjegyzék

- Demény, A., Németh, P., Czuppon, Gy., Leél-Őssy, Sz., Szabó, M., Judik, K., Németh, T., Stieber, J. (2016): Scientific Reports, **6**, 39602
- Lázár, A., Molnár, Zs., Demény, A., Kótai, L., Trif, L., Béres, K.A., Bódis, E., Bortel, G., Aradi, L.E., Karlik, M., Szabó, M.Z., Pekker, Á., Németh, G., Kamaras, K., Garvie, L.A.J., Németh, P. (2023): CrystEngComm, **25**, 738–750.
- Vickers, L.M., Vickers, M., Rickaby, R.E.M., Wu, H., Bernasconi, S.M., Ullmann, C.V., Bohrmann, G., Spielhagen, R.F., Kassens, H., Schultz, B.P., Alwmark, C., Thibault, N., Korte, C. (2022): Geochimica et Cosmochimica Acta, **334**, 201–216.
- Zou, Z., Bertinetti, L., Habraken, W.J.E.M., Fratzl, P. (2018): CrystEngComm, **20**, 2902–2906.