

Az ATR FTIR spektrometria gyakorlati alkalmazása néhány — elsősorban földtani — esettanulmány bemutatásával

KOVÁCS István^{1*}, UDVARDI Beatrix^{1,2}, FALUS György¹, FÖLDEVÁRI Mária¹, FANCSIK Tamás¹, KÓNYA Péter¹, BODOR Emese^{1,3}, MIHÁLY Judit⁴, NÉMETH Csaba⁴, CZIRJÁK, Gábor⁵, ÓSI Attila^{3,5}, VARGÁNÉ BARNA Zsuzsanna¹, BHATTOA, Harjit P.⁶, SZEKANECZ Zoltán⁷, TURZA Sándor⁸

¹Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, 1143 Budapest Stefánia út 14.

* felelős szerző: kovacs.istvan.janos@mfgi.hu,

²ELTE, TTK, Kőzettani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, 1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/c,

³ELTE, TTK, Óslénytani Tanszék, 1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/c,

⁴MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, 1117 Budapest Magyar tudósok körútja 2.,

⁵MTA-ELTE Lendület Dinoszaurusz Kutatócsoport; 1117 Budapest Pázmány Péter sétány 1/c,

⁶Debreceni Egyetem, Általános Orvostudományi Kar, Laboratóriumi Medicina Intézet; 4032 Debrecen Nagyerdei krt. 98.,

⁷Debreceni Egyetem, Általános Orvostudományi Kar, Belgyógyászati Intézet, Rheumatológiai Tanszék; 4032 Debrecen Nagyerdei krt. 98.,

⁸Flextra-Lab Kft.; 1195 Budapest, Jókai u. 26/c

Practical — especially earth science — applications of ATR FTIR spectrometry through some case studies

Abstract

In this study a recently quickly advancing mode of FTIR spectrometry in earth and environmental sciences, the attenuated total reflectance (hereafter referred to as ATR) spectrometry, is introduced and compared to the widely applied transmission infrared (hereafter referred to as TIR) technique using KBr pellets. Through the presented results the authors wish to provide guidance in regard to what results could be achieved with the different analytical settings and technical parametres (i.e. types of detectors and ATR accessories). International clay mineral standards, siliciclastic sedimentary rocks, bones and ambers have been analyzed by different ATR accessories and detectors to constrain the optimal analytical settings. In addition, a summary for the assignment of characteristic absorption bands in the investigated materials is given providing a comprehensive overview for the Earth and Environmental Science applications of ATR FTIR spectrometry. Some practical domestic applications of ATR FTIR are presented including siliciclastic sediments from the landslide effected Kulcs area and ambers from Iharkút.

Keywords: Fourier-transform infrared spectrometry, attenuated total reflection, vibrational spectroscopy of minerals

Összefoglalás

A jelen tanulmányunkban a FTIR spektrometria egy, az utóbbi időben a földtudományban egyre gyorsabban terjedő ágát, a gyengített teljes reflexió (a továbbiakban ATR: „Attenuated Total Reflectance”) spektrometriát mutatjuk be részletesebben és vetjük össze a szakterületen széles körben eddig elterjedt transzmissziós infravörös (a továbbiakban TIR), KBr-pasztillás mérési eljárással. A bemutatott eredményeken keresztül iránymutatást szeretnénk adni, hogy a különböző mérési beállításokkal és technikai paraméterekkel (detektor és ATR-egység típusa) milyen eredmények érhetők el. Ezek meghatározásához nemzetközi agyagásvány sztenderdeket, valamint hazai törmelékes üledékes köze- teket, csontokat és fosszilis gyantákat elemeztünk különböző ATR-egységekkel és detektorokkal. Az optimális mérési körülmények megadásán kívül segítséget kívánunk nyújtani az egyes vizsgált anyagokban megjelenő jellemző elnyelési sávok azonosításához. Ezzel egy szélesebb körű áttekintést adunk a mérési eljárás minél átfogóbb föld- és környezet- tudományi alkalmazásához. A kulcsi csuszamlás területéről származó üledékek és az iharkúti fosszilis gyanták és ajka- itok új ATR FTIR vizsgálatán keresztül pedig be szeretnénk mutatni a módszer néhány hazai gyakorlati alkalmazását is.

Tárgyszavak: Fourier-transzformációs infravörös spektrometria, gyengített teljes reflexió, ásványok rezgési spektrometriája

Bevezetés

Az infravörös spektrometria igen elterjedt analitikai technika, amelyet elsősorban a szerves kémia, főképpen

vegyipari és gyógyszeripari szegmensében alkalmaznak. Térnyerésében óriási lépést jelentett a Fourier-transzfor- mációs (FTIR) infravörös spektrométerek kifejlesztése és elterjedése, amelyek az addigi diszperziós, egycsatornás

spektrométerekkel szemben jelentősen lerövidítették és pontosabbá tették a méréseket. Ezzel párhuzamosan a FTIR spektrométerek és a hozzájuk kapcsolódó különböző típusú méréseket lehetővé tevő kiegészítők (pl. mikroszkóp, DRIFT, ATR-egységek) a földtudományokban is egyre népszerűbbé váltak a '60-as évek végétől kezdve (HARRICK 1967, MIRABELLA 2006). A módszer ugyanis rendszerint minimális minta-előkészítés után (pl. vékonycsiszolat készítése, porítás) lehetővé teszi üledékek, ásványok fő infraaktív alkotóinak azonosítását. Az infravörös spektrometria elsősorban az ásványok izolált vagy kondenzált komplex anioncsoportjai és a hidrogén (proton)-tartalmú csoportok (H_2O , OH^-) vizsgálatára alkalmas, de felhasználható a szilikátásványok szerkezetvizsgálatára is. Így lehetőséget nyújt egyes molekulacsoportok pontos kristálytani helyzetének megismerésére (LIBOWITZKY & BERAN 2004). A földtudományban ezidáig leginkább agyagásványok részletes szerkezeti vizsgálatára használták, amelyek folyamán elsősorban a víz megkötődésének kristálytani aspektusait követték nyomon (pl. XU et al. 2000, CASES et al. 1997, FARMER 1974, MADEJOVÁ & KOMADEL 2001). Alkalmazták légköri aeroszol részecskék azonosítására (SCHUTTLEFIELD et al. 2007), olajpalák szerves és szervetlen komponenseinek minőségi és mennyiségi meghatározására (ADAMU 2010, PALAYANGODA & NGUYEN 2012, WASHBURN & BIRDWELL 2013), cementek (HUGHES et al. 1995), fosszilis gyanták (GUILLIANO et al. 2007), azbesztek (ACCARDO et al. 2014) és üledékek összetételének (HERBERT et al. 1992, VACULIKOVÁ & PLEVOVÁ 2005, TÓTH et al. 2012, GE et al. 2014, UDVARDI et al. 2014), valamint csontok szerves és szervetlen alkotóinak (PASCHALIS 2009, WANG et al. 2010) vizsgálatára is.

Bár a hazai gyakorlatban — kevés kivételtől eltekintve (pl. FÖLDEVÁRI 1987) — az FTIR spektrometriát kevésbé használták és ismerik, mint az üledékek modális összetételének meghatározására alkalmas mennyiségi módszert, a nemzetközi szakirodalomban azonban alkalmazására már számos példát találunk a '80-as évektől kezdődően, elsősorban olajipari területen, ahol a szerves összetevők kimutatásán túlmenően az egyes modális komponensek mennyiségi meghatározására is lehetőséget nyújt (SNYDER et al. 1983). Az 1990-es évek elejétől pedig egyre több módszertani közlemény és szabvány jelent meg, amelyek leírták, hogy az FTIR spektrometria milyen módon és pontossággal használható, elsősorban olajpalák, illetve kőolajipari szempontból fontos üledékes kőzetek modális összetételének meghatározására (MATTESON & HERRON 1993, HERRON et al. 1997, BERTAUX et al. 1998). Ezen tanulmányok közös vonása, hogy az üledékeket KBr-al „hígították” a Lambert–Beer törvény érvényesüléséhez szükséges ideálisan alacsony abszorbancia biztosítása céljából. Ezt követően ismert modális összetételű szintetikus keverékeket készítettek, amelyek segítségével az egyes ásványokra jellemző elnyelési sávok intenzitását kalibrálták, rendszerint (nem negatív) legkisebb négyzetes lineáris regresszió alkalmazásával. Ezzel a módszerrel a különböző ásványokat eltérő mennyiségben tartalmazó mechanikus keverékekben és természetes mintákban az ismert és a mért koncentrációk között átlagosan 1–3 m/m% közötti eltérést kaptak.

A KBr-os technika (a diffúz reflexiós technikával (DRIFT) együtt) azonban számos olyan mérés-technikai kihívást vet fel (Christiansen- és Restrahlen-effektus, higrószkopos tulajdonság, kationcsere a KBr és az üledék között) a viszonylag időigényes minta-előkészítéssel együtt, amely az ATR FTIR spektrometriát egyre népszerűbbé és széles körben alkalmazottá tette. Az ATR esetében a minta-előkészítés lényegesen egyszerűbb, hiszen a minták (lég-nemű, folyadék vagy szilárd) akár előkészítés nélkül is mérhetők, elég a mintákat az ATR kristállyal érintkezésbe hozni. A legtöbb esetben a minták porítására azonban szükség van. A mérések során a KBr-os és a DRIFT technika esetében már említett optikai hatásokkal nem kell számolnunk. Így nem meglepő, hogy az elmúlt időszakban számos tanulmány jelent meg, amely az ATR FTIR technika megbízható mennyiségi alkalmazását mutatta be üledékek (elsősorban olajpalák) modális összetételének meghatározása céljából (ADAMU 2010, PALAYANGODA & NGUYEN 2012, MÜLLER et al. 2014). A szerzők a spektrumok mennyiségi kiértékeléséhez leggyakrabban főkomponens és/vagy többváltozós analízist alkalmaztak különböző (parciális) legkisebb négyzetek módszerével kombinálva. Az említett tanulmányok rámutatnak arra, hogy az ásványok többségének esetében az ATR FTIR technika képes néhány m/m%-on belül pontosan megbecsülni az ásványok mennyiségét a vizsgált üledékekben. Az ATR FTIR módszert eredményesen használható olajpalák szervesanyag-tartalmának és annak érettségi fokának becsülésére is (pl. WASHBURN & BIRDWELL 2013).

A fentiek arra ösztönöznek, hogy érdemes lehet az ATR FTIR módszerben rejlő, az üledékek mennyiségi modális meghatározására irányuló lehetőségeket a jövőben a hazai gyakorlatban is kihasználni. A módszer a hagyományos röntgen-pordiffrakciós és termogravimétrikus technikáknál általában kisebb minta-előkészítést igényel, a mérések rövid idő alatt elvégezhetőek (ideális esetben max. 5 perc) és a módszer akár terepen is alkalmazható. Ezért az ATR technika üledékek modális összetételének meghatározására irányuló fejlesztése mára igen kurrens, elsősorban olajipari kutatási területté vált.

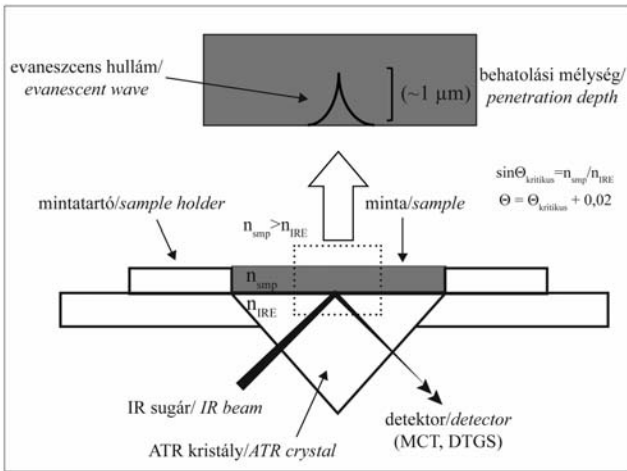
Módszerek

Az ATR FTIR spektrometria alapjai és eszközei

A hagyományos FTIR technikákkal végzett — elsősorban KBr-pasztyás és mikroszkópos — földtudományi célú mérésekből számos kiváló összefoglaló munka született (FARMER 1974; van der MAREL & BEUTELSPACHER 1976, FÖLDEVÁRI 1987; LIBOWITZKY & ROSSMAN 1996, 1997; LIBOWITZKY & BERAN 2004, SIMONESCU 2012), így a jelen tanulmányban csak az ATR spektrometria részletesebb bemutatására fókuszálunk.

Az ATR FTIR spektrometria fundamentális eleme az ATR optikai elem, amelyet az FTIR spektrométer mintakamrájába helyezünk¹. Az ATR-egység lényege, hogy az

infravörös sugárzást az ATR kristályba juttatja, ahol a belépő sugár teljesen visszaverődik a kristály felszínéről, majd továbbhalad a detektor felé (1. ábra). Teljes visszaverődés abban az esetben következik be, ha az ATR kristály (n_{IRE})



1. ábra. Az ATR optikai elem sematikus rajza a sugárút feltüntetésével
Figure 1. Schematic representation of the ATR accessory with the beam path indicated

törésmutatója nagyobb a határfelületen lévő minta törésmutatójánál (n_{smp}), valamint a fénysugár beesési szöge nagyobb ($\Theta = \Theta_{kritikus} + 0,02$), mint a kritikus beesési szög ($\sin \Theta_{kritikus} = n_{smp} / n_{IRE}$). Az alkalmazott ATR kristály leggyakrabban gyémántból, germániumból vagy ZnSe-ből készül (MIRABELLA 2006). Az előbb említett lehetséges anyagok közül a ZnSe és a germánium is túl puhának bizonyulhat geológiai mintákhoz, ezért általában gyémántot használunk. Az ATR kristályba beérkező fény a kristály anyagától és nagyságától függően különböző szögekben, egy vagy több alkalommal szenved teljes visszaverődést a kristály felszínéről. A jelen tanulmányban a Bruker Platinum² ATR és a Specac Golden Gate (továbbiakban Specac³) egységét használtuk méréseinkhez. Az említett ATR-egységekben közös, hogy mindegyik gyémánt kristályt tartalmaz, amelyben az infravörös fény egyszeres visszaverődést szenved 45°-os beesési szög mellett a gyémánt kristály felszínéről. Meg kell jegyezni, hogy az általunk vizsgált középső infravörös tartományban (1900–2400 cm^{-1} között) a gyémánt kristályrács jellegzetes elnyelési sávjai is megjelennek, amely akadályozhatja az esetlegesen itt megjelenő egyéb sávok azonosítását (BOYD et al. 1994) (1. ábra). A kristály felületére szilárd és folyadék halmazállapotú mintákat is elhelyezhetünk. A sikeres ATR FTIR mérések alapvető feltétele, hogy a mért anyag és az ATR kristály között közvetlen érintkezés legyen. Ezt szilárd anyagok esetében egy arra kiképzett illó segítségével érhetjük el, amely a mérendő anyagot közel azonos és/vagy állítható erővel nyomja az ATR kristályhoz.

Az ATR FTIR mérés elvi alapját az adja, hogy az ATR kristály felszínéről visszaverődő fény úgynevezett „evaneszcens” sugárzást hoz létre. Az „evaneszcens” elnevezés a latin „evanesco”: eltűnni szóból származik és az optikában a képződési határfelülettől exponenciálisan gyengül

hullámot jelent (BERTIE 2002). Az „evaneszcens” hullám behatol az ATR kristállyal érintkezésben lévő anyagba, aminek a mélységét, a behatolási mélységet (d_p), az 1. egyenlet adja meg:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_{IRE} \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_{smp}}{n_{IRE}}\right)^2}} \quad (1)$$

d_p = behatolási mélység (m),

λ = hullámhossz (m),

n_{IRE} = az ATR kristály törésmutatója (2,41 a gyémánt esetében),

n_{smp} = a minta átlagos törésmutatója,

Θ = a teljes reflexiót szenvedő infravörös sugár beesési szöge (°).

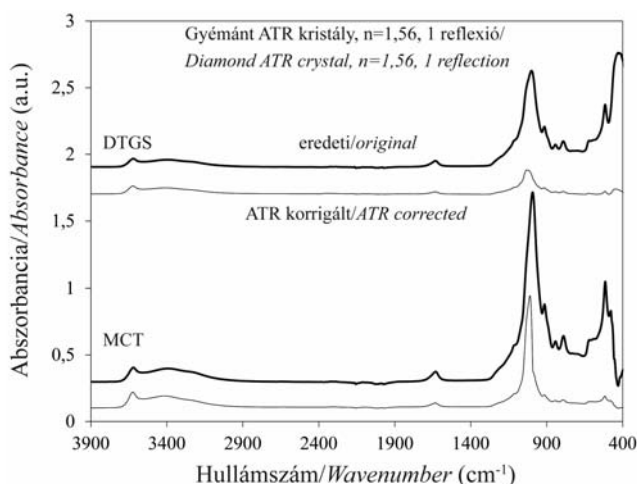
amelynek értelmében a behatolási mélységet meghatározza az infravörös fény hullámhossza, az ATR kristály és a mért anyag törésmutatója, valamint a reflexió szöge. A használt ATR-egységek esetében egy reflexió történi 45°-os szögben, a gyémánt ATR kristály törésmutatója pedig ~2,41. Ezek figyelembevételével kiszámítottuk, hogy az ásványok szempontjából legérdekesebb 3000 és 1000 cm^{-1} -es hullámszámoknál mekkora a behatolási mélység a jelen tanulmányban vizsgált anyagok esetében (I. táblázat). Megállapítható, hogy a 3000 cm^{-1} hullámszámmal (kb. 3,33 μm hullámhossz) az infravörös sugárzás kisebb mélységben hatol be a mintába (0,56–1,64 μm), mint 1000 cm^{-1} hullámszámmal (10 μm hullámhossz), ahol ez az érték jellemzően 1,18–5,57 μm . Ebből adódóan az infravörös elnyelés, az

I. táblázat Az evaneszcens sugárzás behatolási mélysége mikronban (d_p) gyémánt ATR kristály és a vizsgált anyagokban előforduló leggyakoribb ásványok és a fosszilis gyanta esetében. $\Delta RI = RI_{max} - RI_{min}$

Table 1. The penetration depth of the evanescent wave in μm (d_p) in the investigated minerals and ambers using diamond ATR crystal. $\Delta RI = RI_{max} - RI_{min}$

	RI_{min}	RI_{max}	ΔRI	d_{pmin}		d_{pmax}	
				1000 cm^{-1}	3400 cm^{-1}	1000 cm^{-1}	3400 cm^{-1}
Kvarc	1,54	1,55	0,009	2,21	2,27	0,65	0,67
Kalcit	1,49	1,66	0,172	1,18	4,04	0,56	1,19
Dolomit	1,50	1,68	0,179	1,97	5,57	0,58	1,64
Klorit	1,61	1,62	0,010	2,85	3,01	0,84	0,89
Muszkovit	1,56	1,60	0,039	2,34	2,74	0,69	0,81
Illit	1,56	1,59	0,030	2,32	2,60	0,68	0,76
Szmektit	1,55	1,57	0,020	2,25	2,40	0,66	0,71
Kaolinit	1,55	1,57	0,016	2,24	2,36	0,66	0,69
Apatit	1,63	1,64	0,004	3,20	3,47	0,94	1,01
Gyanta		1,54	-		2,18		0,64

abszorbancia intenzívebb lesz alacsonyabb hullámszámok felé haladva. Ezt veszi figyelembe az ún. ATR korrekció, amelynek elvégzésével kompenzálható az abszorbancia hullámszám függése, így a spektrumok jobban összehasonlíthatók a hagyományos TIR, KBr-pasztillás módszerrel készült felvételekkel (2. ábra). A jelen tanulmányban, ha azt másként nem tüntetjük fel, ATR-korrigált spektrumokat mutatunk be. Ezt a spektrumfeldolgozást minden esetben az OPUS szoftver „bővített ATR korrekció” programcsó-



2. ábra. A bővített ATR korrekció hatása a nyers spektrumra DTGS és MCT-B detektorral készített spektrumok esetében. A spektrumok Bruker Vertex 70 spektrométerrel, Bruker Platinum ATR egységgel és mind MCT-B, mind DTGS detektorral készültek

Figure 2. The effect of ATR correction on the rough spectrum if recorded with DTGS and MCT-B detectors, respectively. The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum Accessory including both MCT-B and DTGS detectors

magjával végeztük el, ahol a gyémánt ATR kristály törésmutatóját ($n = 2,41$), egyszeres reflexiót, 45° -os beesési szöveget és a minta átlagos törésmutatóját állítottuk be bemenő értéknek.

Az ATR korrekció viszonylag egyszerű izotróp és egykomponensű anyagok esetében, hiszen itt csak egyetlen törésmutató értékkel számolhatunk. Anizotróp (ásványok többsége) és többkomponensű (pl. üledékek) anyagoknál azonban a behatolási mélység változik a kristály orientációjával (a törésmutató változásának megfelelően), valamint az egyes komponensek is különböző törésmutatóval és különböző mértékű anizotrópiával rendelkezhetnek. Ezekben az esetekben közelítésként egy átlagos törésmutató értéket adunk meg, rendszerint kiátlagolva az egyes komponensek fő törésmutató értékeit. Természetesen ez a közelítés bizonytalanságot visz a korrigált abszorbancia értékebe, ami különösen azon esetekben lehet jelentősebb, ahol igen eltérő fő törésmutató értékkel bíró és erősen anizotróp komponensek együtt vannak jelen a vizsgált anyagban. Fontos azonban megjegyezni, hogy az ATR korrekció rendszerint nem befolyásolja a minőségi kiértékelést, hiszen a jellemző elnyelési sávok maximum hullámszámát jelentősen nem módosítja (GRDADOLNIK 2002; 2. ábra).

Minta-előkészítés

A méréseket megelőzően a mintákat achátmozsárban közel azonos intenzitással, kb. 2 percig porítottuk, amíg a mintából homogén, finom por nem képződött.

Az ATR mérések esetében, csökkentve az atmoszferikus nedvességből származó víz hatását — néhány kivételtől eltekintve —, a mintákat üveg mérlegedényekben legalább 30 percen keresztül $70\text{--}80^\circ\text{C}$ -on szárítókemencében szárítottuk a mérést megelőzően. A hevítés után csiszolt fedővel és parafilmmel lezártuk a mérlegedényeket az atmosz-

férából történő re-adszorpció megakadályozása céljából (TÓTH et al. 2012). A mérésekhez mintánként ~ 5 mg anyagot használtunk fel, úgy hogy a minta az ATR kristály felületét egyenletesen fedje le. Ezt követően a Bruker Platinum ATR esetében az egyenletes nyomóerőt ($170\text{--}190$ N) biztosító kar segítségével, míg a Specac ATR-egység esetében a 70 N/cm-re beállított nyomatékkal préseltük a mintát az ATR kristály felületére. A minták homogenitását minden mintából legalább három mintaadag mérésével ellenőriztük. Inhomogenitást nem tapasztaltunk, így az agyagásványokban szegény minták esetében a 3 mérés átlagát, míg az agyagásványban gazdag minták esetében az első spektrumot használtuk fel a minták nagyobb vízfelvételi hajlandósága miatt. Ennek oka az, hogy a nagy agyagásvány-tartalmú minták igen gyorsan reabszorbeálták az atmoszferikus nedvességet, ami a molekuláris vízre jellemző elnyelési sávok intenzitásának fokozatos növekedésében mutatkozott meg. Így az átlagolás ebben az esetben az adszorbeált molekuláris vízre jellemző széles elnyelési sávok folytán (lásd alábbiakban) a hasznos spektrális információk gyengüléséhez vezethetett volna.

Az összehasonlító mérések érdekében az előkészített pormintákból KBr-pasztyillátat préseltünk rendszerint ~ 1 mg minta és 150 mg KBr összekeverésével és homogenizálásával. Ezt megelőzően a KBr-ot 150°C -on hevítettük ki 24 órán keresztül. A homogenizáció folyamán a minta és a KBr keverékét achát mozsárban őrlöttük kb. 2 percig. Ezt követően a porból egy mechanikus prés segítségével 10 kg/cm² (10 bar) nyomással pasztyillátat préseltünk. Ideális esetben rideg és áttetsző pasztyillátat kaptunk. Mivel a KBr-pasztyillát esetében is problémát okoz a légköri nedvesség megkötődése, ezért a pasztyillátat a méréseket megelőzően 50°C -on hevítettük 5 percen keresztül.

A mérések technikai paraméterei

Az ATR FTIR mérések egy részét a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet Geokémiai és Laboratóriumi Főosztályán található Bruker Vertex 70 spektrométerhez csatlakoztatott Bruker Platinum ATR-egységgel végeztük el, mind MCT-B, mind DTGS detektor alkalmazásával.

A használt széles sávú MCT-B (higany-kadmium-tellurid) detektor a kvantumozó fényelektromos detektorok csoportjába tartozik, amely a beérkező sugárzást elektromos jellé konvertálja (Product Note M25-10/08; Technical information SD12). Előnye, hogy igen széles tartományban tud mérni ($12000\text{--}420$ cm⁻¹) és érzékenysége — amelyet az érzékelésre használt aktív felülettel normalizált detektor fényérzékenységgel fejezünk ki (D^* értéke) — igen jó (5×10^9 cm Hz^{1/2}/W). A nem széles sávú detektorok (MCT-A) ennél is nagyobb érzékenységgűek ($\sim 3 \times 10^{10}$ cm Hz^{1/2}/W) azonban ezek a detektorok csak 600 cm⁻¹-ig alkalmasak megfelelő minőségű spektrum felvételére. Az MCT detektorok alacsony hőmérsékleten üzemelnek (-195°C), ezért folyékony nitrogénnel történő hűtésükre van szükség.

A DTGS detektor (deuterált-triglicerid-szulfát) ezzel szemben a detektorok hőelnyelésen alapuló csoportjába tar-

tozó, piroelektromos érzékelő, amely a beérkező sugárzás energiáját hővé konvertálja, majd ez alakul át elektromos jellé (Product Note M25–10/08; Technical information SD12). A DTGS detektorok előnye, hogy szobahőmérsékleten is működnek, azonban érzékenységi jellemzően jóval kisebb, mint az MCT detektoroké (a jelen tanulmányban használt Bruker Vertex 70 spektrométerben található detektoré $2 \times 10^8 \text{ cm Hz}^{1/2}/\text{W}$). A méréseinkhez használt detektorok érzékenysége között tehát kb. 25-szörös eltérés tapasztalható az MCT-B detektor javára.

ATR FTIR méréseket végeztünk még a Magyar Tudományos Akadémia Természettudományi Kutatóközpontjában található Varian 2000 (Scimitar Series) spektrométerhez csatoloztatott Specac ATR-egységen is. A detektor ebben az esetben is egy széles sávú MCT-B detektor volt.

Az infravörös sugárforrás Global volt, ami magas hőmérsékleten ($\sim 1300 \text{ }^\circ\text{C}$) izzó SiC, az interferométerben pedig KBr-ból álló, germániumfilmmel bevont fényosztót (féligáteresztő tükröt) alkalmaztunk, mindegyik műszer esetében.

A hagyományos KBr-pasztyillás mérésekkel való összevetés érdekében néhány minta KBr-pasztyillás mérését is elvégeztük a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben található Bruker Vertex 70 spektrométer mintakamrájában mind MCT-B, mind pedig DTGS detektorokkal. A méréseket megismételtük egy Perkin Elmer 1600 Series FTIR készüléken is, amely Global sugárforrással és DTGS detektorral van felszerelve.

Spektrumok korrekciója és kiértékelése

A műszereken mért nyers spektrumok feldolgozását minden esetben OPUS[®] szoftverrel végeztük. Az ATR spektrumokon bővített ATR korrekciót végeztünk, amelynél minden anyag esetében 1 reflexiót és 45° -os beesési szöveget tételeztünk fel. A minták esetében az agyag sztenderdeknel és az üledékes kőzeteknél 1,56, a csontoknál az apatitra jellemző 1,64, míg a gyanták esetében 1,54-es törésmutatót alkalmaztunk a korrekcióhoz. Néhány spektrum esetében, jellemzően a KBr-pasztyillás technikákkal készülteknel, az alapvonal egyenetlen lefutása miatt az OPUS szoftver konkáv „gumikötél” korrekcióját (concave rubberband correction) használtuk, 64 illesztőponttal és 2 iterációval.

Eredmények

Optimális mérési paraméterek

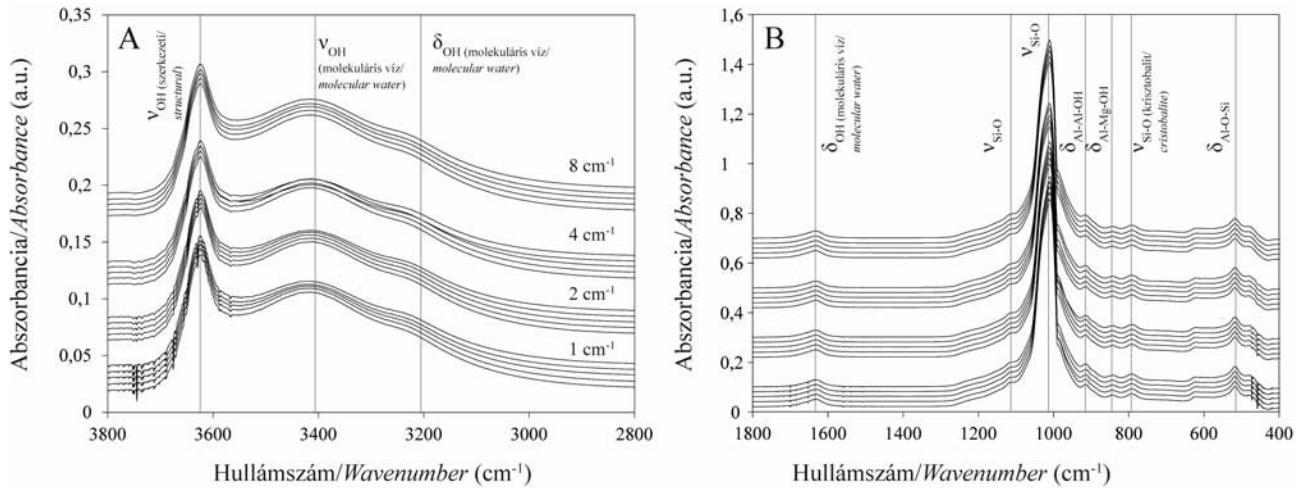
Az ATR FTIR mérések (és általában az infravörös mérések) során a felhasználók által leggyakrabban megadott paraméter a spektrális felbontás és a leolvasások száma.

A spektrális felbontás azt jelenti, hogy a tanulmányozott hullámszám tartományt milyen sűrűn mintázzuk meg. Bár a készülékek lehetővé teszik elméletileg akár a $0,16 \text{ cm}^{-1}$ felbontást is, rutin esetekben ez az érték $1 \text{ és } 8 \text{ cm}^{-1}$ között szokott változni. A Fourier-transzformációs berendezések esetében a felbontást a tükrő úthossza határozza meg. A felbon-

tás növelésével a mérési idő arányosan növekszik, azaz minél sűrűbben mintázzuk a spektrális tartományt annál hosszabb idő szükséges az infravörös spektrum felvételéhez. Az ideális felbontás megválasztásához figyelembe kell venni a mérendő minta tulajdonságait is. Szerves anyagok és gáznemű anyagok esetében az elnyelési sávok kicsi félérték-szélessége miatt ajánlatos az 1 cm^{-1} , vagy annál is jobb felbontás. Geológiai minták esetében ennél kisebb felbontás is elég, hiszen a várható elnyelési sávok rendszerint nagyobb félérték-szélességűek, így itt jellemzően 2 cm^{-1} -nél kisebb felbontást, rendszerint 4 cm^{-1} -es felbontást szoktak alkalmazni (pl. XIA et al. 2010; PESLIER 2010; KOVÁCS et al. 2010, 2012).

A másik fontos paraméter a mért spektrális tartományban az átlagolt spektrumok száma („number of scans”), azaz hogy az eredmény spektrum hány felvétel átlagából születik. Természetesen minél nagyobb az az átlagolt spektrumok száma, annál nagyobb lesz a jel/zaj arány, így annál pontosabbak lesznek az eredmények. Azonban az átlagolt spektrumok számával arányosan a mérésre fordított idő növekszik. Ebből adódóan — a mérés ideje alatt a levegő pára- és CO_2 -tartalmának változása miatt — nem mindig célravezető az átlagolt spektrumok számának növelése. Így a cél az, hogy meghatározzuk azoknak a mintaspecifikus átlagolt spektrumoknak a számát, amelyek mellett a jel/zaj arány és a mérési idő is optimális, azaz további leolvasások — és így extra mérési idő — már nem javítanák jelentősen a jel/zaj arányt. A geológiai minták esetében a mért komponens koncentrációjától és az alkalmazott technikától függően az átlagolt spektrumok száma 16 és 1024 között szokott változni (pl. ROSSMAN 1988). Az átlagolt spektrumok számát általában négy hatványaiban szoktuk megadni, mert a véletlen hiba az átlagolt spektrumok számának gyökével arányosan növekszik, és így praktikusabban becsülhető a jel/zaj arány javulásának mértéke. A négyszeres több átlagolt spektrum esetében kétszeresen javul a jel/zaj arány. Természetesen lehetséges a kétszeres hatványaitól eltérő leolvasásszám megadása is.

Az STx-1b nevű montmorillonitos agyagsztenderd (MADEJOVÁ & KOMADEL 2001) esetében mutatjuk be, hogy a felvett ATR FTIR spektrumok hogyan változnak az átlagolt spektrumok számának és a felbontásnak a változtatásával. A mérésekhez Bruker Platinum ATR-egységet és MCT-B detektort használtunk. A mérések során, tekintettel az egyes mérések hosszú idejére, az agyagsztenderdet nem hevítettük, mert a légköri nedvességet igen rövid időn belül megköti. Ehelyett az agyagsztenderdet ugyanazon a napon, légszáraz állapotban mértük, hogy az esetleges páratartalomban bekövetkező ingadozások érdemben ne befolyásolják az eredményeket. A mérések során a felbontás $1, 2, 4 \text{ és } 8 \text{ cm}^{-1}$, míg az átlagolt spektrumok száma $8, 16, 32, 64 \text{ és } 128$ volt. A méréseket úgy végeztük el, hogy minden új felbontásnál új mintaadagot használtunk, amit először 8 , majd sorrendben egyre nagyobb számú átlagolt spektrum figyelembe vételével mértünk. Az eredményeket a 3. ábrán mutatjuk be. Az STx-1b agyagsztenderd spektrumát, és a többi spektrumot is a jelen tanulmányban, rendszerint két jellegzetes spektrális tartományra bontva mutatjuk be: a) $2800\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$ közötti



3. ábra. A felbontás és a leolvasások számának hatása a spektrumra az STx-1b agyagásvány-sztenderd esetében. A felvételek Bruker Vertex 70 spektrométerrel, Bruker Platinum ATR egységgel és MCT-B detektorral készültek

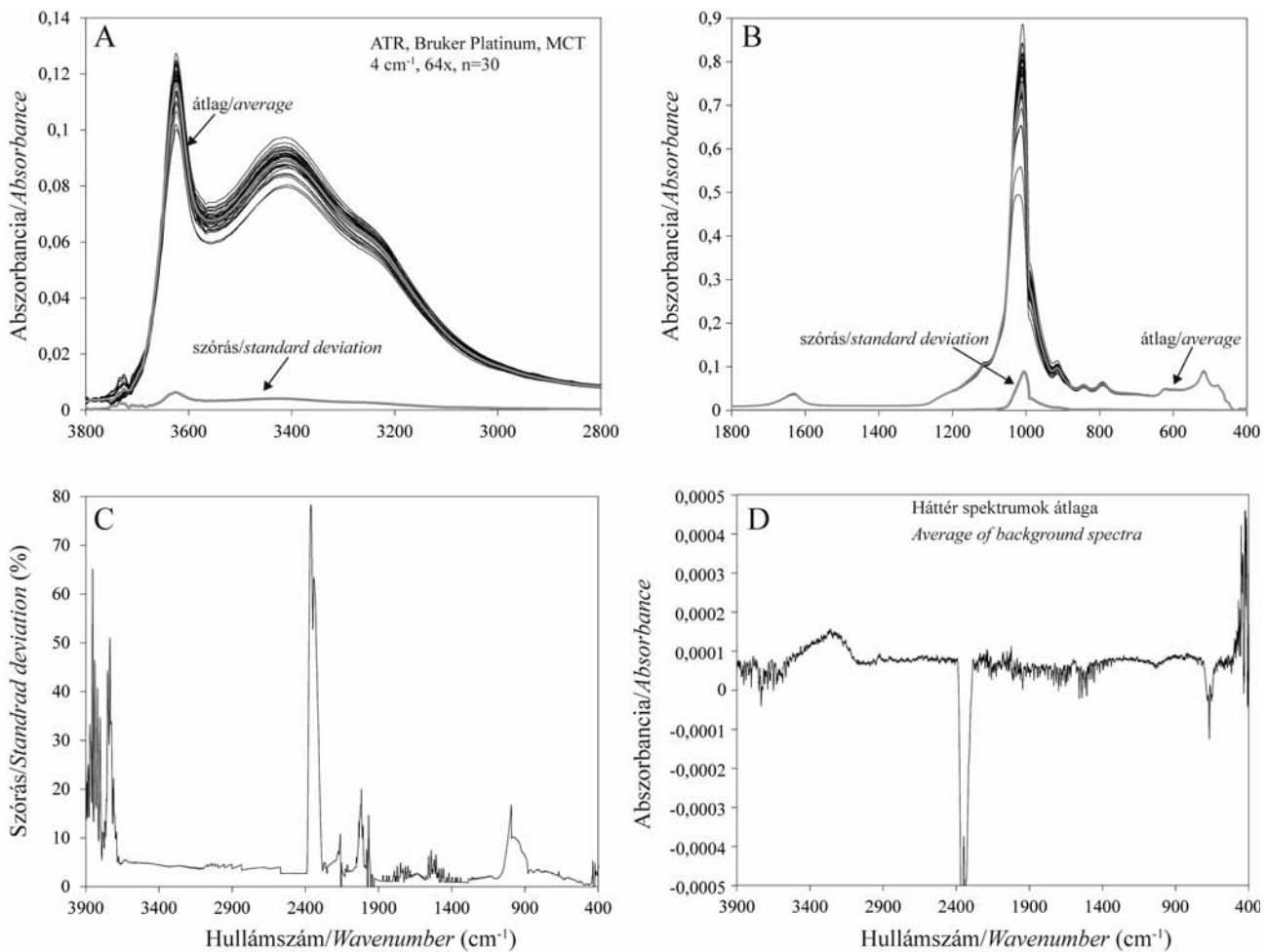
Figure 3. Effect of the resolution and number of scans on the infrared spectrum of the STx-1b clay mineral standard. The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum Accessory including an MCT-B detector

jellemzően hidroxil (OH^-) vegyértékrezgések elnyelési sávjait mutató tartomány és a b) 400–1800 cm^{-1} közötti jellemzően a Si-O vázrezgéseket, a karbonát vegyértékrezgéseket és a molekuláris víz deformációs rezgéseit tartalmazó spektrális régió. A 3. ábrán látható, hogy a nagy felbontással (1 és 2 cm^{-1}) felvett spektrumok esetében a vízpára számos diszkrét elnyelési sávja (3800–3500 cm^{-1} és 1700–1600 cm^{-1} között) jelenik meg a spektrumokon (rezgési-forgási finomszerkezet). Zavaró hatásuk a 4 és 8 cm^{-1} felvett spektrumokon már kevésbé jelentkezik. Ezek alapján általánosságban is javasolt a geológiai minták esetében a kisebb felbontás használata, kivétel, ha célunk éppen a mintában jelen lévő légnemű vagy szerves komponensek vizsgálata. Megállapítható, hogy az átlagolt spektrumok száma a tanulmányozott STx-1b agyagsztenderd esetében nincsen érzékelhető hatással a spektrum minőségére. Az STx-1b agyagsztenderd mérési tapasztalatai arra utalnak, hogy a geológiai minták ATR FTIR vizsgálatánál is a 4 cm^{-1} felbontás javasolt. Az átlagolt spektrumok száma tekintetében, bár a sztenderd erre vonatkozóan nem mutatott jelentős eltérést, legalább a 64 átlagolt spektrum javasolt, hiszen az esetlegesen alacsonyabb koncentrációban jelen lévő komponensek esetében (pl. molekuláris víz, karbonátok) a több átlagolt spektrum lehetővé teszi az érintett komponens kimutatását, illetve a jelen lévő egyéb komponensek pontosabb meghatározását. Ezen kívül ehhez a beállításhoz tartozó mérési idő általában mindössze néhány perc. A 3. ábrán ezt az optimális felbontással (4 cm^{-1}) és átlagolt spektrum számmal (64) készült infravörös spektrumot jelöltük vastag vonallal.

Reprodukálhatóság

A mérések reprodukálhatóságának meghatározásához szintén az STx-1b agyagásvány-sztenderdet használtuk. A sztenderd 30 db különböző mintaadagját mértük le Bruker Platinum ATR-egységen, mind MCT-B (4. ábra) mind pedig DTGS detektorral (5. ábra) az előző fejezetben tárgyalt

4 cm^{-1} felbontással és 64 leolvasással. A 4. ábra A és B részén a 2800–3800 és 400–1800 cm^{-1} közötti spektrális régió MCT-B detektorral meghatározott felvételeit és azok átlagát, valamint átlagos szórását mutatjuk be. Az átlagos szórásspektrumok alapján megállapítható, hogy jelentősebb ingadozások a ~3620, ~3400, 1630 és ~1000 cm^{-1} -nél lévő elnyelési sávok esetében vannak. Ezek sorrendben az agyagásvány oktaédes rétegekben jelentkező hidroxil és a molekuláris víz vegyértékrezgéséhez, a molekuláris víz deformációs rezgéséhez, valamint a Si-O vegyértékrezgéshez rendelhetők (II. táblázat). Ezek az ingadozások — a minta esetleges inhomogenitásán túlmenően — tükrözhetik a különböző mennyiségű adszorpciós víztartalmat is, mivel a 30 mintaadag lemérése viszonylag hosszabb időbe telik (az adott beállítások mellett több mint egy óra), amely során az atmoszferikus páratartalom fluktuációja léphet fel. A 4. ábra C. részén az átlagos szórás %-ot tüntettük fel a hullámszám függvényében. Az átlagos szórás értéke jellemzően 5%-nál kisebb, ami tekintettel az agyagásvány erősen vízmegkötő jellegére, valószínűleg más, kevésbé higroszkópos ásványok esetében még kisebb lehet. Jelentősebb ingadozás alapvetően a vízgőznek (fésűszerű diszkrét elnyelési sávok 3500–3800 és 1500–1800 cm^{-1} között) és a szén-dioxidnak (erős elnyelési sáv ~2350 cm^{-1}) köszönhető, amelyek egyértelműen atmoszferikus hatásnak tekinthetők. Megfigyelhető az MCT-B detektor esetében viszonylag jelentősebb (max. 20%) szórás a gyémánt önabszorpciójára jellemző tartományban (1900–2400 cm^{-1}). Ezen túlmenően, ahogy a 4. ábra A és B része esetében is megállapítható, a vízmolekulák vegyértékrezgéseinek (~3400 cm^{-1}) és deformációs rezgéseinek (1630 cm^{-1}) megfelelő sávok mutatnak jelentősebb ingadozást. Ez összefüggésben állhat a vízgőztartalom ingadozásával, amely az agyagásvány eltérő molekuláris víztartalmában is megmutatkozik. Kísérletek is alátámasztják, hogy az agyagásványok víztartalma (mind rétegek közötti mind adszorpciós) jelentősen változhat a relatív páratartalommal (CASES et al. 1997, XU et al. 2000). A Si-O



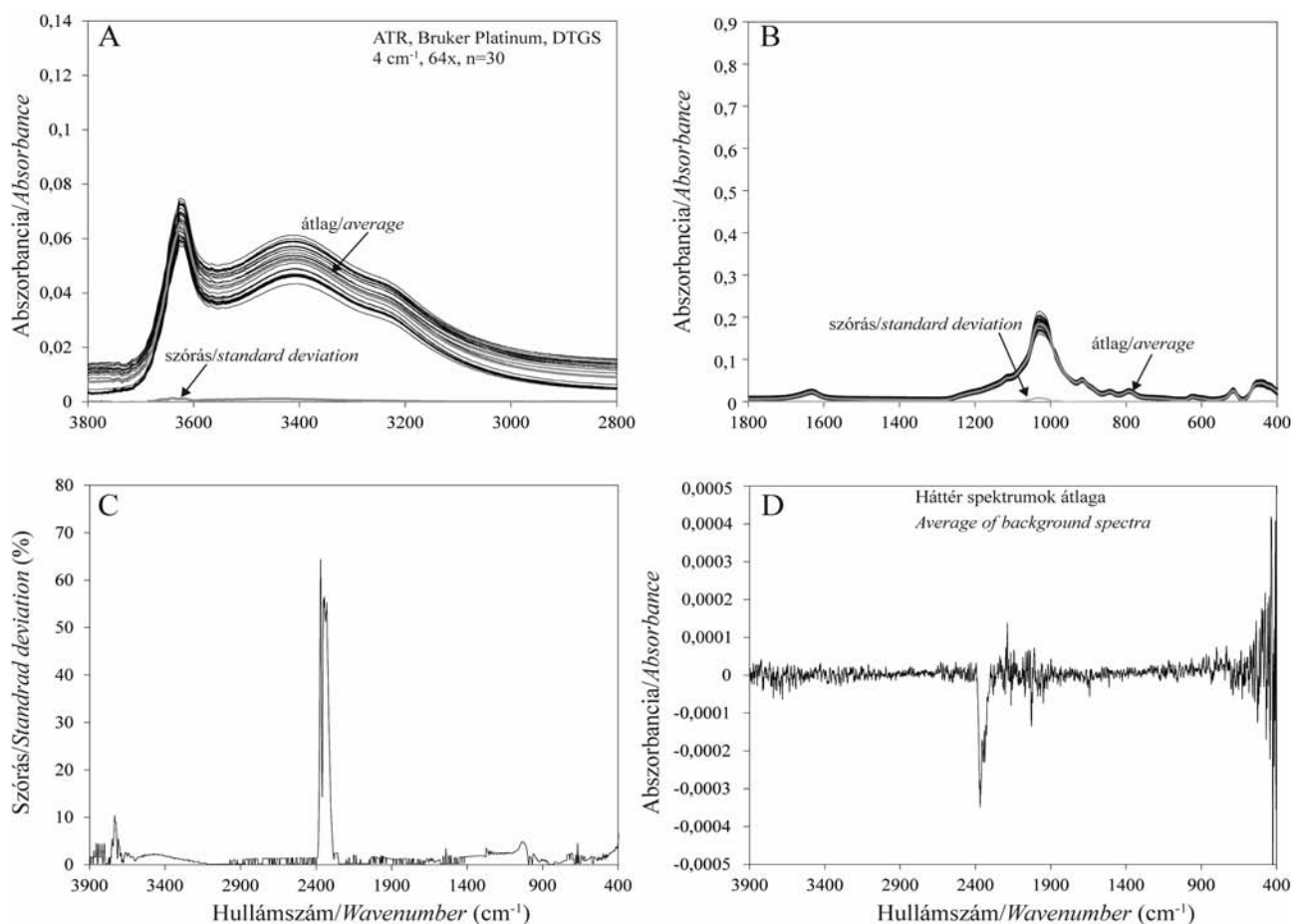
4. ábra. Az STx-1b agyagásvány-sztenderd 30 db különböző mintaadágiának spektruma a 2800–3800 cm^{-1} (A) és a 400–1800 cm^{-1} (B) közötti hullámszám-tartományban. Az ábrán feltüntetjük az átlag és szórás spektrumokat is szürke, vastag vonallal. A felvételek Bruker Vertex 70 spektrométerrel, Bruker Platinum ATR egységgel és MCT-B detektorral készültek. A spektrumokon bővített ATR korrekciót alkalmaztunk. A C ábrán az egyes hullámszámoknál tapasztalható szórás%-ot mutatjuk be. A D ábra 30 db üres mintatérrel felvett mérés átlag spektrumát mutatja be.

Figure 4. Infrared spectra of 30 different sample batches of the STx-1b clay mineral standard in the 2800–3800 cm^{-1} (A) and 400–1800 cm^{-1} (B) wavenumber range. The average and standard deviation spectra are also highlighted by grey colour. The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum Accessory including an MCT-B detector. The spectra were treated by extended ATR correction. Figure C displays the standard deviation% as a function of wavenumber. Figure D shows the average spectrum of 30 individual measurements undertaken with no sample on the ATR crystal

($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) jellemző sáv intenzitásában szintén érzékelhető nagyobb ingadozás, amely feltehetően összefüggésbe hozható a változó légköri páratartalommal, ugyanis környezeti cellák alkalmazásával, „in situ” módon már kimutatták FTIR mérésekkel, hogy az Si-O rezgések intenzitása a relatív páratartalommal növekszik (XU et al. 2000, SCHUTTLEFIELD et al. 2007). Néhány szerző ennek a sávnak az intenzitásnövekedését az emelkedő páratartalommal együttjáró fokozatos aggregációhoz köti (BISHOP et al. 1996; UDVARDI et al. 2012). Az atmoszferikus hatásokon és az esetleges minta-inhomogenitásokon túlmenően a reprodukálhatósághoz az is hozzájárulhat, hogy mennyire egyezik meg az ATR kristállyal érintkezésbe hozott mintaanyag mennyisége és az alkalmazott nyomóerő, amely a kristályokat az ATR-egységre szorítja. Az említett két hatást próbáltuk úgy minimalizálni, hogy az ATR kristály felületét mindig egyenletesen borítottuk be a vizsgált minta porával és a mintát azonos nyomóerővel préseltük az ATR kristályhoz. Ezzel az anyagmennyiségből és az ATR kristály – minta kontaktusból adódó bizonytalanságot mini-

malizálni tudtuk. A fenti megfigyelések így leginkább arra utalnak, hogy a felvételi körülmények közül alapvetően az atmoszferikus eredetű hatások látszanak leginkább az infravörös spektrumokban, de természetesen nem zárható ki, hogy az ATR kristállyal érintkezésbe hozott, eltérő mintamennyiségből fakadó különbségek is tükröződhetnek a kapott ingadozásban.

A 4. ábra D részén azt mutatjuk be, hogy a háttér-spektrum felvételét követően a 30 db üres mintatérrel felvett infravörös spektrum átlaga milyen lefutást ad. Ideális esetben a háttérrel kell megegyeznie az átlagspektrumnak, azaz az infravörös spektrumon egy vízszintes vonal jelenne meg 0 abszorbancia értéknél. Az esetleges eltérések mértéke (eltelkenve a 600 cm^{-1} alatti tartománytól, ahol a detektor érzékenysége már viszonylag korlátozott) egy tízezred abszorbancia egységen belül változik, azaz igen szűk ingadozást mutat. Ez a kis változékonyság általában nem rontja a mérések pontosságát. Ezen az ábrán is a vízpára rezgési-forgási színeképéből adódó fésűszerű sávjai (rezgési-forgási



5. ábra. Az STx-1b agyagásvány-sztenderd 30 különböző mintaadagjának spektrumai a 2800–3800 cm^{-1} (A) és a 400–1800 cm^{-1} (B) közötti hullámszám-tartományban. Az ábrán feltüntetjük az átlag és szórás spektrumokat is szürke vastag vonallal. A felvételek Bruker Vertex 70 spektrométerrel, Bruker Platinum ATR egységgel és DTGS detektorral készültek. A spektrumokon bővített ATR korrekciót alkalmaztunk. A C ábrán az egyes hullámszámoknál tapasztalható szórás%-ot mutatjuk be. A D ábra 30 üres mintával felvett mérés átlag spektrumát mutatja be.

Figure 5. Infrared spectra of 30 different sample batches of the STx-1b clay mineral standard in the 2800–3800 cm^{-1} (A) and 400–1800 cm^{-1} (B) wavenumber range. The average and standard deviation spectra are also highlighted by grey colour. The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum Accessory including a DTGS detector. The spectra were treated by extended ATR correction. Figure C displays the standard deviation% as a function of wavenumber. Figure D shows the average spectrum of 30 measurements undertaken with no sample on the ATR crystal

finomszerkezet), valamint a szén-dioxid rezgési-forgási színekéből eredő karakteres párhuzamos sávja jelenik meg. Ezeken túlmenően megjelenik egy szélesebb elnyelési sáv $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ körül és egy kisebb $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ körül, amelyek a kötött molekuláris víz (amely rendszerint folyékony halmazállapotban vagy ásvány szerkezetében megkötődve jelen lévő molekuláris vízre jellemző) vegyérték és deformációs rezgéseinek felel meg. Ezek abból származhatnak, hogy a méréshez használt MCT-B detektor közelében a rendkívül alacsony hőmérséklet (a hűtéshez használt cseppfolyós nitrogén hőmérséklete kb. 77 K) következtében igen kis mennyiségű víz kondenzálódhat. Történik ez annak ellenére, hogy a spektrométer belső részét és magát az ATR-egységet is állandó N_2 áramban tartjuk, azaz az atmoszferikus levegő hatását igyekeztünk minimálisan alacsonyan tartani.

A méréseket megismételtük a DTGS detektor alkalmazásával is. Az eredményeket az 5. ábra A és B részén mutatjuk be. Mind a 2800–3800 cm^{-1} (5. ábra A), mind az 400–1800 cm^{-1} (5. ábra B) tartományban az MCT-B detektor esetében megfigyelhető hasonló ingadozást mutatnak az infravörös spektrumok, azonban a mért abszorbancia értékek

érzékenyebben alacsonyabbak az MCT-B detektorral történt mérésekhez képest. A ~ 3620 , a ~ 3400 és $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ -nél található sávok 0,07, 0,05 és 0,2 (ATR korrigált) lineáris abszorbanciát (sávmagasságot) mutatnak, míg az MCT-B detektor esetében ugyanezek az értékek 0,12, 0,09 és 0,7. A szórás % a hullámszám függvényében hasonló lefutást mutat az MCT-B detektor esetében tapasztalhoz, azonban a vízpárára a spektrális finomszerkezet jóval kisebb ingadozást mutat. Ez származhat a DTGS detektor jóval nagyobb holtidejéből is, aminek következtében a zaj kiátlagolódik a rosszabb időfelbontás miatt. Azonban meg kell jegyezni, hogy a DTGS detektor esetében a szórás % meghatározásához használt szórás spektrumon háttér korrekciót kellett elvégezni, hogy annak alapvonala a 0 abszorbancia értékhez közel fusson. Ez abból ered, hogy a mért spektrumok alapvonala jelentősebben ingadozott az MCT-B detektorral mért spektrumokhoz képest (4. ábra A és B). Az MCT-B detektorral végzett mérésekhez hasonlóan ebben az esetben is megfigyelhető a ~ 3620 , ~ 3400 és 1000 cm^{-1} -nél jelentkező sávok esetében tapasztalt ingadozás, ami szintén legnagyobb részben a légnedvesség változékonyságának tudható be.

II. táblázat. Agyagásvány-sztenderdekben, törmelékes üledékes kőzetekben megjelenő leggyakoribb infravörös elnyelési sávok értelmezése

Table II. Band assignments for the most frequently occurring infrared absorption bands in clay mineral standards and siliciclastic sediments

IR sávok (cm ⁻¹) spektrumon elfoglalt helye ⁱ						Értelmezés/Explanation ⁱ		Ref. ⁱⁱⁱ	
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Intenzitás/Intensity			
3689–3697	3689–3697			3695–3696		közepes (váll)	vOH, belső felületi	kln	1, 2, 3, 4, 5
3700	3697					gyenge	vOH, Li, szerkezeti	hct	6, 7
		3678				erős	vOH, Mg, szerkezeti	hct	3
3668–3670		3668–3670			–	gyenge	vOH, belső felületi	kln	1, 2, 3, 5
3652		3652–3653		3657					
		3622–3636				erős	vOH, szerkezeti	hct, mnt, ms, ilt	2, 3, 5
		3620–3621					vOH, belső	kln	1, 2, 3, 5
3547	–	3547		–		gyenge	vOH, szerkezeti	clc	2, 4, 8, 9
–	–	–		3450		közepes	vOH, molekuláris víz	hct	3
		3428–3437						kln, mnt (a sztenderdekben)	2
3398–3409	3388–3404			–				ms, ilt, mnt, kln (az üledékekben)	4
–	–	–		3236–3247		gyenge	δOH, molekuláris víz	hct, mnt	3, 10
1636–1639		1635–1639		1642–1644		közepes	δOH, molekuláris víz	hct, mnt, ms, ilt, kln	3, 8
1410–1432		1410–1440		1427–1432		erős	vCO ₃ ²⁻ , as	cal, dol	2, 3, 4, 8
		1160–1165				fázisok számától erősen függő	vSi–O	qz	8, 11
1110–1115		1110–1116		1105–1109				kln	2, 3
1015–1027	1026–1027			1033–1040				mnt, ms, ilt, kln, clc (üledékekben)	3
995–998	1004–1008			1043				mnt (sztenderdekben)	3
999–1004	1004–1006	1001–1002		1008–1012				erős (összegzett sáv)	mnt, ms, ilt, kln, clc, hct
		939–940				közepes	δOH, belső felületi	kln	3
		914–918					δAl–Al–OH, belső	mnt, kln, ms, ilt	3, 4
		874–877					vCO ₃ ²⁻	cal, dol	2, 4, 8
		845				gyenge	δAl–Mg–OH	mnt	3
		792–799				közepes	vSi–O	qz, kln, mnt	2, 4, 8, 11
		777–779						qz	
		755				gyenge	kln	3	
728–730	728–730			–		közepes	vCO ₃ ²⁻	dol	2, 8
		712–713					vSi–O	cal	2, 4, 8
–	–	–		698			vSi–O	kln, qz	2, 4, 8, 11
–	529–528	533–534	539–541	563–567	539–541		δAl–O–Si	kln	2, 3
531–535	524–526	519–526		526			mnt, ilt, ms		
–	–	519	530	–	530	vMg–O	hct	3	
–	460–464	460–479	468–470	486–494	467–470	δSi–O–Si	mnt, ms, ilt, kln, hct	2, 3	

ⁱA számozott oszlopok az infravörös készülék típusa alapján: I.: ATR Specac Golden Gate, Varian, MCT, II.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, DTGS, III.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, MCT, IV.: TIR, Bruker DTGS, V.: TIR, Bruker, MCT, VI.: TIR, Perkin Elmer DTGS. Az intenzitás oszlop az abszorpciós sáv erősségét és a sáv helyzetét mutatja./ The columns are numbered based on the type of infrared instrument: I.: ATR Specac Golden Gate, Varian, MCT, II.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, DTGS, III.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, MCT, IV.: TIR, Bruker DTGS, V.: TIR, Bruker, MCT, VI.: TIR, Perkin Elmer DTGS. The column „Intensity” shows the strength of the absorption band and its position in the infrared spectrum.

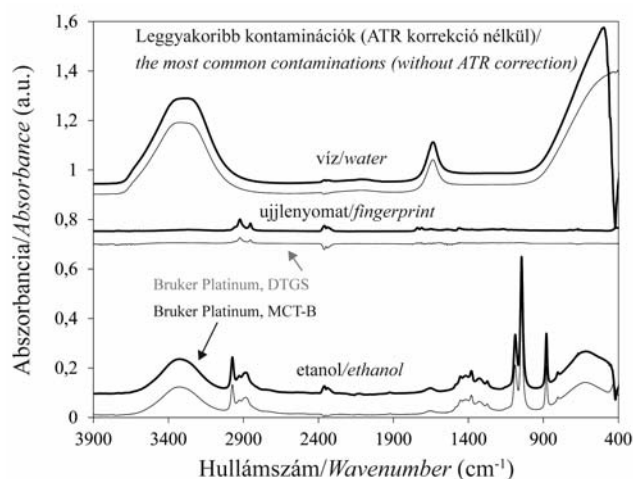
ⁱⁱAz ásványok rövidítése WHITNEY & EVANS (2010) alapján: cal: kalcit, clc: klinoklór, dol: dolomit, hct: hectorit, ilt: illit, kln: kaolinit, mnt: montmorillonit, ms: muszkovit, qz: kvarc; v: vegyértékrezgés, δ: deformációs rezgés, s: szimmetrikus, as: aszimmetrikus./ Minerals are abbreviated according to WHITNEY & EVANS (2010): cal: calcite, clc: clinocllore, dol: dolomite, hct: hectorite, ilt: illite, kln: kaolinite, mnt: montmorillonite, ms: muscovite, qz: quartz, v: stretching band, δ: deformation band, s: symmetric, as: asymmetric.

ⁱⁱⁱAz infravörös sávok megfeleltetését a következő munkák alapján végeztük: 1) WADA 1967; 2) FARMER 1974; 3) MADEJOVÁ & KÓMADEL 2001; 4) VACULICOVÁ & PLEVOVÁ 2005; 5) JUNG et al. 2010; 6) KOMADEL et al. 1996; 7) JAYNES et al. 1992; 8) Van der MAREL & BEUTELSPACHER 1976; 9) SCHROEDER 2002; 10) CLARKE et al. 2011; 11) HLAVAY et al. 1978./ Assignment of the infrared bands was based on the following studies: 1) WADA 1967; 2) FARMER 1974; 3) MADEJOVÁ & KÓMADEL 2001; 4) VACULICOVÁ & PLEVOVÁ 2005; 5) JUNG et al. 2010; 6) KOMADEL et al. 1996; 7) JAYNES et al. 1992; 8) Van der MAREL & BEUTELSPACHER 1976; 9) SCHROEDER 2002; 10) CLARKE et al. 2011; 11) HLAVAY et al. 1978.

Szintén elvégeztük 30 db „mintaként” felvett háttér vizsgálatát a DTGS detektor esetében is (5. ábra D). Itt is alapvetően az MCT-B detektornál megfigyeltékhez hasonló mintázat adódott, azzal a különbséggel, hogy a vízgőz ingadozása jóval alacsonyabb volt, azonban az alacsony hullám-számoknál ($<600\text{ cm}^{-1}$) és a gyémánt önabszorpciójára jellemző tartományban ($1900\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$) valamivel jelentősebb ingadozás mutatkozott, amely a detektor kisebb érzékenységből fakadhat. Valószínűleg a detektor kisebb érzékenysége lehet az oka annak is, hogy a vízgőz és a szén-dioxid esetében is kisebb változékonyság mérhető, hiszen a DTGS detektor érzékenysége is kisebb. Fontos különbség, hogy ebben az esetben nem jelenik meg az MCT-B detektor esetében tapasztalt szélesebb elnyelési sáv $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ közelében. Ennek magyarázata az lehet, hogy a DTGS detektor szobahőmérsékleten működik, így nem várható a víz kondenzációja.

Lehetséges kontaminációk

Összegyűjtöttük azoknak a lehetséges kontaminációknak az MCT-B és DTGS detektorral és Bruker Platinum ATR-egységgel felvett spektrumait, amelyek leggyakrabban fordulhatnak elő. Ezek a folyékony víz, etanol (vizes oldata) és az ujjlenyomat által okozott kontaminációk. Az ATR kristály tisztítására ugyanis a különböző mintaadagok között általában desztillált vizet és etanolt használunk, és nem lehet kizárni annak lehetőségét sem, hogy mindeközben kezünk is érintkezésre kerülhet a kristállyal. Az ATR kristály tisztítására elvileg bármilyen szerves oldószer alkalmazható, etanolt általában egészségi, gazdasági és praktikusági szempontok miatt használunk (a gyártók ugyanis rendszerint izopropil-alkoholt vagy acetont ajánlják). Az adott kontaminációtípusok esetében megállapítható, hogy az MCT-B detektornál az egyes elnyelési sávok esetében nagyobb abszorbanancia jelentkezik (6. ábra). A folyékony víz ~ 3400 ,



6. ábra. A leggyakrabban előforduló kontaminációk (víz, ujjlenyomat és etanol vizes oldat) infravörös spektrumai. A felvételek Bruker Vertex 70 spektrométerrel, Bruker Platinum ATR-egységgel és MCT-B, valamint DTGS detektorokkal készültek. Ezek nyers spektrumok

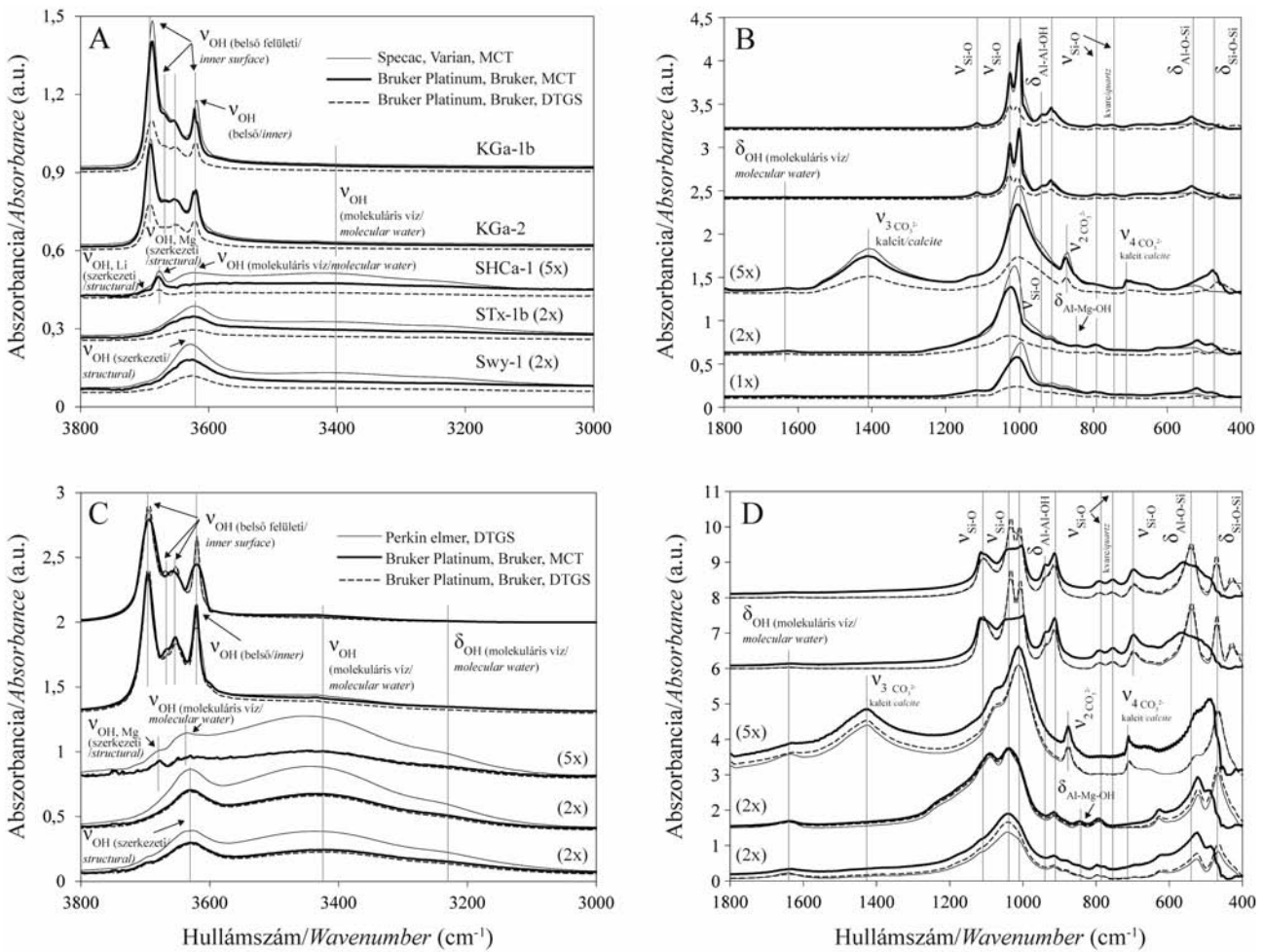
Figure 6. Spectra of the most commonly occurring contaminations (water, fingerprint and ethanol solution in water). The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with a Bruker Platinum Accessory including both MCT-B and DTGS detectors. These are rough spectra

~ 1630 és $<900\text{ cm}^{-1}$ hullám-számoknál mutatott jelentősebb elnyelési sávokat. Az ujjlenyomat a $2800\text{--}3000$ és a $1500\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban mutat lényegesen kevésbé intenzív és viszonylag keskeny elnyelési sávokat. Az etanol, ha kisebb intenzitással is, de mutatja a desztillált vízre jellemző elnyelési sávokat (hiszen vizes oldatot használtunk), és ezen túlmenően $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ között három jellegzetes sáv jelenik meg ($-\text{CH}_2/-\text{CH}_3$ vegyértékrezgések), valamint 1100 és 1050 cm^{-1} -nél a C-O vegyértékrezgések keskeny elnyelési sávjai találhatók. A fent vizsgált három jellemző kontaminációra utaló elnyelési sáv mintában való megjelenése esetében meg kell arról győződnünk, hogy nem kontamináció okozta-e ezeket.

Agyagsztenderdek ATR és TIR összehasonlítása

A TIR és ATR módszerek, illetve a különböző detektorok és ATR-egységek összevetése céljából a Clay Mineral Society agyagsztenderdjei közül 2 kaolinit (KGa-1b, KGa-2), 2 montmorillonit (STx-1b, SWy-2) és 1 hectorit (SHCa-1) sztenderdt mértünk le (<http://www.clays.org/SOURCE%CLAYS/SCdata.html>). Az ATR méréseket három különböző konfigurációban végeztük el. Specac ATR-egységgel, amely Varian 2000 (Scimitar Series) spektrométerhez volt csatlakoztatva, amiben egy széles sávú MCT-B detektor volt. Továbbá egy Bruker Platinum ATR-egységgel, amely Bruker Vertex 70 spektrométerhez volt csatlakoztatva, amelynél DTGS, és MCT-B detektort is használtunk. A mérések eredményeit a 7. ábra A és B részén mutatjuk be.

A $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ közötti régióban a hidroxilra és a vízre jellemző elnyelési sávok jelennek meg (7. ábra A). A kaolinitek esetében 4 karakteresebb elnyelési sáv látható $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ között, amelyek az oktaéderez rétegekhez csatlakozó belső és külső hidroxil csoportokhoz tartoznak (II. táblázat). A hectorit esetében egy karakteresebb elnyelési sáv látható $\sim 3670\text{ cm}^{-1}$ körül és két gyengébb ~ 3700 és 3620 cm^{-1} körül, amely jól felbonthatóan csak a Specac ATR-egység esetében jelenik meg. Megjelenik egy igen széles (több száz cm^{-1}) elnyelési sáv $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ környékén is, amely már a Bruker Platinum ATR-MCT-B konfiguráció esetében is látható (7. ábra A). A hectorit esetében a 3700 cm^{-1} -nél jelentkező sáv a Li-os oktaéderekhez kapcsolódó hidroxilhoz köthető (JAYNES et al. 1996), a 3670 cm^{-1} -nél megjelenő Mg-os oktaéderhez (KOMADEL et al. 1996) míg a 3620 cm^{-1} -nél lévő a szerkezetben kötött molekuláris víz OH⁻ rezgéseire (MADEJOVÁ & KOMADEL 2001; II. táblázat). A 3400 cm^{-1} körüli széles diffúz sáv molekuláris vízre utal, amely tekintettel a hevítéses minta-előkészítésre, nagyrészt a rétegek közötti vízből származhat (TÓTH et al. 2012). A két montmorillonit spektruma igen hasonló, mindkettő esetében látható a hectoritnál már említett sáv 3620 cm^{-1} -nél, ami ebben az esetben oktaéderez hidroxil rezgésből származik, csak az oktaédereket jellemzően más kation tölti ki (Al^{3+}), valamint a szélesebb sáv $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ körül. A különbség annyi, hogy a 3620 cm^{-1} -nél található sáv erősebb a SWy-2 montmorillonit esetében (7. ábra A).



7. ábra. A KGa-1b, KGa-2, SHCa-1, STx-1b and Swy-2 agyagásvány-sztenderdek ATR FTIR spektrumai különböző műszeres konfigurációkkal felvéve 3000–3800 cm^{-1} (A) és 400–1800 cm^{-1} (B) között. Mindegyik spektrum esetében bővített ATR korrekciót alkalmaztunk, és az egyértelműbb megjelenítés és jobb összehasonlíthatóság kedvéért az alsó három agyagásvány spektrumának intenzitásait megszoroztuk. Az agyagásvány-sztenderdek transzmissziós, KBr pasztillás spektrumai különböző műszeres konfigurációkkal felvéve 3000–3800 cm^{-1} (C) és 400–1800 cm^{-1} (D) között. Az az egyértelműbb megjelenítés és jobb összehasonlíthatóság kedvéért az alsó három agyagásvány spektrumának intenzitásait ebben az esetben is megszoroztuk

Figure 7. ATR FTIR spectra of the KGa-1b, Kga-2, SHCa-1, STx-1b and Swy-2 clay standards recorded by three different instrumental setups between 3000–3800 cm^{-1} (A) and 400–1800 cm^{-1} (B). The spectra are all treated with extended ATR correction, and the intensities in the three clay mineral spectra on the bottom were multiplied for clarity and better comparison. Transmission spectra of the same clay mineral standards recorded using KBr pellets by three different instrumental setups between 3000–3800 cm^{-1} (C) and 400–1800 cm^{-1} (D). The intensities in the three clay mineral spectra on the bottom were also multiplied for clarity and better comparison

A 400–1800 cm^{-1} közötti tartományban a molekuláris víz deformációs (~1630 cm^{-1}), a karbonát vegyérték (~1420 cm^{-1}), a szilikát tetraéderek vegyérték (~800–1200 cm^{-1}) és különböző kationnal kitöltött oktaéderekhez kapcsolódó hidroxilok jellemző deformációs rezgéseikhez kapcsolódó elnyelési sávok jelennek meg (~850–950 cm^{-1} ; II. táblázat). Feltűnő, hogy a kaolinitek esetében a szilikát vázrezgéseikhez kapcsolódó elnyelési sávok jóval keskenyebbek és több található belőlük, mint a hectorit és a montmorillonitok esetében (7. ábra B). Ez összhangban van azzal, hogy a kaolinitek lényegesen rendezettebb szerkezetűek (lényegében töltéskiegyenlített és kevesebb kation helyettesítést tartalmazó TO szerkezet), így a rezgések energiája is jobban meghatározott és szűk tartományban mozog. Szembeötlő a karbonát különböző vegyérték-rezgéseinek megjelenése a hectorit esetében, ami a sztenderdben megtalálható viszonylag nagyobb mennyiségű karbonáttal (kalcit) magyarázható (CHIPERA & BISH 2001). A ~800 cm^{-1} -nál található sávok a montmorillonitok esetében

kvarc jelenlétére utalnak (CHIPERA & BISH 2001). Altalánosságban elmondható, hogy a spektrumok lefutása a különböző mérési konfigurációk esetében hasonló és a karakteres sávok is ugyanott jelennek meg, azonban kisebb szisztematikus eltérések érzékelhetők (7. ábra B).

A 3000–3800 cm^{-1} közötti tartományban a Specac-MCT-B konfiguráció rendszerint valamivel erősebb intenzitású sávokat mutat, amely különösen a hectorit és a montmorillonitok esetében szembeötlő. A különbség a két ATR optikai elem eltérő felépítéséből és az eltérő nyomóerőből származhat. Kiemelendő, hogy a Bruker Platinum ATR-DTGS konfiguráció mindegyik sztenderd esetében lényegesen kisebb intenzitásokat mutat az MCT-B detektorral végzett mérésekhez képest, függetlenül attól, hogy Specac vagy Bruker Platinum egységgel végeztük-e a méréseket. A Bruker Platinum ATR-DTGS konfiguráció lényegesen kisebb intenzitásai elsősorban a detektor kisebb érzékenységből adódhatnak.

Érdeemes azt is kiemelni, hogy a Specac-MCT-B konfiguráció különösen az 500 cm^{-1} -nél alacsonyabb tartományban szinte alig mutat jelet, szemben a Bruker Platinum ATR-egységgel, amely az MCT-B detektorral együtt még ebben a tartományban is viszonylag jelgazdag (7. ábra A). A Specac ATR-egység viszonylagos érzéketlensége az alkalmazott ZnSe optikából adódik, amely 500 cm^{-1} alatt erősen elnyel.

A TIR mérések során a KBr-pasztillás mintákat mind Perkin Elmer, mind pedig a Bruker Vertex 70 spektrométerrel lemértük, az utóbbi esetben az MCT-B és DTGS detektorokat is használtuk. A TIR spektrumok (7. ábra C és D) hasonlóak az ATR spektrumokhoz (7. ábra A és B), azonban néhány jellegzetes eltérés ezek esetében is megfigyelhető. Általában véve a TIR spektrumok lényegesen erősebb abszorbanciát mutatnak, mint az ATR spektrumok, a legnagyobb intenzitású sávok legalább kétszer nagyobbak az ATR spektrumokon. Ez feltehetően abból adódik, hogy a TIR mérések során a KBr-pasztillán keresztülhaladó infravörös nyaláb nagyobb mennyiségű anyagot mintáz meg, mint az ATR technika. A spektrométer mintakamrájában haladó infravörös nyaláb keresztmetszeti területe (nagyjából 6 mm átmérőjű kör, ami $\sim 28\text{ mm}^2$ területnek felel meg) ugyanis lényegesen nagyobb az ATR kristály aktív felületénél, ami mindössze néhány mm^2 (ez ATR-egységenként változhat a jelen modellnél ez 4 mm^2). Ezen túlmenően az ATR esetében az infravörös fény — hullámhossztól függően — körülbelül $\sim 0,5\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ közötti mélységben hatol be a mintába (I. táblázat), addig a KBr-pasztilla jellemző vastagsága $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$. Ez az átlagos vastagság, ha figyelembe vesszük, hogy a pasztillák $\sim 0,66\text{ m/m\%}$ -ban tartalmaznak mintaanyagot, akkor $\sim 3,3\text{ }\mu\text{m}$ effektív vastagságnak felel meg. Azaz a behatolási mélység az ATR-egység esetében és a KBr-pasztilla effektív vastagsága nagyjából azonos és néhány μm nagyságú. Következésképpen a megmintázott anyagmennyiségben tapasztalható különbség az aktív ATR felület és a KBr-pasztillát megmintázó infravörös sugárnyaláb eltérő területéből adódik. Mint azt az előbbiekből bemutattuk, ez magyarázatul szolgálhat az abszorbanciában tapasztalt néhány szoros eltérések az ATR és a KBr-pasztillás TIR módszer között. Természetesen az ATR FTIR spektrumok intenzitását nagyban befolyásolhatja a nyomóerő és a szemcseméret is, így pontosabb mennyiségi összevetés a két módszer között korlátozott.

A $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományban a Perkin Elmer készülékkel mért hectorit és montmorillonit sztenderdek esetében a molekuláris vízre jellemző, $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ -nél található elnyelési sáv lényegesen intenzívebb és megjelenik egy kis intenzitású váll is $\sim 3250\text{ cm}^{-1}$ környékén, ami a molekuláris víz deformációs rezgésének felharmonikusa (II. táblázat). Ez utóbbi sáv megjelenik a másik két konfiguráció esetében is, bár kisebb intenzitással. Az ATR spektrumokon ezzel szemben (7. ábra A) nem jelenik meg egyértelműen. A Perkin Elmer felvételek molekuláris vízhez rendelhető, nagyobb intenzitású infravörös sávjának oka az lehet, hogy ezen régebbi berendezés esetében a mérés lényegesen hosszabb ideig tart, és közben nincsen lehetőség a mintakamra folyamatos nitrogén öblítésére. Ennek következtében a KBr

jelentősebb mennyiségű légnedvességet vehet fel, amit a pasztillában lévő montmorillonit és hectorit is adszorbeál. A Bruker Vertex 70 spektrométer esetében a mintakamra folyamatosan öblíthető nitrogénnel és a mérések is lényegesen rövidebb idő alatt zajlanak le.

A $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ tartományban az előzőeknél nagyobb eltéréseket figyelhetünk meg. A kaolinitek esetében a legerősebb Si-O vázrezgések (~ 1000 és 1030 cm^{-1} -nél) az MCT-B detektorral történt felvétel esetében telítik a detektort. Az eltérések vélhetően az MCT detektorok nem lineáris viselkedésének köszönhetőek, amely különösen nagy abszorbanciák esetében szokott problémát okozni. Ezen túlmenően az MCT-B detektor 500 cm^{-1} alatti tartományban is látványosan jelszegény a DTGS detektorokhoz képest, miközben a DTGS detektorral felvett spektrumok — a spektrométer típusától függetlenül — lényegében megegyeznek.

Különbség még, hogy míg a TIR spektrumokon a hectorit és az STx-1b montmorillonit esetében viszonylag jól elkülönülő Si-O vegyérték vázrezgéseket látunk ($\sim 1000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ között, 7. ábra D), addig az ATR spektrumok esetében ezek a sávok csak elmosódó vállként jelennek meg. Ennek a különbségnek a magyarázata is lehet részben a megmintázott kisebb anyagmennyiség az ATR esetében, valamint a KBr esetében fellépő Christiansen-hatás, amely a spektrumokat torzíthatja. A hatás a törésmutató anomális diszperziójából származik az elnyelési tartományban, olyan anyagok esetében, amelyek szemcsemérete a rajta áthaladó sugárhossz hullámhosszához közel áll, és az adott hullámhosszon a befogadó közeg (jelen esetben KBr) és a minta közötti törésmutató különbség minimális (BERTIE 2002). Ez a hatás az ATR mérések esetében nem jelentkezik, hiszen nincsen befogadó közeg, így bizonyos esetekben a Christiansen-hatás nehezítheti az ATR és TIR spektrumok összevetését. A különbség adódhat még orientációs hatásból is, hiszen a KBr-pasztillák készítésekor használt jelentős nyomás (10 bar), az agyagásvány szemcsék (vagy általában a réteges szerkezetű kisebb ásványszemcsék) kitértetett orientációjához vezethet, amely során az agyagásvány lemezek a KBr-pasztilla lapjával párhuzamosan rendeződnek el. Az ATR FTIR mérések esetében a minták ATR-kristályra történő szorításához használt nyomás kisebb, így elképzelhető, hogy az orientációs hatás kevésbé érvényesül. Ennek igazolásához, azonban további szisztematikus vizsgálatok szükségesek, amely túlmutat a jelen tanulmány keretein. Gyakran felmerül, hogy a minták infravörös spektrumát befolyásolja a minta és a KBr közötti esetleges kölcsönhatás (pl. ADAMU 2010), amely során kationcsere játszódhat le, azonban erre utaló szisztematikus spektrális elváltozást a KBr-os és ATR felvételek között nem tapasztaltunk.

Esettanulmányok az ATR FTIR spektrometria alkalmazásával

Csontok

Az ATR spektrometria kiválóan alkalmazható a csontok mind szerves, mind szervetlen (ásványos) állományának tanulmányozására (STATHOPOULOU et al. 2008, PASCHALIS

2009, WANG et al. 2010). A jelen tanulmányban egy szarvasmarha bika lábszárcsontból készült 63 μm -nél kisebb szemcséket tartalmazó port vizsgáltunk. A spektrumok itt is a 2800–3800 és 400–1800 cm^{-1} közötti tartományban mutatnak jellegzetes elnyelési sávokat (8. ábra). 2800–3800 cm^{-1} között elsősorban a szerves anyagokra jellemző C-H, N-H és O-H vegyértékrezgések sávjai jelennek meg (III. táblázat; 8. ábra A). Látható, hogy a különböző mérési konfigurációk tulajdonképpen teljesen azonos hullámszámoknál mutatják a legfontosabb elnyelési sávokat (8. ábra; III. táblázat). A Specac ATR-egység azonban intenzívebb és szélesebb elnyelési sávot mutat a 3000–3600 cm^{-1} tartományban a Bruker Platinum ATR-egységen mért spektrumokhoz képest.

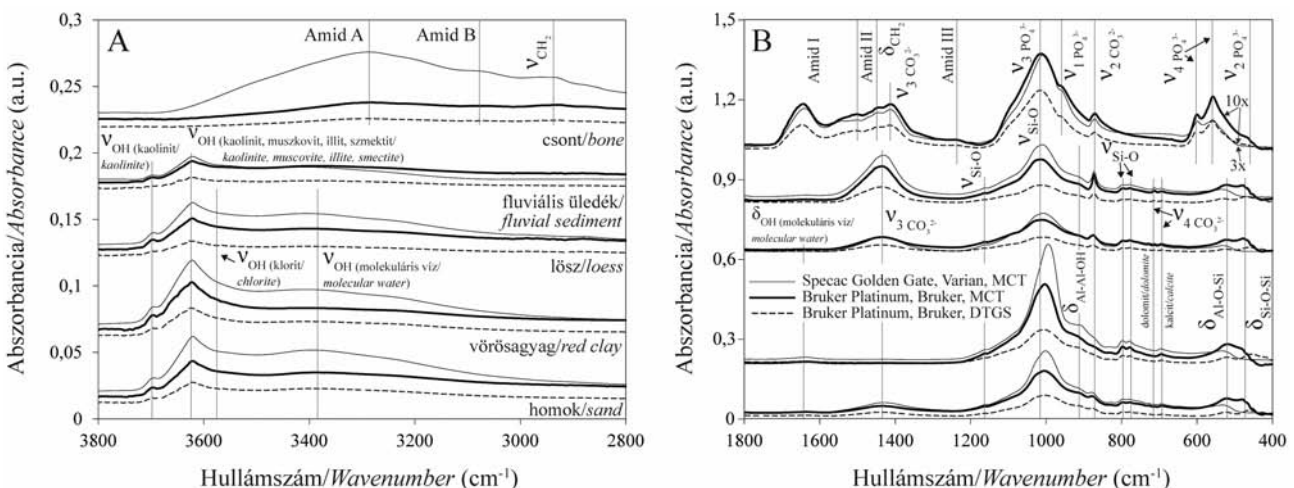
A 400–1800 cm^{-1} közötti tartományban több karakteres, de sokszor egymással átfedő elnyelési sáv is megjelenik (8. ábra A). A fehérjékre jellemző peptid-kötések ún. amid rezgései a következő tartományokban jelennek meg: amid I 1650 cm^{-1} körül (erős), amid II 1530 cm^{-1} körül (közepes) és amid III 1280 cm^{-1} körül (gyenge), amelyek részben átfednek a karbonátok vegyérték-rezgéseivel (~1420 cm^{-1} ; 3. táblázat). A karbonátok második jellegzetes sávja ~870 cm^{-1} körül található és alkalmas a különböző típusú helyettesítések azonosítására az apatit szerkezetében. A csontok legfontosabb ásványos alkotórészét jelentő apatitba ugyanis mind a hidroxil helyére (A-típusú helyettesítés; 878 cm^{-1}), mind pedig a PO_4^{3-} helyére beépülhet (B-típusú helyettesítés; 871 cm^{-1} ; PASCHALIS et al. 1996). Az elemzett minták esetében ez a sáv 873 cm^{-1} körül jelenik meg, azaz a B-típusú helyettesítés dominanciájára utal. 1100 cm^{-1} hullámszám alatt a többi elnyelési sáv általában a csoportok vegyérték rezgéseikhez köthetők (8. ábra B, III. táblázat).

Az ATR mérések lehetővé teszik a csontok ásványossági fokának becslését az 900–1200 cm^{-1} között található, csoportra jellemző, és az 1650–1660 cm^{-1} -nél megjelenő, amid

I csoportra jellemző elnyelési sáv területének aránya alapján (PIENKOWSKI et al. 1997). Minél nagyobb ez az érték, annál jelentősebb részarányt képvisel az apatit a csont szerkezetében. Lehetőség van az apatit kristályosodottsági fokának becslésére is, amit az 1030 és 1010 cm^{-1} -nél található elnyelési sávok alatti terület arányával tudunk kifejezni ($CI = A_{1030}/A_{1010}$; MILLER et al. 2001).

Érdeemes kiemelni, hogy mind a három módszer igen hasonló lefutású spektrumot eredményez, a különbség csak az abszolút intenzitásokban jelentkezik, amelyek közül a legerősebbek a Specac – MCT-B, míg a leggyengébbek a Bruker Platinum ATR – DTGS konfiguráció esetében. Az eltérő intenzitásoknak oka ebben az esetben is az eltérő optikai egységekben és detektorokban keresendő.

Az FTIR spektrometria — különösképpen az ATR FTIR spektrometria — jelentős segítség lehet a csontokat felépítő bioapatitok ásványtani szempontú vizsgálatában, amelynek fontos élettani következményei lehetnek. A legújabb eredmények ugyanis arra utalnak (PASTERIS et al. 2014), hogy a bioapatitok esetében a CO_3^{2-} helyettesítése a PO_4^{3-} csoportok helyére egyidejűleg a Ca^{2+} és OH- tartalom csökkenését okozza, valamint a szerkezetbe egyre nagyobb mennyiségű molekuláris víz épül be. A molekuláris víz jelentős szerepet játszhat a csont fizikai paramétereinek (sűrűség és szilárdság), valamint élettani tulajdonságainak (iontranszport a molekuláris vízzel töltött csatornákon keresztül) befolyásolásában. Mint azt az előzőekben bemutattuk, az ATR FTIR spektrometria megfelelő mintaelőkészítés mellett hatékonyan alkalmazható a PO_4^{3-} (~971 cm^{-1}), OH- (~3560 cm^{-1}) és molekuláris víz (~3400 és 1630 cm^{-1}) jelenlétének kimutatására, ezen keresztül közvetetten a fenti helyettesítési folyamatok minőségi és mennyiségi vizsgálatára. A módszer előnye, hogy a csontok az ATR kristállyal közvetlenül érintkezésbe hozva is mérhetőek, nem feltétlenül szükséges a csontok preparálása.



8. ábra. Egy csont (felül) és kulcsi felszínmozgásos területről származó üledékek (alul) ATR FTIR spektrumai különböző műszeres konfigurációkkal felvéve 3000–3800 cm^{-1} (A) és 400–1800 cm^{-1} (B) között. Míndegyik spektrum esetében bővített ATR korrekciót alkalmaztunk, és az egyértelműbb megjelenítés és jobb összehasonlíthatóság kedvéért a csont spektrumának intenzitásait (felül) a B ábrán megszoroztuk

Figure 8. ATR FTIR spectra of a bone and siliciclastic sediments from the landslide affected Kulcs area recorded by three different instrumental setups between 3000–3800 cm^{-1} (A) and 400–1800 cm^{-1} (B). The spectra are all treated with extended ATR correction, and the intensities in the bone spectra on the top in figure B were multiplied for clarity and better comparison

III. táblázat. Csontokban megjelenő leggyakoribb infravörös elnyelési sávok értelmezése

Table III. Band assignments for the most frequently occurring infrared absorption bands in bones

IR sávok (cm^{-1}) spektrumban elfoglalt helye ⁱ			Intenzitás/Intensity	Értelmezés/Explanation ⁱⁱ	Ref. ⁱⁱⁱ
I.	II.	III.			
	3288		erős	Amid A (vC-N), δOH	12, 13, 14
	3068		közepes (váll)	Amid B (vC-H)	12, 13, 14, 15
	2938			vCH_2 , as (metilén), főleg lipidek	14, 15
	1642	1647	erős	Amid I (protein vC-O)	12, 14, 15
	1542		közepes (váll)	Amid II (protein $\delta\text{N-H}$, vC-N)	12, 13
	1447			δCH_3 , as, vCO_3^{2-} (B típusú helyettesítés)	12, 13
	1414		erős	vCO_3^{2-} (B típusú helyettesítés)	13, 14, 15
	1243		gyenge	Amid III (vC-N, vC-C, $\delta\text{N-H}$)	12, 13
	1010	1015	erős	vPO_4^{3-} , kristályos	12, 13, 14
	959		közepes (váll)	vPO_4^{3-} , s, nem kristályos	12, 13
	873		erős (váll)	vCO_3^{2-} (B típusú helyettesítés)	12, 13
	600			vPO_4^{3-} , kristályos	12, 13, 14
	560		erős	vPO_4^{3-} , kristályos	12
	465		gyenge (váll)	vPO_4^{3-} kristályos	

ⁱA számozott oszlopok az infravörös készülék típusa alapján: I.: ATR Specac Golden Gate, Varian, MCT, II.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, MCT, III.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, DTGS./ The columns are numbered based on the type of infrared instrument: I.: ATR Specac Golden Gate, Varian, MCT, II.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, MCT, III.: ATR, Bruker Platinum, Bruker, DTGS.

ⁱⁱv: vegyértékrezgés, δ : deformációs rezgés, s: szimmetrikus, as: aszimmetrikus./ v: stretching band, δ : deformation band, s: symmetric, as: asymmetric.

ⁱⁱⁱAz infravörös sávok megfeleltetését a következő munkák alapján végeztük: 12) ALVAREZ-LLORET et al. 2006, 13) WANG et al. 2010, 14) KOURKOUDELIS & TZAPHLIDOU 2010, 15) GU et al. 2013./ Assignment of the infrared bands was based on the following studies: 12) ALVAREZ-LLORET et al. 2006, 13) WANG et al. 2010, 14) KOURKOUDELIS & TZAPHLIDOU 2010, 15) GU et al. 2013.

Üledékek a kulcsi csuszamlás területéről

Az ATR spektrometria eredményesen használható különböző mállottsági fokú üledékek elkülönítésére és az abban található, infraaktív ásványos összetevők, elsősorban agyagásványok és karbonátok elkülönítésére (UDVARDI et al. 2014). Az inorganikus alkotók mellett egyidejűleg szerves komponensek azonosítását is lehetővé teszi, ezért egyre szélesebb a elhasználása a geológiai kutatásokban (GIER et al. 2008, MÜLLER et al. 2014). Vizsgálataink alapján természetes mintákban a karbonátok független módszerekkel — röntgen-pordiffrakcióval és termogravimetriával — meghatározott mennyisége az 1400 cm^{-1} körüli sáv területével, míg a vizet nagyobb mennyiségben megkötő szmektit, illit és hidrocillám össz mennyisége a $825\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$ sáv területével mutat szoros összefüggést (UDVARDI et al. 2014).

Szemléltetésként egy csuszamlással érintett hazai terület (Kulcs) különböző típusú üledékeinek ATR FTIR spektrumait (fluviális üledék, lösz, vörös agyag, homok) mutatjuk be (8. ábra). Megfigyelhető, hogy az infravörös spektrumban a sávok elhelyezkedése és intenzitása alapján az egyes ásványos alkotók többfázisú, természetes geológiai mintákban is nyomon követhetők (8. ábra).

A fluviális üledék és a lösz infravörös spektrumán is jól elkülönül a többi mintához képest nagyobb intenzitással a $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ jelentkező sáv, amely karbonátok jelenlétére utal. Az ásványcsoporton belül a kalcit (712 cm^{-1}) és a dolomit (728 cm^{-1}) együttes jelenléte is igazolható (II. táblázat). Azonban az elkülönítésben az MCT-B detektorral rendelkező infravörös készülékek megbízhatóbbak. A karbonát-sáv eltérő intenzitásán túl a Si-O és Al-O vegyértékrezgések

infravörös spektrumon elfoglalt helyük és intenzitásuk alapján a rétegszilikátok (illit, muszkovit, szmektit, klorit, kaolinit) ugyan nem válnak el élesen, de a hozzájuk kapcsolódó fő elnyelési sávok intenzitás-változásai ($3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ és $850\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ tartományban) üledék specifikusak (8. ábra). Az agyagosabb — finomabb szemcseméretű — mintákban nagyobb, míg a nagyobb karbonát tartalmú mintákban kisebb intenzitással jelentkeznek a rétegszilikátok jellegzetes sávjai. A kaolinit a 3695 cm^{-1} -nél lévő OH-csoport vegyértékrezgése alapján különül el, míg a hevítéses minta-előkészítés révén a szmektit jelenléte igazolható a molekuláris víz infravörös elnyelési sávjain ($3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ és 1650 cm^{-1}) keresztül, mert e fázis a $80\text{ }^\circ\text{C}$ -os hevítést követően is nagyobb mennyiségben tartalmaz molekuláris — adszorbeált és rétegekzi — vizet. A $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő sávra szuperponálódik rá a klorit jelenlétét igazoló, 3550 cm^{-1} -nél megjelenő széles elnyelési sáv is (8. ábra és II. táblázat). A kvarc a több fázist is tartalmazó mintákban is nagy valószínűséggel az egyik olyan fázis, amit biztosan azonosítani tudunk az infravörös spektrumon jellegzetes kettős sávja ($\sim 790\text{ cm}^{-1}$ és 800 cm^{-1}) alapján (II. táblázat). Azonban ezeknek a kisebb intenzitású sávoknak a nyomon követéséhez mindenképpen az MCT-B detektorral felszerelt spektrométer javasolt a nagyobb intenzitású jelekből adódóan.

Fossilis gyanták vizsgálata

Az ATR infravörös vizsgálatokat eredményesen használják fossilis gyanták azonosítására (műtermékektől való elkülönítésre) és megkülönböztetésére is (GUILIANO et al. 2007). A gyanták növények által kiválasztott szerves anya-

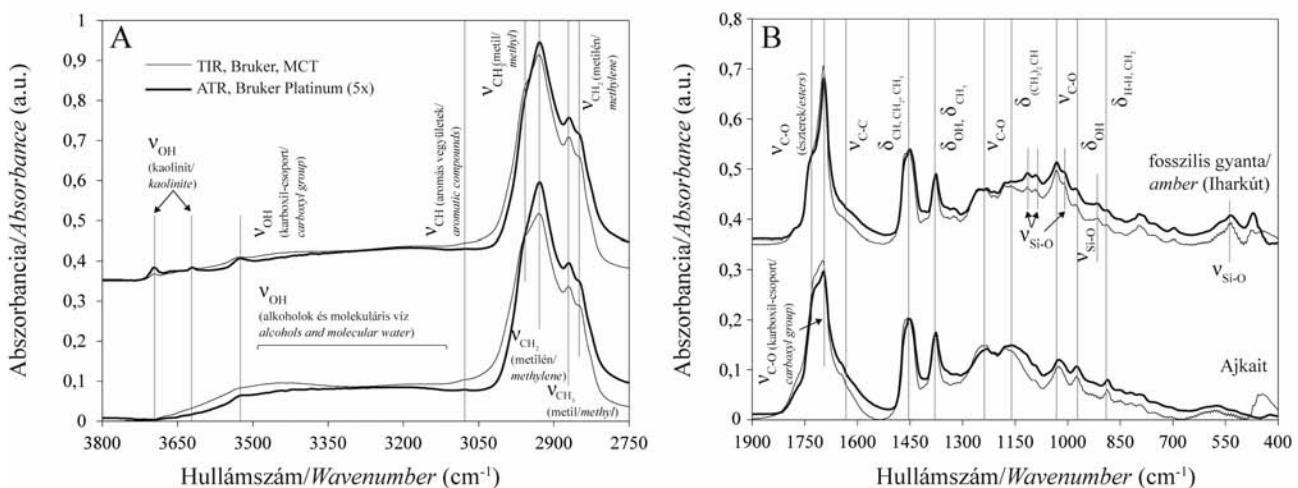
gok, amelyek ha a feltételek kedvezőek, jól fosszilizálódnak és alkalmasak lehetnek az egykori gazdanövény azonosítására. A fosszilis gyantákat nevezzük borostyánoknak. A jelen fejezetben az iharkúti késő-kréta ősgérces lelőhelyről ismert borostyánok, illetve az Ajkai Kőszén Formációból előkerült ajkaitok vizsgálatának példáján keresztül mutatjuk be az ATR eljárás előnyeit. Az irodalomban ugyan nem példátlan az ATR FTIR technika alkalmazása (GUILIANO et al. 2007, PASTORELLI et al. 2013) fosszilis gyanták vizsgálatára, azonban ismereteink szerint nincsen egyetlen olyan publikált módszertani tanulmány sem, amely igazolja, hogy az ATR technikával felvett spektrumok megbízhatóan összevethetők a hagyományos KBr-pasztyálás, TIR technikával készült felvételekkel. A borostyánok azonosítására rendelkezésre álló referencia spektrumok ugyanis mind TIR technikával készültek (pl. ROGHI et al. 2006, CSILLAG & FÖLDVÁRI 2005). Azaz érdemes róla meggyőződni, hogy a TIR technikával már elvégzett sávazonosítások valóban alkalmazhatóak az ATR módszerrel felvett spektrumok kiértékelésére és az azokkal való összevetésre. Emellett izgalmas kihívást jelentett, annak vizsgálata, hogy az iharkúti lelőhelyről előkerült fosszilis gyanták és a szintén kréta formációkból előkerült, de morfológiailag jelentősen eltérő ajkaitok mennyire hasonlítanak, vagy éppen különböznek egymástól?

Ehhez mind a rendelkezésre álló ajkaitokat, mind pedig az iharkútról előkerült borostyánokat először 63 μm alá porítottuk, majd a port mind KBr-os TIR, mind pedig ATR technika segítségével elemeztük. Hozzáteszük, hogy a borostyánok ATR mérése elvileg porítás nélkül is lehetséges, csak egy megfelelő méretű darabkát kell az ATR kristállyal érintkezésbe hozni. A méréseket Bruker Vertex 70 spektrométerrel végeztük MCT-B detektor alkalmazásával. Az ATR spektrumokon bővített ATR korrekciót végeztünk, a TIR spektrumokkal történő megalapozottabb összevetés érdekében. A mért spektrumokat a 9. ábra mutatja be.

A 2700–3800 cm^{-1} közötti tartomány viszonylag szegény elnyelési sávokban, csak a karboxil ($-\text{COOH}$) OH^- csoportjai, aromás vegyületek, metil ($-\text{CH}_3$) és metilén ($-\text{CH}_2$) csoportok C-H rezgéseire kapcsolódó elnyelési sávokat találunk (9. ábra A; IV. táblázat), amelyek közül az utóbbiak a legintenzívebbek ($\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$). A TIR és az ATR spektrumok lefutása igen hasonló, de az ATR spektrumok abszorbancia értékeit egységesen öttel megszoroztuk. Erre azért volt szükség, hogy a módszerek eltérő jellegéből fakadóan, a megmintazott anyag mennyiségében mutatkozó különbséget kompenzálni tudjuk (lásd az agyagsztenderdekről szóló előző fejezetben).

A vizsgált tartományban az ajkait és az iharkúti gyanták spektrumai igen jó egyezést mutatnak. Ez alapján valószínűsíthető, hogy az iharkúti borostyánok is ajkait változatnak tekinthetők. 3500–3600 cm^{-1} között megjelenik néhány kisebb intenzitású elnyelési sáv is (9. ábra A és IV. táblázat), amely a kaolinitre jellemző. Az iharkúti borostyánok igen kis szemcsék (néhány milliméteres nagyságot nem haladják meg), így kinyerésükhöz az üledék nagy mennyiségét kellett iszapolni, és az iszapolási maradékot átválogatni. A kaolinit feltehetően az iszapolás után visszamaradt igen kis mennyiségű kontamináció, ami azonban az infravörös technika érzékenysége miatt még nyomokban is kimutatható.

A 400–1800 cm^{-1} közötti tartományban lényegesen több diszkrét, viszonylag kis félérték-szélességű elnyelési sávot találunk: nem véletlenül nevezik ezt a spektrális tartományt ujjenyomat régióknak a gyanták esetében, hiszen az itt megjelenő elnyelési sávok alapján viszonylag jól azonosíthatóak (pl. GUILIANO et al. 2007). Ebben a tartományban az összetettebb szerves vegyületekre jellemző elnyelési sávok jelentkeznek, amelyek közül az észterek és karboxilok elnyelési sávjai $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ körül találhatóak, míg 900–1500 cm^{-1} között számos elnyelési sávot találunk, amelyek ezeknek a szerves vegyületek a különböző C-H, C-O és C-C rezgé-



9. ábra. Az iharkúti lelőhelyről előkerült borostyánok és az Ajkaitok transzmissziós és ATR FTIR spektrumai 2750–3800 cm^{-1} (A) és 400–1900 cm^{-1} (B) között. A felvételek Bruker Vertex 70 spektrométerrel és MCT-B detektorral készültek. Az ATR spektrumokon bővített ATR korrekciót alkalmaztunk és a spektrumok intenzitásait egységesen 5-el szoroztuk meg, a jobb összehasonlítás kedvéért

Figure 9. Transmission and ATR FTIR spectra of ambers from the Iharkút quarry and Ajkait in the spectral ranges 2750–3800 cm^{-1} (A) and 400–1900 cm^{-1} (B). The infrared spectra were recorded by a Bruker Vertex 70 spectrometer with an MCT-B detector. The FTIR ATR spectra were treated by extended ATR correction and their intensities were multiplied uniformly by 5 for the sake of better comparison

IV. táblázat. Borostyánokban megjelenő leggyakoribb infravörös elnyelési sávok értelmezése

Table IV. Band assignments for the most frequently occurring infrared absorption bands in ambers

IR sávok (cm ⁻¹) spektrumban elfoglalt helye		Értelmezés/Explanation	Ref. ¹
TIR, ATR	Intenzitás/Intensity		
3538	közepes	vOH (karboxil-csoport)	16, 17
3100–3500	közepes (vállak)	δOH, alkoholok, karbonsavak, molekuláris víz	
3080	gyenge (váll)	vCH, aromás vegyületek	
2966	közepes (vállak)	vCH ₃ , as (metil)	
2931	erős	vCH ₂ , as (metilén),	
2870	erős (váll)	vCH ₂ , s (metil)	
2850	közepes (váll)	vCH ₂ , s (metilén)	
1726		vC–O, észterek	
1700	erős	vC=O	
1646	gyenge (váll)	vC–C	
1454	erős	δCH, CH ₂ , CH ₃ , as	
1378		δOH, ?CH ₃ , s	
1241		vC–O	
1170		δ(CH ₂) ₂ , CH-, észterek	
1026		vC–O	
975		δOH	
889		δH–H, CH ₃	

¹Az infravörös sávok megfeleltetését a következő munkák alapján végeztük: 16) CSILLAG & FÖLDEVÁRI 2005, 17) GUILLIANO et al. 2007. / Assignment of the infrared bands was based on the following studies: 16) CSILLAG & FÖLDEVÁRI 2005, 17) GUILLIANO et al. 2007.

seihez kapcsolhatók (IV. táblázat, 9. ábra). Megállapítható, hogy a TIR és ATR technikával felvett spektrumok ebben az esetben is igen hasonlóak, valamint az ajkait és az iharkúti borostyán is lényegében azonos spektrumot mutat. Az iharkúti borostyán esetében a 400–1100 cm⁻¹ hullámszám tartományban is megjelennek az iszapolás után kontaminációként jelen lévő kaolinitből származó elnyelési sávok ~1000 cm⁻¹ és ~550 cm⁻¹ körül (9. ábra B).

Érdekesként megemlíthető, hogy szintén ebben a tartományban szokott megjelenni az úgynevezett „Balti váll”, amely egy 1110–1250 cm⁻¹ között húzódó platót és egy arra 1150 cm⁻¹ körül rátelepülő karakteresebb elnyelési sávot jelöl (BECK et al. 1965; GUILLIANO et al. 2007). Ezen spektrális bélyeg alapján lehetséges a magas borostyán-kősav tartalmú borostyánok azonosítása, melyeket szukcininnek is nevezünk (GOUGH & MILLS 1972; WOLFE et al. 2009). Ezt a bélyeget sem az ajkait, sem pedig az iharkúti borostyán nem hordozza magán.

A spektrumok lehetőséget adnak a (fossilis) gyanták érettségi fokának meghatározására is, hiszen az idővel (és hőmérséklettel) az éretlen gyantákban található exociklikus metilénre jellemző elnyelési sávok (3048, 1682, 887 cm⁻¹) fokozatosan gyengülnek, majd akár el is tűnnek (GUILLIANO et al. 2007). Ez a folyamat az összetettebb szerves vegyületek lebomlásával van összefüggésben. A vizsgált mintákban ezeknek az elnyelési sávoknak az intenzitása hasonló és igen gyenge, ami összhangban van fossilis jellegükkel és kréta korukkal. A két, hasonló korú borostyán közül az iharkúti borostyánokban gyengébb ennek a három sávnak az intenzitása, ami arra utalhat, hogy az iharkúti borostyánok magasabb hőmérsékletre is kerülhettek.

Bár az Ajkai Kőszén Formáció és a Csehbányai Formáció iharkúti feltárásának növényvilágát egyértelműen a

zárwatermők uralták (SIEGL-FARKAS 1993, BODOR & BARANYI 2012) a borostyánok infravörös elnyelési sávjai alapján a zárwatermő eredet kizárható (CSILLAG & FÖLDEVÁRI 2005). A „Balti váll” hiánya miatt a nyitwatermők közül a fenyőfélék is kizárhatóak (WOLFE et al. 2009). Mindkét formációból ismertek araukária félék és nem zárható ki a krétában elterjedt Cheirolepidiaceae csoport jelenléte sem. Valószínűleg ezek között kell keresnünk az ajkaitok és az iharkúti ajkait változatok anyanövényeit is.

Következtetések

Az ATR FTIR spektrometria akár minta-előkészítés nélkül, vagy egyszerű minta-előkészítés mellett (egyszerű porítás), igen sok információt tud szolgáltatni számos, földtani szempontból fontos anyagról is. Ideális esetben akár 50 µg minta is elégséges megfelelő jel/zaj arányú spektrum felvételéhez, amely a minőségi kiértékelés megfelelő alapját képezheti.

A hagyományos KBr-os TIR technikával összevetve az ATR felvételeket a fő elnyelési sávok helye nagyrészt identikus, azonban az intenzitásuk a KBr-os TIR technika esetében nagyobb, a megmintázott anyag nagyobb mennyiségéből ad=d=an. Így, a TIR technikával történt sáv azonosítások felhasználhatóak az ATR spektrumokon megjelenő sávok azonosítására is. Kisebb eltérések adódhatnak a KBr-pasztyillák higroszkópos tulajdonsága és a Christiansen-hatás következtében. Az előző a spektrumon a molekuláris vízhez kapcsolódó jel intenzitását növelheti, míg az utóbbi a spektrumokon jelentkező sávokat aszimmetrikussá teszi.

Vizsgálataink alapján a földtani minták ATR méréséhez optimálisabb az MCT detektorok használata, hiszen azok erő-

sebb jelet, jobb jel/zaj arányú infravörös spektrumot adnak. Nagyobb koncentrációban jelenlévő komponensek esetében azonban a DTGS detektor használata is célravezető lehet. A mérésekhez általában 4 cm^{-1} felbontást és 64 leolvasást javasolunk. Ilyen felvételi körülmények mellett az infravörös spektrumok még a vizet jobban megkötő agyagos mintáknál is széles hullámszám tartományban 5%-on belül reprodukálhatóak. A mérések során fokozottan ügyelni kell az esetleges atmoszferikus interferenciák (páratartalom és CO_2 -tartalom ingadozása) minimalizálására, amit egyrészt a spektrométer megfelelő öblítésével, másrészt a helyiség klimatizálásával lehet optimalizálni. Ügyelni kell arra is, hogy az ATR-egység tisztítása során a kristály ne kontaminálódjon.

A bemutatott esettanulmányok rávilágítanak, hogy az ATR FTIR spektrometria hatékonyan alkalmazható agyag-ásványok, üledékes kőzetek, csontok és gyanták vizsgálatára is. Az infravörös spektrumok alapján elkülöníthetők különböző üledékes egységek, amelyek különböző mállottsági fokúak, amelynek mértéke szabad szemmel nem feltétlenül megbecsülhető. A csontok esetében mind a szerves alkotó (amid csoportok), mind az ásványos összetevők közül a legfontosabb apatit jól azonosítható. Ezen túlmenően a módszer alkalmas a csontot alkotó szerves és szervetlen

összetevők arányának relatív becslésére, az apatitban jelenlévő karbonát helyettesítések azonosítására és az apatit kristályossági fokának becslésére is. A borostyánok esetében sikerült igazolnunk mérésekkel, hogy a TIR és ATR spektrumok lényegileg azonosak és csak abban különböznek, hogy a TIR spektrumok abszolút intenzitása nagyobb. Igazoltuk, hogy az iharkúti lelőhelyről előkerült borostyánok igen hasonlóak, csaknem identikusak az Ajkaiakkal.

Köszönetnyilvánítás

A tanulmány létrejöttéhez hozzájárult a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj és a PD101683 OTKA pályázat K.I. részére, és a további pályázati források OTKA PD 73021, OTKA NF 84193, OTKA 105073 és MTA-ELTE Dinoszaurusz Lendület program. Köszönjük Prof. KAMARÁS Katalin segítségét és észrevételit a kézirat kapcsolatban. Köszönjük Dr. NÉMETH Tibor és Prof. KRISTÓF János lektoroknak, valamint Dr. SZTANÓ Orsolya főszerkesztő helyettesnek az igen alapos és konstruktív bírálatát, amellyel nagyban hozzájárultak a kézirat színvonalának emeléséhez.

Irodalom — References

- ACCARDO, G., CIOFFI, R., COLANGELO, F., D'ANGELO, R., DE STEFANO, L. & PAGLIETTI, F. 2014: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy for the Determination of Asbestos Species in Bulk Building Materials. — *Materials* **7/1**, 457–470.
- ADAMU, M. B. 2010: Fourier transform infrared spectroscopic determination of shale minerals in reservoir rocks. — *Nigerian Journal of Basic and Applied Science* **18/1**, 6–18.
- ALVAREZ-LLORET, P., RODRIGUEZ-NAVARRO, A. B., ROMANEK, C. S., GAINES, K. F. & CONGDON, J. 2006: Quantitative analysis of bone mineral using FTIR. — *MACLA* **6**, 45–47.
- BECK, C. W., WILBUR, E., MERET, S., KOSSOVE, D. & KERMANI, K. 1965: Infrared spectra of amber and the identification of Baltic amber. — *Archeometry* **8**, 96–109.
- BERTIE, J. E. 2002: *Glossary of Terms used in Vibrational Spectroscopy*. — In: CHALMERS J. M. & GRIFFITHS, P. R. (eds): *Handbook of Vibrational Spectroscopy*. pp. 1–49.
- BERTAUX, J., FRÖHLICH, F. & ILDEFONSE, P. 1998: Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. — *Journal of Sedimentary Research* **68**, 440–447.
- BISHOP, J. L., KOEBERL, C., KARLIK, C., FRÖSCHL, H., ENGERT, P. A. J., ANDERSEN, D. W., PIETERS, C. M. & WHARTON, R. A. JR. 1996: Reflectance spectroscopy and geochemical analyses of Lake Hoare sediments, Antarctica: Implications for remote sensing of the Earth and Mars. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 765–785.
- BODOR, E. R. & BARANYI, V. 2012: Palynomorphs of the Normapolles group and related plant mesofossils from the Iharkút vertebrate site, Bakony Mountains (Hungary). — *Central European Geology* **55/3**, 259–292.
- BOYD, S. R., KIFLAWI, I. & WOODS G. S. 1994: The relationship between infrared absorption and the A defect concentration in diamond. — *Philosophical Magazine Part B* **69/6**, 1149–1153.
- CASES, J. M., BÉREND, I., FRANÇOIS, M., URIOT, J. P., MICHOT, L. J. & THOMAS F. 1997: Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite: 3. the Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} Exchanged Forms. — *Clays and Clay Minerals* **45**, 8–22.
- CHIPERA, S. J. & BISH, D. L. 2001: Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: powder X-ray diffraction analyses. — *Clays and Clay Minerals* **49/5**, 398–409.
- CLARKE, C. E., AGUILAR-CARRILLO, J. & ROYCHOUDHURY, A. N. 2011: Quantification of drying induced acidity at the mineral-water interface using ATR-FTIR spectroscopy. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75/17**, 4846–4856.
- CSILLAG, G. & FÖLDVÁRI, M. 2005: Upper Triassic amber fragments from the Balaton Highland, Hungary. — *Annual Report of the Geological Institute of Hungary* **2005**, 37–46.
- FARMER, V. C. 1974: *Mineralogical Society Monograph 4: The Infrared Spectra of Minerals*. — The Mineralogical Society, London 539 p.
- FÖLDVÁRI, M. 1987: Infravörös spektroszkópiás módszerek alkalmazása az ásványtani vizsgálatokban. — *MÁFI Módszertani Közlemények* **1987/2**, 1–22.
- GIER, S., WORDEN, R. H., JOHNS, W. D. & KURZWEIL, H. 2008: Diagenesis and reservoir quality of miocene sandstones in the Vienna Basin, Austria. — *Marine and Petroleum Geology* **25**, 681–695.
- GE, Y., THOMASSON, J. A. & MORGAN, C. L. S. 2014: Mid-infrared attenuated total reflectance spectroscopy for soil carbon and particle size determination. — *Geoderma* **213**, 57–63.

- GOUGH, L. J. & MILLS J. S. 1972: The composition of succinite (Baltic amber). — *Nature* **239**, 527–528.
- GRADOLNIK, J. 2002: ATR-FTIR spectroscopy: its advantages and limitations. — *Acta Chimica Slovenica* **49**, 631–642.
- GU, C., KATTI, D. R., KATTI, K. S. 2013: Photoacoustic FTIR spectroscopic study of undisturbed human cortical bone. — *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **103**, 25–37.
- GUILIANO, M., ASIA, L., ONORATINI, G. & MILLE, G. 2007: Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. — *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **67/5**, 1407–1411.
- HARRICK, N. J. 1967: *Internal Reflection Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York, 327 p.
- HERBERT, T. D., TOM, B. A. & BURNETT, C., 1992: Precise major components determinations in deep sea sediments using Fourier transform infrared spectroscopy. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 1759–1763.
- HERRON, M. M., MATTESON, A. & GUSTAVSON, G. 1997: Dual-Range FT-IR Mineralogy and the Analysis of Sedimentary Formations. — *International Symposium Society Core Analysts, Calgary, Kanada*, Proceedings Paper SCA-9729, 1–11.
- HLAVAY, J., JONAS, K., ELEK, S. & INCZEDY, J. 1978: Characterization of the particle size and the crystallinity of certain minerals by IR spectrophotometry and other instrumental methods-II. Investigations on quartz and feldspar. — *Clays and Clay Minerals* **26**, 139–143.
- HUGHES, T. L., METHVEN, C. M., JONES, T. G. J., PELHAM, S. E., FLETCHER, P. & HALL, C. 1995: Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. — *Advanced Cement Based Materials* **2/3**, 91–104.
- JAYNES, W. F., TRAINA, S. J. & BIGHAM, J. M. 1992: Preparation and characterization of reduced-charge hectorites. — *Clays and Clay Minerals* **40**, 397–404.
- JUNG, H.-J., MALEK, M. A., RYU, J., KIM, B., SONG, J.-C., KIM, H. & RO, C.-U. 2010: Speciation of individual mineral particles of micrometer size by the combined use of attenuated total reflectance-Fourier transform-infrared imaging and quantitative energy dispersive electron probe x-ray microanalysis techniques. — *Analytical Chemistry* **82**, 6193–6202.
- KOMADEL, P., MADEJOVÁ, J., JANEK, M., GATES, W. P., KIRKPATRICK, R. J. & STUCKI, J. W. 1996: Dissolution of hectorite in inorganic acids. — *Clays and Clay Minerals* **44**, 228–236.
- KOURKOUDELIS, N. & TZAPHLIDOU, M. 2010: Spectroscopic assessment of normal cortical bone: differences in relation to bone site and sex. — *The Scientific World Journal* **10**, 402–412.
- KOVÁCS, I., GREEN, D., ROSENTHAL, A., HERMANN, J., O'NEILL, H. St. C., HIBBERSON, W. O. & UDVARDI, B. 2012: An experimental study of water in nominally anhydrous minerals in the upper mantle near the water saturated solidus. — *Journal of Petrology* **53/10**, 2067–2093.
- KOVÁCS, I., O'NEILL H. St. C., HERMANN, J. & HAURI, E. 2010: Site-specific infrared O-H absorption coefficients for water substitution into olivine. — *American Mineralogist* **95**, 292–299.
- LIBOWITZKY, E. & BERAN, A. 2004: IR spectroscopic characterisation of hydrous species in minerals. — In: BERAN, A. & LIBOWITZKY, E. (eds) 2004: "Spectroscopic Methods in Mineralogy", *EMU Notes in Mineralogy* **6**, 227–279.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. 1996: Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. — *Physics and Chemistry of Minerals* **23**, 319–327.
- LIBOWITZKY, E. & ROSSMAN, G. R. 1997: An IR absorption calibration for water in minerals. — *American Mineralogist* **82**, 1111–1115.
- MADEJOVA, J. & KOMADEL, P. 2001: Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. — *Clay and Clay Minerals* **49**, 410–432.
- MATTESON, A. & HERRON, M. M. 1993: Quantitative mineral analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. — *SCA Conference Paper Number 9308*, 1–16.
- MILLER, L. M., VAIRAVAMURTHY, V., CHANCE, M. R., MENDELSON, R., PASCHALIS, E. P., BETTS, F. & BOSKEY, A. L. 2001: In situ analysis of mineral content and crystallinity in bone using infrared micro-spectroscopy of the (4) PO₄³⁻ vibration. — *Biochimica et Biophysica Acta* **1527**, 1–19.
- MIRABELLA, F. M. 2006: Principles, Theory and Practice of Internal Reflection Spectroscopy. — Handbook of Vibrational Spectroscopy. DOI: 10.1002/0470027320.s2301
- MÜLLER, M. C., PEJČIĆ, B., ESTEBAN, L., PIANE, C. D., RAVEN, M. & MIZAKOFF, B. 2014: Infrared Attenuated Total Reflectance Spectroscopy: An Innovative Strategy for Analyzing Mineral Components in Energy Relevant Systems. — *Nature Scientific Reports* **4**, 6764, 1–11.
- PALAYANGODA, S. S. & NGUYEN, Q. P. 2012: An ATR-FTIR procedure for quantitative analysis of mineral constituents and kerogen in oil shale. — *Oil Shale* **29/4**, 344–356.
- PASCHALIS, E. P. 2009: Fourier transform infrared analysis and bone. — *Osteoporosis International* **20/6**, 1043–1047.
- PASCHALIS, E. P., DI CARLO, E., BETTS, F., SHERMAN, P., MENDELSON, R. & BOSKEY, A. L. 1996: FTIR microspectroscopic analysis of human osteonal bone. — *Calcified Tissue International* **59**, 480–487.
- PASTERIS, J. D., YODER, C. & WOPENKA, B. 2014: Molecular water in nominally unhydrated carbonated hydroxylapatite: The key to a better understanding of bone mineral. — *American Mineralogist* **99**, 16–27.
- PASTORELLI, G., SHASHOUA, Y. & RICHTER, J. 2013: Hydrolysis of Baltic amber during thermal ageing—An infrared spectroscopic approach. — *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **106**, 124–128.
- PESLIER, A. H. 2010: A review of water contents of nominally anhydrous natural minerals in the mantles of Earth, Mars and the Moon. — *Journal of Volcanology of Geothermal Research* **197**, 239–258.
- PIENKOWSKI, D., DOERS, T. M., MONIER-FAUGERE, M. C., GENG, Z., CAMACHO, N. P., BOSKEY A. L. & MALLUCHE, H. H. 1997: Calcitonin alters bone quality in beagle dogs. — *Journal of Bone Mineral Research* **12**, 1936–1943.
- ROGHI, G., RAGAZZI, E. & GIANOLLA, G. 2006: Triassic amber of the southern Alps (Italy). — *Palaios* **21/2**, 143–154.
- ROSSMAN, G. R. 1988: Vibrational Spectroscopy of Hydrous Components. — In: HAWTHORNE F. C. (ed.): *Spectroscopic Methods in Mineralogy*. — *Reviews in Mineralogy* **18**, 193–206.
- SCHROEDER, P. A. 2002: Infrared spectroscopy in clay science. — In: GUGGENHEIM, S. & RULE, A. (eds): *Teaching clay science*. Clay Minerals Society Workshop Series, *Aurora* **13**, 181–202.
- SCHUTTLEFIELD, J. D., COX, D. & GRASSIAN V. H. 2007: An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements. — *Journal of Geophysical Research*, **112**, D21303, doi:10.1029/2007JD008973.
- SIEGL-FARKAS, Á. 1993: Palynostratigraphy of the Upper Cretaceous in Hungary. — *Cretaceous Research* **14**, 663–668.
- SIMONESCU, C. M. 2012: Application of FTIR Spectroscopy in Environmental Studies. — In: FARRUKH, M. A. (ed.): *Advanced Aspects of Spectroscopy*. InTech, DOI: 10.5772/48331. <http://www.intechopen.com/books/advanced-aspects-of-spectroscopy/application-of-ftir-spectroscopy-in-environmental-studies>

- SNYDER, R. W., PAINTER, P. C. & CRONAUER, D. C. 1983: Development of FT-IR. procedures for the characterization of oil shale. – *Fuel* **62**, 1205–1214.
- STATHOPOULOU, E. T., PSYCHARIS, V., CHRYSIKOS, G. D., GIONIS, V. & THEODOROU, G. 2008: Bone diagenesis: New data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **266/3–4**, 168–174.
- TÓTH, J., UDVARDI, B., KOVÁCS, I. J., FALUS, Gy., SZABÓ, Cs., TROSKOT-ČORBIĆ, T. & SLAVKOVIĆ, R. 2012: Analytical development in FTIR analysis of clay minerals. – *MOL Scientific Magazine* **1**, 52–61.
- UDVARDI, B., KOVÁCS, I., SZABÓ, Cs., MIHÁLY, J. & NÉMETH, Cs. 2012: Aggregation of kaolinites and swelling-drying effect in microaggregates of bentonites. – In: FEJES L.-NÉ UTASI A. & VINCZE-CSOM V. (szerk.): *VIII. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia tanulmánykötete*, Göttinger Kiadó, Veszprém, ISBN 978-963-86627-2-9, 140–145.
- UDVARDI, B., KOVÁCS, I. J., KÓNYA, P., FÖLDVÁRI, M., FÜRI, J., BUDAI, F., FALUS, Gy., FANCSIK, T., SZABÓ, Cs., SZALAI, Z. & MIHÁLY, J. 2014: Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the mineralogical study of a landslide area, Hungary. – *Sedimentary Geology* **313**, 1–14.
- VACULIKOVÁ, L. & PLEVOVÁ, E. 2005: Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks. – *Acta Geodynamica et Geomaterialia* **2**, 167–175.
- Van der MAREL, H. W. & BEUTELSPACHER H. 1976: *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. – Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 396 p.
- WADA, K. 1967: A study of hydroxyl groups in kaolin minerals utilizing selective deuteration and infrared spectroscopy. – *Clay Minerals* **7**, 51–61.
- WANG, X. Y., ZUO, Y., HUANG, D., HOU, X. D. & LI, Y. B. 2010: Comparative Study on Inorganic Composition and Crystallographic Properties of Cortical and Cancellous Bone. – *Biomedical and Environmental Sciences* **23/6**, 473–480.
- WASHBURN, K. E. & BIRDWELL, J. E. 2013: Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties. – *Organic Geochemistry* **63**, 1–7.
- WHITNEY, D. L. & EVANS, B. W. 2010: Abbreviations for names of rock-forming minerals. – *American Mineralogist* **95**, 185–187.
- WOLFE, A. P., TAPPERT, R., MUEHLENBACHS, K., BOUDREAU, M., MCKELLAR, R. C., BASINGER J. F. & GARRETT, A. 2009: A new proposal concerning the botanical origin of Baltic amber. – *Proceedings of the Royal Society B*. **276**, 3403–3412.
- XIA, Q. K., HAO, Y., LI, P., DELOULE, E., COLTORTI, M., DALLAI, L., YANG, X. & FENG, M. 2010: Low water content of the Cenozoic lithospheric mantle beneath the eastern part of the North China Craton. – *Journal of Geophysical Research* **115**, B07207, doi:10.1029/2009JB006694.
- XU, W., JOHNSTON, C. T., PARKER P. & AGNEW, S. T. 2000: Infrared study of water sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-exchanged (SWy-1 and SAz-1) montmorillonite. – *Clays and Clay Minerals* **48**, 120–131.

Kézirat beérkezett: 2015. 03. 30.

Végjegyzet:

¹Az ATR-nek létezik mikro-ATR alkalmazása is, amikor az ATR kristályt a spektrométerhez csatlakoztatott mikroszkóphoz illesztjük. Ezzel igen jó laterális felbontás érhető el: ~100×100 mm, azonban ennek megfelelően a kimutatási határ is jóval magasabb, hiszen lényegesen kisebb a megmintázott térfogat.

²<http://www.bruker.com/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-ir/ft-ir-accessories/platinum-atr/overview.html>

³http://www.specac.com/userfiles/file/MD5Golden_Gate.pdf