

IKAIT (KALCIUM-KARBONÁT-HEXAHIDRÁT) – ACC (AMORF KALCIUM-KARBONÁT) – KALCIT ÁTALAKULÁS FOLYAMATA ÉS JELENTŐSÉGE A PALEOKLÍMA KUTATÁSBAN

Lázár Anett, Karlik Máté, Demény Attila, Németh Péter

Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézet, Budapest

e-mail: lazar.anett@csfk.org

1. Bevezetés

A kristályos vízmentes és víztartalmú kalcium-karbonát módosulatok széles körben elterjedtek a Föld felszínén. Az elsőként képződő karbonát egy rendkívül metastabil amorf módosulat, melyet amorf kalcium-karbonátnak nevezünk (ACC; Radha et al., 2010). Az ACC → kristályos kalcium-karbonát átalakulás folyamatát számos tényező – pH, hőmérséklet, nyomás, környező ionok – befolyásolja (Rodríguez-Blanco et al., 2017; Wang et al., 2022). A paleoklíma kutatással foglalkozók egyre nagyobb jelentőséget tulajdonítanak a kriogén hőmérsékleten képződő kalcium-karbonátokra. Jelentőségük ellenére azonban a képződésükre, eredetükre, összetételükre és átalakulási folyamataikra vonatkozó ismereteink hiányosak.

A prekursor ACC fagyponthoz közeli hőmérsékleten ikait (kalcium-karbonát-hexahidrát) kristályosodik. Az ikait laboratóriumi körülmények között tipikusan 7 °C alatt képződő módosulat, de akár 10 °C felett is előállítható, ha az oldat PO_4^{3-} -tartalmát növeljük a CO_2 koncentráció csökkentése mellett (Brooks et al., 1950; Zou et al., 2018). A 7 °C alatt képződő ikait a hőmérséklet emelkedésével a felszíni körülmények között stabil módosulattá, kalcitá vagy vateritá kristályosodik át (Zou et al., 2018). Az átalakulás folyamatának megértése fontos az üledékekben található glendonitok (ikait utáni kalcit alak) paleoklimatológiai adatainak értelmezéséhez.

Tollefsen és munkatársai (2020) az ikait–kalcit átalakulás folyamatára a feloldódás és újra kiválás mechanizmust javasolták. Ezzel szemben Vickers és munkatársai (2022) egy kvázi szilárd halmazállapotú ikait–kalcit átalakulást javasoltak, és feltételezték, hogy a glendonitok izotóp adatai felhasználhatók a paleoklíma rekonstrukciójához. A természetben azonban az átalakulási folyamatok diagenetikus körülmények között történnek. A jelenlévő oldatok kölcsönhatásba léphetnek az átalakuló ásványokkal, ezért szükséges az ikait–kalcit átalakulás vizsgálata jól szabályozható laboratóriumi körülmények mellett.

Az előadásomban bemutatom a mesterségesen előállított prekursor ACC (ACC (I)) ikait kristályosodását, majd követem az ikait → kalcit átalakulást laboratóriumi körülmények között. A kísérletek során megfigyeltük, hogy az ikait hirtelen vízvesztés hatására ismét amorf karbonáttá alakul, azonban az új amorf fázis (ACC(II)) tulajdonságai az ACC (I)-től eltérőek. Meghatároztuk az ACC(I) és ACC(II) stabilitását az idő és hőmérséklet függvényében, és követtük az ACC(I) → ikait → ACC(II) → kalcit átalakulást.

A különböző ACC típusok az anyagtudománnyal foglalkozók számára hasznosak lehetnek eltérő tulajdonságaik (porozitás, víztartalom, szemcseméret) miatt. Az ACC(II) jelenléte a paleoklíma

kutatásban is releváns, mivel ennek az amorf fázisnak a kialakulása az ikait eredeti geokémiai jelét megváltoztathatja.

2. Anyag és módszer

ACC (I) szintézis: Radah és munkatársai (2010) módszerét követve 1,6 g NaOH-ot tartalmazó 200 ml 0,02 M Na_2CO_3 - és 200 ml 0,02 M CaCl_2 -oldatokat elegyítettünk mágneses kevertetés mellett 0–4 °C-on. A szinte azonnal képződő terméket vákuumszűréssel eltávolítottuk a szülőoldatból és acetonnal mostuk. További vizsgálatokig fagyasztozóban tároltuk.

Ikait szintézis: A képződő ACC (I) csapadékot a szülőoldatában tartottuk 0–4 °C-on, ~30 percen keresztül. A terméket vákuumszűréssel távolítottuk el az oldatból. További vizsgálatokig fagyasztozóban tároltuk.

ACC(II) szintézis: A szülőoldatából eltávolított ikait hirtelen vízvesztés hatására ACC (II)-vé alakul. A dehidratációt okozhatják (1) víz elvonására képes szerves oldószerek (abs. EtOH, MeOH) ultrahangos kevertetés mellett, (2) alacsony nyomású (~ 10^{-3} mbar) kezelés és (3) hirtelen felmelegítés (0 °C → 30 °C/perc). A képződő terméket a további vizsgálatokig fagyasztozóban tároltuk.

Röntgendiffrakció (XRD): A szilárd minták szobahőmérsékletű XRD vizsgálatát egy Rigaku DMax RapidII Micro X-Ray diffraktométerrel végeztük a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont Földtani és Geokémiai Intézetében (CSFK-FGI). A diffraktométer 800 μm -es kollimátorral ellátott Cu-anód mikrofókuszcsovéval működik, 50 kV-on és 0,6 mA-en. A mintaelőkészítés során 4–5 mg mintát helyeztünk egy alacsony háttérű egykristály mintatartóra és 2–70° 2 θ tartományban mértük 2–10 perc mérési idővel.

Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR): Az FTIR felvételek egy Bruker Platinum ATR feltétellel felszerelt Bruker Vertex 70 spektrométerrel készültek a CSFK-FGI-ben. A szobahőmérsékletű mérések során 3–4 mg minta FTIR spektrumát vettük fel 4000–400 cm^{-1} tartományban.

Termogravimetria (TG): A termikus mérések egy Setaram gyártmányú, LabsysEvo TG-DSC készülékben történtek, áramló (90 mL/perc) nagy tisztaságú (99,999%, 5.0) nitrogén atmoszférában. A vizsgálni kívánt mintákat egy félmikro mérleg segítségével közvetlenül 100 μL térfogatú korund tégelyekbe mértük be. A vizsgálatok során referencia anyagot nem használtunk. A vizsgálatok hőmérsékleti tartománya 25 °C – 900 °C, 10 °C/perc felfűtési sebesség mellett. A kapott termogramokat alapvonal korrekció után a termomérleg kiértékelő szoftverével (Calisto Processing, v2.08) dolgoztuk fel. A termomérleg hőmérsékleti skálájának pontossága,

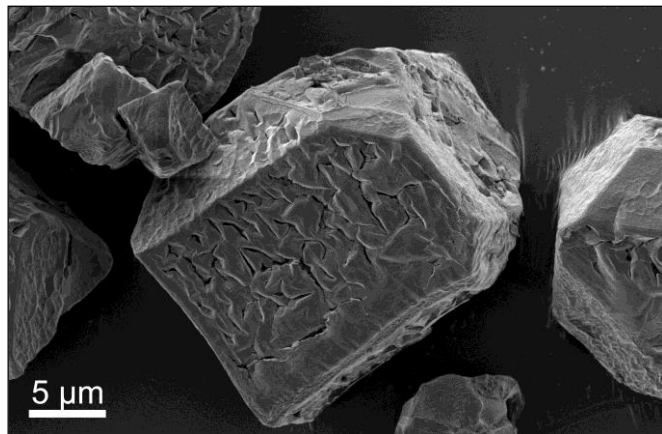
valamint a DSC rúd érzékenysége egy speciális, többpontos kalibrációs módszerrel volt kalibrálva, mely során a felhasznált 7 különböző referencia anyag lefedte a készülék teljes működési tartományát. A mérések a Természettudományi Kutatóközpontban készültek.

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM): A JEOL JEC-530 Auto Carbon Coater készülékkel szenezett mintákat egy JEOL JSM IT700HR pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a CSFK-FGI-ben. A szekunder elektron- (SE) és a visszaszórt (BSE) elektronképek 3, illetve 10 keV-on készültek.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM): Az etanoszuszpenzióban összetört mintákat TEM rézrostélyokra helyeztük és egy 200 keV-on működő FEI Talos F200X G2 pásztázó transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a Nanolab-ban, a Pannon Egyetemen.

3. Eredmények

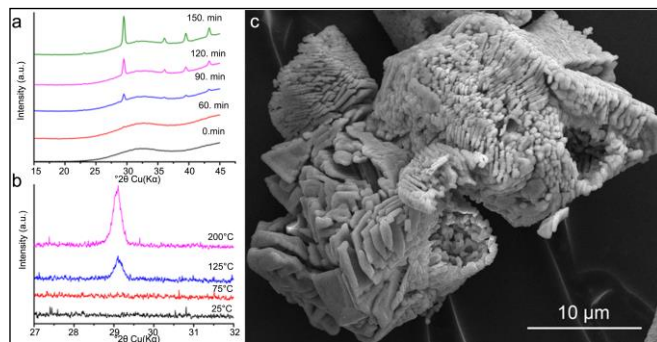
A laboratóriumban 0–4 °C-on képződő ~100 nm átlagos átmérőjű gömb alakú szemcséket tartalmazó ACC (I) a szülőoldatában tartva a képződés hőmérsékletén (0–4 °C) ikaittá kristályosodik. Az ikait egy erősen hidratált kriogén karbonát, amely hirtelen dehidratáció hatására ACC(II)-vé alakul át. A SEM vizsgálatok alapján az átalakulás során az ACC(II) az eredeti ikait morfológiát megőrzi, így mikronos méretű saját alakú részecskék képződnek (1. ábra). Az ACC(I) és ACC(II) víztartalomban is különböznek. Az ACC (I) esetében 1 mol CaCO₃ egységre 0,96 mol, míg az ACC (II) esetében 0,6 mol víz jut. Az ACC (I) és ACC(II) kalcitá alakulását vizsgálva a hőmérséklet és az idő függvényében megállapítható, hogy az ACC(I) a stabilabb módosulat, hiszen szobahőmérsékleten, légköri nyomáson közel két hétig stabil, és a fűtési kísérletek alapján is csak 300 °C felett alakul kalcitá. Ellenben az ACC(II) szobahőmérsékleten a 90. percen már a kalcitra jellemző diffrakciós maximumokat mutatja, és a 125 °C-ra való hevítés eredményeképp is kalcitá alakul (2. ábra).



1. ábra – Az ikaitból vákuum alatt, hirtelen dehidratáció hatására képződő, ikait morfológiát őrző ACC(II) SEM felvétele. A szemcsék felületén látható repedéseket a távozó víz okozta

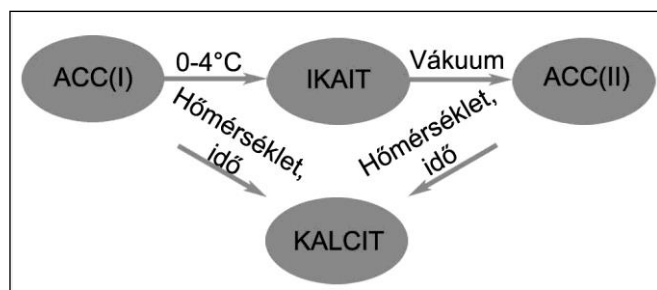
Vizsgáltuk az ikait → ACC(II) → kalcit átalakulást a szülőoldatok pH-jának függvényében (pH: 9, 10, 12). Az XRD és FTIR vizsgálatok az ACC(II) egyértelmű jelenlétét csak a 12-es pH-jú oldatban igazolták, míg a 10-es és 11-es pH-jú oldatokban nem látunk amorf anyagra utaló jeleket. Az ACC(II) képződése azonban nem zárható ki, de további vizsgálatok és FTIR módszerfejlesztés szükséges az ikait, ACC(II) és kalcit elválasztására és mennyiségi meghatározására.

Kísérleteink alapján az ikait → kalcit átalakulásra egy olyan két lépcsős folyamatot javasolunk, ahol első lépésben az ikait → ACC(II)



2. ábra – Az ACC (II) átalakulása (a): idő, (b) hőmérséklet függvényében; (c) Az ACC(II)-ből hevítés hatására képződött kalcit SEM felvétele

szilárd fázisú átalakulása, majd második lépésben az ACC(II) → kalcit átalakulása megy végbe (3. ábra; Lázár et al., 2023). Feltételezzük, hogy az amorf fázis jelenléte az ikait–kalcit átalakulás során az eredeti geokémiai jelet megváltoztatja hasonlóan a cseppkövekben megfigyelt izotópadatokhoz (Demény et al., 2016).



3. ábra – Az ACC(I) → ikait → ACC(II) → kalcit átalakulás összefoglalása

Irodalomjegyzék

- Brooks, R., Clark, L.M., Thurston, E.F. (1950): Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, **243/861**, 145–167.
- Demény, A., Németh, P., Czuppon, G., Leél-Őssy, S., Szabó, M., Judik, K., Németh, T., Stieber, J. (2016): Scientific reports, **6/1**, 39602
- Lázár, A., Molnár, Z., Demény, A., Kótai, L., Trif, L., Béres, K.A., Bódis, E., Bortel, G., Aradi, L.E., Karlik, M., Szabó, M.Z., Pekker, Á., Németh, G., Kamaras, K., Garvie, L.A.J., Németh, P. (2023): CrystEngComm, **25/5**, 738–750.
- Radha, A.V., Forbes, T.Z., Killian, C.E., Gilbert, P.U.P.A., Navrotsky, A. (2010): Proceedings of the National Academy of Sciences, **107/38**, 16438–16443.
- Rodriguez-Blanco, J.D., Sand, K.K., Benning, L.G. (2017): In: Van Driessche, A.E.S., Kellermeier, M., Benning, L.G., Gebauer, D. (Eds.): New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials, Springer, 93–111.
- Tollefsen, E., Balic-Zunic, T., Mörth, C.M., Brüchert, V., Lee, C.C., Skelton, A. (2020): Scientific Reports, **10/1**, 8141
- Vickers, M.L., Vickers, M., Rickaby, R.E., Wu, H., Bernasconi, S.M., Ullmann, C.V., Bohrmann, G., Spelhagen, R.F., Kassens, H., Schultz, B.P., Alwmark, C., Thibault, N., Korte, C. (2022): Geochimica et Cosmochimica Acta, **334**, 201–216.
- Wang, Q., Zou, Z., Wang, H., Wang, W., Fu, Z. (2022): Journal of Colloid and Interface Science, **611**, 346–355.
- Zou, Z., Bertinetti, L., Habraken, W.J., Fratzl, P. (2018): CrystEngComm, **20/21**, 2902–2906.