



KALCIUM-KARBONÁT POLIMORFOK
HETEROGÉN NUKLEÁCIÓJA

DOI:10.18136/PE.2023.841

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Készítette: Molnár Zsombor

Témavezető: Dr. Pósfai Mihály

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar,
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

Veszprém

2022

„Kalcium-karbonát polimorfok heterogén nukleációja”

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Környezettudományok tudományágban

Írta: Molnár Zsombor

Témavezető: Dr. Pósfai Mihály

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....

Dr. Pósfai Mihály
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve:igen /nem

.....

(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....

(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém

.....

(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém

.....

(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

A dolgozatban használt jelölések és rövidítések	
Kivonat	1
Abstract	2
Résumé	3
1. Bevezetés	4
2. A CaCO ₃ polimorfok szerkezete.....	5
3. A kristályképződés áttekintése.....	12
3.1. A klasszikus nukleációs elmélet (CNT).....	13
3.2. Nem-klasszikus nukleációs elméletek (NCNT).....	18
3.3. Nukleáció különböző felületeken.....	24
4. Az agyagásványok szerkezeti jellemzői és tulajdonságaik.....	27
4.1. Az agyagásványok szerkezeti jellemzői	27
4.2. A szmektit agyagásványok viselkedése elektrolit oldatokban.....	29
5. CaCO ₃ fázisok képződése Mg ²⁺ és (PO ₄) ³⁻ ionok jelenlétében	34
5.1. Oldott Mg ²⁺ ionok hatása a CaCO ₃ polimorfok képződésére	34
5.2. Oldott (PO ₄) ³⁻ -ionok hatása a CaCO ₃ polimorfok képződésére.....	42
6. A kísérletek célja és az alkalmazott módszerek.....	46
6.1. Célkitűzések	46
6.2. A kísérletek összeállítása.....	49
6.3. Gyors CaCO ₃ kristályosítási kísérletek összeállítása.....	54
6.4. Titrálási kísérletek összeállítása	55
6.5. Érlelési kísérletek összeállítása	59
6.6. Szilárd fázisok jellemzése	59
6.7. A kísérletekhez csíráképzőként használt ásványok jellemzése.....	61
7. Eredmények	64
7.1. Gyors CaCO ₃ kristályosítási kísérletek eredményei a kontroll, Mg ²⁺ - és PO ₄ ³⁻ - tartalmú oldatokból	64
7.2. Gyors CaCO ₃ kristályosítási kísérletek eredményei Mg ²⁺ - és PO ₄ ³⁻ -tartalmú oldatokból, szmektit jelenlétében.....	71
7.3. Kiegészítő kísérletek: gyors CaCO ₃ kristályosítási kísérletek eredményei kvarc és kaolinit ásványok jelenlétében	77
7.4. Kiegészítő kísérletek: gyors Ca _x (PO ₄) _y kristályosítási kísérletek eredményei, szmektit jelenlétében	80
7.5. Titrálási kísérletek eredményei a kontroll, Mg ²⁺ - és PO ₄ ³⁻ -tartalmú oldatokból	82
7.6. Titrálási kísérletek eredményei szmektit jelenlétében	90
7.7. Kiegészítő kísérletek: titrálási kísérletek eredményei kalcit jelenlétében.....	98
7.8. Érlelési kísérletek eredményei Mg ²⁺ - és PO ₄ ³⁻ -tartalmú oldatokban	100

7.9. Érlelési kísérletek eredményei Mg^{2+} - és PO_4^{3-} -tartalmú oldatokban, szmektit jelenlétében	106
8. Diskusszió	115
8.1. A pre-nukleációs szakasz vizsgálata	115
8.2. $CaCO_3$ polimorfok homogén nukleációja	118
8.3. $CaCO_3$ nukleáció Mg-gazdag oldatokban és az aragonit szerkezete	122
8.4. $CaCO_3$ polimorfok nukleációja és átalakulása kvarc, kaolinit és szmektit jelenlétében	130
8.5. $(Mg_xCa_{1-x})CO_3$ fázisok képződése	133
8.6. $CaCO_3$ nukleáció P-gazdag oldatokban és a Ca-foszfát fázisok képződése	139
9. Összefoglalás	143
10. Tézisek	145
11. A doktori program alatt készült publikációk jegyzéke	146
12. Irodalomjegyzék	148
13. Köszönetnyilvánítás	157

A dolgozatban használt jelölések és rövidítések

Jelölések:

A_X – X fázis felülete
a, b, c és **α, β, γ** – Az adott kristályos fázis rácsparaméterei
 $a[X^{n+/-}]$ – X ion kémiai aktivitása
at% – atom %
 c_X – X ion koncentrációja
 d_{hkl} – Szilárd fázis (*hkl*) rácssíkjának távolsága
 I_X – X oldat ionerőssége
I – Intenzitás
IAP – Ion aktivitási szorzat
 J_{nuk} – Nukleációs ráta
 K_{sp}^X – X szilárd fázis oldhatósági állandója
 M_X – X vegyület móltömege
R – Univerzális gázállandó
 r_{crit} – Nukleusz kritikus sugara
 r_{part} – Adott szemcse sugara
 V_m – Adott fázis móltérfogata
 V_{titr} – Adagolt titrálás térfogata
 $V_{\text{titr}}^{\text{nukl}}$ – Nukleációhoz szükséges titrálás térfogata
 ΔG_X – X reakcióra vonatkozó szabadentalpiaváltozás
 z_X – X ion töltése
 ρ_X – X vegyület sűrűsége
 ϕ_{xy} – X és Y fázis közötti felületi feszültség
 σ_X – X fázisra vonatkozó telítettségi index
 Φ – Termodinamikai affinitás

Rövidítések:

ACC – Amorf kalcium-karbonát
ACP – Amorf kalcium-foszfát
AFM – Atomi erő mikroszkópia
BF – Világos látóterű képkötés
CDRP – Kapcsolt visszaoldódás és újrakiválás
DFT – Sűrűségfüggvény elmélet
DCP – Dikalcium-foszfát
EDX – Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia
EDT – Elektron diffrakciós tomográfia
FFT – Gyors Fourier transzformáció
FTIR – Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
GISAXS – Páztázó, nagyszögű röntgendiffraktometria
HAADF – Nagyszögű, gyűrűs, sötét látóterű képkötés
HRTEM – Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
ISE – Ionszelektív elektróda
NMR – Mágneses magrezonancia spektroszkópia
SAED – Szelektált területű elektrondiffrakció
SAXS – Kiszögű röntgenszórás
SDD – Szilícium drift detektor
STEM – Páztázó transzmissziós elektronmikroszkópia
TCP – Trikálcium-foszfát
TEM – Transzmissziós elektronmikroszkópia
WAXS – Nagyszögű röntgenszórás
XANES – Finomszerkezeti röntgenabszorpciós spektroszkópia
XRPD – Röntgen-pordiffraktometria

Kivonat

A kalcium-(magnézium)-karbonát ásványok a földkéreg kőzetalkotói közé tartoznak, és különböző polimorf módosulataik fontos szerepet játszanak mind a hidroszféra és a légkör összetételének szabályozásában, mind biológiai folyamatokban. Több évtizednyi tudományos kutatás ellenére a kalcium-(magnézium)-karbonát ásványok képződésével kapcsolatban több részlet máig nem tisztázott.

Laboratóriumi körülmények között szilárd CaCO_3 fázisokat szintetizáltam, vizsgálva, hogy a szülő oldatban jelenlévő oldott Mg^{2+} - és $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok, valamint különböző ásványok (elsősorban szmektit agyagásvány) hogyan befolyásolják a CaCO_3 fázisok képződésének folyamatát. Vizsgáltam, hogy *a.*, a szmektit elősegíti-e a kalcit kizárólagos képződését, és amennyiben igen, ennek a hatásnak milyen okai vannak; *b.*, a szmektit elősegíti-e Mg-kalcit/dolomit fázisok képződését; illetve *c.*, az oldott $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalom milyen kölcsönhatásba lép az oldatban található szmektit és az ugyanabban a közegben képződő CaCO_3 szemcsékkel.

Mivel a Ca- és Mg-tartalmú karbonátásványok különböző időskálákon képződhetnek, háromféle fő kísérlettípust végeztem el (gyors kristályosítási, titrálási és érlelési kísérleteket). Minden kísérletet elvégeztem Mg- és $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalmú oldatokkal, szmektit jelenlétében és hiányában is. Az oldatkémiai változásokat pH- és Ca^{2+} -ionszelektív elektródákkal vizsgáltam, a szilárd fázisokat pásztázó transzmissziós elektronmikroszkópos (S/TEM) módszerekkel tanulmányoztam.

A szmektit minden esetben elősegítette a szilárd CaCO_3 fázisok képződését, nemcsak csökkentve a nukleációhoz szükséges Ca^{2+} -koncentrációt, hanem felgyorsítva a legkisebb oldhatósággal rendelkező CaCO_3 fázisok képződését. A szmektit azonban a különböző oldatösszetételekre jellemző polimorf szelekciót nem befolyásolta: Mg-gazdag oldatok esetén az aragonit, $(\text{PO}_4)^{3-}$ -gazdag oldatok esetén a kalcit volt a domináns fázis. Az kisebb oldhatóságú, kristályos, Mg-tartalmú CaCO_3 és Ca-foszfát fázisok képződéshez elengedhetetlen volt a szmektit ásvány jelenléte, valamint az elsőként képződött szilárd fázisok érlelése a szülő oldatokban.

Kísérleteim eredményei szerint a szmektit agyagásvány fontos szerepet játszik a kalcit és a dolomit képződésében, és olyan kompozit anyagok képződését eredményezheti, amelyek befolyásolják egyes nagy mennyiségben előforduló kőzetek (pl. a márga) tulajdonságait.

Abstract

The different polymorphs of calcium (magnesium) carbonates are abundant minerals in the Earth's crust. Despite their persistent presence and widely studied precipitation processes, some details of their formation are still not clearly understood. I performed laboratory experiments in order to study the roles of Mg^{2+} and $(\text{PO}_4)^{3-}$ ions and different minerals (especially smectite) in the nucleation of CaCO_3 phases. The main aims of the project were to study whether *a.*, smectite enhances the exclusive formation of calcite, and if yes, how; *b.*, smectite enhances the formation of Mg-calcite/dolomite phases; and *c.*, the dissolved $(\text{PO}_4)^{3-}$ ions interact with smectite and the nucleating CaCO_3 phases.

I performed three main types of experiments (fast precipitation, titration and aging experiments), in order to study the nucleation and transformations of the solid carbonate phases at different time scales, both in the absence and presence of Mg^{2+} or $(\text{PO}_4)^{3-}$ ions and smectite. I monitored the evolution of the solutions with Ca^{2+} ion-selective and pH electrodes, and studied the structural and chemical properties of the precipitated solid phases with various scanning transmission electron microscopy (S/TEM) techniques.

Smectite strongly enhanced the formation of solid CaCO_3 phases, not just by reducing the volume of the titrant necessary for CaCO_3 nucleation, but accelerating the formation of the least soluble polymorphs. Nevertheless, the presence of smectite did not affect the typical polymorph selection of CaCO_3 phases in the presence of foreign ions: Mg^{2+} ions favored the formation of aragonite, whereas the $(\text{PO}_4)^{3-}$ ion enhanced the formation of calcite.

Aging of the precipitated materials in the presence of smectite was essential for the formation of Ca-Mg carbonate minerals and Ca-phosphate phases. The Ca-Mg carbonate phases appeared as assemblies of thin smectite lamellae and fibrous aggregates of Mg-rich carbonate (dolomite) minerals with a central, calcite core crystal. The peculiar, composite-like appearance of the formed magnesian calcite/dolomite phases suggested that the precipitated solid phases did not reach thermodynamic equilibrium after 6 months of aging. The crystalline Ca-phosphate phases precipitated on the surface of smectite after 3 months of aging at near neutral pH.

The experiments revealed that smectite plays crucial roles in the formation of calcite and dolomite, hence strongly affects the properties of widespread sedimentary rocks (such as marls and marlstones).

Résumé

Les différents polymorphes du calcium (magnesium) carbonate sont des minéraux abondants dans l'écorce terrestre. Malgré leur présence répandue et des processus de précipitation largement étudiés, certains détails de leur formation ne sont pas clairement compris. J'ai fait des expériences en laboratoire afin d'étudier le rôle des ions Mg^{2+} et $(PO_4)^{3-}$ et de différents minéraux (en particulier la smectite) dans la nucléation des $CaCO_3$ phases. Les principaux objectifs du projet étaient d'étudier si *a*, la smectite favorise la formation exclusive de calcite, et si oui, comment ; *b*, la smectite favorise la formation de phases Mg-calcite/dolomite et *c*, les ions $(PO_4)^{3-}$ dissous interagissent avec la smectite et les phases de formant $CaCO_3$.

J'ai fait trois principaux types d'expériences (précipitation rapide, titrage et maturation), afin d'étudier la nucléation et les transformations des phases solides du carbonate à différentes échelles de temps, à la fois en l'absence et en la présence d'ions Mg^{2+} ou $(PO_4)^{3-}$ et les minéraux de smectite. J'ai suivi l'évolution des solutions avec d'électrode sélective d'ions Ca^{2+} et d'électrode de pH, et j'ai étudié les propriétés structurales et chimiques des phases solides précipitées, avec diverses techniques de microscopie en électronique transmission (conventionnel et balayage) (MET/B). La smectite a fortement favorisé la formation de phases solides de $CaCO_3$, non seulement en diminuant le volume du titrant nécessaire à la nucléation du $CaCO_3$, mais aussi en accélérant la formation des polymorphes les moins solubles. Néanmoins, la présence de smectite n'a pas affecté la sélection polymorphe typique des phases $CaCO_3$ en présence d'ions étrangers : les ions Mg^{2+} ont favorisé la formation d'aragonite, tandis que l'ion $(PO_4)^{3-}$ a favorisé la formation de calcite.

La maturation des matériaux précipités en présence de smectite était essentielle pour la formation de minéraux Ca-Mg carbonates et de phases Ca-phosphate. Les phases de Ca-Mg carbonate sont apparues sous forme d'assemblages de fines lamelles de smectite et d'agrégats fibreux de minéraux carbonatés riches en Mg (dolomite) avec un noyau central cristallin de calcite. L'aspect particulier, semblable à un composite, des phases de magnésiennes calcite/dolomite formées suggère que les phases solides précipitées n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique après 6 mois de maturation. Les phases cristallines de Ca-phosphate ont précipité à la surface de la smectite après 3 mois de maturation à un pH proche de la neutralité. Les expériences ont révélé que la smectite joue un rôle crucial dans la formation de la calcite et de la dolomite et affecte donc fortement les propriétés des roches sédimentaires répandues (p.ex. les marnes).

1. Bevezetés

A CaCO_3 polimorfok képződésének vizsgálata régóta kutatott területe az ásványtannak, amellett, hogy a CaCO_3 fázisok egyes formái a földkéreg gyakori ásványai, biológiai (pl.: vázanyagok képződése; Addadi et al., 2003) és ipari (pl.: cementanyagok képződése; Ma et al., 2020) szempontból is relevánsak. Bár az ásványképződés vizsgálata klasszikus kutatási téma, a CaCO_3 fázisok képződésére az utóbbi néhány évtizedben kivételes figyelem irányult (Gebauer et al., 2008; Henzler et al., 2018). E kitüntetett figyelem fókuszában elsősorban a kristályképződés általános folyamatainak jobb megértése állt (De Yoreo et al., 2015), és az esetlegesen jelenlévő egyéb, kristályos vegyületek felületének CaCO_3 nukleációra gyakorolt hatását jóval kisebb mértékben vizsgálták.

A kutatásaim célja a Mg^{2+} és $(\text{PO}_4)^{3-}$ ionok, valamint a szmektit nanorészecskék CaCO_3 nukleációra gyakorolt hatásának vizsgálata. A téma globális relevanciáját az adja, hogy a kalcit-szmektit ásványasszociációk meglehetősen elterjedtek: előfordulnak légköri aeroszol részecskéként (Pósfai et al., 2013), tavi és tengeri üledékekben (Liu et al., 2019), illetve konszolidált kőzetekben (márgákban) kőzetalkotó mennyiségben. A téma lokális relevanciáját a Balatonnal kapcsolatos jelenlegi kutatások adják. A Balatonban jelenleg is zajlik a különböző karbonátásványok, elsősorban kalcit, Mg-tartalmú kalcit, és alárendelten dolomit ásványok képződése. Utóbbiak képződési folyamata, lévén, hogy a dolomit nukleáció kinetikailag gátolt folyamat, régóta a geológiai kutatások tárgyát képezi. A Balaton esetében a közelmúltban végzett kutatások feltételezik, hogy a kalcit/dolomit fázisok képződésében a szmektit, mint csíráképző felület központi szerepet játszik (Nyirő-Kósa et al., 2019; Molnár et al., 2021).

Bár az üledékalkotó karbonátásványok felszíni vizekben (így a Balatonban is) döntően a fotoszintézis közvetett hatására keletkeznek, a hatás nem egyirányú. A bioproduktiváshoz szükséges makronutriensek kölcsönhatásban állnak a vízben képződő szilárd fázisokkal, elsősorban adszorpciós-deszorpciós folyamatok révén (Sø et al., 2012). A primer termelők esetén az egyik legfontosabb makronutriens az oldott P, amelynek mozgása a 2019-es évtől, a Balatonban újra előforduló nagymértékű algavirágzások miatt a tó kutatásának központi kérdésévé vált (Istvánovics et al., 2022). Mivel a Balatonban a fő üledékalkotó ásványok a karbonát és szmektit ásványok (Tompai et al., 2014), az oldott $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalom ezen fázisokon történő adszorpciójának, valamint az oldott $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalom CaCO_3 nukleációra gyakorolt hatásának vizsgálata is kitüntetett jelentőségű (Molnár et al., 2021).

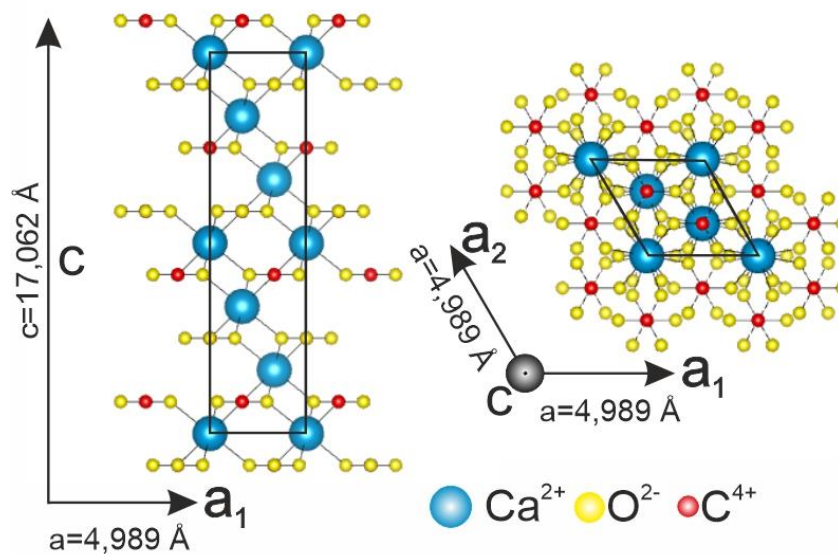
2. A CaCO₃ polimorfok szerkezete

Egyes kalcium-karbonát (CaCO₃) polimorfok a földkéreg gyakori kőzetalkotó ásványai közé tartoznak, mindhárom fő kőzettípusban megtalálhatók. A vízmentes CaCO₃ fázisok között három kristályos és egy amorf polimorfot különíthetünk el. A három kristályos polimorf a kalcit, az aragonit és a vaterit, míg az amorf kalcium-karbonátot legtöbbször angol megnevezésének rövidítésével (*amorphous calcium carbonate*), az ACC betűszóval szokás jelölni. A vízmentes, kristályos CaCO₃ polimorfok jellemző rácsparamétereit az egyes publikációk szerint lebontva az 1. táblázat mutatja be.

1. **táblázat** – A főbb vízmentes, kristályos CaCO₃ polimorfok jellemző rácsparamétereit a különböző szerzők szerint.

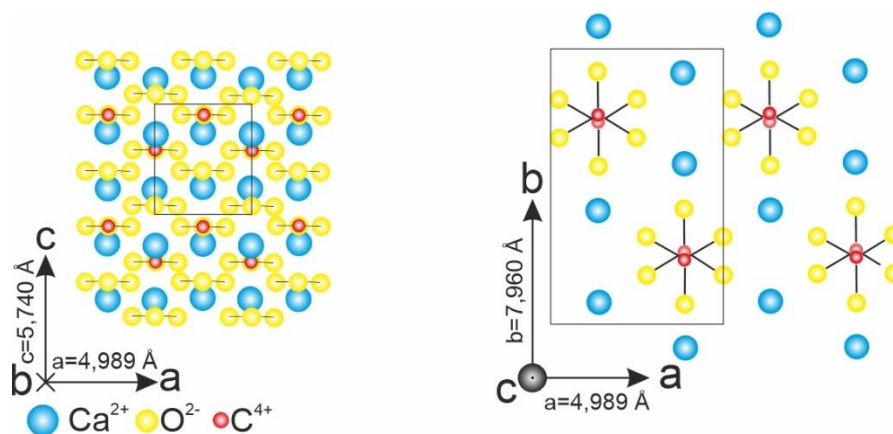
	Tércsoport	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Referencia
Kalcit	$R\bar{3}c$	4,99	4,99	17,06	90,0	90,0	120	Graf (1961)
Aragonit	<i>Pnma</i>	4,94	7,94	5,72	90,0	90,0	90,0	Bragg (1924)
	<i>Pmcn</i>	4,96	7,96	5,74	90,0	90,0	90,0	De Villiers (1971)
Vaterit	<i>Pbnm</i>	4,13	7,15	8,48	90,0	90,0	90,0	Meyer (1959)
	<i>P6₃mmc</i>	4,13	4,13	8,49	90,0	90,0	120,0	Kamhi (1963)
	$C\bar{1} + C2/c$	12,17	7,12	9,47	90,0	118,4	90,0	Mugnaioli et al. (2012)
	<i>C12/c1</i>	4,08	7,08	8,43	90,0	90,0	90,0	Steciuk et al. (2019)

A vízmentes CaCO₃ polimorfok közül felszíni körülmények között a kalcit a legkisebb oldhatósági állandóval jellemezhető („legstabilabb”) és a leggyakrabban előforduló CaCO₃ polimorf. A tiszta kalcit szerkezetét $R\bar{3}c$ tércsoporttal jellemezhetjük, bár az ásványfaj leírható romboéderes és hexagonális rendszerben is, a dolgozatban a hexagonális rendszerhez tartozó értékeket és indexelést használom. A kalcit hexagonális elemi celláját Graf (1961) modellje szerint az 1. ábra mutatja be.



1. **ábra** – A kalcit szerkezete a hexagonális elemi cellán bemutatva Graf (1961) adatai alapján.

A második leggyakoribb kőzetalkotó karbonátásvány az elsősorban magas nyomáson stabilabb aragonit, amelyet Bragg (1924) az ásvány első kristallográfiai vizsgálata után *Pnma* tércsoporttal jellemzett. A *Pnma* tércsoport esetén a [001] irányból nézve a Ca^{2+} -kationok hexagonális alrácst alkotnak, a Ca^{2+} -kationok között a planáris $(\text{CO}_3)^{2-}$ -anionok találhatóak. Bragg (1924) után az aragonit rácsparamétereit De Villiers (1971) pontosította, valamint a tércsoportot *Pmcn*-re módosította, ismertetve, hogy a $(\text{CO}_3)^{2-}$ -anionok parallel - antiparallel pozícióban alternálnak a [001] irány mentén. A De Villiers (1971) által publikált szerkezeti modellt a 2. ábra mutatja be, a dolgozat további részében az általa közölt rácsparamétereket és tércsoportot használom.



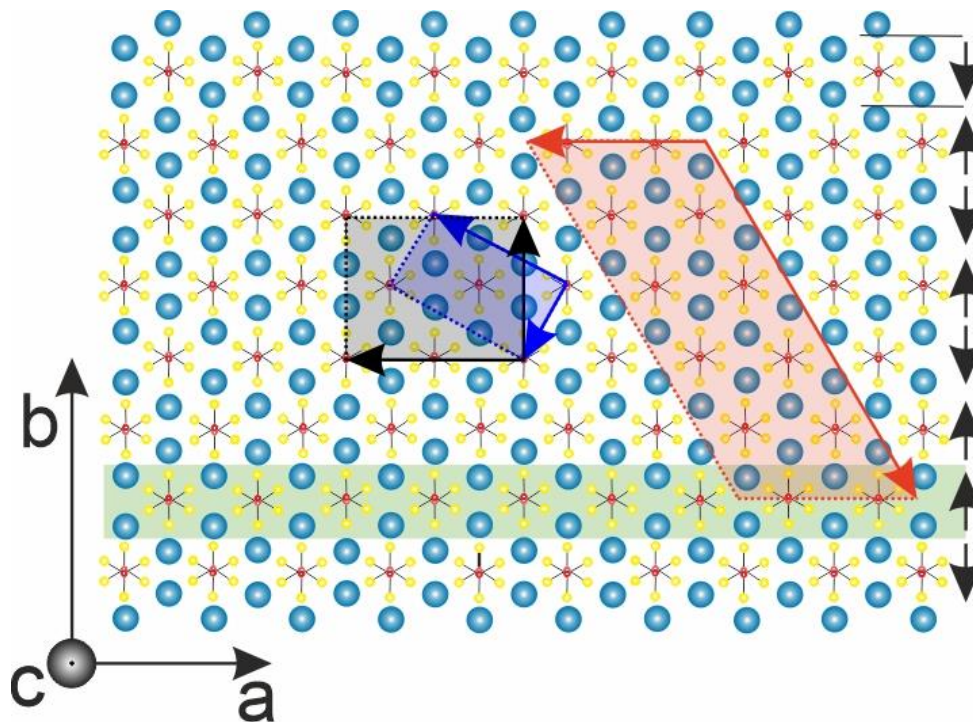
2. **ábra** – Az aragonit szerkezete a definitív [010] és [001] vetületekből, De Villiers (1971) szerkezeti modellje alapján.

Bár az aragonit kristályszerkezete egyike volt az elsőknek, amelyet krisztallográfiai eszközökkel a karbonátásványok közül tanulmányoztak, szerkezetével kapcsolatban máig van néhány nyitott kérdés. Ilyen kérdéses jelenség az először Hiragi et al. (1966) által, laboratóriumi körülmények között szintetizált aragonit kristályokban, TEM vizsgálatok által megfigyelt extra periodicitás. Az $[1\bar{1}0]$ irányból készített elektrondiffrakciós felvételeken intenzív 001 reflexiókat figyeltek meg, illetve az $[110]^*$ irány mentén halvány reflexiókat azonosítottak az *Pnma* rács reflexiói közötti felezőpontokban (a szerzők a vizsgálatok során a Bragg-féle modellből indultak ki). A megfigyelt reflexiók egyike sem indexelhető a Bragg által közölt *Pnma* tércsoport szerint (pl.: az alkalmazott tércsoport szerint csak az $l=2$ reflexióknak kellene megjelenniük), ezért a szerzők *Pbca* tércsoportú elemi cellát javasolták az aragonit leírására. Fontos megjegyezni, hogy a megfigyelt jelenségek a De Villiers (1971) által javasolt *Pmcn* tércsoport szerint sem indexelhetők.

Hasonlóan Hiragi et al. (1966) munkájához, a *Pnma/Pmcn* tércsoportok szerint kioltásban lévő 00 l reflexiók kapcsán Bevan et al. (2002) is megkérdőjelezi az addig használatos tércsoportok univerzális alkalmazhatóságát. Az XRPD mérésekre alapuló megfigyeléseik leírására a $P\bar{1}$ tércsoportot javasolják, az extra reflexiók forrásaként merohedrális ikreket valószínűsítenek. Felhívják továbbá a figyelmet, hogy megfigyeléseik nem egyedi esetek, számos korábbi publikáció is valószínűsíti az alacsonyabb szimmetriát mind XRPD (Rasmussen et al., 1992), mind rezgési spektroszkópiái (Gillet et al., 1993) megfigyelések eredményeire alapozva.

Makovicky (2012) elméleti úton vizsgálta az aragonit szerkezetét és Hiragi et al. (1966) eredményeihez hasonló következtetésekre jutott, a továbbiakban ezért a $h=0,5n$ és $k=0,5n$ reflexiókra mint Hiragi-Makovicky reflexiókra (H.-M. reflexiók) hivatkozom. Makovicky (2012) az extra reflexiók megjelenésének okaként a karbonát ionok irányát tekintve rendezett – rendezetlen (OD) rétegek váltakozását valószínűsíti. A rendezett rétegződést jelöli, amikor a $(\text{CO}_3)^{2-}$ csoportok iránya a $[010]$ irány mentén alternál, ennek a két $(\text{CO}_3)^{2-}$ rétegenként történő alternálás megváltozása jelöli ki az elemi cella határait. Makovicky (2012) modelljéhez hasonlóan, a H.-M. reflexiók eredetként Gavryuskhin et al. (2019) is a planáris karbonát csoportok alternálásának módosulását valószínűsíti. Elképzelésük szerint $[001]$ irányból nézve az (110) sík két oldalán a karbonátcsoportok ellentétes irányba mutatnak, ami az $[100]$ irányból nézve a $(\text{CO}_3)^{2-}$ csoportok rétegződési hibájaként jelentkezik. Fontos megjegyezni, hogy a H.-M. reflexiók megjelenése valóban gyakori, mind abiogén (Hiragi et al., 1966; Gavryuskhin et al., 2019), mind pedig biogén (Molnár et al., 2020) aragonit kristályokban is megfigyelték már.

Németh et al. (2018) TEM EDT vizsgálatai egy monoklin aragonit polimorf létezését is felvetették. Az eredmények értelmezéséhez Makovicky (2012) OD megközelítését alkalmazták, azonban a rétegződési hibák ismétlődését 6 rétegenként figyelték meg (a Makovicky (2012) által leírt 2 rétegű politíp helyett). A leírt fázist az „ortogonális” aragonit prekursoraként feltételezik. A különböző elemi cella variációkat és egymáshoz képesti viszonyait a 3. ábra mutatja be.



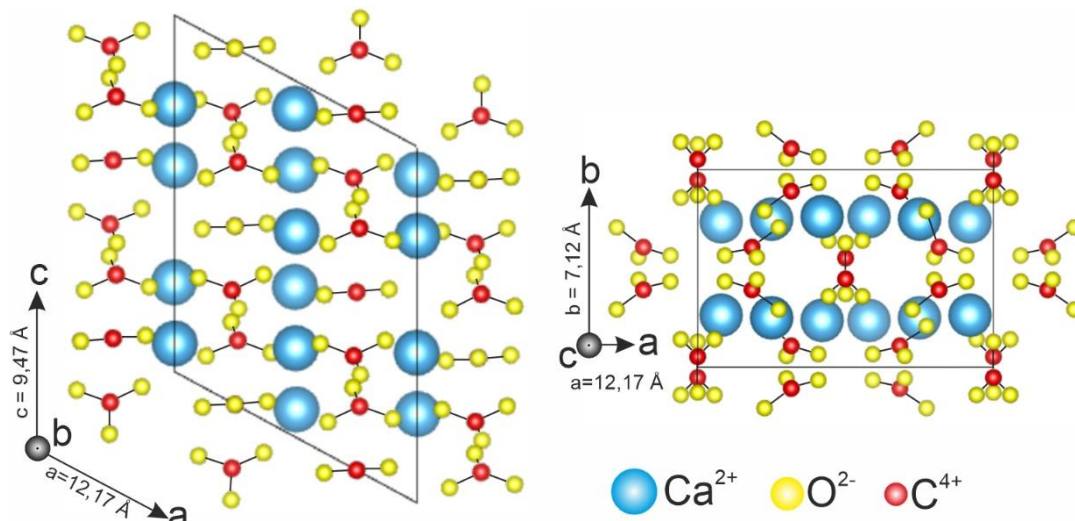
3. ábra

– Az aragonit különböző elemi cella modelljei De Villiers (1971) [001] vetületből bemutatott szerkezeti modelljére vetítve. A Bragg (1924) által javasolt $Pnma$ tércsoportozathoz tartozó elemi cella (kék szín), valamint a Hiragi et al. (1966) $Pbca$ tércsoportozathoz javasolt elemi cella (fekete szín). Makovicky (2012) az elemi cella kijelölésénél a planáris $(CO_3)^{2-}$ csoportok irányának rendeződését vette alapul, amely irányokat a fekete nyilak jelölik. Ebben az esetben az elemi cella határát két azonos irányú $(CO_3)^{2-}$ csoport jelöli ki. Németh et al. (2018) a monoklin aragonit leírásakor Makovicky (2012) gondolataihoz hasonlóan a $(CO_3)^{2-}$ csoportok irányát vette alapul, 6 $(CO_3)^{2-}$ rétegenként azonban rétegződési hibákat valószínűsített (zöld sáv), ehhez kapcsolta a monoklin elemi cella határait (piros szín).

A vaterit létezése bár több mint 50 éve ismert, pontos szerkezete ma is viták tárgyát képezi. A néhány ismertebb szerkezeti modell közötti különbséget az 1. táblázat foglalja össze. A vaterit első krisztallográfiai leírását Meyer (1959) adta meg, azonban egészen a 2000-es évekig főleg Kamhi (1963) szerkezetleírása volt használatos. Kamhi (1963) modellje szerint a vateritben a Ca^{2+} -kationok hexagonális alrácst alkotnak, amelyben az aplanáris $(CO_3)^{2-}$ - anionok háromféle orientációban fordulnak elő, azonban a háromféle orientáció előfordulása

nem mutat hosszútávú rendezettséget. A Kamhi (1963) által publikált XRPD vizsgálatok diffraktogramjain azonban megfigyelhető nyolc kis intenzitású diffrakciós maximum, amelyet a szerzők nem tudtak indexelni az általuk használt $P6_3mmc$ tércsoport szerint.

A későbbi TEM elektrondiffrakciós vizsgálatok által egyértelművé vált, hogy a nagy intenzitású, Kamhi-féle modell által magyarázható diszkrét intenzitásmaximumok közötti távok $1/3$ és $2/3$ pontjain valóban jelen vannak kis intenzitású reflexiók. Az elektrondiffrakció dinamikus szórásából adódó problémákat kezelendő, elsőként Mugnaioli et al. (2012) vizsgált néhány száz nm-es vaterit kristályokat precessziós elektrondiffrakciós tomográfiával (PEDT). Munkájukban az aplanáris $(CO_3)^{2-}$ csoportok orientációja alapján két monoklin szerkezet (egy 6 kation rétegből álló $C\bar{1}$ tércsoporttal jellemezhető egység és egy 2 kation rétegből álló $C2/c$ tércsoporttal jellemezhető egység) modulációját valószínűsítik a c -tengely mentén. Magyarozatuk szerint az extra reflexiók a modulált szerkezet eredménye. A Mugnaioli et al. (2012) által publikált szerkezeti modellt a 4. ábra mutatja be. Hasonló, de négyrétegű, kommenzurábilis modulált szerkezetet feltételez a vaterit esetén Steciuk et al. (2019), akik szintén PEDT technikával vizsgáltak néhány száz nm-es vaterit szemcséket. A megfigyeléseiket kiegészítő molekuladinamikai számításaik szerint a négyrétegű moduláció 100 K-en stabil, 300 K hőmérsékleten a vaterit szerkezetében rétegződési hibák jelennek meg, az eredeti négyrétegű politíp öt vagy hatrétegűvé módosulhat.



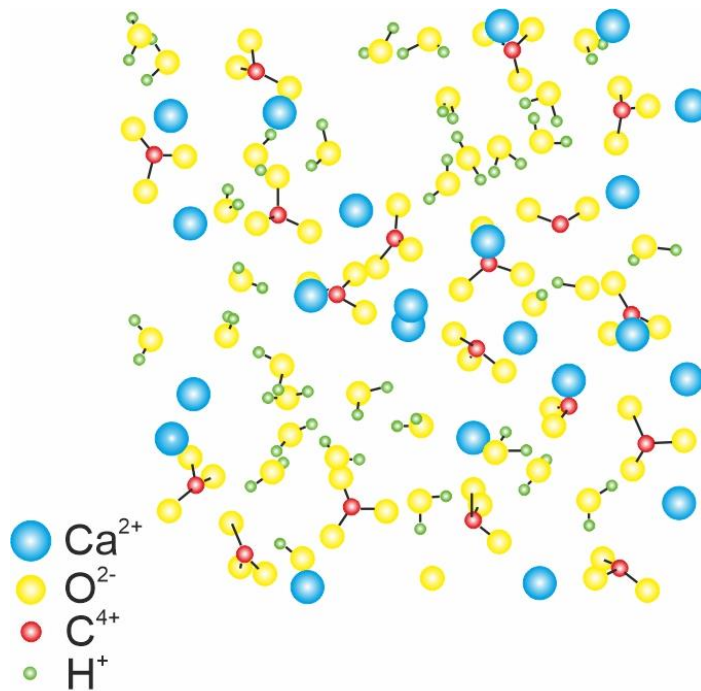
4. ábra – A vaterit ásvány szerkezeti modellje Mugnaioli et al. (2012) alapján. Modelljükben a $(CO_3)^{2-}$ csoport orientációja alapján két monoklin szerkezet modulációját valószínűsítik.

A kalcium karbonát polimorfok hosszútávon rendezetlen, amorf, ún. ACC (*amorphous calcium carbonate*) formája kapcsán fontos megjegyezni, hogy az elnevezés sugallatával ellentétben az ACC szerkezetében az ionok nem teljesen sztochasztikusan helyezkednek el. Az ACC esetén is kialakulnak a szerkezeten belül rövidtávon rendezett egységek, illetve, bár a vízmentes CaCO₃ polimorfokkal együtt szokás megemlíteni, nem vízmentes.

Az ACC metastabil fázis, a környezeti paraméterek változására könnyen visszaoldódik vagy átalakul (kristályosodik), lényegében a kristályos CaCO₃ formák prekursoraként értelmezhető. Tulajdonságainak meghatározása metastabil jellegéből adódóan komplikált. *In situ* TEM vizsgálatok eredményei szerint az ACC nukleáció során az oldatban ~ 2 nm átmérőjű szemcsék alakulnak ki, a szemcséről készített SAED felvételeken a kiválással lényegében egyidőben pedig diffúz, gyűrűs intenzitásmaximum jelenik meg, amely 2,4 Å-nak feleltethető meg (Nielsen et al., 2014). Ez a távolság a karbonátok esetén karakterisztikus, a Ca²⁺ - O²⁻ kötések által alkotott „oktaéderek” megjelenését mutatják (Mergelsberg et al., 2020; Clark et al., 2022). Az „oktaéderek” az ACC kialakulása után közvetlenül még nem szabályos poliéderek, általánosan elmondható, hogy az ACC-ben egy Ca²⁺ kationt hatos vagy nyolcas koordinációban vesznek körül O²⁻ ionok (Fernandez-Martinez et al., 2013).

Bár több publikáció is felvetette, hogy az ACC szemcséken belül, közvetlenül a nukleáció után lokálisan jelen vannak kalcit vagy vaterit szerkezetre jellemző egységek (ún. poliamorfizmus jelensége), ezek a tanulmányok főleg NMR (Gebauer et al., 2008) és röntgenabszorpciós (Fernandez-Martinez et al., 2013) eljárásokkal készültek, a kristályos egységek létét a krisztallográfiában használt diffrakciós technikákkal nem sikerült egyértelműen igazolni (Wehrmeister et al., 2011; De Yoreo et al., 2017; Smeets et al., 2017).

Az ACC jellemző tulajdonsága, hogy változó, de jellemzően nagy mennyiségű H₂O-t tartalmaz a „szerkezetében” (max. 1,4 H₂O/CaCO₃) (Radha et al., 2010). A H₂O molekulák valószínűleg szintén nem teljesen véletlenszerűen helyezkednek el a szerkezetben, NMR vizsgálatok szerint négyféle, eltérő kötöttségben lévő H₂O elrendeződés különíthető el: a Ca²⁺-kationok környezetében erősebben, míg a (CO₃)²⁻ csoportok környezetében gyengébben kötött H₂O molekulák vannak (Reeder et al., 2013). Neutrodiffrakciós vizsgálatok hangsúlyozták, hogy a Ca - CO₃ asszociációk többé-kevésbé elkülönülnek a H₂O molekuláktól, ezek az elkülönülő H₂O molekulák alkotják a gyengébben kötött H₂O molekulák két csoportját, amelyek döntő többsége főleg láncolatokat, „csatornákat” alkot a szerkezeten belül (Goodwin et al., 2010; Clark et al., 2022). Az ACC rövidtávú rendezettségét reprezentáló szerkezeti modellt Clark et al. (2022) alapján az 5. ábra mutatja be.

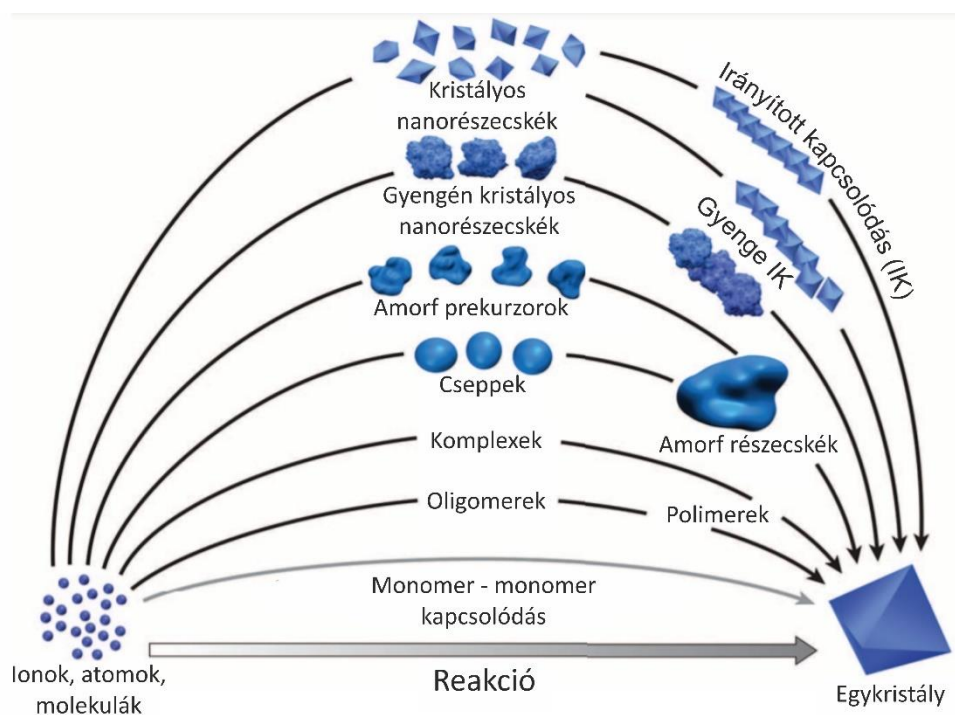


- 5. ábra** - Párkorrelációs függvények alapján, DFT eljárással rekonstruált reprezentatív térrész az amorf kalcium karbonát (ACC) „szerkezetből” Clark et al. (2022) alapján. Az ACC jellemzője a nagy H_2O tartalom, de a szerkezeten belül a H_2O molekulák nem teljesen sztochasztikusan helyezkednek el (Clark et al., 2021 alapján).

Az ACC átalakulása történhet szilárd fázisban vagy visszaoldódás és újrakristályosodás (*coupled dissolution and re-precipitation* - CDRP) útján, az ACC „szerkezetében” található víz azonban mindkét folyamatban fontos szerepet játszik (Raiteri et al., 2010). A szilárd fázisban történő átalakulás során az ACC szemcsében lévő, különböző kötöttségű H_2O molekulák kilépnek a szerkezetből, miközben a Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionok stabilabb, kristályos formába (vaterit vagy kalcit) rendeződnek. A CDRP átalakulás során a teljes szemcse visszaoldódik, miközben a közvetlen környezetében egy új, kristályos CaCO_3 kristálycsíra jelenik meg, amely az ACC visszaoldódása által folyamatosan növekszik (Nielsen et al., 2014).

3. A kristályképződés áttekintése

A szilárd anyagok képződése (legyenek azok szerkezetiileg rendezettek vagy rendezetlenek) régóta tudományos vizsgálatok tárgyát képezi. A „kristályképződést” vizsgáló tudományterület alapvetéseit Gibbs fektette le a 19. században (Gibbs, 1878), az utóbbi néhány évtizedben azonban jelentős, az addigi elképzeléseket megkérdőjelező vagy kiegészítő megfigyelések történtek. Ennek látványos összefoglalását adja De Yoreo et al. (2015) publikációja, valamint összefoglaló ábrája (6. ábra), mely jól szemlélteti, hogy a kristályképződés a korai elképzelésekkel ellentétben jóval összetettebb folyamat.



6. ábra – A kristályképződés lehetséges módjai az egykristályt felépítő alkotóelemek jellege és egymáshoz viszonyított kapcsolataik szerint (De Yoreo et al. (2015) ábrája alapján).

Az alábbi alfejezetek a Gibbs (1878) gondolataira épülő ún. klasszikus nukleációs modell (*classical nucleation theory* – CNT) alapvetéseit, majd az ezzel kapcsolatban megfogalmazott új megfigyeléseket és kiegészítéseket mutatja be. Ez utóbbiakat összefoglalóan nem-klasszikus nukleációs elméletekként (*non-classical nucleation theory* – NCNT) aposztrofáljuk.

3.1. A klasszikus nukleációs elmélet (CNT)

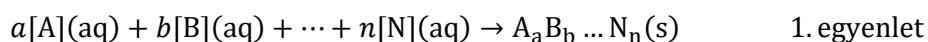
A nukleáció elsőrendű fázisátalakulás, amely során egy kiindulási fázisból (gáz, folyadék) a kiindulási fázist alkotó ionok kémiai potenciáljának megváltozása mellett egy új, eltérő halmazállapotú fázis (folyékony, szilárd) képződik. Bár a természetben ez a folyamat rengeteg anyag-halmazállapot viszonylatban lejátszódik (pl.: ködképződés), a tematika szempontjából a nukleáció kifejezést a dolgozat további részeiben a kristálycsíra képződésre (folyékony-szilárd átmenet) értem. Bár a fázisátalakulás gyakran lejátszódik, a dolgozat további részében a nukleáció folyamatát a téma szempontjából releváns elektrolit oldatok és a szilárd CaCO_3 képződésének példáján keresztül mutatom be.

A nukleáció jelenségének vizsgálata során az alábbi előfeltételezésekkel élünk:

- létezik egyensúlyi állapot a folyadék fázis és a szilárd fázis között
- a kísérletileg vizsgált szilárd fázisaink homogének és tulajdonságaik pontosan ismertek (pl.: összetétel, oldhatósági állandó)
- a kísérletileg vizsgált szilárd fázisaink tulajdonságai mérettől függetlenek

Bár a feltevések triviálisnak tűnhetnek, a későbbiekben látható lesz, hogy nem minden esetben azok. Feltevéseink közül a legfontosabb, hogy a fázisszeparáció után létezik egy egyensúlyi állapot, amelynek legfőbb ismérve, hogy szilárd szemcse felületén, tetszőleges időtartamra nézve az adszorbeálódott és deszorbeálódott ionok aránya 1. Amennyiben ez igaz, a kristályképződés folyamata befejeződött (a kristály nem növekszik és nem oldódik vissza), a reakció szempontjából ez tekinthető viszonyítási pontnak, végállapotnak.

A nukleáció általános sztöchiometriai egyenletét az 1. egyenlet mutatja be, ahol N az adott ion jele, n pedig az ion kémiai aktivitása:



A fázisátalakulás reakciójának termodinamikai hajtóereje az, hogy a 1. egyenlet bal oldalán szereplő komponensek szabadentalpiája nagyobb, mint az egyenlet jobb oldalán szereplő komponenseké (2. egyenlet).

$$\Delta G_{aq}^{pre} > \Delta G_{solid} + \Delta G_{aq}^{post} \quad 2. \text{ egyenlet}$$

ahol $\Delta G_{\text{aq}}^{\text{pre}}$ a kiindulási oldat szabadentalpiája, ΔG_{solid} a szilárd fázis szabadentalpiája, $\Delta G_{\text{aq}}^{\text{post}}$ pedig a nukleáció során keletkezett folyadék fázis szabadentalpiája. Az 1. egyenletben bemutatott reakció mindaddig lejátszódik, amíg a 2. egyenlet két oldalán bemutatott kifejezések ki nem egyenlítődnek.

Az oldat összetételét általánosan az oldatban jelenlévő ionok koncentrációjával vagy kémiai aktivitásával (a továbbiakban: aktivitásával), valamint az ezekből képzett ionaktivitás szorzatával (IAP) jellemezzük (3. egyenlet).

$$\text{IAP} = \prod_i a[\text{X}_i]^{k_i} \quad 3. \text{ egyenlet}$$

ahol $a[\text{X}]_i$ az i ion kémiai aktivitása, k pedig az i ion asszociációs sztöchiometriai együtthatója. A koncentráció értékek aktivitás értékekké történő konvertálása általános esetben egy korrekciós tényező (γ) beiktatásával történik, amelynek mértékét az oldat ionerősségének függvényében eltérő egyenletekkel számolhatjuk ki (Davies-egyenlet, kiterjesztett Davies-egyenlet, Debye-Hückel-egyenlet stb.).

Ha az oldat a szilárd fázissal egyensúlyi helyzetben van, az adott szilárd fázisra vonatkozó IAP érték jelölése K_{sp}^{X} , amely közismertebb nevén az X fázis oldhatósági állandója. Amennyiben IAP kisebb, mint az adott fázis K_{sp} értéke, úgy elméletileg a deszorpció mértéke nagyobb, mint az adszorpcióé, az adott szilárd fázis instabil a közegben, így a szilárd fázis létrejötte termodinamikailag valószínűtlen, máshogy fogalmazva az oldat az adott fázisra nézve alultelített. Amennyiben az IAP nagyobb, mint a K_{sp} , úgy a szilárd fázis stabil, vagyis termodinamikailag kedvező a létrejötte, ekkor az oldat az adott fázisra nézve túltelített. E jelenség felismerése, valamint az oldhatósági szorzatok kísérleti úton történő meghatározása lehetőséget teremt az úgynevezett telítettségi index (σ) bevezetésére (4. egyenlet), amely számszerűsíti az egyensúlyi állapottól való eltérést.

$$\sigma = \ln\left(\frac{\text{IAP}}{K_{\text{sp}}}\right) \quad 4. \text{ egyenlet}$$

Bár a szilárd fázisok képződésének vizsgálata esetén a σ értékének meghatározása alapvető, e viszonyszám azonban csak arányos a fázis képződésének termodinamikai affinitásával (Φ) (5. egyenlet) (Gebauer et al., 2014).

$$\Phi = k_{\text{B}}T\sigma \quad 5. \text{ egyenlet}$$

ahol k_B a Boltzmann-állandó, T az oldat hőmérséklete, σ pedig az oldatra jellemző telítettség index.

Az anyagok atomisztikus szerkezetének megismerésével és a kvantummechanika alapjainak kialakulásával egyidőben lépett fel az igény a nukleáció folyamatának kis, atomi léptékű, térbeli és időbeli folyamatának megismerésére. Ennek a megismerési folyamatnak az alapjait Volmer és Weber (1926), valamint Becker és Döring (1935) vetette meg. Gondolataik Gibbs munkáira épülnek, koherens elméletet alkotnak, amelyet összefoglalóan klasszikus nukleációs elméletnek (*classical nucleation theory* – CNT) nevezünk.

A CNT szerint a kiindulási állapotban híg oldat esetén a nukleáció előtt az oldatban szabad ionok találhatóak. Az oldott ionok Brown-mozgást végeznek, egymással ritkán, de interakcióba lépnek, olykor ionpárokat alkotnak, azonban a komplexebb formák, oligomerek kialakulásának esélye csekély. Amennyiben növeljük az oldatban az interakciók számát (pl.: növeljük az ionok koncentrációját, növeljük az oldat hőmérsékletét), a gyakoribb interakciók, valamint ionos tulajdonságainak eredménye, hogy egyes ionok néhány atomnyi gócot, nukleuszokat alkotnak. A góképződést tekinthetjük a nukleáció lényegi folyamatának. A gócok bár már elkülönülnek a folyadék fázistól, termodinamikailag eleinte mégis metastabil képződménynek tekinthetők.

A metastabil állapot eredője a gócok mérete, nevezetesen, hogy a gócot alkotó ionoknak hányadrésze adja a góc legkülső térfogatát (felületét) és hányadrésze a belső (*bulk*) térfogatot. Amennyiben az ionok egymással tömött illeszkedésben, egymás között kötést képezve helyezkednek el, a góc stabilitását növelik. A góc külső határán (felületén) az ionok érintkeznek környezetükkel, így a tömött illeszkedésük fellazul, amely a góc stabilitását csökkenti. A gócok stabilitását azok képződési szabadentalpiájával (ΔG_{nukl}) jellemezhetjük, amely (gömb alakú gócot feltételezve) a góc felületén lévő ionokat jellemző felületi szabadentalpia (ΔG_{Surf}) és a gócok belsejében elhelyezkedő ionok összességét jellemző szabadentalpia (ΔG_{Bulk}) értékek összegeként adódik (6. – 8. egyenletek).

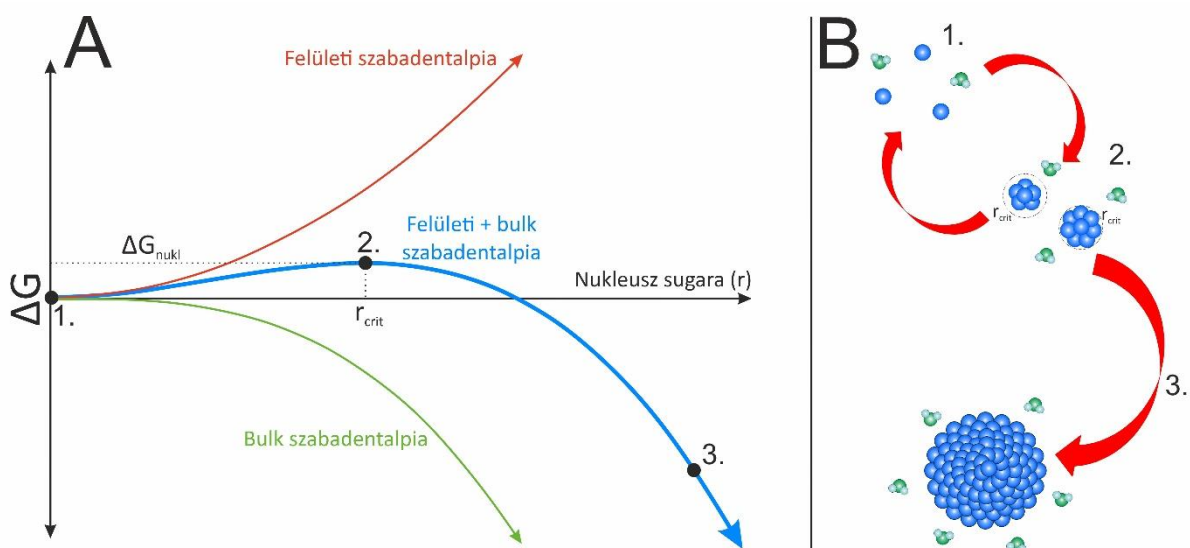
$$\Delta G_{\text{Nukl}} = \Delta G_{\text{Surf}} + \Delta G_{\text{Bulk}} \quad (6. \text{ egyenlet})$$

$$\Delta G_{\text{Surf}} = 4\pi r_{\text{part}}^2 \varphi \quad (7. \text{ egyenlet})$$

$$\Delta G_{\text{Bulk}} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{part}}^3 \Delta g_v \quad (8. \text{ egyenlet})$$

ahol φ a felületi feszültség a góc és a közeg között, r_{part} a góc sugara, a Δg_v pedig a $\Delta G_{\text{solid}} - \Delta G_{\text{aq}}^{\text{post}}$ érték. A 7.-8. egyenletekből látható, hogy mind a felületi szabadentalpia, mind a bulk

szabadentalpia a góc sugarának arányában változik. Mivel a ϕ mindig pozitív érték, így a ΔG_{Surf} is pozitív előjelű, ami a góc stabilitását csökkenti, míg a ΔG_{Bulk} a góc stabilitását növeli. Az 7.-8. egyenletekből, valamint a 7A. ábrából látszik, hogy amíg a góc kicsi, a ΔG_{Surf} dominál, vagyis a góképződés és növekedés kezdeti fázisában a góc instabil, az ionok nagy eséllyel disszociálnak (Gibbs-Thomson effektus). Amennyiben az ionadszorpció mértéke elég gyors, és a góc mérete meghalad egy kritikus méretet, a góc stabillá válik. A kritikus méretet szintén a góc sugarával (r_{crit}) jellemezzük (7B. ábra). Amennyiben a góc mérete meghaladja az r_{crit} méretet, létrejön az oldaton belül fázisszeperáció (Abraham, 1974).

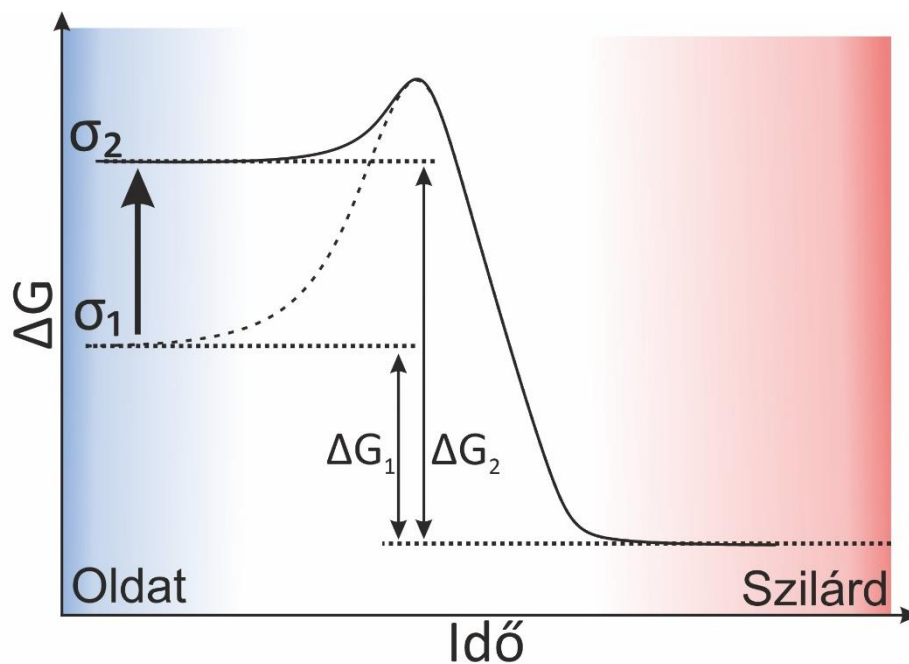


7. ábra – A nukleáció folyamata a kristálycsírák kritikus méretének, sugarának (r_{crit}) függvényében. **(A)** A felületi szabadentalpiaváltozás (ΔG_{surf} ; piros görbe) és a bulk szabadentalpiaváltozás (ΔG_{Bulk} , zöld) valamint összegük (kék görbe) változása a kristálycsíra (asszociáció) méretének függvényében. A kezdeti szakaszban a ΔG_{surf} dominál, vagyis a nukleusz instabil, az r_{crit} elérése után azonban a ΔG_{Bulk} határozza meg a teljes szabadentalpia függvény lefutását. **(B)** A nukleáció főbb állomásainak sematikus rajza: 1. állapotban az oldatban szabad ionok vannak jelen, 2. állapotban az ionok a kölcsönhatások növekedése révén asszociációkat, nukleuszokat alkotnak. Amennyiben a nukleusz mérete meghaladja az ún. kritikus méretet (r_{crit}), a nukleusz belép a 3. állapotba, stabillá válik és növekedni kezd. Az egyes állapotokhoz tartozó relatív ΔG viszonyokat az (A) ábra szemlélteti (Gebauer et al., 2014 alapján).

Empirikus megfigyelésekből tudható, hogy a fázishatár az oldaton belül spontán módon nem jön létre, a fázisszeperáció „energia költségét” valamiből fedezni kell. Ez a befektetendő energia lényegében a már a 6. egyenletben bemutatott ΔG_{nukl} kifejezés, amelynek kapcsolatát az oldat összetételével az 9. egyenlet mutatja be.

$$\Delta G_{\text{Nukl}} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{V_m}{RT} \right)^2 \frac{\varphi^3}{\sigma^2} \quad (9. \text{ egyenlet})$$

ahol V_m a vizsgált anyag móltérfogata, R az univerzális gázállandó, T a hőmérséklet, σ a telítettségi index, φ a felületi feszültség a góc és a közeg között. Az 9. egyenlet alapján jól látható, hogy a ΔG_{nukl} érték meghaladása a legegyszerűbb esetben a Φ (termodinamikai affinitás; 5. egyenlet), vagyis a σ (telítettségi index; 4. egyenlet) érték növelésével érhető el (8. ábra).



8. ábra – A szabadentalpia (ΔG) függvény változása az idő függvényében egylépcsős nukleációs reakció esetén. A nukleációs reakció során a fázisátalakulás megindulásához egy energiagátat meg kell haladni (ezt a gátat jelzi a ΔG függvény globális maximuma). Amennyiben nő az ionok interakciójának száma, és $\sigma_1 < \sigma_2$, nő a ΔG_{aq}^{pre} érték és csökken az energiagát nagysága, vagyis ebben az esetben a nukleáció valószínűbb. A σ_2 állapothoz tartozó nukleációs reakciókból származó szabadentalpia „nyereséget” (lényegében a nukleáció hajtóerejét) a ΔG_2 távolság szemlélteti (De Yoreo et al., 2013 alapján)

De Yoreo és Vekilov (2003) szerint, amennyiben a ΔG_{nukl} érték, valamint a reakció kinetikai sajátosságai ismertek, úgy az 1. egyenlettel jellemzett nukleációs reakció szilárd produktumának mennyisége jósolható. Kísérleti eredményeiken alapuló munkájukban bevezették a nukleációs ráta (J_{nukl}) fogalmát, amely lényegében az adott oldatösszetétel mellett időegység alatt képződő, kritikus mérettel jellemezhető nukleuszok számát fejezi ki (10. egyenlet).

$$J_{nukl} \propto e^{-\frac{\Delta G_{nukl}}{kBT}} \quad (10. \text{ egyenlet})$$

ahol a ΔG_{nukl} a 6. - 8. egyenletekben bemutatott képződési szabadentalpia, k_B a Boltzmann-állandó, T pedig a hőmérséklet. A J_{nukl} kifejezés lényegében keretbe foglalja a CNT teljes elméletét. Összefoglalja a kapcsolatot az oldat összetétele, annak termodinamikai állapota, a nukleációs reakció kinetikája, valamint az empirikusan is megfigyelhető végtermékek mennyisége között.

3.2. Nem-klasszikus nukleációs elméletek (NCNT)

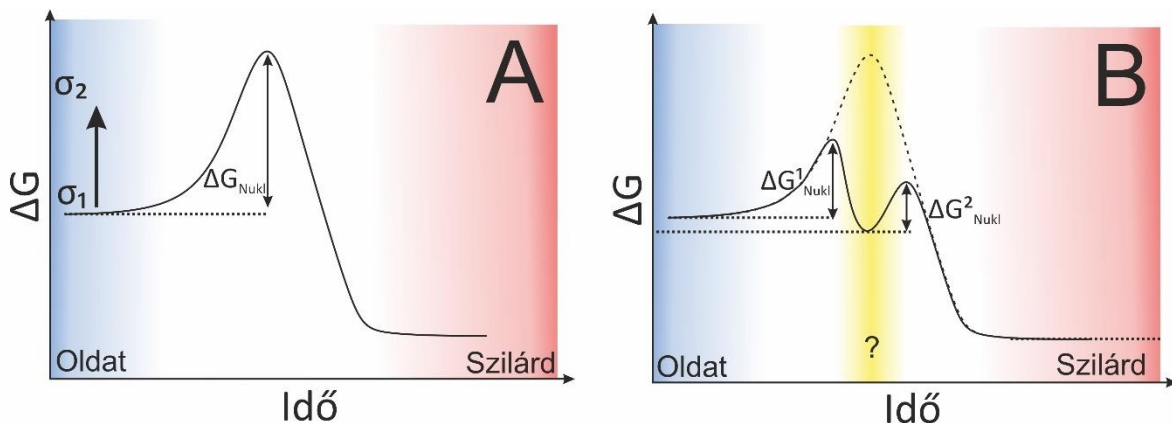
Bár a CNT önmagában koherens rendszert alkot, bizonyos megfigyelhető jelenségeket nem magyaráz. Általános igény a CaCO_3 polimorfok esetében például, hogy adott $a[\text{HCO}_3^-]$ és $a[\text{Ca}^{2+}]$ értékekkel jellemezhető oldat esetén szeretnénk kiszámítani a három vízmentes, kristályos CaCO_3 polimorf kiválásának pillanatát és termodinamikai stabilitását (lényegében a σ értéket). Mindez a K_{sp} értékek ismeretében, valamint az 4. egyenlet megoldásával könnyen megtehető, ezek megoldására külön szoftverek léteznek (pl.: VMinteq, PHREEQC), amelyek az oldatösszetételi adatok megadását követően minden szükséges számolást elvégeznek. A 2. fejezetben bemutatott kristályos CaCO_3 polimorfok K_{sp} értékei viszonylag régóta ismertek, ezek alapján felszíni körülmények között a legkisebb oldhatóságú a kalcit ($K_{sp}^{\text{Kalcit}}=10^{-8,48}$), az aragonit ($K_{sp}^{\text{aragonit}}=10^{-8,34}$), végül pedig a vaterit ($K_{sp}^{\text{vaterit}}=10^{-7,91}$). Mindezek szerint felszíni viszonyok között, állandó IAP értékek mellett, minden esetben kalcitkristályokat kellene megfigyelnünk, amennyiben CaCO_3 kristályosodás történik. A megfigyelések azonban nem ezt támasztják alá (Jones, 2007; Sun et al., 2015; Molnár et al., 2021a).

Feltevésünk között szerepelt, hogy a vizsgálataink fókuszában lévő szilárd fázisok tulajdonságai pontosan ismertek és mérettől függetlenek. A K_{sp} értékek rutinszerűen alkalmazott meghatározásánál azonban főleg makroszkópos mintákat (> 1 mm szemcseátmérő) oldanak fel, az ebből levont következtetéseket nm-es tartományba (ahol a nukleáció történik) lényegi változtatás nélkül extrapolálják (Gebauer et al., 2014). Hasonlóan problémát jelent a ϕ mérése nm-es tartományban, amely a ΔG_{nukl} érték meghatározásához szükséges (Navrotsky, 2004).

Szintén problémás lehet referenciaként használt szilárd fázisok tulajdonságainak pontos ismerete, pl. összetétele, különösen szilárd elegysort alkotó fázisok esetén (pl.: kalcit – dolomit elegysor tagjai, ahol nm-es mérettartományban váltakozhatnak rendezett és rendezetlen részek (lásd: 5.1. fejezet). Bénézeth et al. (2018) munkájában látványosan mutatja be, hogy a dolomit esetén a K_{sp}^{dolomit} értékre 14 publikáció ugyanennyi eltérő értéket adott meg ($10^{-16,44}$ és $10^{-19,34}$ tartományban). Továbbá a K_{sp}^{dolomit} értékeket közlő munkák legtöbbszörben minimális információ található a referenciaként használt anyag összetételéről, szerkezetéről, így kérdéses, hogy mely érték mely esetben alkalmazható.

A CNT szerint a kristályosodás során monomerek kapcsolódnak monomerekkel (ionok ionokkal), így hozva létre eleinte metastabil, majd stabil kristálycsírákat. Az elmélet azonban nem magyarázza a kristályosodás során megjelenő (és olykor számottevő ideig fennmaradó) prekursor fázisokat. Ilyen prekursorok lehetnek amorfok (pl.: ACC; Addadi et al., 2003), kristályosak (pl.: vaterit), vagy újabb megfigyelések szerint oldat fázisúak (dense liquid phase – DLP; Nielsen et al., 2014) esetleg polimerek, molekulaklaszterek (Gebauer et al., 2008; összefoglalóan lásd De Yoreo et al., 2015).

A prekursor fázisok általában több lépésben alakulnak a reakció kristályos végtermékévé, mivel ekkor az egyes átalakulásokhoz rendelhető ΔG_{form} képződési szabadentalpia értékek kisebbek, mintha az átalakulás egy lépésben történne. A nukleáció és kristályosodás során mind az első, mind a másodrendű fázisátalakulásokhoz külön ΔG_1 ; ΔG_2 ... ΔG_n értékek tartoznak, amelyeket lokális energiaminimumok határolnak. Az egyes megfigyelt metastabil prekursor fázisok (pl.: amorf anyagok) ezekhez a lokális energiaminimumokhoz köthetők, amelyekbe a rendszer bizonyos esetekben „befagyhat” (9. ábra) (De Yoreo et al., 2015). Ez a befagyás történhet a környezeti paraméterek megváltozása, vagy egyéb, átalakulást gátló anyagok jelenléte miatt.



9. ábra – A szabadentalpia (ΔG) függvény változása az idő függvényében (A) egy és (B) többlépcsős nukleáció során. Az (A) ábrán bemutatott esemény és az ahhoz tartozó ΔG_{Nukl} érték rendelhető. A (B) ábrán bemutatott esemény és az ahhoz tartozó függvény esetén a fázisátalakulás több reakcióból áll, mind az első, mind a másodrendű fázisátalakuláshoz külön ΔG_1 és ΔG_2 érték tartozik, amelyeket lokális energiaminimumok határolnak. Az egyes megfigyelt metastabil prekursor fázisok (pl.: amorf anyagok; az ábrán „?” jelöli) ezekhez a lokális energiaminimumokhoz köthetők, amelyekbe a rendszer bizonyos esetekben „befagyhat” (De Yoreo et al., 2015 alapján).

A CaCO_3 fázisok képződése esetén mind a nukleáció előtti (pre-nukleációs) stádiumok, mind a nukleáció utáni, másodrendű fázisátalakulások intenzíven kutatott területek. Ennek oka, hogy a CaCO_3 polimorfok képződése során többféle jelenség is vizsgálható egyszerre (pl.: a fázisszeparáció önmagában, amorf fázisok átalakulása, a polimorf szelekció).

Az, hogy a CaCO_3 pre-nukleációs szakaszában, illetve a nukleációja során különböző oldatfázisok vagy a molekulaklaszterek játsszák-e a főszerepet, máig viták tárgyát képezi. A stabil molekulaklaszterek létét a Ca^{2+} - $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionok esetében Gebauer et al. (2008) vetette fel. Kísérleti munkájuk során potenciometrikus titrálási kísérleteket végeztek, valamint a titrálás során bekövetkező oldatösszetételi változásokat Ca^{2+} ionszelektív elektródával (ISE) mérték. Kísérletük során azt tapasztalták, hogy abban az esetben, ha $(\text{CO}_3)^{2-}$ tartalmú puffer oldatot titráltak, kisebb szabad Ca^{2+} aktivitást ($a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$) mérték, mint amikor ugyanazokkal a beállításokkal ioncserélt Mili-Q (a továbbiakban MQ) vizet titráltak. Értékelésük szerint a két kísérlet során megfigyelt eltérés az $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékekben a Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionok polimerizációjából fakad. Amennyiben MQ vízben mérték a szabad $[\text{Ca}^{2+}]$ kationok által keltett potenciált, a titrálás oldatra jellemző teljes $[\text{Ca}^{2+}]$ aktivitást detektálták, mivel ebben az esetben a Ca^{2+} -kationok, mint szabad ionok voltak jelen az oldatban. A $(\text{CO}_3)^{2-}$ tartalmú oldatok esetében azonban a Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionok polimerizálódtak, amely hosszútávon (ns) stabil molekulaklasztereket eredményezett. A polimerizáció lényegében azonnal megkezdődik,

ahogy a titrálás során Ca^{2+} ionok kerülnek a puffer oldatba, a polimerizáció mértéke pedig a pH-val arányosan nő (Gebauer et al., 2011).

A molekulaklasztereket alkotó polimerek szerkezete változó („*dynamically ordered*”), de léteznek kitüntetett konfigurációk (pl.: az ionok számát tekintve, továbbá preferált szerkezetek pl. „proto-vaterit”). Viselkedésük oldatszerű (*liquid-like*), az egyes alkotókat oxianion polimereknek tekinthetjük. Ezt a jellemzést szokták az angol *dynamically ordered*, *liquid-like*, *oxyanionic polymer* kifejezés rövidítésével (DOLLOP) jelölni. Mivel ezek a polimerek közvetlenül a nukleáció pillanata előtt gyakoriak, dominánsak, pre-nukleációs klaszterekként (PNC) hivatkoznak rájuk (Gebauer et al., 2014). A kezdeti elmélet megszületése után, a 2010-es években intenzív kutatások kezdődtek annak eldöntésére, hogy a PNC-k mekkorák (Pouget et al., 2009; Smeets et al., 2017), milyen szerkezettel (Gebauer et al., 2011) és összetétellel jellemezhetők (Demichelis et al., 2011), valamint milyen szerepet játszanak a szilárd fázisok kialakulásában (Gebauer et al., 2014).

A PNC-k létét feltételező elméletek nemcsak azért népszerűek, mert magyaráznák a mért szabad ion aktivitásból származó eltéréseket a különböző oldatösszetételek esetén, hanem mert a molekulaklaszterek szerkezete könnyen összefüggésbe hozható az amorf fázisokban megfigyelhető rövidtávú rendeződésekkel, nemcsak ACC (Mergelsberg et al., 2020), de pl. amorf kalcium-foszfát (ACP) fázisok esetén is (lásd: ún. Posner-klaszterek; Betts és Posner, 1974; Mancardi et al., 2017). Az elmélet viszont alapvetéseivel vitatja a CNT teljes keretrendszerét (pl.: monomer-monomer addíciót), és a nukleációs reakció kinetikájának CNT-vel történő leírását (pl.: a J_{nukl} használhatóságát) (Gebauer et al., 2014).

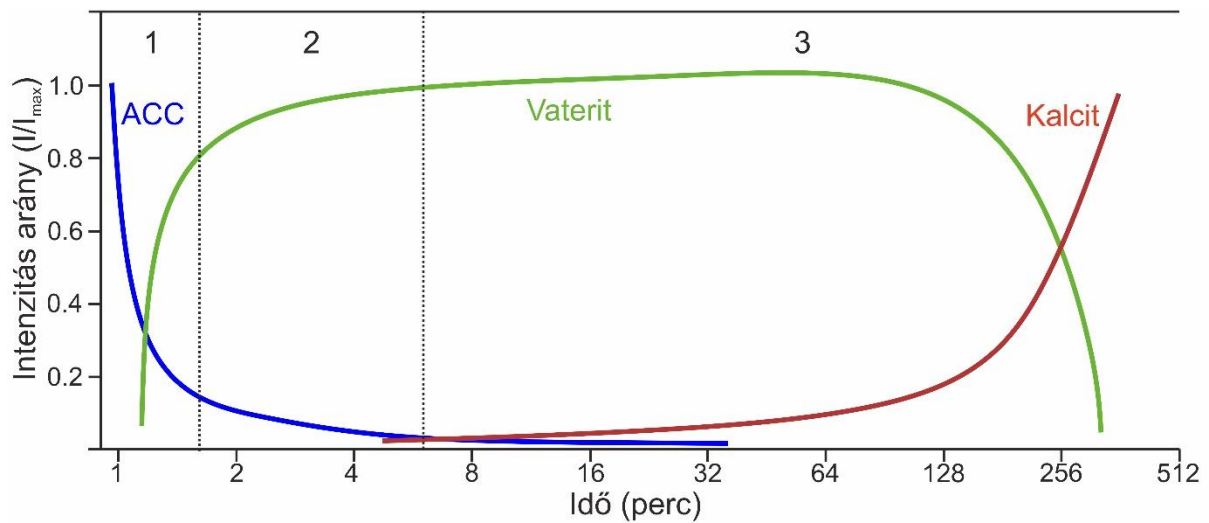
A PNC-k léte és szerepe manapság azonban erősen vitatott, az elmélettel kapcsolatban több ellentmondás is felvetődött. A kutatások kezdeti szakaszában felvetődött, hogy a PNC-k méretükből adódóan akár TEM módszerekkel is láthatóak (Pouget et al., 2009). A kísérletek megismétlése és az eredmények újraértékelése után ez azonban nem valószínű. A Pouget et al. (2010) által crio-TEM-mel észlelt objektumok valószínűleg a mikroszkóp objektívlencséjének nagymértékű defókuszáltságából ($> 2,5 \mu\text{m}$) adódtak (Smeets et al., 2017). Henzler et al., (2018) a gyakorlatban és molekuladinamikai számításokkal is újra elvégezte Gebauer et al. (2008) kísérleteit, miközben a nukleáció folyamatát röntgenabszorpciós módszerekkel (XANES) is vizsgálták. Eredményeik szerint a nagyméretű (1-2 nm-es) PNC-k csak nagyon ritkán fordulnak elő, az oldatban a Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionpárok a dominánsak, továbbá a képződő PNC-k nagyon rövid ideig maradnak fenn (metastabil fázisok), és jelenlétük csak a $\sigma=1$ érték körül számottevő (Henzler et al., 2018; Liu et al., 2020).

A PNC-k jelentőségét vitató kutatások nem kifejezetten a Ca - CO₃ polimerizáció lehetőségét vetik el, inkább arra hívják fel a figyelmet, hogy a polimerizáció az oldaton belüli szételegyedés után indul meg, az a csíráképződéshez kapcsolódó folyamat (Jin et al., 2021). Wallace et al. (2013) titrálási kísérletek példájából kiindulva, részben molekuladinamikai számításokra alapozva közli, hogy amint nő az oldaton belüli $a[\text{Ca}^{2+}]$, az oldat metastabil állapotba kerül. Ebben az állapotban a $a[\text{Ca}^{2+}]$ további növekedésének (vagy kis termális fluktuációk) hatására az oldaton belül spinodális szételegyedés megy végbe: egy nagyobb $a[\text{Ca}^{2+}]$ és $a[\text{CO}_3^{2-}]$ értékekkel jellemezhető, „sűrűbb” (ún. *dense liquid phase* – DLP) és egy hígabb oldat különül el. A polimerizáció és a nukleáció a DLP-n belül megy végbe. A Wallace et al. (2013) által posztulált jelenségeket figyelte meg Ca-foszfát fázisok képződése esetén Jin et al. (2021) *in situ* TEM vizsgálatokkal, munkájában hangsúlyozva, hogy a polimerizáció elkerülhetetlen a nukleációhoz, a polimerizáció során kialakuló molekulák (szpecieszek) azonban nem egyensúlyi fázisok (nem tartoznak hozzájuk specifikus konfigurációk és lokális minimum értékek a ΔG_{form} függvényen).

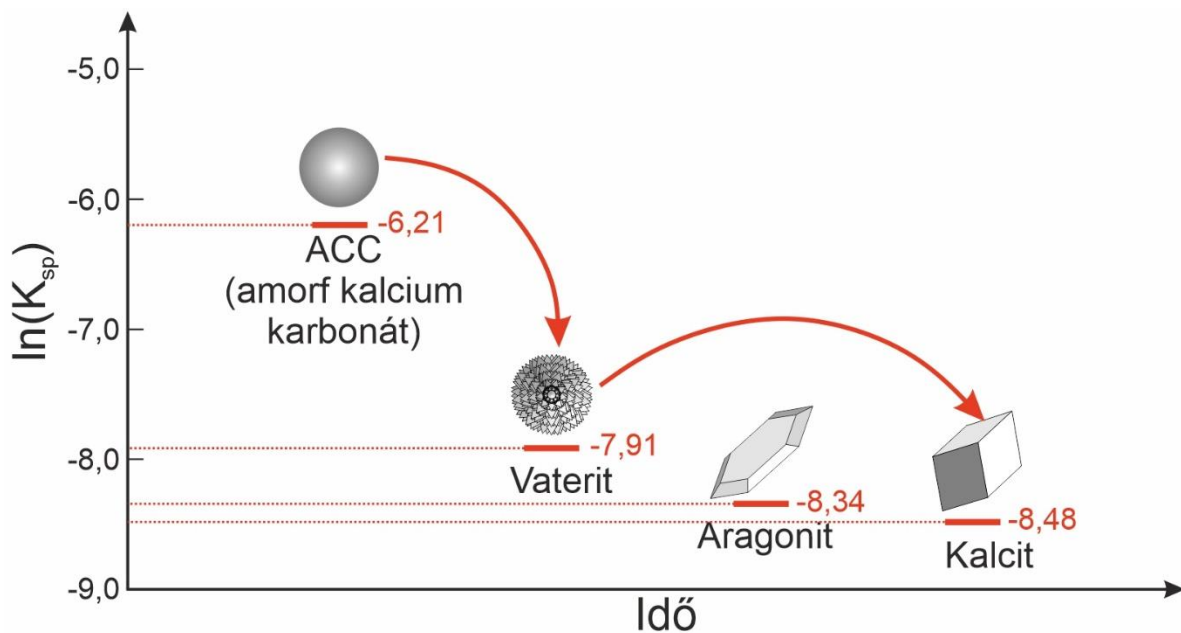
A CaCO₃ szintézis során megjelenő legelső szilárd fázis jellemzően az ACC. A szintézis reakciók során megfigyelt polimorfok szempontjából kritikus a reakcióidőtartama. Rodriguez-Blanco et al. (2011) XRPD diffraktogramokon, Bots et al. (2012) SAXS/WAXS mérésekre alapuló diagramokon mutatja be, hogy hirtelen több tízszeres σ_{Kalcit} érték elérése esetén az oldatban először ACC szemcsék képződnek, amelyek néhány perc alatt átalakulnak vaterit kristályokká, majd azok kb. egy óra alatt átalakulnak kalcitkristályokká. A szerzők az ACC → vaterit és a vaterit → kalcit átalakulás során kapcsolt visszaoldódás és újrakiválás (CDRP) folyamatát valószínűsítik (10. ábra és 11. ábra). A CDRP az Ostwald-féle fázisszabálynak megfelelő, amikor a legnagyobb K_{sp} értékkel jellemezhető fázis válik ki legelőször, majd alakul át alacsonyabb K_{sp} értékkel jellemezhető fázissá.

Szisztematikus, az egyedi szemcséket megfigyelő *in situ* TEM vizsgálatok szerint néhányszoros σ_{Kalcit} érték esetén a nukleáció során ACC, vaterit és kalcit szemcsék is képződtek, hosszabb távon (néhány óra alatt) azonban az Ostwald-érés során az ACC és vaterit szemcsék folyamatosan visszaoldódtak, idővel a vaterit és kalcit, majd végül csak a kalcit szemcsék voltak stabilak (Nielsen et al., 2014).

A CaCO₃ szintézis során az oldószerként használt H₂O-nak központi szerepe van. Amennyiben az ACC → vaterit → kalcit átalakulási folyamatot megszakítjuk (akadályozzuk az átalakulást vagy megszüntetjük a H₂O reakcióközeget), szintézisünknek más és más végterméke lesz, az átalakulási folyamat más és más stádiumát figyelhetjük meg.



10. ábra – Szilárd CaCO_3 fázisok átalakulása vizes oldatban Bots et al. (2012) SAXS/WAXS eredményei alapján. A kalcitra nézve többszörösen túltelített oldatban először ACC szemcsék jelennek meg (1. fázis), amelyek percekben belül vaterit kristályokká alakulnak (2. fázis). Az átalakulás visszaoldódás és újrakristályosodás révén megy végbe. Az így képződött vaterit szemcsék néhány óráig stabilak, majd szilárd fázisú átalakulás során kalcitkristályokká alakulnak (3. fázis).



11. ábra – Szilárd CaCO_3 fázisok oldhatósági állandója ($\ln(K_{sp})$), összehasonlítva egymással, valamint a CaCO_3 kristályosodás folyamata Bots et al. (2012) eredményei alapján. A CaCO_3 nukleáció és kristályosodás során először az ACC jelenik meg, amely néhány perc alatt visszaoldódás és újrakiválás útján vaterit, majd kalcitkristályokká alakul. A jelenség megfeleltethető az ún. Ostwald-féle fázisszabálynak.

3.3. Nukleáció különböző felületeken

Heterogén nukleációnak nevezzük azt a folyamatot, amely során az elsőrendű fázisátalakulás olyan közegben megy végbe, ahol jelen van valamilyen szilárd felület (legyen az geológiai terminológiával élve szerves vagy szervetlen anyag), és a kristálycsírák ezen a felületen képződnek. A jelenlévő felület (szubsztrát) alapvetően befolyásolja a nukleáció folyamatát. Általánosan elmondható, hogy:

$$\Delta G_{ex}^{Hom} > \Delta G_{ex}^{Het} \quad (11. \text{ egyenlet})$$

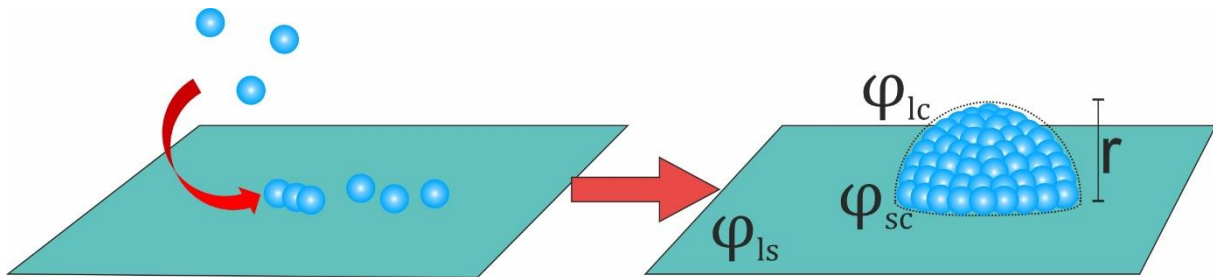
Ahol ΔG_{ex}^{hom} a homogén nukleációhoz szükséges szabadentalpia, ΔG_{ex}^{het} pedig a heterogén nukleációhoz szükséges szabadentalpia. A heterogén nukleáció folyamata tehát termodinamikailag kedvezőbb, mint a homogén nukleáció (De Yoreo et al., 2013).

Az 11. egyenlettel leírt jelenség alapja, hogy a szilárd felületen az egyes monomerek (ionok) könnyen megkötődnek, adszorbeálódnak a szubsztrát felületén, így a fázishatár létrehozása is könnyebb. A folyamat kvantitatív jellemzésekor figyelembe kell vennünk a szubsztrát és oldat (φ_{Is}), az oldat és nukleusz (φ_{Ic}), valamint a szubsztrát és nukleusz (φ_{sc}) viszonyában a felületi feszültség értékeit. Ezeket a tényezőket egy φ kifejezésben összegezzük az 12. egyenlet szerint (De Yoreo et al., 2013; De Yoreo et al., 2015).

$$\varphi = \varphi_{Ic} - h(\varphi_{Is} - \varphi_{sc}) \quad 12. \text{ egyenlet}$$

Ahol h a szubsztrát és a nukleusz felületarányától függő érték (Hu et al., 2012).

A heterogén nukleáció során feltételezzük, hogy a szubsztrát felülete merev, valamint, hogy a homogén nukleációval félgömb alakkal jellemezhető nukleusz jelenik meg a csíráképző felületen. A nukleusz kritikus méretét ebben az esetben a félgömb sugarával jellemezzük, ami értelemszerűen csökkenti a nukleációhoz szükséges ΔG_{nukl} értéket, az azonos körülmények között történő homogén nukleációhoz viszonyítva (12. ábra; De Yoreo et al., 2013).



12. ábra – A heterogén nukleáció folyamata De Yoreo et al. (2013) alapján. A nukleációs folyamat ebben az esetben egy adszorpciós folyamattal kezdődik, a kritikus méretet a felületen képződő új fázis félgömbjének a sugara reprezentálja.

Ahogy azt a 12. egyenlet kifejezi, a szubsztrát topográfiája alapvetően befolyásolja a heterogén nukleáció folyamatát. A topográfia alatt ebben az esetben nem elsősorban a szubsztrát reliefje értendő (pl.: kristályos fázis esetén a síkfelületek, növekedési lépcsők elhelyezkedése), de a szubsztrát felület atomisztikus szerkezete, a reaktív felületek (pl.: ligandumok, extra töltéssel rendelkező felületek) elhelyezkedése, és a teljes felülethez viszonyított felületarányuk. Ennek megfelelően a heterogén nukleáció során központi kérdés a szubsztrát és a képződő kristálycsíra közötti kapcsolat jellege. Ezt a kapcsolatot három (tudománytörténetileg egymásból kifejlődő) csoportba szokás sorolni (Sommerdijk és de With, 2008):

- a.**, epitaxiálisan kapcsolt,
- b.**, elektrosztatikusan kapcsolt, valamint
- c.**, templáción alapuló viszonyra.

Az epitaxia jelenségét először Frankenheim (1836) írta le NaNO_3 - kalcit fázisok között, de Royer (1928) végzett rendszeres kutatásokat a jelenséggel kapcsolatban és fektette le az alapvetéseket. Epitaxiális kapcsolat esetén a kristályos szubsztrát felületen az új kristályos szilárd fázis valamilyen kedvezményezett kristálytani orientáció szerint képződik, amelynek oka a két fázis adott (hkl) indexű lapjainak szerkezete közötti illeszkedés (vagy kismértékű eltérés) (Royer, 1928).

Az élőlények által indukált és mediált ásványképződési folyamatok (röviden: biomineralizációs folyamatok) vizsgálata vetette fel a lehetőségét annak, hogy az élőlény szerves anyaga szintén felületként szolgál az egyes kristályok nukleációjához, növekedéséhez. Ebben az esetben a kapcsolat a szubsztrát szerves anyag és a szilárd fázis között Coulomb-erőn vagy valamilyen másodrendű kötésen alapul (Archibald és Mann, 1993; Aizenberg et al., 1999).

A korai elképzelések szerint pl. a sejtek felületén a reaktív területek, ligandumok periodikus, hexagonális szimmetriájú elhelyezkedése miatt preferált egyes baktérium sejtek felületén a kalcit megjelenése más kristályos CaCO_3 formákkal szemben (Schultze-Lam et al., 1992). E folyamat során a „szerves anyag” egyfajta mintaként szolgál a képződő ásványnak, megszabva azzal a szilárd anyag méreteit, vagy akár a képződő polimorf jellegét is.

Későbbi vizsgálatok rávilágítottak arra, hogy a Schultze-Lam et al. (1992) által felvázolt folyamat ennél valószínűleg összetettebb (Gal et al., 2016). Például amennyiben a kötő helyek periodikus elrendeződése indukálná a kalcit kiválást, szerves anyag felületén nem képződne és nem maradhatna fenn ACC, ami ellentmond a megfigyeléseknek (Addadi et al., 2003; Garvie et al., 2022). Valamint a szubsztrát felületét merevnek, a szerkezetét pedig változatlanak tekintő elképzelés szintén nem egyezik a megfigyelésekkel (Sommerdijk és de With, 2008; Quigley et al., 2009). Ezeknek a megfigyeléseknek hatására alakult ki a templált nukleáció elmélete, ahol a szubsztrát és a képződő fázis kölcsönösen hatnak egymásra és módosítják egymás felületi szerkezetét (Cooper et al., 1998).

A heterogén nukleációs folyamatok geológiai aspektusát jelentik a kőzetek μm szélességű repedéseiben végbemenő cementációs folyamatok (Diazdakowicz et al., 2019), vagy akár ásványok között, elsősorban rétegszilikátok (csillámok vagy agyagásványok) között (esetleg azok rétegeközi tereiben) végbemenő nukleációs folyamatok (Fodor et al., 2020; Lee et al., 2021). A dolgozat tematikája szempontjából a rétegszilikátok, elsősorban szmektit ásványok fontosak, így a továbbiakban a szmektit felületén, rétegeközi terében lejátszódó ionadszorpciós, ionasszociációs és nukleációs folyamatokra koncentrálok.

4. Az agyagásványok szerkezeti jellemzői és tulajdonságaik

4.1. Az agyagásványok szerkezeti jellemzői

Az agyagásványok a rétegszilikátok csoportjába tartoznak, és mivel szerkezetileg és összetételileg változatosak, definíciójuk komplex. Fontos tulajdonságuk, hogy leggyakrabban kis szemcsemérettel ($< 2\mu\text{m}$) jellemezhetőek, valamint egyes ásványfajaik sajátos reológiai tulajdonsággal rendelkeznek (pl.: vízzel érintkezve plasztikusan formálhatók, egyes fajaik tixotróp tulajdonságokat mutatnak).

A rétegszilikátok, így az agyagásványok legalapvetőbb szerkezeti egységei a tetraéderez és oktaéderez poliéderekből álló kationrétegek, ezért a rétegszilikátok rendszertanát a tetraéderez (T) és oktaéderez (O) rétegek egymáshoz képesti viszonyaiból és arányaikból vezethetjük le. A tetraéderez rétegen belül a központi kation (T_I) döntően Si^{4+} , alárendelten Al^{3+} vagy ritkábban Fe^{3+} , amit 4 db O^{2-} anion vesz körbe. A tetraéderez esetén 3 db O^{2-} ion egy síkban van (bazális O^{2-} ionok), amelyeken keresztül az egyes tetraéderezek kapcsolódnak egymással. Ezáltal a tetraéderez rétegen belül a $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraéderez hatszögletes elrendeződést alkotnak. A tetraéderez réteg, más néven sziloxán réteg, $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2-}$ összegképlettel jellemezhető.

A tetraéderez réteg negatív töltéstöbbletét egy oktaéderez réteg egyenlíti ki. Az oktaéderez (O_I) pozícióban leggyakrabban Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} vagy Mg^{2+} , ritkábban Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} vagy Ti^{4+} kation található. A központi O_I kationt 6 db O^{2-} ion veszi körül (ezeket részben $(\text{OH})^-$ anionok helyettesíthetik), az egyes oktaéderezek pedig él-él kapcsolatban állnak egymással. Az oktaéderez kapcsolódásuk révén, hasonlóan a tetraéderez réteghez, hatszöges elrendeződést mutatnak. Az oktaéderez réteget tekintve egy elemi cellában 6 db oktaéder található, amennyiben minden O_I kationpozíció betöltött, akkor trioktaéderez, ha az elérhető 6 kationpozícióból csak 4 betöltött, akkor dioktaéderez rétegszilikátról beszélhetünk. Továbbá, az $(\text{OH})^-$ anion elhelyezkedése szerint megkülönböztetünk *cisz*- és *transz* orientációs oktaéderezeket.

Az egyes $[TO]$ rétegegységeken belül a tetraéderezek a csúcsaikon lévő apikális O^{2-} anionokkal kapcsolódnak az oktaéderezekhez. A tetraéderez és oktaéderez rétegek kapcsolódásának modulációja szerint megkülönböztetünk

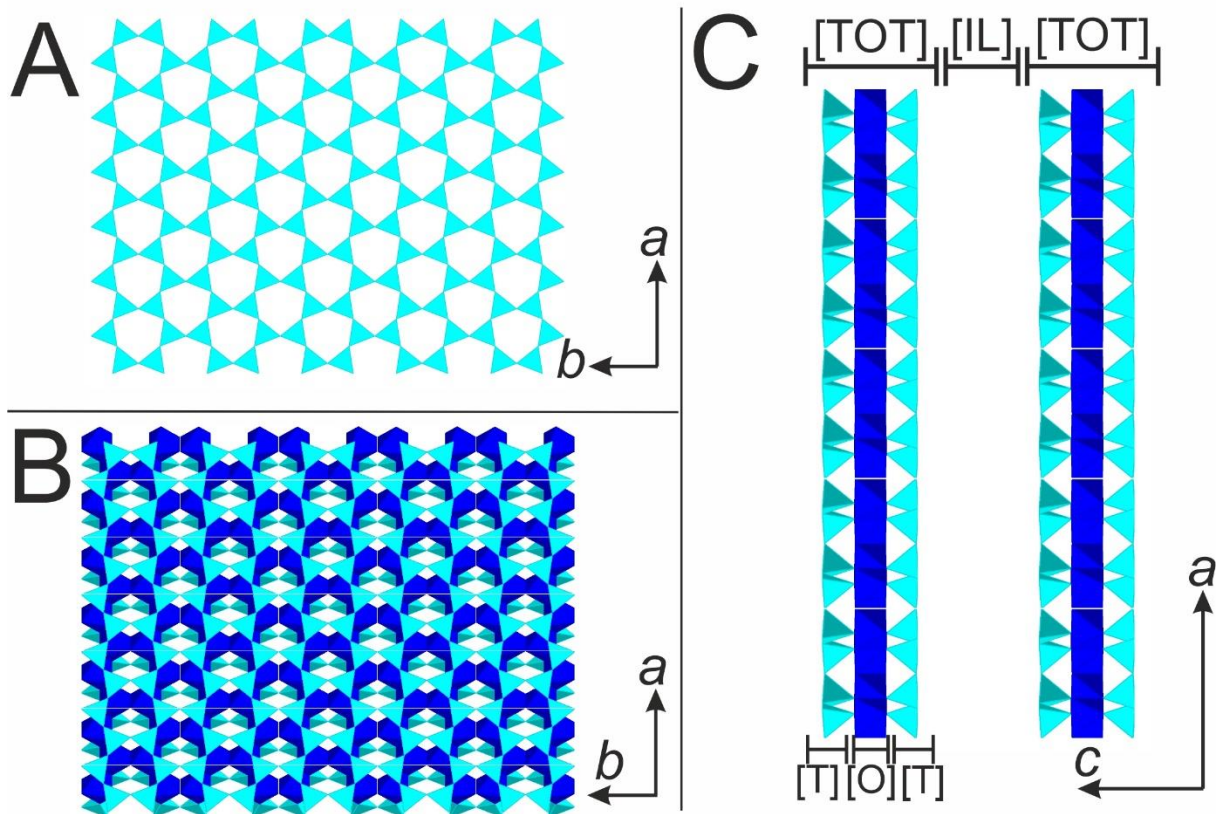
- 1:1 $T:O$ aránnyal jellemezhető, kétrétegű rétegszilikátokat (ún. TO rétegszilikátok, pl.: kaolinit, szerpentinit);
- 2:1 $T:O$ aránnyal jellemezhető háromrétegű rétegszilikátokat (ún. TOT rétegszilikátok, pl.: illit, montmorillonit);

- 2:2 $T:O$ aránnyal jellemezhető négyrétegű rétegszilikátokat (ún. $TOTO\dots$ rétegszilikátok, pl.: kloritok).

Mivel a dolgozatban a 2:1 TO aránnyal jellemezhető ásványok fontosak, azokon belül is a szmektit agyagásványok, a továbbiakban ezeknek az ásványoknak a tulajdonságaival foglalkozom részletesebben. A TOT rétegszilikát esetén egy oktaéderes (O) koordinációjú kationréteget két tetraéderes (T) koordinációjú réteg határol. A TOT rétegeken belül a T_1 és T_2 kationsíkokban az apikális O atomok mindkét oldalon az O_1 réteg irányába mutatnak. A névadó réteges szerkezet a $TOT\dots$ egységek ismétlődésével épül fel (13. ábra, Brigatti et al.; 2006).

A rétegszilikátok esetében a TOT rétegek általában negatívan töltöttek (kivéve a talk és a pirofillit esetében). A negatív töltés oka a különböző kationpozíciókban bekövetkező ionhelyettesítés, így a T_1 pozícióban a $T_1^{4+} \rightarrow T_1^{3+}$ helyettesítés, az O_1 pozícióban az $O_1^{3+} \rightarrow O_1^{2+}$ helyettesítés, illetve a főleg az O_1 pozícióban gyakori vakanciák. A helyettesítésekből fakadó töltéstöbblet (ún. rétegtöltés) mértéke a szmektitek esetén a -0,2-től -0,6-ig terjed (szerkezeti formulára vagy fél elemi cellára vonatkoztatva). A rétegtöltés kompenzálására a TOT rétegek közé kationok épülnek be (X^{n+}), stabilizálva a $[TOT]_1X_1[TOT]_2X_2\dots$ szerkezetet. A beépülő ionok elsősorban alkálifémek és alkáliföldfémek (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , stb.), illetve azok különböző mértékben hidratált formái. A szmektit ásványokban a rétegek közötti kationok nem kompenzálják a rétegtöltést teljes mértékben, emiatt az egyes ásványszemcsék heterogén eloszlású (elsősorban a peremi részekben jelentkező) töltéstöbblettel rendelkeznek.

A $[TOT]_1X_1[TOT]_2X_2\dots$ szerkezeten belül az egyes TOT egységek atompozíciói nem illeszkednek pontosan a c -tengely mentén a következő TOT egységek atompozícióhoz, így egy rendezetlen, ún. turbosztratikus szerkezetet építenek fel. A turbosztratikus szerkezet következménye a SAED felvételeken a diszkrét, de gyűrűs intenzitásmaximumok megjelenése. A rétegek közötti rendezetlenség hidratálási és szárítási ciklusok révén csökkenthető (Kis et al., 2016).



13. ábra – A szmektit ásványok szerkezete Brigatti et al. (2006) alapján. (A) A tetraédeses $[T]$ réteg a $[001]$ irányból. A tetraédeses rétegen belül a $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraéderek hatos gyűrűket alkotnak. (B) A tetraédeses és oktaédeses rétegek egymáshoz képesti viszonya a $[001]$ irányból. (C) A tetraédeses $[T]$ és oktaédeses $[O]$ rétegek TOT együttese, valamint az ezek között kialakuló rétegeközi tér $[IL]$ a $[010]$ irányból nézve.

4.2. A szmektit agyagásványok viselkedése elektrolit oldatokban

A szmektit ásványok legsajátságosabb tulajdonsága a rétegeközi térben zajló ionadszorpcióra, kationcserére, illetve a duzzadásra való hajlamuk (ezek mellett a felületükön is végbemehetnek ionadszorpciók folyamatok, ezek azonban más ásványoknál is előfordulnak). A szmektit kationcserére és duzzadásra való a hajlamát a TOT rétegek felépítése (pl. $(\text{OH})^-$ csoportok mennyisége és elhelyezkedése) és az $[IL]$ térben lévő kationok jellege határozza meg. A szmektitre jellemző réteges szerkezet fennmaradását az extra töltésekkel rendelkező TOT egységek között fellépő taszító (Coulomb-) erő és vonzó, van der Waals (vdW) kölcsönhatások közötti egyensúly eredménye (Güven, 2009).

A duzzadás a rétegeközi térbe beépülő alkálifém és alkáliföldfém ionok méretéből és hidratáltságából fakad. A duzzadás során az egyes TOT egységek egymástól eltávolodnak, ezen folyamatok egyik leggyakrabban alkalmazott indikátora (a kémiai összetétel és a H_2O tartalom

megváltozásán túl) a $d_{(001)}$ rácssíktávolság változása. A szmektit kationcsere képessége, valamint a folyamat kinetikája régóta és napjainkban is intenzíven tanulmányozott téma. Bár a dolgozat terjedelmét meghaladja a kationcsere folyamatok részletes áttekintése, a szmektit ásványok viselkedésének jobb megértése érdekében Whittaker et al. (2019) munkáját érdemes kiemelni. Atomi felbontású, kis elektrondózisú TEM, valamint *krio*-TEM technikákat ötvöző munkájukban a rétegek közötti térben végbemenő hidratált $K^+ \rightarrow Na^+$ kationcserét vizsgálták. Eredményeik szerint az izomorf kationhelyettesítés <1 ms időtartam alatt végbemegy, ami elég gyors folyamat ahhoz, hogy megakadályozza a [TOT] rétegek vdW erők által okozott összeesését vagy a Coulomb-erők általi delaminációját.

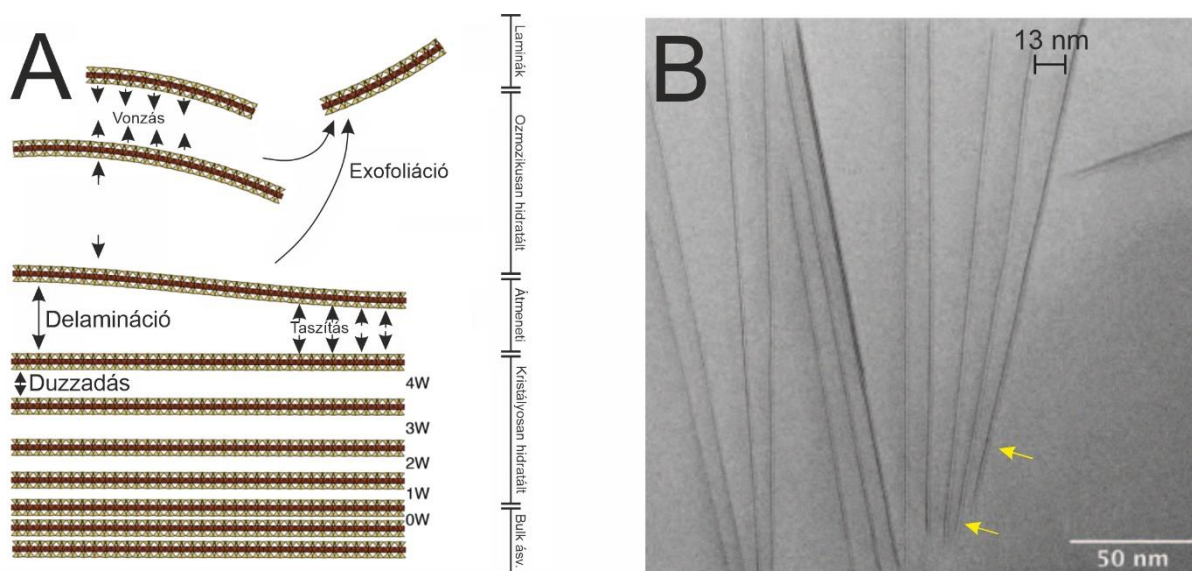
Az elektrolit oldatokban az agyagásványok duzzadásának folyamatát az oldatban lévő $a[X^{n+}]$ és $a[Z^{m-}]$ értékek, valamint az oldószer $a[H_2O]$ arányai szabják meg. A duzzadás (és delamináció) általános folyamatát homoionikus elektrolit oldatokba helyezett szmektit példáján mutathatjuk be, a jelenség vizsgálata során nagy I_{NaCl} értékkel jellemezhető elektrolit oldatból indulunk ki.

Egyensúlyi helyzetet feltételezve az oldat és a szmektit összetétele között, az [IL] réteg Na^+ ionokkal telített. Norrish és Quirk (1954) korszakos munkája szerint 1 M NaCl ($I_{NaCl}=0,83$) oldatban a Na-montmorillonit az egyensúlyi állapot elérése után a rétegek közötti Na^+ -kationok mellett 1 réteg H_2O molekulát tartalmaz. Amennyiben az oldatban a NaCl koncentráció csökken (az $a[H_2O]$ nő), a d_{001} érték diszkrét értékek szerinti növekedést mutat, mivel a rétegek közötti térben a Na^+ ionok mellé egyre több H_2O molekula lép be. Ekkor a szmektit kristály ún. kristályos hidratált állapotban van, a rétegek közötti térben a H_2O molekulák között rendeződés figyelhető meg (Tester et al.; 2006) (14A ábra).

Amennyiben az I_{NaCl} -t tovább csökkentjük, a d_{001} érték diszkrét értékek szerint növekszik, egészen 0,25 M NaCl ($I_{NaCl}=0,23$) koncentrációig, ahol a d_{001} érték ugrásszerűen megnő ($20 \text{ \AA} \rightarrow 40 \text{ \AA}$) (Norrish és Quirk; (1954). A 0,25 M NaCl koncentráció alatt ($I_{NaCl} < 0,23$) a H_2O molekulák rétegek közötti térben történő adszorpcióját ozmotikus folyamatok hajtják, a d_{001} érték növekedése folyamatos, a reakció végére pedig a szilárd fázis egy sajátos, „ozmotikusan hidratált” állapotot ér el (Luckham és Rossi, 1999). Ebben az állapotban a szmektit [TOT] egységeinek delaminációja oly mértékű lehet, hogy a d_{001} érték akár 280 \AA -öt is elérhet (Svensson et al., 2013), a [TOT] rétegek között a H_2O molekulák gyenge rendezettséget mutathatnak (a rendezettség az I_{NaCl} -vel növekszik, a d_{001} értékkel fordítottan arányosan csökken) (Dzas et al., 2015, Whittaker et al., 2022).

Alacsony I érték esetén a szerkezet akár önálló $[TOT]_1^{n-}$ lamellákká is széteshet (Gilbert et al., 2015). Az ozmotikusan hidratált állapotot általában egyértékű kationokhoz és alacsony I

értékhez kötik, *krio*-TEM vizsgálatok alapján azonban kétértékű kationokkal is elérhető ez az állapot (Tester et al., 2006). Gilbert et al. (2015) *krio*-TEM vizsgálatokkal látványosan bemutatták, ahogy alacsony *I*-vel jellemezhető NaCl oldatokban a szerkezet egyes $[TOT]_1^{n-}$ egységekké delaminálódik, az egyes lamellák között akár több 10 nm-es távolság is mérhető (14B. ábra).

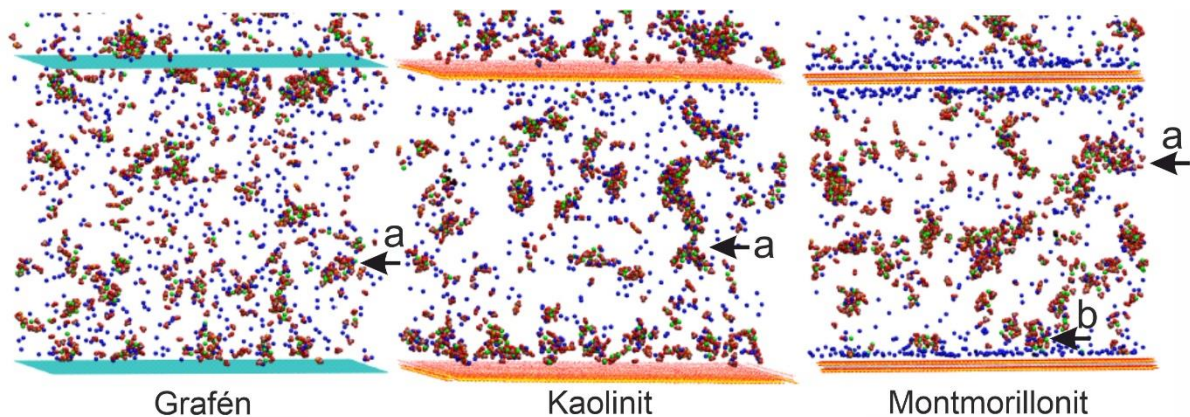


14. ábra – Szmektit viselkedése elektrolit oldatokban. (A) Szmektit duzzadása és delaminációja, valamint a folyamat köztes állapotai az adszorbeált vízmolekulák mennyiségének (W) függvényében (Whittaker, et al., 2022 alapján). (B) Szmektit *krio*-TEM BF felvétele $I_{NaCl}=0,4$ oldatban. A szmektit lamellák alacsony *I*-vel jellemezhető oldatban egymástól eltávolodnak (delaminálódnak), két $[TOT]$ egység között pedig néhány 10 nm távolság is lehet (Gilbert et al., 2015).

Gilbert et al. (2015) eredményei kapcsán Fodor et al. (2020) felvetették, hogy a delaminálódott szmektit lamellái közötti térben a töltéstöbblettel rendelkező lamellák sajátos reakciótérfigatot képeznek. Ebben a térfogatban Ca^{2+} és $(CO_3)^{2-}$ tartalmú oldatok esetén a szmektit lamellák felülete elősegítheti az ionok/ionasszociációk adszorpcióját, így erősen befolyásolja a szilárd $CaCO_3$ fázisok képződését.

Mindezek vizsgálatára Fodor et al. (2020) molekuladinamikai számításokat végeztek, eredményeik szerint a Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- és $(CO_3)^{2-}$ tartalmazó oldatban $[CaCO_3]_n^{m+}$ molekulaklaszterek képződtek, a korábban a témában végzett hasonló szimulációknak megfelelően (Demichelis et al., 2011). Amennyiben a szimulált reakcióteret két $[TOT]_1^{n-}$ egységből álló szmektit lamella határolta, a képződő $[CaCO_3]_n^{m+}$ molekulaklaszterek a töltött felületeken megkötődtek (15. ábra). Ha az oldatban számottevő Mg^{2+} kation volt jelen (a Mg:Ca arány 1:4 ill. 1:5 volt), a képződött $[Ca - Mg - CO_3]_n^{m+}$ klaszterek mérete csökkent, valamint

a töltéskiegyenlítésre használt Na^+ ionok könnyebben megkötődtek a szmektit felületén, mint a $[\text{Ca} - \text{Mg} - \text{CO}_3]_n^{m+}$ klaszterek. Bár a szimulációk nem futottak elegendő ideig ahhoz, hogy a szilárd fázisok nukleációját is megfigyelhessék (néhány száz ns szükséges lehet ehhez; Lee et al., 2021), azonban a $[\text{CaCO}_3]_n^{m+}$ és $[\text{Ca} - \text{Mg} - \text{CO}_3]_n^{m+}$ molekulaklaszterek megkötődése arra enged következtetni, hogy a szmektit felülete nagyban elősegítheti a karbonátásványok nukleációját.

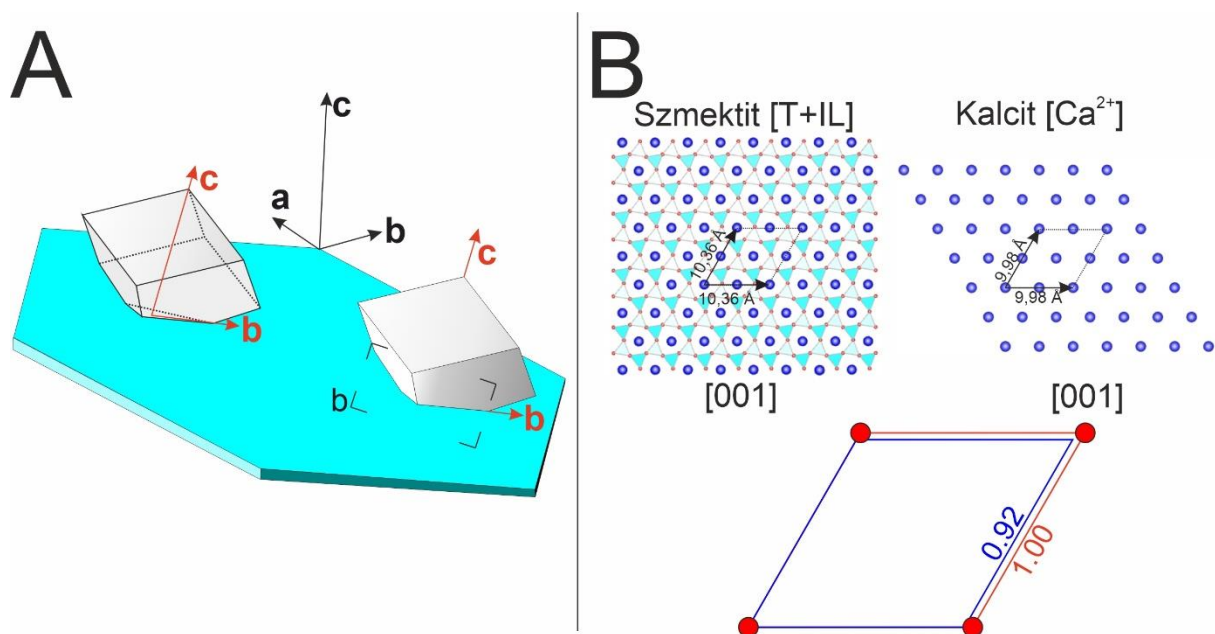


15. ábra – CaCO_3 heterogén nukleációs folyamatok grafén, kaolinit és szmektit (montmorillonit) felületeken Fodor et al. (2020) molekuladinamikai számításai alapján (kivágott képek a szimulációkból, 30 ns reakcióidő után). A Ca^{2+} és CO_3^{2-} ionok az oldatokban molekulaklasztereket alkotnak (**a** nyilak), a klaszterek a reakció előrehaladtával a szubsztrát felületén megkötődnek (**b** nyíl). A szmektit felülete a klaszterek megkötésében jóval hatékonyabb, mint a kontrollként használt neutrális töltésű grafén és eltérő töltésű kaolinit felületek.

A Fodor et al. (2020) által felvázolt kísérleti összeállításokhoz hasonló esetet vizsgált Lee et al. (2021) *in situ* nagyfelbontású röntgenreflexiós (GISAXS) módszerekkel, valamint molekuladinamikai számításokkal. Esetükben azonban az elektrolit oldatban Rb^+ , I^- és Cl^- ionok voltak, míg a töltött felületet két muszkovit ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) kristály (001) lapja képviselte. Eredményeik szerint a vizsgált ionok komplexei adszorbeálódnak a muszkovit felületein, majd (a szimulációs eredmények szerint kb 20 ns múlva) megjelennek az első kristálycsírák a szubsztrát felületén. Bár az oldatban Cl^- és I^- anionok is jelen vannak, csak RbI kristályok képződnek a muszkovit felületén. A szerzők hangsúlyozzák, hogy ennek a kizárólagosságnak az oka a muszkovit {001} lapjának (a sziloxán réteg), valamint a RbI {111} lapjának rácsállandói közötti kis eltérés, valamint az így könnyedén létrejövő epitaxiális kapcsolat. Ezek alapján tehát a muszkovit tetraéderes rétege „mintaként” szolgál a RbI kristályok képződéséhez, templált nukleáció által elősegítve azok kizárólagos képződését a RbCl kristályokkal szemben.

Xu et al. (2018) hasonló epitaxiális kapcsolatot vélt felfedezni a biotit {001} (a sziloxán réteg) valamint a kalcit {001} lapja között. A kapcsolat alapja, hogy a biotit rétegeközi K^+ kationpozíciói közel azonosak a kalcit {001} lapjának Ca^{2+} kationpozícióival, a két poligon közötti oldalarány 1:0,92 (16. ábra). Megfigyeléseik szerint kizárólag kalcitkristályok képződtek a biotit felületén. A kalcitkristályok **c**-tengelye pedig merőleges volt a biotit {001} lapjára. Eredményeik alapján feltételezik, hogy ez az orientációs kapcsolat, valamint a rácsparaméterek közötti kis eltérés elősegítheti a polimorf szelekciót (vagyis, hogy az egyéb amorf és kristályos polimorfok helyett csak egyféle kristályos forma képződik), így a közvetlen kalcitképződést, továbbá elősegíthetik az Mg^{2+} -kationok beépülését a kalcit szerkezetébe.

Mivel a biotit és a szmektit sziloxán rétegének topológiája nagyon hasonló, Fodor et al. (2020) és Xu et al. (2018) eredményei alapján a szmektit is szubsztrátként működhet a $CaCO_3$ nukleáció és elsősorban a kalcitképződés során, a biotit felülethez hasonlóan elősegítve az Mg^{2+} -kationok beépülését a kalcit szerkezetébe.

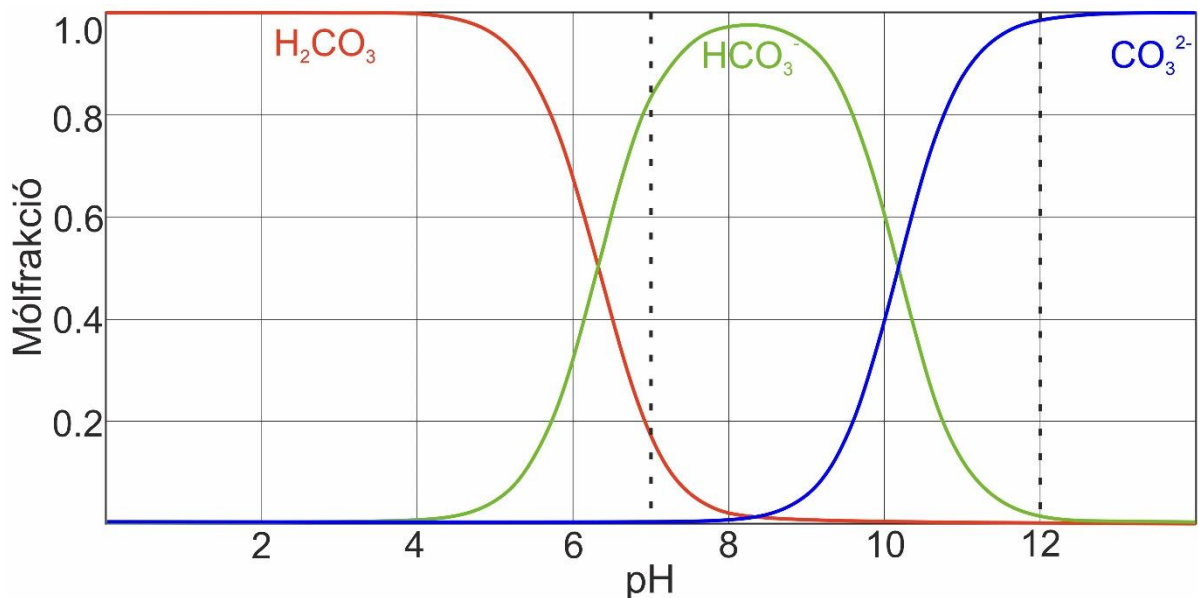


16. ábra – A szmektit és a kalcitkristályok közötti lehetséges epitaxia alapja Xu et al. (2018) alapján. **(A)** Szmektit felületén megjelenő kalcit. A két ásvány a $(001)_{\text{szmektit}}$ és $(001)_{\text{kalcit}}$ lapok szerint érintkezik egymással. **(B)** A szmektit tetraédes rétege [T] és a rétegeközi térben található kationok [IL] topológiája, összevetve a kalcit Ca^{2+} kationjai által alkotott hexagonális alráccsal. Az $[IL]_{\text{szmektit}}$ rétegben található kationok, valamint a $[Ca^{2+}]_{\text{kalcit}}$ ionok topológiája nagyon hasonló, az egyes kationpozíciók által kijelölt cella éleinek aránya 1,00:0,92.

5. CaCO₃ fázisok képződése Mg²⁺ és (PO₄)³⁻ ionok jelenlétében

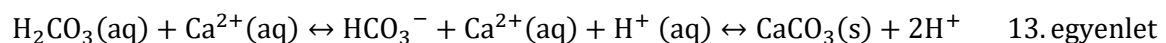
5.1. Oldott Mg²⁺ ionok hatása a CaCO₃ polimorfok képződésére

Az 1. egyenlet alapján nyilvánvaló, hogy a szilárd CaCO₃ fázisok képződését elsősorban a közegre jellemző, aktuális $a[\text{Ca}^{2+}]$ és $a[\text{CO}_3^{2-}]$ értékek határozzák meg. E két ion aktivitása közül a (CO₃)²⁻-ion (különösen annak egyes protonált formái) mutat(nak) nagyobb változékonyságot. A különböző (CO₃)²⁻ szpecieszek mólfrakció eloszlását a pH függvényében a 17. ábra mutatja be. A szilárd CaCO₃ képződés pH tartományának alsó határát (kb. pH 7) lényegében a HCO₃⁻ dominanciája jelöli ki a H₂CO₃(aq) forma felett, felső határát (kb. pH 12) pedig a Ca(OH)⁺ ionok dominánssá válása jelöli ki a szabad Ca²⁺ ionok felett (lásd: szaggatott vonalak a 17. ábrán).



17. ábra – Az egyes karbonát szpecieszek mólfrakciójának eloszlása a pH függvényében. A CaCO₃ nukleáció a szaggatott vonalakkal határolt pH tartományban megy végbe.

A vizes oldatból történő szilárd CaCO₃ vegyületek képződésének általános reakcióegyenletét a 13. egyenlet mutatja be.



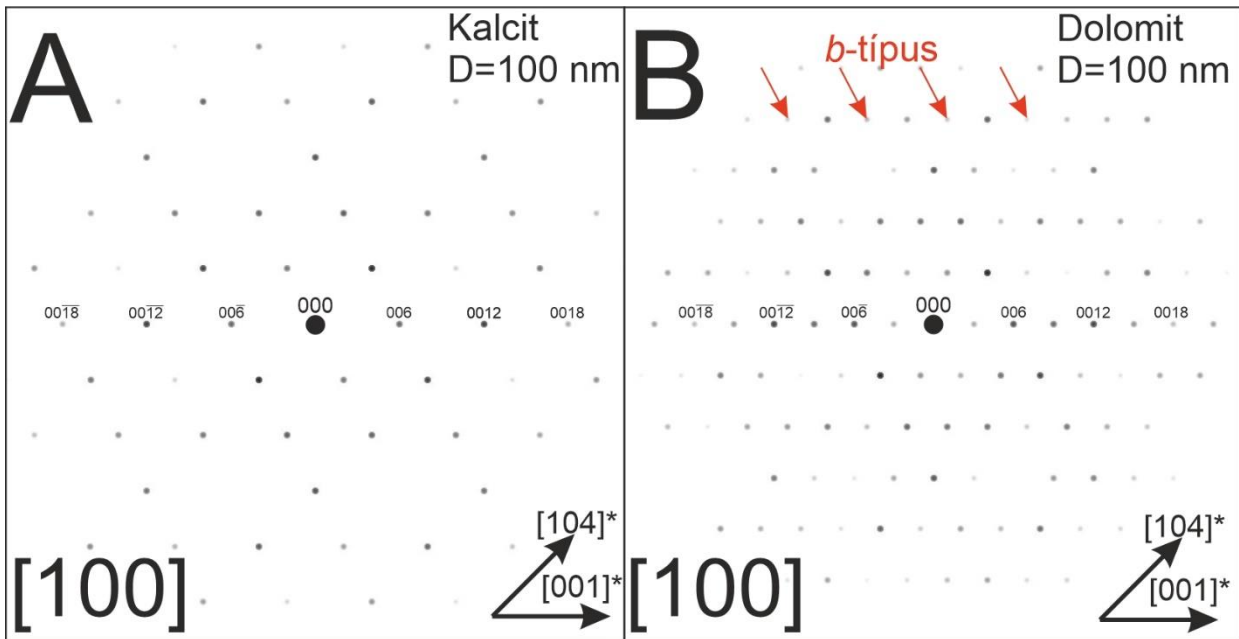
A 13. egyenletben a H₂CO₃(aq) elsősorban légzésből, vagy a légköri CO₂ tartalom részleges beoldódásából származik. Mind a 17. ábrán, mind pedig a 13. egyenletből is látszik, hogy a CaCO₃ kiválása szempontjából felszíni körülmények között az elsődleges tényező a

H_2CO_3 (aq) eltűnése a rendszerből és ezzel a pH eltolódása a 7 – 12 tartományba. Az eliminálás abiogén úton általában viszonylag lassabb kigázósodással (pl.: turbulens áramlásokhoz köthetően) mehet végbe, vagy időarányosan hatékonyabban a fotoszintézis útján (Dittrich és Obst, 2004).

Természetes körülmények között, vizes oldaton belül nem csak Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ szpecieszek vannak jelen, hanem egyéb ionok is, legfőképp Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -kationok és Cl^- -, NO_3^- -, $(\text{SO}_4)^{2-}$ -, $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionok. A fent említett ionok közül lényegében bármelyik adszorbeálódhat a képződő karbonátásványok felületén, a legnagyobb hatást a karbonátásványok képződésére a Mg^{2+} -, $(\text{PO}_4)^{3-}$ - és $(\text{SO}_4)^{2-}$ -ionok gyakorolják. A dolgozat további részében az előbbi kettőre koncentrálok.

A karbonátásványok esetén a Ca^{2+} -ion helyére beépülő kationok leggyakrabban alkáliföldfémek, illetve a *d*-mező bizonyos elemei (elsősorban Fe^{2+} és Zn^{2+}). Amennyiben szélső értékeket tekintünk, és a Ca^{2+} -kationt teljes mértékben valamilyen más kation helyettesíti, sajátos szabályt figyelhetünk meg. Ha a szerkezetbe a Ca^{2+} -kation ionrádiuszánál kisebb rádiuszú kation épül be, az ásványfaj tércsoportja a kalcitához hasonlóan $R\bar{3}c$ lesz. Amennyiben a szerkezetben a Ca^{2+} -kation ionrádiuszánál nagyobb rádiuszú kation van jelen, az ásványfaj szimmetriája az aragonitra jellemző lesz (*Pmcn* tércsoport).

Szintén előfordulhat, hogy a kationpozícióban nem egy, hanem kétféle kation foglal helyet, $\text{A}^{2+}_x\text{B}^{2+}_{1-x}\text{CO}_3$ képlettel jellemezhető fázist alkotva. Ilyen „kevert” összetételek esetén a tiszta fázis szimmetriája redukálódik, ennek jellemző példája a kalcit (CaCO_3) – dolomit $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ „szilárd elegy” esete. A dolomit esetében a Mg^{2+} - és Ca^{2+} -kationok a *c*-tengelyre merőlegesen váltakozó kationsíkokat alkotnak, emiatt a *c*-típusú csúszósík megszűnik, a kalcitra jellemző $R\bar{3}c$ tércsoport $R\bar{3}$ -ra redukálódik. A szimmetriaredukció eredménye, hogy a különböző diffrakciós felvételeken a dolomit esetében, a kalcitra is jellemző, az ún. Wenk-féle nomenklatúrában *a*-típusúnak nevezett reflexiók ($00l=6n$) mellett extra, ún. *b*-típusú ($00l=3n$) reflexiók is megjelennek (18. ábra; Wenk et al., 1991 alapján). A szimmetriaredukció elméletileg egyéb módszerekkel, pl. rezgési spektroszkópiával is érzékelhető. Így pl. Raman spektrumok esetén a $810 - 830 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban egy kis intenzitású csúcs jelenik meg a dolomitban, amely a kalcitban hiányzik (Perrin et al., 2016).



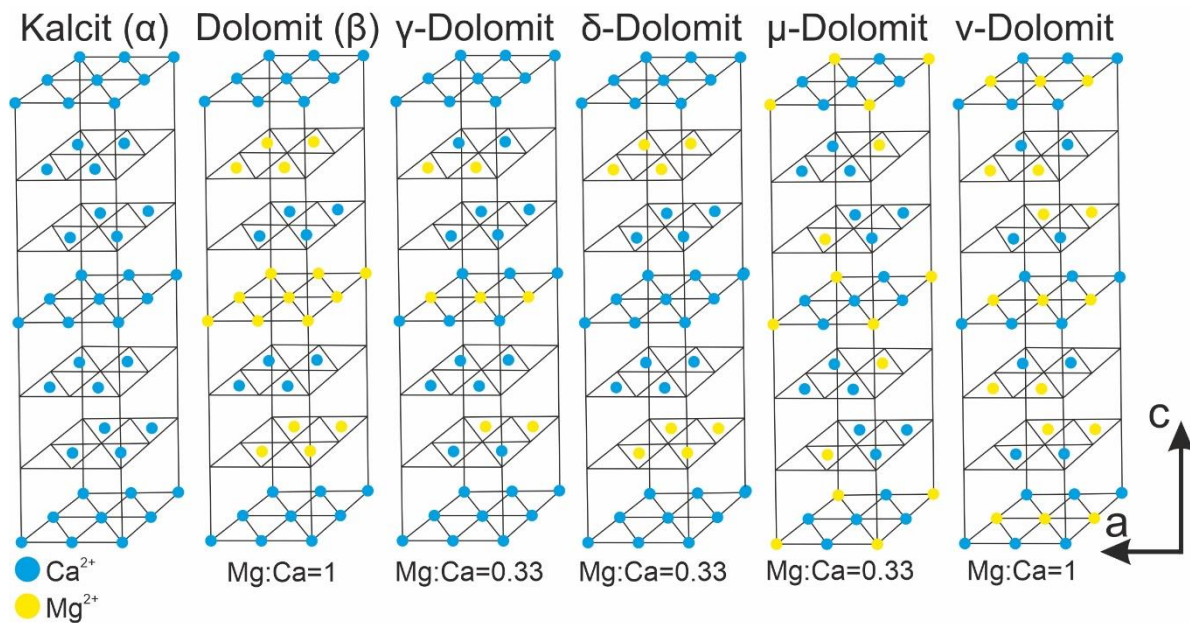
18. ábra – (A) Kalcit és (B) dolomit számított elektrondiffrakciós felvétele a megkülönböztetésre alkalmas [100] irányból. Mivel a dolomit szerkezetében a kizárólag Ca^{2+} - és Mg^{2+} -kationokat tartalmazó síkok váltakoznak a [001] irány mentén, a dolomit szimmetriája alacsonyabb a kalciténál. A szimmetriaredukció eredményeként dolomit kristályokban a kalcit esetében is megjelenő, ún. *a*-típusú reflexiókhoz képest extra, *b*-típusú reflexiók (piros nyilak) jelennek meg. A számításokat JEMS szoftverrel végeztem, 100 nm vastag kristályokon, a dinamikus szórás figyelembevételével.

A kalcit szerkezetébe a Mg^{2+} -ionok elméletileg korlátlan mértékben be tudnak épülni mindaddig, amíg a Mg-tartalom nem éri el az 50 mol%-ot (ún. kalcit – dolomit szilárd elegységmodell) (Goldsmith és Graf, 1958; Bischoff et al., 1985; Gregg et al., 2015; Perrin et al., 2016). A Mg-tartalom beépülésének érzékeny indikátora a $d_{(104)}$ rácstávolság folytonos változása a $d_{(104)}^{\text{kalcit}} = 3.03 \text{ \AA}$ és $d_{(104)}^{\text{dolomit}} = 2.86 \text{ \AA}$ között (Zhang et al., 2010; Floquet et al., 2020).

Amennyiben a $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ helyettesítés mértéke csekély (<4 mol%), kis Mg-tartalmú kalcitkristályról beszélhetünk (*low magnesian calcite* – LMC), ha a helyettesítés mértéke nagy (4 mol% < x < 35 mol%), a fázist nagy Mg-tartalmú kalcitnak (*high magnesian calcite* – HMC) nevezzük. Előfordulnak extrém mértékű helyettesítések is (35 mol% < x < 50 mol%), ekkor a fázisra a nagyon nagy Mg-tartalmú kalcit (*very-high magnesian calcite* – VHMC) megnevezést alkalmazzuk. Amennyiben a Mg:Ca kationarány 1:1 körüli, de a szerkezetben nem alakulnak ki az alternáló kationsíkok, hanem a Ca^{2+} -és Mg^{2+} -kationok egymáshoz képest véletlenszerűen helyezkednek el, a fázist Gregg et al. (2015) alapján nagyon nagy Mg-tartalmú kalcitnak (*very high magnesian calcite* – VHMC) nevezzük.

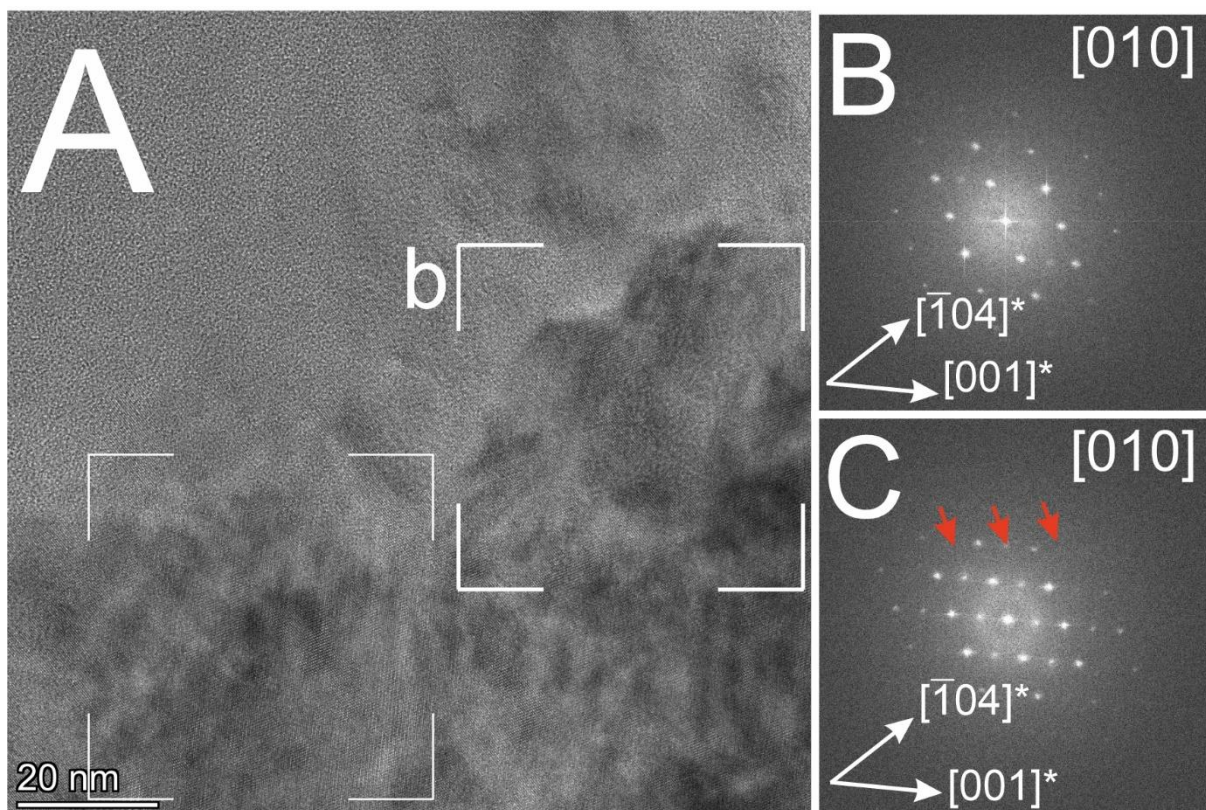
Ezek a konvencionális elnevezések és megkülönböztetések bizonyos esetekben azonban érvényüket veszítik. Így például a Ca^{2+} -és Mg^{2+} -kationok rendeződése nem feltétlenül csak 1:1

körüli Ca:Mg aránynál fordul elő, már kb. 30 mol% MgCO_3 tartalomnál is megfigyelhetőek a klasszikus dolomit rendeződéssel rokonítható Mg^{2+} - Ca^{2+} kationrendeződések. Ezeket a rendeződéseket, szerkezeteket Wenk et al. (1991) foglalta össze, és bár a lehetséges rendeződések részletes bemutatása meghaladja e dolgozat terjedelmét, az egyes szerkezeti módosulatokat az 19. ábra foglalja össze.



19. ábra – A kalcit és dolomit, valamint a különböző Ca-gazdag dolomit szerkezetek Wenk et al. (1991) alapján. A dolomittal (β szerkezet) rokonítható kationrendeződések Mg:Ca=0.33 kationaránynál is kialakulnak.

A „protodolomit” esetén az utóbbi néhány évben szintén felmerültek a fázis szerkezetét illetően kérdések. Ezek eredményei szerint a protodolomitnak definiált szemcséken belül kis, néhány nm^3 nagyságú térfogatban is kialakulhatnak kalcitra és dolomitra jellemző rendeződések (miközben a kétféle szerkezet között teljesen koherens marad a kristályrács), azonban az Mg/Ca arány kisebb, mint a sztöchiometrikus dolomitra jellemző érték (Meister et al., 2019). Ezeket a fázisokat a rutinszerűen alkalmazott XRPD és elektronmikroszkopos elemzések alapján protodolomitnak definiálhatnánk, valójában nanoméreteken mozaikos Mg-kalcit (ahol a Mg^{2+} -kationok elhelyezkedése véletlenszerű) és dolomit doménekből épülnek fel (20. ábra) (Pósfai et al. 2020).



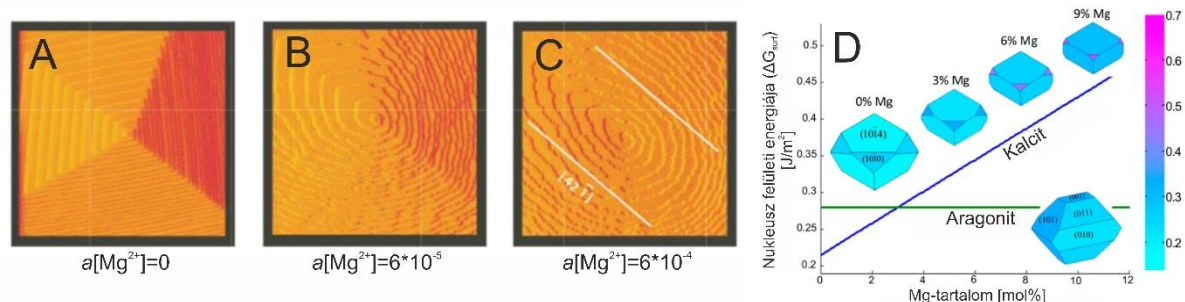
20. ábra – (A) Édesvízi környezetből származó Mg-kalcit szemcse HRTEM képe (B) és (C) a jelzett területekről készített FFT-kel. (B) A *b*-típusú reflexiók hiánya jelzi, hogy az Mg^{2+} - és Ca^{2+} -kationok nem rendeződnek a szerkezetben. (C) A *b*-típusú reflexiók (piros nyilak) megjelenése a dolomitszerű Mg^{2+} és Ca^{2+} kationrendeződés kialakulását jelzi. Egy nagy Mg-tartalmú kalcit szemcsén esetén is, viszonylag kis távolságon belül kialakulhat dolomitszerű rendeződés a kristályrács torzulása nélkül (Meister et al., 2019).

A klasszikus felfogás szerint a Mg^{2+} -kationok beépülése a kalcit szerkezetébe elvileg korlátlanul lehetséges, mindaddig, amíg a Mg/Ca kationarány el nem éri az 1/1 értéket (Perrin et al., 2016). Továbbá jól ismert, hogy a rendezett dolomit K_{sp} értéke alacsonyabb, mint a tiszta kalcit K_{sp} értéke ($K_{sp}^{dolomit}=10^{-17,09}$; $K_{sp}^{kalcit}=10^{-8,48}$), ebből az következne, hogy amennyiben a reakcióközegben van szabad Mg^{2+} -kation, úgy a $CaCO_3$ nukleáció során dolomit, vagy legalábbis Mg-tartalmú kalcitkristályok akadálytalanul keletkeznének, és ezek lennének a stabil fázisok (Bénézeth et al., 2018).

A kísérleti megfigyelések azonban a rutinszerűen alkalmazott termodinamikai számítások eredményeit nem támasztják alá (Land, 1998). Kísérleti megfigyelések alapján a Mg^{2+} -kationok jelenlétében, felszíni viszonyok között történő $CaCO_3$ nukleáció esetén a kalcit helyett az aragonit lesz a domináns polimorf, és a Mg^{2+} -kationok nem épülnek be a $CaCO_3$ szerkezetébe. A jelenség magyarázata, hogy az Mg^{2+} -kationok akadályozzák a kalcit egyes lapjainak növekedését. Ennek egy látványos példáját mutatja be Davis et al. (2000; 2004) *in*

situ AFM-mel végzett kísérlete, amely során különböző $a[\text{Mg}^{2+}]$ értékek mellett figyelték meg a kalcitkristály spirális növekedését, kalcit szubsztrát $\{104\}$ lapján. Eredményeik szerint minél nagyobb volt az oldatban az $a[\text{Mg}^{2+}]$ érték, a képződő kalcitkristály spirális növekedésének sebessége bizonyos irányokba, annál inkább lelassult, míg pl. a $[42\bar{1}]$ irány mentén az Mg-mentes növekedési sebességhez hasonló maradt, így az Mg^{2+} -kationok megnyúlt növekedési formát eredményeztek (21. ábra A-C).

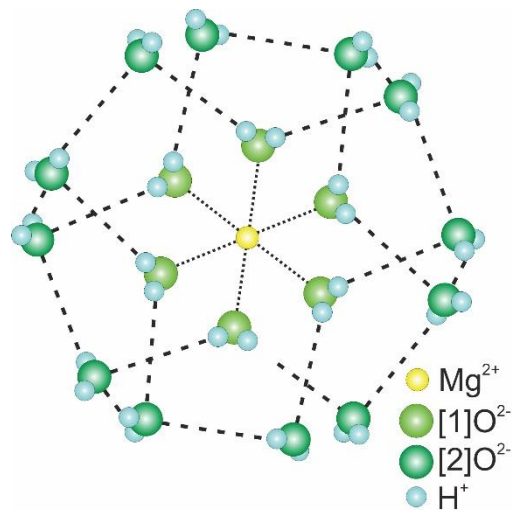
A Mg^{2+} -kationok a kalcitkristályok adott lapjain történő szelektív adszorpciója és növekedést akadályozó szerepe már a nukleáció után közvetlenül érvényesül. Termodinamikai számítások szerint az oldatból homogén úton képződő kalcitkristály az oldatban növekvő $a[\text{Mg}^{2+}]$ érték esetén a ΔG_{surf} érték növekedése miatt egyre instabilabbá válik, az Ostwald-érés során könnyebben visszaoldódik. Ezzel szemben, mivel az aragonit szerkezetébe a Mg^{2+} -kationok nem (vagy csak nagyon korlátozottan; Boon et al. 2020) képesek beépülni, nem befolyásolják az aragonit egyensúlyi alakját (21. D. ábra; Sun, 2015).



21. ábra – A kalcit növekedése Mg-tartalmú oldatokban. (A-C) Az $a[\text{Mg}^{2+}]$ növekedése szelektíven akadályozza a különböző kalcit lapok növekedését, ettől a növekedési forma megnyúlttá válik (Davis et al., 2004). (D) A beépülő Mg^{2+} -kationok módosítják a kalcit – Mg-kalcit egyensúlyi alakját, csökkentve ezzel a stabilitását és elősegítve a visszaoldódását. Ezzel szemben az aragonit szerkezetébe csak nem, vagy nagyon korlátozott mértékben képes a Mg^{2+} beépülni, az aragonit stabilitása nem változik az $a[\text{Mg}^{2+}]$ függvényében (Sun et al., 2015).

Az oldott Mg^{2+} -kationok Mg-kalcit nukleációt és növekedést inhibitáló hatásának alapja a Mg^{2+} -kationok erősen hidratált állapota. DFT vizsgálatok szerint vizes oldatban egy Mg^{2+} -kation körül a kation nagy töltéssűrűsége miatt kettős hidrátburok alakul ki, a belső hidrátburkot 6 H_2O molekula alkotja, míg a külső hidrátburok esetén 12 H_2O molekula, amelyek H-hidak révén kapcsolódnak a belső hidrátburokhoz (Markhman et al., 2002; 22. ábra). A kétszeres hidratált állapot miatt a Mg^{2+} -kationok solvatációs energiája mintegy 60%-kal nagyobb, mint a Ca^{2+} -kationoké, ezzel együtt a $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ komplexek esetén a Mg^{2+} -kationok nettó töltése $\text{Mg}^{1,18+}$ -ra redukálódik (Bock et al., 1994). A nagyméretű hidrátburok, valamint a redukált töltés

miatt a $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]$ komplexek nem képesek beépülni a képződő kalcit szerkezetébe (Xu et al., 2013).



22. ábra – A $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ ionok körül kialakuló kétszeres hidratburok. A belső hidratburkot alkotó 6 db H_2O molekulához ($[1]\text{H}_2\text{O}$) 12 db H_2O molekula ($[2]\text{H}_2\text{O}$) kapcsolódik H-hidak révén (Bock et al., 1994) alapján.

Amennyiben a Mg^{2+} -kation nem hidratált komplex állapotban van, pl.: a nukleáció formamid (Xu et al., 2013) vagy etanol oldatban (Fang et al., 2021) zajlik, esetleg egyéb oldott ion (pl.: S^{2-} vagy $(\text{SiO}_4)^{4-}$) csökkenti a Mg^{2+} kation hidratált állapotát (Fang és Xu, 2022), úgy lehetséges a Mg^{2+} -kationok beépülése a kalcit szerkezetébe. A S^{2-} anionok szerepét a geológiai folyamatok során különösen hangsúlyosnak szokás feltételezni (lásd: reflux dolomitosis; Warren, 2000).

Az oldott ionok szerepe mellett szintén elterjedt elmélet a biológiailag indukált (elsősorban szulfátredukáló baktériumokhoz kötődő) Mg-kalcit, dolomitképződés. A különböző baktériumok közreműködését és az extracelluláris összetevők (EPS) szerepét elsősorban sabkha környezetben vizsgálták, ahonnan a több esetben jellegzetes, súlyzó (*dumbbell*) alakú Mg-kalcit, HMC, dolomit szemcséket írtak le (van Lith et al., 2003; Bontognali et al., 2010). A biológiailag indukált Mg-kalcit/dolomitképződést favorizáló elméletek szerint a szulfátredukció önmagában elősegíti a Mg-kalcit/dolomitképződést, mivel a $a[\text{SO}_4^{2-}]$ permanensen alacsony, de segíti az $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]$ komplexek dehidratációját, a $(\text{SO}_4)^{2-} \rightarrow (\text{SO}_3)^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-}$ redukció pedig az oldat alkalinitását növeli (Meister, 2013). Továbbá a baktériumok felületén jelenlévő reaktív ligandumok elősegítik a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -kationok adszorpcióját és a különböző karbonátfázisok sejtfelületen történő heterogén nukleációját (Bontognali et al., 2010).

Azonban a laboratóriumi körülmények között végzett kísérletek, amelyek a sabkha környezetben végbemenő biológiailag indukált Mg-kalcit/dolomitképződést próbálták vizsgálni, legalábbis ellentmondásos eredményekre jutottak. A kísérletek során nem minden esetben képződtek Mg-kalcitkristályok, még ritkább esetben pedig dolomit szemcsék (Paulo et al., 2020).

A reaktív, töltéssel rendelkező felületek szerepét hangsúlyozza Kralj és Vdovic (2000) és Liu et al. (2019) munkája, akik montmorillonit, valamint illit és montmorillonit ásványokat használtak fel abiogén kalcit, valamint Mg-kalcit, „protodolomit” szintézisükhöz. Jelenlegi ismereteim szerint összesen e két publikáció foglalkozik behatóan kísérleti úton a dolgozatom lényegi kérdéseivel, így szükségesnek gondolom a két publikációban közölt kísérletek és eredmények részletesebb ismertetését.

Kralj és Vdovic (2000) kísérletükben 0,01 M CaCl_2 oldatot elegyítettek 0,02 M Na_2CO_3 oldattal pH 10 értéken (az elegyítés sebességét nem részletezik), olyan térfogat arányban, hogy a $\sigma_{\text{kalcit}}=5,5$ illetve $\sigma_{\text{kalcit}}=8,5$ érték legyen. A kísérletekhez csíráképző felületként kvarc, kaolinit, Ca-montmorillonit és Mg-montmorillonit kristályokat használtak fel. A csíráképző felületként szolgáló ásványok koncentrációja 0,02 g/L volt. A kristályosítási reakciók során a pH változását mérték az oldatokban, majd a képződött szilárd fázisokat FTIR módszerrel elemezték. Eredményeik szerint a (feltételezhetően gyors) elegyítés után, csíráképző felületek hiányában, 1200 s indukációs idő eltelte után a rögzített pH értékek szerint egyensúly állt be, az ekkor vett minták tanúsága szerint ennyi idő alatt vaterit ásványok képződtek. Ezzel szemben a Ca- és Mg-montmorillonit ásványok jelenlétében az indukációs idő lerövidült 700-900 s-ra (ez különösen hangsúlyos volt a Ca-montmorillonit ásvány esetében), valamint az FTIR spektrumok szerint kalcit ásványok képződtek (a cikkben spektrumokat nem mutatnak be).

A Liu et al. (2019) által végzett kísérletekben a felhasznált oldatok $a[\text{Mg}^{2+}] : a[\text{Ca}^{2+}]$ aránya 8:1 volt, ami leginkább diagenetikus pórúsvizekre jellemző érték (Deng et al., 2010). Kísérletük során a 0,01 M CaCl_2 és 0,08 M MgCl_2 tartalmú oldatkeverékhez adták a különböző agyagásványokat, majd egy éjszakán át tartó kevertetés után nem részletezett sebességgel adagolták hozzá a 0,02 M koncentrációjú Na_2CO_3 oldatot, mindaddig, amíg a két oldat térfogataránya el nem érte az 1:1 értéket. A szuszpenziókat 30 napig lezárva érlelték, az oldatok pH-ját és szervesetlen oldott C-tartalmát (DIC) 30 nap után mérték meg.

A szerzők a két oldat elegyítése után közvetlenül szabad szemmel is látható kiválást figyeltek meg, a harminc napos érlelés után pedig az oldatból vett mintákban nanokristályokból álló Mg-karbonát aggregátumokat azonosítottak.

A közölt EDX spektrumok tanúsága szerint a szilárd Mg-karbonát fázisokban a Mg:Ca arány 1:1 értékhez közeli, dolomitra jellemző érték volt. A mért $d_{104}=2,91$ Å rácssíktávolság a Mg-tartalmú kalcitra jellemző érték ($d_{104}^{\text{dolomit}}=2,86$ Å) (Floquet et al., 2020). Sem a SAED felvételeken, sem pedig a HRTEM felvételek FFT-jén nem figyeltek meg dolomitszerű rendezettség kialakulását jelző *b*-típusú reflexiókat. A közölt Raman-spektrumokon a T és L rácsrezgések 174 cm^{-1} és 298 cm^{-1} hullámszámoknál, míg a $(\text{CO}_3)^{2-}$ csoport szimmetrikus nyújtásához tartozó ν_1 sáv 1095 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg, amelyek közel esnek a rendezett dolomitra jellemző értékekhez (177 cm^{-1} ; 301 cm^{-1} ; 1098 cm^{-1} ; Perrin et al., 2016). Azonban a dolomitszerű rendeződéssel összefüggésbe hozható, 870 cm^{-1} – 890 cm^{-1} hullámszámtartományban megjelenő sáv szintén nem figyelhető meg a spektrumokon.

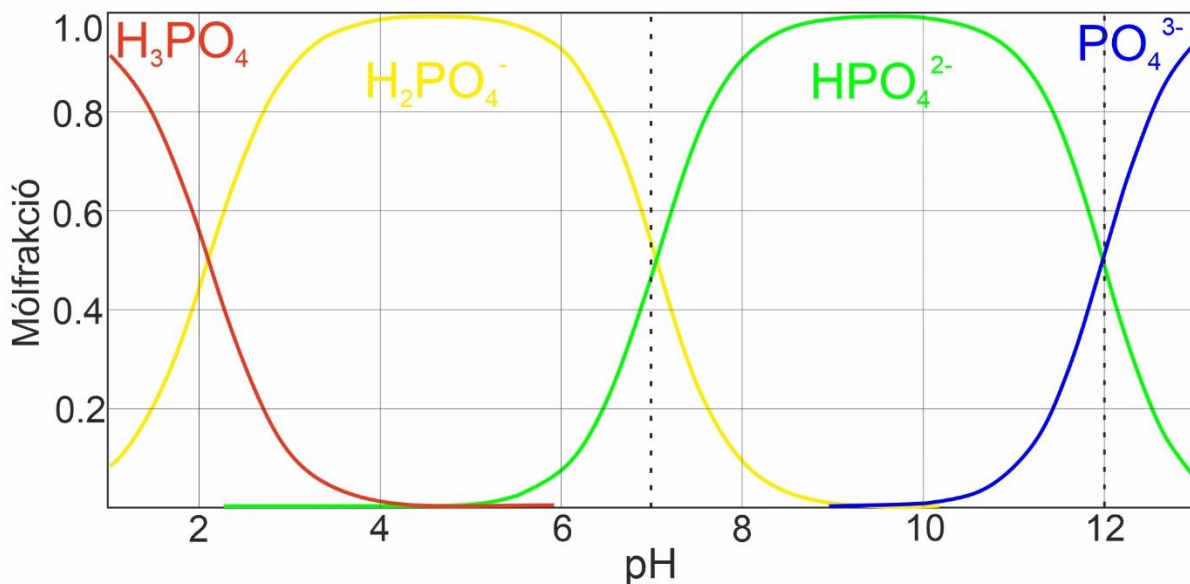
A közölt eredmények szerint a szerzők 30 nap érlelés után a Gregg et al. (2015) terminológiájának megfelelően VHMC szemcséket szintetizáltak illit ásványok jelenlétében (a szerzők az általuk szintetizált fázist „protodolomitnak” nevezik, Gregg et al. (2015) gyakorlatával ellentétben). Az oldatok szisztematikus monitorozásának hiányában azonban a fázisok képződésének folyamatáról kevés információt közölnek.

5.2. Oldott $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok hatása a CaCO_3 polimorfok képződésére

A földfelszíni, ún. kritikus zónában végbemenő CaCO_3 fázisok képződésének alapja az oldott CO_2 eltávozása különféle oldatokból, így a CaCO_3 fázisok megjelenése erősen kapcsolódik a közegben zajló fotoszintézishez. Mivel az oldott P egyike a bioproduktivitást alapvetően befolyásoló makronutrienseknek, kölcsönhatásba léphet/reagálhat a primer termelők fotoszintézise melléktermékének is tekinthető szilárd CaCO_3 fázisokkal.

Oldott formában a $(\text{PO}_4)^{3-}$ anionok a különböző alkálifém és alkáliföldfém ionokkal komplexet alkothatnak, ebben a formában pedig a pre-nukleációs és a kristálynövekedési szakaszban is befolyásolják a CaCO_3 fázisok képződését. Mivel az ortofoszfát szpecieszek $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionja tetraéderez, T_d molekulaszimmetriájú, a „hagyományos” megközelítés szerint közvetlenül nem képes beépülni a különböző kristályos CaCO_3 fázisokba. Kababya et al. (2015) szerint az ACC szemcsék gyors nukleációja esetén, a szemcséképződés és szemcsenövekedés során adszorbeálódó $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionok a szemcsék gyors növekedése miatt „csapdázódhatnak”, és beépülhetnek az ACC szemcsék szerkezetébe. Valószínű azonban, hogy ezek a „csapdázott” $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionok az ACC kristályosodás során újra az oldatba kerülnek.

A $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anion komplexképző képessége nagyban függ az anion protonáltóságától, a különféle protonált $(\text{PO}_4)^{3-}$ szpecieszek pH szerinti mólfrakció eloszlását a 23. ábra mutatja be. A 17. és a 23. ábra összevetéséből látható, hogy a CaCO_3 képződés szempontjából releváns tartományban a $(\text{HPO}_4)^{2-}$ forma a domináns, amely a természetes vizekben jelenlévő Ca^{2+} -ionokkal főképp CaHPO_4 (aq) komplexet alkot. Mivel a $\text{Ca}^{2+} - \text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$ reakció csökkenti az $a[\text{Ca}^{2+}]$ értéket, a komplexképződés miatt általános jelenség, hogy a szilárd CaCO_3 fázisok nukleációját a $\text{H}(\text{PO}_4)^{2-} - (\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok visszatartják, addig, amíg a $a[\text{Ca}^{2+}] : a[(\text{PO}_4)^{3-}]$ arány meg nem halad egy kritikus értéket. Szemben az 5.1. fejezetben tárgyalt Mg^{2+} -kationok különböző CaCO_3 polimorfok stabilitására gyakorolt hatásával az ortofoszfát szpecieszek csak részben befolyásolják a CaCO_3 fázisok polimorf szelekcióját, a prekursor vaterit fázis stabilitási ideje redukálódik (vagy meg is szűnik) (Zou et al., 2020).



23. ábra – A különböző protonált $(\text{PO}_4)^{3-}$ szpecieszek mólfrakció szerinti megoszlása a pH függvényében. A CaCO_3 kristályképződés pH tartományát a szaggatott vonalak jelölik ki, az ebből a szempontból releváns tartományban a HPO_4^{2-} szpecieszek a domináns.

Ha a CaCO_3 nukleáció végbement, a foszfát szpecieszek a CaCO_3 felületen történő adszorpciójukkal hatékonyan befolyásolják a kristálynövekedést (Dove és Hochella, 1992). Az ortofoszfát szpecieszek adszorpciók képességét alapvetően meghatározza az oldat pH-ja és annak következményei, így:

- a.,** a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anion protonáltsága (és a komplex képzése) és
- b.,** a CaCO_3 szemcsék felületi töltése és annak eloszlása.

Bár a CaCO_3 felületen történő P adszorpció intenzíven tanulmányozott terület (részben a foszfátherhelés csökkentése, részben a foszforkörforgás megismerése okán), a publikációk döntő része a kalcit felületen történő P adszorpciót vizsgálja, az egyéb CaCO_3 fázisok a szakirodalomban marginálisan jelennek meg. Ennek elsődleges oka, hogy azokban a környezetekben, ahol a P koncentráció számottevő és a P terhelés jelentős (talajok, édesvizek stb.), a kalcit a leggyakoribb karbonát ásvány. Épp ezért a fejezet további részei is a kalcit felületen történő $(\text{PO}_4)^{3-}$ adszorpció esetét vizsgálják.

A P adszorpcióját kalcit felületén kísérleti eredmények alapján Langmuir izotermával szokás közelíteni (Xu et al., 2014). Bizonyos megfigyeléseket (pl. az adszorpciók kísérletek végtermékeként megfigyelt Ca-foszfát fázisok koprecipitációját) azonban a Langmuir-féle modell nem magyarázza annak limitációi miatt (pl.: *sík* felülethez, *egy* réteg adszorbens kötődik). Sørensen et al. (2012) szisztematikus, kompetitív adszorpciók kísérletei a $(\text{PO}_4)^{3-}$ adszorpció esetén az adszorpciók izotermát finomítják, továbbá hangsúlyozzák, hogy a kalcit felületén történő P-adszorpció fő oka a szerkezeti illeszkedés, vagyis, hogy a $(\text{PO}_4)^{3-}$ anionban mérhető O-O távolság (2,45 Å) közel esik a CO_3^{2-} anionban mérhető O-O távolságokhoz (2,18 Å) (közelebb, mint pl. az $(\text{AsO}_4)^{3-}$ anionban mérhető O-O távolságokhoz). Amennyiben az oldatban Ca^{2+} ionok is jelen vannak, a szerkezeti illeszkedés miatt a $\text{CaHPO}_4(\text{aq})$ szpecieszek monodentát-binukleáris formában történő adszorpciója a legvalószínűbb ($\log(K_{\text{ads}})=2,69$).

A kalcit felületén történő P adszorpció vizsgálata során mind a Langmuir-féle modell, mind pedig a finomított modellek az adszorbeáló felület geometriáját jelentősen egyszerűsítik (legyenek azok összetettebb környezetbe beágyazva, pl. Sørensen et al. (2012) modellje a VisualMinteq programban, vagy CD-MUSIC modell a PHREEQC programban). Így a kristályalak modellezése során általában a konvencionális programok egyszerű geometriai alakokkal (kocka, gömb, henger, stb.) számolnak, továbbá a kristálylapok geometriáját, a lapok szerinti töltéseloszlást nem veszik figyelembe.

A kalcit felületi topográfiájának kitüntetett szerepére hívja fel a figyelmet Dove és Hochella (1992), akik SFM-el vizsgálták a kalcitkristályok növekedését Ca^{2+} , $(\text{CO}_3)^{2-}$ - és $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalmú oldatokban ($a[\text{CO}_3^{2-}] \gg a[(\text{PO}_4)^{3-}]$). Eredményeik szerint a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionok adszorpciója miatt a kalcit morfológiája megváltozik, az egyes lapok felülete egyenetlenné („*jagged*”) válik. A szerzők feltevései szerint az egyenetlen lapok kialakulásának oka, hogy a lapok találkozásánál lévő „könyökökön” (kinkeken) $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionok adszorbeálódnak, gátolva a lapok növekedését.

Az adszorpció folyamán kialakulhatnak szilárd Ca-foszfát koprecipitátumok a kalcit felületén. Ezeknek a koprecipitátumoknak a szerkezeti, de elsősorban összetételi

jellemzői változatosak és az aktuális pH értékre érzékenyek. Mivel legtöbbször amorfok, csoportosításuk alapja a szemcsék Ca/P aránya. Az amorf trikálcium-foszfát (TCP) (Ca/P=1,5) magasabb pH-n (9-11) képződik. Alacsonyabb pH-n (6-8) a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalmat helyettesítheti $\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$, egy szintén metastabil, Ca/P=1,15 aránnyal jellemezhető TCP₁ nevű fázist eredményezve. Az TCP₁ rövid idő alatt kristályos dikalcium-foszfáttá alakulhat (DCP), majd további átmenettel, Ca/P=1,66 aránnyal jellemezhető, kristályos hidroxil-apatittá ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ – HAp;) alakulhat. A DCPD → HAp átalakulásnak egy köztes állapota az TCP₂, amelynek Ca/P aránya 1,35-1,38 között változik (Combes és Rey, 2010).

6 A kísérletek célja és az alkalmazott módszerek

6.1 Célkitűzések

A vizsgálataim tárgyát a kristályos és amorf CaCO_3 fázisok képződésének folyamata képezte, csíráképző (heterogén) felületek jelenlétében és azok hiányában. Bár csíráképző felületként számtalan szerves és szervetlen anyag is felmerülhet, munkám során elsősorban a szmektit agyagásványnak a CaCO_3 fázisok nukleációjára gyakorolt hatását vizsgáltam. Mivel a természetes vizekben gyakran előforduló oldott komponensek a Mg^{2+} -ionok, valamint a $\text{H}(\text{PO}_4)^{2-}$ - $(\text{PO}_4)^{3-}$ ortofoszfát szpecieszek, a kísérletekben vizsgáltam e két ion hatását a szilárd CaCO_3 polimorfok homogén és heterogén nukleációs úton történő képződésére.

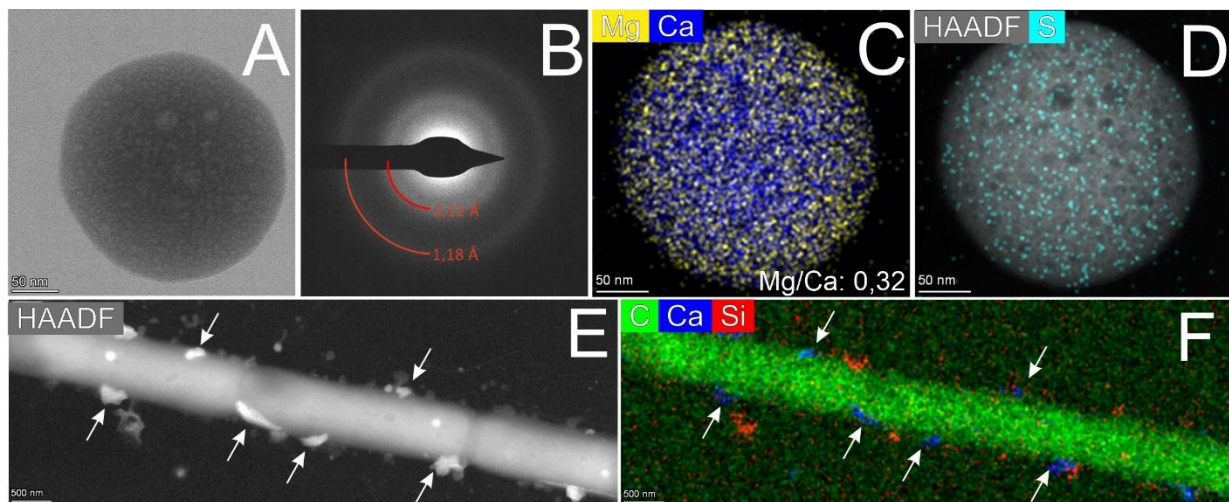
A vizsgálatok elvégzését döntően a Balaton üledékének képződése kapcsán újonnan feltételezett folyamatok jobb megismerése motiválta. A Balatonban végbemenő CaCO_3 precipitációs folyamatok jellemzően három időskálán mennek végbe.

Rövid időtartamként aposztrofálhatjuk a tóban időszakosan, elsősorban nyaranta előforduló monospecifikus algavirágzások révén végbemenő CaCO_3 képződést. Az algavirágzások során a nagyarányú fotoszintézis miatt a sejtek közvetlen környezetében az oldott CO_2 kivonásával a pH kis térfogaton belül jelentősen megemelkedik (Istvánovics et al., 2022). A rövid időn belül elért, kalcitra nézve többszörösen túltelített állapot miatt Mg-tartalmú ACC szemcsék válnak ki, amelyek később más, kristályos CaCO_3 formákká alakulnak (Molnár et al., 2021b) (24. ábra).

Ennél lassabb folyamat az az eset, amely során a CaCO_3 kiválás komplexebb szervezetek (pl.: növények) folyamatos fotoszintézise révén történik. Ebben az esetben a CO_2 eliminálása a tó vizéből lassabban történik. Bár lakusztris környezetben képződő karbonátásványok elsősorban valamilyen fotoszintézist végző sejt felületén válnak ki (Obst et al., 2006), a Balaton esetében Nyirő-Kósa et al. (2018) szerint a legfőbb csíráképző felület a tó vizében szinte folyamatosan lebegtetve jelenlévő szmektit szemcsék.

Az egyes karbonátásvány szemcsék jórészt a víztestben képződnek, változó (elsősorban a szélesebségtől függő) tartózkodási idő után lesüllyednek az aljzatra. Az ülepedés után (a korai diagenézis alatt) az üledékben uralkodó fizikai-kémiai paramétereknek megfelelően a szemcsék növekedhetnek vagy visszaoldódhatnak, de a környezetükben található víztesttel, pórúsvizekkel folyamatos kölcsönhatásban állnak (Tompá et al., 2014). E kölcsönhatásnak különösen fontos aspektusa a szilárd fázisok részleges visszaoldódása majd újrakiválása, illetve a különböző ionok vagy komplexek adszorbeálása felületükön, amelyek a további

kristálynövekedés hatására beépülhetnek (pl.: Mg^{2+} -ionok), vagy adszorbeálva esetleg koprecipitált fázisok formájában maradhatnak fent; pl. $(PO_4)^{3-}$ -ionok vagy Ca-foszfát fázisok.

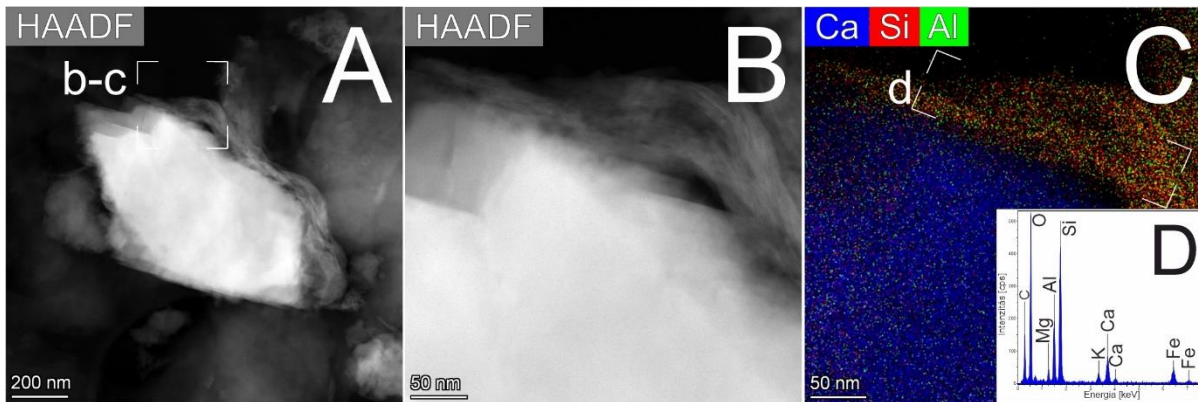


24. ábra – TEM felvételek a Balatonból, algavirágzás idején vett mintákból származó amorf kalcium-karbonát (ACC) szemcsékről. (A) Az önálló formában megjelenő, néhány száz nm-es globuláris ACC szemcsék esetén (B) legtöbbször két gyűrűs, diffúz intenzitásmaximum figyelhető meg (piros színek). A STEM EDX elem térképek szerint az ACC szemcsék jelentős (kb. 15 at%) Mg-tartalma mellett S és P elemek is előfordulnak a szemcséken belül. (E) és (F) Kékalga sejtek felületén megjelenő ACC szemcsékről (fehér nyilak) készített STEM HAADF és STEM EDX elem térképek (Molnár et al., 2021b).

Bár a munkám jórészt a Balatonban zajló folyamatok megértéséhez kapcsolódik, az általam vizsgált jelenségek egyéb területeken is előfordulnak. Kalcit és szmektit alkotta asszociációkat nem csak a Balaton üledékéből írtak le. Ezek az ásványok akár kőzetalkotó mennyiségben is előfordulnak (pl. márgák; 25. ábra), de légköri aeroszolok esetében is figyeltek már meg kalcit-szmektit aggregátumokat (Pósfai et al., 2013). A kísérletek hasznos információkat szolgáltathatnak nemcsak a természetes úton képződött kalcit-szmektit asszociációk képződésének megértéséhez, de hasznosíthatók antropogén, cement anyagok készítésénél (Ma et al., 2020).

A Mg^{2+} -ionok beépülése a kalcit szerkezetébe, és az ebből következő dolomitképződés elsősorban a geológia számára fontos. Bár a földkéreg jelentős részén előfordulnak dolomitkőzetek, a dolomit ásvány képződésének folyamata máig kérdéses (Land, 1998). Az oldatból megkötődő foszfáttartalom, illetve annak újbóli deszorpciója, visszaoldódása elsősorban környezeti ásványtani, illetve biológiai, környezettani szempontból fontos. Az adszorbeált P felszabadulása (makronutriens lévén) elősegítheti az algavirágzások kialakulását,

ezáltal befolyásolva a karbonátképződés folyamatát (az algavirágzás járulékos következményei mellett).

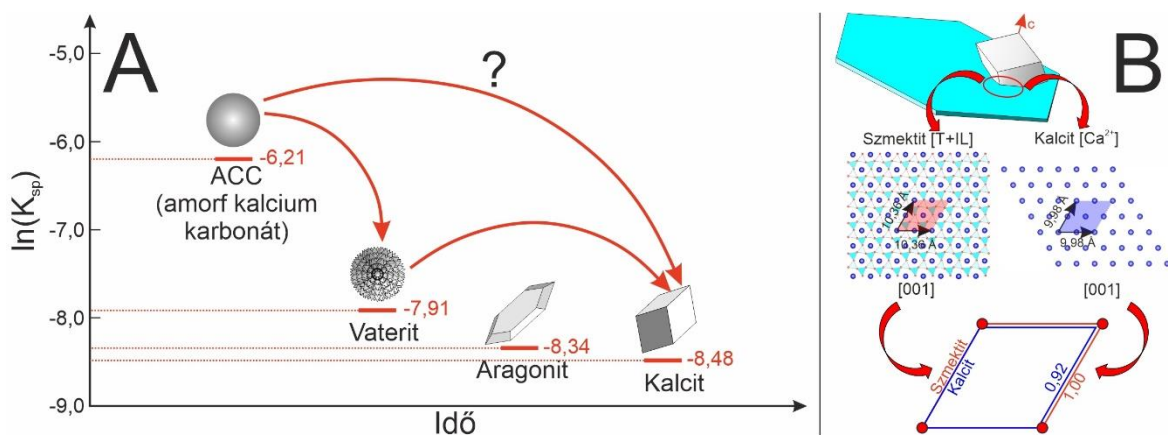


25. ábra – A Veszprémi Márgából származó, kalcit-szmektit asszociációról készített STEM HAADF képek és EDX elem térképek. (A) és (B) STEM HAADF felvétel és (C) STEM EDX elem térkép a kalcit felületén megjelenő szmektit agyagásványokról (sárga nyilak). A (D) jelzett területről kinyert EDX spektrum a mért főelemekkel.

A munkám során arra kerestem a választ, hogy:

1. Hogyan befolyásolja a szmektit jelenléte a kalcitkristályok képződését (26. ábra)?

A szilárd felületeken történő nukleáció (heterogén nukleáció) termodinamikailag mindig kedvezőbb, mint a homogén nukleáció. Képesek-e a híg elektrolit oldatokban néhány nm vastag és néhány tíz (esetleg száz) nm² felülettel jellemezhető szmektit szemcsék szubsztrátként viselkedni a CaCO₃ képződés során? A rétegszilikátok sziloxán rétege és a kalcit szerkezete közötti hasonlóság eredményezheti-e azt, hogy a szmektit felületén a kalcit kitüntetett módon képződik az egyéb CaCO₃ formák helyett?



26. ábra – A különböző szilárd CaCO₃ polimorfok képződésének modellje az adott fázisokra jellemző ln(K_{sp}) értékek függvényében: a nukleáció során leelőször ACC válik ki, amely vaterit, majd kalcitkristályokká alakul. (A) A vizsgálataim egyik fő kérdése, hogy szmektit jelenlétében végbemehet-e közvetlen kalcit nukleáció vagy ACC – kalcit átalakulás. (B) Amennyiben ez a feltevés igaz, a jelenség alapja lehet a szmektit (001) és a kalcit (001) lapja közötti hasonlóság és epitaxiális kapcsolat.

2. Elősegítheti-e a szmektit jelenléte a dolomitképződést?

Képes-e a szmektit ásvány elősegíteni a Mg^{2+} -ionok beépülését a $CaCO_3$ fázisok szerkezetébe? Amennyiben igen, képződhetnek-e nagy Mg-tartalmú kalcit vagy dolomit fázisok?

3. Hogyan hatnak az oldatban jelenlévő szmektit szemcsék, illetve az oldatban képződő $CaCO_3$ fázisok az oldott $(PO_4)^{3-}$ -tartalomra?

Az oldott $(PO_4)^{3-}$ -ionok hogyan befolyásolják a $CaCO_3$ ásványok képződését, illetve a képződő $CaCO_3$ fázisok hogyan befolyásolják az oldott $(PO_4)^{3-}$ -tartalmat, továbbá a szmektit hogyan hat ezekre a folyamatokra? Bár a kalcit felületén történő $(PO_4)^{3-}$ adszorpció intenzíven kutatott terület, ebben a dolgozatban elsősorban a koprecipitált Ca-foszfát fázisok képződésére koncentráltam.

6.2. A kísérletek összeállítása

A kísérletek során igyekeztem az egyes vizsgált elemek (Ca, Mg és P) egymáshoz viszonyított arányát a Balatonra jellemző értéken megtartani. Ennek megfelelően a kísérleteim során a Mg-gazdag kísérletekben az oldott Mg:Ca mólarány 4:1 volt, amely a Balaton jelenlegi viszonyait tekintve átlagosnak mondható (lásd Tompa et al., 2014), de közel esik a tengervízre jellemző 5:1 Mg:Ca mólarányhoz is. A Balaton esetében a vízben oldott, valamint a karbonátásványokra jellemző Mg:Ca értékeket Tompa et al. (2014) vizsgálta, az általuk 2013.04.17.-én végzett mintavételek során mért (nagyvízre jellemző) főion összetételeket a 2. táblázat mutatja be.

A Ca:P arány esetén a P koncentráció meghatározására jelenleg is zajló üledék monitorozások eredményeit vettem alapul, amelyek szerint az üledékben -20 cm mélységben mért átlagos SRP (oldható reaktív foszfor) koncentráció és a tó vizében oldott Ca koncentráció aránya 0,0316 (Istvánovics et al., 2021). Ezt az arányt felhasználva a mért átlagos SRP koncentrációt Na_2HPO_4 koncentrációvá konvertáltam. Fontos megjegyezni, hogy az SRP esetén nem tudjuk pontosan, hogy a P milyen formában van jelen (orto- vagy polifoszfát), a kísérletekben csak Na-ortofoszfátot használtam.

2. táblázat – A Balaton vízében oldott főionok mennyisége (mg/L) valamint táblázat adataiból számított Mg:Ca arány a Balaton keleti és nyugati medencéjében Tompa et al. (2014) 2013. 04. 17. végzett mintavétele alapján.

	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	S	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg:Ca
Keszthely	8,62	271,45	32,37	39,8	31,7	5,36	44,5	63,3	0,69
Balatonkenese	8,72	268,4	55,28	52,2	47	8,36	70,5	31,7	2,25

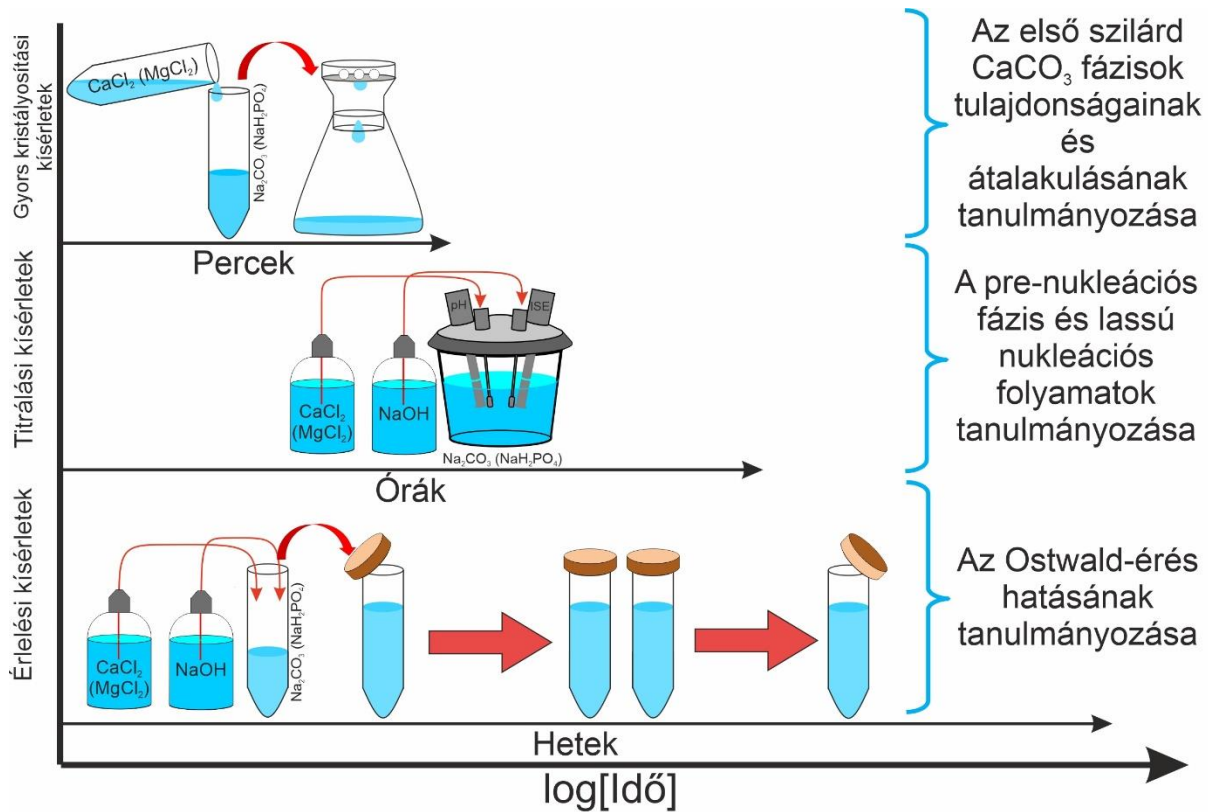
Ahogy a 6.1. fejezetben is olvasható, természetes vizekben a karbonátképződés a reakció időbeli hossza szerint három skálán is végbemehet: hirtelen többszörös túltelítettség elérése esetén (pl.: algavirágzás), lassú túltelítettség elérése esetén (átlagos fotoszintetikus aktivitás), valamint jelentősek lehetnek az ülepedés után az egyes ásványok visszaoldódással és újrakristályosodással járó átalakulások (korai diagenetikus folyamatok). Ezeknek megfelelően három kísérletípust végeztem el (27. ábra):

1. Gyors kristályosítási kísérleteket,
2. Titrálási kísérleteket, és
3. Érlelési kísérleteket.

A különböző kísérletcsoportokban, illetve az egyes kísérletekben használt oldatok összetételét és adalékokat a 3.-7. táblázatok mutatják be. Az egyes kísérletek pontos összeállítását, valamint az ezek során alkalmazott mérési eljárásokat a 6.3-6.5. fejezetek foglalják össze.

Fontos megjegyezni, hogy az általam összeállított kísérleti beállítások nem a természetes rendszerek pontos másai, így pl. 0,01 M nagyságrendbe eső oldattöménységekkel dolgoztam, ami töményebb, mint pl. a Balaton vagy a tengervíz oldatösszetétele, azonban az általam használni kívánt analitikai eszközök (különösen az ionszelektív elektróda) alkalmazását megkönnyítette.

Az oldatok összeállításához Merck és Hach vegyszereket használtam, amelyeket ioncserélt (MQ) vízben oldottam fel, utóbbi ellenállása tiszta állapotban 18,2 MΩ*cm volt. A puffer oldatok előkészítése után azok pH-ját 1 M-os töménységű HCl sav vizes oldatával állítottam be.



27. ábra - Az elvégzett kísérleteket a reakciók hossza szerint három csoportba lehet osztani: gyors kristályosítási kísérletek, titrálási kísérletek, valamint érlelési kísérletek. Az egyes kísérletcsoportok időbeli hossza a másfél perctől a több hónapig terjedt.

3. táblázat – A gyors CaCO₃ kristályosítási kísérletekhez használt oldatok és csíráképző felületek (a táblázat a kiindulási pH értékeket mutatja be, a kísérletek során a pH változott)

Típus	Puffer	Titráns	pH	Csíráképző felület
Kontroll ACC	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	11,01	-
Mg-tartalmú ACC	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,01 M MgCl ₂	11,01	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,02 M MgCl ₂	11,01	-
Mg-gazdag ACC	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	11,01	-
P-tartalmú ACC	0,01 M Na ₂ CO ₃ +1*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,96	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃ +2,5*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,96	-
P-gazdag ACC	0,01 M Na ₂ CO ₃ +5*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,94	-
ACC szemkittel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	11,01	0,01 g/20 mL szemkittel
ACC, kvarccal	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	11,01	0,01 g/20 mL kvarc
ACC, kaolinnal	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	11,01	0,01 g/20 mL kaolinit
Mg-gazdag ACC, szemkittel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	11,01	0,01 g/20 mL szemkittel
P-gazdag ACC, szemkittel	0,01 M Na ₂ CO ₃ +2,5*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,94	0,01 g/20 mL szemkittel

4. táblázat – A titrálási kísérletekhez használt oldatok és csíráképző felületek (a kísérletek során a pH állandó volt)

Típus	Puffer	Titráns	pH	Csíráképző felület
Kontroll, titrálási	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,5	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,99	-
Titrálási, szemkittel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,5	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,99	0,01 g/20 mL szemkittel
Mg-gazdag titrálási	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	9,5	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	10,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	10,99	-
Mg-gazdag, titrálási szemkittel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	9,5	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	10,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ +0,04 M MgCl ₂	10,99	0,01 g/20 mL szemkittel
P-gazdag titrálási	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,5	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,99	-
P-gazdag, titrálási szemkittel en	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,5	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,0	0,01 g/20 mL szemkittel
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2,5*10 ⁻⁵ M Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,99	0,01 g/20 mL szemkittel

5. táblázat – Az érlelési kísérletekhez használt oldatok és csíráképző felületek (a táblázat a kiindulási pH értékeket mutatja be, a kísérletek során a pH változott)

Típus	Puffer	Titráns	pH	Csíráképző felület
Kontroll érlelési	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,96	-
Érlelési, szmekttel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	10,96	0,01 g/20 mL szmekttit
Mg-gazdag érlelési	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	10,96	-
Mg-gazdag, érlelési szmekttel	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	10,96	0,01 g/20 mL szmekttit
P-gazdag érlelési	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,0	-
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,96	-
P-gazdag érlelési szmekttel	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	9,0	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,01 M Na ₂ CO ₃ + 2*10 ⁻⁵ Na ₂ HPO ₄	0,01 M CaCl ₂	10,96	0,01 g/20 mL szmekttit

6. táblázat – A gyors CaCO₃ kísérleteket kiegészítő, gyors tri-Ca-foszfát (TCP) kristályosítási kísérletekhez használt oldatok és csíráképző felületek (a táblázat a kiindulási pH értékeket mutatja be, a kísérletek során a pH változott)

Típus	Puffer	Titráns	pH	Csíráképző felület
Kontroll TCP	0,02 M Na ₂ HPO ₄	0,03 M CaCl ₂	8,96	-
TCP, szmekttel	0,02 M Na ₂ HPO ₄	0,03 M CaCl ₂	8,97	0,001 g/20 mL szmekttit
	0,02 M Na ₂ HPO ₄	0,03 M CaCl ₂	8,96	0,005 g/20 mL szmekttit
	0,02 M Na ₂ HPO ₄	0,03 M CaCl ₂	8,94	0,01 g/20 mL szmekttit

7. táblázat – A tirálási kísérleteket kiegészítő, eltérő oldatösszetételekkel végzett titrálási kísérletekhez használt oldatok és csíráképző felületek (a kísérletek során a pH állandó volt)

Típus	Puffer	Titráns	pH	Csíráképző felület
Kontroll, kalibráló	MQ	0,01 M CaCl ₂	9,00	-
	MQ	0,01 M CaCl ₂	9,50	-
	MQ	0,01 M CaCl ₂	10,0	-
Mg-gazdag, kalibráló	MQ	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,00	-
	MQ	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,50	-
	MQ	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	10,0	-
Mg-mentes kalibráló, szmekttel	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂	9,00	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂	9,50	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂	10,0	0,01 g/20 mL szmekttit
Mg-gazdag, kalibráló, szmekttel	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,00	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,50	0,01 g/20 mL szmekttit
	0,027 M NaCl	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	10,0	0,01 g/20 mL szmekttit
Mg-mentes kalibráló, kalcittal	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂	9,00	0,01 g/20 mL kalcit
Mg-gazdag, kalibráló, kalcittal	0,01 M Na ₂ CO ₃	0,01 M CaCl ₂ + 0,04 M MgCl ₂	9,00	0,01 g/20 mL kalcit

6.3. Gyors CaCO₃ kristályosítási kísérletek összeállítása

A gyors kristályosítási kísérletek során a cél a hirtelen többszörös telítettség elérése volt az összes kristályos CaCO₃ fázis tekintetében, ezáltal ACC szintetizálása. A szintetizálási kísérleteket Rodriguez-Blanco et al. (2008) módszere alapján végeztem el. A kontroll gyors kristályosítási kísérletek (röviden kontroll ACC kísérletek) során 20 mL 0,01 M töménységű Na₂CO₃ oldatot használtam puffer oldatként, amihez 20 mL 0,01 M töménységű CaCl₂ oldatot adagoltam egy Metrohm Titrandó 888 és Dosimat 885 automata titráló segítségével, folyamatos, 400 rpm kevertetés mellett 10 mL/min. adagolási sebességgel. Ebben az esetben a cél a tiszta ACC szintetizálása volt, illetve a szintetizálási reakció kinetikájának megismerése, bármiféle idegen ion (mint Mg²⁺ vagy (PO₄)³⁻) vagy szilárd ásvány jelenlétének hiányában.

A Mg-tartalmú gyors kristályosítási kísérletek során puffer oldatként 20 mL 0,01 M töménységű Na₂CO₃ oldatot használtam, amihez 20 mL Mg-tartalmú 0,01 M CaCl₂ töménységű oldatot adtam. Az alkalmazott oldott Mg:Ca molarány 1:1; 2:1 és 4:1 volt.

A P-tartalmú gyors kristályosítási kísérletek során 20 mL eltérő (PO₄)³⁻ koncentrációjú, 0,01 M koncentrációjú Na₂CO₃ oldatot használtam. A (PO₄)³⁻ koncentrációja 1*10⁻⁵ M, 2,5*10⁻⁵ M vagy 5*10⁻⁵ M Na₂HPO₄ volt. A P-tartalmú kísérletek esetén a pufferoldatokhoz 20 mL 0,01 M töménységű CaCl₂ oldatot adtam.

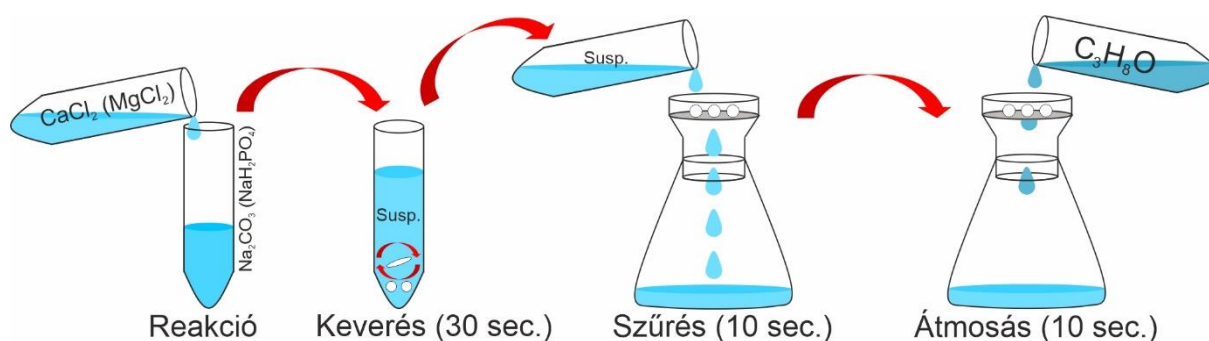
Annak érdekében, hogy vizsgáljam a különböző ásványok (csíráképző felületek) CaCO₃ fázisok kristályosodására gyakorolt hatását, a puffer oldatokhoz változó tömegben szmektit, kiegészítő kísérletek során pedig kaolinit és kvarc ásványokat adtam (3. táblázat). A szmektit hatását minden oldatösszetétel esetén, a kvarc és kaolinit jelenlétében csak a tiszta ACC átalakulását vizsgáltam. A különböző ásványokat műanyag Eppendorf csövekbe mértem ki, 1 mL puffer oldatot adtam hozzájuk, majd 24 óráig állni hagytam őket. A kísérletek kezdetén 2 percig ultraszonikáltam a szuszpenziót, majd a csövek tartalmát 5 mL puffer oldattal átmostam a kristályosító edénybe.

További kiegészítő kísérletek során vizsgáltam, hogy a szmektit mennyiben gyorsítja az amorf → kristályos átmenetet a CaCO₃-tól eltérő fázisok esetében. Ennek vizsgálatára tri-kalcium foszfát (TCP) szemcséket szintetizáltam szmektit jelenlétében és hiányában. A TCP szintézishez 20 mL 0,03 M CaCl₂ oldatot adagoltam 20 mL 0,02 M Na₂HPO₄ oldathoz, a kísérletek további beállításai megegyeztek az ACC szintézishez használt kísérleti beállításokkal.

Mind a CaCO₃, mind a TCP kristályosodást vizsgáló kísérletek esetén az oldatösszetételi változásokat Metrohm Titrandó 888 készülékhez csatlakoztatott Aquatrode Pt1000 üvegházú,

kombinált pH elektróddal monitoroztam. A reakciók hossza a kontroll és P-tartalmú CaCO_3 , valamint a TCP kristályosodást vizsgáló kísérletek során 5000 s, míg a Mg-tartalmú kísérletek esetén 9000 s volt.

A képződött szilárd fázisok tanulmányozására párhuzamos kísérleteket végeztem, ahol az egyes reakciók folyamatos kevertetés mellett előre meghatározott ideig tartottak (alapesetben 30 s). Az eredmények bemutatásánál a szintézishez alkalmazott reakcióidőt minden esetben feltüntettem. Az adott reakcióidő alatt képződött szuszpenziót vákuumszivattyúval kb. 10 s alatt, 0,45 μm -es Milipore MCE polimer membránszűrőn átszűrtem. Hogy eltávolítsam az ACC szemcsék felületén lévő H_2O -t, és megakadályozzam a kristályosodásukat, a leszűrt anyagokat 20 mL izopropanollal ($\text{C}_3\text{H}_7(\text{OH})$) átmostam. A kísérlet a szűrési folyamattal együtt nem tartott tovább 50 s-nál (28. ábra). Az izopropanolos átmosás után a még nedves szűrőpapír felületén óvatosan egy csipkés Cu gridet húztam végig, az így készült TEM vizsgálatokra alkalmas preparátumot kb. 60 s alatt szobahőmérsékleten kiszáradítottam.



28. ábra – A gyors kristályosítási kísérletek összeállítása és a kísérletek menete. A gyors kristályosítási kísérletek során a puffer oldathoz 10 mL/min adagolási sebességgel adtam a titrálás oldatokat. A reakció 30 s-ig tartott, a szuszpenziót vákuumszivattyúval leszűrtem, majd a leszűrt szemcséket 20 mL izopropanollal átmostam.

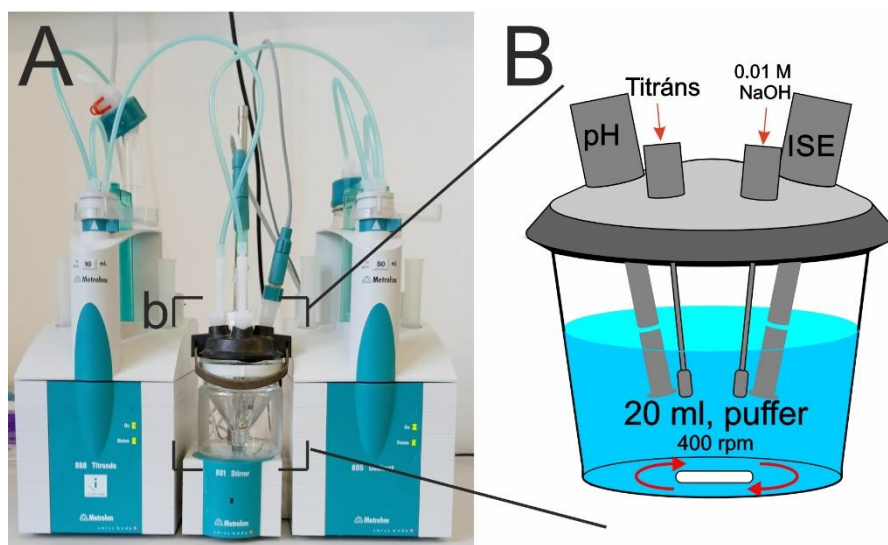
6.4. Titrálási kísérletek összeállítása

A titrálási kísérletek során a CaCO_3 fázisokat potenciometrikus titrálási eljárásokkal szintetizáltam, Metrohm Titrando 888 és Dosimat 885 automata titráló segítségével. A kísérletek során a pH-t állandó értékeken tartottam (9,0; 9,5; 10; 11), az oldatokban található szabad Ca^{2+} -ionok aktivitását Metrohm 6.0510 kombinált, polimerházú Ca^{2+} -ionszelektív elektródával (ISE) mértem. Mivel a Metrohm Titrando 888 készülékhez csatlakoztatott ISE elektródával csak a potenciálkülönbség mérhető, a mért értékek kémiai aktivitás értékekké

történő konvertálását mind a kalibráló, mind pedig a kristályosítási kísérletek során magam végeztem.

Az ISE szelektivitását az elektróda alján található féligáteresztő hártya adja. Mivel a hártya szelektivitása időben változik (elsősorban romlik), ezért az ISE elektródát minden kísérlet előtt kalibrálni kell, továbbá a kalibrálást a kísérletben alkalmazott pH értékeken kell elvégezni. A kalibrálás során a kísérletekhez használt titrálás oldatokból adagoltam előre meghatározott térfogatot, 20 mL tiszta MQ vízhez. Mindeközben az oldatok pH-ját az automata titrálóval az aktuális értéken tartottam, amihez 0,01 M koncentrációjú NaOH oldatot használtam. A kalibráláshoz használt titrálás oldatok térfogatát úgy állapítottam meg, hogy a kalibráláshoz használt koncentrációtartomány lefedje a kristályosítási kísérletek során használt tartományt.

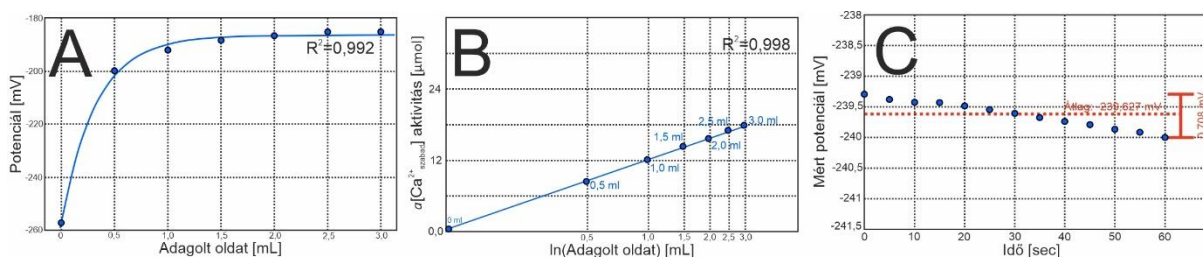
Az oldatok pH-ját az automata titrálóhoz csatlakoztatott Aquatrode Pt1000 (6.00257.000) kombinált pH elektródával mértem, amelyet 4,00, 7,01 és 10,01 pH-jú Hach oldatokkal kalibráltam. A kalibráló görbe lineáris korrelációja (R^2) minden kísérletnél >98% volt. A kísérletek összeállítását a 29. ábra mutatja be.



29. ábra – (A) A titrálási kísérletek során használt Metrohm automata titráló, (B) a kristályosítási kísérletekhez használt edénnyel és az alkalmazott kísérleti beállításokkal.

Mivel a Metrohm Titrando 888 készülék egyszerre egy elektródát tud kezelni, ezért a kísérletek két ciklusból álltak. Az első ciklusban a titrálás oldattal növeltem a kísérleti térfogatban az $a[\text{Ca}^{2+}]$ értéket, a titrálás adagolásával egyidejűleg a NaOH oldat titrálásával szinten tartottam az oldat pH-ját. A titrálás oldatok adagolása 0,1 mL/min. sebességgel, 3 μL dózis lépésekkel történt. A meghatározott térfogatú titrálás oldat hozzáadása utána lecseréltem

a Metrohm Titrando 888 készüléken a pH elektródát az ISE elektródára, majd egy 60 s hosszú mérési ciklus következett. A mérési ciklus során az ISE 5 s-onként vett fel egy mérési pontot. A mérési ciklus végével, majd az ISE elektróda pH elektródára cserélésével újabb adagolási ciklus következett. Az egyes ciklusok között kb 10 s telt el, az elektródacsere nem járt az elektródák mozgatásával, csak azok csatlakoztatásával. Egy-egy kísérlet (a használt pH-tól függően) 30-80 cikluspárból állt. Az eredmények kiértékelésekor egy 60 s-os mérési ciklus során mért értékeket átlagoltam, a kísérleti eredményeket bemutató fejezetben látható görbéken egy-egy mérési pont egy mérési ciklus számtani átlagát reprezentálja. Az átlagolás egy (kirívó terjedelmet mutató) példáját a 30. ábra mutatja be, de az átlagolásból fakadó szórás egy esetben sem haladta meg az 0,75 mV értéket.



30. ábra – (A) A kalibrálási kísérletek során a Ca^{2+} -ionszelektív elektródával (ISE) mért potenciálértékek az illesztett ln függvénnyel, (B) a mért potenciálértékekből számított $a[Ca^{2+}_{szabad}]$ értékek, valamint (C) reprezentatív ábra egy mérési ciklus során mért potenciálértékekről a mérési pontok terjedelmével és számtani átlagával. Az eredmények megjelenítésekor a 60 s hosszú mérési ciklus során mért értékek átlagát ábrázoltam.

A mért potenciál értékek aktivitás értékekké konvertálása a Nernst-egyenletnek megfelelően logaritmikus függvény szerint történt, a mért potenciálértékek linearizálását a mért pontokra illesztett 13. egyenletnek megfelelő függvénnyel végeztem. A linearizáláshoz szükséges függvényeket és azok egyenleteit Matlab programban illesztettem, illetve határoztam meg. Az illesztés jóságát az R^2 nagysága jelentette.

$$\ln(V_{\text{titr}}) = U * b * \ln(a) + c \quad 13. \text{ egyenlet}$$

ahol V_{titr} az adagolt oldat térfogata, U a mért potenciálkülönbség, a , b és c pedig az illesztésnek megfelelő változók. Az illesztett görbék esetében az R^2 érték minden esetben $>99\%$ volt.

A kalibrálási kísérletek után elvégeztem a kristályosítási kísérleteket. A kristályosítási kísérletek során a kontroll kísérletek esetén 20 mL 0,01 M koncentrációjú Na_2CO_3 puffer

oldathoz titráltam 20 mL 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 titránst. A puffer oldatok pH-ját a kísérleteket megelőzően 1 M koncentrációjú HCl oldattal állítottam be az alkalmazott 4 különböző értékekre. A Mg-gazdag kísérletek esetén 20 mL 0,01 M koncentrációjú Na_2CO_3 puffer oldathoz titráltam 20 mL; 0,04 M MgCl_2 és 0,01 M CaCl_2 oldatok keverékét. A P-gazdag kísérletek során $2 \cdot 10^{-5}$ M Na_2HPO_4 és 0,01 M Na_2CO_3 oldatok keverékét titráltam 20 mL 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 oldattal. A kristályosítási kísérletek során a titrálási sebesség és dózis lépések azonosak voltak a kalibráló kísérletek során alkalmazottakkal.

Az ISE segítségével a titrálási kísérletek során a nukleáció pillanata egyértelműen meghatározható. A titrálás során az $a[\text{Ca}^{2+}]$ érték (az ionok által keltett potenciál) folyamatosan nő. Amennyiben az oldaton belül végbemegy a fázisszeparáció, az $a[\text{Ca}^{2+}]$ érték hirtelen lecsökken, a nukleáció kezdetét az $a[\text{Ca}^{2+}]$ függvény globális maximuma jelzi. A koncentráció értékek meghatározásakor a stacioner pH fenntartásához szükséges NaOH adagolásból származó hígulást minden esetben figyelembe vettem.

Párhuzamos titrálási kísérletek során az oldatokból mintát vettem, hogy a kivált szilárd fázisokat tanulmányozhassam. A mintavétel a nukleációt követően történt (1. mintavételi pont), valamint amikor a V_{titr} és V_{puffer} oldatok térfogataránya elérte az 1:1 arányt. A mintavétel során 20 μL oldatot cseppentettem fel csipkés Cu gridre, amelyet 2 min. ülepítés után szűrőpapírral leitattam, majd a gridet szobahőmérsékleten beszárítottam.

Annak érdekében, hogy vizsgáljam a felhasznált szmektit Ca^{2+} -adszorbeáló képességét, kiegészítő titrálási kísérleteket végeztem (szmektittel végzett kalibráló kísérletek). Ezen kísérletek során a karbonáttartalmú puffer oldat helyett 20 mL 0,027 M koncentrációjú NaCl oldatot használtam pufferként. A NaCl oldat koncentrációját úgy állítottam be, hogy az oldat I értéke azonos legyen a kristályosítási kísérletek során használt Na_2CO_3 puffer oldatok I értékével ($I_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=0,026$). Az ionerősség meghatározását a 14. egyenlet alapján végeztem.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} c_X z_X^2 \quad (14. \text{ egyenlet})$$

Ahol c_X az X ion koncentrációja, z_X pedig az X ion töltése. A szmektittel végzett kalibráló kísérletek során az egyéb beállítások azonosak voltak a kristályosítási kísérletek során alkalmazott titrálási beállításokkal. A kísérleteket 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 , illetve 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 és 0,04 M koncentrációjú MgCl_2 oldatok keverékeivel végeztem el.

6.5. Érlelési kísérletek összeállítása

Az érlelési kísérletekben lényegében megismételtem az egyes titrálási kísérleteket. Ebben az esetben a szintetizálást 50 mL térfogatú PVC centrifugacsövekben végeztem, a kísérletek során az $a[\text{Ca}^{2+}]$ értéket nem mértem, csak a pH elektródákat használtam. A szintetizálás végeztével a kémcsöveket lezártam, fénytől védett helyen, szobahőmérsékleten ($T=20\text{ °C}$) tároltam. Az oldatok fejlődésének monitorozása érdekében az oldatok pH-ját 12 héten keresztül hetente egyszer megmértem.

Kétféle kísérletcsoportot végeztem, az egyik esetben a puffer oldatok pH-ját nem szabályoztam, a reakciók a tiszta puffer oldatra jellemző (kb. pH 11-es) értékről indultak. A második kísérletcsoport esetén a puffer oldat kiindulási pH-ját a szintézis előtt 1 M töménységű HCl oldattal 9-es értékre beállítottam, majd a szintézis során 0,01 M koncentrációjú NaOH oldattal folyamatosan a kiindulási értéken tartottam, mindaddig, amíg a $V_{\text{titr}}/V_{\text{puffer}}$ érték 1:1 nem lett. Az érlelés során a pH-t nem befolyásoltam.

A 11-es pH-ról indított esetben az oldatok I és $a[\text{Na}^+]$ értékei a kísérlet jellegétől függetlenül azonosak voltak, az alkalmazott magas pH azonban természetes körülmények között ritkán fordul elő. A 9-es pH-ról indított kísérletek esetében az alkalmazott pH a természetes körülményekhez hasonló volt, azonban mivel a csíráképző felületek a nukleációs reakció kinetikáját jelentősen befolyásolták, az I és $a[\text{Na}^+]$ értékek kísérletcsoportonként különbözőek voltak.

6.6. Szilárd fázisok jellemzése

A kísérletek során felhasznált, illetve képződött anyagokat röntgen-pordiffraktométerrel (XRPD), illetve energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDX) felszerelt transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltam.

Az XRPD méréseket a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézeti Tanszék Philips PW3710 műszerén Dr. Makó Éva végezte. A mérések $4-70^\circ 2\Theta$ szög tartományban készültek, $\text{CuK}\alpha$ sugárzást használva, 50 kV gyorsítófeszültség és 40 mA áramerősség mellett. A mérések során 0,5 g porminta került Al mintatartóba, random orientációban.

A TEM mérések a Pannon Egyetem, Bio-Nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Intézet, Nanolab mikroszkópos laborjában található FEI F200X G2 transzmissziós

elektronmikroszkópján készültek. A műszer egyaránt üzemeltethető konvencionális transzmissziós (TEM) és pásztázó transzmissziós (STEM) módban. TEM módban a képek egy 4096 x 4096 px felbontású CETA kamerával, míg STEM módban nagyszögű gyűrűs, sötétlátóterű (HAADF) detektor használatával készültek. A mikroszkóp minden mérés során 200 kV-on üzemelt. A gyűrűs SAED felvételekből radiálisan integrált intenzitáseloszlás (RII) függvényt számoltam a ProcessDiffraction szoftverrel (Lábár, 2008).

A TEM módban készült felvételekhez 80 pA áramerősséget használtam (gun lens 4-es, a foltméret 8-as volt), a diffrakciós felvételek 520 mm-es kamerahosszal készültek. Az EDX mérések során a pontmérések esetén a mérési idő 60 s, a deadtime 20% volt. Az agyagásvány minták összetételének meghatározásakor a sugár terítését úgy állítottam be, hogy az EDX detektorok esetén a négy detektorra vonatkoztatott összes beütésszám 12 000 és 12 500 cps közé essen.

A STEM módban készített képek és EDX elem térképek esetén a sugár konvergencia szöge 10,5 mrad, az áramerősség 200 pA, míg az alkalmazott dwell-time 10 μ s volt. A képek 1024 x 1024 px felbontással készültek, a készített frame-ek száma változó volt, de a vizsgált anyagok sugárérzékeny jellegét mindig figyelembe vettük. A dolgozatban közölt felvételeket magam készítettem (kivétel a külön jelzett esetekben).

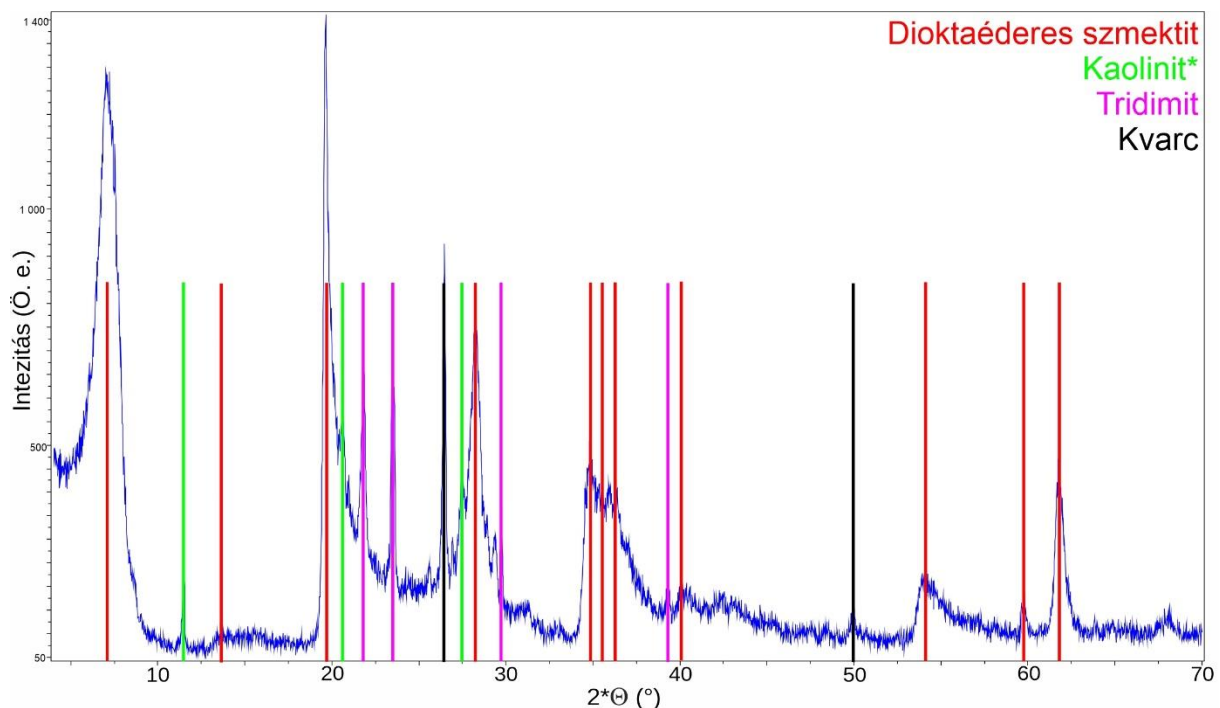
A STEM tomográfiai mérési sorozatokat és a tomográfiai rekonstrukciókat Pekker Péter készítette. A STEM tomográfiai mérések során a döntési sorozat -73° és 71° döntési tartományban, 2° -onként egy-egy HAADF felvétel készítésével történt. A rekonstrukciók Avizo szoftver segítségével készültek.

A szimulált TEM SAED felvételeket JEMS szoftverben állítottam elő, a dinamikus szórás figyelembevételével (all-beam mód). A szerkezeti adatok az *American Mineralogist Crystal Structure Database*-ből (AMCSD; <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>) származtak. A képek szimulációja során a kísérleti körülményekkel azonos beállításokat használtam, a szimulált kristály vastagságát minden készített felvétel esetén külön jelzem.

6.7. A kísérletekhez csíráképzőként használt ásványok jellemzése

A heterogén nukleációs kísérletek során használt kvarc és zettlitzi kaolinit porminták a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézetéből származtak. A felhasznált kvarc pormintát az XRPD mérések során, mint referencia mintát rutinszerűen alkalmazzák. A zettlitzi kaolinit minta tulajdonságait Zsirka et al. (2015) illetve Zsirka (2017) doktori disszertációjában részletesen vizsgálta, ezért azok itt részleteiben nem kerülnek bemutatásra. A kiegészítő kísérletek során a VWR cég analitikai tisztaságú kalcit porát használtam.

Az általam használt szmektit porminta a Pannon Egyetem agyagásvány gyűjteményéből származó, „Wyoming Bentonit” (továbbiakban WM-1) minta volt. Az XRPD vizsgálatok alapján a mintát elsősorban dioktaédes szmektit alkotja, csekély mennyiségű SiO_2 fázisok (tridimit és kvarc) mellett (31. ábra). A mért XRPD diffraktogramon $\sim 23^\circ$ környékén ($\sim 4 \text{ \AA}$) háttéremelkedés figyelhető meg, amely vélhetőleg amorf vagy gyengén kristályos SiO_2 fázishoz rendelhető.

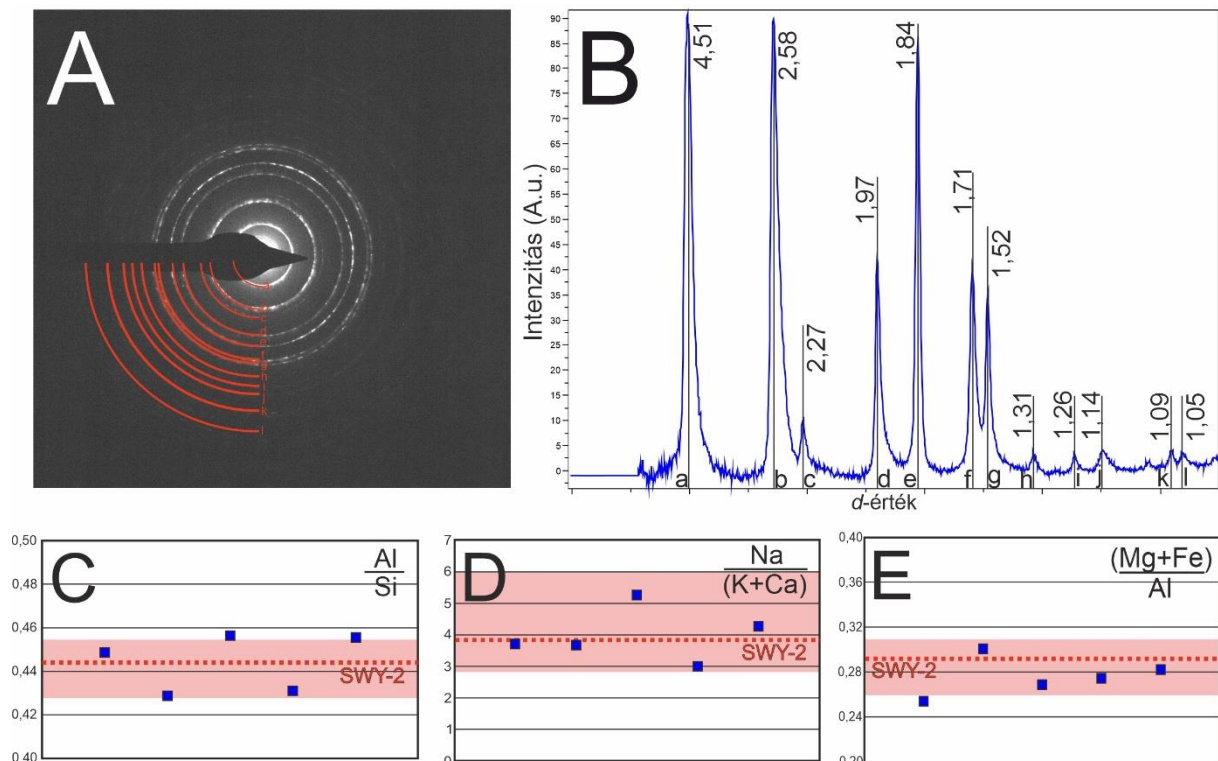


31. ábra – A WM-1 minta XRPD diffraktogramja. Az azonosított d -értékkészlet szerint a mintát főleg dioktaédes szmektit, mellette kis mennyiségben 7 \AA -ös rétegszilikát (a képen kaolinit*-gal jelölve), tridimit és kvarc alkotta.

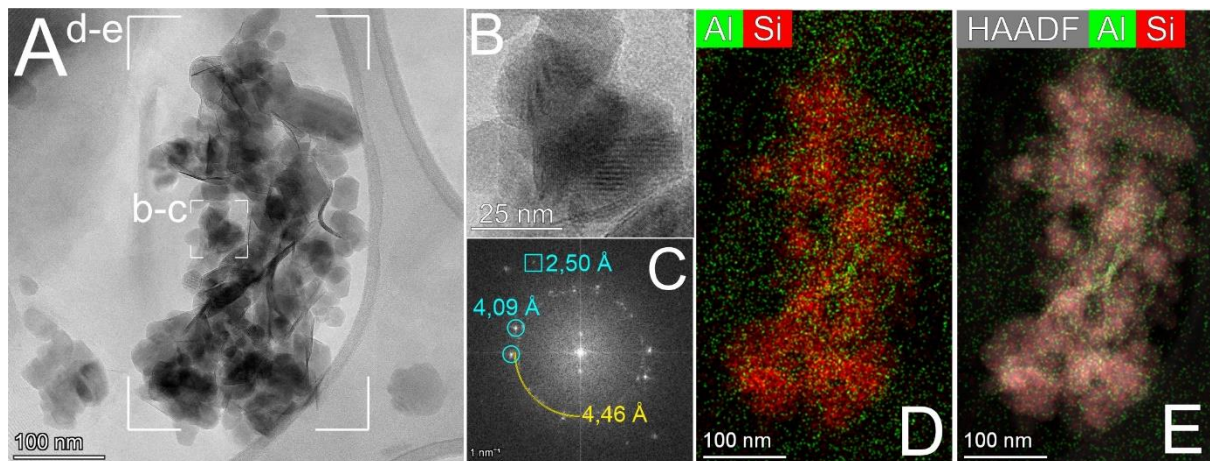
Az egyedi szmektit szemcsék TEM SAED felvételei és EDX spektrumai alátámasztották a szmektit dioktaédes jellegét. Egy reprezentatív BF, valamint gyűrűs SAED

felvételt, valamint a SAED felvételből számított RII függvényt az 32.A-B ábra mutat be. Az elvégzett 5 db EDX mérésből számított Al/Si, Na/(K+Ca) és (Mg+Fe)/Al elemarányokat a 32. C-E ábra mutatja be. A könnyebb összehasonlíhatóság kedvéért a 32. C-E ábrán feltüntettem az SWY2 sztenderd Na-montmorillonit mintán általam végzett TEM EDX mérésekből számított Al/Si, Na/(K+Ca) és (Mg+Fe)/Al elemarányok átlagértékét és az adatok terjedelmét (a mérések során 10 különálló szemcsét vizsgáltam).

Az eredmények szerint a WM-1 mintában az oktaéderes rétegben Al^{3+} - és Mg^{2+} -kationok találhatóak, így a fázis a montmorillonit – beidellit elegysoron belül a montmorillonithoz közeli összetétellel jellemezhető. A rétegeközi térben főleg Na^+ , jóval kisebb mennyiségben K^+ - és Ca^{2+} -kationok vannak. Jellemző, hogy az XRPD felvételen tridimitként azonosított fázis néhány 10 nm átmérőjű, hexagonális kristályokként jelenik meg. A tridimit kristályokról készített HRTEM és a hozzá tartozó FFT képet az azonosított rácstávolságokkal, valamint a területről készített STEM EDX elemtérképet az 33. ábra mutatja be. A TEM vizsgálatok során az XRPD mérések által jelzett kis mennyiségben előforduló, 7 Å-ös rétegszilikát ásványokat nem azonosítottam.



32. ábra – (A) Reprezentatív példa az egyedi szemektit szemcsékről készített SAED felvételekből, valamint (B) a SAED képből számított RII függvény a mért rácssíktávolságokkal. (C), (D) és (E) A WM1 minta egyedi szemektit szemcséin végzett EDX mérések eredményei (kék pontok) különböző elemarányonként csoportosítva, összehasonlítva a SWY2 sztenderd montmorillonit mintán mért elemarányokkal (a szaggatott piros vonal jelzi a 10 mérés átlagát, a piros sáv a 10 mérés terjedelmét).



33. ábra – (A) BF és (B) HRTEM felvétel a WM-1 mintában előforduló szemektit és tridimit szemcsékről, valamint (C) a (B) ábrából számított FFT a szemektit (sárga) és a tridimit (türkiz) rácssíktávolságaival; (D) és (E) az (A) ábrán jelölt területről készített STEM EDX elem térkép, ahol az Al eloszlása jól jelzi, hogy a néhány 10 nm átmérőjű tridimit szemcsék között előfordulnak szemektit lamellák.

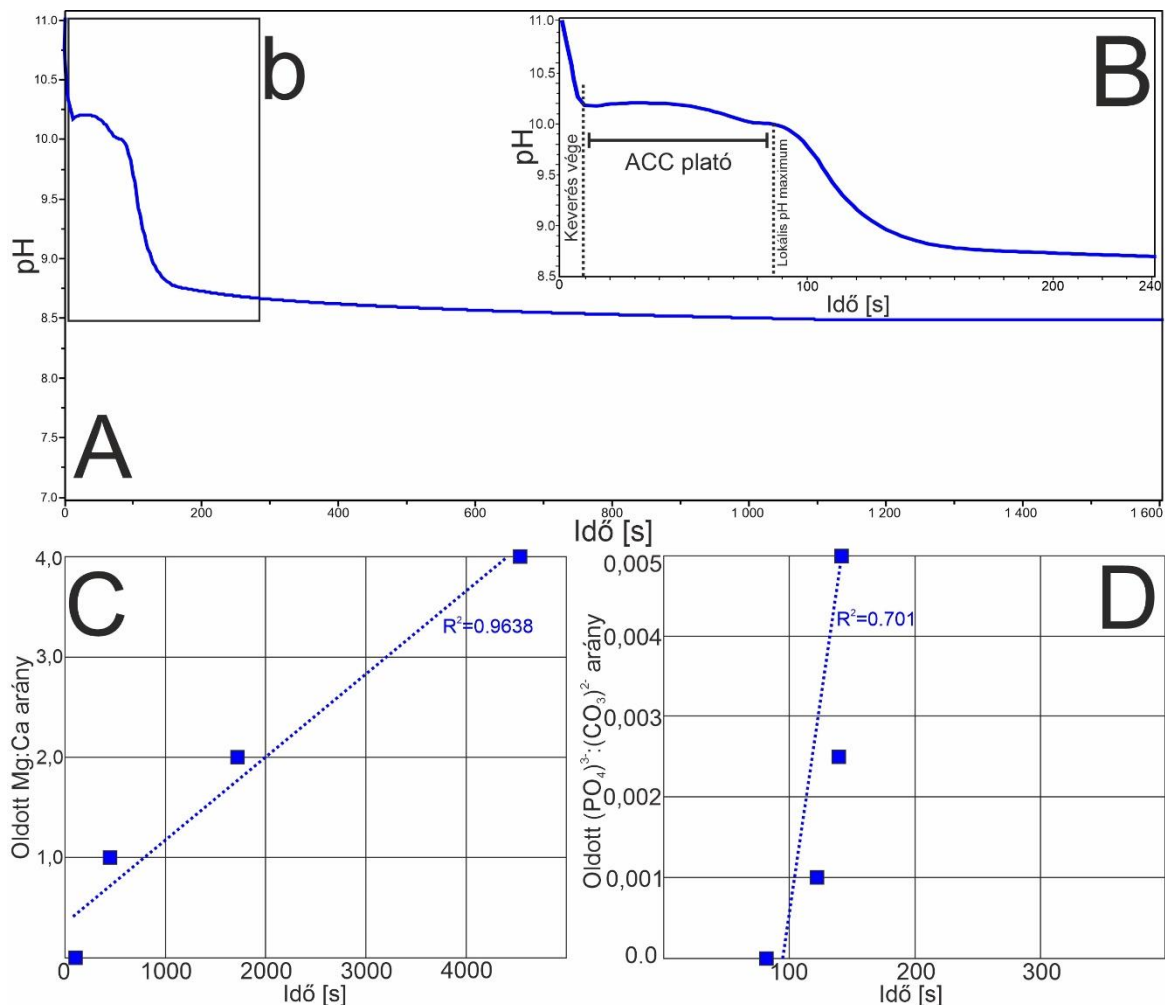
7. Eredmények

7.1. Gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek eredményei a kontroll, Mg^{2+} - és PO_4^{3-} -tartalmú oldatokból

A gyors kristályosítási kísérletek során a reagensek összekeverése után néhány másodperccel a vizsgált oldatok minden esetben szabad szemmel is jól láthatóan opálössá váltak. A mért pH görbék szerint a kontroll kísérlet Na_2CO_3 puffer oldatának pH-ja a CaCl_2 titrálás oldat hozzáadása után $11,0 (\pm 0,02)$ értékről hirtelen $10,2 (\pm 0,04)$ értékre csökkent, majd az összekeveréstől számított ~ 90 s-ig stabil volt, illetve lassú csökkenést mutatott. A továbbiakban erre a régióra, ahol a pH közel stabil volt, Ogino et al. (1987) alapján, mint „ACC platóra” hivatkozom. Az ACC plató végén egy karakterisztikus jelenség, a pH rövid idő alatt történő jelentős növekedése figyelhető meg. Az ACC plató végét ennek a pH növekedésnek az időbeli megjelenéséhez, a pH görbe lokális maximumához kötöm (szintén Ogino et al. (1987) alapján). Az ACC plató végének pontosabb meghatározását a pH görbék elsőfokú deriváltjain végeztem. Az ACC plató után a pH exponenciális csökkenésnek indult, majd az összekeveréstől számított 840 s után pH 8,55 értéken stabilizálódott. A kontroll kísérletek során mért teljes pH görbét a 34A ábra, míg az ACC platót kinagyítva mutatja be a 34B ábra.

A kontroll kísérletek eredményeivel szemben, ha a tiszta karbonátos puffer oldathoz Mg-tartalmú titránst adtam, a keverésből adódó hirtelen csökkenés után az oldat pH-ja jóval hosszabb ideig volt stabil a pH $10,2 (\pm 0,1)$ értéken, vagyis az ACC plató jóval hosszabb volt. Az ACC plató végén hasonló jelenségeket figyeltem meg a kontroll kísérletekben tapasztaltakhoz, de a csökkenő szakasz lecsengése után az oldat pH-ja a kontroll kísérletekben tapasztaltaknál magasabb, 8,9-es értéken stabilizálódott. Az ACC plató hossza és a titrálás oldat oldott Mg:Ca aránya között lineáris összefüggést állapítottam meg ($R^2=0,9698$) (34C ábra).

Ha a puffer oldat $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionokat tartalmazott, a mért pH görbék karakterisztikája nagyon hasonló volt a kontroll kísérletek során mért pH görbékéhez. Az ACC plató hossza az oldat P-tartalmának növekedésével szinte alig növekedett (maximálisan 40 s-mal), az ACC plató hossza és az oldott $(\text{PO}_4)^{3-}$ tartalom között lineáris összefüggést figyeltem meg ($R^2=0,701$) (34D ábra).



34. ábra – (A) A gyors kristályosítási kísérletek során, a kontroll kísérletekben mért reprezentatív pH görbe a reakció teljes időtartamában, valamint (B) az ACC plató kinagyítva az (A) ábrából, a szaggatott vonalak az ACC plató határait jelölik. Az ACC plató végét a pH hirtelen növekedése, lokális maximuma, majd exponenciális csökkenése jelzi. Az ACC plató időbeli hossza (C) az oldott Mg:Ca valamint (D) oldott $(\text{PO}_4)^{3-}:(\text{CO}_3)^{2-}$ arányok függvényében.

A kontroll kísérletek esetén az összekeverés után 30 s elteltével leszűrt mintákban a TEM vizsgálatok során kb. 275-300 nm átmérőjű, globuláris szemcséket figyeltem meg (35A ábra). Az önálló részecskékről készített SAED felvételeken 3 db diffúz, gyűrűs intenzitásmaximum jelent meg, amelyek a 3,0 Å, 1,9 Å és 1,1 Å értékeknek feleltethetők meg (35B ábra). A STEM EDX elem térképek és az azokból kinyert EDX spektrumok szerint a részecskéket Ca, C és O alkotja (a C és O arányok a grid sajátosságai miatt nem mérhetők pontosan) (36A-B ábra). A szemcsékről készített (hosszútávon rendezetlen anyagokra jellemző) diffrakciós felvételek, illetve a szemcsék összetétele alapján a szemcséket ACC-ként azonosítottam.

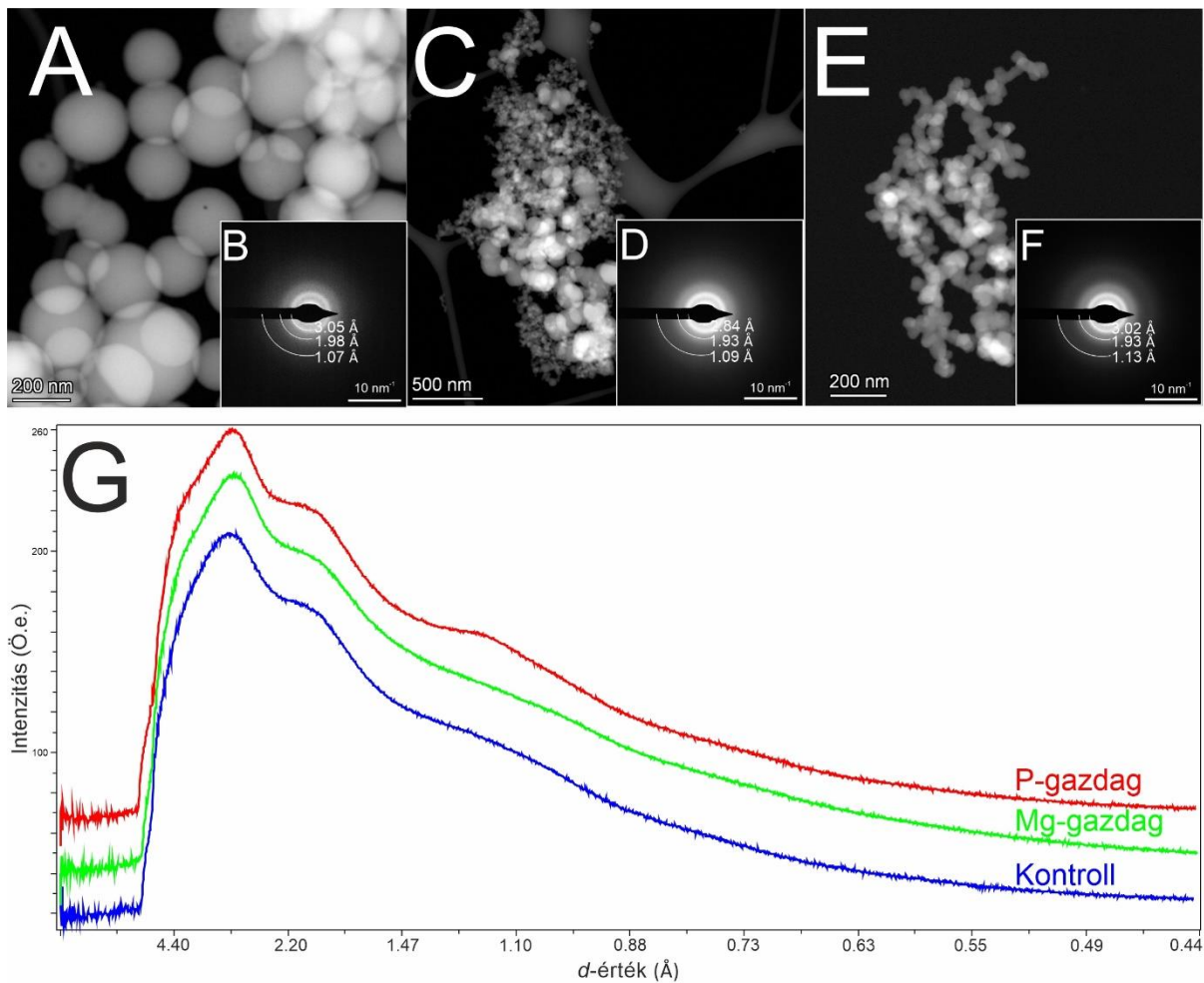
Az Mg-gazdag (oldott Mg:Ca arány 4:1) kísérletek esetén, 30 s reakcióidő eltelte után, a kontroll kísérletekből leírtakhoz hasonló, globuláris szemcséket figyeltem meg, amelyek első

ránézésre is feltűnően heterogén szemcseméret-eloszlást mutattak (35C ábra). Az egyes szemcsékről készített SAED felvételeken három diffúz, gyűrűs, intenzitásmaximum figyelhető meg, amelyek a 2,8 Å, 1,9 Å, valamint 1,1 Å értékeknek felelnek meg (35D ábra). Az elkészített STEM EDX elem térképek szerint a kisebb átmérőjű szemcsékre nagyobb Mg/Ca arány (~0,5), míg a nagyobb átmérőjű szemcsékre kisebb Mg/Ca arány volt jellemző (~0,33) (36C-D ábra). A SAED felvételek és EDX spektrumok alapján a szemcséket Mg-ACC szemcsékként azonosítottam.

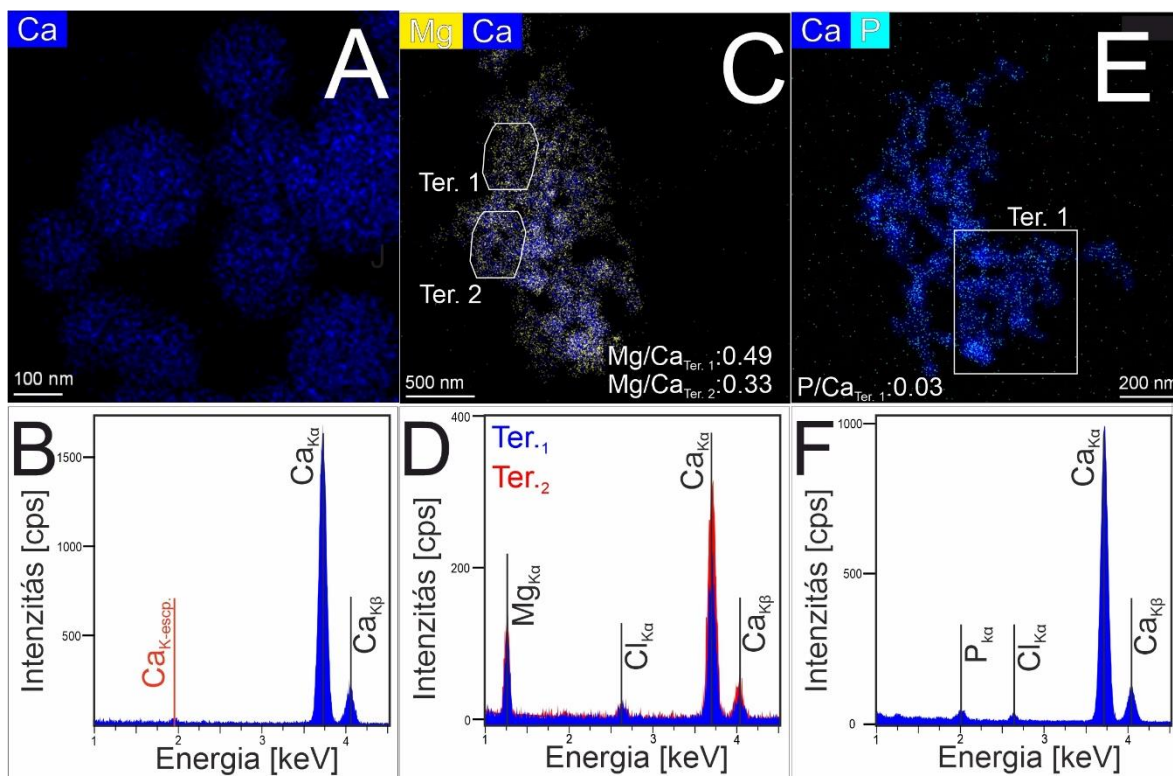
A kontroll kísérletből származó ACC szemcsék, valamint a Mg-gazdag oldatból preparált Mg-ACC szemcsék méreteloszlását a 37. ábra mutatja be. Jellegzetességként megfigyelhető, hogy amíg a kontroll kísérletből származó szemcsék méreteloszlása Gauss-görbével írható le, addig a Mg-gazdag kísérletekből származó részecskék méreteloszlását két Gauss-görbével írhatjuk le, ahol a kisebb átmérőnél megjelenő függvény pozitív ferdeséggel jellemezhető.

Szemben a kontroll, valamint a Mg-gazdag kísérletekben tapasztaltakkal, 30 s reakcióidő után a P-gazdag kísérletekben nem önálló, globuláris szemcséket, hanem látszólag több szemcse összenövéséből álló, elágazó „aggregátumokat” figyeltem meg (35E. ábra). Az „aggregátumokról” készített SAED felvételeken három diffúz gyűrűből álló intenzitásmaximum jelent meg, amelyek a 3,0 Å, 1,9 Å és 1,1 Å értékeknek feleltethetőek meg (35F ábra). A STEM EDX elemzések szerint az „aggregátumokat” döntően Ca, C és O alkotja, valamint kis koncentrációban P is mérhető volt ($P/Ca=0,03$) (36E-F ábra). Önálló Ca-foszfát szemcsét a mintában nem találtam.

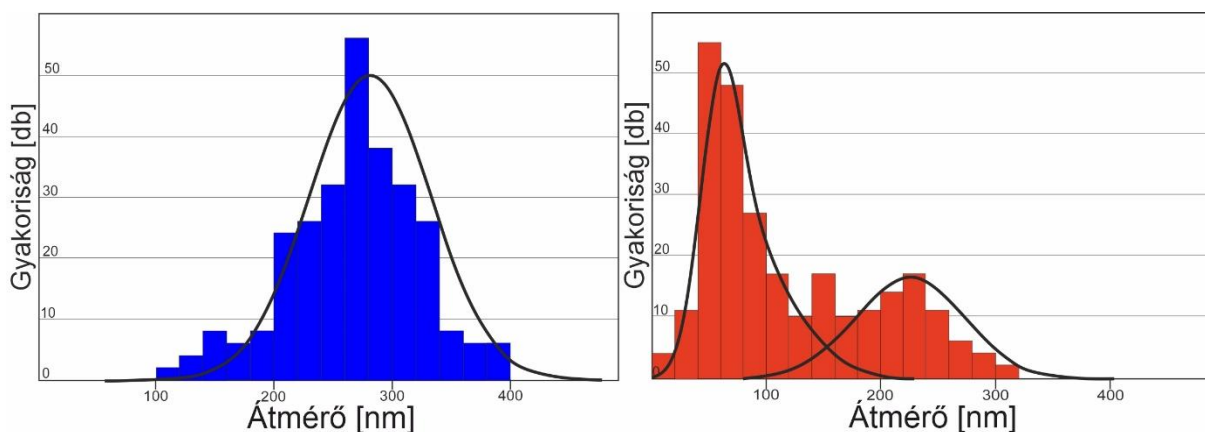
A különböző oldatösszetételekből származó ACC szemcsékről készített STEM HAADF és SAED felvételeket a 35A-F ábra, míg ez utóbbiakból számított reprezentatív RII függvényeket a 35G. ábra mutatja be.



35. ábra – A gyors kristályosítási kísérletek során különböző oldatösszetételek esetén, 30 s reakcióidő után képződött ACC szemcsék STEM HAADF képe a hozzájuk tartozó SAED felvételekkel az **(A)**, **(B)** kontroll; **(C)**, **(D)** Mg-gazdag és **(E)**, **(F)** P-gazdag kísérletekből. **(G)** Különböző kísérletekből származó szemcsékről készített SAED felvételek RII függvénye.

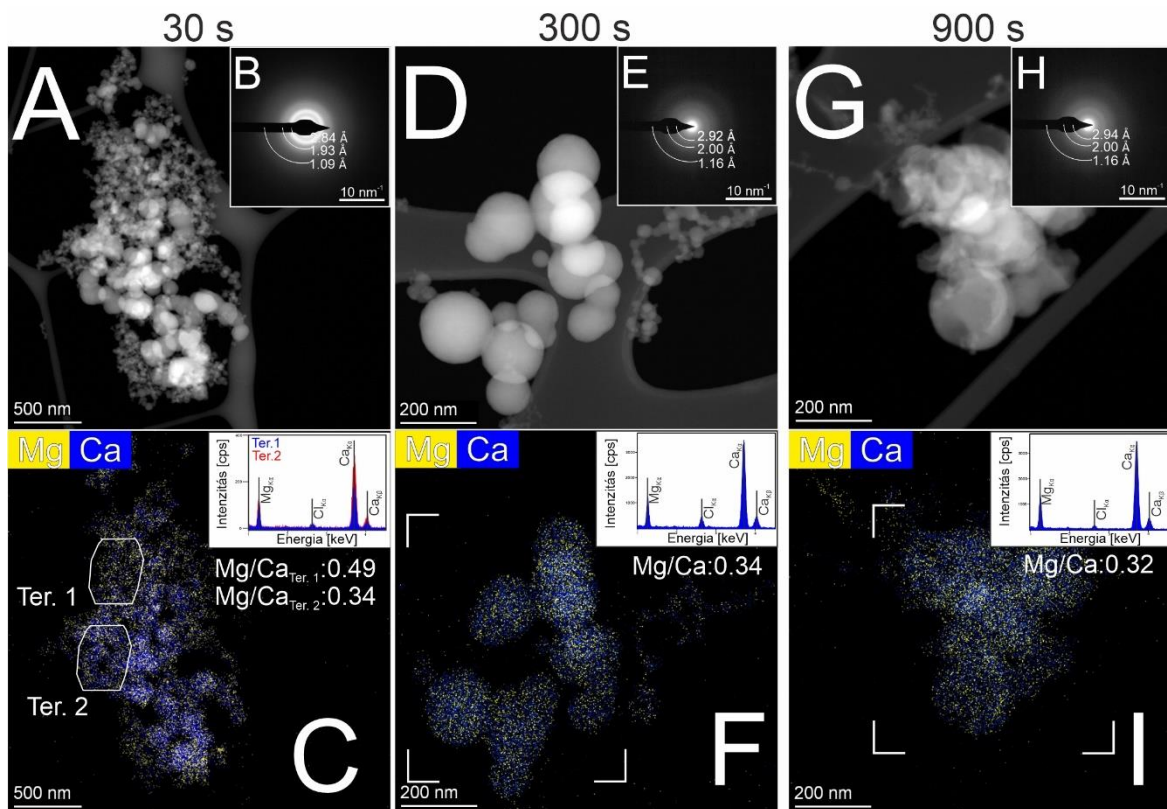


36. ábra – A gyors kristályosítási kísérletekben, különböző összetételű oldatokból szintetizált ACC szemcsékről készített STEM EDX elem térképek és azokból kinyert EDX spektrumok. (A) - (B) A kontroll kísérletek során a részecskék tiszta CaCO_3 összetétele mellett egyéb fázis kiválását nem figyeltem meg. (C) - (D) A STEM elem térképek szerint a kisebb méretű szemcséket nagyobb Mg/Ca arány jellemzi, mint a nagyobb méretű szemcséket. (E) – (F) A P-gazdag kísérletek során a STEM elem térképek és EDX spektrumok kis mennyiségű P jelenlétét igazolták.



37. ábra – A kontroll kísérletekből (kék) és a Mg-gazdag kísérletekből (piros) preparált ACC szemcsék méreteloszlása 30 s reakcióidő elteltével, a mért átmérő és gyakoriság szerint ábrázolva. A kontroll kísérletekből származó szemcsék méreteloszlása Gauss-görbével jellemezhető (átlag: 275 nm, medián: 290 nm), míg a Mg-gazdag kísérletek esetén a méreteloszlás két Gauss-görbével jellemezhető. A kisebb átmérővel jellemezhető populáció esetén (átlag: 70 nm) az illesztett Gauss-görbe pozitív ferdeséget mutat.

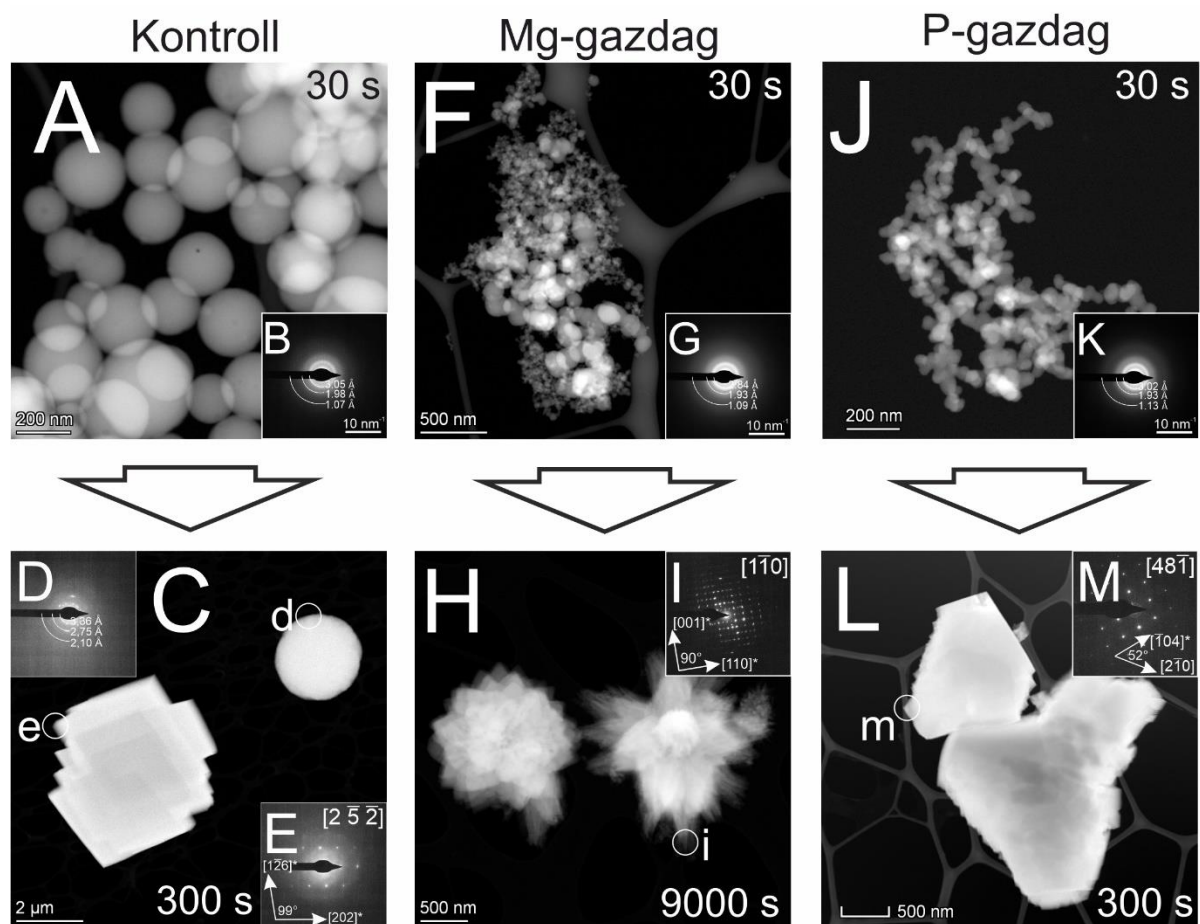
Mivel az ACC plató hossza a Mg-gazdag kísérletek esetén különösen hosszú volt (kb. 4500 s), valamint két, eltérő összetételű szemcsepopuláció is megjelent (38A-C. ábra), kérdéses volt, hogy az ACC plató időtartama alatt történik-e bármilyen fázisátalakulás a Mg-tartalmú ACC szemcséket illetően. Ennek eldöntésére párhuzamos kísérletekben 300 és 900 s reakcióidő eltelte után szűrtem le az oldatokat. A 300 s reakcióidő eltelte után vizsgált mintákban csak a nagyobb (kb. 200 nm átmérőjű), ~ 0,3 Mg/Ca aránnyal jellemezhető, globuláris Mg-tartalmú ACC szemcséket figyeltem meg (38D-F ábra). A 900 s reakcióidő eltelte után hasonló méretű és összetételű, de morfológiai bélyegek alapján látszólag részben visszaoldódott Mg-tartalmú ACC szemcséket figyeltem meg (38G-I ábra). A SAED felvételeken 900 s reakcióidő után a legintenzívebb gyűrűre jellemző d -érték kb. 2,95 Å volt.



38. ábra – Az Mg-gazdag oldatokból (4:1 oldott Mg/Ca mólarány), gyors kristályosítási kísérletekkel, de különböző reakcióidők után szintetizált Mg-tartalmú ACC szemcsék morfológiája és összetétele. (A) – (C) 30 s reakcióidő után két, eltérő Mg/Ca aránnyal jellemezhető szemcsepopuláció alkotta a mintákat. (D) – (F) 300 s reakcióidő után már csak ~0,3 Mg/Ca aránnyal jellemezhető szemcséket figyeltem meg. (G) – (I) 900 s reakcióidő után a globuláris ACC szemcsék felületén részleges visszaoldódásra utaló jelenségeket figyeltem meg. Az Mg/Ca arány ebben az esetben is ~0,3 volt.

A gyors kristályosítási kísérletek során vizsgáltam, hogy az amorf fázisok milyen kristályos fázissá alakulnak. Ennek érdekében párhuzamos kísérletekben a pH görbék stabilizálódása után mintát vettem a különböző oldatokból. Mivel ez a stabilizálódás az oldatösszetételek függvényében változik (34. ábra), a kontroll és P-gazdag kísérletek esetén a stabilizálódást reprezentáló mintavételi pont 300 s, míg a Mg-gazdag kísérletek esetén 9000 s után volt.

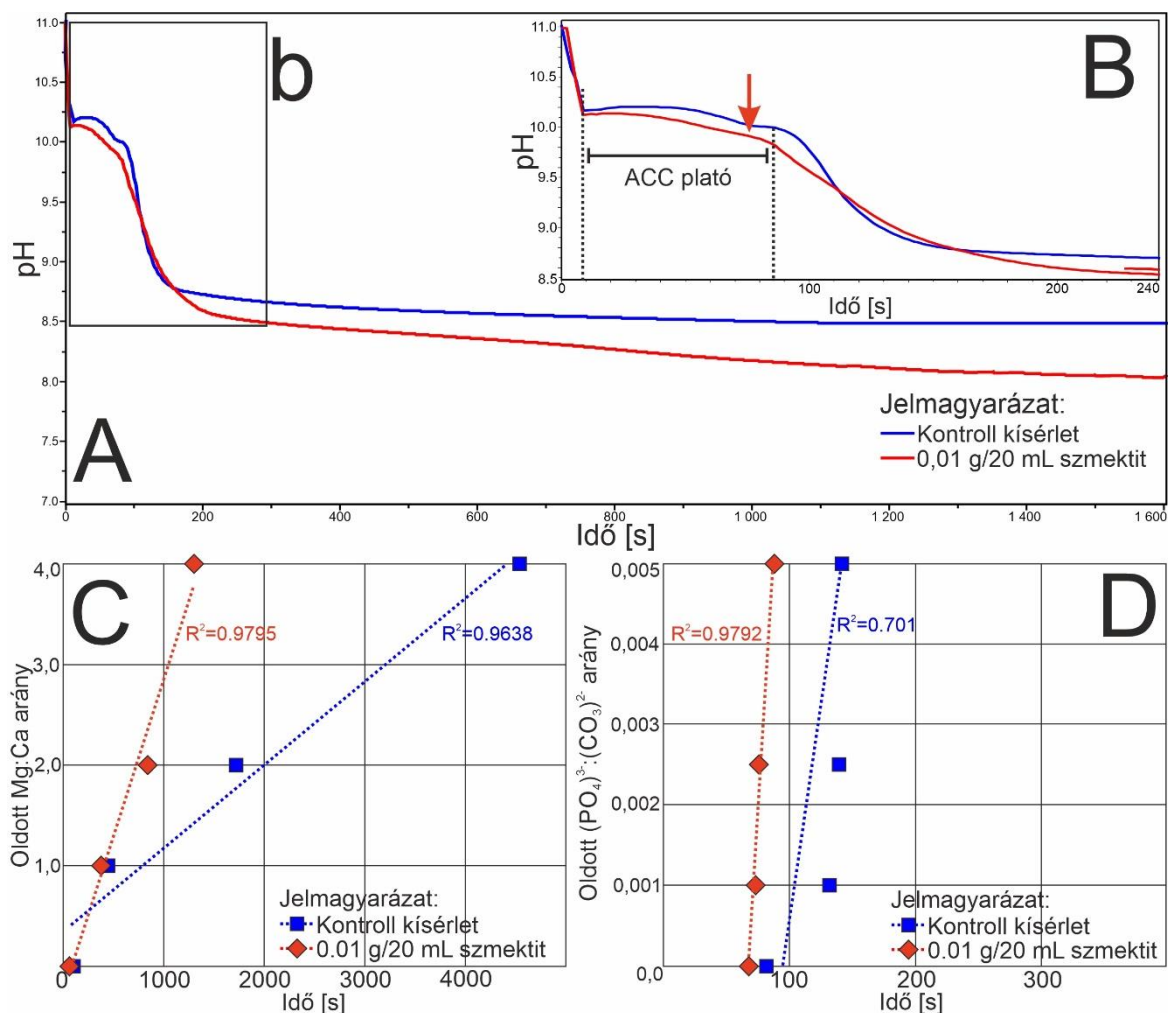
A 39. ábra összefoglalóan mutatja be a 30 s reakcióidő után (39A-F ábrák), valamint a pH stabilizálódás után megfigyelt fázisokat (39G-M ábrák). A kontroll kísérletek esetén 300 s reakcióidő után a mintát romboéderecses kalcit és globuláris vaterit kristályok alkották (39G-I ábra). A Mg-gazdag kísérletekben 9000 s eltelte után aggregátumszerű aragonit kristályok (39J-K ábra), míg a P-gazdag kísérletekben 300 s után romboéderecses kalcitkristályokat figyeltem meg (39L-M ábra).



39. ábra – A különböző oldatösszetételek esetén 30 s reakcióidő után, valamint a pH stabilizálódását követően megfigyelt amorf és kristályos fázisok. (A) A kontroll kísérletek termékeként 30 s reakcióidő után ACC, 300 s reakcióidő után (B) és (C) globuláris vaterit, valamint (B) és (D) romboéderecses kalcitkristályokat figyeltem meg. A Mg-gazdag kísérletek esetén a (F) és (G) 30 s reakcióidő után megfigyelt Mg-tartalmú ACC szemcsék 9000 s reakcióidő után (H) és (I) aggregátumszerű megjelenést mutató aragonit kristályokká alakultak. A P-gazdag kísérletekben 30 s reakcióidő után megfigyelt (J) és (K) „elágazó” ACC szemcsék 300 s után (L) és (M) romboéderecses kalcitkristályokká alakultak.

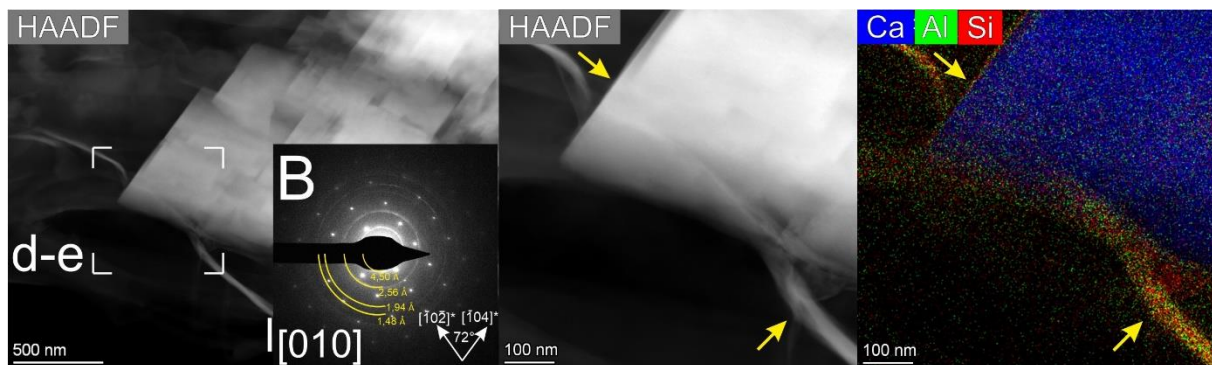
7.2. Gyors CaCO₃ kristályosítási kísérletek eredményei Mg²⁺- és PO₄³⁻-tartalmú oldatokból, szmektit jelenlétében

A 0,01 g/20 mL koncentrációban szmektit ásványt, mint kristálycsíráképző felület tartalmazó kísérletek pH görbéiről minden esetben elmondható, hogy az „ACC plató” időtartama rövidebb, mint a kontroll kísérletekben. A kontroll, valamint a szmektit jelenlétében elvégzett Mg- és P-mentes kísérletek során mért pH görbéket, valamint az ACC plató hosszát a 40A-B ábra mutatja be. Az Mg-gazdag kísérletek esetén az ACC plató hosszát a csíráképző felületek jelentősen csökkentették (40C ábra). A P-gazdag kísérletek esetén szintén tetten érhető volt az ACC plató hosszának csökkenése, de a csökkenés mértéke nem volt olyan nagy, mint a Mg-gazdag kísérletek esetén (40D ábra).



40. ábra – (A) A gyors CaCO₃ kristályosítási kísérletek során mért pH változás az idő függvényében a pufferoldathoz adott szmektit jelenlétében (piros), összehasonlítva a kontroll kísérletek során mért pH görbével (kék). (B) Az ACC plató hossza, kinagyítva az (A) ábráról, a puffer oldatban diszpergált szmektit szemcsék jelenlétében; az ACC plató végét jelző lokális pH maximum (piros nyíl) hamarabb jelent meg, mint a kontroll kísérletekben. (C) Az ACC plató időtartama az oldatösszetétel függvényében a Mg-tartalmú kísérletekből és (D) a P-tartalmú kísérletekből.

Amennyiben a gyors kristályosítási kísérleteket oldott Mg- és P-tartalom nélkül, de szmektit jelenlétében végeztem el, a 30 s reakcióidő eltelte után romboéderes, aggregátumszerű megjelenést mutató szemcséket azonosítottam (41A. ábra). A SAED felvételek szerint az aggregátumok egykristályok, az azonosított rácssíktávolságok szerint kalcitkristályok voltak. A kalcit diszkrét intenzitásmaximumai mellett kisebb intenzitással, gyűrűként megjelenő maximumokat azonosítottam. A gyűrűk a 4,60, 2,56, 1,94 és 1,48 Å rácssíktávolságoknak feleltethetőek meg, amelyek a szmektit agyagásványokhoz rendelhetők (41B. ábra). A STEM EDX elem térképek szerint az aggregátumokat Ca, C és O alkotja, az aggregátumok felületén pedig a Si és Al térképek alapján néhány tíz nm vastagságú szmektit pelyheket figyeltem meg (41C-D. ábra). A megfigyeléseim szerint a szmektit pelyhek nem mutattak kitüntetett gyakoriságot a különböző kalcit lapokat illetően.



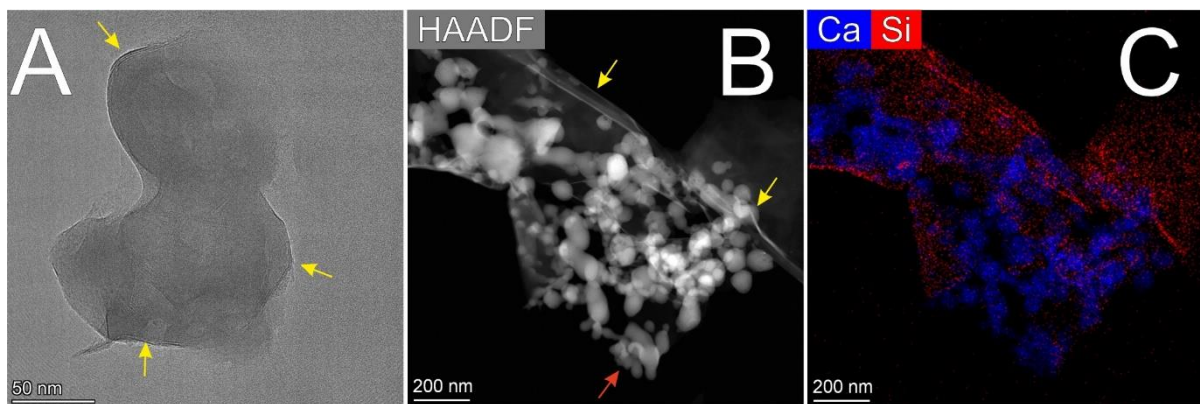
41. ábra – Aggregátumszerű, romboéderes szemcsék szmektit jelenlétében végzett gyors kristályosítási kísérletekből, 30 s reakcióidő után. (A) STEM HAADF kép az aggregátumszerű megjelenést mutató, romboéderes szemcsékről; (B) az (A) panelen jelzett területről készített SAED felvétel az azonosított, kalcitra (fehér jelzések), valamint szmektitre (sárga jelzések) jellemző rácssíktávolságokkal. (C) és (D) Az (A) panelen jelzett területről készített, nagyobb nagyítású STEM HAADF felvétel és a hozzá tartozó STEM EDX elem térkép. Mindkét felvételen megfigyelhetők a romboéderes kalcit különböző lapjaira tapadó szmektit lamellák (sárga nyilak).

Mind a pH görbék, mind a TEM megfigyelések szerint szmektit jelenlétében a kalcitkristályok hamarabb jelentek meg ugyanannál az oldatösszetételnél, mint amikor a kísérleteket szmektit nélkül végeztem el. A megfigyeléseim alapján feltételeztem, hogy két eltérő folyamat játszódhat le a szmektit jelenlétében történő kalcitkristályosodás során.

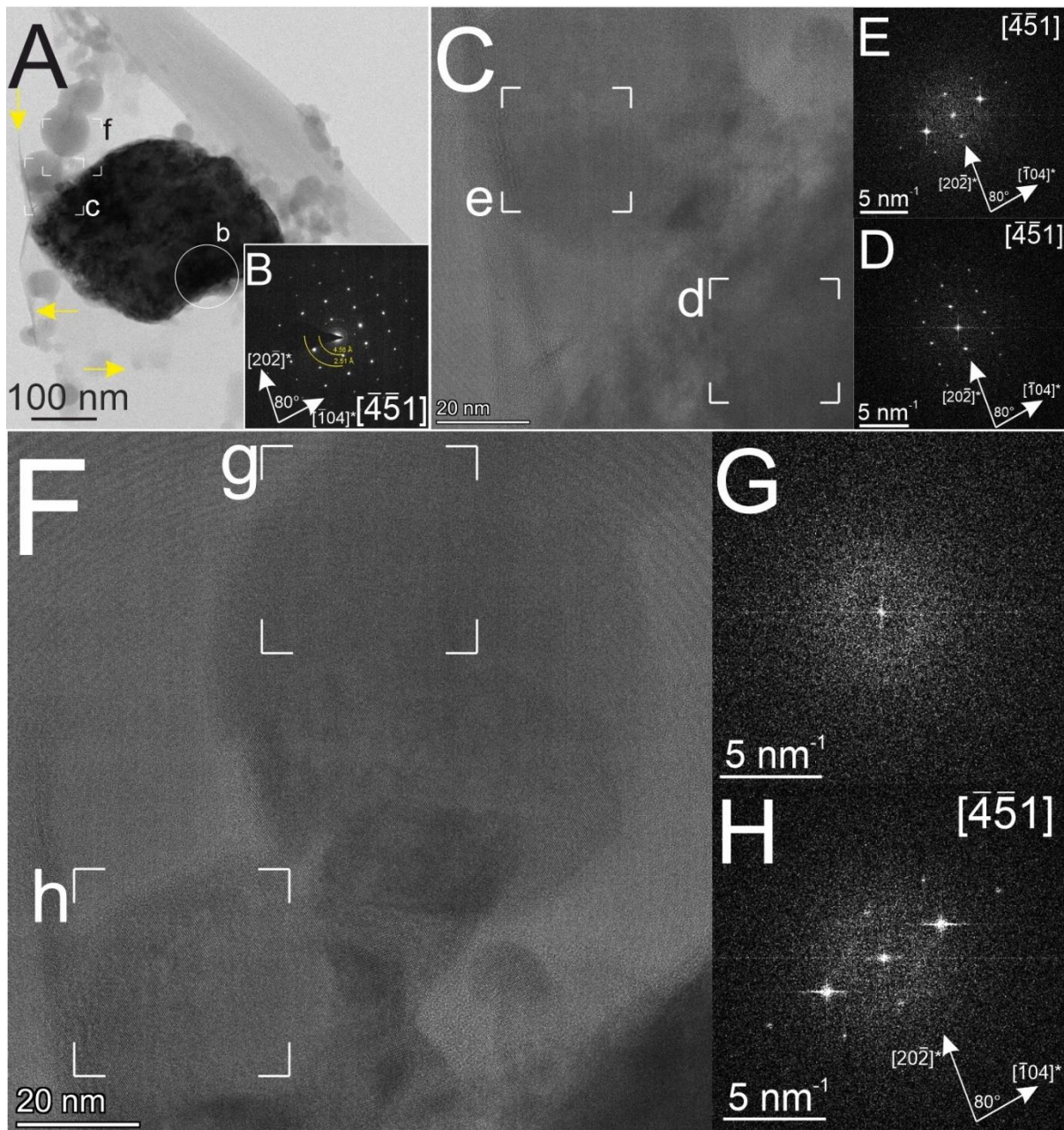
- a., A kalcit szemcsék közvetlenül a szmektit felületén képződnek (templált heterogén nukleáció), vagy
- b., a szmektit felgyorsítja az ACC → kalcit átalakulási folyamatot.

Ahhoz, hogy megfigyeljem a kulcsfolyamatot és eldönthessem a kérdést, megismételtem a kristályosítási kísérleteket, úgy, hogy a reakció csak 5 s-ig tartott. Az 5 s reakcióidő után a mintákban a kontroll kísérletekhez hasonló, alapvetően globuláris, de látszólag „összeolvadó”, amorf részecskéket figyeltem meg a szmektit szemcsék felületén (42. ábra). A legtöbb esetben ezek az összeérő, összekapcsolódó amorf részecskék hálózatos mikroszerkezetet mutattak.

Ritkán, de előfordultak félig sajátalakú kalcit szemcsék, szintén a szmektit szemcsék felületén (43A ábra). A kalcit szemcsék az elkészített SAED felvételeken egykristályra jellemző diszkrét intenzitásmaximumokat mutattak (43B ábra). A globuláris részecskék gyakran a kalcit szemcsék közvetlen környezetében jelentek meg. A HRTEM képek szerint a kalcit szemcsék környezetében lévő globuláris szemcsék, amelyek közvetlenül érintkeznek a kalcitkristályokkal, (alakjuk ellenére) szintén kalcit szerkezettel jellemezhetőek, az orientációjuk pedig megegyezik a kalcitkristály esetében megfigyelt orientációval (43C-E ábra). A félig sajátalakú kalcitkristálytól távolabb, azzal közvetett kapcsolatban lévő globuláris részecskék FFT-jén rácsperiodicitás nem figyelhető meg, ennek alapján ezeket a részecskéket amorfnak feltételeztem (43F-G ábra).



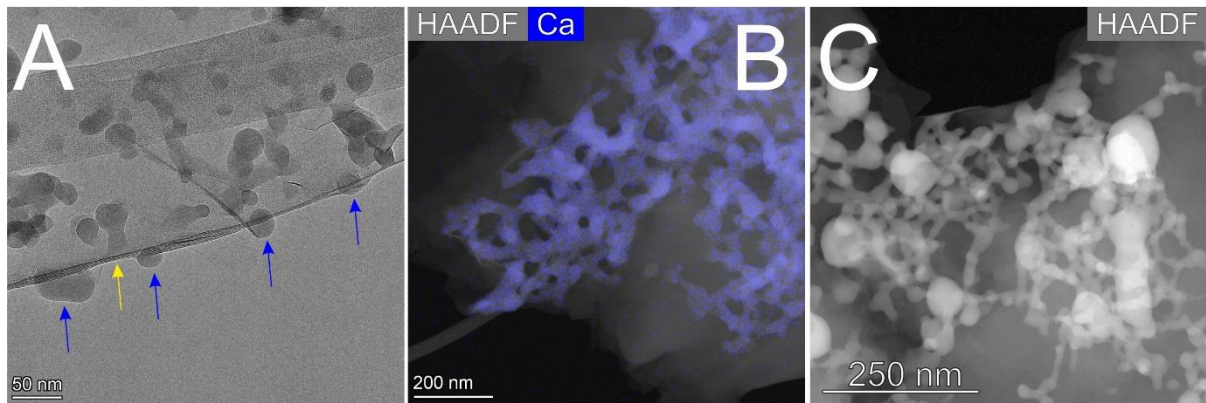
42. ábra – Szmektit jelenlétében, 5 s reakcióidő alatt szintetizált ACC szemcsék. (A) A megnyúlt ACC szemcsékre gyakran szmektit lamellák tapadnak (sárga nyilak). (B) és (C) A szmektit szemcsék felületén az ACC szemcsék gyakran megnyúlt, „összeolvadó” alakkal jelennek meg (piros nyíl).



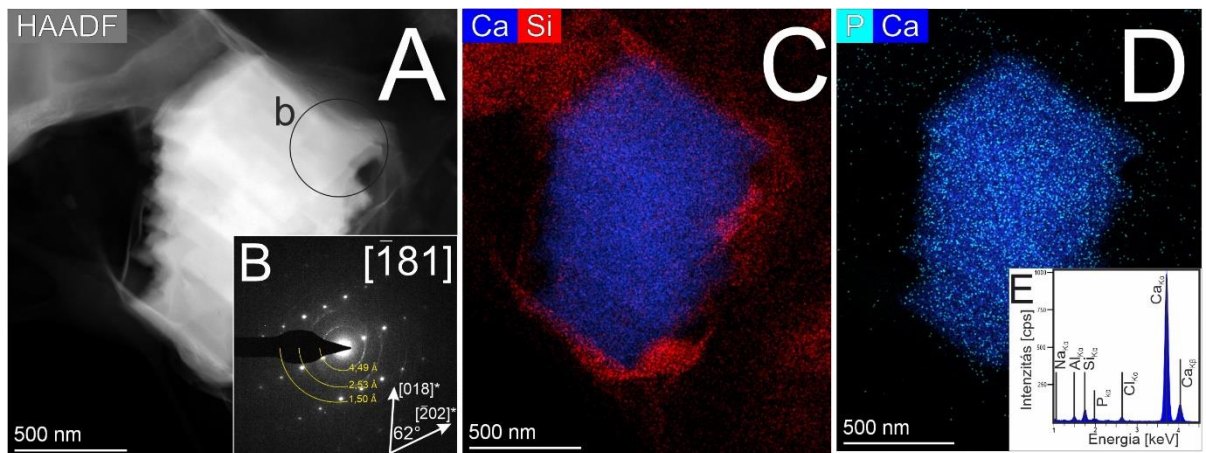
43. ábra – Félig sajátalakú karbonátszemcsék szmektit jelenlétében végzett Mg- és P-mentes gyors kristályosítási kísérletekből, 5 s reakcióidő után. **(A)** TEM BF felvétel a szmektit pelyhek felületén megjelenő félig sajátalakú részecskéről, valamint a közvetlen környezetében megjelenő globuláris részecskékről, **(B)** a félig sajátalakú részecskéről, az **(A)** panelen jelzett területről készített SAED felvétel az azonosított, kalcitra (fehér jelzések), valamint szmektitre (sárga jelzések) jellemző rácstávolságokkal. **(C)** és **(F)** az **(A)** panelen jelzett területről készített HRTEM felvétel, és **(D)**, **(E)**, **(G)** és **(H)** a jelzett területekről készített FFT képekkel. Azok a globuláris részecskék, amelyek közvetlen kapcsolatban állnak a félig sajátalakú részecskével, már kristályos szerkezetet mutatnak, orientációjuk megegyezik a részecske orientációjával. Azok a globuláris részecskék, amelyek azonban távolabb vannak és csak közvetett kapcsolatban állnak a szemcsével, még amorf szerkezettel jellemezhetőek.

Mg-gazdag kísérletekben, amikor szmektit szemcsék is voltak a puffer oldatban, a 30 s reakcióidő eltelté után a szmektit felületén változó méretű, de max. 100 nm átmérőjű, olykor globuláris, de gyakran megnyúlt, „összeolvadó” alakkal jellemezhető szemcséket azonosítottam (44A ábra). A nagyobb területről készített SAED felvételeken az agyagásványokra jellemző diszkrét, gyűrűs intenzitásmaximumok mellett diffúz, gyűrűs intenzitásmaximumok is megjelennek. A diffrakciós felvételeken mért jellemző „rácstávolságok” hasonlóak voltak a Mg-gazdag oldatokban, de szmektit nélkül szintetizált szemcsékről készített SAED felvételeken mért értékekhez. Bár a globuláris nanorészecskék gyakran a szmektit szemcsék szélein jelentek meg, nem lehet kizárólagos előfordulásról beszélni (44B-C ábra).

A P-gazdag oldatokban, szmektit jelenlétében elvégzett gyors kristályosítási kísérletek során 30 s reakcióidő elteltével vett mintákban nagy (néhány μm legnagyobb hosszúságú), aggregátumszerű megjelenést mutató kalcitkristályok alkották a mintákat. A kalcitkristályok megjelenése és azok viszonya a szmektit szemcsékhez nagyon hasonló volt a szmektit jelenlétében elvégzett, de P-mentes kísérletek esetén tapasztaltakhoz (45A-C ábra). A P-gazdag oldatban, de szmektit nélkül elvégzett kristályosítási kísérletekkel ellentétben nem volt kimutatható mennyiségű P a kalcit szemcsék közvetlen környezetében, de egyéb, önálló Ca-foszfát szemcsét sem figyeltem meg. A P-tartalom kimutatásának korlátjaként fontos megjegyezni, hogy CaCO_3 szemcsék esetén (azok felületén, közvetlen környezetükben, stb.) jelenlévő P-tartalom meghatározás az SDD-vel felszerelt EDX rendszerek esetén különösen problémás (45D ábra).



44. ábra – Globuláris nanorészecskék a Mg-gazdag oldatokkal, szmektit szemcsék jelenlétében végzett gyors kristályosítási kísérletekből, 30 s reakcióidő után. **(A)** TEM BF kép szmektit szemcsék peremi részein (sárga nyíl) megjelenő globuláris ACC részecskékről (kék nyilak), **(B)** STEM HAADF kép és STEM EDX elem térkép kompozit képe, valamint **(C)** STEM HAADF kép a szmektit felületén megjelenő „összeolvadó”, vagy hálózatos megjelenést mutató amorf CaCO_3 részecskékről.

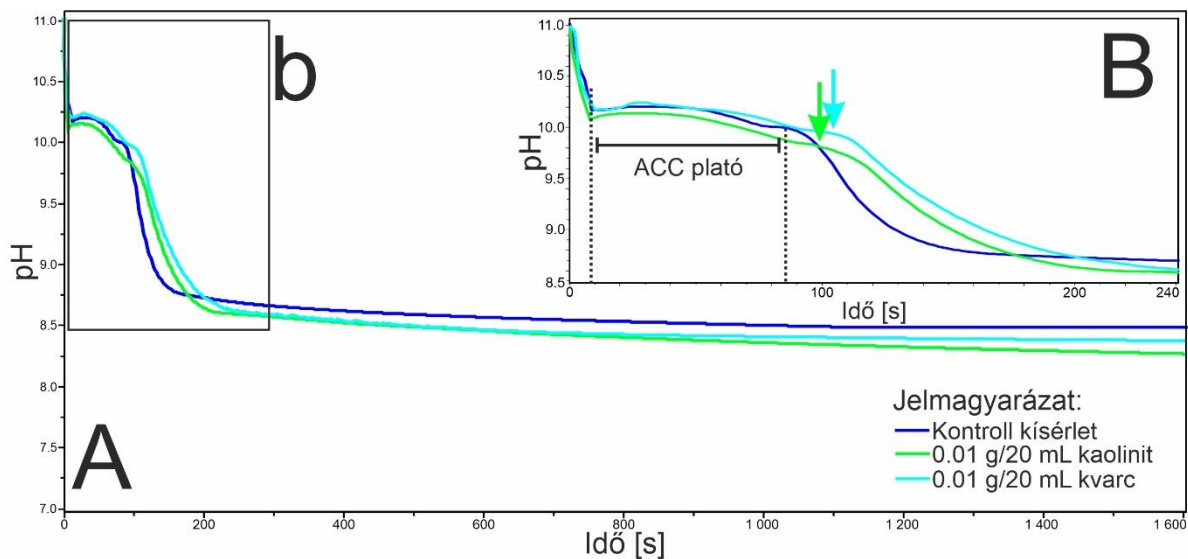


45. ábra – Romboéderecskékből álló aggregátum a szmektit jelenlétében, P-gazdag oldatban elvégzett gyors kristályosítási kísérletek eredményeként. **(A)** STEM HAADF kép az aggregátumszerű megjelenést mutató, romboéderecskékről, **(B)** az (A) panelen jelzett területről készített SAED felvétel. A kalcitra jellemző diszkrét intenzitásmaximumok mellett megjelennek az agyagásványra jellemző gyűrűs reflexiók is (sárga jelölések). **(C)** és **(D)** STEM EDX elem térképek, valamint **(E)** a térképek teljes területéről kinyert EDX spektrum. A kalcit szemcsé esetén jelzett kis intenzitása, $\text{P}_{\text{K}\alpha}$ -val jelzett csúcs vélhetőleg műtermék, a használt EDX detektor sajátosságaiból adódik.

7.3. Kiegészítő kísérletek: gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek eredményei kvarc és kaolinit ásványok jelenlétében

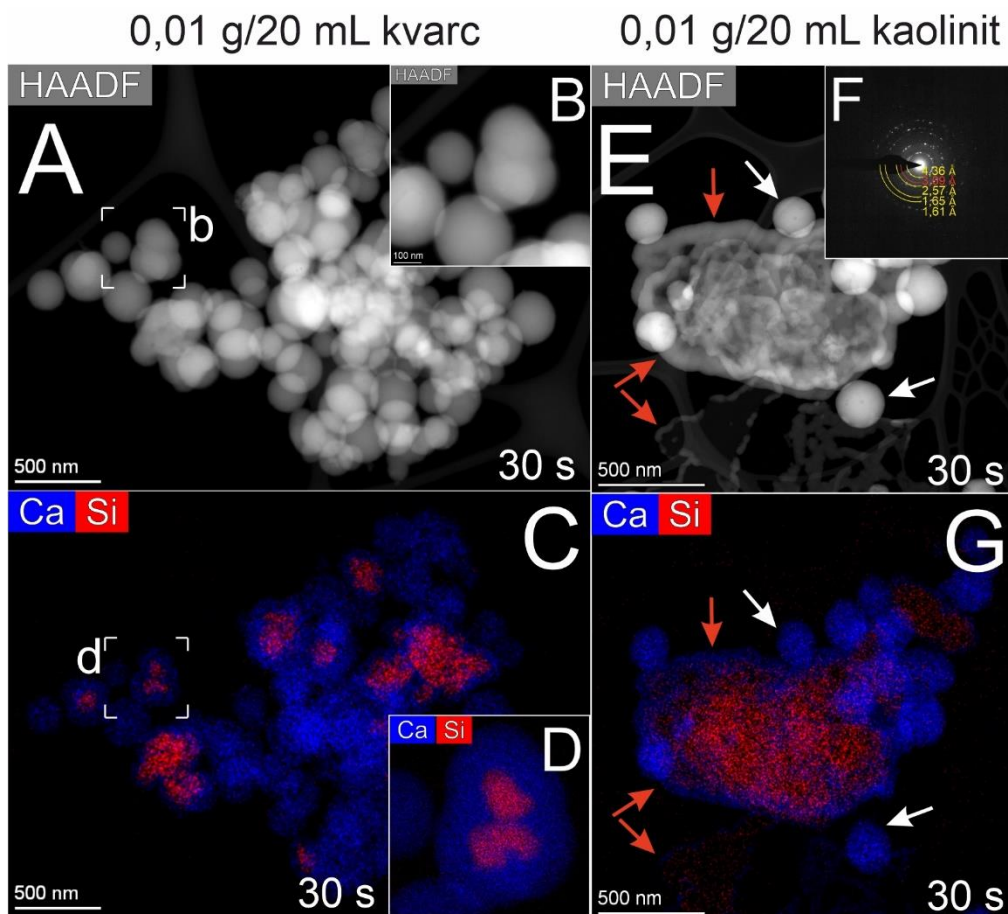
A 7.2. fejezetből látható, hogy a szmektit jelenléte elősegíti a kalcitkristályok kialakulását. A szmektit kalcitkristályok képződésében játszott, feltételezett kitüntetett szerepét egyéb ásványok kalcitképződésre gyakorolt hatásával vettem össze. Olyan kísérleteket végeztem, ahol csíráképző felületként kvarc és kaolinit szemcséket használtam (szintén 0,01 g/20 mL koncentrációban).

A mért pH görbék szerint az ACC plató időbeli hossza körülbelül azonos, vagy kicsit (kb 10 s-mal) hosszabb volt kvarc és kaolinit jelenlétében, mint a kontroll kísérletekben (46. ábra). Ha a Na_2CO_3 puffer oldatba 0,01 g/20 mL kvarc kristályt tettem, a 30 s reakcióidő és a szűrési procedúra után a kontroll kísérletek eredményeihez hasonlóan globuláris, amorf Ca -tartalmú szemcséket azonosítottam. A globuláris szemcsék több esetben is beburkolták a csíráképző felületként az oldathoz adott kvarc kristályokat (47. ábra).



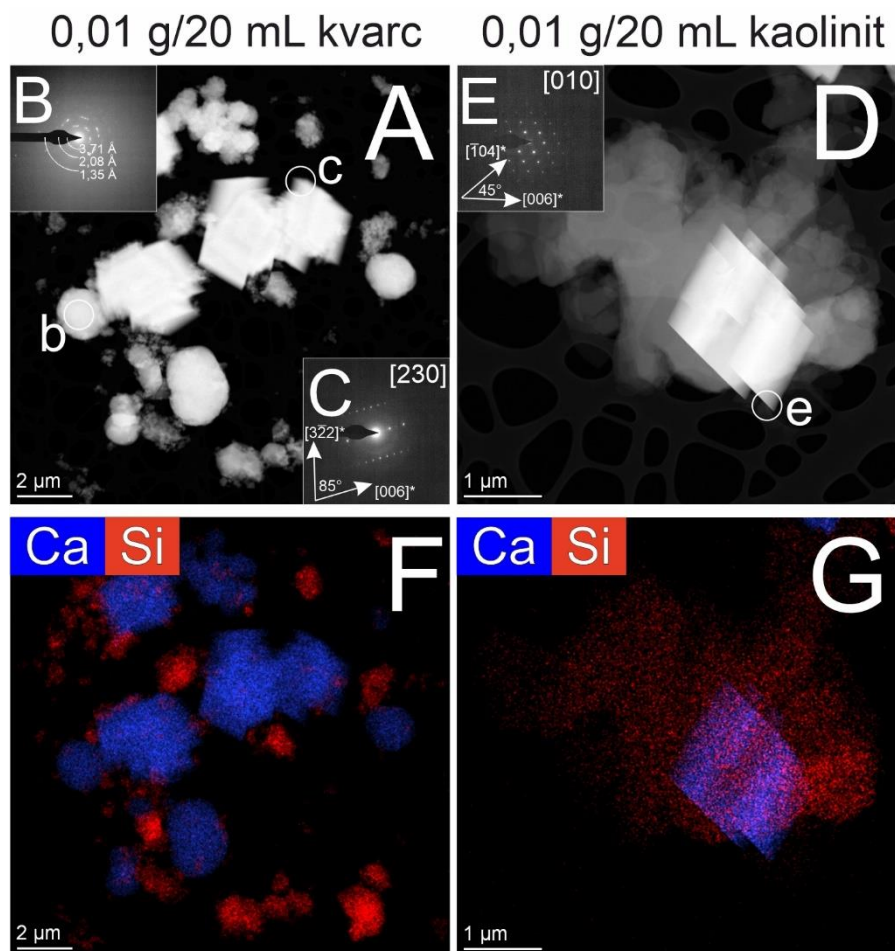
46. ábra – (A) A kontroll kísérletek (kék), valamint a kaolinit (zöld) és kvarc (türkiz) jelenlétében elvégzett gyors kristályosítási kísérletek során mért pH változások, és (B) Az ACC plató a különböző csíráképző felületek jelenlétében. Az ACC plató hossza (nyilak) mindkét csíráképző felület esetén növekedett a kontroll kísérletekhez képest.

Ha a Na_2CO_3 puffer oldathoz kaolinit jelenlétében kevertem CaCl_2 oldatot, a 30 s reakcióidő eltelte után preparált mintákban az önállóan megjelenő globuláris, amorf részecskék mellett a kaolinit szemcsék szélein is amorf, Ca, C és O tartalmú szemcséket azonosítottam. A készített SAED felvételeken a kaolinitra jellemző diszkrét intenzitásmaximumok mellett a kontroll kísérletekben tapasztaltakhoz hasonló diffúz, gyűrűs intenzitásmaximumokat figyeltem meg. A diffúz gyűrűk a 3,0 Å és 2,0 Å *d*-értékekhez tartoznak (47C. ábra). Mindezek alapján a kaolinit kristályok szélein megjelenő amorf fázist ACC-ként azonosítottam. A kvarc jelenlétében történt kísérletek eredményeihez hasonlóan az amorf részecskék itt is mintegy beburkolták a csíráképző felületeket, azonban ebben az esetben főleg a kaolinit szemcsék szélein jelent meg az ACC (47A-B. ábra). A kaolinit szemcsék bazális, (001) lapján amorf szemcsék nem, vagy jóval kisebb vastagságban jelentek meg, mint a szemcsék szélein.



47. ábra –Kvarc és kaolinit szemcsék jelenlétében képződött ACC szemcsékről készített STEM HAADF felvételek és EDX elem térképek, 30 s reakcióidő eltelte után. (A), (B), (C) és (D) a kvarc kristályok jelenlétében legtöbbször önálló globuláris ACC szemcsék képződtek, néhány esetben az ACC szemcsék mintegy beburkolták a kvarc szemcséket. (E), (F) és (G) a kaolinit kristályok jelenlétében az ACC vagy a kaolinit szemcsék peremén (piros nyilak) vagy önálló, globuláris szemcsék (fehér nyilak) formájában jelent meg.

A kvarc- és kaolinittartalmú kísérletek esetén is vizsgáltam a pH görbék stabilizálódása után a CaCO_3 fázisokat. Hasonlóan a csíráképző felületet nem tartalmazó kísérletekhez, a mintavétel ezekben az esetekben is 300 s hosszúságú, párhuzamos kísérletek során történt. A kvarc kristályokat tartalmazó mintákban 300 s reakcióidő után romboéderees kalcit és globuláris vaterit szemcsék alkották a mintákat (48A-C és F ábrák). Ezzel szemben a kaolinit kristályokat tartalmazó kísérletekben 300 s reakcióidő után minden esetben romboéderees kalcitkristályokat figyeltem meg. A kalcitkristályok véletlenszerű helyzetben és orientációban voltak a kaolinit szemcséken (48D-E és G ábrák).



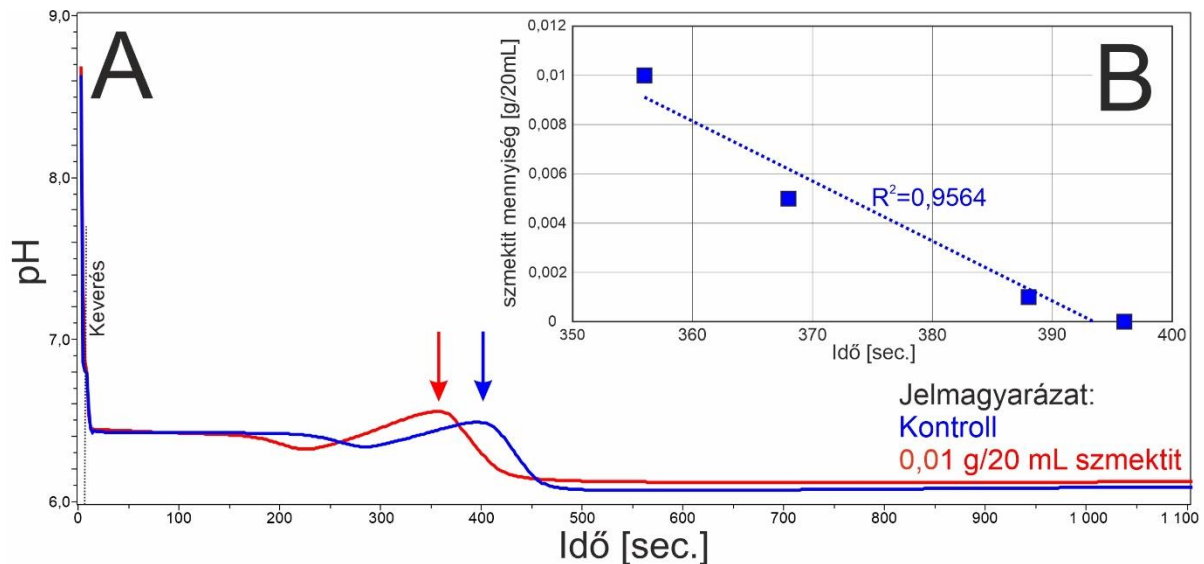
48. ábra –Kvarc és kaolinit szemcsék jelenlétében képződött CaCO_3 szemcsékről készített STEM HAADF felvételek és EDX elem térképek 300 s reakcióidő eltelté után. (A) Kvarc jelenlétében (B) globuláris vaterit, valamint (C) és (F) romboéderees kalcitkristályok alkották a mintákat. (A kaolinit jelenlétében kizárólag (D) és (G) romboéderees (E) kalcitkristályokat figyeltem meg.

7.4. Kiegészítő kísérletek: gyors $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ kristályosítási kísérletek eredményei, szmektit jelenlétében

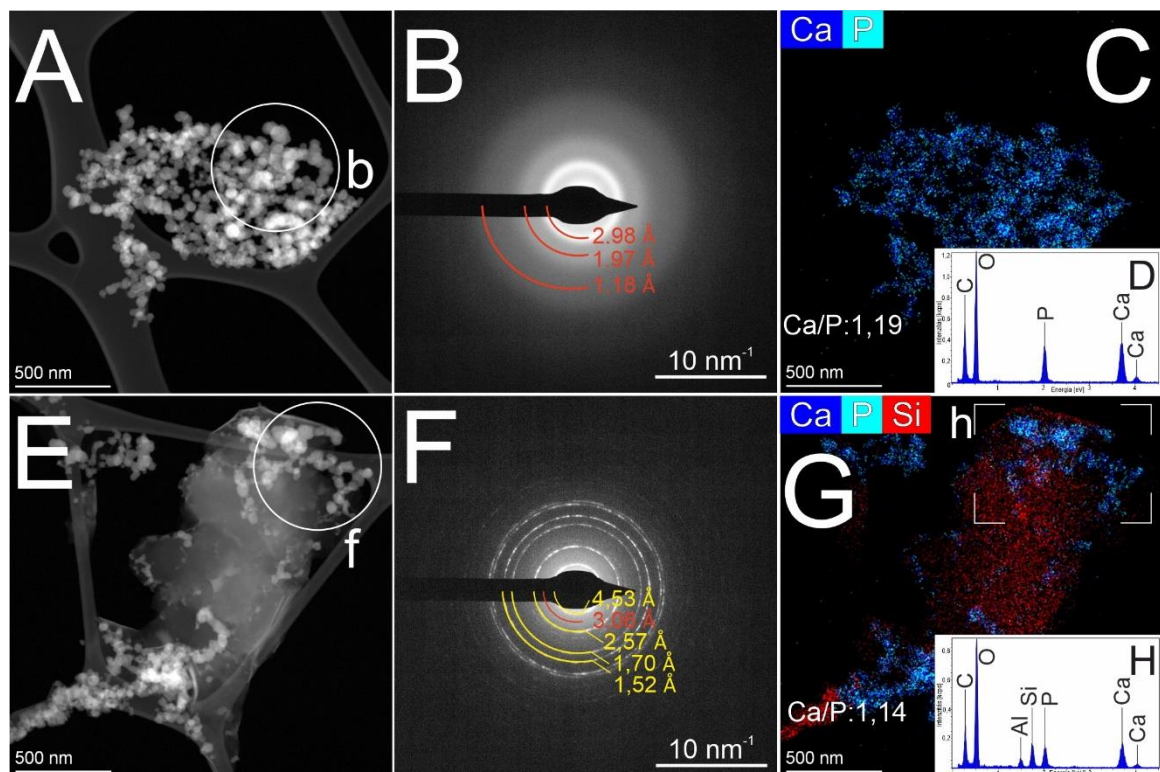
A 7.2 fejezetben látható, hogy a gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek során a puffer oldatban diszpergált szmektit szemcsék jelentősen felgyorsítják az ACC szemcsék kristályosodását. Felvetődött a kérdés, hogy a szmektit jelenléte csak a CaCO_3 fázisok esetén segíti elő a kalcitkristályokká történő fázisátalakulást (pl. a felvetődő epitaxiális kapcsolatok miatt), vagy az oldatban jelenlévő szmektit szemcsék minden esetben meggyorsítják az amorf – kristályos átalakulást. A szmektit – kalcit fázisok privilegizált kapcsolatának vizsgálatára a karbonátásványokhoz sok tekintetben hasonlóan képződő tri-kalcium-foszfát (TCP) fázisokat szintetizáltam szmektit nélkül és jelenlétében.

A gyors TCP szintetizáló kísérletek során mért pH görbéken az ACC szintetizáló kísérletekhez hasonlóan az összekeverésből jelentkező gyors pH csökkenés után $\sim 6,5 (\pm 0,02)$ értéken stabilizálódott a pH, amely szakasz kb. 225 s ideig tartott, ez az ún. „TCP plató”. A plató végén a pH először kismértékben csökkent, majd a pH görbéken egy lokális maximum volt megfigyelhető. Az ACC kísérletekhez hasonlóan ez a lokális pH maximum másodrendű fázisátalakulást jelez. A lokális pH maximum után a pH gyors csökkenésnek indult, majd $6,1 (\pm 0,02)$ értéken stabilizálódott (49A ábra). A „TCP plató” hosszát a különböző koncentrációban hozzáadott szmektit szemcsék szignifikánsan csökkentették (49B ábra).

A 30 s reakcióidő után leszűrt mintákban mind a kontroll kísérletekben, mind pedig a szmektit jelenlétében néhány tíz nm-es szemcsékből álló, elágazó alakú aggregátumokat azonosítottam (50A és E ábra). A szemcsék minden esetben amorfak voltak, a SAED felvételeken $3,0 \text{ \AA}$, $1,9 \text{ \AA}$ és $1,1 \text{ \AA}$ d -értékeknek megfeleltethető, diffúz gyűrűs reflexiókat figyeltem meg (50B és F ábra). Az EDX spektrumok szerint a szemcséken belül a Ca/P arány $1,14 - 1,19$ volt (50C-D; valamint G-H ábrák), a szemcséket Combes és Rey (2010) kritériumai szerint TCP_1 fázisként azonosítottam. A TCP szemcsék a szmektit jelenlétében az agyagásvány felületein jelentek meg, szerkezeti és összetételi tulajdonságaik azonban nem mutattak markáns eltérést a kontroll kísérletekhez képest.



49. ábra – (A) A gyors TCP kristályosítási kísérletek során mért pH változás az idő függvényében a pufferoldathoz adott szmektit jelenlétében (piros), összehasonlítva a kontroll kísérletek során mért pH görbével (kék). A fázisátalakulást jelző lokális pH maximum a szmektit jelenlétében hamarabb jelent meg (piros nyíl), mint a kontroll kísérletek esetében. (B) A növekvő mennyiségű szmektit és a lokális pH maximum időbeli megjelenése között lineáris összefüggést tapasztaltam.



50. ábra – TCP szemcsék a gyors $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$ kristályosítási reakciókból 30 s reakcióidő után. (A) A kontroll TCP kristályosító kísérletek során néhányszor tíz nm nagyságú, elágazó morfológiát mutató szemcsék képződtek, (B) a szemcsék minden esetben amorfak voltak. (C) és (D) a STEM elemterképek és az azok teljes területéből kinyert EDX spektrumok szerint a Ca/P arány $\sim 1,2$. (E) A szmektit jelenlétében szintetizált TCP szemcsék nem mutatnak lényegi eltérést a kontroll kísérletek eredményeként megfigyelt szemcsékhez képest, (F) a szmektit lamellák felületén megjelenő TCP szemcsék szintén amorfak (piros szín: az TCP-hez tartozó diffúz reflexió, sárga szín: a szmektit szemcsékhez rendelhető reflexiók). (G) és (H) A STEM elemterképek és EDX spektrumok szerint az TCP szemcsék Ca/P aránya körülbelül azonos a kontroll kísérletekben tapasztaltakkal.

7.5. Titrálási kísérletek eredményei a kontroll, Mg^{2+} - és PO_4^{3-} -tartalmú oldatokból

A szmektit hatását a $CaCO_3$ nukleáció pre-nukleációs szakaszára, valamint a $CaCO_3$ polimorfok lassú képződésére titrálási kísérletekkel vizsgáltam.

Az adott, állandó pH értékeken, különböző oldatösszetételekkel végzett titrálási kísérletek során mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek átlagát összefoglalóan az 51. ábra mutatja be. Ahhoz, hogy az $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ görbéket linearizáljuk, az adagolt oldat térfogat (V_{titr}) értékeit is logaritmizálnunk kell. A logaritmikus skála áttekintéséből fakadó nehézségeket a 51D. ábra hivatott kiküszöbölni, ahol a maximális $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ és az azokhoz tartozó V_{titr} értékek átlagai és szórásai lineáris skálán vannak feltüntetve.

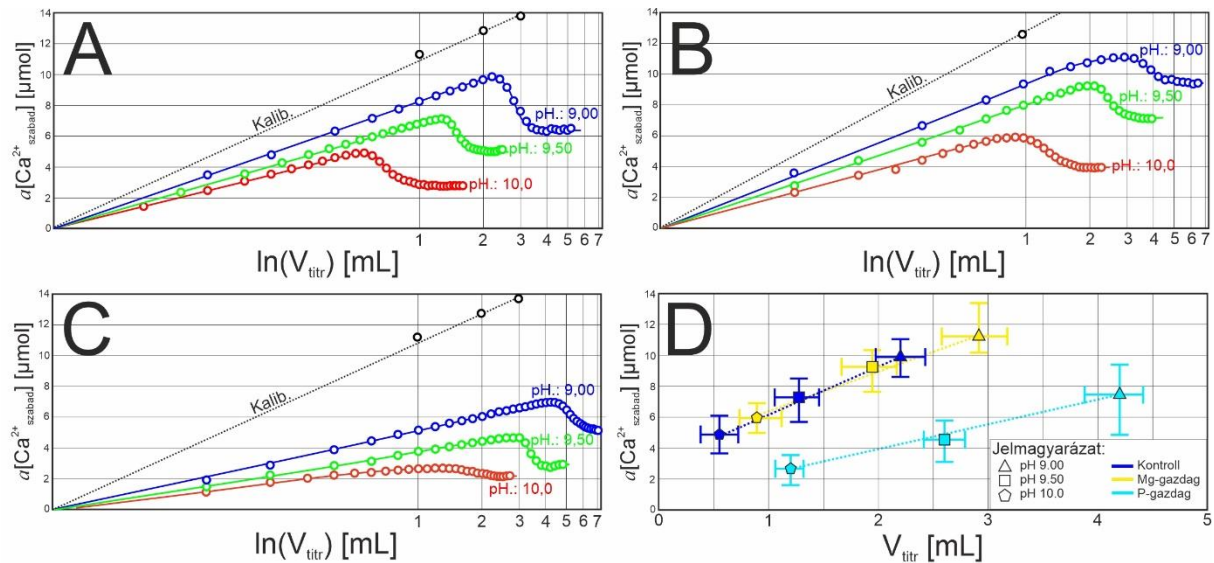
A kalibráló kísérletekben a kristályosítási kísérletekkel megegyező pH és I_{NaCl} értékű MQ vizet titráltam, ugyanazon beállításokkal. A kalibráló kísérletekben mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek a teljes oldott Ca^{2+} aktivitást reprezentálják (a zavaró ionok, ebben az esetben a Na^+ által produkált jel elhanyagolható).

Általánosan tekintve a kristályosítási kísérletek esetén a görbék nukleáció előtti (pre-nukleációs) szakaszán az $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek lineáris növekedést mutattak, majd egy kritikus értéket elérve, gyors csökkenés után stabilizálódtak. A nukleáció kezdetének pontját a titrálási görbén a mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek globális maximuma jelzi, a nukleáció folyamata az $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek gyors csökkenésével hozható összefüggésbe.

A kalibrálási és a kristályosítási kísérletek során mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek között eltérést mértem, az eltérés a pre-nukleációs szakaszban folyamatosan növekedett. Általánosan elmondható, hogy a növekvő pH értékek esetén a nukleáció megindulásának eléréséhez egyre kevesebb oldat adagolására volt szükség ($V_{nukl}^{pH\ 9,0} > V_{nukl}^{pH\ 9,5} > V_{nukl}^{pH\ 10,0}$). A mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek azonban, Gebauer et al. (2008) eredményeinek megfelelően, nagyobb arányú csökkenést mutattak, mint azt az adagolt V_{titr} mennyiség indokolná.

A kísérleteket elvégeztem Mg-gazdag (4:1 Mg:Ca molarány) és P-gazdag (0,005:1 $(PO_4)^{3-}:(CO_3)^{2-}$ molarány) oldatokkal is. A P-gazdag kísérletek esetén az alkalmazott $(PO_4)^{3-}$ koncentráció nem igényelt különösebb eljárást, a Mg-gazdag kísérletek esetén azonban számolni kellett a Mg^{2+} ionok zavaró hatásával. Ennek kiküszöbölésére minden kísérlet előtt külön kalibrációt végeztem a használt Mg-gazdag, valamint Mg-mentes, 0,01 M koncentrációjú $CaCl_2$ oldatokkal. A két kalibrációs sorból korrekciós tényezőt képeztem, amellyel korrigáltam a kristályosítási kísérletek során mért értékeket.

Mind az oldott Mg^{2+} -kationok, mind pedig az oldott $(PO_4)^{3-}$ -anionok késleltették a $CaCO_3$ nukleáció megindulását. A Mg-gazdag oldatok esetén a V_{nukl} érték kb. 60%-kal volt nagyobb, mint a kontroll kísérletek esetén, míg a P-gazdag oldatok esetén pH-tól függően kb. 100%, illetve 75%-kal nőtt. Jellemző volt, hogy mind a Mg-, mind a P-gazdag oldatok esetén a maximális $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ és a nukleáció utáni egyensúlyi helyzetre jellemző $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek közötti különbség csökkent.

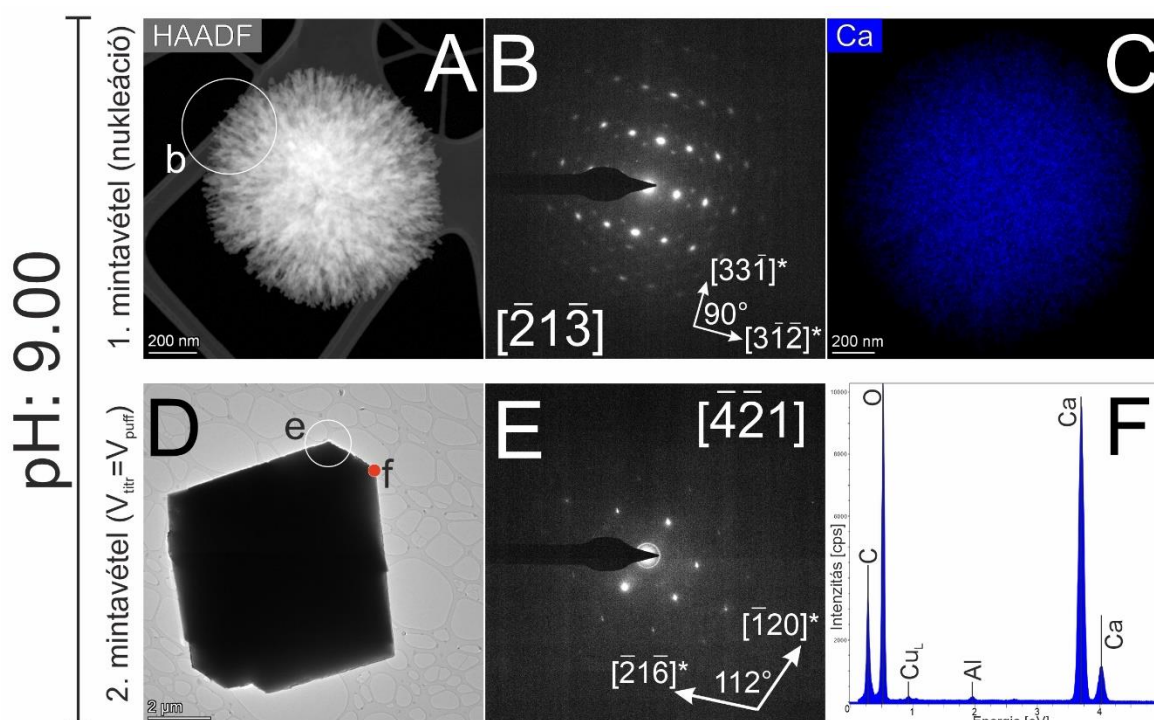


51. ábra – A stacioner pH értékeken, ISE-vel mért $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek (A) a kontroll kísérletek, (B) a Mg-gazdag és (C) a P-gazdag oldatok esetén. A titrálási kísérletek kezdeti (pre-nukleációs) szakaszán az $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékek szigorúan monoton nőnek, majd egy kritikus érték elérése után hirtelen csökkenésnek indulnak, a nukleáció kezdetét jelölve. Bármely oldatösszetétel esetén minél nagyobb volt a pH, annál hamarabb indult meg a nukleáció, az oldott Mg^{2+} és $(PO_4)^{3-}$ ionok azonban látványosan késleltették a $CaCO_3$ nukleáció megindulását. (D) A nukleáció indulásának pillanatában mért átlagos $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ és V_{nukl} értékek és azok szórása a különböző oldatösszetétel és alkalmazott pH értékek mellett, lineáris skálán. A szaggatott (Kalib.) vonal a kalibrálási kísérletek során mért, teljes $a[Ca_{szabad}^{2+}]$ értékeket reprezentálják.

A pH 9-es és pH 11-es értékeken végzett párhuzamos kísérletekből mintát vettem a TEM vizsgálatokra, a nukleáció pillanata után közvetlenül (1. mintavételi pont), valamint amikor a $V_{\text{titr}}/V_{\text{puffer}}$ arány elérte az 1:1 értéket (2. mintavételi pont). Ez utóbbi reprezentálta a titrálási eljárással végzett szintézis végeredményét.

A kontroll kísérletek 1. mintavételi pontjában vett mintákban a pH 9-es kísérletek esetében szferulitos megjelenést mutató szemcséket figyeltem meg (52A ábra). A szemcsék átmérője kb. 1 μm volt, a SAED felvételeken az intenzív reflexiók közvetlen környezetében, hatszöges elrendezésben kis intenzitású reflexiókat azonosítottam. Az intenzív reflexiókon mért rácstávolságok szerint a szemcsék minden esetben vaterit kristályok voltak, a mért d -értékek megfeleltek a Mugnaioli et al. (2012) által publikált értékeknek. A SAED felvételeken az intenzív, de elsősorban a kisebb d -értékekhez tartozó reflexiók gyakran elnyúlt alakkal, rövid ívekként jelentek meg (52B ábra). A szemcséről készített STEM EDX elem térképeken és spektrumokon a Ca, C és O elemek domináltak (52C ábra).

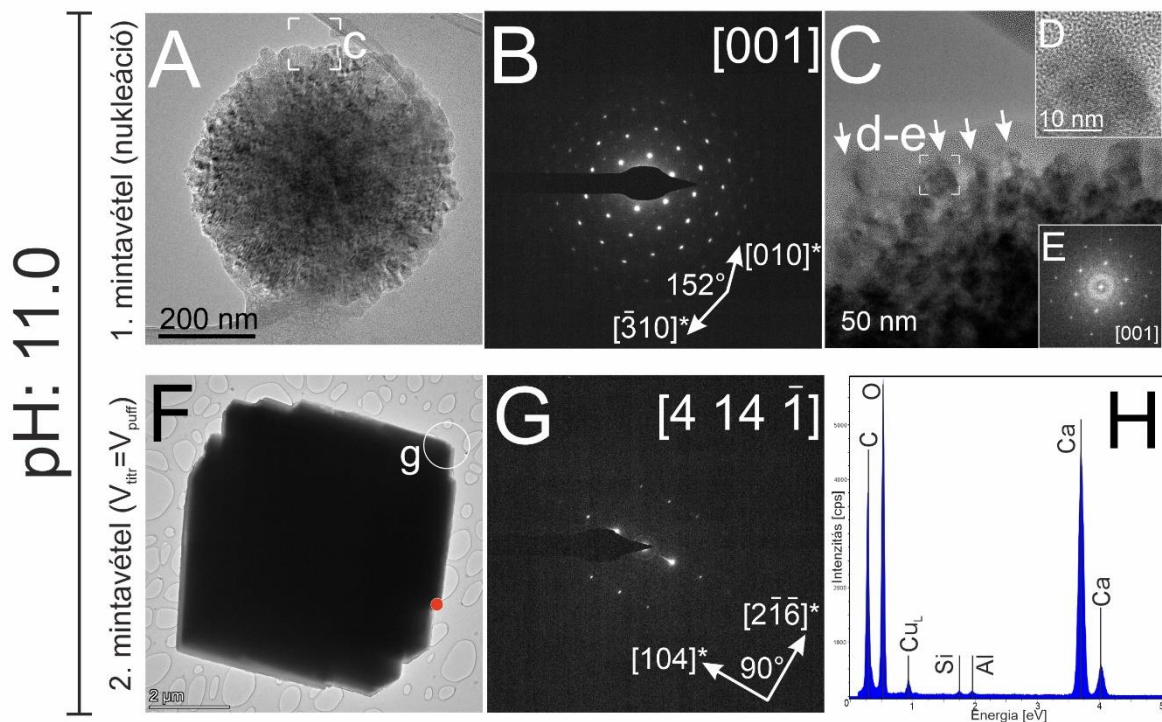
A 2. mintavételi pontban (amikor a $V_{\text{titr}}/V_{\text{puffer}}$ értéke 1:1) preparált mintákban nagy (néhány μm vagy annál is nagyobb), romboéderez szemcsék alkották a mintákat (52D ábra). SAED felvételek (52E ábra), valamint az EDX spektrumok (52F ábra) szerint a szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak.



52. ábra – A kontroll kísérletekben, pH 9-es értéken szintetizált szemcsék a különböző mintavételi pontokból. (A) – (C) Az 1. mintavételi pontban szferulitos megjelenésű vaterit kristályokat, míg a (D) – (F) 2. pontban kb. 10 μm nagyságú, romboéderez kalcit szemcsék alkották a mintákat.

A pH 11-es értéken végzett titrálási kísérletek 1. mintavételi pontjában néhány száz nm-es átmérőjű, korong alakú szemcsék alkották a mintákat (53A ábra). A szemcsékről készített SAED felvételeken a 9-es pH értéken szintetizált szemcsékhez hasonló intenzitásmaximum eloszlást figyeltem meg, az azonosított rácssíktávolságok megegyeztek a Mugnaioli et al. (2012) által meghatározott d -értékekkel (53B ábra). A szemcsékről készített HRTEM felvételek szerint a szemcsék széle egyenetlen, mintha a szemcsék nanokristályok aggregátumaiként épülnének fel (53C ábra). A HRTEM felvételek egymáshoz közel eső területeiről készített FFT-ken szemcsehatárokat nem azonosítottam, az orientációs viszonyokban max. 1° eltérés volt mérhető (53D-E ábra).

A kísérletek során alkalmazott eltérő pH értékek látszólag nem befolyásolták a végtermékeket. A 11-es pH értéken, a 2. mintavételi pontban is nagy, néhány μm átmérőjű kalcitkristályokat azonosítottam. A kalcitkristályok mérete körülbelül azonos volt mindkét alkalmazott pH értéknél (53D-F ábra).

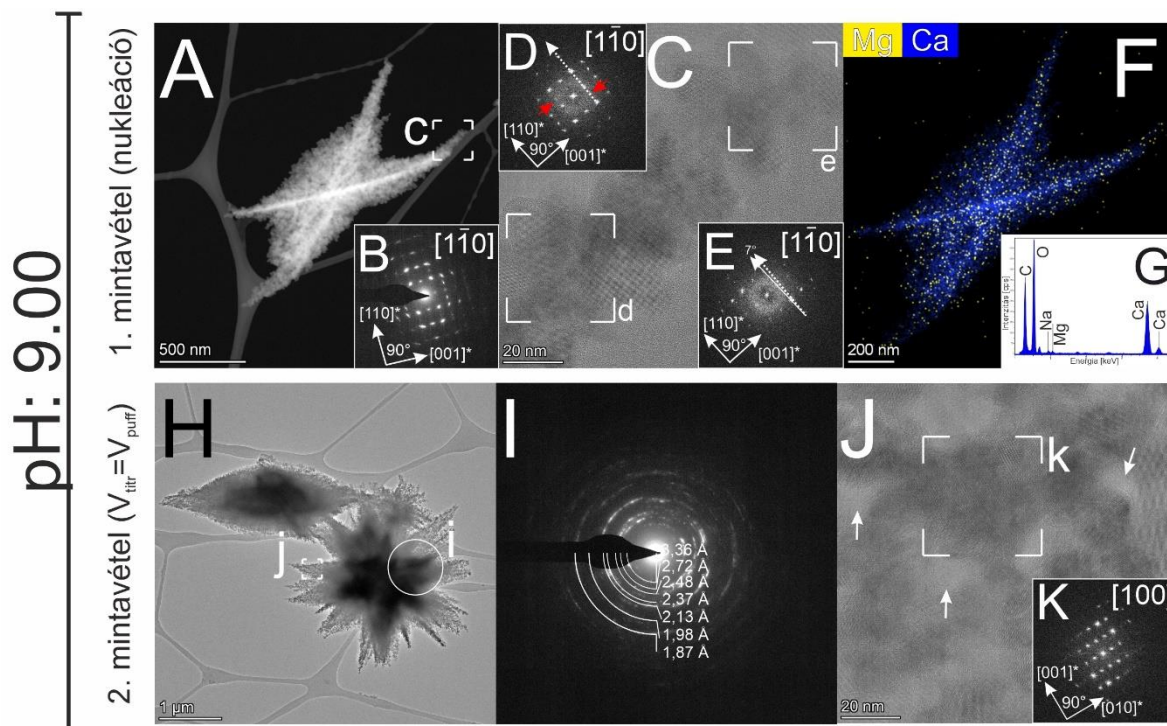


53. ábra - A kontroll kísérletek során pH 11-es értéken szintetizált szemcsék a különböző mintavételi pontokból. **(A) – (B)** Az 1. mintavételi pontban kb. 500 nm átmérőjű, korong alakú vaterit kristályokat figyeltem meg. **(C)** A vaterit szemcsék széleiről készített HRTEM felvételek szerint a szemcséket sok nanokristály látszólag tökéletesen orientált kapcsolata építi fel. **(F) – (H)** A 2. mintavételi pontban kb. 10 μm nagyságú, romboéderes kalcit dominált.

A Mg-gazdag titrálási kísérletekben (4:1 oldott Mg:Ca molarány) az 1. mintavételi pontban sajátos, néhány tíz nm-es nagyságú kristályokból felépülő, „orsó” alakú aggregátumokat figyeltem meg. Az aggregátumok két irány mentén kiterjedtek, vékonyak, az egyes „orsók” azonban gyakran egymással összenőttek. A látszólagos összenövés által összetettebb formák, pl.: „kereszt” vagy „csillag” alakzatok jöttek létre. Az aggregátumot alkotó nanokristályok gyakran jól kivehető kristálylapokkal határolt, hexagonális alakot mutattak.

A „kereszt” alakú aggregátumok egyes „ágairól” készített SAED felvételeken diszkrét, egykristályra jellemző reflexiók jelentkeztek, a mért d -értékek minden esetben megfeleltethetőek voltak az aragonit d -értékeinek. Az aggregátumok egyes „nyúlványai” az esetek többségében $[1\bar{1}0]$ vagy $[100]$ orientációból voltak megfigyelhetők, a „nyúlványok” jellemzően a $[001]$ irány szerint megnyúlt alakot mutattak (54A-B ábra). A HRTEM felvételek szerint az aggregátumokat felépítő néhány tíz nm-es aragonit kristályok a pH 9-es értéken szintetizált minták esetében lényegében azonos orientációban kapcsolódtak egymáshoz. Az FFT-k szerint két szomszédos „szemcse” közötti orientációs különbség kb. $1-2^\circ$ volt. Az „orsók” vékony részein ritkán, és csak bizonyos területeken, de megfigyelhetővé váltak H.-M.-reflexiók (54C-E ábra). Az aggregátumokat döntő részben alkotó Ca, C és O elemek mellett csekély Mg tartalmat mértem (54F-G ábra).

A 2. mintavételi pontban az „összetettebb” formákat mutató aragonit kristályok voltak a dominánsak. Bár a nagyobb területről készített SAED felvételek több orientáció szuperponálódását mutatták, a megfigyelt „csillag” alakok egyes „ágai” a HRTEM felvételek szerint lényegében egykristálynak tekinthetők.

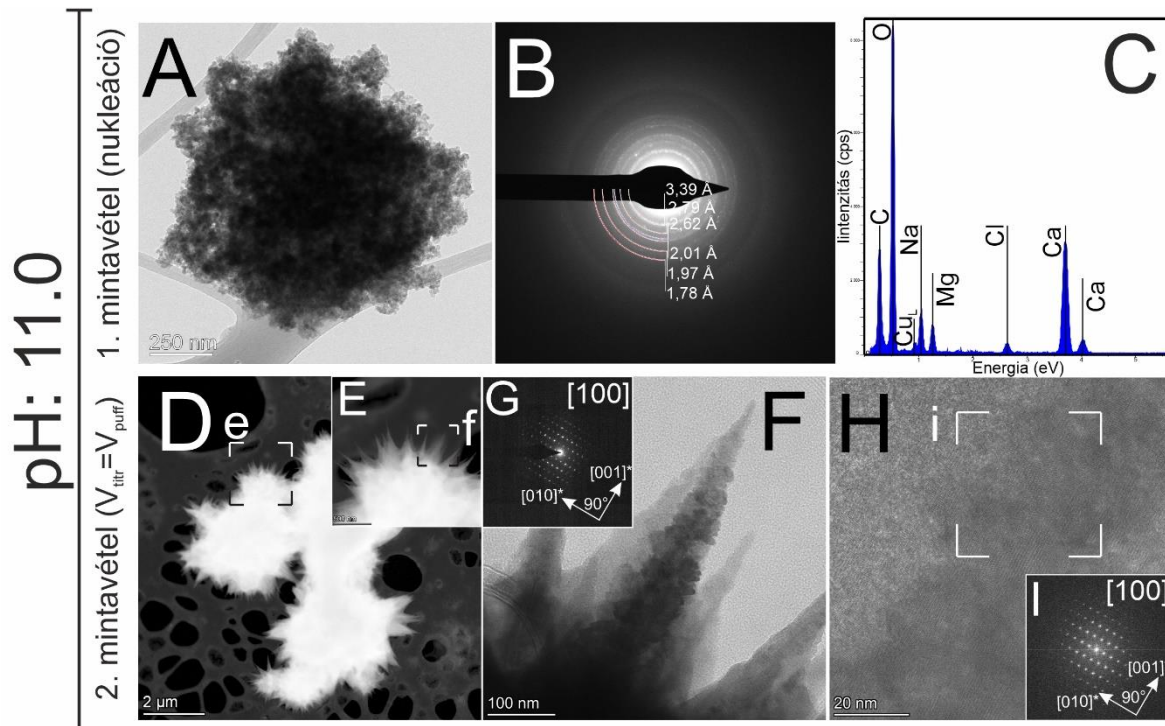


54. ábra - Mg-gazdag oldatokból, pH 9-es értéken szintetizált szemcsék a különböző mintavételi pontokból. **(A)** Az 1. mintavételi pontban „orsó alakú” aggregátumokat figyeltem meg, **(B)** a SAED felvételek szerint az „orsók” egyes „ágai” egykristálynak tekinthetők, **(C)** – **(E)** a HRTEM felvételek szerint az „ágakat” felépítő egyes szemcsék közötti orientáció (a szaggatott vonallal jelölt $[110]$ irányon lemérve) $<10^\circ$ eltérést mutatott 100 nm-es távolságon belül. A vékonyabb részekben olykor megjelentek a H.-M.-reflexiók (piros nyilak). **(F)** és **(G)** A STEM EDX elem térképek és EDX spektrumok szerint az „orsókat” főleg Ca, C és O, kisebb részt Mg alkotta. **(H)** A 2. mintavételi pontban összetettebb (pl.: „csillag alakú”) aggregátumok alkották a mintákat, **(I)** a nagyobb területről készített SAED felvételeken többféle orientáció szuperponálódott, **(J)** – **(K)** az egyes „ágak” azonban egykristály jellegűt mutattak.

A pH 11-es értéken szintetizált minták esetén az 1. mintavételi pontban szintén aggregátumokat figyeltem meg, ebben az esetben azonban azok lényegében aragonit nanokristályok orientálatlan halmazaként jelentek meg. Az egyes nanokristályok leginkább félig sajátalakú vagy globuláris alakokkal jellemezhetők (55A ábra). Bár a SAED felvételeken látható gyűrűs intenzitásmaximumok a nanokristályok tetszőleges elrendeződésére utaltak (55B ábra), fontos megjegyezni, hogy az aggregátumok alakjukat tekintve az „orsó” vagy „csillag” alakok kezdeti fázisait mutatták (hasonlóan, mint az alacsonyabb pH-n és/vagy a 2. mintavételi pontban megfigyeltek). Az aggregátumokat döntően Ca, C és O, alárendelten Na, Cl és Mg alkotta (55C ábra).

A 2. mintavételi pontban a 9-es pH értéken szintetizált mintákhoz hasonló „csillag” alakú, azonban azoknál jóval nagyobb (kb. $10 \mu\text{m}$) aggregátumok alkották a mintákat (55D-F ábra). A „csillagok” egyes ágai a SAED felvételek szerint egykristálynak tekinthetők (55G-I ábra), hasonlóan a pH 9-es értéken szintetizált mintákhoz. A STEM EDX elem térképek szerint

a szemcséket döntően Ca, C és O alkotta, kis mennyiségben azonban Mg is előfordult, valamint olykor $MgCl_2$ és $NaCl$ fázisokat azonosítottam az aragonit aggregátumok felületén.

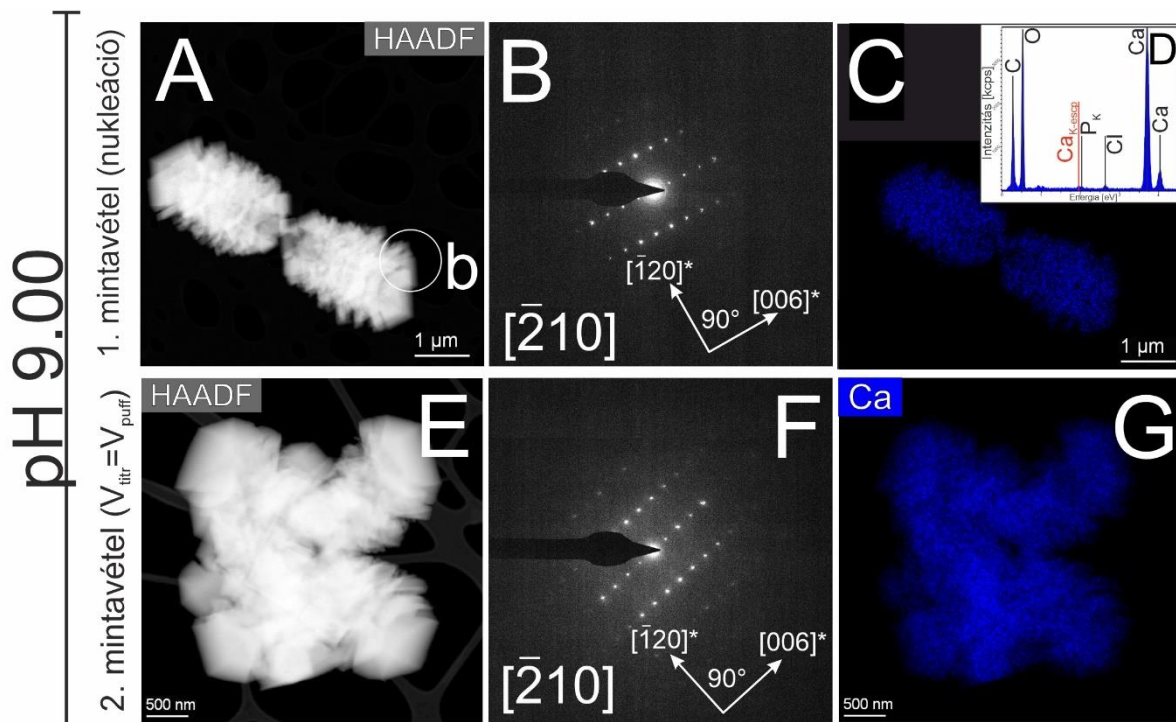


55. ábra - Mg-gazdag oldatokból pH 11-es értéken szintetizált szemcsék a különböző mintavételi pontokból. **(A)** Az 1. mintavételi pontban nanokristályok halmazából álló aragonit aggregátumokat figyeltem meg. **(B)** Bár a SAED felvételek szerint a nanokristályok között kitüntetett orientációs kapcsolat nem volt, az aggregátumok olykor az „orsó” kezdeti fázisait mutatták. **(C)** Az EDX spektrumok szerint az aggregátumok csekély mennyiségű Mg-ot, valamint Na-ot és Cl-t tartalmaztak. **(D) – (I)** A 2. mintavételi pontban nagy, „csillag alakú” aragonit aggregátumok alkották a mintákat. Az aggregátumok sajátosságai hasonlóak voltak a pH 9-es értéken, azonos mintavételi pontban megfigyelt szemcsék sajátosságaihoz.

A P-gazdag kísérletekben bármely alkalmazott pH érték esetén már az 1. mintavételi pontban vett mintákban néhány μm nagyságú, romboéderecszemcséket figyeltem meg. Mivel az alkalmazott pH értékek nem befolyásolták a kísérletek végtermékeit, a dolgozatban lévő ábrák a 9-es pH értéken szintetizált szemcséket mutatják be.

A STEM HAADF felvételek szerint a szemcsék látszólag mintha egy pontból kezdtek volna növekedni, valamint sajátos, lapokkal sűrűn tagolt morfológiát mutattak (57A és D ábrák). Kifejlett lapokkal rendelkező szemcséket csak a 2. mintavételi pontban figyeltem meg. A SAED felvételek szerint a szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak. A STEM HAADF és SAED felvételek alapján a kontroll kísérletekben megfigyelt nagy felületű (100) vagy (001) lapok helyett elsősorban a kalcitkristályok (120) (és azzal ekvivalens) lapjai fejlődtek ki (56A - B és D – E ábrák). A STEM elemterképek és EDX mérések szerint a Ca, C és O elemek mellett ritkán, kis intenzitással és a $\text{Ca}_{K\alpha\text{esc}}$ csúccsal átfedve, de megjelent a $\text{P}_{K\alpha}$ csúcs (56D ábra).

A 2. mintavételi pontban a szemcsék főbb karakterisztikája az 1. mintavételi pontban megfigyeltékhez képest (méretükön kívül) nem változott (56E-G ábrák).

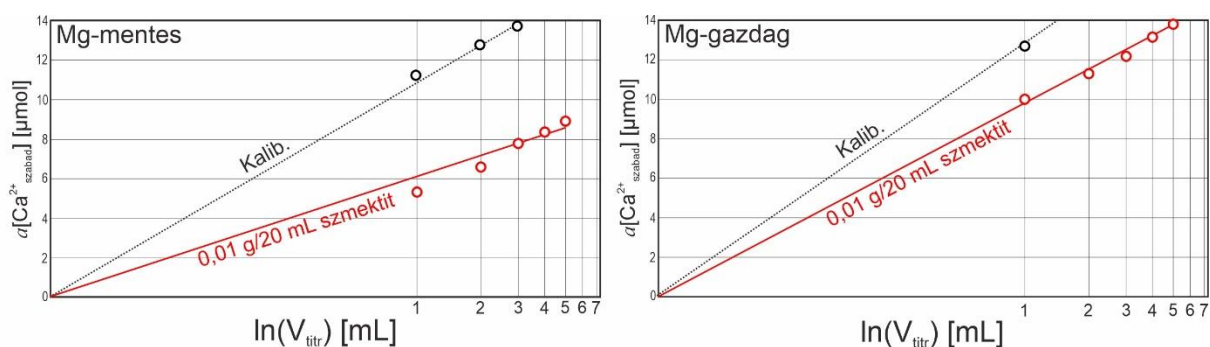


56. ábra - P-gazdag oldatokból, pH 9-es értéken szintetizált szemcsék a különböző mintavételi pontokból. (A) Az 1. mintavételi pontban jellemzően a sajátos morfológiájú, (120) és ekvivalens lapok által uralt szemcsék növekedése mintha egy középpontból indult volna ki. (B) A SAED felvételek szerint a szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak, (C) – (D) az EDX mérések szerint a felületükön csekély mennyiségű adszorbeált P-tartalom lehetett jelen. (E) – (G) A szemcsék főbb karakterisztikája (a méretnövekedésen kívül) nem mutatott nagy eltérést a 2. és 1. mintavételi pontban.

7.6. Titrálási kísérletek eredményei szmektit jelenlétében

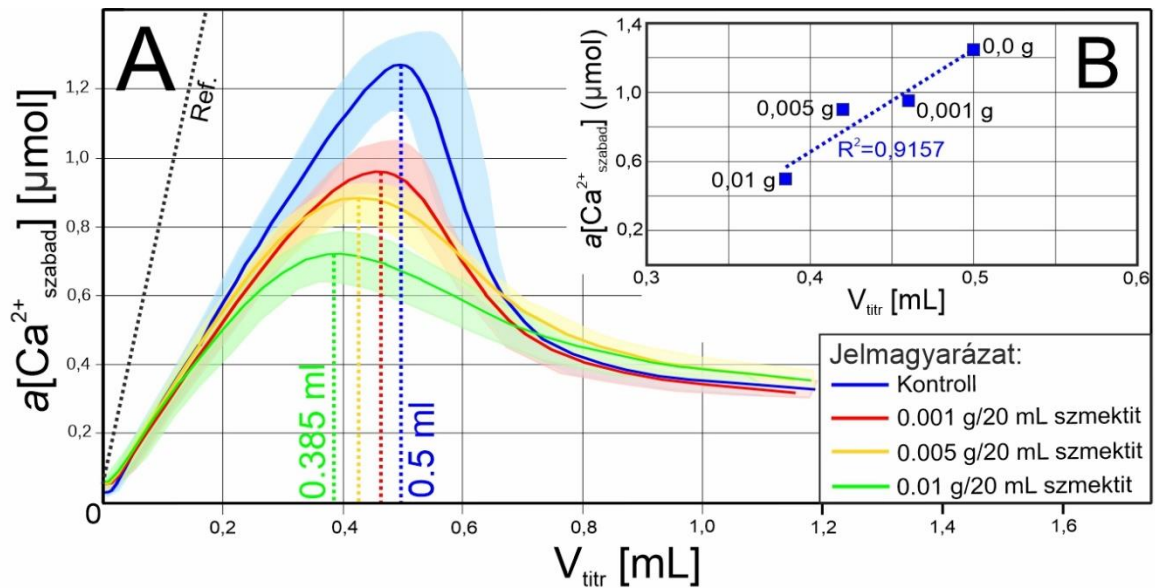
A szmektitel végzett titrálási kísérletek előzményeként vizsgáltam, hogy a kristályosítási kísérletek során alkalmazott titrálási beállításokkal mérhető-e a Ca^{2+} -ionok szmektit szemcséken történő adszorpciója, nem téve különbséget aközött, hogy az adszorpció a felületen vagy a rétegeközi térben történik (szmektitel végzett kalibráló kísérletek; 7. táblázat).

A kísérletek eredményei alapján a szmektit szemcsék jelentősen redukálták az $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékeket, a jelenséget elsősorban a Ca^{2+} -ionok adszorpciójából eredeztettem (58. ábra). A Mg-gazdag kísérletek során a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek nagyobbak voltak a kontroll kísérletekben, azonos V_{titr} értéknél mérteknél (57. ábra). Ennek vélhetően a Mg^{2+} - és Ca^{2+} -kationok közötti kompetitív adszorpció, illetve a Mg^{2+} -ionok zavaró hatása lehetett az oka.



57. ábra – Reprezentatív példák a szmektit jelenlétében, 0,027 M koncentrációjú NaCl oldatokkal végzett kalibráló titrálási kísérletek során mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbékéből (piros szín), összehasonlítva a kalibrálási kísérletekben (szmektit hiányában) mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékekkel (fekete szín; „kalib”). A Mg-mentes és Mg-gazdag kísérletek között jelentős eltérés észlelhető.

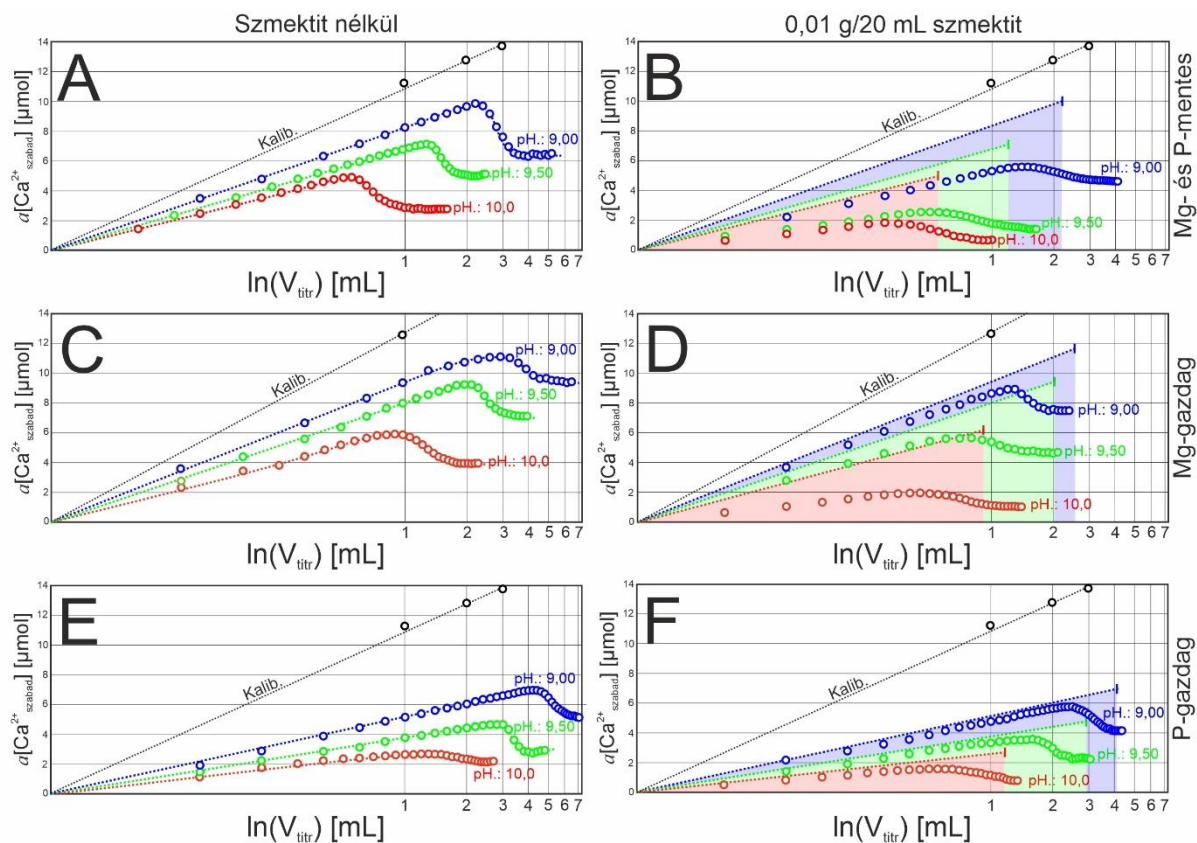
A titrálási kísérletek folytatásaként elvégeztem a karbonáttartalmú oldatokkal a CaCO_3 kristályosítási kísérleteket. Megfigyeléseim szerint a puffer oldatban diszpergált szmektit szemcsék látványosan lerövidítették a kezdeti, pre-nukleációs szakasz hosszát. Amennyiben a 20 mL puffer oldathoz változó tömegben szmektitet adtam (0,001 g/20 mL; 0,005 g/20 mL; 0,01 g/20 mL szemcse koncentrációkban), a nukleáció pH 11-es értéken, a növekvő szmektit koncentrációval arányosan csökkenő V_{titr} értékeknél indult el (58A. ábra). Az adagolt szmektit mennyisége és a nukleáció pontja között lineáris összefüggést állapítottam meg ($R^2=0,9157$) (58B. ábra).



58. ábra – (A) Titrálási kísérletek során (pH 11) mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék változó mennyiségű szmektit jelenlétében. A halvány sávok a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek szórásait jelölik. (B) Minél több csíráképző felület volt diszpergálva a puffer oldatban, annál hamarabb értem el a nukleáció pillanatát jelző maximális $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értéket. A diszpergált agyagásvány mennyisége és a pre-nukleációs szakasz hossza között lineáris összefüggést állapítottam meg. A karbonátionokat nem tartalmazó kalibráló kísérletek során mért értékeket a szaggatott vonal jelzi (Ref. felirattal).

Szmektit jelenlétében feltűnően megváltozott a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék karakterisztikája (függetlenül az alkalmazott oldatösszetételtől). A görbék pre-nukleációs szakasza minden esetben lerövidült, továbbá a pre-nukleációs szakaszon mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek minden esetben alacsonyabbak voltak, mint a szmektit nélkül végzett kísérletekben mért értékek. A $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék globális maximum értéke csökkent a szmektit jelenlétében, valamint a globális maximumot követő csökkenő szakasz jellemzően elnyújtottabbá vált.

Amennyiben a kísérleteket változó, de stacioner pH-n, azonos szmektit (0,01 g/20mL) mennyisége mellett végeztem el, minden alkalmazott oldatösszetétellel, minden pH érték esetén hamarabb indult meg a nukleáció, mint szmektit nélkül (59. ábra).

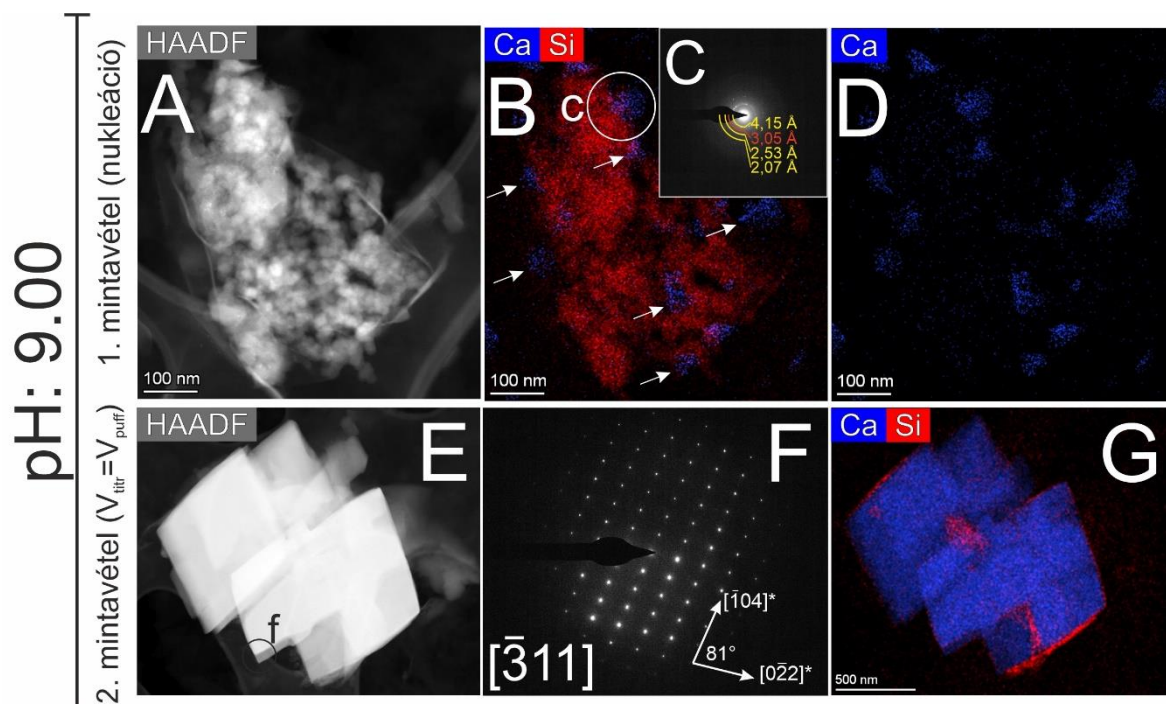


59. ábra – A titrálási kísérletek során mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek az alkalmazott oldatösszetételek és a szmektit tartalom szerint csoportosítva. **(A)** és **(B)** kontroll kísérletek, **(C)** és **(D)** Mg-gazdag kísérletek (4:1 oldott Mg:Ca arány), valamint **(E)** és **(F)** P-gazdag kísérletek (0,005 : 1 oldott $(\text{PO}_4)^{3-} : (\text{CO}_3)^{2-}$ arány). A kalibráló kísérletek során mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékeket a szaggatott vonal (kalib.) jelöli. A **(B)**, **(D)** és **(F)** paneleken a szaggatott vonal, valamint az azzal határolt terület az adott oldatösszetételnél az **(A)**, **(B)** és **(C)** paneleken bemutatott görbék pre-nukleációs szakaszának hosszát és a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékeket jelölik. A szaggatott, színes vonal vége a pre-nukleációs szakasz végét, a nukleáció kezdetét jelöli. A mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék alapján látható, hogy szmektit jelenlétében a nukleáció minden esetben korábban (kisebb V_{titr} értéknél) következett be, mint a szmektit hiányában.

A szmektit jelenlétében végzett kristályosítási kísérletek esetén a képződött szilárd fázisok vizsgálatához párhuzamos kísérleteket végeztem, az oldatokból ezekben az esetekben is a nukleáció kezdetén (1. mintavételi pont), valamint a $V_{\text{titr}} : V_{\text{puffer}}$ 1:1 aránynál (2. mintavételi pont) vettem mintákat.

A 9-es pH értéken elvégzett kísérletek során az 1. mintavételi pontban vett minták esetében a szmektit szemcsék közvetlen környezetében STEM elemterképezéssel Ca-tartalmú szemcséket azonosítottam (60A-B ábra). Az ezekről a Ca-tartalmú szemcsékről készített SAED felvételeken a legintenzívebben a szubsztrátként használt szmektitre jellemző gyűrűs intenzitásmaximumok jelentek meg, a karbonátásványokhoz rendelhető 3,0 Å *d*-értékek kis intenzitással, az RII függvényeken leginkább háttéremelkedésként jelentek meg. Mindezek alapján a Ca-tartalmú szemcsék vélhetően ACC szemcsék voltak (60C-D ábra).

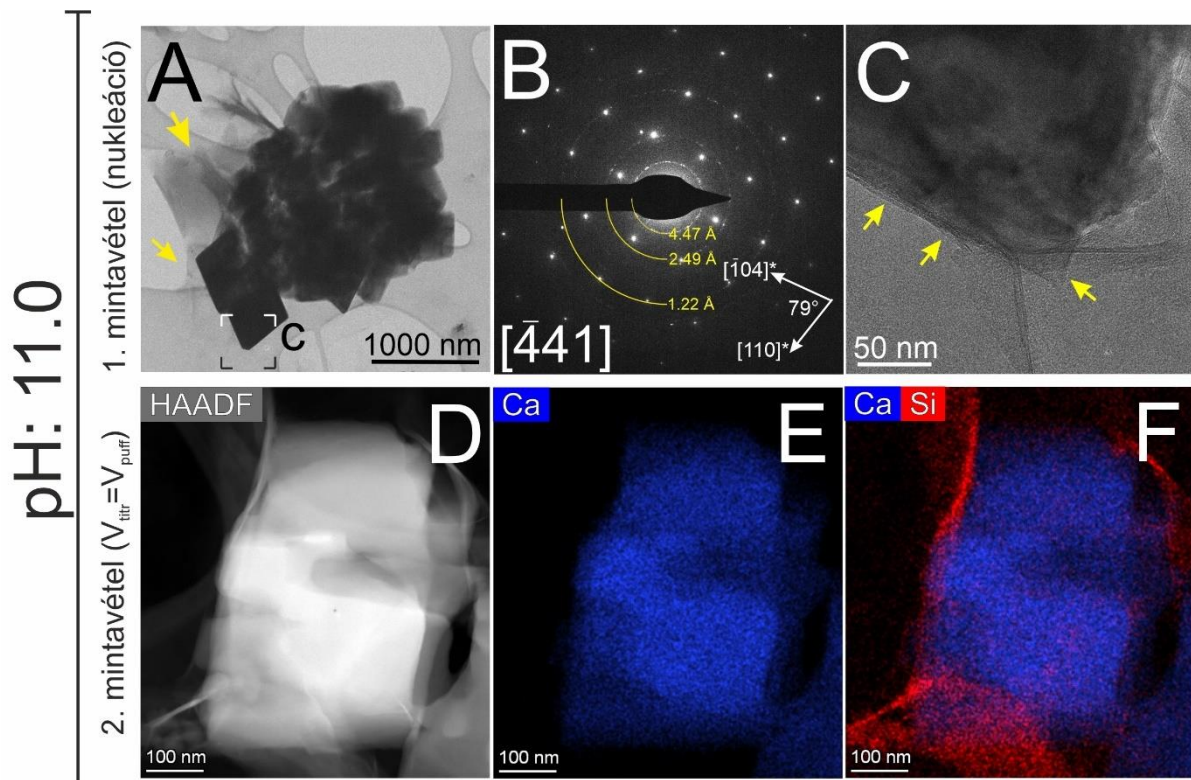
A 2. mintavételi pontban minden esetben néhány μm átmérőjű, leggyakrabban romboéderekes alakkal jellemezhető kalcitkristályokat azonosítottam. A STEM EDX elemterképek szerint a kalcit szemcsék felületén gyakran vékony szmektit lamellák jelentek meg (60E-G ábra).



60. ábra – A kontroll kísérletekben, szmektit ásvány jelenlétében pH 9-es értéken szintetizált CaCO_3 szemcsék. (A) – (D) A 9-es pH értéken elvégzett kísérletek esetén az 1. mintavételi pontban az agyagásvány aggregátumok közvetlen környezetében ACC szemcséket figyeltem meg, míg (E) – (G) a második mintavételi pontban már néhány μm-es nagyságú, romboéderekes kalcit szemcséket azonosítottam.

A pH 11-es értéknél, az 1. mintavételi pontban a szmektit szemcsék közvetlen környezetében $\sim 1 \mu\text{m}$ átmérőjű, romboéderecs szemcséket azonosítottam (61A ábra). A SAED felvételeken mért d -értékek szerint a romboéderecs szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak (61B ábra). Az HRTEM felvételeken láthatóvá vált, hogy a szmektit lamellák a (001) lapjukkal érintkeztek a kalcit (110) és (104) lapjaival, nem mutattak kitüntetett előfordulást a különböző kalcit lapokat illetően (61C ábra).

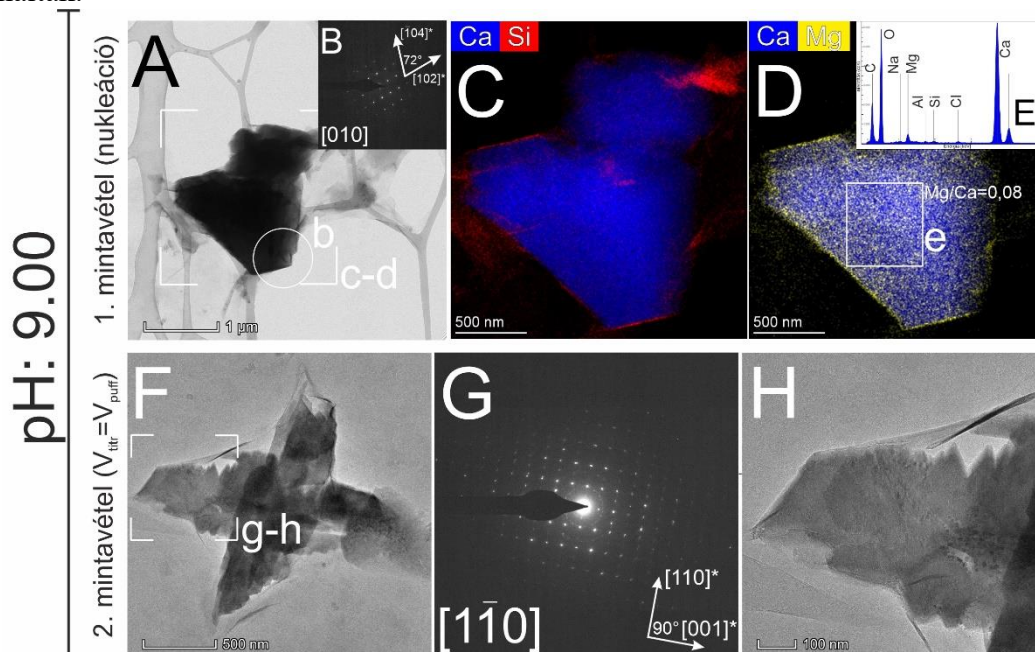
A 2. mintavételi pontban megfigyelt CaCO_3 szemcsék morfológiai és szerkezeti tulajdonságait tekintve azonosak voltak az 1. mintavételi pontban megfigyeltékhez: a domináns CaCO_3 fázis a kalcit volt, amely látszólag a szmektit szemcsékkel együtt, azokkal szoros kapcsolatban fordult elő (61D-F ábra).



61. ábra – A kontroll kísérletekben, 0,01 g/20 mL szmektit jelenlétében pH 11-es értéken szintetizált CaCO_3 szemcsék. (A) A 11-es pH elvégzett kísérlet során már az 1. mintavételi pontban romboéderecs kalcitkristályokat azonosítottam, (B) a SAED felvételek szerint ezek a szemcsék kalcitkristályok voltak (fehér karakterek – kalcit; sárga karakterek – szmektit), (C) amelyek lapjain (bármilyen preferált előfordulás nélkül) szmektit lamellákat figyeltem meg (sárga nyilak). (D) – (F) A szemcsék főbb karakterisztikája az 1. és a 2. mintavételi pont között nem változott.

A Mg-gazdag oldatokkal, pH 9-es értéken, szmektit jelenlétében elvégzett titrálási kísérletekben az 1. mintavételi pontban morfológiájuk alapján két csoportba osztható szemcsék alkották a mintákat. Az első csoportba kb 1 μm átmérőjű, legtöbbször valamilyen romboéderekes formát mutató szemcséket soroltam (62A ábra). A SAED felvételek szerint ezek a szemcsék kalcitkristályok voltak (62B ábra). A Mg/Ca arány meghatározásánál igyekeztem a spektrumokat olyan területről kinyerni, ahol szmektit szemcsék nem fordultak elő, így azok Mg-tartalma nem torzította a végeredményt. A kalcitkristályok a STEM EDX elemterképek és EDX spektrumok alapján változó, de mindenképp Mg/Ca < 0,1 aránnyal jellemezhetők (62C-E ábra).

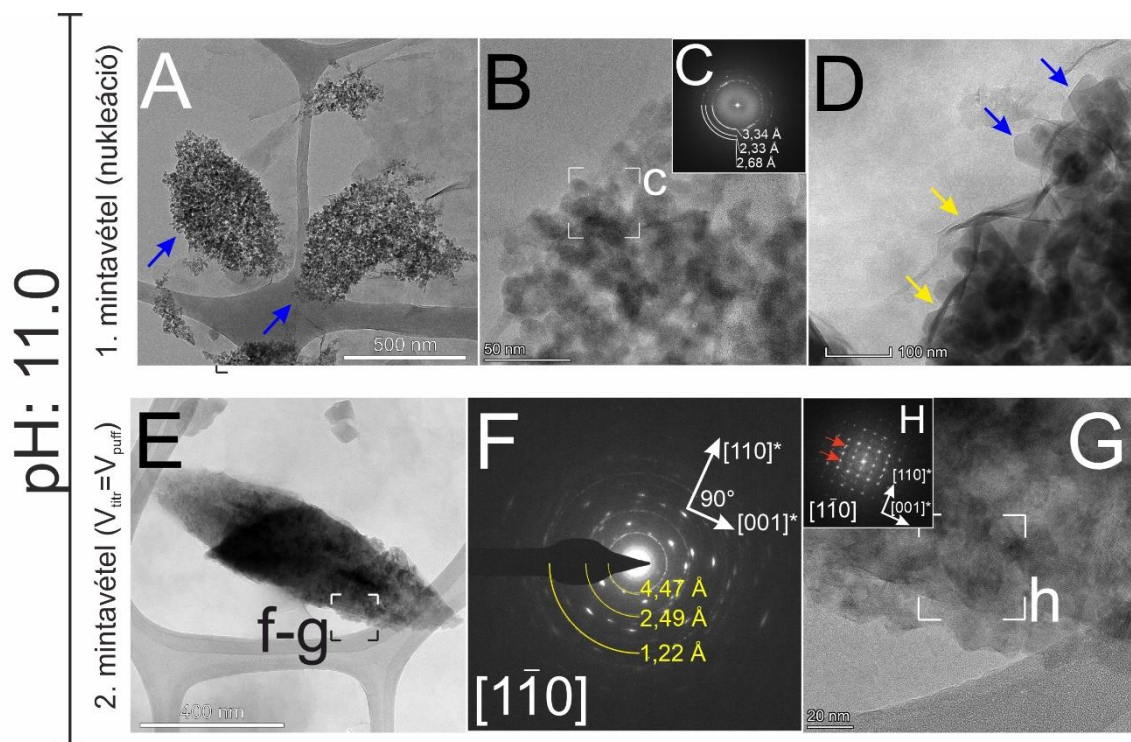
A második morfológiai csoportba a legtöbbször „kereszt” vagy „csillag” alakú, aggregátumszerű megjelenést mutató szemcséket soroltam (62F ábra). Az SAED felvételek szerint az aggregátumszerű szemcsék aragonit kristályok voltak (62G ábra). Bár az aggregátumok morfológiai jegyei hasonlítottak a szmektit nélkül elvégzett Mg-gazdag kísérletekben tapasztaltakhoz, az aggregátumokat felépítő szemcsék lapjai jóval nagyobbak voltak a szmektit szemcsék jelenlétében (62H ábra). A SAED felvételek szerint az aggregátumok pedig egykristályoknak tekinthetők. A szubsztrátként használt szmektit szemcséket mindkét szemcsetípus felületén megfigyeltem, bármiféle preferált előfordulás nélkül. A 2. mintavételi pontban számszerűleg a második csoportban megfigyelt szemcsék domináltak.



62. ábra - Mg-gazdag kísérletekben, 0,01 g/20 mL szmektit jelenlétében pH 9-es értéken szintetizált CaCO_3 szemcsék. (A) – (C) Az 1. mintavételi pontban néhány μm nagyságú, romboéderekes kalcit szemcséket azonosítottam, (D) – (E) A STEM elemterképek és EDX spektrumok szerint a kalcitkristályok Mg/Ca aránya <0,1. (F) – (H) A 2. mintavételi pontban „kereszt” alakú, aggregátumszerű megjelenést mutató aragonit kristályokat figyeltem meg.

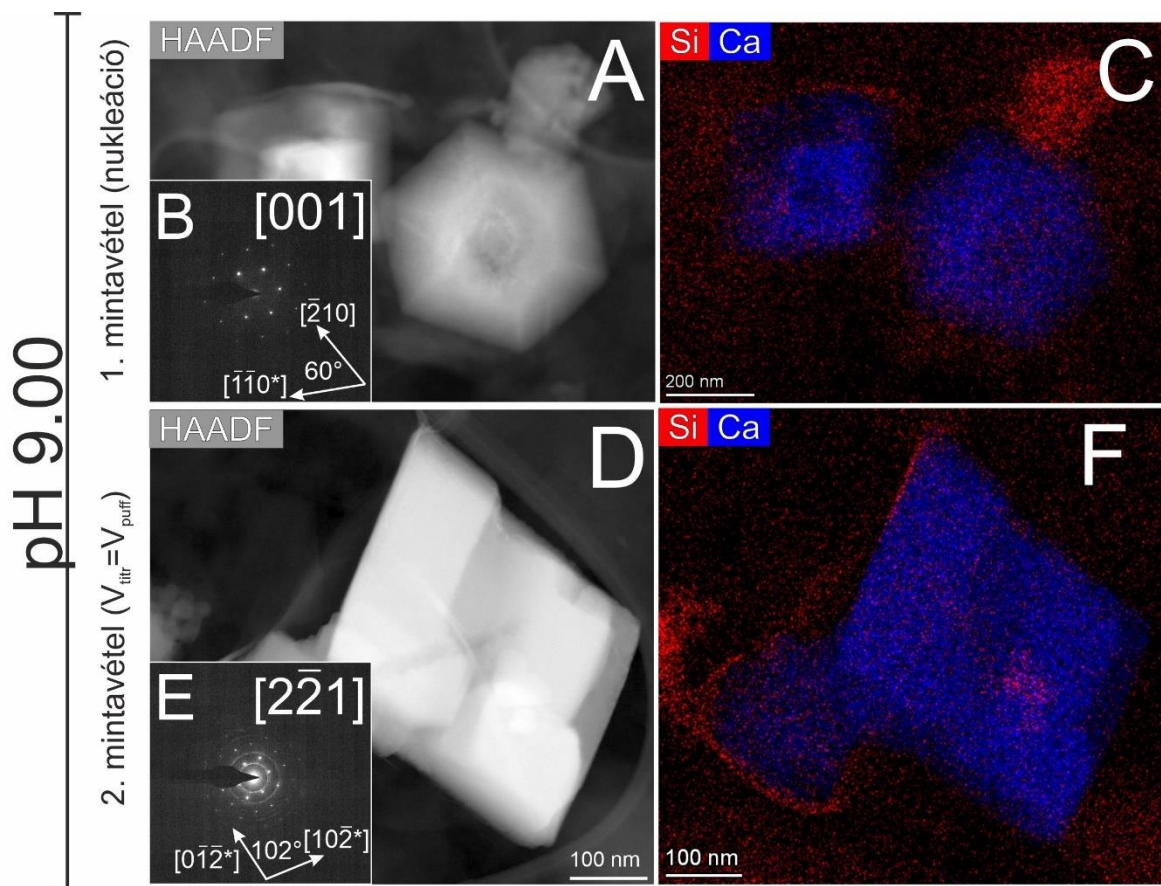
A Mg-gazdag oldatokban, pH 11-es értéken, szmektit jelenlétében elvégzett szintézisek esetén az 1. mintavételi pontban kb. 10 nm-es nanokristályok laza aggregátumait figyeltem meg a szubsztrát szmektit szemcsék felületén (63A ábra). Feltűnő volt, hogy az aggregátumok a Mg-gazdag, homogén nukleációs kísérletekben megfigyeltékhez hasonló, orsó alakú megjelenést mutattak. A nanokristályok egymáshoz képest véletlenszerű orientációban helyezkedtek el, és a HRTEM felvételek FFT-in azonosított rácseriódusok szerint a nanokristályok aragonit szemcsék voltak (63B-C ábra). A vékony szmektit lamellák gyakran az aragonit nanorészecskék között is előfordultak (63D ábra).

A 2. mintavételi pontban megfigyelt csillag alakú aragonit aggregátumok jellemzőikben szinte teljesen azonosak voltak a szmektitmentes, Mg-gazdag kísérletekben megfigyelt aragonit aggregátumokkal (63E ábra). A SAED, valamint HRTEM felvételek szintén egykristály jelleget mutattak, hasonlóan az ugyanebben a mintasorozatban, de 9-es pH-n szintetizált szemcsékhez (63F-H ábra). Azonban ebben az esetben az egyes nanorészecskéken kifejezett lapok nem voltak megfigyelhetők. Az „orsó” alakú szemcsék esetén többször is megfigyelhetők voltak a H.-M. reflexiók.



63. ábra – Mg-gazdag kísérletekben, szmektit jelenlétében, pH 11-es értéken szintetizált CaCO_3 szemcsék. (A) – (C) Az 1. mintavételi pontban aragonit nanokristályok laza aggregátumai a szmektit szemcsék felületén. (D) A szmektit lamellák nemcsak az aragonit nanokristályok alatt, de az egyes aragonit nanokristályok közé befűződve is megjelentek. (E) – (F) A 2. mintavételi pontban a szmektit szemcsék közvetlen környezetében a korábban bemutatotthoz hasonló, „csillag alakú” aragonit aggregátumokat azonosítottam (a szmektitre jellemző d -értékeket sárgával jelöltem, míg a fehér szín az aragonitra jellemző értékeket mutatja). (G) – (H) A HRTEM és FFT felvételeken többször is H.-M. reflexiókat azonosítottam (piros nyilak).

A P-gazdag oldatokból képződő CaCO_3 szemcsék szerkezetét és összetételét látszólag nem befolyásolta az adott kísérletben alkalmazott pH, valamint a puffer oldatban diszpergált szmektit jelenléte. Mivel minden esetben 0,5 – 1 μm nagyságú romboédes kristályok alkották a mintákat, az 64. ábra reprezentatív felvételeket mutat be a pH 9 értéken szintetizált szemcsékről. A SAED felvételeken mért rácssíktávolságok szerint a szemcsék kalcitkristályok voltak (64B és E ábrák), morfológiájuk és viszonyuk a szubsztrát agyagásványhoz (64C és F ábrák) nagy hasonlóságot mutatott a Mg- és P-mentes oldatokban, szmektit jelenlétében végzett kísérletekben tapasztaltakhoz.



64. ábra – P-gazdag kísérletekben, szmektit jelenlétében pH 9-es értéken szintetizált CaCO_3 szemcsék (A) – (C) az 1. mintavételi pontban és (D) – (F) a 2. mintavételi pontban. A megfigyelt szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak.

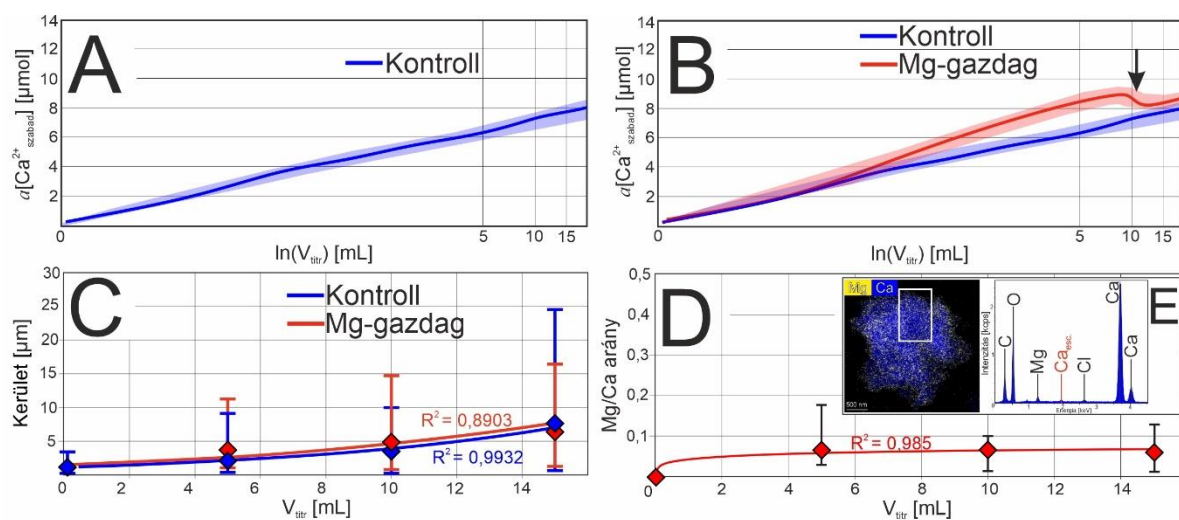
7.7. Kiegészítő kísérletek: titrálási kísérletek eredményei kalcit jelenlétében

A kalcit szemcsék növekedését vizsgálándó, a 7.5. és 7.6. fejezetekben részletezett kontroll és Mg-gazdag titrálási kísérleteket elvégeztem kalcit jelenlétében is. A kísérleteket stationer, pH 9-es értéken, 0,01 g/20mL kalcit tartalom mellett végeztem el, az oldatokból 5 mL, 10 mL és 15 mL V_{titr} értékeknél mintákat vettem TEM vizsgálatokra.

Az előfeltevésem az volt, hogy amennyiben titránsként 0,01 M koncentrációjú CaCl_2 oldatot használok, a kalcit szemcsék növekedését figyelem meg. Ebben az esetben a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ lényegében lineáris, mivel a kalcit szemcsék ionadszorpció révén folyamatosan növekednek. A Mg-gazdag oldatok esetén azzal az előfeltevéssel éltem, hogy a Mg^{2+} -ionok jelenléte miatt vagy a jellemző polimorf szelekció fog megváltozni (pl. az aragonit dominancia csökken és helyette a kalcit lesz az uralkodó fázis), vagy egyéb koprecipitált fázisok jelennek majd meg a szubsztrát kalcitkristályok felületén (pl. szimmetria hasonlóság miatt Mg-kalcit vagy akár protodolomit/dolomit kristályok, Bruno et Bittarello (2018) elméleti megfontolásai alapján). Mivel a szemcsék felületi méreteinek jellemzése konvencionális STEM vizsgálatok esetén korlátolt, a szemcsék méretét azok látszólagos kerületeinek statisztikai értékelésével jellemeztem (n=50 db mintaelem mintavételi pontoként).

Amikor a kísérleteket 0,01 g/20 mL kalcit jelenlétében végeztem el pH 9-es értéken CaCl_2 titráns oldattal, a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék teljes terjedelmükben lineáris függvénnyel voltak jellemezhetők, fázisszeváració az oldaton belül nem történt (65A ábra). Megfigyeléseim szerint a növekvő V_{titr} értékeknél vett mintákban a szemcsék kerületének átlagértéke folyamatos, exponenciális növekedést mutatott (65C ábra).

Az Mg-gazdag titráns oldatok alkalmazásakor hasonló folyamatot figyeltem meg, mint a CaCl_2 oldatokkal. A mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék Mg-gazdag kísérletek esetében is lineáris karakterisztikát mutattak, azonban nukleációt jelző hirtelen $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ érték csökkenést is megfigyeltem 10 mL titráns hozzáadása után (65B ábra). A szemcseméret növekedés hasonló tendenciát mutatott, mint a Mg^{2+} -ionok hiányában elvégzett kísérletek során (65C ábra). A STEM EDX elemterképek és EDX spektrumok szerint a Mg-gazdag oldatokban növesztett szemcsék Mg/Ca aránya a titrálási kísérletek során lényegében nem változott, az összes mintavételi pontban $\sim 1/15$ Mg/Ca érték volt jellemző (65D ábra).

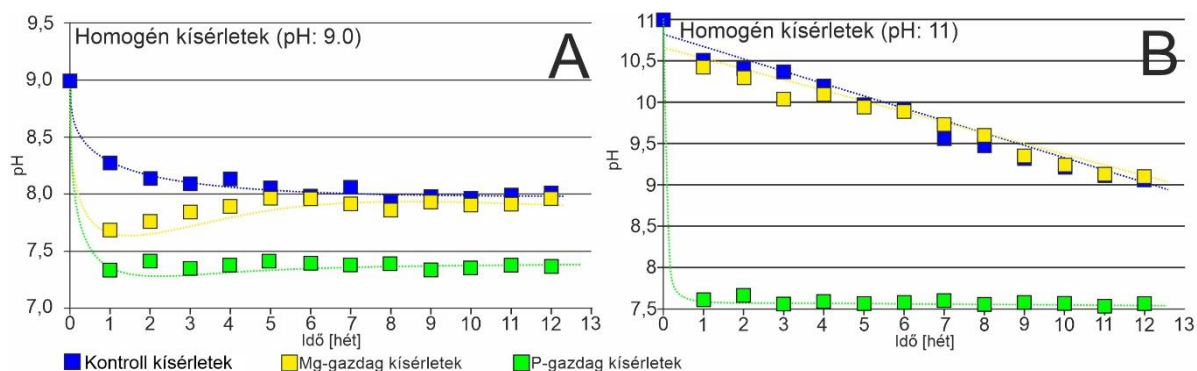


65. ábra – Kalcit szubsztrát jelenlétében végzett titrálási kísérletek során mért $a[\text{Ca}^{2+}_{\text{szabad}}]$ görbék. **(A)** Abban az esetben, ha a titrálás CaCl_2 oldat, az $a[\text{Ca}^{2+}_{\text{szabad}}]$ görbe lineáris növekedést mutatott. **(B)** Amennyiben titrálásként Mg-gazdag oldatot használtam, a mért $a[\text{Ca}^{2+}_{\text{szabad}}]$ görbe szintén lineáris karakterisztikájú volt, 10 mL környékén azonban jól láthatóan nukleációs esemény következett be (fekete nyíl). **(C)** A szubsztrát kalcit szemcsék kerülete mind CaCl_2 , mind pedig Mg-gazdag titrálás oldatok esetén exponenciálisan növekedett, **(D)** a Mg-gazdag oldatok esetén azonban a szemcsék Mg/Ca aránya közel állandó volt.

7.8. Érlelési kísérletek eredményei Mg^{2+} - és PO_4^{3-} -tartalmú oldatokban

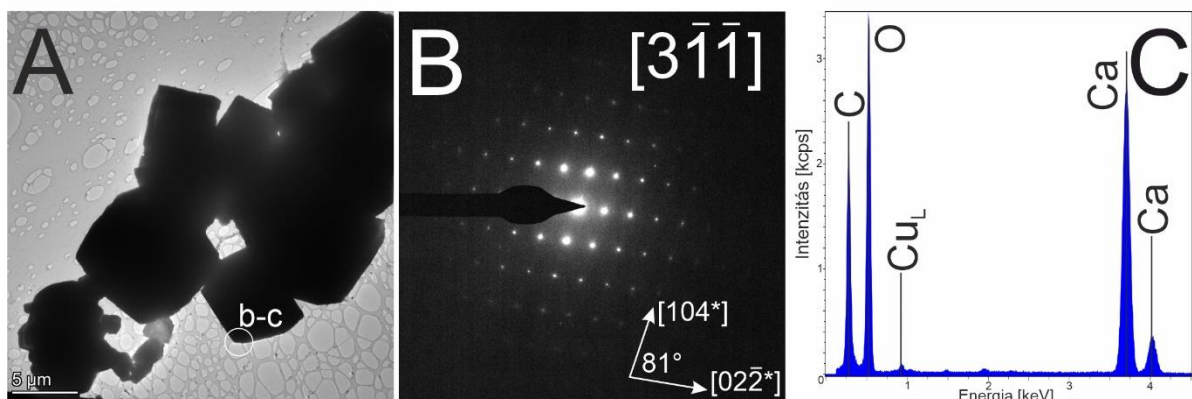
Az érlelési kísérletek során mért pH görbék lefutása az oldatösszetétel függvényében jelentős eltéréseket mutatott. A pH görbék a kiindulási pH értékek szerint a 66. ábra mutatja be. Ha a kiindulási oldat pH-ja 9,0 volt, a kalibráló kísérletek során a pH görbe előbb exponenciálisan csökkent, majd kb. 6 hét elteltével stabilizálódott a 8,00 értéken. A Mg-gazdag kísérletekben a logaritmikusan csökkenő szakasz gyorsabb volt, mint a kalibráló kísérletekben, a pH görbe globális minimuma egy hét elteltével 7,65 értéken volt, majd az 5. hétig lassan emelkedett 8,00 értékig, ahol stabilizálódott. A P-gazdag kísérletek esetében a pH értékek már egy hét elteltével kb. 7,4 értéken stabilizálódtak (66. ábra).

Amennyiben a kiindulási pH 11,0 volt, a kalibráló és a Mg-gazdag kísérletek hasonlóan viselkedtek, a mért pH értékek lineáris csökkenést mutattak. A P-gazdag kísérletek esetében azonban ezzel szemben a pH értékek már 1 hét elteltével 7,6 érték körül stabilizálódtak (66B. ábra).



66. ábra – A szmektit nélkül végzett érlelési kísérletek során mért pH értékek a kontroll (kék), Mg-gazdag (sárga) és P-gazdag (zöld) oldatösszetételek esetén, (A) amennyiben a kiindulási pH 9 és (B) 11 volt.

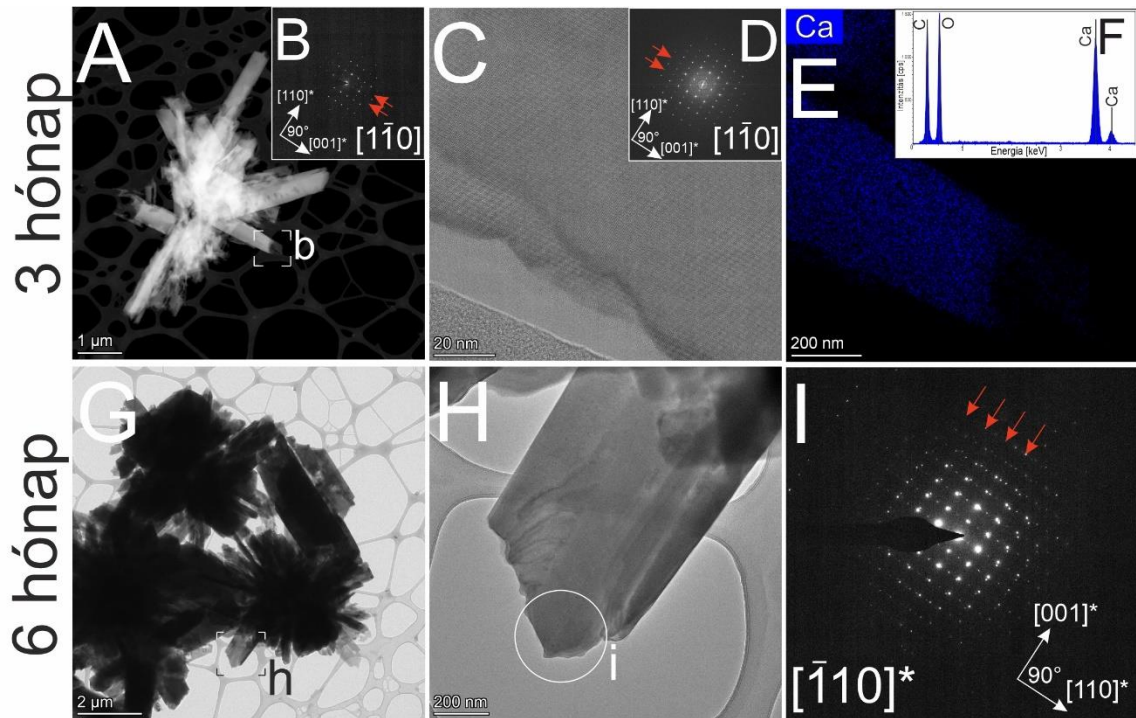
Mind a pH 9, mind a pH 11 kísérletek esetén 3 hónap érlelés után nagy, néhány tíz μm nagyságú, romboédes szemcséket figyeltem meg (67. ábra). A szemcsék vastagsága miatt a SAED felvételek készítésére legtöbbször már nem volt lehetőség, alakj sajátosságaik alapján feltehetően kalcitkristályok lehettek. A 6 hónap érlelés után vett mintákban a szemcsék karakterisztikája megegyezett a 3 hónapig érlelt mintákban tapasztaltakkal.



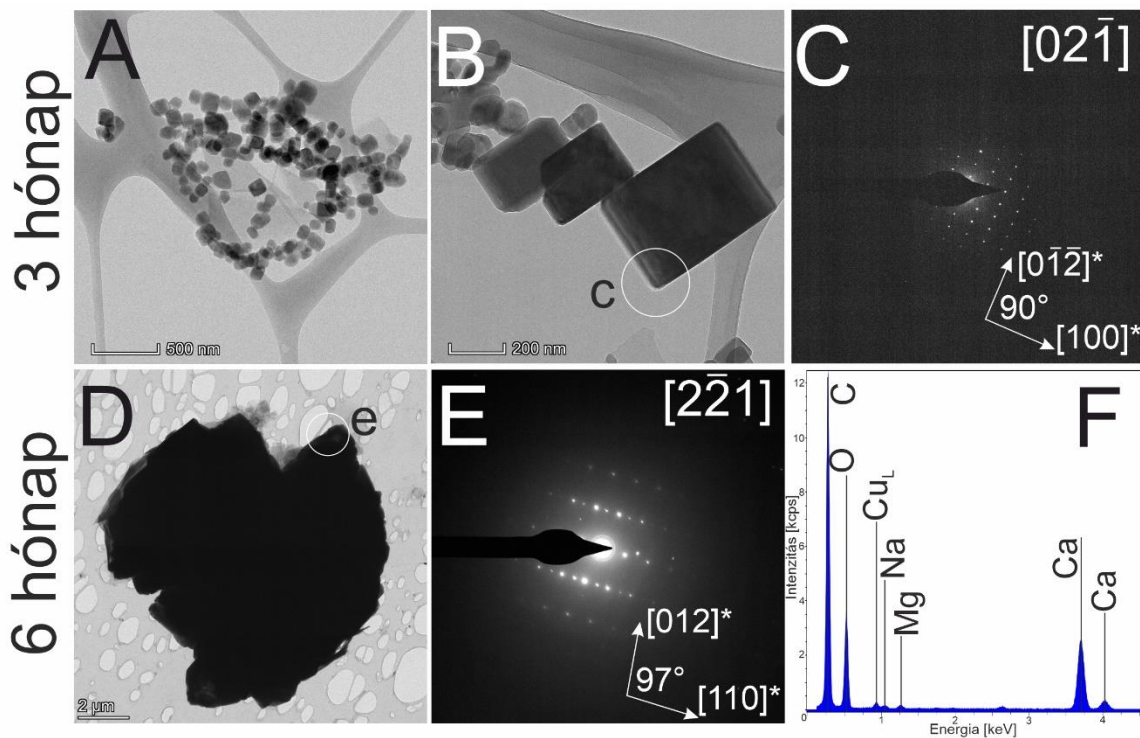
67. ábra – A kontroll kísérletekben 6 hónap alatt szintetizált szemcsék. (A) A néhány 10 μm nagyságú szemcsék legtöbbször romboéderekes alakot mutattak, (B) a vékonyabb részről készített SAED felvételek szerint a szemcsék kalcitkristályok voltak, (C) összhangban az EDX pontmérésekkel.

A Mg-gazdag oldatok esetén a 9-es kiindulási pH értéken 3, illetve ~6 hónap elteltével néhányszor tíz μm átmérőjű, gyakran sugaras elrendeződést mutató aragonit kristályokból álló aggregátumokat figyeltem meg. Az aggregátumok főbb jellemzői a két időpontban lényegükben megegyeztek, a legszembetűnőbb változás az aggregátumok méretnövekedése volt. Az aggregátumokat felépítő egyes kristályok gyakran a [001] irány szerint megnyúltak, olykor hatszöges, táblás alakot mutattak. Az aggregátumokat felépítő egyes kristályok a SAED felvételek szerint tökéletes egykristályok, a halmazon belül egymáshoz képest orientálatlanul helyezkedtek el. Az aragonit kristályokban gyakran (de nem minden esetben) H.-M. reflexiók voltak megfigyelhetőek (68. ábra).

Amennyiben az érlelés kiindulási pH-ja 11 volt, 3 hónap érlelés után néhány száz nm átmérőjű, idiomorf aragonit kristályok alkották a mintákat (69A-C ábrák). További 3 hónap érlelés után a mintákat néhányszor tíz μm nagyságú aragonit kristályok alkották (69D-F ábrák).



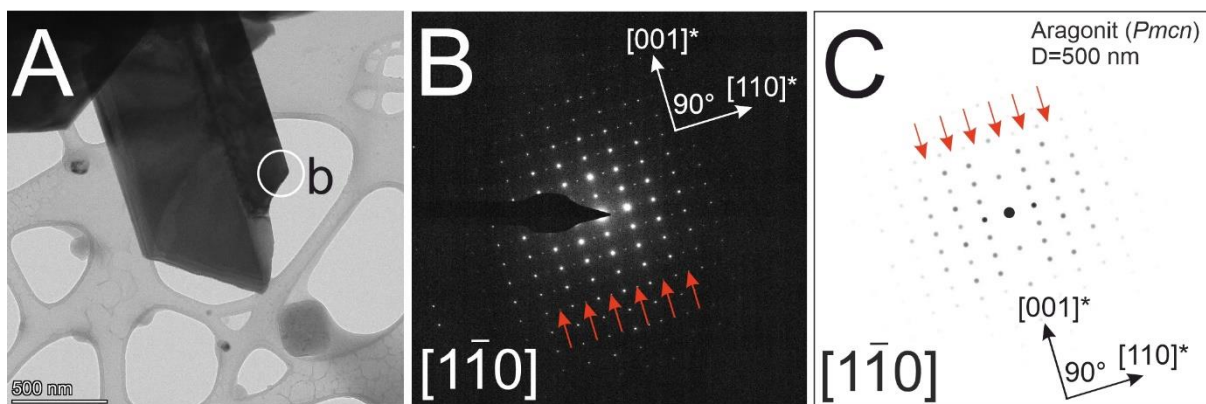
68. ábra – A pH 9-es kiindulási értéken, Mg-gazdag oldatokban szintetizált szemcsék 3 és 6 hónap érlelési idő után. (A) 3 hónap érlelési idő után tűs szemcsék aggregátumai, amelyek (B) SAED, valamint (C) és (D) HRTEM felvételek szerint aragonit kristályok, gyakran H.-M.-reflexiókkal (piros nyilak). (E) és (F) a szemcsék lényegében tiszta CaCO_3 -ból álltak. (G) 6 hónapos érlelés után hasonló tűs, de nagyobb aggregátumok alkották a mintákat, ahol az egyes kristályok esetén (H) és (I) szintén megfigyelhetők a H.-M. reflexiók (piros nyilak).



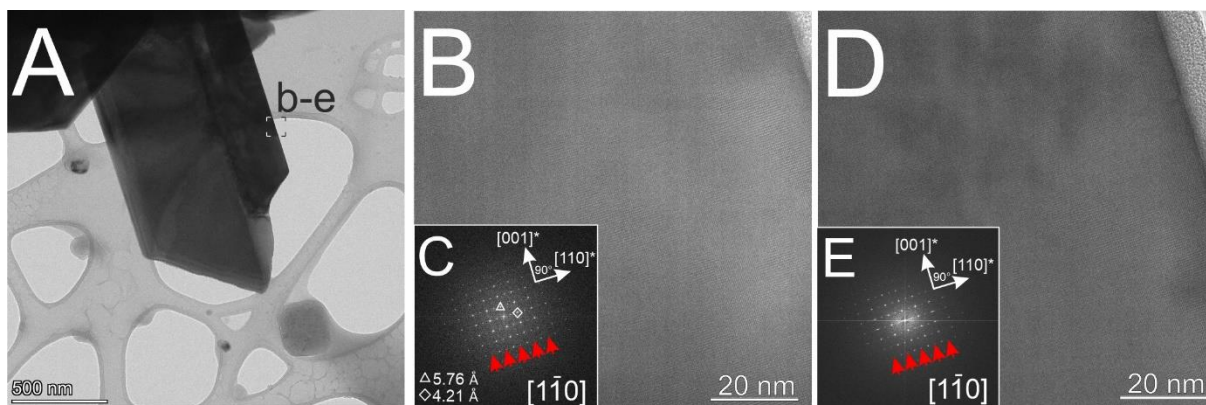
69. ábra – A pH 11-es kiindulási értéken, Mg-gazdag oldatokban szintetizált szemcsék 3 és 6 hónap érlelési idő után. (A) és (B) 3 hónap érlelés után néhány száz nm-es, sajátalakú (C) aragonit kristályokat figyeltem meg. A 6 hónapos érlelés után (D) néhányszor $10\ \mu\text{m}$ -es (E) aragonit kristályok alkották a mintákat. (F) Az EDX pontmérések csekély Mg-tartalmat jeleztek.

A 9-es kiindulási pH-n, 6 hónapig szintetizált minták esetén vizsgáltam a H.-M. reflexiók lehetséges szerkezeti okait. Három különböző szemcséről készítettem atomi felbontású STEM HAADF felvételeket, ezekből a dolgozatban egy szemcséről készített, reprezentatívnak tekinthető példát mutatok be. A 70A ábrán látható aragonit szemcséhez tartozó SAED felvételen (70B ábra) az $[1\bar{1}0]$ orientációból láthatóak az $[110]^*$ irány felezőpontjaiban megjelenő diszkrét intenzitásmaximumok. A JEMS programmal, ugyanezre a vetületre, $D=500$ nm vastag aragonit kristályra számított SAED felvételen (a *Pmcn* tércsoportnak megfelelően) sem az intenzív $00l = 2n+1$ reflexiók, sem a H.-M. reflexiók nem jelennek meg (70C ábra).

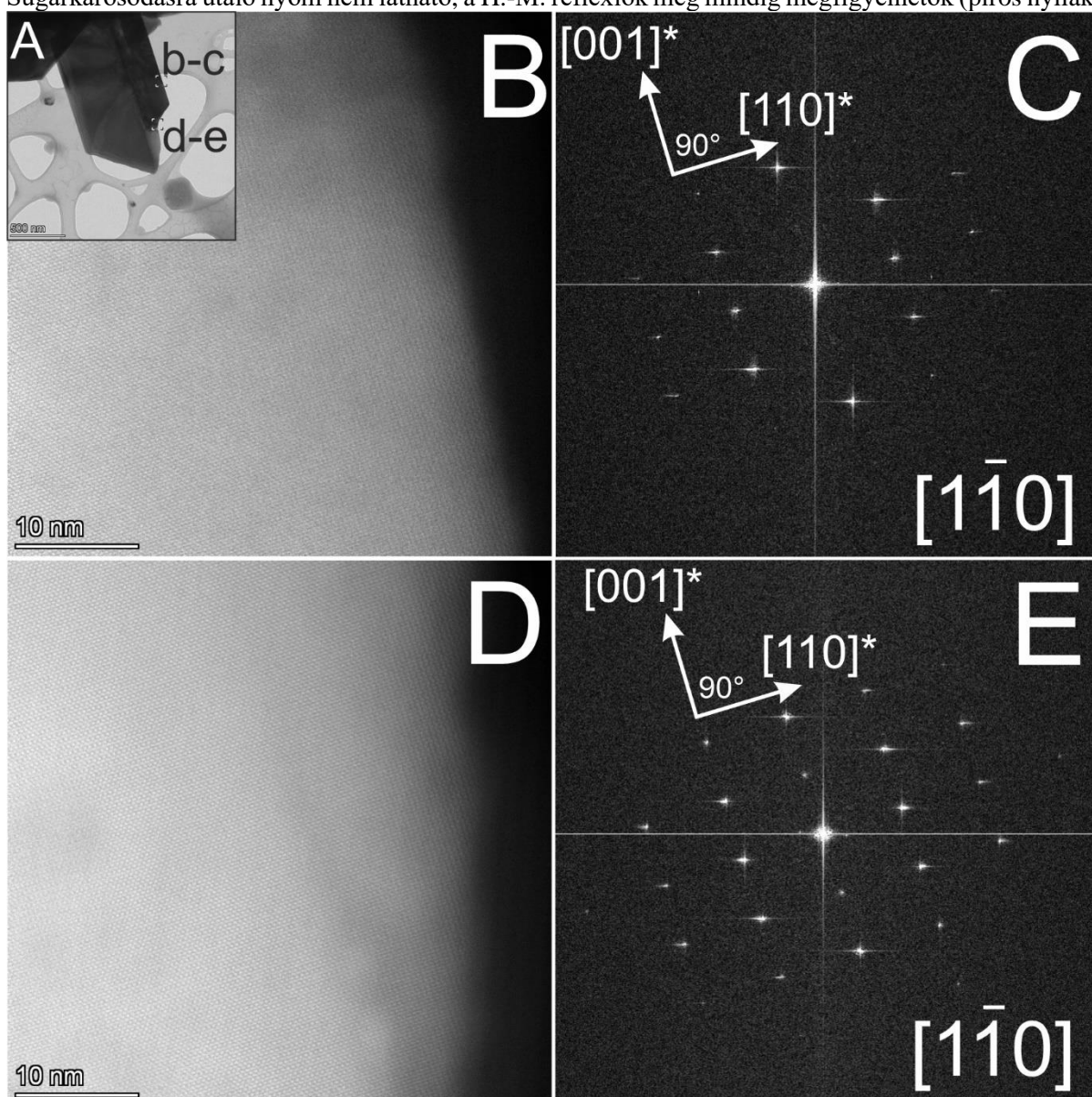
A szemcsék széleiről készített HRTEM képeken, valamint FFT-ken szintén azonosíthatók voltak a felezőpontokban megjelenő reflexiók (71A-C ábra). A STEM vizsgálatok végeztével készített HRTEM felvételeken sugárkárosodás nyomát nem, csak kontaminációt figyeltem meg (71D-E ábra). A STEM módban a HAADF detektorral a szemcse két különböző részét vizsgáltam, azonban sem a felvételeken, sem FFT-ken nem azonosítottam H.-M. reflexiókat (72A-E ábra). HRTEM módban vizsgálva ugyanezt a területet azonban ismét megjelentek az extra reflexiók (71D-E ábra).



70. ábra – (A) 9-es kiindulási pH-n, 6 hónapig tartó érlelés során szintetizált aragonit kristály BF képe. (B) A jelölt területről készített SAED felvétel, az aragonit alapreflexiói mellett megjelennek a $00l=2n+1$ és H.-M. reflexiók (piros nyilak). (C) JEMS szoftverrel aragonit $[1\bar{1}0]$ vetületére számított SAED felvétel (De Villiers, 1975 modellje alapján, *Pmcn* tércsoport, 500 nm vastagság esetén).

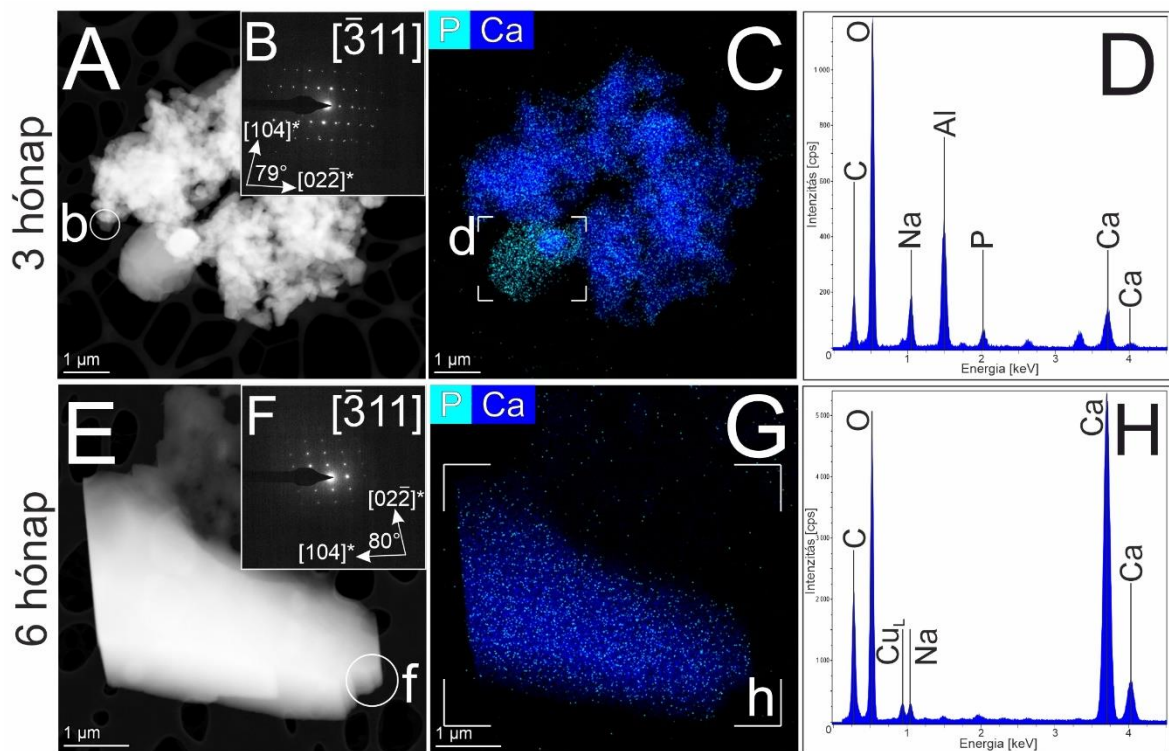


71. ábra – (A) Aragonit szemcse BF képe. (B) A jelölt részekről készített HRTEM felvétel a hozzá tartozó (C) FFT-vel, amelyen jól megfigyelhetők a H.-M. reflexiók (piros nyilak). (D) HRTEM felvétel a vonatkozó (E) FFT-vel a (B) és (C)-vel azonos területről a HRSTEM vizsgálatok után. Sugárkárosodásra utaló nyom nem látható, a H.-M. reflexiók még mindig megfigyelhetők (piros nyilak).



72. ábra – (A) Aragonit szemcse BF képe a STEM vizsgálatok területeivel. (B) és (C), valamint (D) és (E) STEM HAADF képek a jelölt részekről, a hozzájuk tartozó (E) és (F) FFT-vel. Sem a STEM felvételeken nem látható szuperperiodicitás, sem az FFT-ken nem figyelhetők meg H.-M. reflexiók.

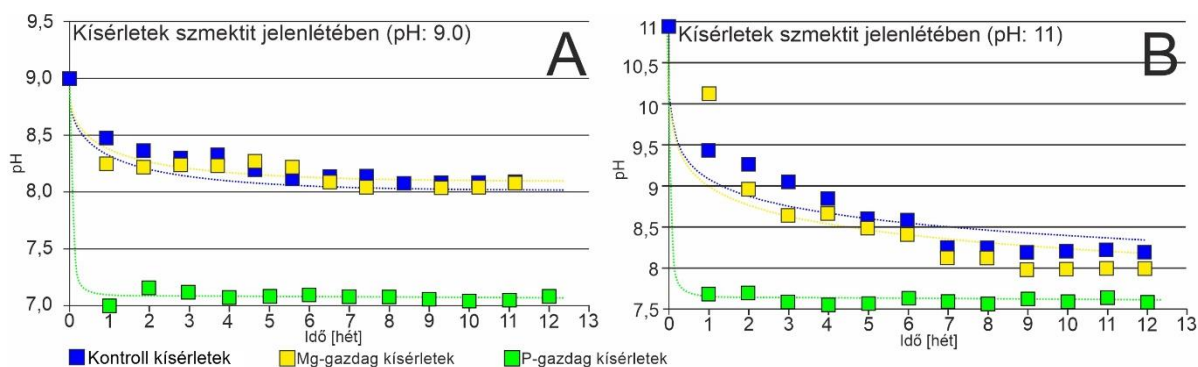
A P-gazdag érlelési kísérletek eredményei nagy hasonlóságot mutattak a kontroll kísérletek eredményeivel. A szemcsék minden esetben kalcitkristályok voltak (73A-B ábra), lényegi eltérést az alkalmazott pH csak a szemcsék méreteiben eredményezett. A mintákban 3 hónap után kalcitkristályok halmazait figyeltem meg, az egyes szemcsék egymáshoz képest orientálatlanul helyezkedtek el, a kontroll kísérletekben megfigyeltekhez képest jóval kisebbek voltak (kb. 1 μm), a teljes szemcsehalmazok méretei körülbelül megegyeztek a kontroll kísérletekben megfigyeltekkel (73A ábra). Egy esetben találtam jelentős Na-, Al- és P-tartalommal jellemezhető részecskét, ez azonban vélhetőleg valamilyen szennyeződés lehetett (73C-D ábra). A 6 hónapos érlelés után a mintákban kb. 10 μm nagyságú kalcitkristályokat figyeltem meg, a kalcitkristályok felületén P-tartalmú kiválást nem találtam. Az alkalmazott kiindulási pH lényegi eltérést nem okozott a különböző időpontokban vizsgált kalcitkristályok méreteiben (73E-H ábra). A kalcitkristályok felületén egyéb koprecipitálódott fázist nem azonosítottam.



73. ábra – pH 9-es kiindulási értéken szintetizált kalcitszemcsék 3, illetve 6 hónap érlelés után. **(A)** 3 hónapos érlelés után kalcitkristályok aggregátumai voltak megfigyelhetők az oldatban. **(B)** Bár az egyes szemcsék tökéletes egykristályok voltak, a szemcsék egymáshoz képest orientálatlanul helyezkedtek el. **(C)** és **(D)** A kalcitkristályok felületén csak egy esetben azonosítottam P-tartalmú koprecipitálódott fázist (véltetőleg kontamináció eredménye). **(E)** A 6 hónapos érlelés után a mintákban a néhány μm nagyságú **(F)** kalcitkristályok váltak uralkodóvá, amelyeken **(G)** és **(H)** P-tartalmú kiválások nem voltak megfigyelhetők.

7.9. Érlelési kísérletek eredményei Mg^{2+} - és PO_4^{3-} -tartalmú oldatokban, szmektit jelenlétében

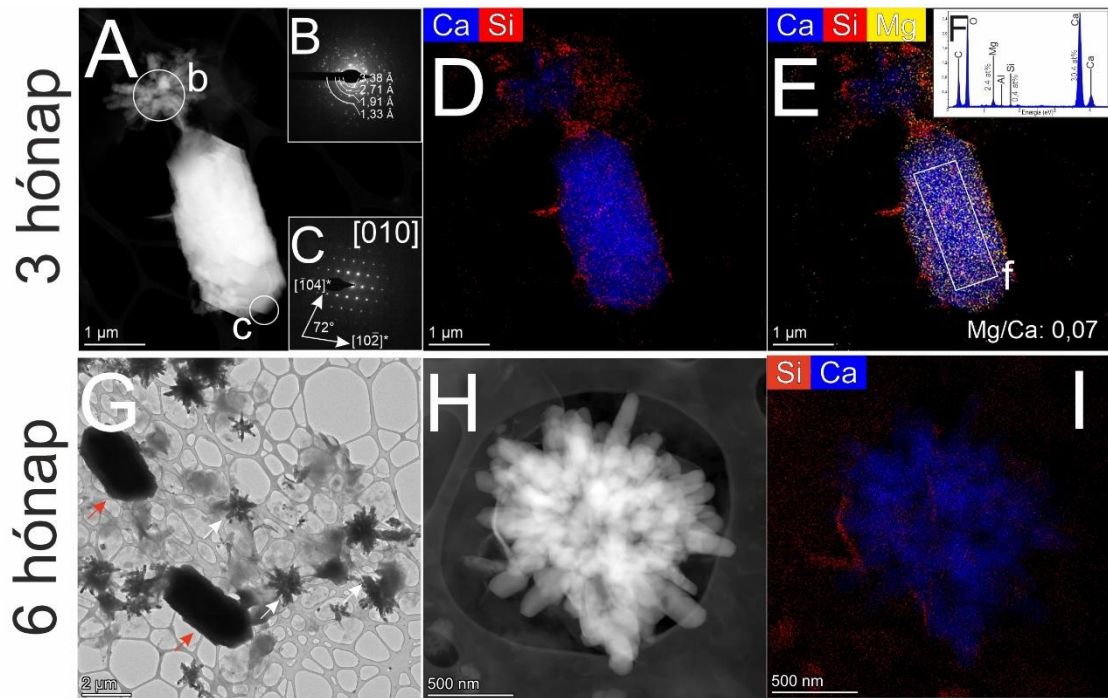
Amennyiben az oldatok érlelése szmektit jelenlétében zajlott, a pH görbék minden kiindulási pH érték esetén exponenciális csökkenést mutattak, a pH azonban mind a kontroll, mind a Mg-gazdag kísérletek esetén pH 8-as érték körül stabilizálódott. A P-gazdag kísérletek esetén a pH már egy hét elteltével pH 7,6-os érték körül stabilizálódott (74. ábra).



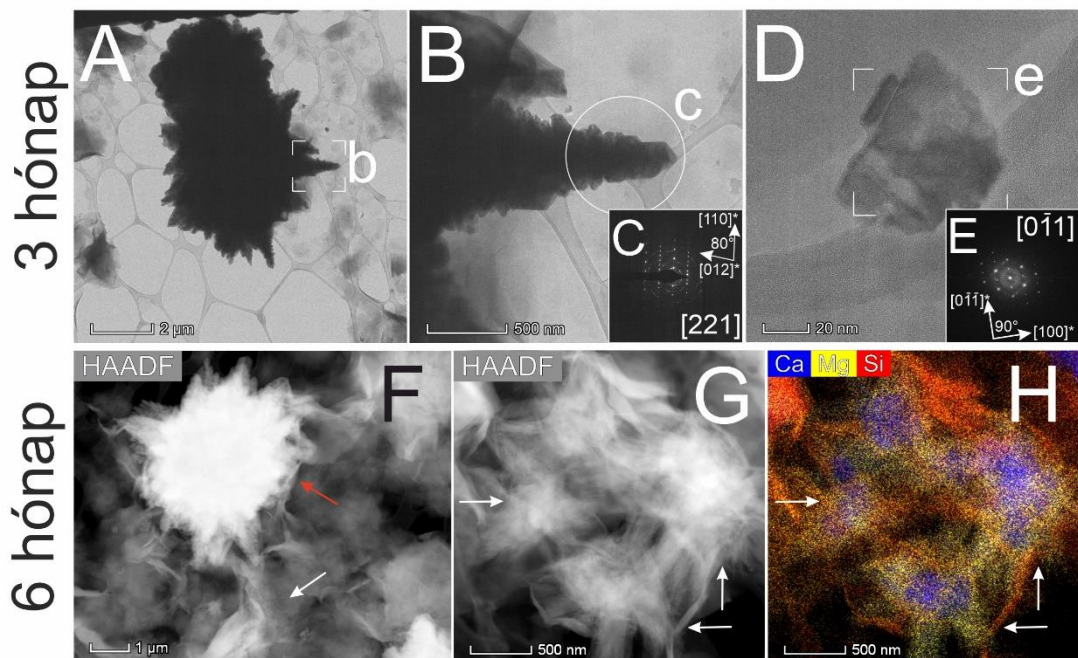
74. ábra – A szmektit jelenlétében végzett érlelési kísérletek során mért pH értékek a kontroll (kék), Mg-gazdag (sárga) és P-gazdag (zöld) oldatösszetételek esetén, (A) pH 9-es és (B) pH 11-es kiindulási érték mellett. A kisebb kiindulási pH érték mellett az egyensúlyi helyzet 5, a nagyobb pH érték esetén 8 hét után állt be.

A szmektit tartalmú kontroll kísérletekben a szmektit mentes kísérletekhez hasonlóan $>10 \mu m$ nagyságú, romboéderez calcit szemcsék alkották a mintákat.

A 9-es kiindulási pH-ról indított, Mg-gazdag érlelési kísérletek esetén 3 és 6 hónapos érlelés után morfológiailag két csoportba osztható szemcsék alkották a mintákat. Az első csoportot a $<10 \mu m$ nagyságú, romboéderez alakot mutató calcit szemcsék, míg a második csoportot a gyakran sugaras alakzatba rendeződő, aragonit szemcsék által alkotott aggregátumok jelentették. A calcitkristályok esetén a mért Mg/Ca arány minden esetben $<0,1$ volt. Az aragonit aggregátumokról készített SAED felvételek a (nanokristályok sugaras elrendeződése ellenére) orientálatlan szemcsehalmazra jellemző diffrakciós képet mutattak (75. ábra). A 11-es kiindulási pH-ról indított, Mg-gazdag érlelési kísérletek eredményeként 3 hónap elteltével kb. $10 \mu m$ nagyságú, sugaras aragonit aggregátumokat figyeltem meg, az elvéve előforduló aragonit nanokristályok mellett. Bár az egyes aggregátumok „ágait” a BF felvételek szerint mintha több, hexagonális nanokristály építette volna fel, az egyes „ágakról” készített SAED felvételek egykristályra jellemző képet adtak. Ugyanezen mintacsoport 6 hónapig tartó érlelése után az aragonit aggregátumok mellett sajátos, nagy Mg- és Ca-tartalmú fázisok szmektit szemcsékkel alkotott együttes előfordulását figyeltem meg (76. ábra).

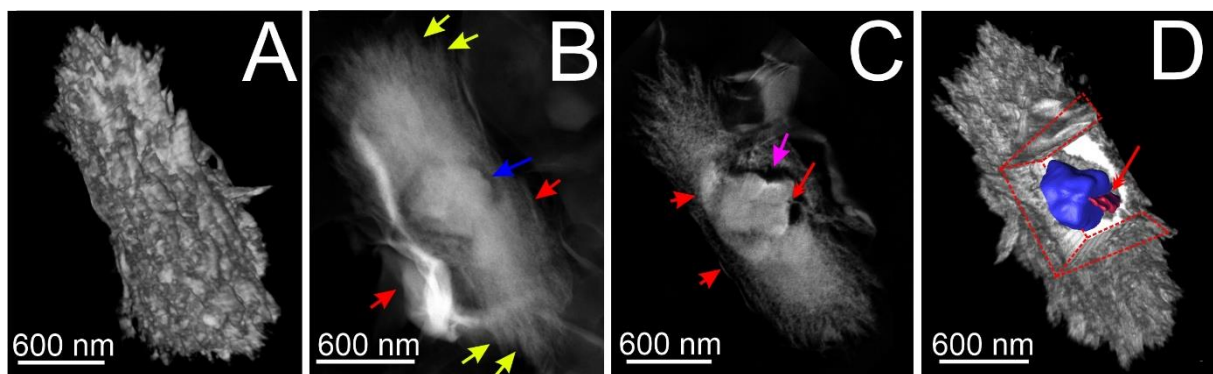


75. ábra – A pH 9-es kiindulási értéken, Mg-gazdag oldatban, szmektit jelenlétében szintetizált és érlelt kalcitszemcsék 3, illetve 6 hónap érlelési idő után. (A) A 3 hónapos érlelési idő után a mintákat megjelenésük alapján két szilárd fázis alkotta: sugaras aggregátumok és néhány μm nagyságú romboéderecszemcsék. (B) A sugaras aggregátumok aragonit nanokristályok orientálatlan halmazából álltak, (C) a romboéderecszemcsék kalcitkristályok voltak. (D) Mind az aragonit, mind a kalcitkristályok közvetlen környezetében jelen voltak szmektit szemcsék, (E) és (F) a kalcit szemcsék Mg/Ca aránya (figyelembe véve a szmektit Mg-tartalmát) <0,1 volt. (G), (H) és (I) A 6 hónapos érlelés hatására a mintákban található szemcsék főbb karakterisztikája nem változott.



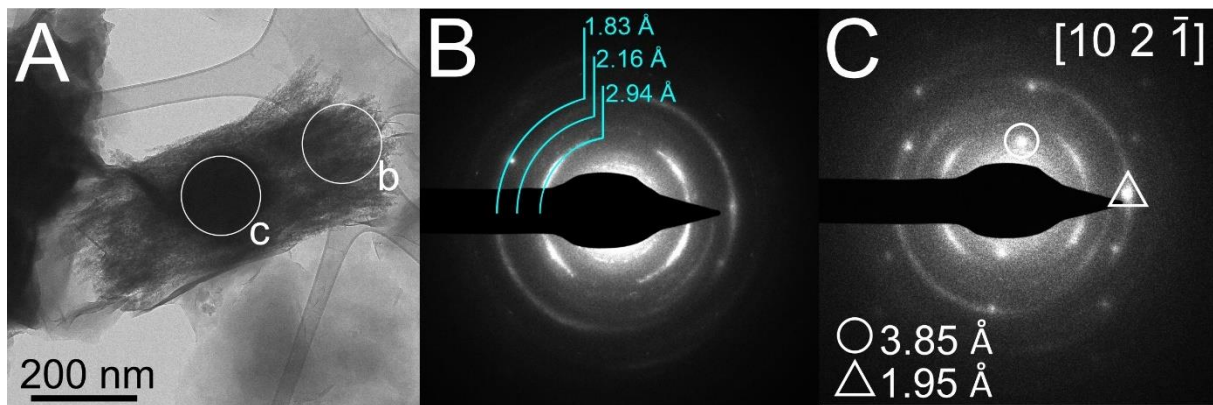
76. ábra – A pH 11-es kiindulási értéken, Mg-gazdag oldatban, szmektit jelenlétében szintetizált és érlelt kalcitszemcsék 3, illetve 6 hónap érlelési idő után. (A) – (C) 3 hónapos érlelés után a mintákat főként aggregátumszerű megjelenést mutató aragonit szemcsék, vagy (D) és (E) aragonit nanokristályok alkották. (F) 6 hónap érlelés után szintén megfigyelhetők voltak aragonit aggregátumok, (G) és (H) az agyagásványok közvetlen környezetében azonban Mg- és Ca-tartalmú fázisok jelentek meg.

A nagy Mg- és Ca-tartalmú aggregátumok külső részeit jellemzően néhány nm vékony, közel azonos irányban álló szálak építették fel (77A ábra). STEM tomográfiai mérések alapján készült háromdimenziós rekonstrukciók segítségével a szálak aggregátum közepén egy különálló szemcse (mag) vált megfigyelhetővé. A mag szemcse romboéderhez hasonló alakot mutatott, körülötte pedig egy átmeneti zóna volt megfigyelhető, ahol a külső zónára jellemző szálak kisebb sűrűségben fordultak elő (77B-C ábra). A STEM tomográfiai vizsgálatok alapján a néhány nm nagyságú szemcsék mind a szálak aggregátumok alkotta külső zónában, mind pedig a központi kristály közvetlen környezetében is előfordultak (77D ábra).



77. ábra – 6 hónap érlelés után, Mg-gazdag, szemektitet tartalmazó oldatokban megfigyelt szálak aggregátumok morfológiája. (A) STEM HAADF tomográfiai felvételsorozatból készült 3D rekonstrukció. (B) és (C) „Orthoslice” (a rekonstrukció szeletét reprezentáló) képek. Az aggregátumok külső részét alkotják a nanokristályokból összeálló szálak (sárga nyilak), középső részén egy romboédes kristály látható (kék nyíl), közvetlen környezetében, illetve szálai közé befűződve szemektit szemcsék fordulnak elő (piros nyilak). A romboédes kristály és a szálak közötti átmeneti zónában a szálak kisebb sűrűségben fordulnak elő (lila nyíl). (D) A szálak rész és a mag kristály morfológiája a STEM HAADF tomográfiai felvételsorozatból készített rekonstrukciók szerint. A mag kristály felületén szemektit pelyhek azonosíthatók (piros nyíl). A felvételeket és a rekonstrukciókat Pekker Péter készítette.

A szálak aggregátumok külső és középső területeiről készített SAED felvételek markáns különbségeket mutattak. A külső területről készített SAED felvételeken az intenzitásmaximumok rövid ívekként jelentek meg, a felvételeken a 2,94 Å; 2,16 Å és 1,83 Å rácstávolságokat azonosítottam. A mért d -értékek a karbonátásványokra jellemzőek, a 2,94 Å érték a kalcit-dolomit elegysor köztes tagja $d_{(104)}$ rácstávolságának feleltethető meg. A központi részen készített SAED felvételen az ívek mellett egykristályokra jellemző, kissé elmosódott, de diszkrét intenzitásmaximumokat azonosítottam. A diszkrét intenzitásmaximumokon mért értékek a kalcit rácstávolságainak feleltethetőek meg (78. ábra).

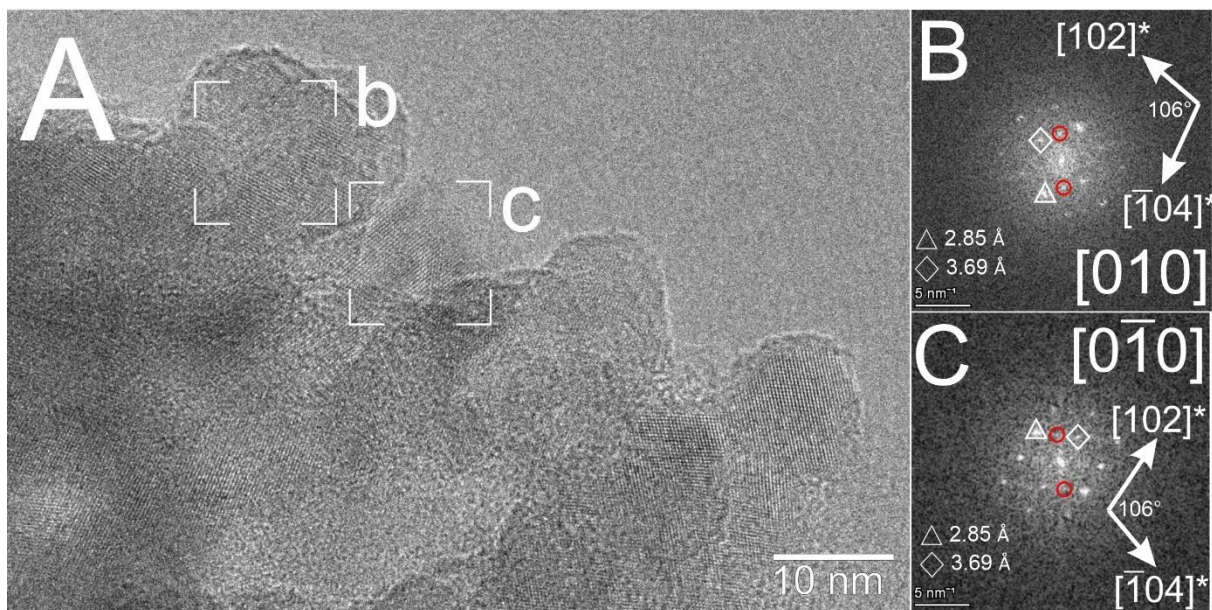


78. ábra – A szálak aggregátumok szerkezete SAED felvételek szerint. **(A)** A SAED felvételek területei a vizsgált szemcsé BF képén. **(B)** SAED felvétel a szálak aggregátumok külső részéről, az intenzitásmaximumok ívekként jelennek meg, a mért rácssíktávolságok a kalcit – dolomit elegység köztes tagjaira jellemzők. **(C)** SAED felvétel a szálak aggregátumok belső részéről. Az ívek mellett diszkrét, egykristályra jellemző intenzitásmaximumok figyelhetők meg, amelyek a kalcitra jellemzők.

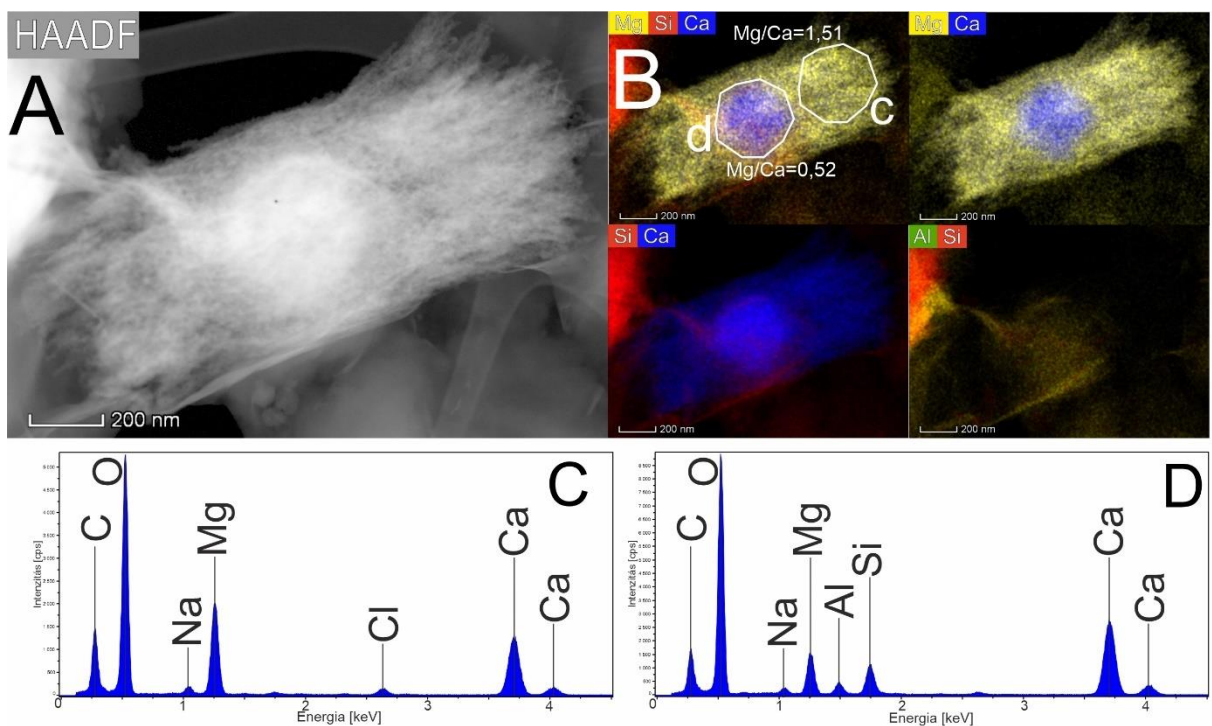
Az aggregátumok szélein az egyes szálakat és az azokat alkotó szemcséket nagy nagyításon vizsgálva láthatóvá vált, hogy a szálakat néhányszor 10 nm átmérőjű szemcsék építik fel. Több esetben is az adott szemcséről készített FFT-n a kalcitra jellemző *a*-típusú reflexiók mellett a dolomitra jellemző *b*-típusú reflexiókat is azonosítottam. A felvételek a kalcit-dolomit elkülönítés szempontjából definitív [010] vagy azzal kristálytanilag ekvivalens irányokból készültek (79. ábra).

Az aggregátumokról készített STEM EDX elemterképek és az azokból kinyert EDX spektrumok szerint a külső, vékony szálakból felépülő zónát főleg Mg és Ca alkotta, de mérhetőek voltak Si és Al elemek is, amely utóbbiak vélhetően a vékony szemektit lamellákhoz rendelhetők (80. ábra). A külső részekben a vonalprofilok mentén integrált intenzitásértékekből számolt Mg/Ca at% arányok különösen nagy Mg-tartalmat jeleztek, nagyobb, mint a sztöchiometrikus, rendezett dolomitra jellemző arány (81. ábra).

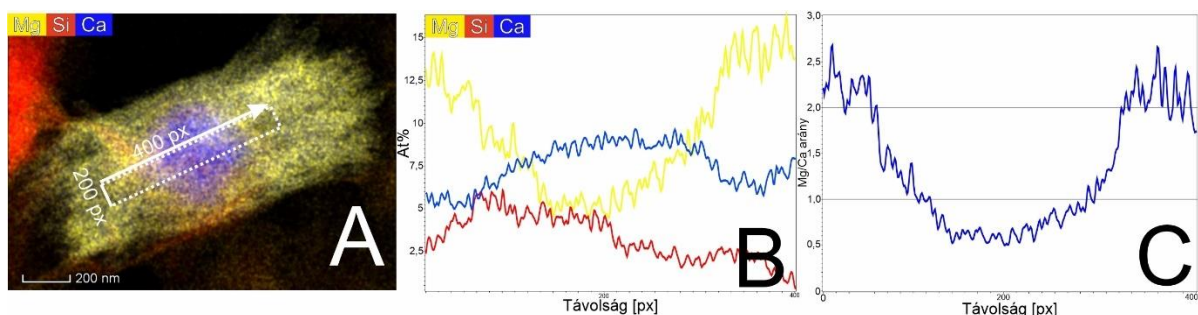
A központi mag kristályt döntően Ca és kisebb részt Mg alkotta. A mag kristály Ca/Mg arányának meghatározása problémás volt, mivel (ahogy azt a STEM tomográfias felvételek is bizonyították) minden oldalról körül volt véve a nagy Mg-tartalommal jellemezhető szálakkal. Ennek ellenére valószínű, hogy a külső zóna és a mag kristály Mg/Ca aránya közötti különbség jelentős. A mag kristályokról készített SAED felvételeken kalcitra vagy kis Mg-tartalmú kalcitra jellemző értékek voltak mérhetőek.



79. ábra – HRTEM felvételek a szemektit jelenlétében, Mg-gazdag oldatban, 6 hónapos érlelés után képződött szálak aggregátumokat alkotó egyes szálak végéről. **(A)** A szálakat néhányszor 10 nm-es kristályok orientált halmaza építi fel. **(B)** és **(C)** A jelzett területekről, a $[010]$ és $[0\bar{1}0]$ vetületekből készített FFT-n a kalcitra is jellemző reflexiók mellett megfigyelhetők a dolomitra jellemző, *b*-típusú reflexiók is (piros körök). A mért *d*-értékek a dolomitra jellemző rácstávolságok. A felvételeket Dr. Pósfai Mihály készítette.

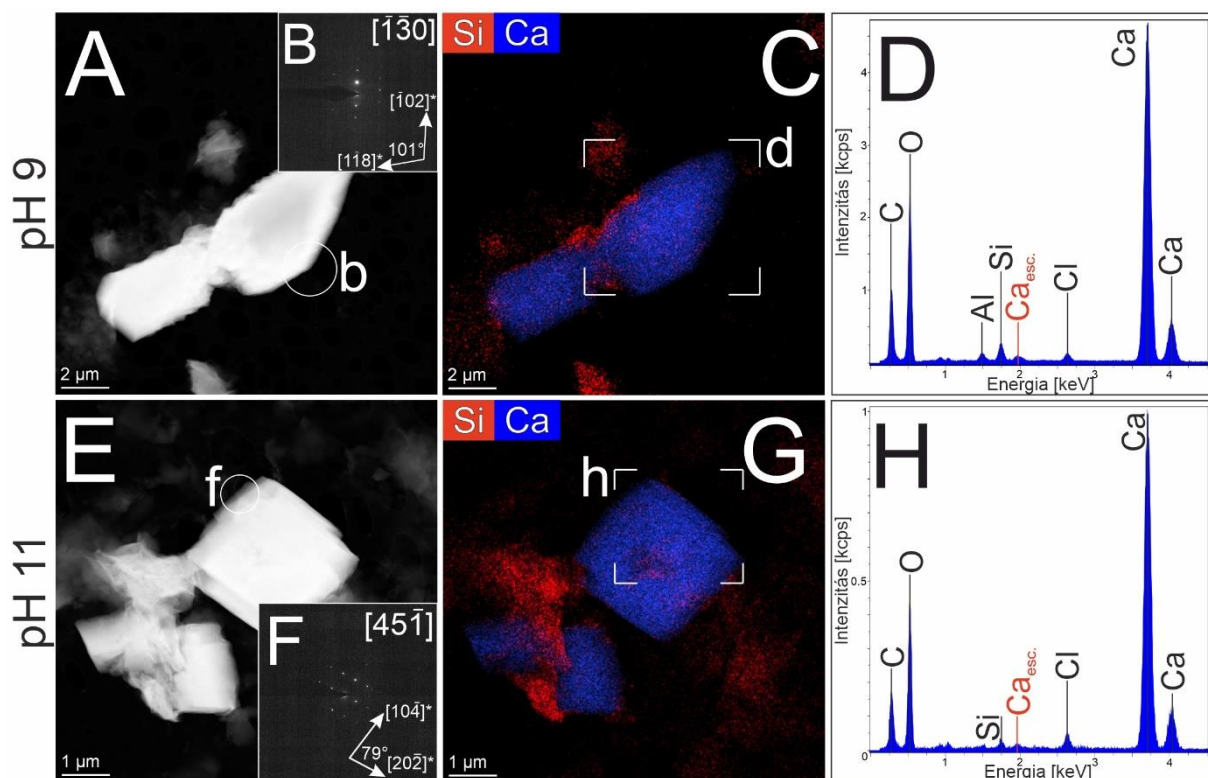


80. ábra – Egy reprezentatív szálak aggregátum összetétele. **(A)** STEM HAADF felvétel a vizsgált szálak szemcséről, valamint **(B)** STEM EDX elemterképek a Mg, Ca, Si és Al elemek eloszlásáról. **(C)** és **(D)** a jelölt helyekről kinyert EDX spektrumok. Az aggregátumok külső, szálak részének Mg/Ca aránya jóval nagyobb (~1,5), mint az aggregátumok központi részein (~0,5). A felvételeket Dr. Pósfai Mihály készítette.



81. ábra – A szálas aggregátumok összetétele és Mg/Ca aránya. **(A)** STEM EDX elem térkép, jelezve a profilt, amely mentén a pixelek integrálása történt. **(B)** A jelzett vonal mentén mért Mg, Si és Ca at%-ok, valamint **(C)** a jelzett vonal mentén számított Mg/Ca arány.

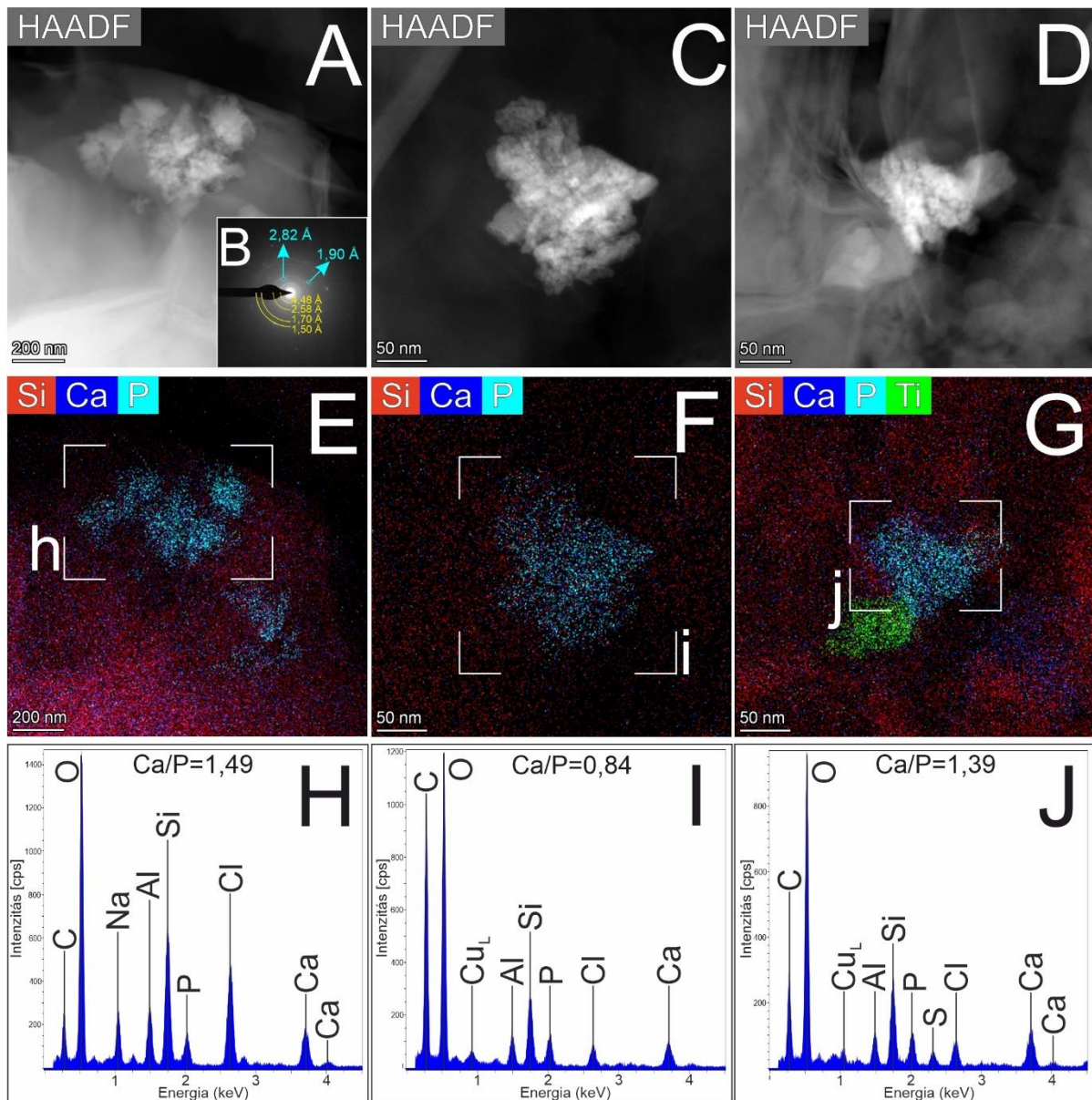
A P-gazdag oldatokban 3 hónapos érlelés után a kiindulási pH értékektől függetlenül a mintákat döntően kalcitkristályok alkották. A kalcitkristályok megjelenése, valamint kapcsolatuk a szmektit szemcsékkel nagyon hasonló volt a szmektit jelenlétében végzett kontroll kísérletekben tapasztaltakhoz (82. ábra). A 6 hónapos érlelés után a kalcit szemcsék főbb jellemzői nem változtak, csupán méretnövekedés volt észlelhető.



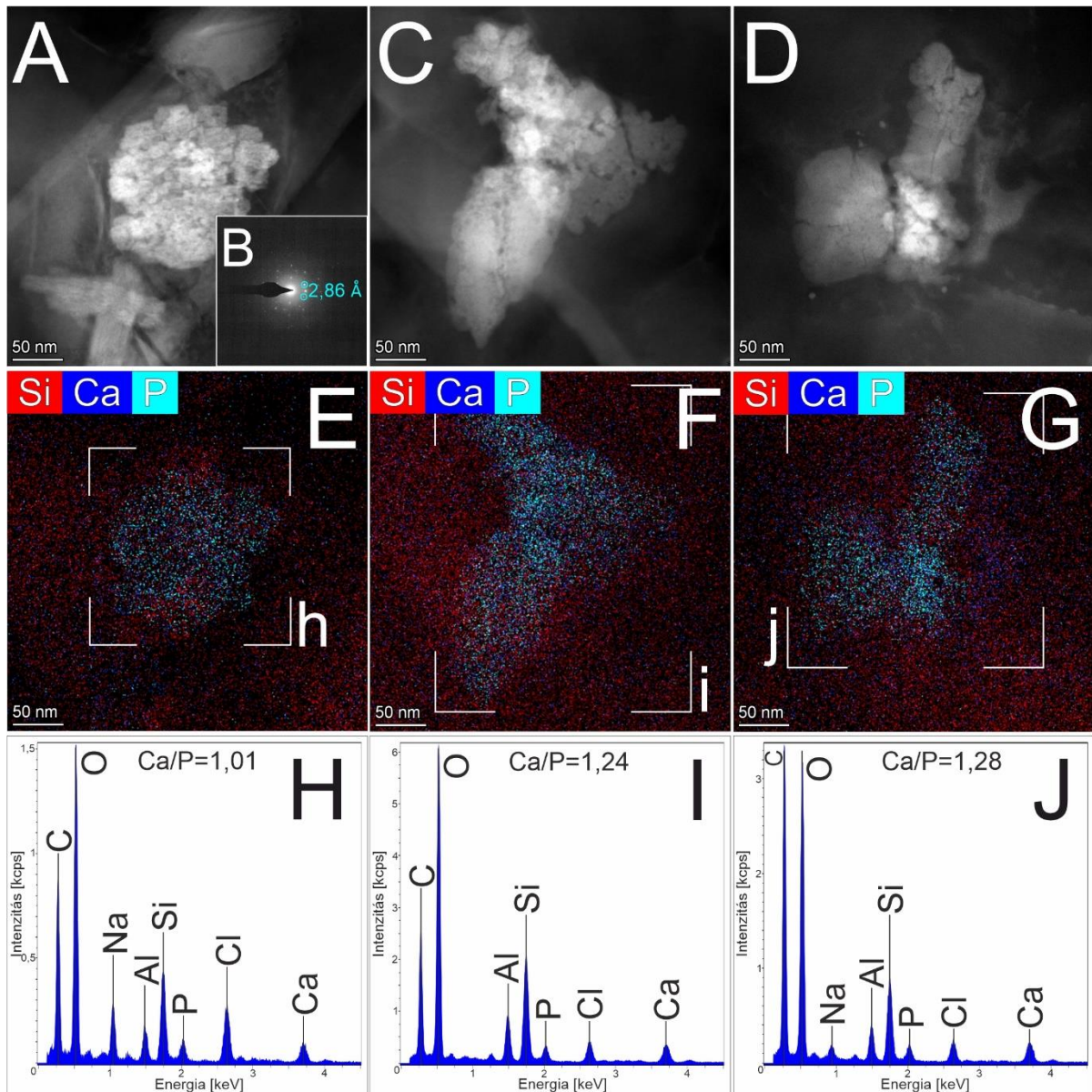
82. ábra – A pH 9 és 11-es kiindulási értékeken, P-gazdag oldatokban, szmektit jelenlétében szintetizált kalcit szemcsék, 3 hónap érlelés után. Bármely pH érték esetén a szemcsék **(A)** és **(E)** romboéderekes megjelenést mutattak, **(B)** és **(F)** és kalcitkristályok voltak. **(C)** és **(D)**, valamint **(G)** és **(H)** STEM EDX elem térképek és az ezekből kinyert EDX spektrumok; a kalcit-szmektit asszociációk felületén nem volt kimutatható adszorbeálódott P-tartalom (a P csúcs közvetlen közelében csak Ca_{esc} csúcs volt megfigyelhető).

Az érlelés eredményeként nemcsak karbonát, hanem foszfát fázis is képződött. 3 hónapos érlelés után a szmektit felületén mindkét kiindulási pH érték esetén $<1 \mu\text{m}$ nagyságú, aggregátumszerű megjelenést mutató szemcsék jelentek meg. A szemcsék a SAED felvételek szerint kristályosak voltak, a készített felvételeken (az agyagásványokra jellemző gyűrűk mellett) minden esetben megjelentek a $2,8 \text{ \AA}$ rácssíktávolságoknak megfelelő reflexiók. Ezek közel esnek az apatit legintenzívebb ($I/I_{\text{max.}}=67\%$); $d_{(121)}=2,87 \text{ \AA}$ rácssíktávolságához.

A szemcsék Ca/P aránya nagy változatosságot mutatott, a mért arányok $0,85$ és $1,49$ közötti tartományba estek, ezzel szemben a hidroxilapatit jellemző Ca/P aránya $1,66$. A Ca/P meghatározás bizonytalanságát növelte, hogy látszólag a szubsztrát szmektit ásvány is tartalmazott valamennyi Ca-ot (többet, mint kezeletlen formában). A vizsgált Ca/P tartalom az alkalmazott pH értékekkel összefüggést mutatott. A pH 11-es kiindulási értékről indított kísérletek esetén a Ca/P arány jellemzően alacsonyabb ($\sim 1,2$) volt, mint a pH 9-es kiindulási értékről indított kísérletek esetén ($\sim 1,4$) (83. ábra). A Ca-foszfát szemcsék a 6 hónapos érlelés után lényegi eltérést nem mutattak a 3 hónapig érlelt mintákhoz képest (84. ábra).



83. ábra – A pH 9-es kiindulási értéken, P-gazdag oldatokban, szmektit jelenlétében, 3 hónap érlelési idő alatt képződött Ca-foszfát szemcsék. **(A)**, **(C)** és **(D)** STEM HAADF felvételek, amelyeken jól megfigyelhető a szemcsék aggregátumszerű megjelenése. **(B)** SAED felvételek szerint a Ca-foszfát szemcsék kristályosak, a legintenzívebb intenzitásmaximumokhoz tartozó d -értékek az apatitra jellemzőek (türkiz szín). A gyűrűs intenzitásmaximumok minden esetben a szmektithez rendelhető d -értékeket adtak (sárga szín). **(E)** – **(J)** STEM EDX elem térképek és a jelzett területekről kinyert EDX spektrumok alapján a szemcsék változatos, de többségükben $\sim 1,4$ körüli Ca/P arányt mutattak. Az EDX spektrumokon megjelenő Si, Al és Na elemek a szmektithez rendelhetők.



84. ábra – A pH 11-es kiindulási értékén, P-gazdag oldatokban, szmektit jelenlétében, 3 hónap érlelési idő alatt képződött Ca-foszfát szemcsék. (A), (C) és (D) STEM HAADF felvételek, amelyeken jól megfigyelhető a szemcsék aggregátumszerű megjelenése. (B) SAED felvételek szerint a Ca-foszfát szemcsék kristályosak, a legintenzívebb intenzitásmaximumokhoz tartozó d -értékek az apatitra jellemző értékek (türkiz szín). (E) – (J) EDX elem térképek és a jelzett területekről kinyert EDX spektrumok. A szemcsék változatos Ca/P arányt mutattak, de az esetek döntő többségében a Ca/P arány 1,2 körüli volt. Az EDX spektrumokon megjelenő Si, Al és Na elemek a szmektithez rendelhetők.

8. Diskusszió

8.1. A pre-nukleációs szakasz vizsgálata

A titrálási kísérletekben Ca^{2+} ISE elektródával monitoroztam az oldatokra jellemző $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értéket, hogy a nukleáció folyamata során bekövetkező oldatkémiai változásokat jellemezhessem.

A kalibráló és a kristályosítási kísérletekben mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék között jelentős eltérés volt mérhető, az eltérés az alkalmazott pH értékekkel arányosan nőtt. Gebauer et al. (2008) szerint ez az eltérés a kalibráló és a kristályosítási görbék között a $[\text{CaCO}_3]_{\text{n}}^{\text{m}+}$ molekulaklaszterek (PNC) létének bizonyítéka. Magyarozatuk szerint az ISE elektróda membránján a szabad Ca^{2+} -ionok képesek átjutni, azok adják az elektróda által mért potenciál értékeket. Amennyiben MQ vizet titrálunk Ca-tartalmú oldattal, az elektróda a teljes szabad $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ potenciált detektálja (teljesen szelektív membrán természetesen nem létezik). Ezzel szemben a kristályosítási kísérletekben a Ca^{2+} - és $(\text{CO}_3)^{2-}$ -ionok nem egyedi ionokként vagy ionpárokként fordulnak elő az oldatban, hanem molekulaklasztereket alkotnak. A $[\text{CaCO}_3]_{\text{n}}^{\text{m}+}$ PNC-k nagy méretükből adódóan pedig nem járulnak hozzá az elektróda által mért potenciálértékekhez. A klasztereződés mértéke (a PNC-k száma) a pH-val nő, így magasabb pH-n nagyobb eltérések lesznek a kalibráló és a kristályosítási kísérletek görbéi között. Ezekkel szemben Henzler et al. (2018) szerint a pre-nukleációs szakaszt a szabad ionok vagy ionpárok dominálják, a $[\text{CaCO}_3]_{\text{n}}^{\text{m}+}$ molekulaklaszterek metastabil fázisok, és számottevő mennyiségben csak közvetlenül a nukleáció környékén jelentkeznek.

Az általam mért eredmények alapján egyértelműen nem dönthető el, hogy PNC-k vagy ionpárok dominálják a folyamatot, mivel az ISE önmagában való használata csak közvetett bizonyítékot szolgáltat a $[\text{CaCO}_3]_{\text{n}}^{\text{m}+}$ PNC-k jelenlétéről. Fontos lehet azonban megjegyezni, hogy méréseim Gebauer et al. (2008) eredményeihez hasonlóak.

Az Mg-gazdag titrálás, valamint a P-gazdag puffer oldatok esetén mind a Mg^{2+} -, mind a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok késleltették a CaCO_3 nukleációt. A Mg-gazdag kísérletek során a $V_{\text{titr}}^{\text{nukl}}$ mintegy 65%-kal volt több, mint a kontroll kísérletekben (51A-B és D ábrák). Az oldott Mg^{2+} -ionok CaCO_3 kristálycsírák képződésére gyakorolt hatása ismert (Sun et al., 2015), hatásuk a pre-nukleációs tartományra azonban kevésbé. Amennyiben a kristálycsíráképződést a CNT szerint monomer-monomer addícióként értelmezzük, a hidratált Mg^{2+} -ionok akadályozhatják a Ca^{2+} -

ionok addícióját a CaCO_3 kristálycsírákhoz, amelyek így könnyebben disszociálnak, stabil nukleusz jóval később képződik.

Ha feltételezzük, hogy az oldatban molekulaklaszterek alakulnak ki, Verch et al. (2012) szerint a klaszterekben mindig több Mg^{2+} -kation lesz, mint Ca^{2+} . Ugyanakkor Du és Amstad (2019) szerint a Mg-tartalmú ACC szemcsékben mindig kisebb a Mg/Ca arány, mint a kiindulási oldat kezdeti Mg:Ca aránya (ezt az általam, a gyors kristályosítási kísérletek során megfigyeltek is alátámasztják). Amennyiben a Verch et al. (2012) által leírt klaszterekben nagyobb a Mg/Ca arány, mint a szülő oldaté, és a klaszterizáció végterméke valamilyen Mg-tartalmú ACC fázis, kérdéses, hogy a $[(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})\text{CO}_3]_n^{m+}$ molekulaklaszterek valóban egyensúlyi fázisok-e, és nem egy szételegyedési folyamat aktuális állapotai.

A P-gazdag kísérletek esetén a különböző foszfát szpecieszek késleltették a CaCO_3 nukleációt. A $V_{\text{titr}}^{\text{nukl}}$ érték P-gazdag kísérletek esetén kb. kétszer akkora volt, mint a kontroll kísérletek esetén, ugyanakkor a P-gazdag kísérletek esetén a mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ kb. 20%-kal alacsonyabb volt, mint a kontroll kísérletek esetén (51A, és C-D ábrák). A kísérletek eredményei alapján a különböző protonáltságú foszfát szpecieszek hatásukat elsősorban a pre-nukleációs szakaszon fejtik ki. A késleltetett CaCO_3 nukleáció oka valószínűleg a $\text{CaH}(\text{PO}_4)$ és $\text{Ca}(\text{PO}_4)^-$ ionpárok kialakulása, amelyek csökkentik a CaCO_3 nukleációhoz szükséges $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értéket. Kérdéses ugyanakkor, hogy csak a sztöchiometrikus $\text{CaH}(\text{PO}_4)$ és $\text{Ca}(\text{PO}_4)^-$ ionpárok alakultak-e ki az oldatban, vagy esetleg komplexebb Ca-foszfát molekulák is létrejöttek-e. Az eltérés a kontroll és a P-gazdag kísérletek maximális $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékei között utalhat a komplexebb, polifoszfátszerű formák létrejöttére.

A szmektit jelenlétében végzett minden titrálási kísérletben alacsonyabb $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékeket mértem, mint a szmektit hiányában, azonos körülmények között végzett kísérletekben. A jelenség legszembetűnőbben a maximális $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek tekintetében volt megfigyelhető, de már a pre-nukleációs szakaszon is figyelemre méltó volt az eltérés.

Amennyiben a titrálási kísérleteket szmektit jelenlétében, de NaCl tartalmú puffer oldatban végeztem el, az $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék meredeksége hasonló volt (57. ábra) a szmektit jelenlétében, de Na_2CO_3 puffer oldatokkal végzett kísérletek eredményeihez (59. ábra). Ezek alapján a pre-nukleációs szakaszon a görbe meredekségét elsősorban a Ca^{2+} -kationok vagy $[\text{CaCO}_3]_n^{m+}$ molekulaklaszterek szmektit szemcsékkel történő kölcsönhatása, feltehetően adszorpciója határozta meg. Mivel NaCl tartalmú puffer oldatok esetén a Ca^{2+} -kationok legfeljebb ionpárokat képeznek a Cl^- -ionokkal, molekulaklasztereket eddigi ismereteink szerint

nem, a szmektit jelenlétében mért alacsony $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékekért valószínűleg a Ca^{2+} -kationok gyors adszorpciója felelős.

Bár az agyagásvány jelenlétében mért $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ értékek alacsonyabbak voltak az agyagásvány hiányában mért értékeknél, nukleációs esemény mindig azonosítható volt és mindig hamarabb következett be, mint az agyagásvány hiányában (58. és 59. ábrák). A $V_{\text{itr}}^{\text{nukl}}$ térfogatokat tekintve a szmektit jelenlétében kb. 40%-kal kevesebb titrásra volt szükség a nukleáció megindulásához. Az $a[\text{Ca}_{\text{szabad}}^{2+}]$ görbék karakterisztikája agyagásvány jelenlétében megváltozott, a nukleációt jelző csökkenő fázis jóval elnyújtottabban jelentkezett. Ennek valószínű oka, hogy ebben a szakaszban már két folyamat játszódik le: Ca^{2+} ionadszorpció az első CaCO_3 szemcséken (szemcsenövedés), valamint további CaCO_3 szemcsék képződése a szubsztrát felületén.

A szmektit szemcsék hatékonyan kompenzálták mind a Mg^{2+} -, mind a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok CaCO_3 nukleációt akadályozó hatását. A szmektit hatékonyan adszorbeálja a Mg^{2+} -ionokat, redukálva az $a[\text{Mg}^{2+}]$ értéket, amely a CaCO_3 nukleációt gátolja. A P-gazdag kísérletek esetén kérdéses, hogy amennyiben az oldatban valóban kialakultak Ca-foszfát molekulák, illetve komplexek, azok a szmektit szemcsékkal milyen kölcsönhatásban álltak.

8.2. CaCO₃ polimorfok homogén nukleációja

A gyors kristályosítási (kontroll) kísérletek szerint a CaCO₃ képződés során az első megjelenő szilárd fázis ACC volt. A szemcsékről készített SAED felvételeken három diffúz, gyűrűs intenzitásmaximumot figyeltem meg, a gyűrűk a 3,05 Å, 1,98 Å és 1,11 Å távolságoknak feleltethetők meg, amelyek közel esnek a kalcit $d_{(104)}$ (3,03 Å), $d_{(202)}$ (2,09 Å) és $d_{(134)}$ (1,15 Å) rácssíktávolságaihoz (35. ábra).

A diffúz, gyűrűs intenzitásmaximumokat a különféle anyagok amorf jellegével szokás összefüggésbe hozni. Az ACC esetén Rez et al. (2014) vitatja ezt az általános elképzelést, elektron- és röntgendiffrakciós számításokon alapuló munkájukban bemutatják, hogy a kalcit elemi cellából képzett, néhány nm nagyságúra növelt domének random orientációja hasonló gyűrűs intenzitáseloszlást eredményez, mint az ACC szemcsékről közöltek. Amennyiben a kalcit kristallitok kicsik (1 nm élhosszal jellemezhetőek), a kapott szórási képek RII függvény csúcsai nagy FWHM értékekkel jellemezhetőek (diffúzak). A cella élhossz növelésével a csúcsokat jellemző FWHM arányosan csökken (a csökkenés mértékét nem közlik). Eredményeik alapján a megfigyelt ACC szemcséket „nanokristályos kalcit aggregátumokként” is azonosíthatnánk. Amennyiben azonban valóban ~1 nm-es kristályok alkotják a szemcsét, háromnál több, legalább öt gyűrűnek kellene látszódnia a SAED felvételeken, ahol kettő-kettő átfed egymással. Az átfedés az RII függvények esetén aszimmetrikus csúcsprofil eredményezne (Rez et al. (2014) eredményei alapján), ezt viszont a kísérleti SAED felvételekből kinyert RII függvények nem támasztják alá (35. ábra).

Feltűnő, hogy az ACC „szerkezetét” vizsgáló különböző publikációk eltérő számú és eltérő távolságoknak megfeleltethető gyűrűs intenzitásmaximumokról számolnak be. Nielsen et al. (2014) az ACC nukleációt vizsgáló *in situ* elektronmikroszkópos mérései során egy darab gyűrűt figyelt meg (2,4 Å). Nudelman et al. (2010) az ACC nukleáció után 5 s-mal, *krio*-elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatai során két gyűrűt figyelt meg (3,8 Å és 2,0 Å), Enyedi et al. (2020) 26 hét alatt, baktériumok által termelt extracelluláris ACC szemcsék esetén hármat (3,0 Å; 2,3. Å és 1,1 Å; a legelső összefüggésbe hozható kalcit nanokristályokkal), míg Garvie et al. (2022) egy amőba által termelt, ismeretlen korú ACC szemcsék esetén szintén két gyűrűt azonosított (2,9 Å és 2,0 Å). A mért értékek mind közel esnek valamely kristályos CaCO₃ polimorf (legtöbbször kalcit) valamely jellemző d_{hkl} értékéhez.

A megfigyelt, eltérő távolságoknak megfeleltethető gyűrűk változatosságára nincs egységes magyarázat. Gebauer et al. (2014) szerint már a pre-nukleációs szakaszban kialakulhatnak vaterit- vagy kalcit-rokon szerkezettel jellemezhető PNC-k, továbbá az ACC-n

belül is kialakulhatnak vaterit vagy kalcit szerkezettel összefüggésbe hozható asszociációk (proto-vaterit és proto-kalcit ACC). Az amorf – kristályos átalakulás során elméletileg ez az asszociáció, rendezettség terjed ki az egész szemcse térfogatára, vagyis az átalakulás szilárd állapotban megy végbe. Ezek alapján a három, kalcit d -értékeire jellemző intenzitásmaximum jelezhetné a kalcitszerű asszociációk kialakulását (Gebauer et al.; 2011). Ennek némileg ellentmond, hogy a megfigyelések szerint az ACC \rightarrow kalcit/vaterit átalakulás nem izomorf átalakulás, valamint oldatban történő ACC átalakulás során az oldatösszetételben is mérhető változások, így a szilárd halmazállapotban történő átalakulás valószínűtlen. Az mindenesetre bizonyos, hogy a szakirodalomban ACC-ként emlegetett anyag nem egy fázis, a víztartalom alapján legalább két nagy csoportot lehet elkülöníteni (vízmentes ACC és víztartalmú ACC; Radha et al., 2010), a szintetizált szemcsék szerkezeti tulajdonságai pedig nagyban függenek a szintézis körülményeitől (Tobler et al., 2016).

Az ACC stabilitását a kísérleteim során az „ACC platóhoz” kötöttem, ami után már kristályos polimorfokat (kalcit vagy vaterit) figyeltem meg. Az ACC kristályosodás történhet:

- a.**, szilárd fázisban történő átalakulás (vízvesztés útján történő kristályosodás), valamint
- b.**, együttes visszaoldódás és újrakiválás (CDRP) útján.

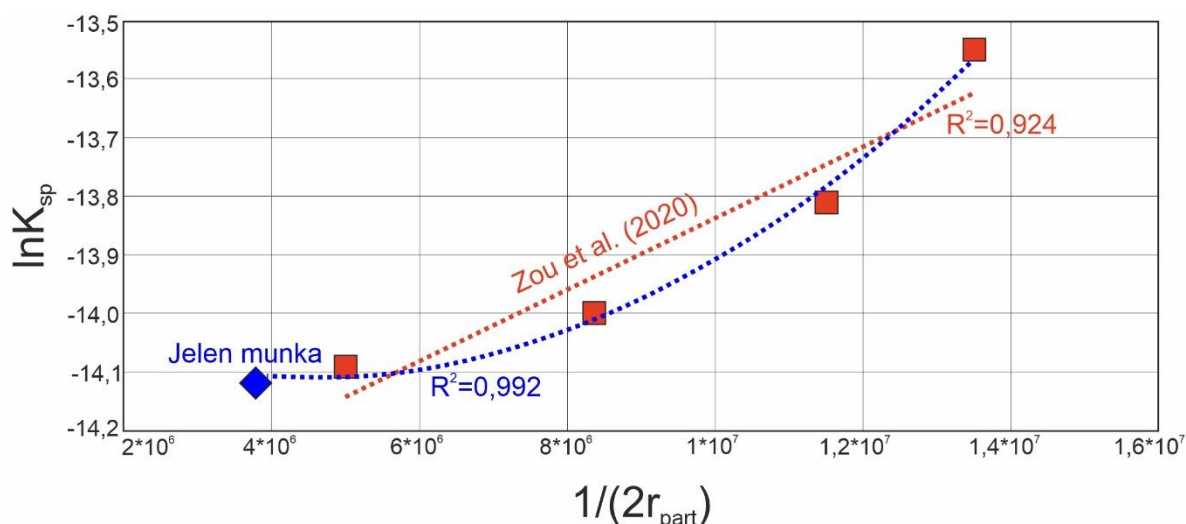
Mivel a reakció vizes közegben zajlott, az első lehetőség nehezen elképzelhető, továbbá a pH görbéken mért hirtelen növekedések (amelyek az „ACC plató” végét jelölik ki) a CDRP folyamat jeleiként értelmezhetőek (34. ábra). A CDRP folyamat során a szemcse külső része visszaoldódik, lokálisan megváltoztatva az oldat paramétereit (pl.: pH; Kawano et al., 2019), majd a szemcse közvetlen környezetében (gyakran annak felületén) egy kisebb K_{sp} értékkel jellemezhető (leggyakrabban már kristályos) polimorf jelenik meg, amely az eredeti szemcse visszaoldódása által folyamatosan növekszik (Nielsen et al., 2014; Rodriguez-Navarro et al., 2015; Rodriguez-Navarro et al., 2016).

A CaCO_3 fázisok CDRP úton történő átalakulása során döntő szerepe van az ACC szemcsék méreteinek a kristályos végtermék szempontjából. A nagyobb szemcsék (kb. 200 nm átmérő esetén) inkább kalcitkristályokká, míg a kisebb szemcsék (kb. 75 nm átmérő) vaterit kristályokká alakulnak. A jelenség hátterében valószínűleg az áll, hogy a kisebb szemcsék esetén az oldódás időarányosan hatékonyabb, a visszaoldódó szemcsék közvetlen környezetében időegység alatt az $a[\text{Ca}^{2+}]$ és $a[\text{CO}_3^{2-}]$ (így az IAP) értékek nagyobbak lesznek, amelyek kedveznek a vaterit képződésnek (Zou et al., 2015).

Az amorf szemcsékre vonatkozó K_{sp} érték a Gibbs-Freundlich egyenletnek megfelelően a szemcseméret függvényében is számolható, ezt Kaptay (2012) finomította és az alábbi formát adta meg:

$$\frac{RT}{M_{ACC}} \ln K_{ACC} = \frac{6\sigma}{\rho_{ACC}} * \frac{1}{(2r_{part})} \quad 11. \text{ egyenlet}$$

Zou et al. (2015) kiszámolta az általuk szintetizált, különböző méretű ACC szemcsékre jellemző $\ln(K_{sp}^{ACC})$ értékeket, és az $\ln(K_{sp}^{ACC})$ és r_{part} paraméterek között lineáris összefüggést állapított meg ($R^2=0,924$). Valójában már az általuk közölt értékeken is látszik, hogy az összefüggés nem lineáris, hanem négyzetes. Kiegészítve Zou et al. (2015) adatsorát az általam szintetizált szemcsékre (átlag: 290 nm átmérő) jellemző, a 11. egyenlet alapján számított $\ln(K_{sp}^{ACC})$ értékkel, a négyzetes jelleg még szembetűnőbb lett. Ennek alapja, hogy a szemcsék növekedését az ionadszorpció mértéke határozza meg, ebben az esetben pedig az adszorbens ACC közel gömbfelülettel jellemezhető. A felület és az $\ln(K_{sp}^{ACC})$ érték közötti összefüggés a 85. ábrán látható.



85. ábra – Az $\ln(K_{sp}^{ACC})$ érték változása a szemcseátmérő reciprokanak függvényében Kaptay (2009) egyenlete alapján. Zou et al. (2015) eredményei, kiegészítve az általam végzett kísérletekből származó eredményekkel.

Az $1/(2r_{part}) \sim \ln(K_{sp}^{ACC})$ összefüggésből következik, hogy az ACC stabilitás egyik gátja a szemcsék méretéből fakad. Ezzel összefüggésben van az a tény, hogy önálló, makroszkópos méretű (>1 mm) ACC szemcse nem figyelhető meg természetes körülmények között, míg vaterit, de különösen aragonit és kalcitkristályokra mindennapi példák vannak.

Az ACC átkristályosodás méretfüggését mutatja be Nudelmann et al. (2010) is. Empirikus, *in situ* TEM megfigyeléseik szerint az ACC stabilitás felső határa 100 nm, e feletti méret esetén az átkristályosodása elkerülhetetlen. Az átkristályosodás kinetikájának

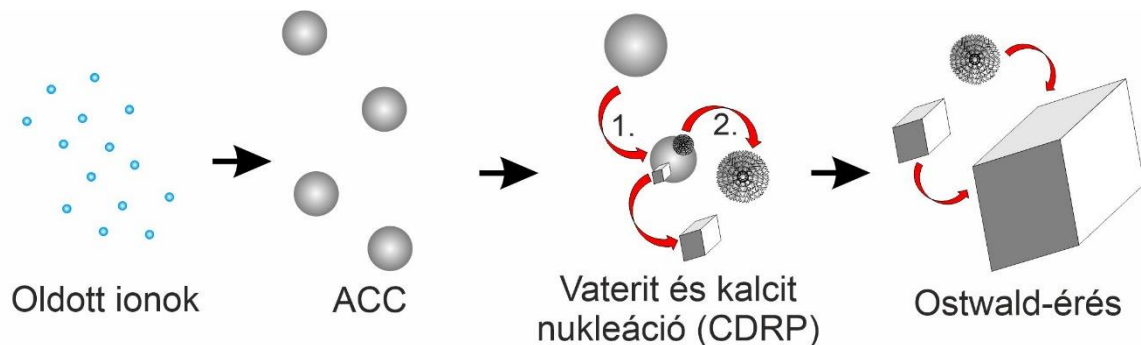
méretfüggését eddig részletesen nem vizsgálták, de Zou et al. (2015) pH és $a[\text{Ca}^{2+}]$ görbéi alapján vélhetőleg az ACC szemcsék időbeli stabilitása (az „ACC plató hossza”) $75 \text{ nm} \geq 2r_{\text{part}} \geq 220 \text{ nm}$ mérettartományban nem függ az ACC szemcsék méretétől. Ennek oka lehet, hogy az átalakulás termodinamikai hajtóereje a szemcse felületére jellemző ΔG_{surf} és a szemcse térfogatára jellemző ΔG_{bulk} arány megváltozása (a $\Delta G_{\text{Bulk}} / \Delta G_{\text{Surf}}$ arány növekedése). Gömb alakú szemcsét, valamint folyamatos, izotróp ionadszorpciót (szemcsenövekedést) feltételezve a felület és térfogat arányai állandóak (tökéletes gömb esetén $3/r$ $1/m$), a ΔG_{surf} és ΔG_{bulk} azonban az r_{part} függvényében ΔG_{Bulk} gyorsabban nő, mint a ΔG_{Surf} , ami az amorf szemcse átalakulásához (kristályosodásához) vezet.

Az átalakulás atomi szintű folyamata nem teljesen ismert, de valószínű, hogy az ACC szerkezetében jelenlévő H_2O molekulák központi szerepet játszanak benne (Nudelman et al., 2010; Raiteri et al., 2010; Nielsen et al., 2014). Raiteri et al. (2010) molekuladinamikai számításai szerint a vízmolekulák az ACC-n belül eleinte sztochasztikusan helyezkednek el. Néhány s elteltével elkezdnek kialakulni az ACC-re jellemző Ca-CO_3 és H_2O asszociációk („csatorna szerkezet”), illetve a H_2O molekulák a szemcse felülete felé migrálnak, ami csökkenti a felület stabilitását.

A titrálási kísérletek során az 1. mintavételi pontban mind 9,00-es, mind pedig 11,0-es pH esetén különböző méretű ($0,5 - 1 \mu\text{m}$ átmérőjű), szferulitos vagy korong alakú szemcsék alkották a mintákat. A szemcsék a SAED felvételek d -értékkészlete szerint vaterit kristályok voltak, és megfeleltethetők a Mugnaioli et al. (2012) által közölt szerkezeti modellnek (52. és 53. ábrák). A SAED felvételek alapvetően egykristály jelleget mutattak, azonban a HRTEM felvételek szerint a vaterit szemcsék mintha nanokristályok aggregátumaiként épültek volna fel (53C-E ábra). Az aggregátumszerű megjelenést mutató, de egykristályként diffraktáló szemcsék képződésére egy lehetséges modellt az aragonit aggregátumok képződésével foglalkozó 8.4. alfejezet mutat be.

A megfigyelt alapján felvetődik a kérdés, hogy a titrálási kísérletek során miért vaterit és nem ACC szemcsék képződtek. Valószínűleg ezekben a kísérletekben is ACC vált ki először, a mintavétel azonban nem pontosan a nukleáció pillanatában történt, hanem néhányszor 10 s-mal utána, ez az idő pedig elegendő volt ahhoz, hogy az $\text{ACC} \rightarrow \text{vaterit}$ átalakulás végbemenjen (a gyors kristályosítási kísérletek eredményeiből látható, hogy az ACC stabilitása kb. 90 s volt). A gyors kristályosítási kísérletekben 300 s reakcióidő után globuláris vaterit és romboéderez kalcit, a titrálási kísérletek 2. mintavételi pontjában a vaterit kristályok helyett néhány mikrométeres kalcitkristályokat figyeltem meg (52. és 53. ábrák). A változó polimorf dominancia megegyezik Bots et al. (2012) eredményeivel, akik monoton titrálási kísérlet alatt

végzett *in situ* SAXS/WAXS mérésekkel 200 perc reakcióidő után már uralkodóan kalcitkristályokat figyelték meg a vaterit helyett. A vaterit → kalcit átmenet valószínűleg Ostwald-érés útján megy végbe: a vaterit kristályok lassú visszaoldódása elősegíti a kalcitkristálycsírák növekedését (Rodriguez-Blanco et al., 2011; Bots et al., 2012). A homogén CaCO₃ nukleációt vizsgáló kísérletek eredményei alapján valószínűsített folyamatokat a 86. ábra mutatja be.



86. ábra – CaCO₃ fázisok képződésének modellje. Az oldott ionokból először ACC szemcsék válnak ki. Az ACC szemcsék méretük függvényében kalcit vagy vaterit nanokristályokká alakulnak visszaoldódás és újra kiválás (CDRP) által. A vaterit és kalcit nanokristályok az Ostwald-érés során kalcitkristályokká alakulnak.

8.3. CaCO₃ nukleáció Mg-gazdag oldatokban és az aragonit szerkezete

A Mg-gazdag kísérletek során a Mg²⁺-kationok késleltették nukleációt, valamint az amorf → kristályos átalakulást. A Mg-gazdag oldatokban végzett gyors kristályosítási kísérletek eredményei szerint 4:1 oldott Mg:Ca molarány esetén, 30 s reakcióidő után globuláris nanorészecskék képződtek. A globuláris nanorészecskék méretük és Mg/Ca arányuk alapján két populációt alkottak (a kisebb méretű szemcsék jellemzően nagyobb Mg/Ca aránnyal jellemezhetők). A diffúz gyűrűkhöz tartozó 2,8 Å, 1,9 Å és 1,1 Å távolságok közel esnek a dolomit $d_{(104)}$ (2,86 Å), $d_{(024)}$ (1,85 Å) és $d_{(134)}$ (1,11 Å) rácssíktávolságaihoz (Floquet et al., 2020). Ezek alapján feltételeztem, hogy az EDX elemterképekkel mért Mg-tartalom nem a szemcsék felületén, adszorbeált formában, hanem azokba beépülve van jelen.

A 30 s reakcióidő után két, eltérő szemcsemérettel és eltérő Mg/Ca aránnyal jellemezhető Mg-ACC fázist figyeltem meg. Az Mg-ACC szemcsék összetételbeli heterogenitását Radha et al. (2012) termogravimetriás vizsgálatai is felvetették, a jelenség részleteit azonban (az alkalmazott mérési módszer jellegéből adódóan) nem vizsgálták. Az

általam mért szemcseméret-eloszlás, valamint az EDX elemtérképek alapján a kisebb (max. 100 nm átmérőjű) szemcsék nagyobb Mg/Ca tartalommal jellemezhetőek (~0,5). Ezek a szemcsék a 300 s reakcióidő után vizsgált mintákból már teljesen hiányoztak (38. ábra).

Az Mg-ACC szemcsék esetén az „ACC” plató jóval hosszabb volt, mint a Mg-mentes ACC szemcsék esetén. A jelenség magyarázata, hogy az ACC átalakulás kinetikája nagyban függ az ACC szemcsében lévő H₂O molekulák mennyiségétől és azok mobilitásától (Raiteri et al., 2010; Radha et al., 2012). Mivel a Mg²⁺-ionok erős hidrátburkot képeznek, hatékonyan gátolják a H₂O molekulák migrációját a Mg-tartalmú ACC szemcséken belül, növelve a Mg-tartalmú ACC szemcsék élettartamát. A megfigyelések látszólag ellentmondásban vannak Purgstaller et al. (2019) eredményeivel, akik növekvő Mg-tartalommal szintetizáltak Mg-ACC szemcséket, és megállapították, hogy a K_{sp}^{Mg-ACC} értékek a Mg/Ca arányokkal nőnek (vagyis stabilitásuk csökken). Az ellentmondás feloldása, hogy különbséget kell tennünk termodinamikai stabilitás (amelyek a K_{sp} értékekből adódnak), valamint a kinetikai stabilitás között (amelyek K_{sp} -től részben függenek).

Mivel a kisebb nanorészecskék általánosan instabilabbak, vélhetőleg a kis méretű, nagy Mg-tartalmú Mg-ACC szemcsék 300 s alatt visszaoldódtak. A nagyobb (100-300 nm átmérőjű), kisebb (~0,3) Mg/Ca aránnyal jellemezhető Mg-ACC szemcsék stabilabbnak tűntek, azonban 900 s reakcióidő után ezeket vizsgálva is a visszaoldódásra utaló jeleket fedeztem fel (38. ábra).

A Mg-ACC szemcsék kristályosodásának végterméke lehet Mg-tartalmú kalcit vagy aragonit (Purgstaller et al., 2019; Liu et al., 2020). A Mg-tartalmú kalcit képződése vélhetőleg szilárd fázisban történik, az aragonit esetén azonban kérdéses, hogy szilárd fázisú vagy CDRP átalakulás megy végbe (Liu et al., 2020). Az általam mért pH görbéken, az exponenciálisan csökkenő szakaszban két lokális pH maximum figyelhető meg. Az első lokális maximum eredményeim szerint az Mg-ACC visszaoldódáshoz kötődik, a második pH maximumhoz kapcsolódó fázisátalakulás azonban kérdéses. 9000 s reakcióidő esetén a mintákat már csak aggregátumszerű megjelenést mutató aragonit kristályok alkották, Mg-kalcitkristályokat nem találtam (39. ábra). Mivel a $K_{sp}^{Mg-kalcit}$ érték nagyobb, mint a $K_{sp}^{aragonit}$ érték, elképzelhető, hogy a reakció során megjelentek ugyan Mg-tartalmú kalcitkristályok, azonban ezek Ostwald-éréssel, 9000 s alatt teljesen visszaoldódtak, így az aragonit vált a domináns CaCO₃ fázissá (Sun et al., 2015).

A titrálási kísérletek során a Mg-gazdag oldatokból vett mintákban mind az 1., mind a 2. mintavételi pontban aragonit szemcséket figyeltem meg (55.-56. ábrák). Az aragonit szemcsék főbb morfológiai sajátosságai minden esetben nagyon hasonlóak voltak (orsó vagy

csillag alakú, aggregátumszerű megjelenés). Mivel ahogy a gyors kristályosítási kísérletekből látható volt, a Mg-ACC átkristályosodása viszonylag sok időt vesz igénybe (4:1 oldott Mg:Ca arány esetén kb. 4500 s), kérdéses, hogy a titrálás során képződött-e egyáltalán Mg-ACC. Ebben az esetben a keverés és az alkalmazott lassú adagolás (0,1 mL/min) sebessége (tehát az aktuális $\sigma_{\text{Mg-ACC}}$ és σ_{aragonit} arányok) alapvetően befolyásolják a képződő fázist, elősegítve akár a közvetlen aragonit nukleációt is (Liu et al., 2020).

Szmeaktit hiányában a Mg-gazdag oldatokban minden esetben aragonit kristályok képződtek, függetlenül a szintézis sebességétől (gyors kristályosítási kísérletek végterméke, titrálási kísérlet vagy érlelési kísérletek végtermékei). A gyors kristályosítási kísérletek végterméke és a titrálási kísérletekben képződött aragonit kristályok morfológiája a szintézis módjától függetlenül nagyon hasonló volt: orsó, „kereszt”, vagy „csillag” alakú, aggregátumszerű megjelenést mutató szemcséket azonosítottam.

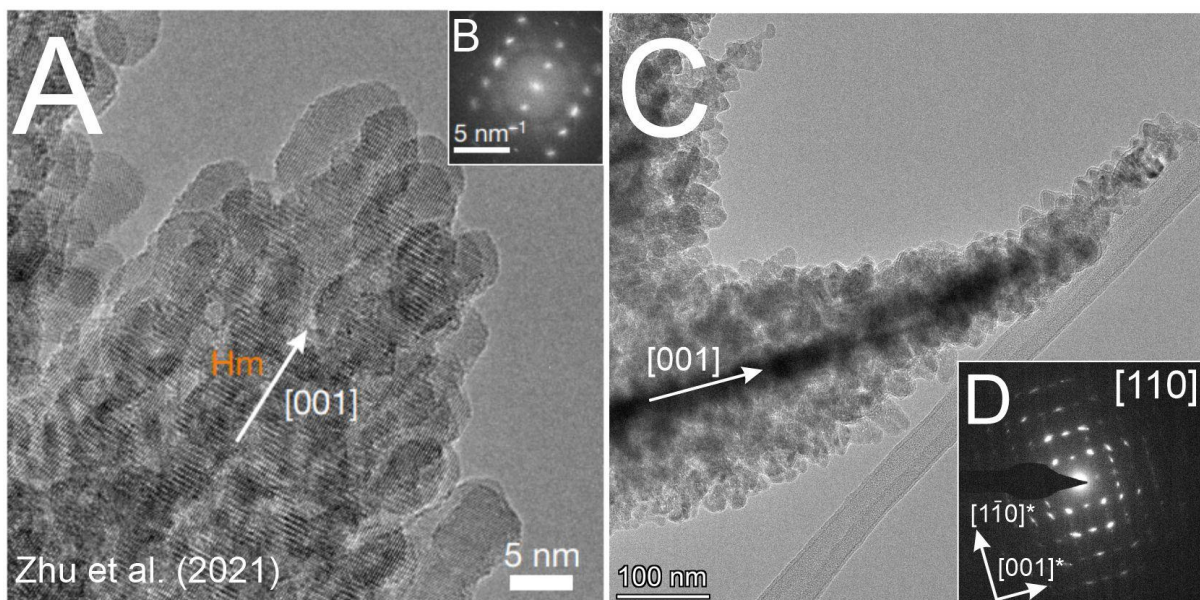
Az aggregátumokon belül a nanokristályok kapcsolata a titrálási kísérletek 1. mintavételi pontjaiban pH függést mutatott. A 9-es pH esetén az aggregátumokat alkotó nanokristályok a SAED felvételek alapján orientáltan kapcsolódtak egymáshoz (55A-F. ábrák), ezzel szemben a 11-es pH esetén az aggregátumok nanokristályok orientálatlan szemcsehalmazaként jelentek meg (bár sajátos alakjuk megmaradt) (56A-B ábrák). A 2. mintavételi pontban az aggregátumok a szintézis körülményeitől függetlenül már nagyon hasonló, „csillagszerű” megjelenést mutattak (56D-F ábrák).

Az aragonit aggregátumok esetében STEM EDX vizsgálatokkal többször is kis mennyiségű (<2 at%) Mg-tartalmat azonosítottam. A Mg^{2+} -ionok klasszikus megközelítés szerint nem tudnak beépülni az aragonit szerkezetébe, Boon et al. (2020) szerint azonban nyomelemnyi mennyiségben megjelenhet a Mg a szerkezetben (<1 at%). Az általam végzett szintézisek termékeiben a STEM EDX vizsgálatok szerint a legtöbb esetben csekély mennyiségben, de mérhető volt Mg-tartalom (<2 at%) (55C ábra). Mivel ez több, mint ami Boon et al. (2020) szerint beépülhet az aragonit szerkezetébe, a Mg-tartalom vélhetőleg adszorbeált formában volt jelen az aragonit aggregátumok felületén.

Az aragonit kristályok a mezokristályokra (nanokristályok orientált elrendezéséből felépülő aggregátum) jellemző megjelenést és tulajdonságokat mutattak, pl.: aggregátumszerű megjelenés, de egykristályra jellemző diffrakciós kép. A paramágneses nanokristályok által felépülő mezokristályok esetén a *mezo* skálájú struktúra kialakításáért legtöbbször a nanokristályok lapjainak eltérő töltéssűrűségét és így a különböző lapok között fellépő Coulomb-erőt szokás feltételezni (Cölfen és Antionetti, 2005). Aragonit nanokristályok esetén (adalékanyag hiányában) valószínűtlen, hogy egy szemcsén belüli polarizáltság kialakulna,

így a véletlenszerűen nukleálódó nanokristályok későbbi, poszt nukleációs, orientált aggregációja is valószínűtlen.

Az aragonit aggregátumok képződésének magyarázata esetén (a folyamat közvetlen és folyamatos megfigyelése hiányában) csak analóg modellekkel élhetünk, amelyeknek végeredményei azonban morfológiailag nagyon hasonlóak az orsó alakú aragonit aggregátumokhoz. Zhu et al. (2021) Fe-oxid nanokristályok irányított kapcsolódása révén végbemenő kristályképződést vizsgáltak krio- és *in situ* TEM-os technikákkal. Kísérletükben a prekursor globuláris megjelenésű, amorf fázis, ún. kétvonalas ferrihidrit volt, amely 50 °C hőmérsékletű vizes oldatban órák alatt romboéderez hematit egykristályokká alakult. Ebben az esetben az átalakulás során a ferrihidrit szemcsék folyamatosan visszaoldódtak, a hematit kristályok pedig a visszaoldódott Fe³⁺-ionok folyamatos addíciója révén növekedtek (monomer-monomer addíció, a CNT-nek megfelelően). Amennyiben a puffer oldatban 2 mM Na-oxalátot oldottak fel, a Na-oxalát akadályozta a hematit kristályok monomer-monomer ionaddíció révén történő növekedését, ezért az oxalát tartalmú hematit kristály közvetlen környezetében egy új hematit nanokristály képződött, amely közel tökéletesen irányítottan kapcsolódott az oxalát-tartalmú hematit szubsztráthoz (irányított kapcsolódás révén, NCNT folyamat szerint). A folyamatot határfelület-vezérelt nukleációnak nevezték (*interfacial driven nucleation*) (87. ábra).

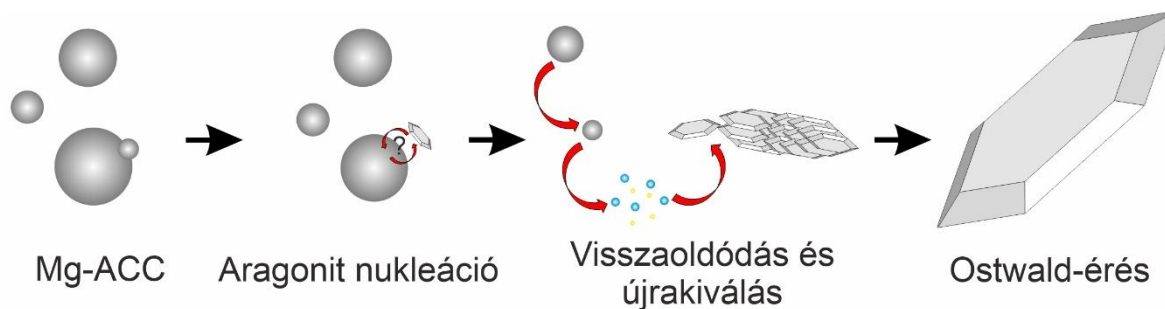


87. ábra – Nanokristályok irányított kapcsolódásából felépülő hematit és aragonit aggregátumok. (A) Zhu et al. (2021) által publikált hematit (hm) aggregátumok HRTEM felvétele és annak (B) FFT-je. A hematit aggregátumok a [001] irány mentén növekedtek. (C) Mg-gazdag oldatokban szintetizált orsó alakú aragonit aggregátum kinagyított része és (D) a területről készített SAED felvétel. Az aragonit aggregátumok szintén a [001] irány mentén növekedtek, az elektrondiffrakciós felvétel egykristály képet ad.

Valószínűleg a Zhu et al. (2021) által ismertetthez hasonló folyamat mehetett végbe az aragonit aggregátumok képződése során. Az aragonit esetében a prekursor szerepét a Mg-tartalmú ACC fázis, az aragonit nanokristályok felületére történő közvetlen Ca^{2+} és $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionadszorpciót (ezáltal a közvetlen szemcsenövekedést) akadályozó szpeciesz szerepét pedig a hidratált Mg^{2+} -ionok töltötték be.

A nanokristályok orientációs viszonyának pH-függése vélhetőleg az aragonit képződés kinetikájával van összefüggésben. Magasabb pH esetén a σ_{aragonit} (és így a Φ_{aragonit} is) magasabb, ezért az aragonit képződés kinetikája is gyorsabb. A gyors képződés miatt az aragonit nanokristályoknak magasabb pH-n nincs idejük rendeződni és irányított kapcsolódást létrehozni, ezért a pH 11,0-es értéken képződött aggregátumok orientálatlan szemcsehalmazként jelentek meg.

A titrálási kísérletek során már az 1. és a 2. mintavételi pont között is, de az érlelési kísérletek során különösen feltűnő volt az Ostwald-éréssel járó szemcseméret növekedés. A titrálási kísérletek során az egyes nanokristályok mérete nem mutatott az alkalmazott pH értékekkel összefüggést, a különböző mintavételi pontokban azonban jól látható volt az eltérés (10-20 nm átlagos átmérő az 1. mintavételi pontban, 40-50 nm átlagos átmérő a 2. mintavételi pontban; 55.-56. ábrák). Az érlelési kísérletek során pedig már 3 hónap érlelés után az aragonit aggregátumok teljesen átalakultak tús egykristályokká, majd 6 hónapos érlelés után néhány μm nagyságú aragonit tückből álló aggregátumokat figyeltem meg (68. ábra). A Mg-gazdag oldatokban történő, homogén CaCO_3 nukleációt vizsgáló kísérletek eredményei alapján valószínűsített folyamatokat a 88. ábra mutatja be.



88. ábra – Az aragonit aggregátumok és egykristályok képződésének modellje Zhu et al. (2021) Fe-oxidokra kidolgozott modellje alapján. Az oldatban először Mg-ACC/ACC prekursor fázisok jelennek meg. A legelső aragonit nanokristályok képződése vagy az ACC szemcsék felületén (CDPR úton), vagy az ACC szemcsék közvetlen környezetében történik. Az ACC szemcsék folyamatos visszaoldódása révén az aragonit nanokristályok képződése is folyamatos. A visszaoldódás, majd a nanokristályok újrakiválása az aggregátumok közvetlen környezetében megy végbe, így a nanokristályok az aggregátumokhoz közel azonos orientációban kapcsolódnak. Az aggregátumok az Ostwald-érés során néhány hónap alatt egykristályokká alakulnak (Zhu et al., 2021 alapján).

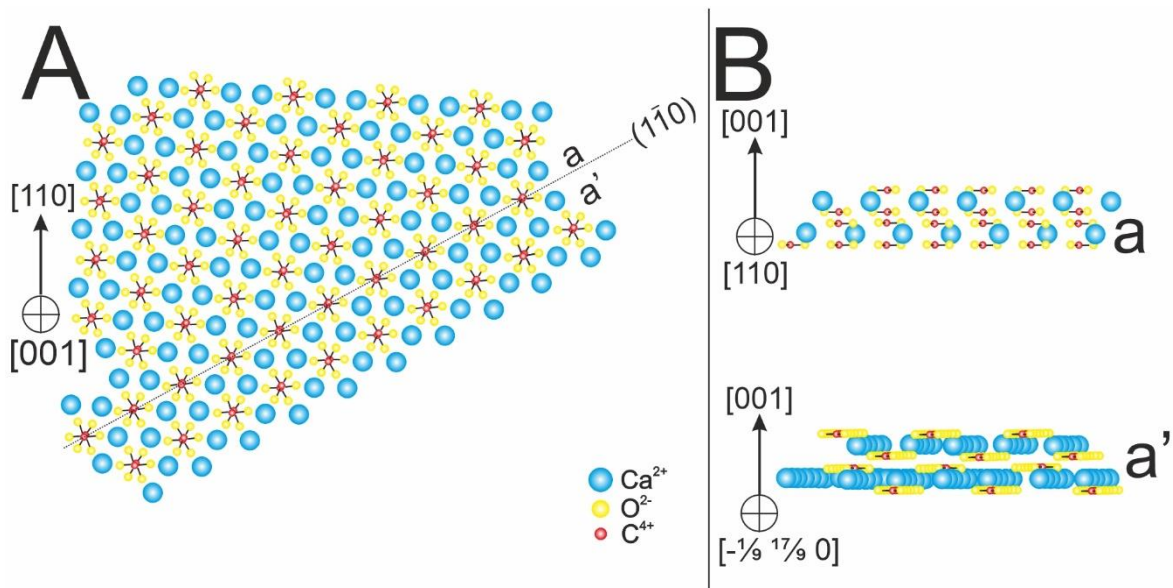
Az érlelési kísérletek során keletkezett vékony, néhány μm nagyságú aragonit egykristályok ideális alanyai voltak a H.-M. reflexiók szerkezeti okainak vizsgálatához. Az egyik legújabb publikáció, amely a problémával foglalkozik, Gavryuskhin et al. (2019) szerint az extra reflexiók oka a $(\text{CO}_3)^{2-}$ -csoportok orientációjának változása a (110) sík két oldalán. Feltételezésem szerint amennyiben ez igaz, akkor 8,42 Å és 2,10 Å rácstávolságú periodicitást eredményezne, ami atomi felbontású STEM HAADF felvételeken azonosítható lenne.

Az általam vizsgált 3 szemcse esetében mindegyik SAED felvételen megfigyelhetők voltak H.-M. reflexiók, a szemcsékről készített HRTEM és FFT felvételeken szintén (71. ábra). Ennek ellenére az atomi felbontású STEM HAADF felvételeken szuperperiódus, és a hozzájuk tartozó FFT-ken H.-M. reflexiók nem látszottak (72. ábra). A megfigyelt reflexiók a *Pmcn* tércsoportú aragonitnak (De Villiers (1971) megfelelően indexelhetők. Az atomi felbontású STEM HAADF felvételek FFT-in mérve a felvételek felbontása legalább 1,7 Å, míg a H.-M. reflexiók által reprezentált $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ rácstávolság ennél jóval nagyobb, 8,4 Å-nek felel meg. A részletes STEM HAADF vizsgálatok után készített HRTEM felvételeken a reflexiók újra megjelentek.

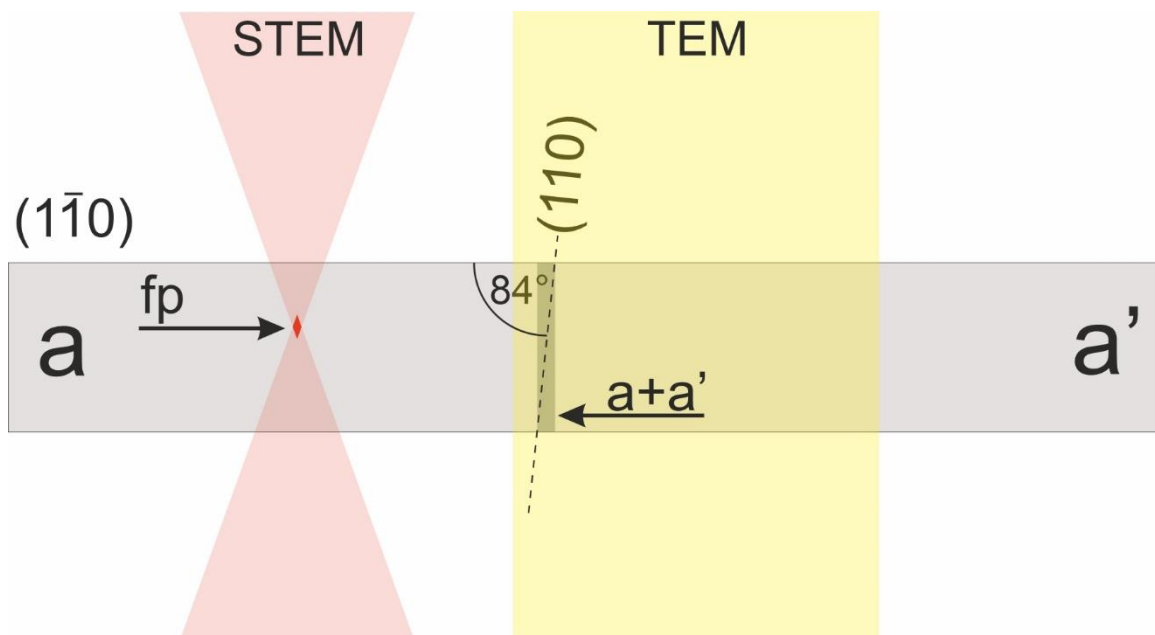
Megfigyeléseim alapján arra jutottam, hogy a H.-M. reflexiók az anyag tulajdonságaiból fakadnak (és nem az alkalmazott mérési módszerek sajátosságaiból, pl.: SAED esetén a többszörös, dinamikus szórás eredményei). A Gavryuskhin et al. (2019) által feltételezett jelenségeket az általam készített atomi felbontású STEM HAADF képeken azonban nem azonosítottam.

Ennek lehetséges oka, hogy a H.-M. reflexiók nem a $(\text{CO}_3)^{2-}$ -csoportok változásából adódnak, a jelenség oka az aragonit jól ismert (110) sík szerinti ikresedése. Amennyiben az (110) szerint ikres aragonit szemcse egyik ikertagjáról az $[\bar{1}\bar{1}0]$ vetületben készítünk SAED felvételt, a másik ikertag közel, de nem pontosan [010] szerinti orientációban áll majd. E két vetület diffrakciós mintájának szuperponálásából adódnak a H.-M. reflexiók, amelyek a SAED és HRTEM felvételeken is láthatóak (Rečnik szóbeli közlése alapján; Ribič et al., 2022) (89. ábra).

A H.M.-reflexiók szelektív megjelenése valószínűleg a képalkotás módjával van összefüggésben. A SAED és HRTEM képalkotás esetén az információ elsősorban a területhatároló blende és a C_2 kondenzor lencse (vagyis az aktuális sugárterítés) által lehatárolt térfogatól származik. STEM módban azonban (egy adott szkennelési pontban vizsgálva a sugarat) az információ egy jóval kisebb térfogatól származik. Ez a térfogat a fókuszolt „nyúltságától”, valamint a mélységelesség laterális kiterjedésétől, vagyis elsősorban a sugár konvergencia szögétől függ (esetünkben ez 10,5 mrad). Mivel az $(\bar{1}\bar{1}0)$ és az (110) sík De Villiers (1972) modellje szerint 84° -os szöget zár be egymással, amennyiben $[\bar{1}\bar{1}0]$ orientációban vizsgáljuk az adott aragonit kristályt, a határzóna, ahol az (110) ikersík és mindkét orientáció egyszerre megfigyelhető, egy szűk területre korlátozódik. Ha a $[\bar{1}\bar{1}0]$ vetületből megfigyelt aragonit szemcsét nem az (110) ikersík és $(\bar{1}\bar{1}0)$ lap metszésének közvetlen környezetében vizsgáljuk, valószínű, hogy nem látszik a jelenség (Rečnik és Pekker szóbeli közlése alapján) (90. ábra).



89. ábra – A Hiragi-Makovicky reflexiók lehetséges szerkezeti oka. **(A)** Az aragonit *Pmcn* tércsoportú szerkezeti modellje (110) ikerhatárral [001] vetületből. **(B)** Amennyiben az *a* ikertagot a gyakran megfigyelt $[1\bar{1}0]$ vetületből nézzük, a másik, *a'* ikertag közel [010] vetületben áll majd (Ribic et al., 2022 alapján).



90. ábra – A Hiragi - Makovicky reflexiók észlelésének problémája. Míg SAED vagy HRTEM/FFT felvételeken gyakran megfigyelhetők az extra reflexiók, az atomi felbontású STEM/FFT felvételeken ritkán jelennek meg. Ennek oka az (110) szerinti ikresedés, a kitüntetett $[1\bar{1}0]$ orientáció, valamint az alkalmazott leképezés módja. STEM módban a sugár fókuszpontjának (fp) térbeli kiterjedését („nyúltságát”) elsősorban a sugár konvergencia szöge határozza meg. Az $[1\bar{1}0]$ orientációban megfigyelt (110) szerinti ikerhatár esetén a (*a+a'*) zóna, ahol mindkét ikertag megfigyelhető, egy szűk zónára korlátozódik. Amennyiben STEM módban a fókuszpont a pásztázás során nem érinti az (*a+a'*) zónát, a H.-M. reflexiók nem jelennek meg a STEM HAADF/FFT képeken.

8.4. CaCO_3 polimorfok nukleációja és átalakulása kvarc, kaolinit és szmektit jelenlétében

A gyors kristályosítási kísérletekben vizsgáltam a különböző szilikát ásványok (kvarc, kaolinit, szmektit) CaCO_3 nukleációra gyakorolt hatását. A gyors kristályosítási kísérletek során a mért pH értékeket, valamint az „ACC plató” hosszát a kvarc és kaolinit kismértékben növelték, míg a szmektit kismértékben csökkentette. A csíráképző felületek legmarkánsabb hatása azonban a szilárd CaCO_3 fázisok jellegében volt tetten érhető.

A kvarc szemcsék jelenlétében szintetizált CaCO_3 fázisok minden esetben a kontroll kísérletekhez hasonlóan ACC szemcsék voltak, ahol a karbonát szemcsék a kvarc kristályok közvetlen környezetében jelentek meg, olykor mintha be is burkolták volna azokat. A kaolinit jelenlétében végzett gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek során szintén a kontroll kísérletekben megfigyelt ACC szemcsékhez hasonló CaCO_3 fázisok jelentek meg, azonban kizárólag a kaolinit szemcsék peremi részein. Ennek a preferált nukleációnak az oka vélhetőleg a reaktív felületek, ligandumok elhelyezkedése (47. ábra).

A szmektit jelenlétében végzett gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek eredményei szerint a szmektit szemcsék elősegítik a kalcitkristályok képződését. A kísérletek eredményei kapcsán kérdéses volt, hogy a szmektit jelenlétében:

a., kalcitkristályok az oldatból közvetlenül válnak-e ki a szmektit felületére (amely az eptixiális kapcsolat és a templált nukleáció alapján feltételezhető lenne) (921A ábra),

b., a szmektit felgyorsítja-e az $\text{ACC} \rightarrow$ kalcit átalakulást (91B ábra).

Eredményeim szerint a kalcitkristályok közvetlen nukleációja nem az agyagásványok felületén történik, valószínűbb, hogy a szmektit szemcsék az $\text{ACC} \rightarrow$ kalcit átalakulást gyorsítják fel.

Az $\text{ACC} \rightarrow$ kalcit átalakulás felgyorsulását támasztották alá a rövid CaCO_3 kristályosítási kísérletek során megfigyeltek. Az 5 s reakcióidő alatt végzett kísérletek esetében megfigyelhető volt a globuláris ACC, valamint hipidiomorf kalcitkristályok együttes jelenléte szmektit szemcsék felületén (43. ábra), míg 30 s reakcióidő után már csak néhány μm nagyságú, romboédes kalcitkristályok alkották a szilárd CaCO_3 fázisokat (41. ábra). A szmektit szemcséken előforduló globuláris szemcsék egy része amorf (ACC) volt, gyakran összeolvadó, hálózatos megjelenést mutatva, pedig a szmektit ásvány (001) lapjával közvetlenül érintkeztek. Azok a globuláris szemcsék azonban, amelyek a kalcit szemcsével voltak közvetlen

kapcsolatban, alaki sajátosságai ellenére kalcitkristályok voltak és orientációjuk is megegyezett a hipidiomorf kalcitkristály orientációjával (43. ábra).

A szmektit szemcsék előfordulása nem mutatott semmilyen preferenciát a kalcit lapjait illetően. Ez adódhat abból is, hogy a szmektit szemcsék utólag tapadnak a kalcit felületére, azonban a [001] irányból megfigyelt szemcsék esetén sem állt fenn a [001]_{szmektit} II [001]_{kalcit} orientációs viszony.

A szmektit jelenlétében történő ACC → kalcit átalakulás felgyorsulásának kulcsa valószínűleg az ACC szemcsék szmektit jelenlétében történő gyorsabb növekedése, és ezáltal nagyobb mérete (Zou et al., 2015). A kísérletekből kapott eredmények alapján az nem dönthető el egyértelműen, hogy az ACC a szmektit felületén nukleálódik, vagy a nukleáció után tapad rá. Az azonban látszik, hogy szmektit jelenlétben az ACC szemcsék morfológiája a globuláris alaktól eltérő, megnyúlt, a karbonátásványok növekedését tehát az agyagásvány fázis mindenképp befolyásolja.

Mind a szubsztrát felületén történő nukleáció, mind a szubsztrát felületén történő szemcsenövekedés nagyban függ a szubsztrát és a nukleálódó/növekedő fázis közötti ϕ értéktől (lásd: 12. egyenlet). A ϕ értékeket elsősorban kísérleti úton (pl.: GISAXS mérések) lehet megállapítani, azonban sajnos a szakirodalom meglehetősen hiányos ebben a tekintetben. Karbonátásványok esetén a ϕ értékek muszkovit – kalcit ($\phi_{\text{muszk-kalcit}} = 41 \text{ mJ/m}^2$) és a kvarc – kalcit ($\phi_{\text{kvarc-kalcit}} = 47 \text{ mJ/m}^2$) vonatkozásában ismertek (Li et al., 2010). Szmektit esetén nem ismert $\phi_{\text{szmektit-kalcit}}$ érték, csak feltételezhető, hogy a szerkezeti sajátosságok miatt közel azonos lenne, mint a $\phi_{\text{muszk-kalcit}}$ érték. Vélhetőleg a $\phi_{\text{muszk-kalcit}} < \phi_{\text{kvarc-kalcit}}$ reláció eredménye, hogy az ACC → kalcit átalakulás szmektit jelenlétében hamarabb megy végbe, mint pl. kvarc jelenlétében. Mivel a szmektit lamellák felületén az ACC szemcsék morfológiája nem izometrikus, a $A_{\text{ACC}}/V_{\text{ACC}}$ arányuk eltér a gömbhöz közeli aránytól. Ahogy megnyúlt formák kialakulásával az $A_{\text{ACC}}/V_{\text{ACC}}$ arány eltér a globuláris szemcsékre jellemző értéktől, úgy a $\Delta G_{\text{surf}}/\Delta G_{\text{Bulk}}$ arány is megváltozik, ez pedig, illetve a önmagában a szemcsék mérete az ACC szemcse stabilitását csökkenti.

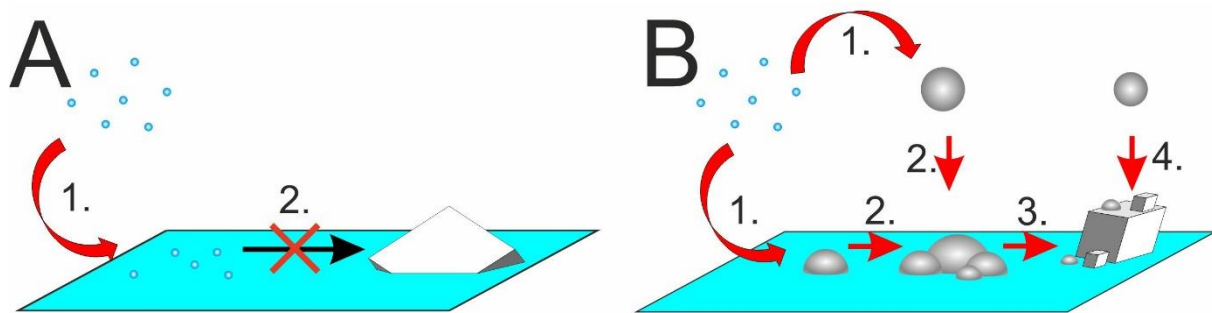
Bár az eredmények alapján készített modellt a gyors kristályosítási kísérletek során megfigyeltekkkel lehet a legjobban bemutatni, fontos megjegyezni, hogy pl. a Mg-mentes titrálási kísérletek esetében is, 9-es pH érték esetén, az 1. mintavételi pontban globuláris, vélhetőleg ACC szemcséket figyeltem meg a szmektit szemcsék felületén (60A-D ábra).

Megfigyeléseim szerint az, hogy a szmektit gyorsítja az amorf – kristályos átmenetet, nem kizárólagosan a CaCO₃ fázisok esetén figyelhető meg. A gyors TCP kristályosítási kísérletek során mért pH görbéken is látható, hogy a TCP → DCP átalakulást jelző lokális pH

maximum szmektit jelenlétében hamarabb jelenik meg, mint annak hiányában, az átalakulás sebessége pedig az alkalmazott szmektit mennyiség arányában nő (49. ábra).

Kritikus méretet elérve az ACC szemcsék kalcitkristályokká alakulása valószínűleg a kontroll kísérletekhez hasonlóan, legalább részben CDRP úton megy végbe, fontos azonban megjegyezni, hogy a szmektit jelenlétében az „ACC plató” végén a pH növekmény jóval kisebb volt, mint a kontroll kísérletek során (40. ábra).

Amennyiben egy szemcse esetében az ACC → kalcit átalakulás végbement, a kalcitkristály nem csak ionadszorpció révén (monomer-monomer kapcsolódás által), hanem amorf részecskék kapcsolódása (PA – *particle attachment*; De Yoreo et al., 2015) révén is növekedhet, ebben az esetben azonban visszaoldódás már nem történik. Ennek a folyamata látható a rövid kristályosítási kísérletek eredményeként, amikor a kalcitkristályhoz kapcsolódó globuláris részecskék már szintén kalcit szerkezettel rendelkeznek. A PA folyamatok karbonátásványok, különösen az ACC – kalcit relációban gyakoriak, és mivel a fázisátalakulás szilárd állapotban megy végbe, a kristályosodás nem jár a pH pillanatnyi növekedésével (Rodriguez-Navarro et al., 2016). Amennyiben a legnagyobb részecskék esetén az amorf – kristályos átalakulás CDRP formájában megy végbe, majd a kalcit szemcsék további növekedése már PA által dominált, az magyarázza a megfigyelt kis lokális pH maximumot. A folyamatot vázlatosan a 91. ábra mutatja be.



91. ábra – A kalcitkristályok képződésének modellje szmektit jelenlétében. (A) A heterogén nukleációs modell szerint a nukleáció ionadszorpcióval kezdődik, majd epitaxiális kapcsolat jön létre a szubsztrát szmektit és a kalcitkristály között; ilyen kapcsolat a kísérleti eredmények szerint nincs. (B) Az átalakulási modell szerint az ACC → kalcit átalakulás a szmektit szemcsék felületén történik. 1. Az oldatban ACC szemcsék képződnek, vagy a szmektit felületén nukleálódnak, vagy a nukleáció után a szmektit felületéhez tapadnak. 2. A szmektit szemcsék felületén az ACC szemcsék növekedése gyorsabb, alakjuk elnyúlt, összeolvadó lesz. 3. Az összeolvadó ACC szemcsék kalcitkristályokká alakulnak, 4. amelyek már közvetlen ACC szemcseadszorpció révén is növekedhetnek.

A szmektit jelentősen rövidítette az ACC átalakuláshoz szükséges időtartamot (pl. gyors kristályosítási kísérlet esetén 4:1 Mg:Ca tartalomnál mintegy 70%-kal) (40. ábra). Ez a jelenség a nagy $a[\text{Mg}^{2+}]$ és $a[(\text{PO}_4)^{3-}]$ értékeknél, és különösen a Mg^{2+} -kationok esetében volt kirívó. Ennek oka, hogy a szmektit a kristályosítási kísérletek során a Mg^{2+} -kationokat hatékonyan megköti, redukálva a Mg^{2+} -ionok CaCO_3 nukleációra és átalakulásra gyakorolt hatását. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy a puffer oldatokban diszpergált szmektit szemcsék csak 9-es pH esetén befolyásolták az Mg-gazdag oldatok esetén jól ismert polimorf szelekciót (a várható aragonit helyett kalcit volt a stabil fázis).

8.5. $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ fázisok képződése

Az elvégzett kísérletek során kétféle kristályos $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ fázis képződött:

a., kis Mg-tartalmú kalcitkristályok a titrálási (62. ábra) és érlelési kísérletek során (75. ábra),

b., nagy Mg-tartalmú szálas aggregátumok az érlelési kísérletek során (77.-81. ábrák).

A két Mg-tartalmú fázisban közös, hogy csak szmektit jelenlétében képződtek (szmektit hiányában minden esetben aragonit kristályok alkották a mintákat).

Az kis Mg-tartalmú kalcitkristályok jellemzően az alacsonyabb (pH 9,00) értékeken képződtek, a titrálási kísérletek során megfigyelt főbb jellegzetességeik (pl. Mg-tartalom) az érlelés során már látszólag nem változtak. Choudens-Sánchez et al. (2009) szisztematikus laborkísérleteket végeztek annak megállapítására, hogy az oldott Mg:Ca arány hogyan befolyásolja a kalcit – aragonit ásványok stabilitását. Eredményeiket egy $(\text{IAP}/K_{\text{sp}}^{\text{kalcit}}) / (a[\text{Mg}^{2+}]: a[\text{Ca}^{2+}])$ diagramon ábrázolták (a számlálóban lévő tag egy logaritmus nélküli σ_{kalcit} értéknek feleltethető meg) (92. ábra). Megfigyeléseik szerint amennyiben a σ_{kalcit} nagy, vagy a Mg:Ca arány alacsony, az aragonit mellett kis Mg-tartalmú kalcitkristályok is képződnek. Azonban amennyiben az oldat Mg:Ca aránya nagy, pl. 4:1, a Mg-tartalmú kalcitkristályok képződéséhez (az aragonit kristályok mellett) már $\sigma_{\text{kalcit}} \approx 20$ értékek szükségesek (ez néhány M töménységű oldat esetén érhető el).

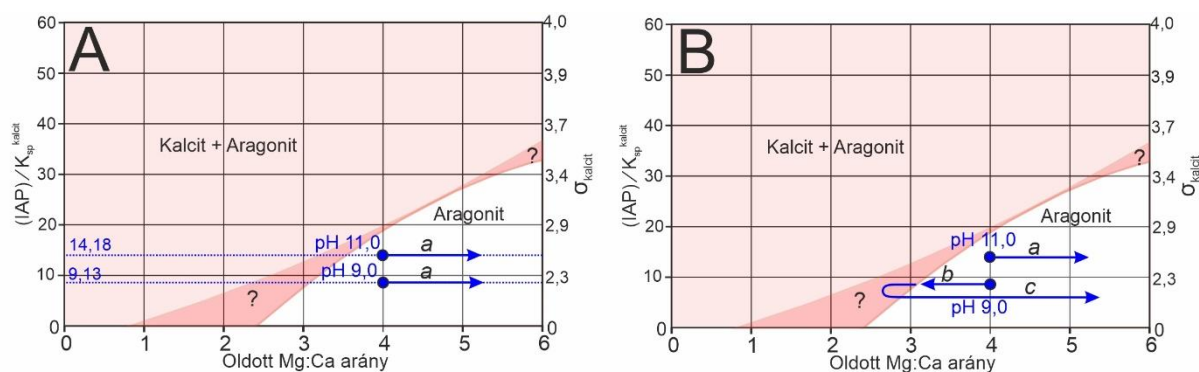
A kis Mg-tartalmú kalcitkristályok képződésének megértéséhez a kísérleteim kiindulási paramétereit ábrázoltam a Choudens-Sánchez et al. (2009) által közölt fázisdiagramon. Az aktuális kísérletekre jellemző IAP értékeket az oldatösszetételekből, valamint a titrálási

kísérletek esetén az alkalmazott pH értékekből (9,0 és 11,0), érlelési kísérletek esetében a kiindulási és az egyensúlyi pH értékekből (9,0 és 11,0 illetve 8,0) számoltam.

A Mg-gazdag kísérleteim során alkalmazott 4:1 oldott Mg:Ca arány, valamint az elért σ_{kalcit} értékek szerint minden vizsgált esetben az aragonit a stabil fázis. Amennyiben figyelembe vesszük, hogy a 4:1 oldott Mg:Ca arány csak a nukleáció előtt, illetve annak pillanatában mérvadó, utána ez az arány csak nőhet (mivel az aragonit képződés révén Ca^{2+} -kationok vonódnak ki az oldatból), nem várhatjuk a Mg-kalcit fázisok stabilitását. Mindezt a szmektit nélkül, Mg-gazdag oldatokkal végzett kísérletek eredményei is alátámasztották, ahol minden esetben aragonit ásványokat figyeltem meg.

A szmektit jelenlétében megfigyelt Mg-tartalmú kalcitkristályok képződésére magyarázat lehet, hogy a szmektit szemcsék adszorpció révén redukálták az $a[\text{Mg}^{2+}]$ értéket, csökkentve ezzel az eredeti 4:1 oldott Mg:Ca arányt, amely egyébként az aragonit képződésnek kedvezne. Ha a puffer oldathoz adott titránsból eredő Mg^{2+} -kationokat a szmektit szemcsék már nem tudták megkötni, az oldat Mg:Ca aránya növekedésnek indult, és újra az aragonit lett a stabil fázis (lásd az eltérést a pH 9-es értéken végzett Mg-gazdag titrálási kísérletek eredményeit illetően az 1. és 2. mintavételi pontokban).

Amennyiben ez igaz, a pH 11-es értéken végzett titrálási kísérletek eredményeként megfigyelt aragonit kristályok külön magyarázatot igényelnek. Ebben az esetben valószínűleg reakciókinetikai sajátosságok is szerepet játszhattak. Magasabb pH-n a nagyobb IAP (elsősorban a nagyobb $a[(\text{CO}_3)^{2-}]$) miatt a CaCO_3 nukleáció is gyorsabb, az aragonit kristályok valószínűleg gyorsabban kialakultak, mint a Mg-tartalmú kalcitkristályok.



92. ábra – Mg-tartalmú kalcit – aragonit fázisdiagramja az IAP/K_{sp}^{kalcit} és oldott Mg:Ca arány függvényében Choudens-Sánchez et al. (2009) alapján (a sötétebb pirossal jelölt területen a pontos fázishatár kérdéses). A kék pontok a titrálási kísérleteim során alkalmazott pH értékek. **(A)** a szemektit nélkül végzett kísérletek során az oldott Mg:Ca arány állandó, majd a nukleáció után folyamatosan nő, mivel a $CaCO_3$ képződéssel Ca^{2+} ionok vonódnak ki az oldatból. Az oldat összetétele az *a* nyíl mentén változik, ami az aragonit képződésének kedvez. **(B)** A szemektittel, pH 11-es értéken végzett kísérletek esetén a $CaCO_3$ nukleáció olyan gyors, hogy az oldatösszetétel az *a* vonal mentén változik, amely szintén az aragonit képződésnek kedvez. pH 9 értékeken, mivel a $CaCO_3$ nukleáció lassú, a szemektit szemcsék adszorpció révén csökkenthetik az oldott Mg-tartalmat, amely a kalcit képződésnek kedvez (*b* vonal), a kalcit nukleáció után azonban az oldott Mg:Ca arány újfent nő, amely az aragonit képződésének kedvez (*c* vonal).

Kristályos, nagy Mg-tartalmú $CaCO_3$ fázisok nukleációját nem figyeltem meg a gyors kristályosítási és a titrálási kísérletek során, ezek kialakulásához minden esetben érlelésre és szemektit jelenlétére volt szükség. A Mg-gazdag oldatokban, 6 hónapos érlelés után, a 11-es kiindulási pH-n képződött kompozit jellegű, szálas aggregátumok különösen érdekesek voltak.

A szálas aggregátumok külső részeit alkotó egyes szálak nanokristályok közel orientált aggregátumaiként épültek fel. Ez az orientált kapcsolódási viszony megfigyelhető a STEM HAADF felvételeken (77. ábra), valamint a SAED felvételeken, ahol kb. 140° hosszú ívekként jelennek meg az intenzitásmaximumok (a teljes gyűrűk helyett, amelyek az orientálatlan szemcsehalmozokra lennének jellemzők; 78. ábra). A szálas aggregátumok megjelenése nagyon hasonló volt a Dominguez-Bella et al. (1986) által szilika gélben szintetizált $CaCO_3$ polimorfok „kéveszerű” („*sheaf of wheat*”) megjelenéséhez. A szerzők nem adnak magyarázatot a különös morfológia kialakulására, publikációjukat azonban a mezokristályok kutatása egyik első cikkének tekintik (Cölfen és Antonietti, 2005). A „kéveszerű” szálas megjelenés valószínűleg romboédres kalcit szemcsék epitaxiális kapcsolatából ered. A gyakran megfigyelt $[44\bar{1}]$ orientáció azt jelenti, hogy a felvétel az $\{104\}$ romboéder morfológiájú szemcsék éle felől készült, illetve, hogy a szemcsék (104) lapjukkal kapcsolódnak egymáshoz (93A ábra).

A szálás aggregátumok morfológiai jegyei mellett összetételük is érdekesnek mutatkozott. A STEM EDX elemtérképek, az ezekből kinyert EDX spektrumok, valamint az EDX vonalprofil analízis eredményei alapján a külső, szálás részekre jellemző $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{aggr.}}$ arány $\approx 1,5 - 2,5$ (területtől függően) (80.-81. ábrák). Ez az arány nagyobb, mint a rendezett dolomitra jellemző érték (1). A STEM EDX elemtérképek szerint a szálás karbonátásványok között előfordultak szmektit lamellák, amelyek Mg-tartalma torzíthatja a karbonátásványoknak tulajdonított Mg-tartalmat. Azonban az agyagásványokhoz rendelt Mg-tartalommal (a jellemző Mg/Si arány alapján) korrigált $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{aggr.}}$ arány is ≥ 2 .

A szálás részekhez rendelhető SAED és HRTEM felvételek FFT-in megfigyelhető reflexiók alapján a szálás részeket Mg-tartalmú kalcit, dolomit szemcsék alkották (79.-80. ábrák). A mért $d_{(104)}$ rácssíktávolságok, valamint Floquet et al. (2020) a Mg-tartalom és $d_{(104)}$ rácssíktávolságok összefüggéseit vizsgáló függvényei alapján becsülhető a szemcsék Mg-tartalma. Floquet et al. (2020) alapján a mért $d_{(104)} = 2,85 \text{ \AA}$ esetén a $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{aggr.}} = 1,5$ (Mg=61 at%); míg a mért $d_{(104)} = 2,94 \text{ \AA}$ esetén a $(\text{Mg}/\text{Ca})_{\text{aggr.}} = 0,78$ (Mg=42 at%) értékeknek feleltethető meg. Fontos megjegyezni, hogy a $d_{(104)} = 2,85 \text{ \AA}$ értékek esetén az FFT-n megjelentek a rendezett dolomitra jellemző *b*-típusú reflexiók (79. ábra), amelyek alternáló $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ kationrendeződéshez, így $(\text{Mg}/\text{Ca})=1$ arányhoz köthetők. A mért EDX elemtérképek tehát relatív Mg többletet jeleznek a szerkezeti információk alapján feltételezhetőhöz képest.

Felvetődik a lehetősége annak, hogy a kérdéses Mg-tartalom a Mg-kalcit/dolomit szemcsék felületén adszorbeálódott valamilyen formában, esetleg a szálak között koprecipitálódott valamilyen fázis (MgCO_3 , esetleg MgCl_2). Illetve, hogy a Mg-tartalmú CaCO_3 képződés során a Mg^{2+} tartalom beépülése nem a kalcit - dolomit elegysor szélső tagjai között lehetséges, hanem a kalcit – magnezit (MgCO_3) elegysor tagjai között (utóbbi esetben mindkettő szélső tag azonos tércsoportú ásványfaj). Korábbi kutatások eredményei a kalcitba történő Mg^{2+} -kationok beépülése kapcsán ezt a lehetőséget valószínűsítették (Bischoff et al., 1985). Hobbs et al. (2020) kísérlete alapján precipitációs/oldási ciklusokkal növelhető a Mg-tartalom beépülése a karbonát fázisba, 40 at%-tól egészen 80 at% Mg-tartalomig. A szálás aggregátumokról készített SAED felvételeken azonban Ca-tartalmú MgCO_3 fázisnak nincs jele (pl.: $2,86 \text{ \AA}$ -nél kisebb $d_{(104)}$ értékek), így valószínű, hogy a Mg^{2+} -ionok a szemcsék felületén is adszorbeálódtak.

Az aggregátumok központi részein megfigyelt kristályok kalcit egykristálynak tekinthetők, összetételüket (mivel a nagy Mg-tartalmú szálakkal körbe voltak véve) a STEM

EDX eredmények alapján nehéz megállapítani. A SAED felvételeken mért d -értékek alapján vélhetőleg kalcit- vagy kis Mg-tartalmú kalcitkristályok voltak.

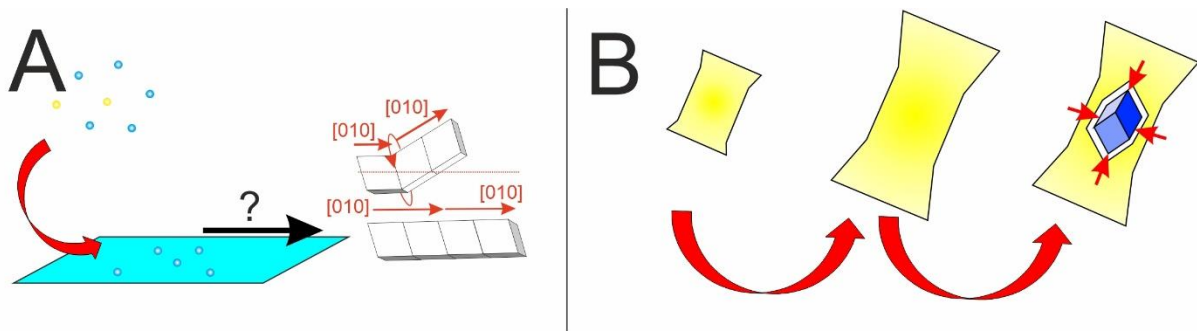
A szálas aggregátumok képződése kapcsán két lehetséges folyamat képzelhető el:

a., A központi kalcitkristály felületén képződtek a nagy Mg-tartalmú szálas szemcsék (nukleációs elmélet),

b., A központi kalcitkristály a nagy Mg-tartalmú szálas szemcsék átalakulásával képződött (érés elmélet).

A nagy Mg-tartalmú kalcit/dolomit képződése kinetikailag gátolt folyamat (Xu et al., 2013). Bruno és Bittarello (2018) dolomit kristálynövekedés kinetikájára vonatkozó számításai szerint azonban a kalcit felülete elősegítheti először a protodolomit, majd a dolomit képződését, ezek alapján a nukleációs folyamat elképzelhető lenne. A kalcitkristályok jelenlétében, Mg-gazdag oldatokkal végzett titrálási kísérleteim eredményei alapján azonban a Bruno és Bittarello (2018) által vázolt jelenség rövid időtávon, stationer pH értékek esetén nem valószínű, hogy végbemegy. Az eredményeim szerint a titrálási kísérletek folyamán a kalcitkristályok tovább növekedése volt jellemző, és a kalcitkristályok Mg/Ca aránya 0,1 érték körül maximalizálódott, mintavételi ponttól függetlenül. Amennyiben a kalcit felületén képződnek a nagy Mg-tartalmú szálas szemcsék, úgy a szálak növekedési irányát a kalcit szubsztrát lapjainak elhelyezkedése valószínűleg befolyásolja. Ezzel szemben a megfigyelések szerint a szálak közel azonos irányban mutattak megnyúlást (77-78. ábrák).

Az érési elmélet szerint a központi kalcitkristály a nagy Mg-tartalmú szálas szemcsék Ostwald-érés során történő átalakulásával (oldódásával, majd újrakiválásával) képződött. Mivel a Mg-tartalmú kalcit szemcsék $K_{sp}^{Mg-kalcit}$ értéke nagyobb, mint a Mg-mentes kalcité, oldhatóságuk is nagyobb (az oldódást tovább segítheti a kis szemcseméretük is). A STEM HAADF, valamint STEM tomográfias felvételeken a központi kalcitkristály és a szálas szemcsék között egy kisebb sűrűségű, átmeneti zóna volt megfigyelhető. A szemcsék ilyen elrendeződése (nanokristályok szálas aggregátumai, átmeneti zóna) az aggregátumok Ostwald-érésére jellemző (Zeng, 2007; Yec és Zeng, 2014) (93B ábra).



93. ábra – Mg-gazdag szálás aggregátumok képződésének modellje. **(A)** A szálás aggregátumok kéveszerű megjelenése a karbonát alakjával lehet kapcsolatban. A nanokrostályok az (104) lapjaikkal érintkeznek, így köztük epitaxiális kapcsolat feltételezhető. Ebben az esetben a szemcse két irány mentén tud növekedni, a két irány közötti eltérés $\sim 30^\circ$. **(B)** A szálás aggregátumok kompozit jellegét magyarázhatja az aggregátumok Ostwald-érése. A növekedés majd az aggregátumok érése során a nagy Mg-tartalmú fázisok visszaoldódnak, és az aggregátumok központi zónájában egy kis Mg-tartalmú, közel romboéderes kalcitkristály válik ki.

Kérdéses azonban, hogy a 3. hónapban megfigyelt aragonit szemcsék, valamint a 6. hónapban megfigyelt szálás aggregátumok között mi a genetikai kapcsolat és ebben a képződési folyamatban szubsztrátként használt szmektit ásványnak milyen szerepe lehet. Függetlenül a csíráképző felület jelenlététől, mind a titrálási kísérletek során (a 9-es pH-n zajló kísérleteken kívül), mind pedig az érlelési kísérletekben a Mg-gazdag oldatokból aragonit ásványok képződtek. Az érlelési kísérletekben a kiindulási pH gyors csökkenésnek indult, a lokális minimum elérése után azonban lassú növekedés volt megfigyelhető. A lassú növekedés az aragonit szemcsék Ostwald-érésével hozható összefüggésbe, a csíráképző felületek nélkül végzett kísérletek esetén a szemcseméret növekedése a 3. és a 6. hónap után vett minták esetén különösen szembevetendő. Az aragonit szemcsék Ostwald-érése valószínűleg a szmektittel végzett kísérletek esetén is végbement.

A szálás aggregátumok keletkezése vélhetőleg a kisebb aragonit szemcsék lassú visszaoldódása és így az $a[\text{Ca}^{2+}]$ és $a[\text{CO}_3^{2-}]$ lassú növekedése (pótlódása) révén ment végbe. A szálás aggregátumok között gyakran előfordulnak szmektit lamellák, így valószínű a szmektit szemcsék szerepe a szálás aggregátumok kialakulásában. Szmektit hiányában nem képződtek $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ fázisok, a szmektit pontos szerepe azonban kérdéses. Valószínűleg ebben az esetben sem történt templált nukleáció, főleg közvetett hatás (pl.: ionadszorpció) feltételezhető, amely kedvezhet a nagy Mg-tartalmú kalcitkristályok kialakulásának. Fontos aspektust jelenthet, hogy a kísérletekre jellemző pH értékeken a szmektit felületén a hidratált kationok belső szférájú komplexekként adszorválódhatnak (Henning et al., 2002), amely a Mg^{2+} esetében dehidratációval is jár. A másik fontos aspektus lehet a $(\text{SiO}_4)_n^{n(4-)} - ((\text{MgCa})(\text{CO}_3)_2)$

kölcsönhatás: az oldott $(\text{SiO}_4)_n^{n(4-)}$ is csökkenti a Mg^{2+} hidratált állapotát, ezzel elősegítheti a $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ képződését (Fang és Xu, 2021). Az alkalmazott pH értékeken a szmektit stabilitása (amennyiben pusztán a $\sigma_{\text{montmorillonit}}$ értékekből indulunk ki) nem indokolná a szmektit visszaoldódást, vagyis az oldott $a[\text{SiO}_4^{4-}]$ növekedést, így kérdéses, hogy szilárd fázisban a rétegszilikátok tetraéderez rétegének $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ egysége hasonló hatást gyakorol-e a képződő karbonátásványokra, mint az oldott $a[\text{SiO}_4^{4-}]$.

8.6. CaCO_3 nukleáció P-gazdag oldatokban és a Ca-foszfát fázisok képződése

A P-tartalmú kísérletek eredményei szerint az alkalmazott $a[(\text{PO}_4)^{3-}]$ tartalom jóval kisebb mértékben, mint a Mg^{2+} -ionok, de késleltette az ACC átalakulást. A P-gazdag oldatokban végzett titrálási kísérletekből származó szemcsék megnyúlt, elágazó morfológiát mutattak, azonban a szemcsékről készített SAED felvételek főbb karakterisztikái nagyon hasonlóak voltak a kontroll kísérletek alatt szintetizált tiszta ACC szemcsékéhez. Így például a diffúz intenzitásmaximumokhoz tartozó távolságok 3,00 Å, 1,93 Å és 1,13 Å értékeknek feleltethetők meg, amelyek szintén közel esnek a kalcit $d_{(104)}$, $d_{(202)}$ és $d_{(134)}$ értékeihez (35. ábra). A P-gazdag oldatból szintetizált ACC szemcsék esetében az EDX elemzések 0,3 Ca/P arányt adtak (36. ábra), ebben az esetben pedig felvetődik a kérdés, hogy a P-tartalom az ACC szemcséken belül, vagy azok felületén adszorbeálva volt-e jelen.

A T_d molekulaszimmetriájú $(\text{PO}_4)^{3-}$ molekula a klasszikus értelmezés szerint nem tud beépülni a CaCO_3 fázisok rácsába. Ennek ellentmond Kababya et al. (2015), akik változó koncentrációjú $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok jelenlétében szintetizáltak ACC-t, és NMR spektroszkópos eredményeik szerint a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok beépültek az ACC szerkezetébe, 0,17 P/Ca molarányú összetételt eredményezve. Mivel a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -anionon belül a központi kation és az O^{2-} -ionok közötti kötéshossz (1,538 Å), valamit az O - O kötéshossz nagyobb (2,531 Å) (Hughes et al., 1989), mint a $(\text{CO}_3)^{2-}$ -csoport ugyanezen értékei (1,255 Å illetve 2,174 Å) (Graf, 1961), a $(\text{PO}_4)^{3-}$ beépülés a kötéstávolságok növekedésével járna, ami a SAED felvételeken is jelentkezne. Ez a jelenség látható a Zou et al. (2020) által szintetizált P-tartalmú ACC szemcsékről készített SAED felvételeken, ahol a legintenzívebb gyűrűs intenzitásmaximum 3,7 Å-nél jelent meg. Mivel ez a jelenség nem volt megfigyelhető az általam szintetizált szemcsék esetén, a mért P-tartalom vélhetően az ACC szemcsék felületén adszorbeálódva volt jelen, befolyásolva az ACC szemcsék morfológiáját is (35. ábra). Az ACC felületén történő P-adszorpció ismert folyamat, azonban a 30 s alatt végbemenő ilyen mértékű P megkötődés

figyelemre méltó, és különösen fontossá teheti az ACC-t az oldott P csökkentést/mentesítést célzó folyamatokban.

A kísérletekkel vizsgáltam a Ca-foszfát fázisok képződésének lehetőségeit. Hasonlóan az Mg-gazdag oldatok esetén tapasztaltakhoz, a Ca-foszfát tartalmú fázisok csak a szemekit tartalmú oldatokban és csak érlelési kísérletek során képződtek.

Ahogy az ACC szemcséken, úgy a titrálási kísérletek során képződött karbonátásványok (döntően kalcit) felületén is végbement a P-adszorpció. Bár a kalcit szemcsék az oldott $(\text{HPO}_4)^{2-}$ - $(\text{PO}_4)^{3-}$ anionok hatékony adszorbensei (elsősorban Ca^{2+} -kationhíd révén), az oldott P-tartalom CaCO_3 felületen történő adszorpciójának mértékét EDX módszerekkel, SDD detektorral felszerelt TEM esetén korlátozottan lehet vizsgálni. Ennek oka, hogy a $\text{Ca}_{K\alpha}$ sugárzás az SDD detektor Si anyagát gerjeszti, fluoreszcens röntgensugárzásból adódó ún. kilépési (escape) csúcsot ($\text{Ca}_{\text{escp.}}$) produkálva az EDX spektrumon. A kilépési sugárzás energiáját megkapjuk a gerjesztő sugárzás ($\text{Ca}_{K\alpha}$) energiájából kivonva a $\text{Si}_{K\alpha}$ sugárzás energiáját. A $\text{Ca}_{\text{escp.}}$ 1953 eV, ami közel esik a $\text{P}_{K\alpha}$ sugárzás energiájához (2013 eV), annyira, hogy a jellemző csúcskiszélesedés miatt a $\text{Ca}_{\text{escp.}}$ és $\text{P}_{K\alpha}$ csúcsok átfednek egymással. A $\text{Ca}_{\text{escp.}}$ csúcs intenzitása a $\text{Ca}_{K\alpha}$ csúcs intenzitásával (vagyis a Ca-tartalommal) arányosan nő. Amennyiben az oldott P-tartalom adszorbeálódik a CaCO_3 ásvány felületén (Sø et al. (2012), a $\text{Ca}_{\text{escp.}}$ csúcs teljesen elfedi $\text{P}_{K\alpha}$ csúcsot.

Egyensúlyi helyzetet feltételezve az oldatban, a VisualMinteq programba illesztett Sø et al. (2012) modellt alkalmazva vizsgáltam, hogy az oldatokra jellemző változó paraméterek közül, mint pH, $c[\text{Ca}^{2+}]$ és $c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$, melyik befolyásolja legjobban a P-adszorpciót. A számolásokhoz a 2. mintavételi ponthoz tartozó oldat összetételét vettem végpontként, az alkalmazott oldatösszetétel fontosabb paramétereit a 8. táblázat foglalja össze. A számítások során azzal a két egyszerűsítő előfeltevéssel éltem, miszerint:

a., a teljes $c[\text{Ca}^{2+}]$ érték kalcitkristályként precipitálódik, így a $c[\text{Ca}^{2+}]$ és $c[\text{CO}_3^{2-}]$ kapcsolt értékek és a folyamat alatt lineárisan csökkennek, míg a $c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$ érték lineárisan nő, valamint

b., a kalcitkristályok $r_{\text{part}}=500$ nm nagyságú, gömb alakú szemcsék, a precipitáció során csak a szemcsekoncentráció ($c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$) változott (a szemcseméret növekedést nem vettem figyelembe).

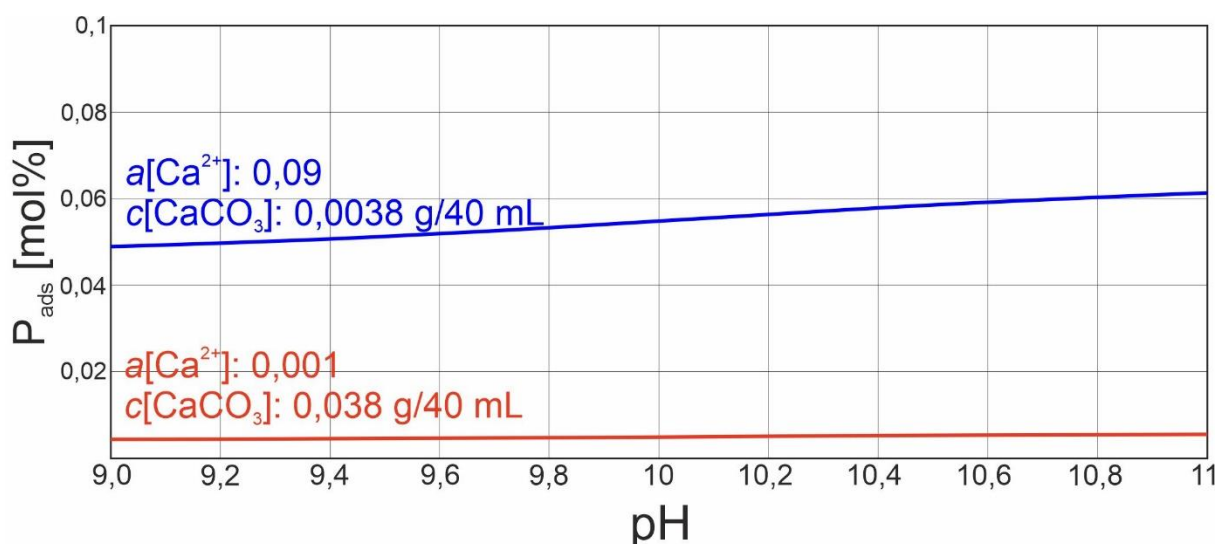
A teljes titrálási folyamat alatt a $c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$ 0 – 0,038 g/40mL koncentráció tartományban 10 egyensúlyi pontot jelöltem ki, ahol a $c[\text{Ca}^{2+}]$ és $c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$ inverz módon változtak. Minden egyes egyensúlyi pontban a pH-t a 9,00 kiindulási értékről 11,0-ra toltam

0,02 növekménnyel, és kiszámoltam a $=\text{PO}_2\text{Ca}$ és $=\text{PO}_2\text{HCa}$ adszorbeált szpecieszek százalékos arányát.

8. táblázat – A VisualMinteq programban, kalcit felületén történő P-adszorpció mértékének számításához használt oldatösszetételi paraméterek. Az egyensúlyi számításokban a $c[\text{Ca}^{2+}]$, $c[\text{CO}_3^{2-}]$ és $c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$, valamint pH paramétereket változtattam a feltüntetett tartományokban a jelzett növekményekkel (incr.).

$c[\text{Na}^+]$	$c[\text{Cl}^-]$	$c[\text{PO}_4^{3-}]$	$c[\text{Ca}^{2+}]$	$c[\text{CO}_3^{2-}]$	$c[\text{CaCO}_3(\text{s})]$ [g/40mL]	pH
0,02	0,02	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0 – 0,01 (incr.: 0,001)	0 – 0,01 (incr.: 0,001)	0 - 0,038 (incr.: 0,0038)	9 – 11 (incr.: 0,02)

A számítások eredményei szerint az adszorbeált P mennyiségét elsősorban az $a[\text{Ca}^{2+}]$ értéke, így a $\text{CaHPO}_4 - \text{CaPO}_4^-$ komplexek képződésének lehetősége, másodsorban az adszorbens felületének mérete szabta meg, az aktuális pH hatása elhanyagolhatónak látszott. Ez összhangban áll a titrálási kísérletek során tapasztaltakkal: adszorbens hiányában az oldott P-tartalom a komplexképződés miatt elnyújtja a CaCO_3 képződés pre-nukleációs szakaszát. A számítások szerint a titrálási kísérlet végére a P-tartalom $<0,1$ mol%-a adszorbeálódhatott $=\text{PO}_2\text{Ca}$ és $=\text{PO}_2\text{HCa}$ formákban, a P-tartalom döntő része oldatban maradt, vélhetőleg Ca-foszfát komplexként (ez azonban az oldott Ca^{2+} tekintetében a teljes oldott Ca^{2+} koncentrációhoz viszonyítva elhanyagolható mennyiséget jelent). A számítások két végpontjára vonatkozó eredményeket az 94. ábra mutatja be.



94. ábra – A kalcit felületén történő P-adszorpció mértékének VisualMinteq programmal számított értékei. Az ábra az elvégzett számítások két végpontját mutatja be, egy kiindulási helyzetet, ahol főleg oldott Ca^{2+} -ionok vannak az oldatban, kalcitkristályok még alig, illetve egy végállapotot, ahol szinte a teljes $c[\text{Ca}^{2+}]$ mennyiség kalcitkristályként precipitálódott (a kalcitkristályok 500 nm sugarú, gömb alakú szemcsék). A számítások eredményei szerint a kalcitkristályok felületén az összes oldott P-tartalom $<0,1$ mol%-a adszorbeálódik.

Az érlelési kísérletek során ez az oldatban maradt P-tartalom adszorbeálódhatott és/vagy koprecipitálódhatott a kristályos Ca-foszfát szemcsék formájában az agyagásványok felületén (84.-85. ábrák). A megfigyelt Ca-foszfát szemcsék SAED felvételein a HAp-ra jellemző rácstávolságokat azonosítottam, azonban a szemcsék Ca/P aránya kisebb volt, mint a HAp-ra jellemző 1,66 érték (1,5-1,3). A HAp-tól eltérő Ca/P arány adódhat a Ca-foszfát szemcsék felületén adszorbeálódó P-többletből.

A szemektit és a kalcit P-adszorpciós kapacitását megfigyelve sajátos jelenség tapasztalható: a kalcit magasabb pH-n hatékonyabban adszorbeálja az oldott P-tartalmat (Sø et al.; 2012), míg a szemektit (montmorillonit) alacsonyabb pH-n (5-7) hatékonyabb (Bar-Yosef et al., 1988), azonban szintén nem elhanyagolható a Ca^{2+} -kationhíd szerepe. Az érlelési kísérletek kezdetén (lényegében a szintéziskor) a kalcit szemcsék gyors képződése közel semleges értékre toltta az oldat pH-ját, ami csökkentette a karbonát fázist, és így növelte az agyagásvány Ca^{2+} -kationhidak révén történő relatív P-adszorpciós kapacitását (pl.: CaHPO_4 formában). A szemcsék kialakulásának időbelisége kérdéses, illetve az esetleges prekursor fázisok (pl. TCP) léte is, 3 hónapos érlelés azonban minden esetben elegendő volt a kristályos Ca-foszfát fázisok képződéséhez.

9. Összefoglalás

Vizsgáltam a CaCO_3 nukleáció és kristályosodás folyamatát különböző, a kristálynukleációt és növekedést gátló ionok (Mg^{2+} és $(\text{PO}_4)^{3-}$), valamint a kísérleti oldatokban diszpergált ásványok (elsősorban szmektit) jelenlétében. Az eredményeim megerősítették azokat a korábbi megfigyeléseket, melyek szerint a CaCO_3 nukleáció és kristályosodás folyamatában több prekursor fázis is megjelenik, amelyek eltérő stabilitási idővel jellemezhetők (pl. ACC esetén percek, vaterit esetén órák). Az átalakulási folyamatok végtermékei minden esetben kalcitkristályok voltak, ahogy azt az Ostwald-féle fázisszabály is előre jelzi.

Amennyiben Mg^{2+} - vagy $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok vannak jelen az oldatban, a CaCO_3 nukleáció és kristályosodás folyamata alapvetően megváltozik. Mg-tartalmú oldatok esetén, bár a prekursor fázis ACC, amelyben még jelen lehetnek Mg^{2+} -kationok, a végtermék minden esetben aragonit, amely már nem tartalmaz Mg^{2+} -kationokat (vagy csak nagyon csekély mennyiségben). Eredményeim és analóg modellek alapján a $\text{Mg-ACC} \rightarrow$ aragonit átalakulás valószínűleg az ACC szemcsék visszaoldódása és újrakiválása révén megy végbe. Az újrakiválás során aragonit nanokristályok képződnek, amelyek közel tökéletesen orientált kapcsolódás révén aggregátumokat alkotnak. Az aragonit aggregátumokban már ebben a kezdeti stádiumban kialakul az aragonit ásványra jellemző (110) sík szerinti ikresedés. Az aragonit aggregátumok az Ostwald-érés révén néhány μm -es nagyságú, tökéletes egykristályokká alakulnak.

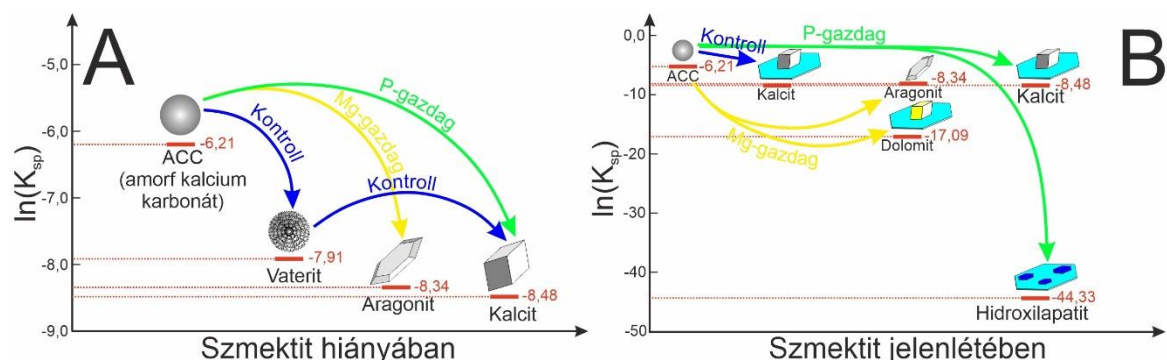
A $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok jelenlétében a vaterit stabilitási ideje lecsökken (vagy meg is szűnik), és az ACC átalakulásával kalcitkristályok képződnek. A kalcitkristályok morfológiája ($(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok hiányában megfigyelt) romboédere formától eltérő lesz, jellemző, hogy a morfológiát a nagyméretű {120} lapjai határozzák meg. Ameddig a CaCO_3 szemcsék kicsik (pl. ACC szemcséként néhány száz nm átmérőjűek), a felületükön adszorbeálódó $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalom EDX technikával is kimutatható. Mikor már a kalcit a stabil CaCO_3 fázis, az adszorbeálódott $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tartalom az EDX technika sajátosságai miatt már nem mutatható ki. Az adszorpciós folyamatok egyensúlyi állapotban ismeretében azonban feltételezhető, hogy a folyamatokat elsősorban az elérhető $a[\text{Ca}^{2+}]$ értékek limitálják.

Amennyiben a nukleációs vagy kristályosodási reakció során az oldatban szmektit szemcsék is jelen vannak, az $\text{ACC} \rightarrow$ kalcit átalakulás jelentősen felgyorsul. A szmektit hatékonyan csökkenti a Mg^{2+} - és $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok CaCO_3 nukleációra és kristályosodásra gyakorolt gátló hatását, ugyanakkor az adott oldatösszetételre jellemző polimorf szelekciót a

szmektit nem befolyásolja: Mg-gazdag oldatokban az aragonit, P-gazdag oldatokban a kalcit dominál.

A $(Mg_xCa_{1-x})CO_3$ és a Ca-foszfát fázisok képződéséhez minden esetben elengedhetetlen volt a szmektit jelenléte, valamint az elsőként precipitálódott fázisok érlelése. A Mg-gazdag oldatok esetén kb. fél éves érlelés során nagy Mg-tartalmú $CaCO_3$ és kis Mg-tartalmú kalcitkristályokból álló, kompozit jellegű szemcsék képződtek. A külső, nagy Mg-tartalmú részeken előfordultak dolomitra jellemző rendezettséget mutató kristályok, ezek alapján a nagy Mg-tartalmú oldatok esetén a szmektit szemcsék elősegítik a rendezett dolomit képződését. Az aggregátumok nagy Mg-tartalmú részeinek folyamatos visszaoldódásából keletkeztek az aggregátumok közepén megfigyelt kalcit egykristályok. A megfigyelt fázisok tulajdonságai mellett fontos lehet rámutatni arra is, hogy úgy tűnik, a fázisok a fél éves érlelés végére sem értek el egyensúlyi állapotot, további visszaoldódási és újrakiválási folyamatok feltételezhetők.

A P-gazdag oldatok esetén szmektit jelenlétében aggregátumszerű megjelenést mutató, az apatit ásványok családjába tartozó fázisok képződtek. A szmektit felületén történő Ca-foszfát-képződést vélhetőleg a kalcitkristályok képződése, és az ezzel járó pH csökkenés segítette elő. Alacsonyabb pH-n (<8) a szmektit hatékonyan képes adszorbeálni a $CaH(PO_4)$ ionokat, ezáltal csökkentve az oldott foszfáttartalmat és elősegítve a kristályos Ca-foszfát fázisok képződését. A foszfát adszorpció és a Ca-foszfát fázisok nukleációs/kristályosodási időtartama nem ismert, de a megfigyeléseim szerint 2 hónap minden alkalmazott pH esetén elegendőnek tűnt. Az elvégzett kísérletek alatt, a különböző oldatösszetételek mellett megjelent kiindulási, valamint az ezekből képződött fázisokat a 95. ábra mutatja be összefoglalóan.



95. ábra – Az elvégzett kísérletek kiindulási és végső szilárd fázisai az alkalmazott oldatösszetételek függvényében, valamint szmektit hiányában és jelenlétében. **(A)** Szmektit hiányában a végső stabil szilárd fázis legtöbbször egyféle kristályos $CaCO_3$ polimorf volt (a kontroll kísérletek során a vaterit metastabil fázisként jelentkezett). **(B)** Ezzel szemben szmektit jelenlétében, Mg- vagy P-gazdag oldatok érlelése által a $CaCO_3$ fázisok mellett egyéb, Mg- vagy P-gazdag fázisok is megjelentek.

10. Tézisek

1. *A szmektit agyagásvány gyorsítja a CaCO_3 kristályosodást.*

Mind a gyors kristályosítási kísérletek, mind a titrálási kísérletek eredményei alapján kijelenthető, hogy a szmektit elősegíti a kristályos CaCO_3 fázisok képződését. Ez a folyamat azonban nem a korábban feltételezett epitaxiális kapcsolat miatt mehet végbe, hanem az ACC szemcséknek a szmektit felületén történő gyors növekedéséből adódik (Molnár et al., 2021; Molnár et al., 2022).

2. *A Mg-gazdag oldatokban minden esetben az aragonit a stabil CaCO_3 fázis, amelynek szerkezeti sajátosságai már közvetlenül a nukleáció után kialakulnak.*

Különböző Mg-tartalmú ACC szemcsék tekinthetők az aragonit prekursor fázisainak. A Mg-ACC szemcsék visszaoldódás útján aggregátumszerű megjelenést mutató aragonitkristályokká alakulnak, amelyekben már a nukleáció után gyakran előfordulnak az ásványra jellemző, (110) sík szerinti ikrek (Molnár et al., 2021). Az aragonit szerkezetétől idegen Hiragi-Makovicky reflexiók megjelenése ezekhez az (110) sík szerinti ikrekhez köthető (Ribić et al., 2022).

3. *A szmektit elősegíti a $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ fázisok képződését.*

A kalcit – magnezit elegy sorba tartozó kristályos $(\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x})\text{CO}_3$ fázisok képződése kinetikailag gátolt folyamat. A szmektit azonban érési folyamatok során elősegíti ezek képződését. A szmektit jelenléte szükséges a rendezett dolomit szemcsék képződéséhez, amelyeket a kísérletek során nm-es skálán megfigyeltem (Molnár et al., 2021).

4. *A szmektit elősegíti a Ca-foszfát képződését.*

A szmektit és a kalcit a $(\text{PO}_4)^{3-}$ -ionok adszorpciója szempontjából komplementer módon viselkedik. Közel semleges pH esetén a szmektit szemcsék hatékonyabb foszfát adszorbensek, mint a kalcitkristályok. A foszfát adszorpciója a szmektit felületén elsősorban $\text{CaH}(\text{PO}_4)$ adszorpciója révén jön létre, ahol a kationhíd szerepe kiemelt. Szmektit jelenlétében az adszorpciós folyamatok kb. 3 hónap időtartam alatt kristályos Ca-foszfát képződéséhez vezetnek.

11. A doktori program alatt készült publikációk jegyzéke

- Enyedi N. T., Makk J., Kótai L., Berényi B., Klébert Sz., Sebestyén Z., **Molnár Zs.**, Borsodi A. K., Leél-Össy Sz., Demény A., Németh P. (2020): Cave bacteria-induced amorphous calcium carbonate formation, *Scientific Reports*, **10**, 8696 (IF: 4.12).
- Molnár Zs.**, Pekker P., Dódony I., Pósfai M. (2021): Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging, *Earth and Planetary Science Letters*, **567**, 116971 (IF: 4.82).
- Farsang S., Pekker P., Lampronti G. I., **Molnár Zs.**, Milovsky R., Pósfai M., Ozdín D., Raub T. D., Redfern S. A. T. (2022): Inclusions in calcite phantom crystals suggest role of clay minerals in dolomite formation, *American Mineralogist*, **107**, 1369-1377. (IF: 3.003).
- Németh P., Töchterle P., Dublyansky P., Stalder R., **Molnár Zs.**, Klébert Sz., Spötl C. (2022): Tracing structural relicts of the ikaite-to-calcite transformation in cryogenic cave glendonite, *American Mineralogist*, **107**, 1960-1967. (IF: 3.003)
- Staicu L., Wójtowicz P. J., **Molnár Zs.**, Ruiz-Agudo E., Gallego J. L. R., Baragaño D., Pósfai M. (2022): Interplay between arsenic and selenium in *Shewanella* sp. O23S, *Environmental Pollution*, **360**, 119451 (IF: 8.071).
- Staicu L., Wójtowicz P. J., Baragaño D., Pósfai M., **Molnár Zs.**, Ruiz-Agudo E., Gallego J. L. R. (2022): Bioremediation of a polymetallic, arsenic-dominated reverse osmosis reject stream, *Letters in Applied Microbiology*, **75**, 1084-1092. (IF: 2.858)
- Martiz A., Károly Z., Trif L., Mohai M., Bereczki L., Németh P., **Molnár Zs.**, Menyhárd A., Pawar R. P., Tekale, S., Kótai, L. (2022): Plasma-assisted preparation of nano-(ZrC, ZrO₂)@ carbon composites from Zr-loaded sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **147**, 9353-9365. (IF: 4.62)

Bírálat alatt:

- Molnár Zs.**, Dódony I., Pósfai M. (2023): Transformation of amorphous calcium carbonate (ACC) in the presence of magnesium, phosphate, and mineral surfaces, benyújtva a *Geochimica et Cosmochimica Acta* szaklapba 2022.06.29.-én (bírálat alatt).

Az ösztöndíjas időszak alatt tartott nemzetközi konferenciaelőadások:

- Molnár Zs.,** Dódony I., Pósfai M. (2022): Effects of foreign ions and clay minerals on the formation of calcium carbonate phases, *23rd General Meeting of the International Mineralogical Association*, Lyon, Júl. 12-18.
- Molnár Zs.,** Dódony I., Pekker P., Pósfai M. (2022): The effect of smectite on the formation of CaCO₃ minerals, *Geochemistry and Mineralogy of Calcium Carbonate Minerals Workshop*, Veszprém, Júl. 4.-5.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Dódony I., Pósfai M. (2021): Effects of clay minerals on the formation of Mg-bearing calcium carbonate minerals, *Goldschmidt Conference on Geochemistry*, Online conference, Júl. 4.-9.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2021): The heterogeneous nucleation of calcium carbonate on smectite substrate – the effects of magnesium and phosphorus, *17th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, Online Conference, Márc. 1-3.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Jakab M., Dódony I., Vitál Z., Pósfai M. (2020): Nanostructure of biogenic aragonite: a study of otoliths and bivalve shells from freshwater environment, *European Geoscience Union – General Assembly*, Vienna, May. 3-8.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2019): Calcium carbonate precipitation induced by clay minerals, *Goldschmidt Conference on Geochemistry*, Barcelona, Aug. 21-27.

Az ösztöndíjas időszak alatt tartott hazai konferenciaelőadások:

- Molnár Zs.,** Rácz K., Pekker P., Dódony I., Istvánovics V., Pósfai M. (2022): Relationships between minerals and microorganisms in Lake Balaton, *A Magyar Mikroszkópos Társaság Éves Gyűlése*, Siófok, Máj. 1-3.
- Molnár Zs.,** Pósfai M. (2022): The effects of smectite and dissolved Mg²⁺ and (PO₄)³⁻ ions on the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC), *17. Téli Ásványtudományi Iskola*, Online konferencia, Jan. 28-29.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Rácz K., Dódony I., Istvánovics V., Pósfai M. (2021): Karbonátásványok képződése a Balatonban és lehetséges szerepük a tó foszfor körforgalmában, *Hidrobiológus Napok*, Tihany, Okt. 6-8.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2021): Heterogén felületek hatása a karbonátásványok képződésére magnézium- és foszfáttartalmú oldatokban, *16. Téli Ásványtudományi Iskola*, Online konferencia, Jan. 22-23.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2019): Heterogén kalcium-karbonát nukleáció agyagásvány jelenlétében, *PhD. hallgatók XIX. anyagtudományi napja*, Veszprém, Okt. 17.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2019): Balatoni üledékképződés vizsgálata laboratóriumban, *Pannon Tudományos Nap*, Nagykanizsa, Szept. 29.
- Molnár Zs.,** Pekker P., Pósfai M. (2019): Calcium carbonate precipitation induced by clay minerals, *A Magyar Mikroszkópos Társaság Éves Gyűlése*, Siófok, May 21-23.

12. Irodalomjegyzék

- Abraham F. F. (1974): Homogeneous Nucleation Theory (Academic Press, Cambridge) pp. 225-237.
- Addadi L., Raz S., Weiner S. (2003): Taking advantage of disorder: amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization, *Advanced Materials*, **15** (12), 959-970.
- Aizenberg J., Black A. J., Whitesides G. M. (1999): Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers, *Nature*, **398**, 495-498.
- Archibald D., Mann S. (1993): Template mineralization of self-assembled anisotropic lipid microstructures, *Nature*, **364**, 430-434.
- Bar-Yosef B., Kafkafi U., Rosenberg R., Sposito G. (1988): Phosphorus adsorption by kaolinite and montmorillonite: I. Effect of time, ionic strength, and pH, *Soil Science of America Journal*, **52** (6), 1580-1585.
- Becker R., Döring W. (1935): Kinetic treatment of germ formation in supersaturated vapour, *Annalen Der Physik*, **24**(8), 719-752.
- Bénézech P., Berninger U.-N., Bovet N., Schott J., Oelkers E. H. (2018): Experimental determination of the solubility product of dolomite at 50-253 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **224**, 262-275.
- Betts F., Posner A. S. (1974): An X-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate, *Materials Research Bulletin*, **9** (3), 353-360.
- Bevan D., Rossmanith E., Mylrea D. K., Ness S. E., Taylor M. R., Cuff C. (2002): On the structure of aragonite – Lawrence Bragg revisited, *Acta Crystallographica*, **B58/3**, 448-456.
- Bischoff W. D., Sharma S. K., Mackenzie F. T. (1985): Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic calcite: a Raman-spectral study, *American Mineralogist*, **70**, 581-589.
- Bock C. W., Kaufman A., Glusker J. P. (1994): Coordination of water to magnesium cations, *Inorganic Chemistry*, **33**, 419-427.
- Bontognali T. R. R., Vasconcelos C., Warthmann R. J. (2010): Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates), *Sedimentology*, **57**, 824-844.
- Boon M., Rickard W. D. A., Rohl A. L., Jones F. (2020): Stabilisation of aragonite: the role of the Mg²⁺ and other impurity ions, *Crystal Growth & Design*, **20** (8), 5006-5017.
- Bots P., Benning L. G., Rodriguez-Blanco J.-D., Roncal-Herrero T., Shaw S. (2012): Mechanistic insights into the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC), *Crystal Growth & Design*, **12** (7), 3806-3824.
- Bragg W. L. (1924): Crystal structure of aragonite, *Proceedings of the Royal Society*, **A105**, 16-39.
- Brigatti M. F., Galan E., Theng B. K. G. (2006): Structure and mineralogy of clay minerals, in: *Handbook of Clay Sciences* (szerk.: Bergaya F., Theng B. K. G., Lagaly G.; Elsevier Science Press), pp. 19-86.
- Bruno M., Bittarello E. (2018): (10.4) Face of ordered and disordered dolomite, (Mg,Ca)(CO₃)₂: A computational study to reveal the growth mechanism, *Minerals*, **8**, 1-10.
- Choudens-Sánchez V., González L. A. (2009): Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO₃ saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism, *Journal of Sedimentary Research*, **79**, 363-376.
- Clark S. M., Colas B., Dorrit E. J., Neufeind J. C., Wang H.-W., Page K. L., Soper A. K., Schodder P. I., Duchstein P., Zubiri B. A., Yokosawa T., Pipich V., Zahn D., Spiecker

- E., Wolf S. E. (2022): Nano- and mesoscale structures of amorphous calcium carbonate indicate nanoscale assembly processes, *Scientific Reports*, **12**, 6870.
- Combes C., Rey C. (2010): Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomaterialia*, **6**, 3362-3378.
- Cooper S. J., Sessions R. B., Lubetkin S. D. (1998): A new mechanism for nucleation beneath Monolayer Films? , *Journal of American Chemical Society*, **120 (9)**, 2090-2098.
- Cölfen H., Antoniet M. (2005): Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 5576-5591.
- Davis K. J., Dove P. M., De Yoreo J. J. (2000): The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth, *Science*, **290**, 1134-1136.
- Davis K. J., Dove P. M., Wasylenko L. E., De Yoreo J. J. (2004): Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite, *American Mineralogist*, **89**, 714-720.
- Dazas B., Lanson B., Delville A., Robert J. L., Komarneni S., Michot L. J., Ferrage E. (2015): Influence of tetrahedral layer charge on the organization of interlayer water and ions in synthetic Na-saturated smectites, *Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 4158-4172.
- De Villiers J. P. R. (1971): Crystal structures of aragonite, strontianite and witherite, *American Mineralogist*, **56**, 758-767.
- De Yoreo J. J., Vekilov P. G. (2003): Principles of crystal nucleation and growth, in: *Biomaterialization*, (szerk.: Wiener S., Dove P. M.; Mineralogical Society of America and Geochemical Society) pp. 58-108.
- De Yoreo J. J., Waychunas G. A., Jun Y.-S., Fernandez-Martinez A. (2013): *In situ* investigations of carbonate nucleation on mineral and organic surfaces, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **77**, 230-257.
- De Yoreo J. J., Gilbert P. U. P. A., Sommerdijk N. A. J. M., Penn R. L., Whitlam S., Joester, D., Zhang H., Rimer J. D., Navrotsky A., Banfield J. F., Wallace A. F., Michel F. M., Meldrum F., Cölfen H., Dove P. M. (2015): Crystal growth: crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments, *Science*, **349**, 498-509.
- De Yoreo J. J. (2017): A holistic view of nucleation and self-assembly, *MRS Bulletin*, **42 (7)**, 525-536.
- Demichelis R., Raiteri P., Gale J. D., Quigley D., Gebauer D. (2011): Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers, *Nature Communications*, **2**, 590.
- Deng S., Dong H., Lv G., Jiang H., Yu B., Bishop M. E. (2010): Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China, *Chemical Geology*, **278**, 151-159.
- Dittrich M., Obst M. (2004): Are Picoplankton Responsible for Calcite Precipitation in Lakes? , *AMBIO: A Journal of the Human Environment*, **33(8)**, 559-564.
- Dominguez B. S., Garcia-Ruiz J. M. (1986): Textures in induced morphology crystal aggregates of $CaCO_3$: sheaf of wheat morphologies, *Journal of Crystal Growth*, **79**, 236-240.
- Dove P. M., Hochella M. F. (1992): Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: *in situ* observations by scanning force microscopy, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 705-714.
- Du H., Amstad E. (2019): Water: how does it influence the $CaCO_3$ formation? *Angewandte Chemie International Edition*, **59 (5)**, 1798-1816.
- Dziadkowiec J., Zareepolgardani B., Dysthe D. K., Røyne A. (2019): Nucleation in confinement generates long-range repulsion between rough calcite surfaces, *Scientific Reports*, **9**, 8948.

- Enyedi N. T., Makk J., Kótai L., Berényi B., Klébert Sz., Sebestyén Z., Molnár Zs., Borsodi A., Leél-Óssy Sz., Demény A., Németh P. (2020): Cave bacteria induced amorphous calcium carbonate formation, *Scientific Reports*, **10**(1), 8696.
- Fang Y., Xu H. (2022): Dissolved silica-catalyzed disordered dolomite precipitation, *American Mineralogist*, **107** (3), 443-452.
- Fang Y., Zhang F., Farfan G. A., Xu H. (2021): Low-temperature synthesis of disordered dolomite and high-magnesium calcite in ethanol–water solutions: the solvation effect and implications, *ACS Omega*, **7** (1), 281-291.
- Fernandez-Martinez A., Hu Y., Lee B., Jun Y.-S., Waychunas G. A. (2013): *In situ* determination of interfacial energies between heterogeneously nucleated CaCO₃ and quartz substrates: thermodynamics of CO₂ mineral trapping, *Environmental Science and Technology*, **47**, 102-109.
- Floquet N., Vielzeuf D., Heresanu V., Laporte D., Perrin J. (2020): Synchrotron high-resolution XRD and thermal expansion of synthetic Mg-calcites, *Physics and Chemistry of Minerals*, **47** (48), 1-20.
- Fodor M., Ható Z., Kristóf T., Pósfai M. (2020): The role of clay surfaces in the heterogeneous nucleation of calcite: molecular dynamics simulations of cluster formation, *Chemical Geology*, **538**, 119497.
- Frankenheim M. L. (1836): Über die Cohasion der flüssigen Körper, *Annalen der Physik*, **37**, 516.
- Gal A., Wirth R., Kopka J., Fratzl P., Faivre D., Scheffel A. (2016): Macromolecular recognition directs calcium ions to coccolith mineralization sites, *Science*, **353**, 590-593.
- Garvie L. A. J., Németh P., Trif L. (2022): An exceptionally stable and widespread hydrated amorphous calcium carbonate precipitated by the dog vomit slime mold *Fuligo septica* (Myxogastria), *Scientific reports*, **12**, 3642.
- Gavryushkin P. N., Recnik A., Daneu N., Sagatov N., Belonoshko B. A., Zakhar I. P., Ribic V., Litasov K. D. (2018): Temperature induced twinning in aragonite: transmission electron microscopy experiments and *ab initio* calculations, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **234** (2), 79-84.
- Gebauer D., Völkel A., Cölfen H. (2008): Stable prenucleation calcium carbonate clusters, *Science*, **322**, 1819-1821.
- Gebauer D., Cölfen H. (2011): Pre-nucleation clusters and non-classical nucleation, *Nano today*, **6**, 564-584.
- Gebauer D., Kellermeyer M., Gale J. D., Bergström L., Cölfen H. (2014): Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation, *Chemical Society Reviews*, **43**, 2348.
- Gibbs J. W. (1878): On the equilibrium of heterogeneous substances, *American Journal of Science*, **96**, 441-458.
- Gilbert B., Comolli L. R., Tinnacher R. M., Kunz M., Banfield J. F. (2015): Formation and restacking of disordered smectite osmotic hydrates, *Clays and Clay minerals*, **63** (6), 432-442.
- Gillet P., Biellmann C., Reynard B., McMillan P. (1993): Raman spectroscopic studies of carbonates part I: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite and aragonite, *Physics and Chemistry of Minerals*, **20**, 1-18.
- Goldsmith J. R., Graf D. L. (1958): Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates, *American Mineralogist*, **43**, 84-101.
- Goodwin A. L., Michel F. M., Phillips B. L., Keen D. A., Dove M. T., Reeder R. J. (2010): Nanoporous structure and medium-range order in synthetic amorphous calcium carbonate, *Chemical Materials*, **22** (10), 3197-3205.

- Graf D. L. (1961): Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates, *American Mineralogist*, **46**, 1283-1324.
- Gregg J. M., Bish D. L., Kaczmarek S. E., Machel H. G. (2015): Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review, *Sedimentology*, **62** (2), 1749-1769.
- Güven N. (2009): Bentonites – Clays for Molecular Engineering, *Elements*, **5** (2), 89-92.
- Henning C., Reich T., Dahn R., Scheidegger A. M. (2002): Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites, *Radiochimica Acta*, **90**, 653-657.
- Henzler K., Fetisov E. O., Galib M., Baer M. D., Legg B. A., Borca C., Xto J. M., Pin S., Fulton J. L., Schenter G. K., Govind N., Siepmann J. I., Mundy C. J., Huthwelker T., De Yoreo J. J. (2018): Supersaturated calcium carbonate solutions are classical, *Science Advances*, **598** (4), 2-11.
- Hiragi Y., Kachi S., Takada T., Nakanishi N. (1966): The superstructure in fine aragonite particles, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39** (11), 2361–2364.
- Hobbs F. W. C., Xu H. (2020): Magnesite formation through temperature and pH cycling as a proxy for lagoon and playa paleoenvironments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **269**, 101–116.
- Hu Q., Nielsen M. H., Freeman C. L., Hamm L. M., Tao J., Lee J. R. I., Han T. Y. J., Becker U., Harding J. H., Dove P. M., De Yoreo J. J. (2012): Classical vs. non-classical pathways of crystallization, *Faraday Discussion*, **159**, 509-523.
- Hughes J. M., Cameron M., Crowley K. D. (1989): Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites, *American Mineralogist*, **74**, 870-876.
- Istvánovics V., Honti M., Torma P., Kousal J. (2022): Record-setting algal bloom in polymictic Lake Balaton (Hungary): A synergistic impact of climate change and (mis)management, *Freshwater Biology*, **67** (6), 1091-1106.
- Jin B., Liu Z., Shao C., Chen J., Liu L., Tang R., De Yoreo J. J. (2021): Phase transformation mechanism of amorphous calcium phosphate to hydroxyapatite investigated by liquid-cell transmission electron microscopy, *Crystal Growth & Design*, **21** (9), 5126-5134.
- Jones B. (2007): Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring system, *Sedimentary Geology*, **353** (15), 64-75.
- Kababya S., Gal A., Kahil K., Weiner S., Addadi L., Schmidt A. (2015) Phosphate-water interplay tunes amorphous calcium carbonate metastability: spontaneous phase separation and crystallization vs. stabilization viewed by solid state NMR, *Journal of American Chemical Society*, **137** (2), 990-998.
- Kamhi S. R. (1963): On the structure of vaterite, *Acta Crystallographica*, **16**, 770-772.
- Kaptay G. (2012): On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions, *International Journal of Pharmaceutics*, **430**, 253–257.
- Kawano J., Toyofuku T., Nishimura K., Ueda A., Nagai Y., Kawada S., Teng H., Nagai T. (2019): Direct two-dimensional time series observation of pH distribution around dissolving calcium carbonate crystals in aqueous solution, *Crystal Growth & Design*, **19**, 4212–4217.
- Kralj D., Vdović N. (2000): The influence of some naturally occurring minerals on the precipitation of calcium carbonate polymorphs, *Water Researches*, **34**, 179–184.
- Kis V., Dódy I., Németh T. (2016): Nanostructural changes in montmorillonite upon cyclic wetting-and-drying – an electron diffraction study, *8th Mid-European Clay Conference*, Kosice, Júl. 4-8.
- Land L. S. (1998): Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years, *Aquatic Geochemistry*, **4**, 361-368.

- Lábár J. (2008): Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part I: Principles, *Microscopy and Microanalysis*, **14** (4), 287-295.
- Lee S. S., Koishi A., Bourg I. C., Fenter P. (2021): Ion correlations drive charge overscreening and heterogeneous nucleation at solid–aqueous electrolyte interfaces, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **118** (32), e2105154118.
- Li Q., Fernandez-Martinez A., Lee B., Waychunas G. A., Jun Y-S. (2010): Interfacial energies for heterogeneous nucleation of calcium carbonate on mica and quartz, *Environmental Sciences & Technologies*, **48**, 5745-5753.
- Liu D., Xu Y., Papineau D., Yu N., Fan Q., Qiu X., Wang H. (2019): Experimental evidence for abiogenic formation of low-temperature proto-dolomite facilitated by clay minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **247**, 83-95.
- Liu Z., Zhang Z., Wang Z., Jin B., Li D., Tao J., Tang R., De Yoreo J. J. (2020): Shape-preserving amorphous-to-crystalline transformation of CaCO₃ revealed by *in situ* TEM, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **117** (7), 3397-3404.
- Luckham P.F., Rossi S. (1999): The colloidal and rheological properties of bentonite, *Advances in Colloidal Science*, **82**, 43-92.
- Ma G., He X., Jiang X., Liu H., Chu J., Xiao Y. (2020): Strength and permeability of bentonite-assisted biocemented coarse sand, *Canadian Geotechnical Journal*, **58** (7), 969-981.
- Makovicky E. (2012): Twinning of aragonite – the OD approach, *Mineralogy and Petrology*, **106** (1-2), 19–24.
- Mancardi G., Tamargo C. E. H., Di Tomasso D., de Leeuw N. H. (2017): Detection of Posner's clusters during calcium phosphate nucleation: a molecular dynamics study, *Journal of Material Chemistry B*, **5**, 7274-7284.
- Markham G. D., Glusker J. P., Bock C. W. (2002): The arrangement of first- and second sphere water molecules in divalent magnesium complexes: Results from molecular orbital and density functional theory and from structural crystallography, *Journal Physical Chemistry B*, **106**, 5118–5134.
- Meister P. (2013): Two opposing effects of sulfate reduction on calcite and dolomite precipitation in marine, hypersaline and alkaline environments, *Geology*, **42** (1), 499-502.
- Meister P., Pósfai M., Pekker P., Molnár Zs., Neuhuber S., Demény A., Gier S., Frisia S. (2019): Mineralogy and nano-structure of modern dolomite in Lake Neusiedl, Austria; *General assembly of the European Geoscience Union*, Bécs, Ápr. 7-12.
- Mergelsberg S. T., De Yoreo J. J., Miller Q. R. S., Michel M., Dove P. M. (2020): Metastable solubility and local structure of amorphous calcium carbonate (ACC), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **289**, 196-206.
- Meyer H. J. (1959): Über Vaterit und seine Struktur, *Angewandte Chemie*, **71**, 678-679.
- Molnár Zs., Pekker P., Jakab M., Dódony I., Vitál Z., Pósfai M. (2020): Nanostructure of biogenic aragonite: a study of otoliths and bivalve shells from freshwater environment, *European Geoscience Union – General Assembly*, Bécs, Máj. 3-8.
- Molnár Zs., Pekker P., Dódony I., Pósfai M. (2021a): Clay minerals affect the calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging, *Earth and Planetary Science Letters*, **567**, 116971.
- Molnár Zs., Pekker P., Rácz K., Dódony I., Istvánovics V., Pósfai M. (2021b): Karbonátásványok képződése a Balatonban és lehetséges szerepük a tó foszfor körforgalmában, *Hidrobiológus Napok*, Tihany, Okt. 6-8.

- Mugnaioli E., Andrusenko I., Schuler T., Loges N., Dinnebier R. E., Panthofer M., Tremel W., Kolb U. (2012): Ab initio structure determination of vaterite by automated electron diffraction, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 1–7.
- Navrotsky A. (2004): Energetic clues to pathways to biomineralization: precursors, clusters, and nanoparticles, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **101** (33), 12096-12101.
- Németh P., Mugnaioli E., Gemmi M., Czuppon Gy., Demény A., Spötl C. (2018): A nanocrystalline monoclinic CaCO₃ precursor of metastable aragonite, *Science Advances*, **4**, eaau6178.
- Nielsen M. H., Aloni S., De Yoreo J. J. (2014): *In situ* TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways, *Science*, **345** (6201), 1158-1161.
- Norrish K., Quirk J. P. (1954): Crystalline swelling of montmorillonite: use of electrolytes to control swelling, *Nature*, **173**, 255–256.
- Nudelman F., Sonmezler E., Bomans P. H. H., de With G., Sommerdijk N. A. J. M. (2010): Stabilization of amorphous calcium carbonate by controlling its particle size, *Nanoscale*, **2**, 2436-2439.
- Nyirő-Kósa I., Rostási Á., Bereczk-Tompa É., Cora I., Koblar M., Kovács A., Pósfai M. (2018): Nucleation and growth of Mg-bearing calcite in a shallow, calcareous lake, *Earth and Planetary Science Letters* **496**, 20–28.
- Obst M., Dittrich M., Kuehn H. (2006): Calcium adsorption and changes of the surface microtopography of cyanobacteria studied by AFM, CFM, and TEM with respect to biogenic calcite nucleation, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **7** (6), Q06011.
- Ogino T., Suzuki T., Sawada K. (1987): The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2757-2767.
- Paulo C., McKenzie J. A., Raof B., Bollmann J., Fulthorpe R., Strohmenger C. J., Dittrich M. (2020): Organomineralization of proto-dolomite by a phototrophic microbial mat extracellular polymeric substances: control of crystal size and its implications for carbonate depositional systems, *American Journal of Science*, **320**, 72-95.
- Perrin J., Vielzeuf D., Laporte D., Ricolleau A., Rossam G. R., Floquet N. (2016): Raman characterization of synthetic magnesian calcites, *American Mineralogist*, **101**, 2525-2538.
- Pósfai M., Axisa D., Tompa É., Freney E., Brintjes R., Buseck P. (2013): Interactions of mineral dust with pollution and clouds: An individual-particle TEM study of atmospheric aerosol from Saud-Arabia, *Atmospheric Research* **122**, 347-361.
- Pósfai M., Pekker P., Molnár Zs., Dódony, I., Frisia S., Meister P. (2020): Intraparticle heterogeneity of composition and structure in Ca–Mg carbonate minerals precipitating from a shallow, alkaline lake, *European Microscopy Congress*, Kopenhagen, Szept. 10-11.
- Pouget E. M., Bomans H. H., Goos J. A. C. M., Frederik P. M., Gijberthus de W., Sommerdijk N. A. J. M. (2009): The initial stages of the template-controlled CaCO₃ formation revealed by cryo-TEM, *Science*, **323**, 1455-1458.
- Purgstaller B., Goetschl K. E., Mavromaits V., Dietzel M. (2019): Solubility investigations in the amorphous calcium magnesium carbonate system, *CrystEngComm*, **21**, 155-164.
- Quigley D., Rodger P. M., Freeman C. L., Harding H. J., Duffy D. M. (2009): Metadynamics simulations of calcite crystallization on self-assembled monolayers, *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 1-10.
- Radha A. V., Fernandez-Martinez A., Hu Y., Ju Y-S., Waychunas G. A., Navrotsky A. (2012): Energetic and structural studies of amorphous Ca_{1-x}Mg_xCO₃*nH₂O (0 < x < 1), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **90**, 83-95.

- Radha A. V., Forbes T. Z., Kilian C. E., Gilbert P. U. P. A., Navrotsky A. (2010) Transformation and crystallization energetics of synthetic and biogenic amorphous calcium carbonate, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **107** (38), 16438-16443.
- Raitieri P., Gale J. D. (2010): Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 17623-17634.
- Rasmussen C. E., Cuff C., Hopley D. (1992): A correlation between the El Niño Southern Oscillation and crystallographic variability in corals of the Great Barrier Reef, *Australia, Proceedings of the 7th International Coral Reef Symposium* (Szerk.: R. H. Richmond), 211-220.
- Reeder R. J., Tang Y., Schmidt M. P., Kubista L. M., Cowan D. F., Phillips B. L. (2013): Characterization of structure in biogenic amorphous calcium carbonate: pair distribution function and nuclear magnetic resonance studies of lobster gastrolith, *Crystal Growth & Design*, **13** (5), 1905-1914.
- Rez P., Sinha S., Gal A. (2014): Nanocrystallite model for amorphous calcium carbonate, *Applied Crystallography*, **47**, 1651-1657.
- Ribic V., Molnár Zs., Pósfai M., Pavel G., Németh P., Recnik A. (2022): Discussion on the Hiragi-Makovicky reflections in aragonite, *Geochemistry and Mineralogy of Calcium Carbonate Polymorphs Workshop*, Veszprém, Júl. 4-5.
- Rodriguez-Blanco J. D., Shaw S., Benning L. G. (2008): How to make ‘stable’ ACC: protocol and preliminary structural characterization, *Mineralogical Magazine*, **72** (1), 283-286.
- Rodriguez-Blanco J. D., Shaw S., Benning L. G. (2011): The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, *via vaterite*, *Nanoscale*, **3**, 265-271.
- Rodriguez-Navarro C., Burgos A. C., Elert K., Putnis C. V., Ruiz-Agudo E. (2016): Direct nanoscale imaging reveals the growth of calcite crystals via amorphous nanoparticles, *Crystal Growth & Design*, **16**, 1850-1860.
- Rodriguez-Navarro C., Kudłacz K., Cizer Ö., Ruiz-Agudo E. (2015): Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation into mesostructured calcite, *CrystEngComm*, **17**, 58-72.
- Royer L. (1928): Recherches expérimentales sur l'épitéxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces différentes, *Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie*, **51**, 7-159.
- Schultze-Lam S., Harauz G., Beveridge T. J. (1992): Participation of a cyanobacterial S layer in fine-grain mineral formation, *Journal of Bacteriology*, **174**, 7971-7981.
- Smeets P. J., Finney A. R., Habraken W. J. E. M., Nudelman F., Friedrich H., Laven J., De Yoreo J. J., Rodger P. M., Sommerdijk N. A. J. M. (2017): A classical view on nonclassical nucleation, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **114** (38), E7882-E7890.
- Sø, H. U., Postma D., Jakobsen R., Larsen F., (2012): Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 2911-2923.
- Sommerdijk N. A. J. M., de With G. (2008): Biomimetic CaCO₃ mineralization using designer molecules and interfaces, *Chemical Reviews*, **108** (11), 4499-4550.
- Steciuk G., Palatinus L., Rohlíček J., Ouhenia S., Chateigner D. (2019): Stacking sequence variations in vaterite resolved by precession electron diffraction tomography using an unified superspace model, *Scientific Reports*, **9**, 9156.
- Sun W., Jayaraman S., Chen W., Persson K. A., Ceder G. (2015): Nucleation of metastable aragonite CaCO₃ in seawater, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **112** (11), 3199.

- Svensson P. D., Hansen S. (2013): Combined salt and temperature impact on montmorillonite hydration, *Clays and Clay Minerals*, **61**, 328-341.
- Tester C. C., Aloni S., Gilber B., Banfield J. F. (2006): Short- and long-range attractive forces that influence the structure of montmorillonite osmotic hydrates, *Langmuir*, **32** (46), 12039–12046.
- Tobler D. J., Rodriguez-Blanco J. D., Sørensen O., Stipp S. L. S., Dideriksen K. (2016): The effect of pH on amorphous calcium carbonate (ACC) structure and transformation, *Crystal Growth & Design*, **16** (8), 4500-4508.
- Tompa É., Nyirő-Kósa I., Rostási Á., Cserny T., Pósfai M. (2014): Distribution and composition of Mg-calcite and dolomite in the water and sediments of Lake Balaton, *Central European Geology*, **57** (2), 113-136.
- van Lilith Y., Warthmann R., Vasconcelos C., Mckenzie J. A. (2003): Sulphate-reducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation, *Geobiology*, **1** (1), 71-79.
- Verch A., Antonietti M., Cölfen H. (2012): Mixed calcium-magnesium pre-nucleation clusters enrich calcium, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **227** (11), 718-722.
- Volmer M., Weber A. Z. (1926): Nucleus Formation in Supersaturated Systems, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **119**, 277-301.
- Wallace A. F., Hedges L. O., Fernandez-Martinez A., Raitieri P., Gale J. D., Waychunas G. A., Whitlam S., Banfield J. F., De Yoreo J. J. (2013): Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO₃ solutions, *Science*, **341**, 885-889.
- Warren J. (2000): Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations, *Earth-Sciences Reviews*, **52** (1-3), 1-81.
- Wehrmeister U., Jacob D. E., Soldati A. L., Loges N., Hager T., Hofmeister W. (2011): Amorphous, nanocrystalline and crystalline calcium carbonates in biological materials, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42** (5), 926-935.
- Wenk H. R., Meisheng H., Lindsey T., Morris J. W. (1991): Superstructures in ankerite and calcite, *Physics and Chemistry of Minerals*, **17**, 527-539.
- Whittaker M. L., Lammers L. N., Carrero S., Gilbert B., Banfield J. F. (2019): Ion exchange selectivity in clay is controlled by nanoscale chemical–mechanical coupling, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **116** (44), 22052-22057.
- Whittaker M. L., Lammers L. N., Tournassat C., Gilbert B. (2022): Smectite phase separation is driven by emergent interfacial dynamics, *arXiv preprint*, arXiv:2203.10129
- Xu H., Zhou M., Fang Y., Teng H. H. (2018): Effect of mica and hematite (001) surfaces on the precipitation of calcite, *Minerals*, **8**, 17.
- Xu J., Yan C., Zhang F., Konishi H., Xu H., Teng H. (2013): Testing the cation-hydration effect on the crystallization of Ca–Mg–CO₃ systems, *Proceedings of National Academy Of Science of the United States of America*, **110** (44), 17750-17755.
- Xu N., Chen M., Zhou K., Wang Y., Yin H., Chen Z. (2014): Retention of phosphorus on calcite and dolomite: speciation and modeling, *RSC Advances*, **4**, 35205-35214.
- Yec C. C., Zeng H. C. (2014): Synthesis of complex nanomaterials via Ostwald ripening, *Journal of Material Chemistry*, **A2**, 4843-4851.
- Zeng H. C. (2007): Ostwald ripening: a synthetic approach for hollow nanomaterials, *Current Nanoscience*, **3**, 177-181.
- Zhang F., Xu H., Konishi H., Roden E. F. (2010): A relationship between d_{104} value and composition in the calcite-disordered dolomite solid-solution series, *American Mineralogist*, **95**, 1650–1656.

- Zhu G., Sushko M. L., Loring J. S., Legg B. A., Song M., Soltis J. A., Huang X., Rosso K. M., De Yoreo J. J. (2021): Self-similar mesocrystals form via interface-driven nucleation and assembly, *Nature*, **590**, 416-422.
- Zou Z., Bertinetti L., Politi Y., Jensen A. C. S., Weiner S., Addadi L., Fratzl P., Habraken W. J. E. M. (2015): Opposite particle size effect on amorphous calcium carbonate crystallization in water and during heating in Air, *Chemistry Of Materials*, **27** (12), 4237-4246.
- Zou Z., Xie J., Macías-Sánchez E., Fu Z. (2020): Nonclassical crystallization of amorphous calcium carbonate in the presence of phosphate ions, *Crystal Growth & Design*, **21**, 414-423.
- Zsirka B. (2017): Kaolinit-csoportba tartozó agyagásványok nanostruktúráinak előállítás, szerkezeti és felületi jellemzésük (Doktori (PhD) Értekezés) pp. 34-63.
- Zsirka B., Horváth E., Makó É., Kurdi R., Kristóf J. (2015) Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order. *Clay Minerals*, **50**, 329-340.

13. Köszönetnyilvánítás

Bár egy doktori disszertációban a szerző törekszik azt bemutatni, hogy milyen munkát végzett a kutatói pályájának első éveiben, a bemutatott munka azonban sosem egy ember munkája. Éppen ezért szeretném köszönetemet kifejezni mindenkinek, aki a kutatásom elvégzéséhez bármilyen formában hozzájárult.

Elsősorban szeretném megköszönni témavezetőm, *Dr. Pósfai Mihály* segítségét, támogatását, a belém fektetett idejét és energiáját. Köszönettel tartozom neki nem csak a támogatásáért és a mérhetetlen mennyiségű szakmai ismeretért, amit átadott, de azokért az elévülhetetlen emberi értékekért is, amiket a mindennapok során közvetített.

Köszönettel tartozom *Dr. Dódy Istvánnak* és *Pekker Péternek*, hogy a transzmissziós elektronmikroszkópia elméleti és gyakorlati alapjaival megismertettek, hogy a műszer kezelésének rengeteg fortélyát átadták.

Köszönöm *Dr. Horváth Ottónak*, a Pannon Egyetem Kémia és Környezettudományi Doktori Iskola vezetőjének, *Dr. Vonderviszt Ferencnek*, A Pannon Egyetem Bio-Nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Kutatóintézet igazgatójának, valamint *Dr. Gelencsér Andrásnak*, a Pannon Egyetem Rektorának és az Éghajlatváltozás Nemzeti Labor vezetőjének, hogy doktori programomat támogatták.

Köszönöm *Dr. Németh Péternek*, *Dr. Lucian Staicunak* és *Dr. Farsang Istvánnak*, hogy munkámnak bizalmat szavaztak, és lehetővé tették, hogy a kutatási témámtól eltérő kutatásokban is részt vehessek. Köszönöm *Dr. Istvánovics Verának* és *Dr. Németh Péternek*, hogy meglátásaikkal segítették a munkámat.

Köszönöm a Nanolab egykori és jelenlegi munkatársainak, *Dr. Nyirő-Kósa Ilonának*, *Dr. Kakasi Baláznak*, *Horváthné-Deák Emesének*, *Pekkerné Menyhárt Adriennek*, *Békéssy Zsófiának*, *Rácz Kornélnak* és *Kövér Reginának*, valamint *Dr. Jancsek-Thuróczy Beatrixnak* és *Dr. Tóth Ádámnak* az MTA Levegőkémiai Munkacsoport munkatársainak, hogy bármely, a mindennapok során felmerülő problémám megoldásában készséggel segítettek.

Köszönöm családomnak, hogy mindig mellettem álltak, odaadóan támogattak, az elmélyült munkához megfelelő környezetet biztosítottak, és hogy elfogadták, hogy a kutatási munkában a munkaidő olykor nehezen értelmezhető fogalom.

Továbbá köszönöm barátaimnak, hogy a „Na, mikor leszel már doktor?” kérdéseikkel motiváltak.