

OTKA zárójelentés PD101683

Kvantitatív infravörös protokoll kidolgozása

Gyengített teljes reflexiós Fourier-transzformációs infravörös (FTIR ATR) protokoll üledékek elemzéséhez

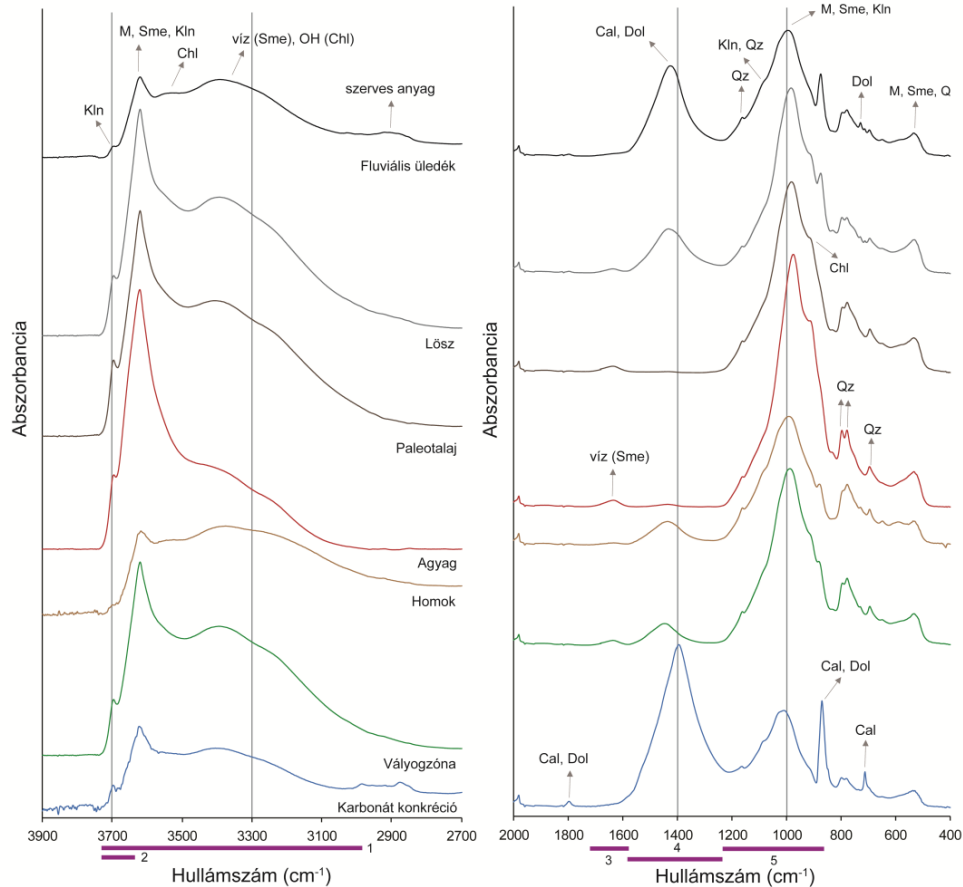
A kulcsi üledékek FTIR-ATR vizsgálatának az eredményeit **1 referált SCI szakcikkben** jelentettük meg (**Udvardi et al., 2014**), amelyben az **OTKA ösztöndíjas felelős, második szerző**. Az alábbiakban ezen munka alapján csak a legfontosabb megállapításokat összegezzük, több mint 50 minta vizsgálata alapján. Az FTIR ATR technika lényege, hogy az ATR kristállyal érintkezésbe hozott minta (esetünkben üledékek ásványai) az ATR kristály felületén létrejövő, és mintába behatoló evanescens sugárzásból elnyelés történik, amelynek hullámszáma specifikus az elnyelést okozó komponensre, valamint az abszorpciós sáv(ok) integrált területe (általában) arányos az adott komponens koncentrációjával. Mivel az evanescens sugárzás maximum néhány μm mélységben hatol be a mintába, ezért az abszorbancia elég gyenge ahhoz, hogy a Lambert-Beer törvény érvényesüljön, azaz az abszorbancia egyenesen arányosan változzon az ásvány koncentrációjával (azaz annak a felületnek a részarányával, amelyen keresztül az adott ásvány érintkezésben van az ATR kristállyal).

Az ásványok azonosításához a $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban felvett IR spektrumokat használtuk. Az azonosítás ebben a régióban elsősorban a vegyértékrezgések segítségével történik. A legjelentősebb abszorpciós tartomány a Si-O és Al-O kötéseknek megfelelő $700\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartomány. Itt fordulnak elő a mintában található szilikátok infravörös sávjai (**1. ábra**). A tetraédes és az oktaédes rétegből származó kation-oxigén vegyértékrezgéseik jellemzően kisebb ($600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), míg a vízhez és hidroxilhoz kapcsolódó vegyértékrezgéseik nagyobb hullámszámoknál ($3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$) jelentkeznek. Általában kisebb hullámszám-tartományban jelentkeznek a vas-oxidok rezgései is (a tiszta Fe_2O_3 sávjai $523, 465$ és 423 cm^{-1} -nél vannak), kis mennyiségben nem mutathatók ki (pl. goethit) közvetlenül. Az adszorbeált és rétegeközi víz deformációs rezgése jellemzően 1600 cm^{-1} -nél fordul elő. A $1400\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ között a CO_3^{2-} csoport elnyelési sávjai találhatóak. Ebben a sáv tartományban azonosíthatók a karbonátásványok. Az $1800\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ közötti tartomány nem értékelhető a gyémánt ATR optikai elem elnyelése miatt. Ebben a tartományban általában ásványokra jellemző szignifikáns sávok nem jelentkeznek, így ez a kiértékelést nem befolyásolja. A másik jellegzetes hullámszám-tartomány $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ között található, amelyben az OH-csoportokra jellemző abszorpciós sávok foglalnak helyet. A sáv szélessége változó, és az egyes OH-sávok maximumában beálló pozícióváltozás az OH-kötésekben mutatkozó különbségekre hívja fel a figyelmet. Ennek megfelelően a mintában lévő kaolinit, klorit, csillám, valamint a kis hőmérsékletű hevítés után is vizet tartalmazó szmektit infravörös elnyelése is ebben a tartományban jelenik meg.

Az egyes mintacsoportok infravörös spektrumain bemutatott karakterisztikus tartományokban a sávok maximuma és relatív viszonya alapján azonosítható fázisok a kvarc, kalcit, dolomit, 10 Å-ös rétegszilikátok, klorit, kaolinit és szmektit (**1. ábra**). Az észlelt fázisokat a röntgen-pordiffrakciós eredmények és az irodalomban fellelhető

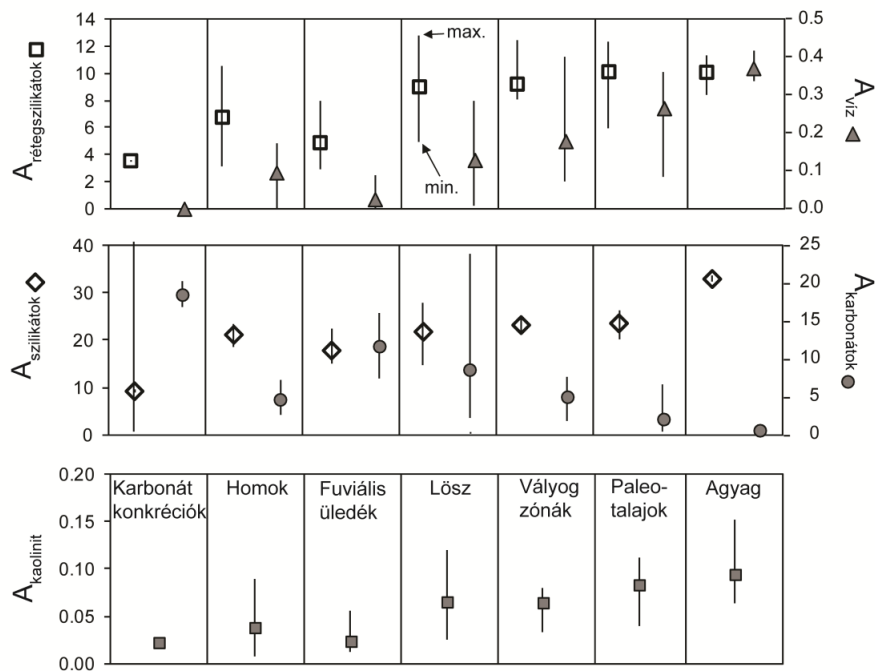
ásványspektrumok is megerősítik. Ezek az ásványok minden minta spektrumában azonosíthatók, különbségeket elsősorban az infravörös sávok intenzitásában és alakjában tapasztaltunk. A kaolinit, amely a röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok alapján a minták teljes ásványos összetételének nyomnyi mennyiségben előforduló alkotója, mindegyik mintában mérhető intenzitással jelenik meg. Kis mennyiségben a fúrások felső szakaszán, a fluviális üledékminták esetében szerves anyag is megjelenik az infravörös spektrumon. Az asszignációk alapján egy-egy ásványcsoportot jellemző, karakterisztikus infravörös sávterületek ($A_{\text{rétegszilikátok}}$, $A_{\text{szilikátok}}$, $A_{\text{karbonátok}}$, A_{kaolinit} , $A_{\text{víz}}$) az egyes mintacsoportokban eltérő átlagértékekkel rendelkeznek (**2. és 3. ábra**). Megfigyelhető, hogy a $A_{\text{rétegszilikátok}}$, $A_{\text{szilikátok}}$, $A_{\text{karbonátok}}$, A_{kaolinit} , $A_{\text{víz}}$ sávterületek a karbonát konkréció, lösz és fluviális üledék típusoktól a mállottabb üledékek (vályogzónából vett minták, paleotalajok, vörös-vörösesbarna agyag) felé haladva nagyobb átlagos értéket vesznek fel, míg a $A_{\text{karbonátok}}$ sávterület esetén ezzel ellentétes lefutást tapasztalunk. Az egyes üledéktípusok infravörös spektrumában a vizsgált sávterületek közül szélesebb tartományban a $A_{\text{szilikátok}}$ és a $A_{\text{karbonátok}}$ sávterületének nagysága változik, miközben egy-egy mintacsoporton belül kisebb mindkét sávterület változása. Ezáltal ellentétes irányú változásuk jól jellemzi az egyes üledéktípusokat. Ezért a két sávterület aránya segítséget nyújthat az adott üledékcsoportok elkülönítéséhez. Az egyes üledéktípusokat összehasonlítva, a $A_{\text{víz}}$ és a $A_{\text{karbonátok}}$ sávterületének aránya is jellegzetes, azonban a $A_{\text{víz}}$ sávterületének nagyobb a változékonysága egy-egy mintacsoporton belül a $A_{\text{szilikátok}}$ és a $A_{\text{karbonátok}}$ sávterületéhez képest. Ha az A_{kaolinit} sávterületének nagyságát a sávterület-arányokkal együtt vizsgáljuk, megfigyelhető, hogy a rétegszilikátot (elsősorban szemektitet) nagyobb mennyiségben tartalmazó paleotalaj és vörös-vörösesbarna agyagminták élesen elkülönülnek. A módszer ezért alkalmas lehet különböző mállottsági fokú üledékek hatékony elkülönítésére (**3. ábra**).

Néhány agyagásványokban gazdag üledék esetében tapasztaltuk, hogy a röntgen eredményekkel való összevetésből származó trendtől lényegesen alacsonyabb abszorbanciát (integrált terület $A_{\text{szilikátok}}$) tapasztalunk. Ez arra utal, hogy az abszorbancia nem változik arányosan az adott ásvány mennyiségével, azaz a Beer-Lambert összefüggés nem működik. Ezen minták esetében a szemcseméret eloszlás azt mutatta, hogy igen jelentős a 2 μm alatti frakció részaránya. Ez azt jelenti, hogy a szemcseméret már nagyjából az evaneszcens sugárzás behatolási mélységének tartományába esik. Azaz az evaneszcens sugárzás nem tud a teljes, elméletileg maximálisan lehetséges úthossznak megfelelően terjedni a mintában. Ennek megfelelően, ha feltételezzük, hogy az adott kis szemcseméretű ásvány ugyanakkora felületen keresztül is van érintkezésben az ATR kristállyal, amint a szemcseméret a behatolási mélység alá csökken, az abszorbancia erőssége elkezd csökkenni anélkül, hogy az érintkezésben lévő felület nagysága változna. Ez arra utal, hogy ahhoz, hogy a mennyiségi meghatározás megbízható maradjon (a röntgen eredményekkel egyébként általában mutatott lineáris trendtől ne legyen eltérés), az elemzett szemcsék nagyságának ideális esetben a behatolási mélységnél nagyobbak kell lennie.

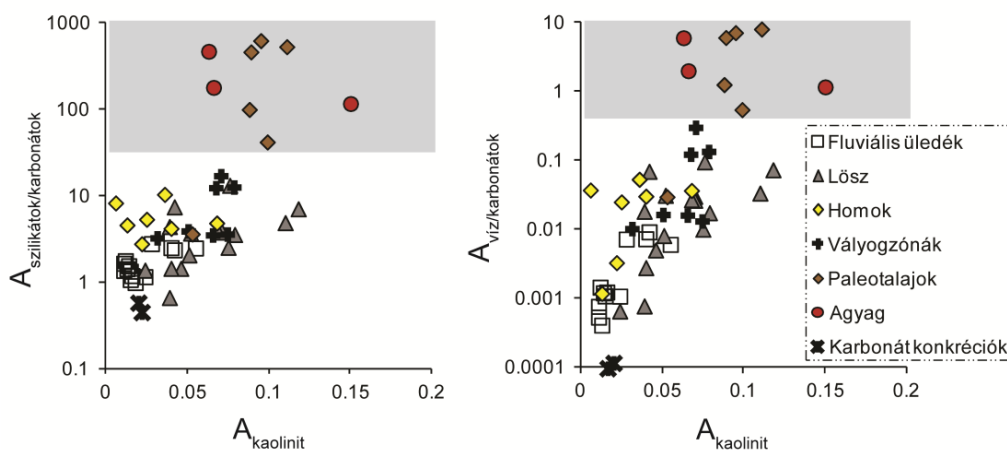


1. ábra Különböző üledéktípusok jellegzetes FTIR-ATR infravörös spektruma és az azonosítható fázisok. A számozott vonalak az integrált sávterületek ásványokhoz való hozzárendelését és hullámszám tartományát jelölik: 1: $A_{\text{rétegszilikátok}}$: $3000\text{--}3740\text{ cm}^{-1}$, 2: $A_{\text{kaolinít}}$: egyedi tartomány, 3: $A_{\text{víz}}$: $1585\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$, 4: $A_{\text{karbonátok}}$: $1235\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$, 5: $A_{\text{szilikátok}}$: $825\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$.

Kln=kaolinít, M=muszkovit, Sme=szmektit, Chl=klorit, Cal=kalcit, Dol=dolomit, Qz=kvarc



2. ábra Az infravörös sávterületek változékonysága az üledékekben; (sávterületek: $A_{\text{rétegszilikátok}}$: $3000\text{--}3740\text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{víz}}$: $1585\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{karbonátok}}$: $1235\text{--}1585\text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{szilikátok}}$: $825\text{--}1235\text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{kaolinít}}$: egyedi tartomány).



3. **ábra** A karakterisztikus infravörös sávterületek aránya ($A_{\text{szilikátok/karbonátok}}$ $A_{\text{víz/karbonátok}}$) a kaolinit sávterületének (A_{kaolinit}) függvényében. A nagyobb rétegszilikát (szmektit) tartalmú agyag és paleotalaj üledékek elkülönülnek a többi vizsgált üledéktípustól.

Transzmissziós mikro-FTIR protokoll kidolgozása

A Pakisztáni olivin sztenderd (POS) segítségével kidolgoztunk egy mérés technikai protokollt, amelynek felhasználásával a jövőben remélhetőleg egységesíthető a névlegesen vízmentes ásványok (NVÁk) infravörös spektrumának kiértékelése a szerkezeti hidroxil tartalomra vonatkozólag. A vizsgálatok során a POS sztenderd orientálatlan duplán polírozott szemcséit vizsgáltuk transzmissziós mikro-ATR technikával. Az eljárás lényege, hogy a metszeteket infravörös mikroszkóp segítségével vizsgáljuk áteső fényben. Az eredményeket **3 nemzetközi konferencián** (EMC², EGU és 3rd Central-European Mineralogical Conference) mutattuk be **poszter** formájában és egy **meghívott szemináriumot tartottam a zürich-i ETH-n** 2013. 11. 21.-én: „Quantitative infrared spectrometry in Earth Sciences: the role of „water”” címmel. Mivel ezen protokoll közzétevése még nem történt meg, így ezekről az eredményekről viszonylag részletesebben számolok be. A protokoll kidolgozása során és annak részbeni felhasználásával **2 SCI publikáció** is született (Xia et al., 2013; Ingrin et al., 2014), amelyeket csak kivonatossan ismertetek.

A POS egy nemzetközi viszonylatban is jól ismert olivin, hiszen több publikáció is részletesen ismertette összetételét és infravörös jellegzetességeit (Kovács et al., 2008; Gose et al., 2008; Ingrin et al., 2014), így ideális választás, hogy egy nemzetközi kvantitatív kiértékelési protokoll ezen ásvány felhasználásával kerüljön kidolgozásra.

Először az ásvány egy kiválasztott szemcséjét vizsgáltuk a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézetben (BSZKI) eltérő leolvasási (scan) számmal és spektrális felbontással, annak céljából, hogy meghatároztuk a mérésekhez az ideális felbontást (4 cm^{-1}) a leolvasások számát (256). Ezek a paraméterek optimális kompromisszumnak tekinthetők a spektrum minősége és a méréshez szükséges idő között. A mérési idő ugyanis felbontás javulásával és a leolvasások számának növekedésével párhuzamosan is növekszik. A felbontás növelése azonban NVÁk esetében szükségszerűtlen, hiszen csupán kivételes esetben találkozunk a szerves kémiában megszokott igen kis félértékszélességű (néhány cm^{-1}) elnyelési sávokkal. A jel/zaj arány is mérések számának négyzetgyökének arányában javul, így magasabb leolvasási

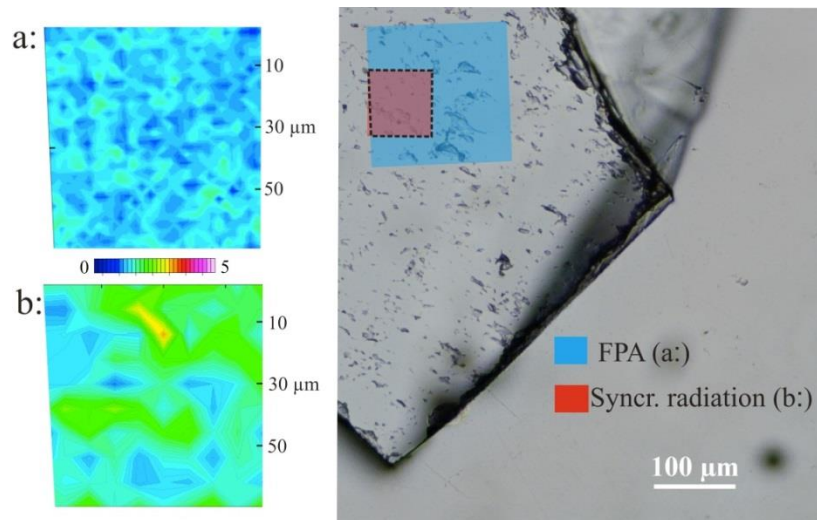
számok esetében a minőség javulása már nem olyan mértékű, amit az elemzésre fordított idő többlet indokolna.

A kiválasztott szemcsének ugyanazon részét 30 alkalommal elemeztük egymást követően a precizitás meghatározása céljából. A spektrumok abszorbanciájában tapasztalható eltérés nem haladta meg az 1% ami azt jelenti, hogy a mérések igen jól reprodukálhatóak.

Szintén a POS néhány kristályáról készítettünk nagyfelbontású szinkrotron (ELETTRA, Trieszt) és FPA („focal plane array” ~fokális sík tartomány; University of Innsbruck) hiperspektrális felvételeket, abból a célból, hogy vizsgáljuk, hogy jelen vannak-e kis léptékű inhomogenitások a POS kristályaiban. A vizsgálati eredményeket a **4. ábrán** mutatjuk be, ahol pirossal és kékkel jelöltük be sorrendben az FPA és a szinkrotron sugárzás által is vizsgált területet. Az **4a** és **4b ábrákon** a különböző módszerekkel készült hiperspektrális képek láthatóak. A képek egyedi mérési pixelekből mért integrált abszorbanciák interpolációja segítségével készültek. A szinkrotron sugárzás esetében a jel egyenként 8*8 μm -es pixelekből származott, amelyek egy 10*11-es mátrixban voltak elrendezve, így a hiperspektrális kép alapját összesen 110 adatpont jelentette. Az FPA kép esetében ennél lényegesen részletesebb, 64*64 pixelt tartalmazó mátrix állt rendelkezésre, ahol a pixelek egyenkénti él hossza $\sim 2 \mu\text{m}$ volt. Azaz FPA képek elvileg lényegesen részletesebb képet adnak, azonban a $\sim 2 \mu\text{m}$ nem a valós felbontást jelöli (ami egyébként is az elméleti maximumhoz közel áll), hanem egy névlegesen felbontás, hiszen a mikro-FTIR mérések esetében a sugárzás kúppalást mentén terjed, azaz csak a fókuszpont szűk környezetében igaz ez a felbontás, azonban a fókuszponttól távolodva a minta vastagságával arányosan egyre nagyobb kiterjedésű területről érkezik információ. Az FPA esetében ráadásul az egységnyi detektor felületre jutó jel is kisebb, nemcsak a pixelek kisebb névleges mérete (az FPA-nál ez $\sim 2 \mu\text{m}$, míg a szinkrotron esetében $\sim 8 \mu\text{m}$) hanem abból adódóan is, hogy a szinkrotron jel intenzitása általában egy nagyságrenddel meghaladja az FPA esetében használt Globar forrás intenzitását. A mérési helyek illesztésekor a mérések előtt készült látható fényben készült fényképfelvételeket használtuk, amelyeken pontosan bejelölésre kerültek a mérési helyek.

Érdekes, hogy bár a két kép (**4a** és **4b ábra**) átlagos integrált abszorbancia értékei nagyjából megegyeznek, mindkét képen 5-10 μm kiterjedésű heterogenitások észlelhetők. Ezek a heterogenitások a két felvételen nem igazán esnek egybe. Ez valószínűleg betudható a különböző analitikai módszerek eltérő felbontásának és jelerősségének. A felvételen azonban látható, hogy a vizsgált szemcse felülete nem tökéletesen polírozott, amelyen kisebb egyenetlenségek előfordulhatnak, amelyek a szóródási veszteségen keresztül az abszorbancia értékeket is módosíthatják. Az optikai képpel való összevetés azonban nem utal egyik hiperspektrális kép esetében sem az egyenetlenségek helyzete és az abszorbanciákban jelentkező változás közötti összefüggésre. Így, valószínűbb magyarázatnak tűnik, hogy a POS-ban jelen lehetnek igen kis kiterjedésű inhomogenitások. Mivel azonban a rutinszerűen végzett transzmissziós mikro-FTIR mérések általában 50*50 μm -nél nagyobb apertúrával készülnek, eddig észrevétlenek maradtak és feltehetően nem befolyásolják jelentősen a mennyiségi eredményeket, hiszen az egy nagyságrenddel nagyobb léptékű megmintázás miatt szinte teljesen kiátlagolódnak. Ezen esetleges inhomogenitások vizsgálata azonban mindenképpen indokolt lehet a szerkezeti hidroxil helyettesítések eloszlásának megismerése

szempontjából, mert a jelenleg uralkodó nézet szerint a szerkezeti hidroxilok eloszlása rendszerint homogénnek a NVÁk-ban.



4. ábra A POS egyik szemcséjének mikroszkópi felvétele áteső fényben feltüntetve rajta az FPA és a szinkrotonos infravörös mérések helyeit is. Az **a**) ábrán az FPA, míg **b**) ábrán a szinkrotonos hiperspektrális felvétel látható. A skála az integrált abszorbancia változását mutatja be.

A következő lépésben a POS 23 orientálatlan szemcséjét vizsgáltuk 9 különböző laboratóriumban, 6 országban és 10 különböző műszeren nem poláros sugárzás felhasználásával.

- 1) Australian National University, Research School of Earth Sciences, Canberra, Ausztrália (Bruker FS27 és A590 mikroszkóp), 2008
- 2) Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet, Budapest (Bruker Vertex 70 spektrométer és Hyperion 1000 mikroszkóp), 2010
- 3) Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Budapest (Varian spektrométerek és UMA500 illetve 600 mikroszkópok), 2010
- 4) Magyar Tudományos Akadémia, Wigner Fizikai Kutatóközpont, Budapest (Bruker Tensor 37 spektrométer és A590-es mikroszkóp), 2013
- 5) University of Innsbruck, Faculty of Geo- and Atmospheric Sciences, Innsbruck, Ausztria (Bruker Vertex 70 spektrométer és Hyperion 3000 mikroszkóp), 2012
- 6) University of Lille1, Laboratory for Spectrochemical Infrared and Raman, Lille, Franciaország (Bruker Vertex 70 spektrométer és Hyperion 3000 mikroszkóp), 2012
- 7) CNRS, Observatoire Midi-Pyrénées, Toulouse, Franciaország (Nicolet spektrométer és Continuum mikroszkóp), 2010
- 8) University of Science and Technology, Hefei, Kína (Nicolet spektrométer és Continuum mikroszkóp), 2011
- 9) ELETTRA, Trieste, Olaszország (Bruker Vertex 70 spektrométer szinkroton forrással és Hyperion2000 mikroszkóp), 2012

A vizsgálatok során a 23 orientálatlan kristály spektrumaihoz tartozó integrált területeknek az átlagát - valójában annak háromszorosát, ugyanis statisztikailag ez a jó közelítése a teljes poláros integrált abszorbanciának (Kovács et al., 2008; Sambridge et al., 2008) - hasonlítottuk

össze. Az eredmények azt mutatták, hogy a cm-re normalizált, az előző módon számított integrált abszorbancia 118 és 132 között változik. Ez arra utal, hogy a különböző laborokban és műszereken végzett mérési eredmények 10%-on belül összevethetőek. Ez azt jelenti, hogy a különböző laborokban végzett elemzések alapvetően jól összehasonlíthatóak és sem a különböző műszerek, sem az esetlegesen eltérő labor környezet nem okoz jelentős szisztematikus különbséget az eredményekben. Azaz, a mikro-FTIR módszerrel kapott eredmények, amennyiben az egyéb kiértékelési paraméterek identikusak, nem térnek el jelentősen függetlenül a műszertől és a laboratóriumtól.

Az előkészítés alatt álló kiértékelési protokoll alapvetően két fontos műveletre vonatkozóan tesz javaslatot: 1) hogyan történjen a teljes poláros integrált abszorbancia meghatározása (A_{tot}); 2) és, hogy az A_{tot} értéket milyen kalibrációs eljárás segítségével konvertáljuk abszolút koncentrációvá (ppm m/m%).

A tapasztalat azt mutatja, hogy a legpontosabb eljárás az, hogy a kristályok orientált metszetein, a fő kristálytani irányokkal párhuzamosan polarizált infravörös felvételeket készítünk, majd ezek integrált területét alapvetően a 3000-3800 cm^{-1} tartományban meghatározzuk, majd összegezzük (Libowitzky és Rossman, 1996). Ez az eljárás azonban nem kivitelezhető azokban az esetekben, amikor az ásvány igen kis szemcseméretű és orientált metszetek elkészítése nem lehetséges. Ezt a pontos meghatározási eljárást helyettesítheti, ha orientálatlan szemcséken nem poláros infravörös fényel végzünk méréseket, majd ezen spektrumok integrált területeinek átlagát vesszük. Statisztikai szempontból ezen átlag háromszorosa jó közelítése az előzőekben ismertetett teljes poláros abszorbanciának. Ahhoz, hogy ez a módszer minél pontosabb becslést adjon a figyelembe vett abszorbancia sávok lineáris abszorbanciájának (sávmagasságának) 0.15-nél kisebbnek kell lennie, valamint minél nagyobb számú orientálatlan szemcse elemzésére van szükség. A tapasztalat azt mutatja, hogy még a leganizotrópabb ásványok esetében is 5 mérés már kielégítő pontosságot szolgáltat, 10-nél több orientálatlan kristály pedig igen jó közelítést adhatja a poláros fényel meghatározott teljes abszorbanciának (Sambridge et al., 2008).

A teljes poláros abszorbancia meghatározásának kellően pontos és mégis praktikus módszertanát dolgoztuk ki egyik tanulmányunkban (Xia et al., 2013). Ebben az esetben azt vizsgáltuk, hogy mennyire pontosan tudjuk a teljes poláros abszorbanciát becsülni amennyiben csak kisszámú (akár 1) nem poláros mérésre van lehetőségünk klinopiroxén fenokristályokon. Az eredmények arra utaltak, hogy amennyiben a klinopiroxének spektruma hasonló a PMR53-as sztenderdéhez (Bell et al., 1995), akkor a becslés maximális hibája nem haladja meg a 20%-ot, feltételezve, hogy a nem poláros abszorbancia 0.15 alatti és a „víz” eloszlása homogén az adott szemcsében. A kiértékelési protokoll és a PULI-ban lévő spektrumok segítettek a Rosenthal et al. (2014) kézirat elkészítésében, amelyben az eklogitok olvadása során felszabaduló olvadék „víztartalmát” valamint a NVÁk víztartalma közötti összefüggést vizsgáltuk.

A kézirat elkészítése során és a pályázat futamideje alatt napvilágot láttak olyan újabb eredmények, amelyek a tartalom kiegészítését teszik szükségessé. Withers (2013) egy új eljárást ismertetett, amely segítségével orientálatlan szemcséken poláros fényel készített spektrumokból lehetséges statisztikus mennyiségi kiértékelés a transzmittancia értékek figyelembevételével. A tanulmány szerint a Kovács et al. (2008)-ban a nem poláros

abszorbancia számításához használt matematikai képlet (alább), jelentős abszorbancia és anizotrópia esetében nem érvényes.

$$A(\Theta)_{\text{unpol}} = \int_0^{2\pi} -\log(T_{\text{max}}\cos^2(\Theta) + T_{\text{min}}\sin^2(\Theta))$$

A szerző azonban erre vonatkozólag csak elméleti levezetéseket közöl mért adatokat nem. Ennek pótlása és empirikus alapokra helyezése céljából egy igen vastag (~ 1 cm) c-tengellyel párhuzamos kalcit metszet mérésére fogunk sort keríteni, ugyanis ez egy extrém módon anizotróp metszet. Amikor a polarizáció iránya a síkban párhuzamos a c-tengellyel, akkor nem tapasztalunk abszorbanciát, amikor arra merőleges akkor pedig igen. Ebben a metszetben nem poláros fényrel méréseket végezve lehetővé válik annak meghatározása, hogy a fenti egyenlet valóban helyes-e. Withers (2013) és Libowitzky és Rossman (1996) szerint ugyanis a lineáris nem poláros abszorbancia nem lehet nagyobb 0,333-nál, azaz a beérkező intenzitás 50%-a mindenképpen átmegy egy olyan elméleti kristályon is ahol a vastagság végtelen, az anizotrópia pedig maximális (azaz a fő abszorbancia irányok egyikében van, a másokban nincsen elnyelés). Ez az eset tulajdonképpen felfogható egy ideális polarizátornak is. Amennyiben sikerül 0,333-nál lényegesen nagyobb nem poláros lineáris abszorbanciát (sávmagasságot) mérnünk (és meg tudunk róla kétséget kizáróan győződni, hogy az eredményeinket semmilyen optikai műhatás nem terheli) akkor igazolni tudjuk a fenti egyenlet validitását mért adatokkal, ami Withers (2013)-ban és a Libowitzky és Rossman (1996)-ban is hiányzott. A mérések kivitelezését, azonban nehezíti, hogy azokat a spektrométer mintakamrájában kell elvégezni, ahol az elkészített orientált metszeteket megfelelő módon és orientációban kell rögzíteni az infravörös sugárzáshoz képest. A mintakamrában ugyanis nincsenek a mikro-FTIR vizsgálatok során a fény kúppalást menti terjedéséből fakadó zavaró hatások. Jelenleg ennek technikai kivitelezésén dolgozunk.

A fenti módon meghatározott teljes poláros abszorbancia értékeket kalibrációs faktorok vagy kioltási együtthatók segítségével számolunk át abszolút koncentrációvá. Az irodalomban eddig három különböző megközelítés látott napvilágot: 1) az ásvány-specifikus (Bell et al., 1995; 2003); 2) hullámszám-specifikus (Paterson, 1982; Libowitzky és Rossman, 1997) és 3) helyettesítés-specifikus kalibráció (Kovács et al., 2010; Balan et al., 2011).

Az ásvány-specifikus igen pontos eredményt tud adni, azonban csak olyan ásványok esetében alkalmazható megbízhatóan, amelyek spektruma identikus a sztenderdként használt ásványéval. Amely feltétel, figyelembe véve a spektrumok igen változatos jellegét, viszonylag ritkán áll csak fenn. Ennek ellenére a felhasználók előszeretettel alkalmazzák ezt a kalibrációt, még akkor is, hogyha az általuk vizsgált ásványok spektruma nyilvánvalóan eltér a sztenderdként használttól.

A hullámszám-specifikus kalibráció az előzővel szemben elvileg általánosan alkalmazható bármely ásványra a spektrum jellegétől függetlenül, hiszen minden egyes hullámszámhoz az annak megfelelő kalibrációs faktort/kioltási együtthatót rendelni hozzá. A kalibrációt azonban olyan ásványokon dolgozták ki, amelyekben a „víz” nem nyomnyi mennyiségben van jelen, mint az NVÁk-ban, hanem jelentős mennyiségben fordul elő (akár több m/m%). Ebből következően felmerül a kérdés, hogy az eredmények kiterjeszthetőek-e az NVÁk-ra jellemző alacsony koncentráció tartományra is? Mára már számos eredmény áll

rendelkezésre, amely rámutat, hogy ez az extrapoláció nem biztos, hogy minden esetben megtehető (Balan et al., 2011).

A helyettesítés specifikus kalibráció azt veszi figyelembe, hogy a szerkezeti hidroxil milyen kristálytani pozícióba épül be, és ezekhez specifikus kalibrációs faktorokat/kioltási együtthatókat rendel hozzá. A megközelítés hátránya az, hogy sok esetben a különböző helyettesítések nagyon hasonló hullámszámnál hoznak létre elnyelési sávokat, amelyek felbontása viszonylag nehézkes (Kovács et al., 2010). Ezen túlmenően az olivin kivételével a többi ásvány esetében az elnyelési sávok megbízható értelmezése még várat magára, azaz a kalibrációs faktorokat nem tudjuk, hogy pontosan melyik helyettesítéshez rendelhetjük hozzá.

A kiértékeléskor ezek alapján javasolt az ásvány- vagy helyettesítés-specifikus kalibrációk használata, amennyiben a spektrumok jellege megfelel a sztenderdnek és a helyettesítések megbízhatóan azonosíthatóak.

A pályázat futamideje alatt megjelentek olyan újabb eredmények, amelyek kétségbe vonják az előző ásvány-specifikus (Withers et al. 2012) és helyettesítés-specifikus kalibrációk (Mosenfelder et al., 2011; 2013a, 2013b) számszerű értékeit és azok alkalmazhatóságát. Ezen tanulmányok azonban viszonylag egyveretű spektrális tulajdonságú, és az összehasonlítás alapját képező ásványoktól eltérő spektrumú anyagokon (olivineken) készültek, azaz nem tekinthetők bizonyító erejűnek. **Ingrin et al. (2014)** tanulmánya (amelyben az OTKA ösztöndíjas is társszerző) rámutatott, hogy a Kovács et al. (2010)-ben az olivin tetraéderek vakanciáiban helyettesítő hidrogénekre meghatározott kalibrációs faktor valószínűleg felülbecsült, azonban jól használható a tetraéderekben található csatolt bór és hirogén helyettesítésben lévő hidrogén/"víz" mennyiségének meghatározására. A jövőben ezen új eredmények, beépítése és kritikai újraértékelése is fontos szerepet kap majd a kéziratban.

Pannon Uniform Lithospheric Infrared (PULI) spectral database

Az futamidő alatt sikerült az összes kitűzött digitalizációs feladatot megoldani és a spektrumokat rendszerezett módon feltölteni. Az adatbázisban jelenleg 2311 spektrum elektronikus változata érhető el. A spektrumok összefoglaló listáját az **1. táblázat** tartalmazza. Az eddig elérhető olivin, klio- és ortopiroxén, valamint gránát kategóriákon kívül a menüsört kiegészítettük talaj/üledék, agyagásvány, csont és borostyán kategóriákkal is. Így most már ezen ásványok/anyagok spektrumait is fel lehet tölteni az adatbázisba. Az adatbázis a puli.mfgi.hu linken keresztül elérhető.

Elkészült a felhasználókat kezelő új felület is, amelyen keresztül az adminisztrátor a felhasználók által feltöltött spektrumokat „lektorálni” tudja, majd engedélyezi azok adatbázisba kerülését és „online” elérhetőségét. A felhasználóknak a „my uploads” menüpont lehetőséget teremt rá, hogy spektrumaikat egyszerű, felhasználóbarát módon és gyorsan feltölthessék az adatbázisba. A legördülő menük segítségével gyorsan és szabályozott keretek között tudják megadni a spektrumok legfontosabb paramétereit, és amennyiben szükséges további többlet információkat tudnak megadni a „notes” opció alatt.

Kialakításra került a struktúra, amelynek segítségével a spektrumokhoz közzétani és geokémiai adatok rendelkezhetőek egy egységes formátumú táblázatos sablon segítségével. Az adatok feltöltése jelenleg folyamatban van, és az opció jelenleg még „online” üzemmódban nem elérhető de közeljövőben tervezzük elérhetővé tételét.

Az adatbázist több nemzetközi konferencián is bemutattuk (EGU, IMA2014). A GhoSST adatbázis üzemeltetőivel szóbeli megállapodást kötöttünk, hogy a 2 adatbázis egymást is népszerűsíteni fogja majd a jövőben.

1. táblázat A PULI adatbázisban jelenleg elérhető spektrumok száma

Típus	Ásvány	Spektrumok száma (db)
Természetes	agyagásvány	114
Természetes	klinopiroxén	372
Természetes	gránát	100
Természetes	olivin	474
Természetes	ortopiroxén	204
Természetes	talaj/üledék	44
Kísérleti	agyagásvány	9
Kísérleti	klinopiroxén	248
Kísérleti	gránát	49
Kísérleti	olivin	455
Kísérleti	ortopiroxén	242
	Σ	2311

Az egységes kiértékelési protokoll (lásd előző fejezet) segítségével folyamatban van természetes és kísérleti olivin spektrumok újra értékelése és az eredmények összevetése a publikációkban közzétett eredményekkel. A tervezettnél lassabb előrehaladást ebben a témában az okozta, hogy az eredetileg tervezettnél lényegesen nagyobb számú és több különböző ásvány spektrumainak digitalizálását, feltöltését, valamint geokémiai és kőzettani adatainak összegyűjtését és rendszerezését végeztük el. Ezen túlmenően a feldolgozás során több alkalommal tapasztaltuk, hogy az eredeti publikációkban a spektrumok dokumentáltsága hiányos, ugyanis nem mindig derül ki, hogy milyen sugárzással, milyen orientációjú és vastagságú metszeten készültek az infravörös spektrumok. Így az újraértékelésre alkalmas spektrumok száma lényegesen kisebb, mint az adatbázisban szereplőké.

A kísérleti olivinekhez készített PULI adatokat használtuk fel a **Green et al. (2014)** szakcikkben az kísérleti eredmények összevetéséhez irodalmi eredményekkel. Az összehasonlítás arra utalt, hogy nemcsak a mennyiségi kiértékelésben rejlt különbségek, hanem az eltérő kísérleti stratégiák vezettek oda, hogy viszonylag hasonló körülmények között a „víz” olivinben történő oldhatóságára vonatkozóan akár többszörös eltérés is mutatkozott. Amerikai kísérleti kőzettani iskolák (MIT, Minnesota, Carnegie Institute) ugyanis rendszerint több száz ppm „vizet” mutattak ki olivinben (Hauri et al., 2006; Hirschmann et al., 2009; Arida et al., 2012), míg saját kísérleti eredményeink ennél lényegesen kevesebbet (<100 ppm). Az eltérés abból adódhat, hogy a fenti kísérleti munkákban egyrészt nem törekedtek, hogy a földköpenyre jellemző fázis (olivin, piroxének és gránát vagy spinell) egyidejűleg jelen legyen, a kiindulási víztartalom rendszerint irreálisan magas volt ~10 m/m% ami lényegesen megnövelhette a „víz” aktivitását. Ebből adódóan az

olivinben is lényegesen magasabb víztartalmat mértek. Míg nem vitatjuk ezen tanulmányokban meghatározott koncentrációk pontosságát és megbízhatóságát, a különbség azonban mindenképpen felveti annak a fontosságát, hogy a kísérleteket olyan módon tervezzük meg, hogy azok a természetes viszonyok jó közelítései is legyenek. Lehet ugyanis pontos és precíz eredményeket kapni, amelyek azonban egyáltalán nem, vagy csak korlátozással alkalmazhatóak természetes rendszerekre.

Izotópos és infravörös mérések összehasonlítása piroxéneken

A mikro-FTIR és izotópos mérések közötti kapcsolatot vizsgáló kéziratot készítettünk 13 klinopiroxén-megakristály és 2 amfibol-klinopiroxenitből szeparált klinopiroxén-kristályok felhasználásával. Az eredményekből egy angol nyelvű kézirat elkészült (**Kovács et al., in prep**), ami jelenleg a társszerzőkkel történő egyeztetés fázisában van. Az alábbiakban a legfontosabb eredményeket összegezzük.

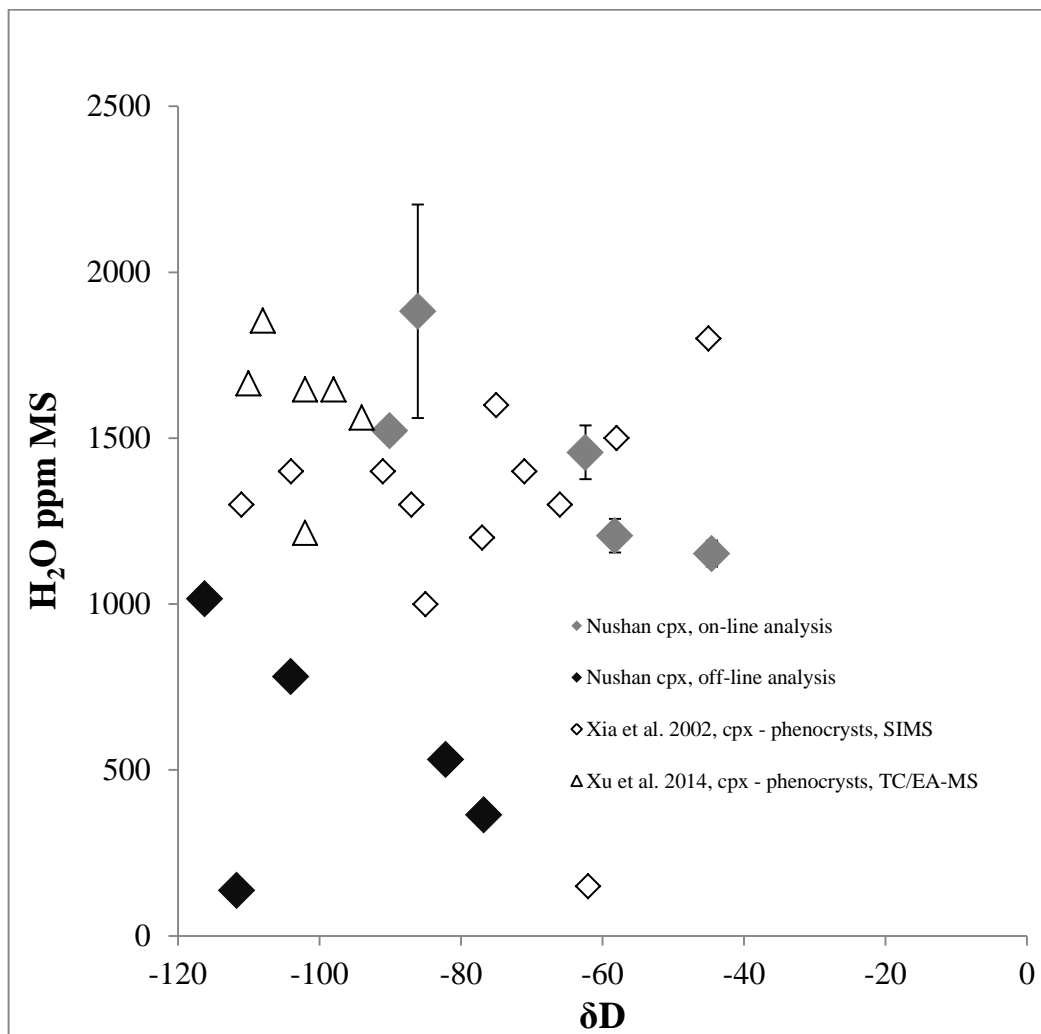
A vizsgálatok során 2 különböző hidrogénizotóp meghatározási módszert is alkalmaztunk. Az első esetben egy „off-line” vákuum extrakciós technikát használtunk 5, a kínai Nushanból származó klinopiroxén-megakristály esetében. Az eljárás lényege, hogy először néhány gramm mintát egy hegesztőpisztoly segítségével vákuum alatt, kvarc csőben kb. 1500 °C fokos hőmérsékletre hevítünk, amíg a klinopiroxén meg nem olvad, és ezt addig folytatjuk, míg az egész anyag egyenletesen olvadt állapotba nem kerül. Ez ideális esetben lehetőséget ad arra, hogy a klinopiroxén szerkezetében kötött összes hidrogén eltávozzon. A rendszerben jelen volt egy állandó 600 °C-on tartott CuO is, ami biztosította azt az oxigén atmoszférát, ami a keletkező összes hidrogént molekuláris vízzé konvertálja. Ezt követően a keletkező vizet egy „pyrex” csőben folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtöttük, amit lassan -80 °C-ra melegítettünk, hogy a keletkezett egyéb járulékos összetevőket elvezethessük. Ezt követően a felszabadított vizet 480 °C-on, cinkkel reagáltatva H₂-vá konvertáltunk. Ezt a hidrogént vezettük a tömegspektrométerbe (MS).

A másik eljárás esetében, amit hőhatásra történő égés elemáanalízisnek (TC/EA) nevezünk, a felszabaduló hidrogénkomponenseket közvetlenül a spektrométerbe vezetjük. A mérésekhez ugyanazt a Nushan-ból származó 5 mintát használtuk. Az eljárás során kb. 50 mg mintát mérünk be, amelyet ezüstpapírba csomagolva ejtünk egy szilikon üveghengerbe, amelyben a hőmérséklet 1500 °C körüli. A minta az ezüstpapírban kb. 2000 °C körüli hőmérsékleten ég el, felszabadítva a benne található komponenseket, amelyeket azután a tömegspektrométerbe (MS) vezetünk.

A mérések előtt a klinopiroxént mikro-FTIR analízisnek vetettük alá. A mérések technikai részletei Kovács et al. (2008)-ben találhatóak.

Az izotópos mérések eredményei arra utalnak, hogy az „on-line” TC/EA-MS eljárás megbízhatóbb eredményeket szolgáltat. Az eljárás ugyanis kevésbé negatív (deutériumban gazdagabb) δD értékeket ad és a mért össz-hidrogénkoncentráció (víz egyenértékben megadva) magasabb az „off-line” vákuum extrakciós eljáráshoz képest (**5. ábra**). Az eltérés oka az, hogy az „off-line” eljárás esetében sokkal nagyobb a bemért mintatömeg, és a hevítés során feltételezhető, hogy a hidrogén egy része visszamarad az ásványban, ami a mért alacsonyabb hidrogénkoncentrációban mutatkozik meg. Ezen túlmenően a hidrogén kinyerése során kézenfekvő, hogy először a könnyebb hidrogénizotópok (negatívabb δD értékűek)

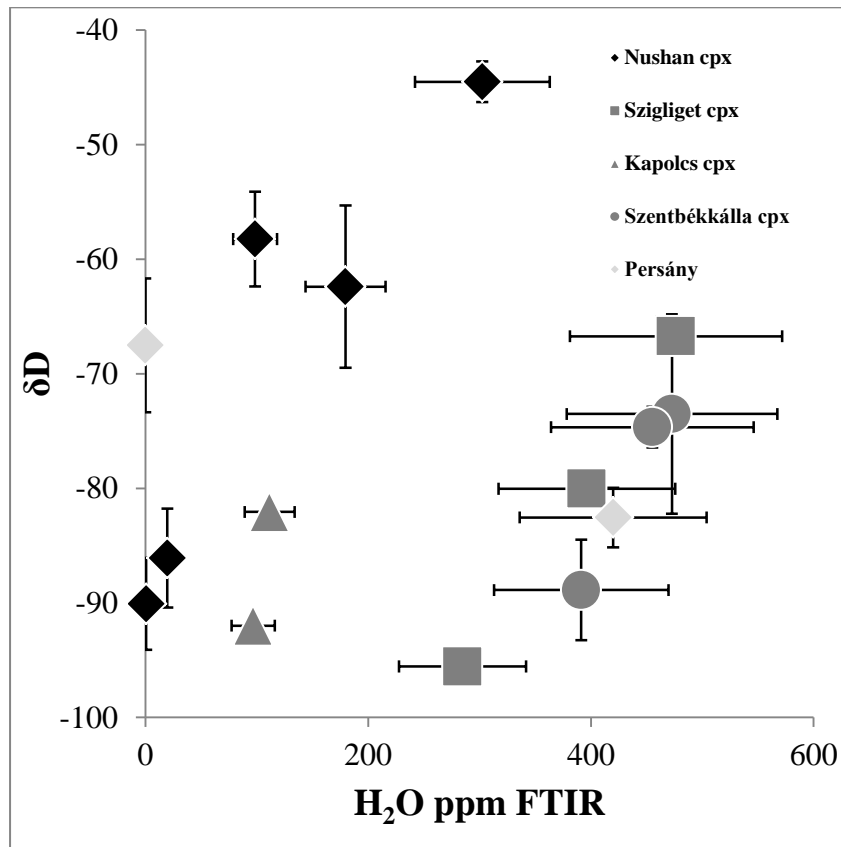
távoznak, míg a deutérium izotópok visszamaradnak az ásvány szerkezetében. Ennek megfelelően az „off-line” eljárással nyert értékek lényegesen negatívabbak, azaz könnyű hidrogénizotópban gazdagabbak. A párhuzamos mintákon végzett mérések eredményei tehát arra utalnak, hogy a TC/EA-MS technika alkalmasabb a névlegesen vízmentes ásványok, mint a klinopiroxén, hidrogéntartalmának és izotóp-összetételének meghatározására. Így további 10 klinopiroxén minta elemzésére ezt a technikát használtuk, majd az eredményt összevetettük a mikro-FTIR mérések eredményeivel.



5. ábra Az "off-line" és az "on-line" mérési technikák összevetése

Az eredmények arra utalnak, hogy a hidrogénizotóp-összetétel δD (-99‰ – -45‰) igen hasonló tartományban változik a klinopiroxének eredetétől függetlenül (6. ábra). Az össz-hidrogéntartalom (víz egyenértékben megadva) is viszonylag lehatárolt értékek között mozog (1150–2570 ppm). Ezzel szemben a szerkezeti hidroxil (OH^-), ami a klinopiroxének szerkezetébe épülő hidrogént jelenti, lényegesen kisebb koncentrációban van jelen (0–476 ppm). Ez arra utal, hogy a hidrogén egy igen jelentős része, feltehetően molekuláris víz formájában, nano-zárványokban lehet jelen. Érdekes ugyanakkor, hogy a klinopiroxének – az amfibol-klinopiroxenitből származó klinopiroxének kivételével – pozitív korrelációt mutatnak a szerkezeti hidroxil és a δD értékek között (6. ábra). Ez arra utal, hogy a szerkezeti hidroxil formájában jelen lévő hidrogén deutériumban lényegesen gazdagabb. Ez összhangban van

azzal az általános vélekedéssel, amelynek értelmében a nehezebb izotópok az erősebb kötéseket preferálják. Ez az összefüggés egyedül a Persányból származó klinopiroxének esetében nem áll fenn, azonban ezek a földköpenyben képződött kumulátumnak tekinthetők, amelyek képződésüket követően jelentős metasomatikus átalakulásnak is ki voltak téve. Így nem meglepő, hogy nem mutatják a bazaltból - feltehetően egyensúlyi körülmények között – kristályosodott megakristályokra jellemző trendet.



6. ábra A szerkezeti hidroxil koncentráció és a TC/EA-MS által meghatározott izotóp összetétel közötti összefüggés.

Irodalomjegyzék

- Ardia, P., Hirschmann, M.M., Withers, A.C., Tenner, T.J. (2012). H₂O storage capacity of olivine at 5-8 GPa and consequences for dehydration partial melting of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 345-348, 104-116.
- Balan, E., Ingrin, J., Delattre, S., Kovács, I., and Blanchard, M. (2011) Theoretical infrared spectrum of OH-defects in forsterite. *European Journal of Mineralogy*, 23, 285–292.
- Bell, D.R., Ihinger, P.D., and Rossman, G.R. (1995) Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *American Mineralogist*, 80, 465–474.
- Bell, D.R., Rossman, G.R., Maldener, J., Endisch, D., and Rauch, F. (2003) Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophysical Research—Solid Earth*, 108 (B2), 2105, DOI: 10.1029/2001JB000679.
- Gose, J., Schmädicke, E.; Markowitz, M., Beran, A. (2010) OH Point defects in olivine from Pakistan. *Mineralogy and Petrology*, 99, 105-111.

- Hauri, E.H., Gaetani, G.A. & Green, T.H. (2006). Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters* 248, 715-734.
- Hirschmann, M.M., Tenner, T.J., Aubaud, C., Withers, A. C. (2009). Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176, 54-68.
- Ingrin, J., Kovács, I., Deloule, E., Balan, E., Blanchard, M., Kohn, S.C., Hermann, J. (2014) Identification of hydrogen defects linked to boron substitution in synthetic forsterite and natural olivine. *American Mineralogist*, 99, 2138-2141.
- Kovács, I., Hermann, J., O'Neill, H. St. C., FitzGerald, J., Sambridge, M., Horváth, G. (2008): Quantitative IR spectroscopy with unpolarized light Part II: Empirical evidence and practical application. *American Mineralogist*, 93, 765-778.
- Kovács, I., O'Neill, H.St.C., Hermann, J., and Hauri, E.H. (2010) Site-specific infrared O-H absorption coefficients for water substitution into olivine. *American Mineralogist*, 95, 292-299.
- Libowitzky, E. and Rossman, G.R. (1997) An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist*, 82, 1111-1115.
- Libowitzky, E. and Rossman, G.R. (1996) Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, 319-327.
- Mosenfelder, J.L. Rossman G.R. (2013) Analysis of hydrogen and fluorine in pyroxenes: II. Clinopyroxene *American Mineralogist*, 98(5-6), 1042-1054.
- Mosenfelder, J.L. Rossman G.R. (2013) Analysis of hydrogen and fluorine in pyroxenes: I. Orthopyroxene *American Mineralogist*, 98(5-6), 1026-1041.
- Mosenfelder, J.L., Le Voyer, M., Rossman, G.R., Guan, Y., Bell, D.R., Asimow, P.D., Eiler, J.M. (2011) Analysis of hydrogen in olivine by SIMS: Evaluation of standards and protocol *American Mineralogist*, 96(11-12), 1725-1741.
- Paterson, M.S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bulletin de Minéralogie*, 105, 20-29.
- Sambridge, M., FitzGerald, J., Kovács, I., O'Neill, H. St. C., Hermann, J. (2008): Quantitative IR spectroscopy with unpolarized light, Part I: Mathematical development. *American Mineralogist*, 93, 751-764.
- Withers A.C. (2013) On the use of unpolarized infrared spectroscopy for quantitative analysis of absorbing species in birefringent crystals. *American Mineralogist*, 98, 689-697.
- Withers, A.C., Bureau, H., Raepsaet, C., Hirschmann, M.M. (2012) Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chemical Geology*. 334, 92-98.