

# Taloženje i karakterizacija kalcijeva karbonata u sustavu s magnezijevim ionima

---

**Andrašić, Marko**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:830949>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J.Strossmayera u Osijeku  
Odjel za kemiju  
Diplomski studij kemije

**Marko Andrašić**

**Taloženje i karakterizacija kalcijeva karbonata u sustavu s  
magnezijevim ionima**

**Diplomski rad**

Mentor: doc.dr.sc. Brunislav Matasović

Komentor: dr.sc. Branka Njegić

Đakula zn. sur.

Osijek, 2023



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku Odjel za kemiju

Diplomski studij kemije

Marko Andrašić

**Taloženje i karakterizacija kalcijeva karbonata u sustavu s  
magnezijevim ionima**

Mentor: doc.dr.sc. Brunislav Matasović

Komentor: dr.sc. Branka Njegić

Đakula zn. sur.

Diplomski rad Osijek, 2023.





**Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku****Odjel za kemiju****Diplomski studij kemije****Znanstveno područje: Prirodne znanosti****Znanstveno polje: Kemija****Taloženje i karakterizacija kalcijeva karbonata u sustavu s magnezijevim ionima****Marko Andrašić****Rad je izrađen na:** Institut Ruđer Bošković**Mentor:** doc. dr. sc. Brunislav Matasović,**Komentorica:** dr. sc. Branka Njegić Džakula, zn. sur.**Sažetak**

U ovom radu istraženo je djelovanje magnezijevih iona ( $Mg^{2+}$ ) na spontano taloženje kalcijeva karbonata ( $CaCO_3$ ) u sustavima početnih pH vrijednosti ( $pH_0$ ) u rasponu od 8,5 do 10,5 kao i na rast kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita. Pri tom su svi relevantni parametri početnih taložnih sustava (početna prezasićenost, temperatura, ionska jakost te omjer aktiviteta kalcijevih i karbonatnih iona u pokusima spontanog taloženja) bili isti. Napredovanje procesa taloženja praćeno je potencijometrijski, a dobiveni talozi su karakterizirani infracrvenom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Dodatak  $Mg^{2+}$ , u cijelom istraženom području  $pH_0$  vrijednosti uzrokovao je inhibiciju spontanog taloženja  $CaCO_3$ , kao i promjenu morfologije te sastava taloga, s posebnim naglaskom na povećanje masenog udjela aragonita u talogu. Također, dodatak  $Mg^{2+}$  uzrokovao je inhibiciju rasta kalcita na kristalnom sjemenu kalcita kao i promociju rasta aragonita pri višim koncentracijama dodanog magnezija.

**Diplomski rad obuhvaća:** 50 stranica, 19 slika, 7 tablica, 55 literaturnih navoda**Jezik izvornika:** Hrvatski**Ključne riječi:**

Biomineralizacija / kalcijev karbonat / magnezij / nukleacija / rast kristala / spontano taloženje

**Rad prihvaćen:** 28. veljače 2023.**Stručno povjerenstvo za ocjenu:**

1. Doc. dr. sc. Marija Jozanović, predsjednica
2. Doc. dr. sc. Brunislav Matasović, član
3. Izv. prof. dr. sc. Tomislav Balić, član
4. Izv. prof. Mirela Samardžić, zamjenska članica povjerenstva

**Rad je pohranjen u:** Knjižnici Odjela za Kemiju, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

**Josip Juraj Strossmayer University of Osijek****Department of Chemistry****Graduate Study of Chemistry****Scientific Area: Natural Sciences****Scientific Field: Chemistry****Precipitation and characterization of calcium carbonate in a system with magnesium ions****Marko Andrašić****Thesis completed at:** The Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia**Supervisor:** Dr. Brunislav Matasović, Assistant Professor**Immediate supervisors:** Dr. Branka Njegić Džakula, Research Associate**Abstract**

In this Diploma thesis, the effect of magnesium ions ( $Mg^{2+}$ ) on the spontaneous precipitation of calcium carbonate ( $CaCO_3$ ) in systems with initial pH values ( $pH_0$ ) ranging from 8.5 to 10.5, was investigated as well as its effect on the crystal growth of calcite on calcite seed crystals. All relevant initial parameters of the precipitation systems (initial supersaturation, temperature, ionic strength but also activity ratio of calcium and carbonate ions in spontaneous precipitation experiments) were identical. The progress of the precipitation process was followed potentiometrically, and the obtained precipitates were characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The addition of  $Mg^{2+}$ , in the entire investigated range of  $pH_0$  values, caused the inhibition of the spontaneous precipitation of  $CaCO_3$ , as well as the change in the morphology and composition of the precipitates with a special emphasis on an increase in the mass fraction of aragonite in the precipitate. Also, the addition of  $Mg^{2+}$  caused inhibition of crystal growth of calcite on calcite crystal seeds as well as the promotion of aragonite formation at higher concentrations of added magnesium.

**Thesis includes:** 50 pages, 19 figures, 7 tables, 55 references**Original in:** Croatian**Keywords:**

Biomineralization / calcium carbonate / magnesium / nucleation / crystal growth / spontaneous precipitation

**Thesis accepted:** February 28<sup>th</sup>, 2023.**Reviewers:**

1. Marija Jozanović, PhD, Assistant Professor
2. Brunislav Matasović, PhD, Assistant Professor
3. Tomislav Balić, PhD, Associate Professor
4. Mirela Samardžić, PhD, associate prof., alternate member of the committee

**Thesis deposited in:** Library of Department of Chemistry, Franje Kuhača 20, 31000 Osijek

# Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Literaturni pregled.....	2
2.1. Biomineralizacija.....	2
2.1.1. Mehanizmi nastajanja biominerala.....	3
2.2. Kalcijev karbonat i njegova uloga u biomineralizaciji.....	4
2.3. Uloga magnezijevih iona u formiranju $\text{CaCO}_3$ .....	5
2.4. Procesi taloženja.....	6
2.4.1. Nukleacija.....	8
2.4.2. Rast kristala.....	9
2.4.3. Otapanje.....	9
2.4.4. Starenje kristala.....	9
2.4.5 Učinak nečistoća.....	10
3. Računska priprema taložnih sustava i obrada eksperimentalnih rezultata.....	11
4. Eksperimentalni dio.....	15
4.1. Materijali.....	15
4.2. Eksperimentalni postupci.....	15
4.2.1. Priprema standardnih otopina.....	15
4.2.2. Priprema otopina za spontano taloženje $\text{CaCO}_3$ u modelnim sustavima i u sustavima uz dodatak magnezijevih iona.....	16
4.2.3. Priprema otopina za rast kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita u sustavima uz dodatak magnezijevih iona.....	17
4.2.4. Postupak izvedbe pokusa spontanog taloženja $\text{CaCO}_3$ i rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita.....	17
4.3. Eksperimentalne tehnike.....	18
4.3.1. Potenciometrija.....	18
4.3.2. Infracrvena spektroskopija.....	18
4.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija.....	19
5. Rezultati i rasprava.....	20
5.1. Djelovanje magnezija na spontano taloženje $\text{CaCO}_3$ pri različitim početnim pH vrijednostima.....	20
5.1.1. Kinetika spontanog taloženja i sastav taloga.....	20
5.1.2. Morfologija spontano istaloženog $\text{CaCO}_3$ .....	31
5.2. Djelovanje magnezija na rast kristala kalcita.....	37
5.2.1 Kinetika rasta kristala kalcita i sastav taloga.....	38
5.2.2. Morfologija istaloženog kalcijeva karbonata.....	41

6. Zaključak .....	43
7. Literaturna vrela .....	45
8. Životopis.....	50

## 1. Uvod

Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) je jedan od najrasprostranjenijih minerala u prirodi, a time i jedan od najintenzivnije istraživanih minerala.[1] Nastaje procesima taloženja pod kojima podrazumijevamo procese formiranja nove čvrste faze iz homogenog sustava, preciznije iz vodenih, obično elektrolitnih otopina, kao što je slučaj i u biološkim sustavima.

$\text{CaCO}_3$ , kojeg pronalazimo u čvrstim tkivima morskih kalcificirajućih organizama (skelet koralja, školjke školjkaša...), nastaje biomineralizacijom.[1] Biomineralizacija je strogo kontrolirani proces formiranja biominerala u biološki sustavima pri čemu fizikalno-kemijsku osnovu biomineralizacije čine procesi taloženja. Ti procesi ovise o nizu faktora među kojima se ističe prezasićenost otopine kao glavna pokretačka sila procesa taloženja, ali i drugi faktori kao što su, koncentracija konstituirajućih iona i otopljenog ugljikovog dioksida ( $\text{CO}_2$ ), prisutnost dodatnih iona i molekula (aditiva), temperatura ( $t$ ), pH i ionska jakost ( $I_c$ ) imaju jako važnu ulogu.

Magnezij ima veliki utjecaj na taloženje kalcijeva karbonata kako zbog sličnosti njegovih kemijskih svojstava s ionom kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) tako i zbog njegove zastupljenosti u morskoj vodi. Kao rezultat toga, u posljednjim je desetljećima mnogo truda uloženo u razumijevanje interakcija između minerala kalcijeva karbonata i magnezija, u vodenom okruženju, u uvjetima koji vladaju na površini Zemlje. Kristali kalcita (polimorf  $\text{CaCO}_3$ ) nastali u morima i oceanima obično sadrže značajne količine magnezija.

Cilj ovog rada jest istražiti djelovanje magnezijevih iona ( $\text{Mg}^{2+}$ ), u uvjetima iste početne prezasićenosti, temperature, ionske jakosti i omjer aktiviteta kalcijevih i karbonatnih iona, a različitih početnih pH vrijednosti ( $\text{pH}_0$ ) u rasponu od 8,5 do 10,5, na kinetiku i svojstva istaloženog kalcijeva karbonata. Dodatni cilj jest istražiti djelovanje  $\text{Mg}^{2+}$  isključivo na kinetiku rasta kristala kalcita i njegova svojstva, kao najzastupljenije modifikacije kalcijeva karbonata u prirodi. Pri tom treba napomenuti da odabrano pH područje uključuje i pH vrijednosti relevantne za biomineralizaciju u morskim organizmima.

U svrhu ostvarenja ovih ciljeva istražiti će se napredovanje procesa taloženja potenciometrijski (mjerenjem pH otopine u ovisnosti o vremenu) te će svojstva dobivenih taloga, kao što su morfologija i mineraloški sastav, biti određena infracrvenom spektroskopijom, svjetlosnom i pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Pretpostavka jest da će dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u taložne sustave različitih početnih pH vrijednosti, a u uvjetima iste početne prezasićenosti i ionske jakosti i temperature uzrokovati

promjenu kinetike procesa taloženja kao i promjenu sastava i morfologije istaloženog kalcijeva karbonata. Također, pretpostavka jest i da će dodatak  $Mg^{2+}$  u taložni sustav inhibirati rast kristala kalcita.

## 2. Literaturni pregled

### 2.1. Biomineralizacija

Biomineralizacija je proces nastajanja biominerala (funkcionalnih anorgansko-organskih hibridnih materijala). Taj se proces zbiva u živim organizmima.[1] Biomineralizirana tkiva i organi imaju veoma raznolike funkcije. Mogu služiti kao oklop, strukturna potpora organizmu, za usitnjavanje hrane (zubi), kao optičko - gravitacijski - magnetski senzori te kao skladište minerala. Do danas je u biološkim sustavima otkriveno 60 biominerala, od kojih je oko 20% amorfno, a 80% su kristalični minerali. Zbog teške detekcije amorfnih minerala u smjesama s kristaličnim mineralima teško je odrediti točniji udio amorfnih minerala koji je vjerojatno puno veći.

Biominerali su u svojoj osnovi anorgansko-organski kompozitni materijali. Maseni udio organske komponente (takozvane organske matrice) u ovim materijalima, može biti vrlo mali, međutim svojstva takvog materijala su značajno poboljšana. Npr. školjka kod školjkaša sadrži svega 5 % organske matrice, ali je čvrstoća ovog materijala 3000 puta veća od čvrstoće anorganskog materijala ekvivalentne debljine pripremljenog bez organske matrice. Naime, organizmi, koristeći se organskom komponentom kao templatom, u vodenom mediju i pri umjerenim, fiziološkim, uvjetima temperature i neagresivnih polaznih supstanci, kontroliraju kemijski i mineraloški sastav, taloženje, morfologiju i orijentaciju kristala anorganske faze te tako formiraju anorgansko-organske kompozitne materijale željenih svojstava i funkcija.

Biomineralizacija se kao znanstvena grana našla na granici kemije, biologije i znanosti o materijalima. Osim toga značajna je za paleontologiju, geokemiju, medicinu, stomatologiju. S obzirom na to da su zbog svojih svojstava kao i procesa nastanka, biominerali izvor inspiracije za pripremu novih kompozitnih materijala, istraživanje procesa biomineralizacije postaje sve važnije.

### 2.1.1. Mehanizmi nastajanja biominerala

Poznata su dva osnovna mehanizma nastajanja biominerala, a to su *biološki inducirana mineralizacija* i *biološki kontrolirana mineralizacija*. Biominerali nastali biološki induciranom mineralizacijom talože se nasumično što je posljedica sekundarnih interakcija između različitih metaboličkih produkata i okoline. Pri tome je veličina, oblik, organizacija i sastav nastalih mineralnih čestica loše definiran. Primjer takvih mineralnih čestica jesu nepravilno oblikovane nanočestice magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) koje proizvodi bakterija *Geobacter metallireducens* (GS-15) iz porodice Geobacteraceae. [1] Drugi mehanizam, biološki kontrolirana mineralizacija, je strogo reguliran proces kojim nastaju organsko – anorganski kompozitni materijali. Ti materijali imaju specifične biološke funkcije i strukture, i čine tkivo i organe kao što su kosti, oklopi školjaka i zubi. U biološkim sustavima biomineralizacija se može zbivati na četiri specifična mjesta:

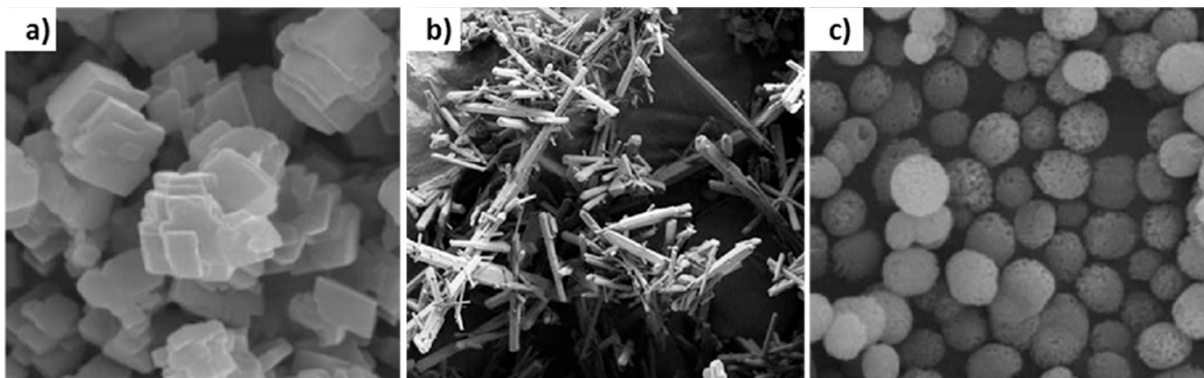
- Epicelularno, na stijenkama stanice;
- Intercelularno, u prostoru između gusto složenih stanica;
- Intracelularno, u ograđenom prostoru, odjeljcima, unutar stanice;
- Ekstracelularno, izvan stanice, na površini ili unutar netopljive makromolekulske matrice.

Do biološki kontrolirane mineralizacije najčešće dolazi na intracelularnim i ekstracelularnim mjestima. Proces nastajanja biominerala i njihova svojstva kontrolirana su brojnim parametrima, kao što su kemijski, strukturni, prostorni, morfološki i građevni parametri. Kemijska kontrola je polazna točka za sve procese kontrolirane biomineralizacije i očituje se kroz svojstva sustava kao što su topljivost, prezasićenost, brzina nukleacije i brzina kristalnog rasta. Svaki od ovih faktora može biti kontroliran na molekulskom nivou i to reguliranjem kemijskih uvjeta biološke otopine koja se nalazi na / u mjestu mineralizacije. Ovo se u biološkom sustavu primarno ostvaruje reguliranjem prijenosa iona, te “korištenjem” posebnih molekula i iona koje imaju ulogu promotora ili inhibitora rasta kristala i transformacije, među kojima veliku ulogu imaju organske molekule, ali i određeni ioni kao što je ion magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ).



## 2.2. Kalcijev karbonat i njegova uloga u biomineralizaciji

Kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) čini 4% Zemljine kore gdje se najčešće pojavljuje u obliku krede, vapnenca ili mramora, a nastao je sedimentacijom fosiliziranih morskih mikroorganizama tijekom milijuna godina. [2] Kalcijev karbonat je teško topljiva sol ugljične kiseline, nije toksičan i lako je dostupan. Osim što ima važnu ulogu u stvaranju stijena, važan je u formiranju čvrstih tkiva morskih organizama kao što su koralji, školjkaši i krednjaci, tijekom procesa biomineralizacije. Osim toga, ima široku primjenu u različitim granama industrije, kao što su proizvodnja papira, keramike i gume te u proizvodnji hrane i pića, kao i u farmaceutskoj industriji. Kalcijev karbonat iz vodenih otopina nastaje procesom taloženja koji se događa pod utjecajem različitih čimbenika, kao što su prezasićenost, temperatura, pH, aditivi, ionski sastav i koncentracija otopine.[60,61,44] Kalcijev karbonat može taložiti iz elektrolitnih otopina u obliku hidratiziranih soli (kalcijev karbonat monohidrat,  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kalcijev karbonat heksahidrat  $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  i amorfni kalcijev karbonat,  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ili polimorfa (kalcit, aragonit, i vaterit). Na slici 1. su prikazane pretražne elektronske mikrofotografije polimorfa kalcijeva karbonata (kalcita, aragonita i vaterita) karakterističnih morfologija.[3]



Slika 1. Pretražne elektronske mikrofotografije polimorfa kalcijeva karbonata karakterističnih morfologija: a) kalcit, b) aragonit i c) vaterit.[3]

Pri atmosferskom tlaku i temperaturama koje vladaju na površini Zemlje kalcit je stabilna modifikacija dok su sve ostale nestabilne i podliježu transformaciji.[4] Kalcit kristalizira u heksagonskom sustavu u prostornoj grupi  $R 3c$  (kalcijev atom je koordiniran sa 6 atoma kisika) i najčešće kristalizira u formi romboedra.[5] Aragonit kristalizira u rompskom sustavu u prostornoj grupi  $P mcn$  (kalcijev atom je koordiniran s 9 atoma kisika) te najčešće

formira igličaste kristale.[6] Sintetski vaterit gotovo uvijek taloži u obliku sitnih okruglih agregata nanometarskih kristala. Kristalna struktura vaterita nije još u potpunosti razjašnjena zbog nemogućnosti dobivanja velikih čistih monokristala vaterita. Korištenjem transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) visoke razlučivosti, uočeno je da je vaterit zapravo sastavljen od najmanje dvije različite kristalografske strukture koje koegzistiraju unutar pseudo-monokristala. Glavna struktura je heksagonska, dok je ona koja je manje zastupljena za sad još uvijek nepoznata.[7]

U morskim organizmima, u kojima  $\text{CaCO}_3$  nastaje biomineralizacijom, najčešće ga pronalazimo u obliku kalcita i aragonita, ali ga se može pronaći i u obliku nestabilnih modifikacija, vaterita i amorfno kalcijeva karbonata (ACC) koji ima važnu ulogu kao prekursor u procesima mineralizacije  $\text{CaCO}_3$ . [8-10] Postojanje nestabilnih modifikacija u ovim organizmima upućuje na to da su nestabilnije modifikacije kalcijeva karbonata najvjerojatnije u biološkim sustavima stabilizirane bioorganskim makromolekulama. [11,12]  $\text{CaCO}_3$  je osnovni građevni element (mineralna komponenta) čvrstih tkiva morskih organizama i kao takav pruža mehaničku ili strukturnu potporu i zaštitu npr. u školjkama školjkaša ili skeletu koralja, ali ima i ulogu gravitacijskog senzora npr. u otolitima riba.[13] Osim toga, mnogi organizmi koriste ACC kao privremeni medij („skladište“) za pohranjivanje i transport kalcijevih i karbonatnih iona do mjesta mineralizacije obzirom na njegovu veliku nestabilnosti i topljivost. [14]

### **2.3. Uloga magnezijevih iona u formiranju $\text{CaCO}_3$**

Jedan od najzastupljenijih iona u morskoj vodi je ion magnezija ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Sadašnji molarni omjer Mg/Ca u morskoj vodi je  $\approx 5.2$ . [15] Zbog njegove velike zastupljenosti, ali i zbog kemijske sličnosti s ionom kalcija ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ima veliki utjecaj na formiranje kalcijeva karbonata. Stoga ne čudi da je uloga magnezija u procesima biomineralizacije kalcijeva karbonata intenzivno istraživana, ali još uvijek nije u potpunosti riješena. Poznato je da se  $\text{Mg}^{2+}$  lako ugrađuje u kristalnu rešetku kalcita uzrokujući inhibiciju rasta kristala kalcita.[16,17] Inhibicija rasta kristala kalcita uzrokovana  $\text{Mg}^{2+}$  ionima pripisuje se velikoj energiji dehidracije ovih iona i većoj topljivosti formiranih Mg-kalcita. Naime, obzirom da magnezij ima čvrsto vezanu hidratacijsku sferu, vjerojatno se prilikom njegovog vezanja na površinu rastućeg kalcita samo djelomično dehidrira. Posljedično, zaostala hidratacijska sfera ometa

vezanje i ugradnju jedinica rasta (ioni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ ) na površini rastućeg kristala i time inhibira naknadni rast.

Biogeni Mg-kalciti (Mg-kalciti nastali u biološkim sustavima) s vrlo visokim sadržajem magnezija koji varira od 20 do 45 %mol su termodinamički nestabilni u ambijentalnim uvjetima[18], međutim pronađeni su u mnogim morskim organizmima kao što su foraminifere[19], crveni koralji i crvene koraljne alge.[20] Nedavne studije ukazuju na važnost tri ključna faktora u formiranju i stabilizaciji ovih Mg-kalcita: stvaranje prekursora ACC-Mg[21], kontrola polimorfa putem biomolekula[22], i visoki molarni omjeri Mg/Ca u morskoj vodi[23]. Magnezij poboljšava mehanička svojstva i sintetskih[24] i biogenih[25] Mg-kalcita. Stoga istraživanje formiranja kalcita uz dodatak magnezija nije važno samo za temeljno razumijevanje procesa biomineralizacije, već može doprinijeti i proizvodnji novih funkcionalnih materijala.

## 2.4. Procesi taloženja

Pod pojmom taloženje podrazumijevamo proces u kojem dolazi do izdvajanja nove faze iz homogenog sustava. U užem smislu, taloženje je proces nastajanja čvrste faze iz vodenih, elektrolitnih otopina. Kada taloženjem nastaje čvrsta faza kristalne strukture, tada takvo taloženje nazivamo kristalizacijom. Talozenje se može izazvati na nekoliko načina, promjenom pH vrijednosti, miješanjem otopina reaktanata ili promjenom temperature otopine. Kroz povijest se shvatilo da ovaj proces ima nekoliko međufaza, pa je tako primjerice von Weimarn kroz svoje istraživanje topljivosti teško topljivih anorganskih spojeva, zaključio da proces taloženja ima dvije faze: stvaranje nukleusa iz molekula ili iona u otopini zatim rast tih istih nukleusa. Hrvatski kemičar Božo Težak također je iznio svoju sliku procesa taloženja u obliku pet faza koje rezultiraju čvrstom strukturom: zasićena ili prezasićena otopina, embrio, nukleus, primarna čestica te na kraju sekundarna struktura. U današnje je vrijeme sveopće prihvaćena *Nielsenova* shema taložnih procesa (Slika 2.). Kako bi uopće došlo do ovog procesa, glavni preduvjet koji mora biti zadovoljen, jest da mora postojati prezasićena otopina koja kad sustav dosegne ravnotežu postaje zasićena. Prezasićenost otopine definirana je kao:

$$1) \text{ Omjer ionskih produkata: } \frac{\pi}{K_s} \quad (1)$$

$$2) \text{ Stupanj zasićenosti: } S = \left(\frac{\pi}{K_s}\right)^{\frac{1}{v}}, v \equiv \alpha + \beta \text{ ili } \frac{c}{c_s} \quad (2)$$

$$3) \text{ Afinitet taloženja: } A_{at} = R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\pi}{K_s} \right) = v \cdot R \cdot T \cdot \ln S \quad (3)$$

$$4) \text{ Apsolutna prezasićenost: } c - c_s \quad (4)$$

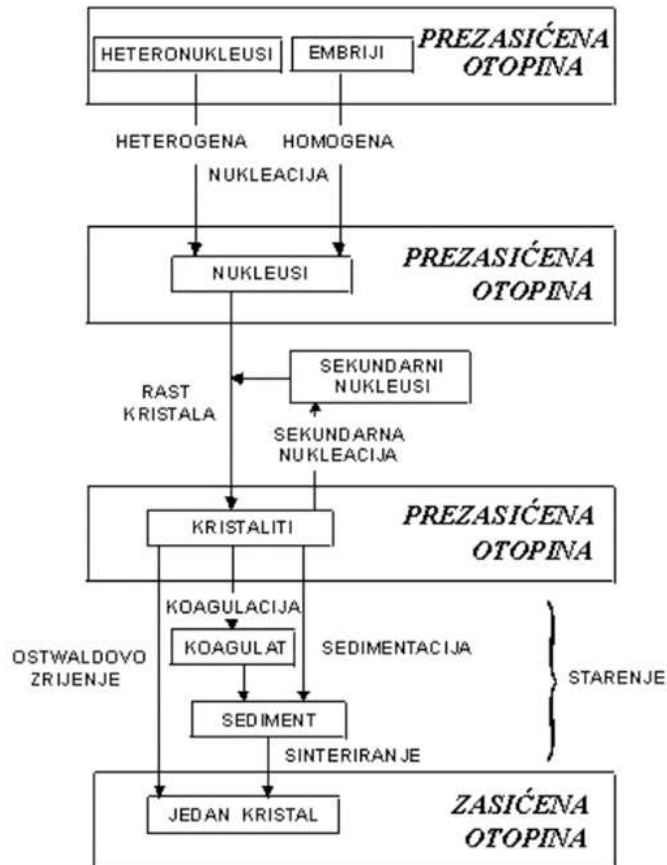
$$5) \text{ Relativna prezasićenost: } \frac{(c-c_s)}{c_s} \equiv S - 1 \quad (5)$$

gdje je  $\pi$  produkt aktiviteta konstitucijskih iona,  $K_s$  produkt topljivosti,  $\alpha$  i  $\beta$  su stehiometrijski koeficijenti,  $R$  je opća plinska konstanta,  $T$  je termodinamička temperatura,  $c$  koncentracija, a  $c_s$  topljivost (ravnotežna koncentracija).[26] U ovom radu prezasićenost je izražena preko stupanja zasićenosti ( $S$ ).

Ukoliko definiramo prezasićenost preko stupnja zasićenosti ( $S$ ) tada možemo reći da je u slučaju:

1.  $S < 1$ , otopina stabilna, podzasićena (taloženje čvrste faze iz takve otopine nije moguće, a postojeći kristali će se u dodiru s otopinom otapati)
2.  $S = 1$ , otopina stabilna, zasićena, (ravnotežni sustav).
3.  $S > 1$ , otopina je nestabilna, prezasićena (moguće je nastajanje jedne ili više krutih faza).

Taloženje započinje procesom nukleacije, nakon kojeg slijedi rast stvorenih nukleusa i nastajanje i rast kristala, dok je zadnja faza starenje taloga. [26]



Slika 2. Nielsenova shema taložnih procesa [26]

### 2.4.1. Nukleacija

Nukleacija je proces u kojem dolazi do stvaranja nukleusa.[26] Da bi došlo do stvaranja nukleusa moraju se zadovoljiti dva uvjeta, prvi je uspostavljanje odgovarajuće prezasićenosti. Nukleus nastaje u trenutku kada je svladana energetska barijera povezana sa površinskom energijom formiranja nukleusa, a upravo tu ulogu igra prezasićena otopina jer ona omogućava taj prijelaz. Drugi uvjet koji mora biti zadovoljen naziva se indukcijsko vrijeme. Naime mora postojati određeni vremenski period između stvaranja prezasićene otopine i trenutka kada dolazi do prve promjene u sustavu. Taj period može biti toliko kratak da se može reći da je do nukleacije došlo trenutno, ali također može trajati nekoliko godina, a sve ovisi o tome koliko su uvjeti povoljni za nastanak nukleusa. Nukleacija može biti homogena i heterogena. Homogena nukleacija može započeti u trenutku kada se postigne kritična prezasićenost. Nukleusi nastaju interakcijom i sudaranjem molekula i iona u otopini i stvaranjem nove čvrste faze. S druge strane, heterogena nukleacija nastaje u otopinama sa niskim prezasićenostima,

nižima od kritične. Ovu nukleaciju uzrokuje prisutnost nečistoće u otopini. Nukleusi se stvaraju na način da se molekule otopljene tvari adsorbiraju na površini suspendiranih nečistoća te tako formiraju nukleus koji dalje nastavlja s rastom.

### **2.4.2. Rast kristala**

Proces rasta kristala slijedi nakon nukleacije.[26] Do rasta kristala dolazi uslijed niza procesa koji se odvijaju na određenoj udaljenosti od površine, ali i na samoj površini kristala. Procesi u otopini (miješanje reakcijskih komponenata, transport materijala difuzijom ili konvekcijom do površine kristala) prethode procesima na površini (adsorpcija molekula i iona na površinu, njihova migracija po površini, dehidratacija-desolvatacija, stvaranje površinskih nukleusa i ugradnja u aktivna mjesta kristalne rešetke). Ukupna brzina kojom će neki kristal rasti određena je najsporijim od prethodno nabrojanih procesa. Prezasićenost otopine, veličina kristala i njegova raspoloživa površina za kristalizaciju, jedni su od glavnih parametara koji određuju brzinu i mehanizam rasta kristala.

### **2.4.3. Otapanje**

U svojoj osnovi, elementarni mehanizmi rasta kristala i otapanja kristala u elektrolitnim otopinama su u načelu isti procesi koji se zbivaju u suprotnim smjerovima.[26, 27] S obzirom na to, otapanje kristala formalno možemo definirati kao taloženje pri prezasićenostima  $S < 1$ . Ključna razlika između procesa rasta i otapanja kristala jest u činjenici da su za vrijeme otapanja kristala njegove gradivne jedinice, posebno one na rubovima i kutovima kristalne rešetke, lako dostupne otapalu i stoga nema potrebe za procesima koji bi bili ekvivalentni nukleaciji. S tim na umu, za mnoge je elektrolite pri sličnim relativnim prezasićenostima i podzasićenostima, rast kontroliran površinskim procesom, dok je otapanje kontrolirano difuzijom.

### **2.4.4. Starenje kristala**

Pod pojmom starenje kristala obuhvaćen je niz fizikalno-kemijskih promjena koje se događaju kada se čvrsta faza stvorena taloženjem iz otopine ostavi u kontaktu s matičnicom.

Najvažniji procesi starenja obuhvaćaju flokulaciju (agregacija, koagulacija, aglomeracija), rast većih kristala na račun manjih (Ostwaldovo zrenje) i transformacija metastabilne čvrste faze u stabilnu modifikaciju. Navedeni procesi su posljedica tendencije uspostave ravnoteže sustava čime bi se smanjila ukupna Gibbsova energija.[28-35]

Prema principima Ostwaldovog zrenja za vrijeme taloženja iz prezasićenih otopina u početku nastaje najnestabilnija čvrsta faza odnosno faza s najvećom topljivošću, koja s vremenom transformira u termodinamički stabilnu, najnetopljiviju fazu.[36]

Razlikujemo dva moguća načina transformacije jedne faze u drugu - transformaciju u čvrstoj fazi i transformaciju putem otopine.[29] Transformacija u čvrstoj fazi odvija se unutarnjim preuređenjem strukture, dok se transformacija putem otopina odvija otapanjem nestabilne i simultanom nukleacijom i rastom stabilne faze. [29,33]

#### **2.4.5 Učinak nečistoća**

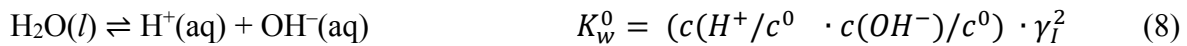
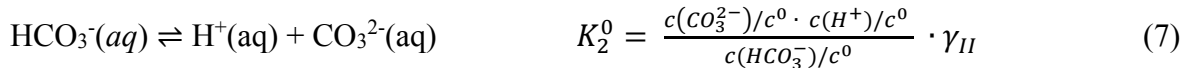
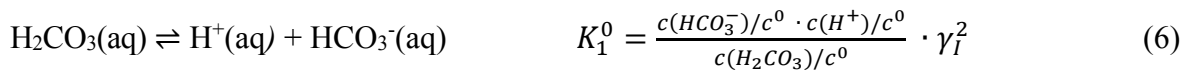
Nečistoćama definiramo ione i molekule koji nisu sastavni dio neke čvrste faze, a nalaze se u taložnom sustavu (suspenziji). Uz prirodne nečistoće koje možemo naći u svim biološkim sustavima, pojmom nečistoće možemo smatrati i svaku molekulu koja je namjerno dodana u sustav i u tom slučaju je nazivamo aditiv. Značajan utjecaj na kinetiku taloženja, veličinu i oblik čestica, te kemijski sastav i druga svojstva čvrste faze opaža se i pri najmanjim količinama nečistoća.[37][38]

S obzirom na način na koji djeluju, razlikujemo dva tipa nečistoća – ugrađene i adsorbirane. Ugrađene nečistoće lako ulaze u kristalnu rešetku i zamjenjuju se s konstitutivnim ionima i time stvaraju čvrste otopine. Pri tom procesu često nastaju pogreške u strukturi i posredno dolazi do smanjenja ukupne brzine rasta kristala. Ugrađene nečistoće uglavnom čine anorganski ioni i metalni kompleksi. S druge strane, adsorbirane nečistoće koje se adsorbiraju na specifičnim mjestima određene kristalne plohe, usporavaju rast i tako mijenjaju oblik kristala. Adsorbirane nečistoće su tvari poput organskih molekula i polimera. [39-41]

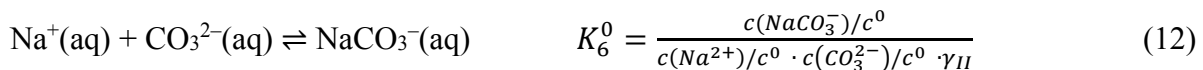
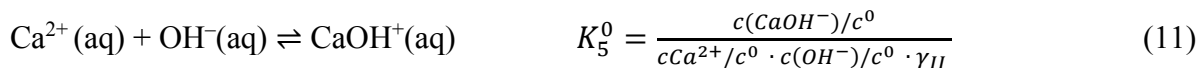
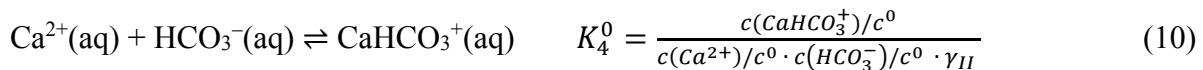
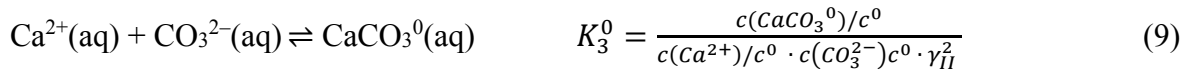
### 3. Računska priprema taložnih sustava i obrada eksperimentalnih rezultata

Računanje sastava otopine u bilo kojem trenutku procesa rasta kristala kalcijeva karbonata bazira se na mjerenjima pH vrijednosti taložnog sustava te na poznatim početnim koncentracijama otopina  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaCl}$  koje su dodane u sustav. Računanje koncentracija i aktiviteta relevantnih ionskih vrsta prisutnih u otopini:  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  moguće je korištenjem sljedećih ionskih ravnoteža:

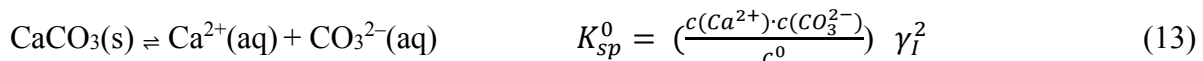
(1) Ravnoteža karbonatnih ionskih vrsta te ravnoteža disocijacije vode:



(2) Ravnoteža nastajanja ionskih parova:



(3) Ravnoteža čvrste faze i otopine:



u kojoj  $K^0$  predstavlja termodinamičke konstante ravnoteže, a  $\gamma_I$  i  $\gamma_{II}$  su koeficijenti aktiviteta jednovalentnih, odnosno dvovalentnih iona. U računu su korištene literaturne vrijednosti za termodinamičke konstante ravnoteže i to:



- konstante disocijacije ugljične kiseline  $K_1^0$  i  $K_2^0$ ; konstantna disocijacije vode  $K_w^0$ ; konstante stvaranja ionskih parova  $K_3^0(\text{CaCO}_3^0)$  i  $K_4^0(\text{CaHCO}_3^+)$ ; konstante produkta topljivosti kalcita  $K_{\text{sp(k)}}^0$ , vaterita  $K_{\text{sp(v)}}^0$  i aragonita  $K_{\text{sp(a)}}^0$  [42]

- konstanta stvaranja ionskog para  $K_5^0(\text{CaOH}^+)$  [43]

- konstanta stvaranja ionskog para  $K_6^0(\text{NaCO}_3^-)$  [44]

Za izračun sastava otopine korištene su sljedeće ravnoteže masa:

$$c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) \quad (14)$$

$$c(\text{CO}_3)_{\text{tot}} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CaCO}_3^0) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{NaCO}_3^-) \quad (15)$$

$$c_{\text{tot}} = c(\text{Ca})_{\text{tot}} = c(\text{CO}_3)_{\text{tot}} \quad (16)$$

$$c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{CaCl}_2)_1 \quad (17)$$

$$c(\text{Na}) = c(\text{Na}^+) + c(\text{NaCO}_3^-) \quad (18)$$

te ravnoteže naboja:

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{CaHCO}_3^+) + c(\text{CaOH}^+) + c(\text{Na}) \quad (19)$$

$$c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NaCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) \quad (20)$$

Koncentracije i aktiviteti pojedinih ionskih vrsta u otopini, koeficijenti aktiviteta, kao i ionske jakosti računane su postupkom iteracije koristeći gore navedene ravnoteže i konstante.

Aktiviteti pojedinih ionskih vrsta izračunati su prema jednadžbi:

$$a = \gamma \cdot \frac{c}{c^0} \quad (21)$$

gdje je  $c$  koncentracija otopljene tvari, a  $c^0$  standardna vrijednost koncentracije koja iznosi  $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ .

Koeficijenti aktiviteta  $z$ -valentnih iona ( $\gamma_z$ ) izračunati su na temelju modificirane Debye-Hückelove jednadžbe tzv. Daviesova jednadžba:

$$-\log \gamma_z = A_{\text{DH}} z^2 \left( \frac{\sqrt{I_c/c^0}}{1 + \sqrt{I_c/c^0}} - 0.3(I_c/c^0) \right) \quad (22)$$

gdje je ionska jakost izračunata prema jednadžbi:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (c_i z_i^2) \quad (23)$$

Prezasićenost je izražena kao stupanj zasićenosti,  $S$ , izračunat na temelju aktiviteta  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  iona te termodinamičkog produkta topljivosti kalcijeva karbonata,  $K_{sp}^0$  (kalcita ili vaterita ili aragonita):

$$S = \frac{\sqrt{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}}{\sqrt{K_{sp}^0}} \quad (24)$$

Izračunate vrijednosti početnog pH ( $\text{pH}_0$ ), koncentracije pojedinih komponenti (sastav otopina), ionske jakosti ( $I_c$ ), omjera aktiviteta kalcijevih i karbonatnih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$ ) i početnog stupnja zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ), korištene u ovom radu, prikazane su u tablici 1. za modelne sustave (sustavi bez dodatka magnezija), te u tablicama 2., 3. i 4. za sustave uz dodatak magnezija. U tablici 5. prikazane su vrijednosti izračunatih početnih parametara ( $\text{pH}_0$ , molarni omjer  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$ , sastav otopina,  $I_c$ ,  $S_K$ ,  $S_A$  i  $S_V$ ) korištene u pokusima rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita uz dodatak magnezija.

Tablica 1. Izračunati početni pH ( $\text{pH}_0$ ), sastav otopina, ionska jakost ( $I_c$ ), omjer aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i početni stupanj zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ), u modelnim sustavima.

pH <sub>0</sub>	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	$I_c$	$\frac{a(\text{Ca}^{2+})}{a(\text{CO}_3^{2-})}$	$S_K$	$S_A$	$S_V$
	mmol dm <sup>-3</sup>			mol dm <sup>-3</sup>					
8,50	79,00	4,22	4,45	0,0110	0,1004	1,00	14,5	12,3	7,6
9,00	28,30	3,75	4,75	0,0617	0,1001	1,00	14,4	12,2	7,5
9,50	12,30	3,66	4,86	0,0775	0,1000	1,00	14,5	12,3	7,6
10,00	7,09	3,56	4,89	0,0830	0,1002	1,00	14,3	12,1	7,6
10,50	5,50	3,56	5,20	0,0842	0,1001	1,00	14,3	12,3	7,6

Tablica 2. Izračunati početni pH ( $pH_0$ ), sastav otopina, ionska jakost ( $I_c$ ), omjer aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i početni stupanj zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ), u sustavima uz dodatak magnezija, pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 2$ .

$pH_0$	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{MgCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	$I_c$	$\frac{a(\text{Ca}^{2+})}{a(\text{CO}_3^{2-})}$	$S_K$	$S_A$	$S_V$
	mmol dm <sup>-3</sup>				mol dm <sup>-3</sup>					
8,50	77,60	4,00	2,00	4,530	0,0080	0,1004	1,00	14,0	11,8	7,3
9,00	30,10	4,00	2,00	5,380	0,0542	0,1004	1,00	15,1	12,8	7,9
9,50	13,59	4,00	2,00	5,640	0,0703	0,1004	1,00	15,5	13,1	8,1
10,00	8,20	4,00	2,00	5,825	0,0755	0,1004	1,00	15,6	13,2	8,1
10,50	6,45	4,00	2,00	6,183	0,0770	0,1004	1,00	15,7	13,3	8,2

Tablica 3. Izračunati početni pH ( $pH_0$ ), sastav otopina, ionska jakost ( $I_c$ ), omjer aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i početni stupanj zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ), u sustavima uz dodatak magnezija, pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ .

$pH_0$	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{MgCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	$I_c$	$\frac{a(\text{Ca}^{2+})}{a(\text{CO}_3^{2-})}$	$S_K$	$S_A$	$S_V$
	mmol dm <sup>-3</sup>				mol dm <sup>-3</sup>					
8,50	76,96	4,00	0,8	4,395	0,0154	0,1004	1,00	13,9	11,8	7,2
9,00	29,90	4,00	0,8	5,230	0,0614	0,1004	1,00	15,0	12,7	7,8
9,50	13,40	4,00	0,8	5,470	0,0775	0,1004	1,00	15,4	13,0	8,0
10,00	7,99	4,00	0,8	5,622	0,0827	0,1004	1,00	15,5	13,1	8,1
10,50	6,28	4,00	0,8	5,972	0,0841	0,1004	1,00	15,6	13,2	8,1

Tablica 4. Izračunati početni pH ( $pH_0$ ), sastav otopina, ionska jakost ( $I_c$ ), omjer aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i početni stupanj zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ), u sustavima uz dodatak magnezija, pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 10$ .

$pH_0$	$c(\text{NaHCO}_3)$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{MgCl}_2)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	$I_c$	$\frac{a(\text{Ca}^{2+})}{a(\text{CO}_3^{2-})}$	$S_K$	$S_A$	$S_V$
	mmol dm <sup>-3</sup>				mol dm <sup>-3</sup>					
9,50	13,29	4,00	0,4	5,354	0,0745	0,1004	1,00	15,5	13,1	8,1
10,5	6,17	4,00	0,4	5,840	0,0812	0,1004	1,00	15,7	13,3	8,2

Tablica 5. Zadani molarni omjer  $n(\text{Mg}^{2+})/n(\text{Ca}^{2+})$  i izračunati početni sastav otopina, ionska jakost ( $I_c$ ) i početni stupanj zasićenosti ( $S$ ) u odnosu na kalcit ( $S_K$ ), aragonit ( $S_A$ ) i vaterit ( $S_V$ ) u pokusima rasta kristala na kristalnom sjemenu kalcita uz dodatak magnezija pri početnom pH sustava 10,419.

$n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+})$	$c(\text{CaCl}_2)$	$c(\text{MgCl}_2)$	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	$c(\text{NaOH})$	$c(\text{NaCl})$	$I_c$	$S_K$	$S_A$	$S_V$
	mmol dm <sup>-3</sup>				mol dm <sup>-3</sup>				
Modelni sustav (bez $\text{Mg}^{2+}$ )	2,5	0,00	2,5	0,000	0,1000	0,1080	8,7	7,4	4,5
1:10	2,5	0,25	2,5	0,011	0,0993	0,1080	8,7	7,4	4,5
1:5	2,5	0,50	2,5	0,023	0,0987	0,1080	8,7	7,3	4,5
1:2	2,5	1,25	2,5	0,058	0,0967	0,1080	8,6	7,3	4,5
1:1	2,5	2,50	2,5	0,116	0,0934	0,1080	8,4	7,1	4,4
2:1	2,5	5,00	2,5	0,230	0,0868	0,1080	8,2	6,9	4,3
5:1	2,5	12,50	2,5	0,565	0,0666	0,1080	7,5	6,3	3,9

## 4. Eksperimentalni dio

### 4.1. Materijali

Za pripremu taložnih sustava i standardnih otopina korištene su kemikalije  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  i  $\text{NaOH}$  kemijske čistoće, proizvođača Sigma–Aldrich, te deionizirana voda provodnosti manje od  $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Za standardizaciju otopina korištene su standardne otopine EDTA ( $c = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ ) i  $\text{HCl}$  ( $c = 0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$ ) proizvođača KEFO.

### 4.2. Eksperimentalni postupci

#### 4.2.1. Priprema standardnih otopina

Pripremljene su standardne otopine  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  i  $\text{NaCl}$ . Standardna otopina  $\text{CaCl}_2$  pripremljena je otapanjem  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u deioniziranoj vodi. Tako pripremljena otopina je profiltrirana te je potom standardizirana standardnom otopinom EDTA kako bi joj se odredila točna koncentracija. Određena koncentracija otopine iznosila je  $1,0579 \text{ mol/dm}^3$ .

Standardna otopina  $\text{MgCl}_2$  pripravljena je otapanjem  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u deioniziranoj vodi. Dobivena otopina je profiltrirana te je potom slijedila standardizacija otopinom EDTA kako bi se odredila točna koncentracija otopine. Određena koncentracija otopine iznosila je  $2,0400 \text{ mol/dm}^3$ .

Standardna otopina NaOH pripravljena je otapanjem natrijeva hidroksida poznate mase u deioniziranoj vodi. Tako pripravljena otopina je profiltrirana i potom standardizirana otopinom HCl. Određena koncentracija iznosila je  $1,0180 \text{ mol/dm}^3$ .

Otopina NaCl pripravljena je otapanjem prethodno osušenog natrijeva klorida poznate mase (izvagane pomoću analitičke vage) u deioniziranoj vodi. Pripravljena otopina je profiltrirana te je koncentracija otopine iznosila  $3,000 \text{ mol/dm}^3$ .

#### **4.2.2. Priprema otopina za spontano taloženje $\text{CaCO}_3$ u modelnim sustavima i u sustavima uz dodatak magnezijevih iona**

Za potrebe eksperimenata spontanog taloženja pripravljene su reaktantne otopine, kalcijeva i karbonatna otopina, kako za modelne sustave (sustavi bez dodanog magnezija) tako i za sustave uz dodatak magnezija. Volumen pojedinačnih reaktantnih otopina iznosio je  $200 \text{ cm}^3$ . Karbonatna otopina je svježije pripravljena otapanjem bezvodnog  $\text{NaHCO}_3$ , dok je kalcijeva otopina pripravljena razrjeđenjem odgovarajuće količine standardne otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1,0579 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Početni pH sustava podešen je dodavanjem izračunatog volumena standardne otopine NaOH ( $c = 1,0180 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u karbonatnu otopinu. Ionska jakost ( $I_c$ ) svakog sustava fiksirana je na  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  korištenjem standardne otopine NaCl ( $c = 3,000 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri čemu je polovica od ukupnog volumena otopine NaCl dodana u svaku od reaktantnih otopina. Prije miješanja reaktantnih otopina po potrebi je u kalcijevu otopinu dodana odgovarajuća količina standardne otopine  $\text{MgCl}_2$  ( $c = 2,0400 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Odabrani omjeri početnih količina magnezija i kalcija,  $n(\text{Mg}^{2+}) / n(\text{Ca}^{2+})$ , bili su: 1:10, 1:5 i 1:2. Sve izračunate početne koncentracije komponenata u sustavima prikazane su u tablicama 1. (modelni sustavi) i 2., 3., 4. (sustavi uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$ ).

### 4.2.3. Priprema otopina za rast kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita u sustavima uz dodatak magnezijevih iona

Za potrebe eksperimenata rasta kristala  $\text{CaCO}_3$  na kristalnom sjemenu kalcita reaktantne otopine (kalcijeva i karbonatna) su pripravljene u dvije odmjerne tikvice volumena  $V = 200 \text{ cm}^3$ . Karbonatna otopina pripravljena je otapanjem odgovarajuće mase  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . U karbonatnu otopinu dodano je 0,0720 g kristalnog sjemena kalcita specifične površine ( $ssa$ )  $3,0185 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , te odgovarajući volumen standardne otopine  $\text{NaOH}$  ( $c = 1,0180 \text{ mol dm}^{-3}$ ) čime je podešen početni pH sustava. Kalcijeva otopina je, baš kao i kod spontanog taloženja, pripravljena razrjeđenjem odgovarajuće količine standardne otopine  $\text{CaCl}_2$  ( $c = 1,0579 \text{ mol dm}^{-3}$ ) te je po potrebi sadržavala  $\text{MgCl}_2$  i  $\text{CaCl}_2$  u omjerima  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 0:1, 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1, 5:1$ . Ionska jakost ( $I_c$ ) svakog sustava fiksirana je na  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  korištenjem standardne otopine  $\text{NaCl}$  ( $c = 3,000 \text{ mol dm}^{-3}$ ) pri čemu je polovica od ukupnog volumena otopine  $\text{NaCl}$  dodana u svaku od reaktantnih otopina. Tikvice su dopunjene deioniziranom vodom do oznake. Sve izračunate početne koncentracije komponenata u sustavima prikazane su u tablici 5.

### 4.2.4. Postupak izvedbe pokusa spontanog taloženja $\text{CaCO}_3$ i rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita

Svi eksperimenti taloženja, kako spontanog tako i oni u kojima se proučavao rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita, provedeni su na isti način. U reakcijsku posudu, dvostrukih stijenki, ukupnog volumena  $400 \text{ cm}^3$  najprije je dodano  $200 \text{ cm}^3$  karbonatne otopine, a zatim  $200 \text{ cm}^3$  kalcijeve otopine. Reakcijska posuda je bila čvrsto zatvorena teflonskim poklopcem koji je vrlo tijesno prilijegao uz stijenke posude te je poklopac bio dodatno omotan parafilmom kako bi se spriječila kontaminacija sustava ugljikovim dioksidom iz zraka. Tijekom reakcije taloženja sustav je bio konstantno miješan magnetskim mješačem pokrivenim teflonom, uz konstantan broj okretaja. Svi eksperimenti provedeni su pri stalnoj temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ , korištenjem protočnog termostata. Napredovanje reakcije je praćeno kontinuiranim mjerenjem pH otopine (vidi poglavlje 4.3.1. Potenciometrija). Eksperimenti su zaustavljeni po uspostavljanju približno stalne vrijednosti pH. Preliminarna identifikacija morfologije taloga provedena je promatranjem dobivene suspenzije svjetlosnim mikroskopom (Orthoplan

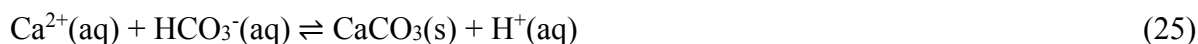
photographic microsphere, E. Leitz, Wetzlar). Suspenzija je filtrirana celulozno nitratnim membranskim filtrom (Millipore) veličine pora 0,22  $\mu\text{m}$ , a dobiveni talog je ispran malim količinama vode te osušen u sušioniku na temperaturi od 105 °C. Osušeni talog analiziran je, infracrvenom spektroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM).

### 4.3. Eksperimentalne tehnike

#### 4.3.1. Potenciometrija

Potenciometrija je jedna od metoda elektrokemijske analize koja mjeri razliku potencijala dviju elektroda elektrokemijske ćelije pri ravnotežnim uvjetima. Jedna od elektroda je referentna elektroda, čiji potencijal je poznat, a druga elektroda je radna (mjerna ili indikatorska) elektroda čiji potencijal mjerimo. Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivitetima aktivnih ionskih vrsta te se zbog toga tijekom mjerenja ne mijenja, dok potencijal radne elektrode ovisi o aktivitetu, odnosno o koncentraciji ionskih vrsta. Metoda se najčešće koristi u svrhu određivanja koncentracije iona u ispitivanoj otopini, uključujući i  $\text{H}^+$  ione odnosno određivanje pH otopine, te za određivanje završne točke titracije.

Taloženje kalcijeva karbonata popraćeno je promjenom pH:



Stoga je napredovanje reakcije tijekom provedbe eksperimenata u ovom radu bilo praćeno kontinuiranim mjerenjem pH otopine kombiniranom staklenom / kalomel elektrodom (GK 2401C) koja je bila povezana s digitalnim pH-metrom (PHM 290, Radiometer). pH metar je baždaren puferima pH vrijednosti 7,000 i 10,012. U svakom od taložnih sustava mjerenja su se ponavljala minimalno tri puta te su eksperimenti provedeni pri 25 °C.

#### 4.3.2. Infracrvena spektroskopija

Jedna od najčešće korištenih spektroskopskih tehnika za detekciju funkcionalnih skupina prisutnih u uzorku i identifikaciju uzorka je infracrvena spektroskopija. IR zračenje je elektromagnetsko zračenja valnih duljina u području od 0,78 do 1000  $\mu\text{m}$ . [45]: IR spektroskopija se temelji na apsorpciji IR zračenja pri čemu se apsorbira samo ono zračenje čija

se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli, odnosno frekvencije zračenja i vibracije moraju biti iste kako bi došlo do apsorpcije. Osim toga, do apsorpcije IR zračenja će doći samo ukoliko tijekom vibracije dolazi do promjene dipolnog momenta molekule. IR spektar je prikaz ovisnosti apsorbiranog ili transmitiranog zračenja o valnom broju. IR spektroskopija je nedestruktivna metoda i mogu se dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja: plinovitom, tekućem i krutom. Najčešće se u infracrvenoj spektroskopiji koristi srednje infracrveno područje spektra (od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ ). To je područje u kojem se nalaze osnovne (IR aktivne) vibracije. Identifikacija nepoznatog spoja temelji se na postojanju područja spektra (od  $1400\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ ) koje nazivamo područje otisak prsta (eng. *fingerprint*) i svaki spoj u tom području ima karakterističan spektar.

Polimorfi kalcijeva karbonata, kalcit, aragonit i vaterit, kao i njihovi udjeli u uzorcima u ovom radu, određeni su infracrvenom spektroskopijom pomoću uređaja FT-IR Mattson spectrometer, Genesis series, korištenjem KBr pastila obzirom da KBr ne apsorbira zračenje u srednjem IR području. KBr pastile pripremljene su miješanjem 1 mg uzorka sa 200 mg suhog kalijeva bromida. Kako ne bi došlo do rasipanja zračenja na kristalima uzorka i kalijeva bromida, smjesa je prethodno dobro usitnjena i homogenizirana u tarioniku, te potom prešana pod tlakom od 8 tona kroz 2 min u pastilu debljine 1 mm i promjera 1 cm. Tako pripremljena KBr pastila je stavljena u odgovarajući nosač te je snimljen IR spektar. Dobiveni IR spektri uzoraka su uspoređeni sa spektrima standarda sva tri polimorfa kalcijeva karbonata kako bi se utvrdio sastav uzorka. Maseni udio pojedinog polimorfa u uzorku određen je korištenjem postojećih baždarnih pravaca koje su prethodno priredili članovi Laboratorija za procese taloženja prema metodi Vagenasa i sur.[46] Karakteristična apsorpcijska vrpca  $\nu$  O-C-O svijanje (deformacija u ravnini) za kalcit je pri  $713\text{ cm}^{-1}$ , za aragonit pri  $713\text{ cm}^{-1}$  i  $700\text{ cm}^{-1}$ , a za vaterit pri  $745\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.3.4. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) koristi se za određivanje mikrostrukture i površinske strukture uzoraka.[47,48] Uzorci koji se analiziraju pretražnom elektronskom mikroskopijom moraju biti vodljivi radi analize sekundarno raspršenih elektrona s površine uzorka. Ukoliko uzorak nije vodljiv, mora se naporiti slojem zlata ili drugog metala, vakuum uparivanjem ili raspršivanjem. Pretražni elektronski mikroskop oblikuje sliku pomoću elektrona koji se odbiju od površine uzorka.



Princip je sljedeći: u uvjetima visokog vakuuma, elektronski snop se usmjerava pomoću magnetskih leća. Kad elektroni dođu na površinu uzoraka oni se vraćaju kao primarno raspršeni elektroni ili kao sekundarno raspršeni elektroni (niske energije  $< 50$  eV) koji su ključni jer se najlakše detektiraju pošto su mnogobrojni. Snop pretražuje površinu i dobiveni podaci pretvaraju se u vidljivu rastersku sliku iz koje se radi analiza reljefne površine (topografija).

U ovom radu SEM je korišten za utvrđivanje morfologije i vizualnu identifikaciju uzoraka dobivenih tijekom taloženja. Mikrofotografije uzoraka snimljene su na FE SEM JOEL 7000F uređaju, a uzorci za analizu pripremljeni su tako što su suhi uzorci nanoseni na nosač prekriven grafitnom trakom bez dodatnog naparavanja zlatom.

## **5. Rezultati i rasprava**

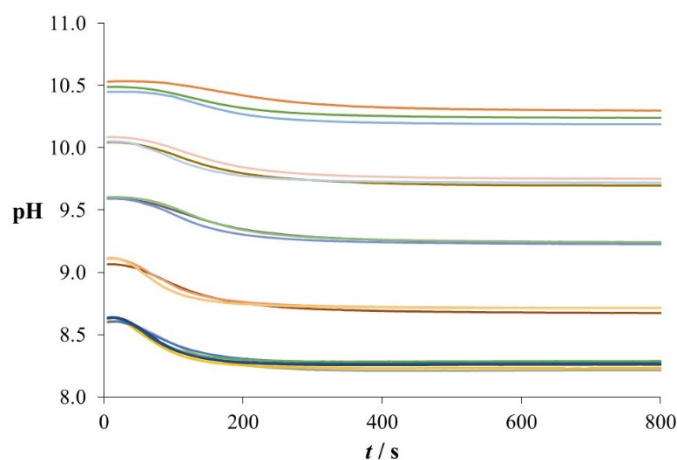
### **5.1. Djelovanje magnezija na spontano taloženje $\text{CaCO}_3$ pri različitim početnim pH vrijednostima**

Kako bi se istražilo djelovanje magnezijevih iona na taloženje  $\text{CaCO}_3$  provedeni su pokusi spontanog taloženja  $\text{CaCO}_3$  u sustavima različitog početnog pH ( $\text{pH}_0$ ) uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  te su identificirane promjene u kinetici spontanog taloženja  $\text{CaCO}_3$  kao i promjena u sastavu i morfologiji istaloženih krutih faza.

#### **5.1.1. Kinetika spontanog taloženja i sastav taloga**

Spontano taloženje  $\text{CaCO}_3$  praćeno je mjerenjem pH. Prvi dio istraživanja proveden je na modelnim sustavima (sustavi bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ). Koncentracije reaktanata i početni pH sustava priređene su u skladu s vrijednostima prikazanim u tablici 1. Na slici 3. su prikazane eksperimentalne krivulje, promjene pH s vremenom (tri ponavljanja za svaki početni pH), tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata pri  $25$  °C, u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ) različitih početnih pH vrijednosti. Kako bi se u modelnim sustavima mogao pratiti samo utjecaj pH, svi ostali početni parametri bili su identični u svim sustavima, što znači da je početna prezasićenost tj. stupanj zasićenosti u svim sustavima u odnosu na kalcit, aragonit i vaterit bio  $S_K = 14,4 \pm 0,1$ ,  $S_A = 12,3 \pm 0,1$  i  $S_V = 7,5 \pm 0,1$ . Također, početna ionska jakost

( $I_c$ ) u svim sustavima je bila  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ , a početni omjer aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$ ) je bio 1,00.



Slika 3. Promjena pH s vremenom tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata, u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 14,4 \pm 0,1$ ,  $S_A = 12,3 \pm 0,1$  i  $S_V = 7,5 \pm 0,1$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija).

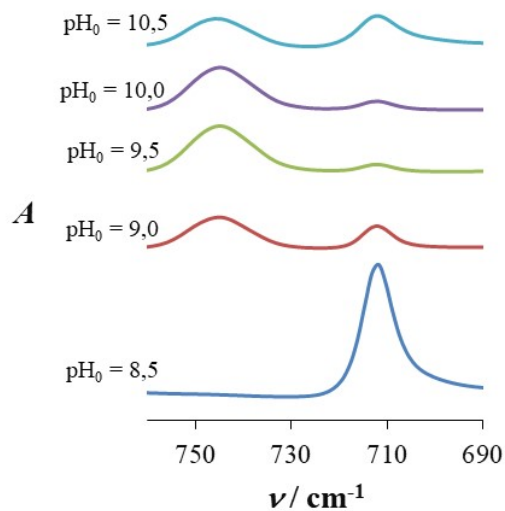
Moguće je uočiti da sve krivulje imaju sličan oblik: U prvom dijelu krivulje pH je relativno konstantan. Nakon određenog vremena (indukcijsko vrijeme ( $t_{\text{ind}}$ )), započinje taloženje, što se očituje kao značajan pad pH. U zadnjem dijelu krivulje pH ponovo poprima relativno konstantnu vrijednost.

Tablica 6. Indukcijsko vrijeme  $t_{\text{ind}}$ , (tri ponavljanja za svaki početni pH) za spontano taloženje  $\text{CaCO}_3$  u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija) pri različitim početnim pH vrijednostima ( $\text{pH}_0$ ), u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 14,4 \pm 0,1$ ,  $S_A = 12,2 \pm 0,1$  i  $S_V = 7,5 \pm 0,1$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $t_{\text{ind.}}(\text{sr. v.})$  je srednja vrijednost indukcijuskog vremena pri  $\text{pH}_0$ .

pH <sub>0</sub>	$t_{\text{ind}} / \text{s}$			$t_{\text{ind}}(\text{sr. v.}) / \text{s}$
	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	
10,5	100	80	83	$88 \pm 11$
10,0	70	75	70	$72 \pm 3$
9,5	80	60	56	$65 \pm 13$
9,0	60	40	45	$48 \pm 10$
8,5	30	30	30	$30 \pm 0$

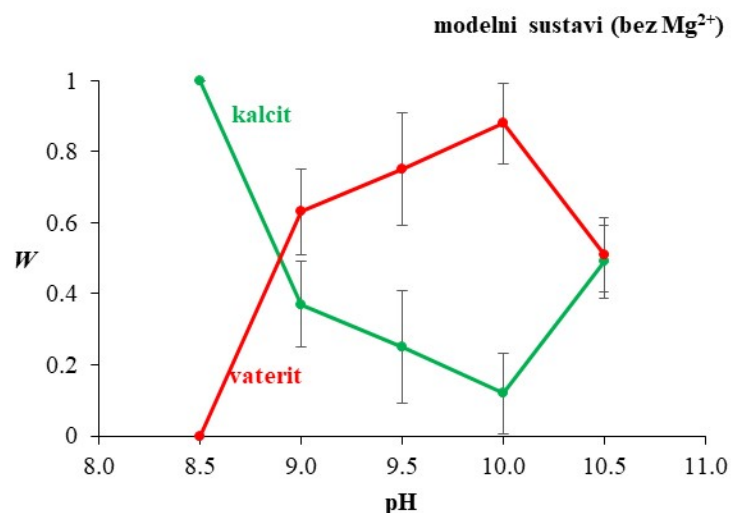
Usporedbom prikazanih pH krivulja, kao i indukcijskih vremena za modelne taložne sustave različitih  $pH_0$ , koja su prikazana u tablici 6. moguće je uočiti da je s porastom početnog pH sustava došlo do porasta indukcijskog vremena, što ukazuje na smanjenje brzine nukleacije  $CaCO_3$ . Naime, brzina nukleacije je obrnuto proporcionalna indukcijskom vremenu, što znači da što je brzina nukleacije veća to je indukcijsko vrijeme manje. Objašnjenje zabilježenog trenda leži u promjeni sastava otopine, tj. u povećanju koncentracije  $OH^-$  iona. Naime, na osnovu prethodno izračunatog sastava otopine te izračunatih koncentracija svih relevantnih ionskih vrsta koje su prisutne u svakom pojedinačnom sustavu pri različitom početnom pH uočeno je da se koncentracija većine ionskih vrsta nije promijenila osim koncentracije hidroksilnih iona ( $OH^-$ ) koja se značajno povećavala.[49] Poznato je da su hidroksilni ioni u vodenim otopinama jako hidratizirani.[50] Prema rezultatima istraživanja Ruiz-Agudo i sur.[42] koji su proučavali djelovanje pH na rast kristala kalcita, prisutnost hidroksilnih iona, uzrokovala je povećanje učestalosti izmjene molekula vode oko konstitucijskih iona  $Ca^{2+}$  što je posljedično kao dominantan efekt izazvalo povećanje međupovršinske napetosti, a time i smanjenje brzine nukleacije (brzina nukleacije je obrnuto proporcionalna međupovršinskoj napetosti prema klasičnoj teoriji nukleacije[51]), što je upravo zabilježeno i u istraživanjima prikazanim u ovom radu.

Fazna analiza uzoraka istaloženih u modelnim sustavima pri različitim vrijednostima  $pH_0$  provedena je FT-IR spektroskopijom. Snimljeni spektri prikazani su na slici 4. te je moguće uočiti da su nastale samo dvije čvrste faze kalcijeva karbonata, kalcit i vaterit (zabilježene su karakteristične apsorpcijske vrpce pri  $713\text{ cm}^{-1}$  za kalcit i  $745\text{ cm}^{-1}$  za vaterit).



Slika 4. FTIR spektri taloga nastalih spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 14,4 \pm 0,1$ ,  $S_A = 12,2 \pm 0,1$  i  $S_V = 7,5 \pm 0,1$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1.00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ); a pri različitim početnim pH vrijednostima ( $\text{pH}_0$ ), u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija).

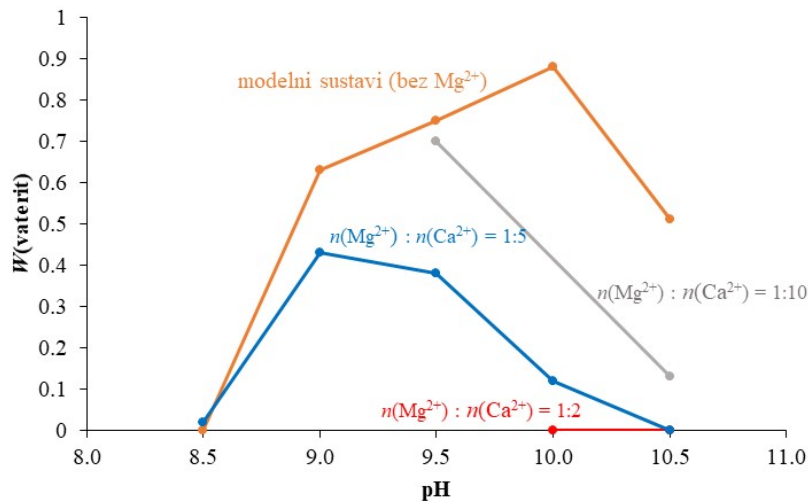
Za semikvantitativnu analizu uzoraka korištena je metoda opisana u poglavlju 4.3.2. te je na slici 5. prikazana promjena masenog udjela kalcita i vaterita s promjenom početnog pH, u modelnim sustavima.



Slika 5. Maseni udio polimorfa kalcijeva karbonata ( $w$ ) vaterita (crveno) i kalcita (zeleno) u uzorcima nastalim spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 14,4 \pm 0,1$ ,  $S_A = 12,2 \pm 0,1$  i  $S_V = 7,5 \pm 0,1$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija).

Moguće je uočiti da pri vrijednostima pH 9,0, 9,5 i 10,0 razlika u masenom udjelu kalcita u talogu nije toliko izražena, ali kako se vrijednost pH smanjuje do 8,5 ili povećava do 10,5, maseni udio kalcita u talogu značajno se povećava. Ruiz-Agudo i sur.[42] su istraživali djelovanje početnog pH (pH u rasponu vrijednosti od 7,5 do 10,25) na kinetiku rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita te su također uočili ovakav nelinearni trend u kinetici taloženja kalcita, koji je kao što je prethodno opisano moguće povezati s promjenom sastava otopine, tj. s povećanjem koncentracije  $\text{OH}^-$  iona.

U nastavku istraživanja u odabrane taložne sustave dodan je magnezij. Pri tom je magnezij bio dodan u molarnim omjerima  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 2$ ,  $1 : 5$  i  $1 : 10$ . Koncentracije reaktanata i početni pH sustava priređeni su u skladu s vrijednostima prikazanim u tablicama 2., 3., i 4. Na slici 6. prikazana je promjena masenog udjela ( $w$ ) vaterita u uzorcima nastalim spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti, omjera aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u modelnim sustavima bez dodatka magnezija (žuta boja) i sustavima uz dodatak magnezija:  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 10$  (siva boja),  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$  (plava boja),  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 2$  (crvena boja).

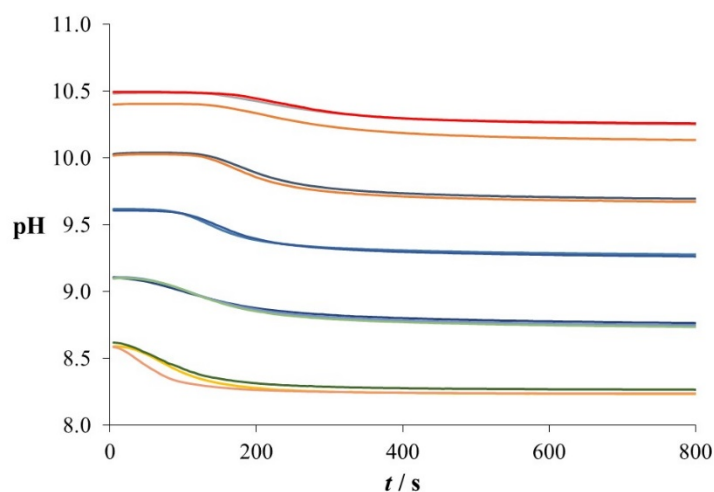


Slika 6. Maseni udio ( $w$ ) vaterita u uzorcima nastalim spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti, omjera aktiviteta  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u modelnim sustavima (bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ) (žuta boja) i u sustavima uz dodatak magnezija:  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 10$  (siva boja),  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$  (plava boja),  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 2$  (crvena boja).

Može se uočiti da je pri svim primijenjenim omjerima  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+})$  došlo do smanjenja udjela vaterita u talogu u odnosu na modelne sustave, međutim za nastavak istraživanja odabran je molarni omjer  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ . Naime, ova mjerenja predstavljala su preliminarna mjerenja kojima je testirano ponašanje sustava uz dodatak različitih koncentracija magnezija (odnosno različitih molarnih omjera magnezijevih i kalcijevih iona) kako bi se odabrao najoptimalniji sustav za daljnje proučavanje. Pokazalo se da pri omjeru  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 2$  i  $\text{pH}_0 = 10.0$  u talogu nije zabilježen vaterit, a cilj je bio da i dalje nastaje vaterit barem u malim količinama, dok je pri omjeru  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 10$  i  $\text{pH}_0 = 9.5$  razlika u sastavu taloga bila zanemariva u odnosu na modelni sustav te je postojala mogućnost da utjecaj magnezijevih iona na sastav taloga ne bude uočljiv. Pri omjeru  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$  zadovoljeni su bili svi kriteriji, tj. promjena sastava nastalih taloga bila je optimalna, te je stoga taj omjer odabran za nastavak istraživanja.

Utjecaj magnezijevih iona na spontano taloženje  $\text{CaCO}_3$  u nastavku je detaljnije istražen u sustavima uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$ , pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ . Koncentracije reaktanata i početne vrijednosti pH sustava priređene su u skladu s vrijednostima prikazanim u tablici 3. Na slici 7. su prikazane eksperimentalne krivulje, promjene pH s vremenom, (tri ponavljanja za svaki početni pH), tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , u sustavima

različitih početnih pH vrijednosti. Baš kao i u modelnim sustavima početne vrijednosti prezasićenosti, ionske jakosti i omjera aktiviteta su bile iste u svim sustavima ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ,  $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  i  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ). U tablici 7. prikazana su zabilježena indukcijska vremena u ovim sustavima.



Slika 7. Promjena pH s vremenom tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata u odnosu na pH vrijednost, u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ) ionske jakosti ( $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u sustavima uz dodatak magnezija, pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ .

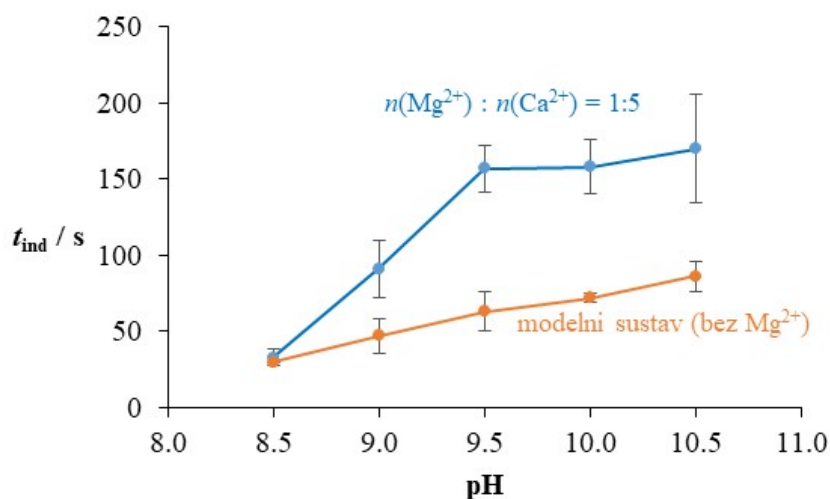
Oblik krivulja je isti kao i u modelnim sustavima, tj uključuje prvi dio u kojem je pH relativno konstantan, drugi dio u kojem dolazi do značajnog pada pH (koji je popraćen zamućenjem otopine tj rastom kristala) te zadnji dio u kojem pH ponovo poprima relativno konstantnu vrijednost.

Tablica 7. Indukcijsko vrijeme  $t_{ind}$ , (tri ponavljanja za svaki početni pH) za spontano taloženje  $\text{CaCO}_3$  u sustavima s dodatkom  $\text{Mg}^{2+}$  ( $n(\text{Mg}): n(\text{Ca})= 1:5$ ), pri različitim početnim pH vrijednostima ( $\text{pH}_0$ ), u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ) ionske jakosti ( $I_e = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $t_{ind}(\text{sr.v.})$  je srednja vrijednost indukcijskog vremena pri  $\text{pH}_0$ .

<b>pH<sub>0</sub></b>	<b><math>t_{ind}/\text{s}</math></b>			<b><math>t_{ind}(\text{sr.v.})/\text{s}</math></b>
	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje	
10,5	100	140	160	$133 \pm 31$
10,0	290	167	145	$201 \pm 78$
9,5	169	140	160	$156 \pm 15$
9,0	113	80	80	$91 \pm 19$
8,5	40	30	30	$33 \pm 6$

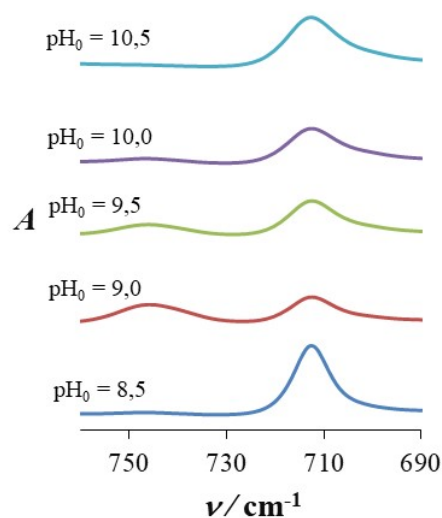
Detaljnim proučavanjem pH krivulja na slici 7. kao i indukcijskih vremena prikazanih u tablici 7. moguće je uočiti da je u sustavima s dodatkom magnezija, baš kao i u modelnim sustavima, porastom vrijednosti početnog pH sustava došlo do porasta indukcijskog vremena, što ukazuje na smanjenje brzine nukleacije  $\text{CaCO}_3$ . Također, ukoliko se usporede indukcijska vremena modelnih sustava sa indukcijskim vremenima ekvivalentnih sustava (istog  $\text{pH}_0$ ) uz dodatak magnezija (slika 8.), moguće je uočiti da je dodatak magnezija uzrokovao porast indukcijskog vremena što ukazuje na smanjenje brzine nukleacije u odnosu na modelni sustav. Smanjena brzina nukleacije ukazuje na inhibicijsko djelovanje  $\text{Mg}^{2+}$  na taloženje  $\text{CaCO}_3$  što je u skladu s dosadašnjim istraživanjima.[16,17]





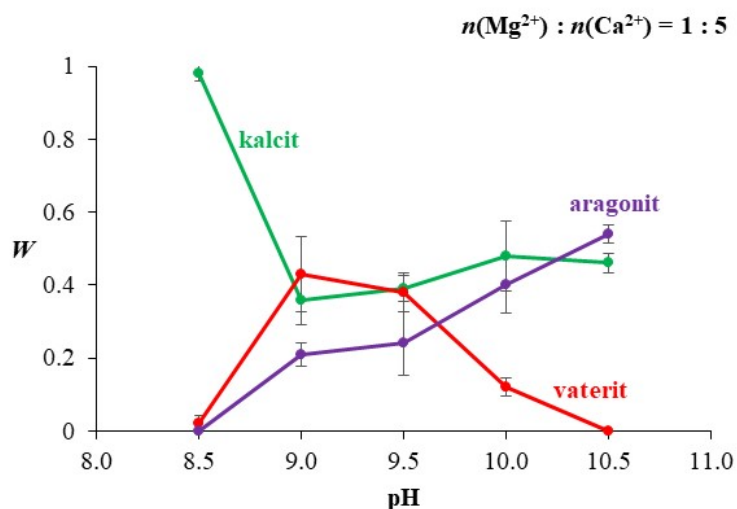
Slika 8. Indukcijsko vrijeme tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija – žuta boja) te u sustavima uz dodatak magnezija, pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$  (plava boja), a u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti i omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Kako bi se istražio utjecaj  $\text{Mg}^{2+}$  na fazni sastav kalcijeva karbonata također je provedena FT-IR analiza te su snimljeni spektri uzoraka (istaloženih tijekom spontanog taloženja kalcijeva karbonata pri različitim početnim pH vrijednostima u sustavima uz dodatak magnezija ( $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ , a u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ) ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta konstitucijskih iona ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;) prikazani su na slici 9. Moguće je uočiti da su nastala sva tri polimorfa kalcijeva karbonata, kalcit, vaterit i aragonit (zabilježene su karakteristične apsorpcijske vrpce pri  $713 \text{ cm}^{-1}$  za kalcit,  $745 \text{ cm}^{-1}$  za vaterit i pri  $700 \text{ cm}^{-1}$  i  $713 \text{ cm}^{-1}$  za aragonit).



Slika 9. FT-IR spektri taloga nastalih spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u sustavima uz dodatak magnezija pri molarnom omjeru  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$

Za semikvantitativnu analizu dobivenih uzoraka korišten je metoda opisana u poglavlju 4.3.2. te je na slici 10. prikazana promjena masenog udjela kalcita, vaterita i aragonita s promjenom početnog pH, u sustavima s omjerom  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ ).



Slika 10. Maseni udio polimorfa kalcijeva karbonata ( $w$ ) vaterita (crveno), kalcita (zeleno) i aragonita (ljubičasto) u uzorcima nastalim spontanom taloženjem  $\text{CaCO}_3$  u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH vrijednostima, u sustavima uz dodatak magnezija pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ .

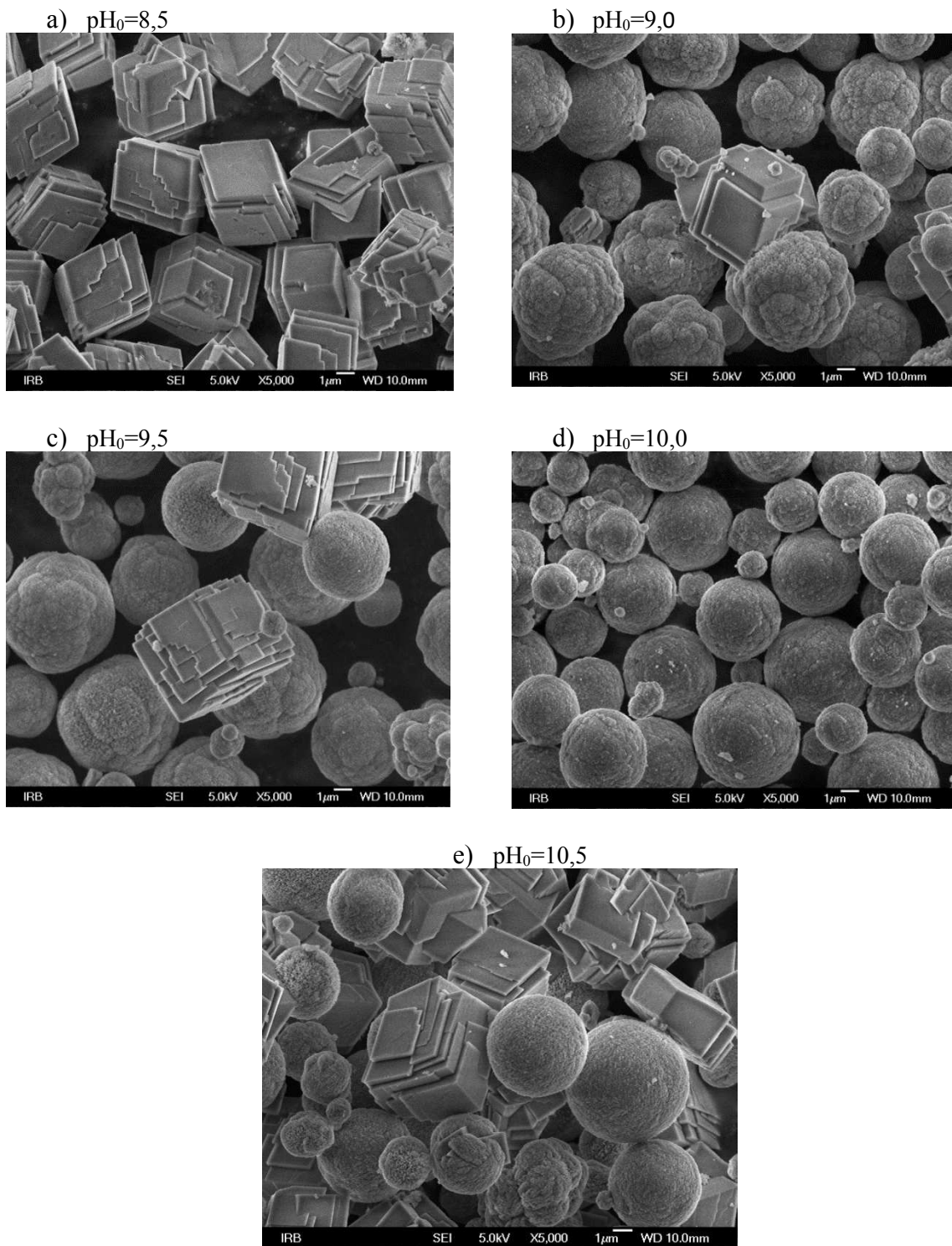
Usporedbom udjela polimorfa (kalcita, vaterita i aragonita) u modelnim sustavima (slika 5.) s udjelom u sustavima uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  pri istom  $\text{pH}_0$  (slika 10.), moguće je uočiti da je dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u taložne sustave uzrokovao značajnu promjenu u sastavu taloga po pitanju vaterita i aragonita: Udio vaterita u talogu u sustavima uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  je manji, u usporedbi s modelnim sustavima pri istom pH, te je s porastom pH od 9,0 do 10,5 udio vaterita u talogu opadao što upućuje na to da je efekt inhibicije vaterita ionima  $\text{Mg}^{2+}$  pri višem pH jače izražen. Osim toga, dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u sustave uzrokovao je i taloženje aragonita, za razliku od modelnih sustava u kojima nastanak aragonita nije zabilježen. Pri tom je s porastom pH rastao i udio aragonita u talogu. Istovremeno, s porastom udjela aragonita u talogu padao je udio vaterita, ali i kalcita. Objašnjenje uočenog trenda leži u inhibicijskom djelovanju  $\text{Mg}^{2+}$  iona na rast kristala vaterita i kalcita.[16,17,52] Naime,  $\text{Mg}^{2+}$  se ugrađuje u kristalnu strukturu kalcita i vaterita uzrokujući inhibiciju rasta kristala ova dva polimorfa. Nasuprot tome,  $\text{Mg}^{2+}$  se ne ugrađuje u kristalnu rešetku aragonita niti se lako adsorbira na površinu aragonita jer ima gušću kristalnu strukturu pa se stoga, djelomično dehidrirani  $\text{Mg}^{2+}$  ioni ne mogu ugraditi u njega te posljedično magnezij

ne inhibira rast aragonita.[16]. Stoga je moguće zaključiti da će u sustavima kao što su ovi opisani u ovom radu, i u kojima je ostvaren preduvjet za taloženje sva tri polimorfa (prezasićenost je u odnosu na sva tri polimorfa bila relativno visoka tj.  $S \gg 1$ ), dodatak  $Mg^{2+}$  uzrokovati inhibiciju rasta kalcita i vaterita. Istovremeno, aragonit će neometano rasti te će se njegov udio u talogu povećati uslijed dodatka  $Mg^{2+}$ , što je upravo i zabilježeno u provedenom istraživanju.

### 5.1.2. Morfologija spontano istaloženog $CaCO_3$

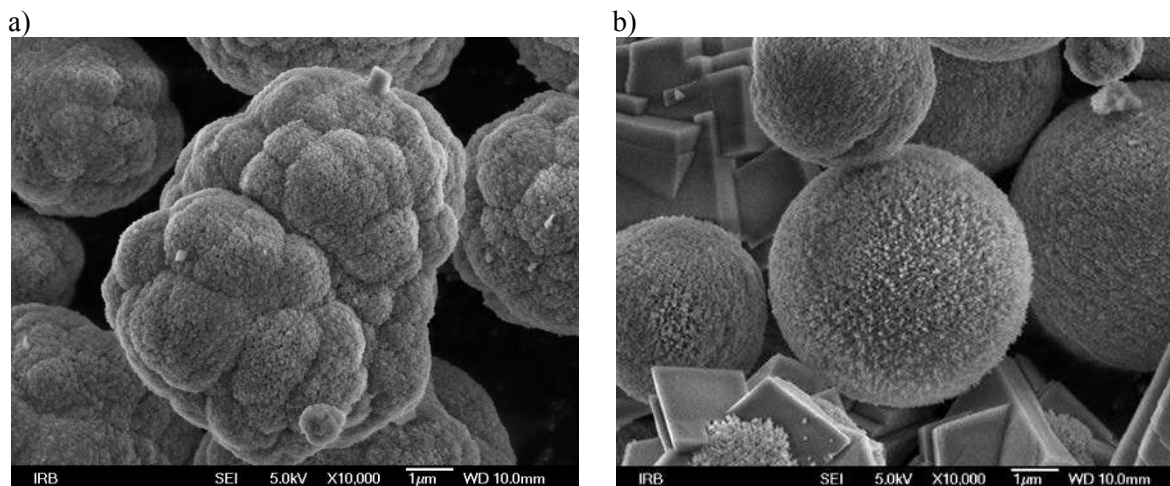
Kako bi se procijenio utjecaj magnezijevih iona na spontano istaloženi  $CaCO_3$ , morfologija izoliranih čestica  $CaCO_3$  istražena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (eng. *scanning electron microscopy*, SEM).

Kristali kalcita najčešće talože u obliku romboedra, dok se vaterit najčešće pojavljuje u obliku kuglica. Na slici 11. prikazane su pretražne elektronske mikrofotografije kalcijeva karbonata nastalog spontanom taloženjem u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti,  $a(Ca^{2+}) / a(CO_3^{2-})$  i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitom početnom pH ( $8,5 < pH_0 < 10,5$ ), u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija). Moguće je uočiti da su u svim sustavima kristali kalcita istaložili u obliku romboedra oštih rubova (što je tipičan oblik za kristale kalcita) na čijoj se površini vide nadrasle plohe te nema značajne razlike u morfologiji kalcita s promjenom  $pH_0$ . Međutim, morfologija vaterita značajno se promijenila s povećanjem pH.



Slika 11. Pretražne elektronske mikrofotografije kalcijeva karbonata nastalog spontanom taloženjem u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitom početnom pH ( $8,5 < \text{pH}_0 < 10,5$ ), u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija).

Vaterit se u istraživanim sustavima pojavljuje u dva oblika. 1) čestice vaterita u obliku karfiola (cvjetače) (slika 12a) i 2) čestice vaterita u obliku pravilnih kuglica (slika 12b).



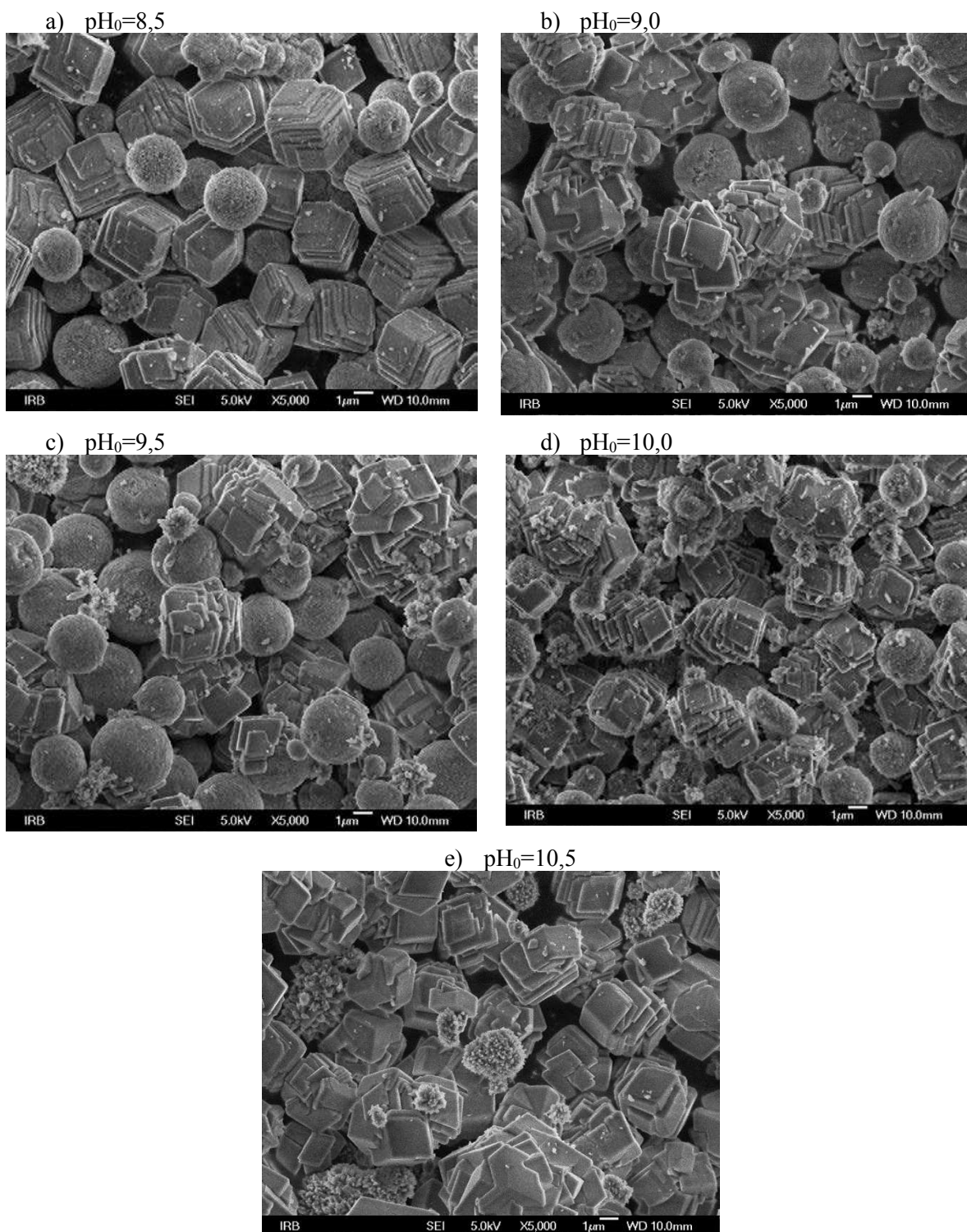
Slika 12. Pretražne elektronske mikrofotografije dvaju oblika vaterita nastalih spontanom taloženjem u modelnim sustavima (sustavi bez dodatka magnezija) pri pH<sub>0</sub>: a) 9,0 i b) 10,5.

Pri pH<sub>0</sub> = 9,0 (slika 11.b i slika 12.a) čestice vaterita su isključivo u obliku karfiola, međutim s porastom početnog pH moguće je uočiti i čestice vaterita u obliku pravilnih kuglica (slike 11.c, d i e i 12.b). Dapače, s porastom vrijednosti početnog pH sustava udio istaloženih čestica vaterita u obliku pravilnih kuglica se povećava, a udio čestica vaterita u obliku karfiola se smanjuje. Pri najvišem istraženom pH<sub>0</sub> (10,5) (slika 11.e i slika 12.b) istaloženi vaterit je dominantno u obliku pravilnih kuglica. Morfologija vaterita je raznolika te ovisi o kemijskim i fizikalnim parametrima koji određuju proces taloženja. Kao što je ranije otkriveno, vateriti u obliku pravilnih kuglica su agregati kristala veličine 25–35 nm, dok vateriti u obliku karfiola nastaju naknadnom agregacijom kuglica.[53] Iako je u navedenim istraživanjima proučavano djelovanje pH na morfologiju vaterita, te je zabilježen trend taloženja vaterita u obliku kuglica pri višim pH, parametri kao što su prezasićenost, koncentracija reaktanata te koncentracija i vrsta aditiva su se također mijenjali pa je stoga u tim istraživanjima teško razlikovati doprinos pojedinih parametara morfologiji istaloženog vaterita. Za razliku od tih istraživanja, u ovom radu početni parametri koji su ključni u procesima taloženja kao što su prezasićenost, ionska jakost, temperatura i omjer aktiviteta konstitucijskih iona, bili su isti u svim sustavima, te je stoga moguće zabilježene efekte pripisati isključivo promjeni pH<sub>0</sub>. Na osnovu prikazanih

rezultata moguće je zaključiti da porast početnog pH favorizira formiranje vaterita u obliku pravilnih kuglica.

Za razliku od modelnih sustava, u sustavima uz dodatak  $Mg^{2+}$  ( $n(Mg^{2+}) : n(Ca^{2+}) = 1 : 5$ ) nije uočena promjena morfologije vaterita te je istaloženi vaterit isključivo bio u obliku pravilnih kuglica, što je vidljivo na slici 13. Postojanje samo jedne morfologije vaterita u ovim sustavima može se povezati s činjenicom da se  $Mg^{2+}$  ugrađuje u strukturu vaterita[52], uzrokujući formiranje vaterita iste morfologije neovisno o početnom pH sustava (efekt  $Mg^{2+}$  na morfologiju vaterita je dominantan u odnosu na efekt pH<sub>0</sub>). Također ni aragonitu se nije mijenjala morfologija i u svim sustavima je bio u obliku nepravilnih agregata nastalih agregacijom manjih igličastih kristala.

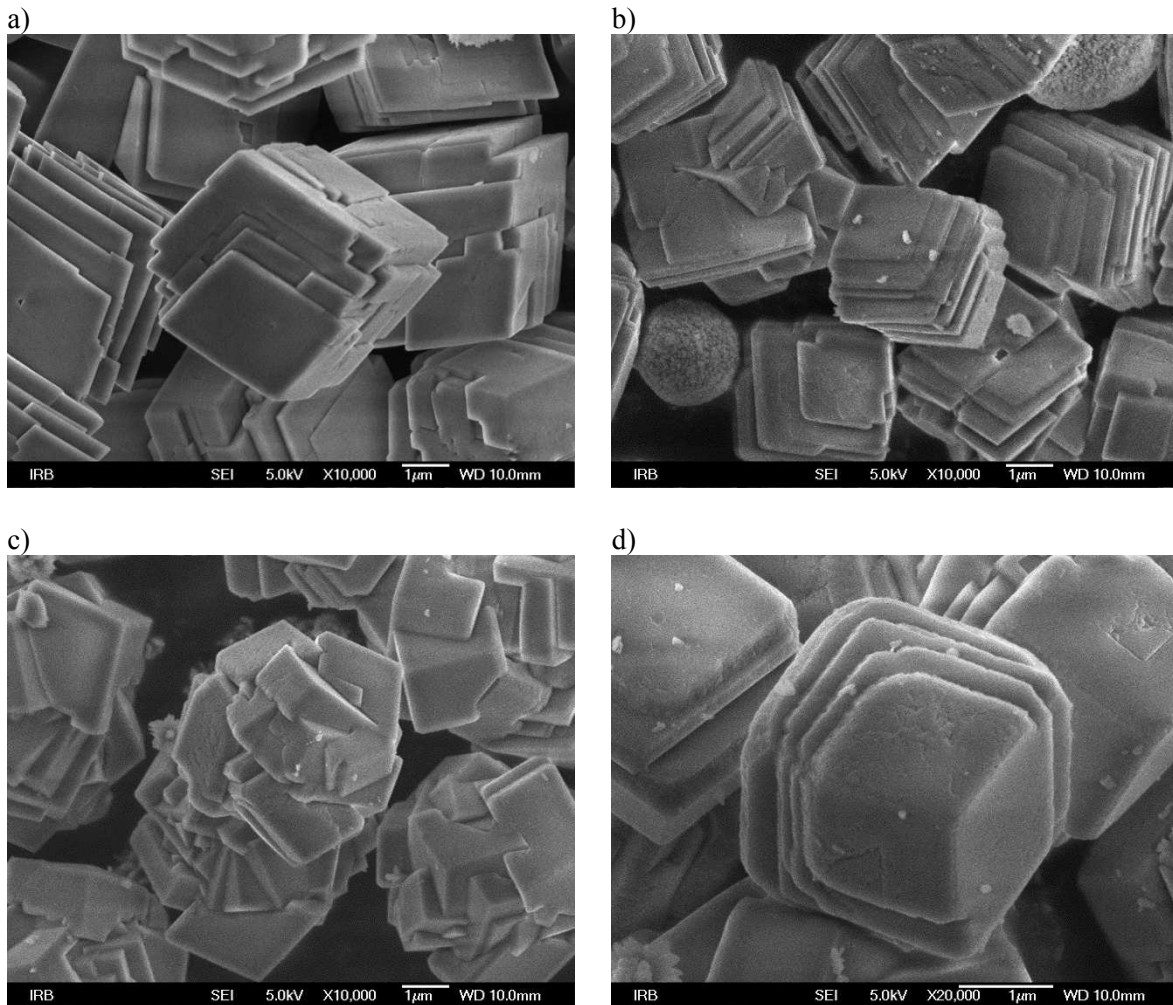




Slika 13. Pretražne elektronske mikrofotografije kalcijeva karbonata nastalog spontanijem taloženjem u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 15,1 \pm 0,7$ ,  $S_A = 12,8 \pm 0,6$  i  $S_V = 7,8 \pm 0,4$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), omjera aktiviteta ( $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-}) = 1,00$ ) i temperature ( $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a pri različitim početnim pH ( $8,5 < \text{pH}_0 < 10,5$ ), u sustavima uz dodatak magnezija pri čemu  $n(\text{Mg}^{2+}) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 5$ .



Istovremeno, morfologija kalcita, koja se nije mijenjala s promjenom početnog pH u modelnim sustavima, mijenjala se u sustavima uz dodatak  $Mg^{2+}$ . Na slici 14. prikazane su pretražne elektronske mikrofotografije kalcita nastalog spontanom taloženjem u a) modelnom sustavu (bez  $Mg^{2+}$ ) pri  $pH_0=8,5$  te u sustavima uz dodatak magnezija ( $n(Mg^{2+}) : n(Ca^{2+}) = 1 : 5$ ) pri b)  $pH_0 = 8,5$  te c) i d) pri  $pH_0 = 10,5$ .



Slika 14. Pretražne elektronske mikrofotografije kalcita nastalog spontanom taloženjem u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti,  $a(Ca^{2+}) / a(CO_3^{2-})$  i temperature ( $t = 25\text{ }^{\circ}C$ ) u modelnom sustavu pri  $pH_0 = 8,5$  (a) te u sustavima uz dodatak magnezija ( $n(Mg^{2+}) : n(Ca^{2+}) = 1 : 5$ ) pri  $pH_0 = 8,5$  (b) i  $pH_0 = 10,5$  (c i d)

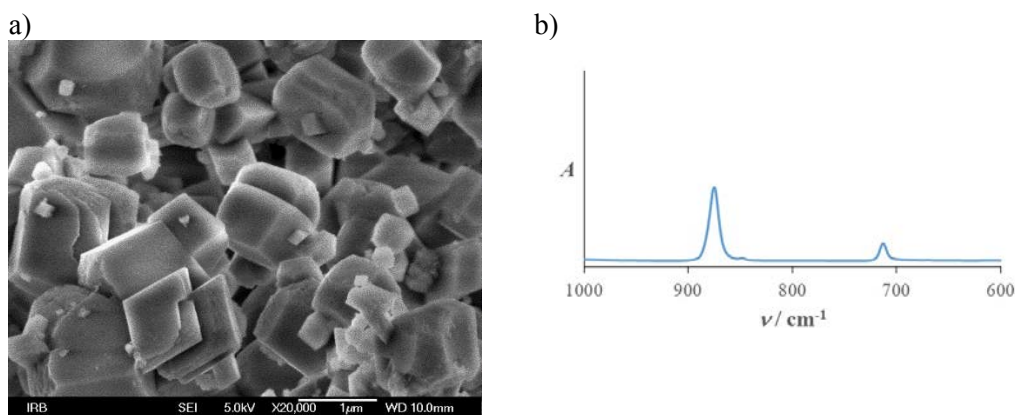
Usporedbom kalcita uočenog u modelnom sustavu pri  $pH_0 = 8,5$  (koji je bio u obliku romboedara, oštih rubova na čijoj površini se vide izrasle stube (slika 14.a), s kalcitom pri istom pH, ali uz dodatka magnezija ( $n(Mg^{2+}) : n(Ca^{2+}) = 1 : 5$ ) slika 14.b, može se uočiti da je došlo do zaobljavanja rubova. Daljnjim povećanjem početnih pH vrijednosti nastaju kalciti

nepravilnog oblika, zaobljenih rubova koji izgledaju poput sraslaca manjih romboedara raznih veličina. Uočenu promjenu morfologije kalcita moguće je povezati s ugradnjom  $Mg^{2+}$  u kristalnu rešetku kalcita.[54,55]

## 5.2. Djelovanje magnezija na rast kristala kalcita

Kako bi se istražilo djelovanje  $Mg^{2+}$  na rast kristala kalcita provedeni su pokusi rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita, u uvjetima iste početne prezasićenosti, temperature i ionske jakosti. Pokusi su provedeni kako je opisano u Eksperimentalnom dijelu ovog rada (poglavlja 4.2.3 i 4.2.4.), a koncentracije reaktanata, početni pH sustava i ionska jakost priređene su u skladu s vrijednostima prikazanim u tablici 5.

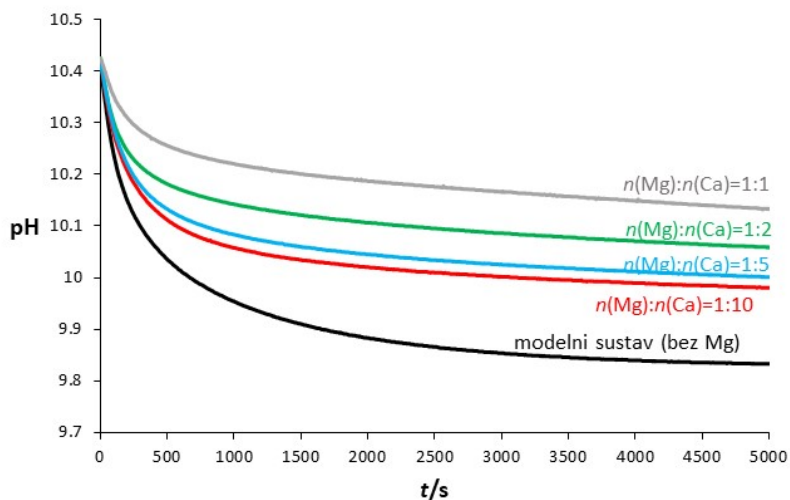
Za sva istraživanja kinetike rasta kristala kalcita, bez obzira da li su eksperimenti izvedeni bez dodatka ili uz dodatak  $Mg^{2+}$ , korišteno je kristalno sjeme kalcita koje je dobiveno jednom pripravom. Na ovaj način je smanjena vjerojatnost pojave pogreške uslijed korištenja kalcita dobivenih različitim postupcima pripreve. U svim je eksperimentima, za inokulaciju prezasićene otopine, korištena ista masa kristalnog sjemena kalcita. Na slici 15a. je prikazana pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena kalcita (specifične površine,  $ssa = 3.0185 \text{ m}^2/\text{g}$ ). FT-IR analiza kristalnog sjemena kalcita (slika 15b.) potvrdila je da je to čisti kalcit. (zabilježene su samo karakteristične apsorpcijske vrpce kalcita).



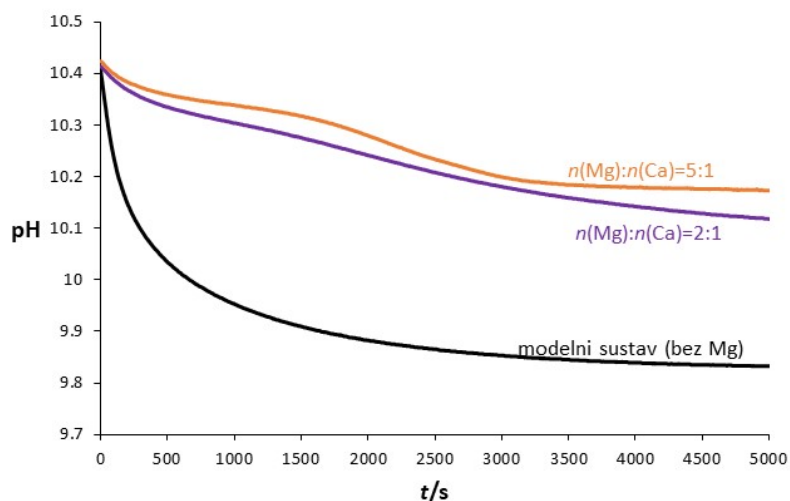
Slika 15. a) Pretražna elektronska mikrofotografija kristalnog sjemena kalcita ( $ssa = 3.0185 \text{ m}^2/\text{g}$ ) korištenog za inokulaciju prezasićene otopine kalcijeva karbonata. b) FT-IR spektar kristalnog sjemena kalcita u „*fingerprint*“ području (spektar prikazuje karakterističnu apsorpcijsku vrpcu kalcita na  $713 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.2.1 Kinetika rasta kristala kalcita i sastav taloga

Rast kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita praćen je pH mjerenjima. Na slikama 16. i 17. prikazane su eksperimentalne krivulje, promjena pH s vremenom, tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita pri  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u sustavima početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , i u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ) početnog pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ) i ionske jakosti ( $I_c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ), pri nižim koncentracija dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  (molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:10, 1:5, 1:2$  i  $1:1$ , slika 16.) i višim koncentracijama dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  (molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 2:1$  i  $5:1$ , slika 17.)



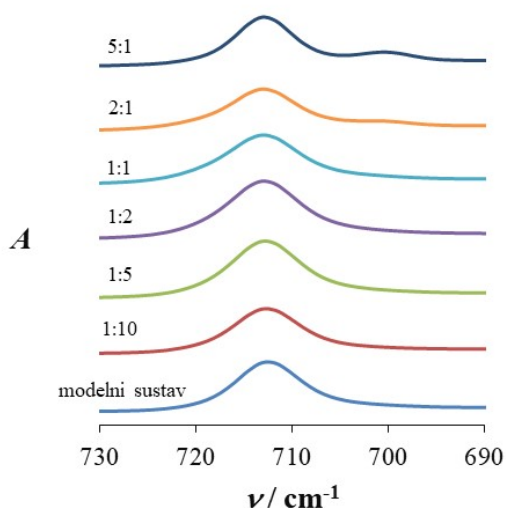
Slika 16. Promjena pH s vremenom, tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita pri  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u sustavima početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ), početnog pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ) i ionske jakosti ( $I_c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ) bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$  (modelni sustav) te pri nižim koncentracija dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  tj. pri molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:10, 1:5, 1:2$  i  $1:1$ .



Slika 17. Promjena pH s vremenom, tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita pri  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , u sustavima početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5\text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ), početnog pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ) i ionske jakosti ( $I_c = 0,1\text{ mol dm}^{-3}$ ) bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$  (modelni sustav) te pri višim koncentracijama dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  tj. pri molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 2:1$  i  $5:1$ .

Na slici 16. može se vidjeti kako u svim sustavima dolazi do pada pH vrijednosti odmah po miješanju reaktantnih otopina što ukazuje na to da je u zadanim eksperimentalnim uvjetima, odmah započeo rast kristala kalcita. U modelnom sustavu (sustav bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ) primijećen je najveći pad pH vrijednosti (nagib krivulje je najveći). S povećanjem koncentracije dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  tj s povećanjem molarnog omjera  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca})$  od 1:10 do 1:1 nagib krivulja se smanjuje u odnosu na modelni sustav. Razlog tome jest inhibicija rasta kristala. Naime, ukoliko uslijed dodatka nekog aditiva u sustav, dođe do smanjenja nagiba zabilježene pH krivulje kažemo da je aditiv uzrokovao inhibiciju rasta kristala u tom sustavu. Stoga je moguće zaključiti da je  $\text{Mg}^{2+}$  u proučavanim sustavima uzrokovao inhibiciju rasta kalcita. Također, je moguće uočiti da se s povećanjem koncentracije dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  u sustav nagib pH krivulja smanjivao što ukazuje na pojačanu inhibiciju rasta kristala kalcita uslijed povećanja koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ . Do inhibicije rasta kristala kalcita je došlo uslijed adsorpcije i ugradnje  $\text{Mg}^{2+}$  iona na/u kalcit.  $\text{Mg}^{2+}$  se veže na aktivna mjesta rasta na površini rastućeg kalcita te time ometa pristup aktivnih jedinica rasta (konstitucijskih iona  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ ) površini, usporavajući na taj način rast te plohe, a time i rast cijelog kristala. Za razliku od ovih sustava, u sustavima s višim koncentracijama dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  tj molarnih omjera  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca})$  2:1 i 5:1 zabilježene su pH krivulje nepravilnog oblika i vrlo malog nagiba u odnosu na modelni sustav (slika 17.). Mali nagib krivulje u odnosu na modelni

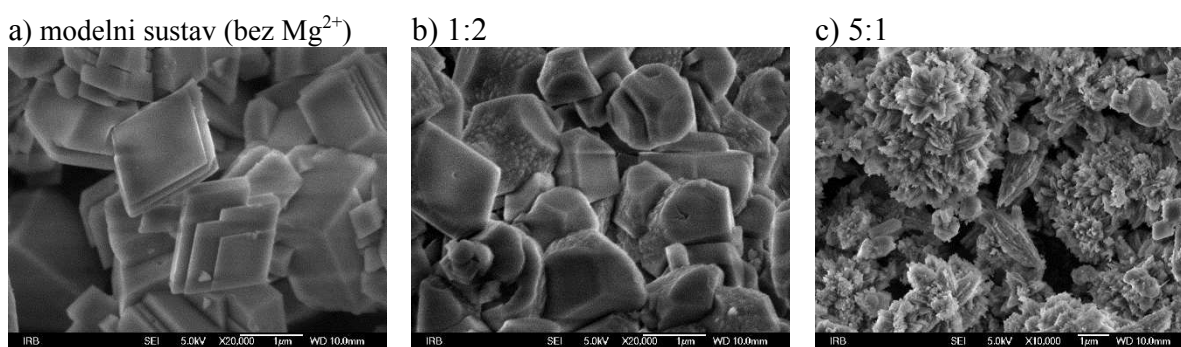
sustav ukazuju na to da je inhibicija rasta kalcita bila izuzetno jaka dok nepravilna pH krivulja može ukazivati na taloženje dodatne čvrste faze u sustavu što je i naknadno potvrđeno FT-IR analizom dobivenih taloga (slika 18.) Na slici 18. prikazani su FT-IR spektri taloga koji su nastali tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita u modelnom sustavu ( $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 0:1$ ) te u sustavima uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1$  i  $5:1$ . Moguće uočiti da je u modelnom sustavu te u sustavima s nižim molarnim omjerima (od  $1:10, 1:5, 1:2$  i  $1:1$ ) nastao samo kalcit dok se u sustavima s višim molarnim omjerima ( $2:1$  i  $5:1$ ) osim kalcita u talogu pojavljuje i aragonit (zabilježene su apsorpcijske vrpce pri  $700 \text{ cm}^{-1}$  i  $713 \text{ cm}^{-1}$  koje su karakteristične za aragonit). Ovi rezultati su u skladu s kinetičkim mjerenjima te potvrđuju da je došlo do inhibicije rasta kalcita te istovremenog rasta aragonita. Stoga je moguće zaključiti, baš kao i u eksperimentima spontanog taloženja (poglavlje 5.1.1.) da dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  uzrokuje inhibiciju rasta kalcita te da s porastom koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  u sustavu, raste i njegovo inhibicijsko djelovanje. Pri najvišim istraženim koncentracijama  $\text{Mg}^{2+}$  ( $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 2:1$  i  $5:1$ ) rast kristala kalcita je bio jako inhibiran što je onda omogućilo rast druge čvrste faze (a koja ne stupa u interakcije s  $\text{Mg}^{2+}$ ), što je u ovom slučaju aragonit pa ga stoga i bilježimo u sustavu.



Slika 18. FT-IR spektri taloga nastalih tijekom rasta kristala kalcita na kristalnom sjemenu kalcita pri  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , u sustavima početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a u uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ), početnog pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ) i ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$  (modelni sustav) te uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:10, 1:5, 1:2, 1:1, 2:1$  i  $5:1$ , koji su naznačeni na snimljenim spektrima.

## 5.2.2. Morfologija istaloženog kalcijeva karbonata

Kako bi se procijenilo djelovanje magnezijevih iona na rast kristala kalcita, istražena je morfologija izoliranih kristala  $\text{CaCO}_3$  pretražnom elektronskom mikroskopijom. Na slici 19. prikazane su pretražne elektronske mikrofotografije kristala kalcijeva karbonata formiranih tijekom rasta kristala pri  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , u sustavu početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ), početnog pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u a) modelnom sustavu (bez  $\text{Mg}^{2+}$ ) i u sustavima s dodanim  $\text{Mg}^{2+}$  pri molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca})$  b) 1:2 i c) 5:1.



Slika 19. Pretražne elektronske mikrofotografije kristala kalcijeva karbonata formiranih tijekom rasta kristala pri  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , u sustavu početnih koncentracija reaktanata  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = 2,5 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a uvjetima iste početne prezasićenosti ( $S_K = 8,4 \pm 0,4$ ,  $S_A = 7,1 \pm 0,4$  i  $S_V = 4,4 \pm 0,2$ ), pH ( $\text{pH}_0 = 10,42$ ), ionske jakosti ( $I_c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) u a) modelnom sustavu (bez  $\text{Mg}^{2+}$ ) i u sustavima uz dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  pri molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca})$ : b) 1:2 i c) 5:1.

Usporedbom kalcita koji je dobiven u modelnom sustavu (slika 19.a., sustav bez  $\text{Mg}^{2+}$ ) gdje su vidljivi pravilni romboedri oštih rubova, sa kalcitom izraslim u sustavu s dodanim  $\text{Mg}^{2+}$  pri nižem molarnom omjeru,  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:2$  (slika 19.b) moguće je uočiti da je došlo do promjene morfologije: dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u sustav uzrokovao je zaobljavanje rubova izraslih kalcita. Baš kao i u rezultatima opisanim vezano uz promjenu morfologije sponatno istaloženih kalcita u poglavlju 5.1.2. i ova uočena promjena morfologije izraslih kalcita posljedica je ugradnje  $\text{Mg}^{2+}$  iona u kristalnu rešetku kalcita. Ono što je također moguće uočiti na slici 18.c, jesu agregati aragonita nastali u uvjetima visoke koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$  tj. molarnog omjera

$n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 5:1$ . Nepravilnog su oblika, i nastali su agregacijom manjih kristala aragonita koji su tipične igličaste morfologije, s izduženim igličastim kristalima u smjeru c-osi. Ovo opažanje je u skladu s rezultatima FT-IR analize kojom je potvrđeno da su pri molarnom omjeru  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 5:1$  uz kristale kalcita istaložili i kristali aragonita.

## 6. Zaključak

U ovom radu istraženo je djelovanje magnezijevih iona na spontano taloženje  $\text{CaCO}_3$  pri različitim vrijednostima početnog pH sustava, a u uvjetima iste početne prezasićenosti, ionske jakosti i omjera aktiviteta konstitucijskih iona  $a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{CO}_3^{2-})$  te je također istraženo djelovanje magnezijevih iona na kinetiku rasta kristala kalcita i njegova svojstva.

**Porast početnog pH od 8,5 do 10,5 u modelnim sustavima spontanog taloženja (sustavi bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ) uzrokovao je:**

- 1) Porast induksijskog vremena sa 30 s pri pH=8,5 na 88 s pri pH=10,5. Porast induksijskog vremena ukazuje na smanjenje brzine nukleacije.
- 2) Promjenu polimorfnog sastava taloga: pri pH=8,5 taloži čisti kalcit, pa se zatim udio kalcita smanjuje i pri pH=10,0 dominantno taloži vaterit, a daljnjim povećanjem pH na 10,5 taloži smjesa kalcit i vaterit u približno jednakom omjeru.
- 3) Promjenu morfologije čestica vaterita, ali ne uzrokuje promjenu morfologije kalcita.

**Usporedbom modelnih sustava (sustavi bez dodatka  $\text{Mg}^{2+}$ ) sa sustavima u koje je dodan  $\text{Mg}^{2+}$  i to u molarnom omjeru  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1 : 5$ , a pri istom početnom pH, uočeno je da dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  uzrokuje:**

- 1) Povećanje induksijskog vremena što ukazuje na inhibicijski efekt  $\text{Mg}^{2+}$  na proces taloženja.
- 2) Smanjenje udjela vaterita u talogu pri čemu se ovaj efekt dodatno pojačava s povećanjem pH te pri pH 10,5 vaterit više ne taloži. Ovo ukazuje na to da Mg inhibira taloženje vaterita pri čemu je efekt inhibicije vaterita izraženiji pri višem pH.
- 3) Inhibiciju taloženja kalcita i promociju taloženje aragonita i to već pri početnom pH 9,0; daljnjim povećanjem početnog pH raste i udio aragonita u talogu.
- 4) Promjenu morfologije čestica kalcita, ali ne uzrokuje promjenu morfologije vaterita i aragonita.

**Dodatak  $\text{Mg}^{2+}$  u taložne sustave u kojima se istraživao rast kalcita na kristalnom sjemenu kalcita uzrokovao je:**

- 1) Inhibiciju rasta kristala kalcita pri nižim koncentracijama dodanog  $\text{Mg}^{2+}$  tj. molarnim omjerima  $n(\text{Mg}) : n(\text{Ca}) = 1:10, 1:5, 1:2$  i  $1:1$  što se očituje kroz smanjenje nagiba pH krivulja s porastom koncentracije dodanog magnezija.



- 2) Inhibiciju rasta kalcita te promociju nastanka aragonita pri višim koncentracijama dodanog  $Mg^{2+}$  tj. molarnim omjerima  $n(Mg) : n(Ca) = 2:1$  i  $5:1$ .
- 3) Promjenu morfologije kalcita što se može objasniti adsorpcijom/ugradnjom  $Mg^{2+}$  u rešetku kalcita što je u skladu s podacima zabilježenima u literaturi.

Dobiveni rezultati ukazuju na značajno djelovanje  $Mg^{2+}$  i početnog pH na kinetiku procesa taloženja, polimorfizam i morfologiju kalcijeva karbonata.

## 7. Literaturna vrela

[1] S. Mann, *Biom mineralization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, 1. izd., Oxford University Press, New York, 2001.

[2] J. W. Morse: *Dissolution Kinetics Of Calcium Carbonate In Sea Water: VI. The Near Equilibrium Dissolution Kinetics Of Calcium Carbonate- Rich Deep Sea Sediments*. *Am. J. Sci.* 278 (1978) 344 – 353.

[3] A. Sergeeva, A S. Vikulina and D. Volodkin: *Porous Alginate Scaffolds Assembled Using Vaterite CaCO<sub>3</sub> Crystals*, *Micromachines* 10 (2019) 357

[4] Lj. Brečević, V. Nöthig - Laslo, D. Kralj, S. Popović: *Effect of divalent cations on the formation and structure of calcium carbonate polymorphs*. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1017 - 1022.

[5] R. J. Reeder, *Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates*, U: R. J. Reeder (ur.), *Carbonates: Mineralogy and Chemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 11. izd., Mineralogical Society of America, Washington, 1983, str 1 - 47.

[6] E. N. Caspi, B. Pokroy, P. L. Lee, J. P. Quintana, E. Zolotoyabko: *On the structure of aragonite*. *Acta Crystallogr. B* 61 (2005) 129 – 132

[7] L. Kabalah-Amitai, B. Mayzel, Y. Kauffmann, A. N. Fitch, L. Bloch: *Formation of Vaterite crystals in supercooled solutions*. *Science*, 340 (2013) 454–457.

[8] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner: *Taking Advantage of Disorder: Amorphous Calcium Carbonate and Its Roles in Biom mineralization*. *Adv. Mater.* 15 (2003) 959–970.

[9] J. H. E. Cartwright, A. G. Checa, J. D. Gale, D. Gebauer, C. I. Sainz-Díaz: *Calcium carbonate polyamorphism and its role in biom mineralization: How many amorphous calcium carbonates are there?* *Angew. Chemie - Int.* 51 (2012.) 11960–11970.

[10] Y. Politi, T. Arad, E. Klein, S. Weiner, L. Addadi: *Sea urchin spine calcite forms via a transient amorphous calcium carbonate phase*. *Science* 306 (2004.) 1161–1164.

[11] H. Cölfen, L. Qi: *Nucleation and Growth of Calcium Carbonate Mediated by Mineralized Peptides*. *Chem. – Eur. J.* 7 (2001) 106 – 116.

- [12] N. Spanos, P. G. Koutsoukos: Solvothermal synthesis of aragonite needles. *J. Cryst. Growth* 191 (1998) 783 – 790.
- [13] G. Falini, S. Fermani, S. Vanzo, M. Miletic, G. Zaffino: Biomineralization of calcium carbonate: the role of short chain amines and amphiphilic polymers in vaterite crystallization. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1 (2005), 162-167.
- [14] L. Addadi, D. Joester, F. Nudelman, S. Weiner: Mollusk shell formation: a source of new concepts for understanding biomineralization processes. *Chem.–Eur. J.* 12 (2006) 981.
- [15] J.M. Astilleros, L. Fernández-Díaz, A. Putnis, The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study. *Chemical Geology* 271 (2010) 52–58
- [16] R. A. Berner The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39 (1975) 489–504.
- [17] K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo: The Role of  $Mg^{2+}$  as an Impurity in Calcite Growth. *Science* 290 (2000) 1134–1137.
- [18] S. Raz, S. Weiner, L. Addadi, Formation of high-magnesian calcites via an amorphous precursor phase: Possible biological implications, *Adv. Mater.* 12 (2000) 38–42.
- [19] S. Boussetta, Bassinot, F., Sabbatini, A., Caillon, N., Nouet, J., Kallel, N., Rebaubier, H., Klinkhammer, G., Labeyrie, L.: Diagenetic Mg-rich calcite in Mediterranean sediments: Quantification and impact on foraminiferal Mg/Ca thermometry. *Mar. Geol.* 280 (2011) 195–204.
- [20] N. Floquet, D. Vielzeuf: Ordered misorientations and preferential directions of growth in mesocrystalline red coral sclerites. *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 4805–4820.
- [21] Y. Politi, D. R. Batchelor, P. Zaslansky, B. F. Chmelka, J. C. Weaver, I. Sagi, S. Weiner, L. Addadi: Role of magnesium ion in the stabilization of biogenic amorphous calcium carbonate: A structure-function investigation. *Chem. Mater.* 22 (2010) 161–166.
- [22] A. Veis: Organic Matrix-related mineralization of sea urchin spicules, spines, test and teeth. *Arthur. Front. Biosci.* 16 (2011) 2540–2560.

- [23] J. B. Ries: Review: Geological and experimental evidence for secular variation in seawater Mg/Ca (calcite-aragonite seas) and its effects on marine biological calcification. *Biogeosciences* 7 (2010) 2795–2849.
- [24] X. Long, Y. Ma, L. Qi: In vitro synthesis of high Mg calcite under ambient conditions and its implication for biomineralization process. *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 2866–2873.
- [25] Y. Ma, S. R. Cohen, L. Addadi, S. Weiner: Sea Urchin Tooth Design: An “All-Calcite” Polycrystalline Reinforced Fiber Composite for Grinding Rocks. *Adv. Mater.* 20 (2008)1555–1559.
- [26] D. Kralj: Procesi taloženja, *Kem. Ind.*, 45(1) (1996) 13-26.
- [27] A. G. Walton, Nucleation, U: A. C. Zettlemoyer (ur.), *The Mechanism of Crystal Nucleation from Solution*, Marcel Dekker, New York, 1969, str. 225 - 307.
- [28] Lj. Brečević, H. Füredi-Milhofer, Industrial Crystallization, U: J. W. Mullin, (ur.), *Nucleation and Growth Kinetics of Potassium Acid Phthalate Crystals*, Plenum Publ. Co., New York, 1976, str. 277 - 284.
- [29] W. J. Dunning, U: A. L. Smith (ur.), *Particle Growth in Suspension: The Role of Brownian Motion and Diffusion*, Academic Press, London, 1973, str. 3 - 28.
- [30] C. H. Bamford, C. F. H. Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics*, 22. izd., U: I. M. Ward (ur.) *Reactions in Solid State*, Elsevier, Amsterdam, 1980, str. 41 – 109.
- [31] P. T. Cardew, R. J. Davey, A. J. Ruddick: Precipitation of calcium carbonate: a comparison between hydroxide and bicarbonate media. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 80 (1984) 659 - 668.
- [32] A. L. Boskey, A. S. Posner: Studies on Calcium Phosphate Crystallization In Vitro. II. Inhibition by Glycosaminoglycans at Physiological Ionic Strength. *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2313 - 2317.
- [33] P. T. Cardew, R. J. Davey: Nucleation and growth of solids from solution: A Monte Carlo simulation of the initial stages. *Proc. Roy. Soc. London A* 398 (1985) 415 - 428.

- [34] Lj. Brečević, D. Škrtić, J. Garside: Growth of calcium oxalate crystals from aqueous solution in the presence of poly(ethylene oxide) and poly(acrylic acid). *J. Cryst. Growth* 74 (1986) 399 - 408.
- [35] R. J. Davey, A. J. Ruddick, P. D. Guy, B. Mitchell, S. J. Maginn, L. A. Polywka: Deposition of tetrahedral amorphous carbon films using a filtered cathodic arc source. *J. Phys., D: Appl. Phys.* 24 (1991) 176 – 185.
- [36] Lj. Brečević, D. Kralj, *Interfacial Dynamics*, U: N. Kallay (ur.), *Interfacial Dynamics during Crystallization*, Marcel Dekker, New York, 2000 435–474
- [37] K. Sangwal, *Additives and crystallization processes*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007
- [38] N. Kubota, J. W. Mullin: The influence of agitator type and stirring intensity on the size distribution of crystals grown in agitated solutions. *J. Cryst. Growth* 152 (1995) 203–208.
- [39] Z. Berkovitch - Yellin, J. van Mil, L. Addadi, M. Idelson, M. Lahav, L. Leiserowitz: Controlled Crystallization of Calcium Carbonate: Influence of Magnesium Ions and Alginate Matrix Properties. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3111 - 3122.
- [40] N. Cabrera, D. A. Vermilyea, *Growth and Perfection of Crystals*, U: R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull (ur.), *Nucleation and Crystal Growth*, Wiley, New York, 1958, str. 393 – 408.
- [41] B. Simon, R. Boistelle: Two-dimensional nucleation: a new interpretation of the two-step mechanism. *J. Cryst. Growth* 52 (1981) 779 - 788.
- [42] E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, A. Putnis: The role of substrate pre-treatment in the crystallization of calcium oxalate monohydrate in the presence of aqueous magnesium and sulfate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75 (2011) 284–296.
- [43] B. Njegić Džakula, Lj. Brečević, G. Falini, D. Kralj: Influence of Magnesium on Calcium Carbonate Nucleation and Growth - A Model System for Biomineralization. *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2425–2434.
- [44] Lj. Brečević, D. Kralj: On Calcium Carbonates: from Fundamental Research to Application. *Croat. Chem. Acta* 80 (2007) 467–484.

- [45] D. A. Skoog, J. J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, 4. izd., Saunders College Publishing and Harcourt Brace College Publishers, 1992.
- [46] N. A. Vagenas, A. Gatsouli, C. G. Kontoyannis: A comparative study of FT-IR transmission and DRIFT spectra of benzoic acid, benzoate ion and their mixtures. *Talanta* 59 (2003) 831-836
- [47] Metode pripreme i karakterizacije materijala, Opis metoda karakterizacije, <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~atonejc/MATEKAR%2033%20Povrsinske%20metode.pdf> (pristupljeno 18.02.2023.).
- [48] M. Bijelić, Sinteza i strukturne značajke spinelnih nanomaterijala tipa  $AMn_2O_4$  (A= Co, Zn, Ni, Cd, Cu), Prirodoslovno- matematički fakultet, Zagreb, 2016.
- [49] J. Kontrec, N. Tomašić, N. Matijaković Mlinarić, D. Kralj, B. Njegić Džakula: Effect of Ph and Type of Stirring on the Spontaneous Precipitation of  $CaCO_3$  at Identical Initial Supersaturation, Ionic Strength and  $a(Ca^{2+})/a(CO_3^{2-})$  Ratio. *Crystals* 11 (9) (2021) 1075.
- [50] Y. Marcus: Viscosity B-Coefficients, Structural Entropies and Heat Capacities, and the Effects of Ions on the Structure of Water. *Journal of Solution Chemistry* 23 (7) (1994) 831–48.
- [51] Lj. Brečević, D. Kralj., Interfacial Dynamics, 88. izd., U: Nikola Kallay(ur.), Kinetics and Mechanisms of Crystal Growth in Aqueous Systems, Marcel Dekker, New York, 2000, str. 435–74..
- [52] P. Bots, L. G. Benning, R. E. M. Rickaby, S. Shaw: The role of  $SO_4$  in the switch from calcite to aragonite seas. *Geology* 39 (2011) 331–334
- [53] Zhou, Gen-Tao, Q. Z. Yao, S.Q. Fu, and Y. B. Guan.: Controlled Crystallization of Unstable Vaterite with Distinct Morphologies and Their Polymorphic Transition to Stable Calcite. *European Journal of Mineralogy* 22 (2010) 259–69.
- [54] K. J. Davis, P. M. Dove, L. E. Wasylenki, J. J. De Yoreo: Morphological consequences of differential  $Mg^{2+}$  incorporation at structurally distinct steps on calcite. *Am. Mineral.* 89 (2004) 714–720.
- [55] D. Kralj, J. Kontrec, Lj. Brečević, G. Falini, V. Nöthig-Laslo: Effect of Inorganic Anions on the Morphology and Structure of Magnesium Calcite. *Chem. - A Eur. J.* 10 (2004.) 1647–1656.

## **8. Životopis**

### **Osobni podaci**

Ime i prezime: Marko Andrašić

Datum rođenja: 20. srpnja 1995.

Mjesto rođenja: Zagreb

### **Obrazovanje**

2002.- 2010.- Osnovna škola Bogomila Tonija, Samobor

2010.-2014.- Gimnazija Antuna Gustava Matoša, Samobor

2014.- danas- Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za Kemiju

### **Slobodne aktivnosti**

Još kao dijete sam se krenuo baviti karateom (2000.-2010.), kasnije sam trenirao hokej na ledu (2004.-2010.) i rukomet (2008.-danas). Trenutno sam član rukometnog kluba Sluga Sveta Nedelja.