

Bírálóí vélemény

Molnár Zsombor

Kalcium-karbonát polimorfok heterogén nukleációja

című PhD értekezéséről

Készítette: Kovácsné Kis Viktória PhD,
tudományos főmunkatárs
Energiatudományi Kutatóközpont

Témaválasztás: A dolgozatban a Jelölt a kalcium-karbonát polimorfok képződését vizsgálja laboratóriumi kísérletekben. Kísérleteinek fókuszában a Mg^{2+} , és $(PO_4)^{3-}$ ionok, illetve a folyadékban lévő ásványi nanorészecskék (elsősorban szmektit) nukleációra, polimorf szelekcióra és a kevert Ca-Mg fázisok megjelenésére gyakorolt hatására áll.

A témát régóta kutatják, szakirodalma igen bőséges. A témaválasztás ugyanakkor aktuális is, amiről az olvasó a dolgozat irodalmi áttekintője, illetve irodalomjegyzéke alapján könnyen meggyőződhet. A 147 tételt tartalmazó irodalomjegyzékben 42 cikk (közülük számos a legrangosabb nemzetközi szaklapokban) az elmúlt 10 évben jelent meg, és szorosan a dolgozat témájához kapcsolódóan a karbonátfázisok képződését, stabilitását és átalakulásait tárgyalja. A vizes oldatból történő karbonátkiválás vizsgálatának regionális szempontú környezettudományi relevanciáját a recens balatoni üledékképződés adja.

Formai megjelenés: A dolgozat meglehetősen terjedelmes, 157 számozott oldalt tartalmaz. Az eredmények és a diszkusszió együttesen mintegy 80 oldalt tesz ki, bőséges ábraanyaggal, az irodalmi áttekintés 40 oldal, a módszertani rész 15 oldal.

A dolgozat nyelvezete választékos, szakmai megfogalmazásai szabatosak az ábrák tartalmasak, beszédesek, a mérési eredmények dokumentációja pontos, igényes.

A kísérletek dokumentációját tartalmazó fejezetet a házivédésen tárgyalt kritikai észrevételeimnek megfelelően a Jelölt egy kompaktabb, követhető formába átdolgozta.

A Jelölt a szakirodalmat kiemelkedően jól ismeri, hivatkozásai pontosak és érdemiek, kritikusan szembesít eltérő álláspontokat. Munkájának elméleti hátterét, különösen a polimorfok szerkezeti áttekintését, illetve nukleációs elméleteket, mélyen ismeri, értőn magyarázza, igényes, saját készítésű, didaktikus, tankönyvi minőségű ábrákkal.

Módszertan: A nukleációs termékek vizsgálata különböző transzmissziós elektronmikroszkópos módszerekre alapul. A TEM ideális a nanoanyagok összetételi és szerkezeti jellemzésére. A méréseket, néhány kivételtől eltekintve, a Jelölt saját maga végezte, illetve ahol nem, ott megadta az együttműködő kolléga nevét. A mérési dokumentáció alapján arra következtethetünk, hogy a Jelölt a Nanolabban

rendelkezésre álló modern műszert sokoldalúan és magas színvonalon képes használni. Ennek eredményeképp, ahogyan a publikációs listából is kiderült, a Jelölt az ösztöndíjas időszak alatt saját kutatási témájának művelése mellett, műszeres hozzáértésével számos egyéb publikáció társszerzőjévé vált.

Eredmények / tézisek / publikációs tevékenység: A Jelölt, saját kísérletsorozaton alapuló új tudományos eredményeit 4 tézispontban foglalja össze. A tézisek közül három (1. 3. 4) a szmektit karbonátfázisok képződésére gyakorolt hatását, egy pedig (2) Mg-gazdag oldatokban az aragonit polimorf stabilitását állapítja meg.

1. Tézis: A Jelölt megállapítja, hogy a **szmektit gyorsítja az oldatból kiváló karbonát kristályosodását** amit, szemben Xu és munkatársai (2018) eredményével, nem a (001) epitaxiához kapcsol, hanem az amorf karbonátklaszterek szmektit felületen való gyors növekedésével magyaráz. Ezen eredményeit a Jelölt szakcikkekben publikálta, melynek Ő az első szerzője.
3. Tézis: A Jelölt megállapítja, hogy szmektit jelenlétében Mg-tartalmú oldatból kiváló fázisok érése rendezett **dolomitklaszterek** kialakulásához vezet. Ezt a Jelölt a szmektitlemezzék felületi töltése által az oldatban kialakuló összetétel-fluktuációkkal magyarázza, aminek dolomitképződési és biomineralizációs vonatkozásai vannak. Eredményét a Jelölt két szakcikkekben publikálta, melyeknek Ő az első szerzője.
4. Tézis: A Jelölt megállapítja, hogy a **szmektit segíti a Ca-foszfát képződését**, melynek előmozdítójaként a $\text{CaH}(\text{PO}_4)$ szmektitfelületen való adszorpcióját azonosítja. Ez a tézis (4.pont) talán a legkevésbé kidolgozott, és, noha szervesen kapcsolódik a dolgozat gondolatmenetéhez, illetve a Balaton vízkémiájához, gyakorlatilag egy új kutatási ágat jelöl ki. Az eredmények a Jelölt egyik megjelent cikkének (Jelölt az első szerző) részét adják. Némi ellentmondást véltem felfedezni a dolgozat összefoglalója (144. oldal) és a tézispont megfogalmazása között a foszfát fázisok kristályosodási időtartamára vonatkozólag, kérem, ezt a Jelölt a védésen tisztázza majd.
2. Tézis: A Jelölt megállapítja, hogy Mg-gazdag oldatokban mindig az **aragonit** a stabil kalcium-karbonát fázis, függetlenül a nukleációs felületként funkcionáló szmektit jelenlététől, azaz az oldott Mg-nak kulcsszerepe van a polimorf szelekcióban. Az aragonit szerkezetvizsgálata során (110) ikresedést határoz meg. Ezek az eredmények elsősorban ásványtani vonatkozásúak, a kalcium-karbonát polimorfok kristálykémiájának mélyebb megértéséhez járulnak hozzá. Ezeket az eredményektől szintén szakcikkekben közölte, melynek Ő az első szerzője.

A tézisek megállapításai a dolgozatban közölt eredményekkel összhangban vannak, kísérletileg, logikailag megfelelően alátámasztottak. **A tézispontokat jelem formájukban elfogadom.**

A dolgozat eredményeit a Jelölt két, rangos nemzetközi szakfolyóiratban megjelent publikációban és 13 tudományos előadásban (7 hazai és 6 nemzetközi szakmai rendezvényen) ismertette meg a szakmai közösséggel. Ezen kívül 6 további tudományos szakcikkekben és számos konferenciaelőadásban társszerző, ami azt mutatja, hogy a szűk kutatási témájának művelése mellett, a Nanolab munkatársaként eredményesen együttműködött több hazai és nemzetközi kutatócsoporttal. Összegezve a Jelölt publikációs tevékenysége magas színvonalú, a doktori fokozat megszerzésének feltételeit teljesíti.

Néhány jobbító szándékú észrevétel, illetve megjegyzés, ami dolgozat tudományos értékét nem érinti:

- 1.) GISAXS tévesen van *“pásztázó nagyszögű röntgendiffraktometria”*-ként (rövidítések), illetve pontatlanul *“nagyfelbontású röntgenreflexiók”* módszerként (32. oldal) megadva.

A GISAXS (*Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering*) egy kisszögű röntgenszórási (SAXS – *Small Angle X-ray Scattering*) módszer, ami a nano- és mezoskálájú sűrűségfluktuációk mérésére szolgál. A “*grazing angle*”, “érintő szög” előtag a beeső röntgennyaláb felülettel bezárt igen kicsi, tipikusan 0.5° alatti szögére utal, ami a GISAXS felületérzékenységét biztosítja, illetve mélységprofilozást tesz lehetővé.

- 2.) 5 oldal: “...bár az ásványfaj (azaz kalcit) leírható romboédes és hexagonális rendszerben is, a dolgozatban a hexagonális rendszerhez tartozó értékeket és indexeket használok.”

Romboédes (kristály)rendszert nem használunk. A trigonális / hexagonális kristályrendszerbe tartozó ásványoknak lehet romboédes (centrált) vagy hexagonális (primitív) elemi cellájuk, illetve ezekhez tartozó koordináta-rendszerük. Ezért a fenti mondat helyesen: bár az ásványfaj (azaz kalcit) leírható romboédes és hexagonális elemi cellával / vagy koordináta-rendszerrel is, a dolgozatban a hexagonális cellához / koordináta-rendszerhez tartozó értékeket és indexeket használok.

- 3.) Amorf gyűrűk esetében a diffrakciós maximumok pozíciójának pontos meghatározását jelentősen segíti, ha háttérlevonást követően csúcsillesztést végzünk.

A 35. ábrán bemutatott intenzitásprofilokon az első csúcson nincsen meg a kis szórési szögek felé a lecsengése az alkalmazott kísérleti beállítás mellett, a második és a harmadik csúcs nagyon magas alapvonalon van. Ilyen feltételek mellett az automatikus maximum leolvasás – amit a Jelölt alkalmazott – pontossága korlátozott.

Kérdések:

- 1.) A nagy Mg tartalmú szálas aggregátumokat (Mg-kalcit, dolomit) alkotó nanokristályokról SAED és HRTEM alapján a Jelölt megállapítja, hogy egymáshoz képest orientáltan helyezkednek el. A kévszerű megjelenésű nanokristályokat epitaxiálisan nőtt romboédes kalcitként értelmezi és (104) szerinti kapcsolódást feltételez. Mi a Jelölt véleménye, itt valódi epitaxiáról van szó vagy növekedési ikerről?
- 2.) Az aragonit mindig Mg tartalmú oldatból vált ki. Mi a véleménye a Jelöltnek az oldatban jelen lévő “szennyezők” (jelen esetben Mg ionok) karbonátkristályosodás során játszott szerepéről? Milyen folyamatot tételez fel az orientált “mezokristályos” halmazok kialakulásának hátterében (pl. 54. ábra)?
- 3.) A Balaton oldott ionok mennyisége a 2. táblázat szerint a Keszthelyi-medencében $\text{Ca} > \text{Mg}$, míg Balatonkenesénél $\text{Ca} < \text{Mg}$. Okozhat-e ilyen mértékű Mg többlet a dolgozatban kísérletileg igazolt aragonitképződést? Kimutatható-e a Ca/Mg arány változásának hatása a képződő üledék kristálykémiájában?

Biatorbágy, 2023. április 17.

