

Válasz

Kovácsné Kis Viktória

Molnár Zsombor PhD értekezéséről írt bírálói véleményére

Készítette: Molnár Zsombor,

Doktorjelölt

Pannon Egyetem, Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

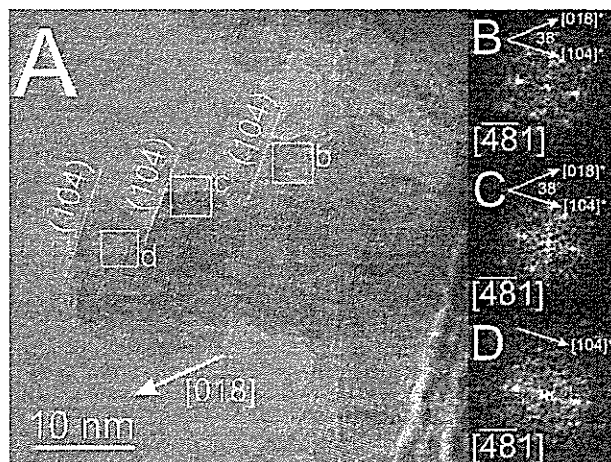
Köszönöm az értekezésről készített részletes bírálatot, valamint a támogató meglátásokat és javaslatokat. A bírálatban jelzett pontatlanságokra igyekszem a jövőben ügyelni. Az alábbiakban a bírálat végén feltett három kérdésre igyekszem választ adni.

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 kéveszerű megjelenésű nanokristályokat epitaxiálisan nőtt romboéderes kalcitként értelmezi és (104) szerinti kapcsolódást feltételez. Mi a Jelölt véleménye, itt valódi epitaxiáról van szó vagy növekedési ikerről?

Válasz az 1.) kérdésre:

A mintákról készült SAED felvételeket és HRTEM képeket (amelyek sem a Molnár et al., 2021 cikkbe, sem a dolgozatba nem kerültek be) újra átnéztem, de nem találtam a szemcsék közötti ikerviszonyra utaló jeleket (pl.: egymáson szuperponálódó reciprokrácsképek) (1. ábra). Ennek alapján az aggregátumok megjelenése valószínűleg a nanokristályok epitaxiális növekedéséből fakad. A nanokristályok kapcsolódásának mechanizmusa azonban (hasonlóan az „aragonit mezokristályok” képződési mechanizmusához) kérdéses és többféle forgatókönyv is elképzelhető. Fontos lehet megjegyezni, hogy a HRTEM felvételek egy-egy kalcit „szálról” készültek, jellemzően olyanokról, amelyek az adott „kévéből” jobban kilógtak, ezáltal pedig a szerkezetvizsgálatra alkalmasabb voltak.



1. **ábra** – Szálas Mg-kalcit aggregátumok szerkezete. (A) HRTEM felvétel (B), (C), (D) a megjelölt területekről számolt FFT felvételekkel. A HRTEM felvételek alapján feltételezhető, hogy az (104) lapjaikkal érintkeznek egymással, az FFT képeken ugyanakkor az ikerviszonyra utaló jel nem figyelhető meg.

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)?

Válasz az 2.) kérdésre:

Az oldott Mg^{2+} ionok jelentősen befolyásolják a $CaCO_3$ fázisok képződését, részben az által, hogy az Mg^{2+} ionok képesek beépülni a kalcit-rokon ásványok szerkezetébe, részben pedig az által, hogy megváltoztathatják a $CaCO_3$ fázisok képződésének reakciókinetikáját. A reakciókinetika befolyásolásával az Mg^{2+} ionok megváltoztatják jellemző polimorf dominanciát (ún. polimorfszelekció), elősegítve ezáltal az aragonit képződését az egyébként „legstabilabb” kalcit helyett.

A dolgozat elkészülte után vizsgáltam az értekezésben is bemutatott „aragonit mezokristályok” kialakulásának folyamatát, amely során az oldott Mg^{2+} ionok és a lehetséges amorf prekursor fázisok szerepére fókuszáltam. A kísérletek során a dolgozatban szerepelt titrálási eljárással szintetizáltam aragonit kristályokat, monitorozva az oldatkémiai változásokat és meghatározva a nukleáció pillanatát, amikor mintát vettem és a szilárd fázisokat TEM-el vizsgáltam.

Az ismert oldatkémiai paraméterek szerint, a nukleáció pillanatában az oldatok minden esetben alultelítettek voltak amorf kalcium karbonát (ACC) és Mg-tartalmú ACC fázisokra nézve, de telítettek kalcit, aragonit és rendezett dolomit fázisokra nézve. Ennek ellenére kísérletekben a Mg-ACC és aragonit szemcsék együttes előfordulását figyeltem meg. Az Mg-ACC szemcsék gyakran az aragonit szemcsék felületén jelentek meg, illetve a néhány 10 nm-es aragonit szemcsék már a jellemző aggregátumszerű megjelenést mutatták. Az oldott Mg-tartalom növekedésével a „mezokristályokat” felépítő aragonit nanokristályok mérete látszólag csökkent, az elnyúlt 002 reflexiók ívhossza azonban csak kis mértékben

növekedett ($4,5^\circ \rightarrow 8^\circ$). Az eredmények alapján feltételezhető, hogy a Mg-tartalmú ACC képződhetett először, amely átalakult Mg-mentes aragonit szemcsékké. Mivel a prekursor és a végtermék kristályos fázis kémiai összetételében jelentős különbség van Mg-tartalom tekintetében, az átalakulás valószínűleg visszaoldódás és újra kiválás útján ment végbe.

A „mezokristály” szerkezetek képződése esetén fő kérdés, a „mezo” léptékű kapcsolat kialakulása, amely vélhetőleg nanorészecskék kapcsolódása révén (tehát nem ion-ion addíció által) jött létre. Ezzel kapcsolatban két forgatókönyv képzelhető el: *a.*, az aragonitszemcsék felületükön megkötődő majd kristályosodó Mg-ACC részecskék révén növekedtek, vagy *b.*, az Mg-ACC szemcsék visszaoldódása, majd az aragonit nanokristályok kiválása az oldatban, de a szubsztrát kristály közelében történt, a képződő aragonit nanokristályok pedig a szubsztrát kristályhoz orientáltan kapcsolódtak (felület vezérelt nukleáció; Zhu et al. 2021). Mindkét folyamat elképzelhető irodalmi analógiák alapján (Li et al., 2012; Nielsen et al., 2014; Zhu et al., 2021).

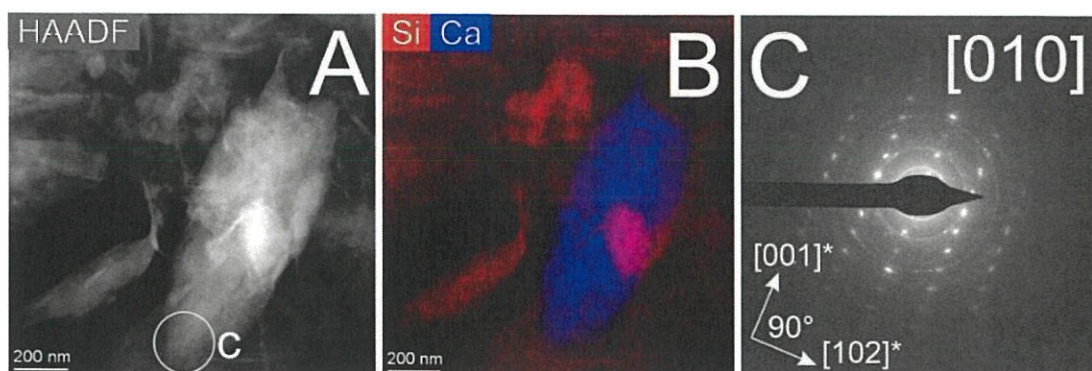
Az *a.*, lehetőség feltételezi, hogy az amorf részecskék tapadnak az aragonit nanokristályok felületére, majd újra kristályosodnak. Ez a forgatókönyv magyarázná az aragonit nanokristályok közel tökéletesen orientált elhelyezkedését, mivel a szubsztrát aragonit kristály képes „átörökölni” szerkezetét a felületén megtapadó amorf részecskéknek, ugyanakkor nehezen elképzelhető, hogy az amorf részecskék Mg-tartalma szelektíven visszaoldódna. Az Mg-tartalom változása miatt a *b.*, lehetőség valószínűbbnek tűnik, vagyis az egyes aragonit nanokristályok az oldatban képződtek, de a szubsztrát aragonit kristály közelében, és később tapadtak rá.

A felület vezérelt nukleáció elméletének bizonyításához azonban *in situ* technikák alkalmazására lenne szükség, pl. *in situ* TEM technikával vizsgálni az „aragonit mezokristályok” képződését.

- 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 kristálykémijában?

Válasz az 3.) kérdésre:

A Balatonban az abiogén (tehát nem pl.: élőlények vázképzéséhez rendelhető) aragonitképződés a kalcit/Mg-tartalmú kalcit képződéséhez képest alárendelt folyamat. Mindazonáltal, a 2019 nyarán Istvánovics Vera és csoportja által, a Keszthelyi-medencéből, algavirágzás során vett mintában találtam aragonit szemcséket. A megfigyelt szemcsék tulajdonságai nagyon hasonlóak voltak a Mg-tartalmú kísérletek során képződött szemcsékhez (orsóalakú megjelenés, a SAED felvételeken íves, nyúlt reflexiók stb.) (2. ábra).



2. **ábra** – Aragonit szemcse a Balatonból. (A) és (B) A megfigyelt aragonit szemcsék sajátos, orsó alakúak rendelkeztek, (C) a SAED felvételeken az intenzitásmaximumok (elsősorban a 00l maximumok) jellemzően rövid ívekként jelennek meg.

A Balaton karbonátos üledékének Mg/Ca arányában mind térbeli, mind pedig időbeli változás is megfigyelhető. Tompa et al. (2014) recens üledékmintákról készített röntgen pordiffrakciós elemzésekkel és azok részletes értékelésével mutatta be, hogy a Balaton medencéjében az autigén karbonátos üledék Mg/Ca aránya Ny-K irányban növekszik (ahogy a víz oldott Mg:Ca aránya is hasonló irányba növekszik). Az autigén aragonit előfordulásáról ugyanakkor nincs a vízkémiai változással korreláltható adat, kísérleti adatok alapján valószínűleg Mg:Ca < 4 aránynál is képződhet aragonit.

Az üledékből vett fúrómagokon belül az Mg/Ca arány változását és az egyes Mg-gazdag szintek korolásának lehetőségét több tanulmány is vizsgálta (Cserny et al., 1995; Pálfi et al., 2021; Pálfi et al. (előkészület alatt)). A legújabb vizsgálatok szerint a 5500 és 8100 éves üledékrétegekben az Mg/Ca arány jóval magasabb, mint a többi rétegben. Az Mg-gazdag üledékszintek kialakulását elsősorban melegebb klímával és intenzívebb párolgással szokás összefüggésbe hozni (Pálfi et al., 2021).

Az Mg-tartalom változása gyakran az egyes Mg-kalcit szemcséken is megfigyelhető, ami elsősorban ásványtani relevanciával bír. A szemcséken belül az Mg-tartalom zónákban jelenik meg, amelyek azonban nem mutatnak szabályos előfordulást (egyaránt megfigyelhetők Mg-gazdag peremek és Mg-gazdag centrumok). Az Mg-gazdag zónákban kétféle szerkezet (rendezetlen Mg-kalcit és dolomit) egymástól néhány nm-es távolságban figyelhető meg, ugyanakkor a két szerkezet között a kristályrács teljesen koherens (Pekker et al. előkészület alatt). Ezekhez hasonló szerkezeteket közöl Meister et al. (2023) a Fertő-tavi karbonátásványok esetében.

Veszprém, 2023. április 18.