

Válasz

Németh Tibor

Molnár Zsombor PhD értékezéséről 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, illetve külön köszönöm a bíráló a dolgozat ábraanyagára tett elismerő nyilatkozatát. Az agyagásvány kationcsere képességét valóban jobb lett volna részletesebben vizsgálni, sajnos az önállóan végzett Ba-ioncserés módszerhez nem voltak meg a megfelelő feltételek. A TEM-EDS mérésekből számított szerkezeti képlet valóban szemléletesebb lehetett volna az elemarányok bemutatásánál, utóbbival az agyagásvány minta összetételi változékonyságának bemutatása volt a célom.

Az alábbiakban a bírálat végén feltett három kérdésre igyekszem választ adni.

Kérdések:

1. Laborban igen, de édesvízi tóban ritkán van Na-os szmektit. Vajon hogyan befolyásolhatja a karbonátkiválást, ha eleve Ca-szmektit van jelen?

Válasz az 1.) kérdésre:

A kísérletek elvégzésekor sajnos csak néhány gramm Ca-tartalmú sztenderd szmektit agyagásvánnyal rendelkezttem, így ilyen irányú kísérleteket nem tudtam végezni, emiatt a válaszadásban csak irodalmi adatokra tudok támaszkodni. Kralj és Vdovic (2000; *Water*) vizsgálta a Ca-és Na-montmorillonit ásványok CaCO_3 nukleációra gyakorolt hatását. Eredményeik szerint a Ca-montmorillonit hatékonyabb csíráképző felület a CaCO_3 képződéshez, mint a Na-montmorillonit. A Kralj és Vdovic (2000) által, Ca-montmorillonit ásványok esetén mért pH görbéket, illetve az abból számolt ionaktivitás szorzat görbéket összehasonlítva az általam, a gyors CaCO_3 kristályosítási kísérletek során, Na-montmorillonit ásvány esetén mért pH görbékkel, Kralj és Vdovic (2000) megállapítását megtudom erősíteni.

2. Hogyan játszanak szerepet a Ca^{2+} kationhidak a P-adszorpciós kapacitásában és ezt mivel látja alátámasztottnak?

Válasz a 2.) kérdésre:

A felszíni körülmények között releváns pH (7-9,5) tartományban a foszfát anionok jellemzően valamilyen protonált formában (elsősorban HPO_4^{2-} és H_2PO_4^- formákban) fordulnak elő. Mivel a felszíni vizek esetén a Ca^{2+} az egyik leggyakoribb oldott kation, könnyen képez Ca-hidrogénfoszfát komplexeket a foszfát anion különböző formáival. A töltésük révén a Ca-foszfát komplexek, a Ca-kationhíd által a negatívan töltött felületeken (pl.: ásványok bizonyos lapjain) képesek megkötődni, semlegesítve ezáltal a különböző felületek töltésfeleslegét.

Úgy vélem, hogy a Ca-foszfát komplexek képződése titrálási kísérletek során is megfigyelhető volt. A Ca ISE által mért potenciálértékek a foszfát-gazdag kísérletek esetén kisebbek voltak, mint a kontroll kísérletek esetén mért, jelezve, hogy az oldatban a szabad Ca^{2+} aktivitás kisebb volt. Ennek oka, hogy a foszfát-gazdag kísérletekben a Ca^{2+} ionok a Ca-karbonát, szilárd CaCO_3 fázisok és Ca-foszfát komplexek képzésében is részt vettek, míg a kontroll kísérletekben csak Ca-karbonát komplexek és szilárd CaCO_3 fázisok képzésében vettek részt.

A Ca-kationhidak révén történő foszfát adszorpciót leginkább elvi megfontolások és irodalmi példák, illetve a VisualMinteq szoftverben végzett adszorpciós számítások alapján feltételeztem. Mivel az adszorbeálódott P mennyisége általában nem elegendő ahhoz, hogy a kutatásaim során használt energiadiszipatív röntgen spektroszkópos (EDS) módszerekkel is kimutatható legyen.

3. Eredményei hogyan változtatják meg ismereteinket (ha van ilyen érdemben) a márga képződésének ásványtani aspektusairól?

Válasz a 3.) kérdésre:

A dolgozat, illetve a Molnár et al. (2023) cikk készültekor igyekeztem a márgaképződést kísérletileg is vizsgáló tanulmányokat keresni, azonban nem sok sikerrel jártam. Nem hiszem, hogy ezáltal a kísérleti közzétan vakfoltjára találtam, inkább az a valószínű, hogy a kérdéskört (az agyagásványok CaCO_3 képződésre gyakorolt hatását) vizsgáló tanulmányok elsősorban az üledékes közetek cementációjának kérdése felől közelítik meg (lásd pl.: Ma et al., 2021; *Canadian Geotechnical Journal*). Úgy gondolom, hogy az értekezés eredményei is leginkább ehhez, az üledék cementációjához, konszolidációjához szolgálnak információkat. Az értekezésben bemutatott eredmények alapján szmeztit jelenlétében a karbonátos ásványokból álló cementanyag gyorsabban képződhet, mint eddig gondoltuk. Fontos ugyanakkor megjegyezni korai diagenetikus folyamatok esetén a litosztatikus nyomás is fontos szempontot jelent a karbonátásványok stabilitását illetően.

Szigorúan a márgaképződés korai szakaszára, az üledékképződésre koncentrálva a karbonátásványok képződése nagyon gyakran a fotoszintézishez kötődik, a kiválás hajtóereje

pedig az oldott CO_2 kivonása a víztestből. A hajtóerőt gyakran a pH-ból származtatott telítettségi indexel jellemzik, habár ahogy az értekezés bevezető fejezeteiben is olvasható a telítettségi index csak egy nagyon általános mutatója a kristályos fázisok képződésének. A telítettségi indexet elsősorban az oldott ionok koncentrációja határozza meg, ugyanakkor ahogy az értekezés is bemutatja, az ásványok képződése már meglévő szilárd felületeken jóval gyorsabb folyamat, mint az ásványok önmagukban történő képződése.

A geológia általános szemlélete szerint a márgaképződés során a márga szilikáttartalma elsősorban terrigén behordásból származik. Az intenzív behordás befolyásolja, csökkenti a fotoszintetikus aktivitást, mivel a behordás csökkenti a vízoszlop áttetszőségét, így a fotoszintetizáló szervezetek kevesebb fényhez jutnak. A fotoszintetikus aktivitás csökkenése csökkentené karbonátképződést mértékét is. A terrigén üledék (az értekezés eredményei alapján) azonban az élőlények sejtjeihez hasonlóan csíráképző felületként szolgálhatnak a CaCO_3 kristályok képződéséhez. Az, hogy a vízoszlopba bekerülő ásványi többlet nyújtotta felület mennyi ideig kompenzálhatja a fotoszintézis csökkenő arányából fakadó csökkenő CaCO_3 telítettségi értékeket, kérdéses, de elképzelhető, hogy van ilyen jellegű kompenzáló hatása.

Azonban a fentebb említett általános érvényű szabályok, miszerint a terrigén behordás egyértelműen csökkenti a karbonátképződés mértékét sokszor túlegyszerűsítőek. Ahogy Swart et al. (2014; *Geology*) is rámutat, az időszakos terrigén üledékbehordás sokszor növeli a bioproduktivitást, így például a Szaharából származó porfelhők gyakran fertilizálják a Bahama-platform környéki sekély tengereket, elősegítve ezzel a karbonátképződést.

Veszprém, 2023.04.27.

