

DOKTORI (PHD) ÉRTEKEZÉS

TAVI ÜLEDÉKEK ÁSVÁNYAINAK FOSZFORTARTALMA

Készítette:

Rácz Kornél

Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola

DOI:10.18136/PE.2026.987

Témavezető:

Dr. Pósfai Mihály

Egyetemi tanár

Pannon Egyetem

Mérnöki Kar, Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskola



**Veszprém
2026**

„TAVI ÜLEDÉKEK ÁSVÁNYAINAK FOSZFORTARTALMA”

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Környezettudományok tudományágban

Írta: Rácz Kornél

Témavezető: Dr. Pósfai Mihály

Elfogadásra javaslom: igen / nem.

.....
témavezető

Az értekezés bírálatra bocsátható.

.....
TDHT elnök

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján %-ot ért el.

A bíráló Bizottság tagjai:

elnök:.....

bírálok:.....

tagok:.....

Veszprém,

.....
Bíráló Bizottság elnök

A doktori (PhD) oklevél minősítése:.....

Veszprém,

.....
EDHT elnök

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	3
2	Irodalmi áttekintés	4
2.1	Az eutrofizáció általános jellemzése	4
2.2	A foszfor és foszfátok jellemzése	6
2.3	Vas-oxidok és P adszorpció.....	15
2.4	A Balaton foszforciklusa	27
3	Hipotézisek, célkitűzések, tervek	30
4	Kísérleti körülmények és eszközök	31
4.1	Vas-oxidok szintézise.....	31
4.1.1	Ferrihidrit	31
4.1.2	Goethit	32
4.1.3	Lepidokrokit.....	32
4.2	Vas-oxidok foszfor adszorpciója	32
4.3	Vas-oxidok és P koprecipitációja.....	33
4.4	Környzeti mintavétel és a minták előkészítése	33
4.5	Nagyműszeres analitika.....	36
4.5.1	XRD	36
4.5.2	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	36
4.6	Foszfor kimutatási határa STEM-EDS térképeken.....	39
5	Eredmények.....	41
5.1	Vas-oxidok és foszfor kölcsönhatásainak vizsgálata	41
5.1.1	Vas-oxidok szintézise	41
5.1.2	Vas-oxidok foszfor adszorpciója.....	48
5.1.2.1	Ferrihidrit.....	48
5.1.2.2	Goethit és lepidokrokit	50

5.1.3	Vas-oxidok és foszfor koprecipitáció.....	51
5.1.4	Vas-oxidok tavi üledékekben.....	58
5.1.4.1	Balaton.....	58
5.1.4.2	Kis-Balaton.....	62
5.2	Tavakban előforduló foszfortartalmú nanorészecskék.....	68
5.2.1	Foszfor a Balaton üledékében.....	69
5.2.1.1	Amorf foszfátok.....	69
5.2.1.2	Whitlockit.....	70
5.2.1.3	Apatit.....	72
5.2.2	Foszfor a vízoszlopban.....	75
5.2.2.1	Polifoszfát zárványok sejtekben.....	75
5.2.2.2	Amorf P sejtek mellett.....	77
5.2.2.3	Vas-oxidhoz kötődő P.....	79
6	Diszkusszió.....	80
6.1	Vas-oxidok és foszfor kölcsönhatása a Balaton és Kis-Balaton üledékében ...	80
6.2	Tavakban előforduló kalcium-foszfátok.....	85
7	Tézisek.....	94
8	Publikációs lista.....	95
9	Irodalomjegyzék.....	97
10	Köszönetnyilvánítás.....	122

Kivonat

A tavak eutrofizációja világszerte jelentős környezeti problémát okoz. Ilyen környezeti problémára jó példa a Balaton, ahol az eutrofizáció kérdése újra előtérbe került a 2019 augusztus-szeptemberi cianobaktérium- és dinoflagelláta- virágzás miatt. Az algák növekedésének fő korlátozó tényezője az oldott foszfor. A balatoni, 2019-es virágzás esetében a külső foszforterhelésben nem volt kimutatható kiugró érték, így a virágzást belső folyamatoknak kellett kiváltaniuk, melyekben az üledék szerepe meghatározó lehet.

A Balaton a sekély, meszes tavak modelljének tekinthető. Korábbi vizsgálatok alapján a foszfor a meszes üledékben általában karbonátásványokhoz, vas-oxidokhoz kötve, vagy apatit formájában található meg. Az 1980-as években végzett kutatások szerint a balatoni üledék foszfortartalmának mintegy fele karbonátokhoz kapcsolható. Apatit jelenlétét nem mutatták ki, és a foszfor ásványtani speciációjáról nem állnak rendelkezésre aktuális és közvetlen adatok.

Kutatásom célja a Balaton és a Kis-Balaton üledékében lévő foszfor eloszlásának és kötődési jellegének vizsgálata volt, különös tekintettel arra, hogy a foszfor az ásványok felületén, kristályszerkezetükben, vagy önálló ásványként van-e jelen. Az üledékmintákat elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) módszerekkel tanulmányoztam. Emellett az üledékre jellemző vas-oxidokat szintetizáltam foszformentes és foszfortartalmú oldatokból, és laboratóriumi körülmények között vizsgáltam a szintetikus vas-oxidok foszfát adszorpcióját.

A Balatonban háromféle, foszforban gazdag nanorészecskét azonosítottam: 1) algasejtekben található amorf polifoszfat zárványokat; 2) sejten kívüli (extracelluláris) amorf nanorészecskéket; és 3) kalcium-foszfat ásványfázisokat (amorf; trikálcium-foszfat és apatit nanorészecskéket) az üledékben. Összetételük alapján kapcsolatot feltételeztem a három foszforforma között, és ezek lehetséges átalakulási útjait jellemeztem.

Laboratóriumi kísérleteim és az üledék vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a vas-oxidok a Balaton foszforciklusában nem játszanak jelentős szerepet, mivel kis mennyiségben vannak jelen. Ezzel szemben a Kis-Balatonban a vas-oxidok fontos foszforkötő fázisok és eredményeim szerint jelentős részük helyben képződik. Ezzel szemben az üledékben azonosított foszforgazdag nanorészecskék szerepe a tavi foszforciklusban nem elhanyagolható.

Abstract

Eutrophication of lakes is a major environmental problem. In Lake Balaton the problem of eutrophication resurfaced when a major bloom of cyanobacteria and dinoflagellatae happened in 2019. The main limiting factor for the growth of algae is dissolved phosphorus. During the bloom of 2019 there were no detectable spikes in external phosphorus loading; therefore, the bloom must have been triggered by internal processes, in which the sediment plays an important role.

Lake Balaton is a prime example of shallow, calcareous lakes. According to previous studies, in calcareous sediments phosphorus is understood to be primarily bonded to carbonate minerals, iron oxides, or precipitated as apatite. According to research conducted in the 1980's, about half of the total phosphorus content of Lake Balaton sediments can be linked to carbonates. Apatite was not identified, and no direct and up-to-date data are available about the mineralogical speciation of phosphorus.

The aim of my research was to investigate the distribution and binding nature of phosphorus in the sediments of Lake Balaton and the Kis-Balaton reservoir, with particular attention to whether phosphorus is present on mineral surfaces, in their crystal structure, or as independent phosphorus-bearing minerals. I used transmission electron microscopy (TEM) to study the sediment samples. In addition, I performed laboratory precipitation experiments with iron oxides that are characteristic of the sediment, both in phosphorus-free and phosphorus-rich media. I also investigated phosphate adsorption by synthetic iron oxides.

I identified three types of phosphorus-rich nanoparticles in Lake Balaton: 1) amorphous polyphosphate inclusions in algal cells; 2) amorphous phosphorus-rich particles outside of cells; and 3) calcium phosphate minerals in the sediment (such as amorphous calcium phosphate, tricalcium phosphate and apatite). Based on their composition, I found a correlation between the three groups of particles and described their possible transformation pathways.

Based on my results, iron oxides play a possibly insignificant role in the phosphorus cycle of Lake Balaton. They are present in negligible quantities and are not associated with significant phosphorus. In contrast, in the Kis-Balaton reservoir iron oxides are important phosphorus-binding phases. In contrast, the phosphorus-bearing nanoparticles identified in the sediment appear to be important components of the phosphorus cycle in Lake Balaton.

1 Bevezetés

A Balaton kiváló példája a nagy, sekély, meszes tavaknak. A tó eutrofizációja a 20. század második felében komoly probléma volt, de az 1980-as években bevezetett tógazdálkodási intézkedések több mint húsz éven át mérsékeltek az algaprodukciót (Istvánovics et al., 2007). Azonban 2019 nyarán váratlan, a klorofillkoncentrációt tekintve rekordot döntő algavirágzás következett be. Az α -klorofill csúcskoncentrációja ekkor közel másfélszer meghaladta a történelmi maximum értékét. A virágzást megelőzően nem tapasztalták a külső tápanyagterhelés megnövekedését; ezért a virágzást minden bizonnyal belső folyamatok váltották ki. Kimutatták azt is, hogy ez időszak alatt az üledék feletti vízrétegben átmenetileg anoxikus körülmények alakultak ki, ez válthatta ki az algavirágzást (Istvánovics et al., 2022).

A Balatonhoz hasonló tavakban az oldott foszfor (P) mennyisége az algák növekedésének fő korlátozó tényezője. Legelterjedtebb mérési módszerei kémiai frakcionáláson alapulnak, amelyek a különböző P formákat oldhatóságuk, reakcióképességük szerint csoportosítják (Condron & Newman, 2011; Ruttenberg et al., 2009). A foszfátfázisokat szekvens oldással vonják ki az üledékből, majd a kioldott P-frakciókat analitikai módszerekkel elemzik (Cavalcante et al., 2018; Condron & Newman, 2011; Copetti et al., 2019; Golterman, 2001; Xiong et al., 2021). Ez a megközelítés a különböző frakciók kvantitatív értékelését eredményezi, ami hasznos az üledék P általános jellemzésére, de az adott P-frakciót kibocsátó forrás és folyamat nem minden környezetben azonos (Boström, 1984). Korábbi vizsgálatok alapján a foszfor a balatoni üledékben elsősorban karbonátásványokhoz, kisebb részben vas-oxidokhoz kötődik (Pettersson & Istvánovics, 1988). Azonban a foszfor ásványtani speciációjáról nem állnak rendelkezésre aktuális és közvetlen adatok.

A foszfortartalmú részecskék jellemzése érdekében (pásztázó) transzmissziós elektronmikroszkópos ((S)TEM) módszerekkel azonosítottam és jellemeztem azokat a fázisokat, amelyekben „látható P” fordul elő (azaz amelyekben a P koncentrációja meghaladja a módszer kimutatási határát, $\sim 0,1$ tömegszázalékot). Ez a technika közvetlenebb információt ad a tavi P-gazdag részecskékről, mint az oldási módszerek. A vizsgált minták közé tartoznak i) Balatonból gyűjtött üledékminták, ii) algavirágzások idején a tóból gyűjtött lebegőanyag, iii) kis-balatoni üledékminták, valamint iv) laboratóriumi kicsapási és adszorpciós kísérletek termékei. A laboratóriumi kísérletek célja a tóban lejátszódó folyamatok egyes részleteinek, elsősorban a vas-oxidok P megkötésének modellezése volt.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 Az eutrofizáció általános jellemzése

Az emberiséget ősidők óta lenyűgözte a víz, „az élet bölcsője”. A vízforrásokkal való gazdálkodás elválaszthatatlan eleme az emberiség történelmének, a tiszta víz a mezőgazdaság, az ipar, a közlekedés kulcsfontosságú része és esztétikai élvezet forrása is. Ennek ellenére az emberi tevékenység mára már jelentősen megváltoztatta minden felszíni víztömeg minőségét és ökoszisztémáját. Az elmúlt évtizedekben megnövekedett szennyezőanyag-kibocsátás, tápanyagfelesleg-bevitel és éghajlatváltozás mélyreható változásokhoz vezetett bolygónk hidroszférájában. A változások eredete azonban gyakran elkülöníthetetlen, forrásuk megismerése viszont nélkülözhetetlen a káros hatások elkerülésére, kezelésére (Adrian et al., 2009; Carpenter et al., 1998; Halpern et al., 2008; Hassan, 2011; Michalak et al., 2013; O’Sullivan & Reynolds, 2003; Smith, 2003)

A bioszféra emberi tevékenység következtében létrejött elváltozásainak egyik leglátványosabb példája a tavak eutrofizációja (Carpenter et al., 1998; Istvánovics, 2009; Smith & Schindler, 2009). Az eutrofizáció (görög eredetű szó, *eutrophos*, jelentése: jól táplált) definiálható, mint a tápanyag-dúsulás eredményeként kialakuló túlzott növény-növekedés tavakban vagy más víztömegben (Hutchinson, 1973; Kornijów, 2024; Smith & Schindler, 2009). Mezőgazdasági viszonylatban a műtrágyázás és a megnövekedett tápanyagterhelés a terméshozam növekedése mellett a gyomnövények elszaporodásához is vezet, sajnálatos módon a túlzott tápanyagdúsítás környezetre és tavakra kifejtett hatása pedig ennél még sokkal súlyosabb (Smith, 2003).

Az eutrofizáció befolyásolhatja a vízi ökoszisztémákban előforduló kórokozók mennyiségét és virulenciáját is. Közvetlen és legnyilvánvalóbb következménye az ártalmas és nemkívánatos algák, valamint egyéb mikroorganizmusok nagymértékű elszaporodása, virágzása mely magával vonz számos közvetett káros hatást (Smith & Schindler, 2009). Az algavirágzás korlátozza a fény behatolását a fenékgig, ezzel az elmerült növények pusztulását okozva, ami drasztikusan megváltoztathatja a víztömeg és partok ökoszisztémáját. A vízi növények faji diverzitása így eltolódik a gyakran a tápláléklánc következő szintjén ehető, virágzó algafajok (általában cianobaktérium) irányába (Carpenter et al., 1998; Istvánovics, 2009; Smith, 2003; Smith & Schindler, 2009). Ezenkívül az algák elszaporodásával csökken a környezet tápanyagmennyisége, ezzel együtt növekszik a fotoszintézis sebessége, mely kimerítheti az oldott szervetlen szén (karbonsav disszociátumok), és magas szintre emelheti

a pH-t (Talling, 1976). A virágzó algák pusztulását követő mikrobiális bomlás súlyosan kimeríti az oldott oxigént (O), így hosszantartó hipoxikus vagy anoxikus körülmények alakulhatnak ki. Ez a víz alatti növények és állatok pusztulásához vezethet. Megjegyzendő, hogy az élő algák is hozzájárulhatnak az oxigénhiányhoz, éjszakai oxigénfogyasztásuk miatt. Az algavirágzásnak és a kialakuló oxigénhiányos állapotnak így számos negatív hatása van gazdasági szempontból; növeli az ivóvíztisztítás költségét, fenyegeti a halászatot, valamint csökkenti a turizmust és az ingatlanárakat a víztest esztétikai értékének romlásával. (Carpenter et al., 1998; Howarth et al., 2000; Smith, 2003; Smith & Schindler, 2009) (**1. táblázat**).

1. táblázat: Eutrofizáció káros hatásai (Brooks et al., 2016; Carpenter et al., 1998; Reichelt-Brushett, 2023; Sini et al., 2021; Smith, 2003; Smith & Schindler, 2009; Talling, 1976).

Az eutrofizáció hatásai	
❖	Fitoplankton, zooplankton és algák produktivitásának, biomasszájának növekedése
❖	Algák faji diverzitásának eltolódása virágzó, gyakran tápláléknak alkalmatlan, esetleg toxikus fajok irányába
❖	Ártalmas algavirágzás fokozódása és cyanotoxin koncentráció növekedése
❖	Fertőző betegségek kockázatának növekedése
❖	A víz átlátszóságának csökkenése
❖	pH növekedése
❖	Oldott oxigénszint csökkenése, hosszantartó hipoxia, anoxia kialakulása
❖	Víz alatti növények és állatok pusztulása
❖	Korallzátonyok pusztulása
❖	Mérgező vegyületek (H ₂ S, NH ₃) termelése az anoxikus körülmények mellett bomló biomasszából
❖	Gazdasági negatív hatások: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Kívánatos hal-, kagyló- és rákállomány csökkenése (halászat csökkenése) ▪ Ivóvíz-kezelés árának növekedése ▪ Csökkent ingatlanértékek és turisztika ▪ A víztest esztétikai értékének csökkenése

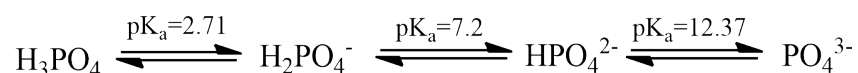
Említésre méltó továbbá, hogy a káros algavirágzások (*harmful algal blooms* = HABs) kialakítására képesek fajok, mint a kovaalgák, flagelláták, dinoflagelláták és cianobaktériumok közül több taxon is termel más organizmusokra mérgező hatású vegyületeket, toxinokat (Sini et al., 2021; Smith & Schindler, 2009). Ezen mikroorganizmusok által bioszintetizált toxinok

együttesen algatoxin vagy cianotoxin néven csoportosíthatók. A cianotoxinok nagy része dermatotoxin, azaz bőrirritáló hatású, de hepa-, cito- és neurotoxinok termelésére is alkalmasak egyes fajok. A toxinok a környezetbe kerülve első sorban a vízi élőlényekre vannak hatással, de öntözéssel a mezőgazdasági termékekben is felgyűlhetnek. A szennyezett halak, élelmiszerek fogyasztása háziállatok, haszonállatok mérgezéséhez, halálához vezethet. A toxinok emberi szervezetbe is bejuthatnak, és összefüggésbe hozhatók karcinóma és neurodegeneratív betegségek kialakulásával (Brooks et al., 2016; Corbel et al., 2014; Downing et al., 2001; Sini et al., 2021; Smith & Schindler, 2009).

A fentiek egy rövid összefoglalót adnak az eutrofizáció kockázatairól, melyből jól látható, hogy kontrollálása elengedhetetlen a fenntarthatóság érdekében. Ehhez azonban fontos a túlzott alganövekedéshez szükséges tápanyagok (nitrogén és foszfor) forrásának és sorsának alapos ismerete. Mára már kimutatták, hogy az édesvízi tavak eutrofizációjához a foszfor a kritikus tápanyag és limitáló faktor (Howarth et al., 2000).

2.2 A foszfor és foszfátok jellemzése

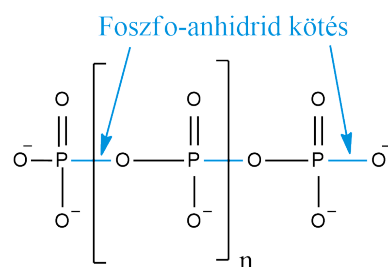
A foszfor (P), a periódusos rendszer 15. eleme, egy igen különleges helyet foglal el a nemfémek csoportjában. Vegyértékhéja öt elektronból áll, melyek közül az egyik könnyen kerülhet az alacsony energiaszintű d-orbitálra, így leggyakoribb, tetraéderes sp^3 -hibridizációs állapotában mind a négy hibridorbitálon párosítatlanok az elektronok, melyek 4 σ -kötést, az ötödik vegyértékelektron pedig a d-orbitálon delokalizált π -kötést létesíthet. A P ennek következtében az ötértékű állapot, a legmagasabb oxidációs fok elérésére törekszik, így igen reaktív elem. Az elemi P levegőn oxidálódik, meggyullad és fényt gerjeszt, mely jelenségről kapta nevét is, a görög phosphorous, „fény-hordozó” kifejezés alapján (Bodor, 1994; Föllmi, 1996; Markó, 2004). Az oxidációs termék vízzel érintkezve H_3PO_4 ortofoszforsavat alkot, mely vizes oldatban a pH függvényében különféle protonált anionokra disszociál, a következő egyenlet szerint (Powell et al., 2005):



A foszforsavat és vízben disszociált anionjait összesítve szabad vagy oldott foszfátnak hívjuk, de a foszfát név leggyakrabban a teljesen deprotonált ortofoszfát (PO_4^{3-}) anionra és sóira, észtereire utal.

Az ortofoszfát ionra a már leírt tetraéderezes sp³ hibrid állapot jellemző, így rendelkezik egy szabad elektronnal a d-orbitálon, melynek köszönhetően reakcióra hajlamosabb, mint csoportjának egyéb oxidjai. Az ion – molekuláris sajátosságai miatt – könnyen alkalmazkodik az élő rendszerek különböző szerkezeteihez és funkcióihoz, így a foszfátcsoport központi szerepet játszik a biológiai rendszerekben. Legismertebben foszfát-diészterek formájában fordul elő a genetikai információt hordozó DNS és RNS molekulákban. A sejtek falát képző foszfolipid molekulák hidrofíll „feje” is foszfátcsoportot tartalmaz, ami negatív töltésével, valamint hidrogén(H)-kötések kialakításával hozzájárul a lipid kettősréteg önszerveződéséhez (Elser, 2012; Föllmi, 1996; Lodish, 2008). A citoszol, azaz a sejten belüli egyik folyadék (a másik a sejtmag fluiduma) jelentős mennyiségű oldott foszfátot tartalmaz. Erre a közegre közel semleges pH jellemző, így a foszfát-ionok deprotonált, H₂PO₄⁻ és HPO₄²⁻ formában vannak jelen. A citoszolban tehát a foszfátok és észterek negatívan töltöttek, melynek köszönhetően (többek között) a sejtfalon nem képesek áthatolni, a sejten belül maradnak, ahol pH puffer, metabolikus, energiahordozó és energiatároló szerepet töltenek be (Lodish, 2008; Westheimer, 1987).

A foszfátokra, foszfát-észterekre ugyanis jellemző, hogy a (PO₄³⁻) tetraéderek csúcsain egymással – nagy energiájú foszfor-anhidrid (P-O-P) kötéssel – csatlakozni képesek (**1. ábra**). Ezen kötések hidrolizációjával, azaz az ortofoszfát lehasításával energia szabadul fel. Ez a reakció jellemzően a sejtek energiagazdálkodásának legalapvetőbb része (Elser, 2012; Lodish, 2008; Markó, 2004). A három ortofoszfát-csoportot tartalmazó ATP (adenozin-5'-trifoszfát) nukleotid a legismertebb molekula, mely központi szerepet tölt be bioenergetikai folyamatokban, de a több tíz-száz ortofoszfát egységből álló polimerek, a polifoszfátok energiatároló szerepe is fontos részét képezi az élő rendszereknek (Kornberg et al., 1999).



1. ábra: Polifoszfát molekula szerkezete és a foszfo-anhidrid kötés.

A polifoszfát (poliP) felfedezését Lieberman-nak tulajdonítják, a poliP egy olyan polimer, amely ortofoszfát monomerek dinamikus asszociációjával alakul ki (Boskey & Posner, 1973; Docampo & Moreno, 2011; Kornberg et al., 1999; Kulaev et al., 1999; Lieberman, 1888).

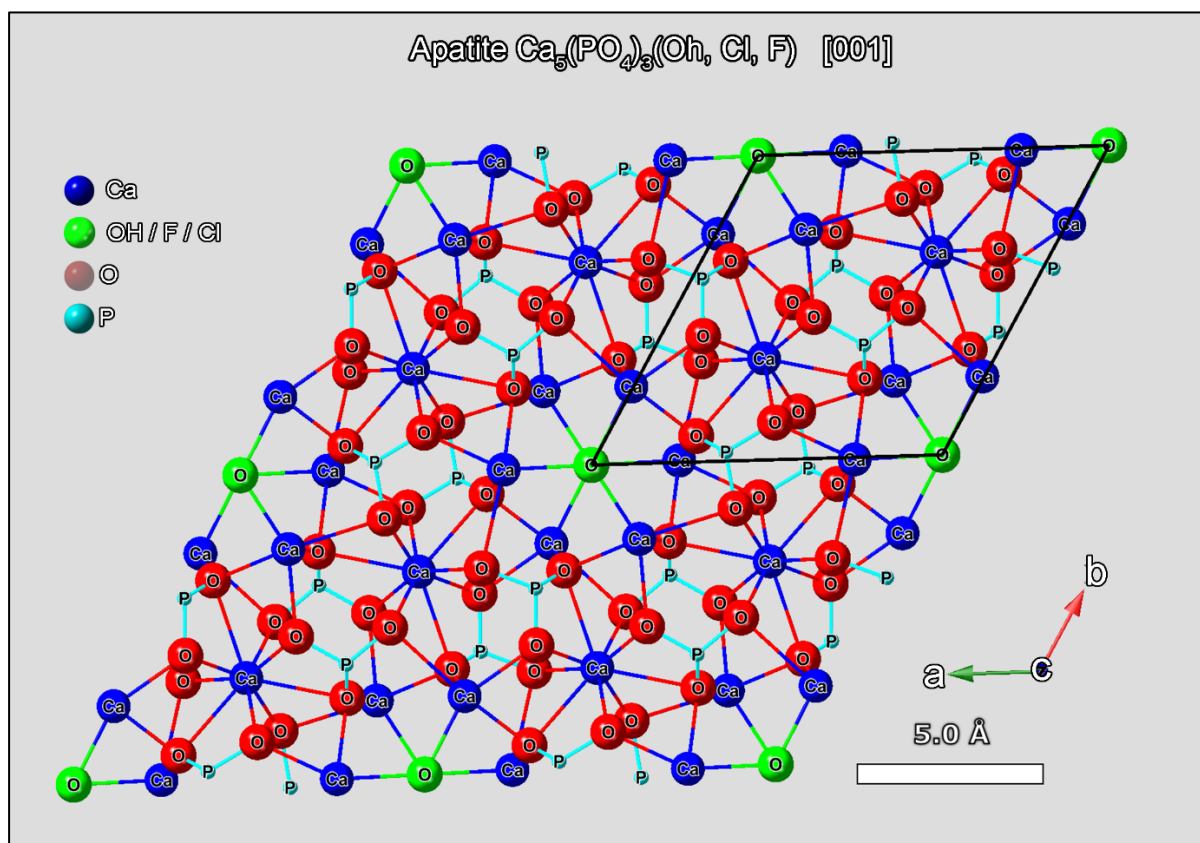
Felfedezésével szinte egyidőben baktériumokban metakromatikus vagy más néven volutin szemcséket azonosítottak (Babes, 1895). Nevük onnan ered, hogy *Spirillum volutans* baktériumot (volutin szemcse) kék festékekkel festve vörös színt mutattak (metakromatikus szemcse). Kimutattak volutin szemcséket más baktériumokban, gombákban, algákban, valamint növényi és állati sejtekben is (Achbergerová & Nahálka, 2011; Docampo et al., 2005). Az élesztőben észlelt volutin szemcsékről pedig az évszázad közepére kiderült, hogy poliP a fő alkotójuk, így poliP zárványoknak nevezték át őket (Ebel, 1952; Wiame, 1947). A zárványok a poliP polimerek hosszától függően változatos méretben és molekulatömegben létezhetnek a sejtekben. Továbbá találhatunk poliP molekulákat a citoplazmában, sejtmembránban és sejtek felszínén is (Kulaev & Kulakovskaya, 2000). A 20. század végére pedig kiderült az is, hogy egyes baktériumok és eukarióták poliP szemcséit egy membrán határolja, melyen protonpumpa és kalciumpumpa is kimutatható, így ezen poliP zárványok sejt szervecskének, organellumnak tekinthetők. Ezeket acidokalciszómáknak nevezték el, alacsony pH- és magas Ca-tartalmuk miatt (nem minden poliP zárvány acidokalciszóma, de minden acidokalciszóma poliP zárvány) (Achbergerová & Nahálka, 2011; Docampo et al., 2010; Seufferheld et al., 2003). A prokariótákban és az eukariótákban is jelen van, mely utalhat arra, hogy az evolúció során a prokarióták és eukarióták szétválása előtti időkben, kialakulhattak ezen organellumok (Docampo et al., 2005, 2010). Ez alapján a poliP molekulák az ATP őseként az energiagazdálkodásában jelentős szerepet játszhattak (Jones & Lipmann, 1960; Kornberg, 1995).

A poliP zárványokról hosszú ideig úgy vélték, hogy az ATP őseként mára már csak funkció nélküli molekuláris fossziliák formájában maradtak fenn (Kornberg, 1995; Manganeli, 2007; Sanz-Luque et al., 2020). A spektroszkópia, mikroszkópia és különösen az enzimológia fejlődésével azonban egyre több szerepük tárult fel a 20. század végére (Christ et al., 2020; Kornberg et al., 1999). A polifoszfátkináz enzim izolálásával kimutatták, hogy az az ATP terminális foszfátjának lehasításával növeli a poliP lánc hosszát (Ahn & Kornberg, 1990). Később arra is fény derült, hogy az enzim a poliP lánc hasításával trifoszfáttá konvertál minden feleslegben lévő nukleozid difoszfátot (Kuroda & Kornberg, 1997). A polifoszfátkináz enzim jellemzése alapján megállapítható, hogy a poliP átveheti az ATP energiatermelő szerepét, amire egyes baktériumtörzsek még preferenciát is mutatnak (Hsieh et al., 1993). A poliP polianion jellegének köszönhetően erős komplexképző és akár koncentrációjának felével megegyező mennyiségben tud fémionokat lekötni (Archibald & Fridovich, 1982), így segítve a sejt külső toxicitás elleni védelmét, valamint Ca^{2+} , Mg^{2+} és K^{+} sejtszintű szabályozását (Dunn et al., 1994;

Kornberg et al., 1999; Kulaev et al., 1999). Fontos szerepet tölt be továbbá a mikrobiális alkalmazkodásban, növekedésben és stresszválaszban is. A poliP ugyanis könnyen kölcsönhatásba léphet fehérjékkel (Brown & Kornberg, 2004; Offenbacher & Kline, 1984; Rao et al., 2009; Rao & Kornberg, 1999) és P-tározóként is működik, mivel az exopolifoszfátáz enzim gyorsan és nagy mennyiségben képes szabad foszfátot felszabadítani a poliP molekulákból (Akiyama et al., 1993; Kornberg, 1995). A felszabadult szabad foszfát ezek után könnyen felhasználható nukleotidok, nukleinsavak szintézisére (Harold, 1964).

Amint bemutattam, a P elengedhetetlen a mikrobiális élet fenntartásához, a növekedéshez és anyagcseréhez. A mikrobáknak megközelítőleg 60:7:1 C:N:P tápanyagarányra van szükségük a szaporodáshoz (Cotner et al., 2010). A P a mikrobiális sejtek tömegének közel 2–4%-át teszi ki (Karl, 2000), a komplexebb állati szervezetekben és emberben a P azonban nem csak sejtszinten, hanem szöveti szinten is jelentős mennyiséget képvisel. Az emberi testben például a teljes P mennyiségének 85%-a csontokban és fogakban található (Gutiérrez, 2020), valamint a halpikkelyek jelentős tömegét is a P teszi ki (Arola et al., 2018). A P ezen esetekben kalcium-foszfát kristályok, általában apatit formájában fordul elő. A gerincesek csontjainak mineralizációja jól tanulmányozott példa arra, hogyan alakul át a foszfát oldható és polimer formákból kristályos apatit fázisba (Elliott, 2002).

Atomi szerkezetüknek és gyakoriságuknak köszönhetően az apatitcsoport ásványai azonban jelentős szerepet játszanak geokémiai folyamatokban is. Az apatit a leggyakoribb természetes foszfátásvány, megtalálható magmás, metamorf és üledékes kőzetrendszerekben is (Hughes, 2015; Hughes & Rakovan, 2002). Az apatit megnevezés több ásványból álló csoportra utal, általános képlete $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$, tércsoportjuk $\text{P6}_3/\text{m}$. A szerkezet legegyszerűbben három kation-poliéderrel, valamint egy anion-csatornával írható le: i) a foszfát tetraéder, melyben a P^{5+} ion a központi pozíciót foglalja el és 4 oxidionnal merev, koordinációs kötést létesít; ii) CaO_9 poliéder, melyben egy Ca^{2+} kationt kilenc oxigénatom vesz körül; iii) hat Ca^{2+} ion, amelyek úgy rendeződnek el, hogy úgynevezett anioncsatornát alkotnak a *c*-tengely mentén. Az anioncsatornában egyértékű anionok vannak, ezek leggyakrabban Cl^- , F^- és OH^- ionok (**2. ábra**) (Hughes & Rakovan, 2002; Wopenka & Pasteris, 2005). A csatornában lévő ionok alapján három apatitásvány definiálható; hidroxilapatit (*HAp*) $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ és klórapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})$, habár a természetes apatit csatornáiban ezen ionok változatos arányokkal fordulnak elő (Pan & Fleet, 2002; Wopenka & Pasteris, 2005).



2. ábra: Apatit szerkezete, a [001] irányból. Kékkel a Ca^{2+} kationok, pirossal az O^{2-} anionok, türkizzel a P^{5+} kationok, zölddel a csatorna-anionok (OH^- , F^- , Cl^-), és fekete vonallal pedig az elemi cella jelölve. *CrystalMaker* szoftverrel készítve.

Az apatit ásványok ezen kívül is igen változatosak kémiai összetétel szempontjából, számos elem és molekula befogadására, szubsztitúciójára képesek. Figyelemre méltóan tolerálják az ebből adódó szerkezeti torzulásokat (Pan & Fleet, 2002; Wopenka & Pasteris, 2005). A Ca^{2+} iont különféle egy-, két- vagy többértékű kation helyettesítheti, mint például a Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} és ritkaföldfémek. A foszfát-ionok is helyettesíthetők monomer oxoanionokkal, mint AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} és CO_3^{2-} , valamint töltéskiegyenlítés végett a csatornaionok is szubsztituálhatók, vagy akár anionvakancia is felléphet (Pan & Fleet, 2002). A helyettesítések csak kismértékben változtatják meg a kristály szerkezetét, de nagy hatással vannak a kémiai tulajdonságokra (Elliott, 2002; Pan & Fleet, 2002; Wopenka & Pasteris, 2005). A csontokban például a szubsztitúció általában CO_3^{2-} - és Mg^{2+} - ionokkal történik, ami növeli a kristályok oldhatóságát, elősegíti a feloldódásukat és újrakristályosodásukat, ezáltal hozzájárul a csontok gyógyulásához és megújulásához (Elliott, 2002).

Az apatitkristályok növekedése és oldódása a $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ rendszerben ugyanis a HAp és más foszfátfázisok oldhatóságától függ (Rakovan, 2002). Ebben a rendszerben a HAp számít termodinamikailag a legstabilabb fázisnak, legalábbis természetes körülmények között (Elliott, 1994). Ugyanekkor egy kevésbé stabil fázis nukleációja is lehetséges, ha annak a felületi

szabadenergiája kisebb (Rakovan, 2002). Ma már általánosan elismert tény, hogy a legtöbb nehezen oldódó só kristályosodása során metastabil vagy kevésbé stabil prekursor (kinetikailag stabil) fázisok alakulnak ki, amelyek feloldódnak és átkristályosodnak termodinamikailag stabilabb fázisokká a reakció előrehaladtával (Habraken et al., 2013; Johnsson & Nancollas, 1992). Ez a fázisátalakulási folyamat jól leírható az ún. kapcsolt oldódási és újrakicsapási mechanizmussal (*Coupled Dissolution–Reprecipitation Process, CDRP*) (Putnis, 2009; Ruiz-Agudo et al., 2014). A hidroxilapatit esetében számos metastabil prekursor fázist írtak le (Rakovan, 2002), mint például az amorf kalcium-foszfát (*ACP*) (Eanes & Meyer, 1977; Eanes, 1966; Golubev et al., 1999; Termine et al., 1970), dikalcium-foszfát (*DCP*) (Boanini et al., 2021; Francis & Webb, 1970), trikalcium-foszfát (*TCP*) (Eanes, 1966), és oktalcium-foszfát (*OCP*) (Borkiewicz et al., 2010; Brown et al., 1987; Christoffersen et al., 1989; Gunnars et al., 2004).

A foszfát-fázisok képződése – mint minden kristályos fázis képződés – oldott ionok dinamikus asszociációjával kezdődik (prenukleációs komplexek), melyek olyan magokat képeznek, amelyek egy kritikus méret felett kristállyá érhetnek. Boskey & Posner (1973) kísérletei alapján a foszfátásványok képződésében az első stabil fázis egy 30–100 nm átmérőjű amorf, azaz csak rövidtávú rendezettséggel rendelkező, gömb alakú kalcium-foszfát szemcse. Az általuk leírt *ACP* szemcsék a később elnevezett, 9.5 Å átmérőjű Posner-klaszterek ($\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$) (**3. ábra**) és víz szoros aggregálásával épülnek fel. A Posner-klaszterek már tartalmazzák a HAp néhány szerkezeti jellemzőjét; egy központi Ca^{2+} -iont, amelyet hat környező ortofoszfátcsoport oxigénjei koordinálnak, és amelyet további 8 Ca^{2+} -ion stabilizál a klaszter (gömb) külső határán, így kialakítva $\bar{3}$ pontcsoport-szimmetriát (Dorozhkin, 2012). Feltételezett, hogy az oldódás-újrakristályosodás során csak ezen alegységekre esik szét az *ACP*, nem teljesen a szolvatált ionokra. A klaszterek ezek után átrendeződnek, OH^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} és Ca^{2+} - ionok felvétele mellett a különböző kristályos foszfát-fázisokra (Combes & Rey, 2010; Eanes, 2001; Rakovan, 2002; Roohani et al., 2021). Itt megjegyzendő, hogy újabb modellek szerint kristálynövekedés nem rögzített szerkezetű klaszterek aggregációjával történik, hanem hidratált kalcium-trifoszfát komplexek di-/polimerizálódnak, és a polimer-lánc folyamatosan nő az *ACP* szerkezete és összetétele felé (Habraken et al., 2013).

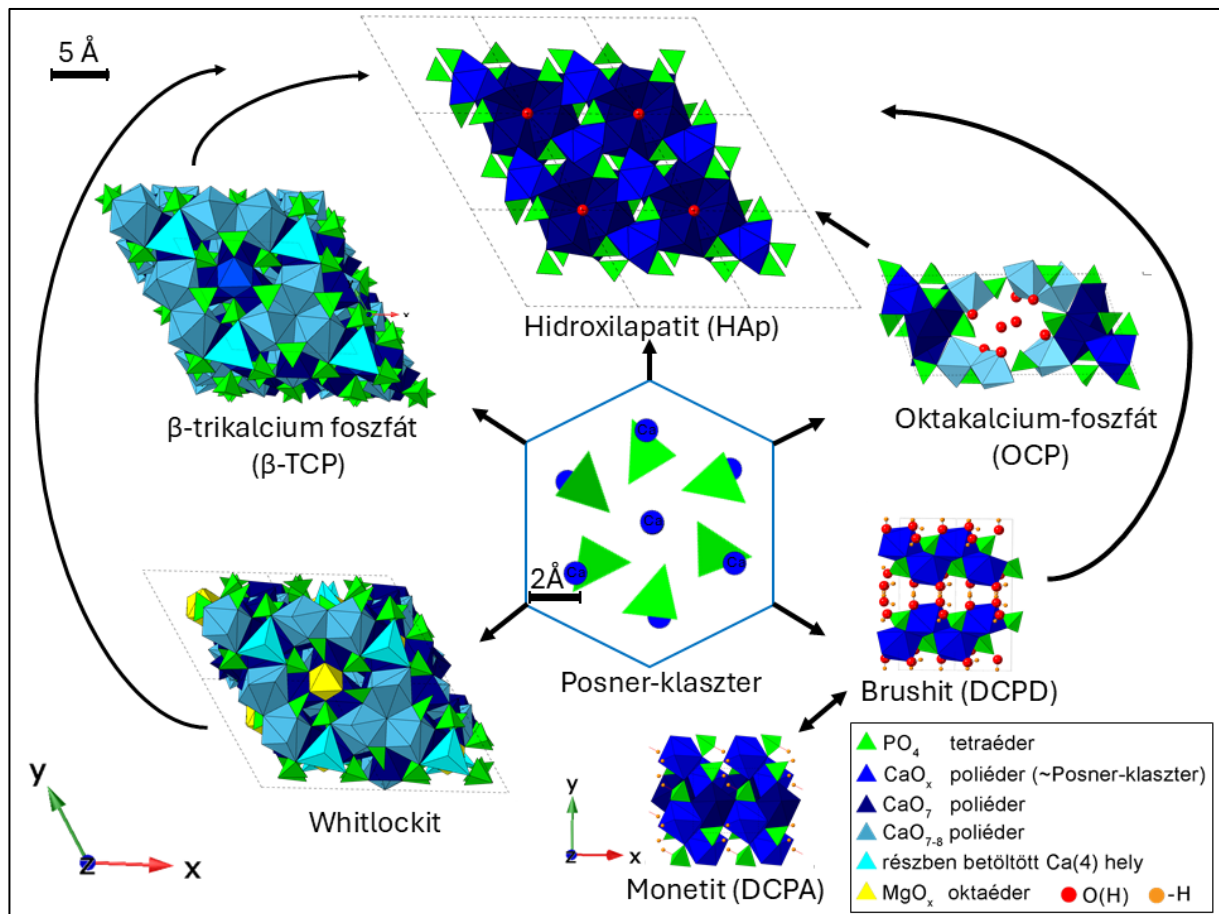
Az *ACP* kémiai összetétele (Ca/P aránya 1.18 – 1.53 között változhat) és élettartama nagyban függ a környezetétől, az ionerősségtől, pH-tól, hőmérséklettől és oldatösszetételtől (Ca/P arány, Mg^{2+} - és CO_3^{2-} -koncentráció) is befolyásolja (Dorozhkin, 2009). Hasonló összefüggés állítható fel az *ACP*-ből keletkező fázisokra is. Savas körülmények mellett

monokalcium-foszfát-monohidrát keletkezik, ami a legnagyobb oldhatósággal jellemezhető, így természetes körülmények mellett nem gyakori ásvány (Dorozhkin, 2009). Semlegeshez közeli pH és alacsony hőmérséklet elősegíti a dikalcium-foszfát-dihidrát – egymással párhuzamosan elrendezett kalcium-foszfát láncokból és rétegek közötti vízmolekulákból álló kristály –, azaz brushit képződését (Dorozhkin, 2009; Johnsson & Nancollas, 1992; Rakovan, 2002). Ezzel együtt figyelték meg először a pehelyszerű ACP2 fázis létezését is, mely feltételezetten szintén a kristályos foszfátásványok intermedier prekursora (Christoffersen et al., 1989; Kibalczyk et al., 1990). A brushitból 80°C felett, vízvesztéssel dikalcium-foszfát-anhidrát, monetit keletkezik, míg oldatban érlelve apatit vagy Ca-hiányos apatit képződése figyelhető meg (Christoffersen et al., 1989; Johnsson & Nancollas, 1992). OCP a következő fázis - oldhatóság szempontjából -, melynek szerkezete apatitszerű és hidratált rétegek (hidratált réteg: rétegek közötti víz és kevésbé szoros illeszkedésű Ca^{2+} és PO_4^{3-} ionok) periodikus váltakozásával írható le. Az OCP egy átmeneti fázis, amely elősegíti a HAp heterogén nukleációját és epitaxiális növekedését (Brown et al., 1987; Dorozhkin, 2009; Feenstra & De Bruyn, 1979; Johnsson & Nancollas, 1992; Rakovan, 2002).

A trikálcium-foszfát (TCP) megnevezés több fázisra is utalhat, fő képviselőik a β -TCP, whitlockit, merrillit és α -TCP. A β -TCP egy magas hőmérsékleten (800°C felett) előállítható trikálcium-foszfát, de az oldott Mg^{2+} és Fe^{2+} ionok eltolják a TCP oldhatóságát, így a szerkezetileg hasonló whitlockit már alacsony hőmérsékleten is keletkezhet (Elliott, 2002). A whitlockitot ($\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{12}$) és β -TCP-t gyakran egymás szinonimájaként kezelik, mivel hasonló diffrakciós (röntgen és elektron) képet adnak, de ez az állásponthelytelen, mivel szerkezetük különböző. A β -TCP romboéderes egységcellájában vakanciát vagy Ca^{2+} iont tartalmazhat a Ca(4) helyen, míg a whitlockit esetében vakancia nincs, Mg^{2+} vagy H_2PO_4^- ionokat tartalmaz (Elliott, 2002; Konishi & Watanabe, 2021; Lemos et al., 2025). A β -TCP keletkezhet hidrotermás közegben (Bow et al., 2004), vagy szobahőmérsékleten szerves oldószerekben (Bow et al., 2004; Konishi & Watanabe, 2021). A whitlockit emberi vagy állati szervek kóros elváltozásának következtében is keletkezik (Elliott, 2002; Jang et al., 2015), de kimutatták, hogy az apatit-képződésben is szerepet játszhat (Hunter et al., 2025). Az α -TCP a β -TCP hevítésével keletkezik (Elliott, 2002). A merrillit alcsoport tagjai (merrillit, keplerit, tuit) pedig whitlockithoz hasonlóak, de nem földi eredetűek (Hughes et al., 2008; Xie et al., 2015). A dolgozatban használt technikákkal a β -TCP és whitlockit megkülönböztetése korlátozott. Az α -TCP, β -TCP és a merrillit csoport tagjai valószínűtlenek a mintáimban, így whitlockit

kristálynak tekintem a részecskéket, melyek kristályszerkezete ezen ásványok valamelyikére utal.

A megfigyelések tehát arra engednek következtetni, hogy az ACP, DCP, OCP és TCP prekursor fázisok részt vesznek az apatitok alacsony hőmérsékleten történő kiválásában. A fázisátalakulások során keletkezhetnek a kinetikailag preferált prekursor kalcium-foszfátok, melyek ideiglenesen stabilnak is tekinthetők, de végső soron apatittá fognak átalakulni (3.ábra).



3. ábra: A témám szempontjából releváns kalcium-ortofoszfátok kristályszerkezete (z tengely felől, poliéderez modell), középen az ACP-t felépítő Posner-klaszter. Nyilak jelzik a transzformációkat, melyek mind hidroxilapatit-hoz vezetnek. Az szerkezeti modellek *CrystalMaker* szoftverrel készültek a 2. táblázatban feltüntetett hivatkozások alapján.

2. táblázat: Kalcium-ortofoszfát kristályok jellemzői

Név	Képlet	Térceport	Kristályrendszer, cellaparaméterek	Előfordulás	Ref.
Apatit (hidroxo-, fluoro-, kloro-)	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}/\text{F}/\text{OH})$	$P 6_3/m$	Hexagonális	Kőzetek: leggyakoribb foszfátásvány Biológiai anyagok: csontok, fogak, halpikkelyek (hidroxi- /fluorapatit)	(Hughes et al., 1989)
Amorf kalcium- foszfát (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{HPO}_4)_x \cdot n\text{H}_2\text{O}^*$		amorf	Kőzetek: kalcium ortofoszfát kristályok prekurzora Biológiai anyagok: csont és fogzománc fejlődés kezdeti szakasza	(Combes & Rey, 2010)
Oktakalcium- foszfát (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$P \bar{1}$	Triklin	$a = 19.87 \text{ \AA}$ $b = 9.63 \text{ \AA}$ $c = 6.87 \text{ \AA}$ Kőzetek: átmeneti fázis apatit képződésnél Biológiai anyagok: Fogkő	(Brown, 1962)
Brushit (dikalcium foszfát dihidrát)	$\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cc	Monoklin	$a = 6.41 \text{ \AA}$ $b = 15.18 \text{ \AA}$ $c = 5.86 \text{ \AA}$ Kőzetek: átmeneti fázis + barlang (guano mellett) Biológiai anyagok: fogkő és húgyúti kövek	(Sainz- Díaz et al., 2004)
Monetit (vízmentes dikalcium foszfát)	$\text{Ca}(\text{PO}_3\text{OH})$	$P \bar{1}$	Triklin	$a = 6.91 \text{ \AA}$ $b = 6.63 \text{ \AA}$ $c = 6.99 \text{ \AA}$ Kőzetek: magas hőmérsékleten, brushitból képződik Biológiai anyagok: szintetikus csontcement	(Catti et al., 1977)
Whitlockit	$\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_1$ 2	R 3 c	Trigonális	$a = 10.33 \text{ \AA}$ $b = 37.10 \text{ \AA}$ Kőzetek: Mg-dús foszfátkőzetekben, üledékben Biológiai anyagok: fogak káros meszesedése	(Calvo & Gopal, 1975)
Merrillit	$\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$	R 3 c	Trigonális	$a = 10.29 \text{ \AA}$ $b = 36.87 \text{ \AA}$ Kőzetek: meteoritok Biológiai anyagok: -	(Hughes et al., 2006)
Tuit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$R \bar{3} m$	Trigonális	$a = 5.25 \text{ \AA}$ $b = 18.67 \text{ \AA}$ Kőzetek: nagy nyomáson keletkező kőzetek, meteoritok Biológiai anyagok: -	(Sugiyama & Tokonami , 1987)
β -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	R 3 c	Trigonális	$a = 10.44 \text{ \AA}$ $b = 37.40 \text{ \AA}$ Kőzetek: szintetikus Biológiai anyagok: szintetikus csontcement	(Yashima et al., 2003)
α -TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$P 2_1/a$	Monoklin	$a = 12.89 \text{ \AA}$ $b = 27.28 \text{ \AA}$ $c = 15.22 \text{ \AA}$ Kőzetek: szintetikus Biológiai anyagok: szintetikus csontcement	(Mathew et al., 1977)

Az eddigiekben bemutattam a P oldott és szilárd fázisait, így már csak a gáz halmazállapot maradt hátra. Ezzel azonban elértünk a P fontos tulajdonságához, ugyanis a növények növekedéséhez szükséges más tápanyagokkal, a nitrogénnel, szénnel és a kénnel ellentétben a P-ciklusnak nincs jelentős gázfázisa (földi, természetes körülmények között) (Mackey & Paytan, 2009; Mullen, 2005). Ennek következtében a P mobilitását főként a talajokban, vízben és üledékekben zajló geokémiai folyamatok szabályozzák nem pedig a gyors légköri folyamatok, mint a foszfátásványok oldódása, mállása, vagy a foszfát ásványi felületekre, vas- és alumínium-oxidokra vagy kalcium-karbonátokra történő adszorpciója (Mackey & Paytan, 2009; Mullen, 2005; Ruttenberg, 2001). Az általánosan elfogadott, „klasszikus” modellben (Einsele, 1936; Mortimer, 1941) a P mobilizációját főként vas-oxidok felületi adszorpciójához kötik, így a P adszorpcióját ennek a példáján fogom tárgyalni, a következő fejezetben.

2.3 Vas-oxidok és P adszorpció

A vas (Fe) a világegyetem hatodik leggyakoribb eleme, a Föld tömegének pedig közel 34 tömegszázalékát (tömeg%) adja, a magtól a földkéregig csökkenő koncentrációban (Lagroix et al., 2016; Williamson, 1998). A kéregben leginkább vastartalmú szilikátok és vas-oxidok formájában fordul elő (Lagroix et al., 2016). A vas-oxid megnevezés pedig általában magába foglal 16 különböző, vas(II)- és vas(III)-oxidot, -hidroxidot vagy -oxihidroxidot (Cornell & Schwertmann, 2003; Noqta et al., 2019). Ezek közül a goethit (α -FeOOH), hematit (α -Fe₂O₃) és ferrihidrit (amorf, víztartalmú vas-oxid), a magnetit (Fe^{II}Fe^{III}₂O₄) és lepidokrokit (γ -FeOOH) a leggyakoribbak, de más vas-oxid fázisok elszórtan számos geológiai rendszerben jelen vannak (Cornell & Schwertmann, 2003; Jiménez-Vázquez et al., 2025). A vas-oxidok elsődlegesen vasban gazdag magmás kőzetek aerob mállásával keletkeznek. Ezt követően indulhatnak meg különböző transzportfolyamatok, mint az erózió és oldódás-újrakristályosodás, melyeknek köszönhetően képviselőik a biogeoszféra valamennyi szintjén előfordulnak (Cornell & Schwertmann, 2003; Gareev, 2023; Parkinson, 2016; Schwertmann & Cornell, 2000).

A vas-oxidok oldatba kerülése kezdődhet sav-bázis reakciók, redoxireakciók vagy mikrobiális folyamatok révén, de minden esetben hatos koordinációjú vas(II)- vagy vas(III)-akva [Fe(OH₂)₆] komplexek keletkeznek. Az így létrejött Fe-O(H) oktaéderek dimereket majd polimereket alkotnak. A polikationok szerkezete nagy-mértékben függ a kémiai környezettől (pH, hőmérséklet, eH, egyéb ionok koncentrációja), befolyásolva ezzel a prekursor szilárd

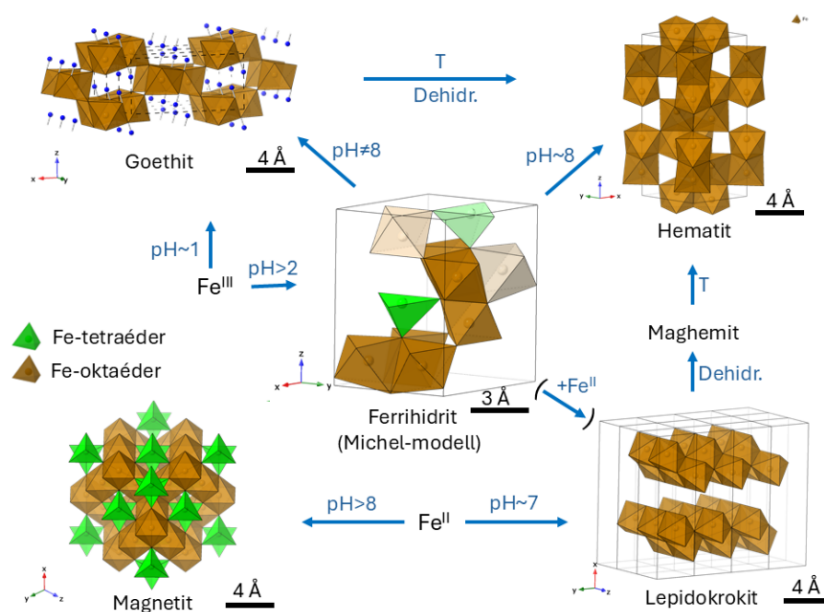
fázisok és a végtermék szerkezetét is. A különböző vas-oxidok ugyanis elsősorban kationrendeződésükben különböznek egymástól. Az oktaéderek (és tetraéderek) kapcsolódhatnak egymáshoz élek, csúcsok és lapok mentén vagy ezek kombinációjában, így alakulhatnak ki különböző szerkezetek hasonló vagy megegyező összetétellel (Cornell & Schwertmann, 2003; Jolivet et al., 2004; Parkinson, 2016; Schwertmann & Cornell, 2000).

A vas-oxidok szerkezete továbbá ionok szubsztitúciójával is változhat, kis mennyiségben szulfát, klorid, foszfát és karbonát anionok is beépülhetnek a szerkezetbe. Továbbá a Fe^{3+} -ionok is szubsztitúálhatók más, hasonló méretű kationokkal (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{3+} stb.), habár ezzel a szerkezet nem változik meg jelentősen (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000; Senn et al., 2015).

A vas-oxidok felületén kétféle módon adszorbeálódhatnak anionok. Az első lehetőség ionpárok létrehozásával történik, a felület hidrátburkával lép kapcsolatba az adszorbens ion, külsősféra komplexet létesítve. Ez egy igen labilis kapcsolat és egyszerűen az ionerősség megváltoztatásával megbontható. A második mechanizmus szerint a vas-oxidok felületi Fe-O(H) csoportja reakcióba lép az oldott anionnal, ligandumcsere reakcióban, új felületi komplexet képezve (belsősféra komplex). A reakció során adszorbeálódott ionok (jellemzően a foszfát, szulfát, arzenát ionok) szorosan kötöttek és nem könnyen mobilizálhatóak (Borggaard, 1983; Cornell & Schwertmann, 2003; Kim et al., 2011; Shi et al., 2021). A felületi O(H)-ionok egyszeres, kétszeres vagy háromszoros koordinációban is lehetnek a terminális Fe atommal, melyek közül a többszörös koordináció ligandumcsere szempontjából inertnek tekintett. Egyszeres koordináció esetén a hidroxilcsoport elektronegatív, ami miatt vízben protonálódni fog. Az így keletkező $-\text{OH}_2^+$ csoport nagyon instabil és reaktív, és anionok (pl. foszfátion) adszorpciójával stabilizálható (Fink et al., 2016; Kim et al., 2011; Shi et al., 2021). A három különböző koordinációs jellegű felületi Fe-OH csoport eloszlása és sűrűsége nagyban befolyásolja a kristály adszorpciós kapacitását, melynek következménye az eltérő szerkezetű vas-oxidok változatos adszorpciós hatékonysága (Borggaard, 1983; Cornell & Schwertmann, 2003; Fink et al., 2016; Kim et al., 2011; Shi et al., 2021). A különböző vas-oxidok adszorpciós kapacitásának megértéséhez célszerű előbb áttekinteni az egyes vas-oxid fázisokat. Az áttekintést a ferrihidrittel kezdem, amely a leggyakrabban vizsgált és legreaktívabb formának számít.

A ferrihidrit nem önálló, jól definiált ásványfázis, hanem rosszul kristályosodott, rövid távolságú rendezettséget mutató, változó összetételű, hidratált vas-(oxihidr)oxid fázisok gyűjtőneve. Rendezetlenségének és kis méretének (<10 nm átmérőjű „kristály”) köszönhetően

szerkezete és összetétele régóta vita tárgya. A ferrihidrit szemcséket leggyakrabban 3 fő csoportba sorolják – 2-vonalas ferrihidrit, 6-vonalas ferrihidrit és többvonalas ferrihidrit (3–4 vonal) – a röntgendiffrakciós (XRD) felvételükön megjelenő, széles csúcsok száma alapján. Több modell is próbálta megmagyarázni a ferrihidrit különleges szerkezetét, melyek közül mára két, eltérő felfogás maradt előtérben. Az első elmélet, a *Drits-modell* szerint a ferrihidrit nem egy kristály, hanem több, különböző rendezett és rendezetlen FeOOH fázis elegye, és ezeknek a fázisoknak a relatív mennyisége magyarázza az eltérő vonalas szerkezeteket. A másik, *Michel-modell* alapján minden ferrihidrit ugyanazon szerkezettel jellemezhető (**4. ábra**), egy központi vas-oxid tetraéderhez a csúcsain kapcsolódnak élkapcsolású Fe(O,OH)₆ oktaéder hármasok. Az így létrejövő klaszterek és a víz aggregátuma hozza létre a ferrihidrit szerkezetét. Az utóbbi modellt később finomították (Manceau et al., 2014), feltételezve, hogy csak a hidrotermásan képződő ferrihidritben van betöltve a központi tetraéder Fe helye, egyébként a tetraédes Fe helyen vakancia van. A szemcsék felülete mindkét modell szerint rendezetlen, melynek következtében a ferrihidritnek nagy felülete van (BET fajlagos felület: 200 – 300 m²/g), ezáltal nagyon hatékony adszorbens (Drits et al., 1993; Gilbert et al., 2013; Manceau et al., 2014; Michel et al., 2007; Sassi & Rosso, 2019).



4. ábra: A természet legjellemzőbb vas-oxid ásványai. Kristályok szerkezeti diagramja, *CrystalMaker* szoftverrel készítve (fekete=elemi cella, barna=Fe oktaéderek, zöld=Fe tetraéderek, kék=hidrogén (O-H)).

A vörösesbarna ferrihidrit gyakran az első vas-oxid, ami megjelenik Fe(III)-sók hidrolízise vagy oldott Fe(II)-ionok oxidációja során, de az így kialakuló fázis hosszú ideig nem marad fenn. A ferrihidrit ugyanis közel sem nevezhető stabilnak, mivel idővel

termodinamikailag stabilabb fázisokká alakul át, mint a goethit, hematit vagy lepidokrokit (Boland et al., 2014; Cornell & Schwertmann, 2003; Hansel et al., 2003, 2005; Pedersen et al., 2005; Schwertmann & Cornell, 2000; Yan et al., 2025). Az átalakulás két mechanizmus szerint játszódhat le, a már tárgyalt visszaoldódás és újrakicsapódás, vagy az úgynevezett orientált aggregáció útján. Az orientált aggregáció több lépésre osztható: először a részecskék a hidrátburkaikon keresztül reverzibilisen aggregálódnak/kapcsolódnak (külsőszféra komplex kialakulása), majd vízvesztés mellett átrendeződnek egymáshoz képest, amíg egy orientált állapotot (ahol a felületek szerkezetileg kompatibilisek) el nem érnek. Az orientált szemcsék aggregációja már irreverzibilis, a szemcsék a végtermék morfológiájával egyező alakú mezokristályt alkotnak, mely ezt követően összeáll egykristállyá. A ferrihidrit esetében az orientált szemcsék egy fázisátalakuláson is átesnek a vízvesztés és orientáció során (Burlison & Penn, 2006; Burrows et al., 2013; Li et al., 2012; Yuwono et al., 2012) – legalábbis a ferrihidrit-goethit transzformáció esetében az orientált aggregátum részecskéi már goethit kristályok (Burlison & Penn, 2006).

A goethit (α -FeOOH) a leggyakoribb vas-oxihidroxid, okkersárga porként világszerte megtalálható, ahol a kőzetek, talaj és üledék jellegzetes színét adja (Cornell & Schwertmann, 2003). A ferrihidrit tú alakú goethit kristályokká alakul, már szobahőmérsékleten, savas ($\text{pH} < 4$) és lúgos ($\text{pH} > 10$) közegben is (oldódás-újrakristályosodás/orientált aggregáció). A goethit kristályokra jellemző több kristályos régióból, doménekből álló kristályszerkezet, melyek miatt lépcsőzetes vagy orsó alakot vehetnek fel a kristályok. Jellemző továbbá az ikresedés az $[100]$ tengely mentén, (210) lapok összenövésével, ami gyakran csillag alakú kristályokhoz vezet (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000). A kristály szerkezete rombos, az $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ oktaéderek élükkel kapcsolódva 2×1 méretű csatornákat alkotnak (**4. ábra**). A kristály a csatornák irányában növekszik ($[010]$ irányban), tú alakot eredményezve. A kristály felületén az egy, két vagy három vasatommal koordinált oxigének egyenlő arányban vannak jelen. Az egy vasatommal koordinált oxigén azonban a tú hegyét képző $\{210\}$ lapokon a leggyakoribb, így nem az adszorpció szempontjából fontos felület nő a legnagyobb mértékben (átlagos BET $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$). A nagyobb kristályok azonban a vártnál jobb adszorbensek, amit a több doménből álló szerkezettel magyaráznak (Cornell & Schwertmann, 2003; Hansel et al., 2005; Schwertmann & Cornell, 2000; Villalobos & Pérez-Gallegos, 2008).

A goethit csatornái csak protonok szállítására alkalmasak, míg a β -FeOOH polimorf, az akaganeit csatornáiban már ionok is elférnek. Ebben az esetben a csatornák 2×2 méretűek, amelyek általában klorid-ionok stabilizálnak (ha szulfát tölti ki akkor már schwertmannitnak

nevezzük). Vas(II)-klorid levegőn történő oxidációja akaganeit kristályok képződéséhez vezet, emiatt a vas-oxidok szintézisekor érdemes ezt a szennyezést előzetesen eltávolítani (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000). A természetes akaganeit csak nagy kloridkoncentráció (Schwertmannit esetén szulfát) és savas pH mellett keletkezik, így gyakorlatilag csak bányatavakban, savas talajban, hidrotermális medencékben, valamint savas korrózió következményeként keletkezik (Bibi et al., 2011; Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000). Keletkezését követően semleges körülmények mellett stabil a kristály, míg kisebb pH értékek mellett (tehát keletkezési körülménye mellett) hematitá alakul (orientált aggregációt követő fázisátalakulással) pár hónap alatt, lúgos közegben pedig goethit és hematit is keletkezhet (Chambaere & de Grave, 1984; Cornell & Schwertmann, 2003; Frandsen et al., 2014). Látható tehát, hogy az akaganeitnek a jelen munka szempontjából nincs különösebb jelentősége, azon kívül, hogy a szintézis kezdete előtt célszerű eltávolítani az oldatból. Ezzel szemben a következő FeOOH fázis, a lepidokrokit már lényegesebb szerepet kap.

A lepidokrokit, γ -FeOOH, egy elterjedt vas-oxid fázis, narancssárga por formájában enyhén anoxikus környezetben jelentős mennyiségben megtalálható, ugyanis oldott Fe^{2+} -ionok oxidációjával képződik (Schwertmann & Cornell, 2000). A vas(II)-ionok semleges közeli pH-n és aneorob környezetben történő hidrolizációja következtében a vas-hidroxid oktaéderek élükkel úgy kapcsolódnak, hogy síkbeli tetramer komplexeket képeznek. A keletkező $\text{Fe}(\text{OH})_2$ lapok hidrogénhidakon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A kapott termék könnyen oxidálódik, oldódási-újrakristályosodási folyamatban goethit vagy magnetit fázisokká. Ha azonban az oxidáció gyorsan és semleges pH-n történik, akkor nem fog visszaoldódni, csak átrendeződik, és rétegei hullámlemez-szerű szerkezetet vesznek fel. Ez vezet a lepidokrokit lapos, lécszerű morfológiájához (BET felület 20–30 m^2/g), mely a hőmérséklet növekedésével szélesedik. A kristály a nevét is innen kapta, *lipis*=pikkely, *krokis*=szál/rost (Cornell & Schwertmann, 2003; Jolivet et al., 2004; Schwertmann & Cornell, 2000). Lepidokrokit keletkezhet továbbá ferrihidritből is, Fe^{2+} -ionok jelenlétében, ekkor a ferrihidrit lényegében göcként funkcionál, adszorbeálja a szabad Fe^{2+} -ionokat, melyek helyben oxidálódnak, a felületen lepidokrokit növekedéséhez vezetve (Boland et al., 2014; Hansel et al., 2005). A kristály legnagyobb felületét a réteglap adja, így az oktaéderek éle lesz a felszínen, tehát a két és három vasatommal koordinált oxigének dominálnak (adszorpció szempontjából az egyszeres a legaktívabb). A lepidokrokit dehidroxilációjának (vízvesztés magas hőmérsékleten) következtében a rétegek függőlegesen összeesnek, maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) képződik. A reakció

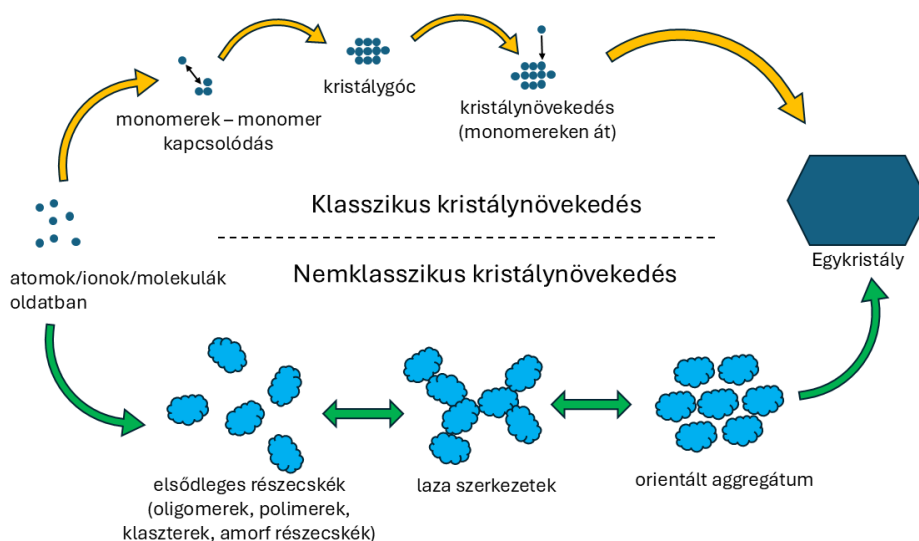
során keletkező vízgőz pedig elősegíti a maghemit oldódását és újrakristályosodását hematittá. A lepidokrokit oldása savban és lúgban is általában goethitkristály kiválásához vezet (80°C felett vagy rosszul kristályos lepidokrokit esetén hematit keletkezik), míg mechanikai őrlésével hematitot kapunk (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000).

A hematit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, gyakran a legstabilabb vas-oxid és más vas-oxihidroxidok átalakulásának végterméke (Cornell & Schwertmann, 2003). A ferrihidritből goethit helyett hematit keletkezik semleges pH, magas hőmérséklet (60°C felett) és kis vízaktivitás mellett, orientált aggregáció útján (Cornell & Schwertmann, 2003). Az akaganeit, lepidokrokit és goethit kristályok is dehidratálhatók (vagy dehidroxilálhatók) végső soron hematittá (Cornell & Schwertmann, 2003; Frandsen et al., 2014; Lagroix et al., 2016; Soltis et al., 2016). A hematit továbbá a goethit növekedésében is szerepet játszhat, a hematit epitaxiális alapot szolgáltat a goethit növekedésére (az új kristály szerkezete közvetlen kapcsolatban áll az eredeti felszínének szerkezetével, ami a növekedés során meg is marad) (Barron et al., 1997; Cornell & Schwertmann, 2003). A hematit ugyanis szerkezetileg hasonló a goethithez, elemi cellája felrajzolható három goethit elemi cellából. Szerkezete vas-oxid oktaéderek szoros kapcsolatán alapul, négy oktaéder éllel kapcsolódik egy síkban, melyek mindegyike egy újabb oktaéderrel lapon keresztül kapcsolódik a réteg síkja alatt vagy felett (Cornell & Schwertmann, 2003; González et al., 2000; Schwertmann & Cornell, 2000). Az eddig leírtak alapján láthatjuk, hogy a hematit képződési körülményeinek a trópusi éghajlat a legkedvezőbb, ahol jellegzetes vörös színe gyakran látható talajban, üledékben. Ezzel szemben a dolgozat tárgyát képező tavakban jelenléte valószínűtlen.

További fontos vas-oxid még a magnetit, Fe_3O_4 , az egyéb vas-oxid fázisok jelentősége – a dolgozat szempontjából – elhanyagolható. A magnetit szerkezetében vas-oxid okta- és tetraéderek is megfigyelhetők, 2:1 arányban. A tetraédereket teljesen Fe(III)-ionok töltik be, míg az oktaéderek felét Fe(III)-, a másik felét Fe(II)-ionok töltik be. Szerkezete az (111) síkokkal párhuzamosan váltakozó oktaéder és okta-tetraéder rétegekből áll (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000). Természetes környezetben mind magmás és metamorf kőzetekben, mind mállástermékként, sőt biológiai folyamatok következtében is képződik (Schwertmann & Cornell, 2000). A mágneses baktériumok például megtalálhatóak világszerte. Ezen baktériumok úgynevezett magnetoszómával rendelkeznek, ami egy membránnal körülvett, nanoméretű magnetitzemcsét jelöl. A mágneses baktériumok ezen magnetoszómák által generált permanens mágneses dipólus segítségével a földi mágneses térhez igazodó mozgást végeznek (Cornell & Schwertmann, 2003; Pósfai et al., 2013). A

baktériumok pusztulását követően a magnetit szemcsék ideiglenesen az üledékben maradhatnak (a levegőn a nanoméretű magnetit gyorsan oxidálódik), így a mintákban felbukkanhatnak (ezért is jellemeztem itt), de a P-ciklusban nem tulajdonítunk a magnetitnek jelentős szerepet.

A fejezetben eddig bemutatott, jellegzetes vas-oxid ásványok képződését és tulajdonságait összefoglalva elmondható, hogy a vas-oxidok képződése és fázisátalakulásai összetett folyamatok, amelyek nem minden esetben írhatók le egyetlen, egyértelmű mechanizmussal. A klasszikus modell szerint a kristályok oldott ionok lépcsőzetes beépülésével, illetve kisebb kristályok visszaoldódásával (Ostwald-érés) nőnek (Soltis & Penn, 2016). Ez a mechanizmus azonban nem ad minden esetben kielégítő magyarázatot, többek között, az azonos szerkezetű vas-oxid kristályok változatos morfológiájára. Az utóbbi évtizedekben előtérbe kerültek a nemklasszikus kristálynövekedési modellek, melyek szerint a kristályok klaszterek, nanorészecskék vagy amorf prekursorok kapcsolódásával növekednek (5. ábra). A vas-oxidokra az orientált aggregáció (OA) széles körben alkalmazott modell, amely szerint az elsődleges részecskék (klaszterek, oligomerek, polimerek vagy amorf prekursorok) reverzibilisen laza aggregátumokat alkotnak. Ezt követően Brown-mozgással kristálytanilag azonos orientációba rendeződnek, majd irreverzibilisen összenőnek egyetlen, folytonos kristállyá. A vas-oxidok fázisátalakulására azonban egyetlen kinetikai modell sem alkalmazható kizárólagosan, az Ostwald-érés és OA folyamatai gyakran egyidejűleg folynak le. A vas-oxidok változatos morfológiája és felületi szerkezete miatt a felületükön történő ionadszorpciós folyamatok is összetettek, azonban bizonyos általános jellemzők mentén összefoglalhatók.



5. ábra: Klasszikus (felül) és nemklasszikus (alul) kristálynövekedés illusztrációja, (Gebauer et al., 2018; Soltis & Penn, 2016) ábrái alapján.

A vas-oxidok felületén történő adszorpciót nagy mértékben befolyásolja az adszorbens protonáltsága, aminek háttérében a felületi hidroxilcsoportok sav-bázis tulajdonságai állnak. A vas-oxidokra általánosan jellemző, hogy a *point of zero charge* (pzc) értékük jellemzően pH 7–9 tartományba esik, azaz ebben a pH-intervallumban felületük nettó töltése közel nulla, míg kisebb pH értékek mellett protonáltak, azaz felületükön a FeOH_2^+ csoportok dominálnak (Cornell & Schwertmann, 2003; Fink et al., 2016). Általánosan érvényes pzc-érték azonban nem jelölhető ki, mivel azt nagyban befolyásolja a nyomás, a hőmérséklet és az oldott ionok mennyisége és minősége is, valamint a kristály morfológiája és mérete (Colombo et al., 1994; Cornell & Schwertmann, 2003). Az utóbbinak az az oka, hogy a különböző felületi hidroxilcsoportok protonálódási készsége eltérő (Fink et al., 2016). A vas-oxidok szerkezetét vizsgálva beláthatjuk, hogy 3 különböző OH-csoport létezhet, pontosabban egy-, két- vagy három vasatommal koordinált hidroxilcsoportok azonosíthatók. Ha oktaédes a szerkezet, akkor minden Fe-O kötés $+1/2$ töltéssel jellemezhető, így az egyszeresen koordinált Fe-OH töltése $-1/2$, míg a többszörösé rendre 0 és $+1/2$ (Cornell & Schwertmann, 2003). Ebből láthatjuk, hogy az egyszeresen koordinált Fe-OH $^{-1/2}$ -csoport protonálható a legkönnyebben, Fe-OH $_2^+$ -csoportokat létrehozva (Cornell & Schwertmann, 2003; Fink et al., 2016). Látható tehát, hogy a pzc függ a különböző koordinációjú OH-csoportok felületi sűrűségétől, így a pzc-t befolyásolja a kristályszerkezet, a szerkezeti hibák, a méret és a morfológia is (Cornell & Schwertmann, 2003; Shi et al., 2021). Például a nagy felületű goethit (101)/(001) lapokkal jellemezhető, míg a kis felületű goethit inkább (201)/(101) vagy (010)/(101) lapokkal (Kim et al., 2011; Villalobos & Pérez-Gallegos, 2008), továbbá ismert az is, hogy a felsoroltak közül a (210) lapon a legnagyobb az egyszeresen koordinált csoportok sűrűsége, míg az (101) lapon a legkisebb (Barrón & Torrent, 1996; Cornell & Schwertmann, 2003). Tehát a nagyobb felület nem feltétlen jelent arányosan nagyobb mértékű protonálódást, és ezzel együtt adszorpciós készséget.

A protonált felület pozitív töltése vonzza a negatív töltésű oxoanionokat (A: oxoanionok, mint foszfát, szulfát, arzenát), melyek a Fe-OH_2^+ -csoport instabilitása miatt ligandumcsere reakcióba léphetnek vele (a vas, mint Lewis-sav viselkedik). A lejátszódó reakció – kemisorpció – során Fe-O-A kötés, belsősféra komplex jön létre (Cornell & Schwertmann, 2003; Fink et al., 2016; Kim et al., 2011). A többszörösen koordinált OH-csoportok esetén kettő vagy több Fe-O kötetést kellene felszakítani a ligandumcsere során, így ezek inertnek tekinthetők (Kim et al., 2011; Shi et al., 2021). A kialakuló komplex kötés lehet egyfogú vagy kétfogú (mono- vagy bidentát), azaz az anion egy vagy két elektrópárral járul hozzá a kötéshez.

Általánosan kijelenthető, hogy a pzc alatt a bidentát kötés lesz a domináns (az egyfogú instabil), valamint az, hogy a két kötés két különböző vasatommal létesül, a tetraéderek csúcsain (Antelo et al., 2010; Arai & Sparks, 2001; Khare et al., 2007; Kim et al., 2011; Tejedor-Tejedor & Anderson, 1990). Kövekezésképpen a stabil adszorpcióhoz nem elég a felületi, egyszeresen koordinált OH-csoport létezése, hanem egymás közvetlen közelében két ilyen csoportnak is jelen kell lennie. Így az adszorbeáló kristályok szerkezete és habitusa is befolyásolja az adszorpció mértékét, de általánosan kijelenthető, hogy az adszorbeálható foszfátionok mennyisége növekszik a hematit <magnetit <goethit <lepidokrokit <akaganeit <ferrihidrit sorban (Bao et al., 2024; Cabrera et al., 1981; Kim et al., 2011; Parfitt, 1989). Ezzel együtt az is belátható, hogy a pH csökkenésével az adszorbeálható P mennyisége növekszik, habár nem lineárisan, a foszfátion protonálódása miatt (Antelo et al., 2010; Cornell & Schwertmann, 2003). Továbbá az adszorbeált foszfát növeli a vas-oxid termodinamikai stabilitását (legalább is a csupasz felületű vas-oxidokhoz képest), védi őket a visszaoldódástól és így a fázisátalakulástól is (Golterman, 2001). A ferrihidrit élettartama például hónapokkal növelhető foszfát adszorpcióval (Cornell & Schwertmann, 2003; Schwertmann & Cornell, 2000).

A pH mellett a rendszer ionerőssége kevésbé befolyásolja az adszorpció mértékét (Antelo et al., 2010), helyette a foszfátion koncentrációja és az egyéb oldott ionok típusa tölt be nagyobb szerepet (Cornell & Schwertmann, 2003). A rendszerben lévő oxoanionok versengenek egymással az adszorpciós helyekért, azaz a folyamat kompetitív jellegű (Cornell & Schwertmann, 2003; Hongshao & Stanforth, 2001). A foszfát például kiszorítja az adszorbeált szulfátionokat, míg a karboxilátok (karbonsav-sók) a foszfát adszorpciót gátolják (Cornell & Schwertmann, 2003). Az arsenát-foszfát rendszer jól szemlélteti, hogy a lejátszódó folyamat nagymértékben függ az oldat pH-értékétől (pontosabban az anionok protoálságától, ami az ion pK_a értékétől függ), a két ion koncentrációjától, az ionok adagolási sorrendjétől, valamint az adagolások közt eltelt időtől. Amennyiben a két ion egyszerre került a rendszerbe, az adszorpció közel azonos mértékű lesz (pH-függő). Ha azonban először a foszfát adszorbeálódik a felületen, akkor a később adagolt arsenát részben kiszorítja azt, azaz a foszfát részleges deszorpciója figyelhető meg. A deszorpció mértéke azonban csökken a két szorpciós jelenség között eltelt idővel (Hongshao & Stanforth, 2001). Ennek oka az oldatban jelen lévő kationok hatására vezethető vissza.

Az oldott kationok – kifejezetten a kétértékű kationok – felületi adszorpciója az oxoanionokéhoz hasonló módon megy végbe (habár a pH és az adszorpció közötti összefüggés ellentétes), a kationok is bidentát belsejszféra komplexet képeznek. A létrejövő komplex pozitív

töltésű, ezért az oldatban lévő anionok adszorpciója elektrosztatikusan fokozódhat, tehát szinergetikus hatás figyelhető meg. A folyamat fordítottja is igaz, vagyis az anionok adszorpciója is elősegítheti a kationok megkötődését. Megjegyzendő azonban, hogy a kationok és anionok is ugyanazon adszorpciós helyeket preferálják, így részben kompetitív is a mechanizmus (Cornell & Schwertmann, 2003; Hongshao & Stanforth, 2001). Amennyiben a két adszorbeálódó ion egymással is kölcsönhatásba léphet, háromkomponensű komplexek (*ternary complexes*) alakulhatnak ki, azaz egy ion, mint híd köti össze a felületet a harmadik ionnal (foszfát esetében ez általában anionhíd). A háromkomponensű komplexek kialakulásának mechanizmusa háromféleképpen is értelmezhető: i) többrétegű növekedés, azaz ahogy a háromkomponensű komplex betéríti az adszorbenst, majd elindul egy második réteg növekedése rajta, ez amorf csapadék képződéséhez vezet (például: felület-anion-kation-anion-kation-...). ii) Új felületi fázis keletkezése, azaz a felületen adszorbeált komplexek közvetlen „nönek”, amíg csapadék keletkezik (a már tárgyalt kristálynövekedési módok szerint). A csapadék kiválásához nem feltétlen szükséges a felület és oldat telítése sem. iii) szilárd oldat képződése a vas-oxidokra nem jellemző, de például a jarosit ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) korlátlanul képes anionjai és kationjai lecserélésére, szerkezetébe építésére (Cornell & Schwertmann, 2003; Ler & Stanforth, 2003; Li & Stanforth, 2000; Shi et al., 2021).

A vas-oxidok szerkezetébe is beépülhetnek új ionok. Amennyiben Fe^{2+} oxidációja során – azaz vas-(oxihidr)oxidok keletkezésekor – az oldat tartalmaz más ionokat is (ami természetes körülmények között gyakran előfordul), mint például foszfát, arzenát vagy Al^{3+} ionokat, ezen ionok a kristály szerkezetébe be tudnak épülni. A folyamatot koprecipitációnak nevezzük, aminek terméke rosszul kristályos (*poorly crystalline*, azaz korlátozott a kristály hosszútávú rendezettség), szilárd anyag. A foszfát jelenléte például, eredményezhet amorf, ferrihidrit-szerű szerkezeteket, vagy kis P-koncentráció mellett rosszul kristályos lepidokrokitot vagy goetit is (Ahmad & van Genuchten, 2024; Santoro et al., 2019; Senn et al., 2015; van Genuchten et al., 2014; Voegelin et al., 2013).

A vas-oxidok foszfát- vagy inkább ionmegkötő mechanizmusait jellemezve a fejezet zárásaként a megkötött foszfát felszabadulását is tárgyalom. A fejezetben három fő kötődési folyamatot írtam le, i) labilis P, azaz a foszfát csak a felület hidrát burkával áll gyenge kapcsolatban. Ez egy könnyen felborítható egyensúlyi helyzet, a foszfát ion felszabadítható az oldat ionkoncentrációjának megváltoztatásával (Cornell & Schwertmann, 2003). ii) Kemisorpció, azaz felületi adszorpció, amit a pH és redox körülmények is befolyásolnak ezt. Nagy pH érték mellett a foszfát ionok ligandumcsere reakcióval leszoríthatók (Boström et al.,

1988; Lijklema, 1994), amennyiben nem háromkomponensű a rendszer, ami ezt a modellt bonyolítja (Cornell & Schwertmann, 2003; Kraal et al., 2020). Kis redox potenciál mellett (200 mV alatt), redukálószer (H₂S) vagy bakteriális redukció (Weber et al., 2006) következményeként a vas-oxidok feloldhatók, így Fe²⁺ és P szabadul fel. De ha az oldat aerob (oxigéndús) és pH-értéke nagy, akkor a vas-oxid újra kicsapódhat, a foszfátot újra rögzítve, akár koprecipitálva (Boström et al., 1988; Cornell & Schwertmann, 2003). Továbbá feltételezett, hogy a felszabaduló Fe²⁺ az adszorbeált foszfáttal háromkomponensű, vivianitszerű komplexet képezhet (Golterman, 2001; Ler & Stanforth, 2003). Fontos megjegyzés, hogy a felületi adszorpció réteggel rendelkező vas-oxidok az oldódással és újrakristályosodással szemben is védettebbek, stabilabbak, mint a felületileg módosítatlan vas-oxidok (Golterman, 2001; Schwertmann & Cornell, 2000). iii) Koprecipitáció eredményeként keletkezett P-dús, rosszul kristályos vas-oxidok és felületi kicsapódás során keletkező foszfátok az adott fázisra jellemző pH és pE értékek mellett oldódnak (a vivianit anoxikus körülmények mellett 9-es pH érték alatt oldódik) (Metz et al., 2023).

3. táblázat: Vas-oxid kristályok jellemzői

Név	Képlet	Tércsoport	Kristályrendszer	Előfordulás	Ref.	
Ferrihidrit	$\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$	Isd. Drits-modell és Michel-modell		Rosszul rendezett (amorf) anyag, mely a legtöbb kristályos vas-oxid prekursora. Így gyakran fellelhető friss oxidációs termékként, habár rövid élettartammal.	(Michel et al., 2007)	
Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	Pnma	Rombos	$a = 9.95 \text{ \AA}$ $b = 3.01 \text{ \AA}$ $c = 4.62 \text{ \AA}$	Gyakori vas-oxid ásvány. Számos vastartalmú ásvány mállási terméke, de kristályosodhat vizes oldatból, többféle prekuzoron keresztül.	(Szytuła et al., 1968)
Akaganeit	$\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{Cl})$	I2/m	Monoklin	$a = 10.56 \text{ \AA}$ $b = 3.03 \text{ \AA}$ $c = 10.51 \text{ \AA}$	Általában bányákban található, ahol az akaganeit jelenléte a klorid magas koncentrációját jelzi savas környezetben. Vas (II)-klorid levegővel érintkezve oxidálódhat akaganeitté.	(Post et al., 2003)
Schwertmannit	$\beta\text{-FeO}(\text{OH},\text{SO}_4)$	P 4/m	Tetragonális	$a = 10.66 \text{ \AA}$ $c = 6.04 \text{ \AA}$	Akaganeit szulfát megfelelője.	
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeOOH}$	Cmc2 ₁	Rombos	$a = 3.07 \text{ \AA}$ $b = 12.54 \text{ \AA}$ $c = 3.88 \text{ \AA}$	Vastartalmú ásványok mállása során keletkezik, oxigéndús környezetben és közel semleges pH mellett (lassabb oxidáció ezzel szemben goethit képződésének kedvez)	(Wyckoff, 1963)
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	R 3 c	Trigonális	$a = 5.04 \text{ \AA}$ $b = 13.78 \text{ \AA}$	Oxidatív, száraz környezetben, kőzetek mállásával keletkezik, a legstabilabb vasoxid.	(Blake et al., 1966)
Magnetit	Fe_3O_4	F d 3 m	Köbös	$a = 8.39 \text{ \AA}$	Magmás és metamorf kőzetekben is található.	(Fleet, 1986)

2.4 A Balaton foszforciklusa

A tanulmány fő tárgya a Balaton, amelynek nagy felszíne (596 km²) és sekély vízmélysége (átlagosan 3 m mély) alapvetően meghatározza a tó foszforháztartását. A Balaton P-körforgása a vízgyűjtőről és a légkörből származó külső terhelés, valamint a tavi vízoszlopban és üledékben lejátszódó belső ciklus (belső terhelés) kölcsönhatásaként értelmezhető. A Balaton ökológiai fontossága mellett turisztikai szempontból nemzetközileg is jelentős célpont, így az első alfejezetben is ismertetett okok miatt az eutrofizáció jelentős gazdasági károkat okozhat/okozott. Ennek kiküszöbölése érdekében a magyar kormány 1983-ban eutrofizáció-kezelési terv megvalósításába kezdett (Istvánovics et al., 2007; Salánki & Nemcsók, 1997).

A külső P-terhelést három csoportra oszthatjuk: i) a légköri ülepedés magába foglalja az eső, hó és por P-tartalmát, és a Balaton éves P-terhelésének ~7%-át teszi ki (~12 t/év). Ezt a környezeti komponenszt az időjárási tényezők jobban befolyásolják, mint az emberi tényezők (Filippelli, 2002; Istvánovics et al., 2007). ii) A szennyvíz szerepe 1983 előtt nagyon jelentős volt, azonban jelentős részét a Balaton vízgyűjtőjéből kivezették és modern, biológia szennyvíztisztító üzemeket létesítettek. Ennek köszönhetően a szennyvízből származó, közel 70 t/év P lecsökkent ~12 t/évre (Istvánovics et al., 2007; Salánki & Nemcsók, 1997). iii) Mezőgazdasági diffúz P: a bányászott foszfát tartalmú kőzeteket mezőgazdasági felhasználás előtt jól oldódó, és így a növények által könnyebben felvehető foszfátsókká alakítják (Filippelli, 2002). Ennek következménye, hogy a foszfát műtrágyák talajvízbe oldódva a P vízi körforgásába bekapcsolódnak, és a Balatonba diffúz módon eljuthatnak. A magyar mezőgazdaság 1989-es összeomlását követően ez a diffúz P forrás közel a felére, ~85 t/évre csökkent. Talán ezzel együtt említhetjük a városokból származó diffúz P-hozamot is, mely napjainkra ~40 t/évre csökkent (Filippelli, 2002; Istvánovics et al., 2007; Salánki & Nemcsók, 1997). A teljes külső P-terhelés így mára az 1980-as évekre jellemző mintegy felére csökkent (Istvánovics et al., 2007).

A Balaton tápanyagkörforgásának szempontjából az egyik legmeghatározóbb tényező a tó morfológiája. A tó ugyanis nyugat-kelet tengely mentén „hosszúka”, és fő mellékfolyója (a Zala) nyugaton ömlik be, míg egyetlen kifolyója keleten található (a Sió). A külső tápanyagterhelés csökkentésére így, a Zala menti víztározó építésébe kezdtek, Kis-Balaton néven ismert, a szabályzások előtti, természetes állapotában mocsaras terület átalakításával. A víztározó jelentősen lecsökkentette a tóba ömlő szuszpendált szilárd anyag (és így az

adszorbeált P) mennyiségét, ezzel nagyban hozzájárulva a 1984 és 2012 közt megfigyelt, tartós algavirágzás csökkenéséhez (Istvánovics et al., 2007; Salánki & Nemcsók, 1997).

Az eutrofizációt azonban nem sikerült véglegesen megfékezni, hiszen 2019 nyarán cianobaktérium virágzás alakult ki (300 mg klorofill/m³), mely meghaladta az 1984 előtti rekordot (200 mg klorofill/m³). Ez azt jelenti, hogy közel 17,5 t P vált hirtelen (3 hét alatt) elérhetővé az algák számára (4,5 mg P m⁻² d⁻¹). A mért külső terhelés ehhez képest sokkal kevesebb volt (1,32 mg P m⁻² d⁻¹), tehát első sorban a belső terhelés radikális megváltozása okozhatta ezt és azóta több kisebb algavirágzást is (Istvánovics et al., 2022).

A tó belső foszforterhelése három részre osztható: i) a biológiai, mikrobiológiai folyamatok P-ciklusát az 1.1 fejezetben már kifejtettem. Összefoglalva, az élő sejtek felveszik a vízben oldott P-t, polifoszfátként raktározhatják azt, majd a sejt pusztulásával vagy a sejtet érő stresszhatásokkal ez újra felszabadulhat (Diaz et al., 2012; Pokhrel et al., 2019). ii) A vízoszlop ionösszetételére a tó hossz tengelyével párhuzamos gradiens illeszthető, az összes P átlagos mennyisége nyugatról keletre 90 mg/m³-ről 30 mg/m³-ra csökken (Salánki & Nemcsók, 1997). A tóra ezenkívül magas oldott Mg- és Ca-tartalom jellemző (Rostási et al., 2022). iii) Az üledékekből felszabaduló P mennyisége függ a P-fázis méretétől és minőségétől (külön ásvány vagy felületen adszorbeált P) is. Így az üledékben található különböző P-frakciók azonosítása kulcsfontosságú a P víz/üledék határfelületen történő mozgásának megértéséhez (Duhamel et al., 2021).

Az üledékes P-frakciók jellemzése általában szekvenciális oldási sorral történik, mely során a frakciókat operatív módon határozzák meg (Boström et al., 1988). Erre talán legjobb példa (Ruttenberg et al., 2009) szekvens oldásos módszere, melynek segítségével közvetett módon (oldhatóság alapján) tudjuk meghatározni az előző fejezetekben említett fázisok mennyiségét az extrahált oldat P-tartalmának mérésével (Copetti et al., 2019; Murphy & Riley, 1962; Xiong et al., 2021). Ez a megközelítés a különböző P-frakciók kvantitatív értékelését eredményezi: sóoldat (klorid-oldat - XCl₂) hozzáadásával a lazán kötött P, azaz külsőszféra komplex mennyisége határozható meg. Ezt követően citrát-ditionát-bikarbonát oldattal az oxidokon adszorbeált P mennyisége kapható meg. Acetát hozzáadásával a karbonáthoz kötött P, autigén (helyben keletkezett) és biogén apatit oldható fel. Sósavval a detritális (behordott) apatit mennyiségét kapjuk meg, míg a maradék szilárd anyag hőbomlásztásával szerves foszfort. Azonban megállapították, hogy egy adott oldott P-frakciót kibocsátó forrás és folyamat nem mindig azonos, és függhet az adott környezettől (Boström, 1984). Egyedi részecskéket elemző technikák és szekvens oldásos módszerek kombinálásával kaphatjuk a

legjobb, azaz az egyedi foszforformákat azonosító eredményeket (Prüter et al., 2020; Zhang et al., 2020).

A Balaton üledéke kb. 2/3 részben autigén karbonátásványokból áll, elsősorban Mg-tartalmú kalcitból (CaCO_3), kis részben dolomitból ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Nyirő-Kósa et al., 2018; Rostási et al., 2022; Tompa et al., 2014). Az üledék tartalmaz továbbá törmelékes (behordott, azaz „allochton” vagy „detritális”) rétegszilikátokat, melyek közül a néhány nm vastag szmektit szemcsék nagy jelentőségűek a karbonátásványok kiválásában (Molnár et al., 2021; Nyirő-Kósa et al., 2018). Az ilyen meszes tavak üledékében a P jellemzően vas-oxidok (Mortimer, 1941), karbonátok (Bańkowska-Sobczak et al., 2020), esetleg szilikátok (Copetti et al., 2023) felületéhez kötve, vagy foszfátásványokban, apatitban tárolódik (Slomp et al., 1996). Az 1980-as években végzett vizsgálatok szerint az üledék foszforának körülbelül fele karbonátokhoz, kisebb része Fe-hoz és Al-hoz, a többi pedig szerves anyagokhoz kötődik (Gelencsér et al., 1982; Istvánovics et al., 1986; Pettersson & Istvánovics, 1988). Az üledékes P ásványtani jellemzéséről azonban nem állnak rendelkezésre aktuális és közvetlen információk, és üledékes Ca-foszfát fázisokat sem azonosítottak korábban.

A P speciációjának és az üledékásvány-részecskékkel való kapcsolatának megértéséhez új perspektívából közelítettem meg a problémát. TEM módszerekkel vizsgáltam balatoni és kisbalatoni üledékmintákban található, foszforban gazdag részecskéket. Ez közvetlenebb információt eredményez a részecskék szerkezetéről, összetételéről, szemcseméretéről és más részecskékkel való kapcsolatáról, mint a szekvenciális extrakciós eljárások; azonban viszonylag magas a kimutatási határa a P esetében, és az egyes szemcsék megtalálása gyakorlatilag túkeresés a szénakazalban. Az üledék részecskéinek vizsgálatával (és a még nem említett kísérletekkel) arra a P-ciklussal és -retenciával kapcsolatos, alapvető kérdésre kívántam választ adni, hogy mely ásványtani fázisok tartalmazzák az üledék foszforát.

3 Hipotézisek, célkitűzések, tervek

1.) A vas-oxidokon kötött foszfor szerepe a Balaton P-ciklusában.

Feltételezzük, hogy a 2019-es algavirágzást az üledék redukciója váltotta ki. Az üledék redukciója a vas-oxidokon kötött P felszabadulását okozza. Vizsgálataim célja a balatoni üledék vas-oxid ásványain kötött foszfor (adszorbeált vagy koprecipitált) jellemzése.

2.) Karbonátásványokon megkötött foszfor jellemzése

A balatoni üledék legnagyobb hányadát a karbonátásványok alkotják. A karbonátokon kötött P mennyisége és formája (felületi adszorpció vagy szerkezeti beépülés) azonban még nem teljesen ismert. Munkám során TEM módszerekkel tervezem jellemezni karbonáton kötött P-t.

3.) Foszfortartalmú szemcsék jellemzése

A karbonát- és vas-oxid ásványokon kívül nem zárható ki más, P-dús fázisok létezése (például kalcium-foszfátok). Kutatásom céljai közé tartozik foszfortartalmú ásványok felkutatása és azonosítása.

4.) Egyéb ásványok szerepe a P-ciklusban

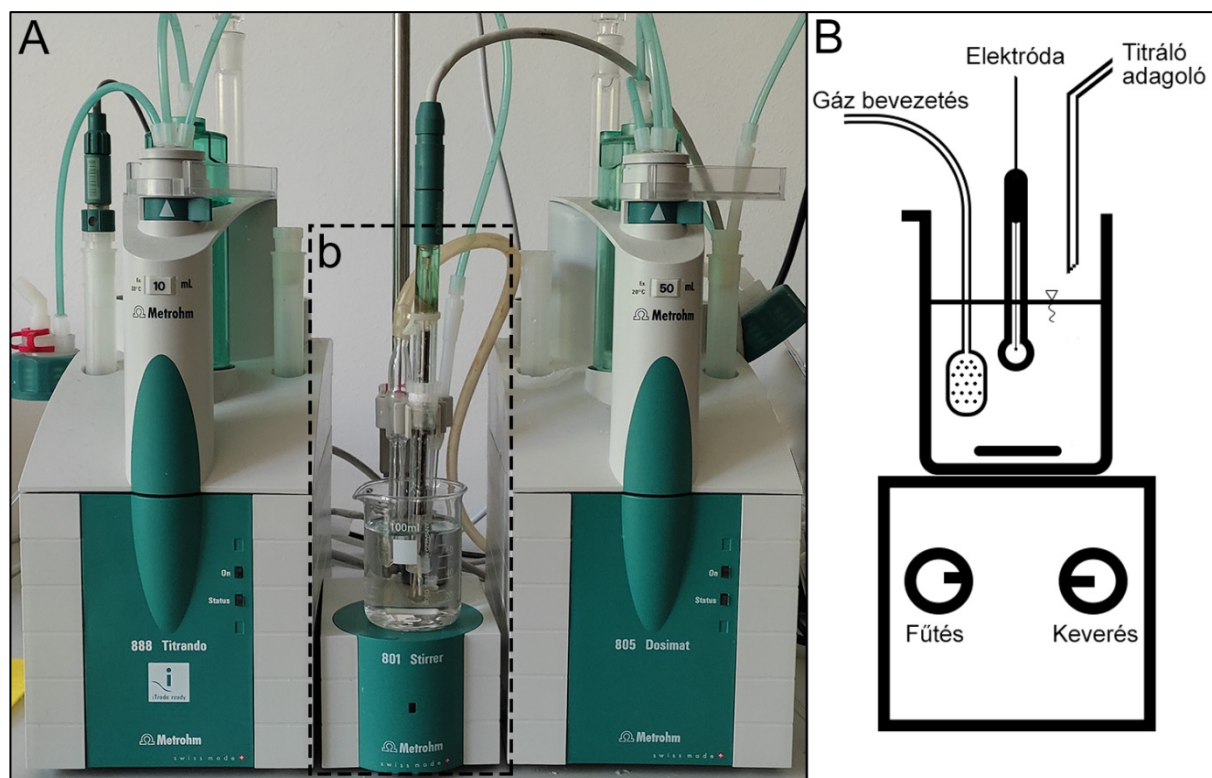
A tavi ásványok a foszfor megkötése mellett más mechanizmussal (katalízis, hidrolízis) is részt vehetnek a P körforgalmában. Doktori munkám része a foszforciklusban részt vevő ásványok jellemzése.

Az üledék és a víz közötti foszforcseré egymással összefüggő fizikai, kémiai és biológiai folyamatokat foglal magában, amelyek részletei nem teljesen ismertek. Doktori munkám során ezt a tudásbázist igyekeztem kibővíteni.

4 Kísérleti körülmények és eszközök

4.1 Vas-oxidok szintézise

A vas-oxidokat Metrohm 888 Titrando autotitrátor (6. ábra) segítségével, Schwertmann és Cornell (2000) könyvében leírtak alapján szintetizáltam. A szintézisekhez analitikai tisztaságú vegyületeket és ioncserélt (MilliQ) vizet használtam.



6. ábra: A titrálások során alkalmazott Metrohm automata titráló képe (A) és a használt berendezés sematikus rajza (B).

4.1.1 Ferrihidrit

Kétvonalas ferrihidrit szintéziséhez Fe(III)-kloridot MilliQ vízben oldottam, majd folyamatos kevertetés mellett, 1M KOH cseppenkénti adagolásával az oldat pH-ját 7–8 közötti értékre hoztam. Barna csapadék keletkezik, amit 2 napig dializáltam MilliQ vízben. Szűrés, mosás és szárítás után szilárd porként tároltam. A szárítás történhet levegőn vagy hosszabb tárolás érdekében vákuum alatt fagyasztva (liofilizálás), ez esetben szűrés nem szükséges, sőt nem kívánatos. Mindkét módszert próbáltam, és jelentős különbséget nem tapasztaltam. Azonnali felhasználás esetén, mivel a legtöbb kísérletet friss vas-oxiddal végeztem, levegőn szárított ferrihidritet használtam.

A ferrihidrit tavi stabilitásának értékelése céljából 10 mg szárított port 1 percig ultrahangos kezelésnek vettem alá, hogy az esetleges agglomerátumok szétessenek, majd 50

cm³ szűrt Balaton-vízben (Tihany mellett gyűjtött) kevertettem. A szuszpenzióból 3 és 48 óra elteltével pipettával mintát vettem, melyet azonnal szénhártyával bevont rézrostélyra cseppentettem, TEM vizsgálat céljából.

4.1.2 Goethit

A goethit szintézisére több módszer is ismeretes, kiindulhatunk vas(II) vagy vas(III) rendszerekből is. Minkét szintézisutat kipróbálva, kísérleteimhez a Fe(II) oxidációja mellett döntöttem, időtakarékosági okok miatt (a Fe(III) hidrolízisével készülő goethit szintézise 50 napig is eltarthat).

Fe(II)-kloridból indulva, a szilárd port MilliQ vízben oldottam, majd átszűrtem, hogy az esetleges akaganeitől megtisztítsam. A tiszta, zöld színű vas(II)-oldatot NaHCO₃ buffer pH=7-en tartotta, miközben állandó kevertetés mellett levegőt pumpáltam az oldatba, 48 órán keresztül. A szuszpenzió a reakció ideje alatt narancssárga színre változott. Szűrés, mosás és szárítás után a por a tároló szárazságától függően akár évekig is tárolható (vizes oldatban hetekig stabil).

4.1.3 Lepidokrokit

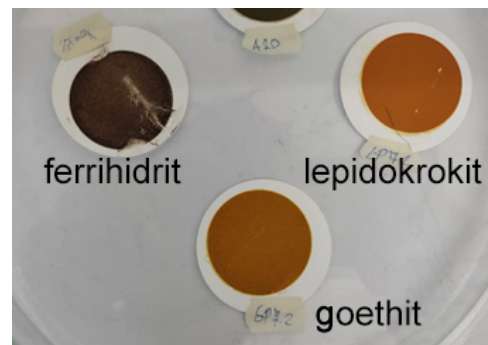
A lepidokrokit szintézise szintén vas(II)-klorid desztillált vízben történő oldásával indul. A kiindulási anyag megtisztítása akaganeitől ismét ajánlott. Autotitráló segítségével az oldat pH-ját 6,7–6,9 közötti értéken tartva (NaOH-dal) az oxidáció állandó kevertetés mellett megindul, levegő pumpálásával. A keletkező protonokat az adagolt lúg folyamatosan semlegesíti. Amint a NaOH adagolása nélkül a pH állandó értéken marad, a reakció befejeződik, világos barna csapadék, lepidokrokit keletkezik. Szűrés, mosás és szárítás után a por hosszan tárolható. A goethihez képest kevésbé stabil fázis, de szárított állapotban hónapokig tárolható.

4.2 Vas-oxidok foszfor adszorpciója

A szintetizált vas-oxidok P adszorpciójának vizsgálatához 0,45 µm Millipore szűrőn szűrt, 5x10⁻⁴ M P-koncentrációra dúsított (KH₂PO₄-tal), 50 cm³ Balatonvizet (Tihany mellett gyűjtött) használtam. Az oldatokhoz ultrahanggal diszpergált vas-oxidokat (ferrihidrit, lepidokrokit és goethit) adtam, úgy, hogy a P/Fe molarány 4,55 legyen. Az arányt úgy állítottam be, hogy a Balaton üledékével összehasonlítható, de még kimutatható P legyen. (Gelencsér et al., 1982; Istvánovics et al., 1989) mérései alapján megközelítőleg húszszoros P többlettel

dolgoztam). A reakcióterben a koncentrációk: $22 \times 10^{-4} \text{M}$ Fe és $5 \times 10^{-4} \text{M}$ P. A reakció során a pH-t állandó, a Balatonra jellemző 8,2 értéken tartottam, analitikai tisztaságú 0,01M NaOH oldat adagolásával, az autotitráló segítségével.

Folyamatos és állandó sebességű kevertetés mellett 3 óráig folyt a kísérlet. A 3 óra elteltével (az egyensúly elméletileg minden esetben beállt ekkorra) az oldatokat $0,45 \mu\text{m}$ Millipore szűrőn átszűrtem (**7. ábra**).



7. ábra: A $0,45 \mu\text{m}$ szűrőn szűrt vasoxidok 3 óra P adszorpció után.

4.3 Vas-oxidok és P koprecipitációja

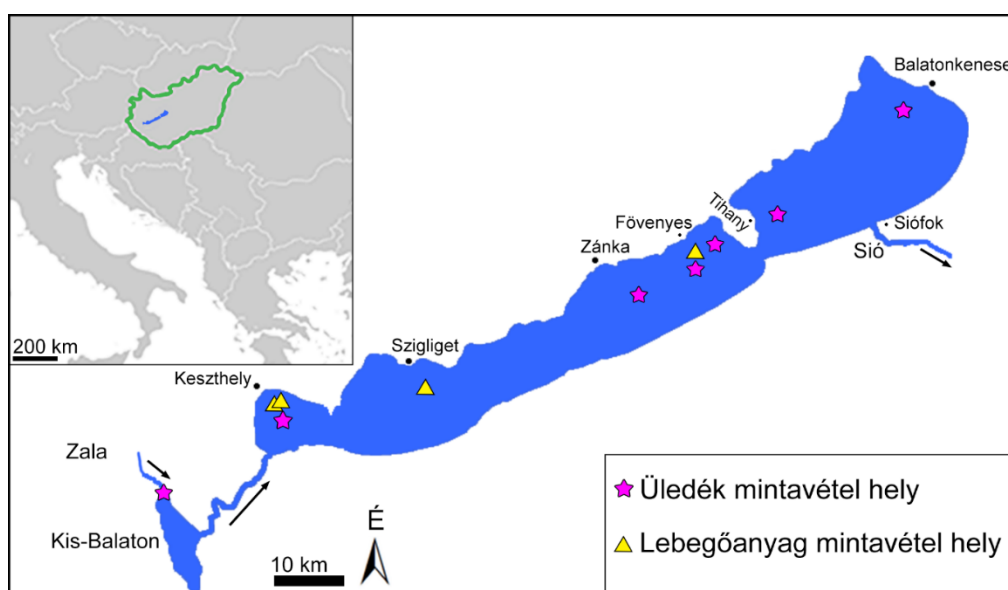
A vas-oxid ásványok szintézisét P jelenlétében is megismételtem, a Balatonra jellemző P/Fe arány beállításával ($\text{mP/mFe}=0,087 \text{ g/g}$, (Gelencsér et al., 1982 adatai alapján)). A recept azonos a 4.1 pontban leírtakhoz, a hozzáadott KH_2PO_4 kivételével. Az így kapott termékeket TEM módszerekkel vizsgáltam a 4.2 pontban leírtak alapján.

4.4 Környzeti mintavétel és a minták előkészítése

A Balaton és a Kis-Balaton üledékében és vizében lévő foszfortartalmú részecskék jellemzésére két különböző típusú mintát gyűjtöttünk és vizsgáltam, üledékből és szuszpendált, vízoszlopból származó anyagot. A mintákat a tó több pontjáról gyűjtöttük (**8. ábra**), mivel nyugatról keletre haladva a tó összetétele jelentősen változik (Ca/Mg tömeg: $0,78 \rightarrow 0,51$, összes P: $600 \rightarrow 450 \mu\text{g P/g}_{\text{üledék}}$ (Pálfy et. al, 2022; Rostási et. al, 2022)), így várható eltérés a különböző mintavételi pontokban. A Kis-Balaton vas- és foszfortartalma átlagosan magasabb a Balatonban mértéknél, különösen a beömlő Zala torkolatánál ($32 \text{ mg Fe/g}_{\text{üledék}}$ és $1,72 \text{ mg P/g}_{\text{üledék}}$ (Istvánovics, 1997)). Az itt vett minta így várhatóan nagyobb mennyiségű vas-oxidon adszorbeált foszfort tartalmaz.

4. táblázat: Mintavételi helyek és időpontok a Balatonból.

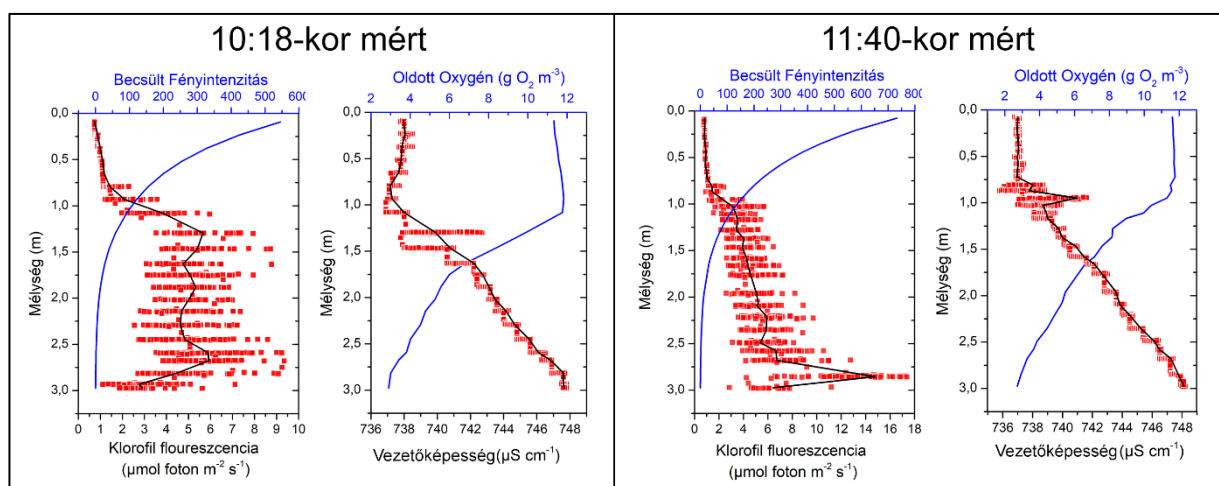
Mintavétel típus	Dátum/Hely	Domináns alga
Lebegő anyag algavirágzáskor	2020 Aug / Keszthely	<i>Aphanizomenon flos-aque</i> , <i>pikocianobactérium</i> , <i>Ceratium</i>
	2022 Aug / Fövenyes	<i>Microcystis</i>
	2023 Április / Szigliget	<i>Diatoms</i>
	2023 Aug / Keszthely	<i>Aphanizomenon flos-aque</i> , <i>pikocianobactérium</i> , <i>Ceratium</i>
Üledék	2020 Aug /Keszthely	NA
	2012 Április / Zánka	NA
	2012 Április / Tihany	NA
	2012 Április / Balatonkenese	NA
	2021 Április / Kis-Balaton	NA
	Sajkod	
	2017 / To-34a fúrás (Fövenyes)	NA



8. ábra: Mintavételi helyek a Balatonból: az üledékből vett mintákat lila csillag, a vízből vett mintákat sárga háromszögek jelölik.

Az üledékmintákat műanyag csöves mintavevővel (*core sampler*) gyűjtöttük be az üledék felső 40 cm-éből, melyből a felső 10 cm-hez tartozó részt vizsgáltam. A mintákat 1 literes polietilén palackban azonnal a laboratóriumba szállítottuk, ahol 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtük. Szitálás után (71 µm-nél kisebb frakciót elemezve) vagy rögtön elemeztem a mintákat, vagy liofilizálva, későbbi elemzés céljából kiszárítva tároltam őket. A kétféle mintaelőkészítési protokoll között lényeges különbséget nem tapasztaltam. Pálfi Ivett és Magyarai Enikő közreműködésével a Balaton üledékének fúrásmintáját is vizsgálni tudtam. Ez a fúrómagminta nagyszerű lehetőséget adott arra, hogy "paleoklíma rekonstrukciót" végezzünk, de arra is, hogy lássuk a különbségeket a mai és az ipari tevékenység előtti időszak között (az ~5200 és 8000 éves üledékrétegeket elemeztem) a foszfor szempontjából. Szitálás után TEM és STEM vizsgálatokat az üledék 71 µm-nél kisebb frakcióján végeztem.

A Balaton lebegőanyagának elemzése céljából 4 alkalommal vettünk mintát, különböző pontokról (4. táblázat, 8. ábra), algavirágzás közben/után. Ezek közül a 2020 augusztusi algavirágzás alatt, Keszthely melletti mintavételezés során a tó számos fizikai paraméterét (hőmérséklet, pH, oldott oxigén, fajlagos vezetőképesség, fényintenzitás és klorofill fluoreszcencia) mérték Istvánovics Vera és munkatársai, EXO multiparaméter szondával. A mért klorofill-maximum alapján történt a mintavétel, közel 1 méteres mélységből, a szondához csatolt pumpával. A klorofill maximum ebben az időpontban már az üledék szintjére süllyedt, mint azt a 9. ábra is mutatja, de még így is emelkedett klorofillkoncentráció és vezetőképesség észlelhető. A többi mintavételezéskor a víz fizikai paramétereit nem mértük, a mintákat a víz felső 20 cm-éből vettük, ahol az algák homogén eloszlása szemmel látható volt.



9. ábra: Keszthelyen, algavirágzáskor mért fizikai paraméterek a 2020-as mintavételezés előtt egy órával (10:18) és mintavételkor (11:40). A mintavétel az 1 méteres mélységben mért vezetőképesség csúcson történt.

A tóból vett vízmintákat polietilén palackban azonnal a laboratóriumba szállítottuk, ahol üvegedénybe áthelyezve, körülbelül egy napig ülepítés céljából letakarva álltak. Az ülepítés után pipettával vettünk a lerakódott anyagból mintát, melyet közvetlenül TEM mintatartó rézrostélyra cseppentettem. A maradék vizet 0,45 µm-es membránszűrőn szűrtem, majd a szűrőn visszamaradt szilárd anyagot exszikkátorban szárítottam, tárolás céljából.

4.5 Nagyműszeres analitika

4.5.1 XRD

A röntgen pordiffrakciós (XRD) méréseket a Pannon Egyetem Anyagmérnöki Intézeti tanszék Philips PW3710 műszerén Dr. Makó Éva végezte. A mérések $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ sugárzást használva, 50 kV gyorsítófeszültség és 40 mA áramerősség mellett, $4\text{--}70^\circ$ 2θ szögterületben 0,02 lépésközzel készültek. Az eredmények értékelésére a *CrystalDiffract* szoftvert használtam.

4.5.2 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A mintákat MilliQ vízben diszpergálva cseppentettem folytonos vagy csipkés (lacey), amorf szénhártyával borított réz mikrorostélyokra (Cu gridek). A gridek száradás után további előkészítést nem igényelnek. A grideket zárt Eppendorf-csőben tároltam vizsgálatukig, vagy beszáradás után rögtön az elektronmikroszkópba helyeztem.

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatokat Talos F200X G2 műszerrel végeztem, mely egy röntgenspektrométerrel (Super-X) is fel van szerelve. A méréseket 200 kV gyorsítófeszültségen végeztem. A mérések során a mért sugáráram (beam current) 160–300 pA volt, STEM-EDS elemterkép 5 vagy 10 µs sugár tartózkodási idővel (dwell time) készült, területenként 100–300 pásztázás (frame) összegzésével, 3–5 pixel átlagolásával és 1σ Gauss-szűrés simítással. A felvételek értékelése Velox, valamint SingleCrystal programokkal történt.

TEM technikák rövid magyarázata:

TEM mérések során az előkészített mintán elektronsugarat át bocsátva kapunk képet. A képalkotás történhet párhuzamos elektronnalábbal (világos látóterű TEM és diffrakciós felvételek készítésére), vagy pásztázó üzemmódban, konvergens nyalábbal (STEM).

A TEM-ben detektált jelek a minta és a nyaláb kölcsönhatásaiból (rugalmas vagy rugalmatlan szórás folyamatokból) származnak. A kristályos anyagokban az atomok periodikusan ismétlődő elrendezésben helyezkednek el, és az áthaladó elektronsugár

rugalmasan szóródik az anyag rácssíktávolságainak (d -értékek) megfelelő karakterisztikus szögben.

Világos látóterű (*bright-field, BF*) TEM felvétel: Az elektronsugár szóródása az elektronhullám amplitúdójának megváltozásához vezet, így a képalkotás két képpont amplitúdójának különbségén (amplitúdókontraszt) alapul. Az amplitúdókontrasztot a tömeg/mintavastagság különbségei, vagy a diffrakció okozhatja. Azonos mintavastagság esetén a nagyobb rendszámú anyag nagyobb szögben szórja az elektronokat, melyek egy részét egy objektív apertúra használatával a képalkotásból kizárhatjuk, ezzel előidézve a nagyobb kontrasztot. Diffrakciós kontraszt akkor jön létre, amikor egy kristály olyan specifikus kristálytani orientációban van, amelyben egy adott irányban történő szórás intenzitása nagy. A szórt elektronokat egy apertúrával kizárva a képalkotásból ezek a területek sötétebb kontraszttal jelennek meg.

Nagyfelbontású TEM (*high-resolution TEM, HRTEM*) felvétel: HRTEM esetén a direkt és a szórt sugarak mind részt vesznek a képalkotásban: konstruktív vagy destruktív interferenciájuk következtében az áthaladó sugár fázisa megváltozik, emiatt fáziskontraszt alakul ki. Kristályos anyagok esetén a fáziskontraszt miatt rácssíkok figyelhetők meg HRTEM felvételeken. A rácssíkok periodicitása és térbeli viszonyai alapján azonosítható a kristályszerkezet. A fáziskontrasztot azonban több tényező együttesen befolyásolja, mint a kristályszerkezet, a mintavastagság és objektív defókusztávolság értéke, melyeket a kapott kép értelmezéséhez figyelembe kell venni.

Szelektált területű elektrondiffrakció (*selected-area electron diffraction, SAED*): a SAED során egy apertúra segítségével a minta tetszőleges területét választjuk ki. A kiválasztott területről rugalmasan szórt elektronok által alkotott diffrakciós képet, azaz interferenciamintázatot jelenítjük meg. A diffrakciós kép az objektívlencse hátsó fókusz síkjában jön létre, amelyet a képernyőre vagy detektorra vetítünk. Kristályok esetén a párhuzamos rácssíkokon szórt elektronok diffrakciós maximumokat hoznak létre. A diffrakciós maximum ("reflexió") és a direkt sugár (a mintázat központi pontja) közötti távolság mérésével meghatározhatjuk a valós síkok közötti távolságot (periodicitásukat, azaz a " d -értéküket"). A diffrakciós maximumok helyzetéből meghatározható a kristálytani orientáció. Amennyiben a kiválasztott területen nagyszámú, véletlenszerűen orientált nanokristály van, akkor a diffrakciós kép gyűrűs mintázatot mutat. A gyűrűk átmérője mérhető és d -értékekké konvertálható, amelyek jellemzők a kristályszerkezetre.

Pásztázó TEM nagyszögű, gyűrűs, sötét látóterű képalkotás (*scanning TEM high-angle annular dark-field*, STEM HAADF): a fókuszált elektronsugarat (körülbelül 0,15 nm átmérőjű) pásztázzuk egy kiválasztott mintaterületen, miközben a nagy szögben szórt elektronokat egy gyűrű alakú detektor gyűjti össze minden pixelen. Az egyes pixeleken gyűjtött intenzitásértékek vizuális megjelenítése a HAADF kép. Ezekon a képeken a kontraszt egyenesen arányos a rendszám négyzetével (ha az anyag egyenletes vastagságú), és független a kristályorientációtól. A BF TEM képekhez képest a HAADF felvételeken a nagyobb rendszámú, illetve vastagabb területek világosabban jelennek meg, így a képek inverz kontrasztot mutatnak.

Energiadiszerzív röntgenspektroszkópia (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS): a rugalmas szórással ellentétben a rugalmatlan szórással a beeső elektronok a minta atomjaival ütközve energiát veszítenek, miközben gerjesztik a minta atomjait. Az elektronsugár és minta atomjainak rugalmatlan kölcsönhatása létrehozhat energiaveszteséges elektronokat, másodlagos elektronokat, visszaszórt elektronokat, illetve karakterisztikus röntgensugarakat. Amennyiben a becsapódó elektron energiája meghaladja az atom belső elektronhéjának kötési energiáját, akkor egy belső héjelektron eltávolítható, és az atom gerjesztett állapotba kerül. A gerjesztett állapot megszüntetése érdekében egy külső héjről származó elektron betölti a keletkezett „lyukat”, amely folyamat során a két héj közötti energiakülönbségnek megfelelő energiájú karakterisztikus röntgenfoton távozik. Mivel az egyes elemek energiaszintjei egyediek, a kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás energiája az adott elemre jellemző, így reprezentatív a minta összetételére. A keletkező karakterisztikus röntgensugarakat esetünkben egy négydetektoros rendszer gyűjti össze. Az energiadiszperzív spektrum a detektált röntgenfotonok beütésszámát ábrázolja energiájuk függvényében. Az EDS-spektrumok alkalmasak a minta elemi összetételének kvalitatív és kvantitatív meghatározására.

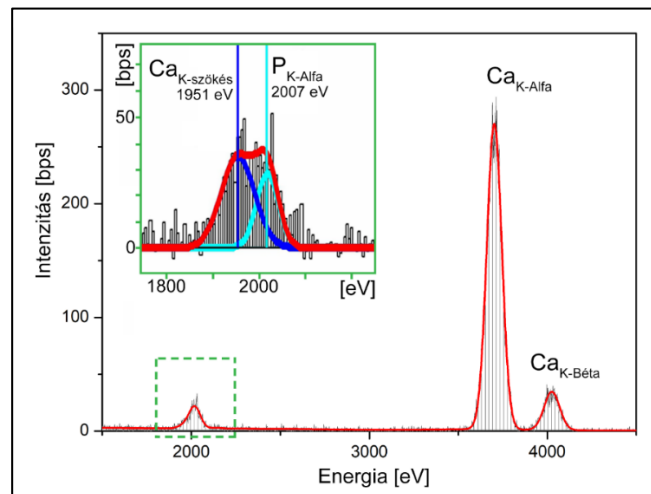
STEM-EDS elemtérkép: STEM módban a mintából kibocsátott karakterisztikus röntgensugarak is detektálhatók, így gyakorlatilag minden egyes pixelhez egy EDS-spektrum rendelhető. A kiválasztott mintaterület többszöri letapogatásával (a vizsgált minták esetében 100–300 pásztázás), és az adott pixelekhez tartozó jel összeadásával elemtérképek hozhatók létre. Az elemtérképeken a kontraszt arányos az adott elem koncentrációjával, így a kép bármely részének elemi összetétele mennyiségileg meghatározható.

Gyors Fourier-transzformáció (*fast-Fourier transform*, FFT): az FFT digitálisan hozható létre nagyfelbontású TEM vagy HAADF képekből, a kép Fourier transzformáltjának kiszámításával. Az eredményül kapott kép bizonyos szempontból hasonló a SAED mintázathoz, mivel az intenzitásmaximumok (reflexiók) a kép periodikus kontrasztjának

felelnek meg. Ennek megfelelően az FFT felhasználható rácstávolságok (d-értékek) meghatározására, továbbá kristályos fázisok és kristályszerkezetek azonosítására nagyfelbontású képekből.

4.6 Foszfor kimutatási határa STEM-EDS térképeken

A P kimutatását több tényező is korlátozza. Ha Ca jelenlétében elemezzük a P-t, akkor a Ca K-alfa elektron és az EDS detektort alkotó Si közötti kölcsönhatás egy Ca szökési jelnek nevezett csúcsot eredményez. Ennek maximuma 1951 eV energián jelentkezik és átfed a P K-alfa csúcsával (2007 eV). A cirkónium L-alfa jele is itt jelenik meg (2004 eV-on), de ez kevés esetben jelent problémát. Ezekről eltekintve a P kimutatásának legfőbb korlátozó tényezője az ásványszemcsék átfedéséből adódik. A két hatás eredményeként a P becsült kimutatási határa Ca jelenlétében 0,2 P tömeg%.



10. ábra: Ca szökési csúcs és a P csúcs átfedése EDS spektrumon. A mért spektrum (piros) 2000 eV-on mért csúcsa felbontható a P K-alfa jelre (türkiz) és a Ca K-szökési jelre (kék). Az utóbbi a Ca K-alfa elektron és az EDS detektort alkotó Si kölcsönhatásából adódó műtermék jel.

Egy adott P-tartalmú szemcse TEM elemzésére a következő eljárást dolgoztam ki:

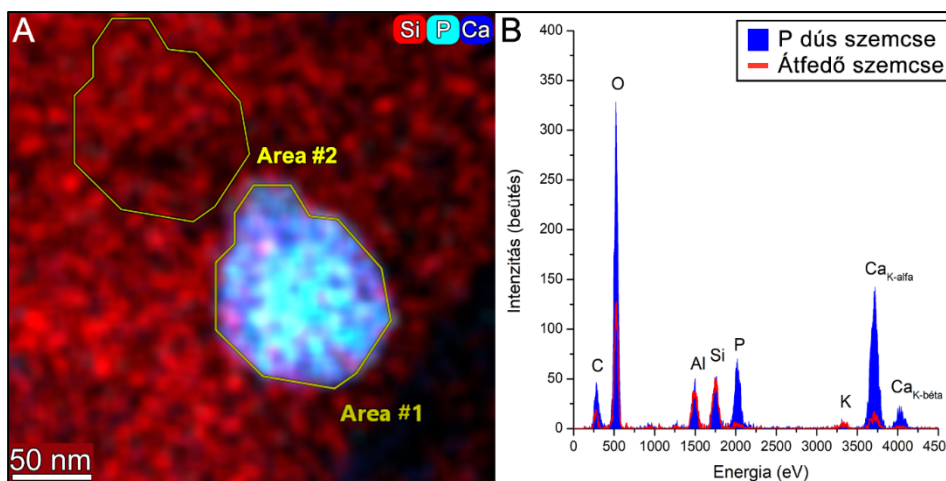
- 1) Kis nagyítású elem térképet készítettem rövid sugár tartózkodási idővel és P-dús területeket kerestem (STEM-HAADF-SI, ahol SI a „*spectrum image*” rövidítése).
- 2) P-dús terület észlelése után az adott területről nagyobb nagyítású, hosszabb ideig gyűjtött elem térképet készítettem az adott P-tartalmú szemcse azonosítására és összetételének meghatározására (itt derül ki, hogy a „P-dús terület” valójában csak Ca szökési csúcs vagy zaj volt).
- 3) A P-tartalmú szemcséről szelektált területű elektrondiffrakciós (SAED) felvételt készítettem, a szemcse orientálását követően.

- 4) Nagyfelbontású felvételt készítettem (HRTEM), melyen gyors Fourier transzformáció számítás alapján a szemcse orientációja meghatározható, ha ez eddig nem történt meg.
- 5) Az elemtérképen, háttérlevonást követően (fehérsugárzás), adott szemcsét/területet kijelölve az összesített spektrum karakterisztikus csúcsok alatti területeit integrálva, a vékony anyagok EDS elemzésére általánosan használt Cliff-Lorimer egyenlet alkalmazásával az elemi összetételt kiszámítottam. Ez viszont tartalmazta nem csak a kiválasztott szemcse összetételét, hanem az azzal az elektronsugár irányában átfedő egyéb szemcsék összetételét is.

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B}$$

1. egyenlet: Cliff-Lorimer egyenlet, ahol C_A és C_B az A és B elem koncentrációja, I_A és I_B a két elem karakterisztikus csúcsának intenzitása (vagyis a csúcshoz tartozó beütés integráltjai) és k_{AB} a két elemre vonatkozó k-faktor (avagy Cliff-Lorimer érzékenységi tényező), viszonyszám.

- 6) A P-dús részecske közvetlen közelében egy, a vizsgált területtel megegyező méretű területet jelöltem ki. A HAADF jel és az EDS spektrum megfigyelésével biztosítottam, hogy a háttérterület vastagsága és összetétele megközelítőleg megegyezzen a P-dús szemcsével átlapoló részecske által adott jelekkel.
- 7) Az adott P-tartalmú szemcse spektrumából az így kijelölt terület spektrumát levonva, majd a karakterisztikus csúcsok alatti területeket integrálva az adott szemcse közelítőleg valós összetételét számítottam (**11. ábra**).



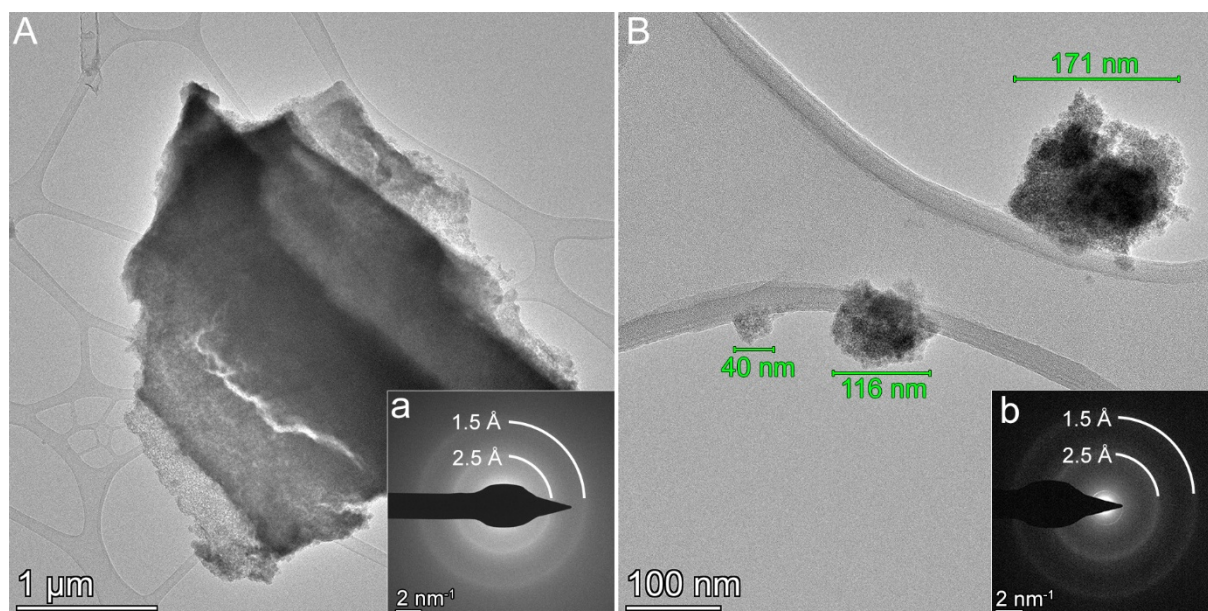
11. ábra: P-dús szemcse (Area#1) összetételének meghatározása EDS elemtérkép alapján. EDS elemtérkép (A), mely jelzi, hogy az elektronsugár irányában átlapol a P-dús részecske és egy Si-gazdag, nagyobb szemcse. A P-dús részecske spektrumát (kék) összehasonlítva az átfedő szemcse hasonló méretű területének (Area#2) spektrumával (piros) (B) látható, hogy a mért K, Mg és Ca részben a Si-tartalmú szemcséből származik. A két spektrum különbsége adja a P-dús szemcse valós spektrumát, melyből a Cliff-Lorimer egyenlet (**1. egyenlet**) alapján a szemcse elemi összetétele kiszámítható.

5 Eredmények

5.1 Vas-oxidok és foszfor kölcsönhatásainak vizsgálata

5.1.1 Vas-oxidok szintézise

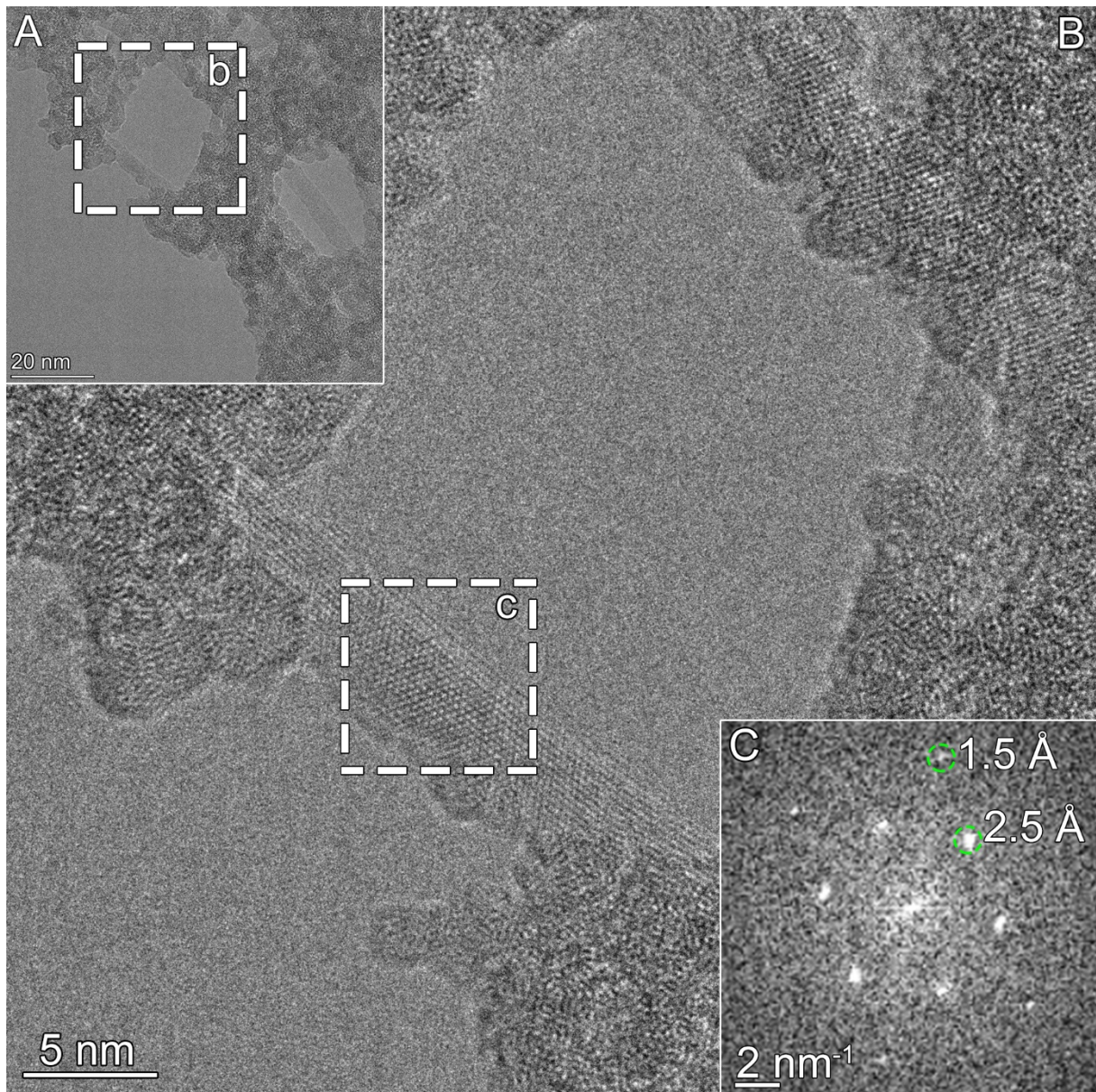
A ferrihidrit szintézis amorf nanorészecskéket eredményezett, melyek agglomerátumokat képeztek. Az agglomerátumok általában néhányszor 10 nm vagy nagyobb átmérőjű, gömbszerű vagy szabálytalan morfológiájúak (**12. ábra**). A szemcsék SAED felvétele és HRTEM képének gyors Fourier transzformáltja (FFT) két diffúz gyűrűt mutat 2,5 és 1,5 Å távolsággal, mely a kétvonalas ferrihidritre jellemző. Levegőn szárított és Eppendorf csőben tárolt ferrihidrit pár hétig állt el jelentős változás nélkül, míg a liofilizált minta 4 hónap után se mutatott jelentős változást, habár az agglomerátumok növekedtek. A mintát kísérletek felhasználása előtt ultrahanggal kezeltem, hogy az agglomerátumok szétesessenek, így növelve a felszínüket. Az ultrahangos kezelést követve, a mintát gridre cseppentve a nagyobb agglomerátumok szétestek, de még maradtak nagyobb halmazok is, nem egyértelmű, hogy ezek a gridre cseppentés és minta beszáradása alatt keletkeztek, vagy nem esett szét minden részecskehalmaz (ez esetben aggregátumok inkább). A nagyobb agglomerátumok már a ferrihidritből keletkező kristályok (goethit vagy hematit) morfológiához hasonló formát vesznek fel, de továbbra is amorf szemcsék halmazai.



12. ábra: Szintetizált (dializált és liofilizált) ferrihidrit TEM felvétele (A) és diffrakciós képe (a). A ferrihidrit nagy agglomerátumot képez a várható vas-oxid morfológiáját követve (ez esetben goethit/hematit); ultrahangos kezeléssel (1 perc) ezek az aggregátumok kissé szétesnek, erről készült a HRTEM felvétel (B) és a hozzá tartozó FFT (b).

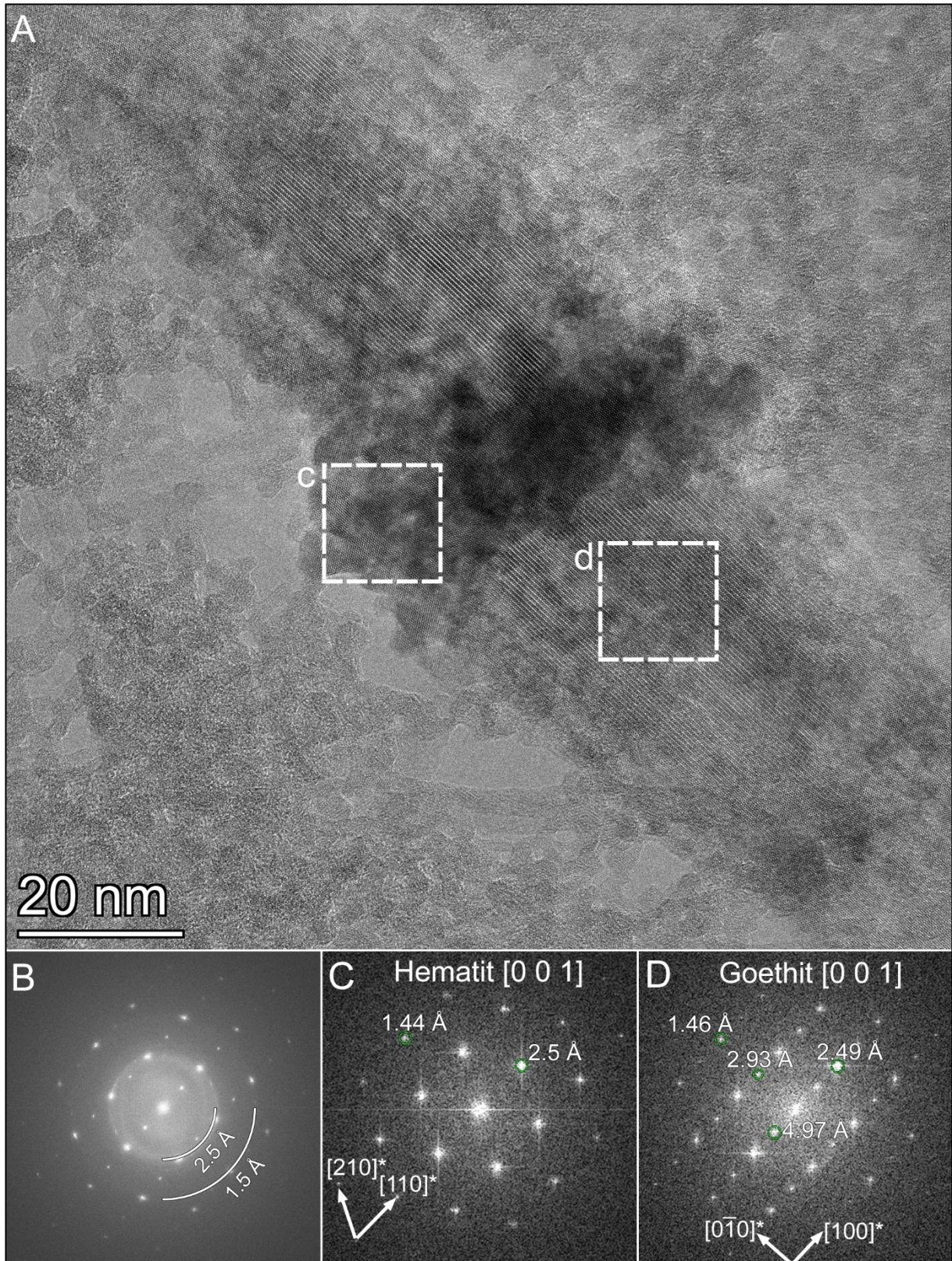
A ferrihidrit hosszabb tárolása viszont nem ajánlott még liofilizált minta esetében sem, ugyanis az átkristályosodás elkerülhetetlen. Négy hét elteltével már rövidtávú rendezettség figyelhető meg, 6-vonalas ferrihidrit, valamint átmeneti – 2- és 6-vonalas közötti – ferrihidrit jelenik meg. A fő fázis 3 hónap elteltével még minden esetben, levegőn vagy fagyasztva szárítva is ferrihidrit volt, de kristályos szemcsék, goethit és hematit már megjelentek, így analitikai tisztaságot követelő kísérletekhez ezek a minták már nem használhatóak.

Több érdekes morfológiájú vas-oxid szemcse alakult ki az előírt 2–3 nap dialízis helyett hosszabban kezelt és közel egy évig hűtőben, MilliQ oldatban, levegőtől részlegesen elzártan tartott ferrihidrit mintában. Ilyen körülmények között a ferrihidrit több hónapig stabil lehet az irodalomban leírtak szerint (Legg et al., 2014; Schwertmann & Cornell, 2000). Megjegyzendő, hogy a mintából dialízist követően közvetlenül liofilizált mintában 2-vonalas ferrihidrit jelent meg, míg a rövidebb ideig dializált mintában nagy mennyiségű KCl maradt vissza. Az első ilyen érdekes morfológiájú szemcsetípus a 13. ábrán látható 3–5 nm átmérőjű és több 100 nm hosszú vas-oxid szálak. Ezek a szálak áthálózzák a 2-vonalas ferrihidrit halmazát a minta teljes területén. A szálak SAED felvételen nem adnak elkülöníthető jelet, de róluk készült HRTEM felvétel Fourier transzformáltja konkrét csúcsokat mutat 2,5 és 1,5 Å értékkel. Ez alapján a szálak hematit kristályok lehetnek. A hematit nanoszálak előállítására azonban 500°C felett vagy különböző kopolimerek használatával történik.



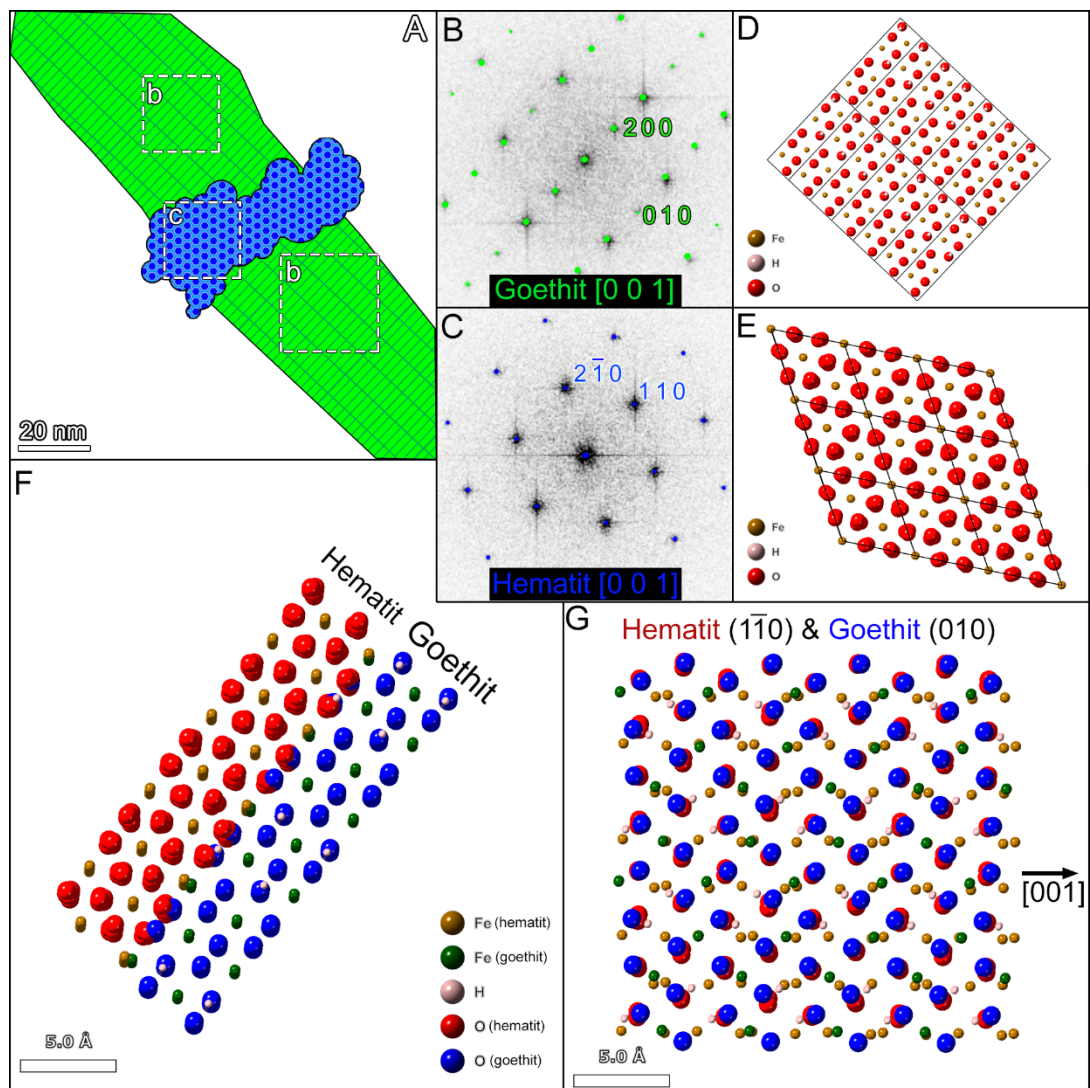
13. ábra: Levegőn szárított, hűtőben tárolt ferrihidrit mintában hosszú vas-oxid szálak jelentek meg (A). Nagy nagyításon (B) látható, hogy ezek egykristályok és Fourier transzformáltjuk (C) alapján 6-vonalas ferrihidritként azonosíthatók.

A ferrihidrit mellett a mintában még találhatóak 20–80 nm közötti, tipikusan 40 nm átmérőjű hematit és goethit szemcsék is. Ezek a liofilizált és levegőn szárított mintában is megjelentek hasonló mérettel, viszont ebben a mintában egymással kapcsolatban is láthatók (**14. ábra**). A szemcse orientálását követően kiválasztott területek Fourier transzformáltjainak értékeléséből kiderül, hogy mind a goethit, mind a hematit a [001] zónatengely felől látható. Az ebből a felvételtől nem egyértelmű, hogy a hematit a goethit felületéhez kapcsolódott-e (orientált kapcsolódás), a felületére vált-e ki (epitaxia), vagy a goethit elkezdett kristályvízvesztéssel hematittá átkristályosodni (topotaxia).



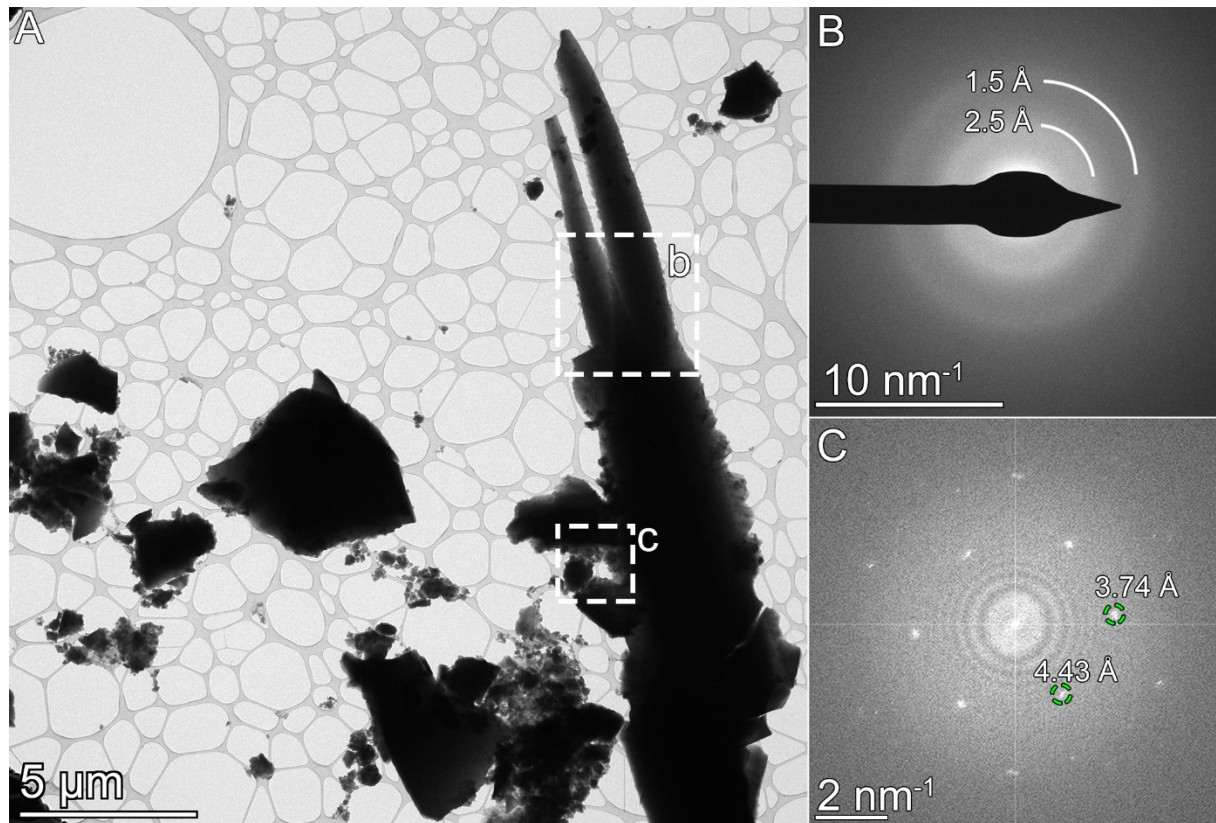
14. ábra: Dializált és ultrahangozott, majd levegőn szárított ferrihidrit megközelítőleg fél év után már elkezdett átkristályosodni, de még 2-vonalas ferrihidrit a fő fázis. Erre példa látható az (A) HRTEM felvételen, a sarkokban ferrihidrit és középen már kristályos vas-oxidok láthatók. A (B) FFT a teljes képről készült, ezen a ferrihidrit amorf gyűrűi mellett a kristályokra jellemző reflexiók is láthatók, melyek azonosíthatók a c és d területről készült FFT képek alapján: (C) hematit [001] és (D) goethit [001] vetületére jellemzők.

A felvétel alapján egyértelmű kristálytani orientációs kapcsolat van a hematit és goethit között. A hematit ($1\bar{1}0$) és a két goethit a (010) lapjaikkal kapcsolódnak. A felvételen látható szemcsék orientációja alapján készített modellen látható (**15. ábra**), hogy nem tökéletes az illeszkedés. A hematit FFT képén (**14.C ábra**) továbbá nem látható a goethitre jellemző 200 ($4,97 \text{ \AA}$) és 010 ($3,01 \text{ \AA}$) reflexiók, melyek a goethit FFT képén jól látszanak. Ezek alapján valószínűsítem, hogy nem egy goethit egykristályra nőtt rá a hematit kristály. A hematiton történő két goethit szemcse epitaxiás növekedése valószínűbb (Barron et al., 1997). A harmadik lehetőség, hogy a goethit egykristály a csatornái mentén (y irány) vízvesztéssel, középről kiindulva hematittá alakul, nem bizonyítható a felvételtől.



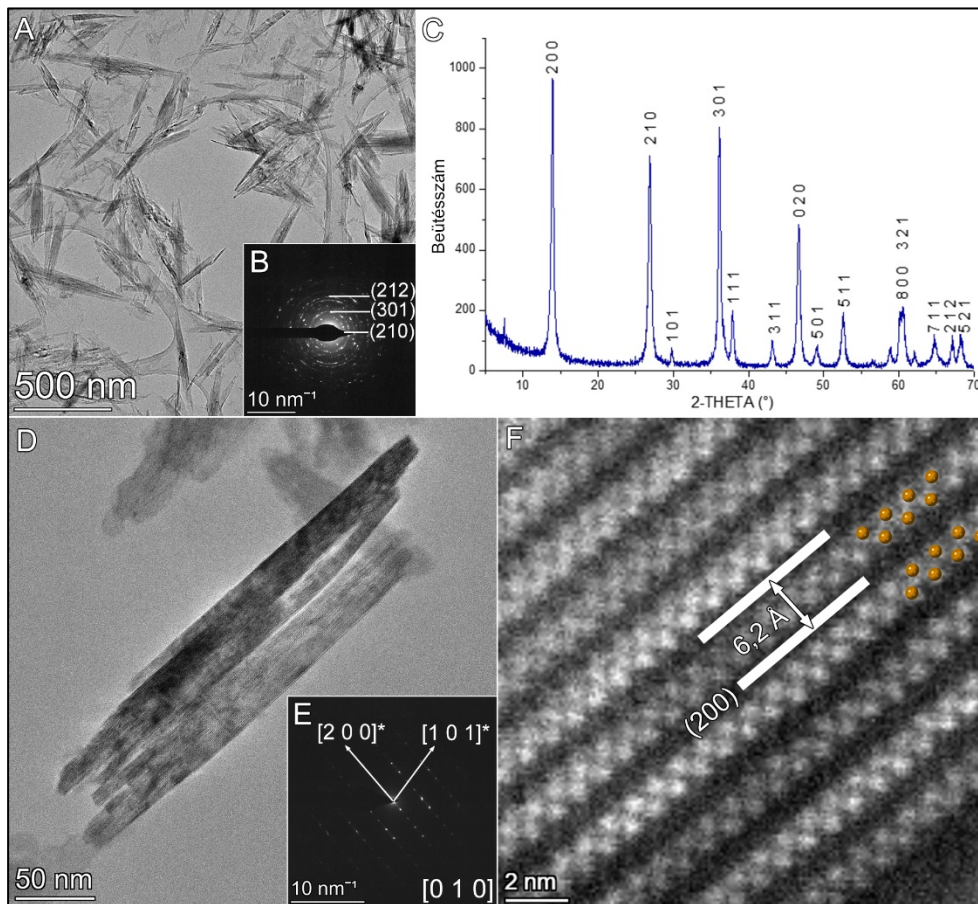
15. ábra: A 14. ábrán látható szemcse sematikus rajza (A), melyen zöld a goethitet és kék a hematitot jelöli. Ezeket a jelölt területek Fourier transzformáltjai (B és C) alapján azonosítottam, majd a *CrystalMaker* szoftver segítségével kristályszerkezetük modelljének vetületét pontosan meg tudtam határozni (D: goethit [001] és E: hematit [001]). A modellek FFT alapján meghatározott irányú összeillesztése a szemcse morfológiáját adja (F). A vetületre merőlegesen a modell a hematit ($1\bar{1}0$) és goethit (010) lapok kapcsolatát mutatja (G), látható, hogy a lapok illeszkedése nem tökéletes.

A ferrihidrit szűrt Balatonvízben való érlelése után, 48 óra elteltével sem keletkezett goethit vagy hematit a TEM vizsgálat alapján. A vízben található kis mennyiségű lebegő szemcsével (agyagásványok főképp) összetapadt a ferrihidrit és nagyobb agglomerációkat képzett (16. ábra). A mintán 1 tömeg% alatti Ca+Mg mérhető, homogén eloszlásban, valószínűleg a felületen adszorbeálva. Ezek alapján az adszorpciós kísérletre megfelelőnek találtam a Balatonvizet, mint oldatot, mivel nem mutat a kísérlet szempontjából szignifikáns eltérést a MilliQ vízben, rövid ideig tárolt ferrihidrit mintához képest.



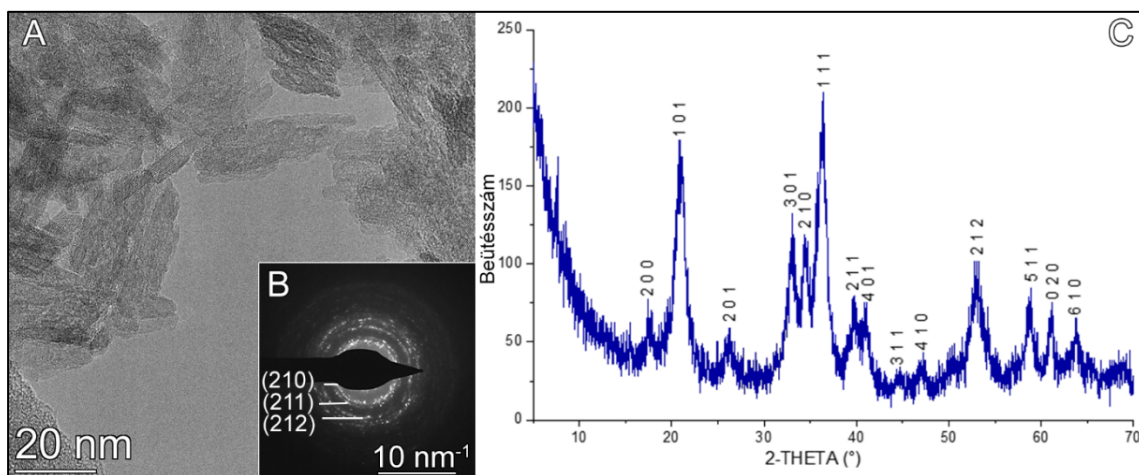
16. ábra: Ferrihidrit Balatonvízben való érlelése után, 3 óra elteltével. A különböző pontokról vett diffrakciókon (B és C) látható, hogy még mindig amorf, 2-vonalas ferrihidrit formájában fordul elő (2 diffúz kör figyelhető meg) a vas-oxid. A (C) FFT képen az agyagásványból származó jel is látható (a diszkrét csúcsok), a mintában kevés agyagásványt láttam, mindig a ferrihidrittel összetapadva.

A lepidokrokit szintézisét kézi titrálással, valamint autotitrálóval is megismételtem, konzisztens méretet és morfológiát az utóbbival sikerült elérni. Az eredményül kapott lepidokrokit átlagosan 100–300 nm hosszú és 20–40 nm széles lécszerű (C irányban megnyúlt) alakú kristályokat alkot (17. ábra). Röntgendiffrakciós analízise alapján a szintézis eredménye nagytisztaságú lepidokrokit, mely levegőtől elzárva évekig tárolható.



17. ábra: Autotitrálással szintetizált lepidokrokit TEM felvétele (A), SAED felvétele (B), röntgendiffrakciós analízise (C), egykristály HRTEM felvétele (D) és SAED értékelése alapján [010] vetületben látható (E), valamint nagyfelbontású STEM-HAADF felvétele, melyen a (020) rácssíkja (~6,2 Å) és az egyedi Fe atomok is jól láthatók (F).

A goethit szintézisekor kapott kristályok orsó (és lépcsőzetes) alakúak, általánosan 10x30 nm méretűek (**18. ábra**). Röntgendiffrakciós analízis alapján a szintézis eredménye nagytisztaságú goethit, mely levegőtől elzárva tárolva hosszan tárolható, két év elteltével sem tapasztaltam jelentős változást.



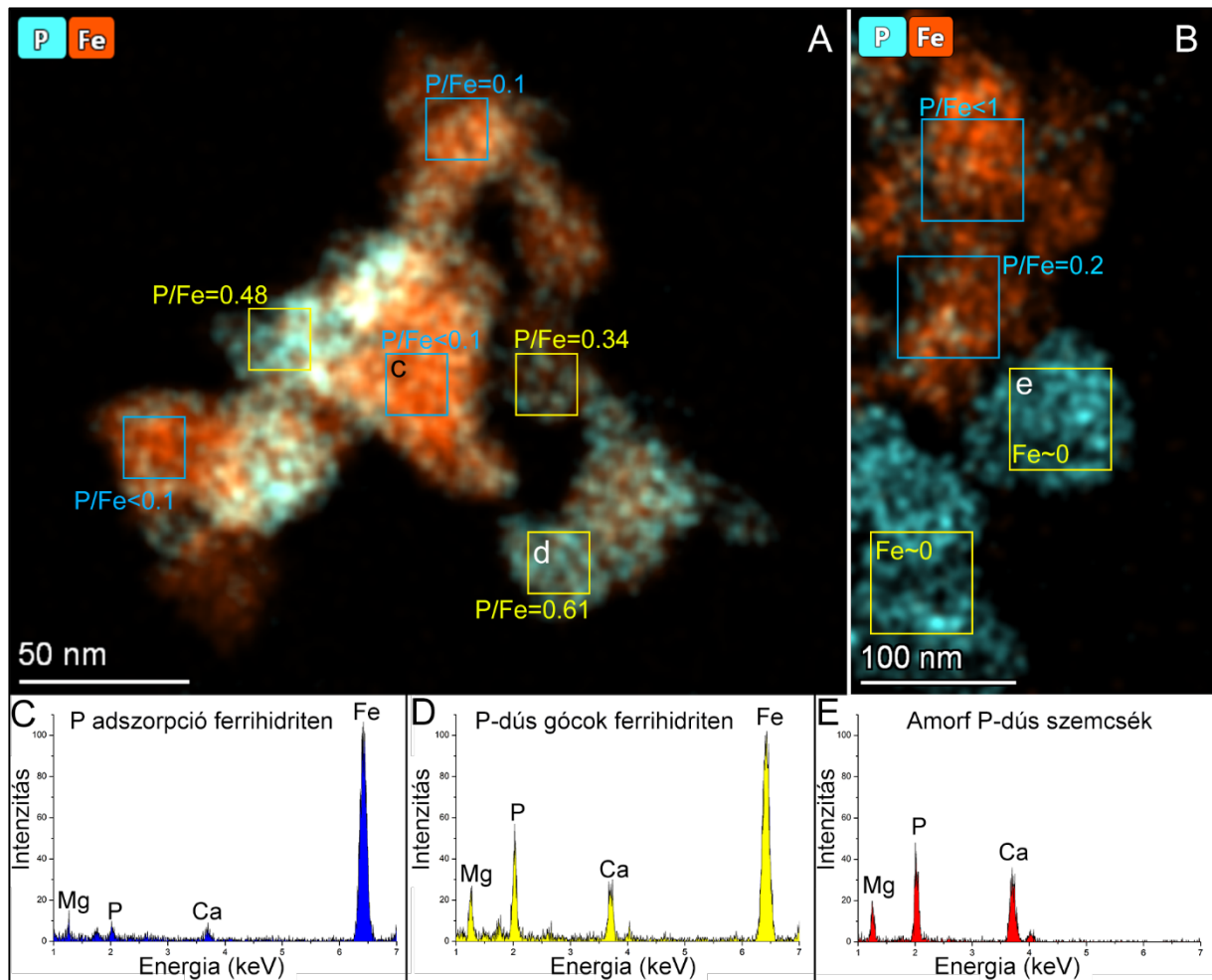
18. ábra: Fe(II)-oldatból szintetizált goethitkristály HRTEM felvétele (A), a hozzá tartozó SAED felvétel (B) és röntgendiffrakciós értékelés (C).

5.1.2 Vas-oxidok foszfor adszorpciója

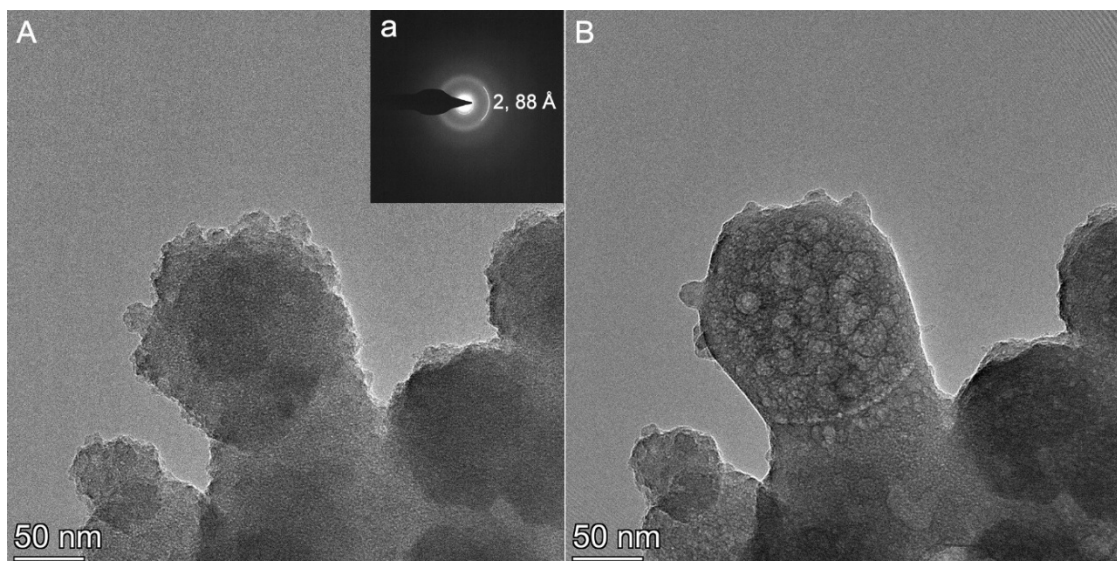
5.1.2.1 Ferrihidrit

A ferrihidrit foszfor adszorpcióját vizsgáló kísérlet során mértem az oldat P-tartalmát ICP-vel kezdetben és a kísérlet végén is. A mért P-koncentrációk különbsége alapján az adszorpció eredménye: 3,74 mg foszfor 1 g szárított ferrihidriten, azaz 161 mg/g P/Fe (amennyiben a ferrihidrit formuláját $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -nak vesszük) vagy 0,29 C_P/C_{Fe} .

A termék STEM-EDS elemzése alapján különböző foszfortartalmú részecskék észlelhetők: ferrihidrit, melyen kis mennyiségű adszorbeált P mérhető, valamint ferrihidrit, melyen a P mennyisége nagy (**19. ábra**). Az érthetőség kedvéért a két csoportot rendre adszorbeált P és foszfordús csomók néven kezeltem (az utóbbi lehet többretegű adszorpció vagy felületi komplex). A ferrihidriten adszorbeált P/Fe arány átlagosan 81 mg/g ($C_P/C_{\text{Fe}} = 0,14$), a $C_{\text{Mg}}/C_{\text{Ca}}$ arány $1,05 \pm 0,42$ (habár a teljes jel olyan kicsi, hogy ez pontatlan). A foszfordús csomókban a P/Fe arány változó és 400 mg/g értéket is elérhet ($C_P/C_{\text{Fe}} = 0,55$), ebben az esetben a $C_{\text{Mg}}/C_{\text{Ca}}$ arány közel állandó $0,81 \pm 0,08$ (a két csoport elkülönítése nem éles határ mentén történt, azonban az Mg/Ca arányok különbségei indokolják, **1. függelék**). Két hét elteltével megjelentek a ferrihidrit szemcsék mellett amorf, foszfordús szemcsék, melyek Fe-tartalma az EDS kimutatási határa alatt volt. A nagy P/Fe arányú göcök szinte el is tűntek, a legnagyobb mért P/Fe arány 120 mg/g volt, átlagosan 52 mg/g ($C_P/C_{\text{Fe}} = 0,09$). Az amorf szemcsék elektronsugár alatt gyorsan bomlottak, 130–200 pA képernyőáram mellett (**20. ábra**). Összetételüket tekintve az amorf szemcséket 0,48 $C_{\text{Mg}}/C_{\text{Ca}}$ arány jellemezte, valamint $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{P}$ arányuk átlagosan 1,35 volt, ami közel az oktakalcium-foszfátra jellemző érték. A rézgriden tárolt (száraz) mintát egy év elteltével újra ellenőrizve változás nem volt kimutatható, az amorf kalcium-magnézium-foszfát szemcsék továbbra is megmaradtak.



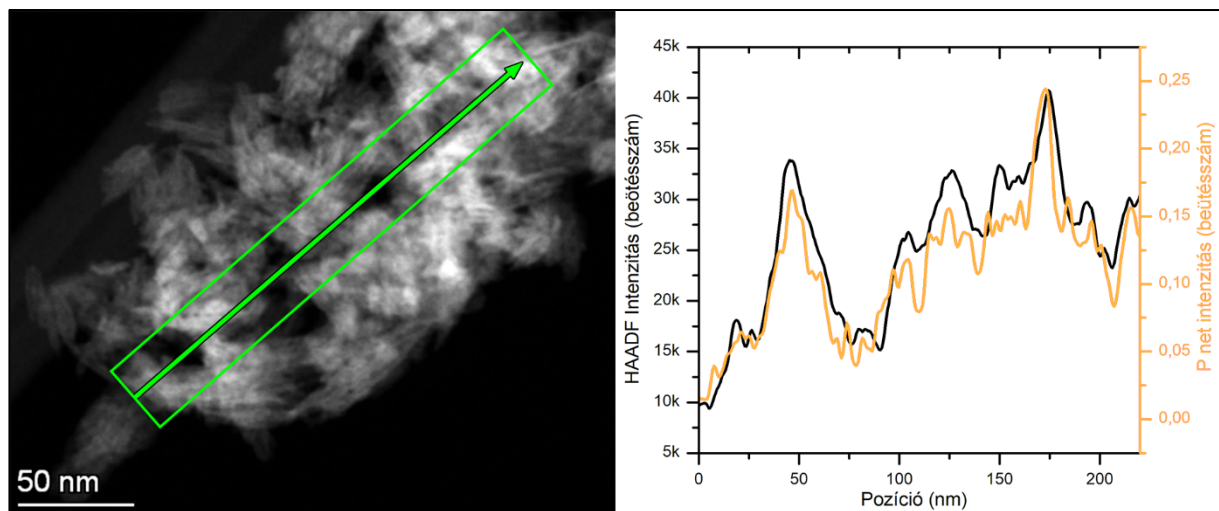
19. ábra: Ferrihidrit P adszorpciója eredményeként (A) két termék észlelhető: ferrihidriten adszorbeált, homogén foszfor (kék négyzetek, C), valamint magas P-tartalmú göcök (sárga négyzetek, D). Két hét elteltével (B) a göcök már Fe-mentesen található a ferrihidrit mellett, amorf P-szemcsék formájában, melyek (Ca+Mg)/P aránya átlagosan 1,4 (E).



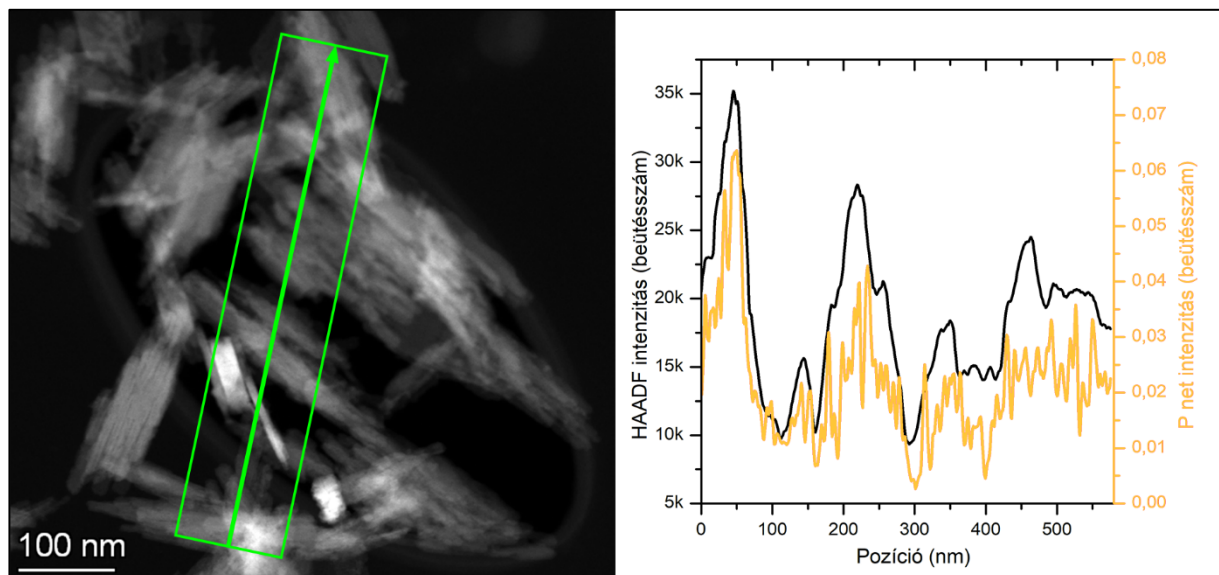
20. ábra: A keletkező amorf foszfátszemcsék sugársérülése 200 pA mért képernyőáramú felvételeken a diffrakciós felvétel készítése előtt (A: HRTEM, a: SAED), illetve után (B) (egymás utáni két 1s expozíciós idővel, 1 frame gyűjtésével készült felvétel).

5.1.2.2 Goethit és lepidokrokit

STEM-EDS analízis alapján a goethiten és lepidokrokiton a foszfor adszorpció homogén volt (goethit $C_P/C_{Fe} = 0,04$, lepidokrokit $C_P/C_{Fe} = 0,01$), ezt a vonalmenti intenzitásprofilok mutatják jellemzően, amelyek a P intenzitása a HAADF jel intenzitásával párhuzamosan változik (21. ábra és 22. ábra). A STEM-EDS elem térképek alapján az átlagos P/Fe arány hibahatáron belül megegyezik az ICP-OS-sel mért értékkel. A kapott P/Fe értékeket az 5. táblázat mutatja.



21. ábra: A P adszorpciója goethiten a STEM-EDS elem térkép alapján homogén. Vonalmenti intenzitásprofil mutatja, hogy a P-koncentráció egyenesen arányos a mintavastagsággal.



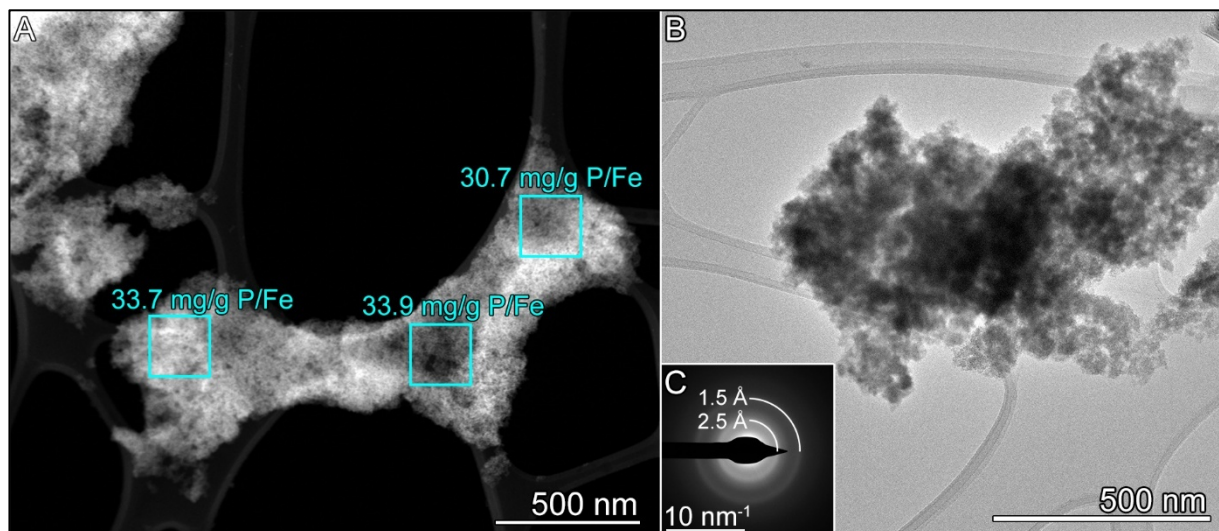
22. ábra: A P adszorpciója lepidokrokiton STEM-EDS elem térkép alapján homogén. Vonalmenti intenzitásprofil mutatja, hogy a P-koncentráció egyenesen arányos a mintavastagsággal.

5. táblázat: A különböző vas-oxidok foszfor adszorpciós kísérleteinek STEM-EDS-sel és ICP-OS-sel mért P mennyiségéből számított átlagos P adszorpciók. A ferrihidritre két érték jellemző, a kisebb P/Fe arány a homogén eloszlású, adszorbeált P-re vonatkozik, a nagyobb a P-gazdag, amorf csomókra):

	Ferrihidrit P/Fe		Goethit P/Fe		Lepidokrokrit P/Fe	
	tömegarány	mólarány	tömegarány	mólarány	tömegarány	mólarány
STEM-EDS	81 ± 54 305 ± 116	0,15 ± 0,10 0,55 ± 0,12	23±7.8	0,042 ± 0,013	7.4±1.3	0,013 ± 0,002
ICP-OS	161	0,29	17.3	0,031	5.9	0,011

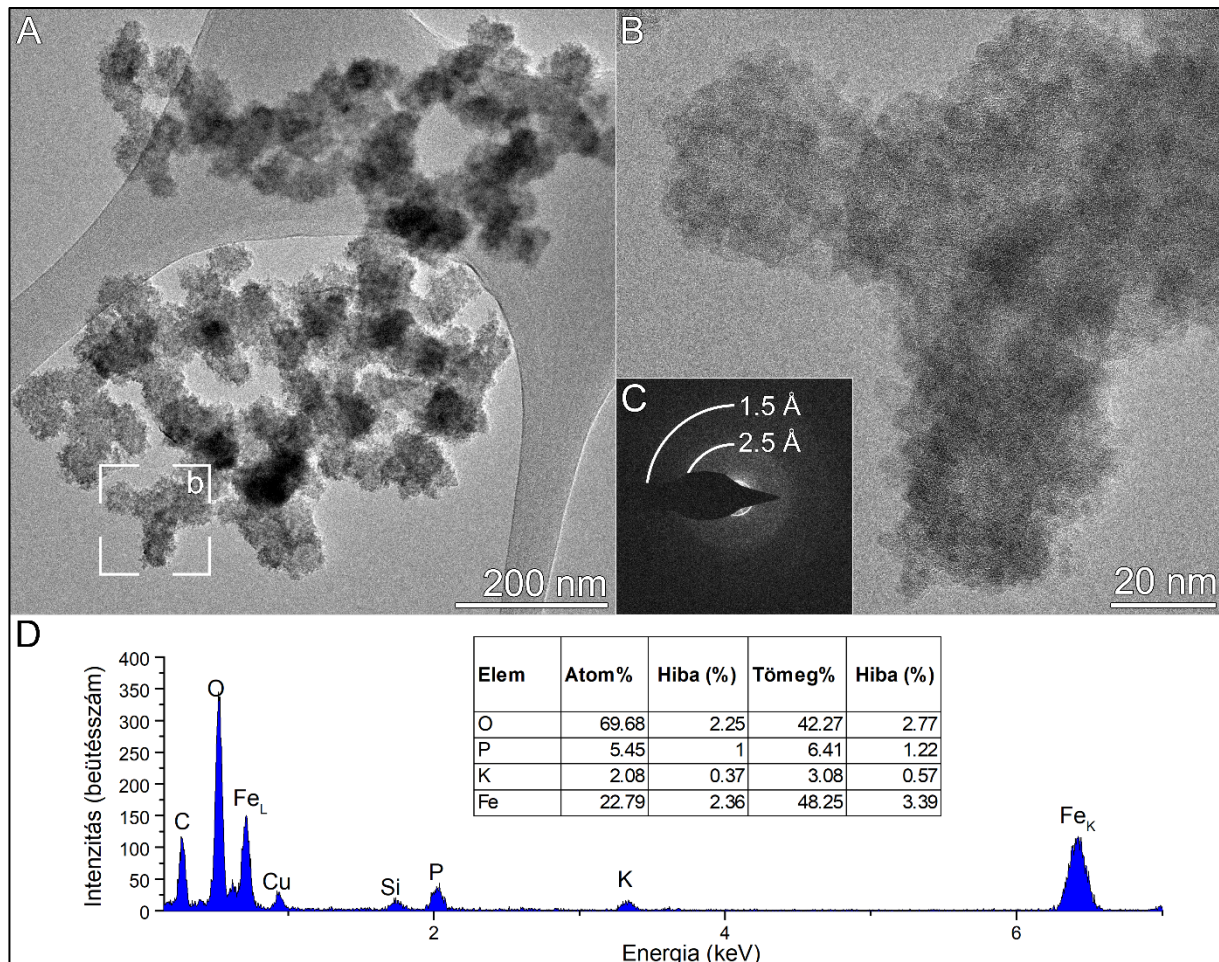
5.1.3 Vas-oxidok és foszfor koprecipitáció

A ferrihidrit szintézisét foszfortartalmú oldatban végezve a keletkezett ferrihidrit szemcséken mért P/Fe arány STEM-EDS alapján homogén volt, átlagosan 36 mg/g ($C_P/C_{Fe}=0,065$). A ferrihidrit szemcsék a foszfor nélkül szintetizálthoz hasonlóan képeztek agglomerációkat (a 4.1.1 fejezetben leírtak szerint), de az egyes ferrihidrit gömbök jobban kivehetők a nagyobb halmazban (**23. ábra**).

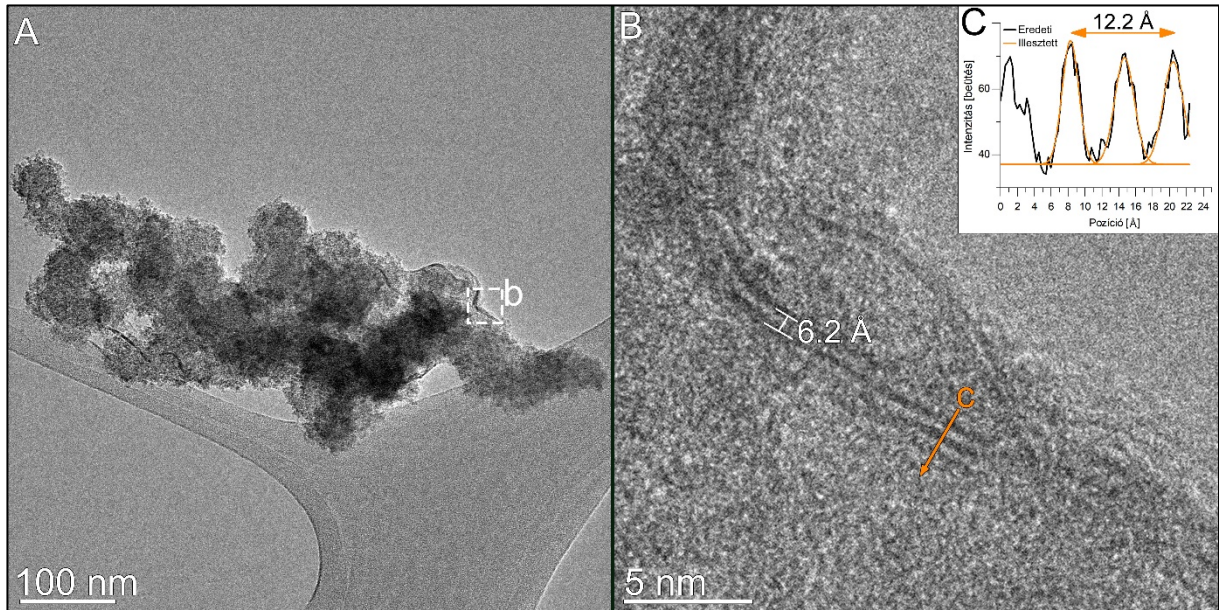


23. ábra: Foszfor jelenlétében szintetizált ferrihidrit STEM-HAADF felvétele (A), rajta jelölve a bekeretezett területek P/Fe tömegaránya mg/g-ban megadva, STEM-EDS mérések alapján. Tipikus TEM felvétel (B), melyen jól kivehetők a ferrihidrit csomók. A B felvételen látható agglomerációról készült SAED felvétel (C), rajta jelölve a 2-vonalas ferrihidritre jellemző két gyűrű.

Ezzel ellentétben, ha a goethit és lepidokrokit szintézisét foszfor gazdag oldatban végeztem, azaz koprecipitáció esetében több termék is képződött. A mintákban nagy mennyiségben voltak jelen amorf, 30–50 nm átmérőjű, gömbszerű morfológiájú szemcsék, melyek gyöngysorszerűen kapcsolódtak egymáshoz (**24. ábra**). Az ezekről készült SAED felvételek és nagy nagyítású képek kiértékelése alapján ferrihidritként azonosíthatók. A goethit koprecipitáció során keletkezett ferrihidrit szemcséken mért P/Fe mennyisége 138 ± 19 mg/g ($C_P/C_{Fe} = 0,25 \pm 0,03$). A ferrihidrit szemcséken gyakran figyelhetők meg ~50 nm hosszú, szálak szerkezetek (**25. ábra**). Nagy nagyítású felvételekről kiderül, hogy 3–5 kristályos réteg építi fel őket, és a lapok távolsága megközelítőleg 6–6,2 Å. Ez a lepidokrokit (020) síkjainak távolságával egyezik meg. Ez a periodicitás diffrakciós felvételeken nem jelent meg, és a szemcsék az elektronsugár alatt igen instabilak. P-tartalmuk alapján kimutathatóan nem különböznek a környező ferrihidrit szemcséktől.



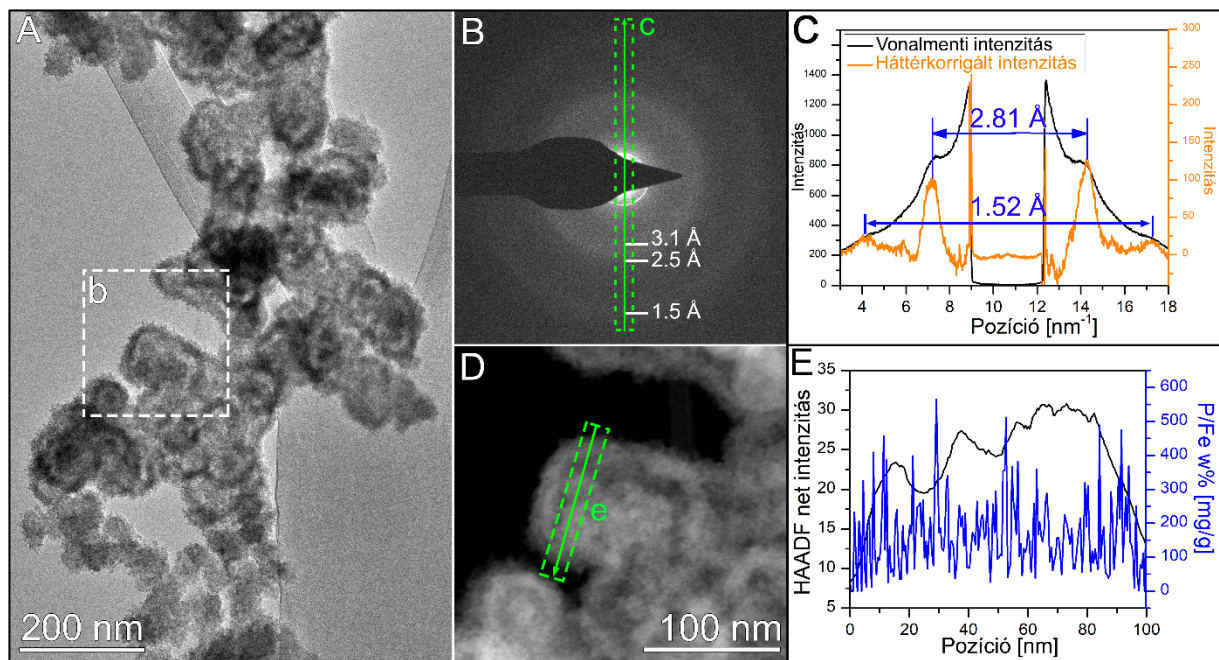
24. ábra: Goethit szintézis P-dús oldatból esetén. Termékként gömbszerű morfológiájú szemcsék keletkeztek. TEM felvételen (A) látható, hogy a ~20 nm átmérőjű szemcsék gyöngysorszerűen tapadnak egymáshoz. Nagy nagyítású felvételen (B) és az erről készült SAED felvétel (C) értékelésén látszik, hogy a gömbök ferrihidritként azonosíthatók. A terület TEM-EDS spektrumáról (D) a megkötött P mennyisége olvasható le.



25. ábra: Goethit szintézis P-dús oldatból. Termékként keletkezett gyöngysoron (A) 30–50 nm hosszú szálak figyelhetők meg, melyek nagy nagyítású felvételén (B) rövidtávú rendezettség figyelhető meg, melyet értékelve (C) látható, hogy a szálakat 3–5 rétegből álló, 6,0–6,2 Å távolságú lapok alkotják.

Az amorf gömbök mellett a mintában még találhatóak 50–70 nm átmérőjű, „tál” vagy „lyukas gömb” alakú szemcsék (a széleken a vastagság jelentősen nagyobb, mint a közepükön)

26. ábra. A szemcsék P-tartalma kisebb, mint a fent leírt amorf szemcséké, a P/Fe arány 102 ± 9 mg/g ($C_P/C_{Fe} = 0,18 \pm 0,01$). STEM-EDS elemzés alapján a P nem homogén, a vastagsággal fordított arányban nő. Ez a lyukas gömb esetén értelmezhető felületi adszorpcióval (**26. ábra D-E**). A lyukas gömbökről készült SAED felvételen vastag, diffúz gyűrű figyelhető meg 2,5–3,1 Å között, valamint egy halványabb, diffúz gyűrű 1,5 Å-nél. A SAED felvétel vonalmenti intenzitásfüggvényének értékelésén látszik, hogy a legnagyobb intenzitás 2,81 Å-nek felel meg, de a csúcskiszélesedés alapján két vagy több csúcs átlapolását láthatjuk, ami a vas-oxidok közül a lepidokrokitra a legjellemzőbb. A kisebb intenzitásmaximumra pedig 1,51 Å mérhető. Ezen értékek alapján az anyag még ferrihidritként írható le, melynek felületén foszfát adszorbeálódott (**26. ábra B-C**).

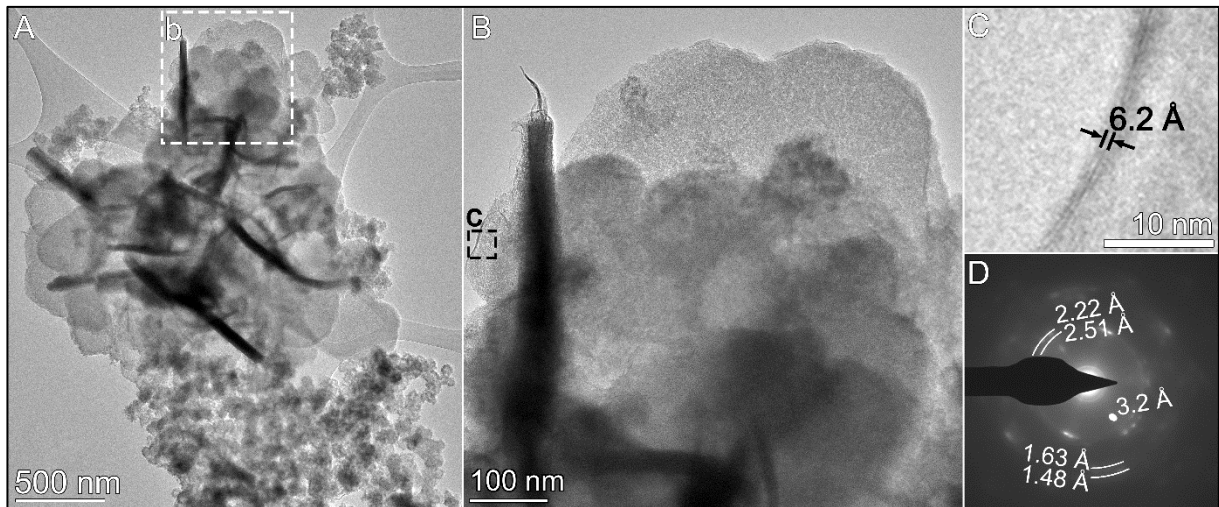


26. ábra: Goethit szintézis P-dús oldatból. Termékként keletkezett „pizza vagy lyukas gömb” morfológiájú szemcsék TEM felvétele (A), az itt b) jelölésű területről készült SAED felvételen (B) széles, diffúz gyűrű látható 2,5–3,1 Å között. A (B) felvétel vonalmenti intenzitásfüggvény-értékelése a (C) ábrán látható, mely alapján az intenzitás maximuma 2,81 Å. A csúcs szélesedés alapján azonban két vagy több csúcs átlapolását láthatjuk, és a kisebb intenzitások periódusára 1,51 Å mérhető. A STEM-EDS felvétel (D) alapján a különböző szemcsék P-tartalma homogén, de az egyes szemcséken belül a P/Fe arány értékelése (E) alapján ez a vastagsággal fordítottan nő.

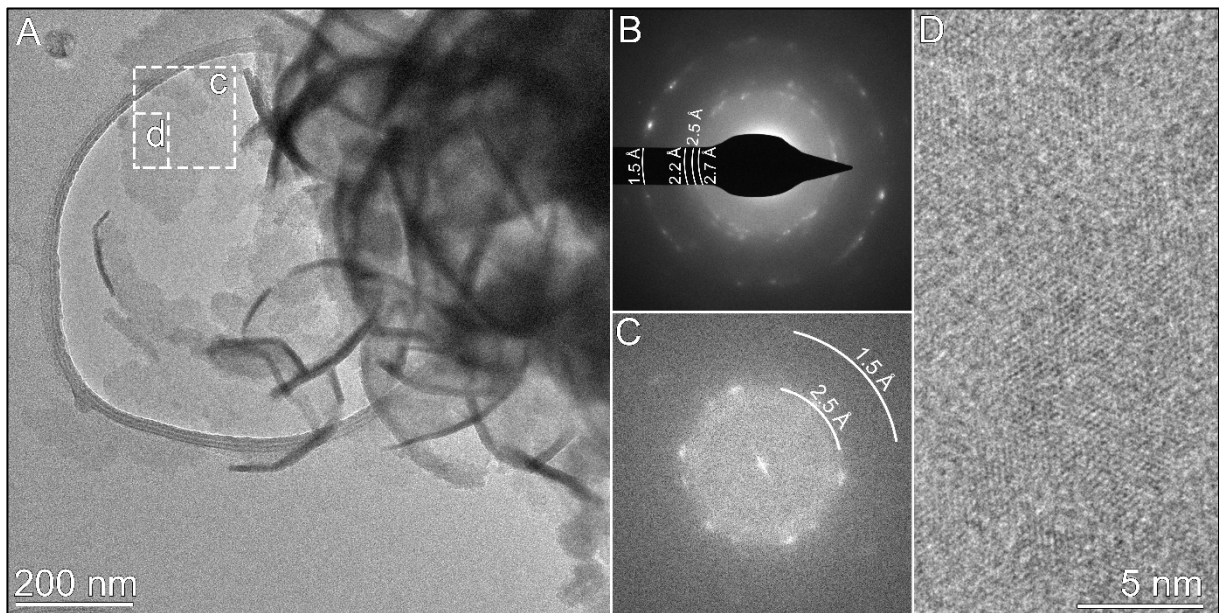
Az amorf szemcsék mellett megjelentek 0,5–1 μm mérettartományba eső, levél alakú, lapos részecskék is (**27. ábra** és **28. ábra**). Ezek nagyobb halomba rendeződve fordultak elő, a griden gyakran lapjaikon, néha élükön fekvve. Az élekről készült nagyfelbontású felvételeken (**27. ábra**) látszik, hogy 3–5 lapból állnak, és a lapok távolsága megközelítőleg 6,2 Å. Ez megegyezik a 25. ábrán látható ’szálakkal’. A morfológia és a lapok távolsága alapján ez lepidokrokiteként lenne azonosítható, de a SAED felvételeken több reflexió is hiányzik. A lapokról készült nagy nagyítású felvételeken látni, hogy lehet amorf (**27. ábra**) vagy kristályos is (**28. ábra**). Az utóbbiról készült HRTEM felvétel FFT képén diszkrét reflexiók látszanak 2,5 és 1,5 Å d-értékkel. A lapokon mért foszfor homogénnek tekinthető, P/Fe aránya 46 ± 8 mg/g ($C_P/C_{Fe} = 0,083 \pm 0,014$). Összességében akadályozott kristályosodású lepidokrokiteknek nevezhetők a keletkezett lapos szemcsék.

A lepidokrokit foszforral történő koprecipitációja során is az eddig leírtakhoz hasonló eredményekhez jutottam, habár a 28. ábrán látható morfológiájú szemcsékből látszólag több van ebben a mintában. A **30. ábra** - a koprecipitációs kísérletekről készült röntgenfelvétel – ezt

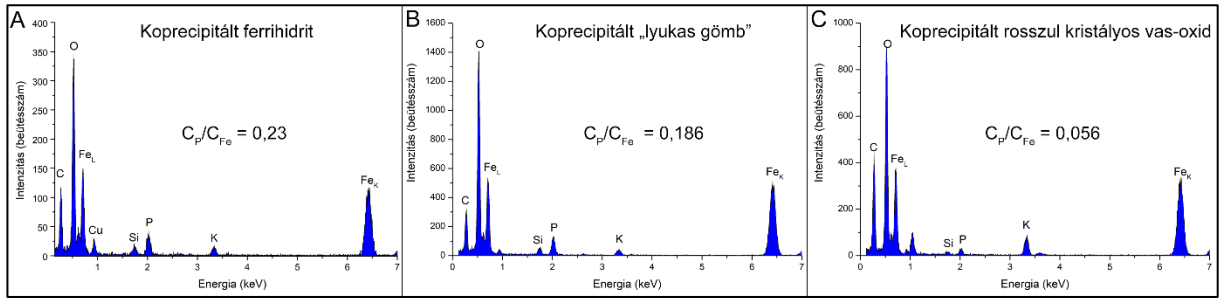
alátámasztja, a kétvonalas ferrihidrit csúcsa szélesedik, „elnyúlik”, egészen a lepidokrokit (210) csúcsáig.



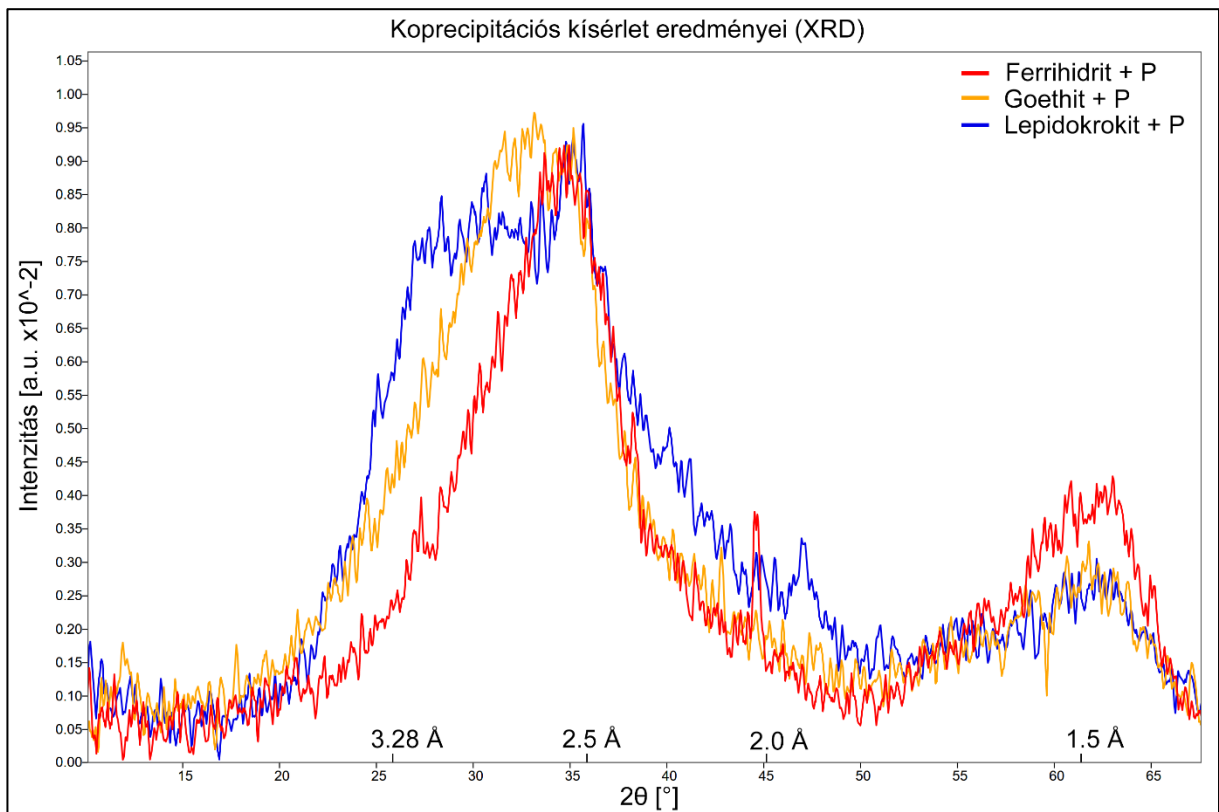
27. ábra: Goethit szintézis P-dús oldatból. Termékként keletkezett, levél alakú szemcsék halmaza (A), amelyen a jelölt (b) területről (B) nagy nagyítású felvételek és (D) SAED felvétel készült. A (B) felvételen látható, hogy a levelek amorf szerkezetűek, és a (c) jelölésű lap HRTEM felvételén (C) látható, hogy 3 réteg építi fel ezt az adott levelet. A rétegek távolsága 6,2 Å.



28. ábra: Goethit szintézis P-dús oldatból. A keletkezett, levél alakú szemcsék halmaza (A), melynek SAED felvétele (B) diszkrét reflexiókat mutat. A (c) jelzésű területről készült HRTEM felvétel FFT értékelésén reflexiókat csak 2,5 és 1,5 Å értékeknél láthatunk (C). Ezen belül a (d) jelölésű terület kiemelésével látható (D), hogy legalább rövidtávú rendezettség megfigyelhető.



29. ábra: A goethit + P koprecipitációs kísérletben eredményeül kapott termékék, ferrihidrit (A), „lyukas gömb” (B) és rosszul kristályos vas-oxid (C) TEM-EDS spektrumai.



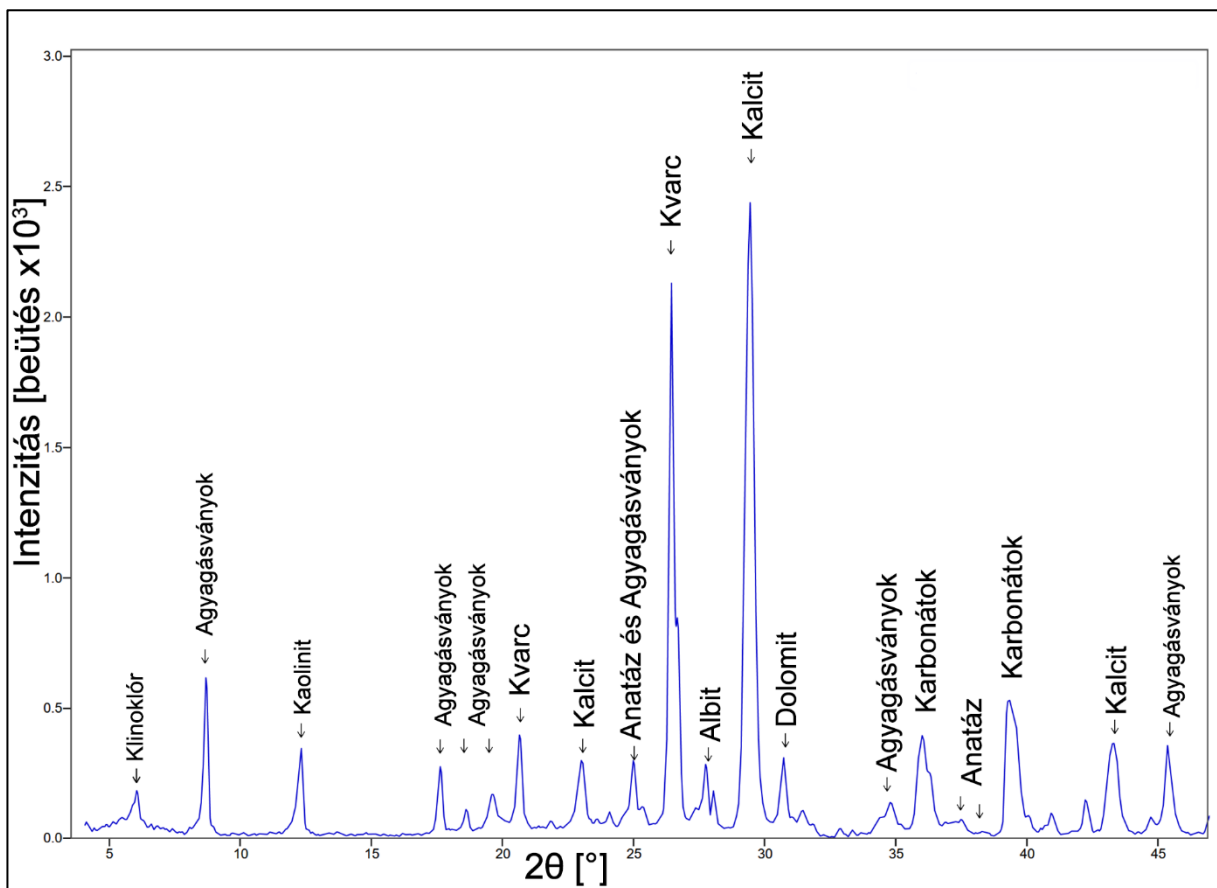
30. ábra: A koprecipitációs kísérletekben kapott szárított porok röntgendiffrakciós felvételei (piros=ferrihidrit, sárga=goethit, kék=lepidokrokit). Látható, hogy a ferrihidrit (100) (2,5 Å) csúcsa kiszélesedik, 3,28–2,0 Å-ig. Ezek a határok a lepidokrokit (210) és (311) csúcsainak felelhetnek meg.

Kísérlet típus	Rövid leírás	Eredmény
Szintézis	2-vonalas ferrihidrit	amorf 2-vonalas ferrihidrit aggregátumok
	goethit	orsó alakú goethit kristályok
	lepidokrokit	léc alakú lepidokrokit kristályok
Érlés	Ferrihidrit Balatonvízben 3 óra	több mikrométer nagyságú, amorf ferrihidrit aggregátumok
		amorf ferrihidrit aggregátumok
	levegőn szárított ferrihidrit, 1 év után	100 nm hosszú 3-5 nm széles vas-oxid kristályos szálak (hematit)
		hematit goethit
Adszorpció	2-vonalas ferrihidrit + P	ferrihidrit + inhomogén P ads
	ferrihidrit + P 2 hét elteltével	ferrihidrit + P ads amorf Ca-Mg-foszfát szemcsék
	goethit + P	homogén P ads. goethit kristályokon
	lepidokrokit + P	homogén P ads. lepidokrokit kristályokon
Koprecipitáció		ferrihidrit szemcsék
		ferrihidrit szemcsék + rendezett rövid szálak
		lyukas, gömb-szerű amorf vas-oxid szemcsék
		lapos, levél alakú szemcsék (rosszul kristályos lepidokrokit)

5.1.4 Vas-oxidok tavi üledékekben

5.1.4.1 Balaton

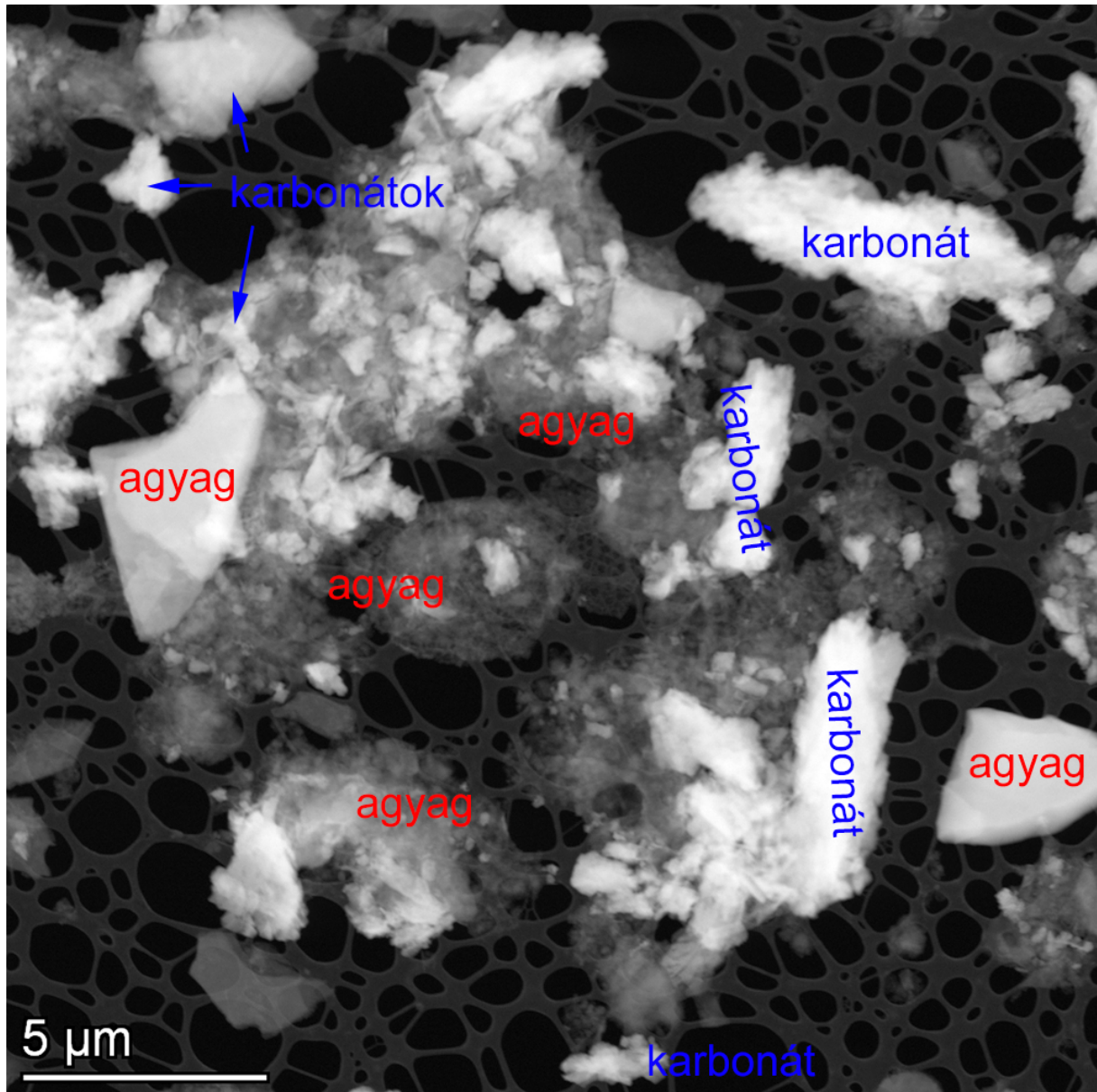
A Balaton üledékének röntgendiffrakciós analízise alapján a vas-oxidok jelenléte nem észlelhető. A **31. ábra** a keszthelyi üledék felső 10 cm-e 70 μm -nél kisebb frakciójának röntgendiffrakciós felvételét mutatja, amelyen látszik, hogy az üledéket főképp karbonátásványok (kalcit és dolomit) és szilikátok alkotják. Sem vas-oxidok, sem foszfátásványok nem mutathatók ki ezzel a technikával. Észlelhető azonban titán-dioxidok jelenléte (anatáz), mely annyiból érdekes lehet, hogy ez egy természetes fotokatalizátor, például ferrihidrit-hematit fázisátalakulást is elősegíti (Yan et al., 2025). A felvételen továbbá 20° és 30° között alapvonal-emelkedést is megfigyelhetünk, ami a nanoméretű ásványok jelenlétére utal.



31. ábra: Keszthelyi üledék felső 10 cm-e 71 μm -nél kisebb frakciójának röntgendiffrakciós felvétele. Jelölve rajta a fő üledékalkotók csúcsai.

Az üledék elektronmikroszkópos analízise, mind SEM és TEM (**32. ábra**) kis nagyítású felvételei is hasonló eredményekhez vezetnek. A minta fő alkotó elemei a változatos méretű és morfológiájú karbonát- és szilikátásványok. Ezek mellett viszont látszanak már kis méretű, 10–

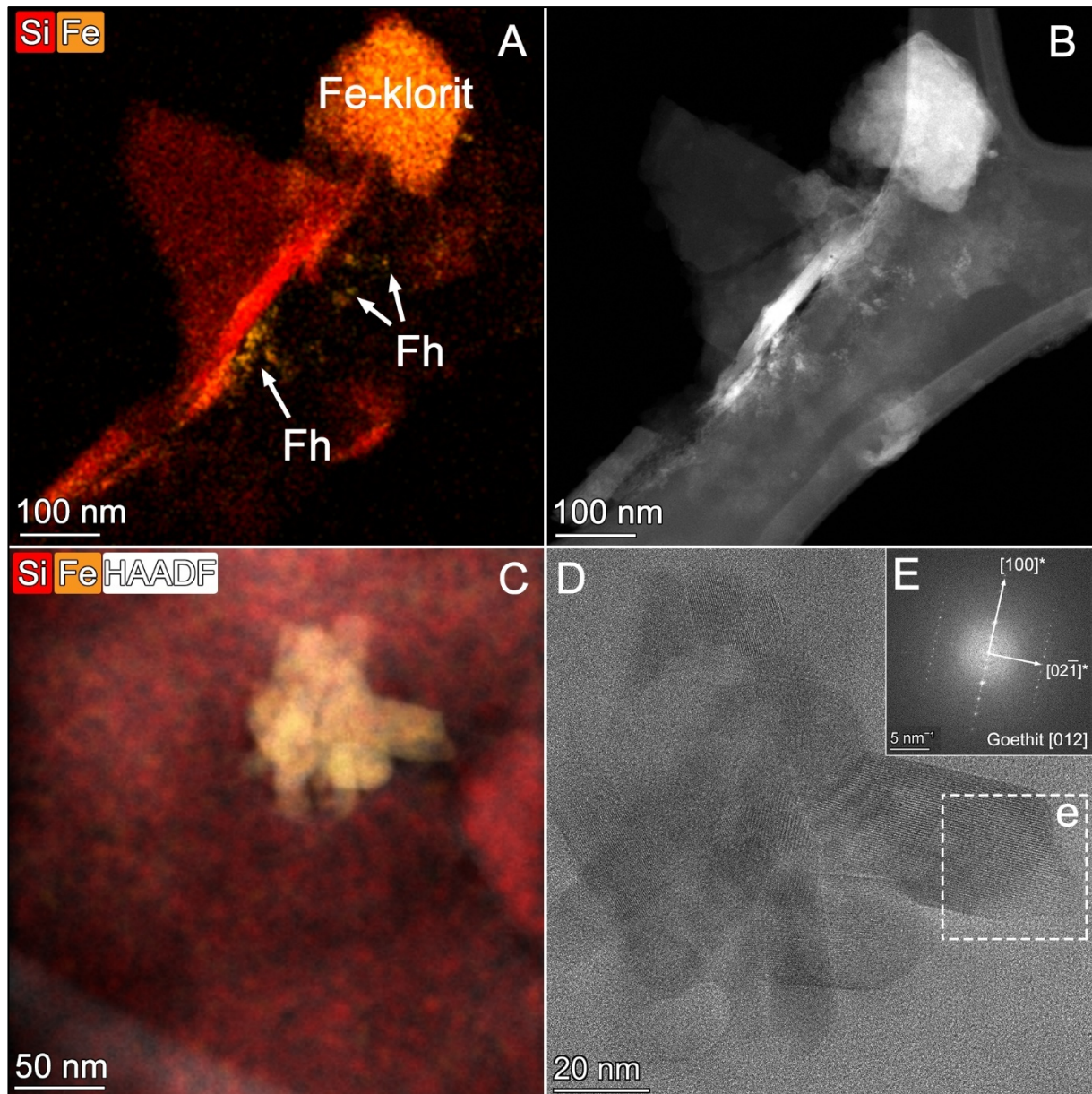
100 nm átmérőjű szemcsék is. Az ilyen részecskék STEM-EDS elemzésével vas-oxidok már találhatóak a Balaton üledékében, habár így is elszórtan, kis mennyiségben.



32. ábra: Tipikus balatoni üledék (Zánka) kis nagyítású STEM-HAADF felvétele. A felvételen látható csipkés felület a mintahordozó amorf szénhártya, amelyen különböző rétegszilikátok, agyagásványok és változatos méretű karbonátásványok láthatók.

A Balaton üledékében található vas-oxidok többsége goethit, de ferrihidrit szemcsék is előfordulnak (**33. ábra**). Érdeemes megemlíteni, hogy ezen vas-oxidok mindig szilikátokra tapadva, és általában agyagásványokon fordulnak elő a mintában. Ez felveti annak a lehetőségét, hogy az egyes szilikátok elősegíthetik a vas-oxidok nukleációját, hasonlóan, mint ahogy indukálják a karbonátok kiválását (Molnár et al., 2021, 2023). Ismeretes, hogy a rétegszilikátok meg tudják kötni a Fe(II)-ionokat (Bhattacharyya, 2008; Jia et al., 2025), ez pre-nukleációs klaszterek képződéséhez vezethet. A Balatonban mérhető pH-n azonban mind a

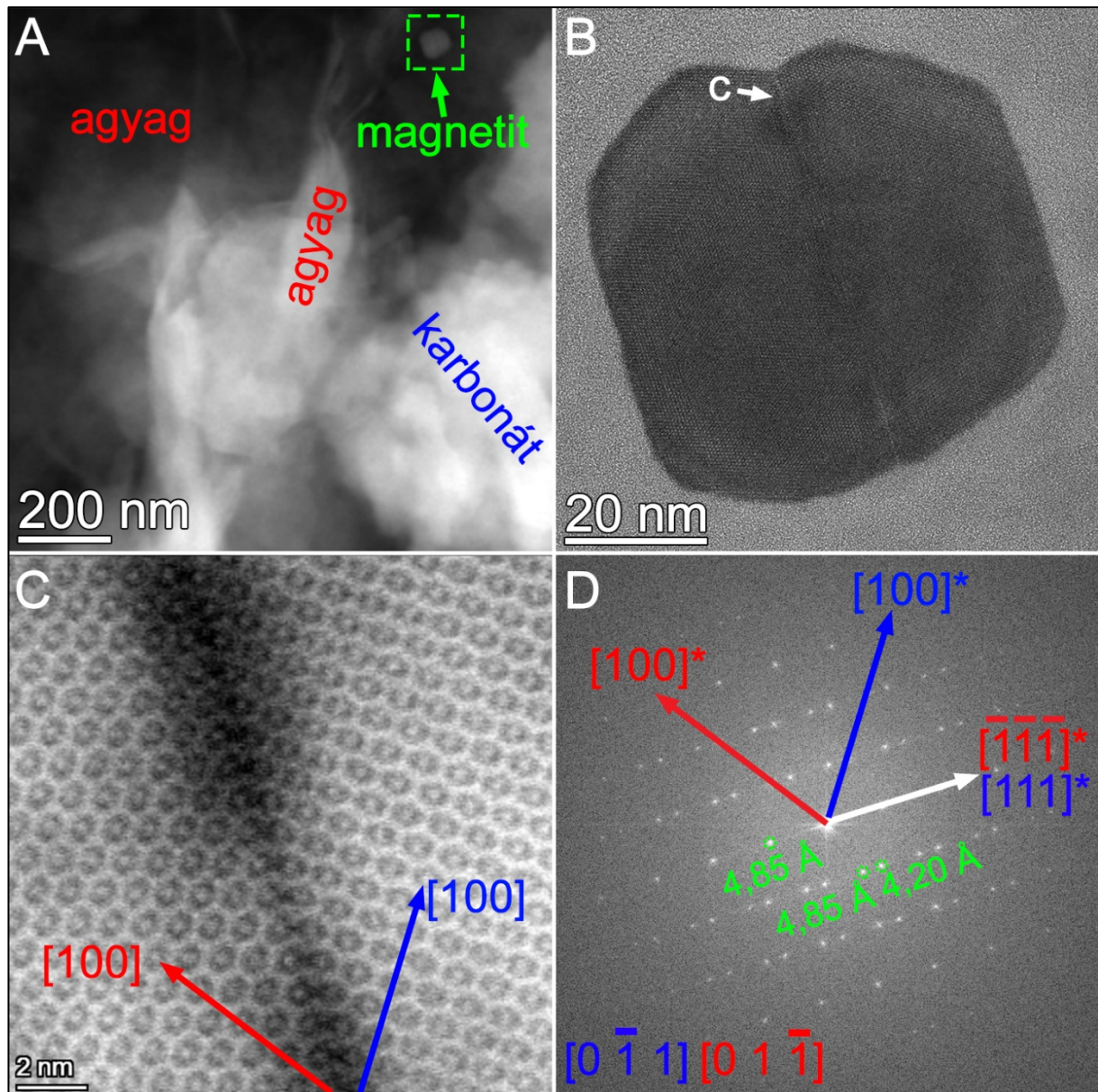
ferrihidrit, mind a felsorolt agyagásványok felületi töltöttsége negatív, így ezek aggregációját gátolt, viszont a Fe(II) adszorpciója elősegítheti a goethit képződést hematittal szemben (Meng et al., 2022; Saleh & Jones, 1984; Schwertmann et al., 2000; Wei et al., 2011).



33. ábra: Balatoni üledék vas-oxid ásványai. STEM-EDS elem térkép kompozíció (A) (piros=Si, barna=Fe), melyen feltételezhetően ferrihidrit szemcsék (Fh) azonosíthatók, agyagásványon és Fe-klorit mellett; STEM-HAADF felvétel (B) az A képről; STEM-EDS elem térkép kompozíció goethit szemcséről (C), szilikátásványon; a goethit szemcsék HRTEM felvétele (D) és FFT képe (E) a bejelölt (e) területről, jelezve a goethit [012] orientációra jellemző reflexiókat.

A ferrihidrit és goethit mellett még magnetit szemcsék is találhatóak a balatoni üledékekben (34. ábra), melyek morfológiájuk és méretük alapján magnetoszóma maradványok lehetnek (Pósfai & Arató, 2000). Az eddigi vas-oxidokhoz képest a magnetitszemcsék gyakran nem

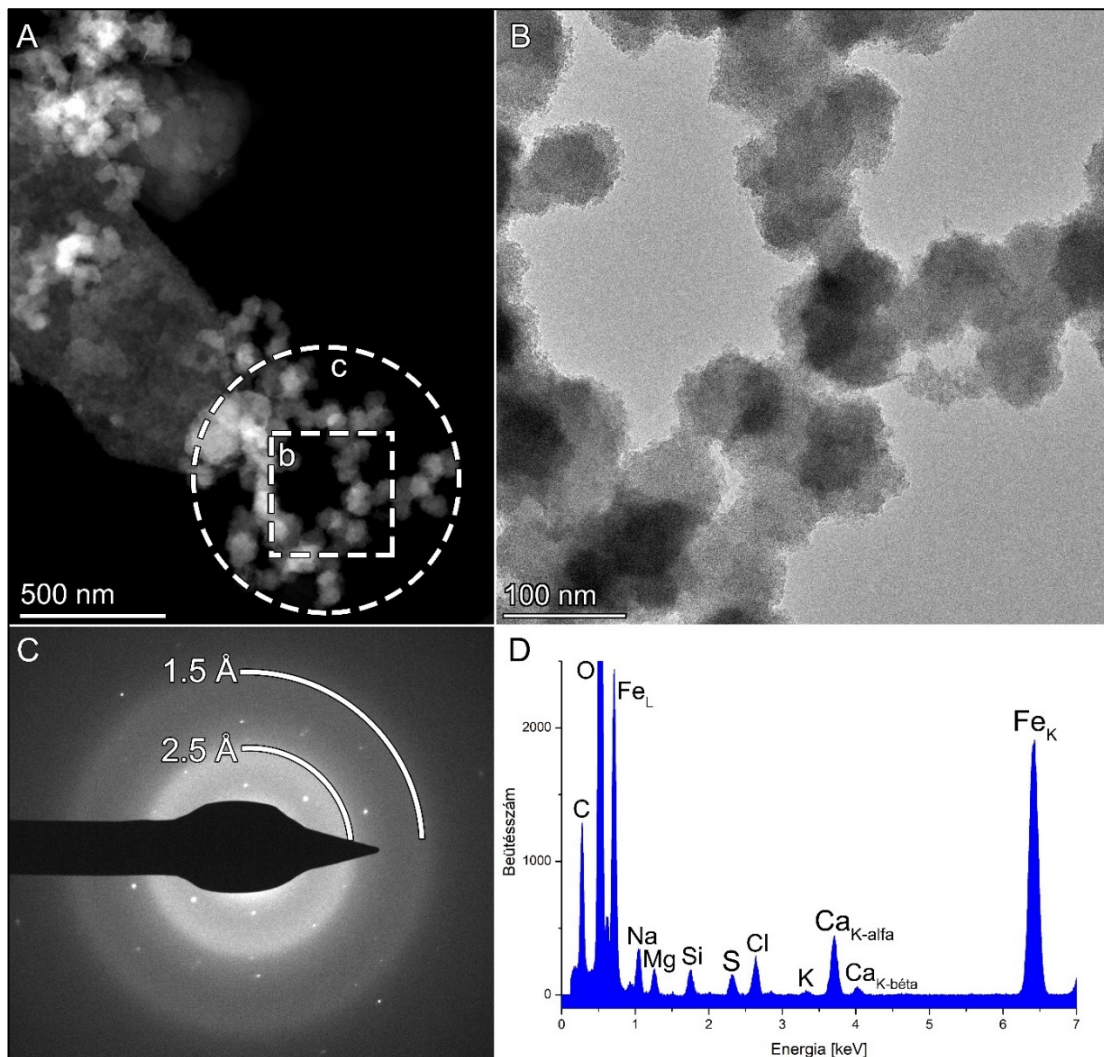
szilikátokhoz kapcsolódva fordultak elő. A vas a balatoni üledékben nagymértékben (valószínűleg a legnagyobb mennyiségben) Fe-szilikátok formájában fordul elő a TEM méréseim alapján, erre példa látható a 33.A ábrán is.



34. ábra: Magnetit a Balaton üledékében. STEM-HAADF felvétel (A), jelölve rajta a agyagásványok, karbonátásványok és magnetitszemcse; a magnetitszemcse HRTEM felvétele (B); a B felvételen jelölt *c* területéről készült 25 nagyfelbontású STEM-HAADF felvétel integrált képén (C) (képek elmozdulását szoftveresen korigáló integrált, „*drift-corrected, frame-integrated*” DCFI kép) látható a szemcse (111) ikerhatára; és a C terület FFT képe (D), piros a magnetit ikerhatártól balra eső terület diffrakciója és késsel jelölve a jobb oldalhoz tartozó diffrakció.

5.1.4.2 Kis-Balaton

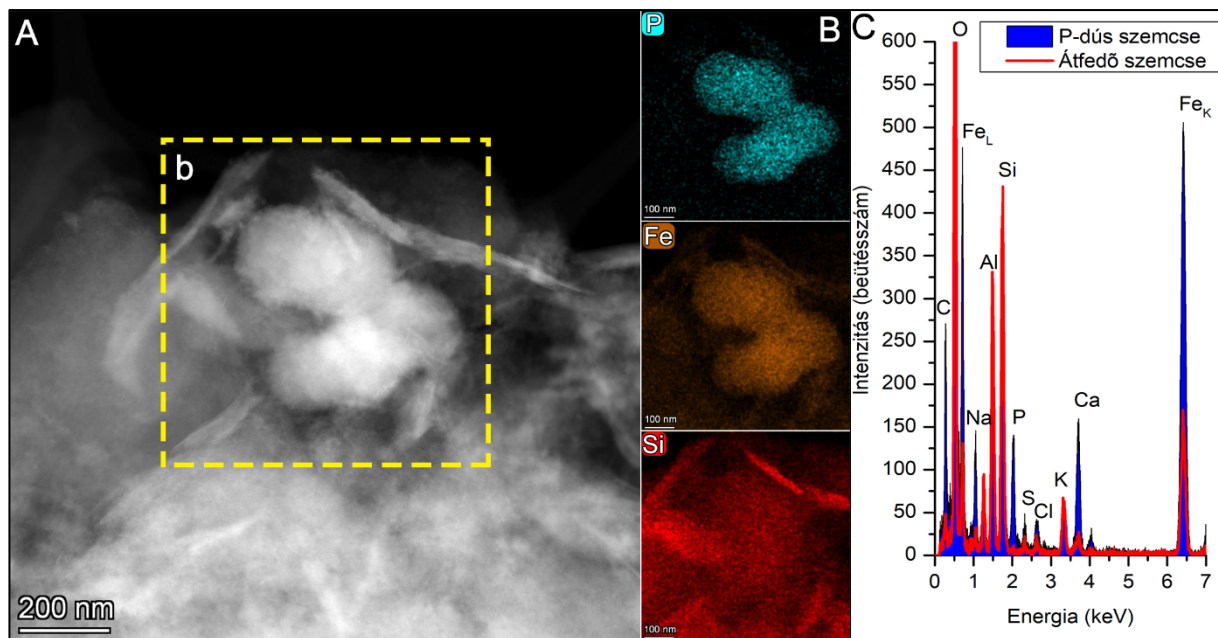
A Kis-Balaton üledékében a mintavételtől számított második napon vörös színű réteg jelenlétét tapasztaltam a mintatartó polietilén palack alján. Az üledékminta légmentesen volt lezárva, hűtőben tárolva, üleptetés céljából. A minta alján kivált vagy kiülededett vörös csapadékból pipettával mintát vettem, melyet közvetlenül gridre cseppentettem. A maradék, sűrke színű üledék 71 μm -nél kisebb frakciójából is készítettem mintát TEM analízisre. Mindkét minta nagy mennyiségben tartalmazott agyagásványokat, karbonátásványokat és vas-oxidokat.



35. ábra: A Kis-Balaton üledékmintájában található agyagásványok felületét 50–100 nm átmérőjű, gömb alakú szemcsék ékesítik. Az (A) ábrán egy ilyen agyagásvány STEM-HAADF felvétele látható, melynek (b) jelzésű területéről nagyfelbontású TEM felvétel (B) és EDS analízis is készült (D). A (c) jelzésű területről pedig SAED felvétel készült, melynek értékelését a (C) ábra mutatja, a diszkrét reflexiókat az átfedő agyagásvány és szilikátásvány adja. Ezek alapján az amorf gömbök ferrihidritként azonosíthatók, mely egyéb ionokat is tartalmaz (feltehetően adszorbeálva), jelentős ezek közül a kén (Ca-szulfát), mely a foszforral (foszfáttal) versenyez az adszorpcióért.

A vörös színű mintában azonban a vas-oxidok gyakrabban fordulnak elő, kifejezetten az 50–100 nm átmérőjű amorf gömbök. Ezek a gömb alakú szemcsék mindig agyagásványok felületét ékesítve, egymáshoz gyöngysorszerűen csatlakozva találhatóak. Az amorf gömbök STEM-EDS és SAED felvételeinek értékelése alapján ferrihidritként azonosíthatók (**35. ábra**). Az elemtérképek alapján a szemcséken nagy mennyiségben vannak adszorbeálva különböző ionok (Na, Cl, Ca, stb.), ezek közül számunkra legjelentősebb a S (valószínűleg szulfát) és P (valószínűleg foszfát), melyek adszorpciója hasonló és egymással verseng (Cornell & Schwertmann, 2003; Hongshao & Stanforth, 2001). A vashoz viszonyított mennyiségük jellemzően ~50 mg/g kénre és 0–5 mg/g foszforra nézve (~0,09 C_S/C_{Fe} és 0–0,01 C_P/C_{Fe}), a foszfor gyakran kimutatási határ alatti. A mintában azonban előfordulnak foszfordús szemcsék is, melyekben a vashoz viszonyított kéntartalom 10–20 mg/g, míg a foszfor vashoz viszonyított tartalma 30–50 mg/g is lehet (0,015–0,035 C_S/C_{Fe} és 0,05–0,1 C_P/C_{Fe}). A kéntartalom a foszforral fordított irányban változik.

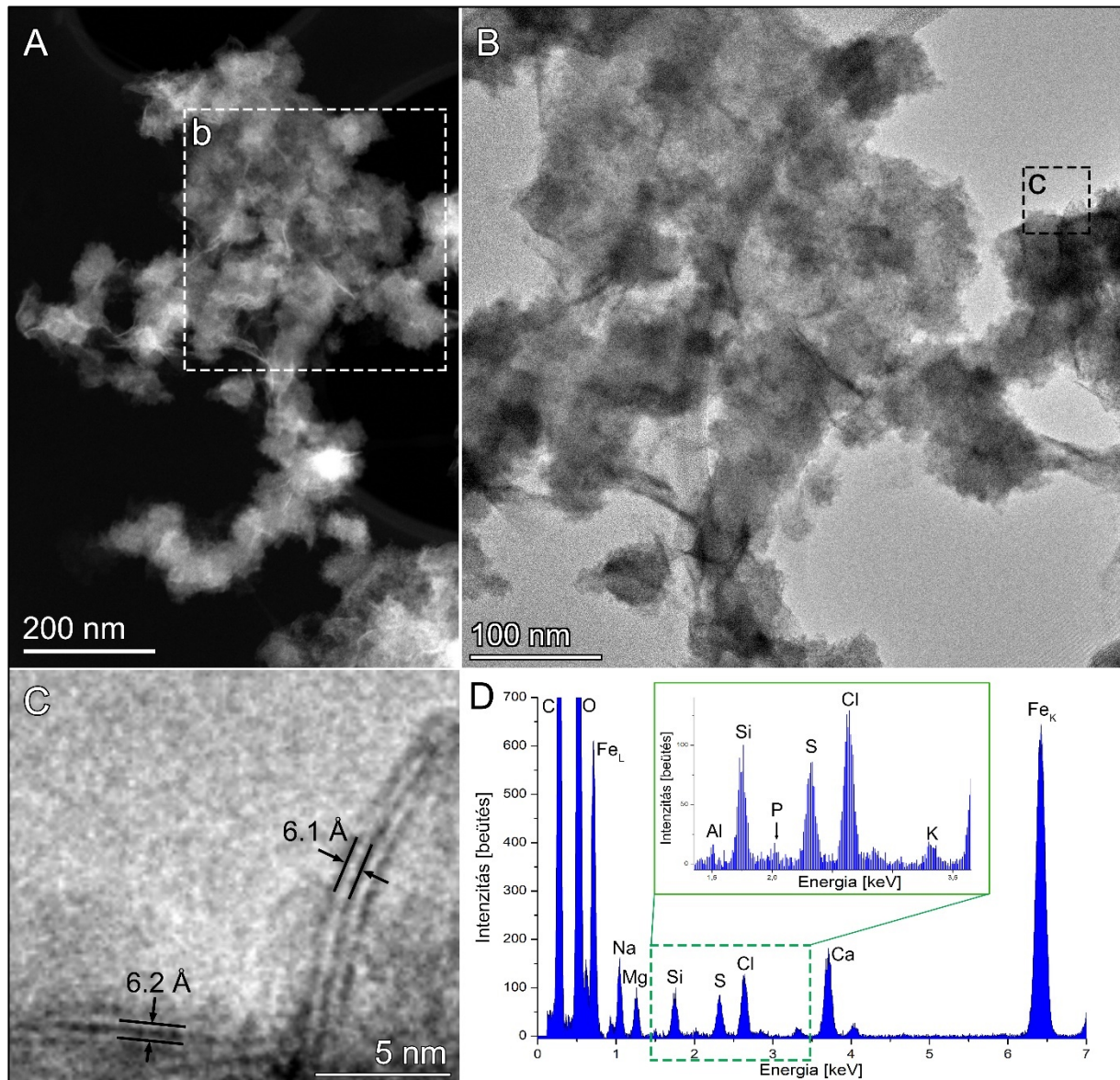
Mindkét kis-balatoni mintában fellelhetők agyagásványok és diatómák felületén 200–250 nm átmérőjű amorf, gömb alakú szemcsék is. Ezekre a szemcsékre nagy foszfor- és kalciumtartalom (vashoz viszonyítva P-tartalma 100–110 mg/g, $C_P/C_{Fe}=0,18$), valamint kimutatási határ alatti kéntartalom jellemző (**36. ábra**).



36. ábra: Amorf, P- és Fe-tartalmú szemcsék a Kis-Balaton üledékéből. A STEM-EDS spektrumon látszik, hogy valószínűleg vas-oxid (ferrihidrit) szemcsék, melyeken adszorbeált kalcium-foszfát van ($C_P/C_{Fe}=0,18$).

A kisméretű ferrihidrit gömbökön gyakran figyelhetők meg közel 100 nm hosszú, szálak szerkezetek (**37. ábra**). A szálakat tartalmazó ferrihidrit gömbökről készült felvételek

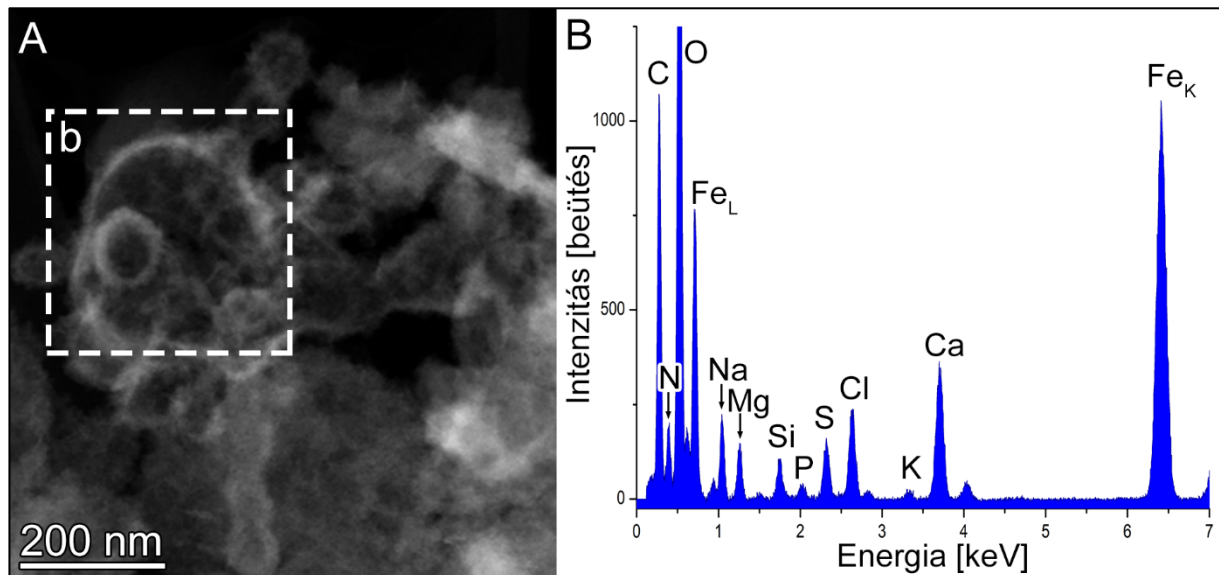
értékelése alapján a szálak 3–5 rétegből épültek fel, és a rétegek távolsága $\sim 6,2$ Å. A szálak a sugáráram alatt gyorsan elmozdulnak és károsodnak, bomlanak is, így orientált, nagy nagyítású felvétel készítése nem sikerült. STEM-EDS mérés alapján összetételük nem tér el jelentősen a szál nélküli ferrihidrit szemcséktől, jelentős mennyiségű kén és kimutatási határ közeli foszfort tartalmaznak.



37. ábra: A kis-balatoni üledékmintában található ferrihidrit szemcséken gyakran figyelhetők meg 100 nm hosszú, szálas szerkezetek. STEM-HAADF felvétel (A), melynek (b) jelölésű területéről TEM és EDS analízis is készült. A TEM felvételen (B) látható (c) jelölésű terület nagy nagyításán (C) a szálak 3 rétegből állnak, a rétegek távolsága közel azonos, 6,1–6,2 Å. Az EDS spektrum (D) szerint a szemcsék összetétele nem tér el jelentősen a 36. ábrán bemutatott szemcséhez képest.

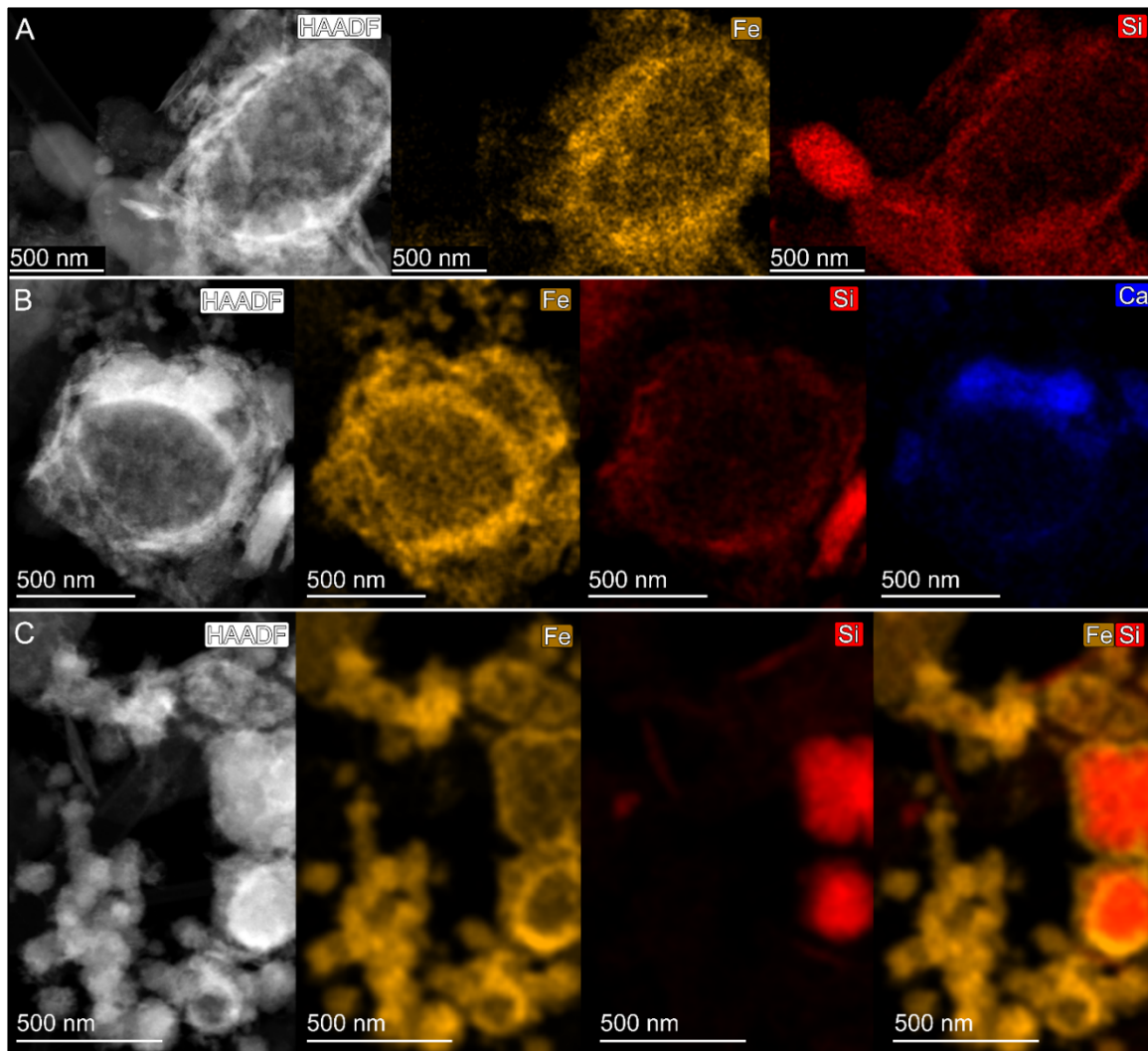
A mintákban ezen kívül még előfordul lyukas szferoid alakú vas(-oxid) szerkezeteket is. Ezeket két csoportra osztottam, az egyikbe az eddig megfigyelt ferrihidritek mérettartományába

eső, lyukas gömb alakú szemcsék tartoznak (**38. ábra**). Ezeken nagyobb adszorbeált iontartalom figyelhető meg, különösen jelentős a kén és foszfor, melyek vashoz viszonyított mennyisége 60 mg/g és 15 mg/g ($C_S/C_{Fe}=0,105$ és $C_P/C_{Fe}=0,027$). Megemlítendő emellett az észlelhető nitrogéntartalom, mely biológiai eredetű szemcsékre utalhat.



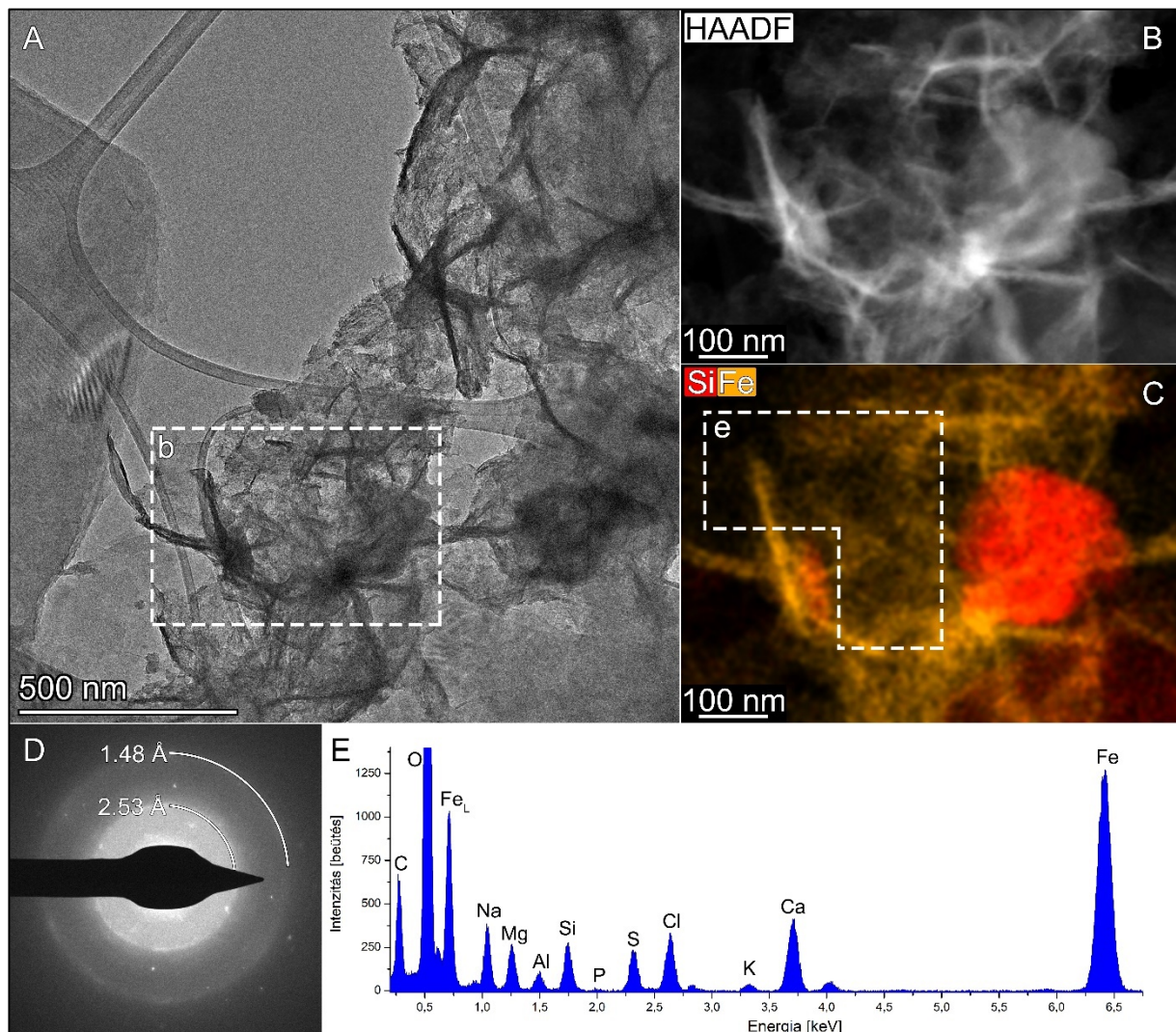
38. ábra: A Kis-Balaton mintában megfigyelhetők 50–100 nm átmérőjű lyukas gömb alakú szemcsék STEM-HAADF felvétele (A) és az ezen jelzett (b) terület EDS spektruma (B). Látható, hogy összetétel tekintve vas-oxidként jellemezhetőek a szemcsék, de magas nitrogén tartalom is mérhető rajtuk.

A megfigyelt lyukas szferoidok másik csoportját a 0,5–1 μm átmérőjű lyukas ellipszoidok alkotják (**39. ábra**). Ezeket az ellipszoidokat nagy mennyiségű Si-tartalom jellemzi, Si/Fe atomarányuk 2/3, míg az eddig tárgyalt szemcsetípusokban ez az arány egytizednél kisebb volt. A nitrogéntartalom elhanyagolható, a kén- és foszfortartalom inhomogén a szemcsékben, átlagosan 40–70 mg/g S/Fe arány és 10–30 mg/g P/Fe arány jellemző ($C_S/C_{Fe}=0,07-0,12$ és $C_P/C_{Fe}=0,018-0,054$). A foszfortartalom növekedésével a kéntartalom csökken. A mintákban található agyagásványok egy részének felületét ferrihidrit szemcsék ékesítik, de ahogy a 39/C. ábrán is látható, vannak olyan szemcsék is, melyeket teljesen beborítja a vas(-oxid). Felmerülhet így annak a lehetősége, hogy a lyukas vas(-oxid) ellipszoidok egy belül elhelyezkedő agyagásvány kioldódásával keletkeznek. Másik lehetőség még a sejtek körüli kiválás, majd a sejt pusztulása lehet.



39. ábra: A kis-balatoni üledékmintákban lévő, 0,5–1 μm átmérőjű lyukas ellipszoid alakú vas(-oxid) szemcsék STEM-HAADF felvételei és az ezekhez tartozó elem térképek (Fe=sárga, Si=piros és Ca=kék). A (C) felvételeken a ferrihidrit szemcsék és lyukas vas-oxid gömbök mellett két vas(-oxid)-dal teljesen bevont agyagásvány is látható, feltételezhető, hogy ezek a lyukas ellipszoidokkal (A-B) kapcsolatban állnak.

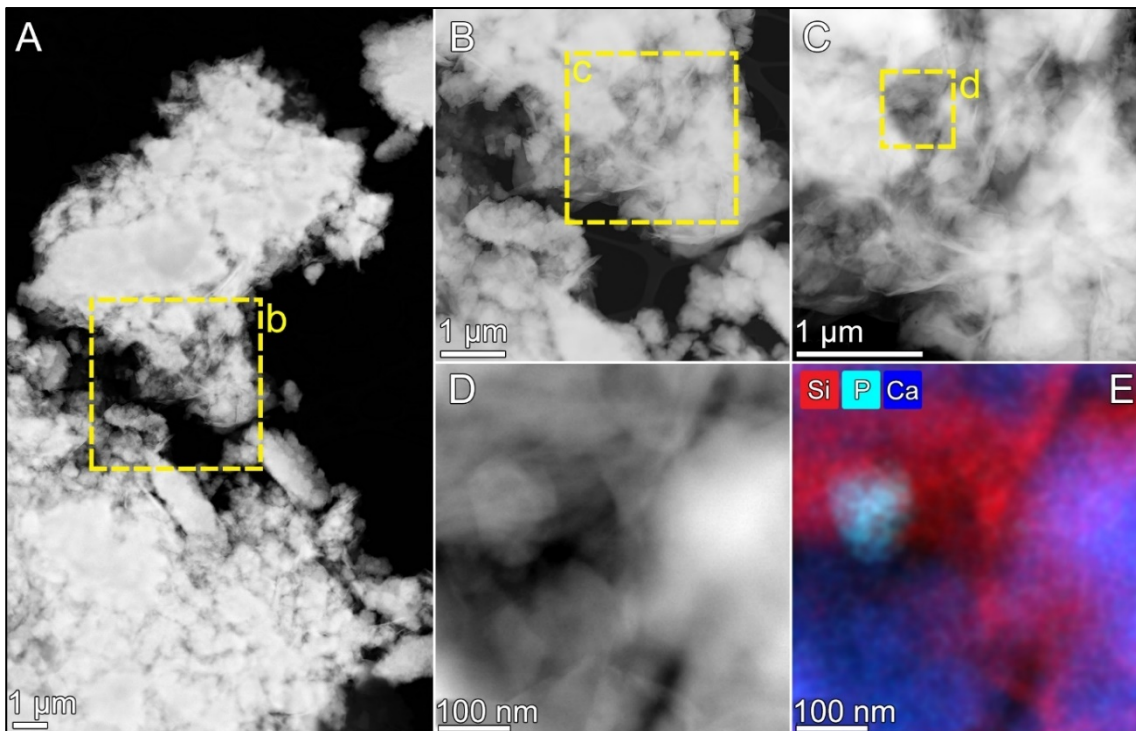
A mintákban előfordulnak még levél alakú, lapos, ~ 500 nm átmérőjű vas-oxid szemcsék is (40. ábra). Ezen szemcsék SAED felvétele két, diffúz gyűrűt mutat (a gyűrűkön több pontban halmozottan vannak reflexiók), ez rendezettségre utal. Az értékelést nehezíti a 40/B. ábrán is látható agyagásványok jelenléte, mivel ezekből származó reflexiók is megjelennek a SAED felvételen. A 3,1 és 1,9 Å értékkel mért reflexiók tartozhatnak a vas-oxidhoz (leginkább lepidokrokitra jellemző értékek). A szemcsék felületén nagy felbontású felvételen nem látható rendeződés, de a szemcsék instabilan helyezkedtek el a mintahordozó felületen, mozgásukból is adódhat, hogy amorfnak tűnnek. A sugár irányába álló élük pedig szintén túl mozgékony felvétel készítéséhez. A mért adatokból rosszul kristályos lepidokrokit szemcsékként azonosítottam a szemcséket, melyken az adszorbeált kén vashoz viszonyított mennyisége 80 mg/g, míg a P/Fe arány 10 mg/g ($C_S/C_{Fe}=0,14$ és $C_P/C_{Fe}=0,018$).



40. ábra: A Kis-Balaton üledékében lévő lepidokrokitszerű szemcsék. A TEM felvétel (A) vékony, lapos, levél alakú szerkezetet mutat, melyről a lepidokrokrit a nevét kapta. A STEM-HAADF (B) és hozzá tartozó kompozit STEM-EDS elem térkép (C) szerint a vas-oxid szemcséken Si-tartalmú, feltehetőleg agyagásvány szemcsék is találhatóak. A SAED (D) felvétel értékelését ez megnehezíti, ugyanis az agyagásványokból származó diszkrét reflexiók is megjelenhetnek. A SAED felvételen azonban egyértelműen láthatók a vas-oxidokra (ferrihidritre) jellemző diffúz reflexiók gyűrűk 1,5 és 2,5 Å-nél. A STEM-EDS felvétel (e) jelölésű területének spektruma (E) nagy mennyiségű kén és kalcium mellett a kimutatási határ közeli foszfortartalmat (0.3 tömeg%) mutat.

5.2 Tavakban előforduló foszfortartalmú nanorészecskék

A Balaton üledékében az általunk vártnál kevesebb vas-oxid szemcsét figyeltem meg, és azokon is a foszfor mennyisége kimutatási határ alatti volt (<0.1 tömeg%). Ezzel szemben vasmentes, foszfor gazdag nanorészecskék minden vizsgált üledékmintában előfordultak. Egy tipikus balatoni üledékminta kis nagyítású STEM-HAADF felvételét (**41. ábra**) több lépcsőben nagyítva (41. B, C, D ábra) illusztrálható a foszfordús szemcsék azonosításának nehézségei. A „tű a szénakazalban” jellegű feladat magyarázhatja, miért nem írt le még senki hasonló részecskéket tavi vagy tengeri üledékekből. Vizsgálataim során többnyire 20kx nagyítású (41.B ábra) képekről készült, 1024x1024 képpont felbontású, 300 képkockából álló STEM-EDS elemtérképek értékelése alapján kerestem a foszfordús szemcséket. Az itt bemutatott példában a foszfordúsulás már néhány pixelen érzékelhető, de a szemcse azonosításához nagyobb, 40kx nagyításon is (41.C ábra) el kellett végezni az elemanalízist. Az így készült STEM-EDS kompozit elemtérkép (41.E ábra), valamint a hozzá tartozó STEM-HAADF felvétel (41.D ábra) segítségével a foszfordús szemcse helyzete és összetétele meghatározható. A szemcse teljes jellemzéséhez ezután orientált SAED és HRTEM felvétel készítése szükséges. A 41. ábra példája azt is bemutatja, hogy egy foszfordús szemcse azonosításához több, hosszú ideig gyűjtött pásztázó felvételt is készítenem kellett, ami a szemcse sugár általi roncsolásához vezethet.

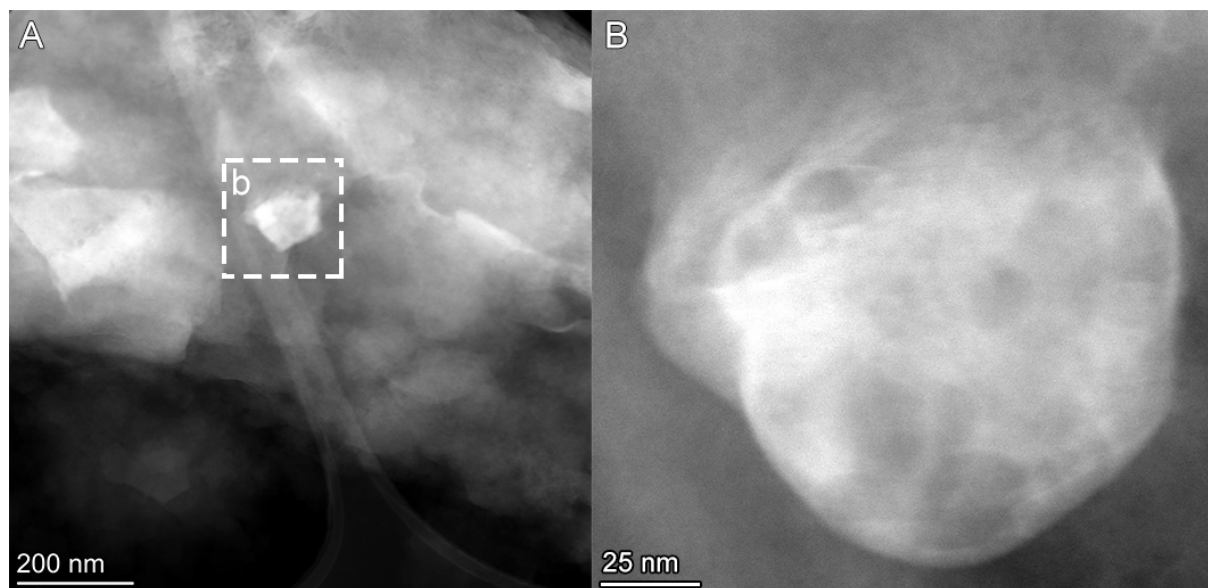


41. ábra: Tipikus balatoni (Kenese) üledék STEM-HAADF felvételei (A-D), melyek a sárgával jelzett területek egyre nagyobb nagyítású felvételeit mutatják, amíg eljutunk az (E) kompozit elemtérképen (piros=Si, kék=Ca, türkiz=P) látható foszfordús részecskéhez.

5.2.1 Foszfor a Balaton üledékében

5.2.1.1 Amorf foszfátok

A Balaton üledékében három, szerkezetileg eltérő típusú P-gazdag nanorészecske fordul elő, két kristályos és egy amorf. Az amorfként azonosított foszfordús szemcsék látható károsodást szenvedtek a TEM analízis során (**42. ábra**). Az ilyen szemcsékről diffrakciós és nagy nagyítású felvételt csak a sugárkárosodás után tudtam készíteni, ekkor a szemcsék mind amorf jellegűt mutattak, de nem egyértelmű, hogy analízis előtt is azok voltak. A mintákban fellelhető többi, kristályos kalcium-foszfát szemcse nem mutatott ilyen elváltozást, így az kijelenthető, hogy ezen szemcsék más kategóriát képeznek. Ezentúl amorf foszfordús szemcséként említem (vagy amorf P-szemcse) őket. A kalcium-foszfátok szerkezetében a magnézium gyakran helyettesíti a kalciumot, így a foszfordús szemcsék Mg/Ca aránya értékes információt szolgáltat, valamint összegük foszforhoz viszonyított aránya a szemcse szerkezetéről adhat tájékoztatást. Az analizált amorf foszfát szemcsék összetétele változó, a mért Mg/Ca arány 1/1-től 1/10-ig változik, és a (Ca+Mg)/P arányuk 1 és 1,5 közé esik. Az összetétel adatok értékelését az 5.2 fejezet után fogom részletesebben tárgyalni.

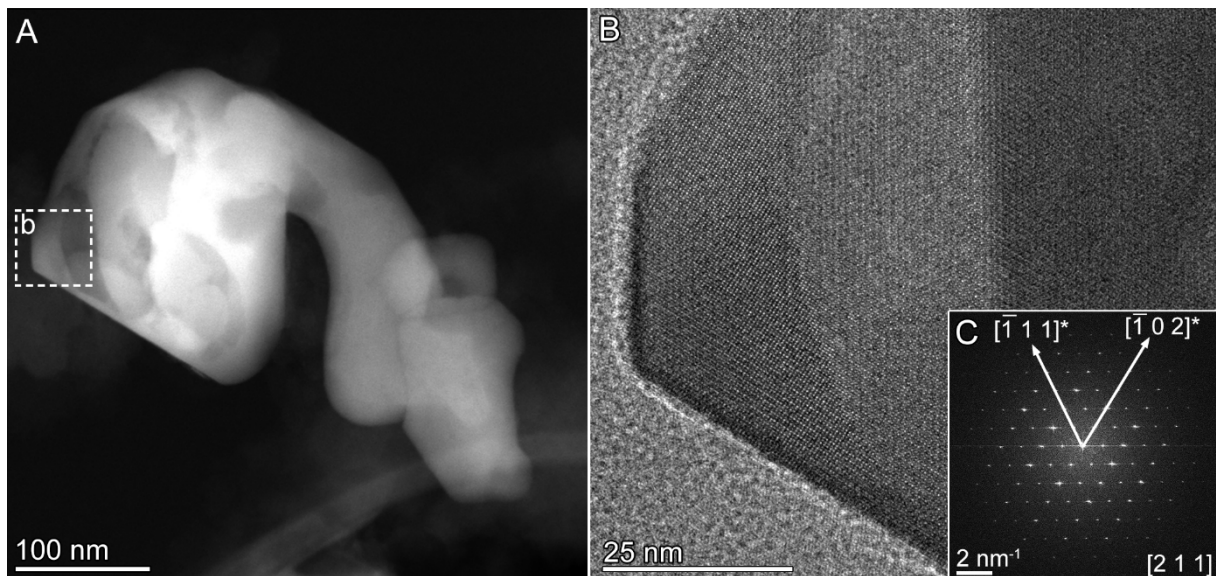


42. ábra: A Balaton üledékében található foszfordús szemcse STEM-HAADF felvétele elemanalízis előtt (A) és után (B). A sugárkárosodás egyértelműen látható a két felvétel között. Az analízis után a szemcse amorf, de nem lehet eldönteni, hogy a felvétel előtt is biztosan az volt-e. Azonban ilyen károsodást csak a szintetikus, amorf Ca-foszfát szemcséken láttam eddig.

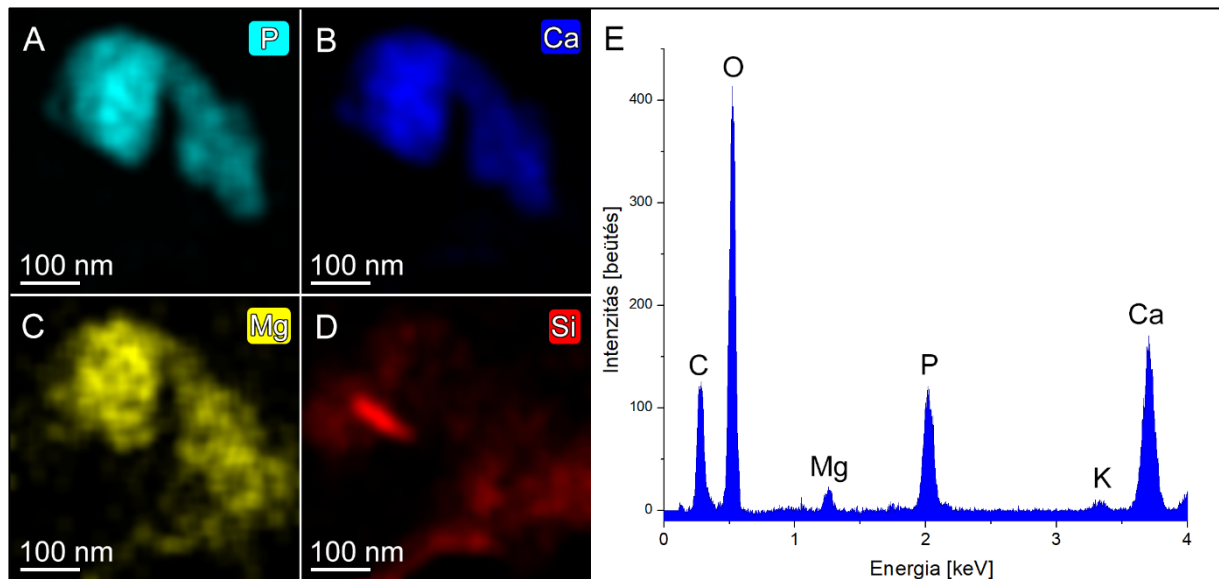
5.2.1.2 Whitlockit

A Balaton üledékében található azonosított kristályos foszfordús szemcséket két csoportra oszthatjuk szerkezetük alapján. A kisebb csoportot a trikalcium-foszfáthoz (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) hasonló összetételű szemcsék alkotják. A TCP polimorfjai közül a mintákban csak a béta (β) szerkezettel jellemzett szemcséket tudtam azonosítani (de voltak olyan szemcsék, melyek SAED felvétele vagy FFT képe alapján nem volt egyértelműen eldönthető, melyik TCP polimorf van jelen). Felmerülhet, hogy ezeka szemcsék whitlockit ($\text{Ca}_9(\text{Mg})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$) kristályok lehetnek, ugyanis a β -TCP és a whitlockit hasonló diffrakciós képet ad. Az egyetlen orientációban készült SAED felvételek alapján szinte megkülönböztethetetlenek.

A 43.C ábrán látható egy ilyen szemcsé FFT képének értékelése, ezen a felvételen a [211] vetület van jelölve, erre a β -TCP d-értékei 8,78 (-1 1 1) és 8,14 Å (-1 0 2), a bezárt szögük 57.33° , míg, ha whitlockit [211] vetületeként értelmezzük, a d-értékek 8,69 (-1 1 1) és 8,06 Å (-1 0 2) lennének, 57.43° bezárt szöggel. A mért adatok 8,64 és 8,04 Å, 57.8° , ez alapján nem lehet a két fázis közt különbséget tenni. Azonban az azonosított szemcsék kis mennyiségű magnéziumot tartalmaznak, a kimutatási határ körül. A whitlockit továbbá nagyobb valószínűséggel fordul elő természetes mintákban, így ezek a szemcsék feltehetőleg whitlockit (vagy Mg-szegény whitlockit) kristályok.



43. ábra: A Balaton üledékében található kristályos foszfátok kisebb csoportját a whitlockit alkotja. STEM-HAADF felvétel (A), melyen a (b) jelölésű terület HRTEM felvétele (B) és orientált SAED (C) felvételének értékelése alapján [211] mentén orientált, whitlockit szerkezetű kristályként azonosítható. A szemcséről diffrakciós döntési sorozat készült, amelyet a **2. függelék** mutat be.

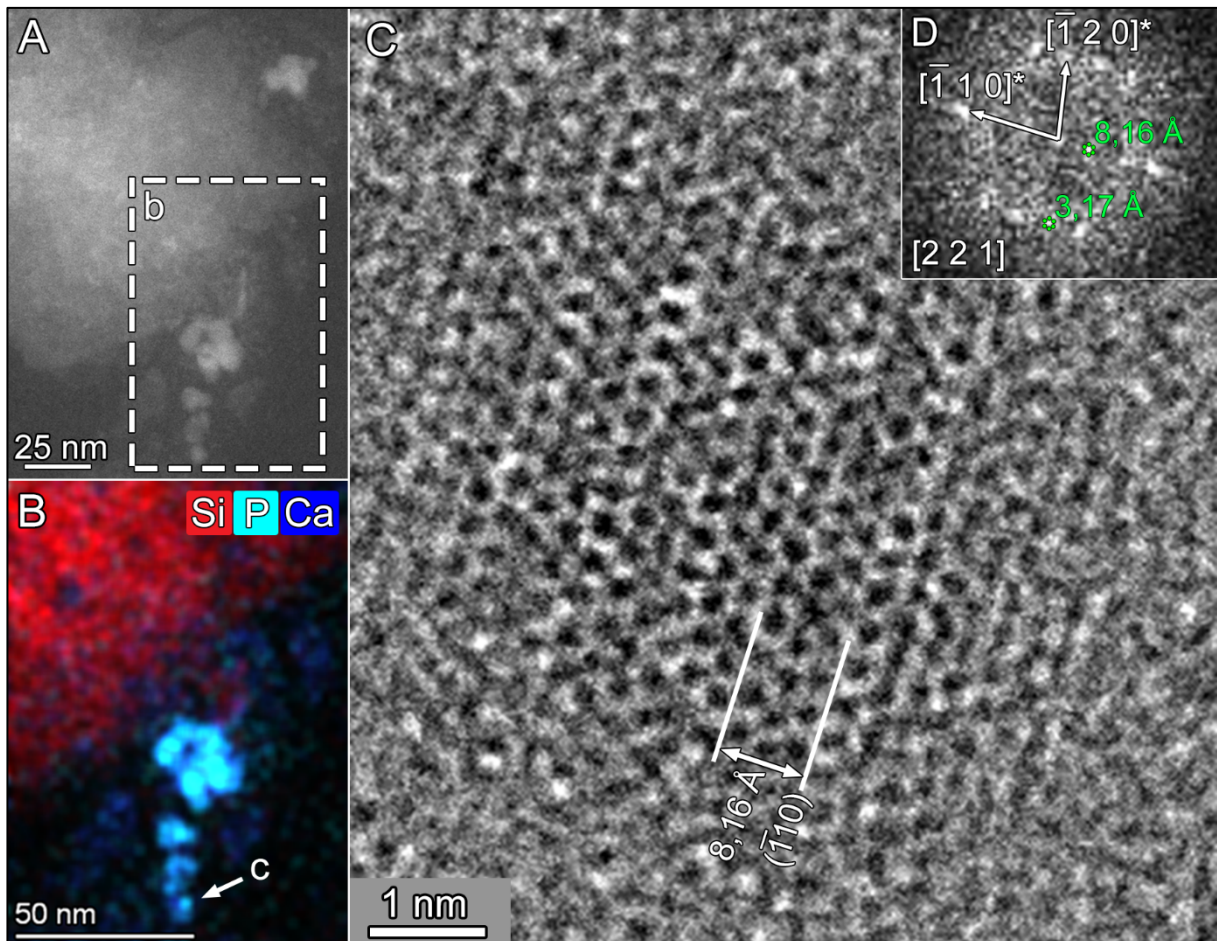


44. ábra: A 43. ábra whitlockit szemcséjéről készült STEM-EDS elemvizelés. Az (A-D) ábrák rendre a foszfor, kalcium, magnézium és szilícium elem térképet mutatják. Az (E) ábra a szemcséről készült háttérkorrigált EDS spektrum (az átlapoló szemcse összetétele kivonva).

A whitlockit szemcsék méretüket és morfológiájukat tekintve változatosak, 20 nm-nél kisebb és 100 nm-nél nagyobb átmérőjű szemcsék is megfigyelhetők. Az alakjukat tekintve (kifejezetten a 43. ábrán látható kristály alakja alapján) felmerült, hogy ezek egy része biológiai eredetű lehet. Megjegyzendő, hogy a 43.A ábrán több szemcse is látható (minimum három), de a szemcsék összetétele (**44. ábra**) nem tér el jelentős mértékben, és ugyanazt a diffrakciós képet adják, orientációjuk megegyezik.

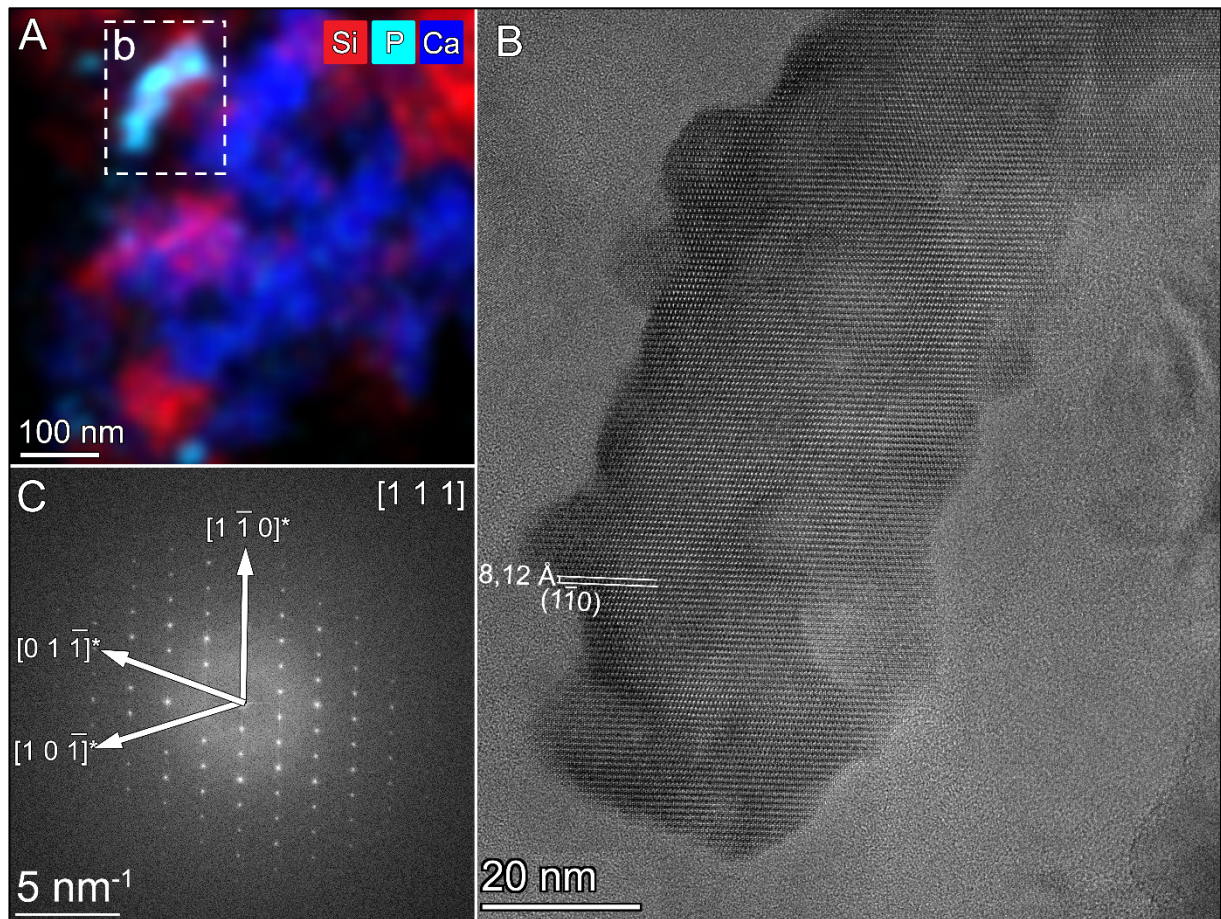
5.2.1.3 Apatit

A Balaton üledékében azonosított foszfortartalmú részecskék legnagyobb csoportját az apatitkristályok alkotják. A mintákban talált apatitszemcsék nagy része agyagásványokhoz tapadva fordult elő, de található olyan apatit is, ami meglehetősen szabadon, agyagásvány mellett helyezkedik el. Az apatitkristályok összetételüket tekintve igen hasonlóak, a 4.6 fejezetben leírtak szerinti háttérkorrigált analízis alapján Ca, P és O mellett egyéb elemet csak kimutatási határ közelében tartalmaznak. A mintákban fellelhető apatitszemcsék mért Mg/Ca aránya közel 0,01, valamint a Mg-tartalom gyakran ki sem mutatható. Méret tekintetében az apatitkristályok igen változatosak, átmérőjük néhány nm-től (45. ábra megközelítőleg 4 nm átmérőjű apatit kristály) akár 150 nm-ig (46. ábra, megközelítőleg 120 nm „hosszú” apatit kristály) terjedhet.

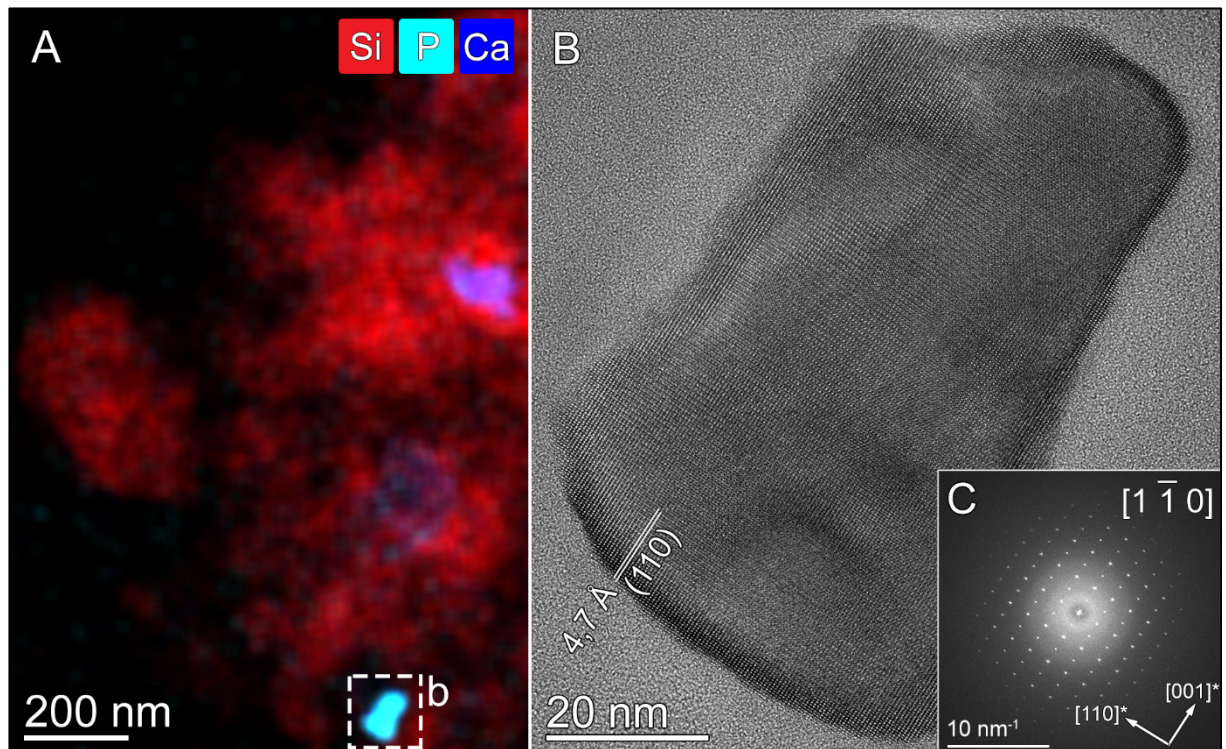


45. ábra: A Balaton üledékében található apatitszemcsék változatos méretűek. STEM-HAADF felvétel (A) egy agyagásvány mellett található, világosabb kontrasztú, 5 nm átlagos átmérőjű apatit szemcsékről. A (b) jelölésű területről készült STEM EDS kompozit elem térkép (B) és a (c) jelölésű szemcsé HRTEM felvétele (C), valamint az erről készült FFT elemzés (D) alapján a kristály apatitként azonosítható.

A nagyobb szemcsék egy része határozott alakú (**47. ábra**), de van több olyan szemcse is, amelynek formája nehezen leírható (**46. ábra**). A leggyakoribb apatit szemcsék alakja téglalap közeli vetületet mutat (**47. ábra**), 50–75 nm hosszú átlóval. Ilyen morfológiájú apatit szemcséket a Kis-Balatonban is megfigyeltem.



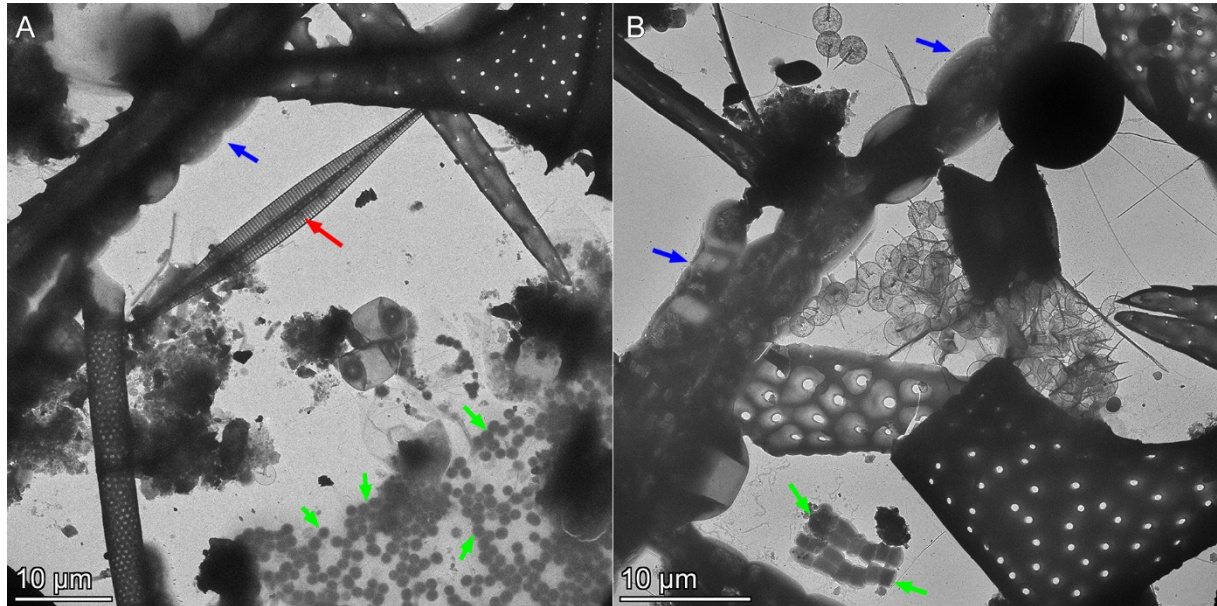
46. ábra: A Balaton üledékében azonosított foszfordús szemcse. A kompozit STEM-EDS elemterkép (A) (Si=piros, Ca=kék, P=türkiz), a (b) jelölésű foszfordús terület nagy felbontású felvétele (B) és a róla készült FFT felvétel értékelése (C) alapján a szemcse apatitként azonosítható.



47. ábra: A Balaton üledékéből származó agyagásványok, melyekhez kalcit, valamint (b) jelzéssel foszfortartalmú szemcse tapad a STEM-EDS elem térkép (A) szerint (Si=piros, Ca=kék, P=türkiz). A (b) jelölésű terület nagyfelbontású felvétele (B) és a róla készült FFT felvétel értékelése (C) alapján a foszfortartalmú szemcse apatitként azonosítható.

5.2.2 Foszfor a vízoszlopban

Foszfordús részecskéket nemcsak a Balaton üledékében azonosítottam, hanem a vízoszlop lebegőanyagában is. A lebegőanyag (48. ábra) foszfordús szemcséit három fő csoportra osztottam, de ebben az esetben a csoportokon belül is nagy a szórás a szemcsék méretében és összetételében is.

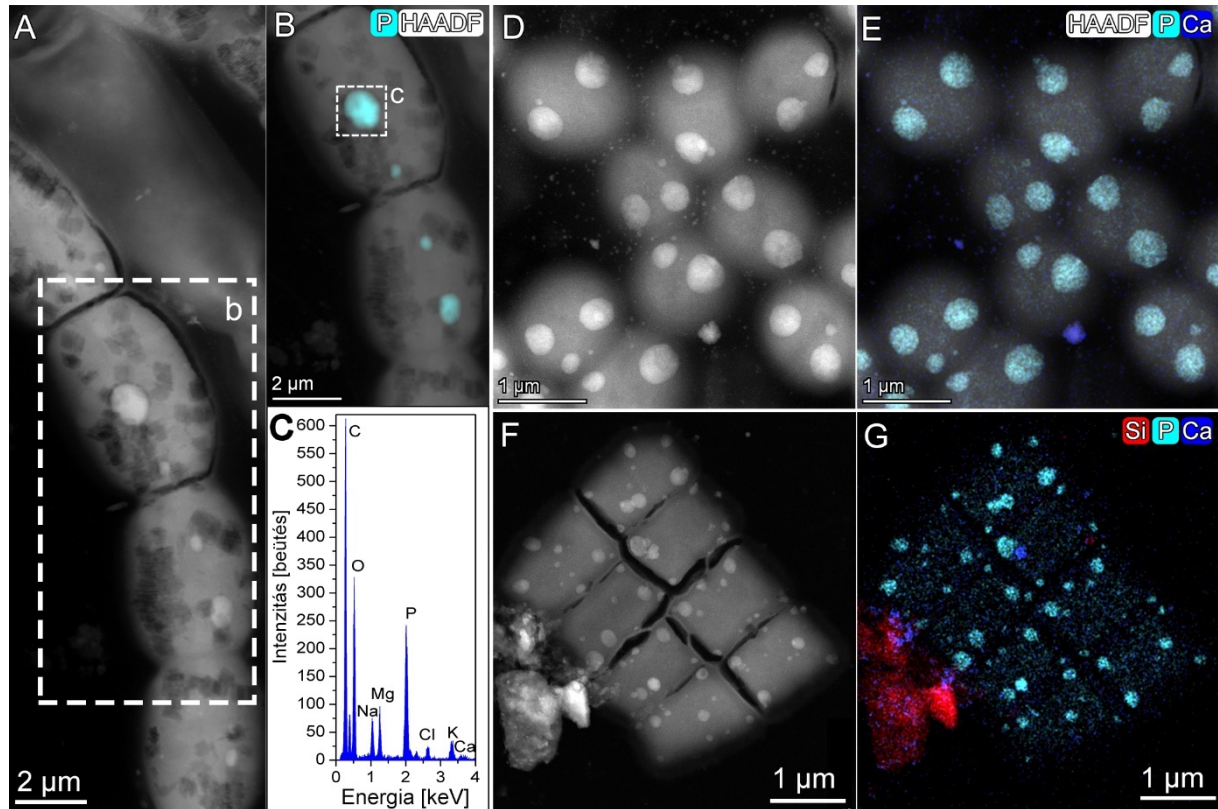


48. ábra: A Balaton vízoszlopából algavirágzás során (2020. augusztus) vett lebegőanyag mikroorganizmusok sokaságát tartalmazza. Kis nagyítású TEM felvételeken (A és B) diatómákat (piros nyíl), cianobaktériumokat (kék nyilak) és pikocianobaktériumokat (zöld nyilak).

5.2.2.1 Polifoszfát zárványok sejtekben

A Balaton vízében található foszfortartalmú szemcsék legnagyobb csoportját a különböző sejtek belsejében találhatjuk, P-dús zárványok formájában. A TEM-EDS technika nem teszi lehetővé a P kémiai specifikációjának megállapítását, de összetételük, sejten belüli pozíciójuk alapján a zárványokat – a publikált adatok figyelembevételével (Chávez et al., 2004) – poliP részecskékként értelmeztem. A poliP zárványok mérete, eloszlása és összetétele nagymértékben változott az eltérő taxonómájú sejtekben, de az egyes sejteken belül is jelentős a szórás (3. függelék). Például a 2020. augusztusi virágzásból készített TEM-mintákban a fonalas cianobaktériumok domináltak (valószínűleg *Aphanizomenon flos-aquae*, de nem készült mikrobiológiai vizsgálat, 49. A-C ábra), és sejtjeikben szabálytalan eloszlású, változó méretű poliP zárványok fordultak elő. Az ugyanabban a virágzásban előforduló egyéb gyakori sejtípusok közé tartoznak a kerekded alakú pikocianobaktérium sejtek (49. D-E ábra), amelyek mindegyike két, hasonló méretű zárványt tartalmaz, valamint kolóniaképző, téglalap alakú

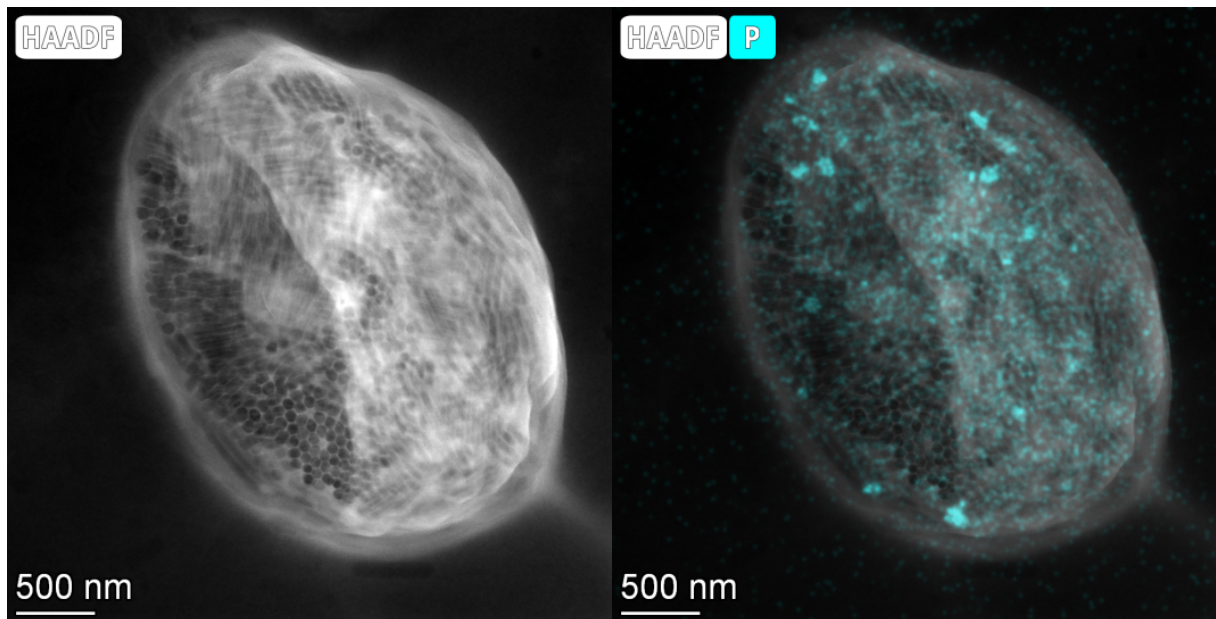
sejtek (*Merismopedia* sp, pikocianobaktériumhoz hasonló) változó méretű poliP-zárványokkal (49. F-G ábra). A poliP zárványokra általánosan jellemző a kerekded alak, 100 nm vagy ennél nagyobb átmérő és nagy Mg-tartalom. Összetételük pontos megállapítását azonban nehezíti az őket körülvevő sejt, valamint a minta beszáradása miatt kiváló sűrűség.



49. ábra: A 2020. augusztusi algavirágzás domináns algáinak STEM felvételei. Fonális cianobaktérium STEM-HAADF képe (A), a jelölt területről készült STEM-EDS kompozit elem térkép (B) (türkiz=foszfor), melyen jól láthatók a különböző méretű polifoszfát (poliP) zárványok. A c) jelölésű csomó EDS spektruma, háttérkorrigálás után (C).

Pikocianobaktérium sejtek STEM-HAADF felvétele (D) és STEM-EDS kompozit elem térképe (E) (türkiz=P, kék=Ca), melyen a poliP zárványok hasonló méretűek. Kolóniaképző, vetületben téglalap alakú sejtek STEM-HAADF felvétele (F) és a rólu k készült STEM-EDS kompozit elem térkép (G) (türkiz=P, kék=Ca, piros=Si) amelyen a poliP zárványok mérete eltérő adott sejten belül is.

A 2023-as algavirágzáskor vett mintában a 2020-ashoz hasonló algafajokat észleltünk, míg a 2022-es algavirágzás monotípusúnak nevezhető, csak *Microcystis* jelenlétét észleltük (50. ábra). A *Microcystis* sejtekben nagy mennyiségű, de kis méretű poliP zárványok találhatóak.

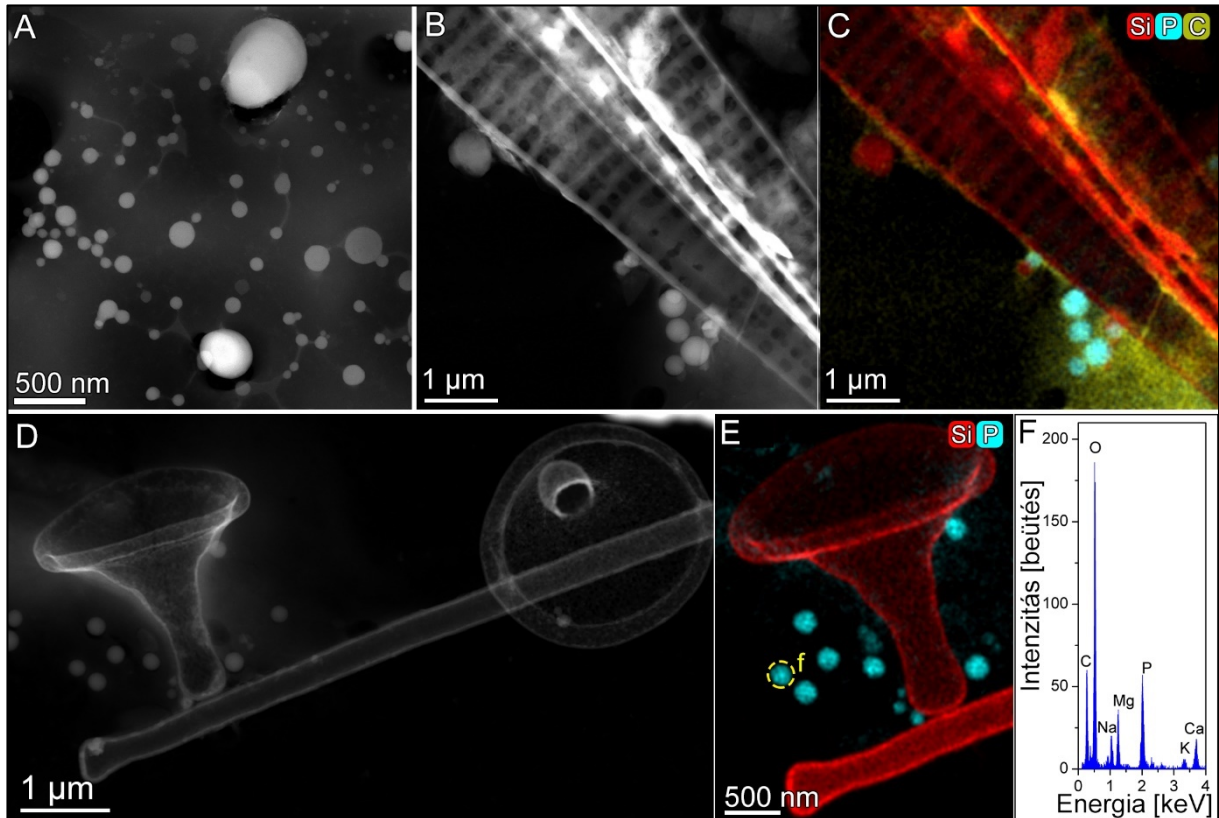


50. ábra: A 2022 augusztusi algavirágzás domináns *Microcystis* algájának STEM-HAADF felvétele és STEM-EDS kompozit elem térképe (türkiz=foszfor), melyen jól látható a sok, hasonló méretű, kis polifoszfát (poliP) zárvány.

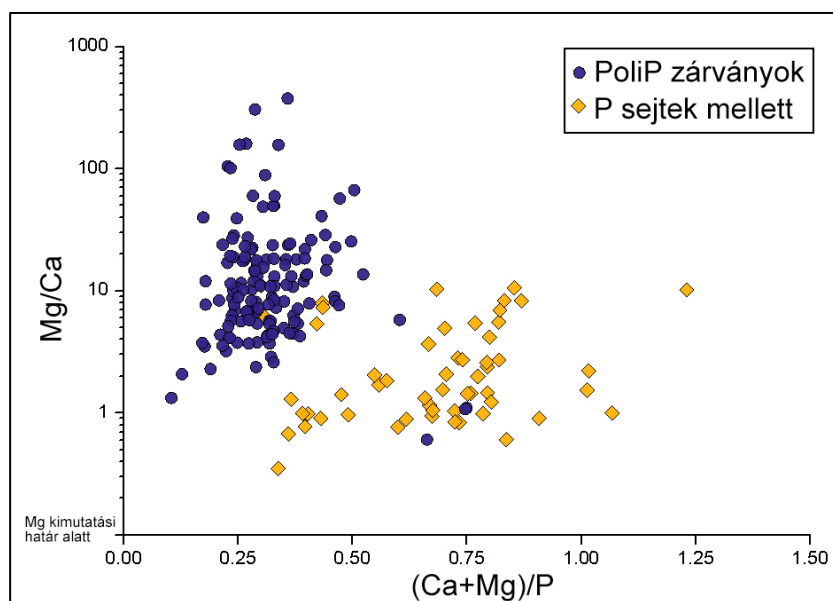
5.2.2.2 Amorf P sejtek mellett

A Balatonból algavirágzáskor vett vízminta lebegőanyaga a sejten belüli poliP zárványokon kívül extracelluláris, foszforban gazdag szemcséket is tartalmaz. Ezen P-dús szemcsék érdekessége, hogy a sejtek közvetlen közelében fordulnak elő, mint pl. cianobaktériumok sejtek, *Ceratium* töredékek (**51.A ábra**), diatómák (**51.B ábra**) és egyéb biogén szilika törmelék (**51.D ábra**) mellett. Általában széntartalmú, feltehetően szerves extracelluláris anyagba ágyazva találjuk a sejteken kívüli foszforgazdag szemcséket.

A sejten kívüli P-ben gazdag részecskék szerkezete amorf a SAED felvételek szerint, és az elektronsugárral szemben jó tűrőképességet mutatnak. Alak tekintetében homogének, vetületük kerekded alakú, méretük is hasonló és átlagosan kisebb, mint a poliP zárványoké. A sejten kívüli P-ben gazdag részecskék ugyanazokat az elemeket és viszonylag hasonló arányban tartalmazzák, mint a poliP zárványok; azonban a Ca-tartalmuk szignifikánsan nagyobb, a Ca/Mg arány 1 közeli (**52. ábra**).



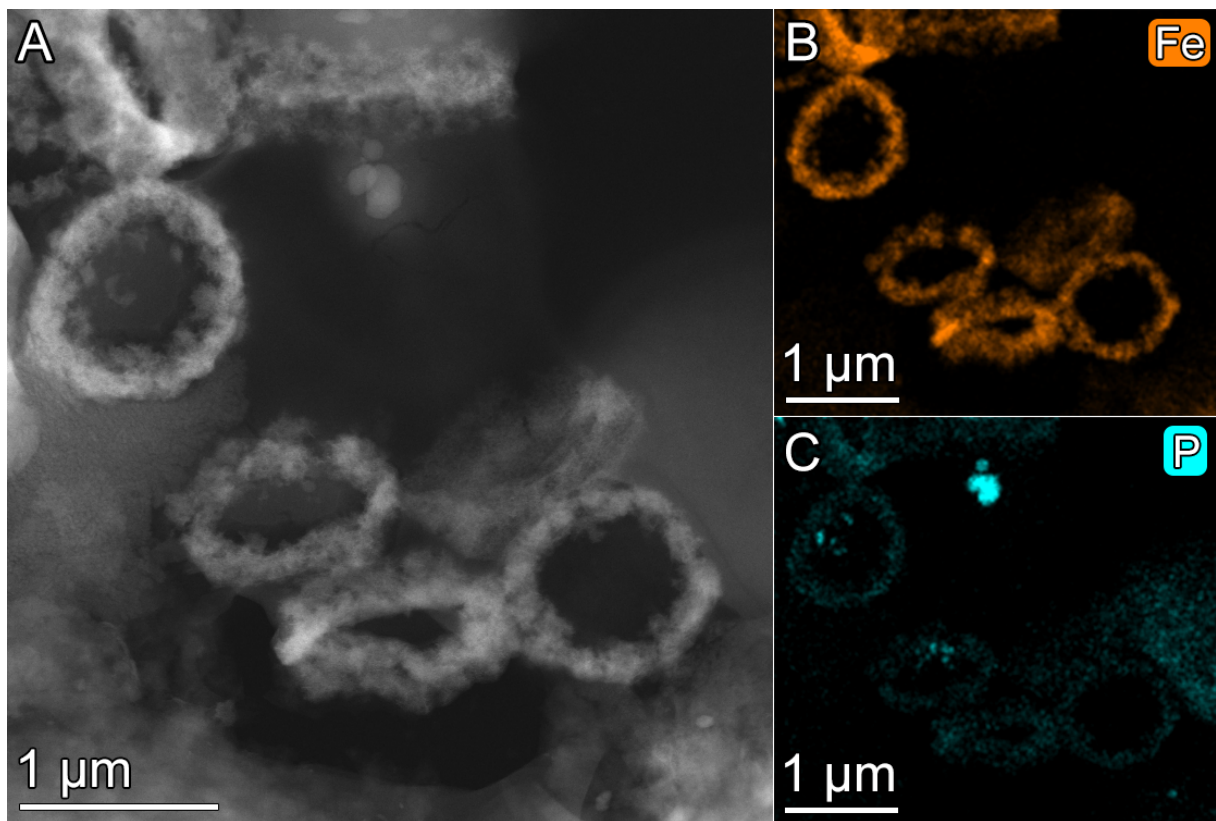
51. ábra: Egy balatoni algavirágzásból (2020 augusztusi) gyűjtött extracelluláris, P-ben gazdag részecskék STEM elemzése. STEM-HAADF felvétel (A) foszfordús szemcsékről, melyek C-tartalmú (valószínűleg szerves) mátrixban helyezkednek el, ami egy *Ceratium* töredékhez kapcsolódik (a képen nem látható). Diatómaváz melletti, kerek szemcsék HAADF képe (B) (a részecskék körüli világosszürke kontrasztú anyag valószínűleg biogén eredetű), és STEM-EDS kompozit elemterképe (C) (piros=Si, türkiz=P, sárga=C). Egy azonosítatlan, szilícium-dioxid héj töredékei mellett szerves mátrixban látható kerek szemcsék HAADF képe (D), STEM-EDS kompozit elemterképe (E) (piros=Si, türkiz=P), és az (f) bekeretezett területről készült EDS-spektrum (F) alapján a szemcsé nagy P-, Mg- és Ca-tartalmú.



52. ábra: Összetételi különbségek a virágzó algákból származó poliP zárványok (kék kör) és sejtek mellett található amorf, P-dús szemcsék (sárga négyszög) között.

5.2.2.3 Vas-oxidhoz kötődő P

A Balatonban egyetlen alkalommal mértem vas-oxid szemcsékhez köthető foszfortartalmat, és ez sem mondható szerves eredetűnek. Cianobaktériumok közvetlen környezetében füzér, illetve koszorú alakú vas-oxid szemcsék elvétve találhatóak (**53. ábra**). Ezek a vas-oxid szemcsék kis mennyiségben foszfort (foszfor vashoz viszonyított tömege átlagosan 45 mg/g) és jelentős mennyiségben mangánt tartalmaznak. Benzerara et al. (2023) hasonló képződményeket írt le pikocianobaktérium sejtek osztódási szeptumán, ahol a sejtet övezte a vasban és mangánban (valamint szilíciumban) gazdag amorf fázisból álló „koszorú”. A leírta alapján a **53. ábra** vas-oxid karikái is cianobaktériumok által képzett bioásványok.



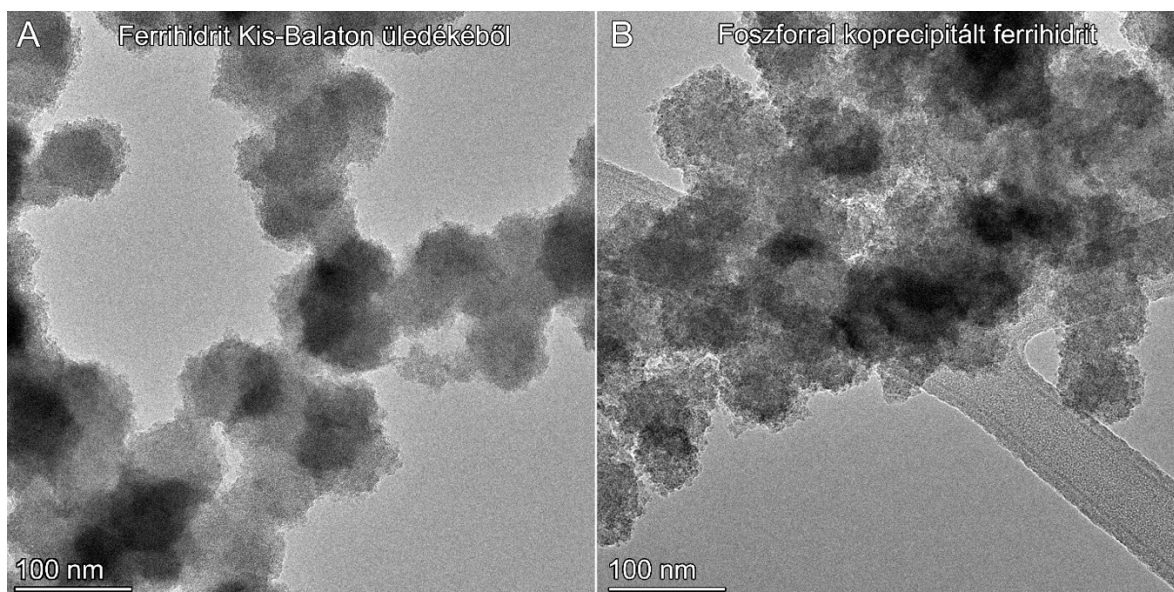
53. ábra: Balatoni algavirágzás során gyűjtött mintában vas-oxid szemcsék találhatóak érdekes elrendezésben. Füzér alakzatba szerveződött szemcsék pikocianobaktériumok közvetlen közelében, STEM-HAADF felvétel (A). Vas (B) és foszfor (C) STEM-EDS elem térképek szerint a füzérek vas-oxidból állnak és kis mennyiségben foszfort is tartalmaznak, míg a cianobaktériumokban poliP zárványok is megfigyelhetők.

6 Diszkusszió

6.1 Vas-oxidok és foszfor kölcsönhatása a Balaton és Kis-Balaton üledékében

A Balaton üledékében vas-oxid szemcsék jelentéktelen mennyiségben találhatóak. Az üledékben jelen lévő vas-oxidok közül a goethit kristályok detritális eredetűek lehetnek, méretüket és morfológiájukat a kísérleteim során növesztettekével összehasonlítva. Az üledék magnetit részecskéi méret és morfológia alapján magnetoszóma maradványok, azaz mikrobiális eredetűek (Pósfai & Arató, 2000). Lepidokrokitot és hematitot nem tartalmaztak a vizsgált balatoni üledékek. Ferrihidrit kis mennyiségben és nanoméretben fordult elő, mindig agyagásványok (általában szmektit) felületén. Ez felveti a lehetőségét, hogy a vas-oxidok gócképződését elősegítheti a szmektit, hasonlóan a karbonátásványok kristályképződéséhez (Goldberg, 1989; Molnár et al., 2021; Van Groeningen et al., 2020). Az agyagásványon képződő vas-oxidok pedig jelentősen megváltoztatják a felületi tulajdonságokat, növelhetik a P retenciót (Jia et al., 2025). Laboratóriumi foszforadszorpciós kísérleteimmel megmutattam, hogy a STEM-EDS módszerrel az adszorbeált foszfát jól kimutatható, a kapott értékek összehasonlíthatók a gyakran használt analitikai módszerekkel. Ennek ellenére egyetlen balatoni vas-oxid fázison sem tudtam kimutatni a foszfor jelenlétét. Következésképpen a Balaton üledékében a vas-oxidokon adszorbeált foszfát mennyisége kimutatási érték alatti (<0.1 tömeg%). Tekintve a vas-oxidok csekély mennyiségét – az üledék közel 1%-a Fe (Gelencsér et al., 1982), és ennek is nagy hányada valószínűleg vastartalmú szilikátásvány – kijelenthető, hogy a vas-oxidok foszforciklusban játszott szerepe a Balaton esetében elhanyagolható.

A Kis-Balaton azonban nagy mennyiségben tartalmazott vas-oxid részecskéket, melyek nagy részén foszfát és szulfát jelenléte kimutatható. A foszfát és szulfát verseng az adszorpció lehetőségéért (Cornell & Schwertmann, 2003; Hongshao & Stanforth, 2001), nagy kéntartalmú szemcséken a foszfortartalom alacsony (és fordítva is). A Kis-Balaton üledékében található számos különböző szerkezetű vas-oxid részecske, amorf ferrihidrit szemcséktől goethit kristályig. Ezekhez hasonló morfológiájú részecskéket laboratóriumi körülmények között is sikerült preparálnom, többnyire vas-oxidok foszfor jelenlétében történő koprecipitálásával.

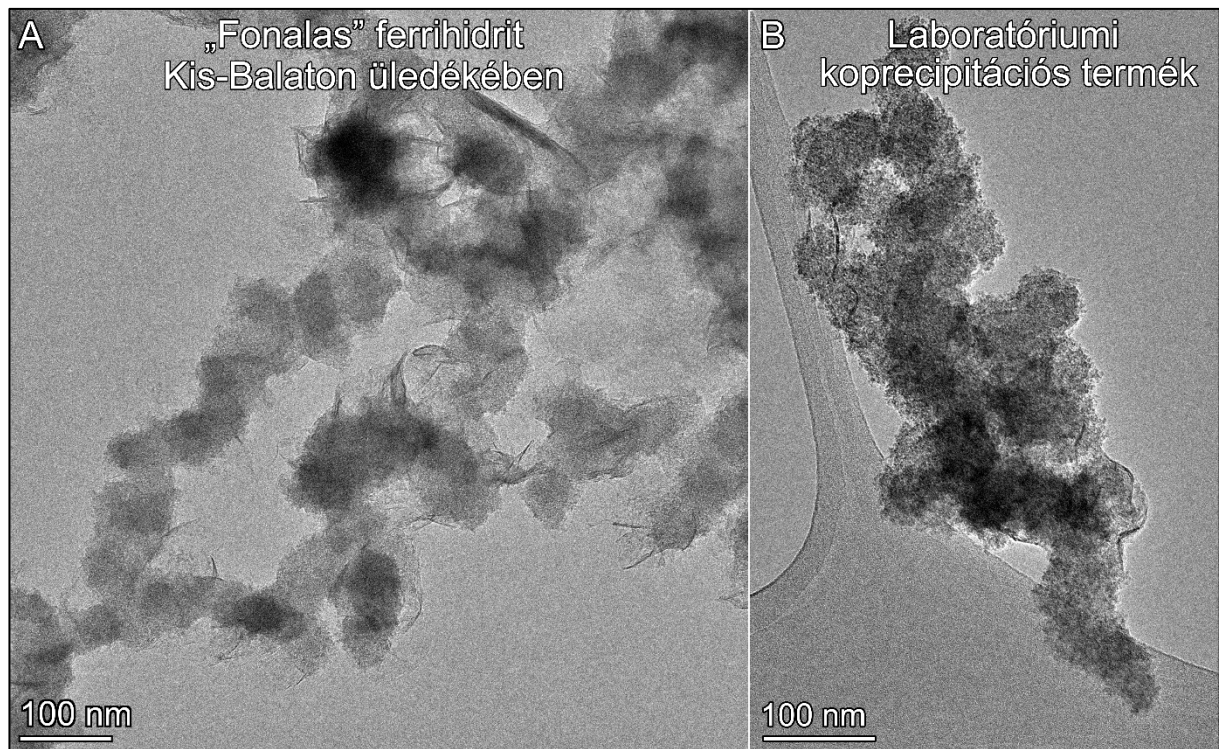


54. ábra: Természetes és laboratóriumi körülmények között képződött vas-oxidok összehasonlítása: TEM felvétel Kis-Balaton üledékében található ferrihidrit szemcsékről (A), illetve foszforral koprecipitált ferrihidrit szemcsékről (B). Méretük és morfológiájuk hasonló.

Az üledékmintákban található ferrihidrit szemcséken (**54.A ábra**) mért, vashoz viszonyított foszfor és kéntartalom összege átlagosan 50 mg/g volt, habár kiugróan magas, ~120 mg/g viszonyított foszfortartalmú szemcséket is találtam (**36. ábra**). A laboratóriumi körülmények közt foszfor jelenlétében koprecipitált ferrihidrit szemcséken (**54.B ábra**), valamint a szintetikus ferrihidrit szemcséken foszfor adszorpciót követően mért P-tartalom ettől kis eltérést mutat, habár a foszfordús oldatban történő érlelés következtében ennek eloszlása inhomogénná vált, és amorf kalcium-foszfát termék is megjelent. Ez alapján még nem lehet eldönteni, hogy foszfor adszorpció vagy vas-oxid-P koprecipitáció zajlott a Kis-Balaton üledékében.

A hosszabb koprecipitációs kísérletekben azonban keletkeztek más, érdekes morfológiájú részecskék is, melyekkel párhuzamba állíthatjuk a Kis-Balaton üledékének egyes szemcséit. Az üledék amorf vas-oxid szemcséinek jelentős hányadán látható rövidtávú, sugárérzékeny rendezettség, 50 nm hosszú „fonalak” formájában (**55. ábra**). Ezen rendezett területekről készült SAED felvételek nem mutatnak diszkrét csúcsot és összetételileg sem különböznek el a már tárgyalt ferrihidrit szemcséktől. A „fonalokról” készült nagyfelbontású TEM felvételek értékelése alapján ezen szerkezetek 3–5 rétegből állnak és a rétegek távolsága átlagosan 6.0–6.2 Å, ami lepidokrokrit lapjainak távolságára jellemezhető. A laboratóriumban foszforral koprecipitált lepidokrokrit és goethit termékei közt is láthatunk ilyen szemcséket (**55.B ábra**), habár kisebb gyakorisággal és magasabb foszfortartalommal (mint a mintában jelenlévő

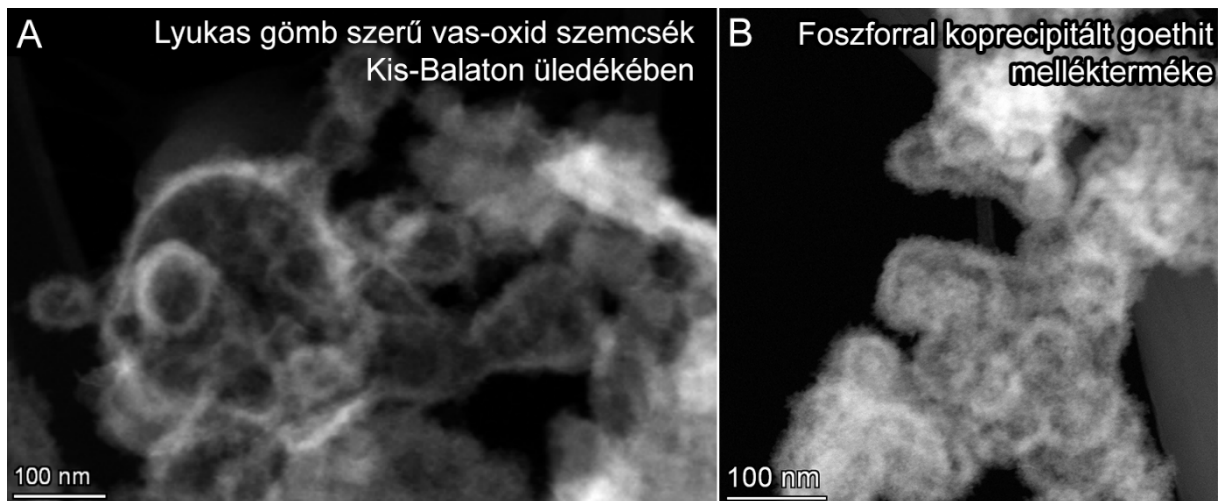
fonalmentes ferrhidrit szemcsék P-tartalma). Ezek alapján az ilyen morfológiájú vas-oxid szemcséket a Kis-Balatonban helyben koprecipitált részecskéknek tekinthetjük.



55. ábra: Természetes és laboratóriumi körülmények között előállított vas-oxidok összehasonlítása: A) TEM felvétel Kis-Balaton üledékében található ferrhidrit szemcsékről és B) TEM felvétel foszforral koprecipitált goethit melléktermékeként keletkezett vas-oxid szemcsékről. Mindkét felvételen megfigyelhető „fonalas” szerkezetek, ~50nm hosszú 3-5 réteg vastag, ~6.2 Å rétegtávolságú rövidtávú rendezettség, melyek az elektronsugár alatt gyorsan bomlanak.

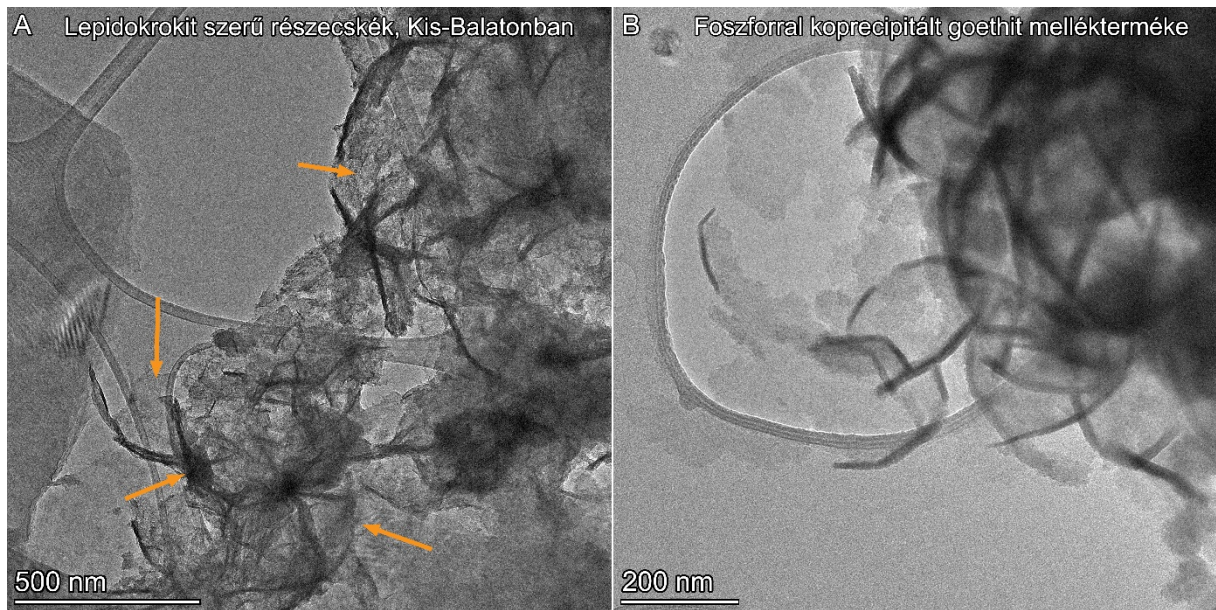
A koprecipitációs kísérletben keletkezett lyukas gömb (vagy gömbhéj-szerű) alakú vas-oxid szemcsékkel analóg szemcsék is előfordulnak a Kis-Balaton üledékében (**56. ábra**). A laborban előállított szemcsék mind 50 nm közeli átmérőjűek és vashoz viszonyított foszfortartalmuk megközelítőleg 100 mg/g. Az üledékben található üreges szemcsék vashoz viszonyított kén + foszfor tartalma átlagosan 75 mg/g, méretük azonban változatos, 30–150 nm átmérővel rendelkeznek. Az ilyen szemcsékhez hasonló morfológiájú részecskékről az irodalomban több említést is találhatunk, ezek egy része biológiai eredetű, sejtek körül kivált vas-tartalmú szemcsék aggregátumának tekinti a szemcséket, melyekben a sejt pusztulását követően üreg képződik (Carpenter et al., 1998; Gartman et al., 2013). A keletkezett szerkezet átmérője 1 μm közeli, így a 39.A és B ábrán látható vas-oxid szemcsékkel hozható párhuzamba. A biológiai út azonban nem az egyetlen módja ez szerkezetek képződésének (Gartman et al., 2013) ilyen morfológiájú, gömb alakú pirit gyűrűkről (spherical rings) számoltak be. Keletkezésüket egy kezdetben metastabil fázisú mag körül kialakuló pirit

szemcsék aggregációjával magyarázták, melyből később a mag kioldódott (Benzerara et al., 2023; Gorlas et al., 2018). A Kis-Balatonban és a laboratóriumi kísérletben látott gömbhéj szerkezetek esetén nem pirit szemcsék aggregátumáról van szó (valószínűleg ferrihidrit), de keletkezésükre a magyarázat analóg alkalmazható (metastabil magra kivált ferrihidrit, majd alóla visszaoldódott a mag). A laboratóriumban keletkezett szemcsék esetében elképzelhető, hogy foszfát-stabilizált, porózus ferrihidrit héjakat láthatunk, melyek belsejéből a foszformentes, kevésbé stabil ferrihidrit mag kioldódott, átalakult. Az üledékben látható gömbhéj szerkezetek eredetére több magyarázat is lehet, kézenfekvő feltételezés, hogy a 39.C ábrán látható vastartalmú héj képződéséhez a Si-tartalmú mag oldódása vezet, legalábbis a nagyobb szemcsék esetén.



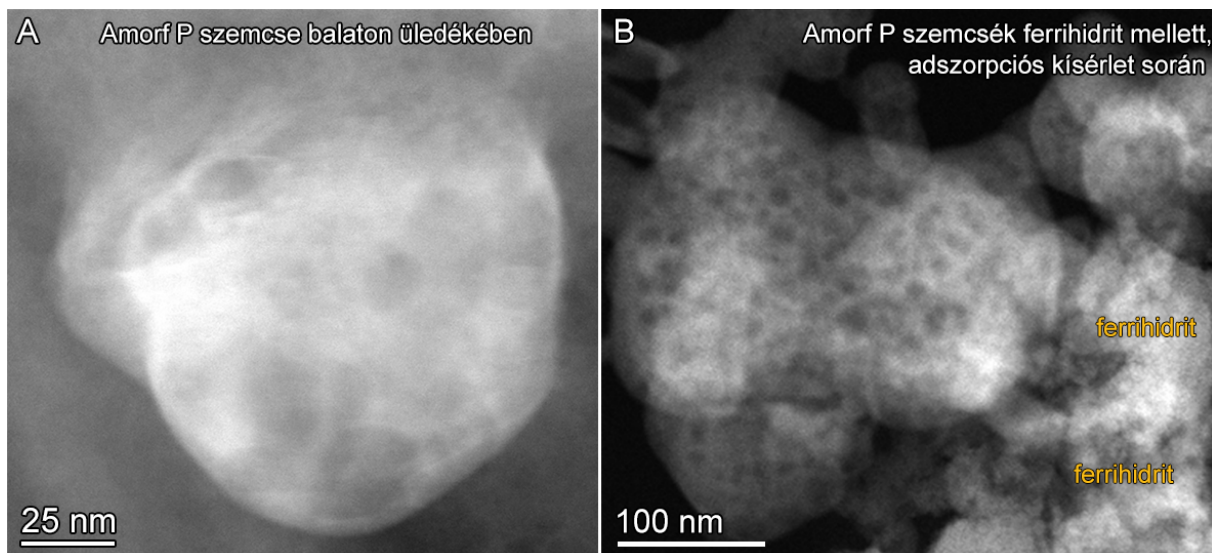
56. ábra: Természetes és laboratóriumi körülmények között előállított vas-oxidok összehasonlítása: TEM felvétel a Kis-Balaton üledékében található vas-oxid részecskékről (A) és foszforral koprecipitált goethit melléktermékeként keletkezett vas-oxid szemcsékről (B). Mindkét felvételen megfigyelhető a szemcsék hasonló, „lyukas gömb” morfológiája, habár a természetes minta esetében a részecskeméret változatosabb.

A természetes és a laboratóriumban foszforral koprecipitált mintákban is bemutattam levél alakú vas-oxid részecskéket (**57. ábra**). Ez a morfológia rosszul kristályos lepidokrokit szemcsékre jellemző (Voegelin et al., 2013) és a SAED felvételeken meg is jelennek a lepidokrokitra jellemző reflexiók, habár hiányosan. A laboratóriumban előállított szemcséken a vashoz viszonyított foszfortartalom megközelítőleg 50 mg/g, míg a természetes mintában (P+S)/Fe átlagosan 90 mg/g. A Kis-Balaton üledékében lévő szemcséket nevezhetjük rosszul kristályos lepidokrokitnak és kijelenthetjük, hogy a vas-oxidok helyben képződtek, foszforral és kénnel koprecipitálódva.



57. ábra: Természetes és laboratóriumi körülmények között előállított vas-oxidok összehasonlítása: TEM felvétel a Kis-Balaton üledékében található vas-oxid részecskékről (A) és foszforral koprecipitált goethit melléktermékeként keletkezett vas-oxid szemcsékről (B). Mindkét felvételen a szemcsék hasonló, a lepidokrokitra jellemző, levélszerű morfológiát mutatnak, de a diffrakciós és nagy nagyítású felvételek alapján rosszul kristályosodott lepidokrokitnak feleltethetőek meg.

A ferrihidrit részecskéken történő foszfor adszorpció során két hét elteltével amorf foszfátszemcsék megjelenését tapasztaltam (**58.A ábra**). Ezen szemcsékre jellemző az elektronsugár alatti gyors bomlás, megközelítőleg 100 nm átmérő és közel állandó kalcium és magnézium tartalom. Hasonló eredményekhez vezetett (Wan et al., 2021) kutatása, habár polifoszfát hidrolíziséből indultak ki és végtermékként apatit jelenlétét is ki tudták mutatni. Ezzel párhuzamban a Balaton üledékében is láthatunk 100 nm átmérőjű Ca-(Mg)-foszfát szemcséket, melyek szintén gyorsan degradálódnak az elektronsugár alatt, és bomlás után amorf jellegűt mutatnak (**58.B ábra**).

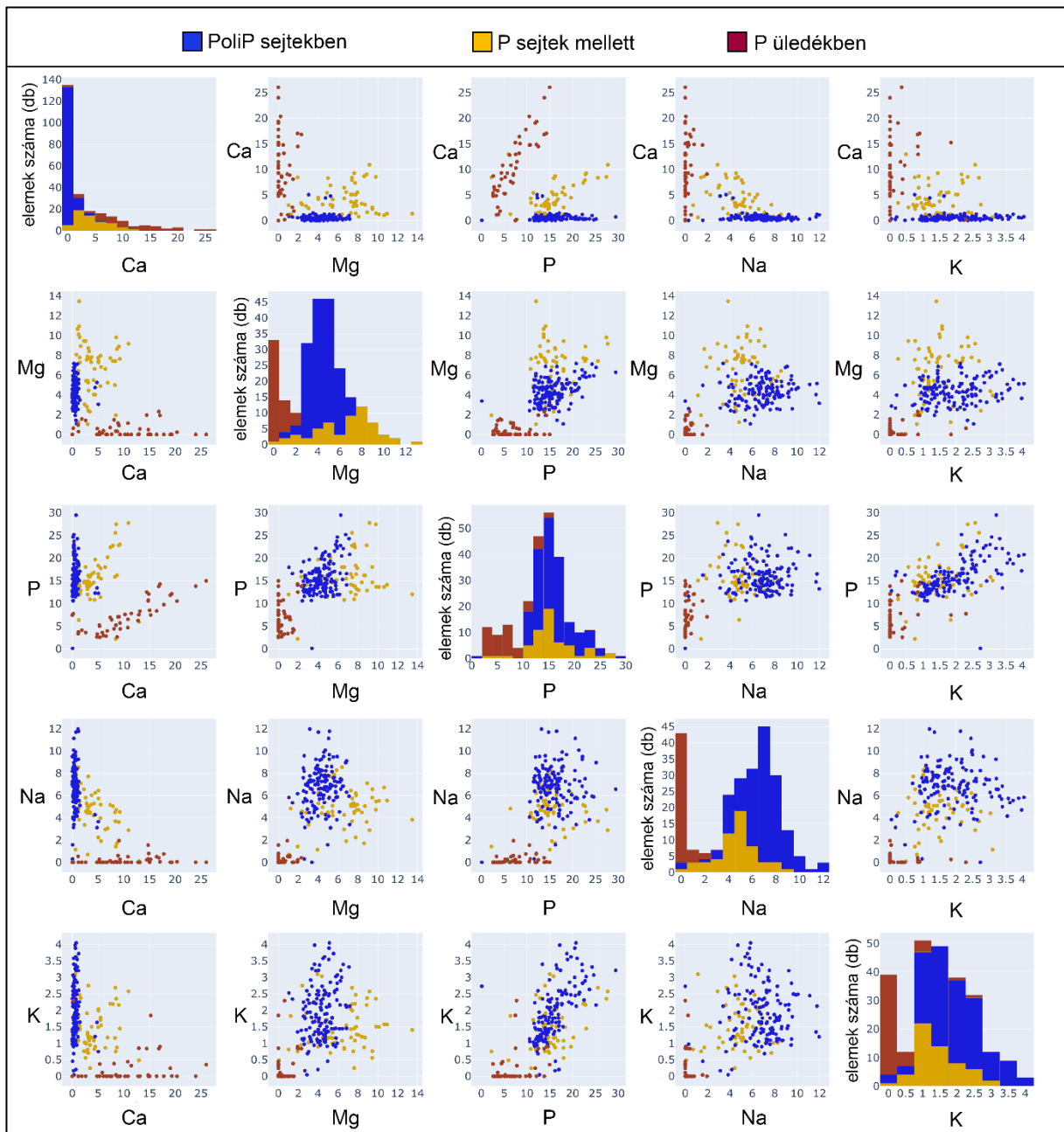


58. ábra: Amorf, foszfordús szemcsék STEM-HAADF felvételei: a Balaton üledékében található amorf Ca-Mg-foszfát részecske rétegszilikáthoz tapadva (A) és ferrihidriten foszfor adszorpciót követően kialakult, amorf Ca-Mg-foszfát részecskék (B), a felvétel jobb oldalán a ferrihidrit szemcsék jelölve. Mindkét felvétel hasonló paraméterek mellett készült (~200 pA képernyőáram), a szemcsék látható sugárkárosodást szenvedtek, összehasonlítható mértékben. A laboratóriumi kísérletben keletkezett szemcsékről azonban SAED felvétel készült a jelentős károsodás előtt, és ekkor is amorf jelleget mutatott, ez alapján az A felvételen látható szemcsé is nevezhető amorf foszfátnak.

6.2 Tavakban előforduló kalcium-foszfátok

A Balaton üledékében vas-oxidokon és karbonátokon vártuk a legnagyobb mennyiségű foszfort, de STEM-EDS módszerrel egyik fázison sem tudtuk kimutatni azt. Vas-oxidokon egyszerűen a foszfátfázis hiánya miatt, karbonátokon pedig a Ca szökési csúcs következményeként. Kalcium-karbonátok estén az EDS kimutatási határ a nagy kalcium szökési csúcs miatt magas, ezért más módszerekkel ajánlott a foszfor közvetlen kimutatása (például XPS). Foszfordús nanorészecskék azonban előfordulnak az üledékben. A várttal ellentétben kalcium-foszfát fázisokat jelentős mennyiségben tartalmaz a Balaton üledéke (mint ACP, TCP és apatit). Ezenkívül az üledék feletti vízoszlop lebegőanyagában is észlelhető foszfor: polifoszfát zárványok, valamint sejtek melletti amorf részecskék formájában.

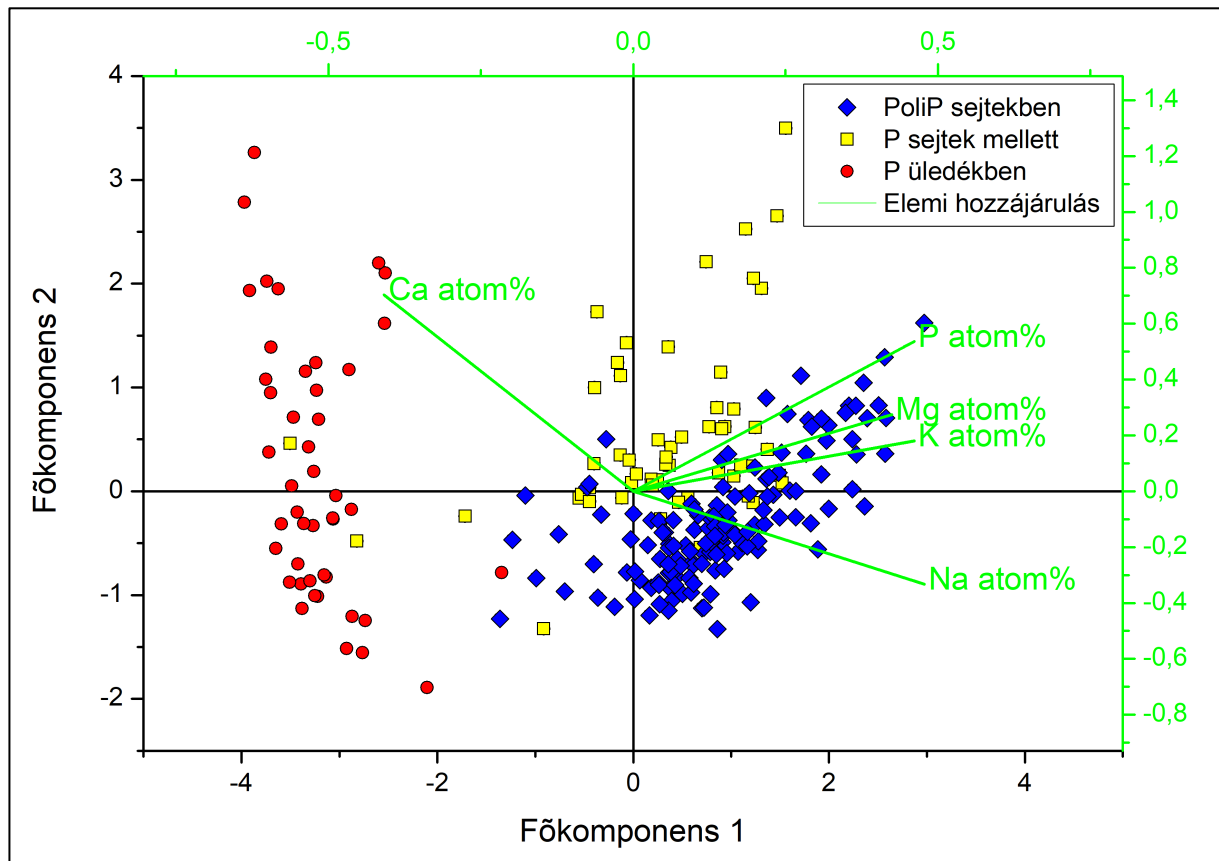
A Balaton különböző foszfordús részecskéit így 3 csoportra osztottam: poliP sejtekben, P sejtek mellett és P üledékben. Mindezen csoportok még tovább bonthatók alcsoportokra, az átláthatóság javítása érdekében azonban csak a főcsoportok értékelését mutatom be. Az összes P-forma összetételének összehasonlításához először elemösszetétel mátrixot készítettem a STEM-EDS-sel elemezhető fő komponenselemek relatív koncentrációiról: Na, Mg, P, K, és Ca (**59. ábra**).



59. ábra: Elemösszetétel mátrix a Balatonban található foszfátszemcsékről, STEM-EDS mérések alapján. Külön színekkel jelölve az elkülönített formák: kék: polifoszfát zárványok sejtekben, sárga: sejtek melletti foszfordús szemcsék, és piros: üledék foszfordús részecskéi.

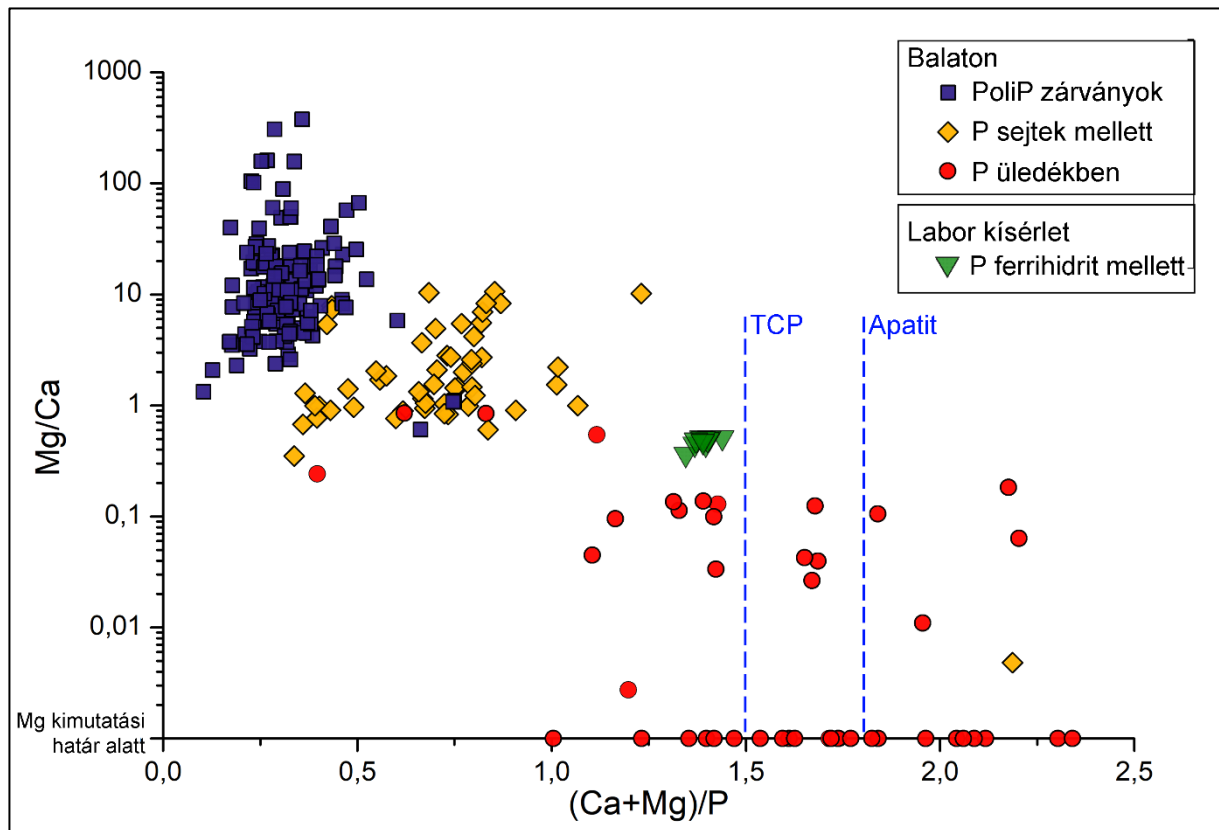
Ezt követően az adatokon főkomponens-analízist végeztem, melynek eredményei azt mutatták, hogy összetétel alapján a három általam definiált P forma jól elkülöníthető klasztereket ad (**60. ábra**). A sejtek melletti és poliP zárványok között az átlapolás jelentős, csak a Ca- és Mg-tartalmukban térnek el jelentősen, így kijelenthetjük, hogy hasonló eredetűek. Feltehető, hogy a sejt elpusztulásával a poliP kiszabadul, majd ennek a vízben való érlelésével kapjuk a sejtek melletti P-dús részecskéket. A grafikon jól mutatja, hogy az üledékes foszfordús szemcsék a többi csoporttól elválaszthatók nagy Ca, valamint kisebb P-, K-, Mg- és Na-

tartalmuk alapján. A Na és K eltérő mennyisége (néhány esetben kiugró mennyisége) viszont feltételezhetően a minta nem megfelelő mosása és beszáradása következtében alakult ki. A klaszterelemzést csak Mg, Ca és P ionokkal végezve a 3 klaszter még elkülönül, habár kevésbé. A végső értékelésben csak ezen értékeket használtam.



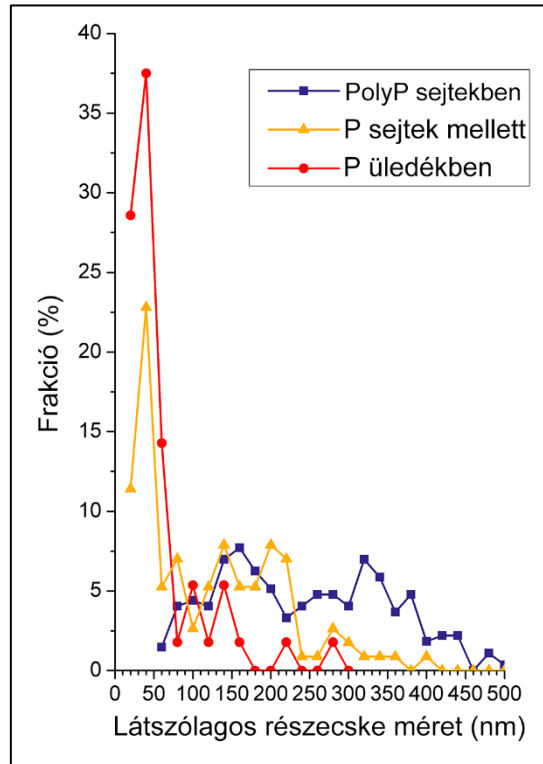
60. ábra: Főkomponens-analízis a Balatonban található foszfátszemcsék elemösszetételéről a mért STEM-EDS adatok alapján. Külön színekkel jelölve a disszertációban elkülönített formák: kék: polifoszfát zárványok sejtekben, sárga: sejtek melletti foszfordús szemcsék, és piros: üledék foszfordús részecskéi, valamint jelölve a főkomponensekre az egyes elemek hozzájárulása.

A három klaszter bemutatását jobban értelmezhetőnek és logikusabbnak találtam egy olyan grafikonon megjelenítve, amely a Mg/Ca arányt a $(Mg+Ca)/P$ függvényében mutatja. Mivel a Mg helyettesítheti a Ca-ot a foszfátok kristályszerkezetében (Molnár et al., 2023), arányuk információt adhat közegükre, míg az összegük P-hez viszonyított aránya a szemcse szerkezetére utalhat. A Mg/Ca arányt logaritmikus skálán ábrázoltam (**61. ábra**). Ezen a grafikonon a poliP zárványok, az extracelluláris P-ban gazdag részecskék, valamint az üledékben található P-szemcsék 3 különálló klaszterben ábrázolódnak, és a klaszterek közt egy trend látszik. A grafikonon továbbá ábrázoltam a ferrihidrit foszfor adszorpciós kísérlet során keletkezett amorf foszfátszemcsék összetételét is. Látható, hogy az üledékes foszfát részecskékhez hasonlóak.



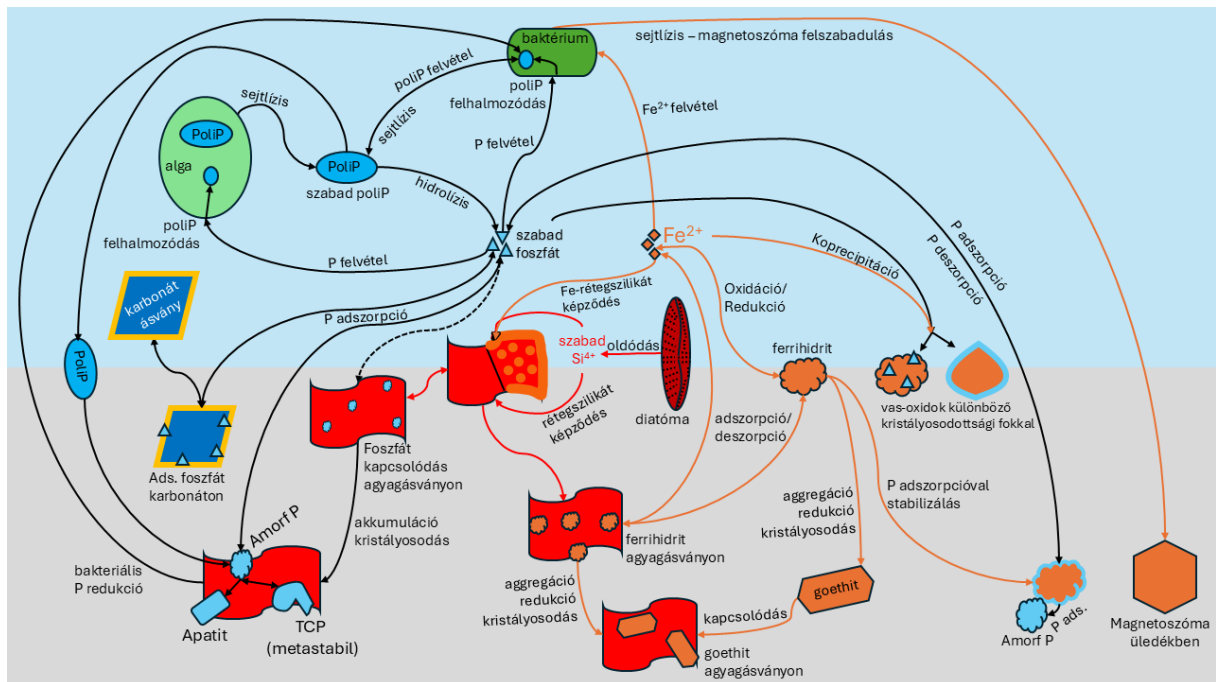
61. ábra: A Balatonban előforduló foszfátszemcsék elemi összetételének összehasonlítása a mért STEM-EDS adatok alapján. Külön színekkel jelölve a disszertációban elkülönített formák: kék: polifoszfát zárványok sejtekben, sárga: sejtek melletti foszfordús szemcsék, és piros: üledék foszfordús részecskéi, valamint jelölve a laboratóriumi kísérletben keletkezett amorf Ca-Mg-foszfát szemcsék.

A Balaton foszfordús részecskéiről méretelemzést is végeztem. A készült TEM és STEM felvételek a szemcsék kétdimenziós vetületét mutatják, melynek körvonalát lemérve a szemcse átmérője és látszólagos kerülete/területe számítható. A számításokat *ImageJ* programban végeztem. Az eredmény grafikus ábrázolása (**62. ábra**) alapján a poliP zárványok mérete változatos, és átlagosan nagyobb a másik két csoporthoz képest. Az üledékes foszfátszemcsék átlagos mérete a legkisebb, nagyrészt 100 nm alatti átlagos átmérővel rendelkeznek. A sejten kívüli foszfordús részecskék mérete pedig a két csoport közé illik, ismételten utalva a közös eredetre.



62. ábra: Méretelemzés a Balatonban található foszfátszemcsékről. Külön színekkel jelölve a disszertációban elkülönített formák: kék: polifoszfát zárványok sejtekben, sárga: sejtek melletti foszfordús szemcsék, és piros: üledék foszfordús részecskéi (20 nm-es méretosztályok. 266 poliP zárvány, 114 sejt melletti P és 46 üledék P részecske méretelemzése alapján).

A jelenlegi eredmények összegzéséül egy sematikus ábrát készítettem a tavakban végező, foszforral kapcsolatos feltételezett folyamatokról (63. ábra). A különböző ionok útját a nyilak színével jeleztem. Az ábra több körfolyamatot ábrázol, amelyek alapvetően három ciklushoz köthetők. Balról jobbra haladva a 63. ábra a poliP, a szilikátokhoz kötött P, valamint a vas-oxidokhoz kötődő P útját követi.



63. ábra: A tavi foszforral összekapcsolható folyamatok sematikus rajza a disszertációban tárgyalt eredmények alapján. Külön színű nyilakkal ábrázolva a különböző ionok útjai: piros: Si, fekete: P és sárga: Fe. A különböző összetételű részecskék is a disszertációban használt színükkel jelöltem: türkiz: P-dús szemcse/foszfor, piros: Si dús szemcse, kék: Ca-karbonát, sárga: magnézium, narancs/barna: vas-oxid szemcsék.

Sorrendben az ábra bal felső sarkából indulva tárgyalom a folyamatokat. Az algák polifoszfát felhalmozásával tárolják a felvett foszfort/foszfátot (Akiyama et al., 1993; Kornberg, 1995). A sejt pusztulásával a poliP a vízbe kerül, ahol összetétele változhat. A szabad polifoszfátból ortofoszfát képződik enzimatis (Huang et al., 2018) vagy oxid-katalizált (Wan et al., 2021, 2022) hidrolízis útján. Az ortofoszfátot az organizmusok újra felvehetik, ezzel zárva a poliP-ciklust. A poliP-ből származó foszfát oldott reaktív P készlethez való hozzájárulásának lehetőségét már több tanulmányban is felvetették (Diaz et al., 2012; Duhamel et al., 2021; Hupfer et al., 2007; Li & Dittrich, 2019; Martin et al., 2014), azonban a poliP összetételi változatosságáról kevés adat volt elérhető (Lapointe et al., 2024; Schönborn et al., 2001), ráadásul a legtöbb esetben nem kísérelték meg a körülvevő sejtől származó jelből származó EDS_jel eltávolítását. A méréseimmel elsőként jellemeztem a polifoszfát zárványok „nettó” elemi összetételét tavi mintában.

A poliP azonban az üledékbe is süllyedhet (Hupfer et al., 2007). Ez történhet úgy, hogy a még viszonylag ép sejtek leülepednek, magukkal szállítva poliP zárványaikat (Diaz et al., 2008), vagy a sejtlyiziskor „kiszabadult” poliP részecske kerül az üledékbe. A sejteken kívüli, poliP eredetű részecskék és lebegő ásványok kapcsolódása sem kizárt, mely esetben a poliP agyagásványhoz tapadva, vagy a szmektit esetén annak rétegeibe „csomagolva” az üledékbe kerülhet. Az üledékbe jutva (akármelyik úton) hidrolízise megindul/folytatódik, lokális oldott foszfátkoncentráció-növekedést okozva. Ez a folyamat (is) vezethet az agyagásványokon észlelt amorf kalcium-foszfát megjelenéséhez.

A szmektit által elősegített karbonátásvány-képződés jól jellemzett folyamatához (Molnár et al., 2021, 2023) hasonlóan a szmektit feltehetően rögzíti az amorf nanorészecskéket. A másik lehetőség, hogy az oldott ionok dimereket, polimereket képeznek a tó vizében és a szmektit ezeket a klasztereket „csípi” el, szintén a karbonátásvánnyal analóg módon (Fodor et al., 2020). A szmektit által létrehozott kompartmentalizált térben az oldat lokálisan túltelített lehet, mely az ionklaszterek, amorf részecskék növekedéséhez vezethet. Az amorf foszfát szemcsék pedig oldódási-kicsapódási ciklusokon (Ruiz-Agudo et al., 2014) keresztül apatittá érhetnek. Ez az érés feltehetően átmeneti fázisokon (DCP, OCP, TCP) keresztül történik, amint ezt közvetett módszerekkel korábban tengeri üledékben megfigyelték (Oxmann & Schwendenmann, 2014). Az üledékmintában ACP, TCP és apatit szemcséket mindig agyagásványokhoz tapadva figyeltem meg, így feltételezem, hogy a három megfigyelt fázis az amorf foszfát → termodinamikailag stabil apatit szmektit által katalizált átalakulásának különböző szakaszait mutatja. Ennek igazolására laboratóriumi kísérletet terveztem, a doktori munkát követő időszakra. A fenti interpretációt alátámasztja, hogy az eutrofizáció kezelésére használnak anyagásványokat, épp szmektitet (Copetti et al., 2016) (Copetti et al., 2023), és hogy (Su et al., 2019) szintén kimutatott foszfát-fázisokat agyagásványokon.

A keletkező apatitszemcsék eltemetődnek, és ezzel a bennük lévő P kivonódik a tavi tápanyagforgalomból. Ezt az állítást igazolja, hogy a Balaton üledékét feltáró fúrás minta 5000 évvel ezelőtt lerakódott rétegében ((Pálfi et al., 2021) furatmintáiban) is találtam a 100 nm mérettartományba eső apatitszemcséket, szintén szmektithez tapadva, és hasonló gyakorisággal, mint a mai üledékben. Az eredményeim így megcáfolják a balatoni foszforciklussal kapcsolatos régóta fennálló nézeteket, miszerint üledéke nem tartalmaz autigén apatitot. Az apatit egyetlen említése a Balaton üledékéből egy több tíz µm nagyságú, valószínűleg törmelékes eredetű apatitkristály (Dobolyi & Bidló, 1980). Feltételezzük, hogy az agyagásványokon akkumulálódott foszfát apatitkristállyá érése előtt bakteriális redukció révén

újta a tavi foszfor körforgásba kerülhet. Munkám során azonban nem találtam erre utaló jelet, a baktériumok szerepét a poliP ciklusban más technikákkal érdemes vizsgálni.

A szabad ortofoszfátot az organizmusok gyorsan elfogyasztják, de van lehetőség rá, hogy a tavak lebegőanyagának ásványai, karbonátásványok és vas-oxidok adszorbeálják egy részét. A Balaton üledékének ásványain foszfor adszorpciót nem tudtam kimutatni. Ennek ellenére valószínű, és XPS mérésekkel is igazoltnak tekinthető (Nyirő-Kósa Ilona et al., szóbeli közlés), hogy a Balaton karbonátásványain is van adszorbeált P, amelynek koncentrációja a TEM-EDS kimutatási határa alatt marad. A karbonátásványokon megkötött foszfát felszabadulása történhet a bakteriális metabolizmus által. A baktériumok anyagcseréje lokális pH-csökkenést eredményezhet, amely a karbonátok részleges visszaoldódásához vezet (a 63. ábra bal oldalán látható a feltételezett folyamat). E folyamat felderítése fontos jövőbeni kutatási feladat.

A vas-oxidok foszformobilizációban betöltött szerepe (63. ábra jobb oldala) eredményeim alapján szinte elhanyagolható a Balaton esetében, annak ellenére, hogy a vas-oxidokon megkötött P-t az üledékes foszfor jelentős és redoxérzékeny frakciójának tekintik (Gelencsér et al., 1982; Istvánovics et al., 2022). A Kis-Balaton és vasban gazdag tavak esetén azonban biztosan fontos szerepet játszanak a vas-oxidok, így jellemzem a vas-foszfor ciklust is.

A szabad vasionok is részei az eddig jellemzett ciklusnak, egyes organizmusok fel tudják venni és hasznosítani (Gu et al., 2018; Johnson, 2009), míg a mágneses baktériumok magnetoszómákat képeznek (Pósfai & Arató, 2000). A sejtlíziskor a magnetoszóma felszabadul és az üledékben magnetit formájában tárolódik, ezt láthattuk a Balaton üledékében is. A szabad vasionokból oxidációs folyamatok keretében metastabil ferrihidrit szemcsék keletkeznek. A ferrihidrit szemcsék ülepedésük során átkristályosodhatnak stabilabb szerkezetű goethit (vagy egyéb vas-oxid kristályokká) részecskékké (Cornell & Schwertmann, 2003). Az agyagásványok elősegítik a ferrihidrit göcképződését és átalakulását is (Goldberg, 1989; Van Groeningen et al., 2020), feltételezhetően a foszfátokkal kapcsolatban leírtakhoz hasonlóan. Erre csak közvetett bizonyítékom van: a vizsgált üledékekben a vas-oxid ásványok minden esetben agyagásványok felületén voltak. Az agyagásványokkal kompozitot képző ferrihidrit tovább növeli a foszfor retencióját (Jia et al., 2025). A vas-oxid ásványok másrészt viszont katalizálják a polifoszfát hidrolízisét, így növelve az oldott foszfát mennyiségét (Wan et al., 2021). Az így képződő oldott foszfátionokat a vas-oxidok felületükön képesek adszorbeálni, a jól ismert mechanizmus szerint (Antelo et al., 2010; Borggaard, 1983; Cornell & Schwertmann, 2003; Kim et al., 2011; Li & Stanforth, 2000). A felületi foszfátadszorpció csapadékképzéshez

is vezethet. Ezt kísérleti úton bemutattam; ferrihidrit részecskéken amorf kalcium-foszfát keletkezik.

A vas-oxidok csapadékképződése alatt az oldatban lévő foszfát- (és szulfát)-ionok is be tudnak épülni a szerkezetbe, ezt koprecipitációnak nevezzük. A koprecipitáció során keletkező átmeneti kristályok stabilabb szerkezetek a ferrihidrithez képest, így a foszfát ideiglenesen kikerül a ciklusból, míg az oxidációs körülmények változásával, a vas-oxidok oldódásával a foszfát újonnan felszabadul. Kis mennyiségű oldott foszfát esetén a reakció tovább haladhat rosszul kristályos lepidokrokit vagy goethit végtermékig (Senn et al., 2015; van Genuchten et al., 2014; Voegelin et al., 2013). A laboratóriumi kísérleteimmel ezt modelleztem, a termékül kapott fázisokat a Kis-Balaton üledékével összehasonlítva kijelenthető, hogy ott koprecipitációs folyamatok zajlanak.

A szabad vas-ionok a kolloidális szilikával vas-rétegszilikátokat képezhetnek (lásd a 63. ábra középső részét). A Balaton üledékében a kvalitatív TEM megfigyelések alapján valúszínű, hogy a vas legnagyobb mennyiségben Fe-szilikátok (Fe-klorit) formájában volt jelen. A rétegszilikát autigén képződéséhez szükséges oldott szilika forrása a kovaalgák Si-vázának oldódásából származhat (Zhao et al., 2025). Így a Si-ciklus összekapcsolódik a szmektit által katalizált apatit csapadékképződését magába foglaló P-ciklushoz.

7 Tézisek

1. Tavi környezetben a vas-oxidok foszfát adszorpciója kalcium-foszfát csapadékkiváláshoz vezet.

Vizsgáltam a vas-oxidokon adszorbeált foszfát homogenitását. Az irodalomban leírt modellek alapján heterogén felületi adszorpcióra számíthatunk, azonban TEM módszerekkel goethit és lepidokrokit kristályokon homogén adszorpciót észleltem. A ferrihidrit esetén azonban az adszorpció inhomogén volt. A nagy foszforsűrűségű göcponatokon felületi csapadékképződést tapasztaltam, amorf kalcium-foszfát keletkezett.

2. A Balaton üledékének vas-oxidon kötött foszfortartalma elhanyagolható.

Eredményeim megcáfolják a régóta fennálló nézeteket és saját hipotézisemet is a vas-oxidok balatoni foszforciklusban betöltött fontosságáról. A vas-oxid ásványokon megkötött foszfort az üledékes foszfor jelentős frakciójának és a 2019-es algavirágzás egyik fő okozójának tekintik. Elemzéseim azonban kimutatták, hogy nincs jelentős mennyiségű vas-oxid a Balaton üledékében, és a vas-oxidokon adszorbeált foszfor mennyisége elhanyagolható.

3. A kalcium-foszfátok jelentős szerepet játszanak a Balaton foszforciklusában.

Eredményeim ismételten ellentmondanak egy fennálló paradigmának, miszerint a Balaton üledéke nem tartalmaz autigén apatit és más kalcium-foszfát fázisokat. Kimutattam és jellemeztem nanoméretű Ca-foszfát fázisokat az üledékben, beleértve az apatitot is.

4. A mikrobiális polifoszfát fontos komponense a tavak foszforciklusának.

A polifoszfát tavi ökoszisztémákban betöltött szerepe már ismert, de munkámmal elsőként sikerült i) megmérni és összehasonlítani a polifoszfát részecskék összetételét a virágzó algákban és a sejteken kívül is, és ii) összefüggést kimutatni a polifoszfát zárványok, a sejten kívüli és az üledék foszfor gazdag részecskéinek eredete között.

5. A szmektit elősegíti a kalcium-foszfát nanorészecskék megkötődését és átalakulását.

Kimutattam, hogy a kalcium-foszfát és vas-oxid fázisok is agyagásványokhoz, elsősorban a szmektithez kötődnek az üledékben. Valószínűsíthető, hogy a szmektit elősegíti a legstabilabb kalcium-foszfát fázis, az apatit képződését, és ezzel a foszfor egy részét kivonja a tavi körforgásból.

8 Publikációs lista

Rácz, K., Nyirő-Kósa, I., Kövér, R., Molnár, Zs., Somogyi, B., Kovács, A. W., Istvánovics, V., Pósfai, M. (2026). Biogenic origin and clay-assisted sink of 'visible phosphorus' in a shallow, calcareous lake. *Biogeochemistry* (in press)

Pósfai, M., Molnár, Z., Nyirő-Kósa, I., **Rácz, K.**, Pekker, P., & Istvánovics, V. (2024). Carbonate mineral formation in the vicinity of blooming algae in a shallow lake. In *Geomicrobiology: Natural and Anthropogenic Settings* (pp. 261–280). Springer Nature Switzerland. (könyvfejezet) https://doi.org/10.1007/978-3-031-54306-7_13

Rostási, Á., **Rácz, K.**, Fodor, M., Topa, B., Molnár, Z., Weiszbürg, T., & Pósfai, M. (2022). Pathways of carbonate sediment accumulation in a large, shallow lake. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1067105>

Mukhtar, S.; Szabó-Bárdos, E.; Öze, C.; Juzsakova, T.; **Rácz, K.**; Németh, M.; Horváth, O. (2025) g-C₃N₄ Modified with Metal Sulfides for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Molecules*, 30, 253, <https://doi.org/10.3390/molecules30020253>

Hidalgo, J. S., Mukhtar, S., Horváth, O., Kovacs, N., Hidalgo, L., Vilasó-Cadre, J. E., Reyes-Domínguez, I. A., **Rácz, K.**, Uddin, I., Galambos, I., Fort, C. I., & Turdean, G. L. (2025). Nanocomposite matrix based on gerhardtite-type copper (II) hydroxy nitrate and ZnO/CeO₂ nanoparticles - a sensitive platform for aminomethylphosphonic acid detection. *Electrochimica Acta*, 540, 147255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2025.147255>

Hidalgo, J. S., Vilasó-Cadre, J. E., Tamás, K., Galambos, I., Reyes-Domínguez, I. A., Kovács, N., Hidalgo, L., Cuadrado, C., **Rácz, K.**, Boros, A., Machado-García, R., & Arada-Pérez, M. de los A. (2026). An ultrasensitive electrode modified with a molecularly imprinted PEDOT-TiO₂ nanocomposite for voltammetric atrazine detection in environmental samples. *Talanta*, 297, 128780. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128780>

Kiemelt előadások és poszterek

- Rácz, K.**, Nyirő-Kósa, I., Pósfai, M. (2025). Pathways of phosphorus cycling and phosphate mineral precipitation in lake sediments, *12th Granada-Münster Discussion Meeting*, előadás
- Rácz, K.**, Nyirő-Kósa, I., Kövér, R., Pekker, P., Pósfai, M. (2025) Foszforgazdag nanorészecskék a Balaton üledékében, *Magyarhoni Földtani Társulat Közép- és Észak-dunántúli Területi Szervezet, Szombathely, 2025.05.16-17. előadóülés*, előadás magyarul
- Rácz, K.**, Molnár, Zs., Nyirő-Kósa, I., Istvánovics, V., Pósfai, M. (2023). 'Visible phosphorus' in shallow, calcareous Lake Balaton (Hungary), *Goldschmidt 2023*, előadás
- Rácz, K.**, Molnár, Zs., Pósfai, M. (2022) Distribution and composition of phosphorus-bearing particles in lake sediments, *9th Granada-Münster Discussion Meeting*, poszter
- Nyirő-Kósa, I., Molnár, Zs., **Rácz, K.**, Pósfai, M. (2025). Carbonate phase transitions affected by clay minerals and environmental factors: results from a mesocosm experiment, *12th Granada-Münster Discussion Meeting*, előadás
- Nyirő-Kósa, I., **Rácz, K.**, Molnár, Zs., Pósfai, M. (2025). Mesocosm experiment on carbonate formation in algal blooms, *Goldschmidt 2025*, poszter
- Proroková, E., **Rácz, K.**, Falteisek, L., Mikuš, T. (2025). Nanocrystalline features of birnessite, a layered Mn oxide, with high Ca and Zn content, *Goldschmidt 2025*, poszter
- Pósfai, M., Nyirő-Kósa, I., Molnár, Zs., **Rácz, K.**, Pekker, P. (2025) Algavirágzások és a karbonátásványok képződésének összefüggései a Balatonban, *Magyarhoni Földtani Társulat Közép- és Észak-dunántúli Területi Szervezet, Szombathely, 2025.05.16-17. előadóülés*, előadás
- Pósfai, M., **Rácz, K.**, Molnár, Zs., Nyirő-Kósa, I., Kövér, R., Pekker, P., Istvánovics, V. (2024). Carbonate formation, particulate phosphorus and algal blooms: Sediment minerals affect life in a shallow lake, *Joint 6th Central European Mineralogical Conference and 9th Mineral Sciences in the Carpathians Conference*, előadás

9 Irodalomjegyzék

- Achbergerová, L., & Nahálka, J. (2011). Polyphosphate - an ancient energy source and active metabolic regulator. *Microbial Cell Factories*, *10*(1), 63. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-10-63>
- Adrian, R., O'Reilly, C. M., Zagarese, H., Baines, S. B., Hessen, D. O., Keller, W., Livingstone, D. M., Sommaruga, R., Straile, D., Van Donk, E., Weyhenmeyer, G. A., & Winder, M. (2009). Lakes as sentinels of climate change. *Limnology and Oceanography*, *54*(6), 2283–2297. https://doi.org/10.4319/lo.2009.54.6_part_2.2283
- Ahmad, A., & van Genuchten, C. M. (2024). Deep-dive into iron-based co-precipitation of arsenic: A review of mechanisms derived from synchrotron techniques and implications for groundwater treatment. *Water Research*, *249*, 120970. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120970>
- Ahn, K., & Kornberg, A. (1990). Polyphosphate kinase from *Escherichia coli*. Purification and demonstration of a phosphoenzyme intermediate. *Journal of Biological Chemistry*, *265*(20), 11734–11739. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)38459-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)38459-5)
- Akiyama, M., Crooke, E., & Kornberg, A. (1993). An exopolyphosphatase of *Escherichia coli*. The enzyme and its ppx gene in a polyphosphate operon. *Journal of Biological Chemistry*, *268*(1), 633–639. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(18\)54198-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(18)54198-3)
- Antelo, J., Fiol, S., Pérez, C., Mariño, S., Arce, F., Gondar, D., & López, R. (2010). Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model. *Journal of Colloid and Interface Science*, *347*(1), 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.020>
- Arai, Y., & Sparks, D. L. (2001). ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, *241*(2), 317–326. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7773>
- Archibald, F. S., & Fridovich, I. (1982). Investigations of the state of the manganese in *Lactobacillus plantarum*. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *215*(2), 589–596. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(82\)90120-5](https://doi.org/10.1016/0003-9861(82)90120-5)

- Arola, D., Murcia, S., Stossel, M., Pahuja, R., Linley, T., Devaraj, A., Ramulu, M., Ossa, E. A., & Wang, J. (2018). The limiting layer of fish scales: Structure and properties. *Acta Biomaterialia*, *67*, 319–330. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.12.011>
- Babes, V. (1895). Beobachtungen über die methachromatischen Körperchen, Sporenbildung, Verzweigung, Kolben- und Kapselbildung Pathogener Bakterien. *Z. Hyg. Infektionskr.*, (20), 412–420.
- Bańkowska-Sobczak, A., Blazejczyk, A., Eiche, E., Fischer, U., & Popek, Z. (2020). Phosphorus inactivation in lake sediments using calcite materials and controlled resuspension—mechanism and efficiency. *Minerals*, *10*(3), 223. <https://doi.org/10.3390/min10030223>
- Bao, T., Dantie, M. M., Wang, C. Y., Li, C. L., Chen, Z., CHO, K., Wei, W., Yuan, P., Frost, R. L., & Ni, B.-J. (2024). Iron-containing nanominerals for sustainable phosphate management: A comprehensive review and future perspectives. *Science of The Total Environment*, *926*, 172025. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172025>
- Barron, V., Galvez, N., Hochella, M. F., & Torrent, J. (1997). Epitaxial overgrowth of goethite on hematite synthesized in phosphate media; a scanning force and transmission electron microscopy study. *American Mineralogist*, *82*(11–12), 1091–1100. <https://doi.org/10.2138/am-1997-11-1206>
- Barrón, V., & Torrent, J. (1996). Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, *177*(2), 407–410. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0051>
- Benzerara, K., Elmaleh, A., Ciobanu, M., De Wever, A., Bertolino, P., Iniesto, M., Jézéquel, D., López-García, P., Menguy, N., Muller, E., Skouri-Panet, F., Swaraj, S., Tavera, R., Thomazo, C., & Moreira, D. (2023). Biomineralization of amorphous Fe-, Mn- and Si-rich mineral phases by cyanobacteria under oxic and alkaline conditions. *Biogeosciences*, *20*(19), 4183–4195. <https://doi.org/10.5194/bg-20-4183-2023>
- Bhattacharyya, K. (2008). Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. *Applied Clay Science*, *41*(1–2), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.09.005>

- Bibi, I., Singh, B., & Silvester, E. (2011). Akaganéite (β -FeOOH) precipitation in inland acid sulfate soils of south-western New South Wales (NSW), Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21), 6429–6438. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.08.019>
- Blake, R. L., Hessevick, R. E., Zoltai, T., & Finger, L. W. (1966). Refinement of the hematite structure. *The American Mineralogist*, 51, 123–129.
- Boanini, E., Silingardi, F., Gazzano, M., & Bigi, A. (2021). Synthesis and hydrolysis of brushite (DCPD): The role of ionic substitution. *Crystal Growth & Design*, 21(3), 1689–1697. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01569>
- Bodor, E. (1994). *Szervetlen Kémia II*. Pannon Egyetem Kiadó.
- Boland, D. D., Collins, R. N., Miller, C. J., Glover, C. J., & Waite, T. D. (2014). Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite. *Environmental Science & Technology*, 48(10), 5477–5485. <https://doi.org/10.1021/es4043275>
- Borggaard, O. K. (1983). Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays and Clay Minerals*, 31(3), 230–232. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310309>
- Borkiewicz, O., Rakovan, J., & Cahill, C. L. (2010). Time-resolved in situ studies of apatite formation in aqueous solutions. *American Mineralogist*, 95(8–9), 1224–1236. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3168>
- Boskey, A. L., & Posner, A. S. (1973). Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH-dependent, solution-mediated, solid-solid conversion. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(19), 2313–2317. <https://doi.org/10.1021/j100638a011>
- Boström, B. (1984). Potential mobility of phosphorus in different types of lake sediment. *Internationale Revue Der Gesamten Hydrobiologie Und Hydrographie*, 69(4), 457–474. <https://doi.org/10.1002/iroh.19840690402>
- Boström, B., Andersen, J. M., Fleischer, S., & Jansson, M. (1988). Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia*, 170(1), 229–244. <https://doi.org/10.1007/BF00024907>

- Bow, J.-S., Liou, S.-C., & Chen, S.-Y. (2004). Structural characterization of room-temperature synthesized nano-sized β -tricalcium phosphate. *Biomaterials*, *25*(16), 3155–3161. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.046>
- Brooks, B. W., Lazorchak, J. M., Howard, M. D. A., Johnson, M. V., Morton, S. L., Perkins, D. A. K., Reavie, E. D., Scott, G. I., Smith, S. A., & Steevens, J. A. (2016). Are harmful algal blooms becoming the greatest inland water quality threat to public health and aquatic ecosystems? *Environmental Toxicology and Chemistry*, *35*(1), 6–13. <https://doi.org/10.1002/etc.3220>
- Brown, M. R. W., & Kornberg, A. (2004). Inorganic polyphosphate in the origin and survival of species. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *101*(46), 16085–16087. <https://doi.org/10.1073/pnas.0406909101>
- Brown, W. E. (1962). Octacalcium phosphate and hydroxyapatite: crystal structure of octacalcium phosphate. *Nature*, *196*(4859), 1048–1050. <https://doi.org/10.1038/1961048b0>
- Brown, W. E., Eidelman, N., & Tomazic, B. (1987). Octacalcium phosphate as a precursor in biomineral formation. *Advances in Dental Research*, *1*(2), 306–313. <https://doi.org/10.1177/08959374870010022201>
- Burleson, D. J., & Penn, R. L. (2006). Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir*, *22*(1), 402–409. <https://doi.org/10.1021/la051883g>
- Burrows, N. D., Hale, C. R. H., & Penn, R. L. (2013). Effect of pH on the kinetics of crystal growth by oriented aggregation. *Crystal Growth & Design*, *13*(8), 3396–3403. <https://doi.org/10.1021/cg4001939>
- Cabrera, F., de Arambarri, P., Madrid, L., & Toga, C. G. (1981). Desorption of phosphate from iron oxides in relation to equilibrium pH and porosity. *Geoderma*, *26*(3), 203–216. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(81\)90016-1](https://doi.org/10.1016/0016-7061(81)90016-1)
- Calvo, C., & Gopal, R. (1975). The crystal structure of whitlockite from the Palermo quarry. *American Mineralogist*, *60*(1–2), 120–133.
- Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Correll, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N., & Smith, V. H. (1998). Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, *8*(3), 559–568. [https://doi.org/https://doi.org/10.1890/1051-0761\(1998\)008\[0559:NPOSWW\]2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2)

- Catti, M., Ferraris, G., & Filhol, A. (1977). Hydrogen bonding in the crystalline state. CaHPO₄ (monetite), P1 or P1? A novel neutron diffraction study. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(4), 1223–1229. <https://doi.org/10.1107/S0567740877005706>
- Cavalcante, H., Araújo, F., Noyma, N. P., & Becker, V. (2018). Phosphorus fractionation in sediments of tropical semiarid reservoirs. *Science of The Total Environment*, 619–620, 1022–1029. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.204>
- Chambaere, D. G., & de Grave, E. (1984). A study of the non-stoichiometrical halogen and water content of β -FeOOH. *Physica Status Solidi (a)*, 83(1), 93–102. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210830109>
- Chávez, F. P., Lünsdorf, H., & Jerez, C. A. (2004). Growth of polychlorinated-biphenyl-degrading bacteria in the presence of biphenyl and chlorobiphenyls generates oxidative stress and massive accumulation of inorganic polyphosphate. *Applied and Environmental Microbiology*, 70(5), 3064–3072. <https://doi.org/10.1128/AEM.70.5.3064-3072.2004>
- Christ, J. J., Willbold, S., & Blank, L. M. (2020). Methods for the analysis of polyphosphate in the life sciences. *Analytical Chemistry*, 92(6), 4167–4176. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05144>
- Christoffersen, J., Christoffersen, M. R., Kibalczyk, W., & Andersen, F. A. (1989). A contribution to the understanding of the formation of calcium phosphates. *Journal of Crystal Growth*, 94(3), 767–777. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(89\)90102-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(89)90102-4)
- Colombo, C., Barrón, V., & Torrent, J. (1994). Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(4), 1261–1269. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90380-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90380-8)
- Combes, C., & Rey, C. (2010). Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomaterialia*, 6(9), 3362–3378. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>
- Condon, L. M., & Newman, S. (2011). Revisiting the fundamentals of phosphorus fractionation of sediments and soils. *Journal of Soils and Sediments*, 11(5), 830–840. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0363-2>
- Copetti, D., Finsterle, K., Marziali, L., Stefani, F., Tartari, G., Douglas, G., Reitzel, K., Spears, B. M., Winfield, I. J., Crosa, G., D’Haese, P., Yasserli, S., & Lürling, M. (2016).

- Eutrophication management in surface waters using lanthanum modified bentonite: A review. *Water Research*, 97, 162–174. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.056>
- Copetti, D., Tartari, G., Valsecchi, L., Salerno, F., Viviano, G., Mastroianni, D., Yin, H., & Vigan , L. (2019). Phosphorus content in a deep river sediment core as a tracer of long-term (1962-2011) anthropogenic impacts: A lesson from the Milan metropolitan area. *Science of The Total Environment*, 646, 37–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.256>
- Copetti, D., Valsecchi, L., Tartari, G., Mingazzini, M., & Palumbo, M. T. (2023). Phosphate adsorption by riverborne clay sediments in a southern-Italy Mediterranean reservoir: Insights from a “natural geo-engineering” experiment. *Science of The Total Environment*, 856, 159225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159225>
- Corbel, S., Mougin, C., & Boua cha, N. (2014). Cyanobacterial toxins: Modes of actions, fate in aquatic and soil ecosystems, phytotoxicity and bioaccumulation in agricultural crops. *Chemosphere*, 96, 1–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.056>
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/3527602097>
- Cotner, J. B., Hall, E. K., Scott, J. T., & Heldal, M. (2010). Freshwater bacteria are stoichiometrically flexible with a nutrient composition similar to seston. *Frontiers in Microbiology*, 1. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2010.00132>
- Diaz, J., Ingall, E., Benitez-Nelson, C., Paterson, D., de Jonge, M. D., McNulty, I., & Brandes, J. A. (2008). Marine polyphosphate: A key player in geologic phosphorus sequestration. *Science*, 320(5876), 652–655. <https://doi.org/10.1126/science.1151751>
- Diaz, J. M., Ingall, E. D., Snow, S. D., Benitez-Nelson, C. R., Taillefert, M., & Brandes, J. A. (2012). Potential role of inorganic polyphosphate in the cycling of phosphorus within the hypoxic water column of Effingham Inlet, British Columbia. *Global Biogeochemical Cycles*, 26(2), GB2040. <https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2011GB004226>
- Dobolyi, E., & Bidl , G. (1980). Contribution to the study on bottom sediment in Lake Balaton. I. Determination of phosphorus minerals in the sediment. *Internazionale Revue Der Gesamten Hydrobiologie*, 65, 489–497.

- Docampo, R., de Souza, W., Miranda, K., Rohloff, P., & Moreno, S. N. J. (2005). Acidocalcisomes ? conserved from bacteria to man. *Nature Reviews Microbiology*, 3(3), 251–261. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1097>
- Docampo, R., & Moreno, S. N. J. (2011). Acidocalcisomes. *Cell Calcium*, 50(2), 113–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceca.2011.05.012>
- Docampo, R., Ulrich, P., & Moreno, S. N. J. (2010). Evolution of acidocalcisomes and their role in polyphosphate storage and osmoregulation in eukaryotic microbes. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1541), 775–784. <https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0179>
- Dorozhkin, S. (2012). Amorphous calcium orthophosphates: Nature, chemistry and biomedical applications. *International Journal of Materials and Chemistry*, 2(1), 19–46. <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20120201.04>
- Dorozhkin, S. V. (2009). Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. *Materials*, 2(2), 399–498. <https://doi.org/10.3390/ma2020399>
- Downing, J. A., Watson, S. B., & McCauley, E. (2001). Predicting Cyanobacteria dominance in lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 58(10), 1905–1908. <https://doi.org/10.1139/f01-143>
- Drits, V. A., Sakharov, B. A., Salyn, A. L., & Manceau, A. (1993). Structural model for ferrihydrite. . *Clay Minerals*, 28, 185–207.
- Duhamel, S., Diaz, J., Adams, J., Djaoudi, K., Steck, V., & Waggoner, E. (2021). Phosphorus as an integral component of global marine biogeochemistry. *Nature Geoscience*, 14, 359–368. <https://doi.org/10.1038/s41561-021-00755-8>
- Dunn, T., Gable, K., & Beeler, T. (1994). Regulation of cellular Ca²⁺ by yeast vacuoles. *Journal of Biological Chemistry*, 269(10), 7273–7278. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)37279-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(17)37279-4)
- Eanes, E. D. (2001). Amorphous calcium phosphate. In *Octacalcium Phosphate* (pp. 130–147). KARGER. <https://doi.org/10.1159/000061652>
- Eanes, E. D., Gilessen, I. H., & Posner A.S. (1966). *Mechanism of conversion of non crystalline calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite* (H.S. Peiser, Ed.). Pergamon Press.

- Eanes, E. D., & Meyer, J. L. (1977). The maturation of crystalline calcium phosphates in aqueous suspensions at physiologic pH. *Calcified Tissue Research*, 23(1), 259–269. <https://doi.org/10.1007/BF02012795>
- Ebel, J. P. (1952). Recherches sur les polyphosphates contenus dans diverses cellules vivantes. II. Etude chromatographique et potentiométrique des polyphosphates de levure. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, (34), 300.
- Einsele, W. (1936). Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. *Archiv Für Hydrobiologie*, 29, 664–686.
- Elliot J. C. (1994). *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. Elsevier. <https://doi.org/10.1021/ja945007t>
- Elliott, J. C. (2002). Calcium phosphate biominerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 427–453. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.11>
- Elser, J. J. (2012). Phosphorus: a limiting nutrient for humanity? *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 833–838. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>
- Feenstra, T. P., & De Bruyn, P. L. (1979). Formation of calcium phosphates in moderately supersaturated solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 83(4), 475–479. <https://doi.org/10.1021/j100467a010>
- Filippelli, G. M. (2002). The global phosphorus cycle. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 391–425. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.10>
- Fink, J. R., Inda, A. V., Tiecher, T., & Barrón, V. (2016). Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. *Ciência e Agrotecnologia*, 40(4), 369–379. <https://doi.org/10.1590/1413-70542016404023016>
- Fleet, M. E. (1986). The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels. *Journal of Solid State Chemistry*, 62(1), 75–82. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90218-5)
- Fodor, M. A., Ható, Z., & Pósfai, M. (2020). The role of clay surfaces in the heterogeneous nucleation of calcite: Molecular dynamics simulations of cluster formation and attachment. *Chemical Geology*, 538, 119497.

- Föllmi, K. B. (1996). The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Reviews*, 40(1–2), 55–124. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6)
- Francis, M. D., & Webb, N. C. (1970). Hydroxyapatite formation from a hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor. *Calcified Tissue Research*, 6(1), 335–342. <https://doi.org/10.1007/BF02196214>
- Frandsen, C., Legg, B. A., Comolli, L. R., Zhang, H., Gilbert, B., Johnson, E., & Banfield, J. F. (2014). Aggregation-induced growth and transformation of β -FeOOH nanorods to micron-sized α -Fe₂O₃ spindles. *CrystEngComm*, 16(8), 1451–1458. <https://doi.org/10.1039/C3CE40983J>
- Gareev, K. G. (2023). Diversity of iron oxides: Mechanisms of formation, physical properties and applications. *Magnetochemistry*, 9(5), 119. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9050119>
- Gartman, A., Findlay, A., & Luther, G. (2013). Nanoparticulate pyrite and other nanoparticles are a widespread component of hydrothermal vent black smoker emissions. *Chemical Geology*, 366. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.12.013>
- Gebauer, D., Raiteri, P., Gale, J. D., & Cölfen, H. (2018). On classical and non-classical views on nucleation. *American Journal of Science*, 318(9), 969–988. <https://doi.org/10.2475/09.2018.05>
- Gelencsér, P., Szilágyi, F., Somlyódy, L., & Lijklema, L. (1982). A study on the influence of sediment in the phosphorus cycle in Lake Balaton. *IIASA, CP-82-44*, Laxenburg, Austria.
- Gilbert, B., Erbs, J. J., Penn, R. L., Petkov, V., Spagnoli, D., & Waychunas, G. A. (2013). A disordered nanoparticle model for 6-line ferrihydrite. *American Mineralogist*, 98(8–9), 1465–1476. <https://doi.org/10.2138/am.2013.4421>
- Goldberg, S. (1989). Interaction of aluminum and iron oxides and clay minerals and their effect on soil physical properties: A review. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 20(11–12), 1181–1207. <https://doi.org/10.1080/00103629009368144>
- Golterman, H. L. (2001). Phosphate release from anoxic sediments or ‘What did Mortimer really write?’. *Hydrobiologia*, 450(1), 99–106. <https://doi.org/10.1023/a:1017559903404>

- Golubev, S. V, Pokrovsky, O. S., & Savenko, V. S. (1999). Unseeded precipitation of calcium and magnesium phosphates from modified seawater solutions. *Journal of Crystal Growth*, 205(3), 354–360. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00219-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00219-5)
- González, G., Sagarzazu, A., & Villalba, R. (2000). Study of the mechano-chemical transformation of goethite to hematite by TEM and XRD. *Materials Research Bulletin*, 35(14–15), 2295–2308. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00434-7](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00434-7)
- Gorlas, A., Jacquemot, P., Guigner, J.-M., Gill, S., Forterre, P., & Guyot, F. (2018). Greigite nanocrystals produced by hyperthermophilic archaea of Thermococcales order. *PLOS ONE*, 13(8), e0201549-. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0201549>
- Gu, T., Rastegar, S. O., Mousavi, S. M., Li, M., & Zhou, M. (2018). Advances in bioleaching for recovery of metals and bioremediation of fuel ash and sewage sludge. *Bioresource Technology*, 261, 428–440. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.033>
- Gunnars, A., Blomqvist, S., & Martinsson, C. (2004). Inorganic formation of apatite in brackish seawater from the Baltic Sea: an experimental approach. *Marine Chemistry*, 91(1–4), 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.01.008>
- Gutiérrez, O. M. (2020). Phosphorus. In *Present Knowledge in Nutrition* (pp. 335–348). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-66162-1.00020-2>
- Habraken, W. J. E. M., Tao, J., Brylka, L. J., Friedrich, H., Bertinetti, L., Schenk, A. S., Verch, A., Dmitrovic, V., Bomans, P. H. H., Frederik, P. M., Laven, J., van der Schoot, P., Aichmayer, B., de With, G., DeYoreo, J. J., & Sommerdijk, N. A. J. M. (2013). Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate. *Nature Communications*, 4(1), 1507. <https://doi.org/10.1038/ncomms2490>
- Halpern, B. S., Walbridge, S., Selkoe, K. A., Kappel, C. V., Micheli, F., D'Agrosa, C., Bruno, J. F., Casey, K. S., Ebert, C., Fox, H. E., Fujita, R., Heinemann, D., Lenihan, H. S., Madin, E. M. P., Perry, M. T., Selig, E. R., Spalding, M., Steneck, R., & Watson, R. (2008). A global map of human impact on marine ecosystems. *Science*, 319(5865), 948–952. <https://doi.org/10.1126/science.1149345>
- Hansel, C. M., Benner, S. G., & Fendorf, S. (2005). Competing Fe(II)-induced mineralization pathways of ferrihydrite. *Environmental Science & Technology*, 39(18), 7147–7153. <https://doi.org/10.1021/es050666z>

- Hansel, C. M., Benner, S. G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R. K., & Fendorf, S. (2003). Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16), 2977–2992. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00276-X)
- Harold, F. M. (1964). Enzymic and genetic control of polyphosphate accumulation in *aerobacter aerogenes*. *Journal of General Microbiology*, 35(1), 81–90. <https://doi.org/10.1099/00221287-35-1-81>
- Hassan, F. (2011). *Water history for our times*. UNESCO.
- Hongshao, Z., & Stanforth, R. (2001). Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35(24), 4753–4757. <https://doi.org/10.1021/es010890y>
- Howarth, R., Anderson, D., Cloern, J., Elfring, C., Hopkinson, C., Lapointe, B., Malone, T., Marcus, N., McGlathery, K., Sharpley, A., & Walker, D. (2000). Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas. *Issues in Ecology*, 7, 1–15.
- Hsieh, P. C., Shenoy, B. C., Jentoft, J. E., & Phillips, N. F. B. (1993). Purification of polyphosphate and ATP glucose phosphotransferase from *Mycobacterium tuberculosis* H37Ra: Evidence that poly(P) and ATP glucokinase activities are catalyzed by the same enzyme. *Protein Expression and Purification*, 4(1), 76–84. <https://doi.org/10.1006/prev.1993.1012>
- Huang, R., Wan, B., Hultz, M., Diaz, J. M., & Tang, Y. (2018). Phosphatase-mediated hydrolysis of linear polyphosphates. *Environmental Science & Technology*, 52(3), 1183–1190. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04553>
- Hughes, J. M. (2015). The many facets of apatite. *American Mineralogist*, 100(5–6), 1033–1039. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5193>
- Hughes, J. M., Cameron, M., & Crowley, K. D. (1989). Structural variations in natural F, OH, and Cl apatites. *American Mineralogist*, 74(7–8), 870–876.
- Hughes, J. M., Jolliff, B. L., & Gunter, M. E. (2006). The atomic arrangement of merrillite from the Fra Mauro Formation, Apollo 14 lunar mission: The first structure of merrillite from the Moon. *American Mineralogist*, 91(10), 1547–1552. <https://doi.org/10.2138/am.2006.2021>

- Hughes, J. M., Jolliff, B. L., & Rakovan, J. (2008). The crystal chemistry of whitlockite and merrillite and the dehydrogenation of whitlockite to merrillite. *American Mineralogist*, 93(8–9), 1300–1305. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2683>
- Hughes, J. M., & Rakovan, J. (2002). The Crystal Structure of Apatite, Ca₅(PO₄)₃(F,OH,Cl). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 1–12. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.1>
- Hunter, L., Torii, R., Burriesci, G., & Bertazzo, S. (2025). Whitlockite can be a substrate for apatite growth in simulated body fluid. *Materialia*, 40, 102409. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2025.102409>
- Hupfer, M., Gloess, S., & Grossart, H. (2007). Polyphosphate-accumulating microorganisms in aquatic sediments. *Aquatic Microbial Ecology*, 47, 299–311. <https://doi.org/10.3354/ame047299>
- Hutchinson, G. E. (1973). Eutrophication. The scientific background of a contemporary practical problem. *American Scientist*, 61(3), 269–279. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0015832841&partnerID=40&md5=7d593cd15060b1b6fd0616c5ca8729d9>
- Istvánovics, V. (2009). Eutrophication of lakes and reservoirs. In *Encyclopedia of Inland Waters* (pp. 157–165). <https://doi.org/10.1016/B978-012370626-3.00141-1>
- Istvánovics, V., Clement, A., Somlyódy, L., Specziár, A., G.-Tóth, L., & Padisák, J. (2007). Updating water quality targets for shallow Lake Balaton (Hungary), recovering from eutrophication. *Hydrobiologia*, 581(1), 305–318. <https://doi.org/10.1007/s10750-006-0509-1>
- Istvánovics, V., Herodek, S., & Szilágyi, F. (1989). Phosphate adsorption by different sediment fractions in Lake Balaton and its protecting reservoirs. *Water Research*, 23, 1357–1366. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90074-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90074-2)
- Istvánovics, V., Honti, M., Torma, P., & Kousal, J. (2022). Record-setting algal bloom in polymictic Lake Balaton (Hungary): A synergistic impact of climate change and (mis)management. *Freshwater Biology*, 67(6), 1091–1106. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/fwb.13903>
- Istvánovics, V., Vörös, L., Herodek, S., Tóth, L. G., & Tátrai, I. (1986). Changes of phosphorus and nitrogen concentration and of phytoplankton in enriched lake enclosures.

- Limnology & Oceanography*, 31(4), 798–811.
<https://doi.org/DOI:10.4319/lo.1986.31.4.0798>
- Jang, H. L., Lee, H. K., Jin, K., Ahn, H.-Y., Lee, H.-E., & Nam, K. T. (2015). Phase transformation from hydroxyapatite to the secondary bone mineral, whitlockite. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(7), 1342–1349. <https://doi.org/10.1039/C4TB01793E>
- Jia, C., Chi, J., Fan, Y., Qin, L., Ren, T., Putnis, C. V., & Zhang, W. (2025). Competitive adsorption mechanisms of phosphorus species on montmorillonite-iron oxyhydroxide complexes. *Chemical Geology*, 672, 122510.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2024.122510>
- Jiménez-Vázquez, A., Jaimes-López, R., Morales-Bautista, C. M., Pérez-Rodríguez, S., Gochi-Ponce, Y., & Estudillo-Wong, L. A. (2025). Catalytic applications of natural iron oxides and hydroxides: A review. *Catalysts*, 15(3), 236.
<https://doi.org/10.3390/catal15030236>
- Johnson, D. B. (2009). Extremophiles: Acidic environments. In *Encyclopedia of Microbiology* (pp. 107–126). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00278-9>
- Johnsson, M. S. A., & Nancollas, G. H. (1992). The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 3(1), 61–82. <https://doi.org/10.1177/10454411920030010601>
- Johnsson, M. S., & Nancollas, G. H. (1992). The role of brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 3(1), 61–82.
<https://doi.org/10.1177/10454411920030010601>
- Jolivet, J.-P., Chanéac, C., & Tronc, E. (2004). Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.*, (5), 477–483.
<https://doi.org/10.1039/B304532N>
- Jones, M. E., & Lipmann, F. (1960). Chemical and enzymatic synthesis of carbamyl phosphate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 46(9), 1194–1205.
<https://doi.org/10.1073/pnas.46.9.1194>
- Karl, D. M. (2000). Phosphorus, the staff of life. *Nature*, 406(6791), 31–33.
<https://doi.org/10.1038/35017683>

- Khare, N., Martin, J. D., & Hesterberg, D. (2007). Phosphate bonding configuration on ferrihydrite based on molecular orbital calculations and XANES fingerprinting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *71*(18), 4405–4415.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.07.008>
- Kibalczyk, W., Christoffersen, J., Christoffersen, M. R., Zielenkiewicz, A., & Zielenkiewicz, W. (1990). The effect of magnesium ions on the precipitation of calcium phosphates. *Journal of Crystal Growth*, *106*(2–3), 355–366. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90080-5)
- Kim, J., Li, W., Philips, B. L., & Grey, C. P. (2011). Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ^{31}P NMR Study. *Energy & Environmental Science*, *4*(10), 4298.
<https://doi.org/10.1039/c1ee02093e>
- Konishi, T., & Watanabe, S. (2021). Amorphous-precursor mediated formation of magnesium-free whitlockite. *Phosphorus Research Bulletin*, *37*(0), 1–10.
<https://doi.org/10.3363/prb.37.1>
- Kornberg, A. (1995). Inorganic polyphosphate: toward making a forgotten polymer unforgettable. *Journal of Bacteriology*, *177*(3), 491–496.
<https://doi.org/10.1128/jb.177.3.491-496.1995>
- Kornberg, A., Rao, N. N., & Ault-Riché, D. (1999). Inorganic polyphosphate: A molecule of many functions. *Annual Review of Biochemistry*, *68*(1), 89–125.
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.68.1.89>
- Kornijów, R. (2024). Eutrophication and derivative concepts. Origins, compatibility and unresolved issues. *Ecohydrology & Hydrobiology*, *24*(2), 289–298.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecohyd.2023.07.001>
- Kraal, P., van Genuchten, C. M., Lenstra, W. K., & Behrends, T. (2020). Coprecipitation of phosphate and silicate affects environmental iron (oxyhydr) oxide transformations: a gel-based diffusive samples approach. *Environmental Science & Technology*, *54*, 12795–12802.
- Kulaev, I., & Kulakovskaya, T. (2000). Polyphosphate and Phosphate Pump. *Annual Review of Microbiology*, *54*(Volume 54, 2000), 709–734.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1146/annurev.micro.54.1.709>

- Kulaev, I., Vagabov, V., & Kulakovskaya, T. (1999). New aspects of inorganic polyphosphate metabolism and function. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 88(2), 111–129. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(99\)80189-3](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(99)80189-3)
- Kuroda, A., & Kornberg, A. (1997). Polyphosphate kinase as a nucleoside diphosphate kinase in *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 94(2), 439–442. <http://www.jstor.org/stable/41220>
- Lagroix, F., Banerjee, S. K., & Jackson, M. J. (2016). Geological occurrences and relevance of iron oxides. In *Iron Oxides* (pp. 7–30). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527691395.ch2>
- Lapointe, A., Kocademir, M., Bergman, P., Ragupathy, I. C., Laumann, M., Underwood, G. J. C., Zumbusch, A., Spittler, D., & Kroth, P. G. (2024). Characterization of polyphosphate dynamics in the widespread freshwater diatom *Achnantheidium minutissimum* under varying phosphorus supplies. *Journal of Phycology*, 60(3), 624–638. <https://doi.org/10.1111/jpy.13423>
- Legg, B. A., Zhu, M., Comolli, L. R., Gilbert, B., & Banfield, J. F. (2014). Determination of the three-dimensional structure of ferrihydrite nanoparticle aggregates. *Langmuir*, 30(33), 9931–9940. <https://doi.org/10.1021/la502128d>
- Ler, A., & Stanforth, R. (2003). Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. *Environmental Science & Technology*, 37(12), 2694–2700. <https://doi.org/10.1021/es020773i>
- Li, D., Nielsen, M. H., Lee, J. R. I., Frandsen, C., Banfield, J. F., & De Yoreo, J. J. (2012). Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science*, 336(6084), 1014–1018. <https://doi.org/10.1126/science.1219643>
- Li, J., & Dittrich, M. (2019). Dynamic polyphosphate metabolism in cyanobacteria responding to phosphorus availability. *Environmental Microbiology*, 21(2), 572–583. [https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1462-2920.14488](https://doi.org/10.1111/1462-2920.14488)
- Li, L., & Stanforth, R. (2000). Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1), 12–21. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7072>

- Lieberman, L. (1888). Über das Nuclein der Hefe und Kunstliche Darstellung eines Nucleus Eiweiss und Metaphosphatsaure. *Ber. Chem-Ges.*, (21), 598–607.
- Lijklema, L. (1994). Nutrient dynamics in shallow lakes: effects of changes in loading and role of sediment-water interactions. *Hydrobiologia*, 275(1), 335–348.
<https://doi.org/10.1007/bf00026724>
- Lodish, H. F. (2008). *Molecular cell biology* (6th ed.). W. H. Freeman.
<https://books.google.hu/books?id=K3JbjG1JiUMC>
- Macedo Lemos, E. C., Moriya, R. H., Teruel de Jesus, L. C., Borges, R., de Oliveira, R. R., Batista de Lima, N., Arantes, J. T., & Marchi, J. (2025). Magnesium whitlockite structure: an ab initio approach supported by experimental characterization. *Ceramics International*, 51(22), 36637–36643. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2025.05.374>
- Mackey, K. R. M., & Paytan, A. (2009). Phosphorus cycle. In *Encyclopedia of Microbiology* (pp. 322–334). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012373944-5.00056-0>
- Manceau, A., Skanthakumar, S., & Soderholm, L. (2014). PDF analysis of ferrihydrite: Critical assessment of the under-constrained akdalaite model. *American Mineralogist*, 99(1), 102–108. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4576>
- Manganelli, R. (2007). Polyphosphate and stress response in mycobacteria. *Molecular Microbiology*, 65(2), 258–260. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2958.2007.05819.x>
- Markó, L. (2004). *Szerves Kémia IV*. Pannon Egyetem Kiadó.
- Martin, P., Dyhrman, S. T., Lomas, M. W., Poulton, N. J., & Van Mooy, B. A. S. (2014). Accumulation and enhanced cycling of polyphosphate by Sargasso Sea plankton in response to low phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(22), 8089–8094. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321719111>
- Mathew, M., Schroeder, L. W., Dickens, B., & Brown, W. E. (1977). The crystal structure of α -Ca₃(PO₄)₂. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 33(5), 1325–1333. <https://doi.org/10.1107/S0567740877006037>
- Meng, F., Bu, H., Fei, Y., Chen, M., Lei, Q., Liu, D., Hua, J., Wu, F., & Liu, C. (2022). Effects of clay minerals on Fe²⁺-induced phase transformation of ferrihydrite. *Applied Geochemistry*, 144, 105401. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105401>

- Metz, R., Kumar, N., Schenkeveld, W. D. C., & Kraemer, S. M. (2023). Rates and mechanism of vivianite dissolution under anoxic conditions. *Environmental Science & Technology*, 57(45), 17266–17277. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c04474>
- Michalak, A. M., Anderson, E. J., Beletsky, D., Boland, S., Bosch, N. S., Bridgeman, T. B., Chaffin, J. D., Cho, K., Confesor, R., Daloğlu, I., DePinto, J. V., Evans, M. A., Fahnenstiel, G. L., He, L., Ho, J. C., Jenkins, L., Johengen, T. H., Kuo, K. C., LaPorte, E., ... Zagorski, M. A. (2013). Record-setting algal bloom in Lake Erie caused by agricultural and meteorological trends consistent with expected future conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16), 6448–6452. <https://doi.org/10.1073/pnas.1216006110>
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., Lee, P. L., Chupas, P. J., Liu, G., Strongin, D. R., Schoonen, M. A. A., Phillips, B. L., & Parise, J. B. (2007). The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316(5832), 1726–1729. <https://doi.org/10.1126/science.1142525>
- Molnár, Z., Dódony, I., & Pósfai, M. (2023). Transformation of amorphous calcium carbonate in the presence of magnesium, phosphate, and mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 345, 90–101. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.01.028>
- Molnár, Z., Pekker, P., Dódony, I., & Pósfai, M. (2021). Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging. *Earth and Planetary Science Letters*, 567, 116971.
- Mortimer, C. H. C. F. publication date A. (1941). The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. *Journal of Ecology*, 29(2), 280–329. <https://doi.org/10.2307/2256395>
- Mullen, M. D. (2005). Phosphorus in soils | Biological interactions. In *Encyclopedia of Soils in the Environment* (pp. 210–216). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00161-2>
- Murphy, J., & Riley, J. P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27, 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5)
- Noqta, O. A., Aziz, A. A., Usman, I. A., & Bououdina, M. (2019). Recent advances in iron oxide nanoparticles (IONPs): Synthesis and surface modification for biomedical

- applications. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32(4), 779–795.
<https://doi.org/10.1007/s10948-018-4939-6>
- Nyirő-Kósa, I., Rostási, Á., Bereczk-Tompa, É., Cora, I., Koblar, M., Kovcs, A., & Pósfai, M. (2018). Nucleation and growth of Mg-bearing calcite in a shallow, calcareous lake. *Earth and Planetary Science Letters*, 496, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.029>
- Offenbacher, S., & Kline, E. S. (1984). Evidence for polyphosphate in phosphorylated nonhistone nuclear proteins. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 231(1), 114–123. [https://doi.org/10.1016/0003-9861\(84\)90368-0](https://doi.org/10.1016/0003-9861(84)90368-0)
- Oxmann, J. F., & Schwendenmann, L. (2014). Quantification of octacalcium phosphate, authigenic apatite and detrital apatite in coastal sediments using differential dissolution and standard addition. *Ocean Sci.*, 10(3), 571–585. <https://doi.org/10.5194/os-10-571-2014>
- Pálfi, I., Pósfai, M., Kristály, F., Veres, D., Arnaud, F., Szalai, Z., Gresina, F., Szabó, Z., Darabos, G., Korponai, J., Czuppon, G., Demény, A., & Magyar, E. (2021, March 4). Geochemical survey of Lake Balaton sediments: holocene paleoenvironment and paleoclimate. *EGU General Assembly*. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu21-15654>
- Pan, Y., & Fleet, M. E. (2002). Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 13–49. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.2>
- Parfitt, R. L. (1989). Phosphate reactions with natural allophane, ferrihydrite and goethite. *Journal of Soil Science*, 40(2), 359–369. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1989.tb01280.x>
- Parkinson, G. S. (2016). Iron oxide surfaces. *Surface Science Reports*, 71(1), 272–365. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.02.001>
- Patrick O’Sullivan, & C. S. Reynolds. (2003). *The Lakes Handbook* (Vol. 1). Blackwell Publishing.
- Pedersen, H. D., Postma, D., Jakobsen, R., & Larsen, O. (2005). Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16), 3967–3977. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.016>
- Pettersson, K., & Istvánovics, V. (1988). Sediment phosphorus in Lake Balaton — forms and mobility. *Archiv Für Hydrobiologie. Beihefte. Ergebnisse Der Limnologie*, 30, 25–41.

- Pokhrel, A., Lingo, J. C., Wolschendorf, F., & Gray, M. J. (2019). Assaying for inorganic polyphosphate in bacteria. *Journal of Visualized Experiments*, (143).
<https://doi.org/10.3791/58818>
- Pósfai, M., & Arató, B. (2000). Magnetotactic bacteria and their mineral inclusions from Hungarian freshwater sediments. *Acta Geologica Hungarica*, 43(4), 463–476.
- Pósfai, M., Lefèvre, C. T., Trubitsyn, D., Bazylinski, D. A., & Frankel, R. B. (2013). Phylogenetic significance of composition and crystal morphology of magnetosome minerals. *Frontiers in Microbiology*, 4, 344. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2013.00344>
- Post, J. E., Heaney, P. J., Von Dreele, R. B., & Hanson, J. C. (2003). Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction study of akaganéite. *American Mineralogist*, 88(5–6), 782–788. <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-607>
- Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., & Wanner, H. (2005). Chemical speciation of environmentally significant heavy metals with inorganic ligands. Part 1: The Hg²⁺– Cl[–], OH[–], CO₃^{2–}, SO₄^{2–}, and PO₄^{3–} aqueous systems (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(4), 739–800.
<https://doi.org/10.1351/pac200577040739>
- Prüter, J., Leipe, T., Michalik, D., Klysubun, W., & Leinweber, P. (2020). Phosphorus speciation in sediments from the Baltic Sea, evaluated by a multi-method approach. *Journal of Soils and Sediments*, 20(3), 1676–1691. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02518-w>
- Putnis, A. (2009). Mineral replacement reactions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 70(1), 87–124. <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>
- Rakovan, J. (2002). Growth and surface properties of apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1), 51–86. <https://doi.org/10.2138/rmg.2002.48.3>
- Ralph Walter Graystone Wyckoff. (1963). *Crystal structures*. Interscience Publishers.
- Rao, N. N., Gómez-García, M. R., & Kornberg, A. (2009). Inorganic polyphosphate: Essential for growth and survival. *Annual Review of Biochemistry*, 78(1), 605–647.
<https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.083007.093039>
- Rao, N. N., & Kornberg, A. (1999). *Inorganic polyphosphate regulates responses of Escherichia coli to nutritional stringencies, environmental stresses and survival in the stationary phase* (pp. 183–195). https://doi.org/10.1007/978-3-642-58444-2_9

- Reichelt-Brushett, A. (Ed.). (2023). *Marine pollution – monitoring, management and mitigation*. Springer Nature Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10127-4>
- Roohani, I., Cheong, S., & Wang, A. (2021). How to build a bone? - Hydroxyapatite or Posner's clusters as bone minerals. *Open Ceramics*, 6, 100092. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100092>
- Rostási, Á., Rácz, K., Fodor, M., Topa, B., Molnár, Z., Weiszbürg, T., & Pósfai, M. (2022). Pathways of carbonate sediment accumulation in a large, shallow lake. *Frontiers in Earth Science*, 10. <https://doi.org/10.3389/feart.2022.1067105>
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., & Putnis, A. (2014). Coupled dissolution and precipitation at mineral–fluid interfaces. *Chemical Geology*, 383, 132–146. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.06.007>
- Ruttenberg, K. C. (2001). Phosphorus cycle. In *Encyclopedia of Ocean Sciences* (pp. 401–412). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-012374473-9.00277-0>
- Ruttenberg, K. C., Ogawa, N. O., Tamburini, F., Briggs, R. A., Colasacco, N. D., & Joyce, E. (2009). Improved, high-throughput approach for phosphorus speciation in natural sediments via the SEDEX sequential extraction method. *Limnology and Oceanography: Methods*, 7(5), 319–333. <https://doi.org/https://doi.org/10.4319/lom.2009.7.319>
- Sainz-Díaz, C. I., Villacampa, A., & Otálora, F. (2004). Crystallographic properties of the calcium phosphate mineral, brushite, by means of First Principles calculations. *American Mineralogist*, 89(2–3), 307–313. <https://doi.org/10.2138/am-2004-2-308>
- Salánki, J., & Nemcsók, J. (1997). *A Balaton kutatás eredményei 1981-1996* (János Salánki & János Nemcsók, Eds.). MTA VTB és MHB.
- Saleh, A. M., & Jones, A. A. (1984). The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces. *Clay Minerals*, 19(5), 745–755. <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.5.05>
- Santoro, V., Martin, M., Persson, P., Lerda, C., Said-Pullicino, D., Magnacca, G., & Celi, L. (2019). Inorganic and organic P retention by coprecipitation during ferrous iron oxidation. *Geoderma*, 348, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.04.004>
- Sanz-Luque, E., Bhaya, D., & Grossman, A. R. (2020). Polyphosphate: a multifunctional metabolite in cyanobacteria and algae. *Frontiers in Plant Science*, 11, 938.

- Sassi, M., & Rosso, K. M. (2019). Roles of hydration and magnetism on the structure of ferrihydrite from first principles. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(1), 70–78.
<https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.8b00138>
- Schönborn, C., Bauer, H.-D., & Röske, I. (2001). Stability of enhanced biological phosphorus removal and composition of polyphosphate granules. *Water Research*, 35, 3190–3196.
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2000). *Iron oxides in the laboratory* (U. Schwertmann & R. M. Cornell, Eds.). Wiley-VCH Verlag GmbH.
<https://doi.org/10.1002/9783527613229>
- Schwertmann, U., Friedl, J., Stanjek, H., & Schulze, D. G. (2000). The effect of clay minerals on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite after 16 years' ageing at 25°C and pH 4 – 7. *Clay Minerals*, 35(4), 613–623.
<https://doi.org/10.1180/000985500547034>
- Senn, A.-C., Kaegi, R., Hug, S. J., Hering, J. G., Mangold, S., & Voegelin, A. (2015). Composition and structure of Fe(III)-precipitates formed by Fe(II) oxidation in water at near-neutral pH: Interdependent effects of phosphate, silicate and Ca. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162, 220–246. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.032>
- Seufferheld, M., Vieira, M. C. F., Ruiz, F. A., Rodrigues, C. O., Moreno, S. N. J., & Docampo, R. (2003). Identification of organelles in bacteria similar to acidocalcisomes of unicellular eukaryotes*. *Journal of Biological Chemistry*, 278(32), 29971–29978.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1074/jbc.M304548200>
- Shi, M., Min, X., Ke, Y., Lin, Z., Yang, Z., Wang, S., Peng, N., Yan, X., Luo, S., Wu, J., & Wei, Y. (2021). Recent progress in understanding the mechanism of heavy metals retention by iron (oxyhydr)oxides. *Science of The Total Environment*, 752, 141930.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141930>
- Sini, P., Dang, T. B. C., Fais, M., Galioto, M., Padedda, B. M., Lugliè, A., Iaccarino, C., & Crosio, C. (2021). Cyanobacteria, cyanotoxins, and neurodegenerative diseases: dangerous liaisons. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(16), 8726.
<https://doi.org/10.3390/ijms22168726>
- Slomp, C. P., Epping, E. H. G., Helder, W., & Raaphorst, W. Van. (1996). A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental

- platform sediments. *Journal of Marine Research*, 54(6), 1179–1205.
<https://doi.org/10.1357/0022240963213745>
- Smith, V. H. (2003). Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environmental Science and Pollution Research*, 10(2), 126–139.
<https://doi.org/10.1065/espr2002.12.142>
- Smith, V. H., & Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*, 24(4), 201–207.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
- Soltis, J. A., Feinberg, J. M., Gilbert, B., & Penn, R. L. (2016). Phase transformation and particle-mediated growth in the formation of hematite from 2-line ferrihydrite. *Crystal Growth & Design*, 16(2), 922–932. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01471>
- Soltis, J. A., & Penn, R. L. (2016). Oriented attachment and nonclassical formation in iron oxides. In *Iron Oxides* (pp. 243–268). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/9783527691395.ch11>
- Su, M., Han, F., Wu, Y., Yan, Z., Lv, Z., Tian, D., Wang, S., Hu, S., Shen, Z., & Li, Z. (2019). Effects of phosphate-solubilizing bacteria on phosphorous release and sorption on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 181, 105227.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105227>
- Sugiyama, K., & Tokonami, M. (1987). Structure and crystal chemistry of a dense polymorph of tricalcium phosphate Ca₃(PO₄)₂: A host to accommodate large lithophile elements in the earth's mantle. *Physics and Chemistry of Minerals*, 15(2), 125–130.
<https://doi.org/10.1007/BF00308774>
- Szytuła, A., Burewicz, A., Dimitrijević, Ž., Krašnicki, S., Ržany, H., Todorović, J., Wanic, A., & Wolski, W. (1968). Neutron diffraction studies of α-FeOOH. *Physica Status Solidi (b)*, 26(2), 429–434. <https://doi.org/10.1002/pssb.19680260205>
- Talling, J. F. (1976). The depletion of carbon dioxide from lake water by phytoplankton. *Journal of Ecology*, 64(1), 79–121. <https://doi.org/10.2307/2258685>
- Tejedor-Tejedor, M. I., & Anderson, M. A. (1990). The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6(3), 602–611. <https://doi.org/10.1021/la00093a015>

- Termine, J. D., Peckauskas, R. A., & Posner, A. S. (1970). Calcium phosphate formation in vitro. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, *140*(2), 318–325.
[https://doi.org/10.1016/0003-9861\(70\)90072-X](https://doi.org/10.1016/0003-9861(70)90072-X)
- Tompa, É., Nyirő-Kósa, I., Rostási, Á., Cserny, T., & Pósfai, M. (2014). Distribution and composition of Mg-calcite and dolomite in the water and sediments of Lake Balaton. *Central European Geology*, *57*, 113–136. <https://doi.org/10.1556/CEuGeol.57.2014.2.1>
- van Genuchten, C. M., Gadgil, A. J., & Peña, J. (2014). Fe(III) nucleation in the presence of bivalent cations and oxyanions leads to subnanoscale 7 Å polymers. *Environmental Science & Technology*, *48*(20), 11828–11836. <https://doi.org/10.1021/es503281a>
- Van Groeningen, N., ThomasArrigo, L. K., Byrne, J. M., Kappler, A., Christl, I., & Kretzschmar, R. (2020). Interactions of ferrous iron with clay mineral surfaces during sorption and subsequent oxidation. *Environmental Science: Processes & Impacts*, *22*(6), 1355–1367. <https://doi.org/10.1039/D0EM00063A>
- Villalobos, M., & Pérez-Gallegos, A. (2008). Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate, and lead(II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, *326*(2), 307–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.06.026>
- Voegelin, A., Senn, A.-C., Kaegi, R., Hug, S. J., & Mangold, S. (2013). Dynamic Fe-precipitate formation induced by Fe(II) oxidation in aerated phosphate-containing water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *117*, 216–231.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.022>
- Wan, B., Huang, R., Diaz, J. M., & Tang, Y. (2022). Rethinking the biotic and abiotic remineralization of complex phosphate molecules in soils and sediments. *Science of The Total Environment*, *833*, 155187. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155187>
- Wan, B., Yang, P., Jung, H., Zhu, M., Diaz, J. M., & Tang, Y. (2021). Iron oxides catalyze the hydrolysis of polyphosphate and precipitation of calcium phosphate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *305*, 49–65.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.04.031>
- Weber, K. A., Urrutia, M. M., Churchill, P. F., Kukkadapu, R. K., & Roden, E. E. (2006). Anaerobic redox cycling of iron by freshwater sediment microorganisms. *Environmental Microbiology*, *8*(1), 100–113. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2005.00873.x>

- Wei, S.-Y., Liu, F., Feng, X.-H., Tan, W.-F., & Koopal, L. K. (2011). Formation and transformation of iron oxide–kaolinite associations in the presence of iron(II). *Soil Science Society of America Journal*, 75(1), 45–55.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2010.0175>
- Westheimer, F. H. (1987). Why nature chose phosphates. *Science*, 235(4793), 1173–1178.
<https://doi.org/10.1126/science.2434996>
- Wiame, J. M. (1947). Étude d'une substance polyphosphorée, basophile et métachromatique chez les levures. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1, 234–255.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-3002\(47\)90137-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0006-3002(47)90137-6)
- Williamson, M. A. (1998). Iron. In *Geochemistry* (pp. 348–353). Kluwer Academic Publishers. https://doi.org/10.1007/1-4020-4496-8_172
- Wopenka, B., & Pasteris, J. D. (2005). A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering: C*, 25(2), 131–143.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.01.008>
- Xie, X., Yang, H., Gu, X., & Downs, R. T. (2015). Chemical composition and crystal structure of merrillite from the Suizhou meteorite. *American Mineralogist*, 100(11–12), 2753–2756. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5488>
- Xiong, J., Lin, C., Wu, Z., Song, K., & Ma, R. (2021). Response of phosphorus in estuaries to soil erosion - “ A new insight into sediment phosphorus fractions and sources. *CATENA*, 207, 105665. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105665>
- Yan, L., Liu, J., Ren, Z., Chen, Q., Wei, H., Zhu, J., & Zhu, R. (2025). Fast phase transformation of 2-line ferrihydrite to hematite as induced by the injection of photoelectrons. *Chemical Geology*, 690, 122887.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2025.122887>
- Yashima, M., Sakai, A., Kamiyama, T., & Hoshikawa, A. (2003). Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. *Journal of Solid State Chemistry*, 175(2), 272–277. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00279-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00279-2)
- Yuwono, V. M., Burrows, N. D., Soltis, J. A., Anh Do, T., & Lee Penn, R. (2012). Aggregation of ferrihydrite nanoparticles in aqueous systems. *Faraday Discussions*, 159, 235. <https://doi.org/10.1039/c2fd20115a>

- Zhang, Q., Wieler, M., O'Connell, D., Gill, L., Xiao, Q., & Hu, Y. (2020). Speciation of phosphorus from suspended sediment studied by bulk and micro-XANES. *Soil Systems*, 4(3), 51. <https://doi.org/10.3390/soilsystems4030051>
- Zhao, S., Saad, E. M., Pickering, R. A., Liu, P., Zuo, H., Zhao, L., Ingall, E., Taillefert, M., Reinhard, C. T., Dong, H., Krause, J. W., & Tang, Y. (2025). Rapid transformation of biogenic silica to authigenic clay: Mechanisms and geochemical constraints. *Science Advances*, 11(44). <https://doi.org/10.1126/sciadv.adt3374>

10 Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni mindenkinek, aki a kutatásom elvégzéséhez bármilyen formában hozzájárult.

Elsősorban szeretném köszönetemet kifejezni témavezetőmnek, Dr. Pósfai Mihálynak folyamatos támogatásáért, szakmai tanácsaiért, hasznos észrevételeiért, türelméért és legfőképp idejéért.

Köszönettel tartozom Pekker Péternek a transzmissziós elektronmikroszkóp kezelésének elsajátításában nyújtott segítségéért.

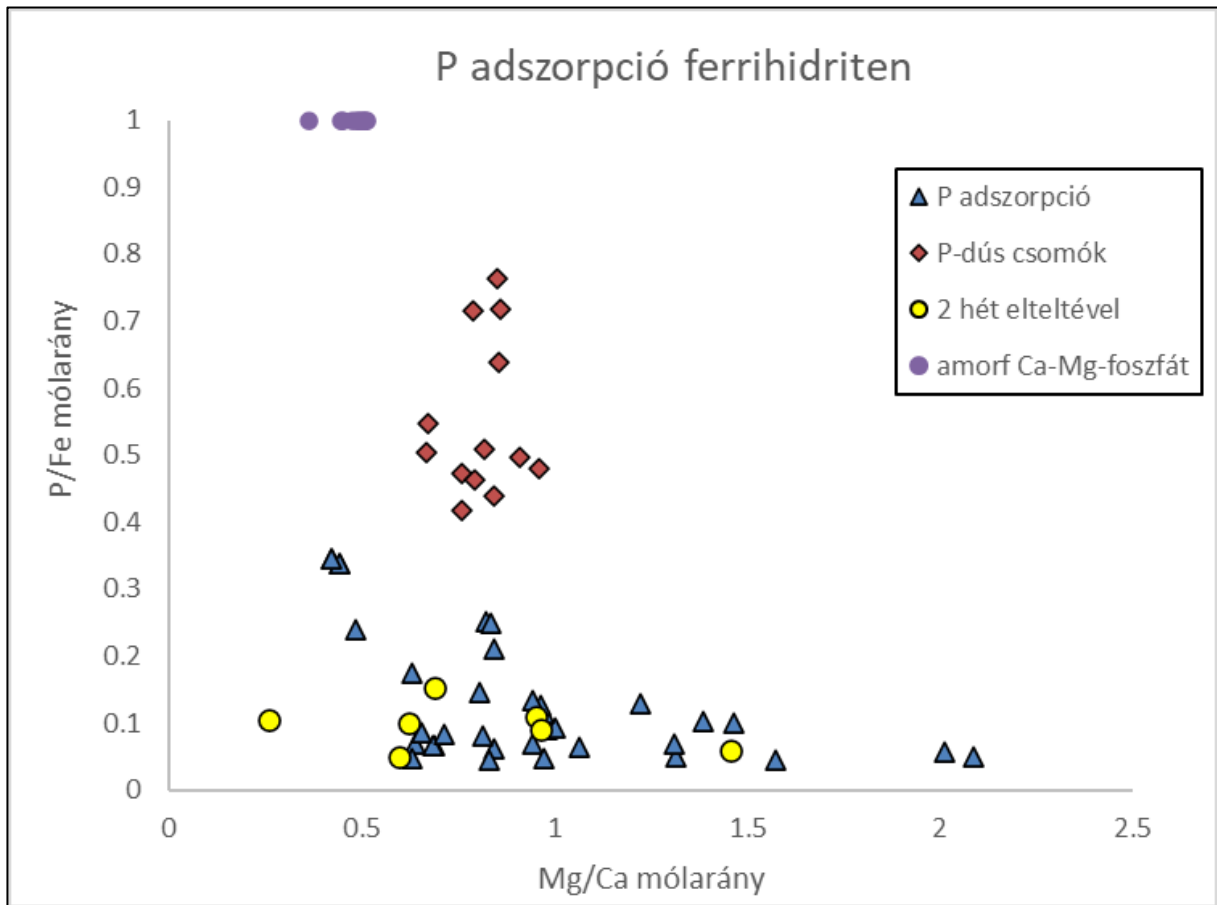
Köszönöm Dr. Horváth Ottónak, a PE-KKDI vezetőjének és Dr. Vonderviszt Ferencnek, a PE-MÜKKI igazgatójának, hogy doktori programomat támogatták.

Köszönöm a PE-MÜKKI-Nanolab volt és jelenlegi munkatársainak, Dr. Molnár Zsombornak, Dr. Nyirő-Kósa Ilonának, Kövér Reginának, Horváthné Deák Emesének, Békéssy Zsófiának, Pekkerné Menyhárt Adrienn-nek és Dr. Imran Uddin Usmani-nak, valamint Dr. Jancsek-Turóczi Beatrixnak és Siki Andreának, hogy bármely, a munka során felmerülő probléma megoldásában készséggel segítettek.

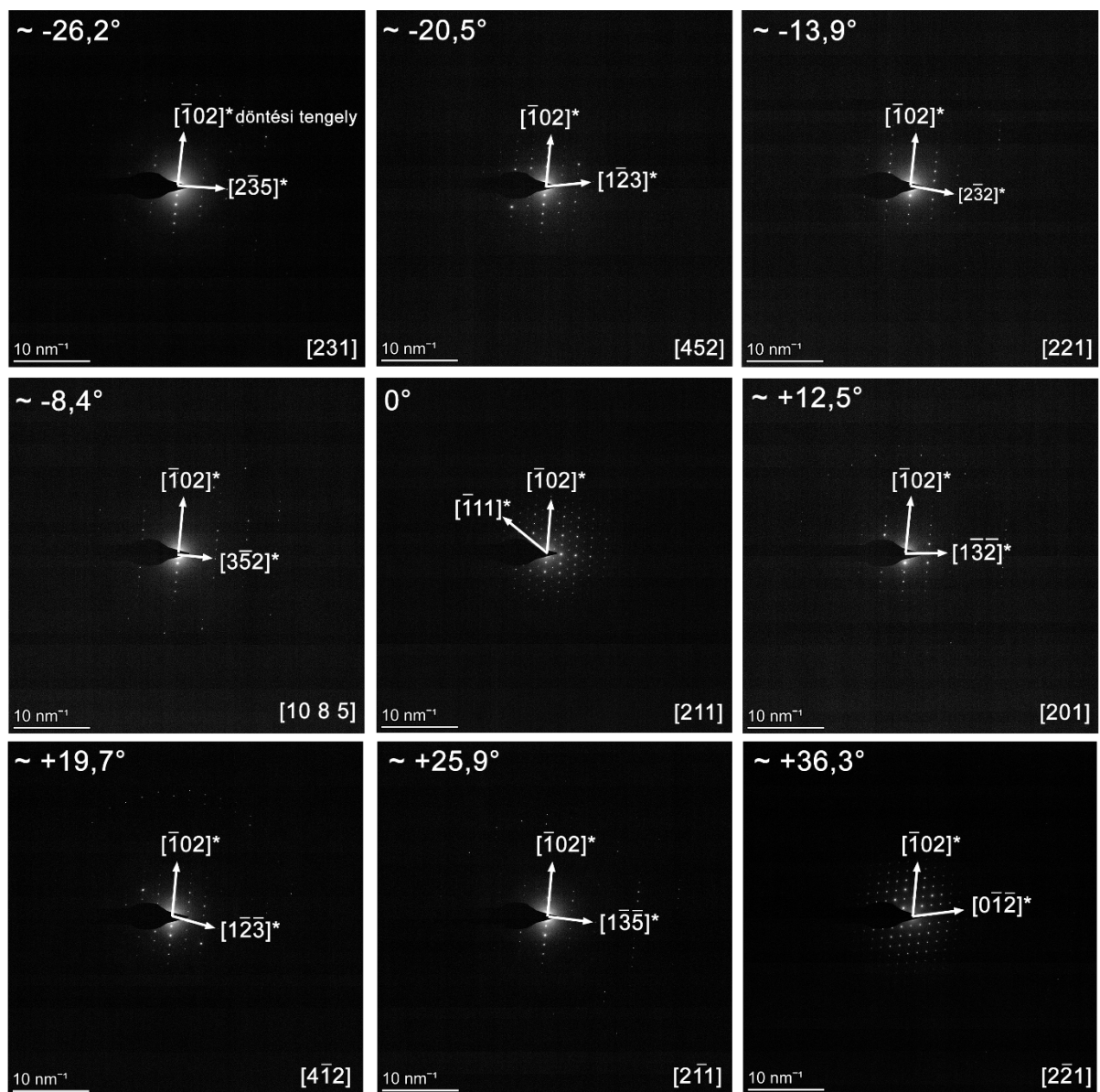
Köszönöm Dr. Istvánovics Verának, Dr. Dódony Istvánnak és Dr. Somogyi Boglárkának, hogy meglátásaikkal segítették munkámat.

Végezetül köszönettel tartozom családomnak és barátaimnak a tanulmányaim során nyújtott folyamatos támogatásukért és biztatásukért.

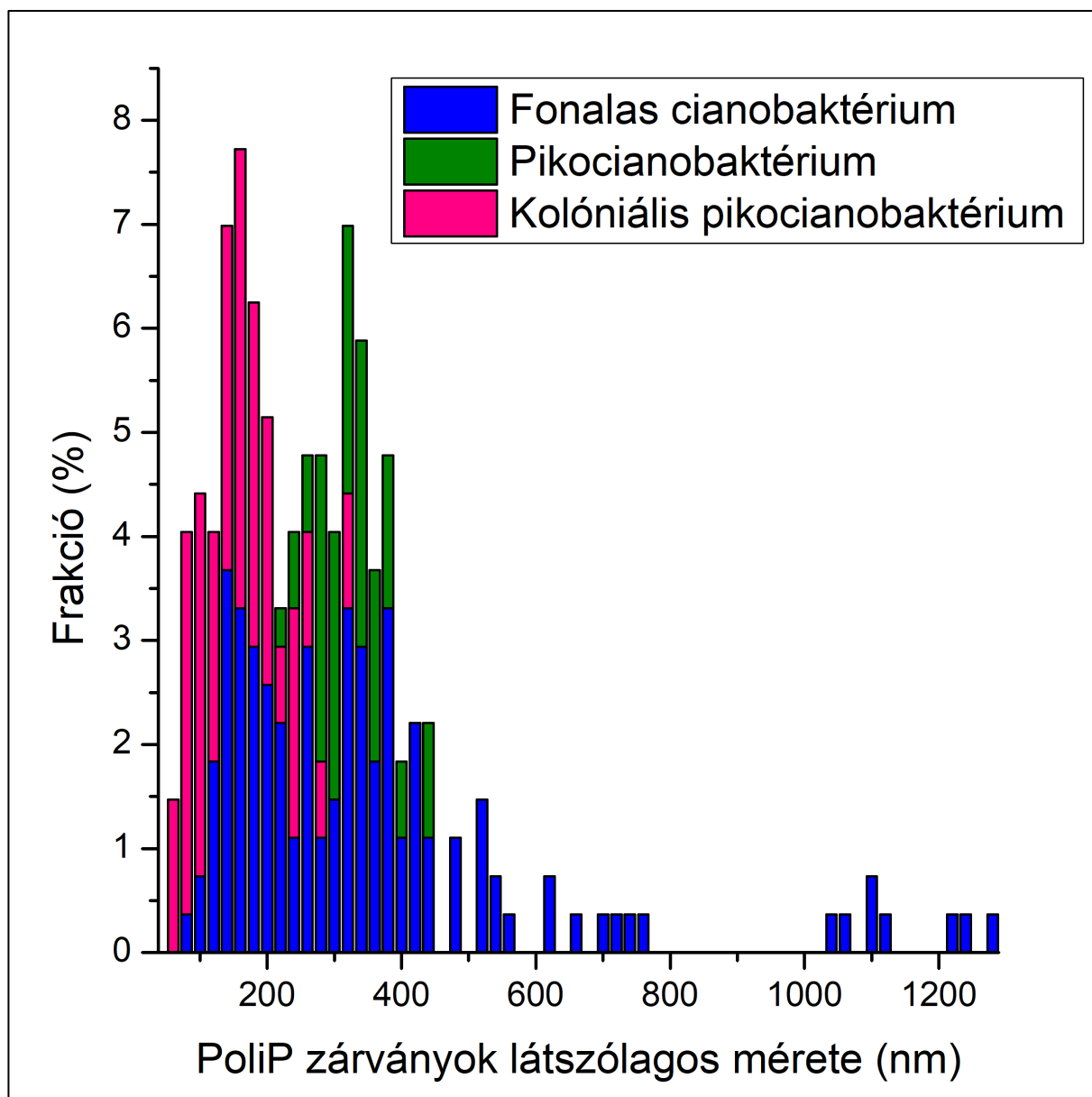
11 Függelék



1. függelék: P adszorpciós kísérletben mért ionkoncentrációk alapján két csoportra bontottam az adatokat: P adszorpció ferrihidrit felületén (kék), P-dús csomók ferrihidriten (piros). Két hét elteltével a P-dús csomók eltűntek, a P adszorpciós csoport maradt vissza (sárga), valamint amorf Ca-Mg-foszfát csapadék képződött (lila, a $P/(Fe=0)$ arányt 1-re állítva az ábrázolás érdekében).



2. függelék: A 43. ábrán látható whitlockit szemcse SAED döntési sorozata. A döntés a [211] vetületről kiindulva a [-102] tengely körül -26°-tól +36°-ig készült, az ábrán feltüntetett szögek a kiindulási vetülethez viszonyított döntési szöveget jelzik. A döntési szögek hozzávetőlegesek, mivel az alfa-döntési tengely nem esett tökéletesen egybe a [-102]* iránnyal, ezért kisebb β -irányú korrekció is történt. Továbbá a TEM döntési szögének leolvasása is korlátozott pontosságú.



3. függelék: A Balatonvízből vett mintákban előforduló algák poliP zárványainak látszólagos részecskemérete (20 nm méretosztályok, 134 fon alas cianobaktérium, 83 kolóniális pikocianobaktérium és 49 pikocianobaktérium zárványai alapján).