

A membránpolarizáció szerepe a Feleki-konkréciók kialakulásában

UNGER Z.

ELTE – Savaria Egyetemi Központ, 9700 Szombathely, Károlyi Gáspár tér 4.
E-mail: unger.zoltan@sek.elte.hu

Jól ismert jelenség a természetes membránpolarizáció mind a talajtanban, mind az agyagásványok kutatásában, sőt a geofizikában is. Ennek mesterségesen előállított formája a viszonylag széles körben alkalmazott gerjesztett polarizációs geofizikai kutatómódszer. Azonban a természetes membránpolarizáció folyamatai a mélytengeri és laza üledékekben kevésbé ismertek. Ennek az összetett jelenségnek létezik egy fizikai-kémiai háttere is, amelynek együttes hatása és létrejötte véleményem szerint felelős a konkréciók kialakulásáért. Mint ismeretes, a konkréciók (többnyire finom szemcseméretű polidiszperz) laza üledékek, gömbhéjas szerkezetű összecementeződése révén jöttek létre. Vizsgálatom tárgyát a Kolozsvár vidékén oly gyakori, ún. Feleki-gömbkövek jelentik, amelyek változatos méretű meszes konkréciók, és képződésükre számos elmélet látott napvilágot.

A jelenség, amelynek révén a konkréciók létrejönnek – véleményünk szerint – a membránpolarizációnak tulajdonítható; mint elektrosztatikus jelenség ekvipotenciális gömbfelületek mentén játszódik le, a negatív töltésű agyagszemcsék vonzzák az oldat pozitív ionjait, és így létrejön a membránpolarizáció. E gömbfelületek mentén a diszperz agyag-részecskék koagulálnak,¹⁾ és így féligáteresztő membrán jön létre. A rétegerhelés miatt gömbformájú membránon keresztül nem a normál, hanem a fordított ozmózis jelensége²⁾ játszódik le. Azaz, az üledékekben található víz mint oldószer nem befelé, hanem ellenkezőleg, kifelé hatol a féligáteresztő membránon, ami a membrán mögötti tartomány ionkoncentráció növekedéséhez (pl. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) vezet. Ez a folyamat a laza szemcsék összecementeződését eredményezi, amelyek így megőrzik az eredeti üledékképződési bélyegeket. A jelenségsorozat többszöri lejátszódása eredményezi a konkréciók többszörös gömbhéjas szerkezetét.

Unger, Z.: The role of membrane polarisation when Feleki concretions were generated

Natural membrane polarisation is a phenomenon known in soil studies, in argillaceous mineral experiments, and even in geophysics. This process can be stimulated; as a consequence, geophysicists have developed the Induced Potential (IP) method. It is less known, this kind of natural membrane polarisation in – even – deep marine and in buried sediments. This complex phenomenon linked to a physical and chemical background seems to be responsible for concretion generation. Generally, the concretions are cemented clastic sediments of different size particles, of various forms, size and morphology. The subjects of my analysis are the so called Feleki spherical stones, found near Cluj-Napoca (Klausenburg). Those calcareous concretions have also various sizes and forms, which were always in the focus of the scientist, i.e. many theories have emerged for its formation.

In my approach, their generation can be attributed to membrane polarisation, the argillaceous – electrostatic – negative disperse particles will attract positive ions and the argillaceous solution will coagulate forming a semipermeable membrane. Since these buried sediments are under pressure, and when pressure exceeds the osmotic pressure of the solution, reverse osmotic phenomena will take place. The solvent, the water, will be expelled and the normal diffusion and ion exchanges will be partially stopped. As a consequence, the ions concentration (i.e. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) will considerably increase behind the membrane thus facilitating cementation of the unconsolidated particles, preserving the initial depositional footprints of the sedimentation. According to the electrostatic properties these phenomena will create repeated equipotential surfaces, generating mostly rounded and multi-surfaced concretions.

Beérkezett: 2019. december 5.; *elfogadva:* 2020. február 8.

Bevezetés

Az üledékes kőzetek és azon belül a zömmel homokos, kőzetlisztes összetetek diagenetikus folyamatainak egyik eredménye a konkréciók megjelenése. Ezeknek a sajátos képződményeknek a cementációja többnyire meszes, de lehet limonitos (vasas), sőt mangános is. Jelen közle-

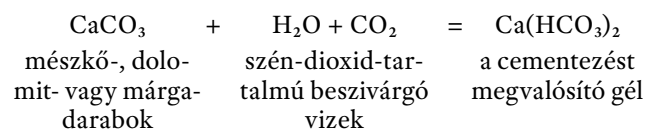
ményben a meszes konkréciókra térek ki, és a képződésről szóló új gondolat a konkréciók kialakulásának újraértelmezését és vizsgálódását indokolhatják. Ismert folyamatokat, ha kellő sorrendbe összefűzünk, egy újabb elméleti lehetőség körvonalazódik a konkréciók kialakulásában, amelyek visszaköszönnék a terepi megfigyeléseink során.

A konkréciók

A konkréciók egyik szembetűnő jellemzője, hogy egy vagy több kemény kéreg alatt az üledékek összecementálódnak. További jellemző, amely gyakran, bár nem minden esetben felismerhető, hogy a kéreg alatt megőrződtek az üledékek eredeti, belső üledékképződési bélyegei, szerkezetei. Továbbá, gyakran zsinóros előfordulást mutatnak a már kiemelkedett térség feltárásaiban. Számos esetben a szét-töredezett konkrécióknál több felületű, gömbhéjas szerkezetet találunk.

Eszerint olyan diagenetikus jelenségre keresünk magyarázatot, amely nem mozgatta meg a kiülepedett szemcséket, és nem írta felül a réteg eredeti jellemzőit a cementáció révén (1. ábra). Más szóval, várhatóan a szemcséközti folyadék, a vizes oldatban lejátszódó folyamatok lesznek felelősek a jelenségért.

Az említett kiadványokban szó esik a konkréciók, a gömbkövek keletkezésének kémiai reakciójáról is, amely a következő:



„A folyamat a litogenezis egyik nagyszerű példája, hisz a laza homokból a kötőanyag közreműködésével kemény homokkő képződött. A leírt folyamat magyarázza meg, hogy miért találunk minden konkréció közepében egy puha magot, melyet ujjunkkal is szétmorzsolhatunk. Ez a szétbomlott mész- vagy márga maradványa.” – írja Ajtay.

Fontos és részletes leírás, megfigyelés, azonban a gondolat folytatása legalább olyan lényeges, hogy a puha magot



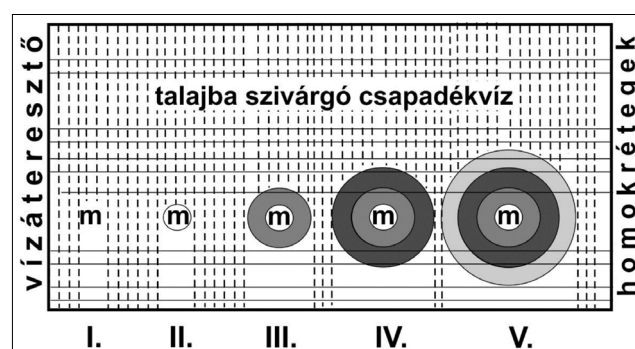
1. ábra A konkréciók többnyire gömb, kerekded összecementált térrészek, amelyek megőrzik az eredeti üledékképződési bélyegeket (saját felvétel)

Figure 1 The concretions are mostly round shaped cemented portion of sediments preserving the original sedimentation footprints

A Feleki-konkréciók képződése

Az eddigi elképzelések szerint a konkréciók képződését egymással magkioldódásának és újracementációjának tekintették, amely révén gömbhéjas szerkezetű, gömb formájú alakzat jött létre. A kioldódást, akárcsak a barlangok képződésénél, a mélybe szivárgó CO₂ dús víznek tulajdonították. Ezt a modellt Török Zoltán is általánosítva leírja a Feleki-konkréciókra vonatkozóan (Török 1946).

A Feleki-konkréciók rövid történeti összefoglalóját Ajtay Ferenc is megteszi a „Kolozsvár környékének kirándulólhelyei” című könyvben (Ajtay 2009) és a *Természet Világa* 1994-ben cikket közöl Géczi Róbert társszerzővel „A feleki gömbkövek” címmel (Ajtay, Géczi 1994).



2. ábra „Egy Feleki-gömbkö kialakulása, m = márga v. mész” (átrajzolva, Török 1946 után)

Figure 2 Generation model of a multi-layered concretion (redrawn after Török 1946)

szilárd cementkéreg veszi körül. Ennek a későbbiekben lesz jelentősége. Ajtay összeragasztott homokszemcsékről beszél, a tapasztalt kemény kéreg helyett. A reakció terméke valóban szerepet játszik a konkréció képződésben, de felmerül a kérdés: miért és hogyan jön létre a kéreg és marad vagy válik puhává a mag?

Ajtay Ferenc is átveszi Török Zoltán konkréció képződési modelljét (2. ábra), amely szerint a homokos öszletbe besodródott és közbetelepült meszes mag (mészke vagy márga) körül alakulnak ki a konkréciók a beszivárgó talajvíz hatására, a fentebb említett reakció szerint. Az öt stádiumot szemléltető rajz (Török 1946) kiváló megfigyelésről tanúskodik, könnyen el is képzelhető, amint a konkréció gömbhéjason növekszik az idő eltelével, a periodikusan beszivárgó víz hatására.

A modell csupán azt nem veszi figyelembe, hogy az újabb és újabb beszivárgó vizek a korábbi konkréciók megkötött felületét szintén feloldhatja, ahogy eredetileg a magból is kioldotta a mésztartalmat olyannyira, hogy „szétmorzsolható puha maggá” vált.

A Feleki-konkréciók kialakulásának új modellje

A talajtanban és az agyagásványok vizsgálata során kiderült és a geofizikában is jól ismert, valamint részletesen ismertetett (Ward 1990) a membrán polarizáció jelensége (3. ábra), amely az indukált polarizációs geofizikai módszer alapja a felszíni és mélyfúrású geofizikában. A negatív töltésű agyagásványok vonzzák az oldatban levő kationokat, ami egy áram elindulásához vezet, és ionkoncentrációs és ionhiányos zónák alakulnak ki egy adott térrészen, rétegen belül.

Ha figyelembe vesszük, amit eddig a földtan kevésbé tett, hogy a porózus réteg szemcséi között áramló oldatok nemcsak kémiai oldatok, hanem kolloidtulajdonságokkal is rendelkeznek, akkor adott körülmények között e mem-

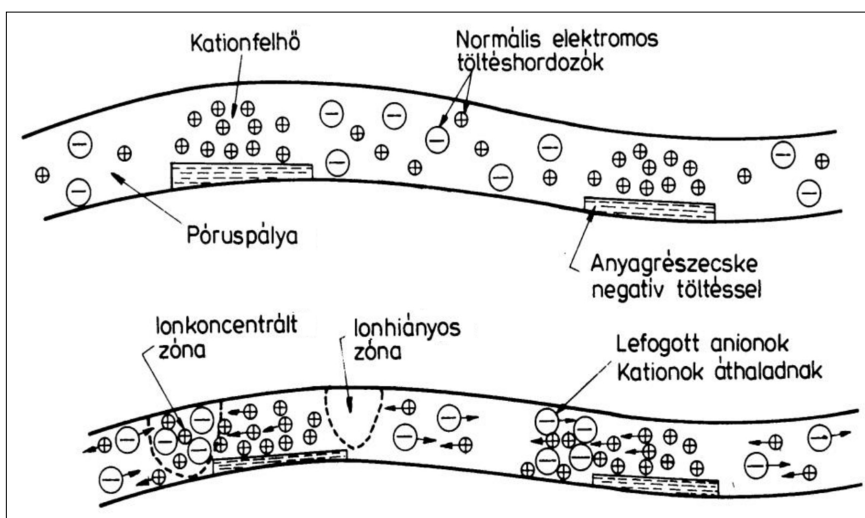
ránpolarizáció miatt a kolloid koagulációja is létrejöhet. Mivel az oldatban diszperz szilárd szemcsék vannak, adott fizikai-kémiai körülmények esetén elérnek egy kritikus koagulációs/micella-koncentrációt (CCC, Critical Coagulation/Micella Concentration), akkor koagulálnak. E kritikus koncentrációtartomány fölött a közeg fizikai tulajdonságai jelentősen megváltoznak (4. ábra), amely paraméterek közösen felelősek a konkréciók létrejöttében.

Az agyagszemcsék mint a kolloidoldat szilárd, diszperz, jelentős felületi töltéssel rendelkező részecskéi e koncentráció fölött vonzani kezdik az oldat pozitív ionjait, létrejön a membránpolarizáció, ami a kolloidoldat koagulációjával jár. Ez érthetővé is válik az elektrolit vezetőképességének CCC értékhatáron túli hirtelen esésével (4. ábra).

Maga ez az elektrosztatikus jelenség egy gömbölyű potenciálfelületet eredményez, amely az agyagszemcsékkel térben egy gömbfelületen féligáteresztő hárttyát, membránt hoz létre. Hasonló, agyag ásványok jelenlétében létrejött féligáteresztő membránról ír Berry cikkében (Berry, 1969).

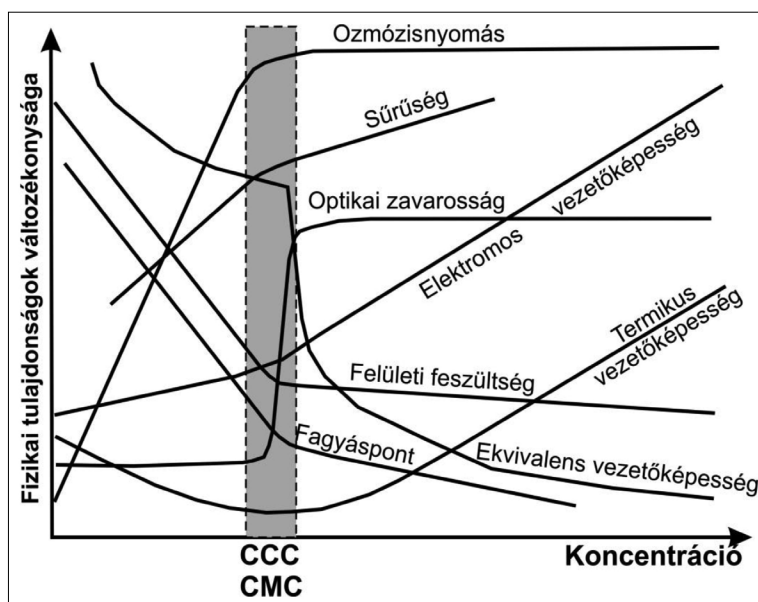
Az említett kritikus micellakoncentráció fölött az oldat ozmózisnyomás-tulajdonsága is megváltozik, és ha nagyobb a rétegerhelés az oldat ozmózisnyomás-értékénél, akkor a membránon keresztül a fordított ozmózis jelensége játszódik le. Azaz, az oldószer kijön a féligáteresztő hárttyán, és mögötte ionkoncentráció jön létre. Ha a réteg kalciumdús $[Ca(HCO_3)_2]$ oldatot tartalmaz, ami az üledékes rétegek esetében gyakori, akkor egy mész kötőanyagú konkréció jön létre, amely gondolatot a szerző két szakmai fórumon egy-egy előadásban részben említette (Unger 2014, 2017).

Hasonló fordított ozmózis jelenségét is megemlíti a szerző és társa a mélytengeri sós tavak létrejöttére vonatkozó cikkben (Unger, LeClair 2018), amikor a féligáteresztő membrán alatt a sósvíz besűrűsödik, ugyanis az oldószer, a tiszta víz (H_2O) lép ki a membránon a rá nehezedő hidrosztatikus nyomás miatt.



3. ábra | A membrán polarizáció jelensége (módosítva Ward 1990 nyomán)

Figure 3 | The membrane polarisation phenomena (modified after Ward 1990)



4. ábra A kritikus koaguláció/micella koncentrációt meghaladva megváltoznak a közeg tulajdonságai (újrarajzolva Jedlovsky Pál nyomán; forrás: internet_1)

Figure 4 Over the critical coagulation/micella concentration (CCC/CMC) the medium properties will be changed (redrawn after Pál Jedlovsky; source: internet_1)

A konkréciók esetében a rétegterhelés miatt az azonos nyomásgradiensnek megfelelő mélységben zsinórszerű helyzetben felfűződő konkréciókat találunk, amelyek később a kiemelkedett és az erózió által feltárt kibúvásokban is – ritkán eredeti helyzetükben – megjelennek (5. és 6. ábra).

A membrán létrejötté felületi feszültséget is eredményez, amely hozzájárul az alakuló konkréció felületének megőrzéséhez, ugyanis a CCC/CMC-érték fölött közel

állandó lesz a felületi feszültség értéke (4. ábra). Kellő mennyiségű víz elvesztése révén a CaCO_3 megköt, és a konkréció összecementálódik kemény kérget képezve a potenciálfelület mentén. Ha a jelenség többször megismétlődik, koncentrikus, gömbhéjas növekedést és több konkréció összenövését eredményezhetik e membránpolarizációs ciklusok. A leírt folyamatok alatt a keményedő konkréció a kompaktáció miatt deformációkat is szenvedhet, és így lapított formát is felvehet (6. ábra).



5. ábra A feltárt konkréciók zsinórszerű felfűződése (Bilak-Sófalva, Erdély, saját fotó)

Figure 5 The prepared concretions in an outcrop situated in special line-like positions (Bilac-Sărățeni, Transylvania – Romania, photo made by the author)



6. ábra A lapított formájú konkréciók zsinórszerű felfűződése (forrás: internet_2)

Figure 6 The prepared concretions in an outcrop situated in special line-like positions (source: internet_2)

Diszkusszió

A hazai és nemzetközi szakirodalomban tapasztalható, hogy az utóbbi időben a konkréciók képződése az érdeklődés középpontjába került. A teljesség igénye nélkül érdemes megemlíteni néhány dolgot, amely számos és változatos környezetben létrejött és mára egyre részletesebben vizsgált konkréciót ismertet. Így Gál és szerzőtársai (2018) a piroklasztitokban megjelenő konkréciókat elemzik. Szócs és szerzőtársai (2015) a pétervásári homokkőben előforduló konkréciókat említi. Polgári és Szabó (2004) és Polgári és szerzőtársai (2004) a mangánkonkréciókról és képződésükről értekeznek. Továbbá McBride és szerzőtársa (2003) a Wyoming és Utah (USA) állambeli kréta homokkőben előforduló konkréciók és szeptáriák³⁾ részletes vizsgálatát prezentálják, amely alapján a szén egy részét szerves eredetűnek vélik. Yoshida és szerzőtársai (2018) többek közt a konkréció kéregvastagságának hatványfüggvény szerinti növekedéséről és a növekedési ráta diffúziós koefficiense közti kapcsolatról értekeznek. A dolgozatokban a konkréciók képződése összecseng a klasszikus hidrokarbonátos gél összecementáló fentebb ismertetett folyamatával. Vannak cikkek, amelyek a diffúziós folyamatokat is beemelik a jelenségbe, és felvetik a CO_3 -ból a szerves C eredetét is. Hámor G. (1985) a pétervásári homokkő Arany-hegy környéki előfordulásánál vastagpados konkréciós rétegzettséget említ, amely zsinóros felfűzött jelleget mutat.

A hazai irodalomban korábban is voltak konkréciókról szóló kutatási jelentések, leírások (Kopek 1953, Kiss és Grossz 1958), amelyekből kiemelném a Kiss és Grossz a „Konkrécióképződés és új karbonátos fácies a Mecsek

hegységi permi pszamitos összletben” c. cikket. Ebben ugyanis említik, hogy „Kolloidkémiai megvilágításban a konkréció óriási adszorpciós molekulának fogható fel”. Továbbá olvasható, hogy „A konkréciók és az anyakőzet közötti lényeges különbség a karbonát és az agyag ásványeloszlásában mutatkozik. A konkréciók lényegesen nagyobb karbonáttartalmúak, az anyakőzet viszont nagyobb szialitos tartalmával tűnik ki.” Tehát, véleményünk szerint a konkrécióból a fordított ozmózis nyomán kilépett víz felhígítja a környezetét, alacsonyabb CaCO_3 -koncentrációt eredményez.

A szerzők Buzágh Aladár (1946) hivatkoznak, aki szerint „a szuszpenz kolloidokban levő részecskék között koagulációt előidéző felületi hatások, vonzóerők lépnek fel, melyek annál erősebbek, minél nagyobbak a felületi hatások és az érintkező felületek”. Azaz, a kritikus koaguláció/micella-koncentráció esetén az agyagrészecskék koagulálnak a kolloidrendszerben.

Tovább hivatkozva Buzághra – aki a szerzők kortársa volt – még jóval Ward (1990) előtt leírják a membránpolarizációt jelenségét: „Ilyen felületi hatást, vonzóerőt, ionkicserélődéses adszorpció vagy poláros adszorpció okozhat.”

Tehát Kiss és Grossz 1958-ban egész közel jártak a membránpolarizáció, azaz poláros adszorpció és az így létrejött féligáteresztő hártya fordított ozmózisnyomás „ionkicserélődéses adszorpció” révén létrejövő konkréció képződési modellhez. Kár, hogy több mint 50 évre feledésbe merült ez a gondolat, mert ha angolul közlik, e határfelületi jelenség esetén ma nem Wardot, hanem Kiss és Grossz elméletére hivatkozna a világ.

Következtetések

A fentiek alapján – ha bizonyos és már ismert folyamatokat kellő sorrendben egymás mellé tesszünk – egy üledékes öszletben konkréciók jöhetnek létre. Egy polidiszperz rendszerben, ahol homok-, aleurit- és agyagszemcsék is leülepedtek, a hézagterefogatban keringő oldatokat egyben kolloidoknak is tekinthetjük. Az egész rendszer adott súlyledéstörténettel rendelkezik, amely rétegterhelés nyomást eredményez a pórustérfogatban. Ha ebben a rendszerben nincs intenzív áramlás, akkor a térség süllyedésével nő a rétegnyomás és a kompaktáció mértéke. Ez kedvező körülményt teremt a konkréciók kolloidalapú kialakulásához.

Véleményem szerint tehát a következő ismert folyamatok eredményezik a konkréciók létrejöttét és növekedését:

1. A membránpolarizáció ekvipotenciális gömbfelületet eredményez.
2. A koaguláció – adott kritikus koaguláció/micella-koncentráció felett – az agyagásványokból féligáteresztő membránt hoz létre.
3. E membrán felületi feszültsége egyben tartja a kialakult ekvipotenciális gömbfelületet.
4. A rétegterhelés és a fordított ozmózis miatt a membránon keresztül jelentős vízvesztés jön létre, ami ionkoncentrációt eredményez a hártya mögötti térrészben.
5. A mészben gazdag oldat ionkoncentrációja összecementezi az üledékszemcséket, és kialakul a konkréció, amely így képes megőrizni az üledékek eredeti belső szerkezetét.
6. E jelenség ismétlődésével gömbhéjas szerkezet alakul ki, és a konkréció növekedéséhez esetleg több konkréció összenövéséhez vezet.

Végül nemcsak a Feleki-féle meszes alapú konkréciók, hanem más típusú és összetételű konkréciók képződési mechanizmusát is érdemes lehet újragondolni.

Köszönetnyilvánítás

A szerző hálás egy korábbi cikk társszerzőjének David LeClairnek a fordított ozmózis nyomásról folytatott, számos és hosszas beszélgetés miatt.

Köszönettel tartozom a szóbeli előadások nyomán a számos értékes észrevételért különösen Papucs András, Budai Tamás, Kercsmár Zsolt, Raucsikné Varga Andrea, Dódy István és Jaskó Tamás hozzászólásaiért.

Nagyrá értékelem bírálóim Zilahi-Sebess László és Kiss János építő megjegyzéseit.

A tanulmány szerzője

Unger Zoltán

Jegyzetek

¹⁾ *koagulál* – kicsapódik, megalvad, összeáll, megheged

²⁾ *ozmózis* – a víz mozgása eltérő nyomású helyek között féligáteresztő hártván keresztül

³⁾ *szeptária* – lencseforma, belül erősen repedésszerű konkréció a szeptária; a belsejében levő repedéseket rendszeresen mészpát, vaspát avagy dolomit, ritkábban galenit, szfabrit tölti ki. A szeptáriák anyaga rendszeresen mészkő, avagy sziderit (vas-szeptária) és legtöbbször agyagban találni őket.

Hivatkozások

- Ajtay F. (2009): Kolozsvár környékének kirándulólhelyei. Studium Kiadó, p. 140.
- Ajtay F., Géczy R. (1994): A feleki gömbkövek. TIT, *Természet Világa*, 8, 376–377.
- Berry F. A. F. (1969): Relative factors influencing membrane filtration effects in geologic environments. *Chemical Geology*, 4/1, 295–301.
- Buzagh A. (1946): Kolloidika I., II/2. Akadémiai Kiadó, Budapest
- McBride E. F., Picard D. M., Milliken L. K. (2003): Calcite-cemented concretions in cretaceous sandstone, Wyoming and Utah, U.S.A. *Journal of Sedimentary Research*, 73/3, 462–483.
- Gál P., Pecsmány P., Lukács R., Czuppon Gy., Surányi G., Polgár M., Harangi Sz. (2018): Kalcitos-mangán-oxidos gömbkonkréciók bükkaljai piroklasztitokban. In: 9. Kőzettani és Geokémiai Vándorgyűlés, Az asztenoszfértól az atmoszféráig, Abstract book, ELTE Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, ISBN 978-963-8221-72-8, pp. 55–56.
- Hámor G. (1985): A Nógrád-Cserháti kutatási terület földtani viszonyai. *Geologica Hungarica. Series Geologica*, 22, 44.173–175.
- Kiss J., Grossz Á. (1958): Konkrécióképződés és új karbonátos fácies a Mecsek-hegységi permi pszammitos öszletben. *Földtani Közlöny*, 88/4, 416–426.
- Kopek G. (1953): Jelentés a Mecsek-hegységi szferosziderit kutatásról, MÁFI Évi Jel. pp. 177–192.
- Polgári M., Szabó Z. (2004): A bakonyi mangánérclepek üledékképződési modelljei. *Bányászati és Kohászati Lapok – Bányászat*, 137/6, 5–14.
- Polgári M., Tóth M., Dobosi G., Bajnóczi B., Szabó Z., Vigh T. (2004): Az úrkúti halmaradványokat tartalmazó konkréciók ásványos és kémiai összetételének vizsgálata. *Bányászati és Kohászati Lapok – Bányászat*, 137/6, 47–47.
- Szöcs E., Hips K., Józsa S., Bendó Zs. (2015): A kora miocén pétervásárai homokkő diagenezistörténete. *Földtani Közlöny*, 145/4, 351–366.
- Török Z. (1946): A Feleki-gömbök históriája. *Erdélyi Népi Kárpát Egyesület (EKE)*, 4, 8–11.
- Unger Z. (2014): A membránpolarizáció szerepe a konkréciók kialakulásában. In: Wanek F. XVI. Székelyföldi Geológus Találkozó, Tordavárfalva-Kolozsvár, Absztrakt kötet, pp. 51–52.
- Unger Z. (2017): A membránpolarizáció szerepe a konkréciók kialakulásában. In: Cserny T. et al. HunGeo2017 – Pécs, Absztrakt kötet, p. 47.
- Unger Z., LeClair D. (2018): Salt and methane generation initiated by membrane polarisation. *Earth Sciences*, 7/2, 53–57. DOI: 10.11648/j.earth.20180702.12.
- Ward S. H. (1990): Resistivity and induced polarization methods. *Geotechnical and Environmental Geophysics*, 147–190.
- Yoshida H., Yamamoto K., Minami M., Katsuta N., Sin-ichi S., Metcalfe R. (2018): Generalized conditions of spherical carbonate concretion formation around decaying organic matter in early diagenesis. *Nature, Scientific Reports*, 8, 6308, DOI: 10.1038/s41598-018-24205-5.

Internetes hivatkozások

1. <https://kemia.ektf.hu/micella.ppt> (Jedlovsky Pál) [Letöltve: 2019. 02. 08.]

2. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Archilles_point_concretions.jpg [Letöltve: 2019. 02. 08.]