

A Balaton üledékének ásványai

PÓSFAI Mihály

Pannon Egyetem, Bio-nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Nanolab
mihaly.posfai@gmail.com
ORCID: 0000-0001-9355-3533

Minerals in the sediments of Lake Balaton

Abstract

As the largest water body in landlocked Hungary, Lake Balaton is often affectionately referred to as the “Sea of Hungary”. Given the economic, touristic and cultural significance of the lake, the preservation of its good ecological state under increasing anthropogenic pressure has always been a priority. This has been the trigger for intense scientific research over the last 130 years. Concerns about silting and eutrophication-related water quality deterioration have directed attention to the Holocene lake sediments. As a result of intense research efforts, by the end of the second half of the 20th century the processes governing sediment accumulation were fairly well understood. This can also be said with respect to the mineralogical composition and the role of the sediment in nutrient cycles. Nevertheless, current research using modern geochemical and mineralogical techniques can reveal important new details about the major mineral components of the sediment. This review focuses on some recently-discovered features of carbonate precipitation, including the roles of clay minerals in the nucleation of calcite. Furthermore, it discusses certain groups of minerals that form under biological control. There are several lines of ongoing research that aim at obtaining a better understanding of atomic-scale details of mineral-forming processes in the lake. These efforts will also try to decipher the respective roles of mud minerals in phosphorus mobilization (a process that resulted in an unexpected algal bloom event in 2019).

Keywords: Lake Balaton, Holocene, sediment, Mg-bearing calcite, protodolomite, biomineral, phosphorus

Összefoglalás

A Balaton holocén üledékének tudományos kutatása közel 130 éve kezdődött. Az üledék felhalmozódásának törvényszerűségeit, az iszap összetételét, a tavi tápanyagforgalomban betöltött szerepét a 20. század második felében viszonylag alaposan megismertük. Ennek ellenére a mai, modern geokémiai és ásványtani módszerekkel végzett vizsgálatok mindig újabb érdekes részletekkel gazdagítják ismereteinket. A jelen összefoglalásban elsősorban a tavi karbonátképződés jellegzetességeit, az agyagásványok kalcitképződésben játszott szerepét, valamint a biológiai folyamatok révén képződő ásványok egyes csoportjait tárgyalom. Jelenleg is több irányú, intenzív kutatás folyik egyrészt a Balatonban lejátszódó ásványképző folyamatok, másrészt az iszap ásványai és a tavi tápanyag (elsősorban a foszfor) mobilitása közötti összefüggések megértése érdekében.

Tárgyszavak: Balaton, holocén, üledék, Mg-tartalmú kalcit, protodolomit, bioásvány, foszfor

Bevezetés

Ismeretterjesztő és idegenforgalmi kiadványokban a Balatont gyakran a „magyar tenger”-ként emlegetik. Bár közhelesnek tűnhet ez a kifejezés, mégis találó a magyar földtani kutatás perspektívájából. Tenger híján a Balaton a legnagyobb vizes üledékgyűjtőnk, amelyben folyamatukban vizsgálhatók olyan geológiai és geokémiai jelenségek, mint –

sok egyéb mellett – a karbonátképződés, biogén ásványkiválás, üledékáthalmozás, ásványok és mikroorganizmusok, üledék és tápanyagok, illetve üledék és éghajlatváltozás kapcsolatai. Nem meglepő, hogy nagy tudósaink szívesen foglalkoztak a Balatonnal vagy a környékével, könyvtárnyi irodalmat hagyva maguk után (LÓCZY 1913). Sok esetben új módszerek tökéletesítésére is a Balaton nyújtott megfelelő természeti hátteret vagy kutatási célt Eötvös Loránd ingá-
jára



1. ábra. Francois-Sulpice BEUDANT, EÖTVÖS Loránd, LÓCZY Lajos és CHOLNOKY Jenő emléktáblája a „Balatonfüredi Pantheon” falán

Figure 1. Plaques on the walls of the “Balatonfüredi Pantheon”, commemorating famous scientists: Francois-Sulpice BEUDANT, Loránd EÖTVÖS, Lajos LÓCZY and Jenő CHOLNOKY

tól (SZABÓ & BODOKY 2019) a legutóbbi vízi szeizmikus méresekig (Tóth et al. 2010, VISNOVITZ et al. 2019). Neves elődeink nemcsak szűk szakmai körben ismertek, hanem maig – joggal – valóságos kultusz is övezi munkásságukat: oktatási és kutatási intézmények, utcák és emléktáblák őrzik nevüket (1. ábra). A Balaton kutatására kezdettől jellemző volt az inter- és multidiszciplinaritás, amely nemcsak intézmények, hanem különböző tudományágakat művelő szakemberek közötti hosszútávú, sikeres együttműködések révén valósult meg. A tihanyi intézet (mai nevén Ökológiai Kutatóközpont, Balatoni Limnológiai Intézet) hidrobiológusainak, a VITUKI mérnökeinek, a MÁFI geológusainak, a MÁELGI és az ELTE geofizikusainak és sok más intézet kutatóinak közös munkája vezetett a legérdekesebb tudományos eredményekre.

A Földtani Közlöny 150 évvel ezelőtti születése nagyjából egybeesik a Balaton és környéke tudományos vizsgálatának kezdetével. A kutatás intenzitása periodikusan változott, és az egyes ciklusokat általában összefoglaló tanulmányok zárták le, kezdve a híres Lóczy-féle sorozattal („A Balaton tudományos tanulmányozásának eredményei”; LÓCZY 1913), bezárva a Magyarhoni Földtani Társulat kiadásában épp megjelent, ismeretterjesztő célzatú Lóczy-emlékkötettel (BABINSZKI & HORVÁTH 2020). A jelen írásnak nem célja mindezen kutatások eredményeinek áttekintése. Így nem térünk ki sem a Balaton-felvidék földtanával (BUDAI & Csillag 1998), sem a tó hidrobiológiájával foglalkozó óriási irodalomra (pl. ENTZ & SEBESTYÉN 1942). Kizárólag a Balaton holocén üledékével, azon belül is ennek ásványtani vonatkozásaival foglalkozunk, elsősorban a jelenleg is zajló kutatások fő irányait felvázolva.

Az iszap több évtizedes kutatását az alapvető tudományos kíváncsiságon túl néhány speciális, konkrét cél motiválta: (1) a tó fejlődéstörténetének tisztázása (CSERNY et al. 1991a), (2) a holocén éghajlatváltozások vizsgálata (CSERNY 2002, SÜMEGI et al. 2008), (3) a tó üledékfelhalmozódása miatti aggodalom (SZESZTAY 1966), valamint (4) az üledék szerepének megértése a tó tápanyagforgalmában, ezáltal eutrofizációjában (SOMLYÓDY & VAN STRATEN 1986). E célokat tekintve a balatoni iszap vizsgálata sok szempontból sikertörténet. Meglehetősen pontossággal ismerjük a tó keletkezésé-

nek idejét, kialakulásának fázisait, az iszap felhalmozódásának ütemét (CSERNY 2002, TULLNER 2002). Paleontológiai (NAGYNÉ BODOR & SZUROMINÉ KORECZ 2002, BUCZKÓ et al. 2005) és izotópgeokémiai (CSERNY et al. 1995, SCHÖLL-BARNA et al. 2012) vizsgálatok készültek az éghajlatváltozások elemzésére. A legnagyobb sikernek azonban az eutrofizáció megfékezése tekinthető: a tudományos kutatások eredményeire (SOMLYÓDY & VAN STRATEN 1986, HERODEK & ISTVÁNOVICS 1986, ISTVÁNOVICS et al. 1989) alapozva készültek el a 20. század végére azok a vízügyi és vízminőség-védelmi beavatkozások, amelyeknek általában mind a szakma, mind a közvélemény a Balaton utóbbi két évtizedben tapasztalt kiváló vízminőségét tulajdonítja.

Mindezek ellenére a fenti kutatási témák ma is aktuálisak. Ennek oka egyrészt a vizsgálati módszerek rohamos fejlődése, amelynek révén a korábbiaknál mindig pontosabb és részletesebb adatok nyerhetők az iszap mennyiségéről, koráról, anyagáról, az élővilággal való kölcsönhatásairól (PÓSFAI et al. 2019a). De a balatoni iszap mai kutatásának van egy fontosabb ösztönzője: az 1994-et követő „békeidő” után először 2019-ben tapasztalt algavirágzás. Az idei nyáron (2020-ban) már a napi hírek között is rendszeresen jelennek meg a Balaton vizéről és planktoni kékalgáiról szóló tudósítások, amelyek hol vészharangot kongatnak, hol nyugtatják a közvéleményt. Valójában nem tudjuk, mi okozta a 2019-es és a kisebb 2020-as virágzásokat, és azt sem, hogy várható-e hasonló események a jövőben. Annyi biztosnak tűnik, hogy az algák számára nélkülözhetetlen tápanyagok – elsősorban a foszfor – az iszaptól szabadulhattak fel (ISTVÁNOVICS et al., közlésre benyújtva). Nemcsak a planktonikus algák okoztak mostanában riadalmat, hanem a fenéken élő, bevonatot alkotó szervezetek is: 2020 tavaszán Balatonalmádi strandján a vízfelszín az üledékről felszakadt algagyeppdarabok borították (2. ábra). Ezek a témák jól illusztrálják, hogy a Balaton iszapját, az iszap tápanyagforgalomban betöltött szerepét még mindig nem ismerjük eléggé, és az iszap ásványainak kutatása nemcsak szakmai kíváncsiságunk kielégítését szolgálja, hanem rendkívül fontos a tó (számunkra) kedvező állapotának megőrzése érdekében is.

A balatoni iszap vizsgálatának tehát új lendületet adott a sajnálatos vízminőségromlás, és a kutatás jelenleg is nagy



2. ábra. Az iszap felszínéről felszakadt algaszőnyegdarabok Balatonalmádi kikötőjében, 2020. május 23-án. (A világos foltok a vízben tükröződő felhők.)

Figure 2. Pieces of algal mats released from the sediment surface, floating on the water in the harbor of Balatonalmádi on 23rd May, 2020. (The whitish areas are reflections of clouds.)

intenzitással folyik. Sok új eredmény vár még feldolgozásra és publikálásra, amelyekről ebben az összefoglaló tanulmányban legfeljebb csak érintőlegesen lehet szó. Az alábbiakban az üledék kutatástörténetének vázlatos áttekintése után tárgyaljuk a tóban lezajló ásványképző folyamatokat, az ezekkel kapcsolatos aktuális kérdéseket, utalva a jelenleg is folyamatban lévő kutatásokra.

Mennyi az iszap? Kutatástörténeti áttekintés

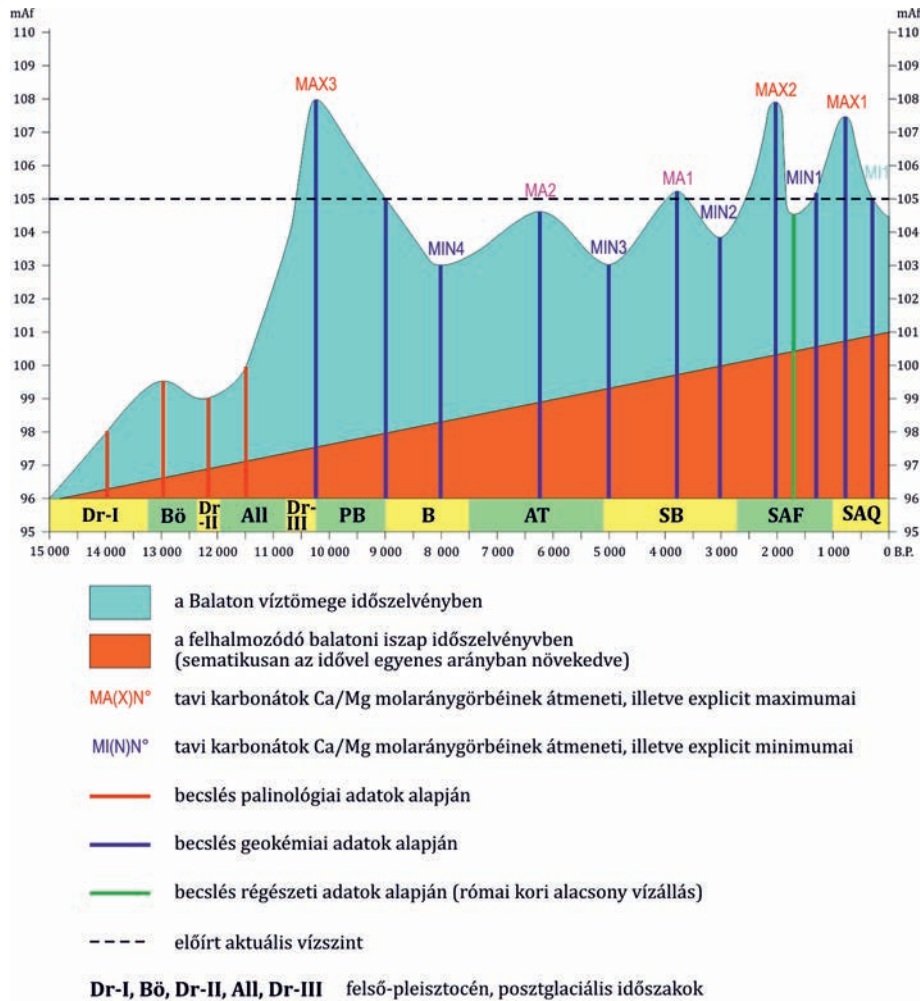
A Balaton kutatásának kezdeteitől az egyik fő cél a tó korának megállapítása volt, ehhez pedig a nyilvánvaló kulcsot az üledék adja. Ezért az üledék vastagságának meghatározása már id. LÓCZY Lajos idejében is alapvető kérdés volt. LÓCZY hajóról több fúrást mélyített a tó aljzatába az akkori technológia szerinti legmodernebb eszközökkel. A következő fúrásokat 1948-ban mélyítették (ZÓLYOMI 1952), majd az 1960-as években egy újabb sorozatot a VITUKI kutatói (SZESZTAY 1966). A modern, 20. századi geokémiai módszerek alkalmazását hozták el az 1970-es évek, amikor German MÜLLER heidelbergi kutató vezetésével újabb hat fúrással harántolták a holocén iszapot. Az ásványtani szempontból máig alapműnek tekinthető 1978-as munkájukban (MÜLLER & WAGNER 1978) írták le először világosan, hogy az iszap felét-kétharmadát a tóban képződő karbonátásványok adják. Az iszap felső 10 cm-ének alapvető tulajdonságait (szemcseszerkezet, karbonátartalom, szervesszén-, nitrogén- és oldhatófoszfor-tartalom) 5000 minta alapján MÁTÉ (1987) térképezte fel.

A Balaton üledékének kutatásában a legintenzívebb és legeredményesebb fázist a MÁFI által, CSERNY Tibor veze-

tésével végzett kutatás képviselte. 1981-től kezdődően 33 magfúrással és 373 fkm-nyi geofizikai szelvényvel az egész tó területén feltérképezték a laza üledék vastagságát. A fúrások anyagát sokoldalúan, szedimentológiai, ásványtani, geokémiai és palinológiai vizsgálatokkal feldolgozták (CSERNY 2002). Ezek a vizsgálatok alapozták meg a tó kialakulására és fejlődésére vonatkozó megállapításokat (3. ábra), amelyekkel azóta is – nemcsak a szakirodalomban, hanem az ismeretterjesztő médiában és a nemzeti park tájékoztató tábláin is – számtalan helyen találkozhatunk. Szintén CSERNY Tibor kezdeményezésére kubai szakemberek végezték az első vízi szeizmikus méréseket a Balatonon, ezek eredményeként elkészült egy újabb, a korábbinál pontosabb iszapvastagság-térkép (CSERNY & CORRADA 1990). Megállapították, hogy az idősebb pleisztocén és pannóniai korú rétegekre diszkordánsan települő holocén iszap vastagsága átlagosan 5 m körüli, de helytől függően 0 és 9 m között változik. A felső, néhány cm-es réteg anyaga könnyen felkavarodik, és az áramlások áthalmozhatják – így fordulhat elő, hogy az állandó, erős áramlásnak kitett Tihanyi-szorosban alig van üledék, míg a tóközépi részeken 6–7 m, a Zala torkolatában pedig 10 m vastagságot is elérhet (4. ábra).

A vízi szeizmikus mérések új lendületet kaptak a 2000-es években (CSERNY et al. 2005) és jelenleg is zajlanak az ELTE geofizikusai koordinálásában (ZLINSZKY et al. 2010; VISNOVITZ et al. 2017, 2019). Az egyre fejlettebb eszközök és sűrűbb szelvények által mind precízebbé váló mérések eredményeként minden eddiginél pontosabb adataink vannak az iszappmelységről, és a korábbi mérésekkel összehasonlítva az iszap áthalmozódásáról, dinamikájáról is fogalmat alkothatunk (KISS et al. 2018).

Nemcsak az iszapvastagság, hanem a szemcseméret is

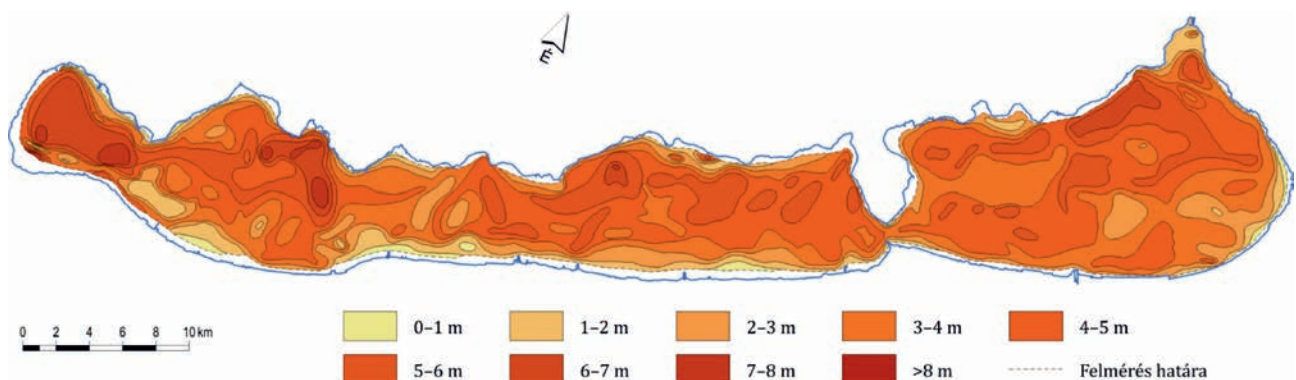


3. ábra. A Balaton vízszintjének változásai és iszapjának felhalmozódása paleontológiai, geokémiai és régészeti adatok alapján, TULLNER (2002) és TULLNER & CSERNY (2003) nyomán. (Bár az iszapfelhalmozódás üteme valószínűleg nem volt egyenletes, megfelelő adatok híján az ábra így ábrázolja.)

Figure 3. Changes in water level and the accumulation of bottom sediment in Lake Balaton, according to paleontological, geochemical and archaeological data, based on TULLNER (2002) and TULLNER & CSERNY (2003). (In lack of appropriate data the rate of sediment accumulation is shown as uniform, even though it likely changed over time.)

jellegzetes változatosságot mutat (CSERNY 2002). Még a laikus fürdőzők számára is jól ismert tény, hogy az uralkodó északi szelek a déli part mentén egy néhány száz m széles homokzónát alakítottak ki, míg az északi part mentén és a tó

nyagot. Mai tudásunk tükrében abnormálisan nagy értéket kapott (LÓCZY 1920, in: VIRÁG 1998). Később, az 1930-as évektől parázs vita bontakozott ki arról, mennyiben járul hozzá a befolyó vizek, elsősorban a Zala hordaléka az iszaphoz.



4. ábra. A Balaton holocén iszapjának vastagsági térképe (CSERNY 2002 nyomán)

Figure 4. Thickness map of the Holocene sediment in Lake Balaton (according to CSERNY 2002)

belsejében az iszap szemcsemérete sokkal kisebb (főleg a kőzetliszt-, kisebb részben az agyagfrakcióba tartozik). Az talán kevésbé köztudott, hogy a Zala és a Tapolca-patak által behordott nagyobb szemcseméretű hordalék lerakódása miatt egy kisebb mértékű nyugat-kelet irányú szemcseméret-csökkenés is megfigyelhető. A homok- és kőzetliszt-frakció ásványos összetétele is eltérő, a durvább szemcsék elsősorban allocton eredetűek, ezért több bennük a kvarc, földpát és csillám, mint a finom iszapban, amely elsősorban karbonátásványokból áll (TOMPA et al. 2014).

Az iszap ásványainak eredete

A kutatások kezdetétől fontos kérdés volt, honnan ered az iszap anyaga, milyen arányban alkotják az allocton és autocton komponensek. LÓCZY idejében úgy tartották, hogy a tó iszapja elsősorban a levegőből ülepedő porból származik (TREITZ 1911, EMSZT 1911). Ezt a nézetet erősítette az a kísérlet is, amelynek során LÓCZY a Kerekedi-öbölben egy tutajra kihelyezett egy kádat, és mérte a benne felhalmozódó szilárd a-

Egészen szélsőséges becslések is megjelentek az irodalomban (VIRÁG 1998), míg a század második felében pontosabb mérésekkel megállapították, hogy a hulló por és a befolyók hordaléka azonos nagyságrendű anyaggal járul az iszaphoz (SZESZTAY 1961). Felmerült, hogy a biogén szerves anyag az üledék fő alkotója, azonban hamarosan tisztázódott, hogy az elpusztult szervezetek anyaga a Balatonban gyorsan lebomlik, és a szerves anyag még az iszap felső 10 cm-ében is legfeljebb az iszap 1–5 tömeg%-át teszi ki (MÁTÉ 1987). SZESZTAY (1966) számításaiiban már a befolyókkal beérkező oldott ionokból kicsapódó karbonátot tekintette az iszap fő komponensének, majd MÜLLER & WAGNER (1978) tisztázta, hogy a Balaton 15 ezer éves történetében a vízből kiváló karbonátok uralták az üledékképződést. Ezt a képet tovább finomították a CSERNY Tibor vezette vizsgálatok (CSERNY et al. 2020), különösen a Mg-tartalmú kalcit képződésére vonatkozóan (TULLNER 2002, CSERNY et al. 1991b).

Felmerülhet a kérdés, miért volt szükség több évtizedre annak megértéséhez, hogy az iszap kb. kétharmada autochton ásvány. A válasz egyszerű: a Balaton iszapjában nincs semmi különös, épp azok a „közönséges” ásványok alkotják – karbonátok, kőzetalkotó szilikátok – amelyek a hulló porral, a befolyók által szállított hordalékkal vagy a partelhabolás révén is érkeznek. A Tapolca-patak által szállított triász kalcitszemcse, a Szaharából érkező porban lévő kalcit és a Balatonban kicsapódó kalcit között első közelítésben nem látunk különbséget: mindhárom kalcit. Ha azonban részletesebben megvizsgáljuk a szemcseméret és -morfológia, az összetétel (elsősorban a Mg-tartalom) és esetleg a kristályszerkezet összefüggéseit, akkor kirajzolódnak a kalcit és kalcit közötti különbségek, és nemcsak a kalcit eredetere, hanem a tavi karbonátképződés sok apró részletére is fény derül (TOMPA et al. 2014, NYIRŐ-KÓSA et al. 2018; FODOR et al. 2020). Az iszap különböző eredetű alkotóelemeinek azonosítását, arányaik pontosabb becslését célozza egy jelenleg is folyó kutatás (ROSTÁSI et al. 2020). Az előzetes eredmények nagyjából alátámasztották az ismert arányokat a légköri ülepedésre és befolyók által szállított anyagra vonatkozóan, azonban a tavi kalcitkicsapódás esetében a korábbiaknál jelentősen nagyobb értéket adtak (ROSTÁSI et al. 2019). Az eltérésnek sok oka lehet, de ezeket korai lenne a jelen közleményben tárgyalni.

Az allochton, általában nagyobb szemcseméretű ásványok tehát beérkeznek a Balatonba, leülepednek, időnként felkavaródnak és áthalmazódnak, majd nagyrészt eltemetődnek az iszapban (egy elhanyagolható hányaduk távozik a Sión). Ezekkel az ásványokkal a továbbiakban nem foglalkozunk. Bár fontosak a Balaton vízminősége szempontjából, az üledék antropogén eredetű fémek és szerves szennyezőit (MÜLLER 1981, HLAVAY & POLYÁK 2002) sem tárgyaljuk részletesen. Ásványtani szempontból kétségkívül a legérdekesebb frakció az autochton ásványoké, és jelenlegi tudásunk szerint ezek játszanak szerepet a tápanyagok, elsősorban a foszfor megkötését és felszabadítását eredményező folyamatokban. Ezért a továbbiakban a tóban képződő ásványokról lesz szó.

A Balaton vizében és üledékében lezajló ásványképző-

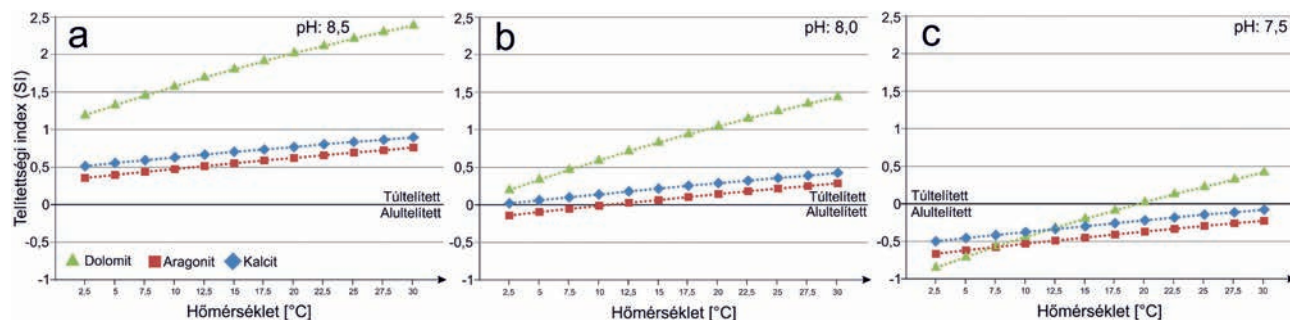
désben – még ha többnyire közvetve is – biológiai folyamatok játszanak fontos szerepet. Jellege szerint a bioásványképződést általában két nagy csoportra osztja a szakirodalom: a „biológiailag indukált” (*biologically-induced mineralization*, BIM) és „biológiailag szabályozott” (*biologically-controlled mineralization*, BCM) módokra (PÓSFAI & DUNIN-BORKOWSKI 2006). A BIM esetében az élőlények hatása elsősorban a vízkémia szabályozásában, finomhangolásában mutatkozik meg (pl. a fotoszintézis vagy az elpusztult szervezetek bomlása révén). Az ásványkiválás tehát az életműködés közvetett következményeként, az általa okozott kémiai változások miatt következik be. Szintén a BIM kategóriába sorolhatók azok a folyamatok, melyek során az élőlény felszíne passzívan elősegíti a kristálycsírák képződését, mivel heterogén nukleációs felületet biztosít az oldatban. A BCM kategóriába tartoznak azok a folyamatok, melyek során az élőlény aktívan, valamely életfunkciójának betöltése céljából választ ki ásványt. Ezekben az esetekben a képződő ásvány fizikai és kémiai tulajdonságai szigorúan szabályozottak, mint ahogy például a balatoni kagylóhéjak és kovaalgavázak példája is mutatja. Az alábbiakban a Balaton iszapja szempontjából fontosnak tekinthető, biológiailag indukált, illetve szabályozott módon képződő ásványok jellegzetességeit és jelentőségét tárgyaljuk.

Karbonátásványok biológiailag indukált képződése heterogén felületen

A Balaton rendkívül sekély (+115 cm vízállásnál átlagosan 3,55 m mély), hidrogénkarbonátos-meszes tó, amelynek vizére jellemző a 8,5 körüli pH, valamint a nagy (1 és 4 között változó) oldott Mg/Ca molarány (lásd például TOMPA et al. 2014). Ilyen vízkémia mellett mind a dolomit, mind a kalcitra nézve túltelített az oldat, tehát kiválásuk termodinamikailag szükségszerű lenne (5. ábra). Mint az jól ismert, a dolomit közvetlen kiválása kinetikailag gátolt (GREGG et al. 2015, HAAS & HIPS 2020), a kalcit kicsapódását pedig a jelenlévő, inhibitorként ismert Mg akadályozhatja (SUN et al. 2015). Ezért tehát, bár a víz nincs kémiai egyensúlyban, a karbonátok kicsapódásához további „segítség” van szükség – ezt biztosítja a fotoszintézis és a heterogén nukleáció.

A fotoszintézis szerepe miatt tekinthetjük a balatoni karbonátkiválást BIM folyamatnak. Mind a plankton, mind az üledékfelszín borító bevonatalkó algák hozzájárulnak ahhoz (a szél okozta átkeveredés mellett), hogy a Balatonban jellemzően az egész vízoszlopban van oldott oxigén, és a pH az említett 8,5 körüli. Nagy elsődleges termelés, pl. algavirágzás esetén lokálisan megnövekedhet a pH, ami intenzív kalcitkiválást, fehér csóvák megjelenését eredményezheti a vízben. Ez a *whitening* néven emlegetett jelenség jól ismert a Balatonnál nagyobb tavakban, sőt az óceánokban is (THOMPSON et al. 1997). A Balatonon olykor nemcsak csóvákban jelenik meg a fehéredés, hanem – különösen tavasszal – szinte az egész víztestre jellemző a „tejfölösség”, köszönhetően a karbonátok kicsapódásának (6. ábra).

A karbonátok kiválását azonban nemcsak a vízkémia,



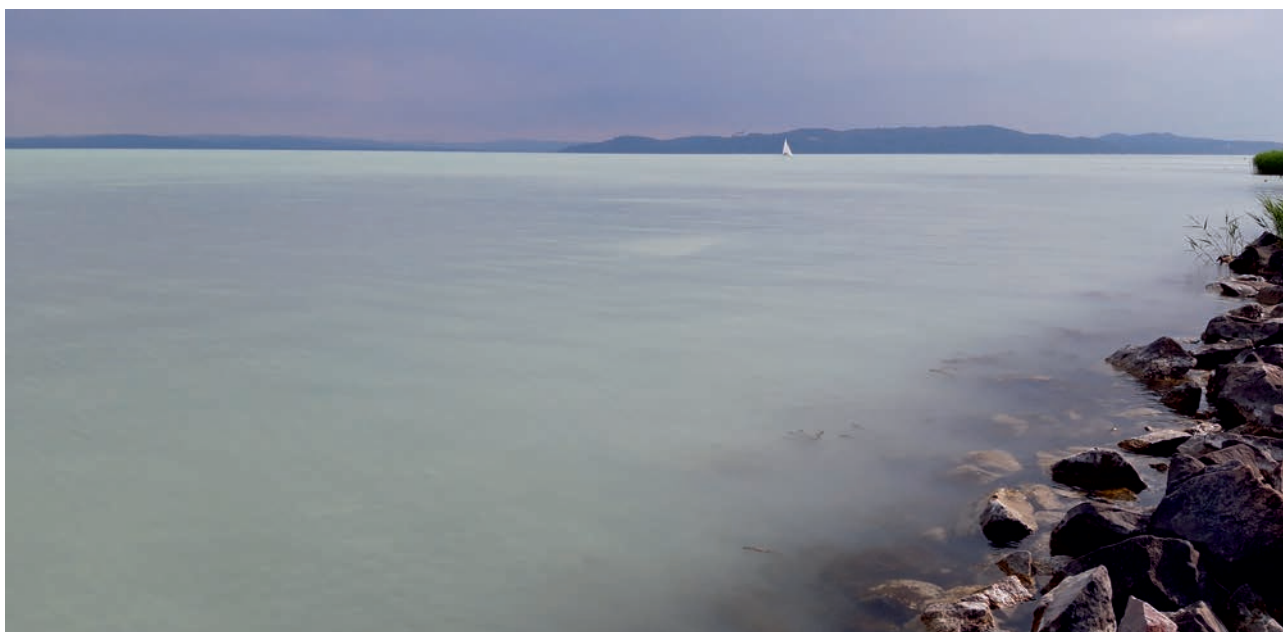
5. ábra. A telítettségi index változása a hőmérséklet függvényében, három különböző pH-érték mellett a dolomit, kalcit és aragonit ásványokra a Balaton vízkémiai viszonyai között. (a) és (b) inkább a nyílt vízre, míg (c) az üledékre jellemző. (MOLNÁR Zsombor számításai alapján.)

Figure 5. Variation in saturation indices of the carbonate minerals dolomite, calcite and aragonite as a function of temperature, at three different pH values, under water chemical conditions typical for Lake Balaton. (a) and (b) show conditions that are characteristic for the open water, whereas (c) is representative of the sediment. (Calculations by Zsombor MOLNÁR.)

hanem a már jelenlévő egyéb szilárd anyagok, a Balaton esetében elsősorban az agyagásványok is befolyásolják. Az agyagásványok szerepének megértése érdekében ki kell tekintenünk egy jelenleg rendkívül intenzíven vizsgált alap-kutatási téma, a kristálycsíra-képződés problémájára. A „klasszikus nukleációs elmélet” értelmében az oldat ionjából és molekuláiból folyamatosan képződnek és visszaoldódnak csírák mindaddig, amíg a statisztikus fluktuációk nem eredményeznek egy kritikus méretnél nagyobb magot, amely már spontán növekedni képes az egyedi ionok vagy molekulák (monomerek) hozzáadódásával (Sosso et al. 2016). Ezzel szemben az újabb, „nem klasszikus” elméletek szerint az oldatban eleve vannak termodinamikailag stabil ion-asszociációk (klaszterek), és ezek aggregálódása eredményezi az első kristálycsírákat (GEBAUER et al. 2018). Mindkét esetben nagy jelentősége van, hogy az oldat telje-

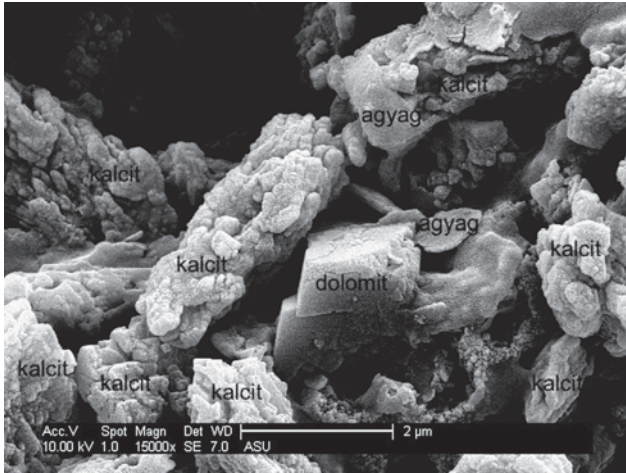
sen homogén (azaz csak a csíráképző anyagok vannak jelen) vagy heterogén (azaz jelen van valamilyen más szilárd felület): a csíráképződés aktivációs energiáját (vagy másképpen a kritikus méretet) csökkenti, ha a monomerek vagy klaszterek egy meglévő felületen megkötődhetnek (HU et al. 2012).

A világ nagy tavaiban több helyen megfigyelték, hogy a karbonátok kristálycsírái a planktoni kékalgák felületén válnak ki (DITTRICH & OBST 2004). Érthető, hiszen a feljebb említett vízkémiai változás is a fotoszintetizáló szervezetek közelében a legkifejezettebb, egyúttal a sejtfelszín kiváló heterogén nukleációs felület. Ezzel szemben a Balaton iszapját alkotó kalcit esetében nem karbonát/kékalga, hanem kalcit/szmektit aggregátumokat találtunk (NYIRŐ-KÓSA et al. 2018) (7. és 8. ábra). A Balaton egyik különleges tulajdonsága a sekélysege, aminek következtében még enyhe szelek is felkavarhatják az üledékét. A legfinomabb, tipikusan csak



6. ábra. Intenzív karbonátkicsapódás miatti „fehéredés” a Balaton vizében, 2020. május 15-én

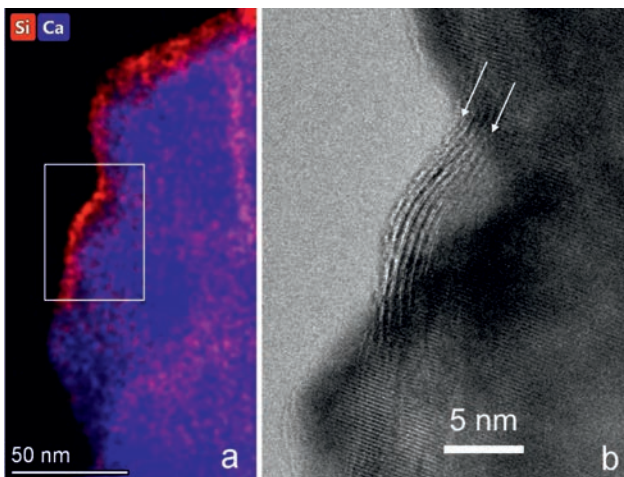
Figure 6. “Whitening” in the water of Lake Balaton on 15th May 2020, as a result of intense carbonate precipitation



7. ábra. Tipikus balatoni üledék pásztazó elektronmikroszkópos (SEM-) felvétele: hosszúkas, aggregátumszerű Mg-tartalmú kalcitcsempék, egy saját alakú dolomitszemcse és néhány, jellemzően a karbonátokra tapadó agyagásvány-lemez

Figure 7. Scanning electron microscopy (SEM) image of typical bottom sediment from Lake Balaton: elongated, aggregate-looking grains of calcite ("kalcit"), a euhedral grain of dolomite ("dolomit"), and flakes of clay minerals ("agyag", typically attached to the carbonates)

néhány atomi réteg vastagságú szmektitcsempék – vagy inkább nanofoszlányoknak lehet nevezni ezeket – szinte soha nem tudnak leülepedni, a vízoszlopban mindig megtalálhatók. Negatív töltésű felületük kiválóan alkalmas lehet arra, hogy a pozitív töltésű ionokat vagy ionklasztereket

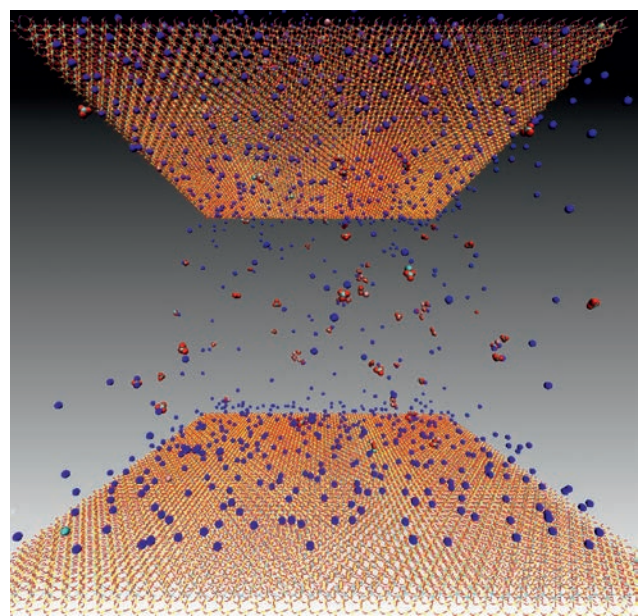


8. ábra. Mg-tartalmú kalcit és szmektit agyagásvány szoros kapcsolata. (a) Pásztazó transzmissziós elektronmikroszkópos (STEM-) módban, energiadiszipatív röntgenspektrometria (EDS) alkalmazásával készült elem térkép, amelyen a Ca és a Si eloszlása mutatja a kalcitkristály, illetve a „szmektittelek” kapcsolatát. (b) Nagy felbontású TEM- (HRTEM-) felvétel az (a) ábrán fehér téglalappal jelölt területről. A fehér nyilak egy néhány elemi réteg vastagságú szmektittelep jelölnek. Mind a szmektit, mind a kalcit rácsirjai láthatók

Figure 8. Transmission electron microscopy (TEM) results illustrating the tight association of Mg-bearing calcite with smectite. (a) Elemental map obtained using energy-dispersive X-ray spectrometry in scanning transmission (STEM) mode, showing the distributions of Ca (in calcite) and Si (in smectite). (b) High-resolution TEM image of the boxed area in (a); the white arrows mark a smectite flake with a thickness of a few atomic layers. Lattice fringes of both calcite and smectite are visible

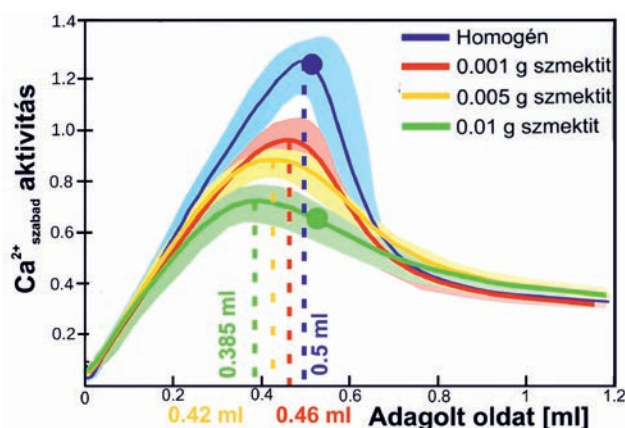
megkösse, ezzel beindítva a kristályképződést. A Balatonban megfigyelt kalcit/szmetit aggregátumok azonban elvileg úgy is képződhetnek, hogy a már kialakult kalcitcsírák koaguláltak a vízben lebegő szmetitpelyhekkel. Ezért laboratóriumi kísérleteket és elméleti számításokat is végeztünk, hogy megértsük, a kétféle lehetőség közül – kristálynukleáció a szmektiten vagy koaguláció – melyik valószínűbb.

Molekuladinamikai számításokkal modelleztük a Balaton vizéhez hasonló összetételű oldatban a kristálycsírák képződését (FODOR et al. 2020), összehasonlítva a homogén oldatban lejátszódó klaszterképződést a kaolinit és a szmektit két-két elemi rétege közötti oldatban zajló folyamatokkal (9. ábra). Mindhárom rendszerben úgy találtuk, hogy az ionklaszterek nem az agyag felületén, hanem elsősorban az oldatban képződnek, ami a fent említett, „nem klasszikus” kristálycsíra-képződésre utal. Az oldatban létrejött klasztereket azonban a szmektit nagy hatékonysággal „befogja” (szemben a kaolinnal), azaz a klaszterek a két agyagréteg közötti térből a szmektit felületére migrálnak és azon adszorbeálódnak. Laboratóriumi kísérleteink (MOLNÁR et al. 2020a) az elméleti számításoknál még látványosabban igazolták a szmektit szerepét a kristálycsíra-képződésben (10. ábra). Karbonátos oldathoz Ca^{2+} -ionokat tartalmazó oldatot adagolva a Ca^{2+} -koncentráció hirtelen esése jelzi a kristálycsíráképződés pillanatát. A homogén oldathoz képest ez a pillanat szmektit jelenlétében hamarabb, azaz kisebb mennyiségű hozzáadott Ca^{2+} és kisebb Ca^{2+} -aktivitás mellett következik be. Minél több agyag van a rendszerben, a nukleáció annál korábban következik be. Tehát a balatoni karbo-



9. ábra. Pillanatfelvétel egy molekuladinamikai szimulációról, két montmorillonitréteg között a Balatonéhoz hasonló összetételű oldatban kialakuló ionklaszterekről, 30 ns után (CO_3^{2-} : piros, Mg^{2+} : zöld, Ca^{2+} : mályva, Na^+ : kék; a vízmolekulák nincsenek feltüntetve)

Figure 9. Snapshot from a molecular dynamics simulation of ion cluster formation after 30 ns in a solution that approximately represents lakewater composition, enclosed between two montmorillonite layers (CO_3^{2-} : red, Mg^{2+} : green, Ca^{2+} : pink, Na^+ : blue; water molecules are not shown)



10. ábra. Kalcium-karbonát képződés homogén oldatban és szmektit agyagásvány jelenlétében (a heterogén kísérleteket három különböző agyagmennyiséggel végeztük). A kísérlet során karbonátionokat tartalmazó oldatot titrálunk Ca^{2+} -ionokat tartalmazó oldattal. Szmektit jelenlétében a kristálycsíra-képződés korábban megtörténik, mint homogén oldatban. (A színes sávok a kísérletek szórását jelzik, a kék és zöld kör a TEM-vizsgálatokhoz történt mintavétel helyét.)

Figure 10. Calcium carbonate formation in titration experiments in a homogeneous solution (blue curve) and in the presence of three different amounts of smectite (red, yellow and green curves, in the order of increasing amounts). In the experiments a solution containing carbonate ions was titrated with Ca^{2+} -bearing solution. In the presence of smectite nucleation takes place earlier (at a lower amount of dosed solution, as shown on the horizontal axis) than in the homogeneous solution, as indicated by the drop in the Ca^{2+} activity (vertical axis). (The colored bands mark the scatter in three experiments, whereas the blue and green dots indicate the positions where samples were taken for TEM studies.)

nátképződés egyik érdekessége, hogy míg a kalcit kicsapódásához szükséges termodinamikai hajtóerőt egy biológiai folyamat, a fotoszintézis biztosítja, a kristálycsíra-képződés energiagátjának átlépését egy – feltehetően allochton – ásvány, a szmektit nanométeres pelyhei segítik.

A kicsapódó karbonátok összetétele és ásványfázisa

A Balaton különlegességei közé tartozik – sekélysege mellett – a víz nagy oldott Mg/Ca molaránya, és ennek nyugat-kelet irányú változása. Mivel a Zala hozza a beérkező víz legalább felét, és a többi jelentősebb hozamú befolyó (Nyugati-öcsatorna és Tapolca-patak) torkolata is a tó nyugati végén van, az egyetlen kifolyó, a Sió-csatorna pedig a keleti végén hagyja el a tavat, a Balatonra nyugat-kelet irányú kémiai gradiensek jellemzők. A feljebb részletezett kalcitkiválás során kis Mg-tartalmú kalcit csapódik ki (7. ábra), ezért nyugatról kelet felé haladva az oldott Mg relatív mennyisége nő a Ca-hoz képest. Ezenkívül a keleti tómedencébe folyó kisebb patakok a dolomitos lehordási területükről Mg-ban dús vizet szállítanak a tóba. Ennek megfelelően előfordulhat, hogy Keszthelynél az oldott Mg/Ca molaránya kb. 1, ugyanakkor Balatonkenesénél 3,5 (TOMPA et al. 2014). Ez a Ny-K irányú vízkémiai gradiens a kicsapódó karbonát összetételére is hat: míg Keszthelynél a lebegő anyagban lévő kalcit átlagos MgCO_3 -tartalma 2,5 mol% körüli, Balatonkenesénél 8%-ot is elérhet (NYIRÓ-KÓSA et al. 2018).

A kalcit Mg-tartalmának környezetjelző szerepére már MÜLLER & WAGNER (1978) is felhívta a figyelmet, majd CSERNY et al. (1991b) és TULLNER (2002) dolgozta fel részletesen az iszapban lévő kalcit Mg-tartalmának idő- (azaz mélység-) és térbeli (azaz Ny–K irányú) változását. Megállapításaik szerint kisvízi körülmények között a bepárlódó, nagyobb ionerősségű vízből Mg-ban dúsabb, míg magas vízállásnál, hígabb oldatból Mg-szegényebb kalcit válik ki. Ennek megfelelően az iszap Mg/Ca arányából az éghajlat (nedves/száraz időszakok) fluktuációjára lehet következtetni. A környezeti változások felderítésében további érdekes eredményeket ígér a MAGYARI Enikő vezetésével jelenleg is folyó kutatás, melynek keretében 2017 januárjában a Balaton jegéről fúrták át a holocén iszapot (MAGYARI et al. 2019). Az 1970-es és 1990-es években végzett hasonló vizsgálatokhoz képest (MÜLLER & WAGNER, 1978, CSERNY et al. 1991b) a műszeres analitikai lehetőségek óriási fejlődése minden korábbinál részletesebb elemzést tesz majd lehetővé.

A kicsapódó karbonát Mg-tartalmával kapcsolatban a fentiekben túl feltétlenül említendő a (proto)dolomit képződése. A Balatonról szóló számtalan tudományos publikáció közül mindeddig alighanem egyetlen cikk jelent meg a Nature-ben, és ez a protodolomitról szól (MÜLLER 1970). Bár a protodolomit fogalma nem egészen tisztázott (GAINES 1977), amint ezt a Földtani Közlöny egyik ünnepi cikke is kifejti (HAAS & HIPS 2020), itt olyan karbonátásványra használjuk, amelynek összetétele a dolomitét közelíti, de a Mg és Ca legfeljebb csak részlegesen rendeződik szerkezetében. MÜLLER & WAGNER (1978) és később CSERNY et al. (1991b) illetve TULLNER (2002) is ebben az értelemben használták a fogalmat. Az idézett szerzők egyetértettek abban, hogy a protodolomit az iszapban a Mg-tartalmú kalcit átalakulásával képződik „bepárlódó”, azaz kisvízi körülmények között, amikor az iszap pórusvizének különösen nagy a Mg-koncentrációja.

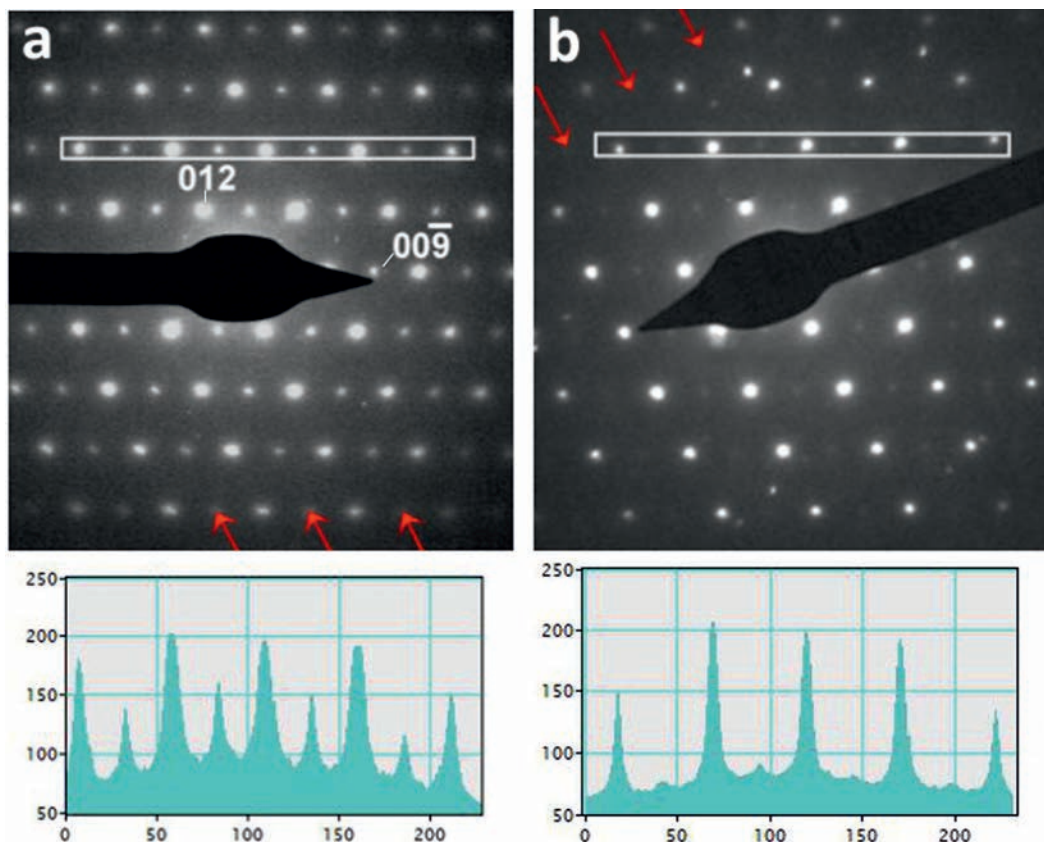
Saját vizsgálataink felvetették a lehetőségét, hogy közel dolomit összetételű karbonátásvány a vízből is kiválhat (TOMPA et al. 2014). Az iszapról, de különösen a lebegő anyagról készült röntgen-pordiffraktogramok ugyanis két-féle dolomit jelenlétére utaltak: egy sztöchiometrikus (valószínűleg allochton, triász eredetű) és egy Ca-gazdag változatra (amilyen például a 7. ábrán látható romboéderes dolomit). Mivel az utóbbi a nagy oldott Mg/Ca aránnyal jellemezhető keleti medencéből vett iszap- és lebegőanyag-mintákban fordult elő (TOMPA et al. 2014, ROSTÁSI et al. 2019, ROSTÁSI et al. 2020), nagy a valószínűsége, hogy a Ca-gazdag dolomit képződése a pillanatnyi vízkémia függvénye, tehát közvetlenül a vízből válik ki.

Mivel a jelenleg képződő balatoni iszapban ez a nem sztöchiometrikus dolomit egészen kis mennyiségben fordul elő, érdemes a Balatonhoz sok tekintetben hasonló, de még Mg-dúsabb Fertő iszapját is megvizsgálnunk. A Fertőben azonosítottak egy dolomitösszetételű fázist, amelyről sokféle (kémiai, stabil- és radiogén izotópos) vizsgálat alapján megállapították, hogy nem az iszapban, hanem a vízoszlopban képződik (FUSSMANN et al. 2020). Saját TEM-méréseink szerint a Fertő iszapjában – a Balatonhoz hasonlóan – a

karbonátásványok szmektitpelyheken képződnek. A kis szemcseméretű ($< 2 \mu\text{m}$) frakcióban a karbonátásványok összetételének eloszlása a kis (2%) MgCO_3 -ot tartalmazó kalcitból a dolomitig (50% MgCO_3) terjedő tartományban folyamatos. Sőt, jellemzően egy-egy szemcsén belül is előfordulnak kis Mg-tartalmú kalcitból és dolomitból álló zónák (PÓSFÁI et al. 2019b). A Mg-tartalom szempontjából „tarka” képet mutató szemcsék képződésének értelmezése jelenleg is folyik; úgy véljük, hogy mind a kristálycsíra-képződés, mind a kristálynövekedés (sőt feltételezhetően visszaoldódás/növekedés) szerepet játszhatott a komplex összetétel kialakításában.

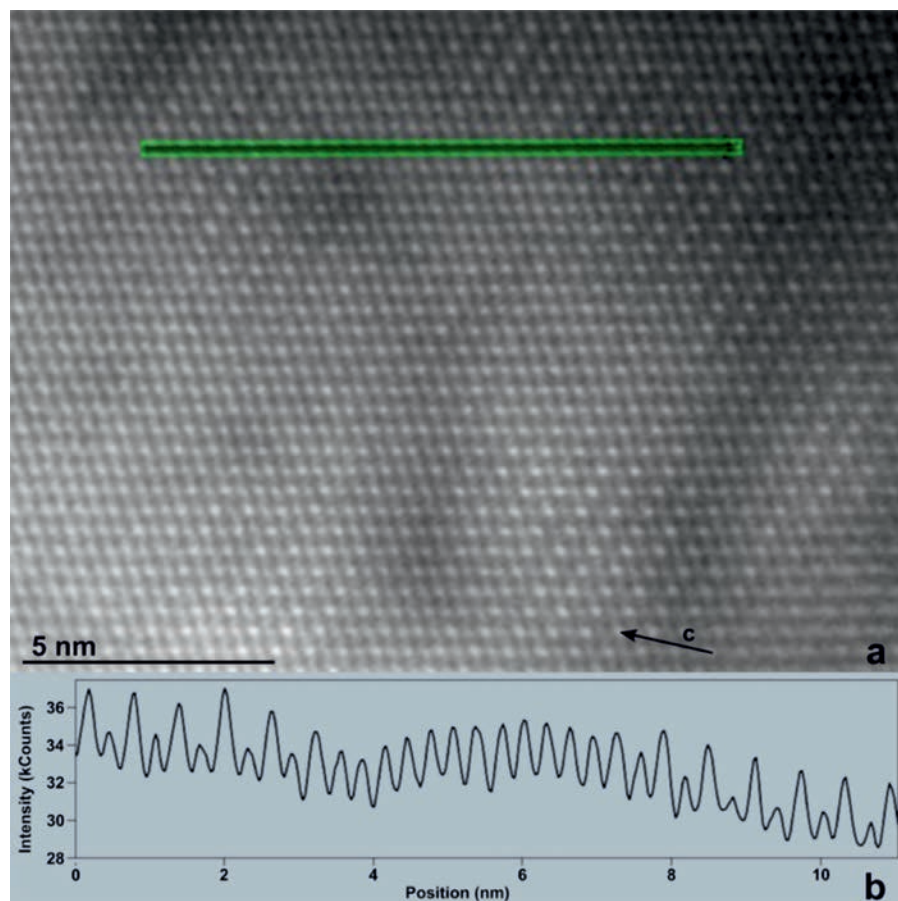
Mindaddig csak a (proto)dolomit összetételéről volt szó, de természetesen a kristályszerkezet vizsgálata ad választ arra a kérdésre is, hogy egy rendezetlen, nagy Mg-tartalmú kalcitról van-e szó, vagy dolomitról, amelyben a Mg és Ca rendeződik és a c tengely mentén váltakozva tölti be a kationrétegeket. A szakirodalom azt a fázist tekinti dolomitnak, amelynek diffrakciós felvételein a „rendezettségi reflexiók” – mint például az 105 és 10-1 Miller-indexűek –

megjelennek (GREGG et al. 2015). A feljebb ismertetett Fertő tavi, dolomitos összetételű szemcsék jellemzően mutatnak ilyen reflexiókat az elektrondiffrakciós felvételeken, azonban ezeknek a (kalcitban is megjelenő) szubcella-reflexiókhoz viszonyított intenzitása meglehetősen változatos (11. ábra). Ez a megfigyelés előrevetíti, hogy a Mg/Ca rendeződés nem tökéletes, és szemcséről szemcsére változhat (PÓSFÁI et al. 2019b). Nagy felbontású, sötét látóterű STEM-(pásztázó TEM-) felvételek még több információt hordoznak a szemcsén belüli rendeződésről (12. ábra). Ezeknek a felvételeknek a jellegzetessége, hogy a kontraszt az átlagrendszámmal négyzetesen arányos. Leegyszerűsítve: a világosabb pöttyök Ca-ban gazdagabb, a kevésbé világosak Mg-gazdag kationoszlopokat reprezentálnak. A 12. ábra felvételén látható, hogy a szemcse egyes részein minden második pontsor intenzívebb – azaz ezekben a doménekben láthatóan van Ca/Mg rendeződés –, míg máshol a pontsorok intenzitása homogén, azaz nincs rendeződés. A képintenzitás alapján számolható a kationoszlopok betöltöttsége. Ez alapján a rendezett területen sem kizárólag Mg-mal, ill. Ca-mal



11. ábra. Fertő tavi, dolomithoz közeli összetételű karbonátaszemcsékről, $[100]$ vetületben készült elektrondiffrakciós felvételek, a fehér téglalappal jelölt területeken belüli reflexiók intenzitásprofiljaival együtt. Mindkét felvételen a piros nyilakkal jelölt reflexiósorok megjelenése a Ca és Mg rendeződésére, dolomitszerkezetre utal. Az (a) ábrán a rendeződést jelző reflexiók jóval nagyobb intenzitásúak, mint a (b) esetében. Az (a) ábrán a könnyebb térbeli tájékozódás érdekében két reflexió Miller-indexét feltüntettük.

Figure 11. Electron diffraction patterns from two carbonate grains (obtained along $[100]$) with compositions close to that of dolomite, collected from the sediments of Lake Fertő, another shallow, calcareous lake with Mg-rich water. The intensity distributions of the boxed rows of reflections are also shown. The red arrows point to rows of reflections the presence of which suggests a dolomite-like ordering of Ca and Mg in the structures of both grains; however, in pattern (a) the intensities of the ordering reflections are much stronger than in (b) For easier orientation in space, the Miller indices of two reflections are shown in panel (a)



12. ábra. Nagy felbontású, sötét látóterű STEM-felvétel egy Fertő tavi, dolomit összetételű karbonátszemcséről, [100] vetületben, a zöld téglalappal jelölt területen belüli intenzitásprofittal együtt. Míg a profil két szélén kis és nagy képintenzitást eredményező kationpozíciók váltakoznak (a Mg/Ca rendeződés miatt), a profil közepén közel azonos intenzitást eredményező kationpozíciók vannak. (PEKKER Péter felvétele)

Figure 12. High-resolution, high-angle annular dark-field STEM image of a carbonate grain with dolomitic composition from Lake Fertő sediments, viewed with the electron beam parallel to [100]. The intensity profile of the boxed area is shown below the image. Whereas cation positions with low and high contrast alternate in the left and right sides of the intensity profile, positions with approximately equal contrast occur in the middle. (Image courtesy of Péter PEKKER.)

betöltött pozíciók vannak, hanem szemcsétől függően pl. 70%Mg+30%Ca-ot és 30%Mg+70%Ca-ot tartalmazó kationoszlopok váltakoznak. A feljebb már sok helyen említettekhez hasonlóan a Mg/Ca rendeződés vizsgálata is folyamatban van, eredményeinket még csak előadáskivonatokban jelentettük meg. Annyi azonban már kijelenthető, hogy a 11. és 12. ábrához hasonlókat nemcsak a Fertő, hanem a Balaton iszapjában lévő karbonátok esetében is látunk. A néhány nm-es méretű, (részlegesen) rendezett, illetve rendezetlen domének váltakozása magyarázza a protodolomit diffrakciós tulajdonságait, és új megvilágításba helyezheti a tavi dolomitképződés folyamatát.

A Balaton iszapjának uralkodó ásványa a Mg-tartalmú kalcit, amint ezt sok korábbi kutatás is megállapította. Ez a tény azonban egyáltalán nem triviális, hiszen – bár a tiszta CaCO_3 polimorfok között a kalcit a stabil fázis (5. ábra) – a Balaton vizének jelentős Mg-tartalma miatt termodinamikailag az év nagyobb részében a dolomit lenne a stabil karbonátásvány. Mint ismert, a dolomit kiválása kinetikailag gátolt,

viszont ebben az esetben is – ugyancsak a Mg-tartalom miatt – az aragonit kiválása sem lenne meglepő (SUN et al. 2015). BIDLÓ (1960) le is írta a Balaton vizéből közvetlen aragonit-kiválást, mégpedig vízínövények levelein, és mi is tapasztaltuk aragonititűk keletkezését Balaton-vízben tenyésztett algákon. A kristálycsíra-képződésről szóló részben említettem, hogy a „nem klasszikus” csíráképződés során amorf ionklaszterek aggregálódnak. Ezek kristályosodására jellemző az Ostwald-féle lépcsőszabály: az oldatból előbb a legkevésbé stabil fázis válik ki, amely sorozatos fázisátalakulással végül a termodinamikailag stabil szerkezetté kristályosodik. A CaCO_3 esetében ez azt jelenti, hogy először amorf kalcium-karbonát válik ki, amely több lépésben, vateriten és aragoniton át végül Mg-tartalmú kalcitá alakul. Valószínűleg ez a folyamat a Balatonban is lejátszódik, azonban olyan gyors lehet, hogy az eddigi mintavételek már csak a végtermék kalcitot tudták kimutatni. Laboratóriumi kísérleteink alátámasztják a fenti állítást, és arra utalnak, hogy a szmektit agyagásványnak fontos szerep jut a folyamat gyorsításában: Mg-mentes oldatból szmektit

nélkül vaterit, szmektit jelenlétében viszont közvetlenül kalcit kiválását figyeltük meg (MOLNÁR et al. 2020a). Ellenben a Balaton vizéhez hasonló, Mg-dús oldatból laboratóriumi körülmények között előbb aragonit vált ki, amely szmektit jelenlétében több hónapos érlelés után alakult át részben Mg-tartalmú kalcit és rendezetlen dolomit aggregátumává (MOLNÁR et al. 2020a). Ezek a kísérletek jelenleg is zajlanak, és remélhetőleg mind a balatoni karbonátképződésre, mind a protodolomit képződésére vonatkozóan új ismereteket eredményeznek.

A Balatonban többnyire BIM-folyamatok révén képződő ásványok közül a karbonátásványokon kívül említésre méltók a vas-oxidok és -szulfidok. Ezekről jelenleg nagyon keveset tudunk, pedig a vas-oxidokról ismert, hogy fontos szerepet játszanak a foszfor körforgalmában (SMOLDERS et al. 2017), a vas-szulfidok között pedig az üledék mágneses tulajdonságait meghatározó fázisok is lehetnek (MÁRTON et al. 2007). A vas-oxidok feltehetően oxidált fázisokban, goethit és ferrihidrit formájában vannak jelen az iszapban, de ennél többet pillanatnyilag nem tudunk róluk. A framboidális pirit az üledék redukív zónájában képződik, jelenlétét CSERNY et al. (1991b) és HÁMOR (1994) pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazolta. Az általunk elemzett röntgendiffrakciós felvételeken a pirit szinte minden mintában megjelent, de kis (0,5–1,5%) mennyiségben. A balatoni iszap mágneses tulajdonságait MÁRTON et al. (2007) vizsgálta. A szárazra kerülő iszap elveszíti mágnességét, ami vas-szulfidokra (pl. a greigitre) lehet jellemző, azonban ezt az ásványt eddig nem sikerült azonosítani (MÁRTON, szóbeli közlés). A foszfort a képletükben is tartalmazó ásványok közül az apatitot sikerült egyszer, a nehézásvány-frakcióban kimutatni (DOBOLYI & BIDLÓ 1980), de nem világos, hogy nem autochton eredetű szemcséről van-e szó.

Biológiailag szabályozott ásványképződés (BCM) a Balatonban

Kétségtelen, hogy a Balaton legismertebb BCM ásványa a kagylók (és kisebb részben csigák) héját alkotó aragonit. A puhatestű-faunával az elmúlt 90 évben behatóan foglalkoztak a Balatoni Limnológiai Intézet munkatársai, de természetesen nem az ásványtani jellegzetességekre, hanem a biológiai és ökológiai vonatkozásokra koncentrálnak. Az elmúlt évtizedek fejleményei közül számunkra a legfontosabb két *Dreissena* faj inváziója: a *Dreissena polymorpha* még az 1930-as években, míg a *Dreissena bougensis* 15 éve jelent meg a Balatonban (BALOGH et al. 2018). Az előbbi elsősorban a parti kőszórásokat, míg az utóbbi már a nyíltvízi iszap felszínét is kolonizálta. Jelenleg a *Dreissena* kagylók akkora biomasszával vannak jelen a vízben, hogy szűrő tevékenységük révén még a víz átlátszóságának növekedéséhez is jelentősen hozzájárulnak (PÓSFÁI & G.-TÓTH 2020).

Felvetődött, hogy a *Dreissena bougensis* megjelenésével és rohamos elterjedésével felhalmozódó aragonithéjak gyorsítják a Balaton feliszapolódásának folyamatát. BÁLDI et al. (2019) különböző scenáriókat modellezett, amelyek többsége igen jelentős héjfelhalmozódással járt. Feltűnő azonban, hogy az iszap felső 10 cm-éről kapott röntgendiffraktogramjaink egyáltalán nem, vagy csak elenyésző mennyiségű aragonitot mutattak ki. Bár egyes helyeken látványos zátonyok alakulnak ki a kagylóhéjakból (13. ábra), időnként ezek eltűnnek. Az eltűnés oka természetesen a vízmozgás is lehet, de felmerült a gyanú, hogy a kagylóhéjak vissza is oldódhatnak. Az utóbbi néhány évben magasan tartott vízszint és csapadékosabb időjárás „hígabb” vizet eredményezett, amely – különösen télen és a víznél savasabb üledékben (lásd 5. ábra c) – az aragonitra nézve alulteltett



13. ábra. *Dreissena*-héjak part menti felhalmozódása a tihanyi révénél, 2020. februárjában

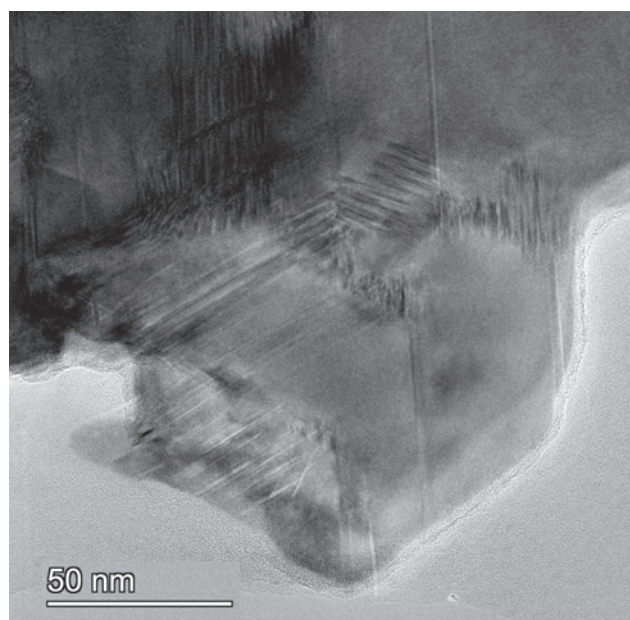
Figure 13. An accumulation of *Dreissena* shells along the shore at the ferry port of Tihany, in February of 2020

viszonyokat hozott létre. Egy egyetemi szakdolgozat keretében alaposabban is vizsgáltuk ezt a kérdést, és a Balatonba kihelyezett kagylóhéjakon néhány hónap után ugyanolyan oldási nyomokat (és tömegcsökkenést) figyeltünk meg, mint a laboratóriumban, szénsavval oldott héjakon (NYOKABY 2020). Durva becslésünk szerint a kagylóhéjak felezési ideje kb. 4 év, ami azt jelenti, hogy bár egy részük valószínűleg eltemetődhet és megmaradhat az üledékben – hiszen kagylóhéjakat a korábbi fúrásokban is szép számmal találtak (CSERNY 2002) –, a héjak okozta feliszapolódással aligha kell számolni.

Ásványtani érdekesség, hogy a *Dreissena*-héjak aragonitja kivétel nélkül sűrűn ikresedett (14. ábra). Mivel az aragonitra – nemcsak a biogén eredetűre – általában is jellemző az ikresedés (GAVRYUSHKIN et al. 2019), nem biztos, hogy a több irányú és sűrű ikerhatárok csak a kagylóhéjak különlegességei. Van azonban olyan tanulmány, amely szerint az ikresedés növeli a héj mechanikai stabilitását, mert az ikerhatárok megakadályozzák a repedések terjedését (JI et al. 2020).

A kagylóhéjak nagyon hasznosak lehetnek a környezeti változások kutatásában. SCHÖLL-BARNA (2011) a balatoni *Unio pictorum* kagyló növekedési sávjából vett minták oxigén stabilizotóp-elemzésével kalibrálta az elmúlt két évtized időjárásának hatásait, és ennek segítségével, régészeti feltárásokból származó kagylók vizsgálatával ki tudta mutatni a késő rézkorszak éghajlati változásait (SCHÖLL-BARNA et al. 2012).

A Balatonban nemcsak egysejtűek és puhatestűek, hanem gerincesek is választanak ki BCM karbonátásványokat. A halak otolitjai (hallócsontjai) főleg aragonitból állnak, de kisebb részben a ritkább CaCO_3 -polimorf, a vaterit is előfor-

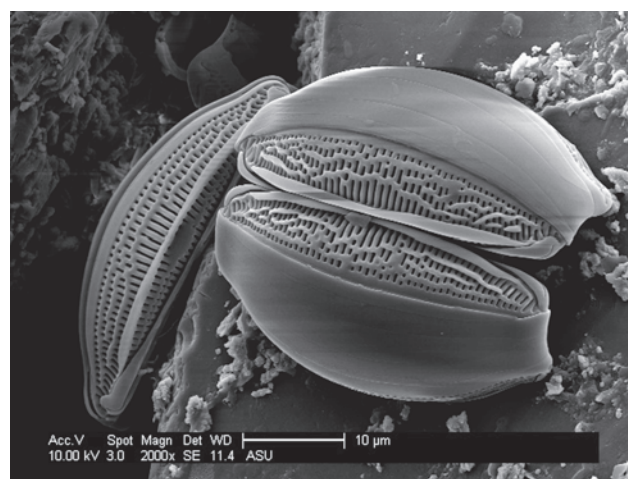


14. ábra. TEM-felvétel egy *Dreissena*-héjtöredékről; a vonal menti kontrasztok az aragonit ikerhatárait utalnak

Figure 14. TEM image of a fragment of a *Dreissena* shell; the linear contrast features represent twin boundaries in the aragonite structure

dul bennük (CAMPANA 1999). Az otolitok potenciális környezetjelzőként használhatók, hiszen folyamatosan nőnek, és így a fák évgyűrűihez hasonlóan információt hordoznak a környezeti változásokról. Elvileg a növekedési sávok nyomelem- és stabilizotóp-vizsgálata utalhat a hal élete során bejárt környezet kémiai és fizikai jellemzőire. A valóság azonban ennél bonyolultabb: balatoni halak otolitjain végzett előzetes vizsgálataink szerint egyáltalán nem egyértelmű, melyik irányban nő a hallócsont. Világos és sötét sávok ugyan elkülöníthetők, ezek azonban időnként elvégződnek vagy elágaznak, tehát mégsem adnak a fa évgyűrűihez hasonló, egyértelmű információt. Valószínűleg különböző időszakokban más-más irányok mentén nő a hallócsont. Szerkezetileg viszont sok érdekesség is megfigyelhető az aragonitban (MOLNÁR et al. 2020b), ám ezekről még korai lenne a jelen dolgozatban beszámolni. A balatoni halak közül tudtommal egy angolna hallócsontjáról készült eddig tudományos közlemény (KERN et al. 2017), amelyben Raman-vizsgálatokkal vateritszektorok jelenlétét mutatták ki a túlnyomóan aragonitból álló csontban.

A kagylóhéjak mellett a másik, nagy mennyiségben lévő BCM-ásvány az amorf kova, amely elsősorban a kovaalgák vázáként vagy a vázak töredékeiként egyik fő alkotója az iszapnak. Az iszap elektronmikroszkópos felvételein szinte elkerülhetetlenül szemünkbe tűnik egy-egy díszes héj vagy akár egy egész kovaalga-kolónia (15. ábra). A kovaalgák a limnológusok egyik kedvelt taxonómiai célcsoportja, hiszen a különböző fajok jelenléte olykor érzékenyen tükrözi a környezetük változásait. Különböző csoportjaikon (planktoni és bevonatalkotó) belül is további funkcionális csoportok különíthetők el (TAPOLCZAI et al. 2016), amelyek más-más környezeti tényező vizsgálatára adnak lehetőséget. Geológus szemmel azt gondolhatnánk, hogy az elpusztult kovaalgák vázai „örökre” az iszap alkotóivá válnak. A balatoni iszapfúrások kovaalgaanyagát alaposan feldolgozták (CSERNY et al. 1991b, BUCZKÓ et al. 2005), amiből látható,



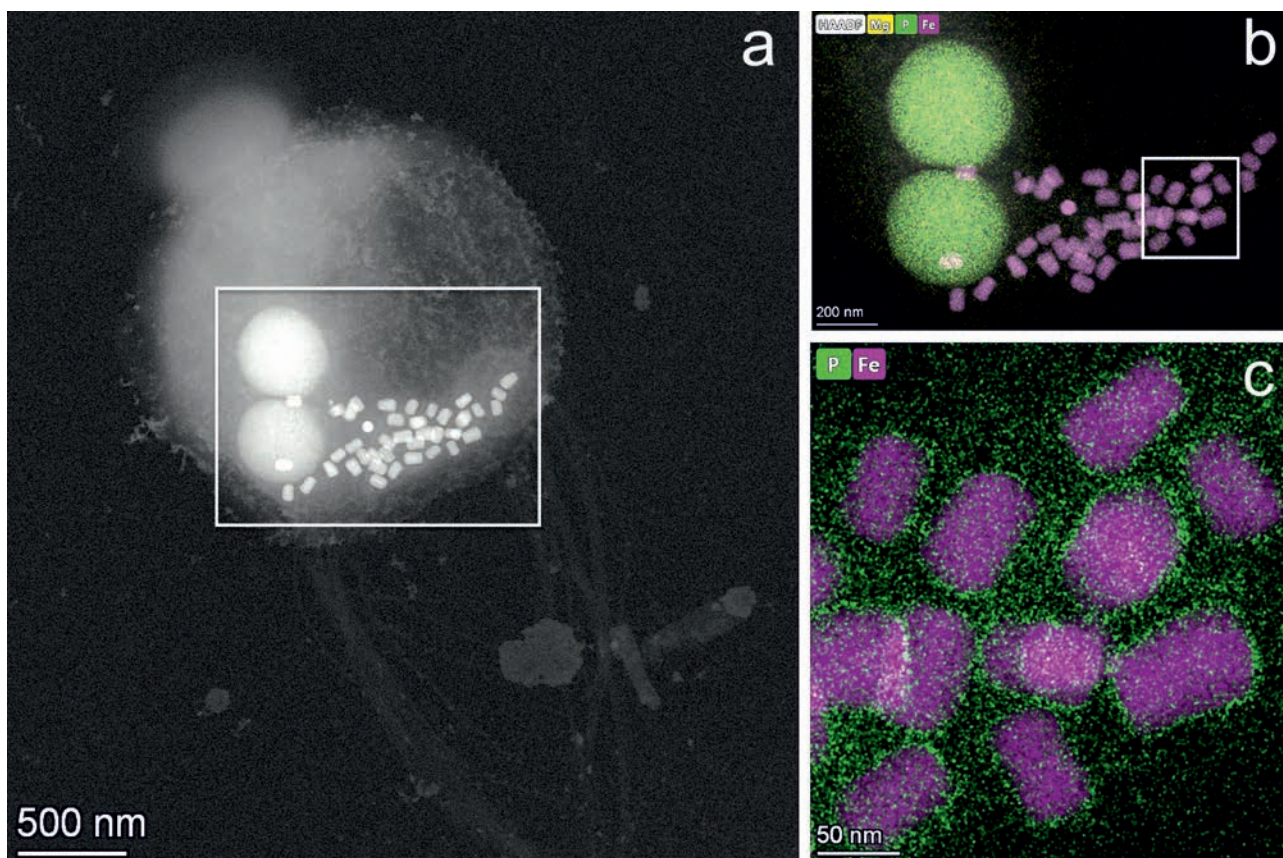
15. ábra. Kovaalgák kvarcon, mellettük a tóból kivált Mg-tartalmú kalcit kisebb szemcséi, egy Sajkodon kihelyezett üledécsapdából (SEM-felvétel)

Figure 15. SEM image of diatoms on a grain of quartz, with smaller grains of Mg-bearing calcite that precipitated from the lake, collected in a sediment trap at Sajkod

hogyan valóban vannak teljesen érintetlennek tűnő kovavázak az iszap mélyebb rétegeiben is. Azonban a kagylóhéjakhoz hasonlóan a kovaalgák vázai sem feltétlenül élnek túl a tavakban gyakori és sokszor biológiailag indukált vízkémiai változásokat, elsősorban a lúgosabb pH-t. Általában 50 napra becsülik a tavi kovaalgavázak felezési idejét, de ennél még jóval rövidebb (8 napos) felezési időt is megfigyeltek (PADISÁK et al. 2003). A szilícium tehát állandó körforgásban van az élő és az elpusztult szervezetek vázai között, ami felveti akár annak a lehetőségét is, hogy a feljebb sokszor említett, nm-es méretű szmektitpelyhek esetleg nem is allochton eredetűek, hanem a vízben képződnek.

Végül a BCM-ásványok egyik egzotikus képviselője a magnetit, amely a mágneses baktériumok sejtjeiben képződik (16. ábra). A Balaton esetében tudtommal csak saját vizsgálatainkra hivatkozhatunk (PÓSFÁI & ARATÓ 2000, NYIRÓ-KÓSA & PÓSFÁI 2007). A magnetitot kiválasztó mágneses baktériumok mikroaerofilek, azaz életterük az oxikus-anoxikus átmeneti zóna (BAZYLINSKI & FRANKEL 2004), amely a Balatonban általában az üledék legfelső né-

hány mm-ében húzódik. A sejten belül, genetikai szabályozás által meghatározott módon, egy „magnetoszóma-membrán” határolta térben (16. ábra c) képződő mágneses nanokristályok láncai a Föld mágneses erővonalai mentén pasz-szívan orientálják a sejtet, amely ezáltal kénytelen le- vagy felfelé úszni. Ez a vonal menti, liftező mozgás segíti a baktériumot abban, hogy a függőleges kémiai (elsősorban oxigén-) gradiensek mentén hamarabb megtalálja a számára kedvező koncentrációt. Többféle helyről és különböző időszakokban vett iszapmintákban mágneses dúsítással vizsgáltuk a különböző sejt morfológiai típusok előfordulását, majd az egyes sejt típusok magnetit-magnetoszómáinak jellegzetességeit. Sokféle mágneses sejt típus (coccus, spirillum, vibrio) előfordul a Balatonban, amelyekben változatos magnetitláncok (egyes, kettős, rendezetlen) és nanokristály morfológiák (kubooktaéderez, hasáb és nyílhegy alakúak) figyelhetők meg (NYIRÓ-KÓSA & PÓSFÁI 2007). Különösebb rendszert azonban nem sikerült felfedeznünk az egyes típusok eloszlásában, és a képződő magnetit mennyiségét sem tudtuk becsülni. Érdekes azonban, hogy sokféle coccus



16. ábra. Balatonudvari strandjának iszapjából izolált, coccus morfológiájú mágneses baktérium sejt. (a) Sötét látóterű STEM-felvétel a teljes sejtről, rajta a sejt mozgását biztosító két köteg flagellum, a sejten belül két kerek zárvány és hasáb alakú magnetit-magnetoszómák rendezetlen láncja is látható. (b) Sötét látóterű STEM-felvétel és EDS-elem térképek (Mg, P és Fe) kompozíciója az (a) táblán bekeretezett részből; a két zárvány foszfor- és magnéziumtartalmú, és csak a magnetit-magnetoszómák tartalmaznak vasat. (c) A vas és a foszfor eloszlását mutató elem térkép a (b) táblán bekeretezett részből. A magnetit-részecskéket keretező foszfordúsulás a magnetoszóma-membrán (foszfolipid kettősréteg) jelenlétének köszönhető

Figure 16. A cell of a magnetotactic bacterium with coccus morphology, isolated from the sediment of the beach in Balatonudvari. (a) Dark-field STEM image of the whole cell, showing two bundles of flagella that are used by the cell for motion, two round-shaped inclusions and a band of prismatic-shaped magnetite magnetosomes. (b) A composite of a dark-field STEM image and EDS elemental maps (for Mg, Fe and P), obtained from the boxed area in (a); the two large inclusions are P- and Mg-rich, and Fe is present in the magnetite magnetosomes only. (c) EDS elemental map of Fe and P from the boxed area in (b); the P enrichment around the magnetite particles is due to the presence of a magnetosome membrane (a phospholipid bilayer)

morfológiájú baktériumra jellemző a nagymértékű foszforfelhalmozás, a sejtmérethez képest két óriási polifoszfát zárványt tartalmaznak (16b. ábra). Az iszap mélyebb rétegeiben is kerestük a „magnetofosziliákat”, azaz az elpusztult mágneses baktériumok sejtjeiből származó magnetitkristályokat, ilyeneket azonban nem találtunk. Feltehetően a redukív közegben a magnetit-nanokristályok visszaoldódnak, anyaguk hozzájárulhat a feljebb említett framboidális pirit képződéséhez.

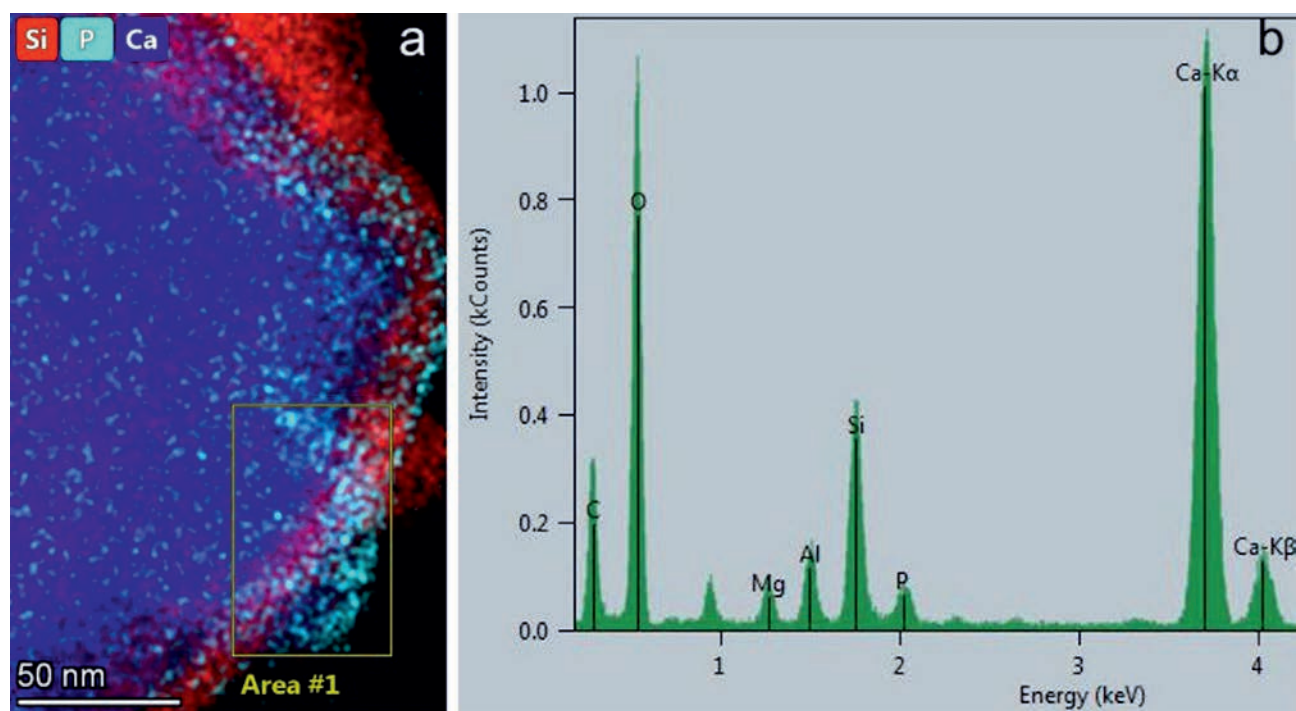
Zárógondolatok

A Balaton kutatása kezdettől szolgálta mind alapvető általános (alapkutató) tudományos kérdések megválaszolását, mind konkrét, alkalmazott feladatok megoldását. Ma sincs másképp, a sokszor öncélúnak tűnő, részletekbe menő vizsgálatok később – olykor előre nem várt módon – gyakorlati szempontból is hasznosulhatnak. Egy friss példa: a szmektit karbonátkicsapódást elősegítő szerepéről szóló munkáinkra (is) hivatkozva oldottak meg egy geotechnikai problémát, a durva homok karbonátos cementálását bentonit hozzáadásával (MA et al. 2020). A Balaton ökológiai rendszerének – beleértve az iszap ásványait is – minél alaposabb, tudományos igényű ismerete szükséges ahhoz, hogy a tó számunkra annyira fontos „jó” állapotát, azaz fürdésre, sportolásra alkalmas vízminőségét hosszú távon fenntartani lehessen.

Visszatérve a Bevezetésben említett, a Balaton vízmi-

nősége szempontjából jelenleg legfontosabb problémára: a 2019-es algavirágzás okait még nem ismerjük. A kulcsfontosságúnak tartott tápanyag, a foszfor az üledékben raktározódik, de a kémiai formájáról csak műveletileg definiált, sorozatos oldási módszerek adtak eddig információt. Attól függően, hogy mely oldószerrel lehet kivonni az üledékből, a foszfort különböző kategóriákra osztják: „felvehető”, „vashoz kötött”, „karbonáthoz kötött”, „szerves anyaghoz kötött” (ISTVÁNOVICS et al. 1989). A Balaton üledékében a legnagyobb frakció a karbonáthoz kötött foszfor, de nem elhanyagolható – különösen a Keszthelyi-öbölben – a vashoz kötött foszfor sem. Fontos lenne azonban közvetlenebb módszerek alkalmazásával megismernünk a foszfor megkötődésének módját, mert csak akkor tudjuk megérteni a felszabadulásának feltételeit is. A probléma a foszfor viszonylag kis koncentrációja, diszperz eloszlása és legfőképpen a rendkívül bonyolult körforgalma a bióta egyes elemein belül (PADISÁK & REYNOLDS 1998, ISTVÁNOVICS 2008). Ezért elektronmikroszkópos módszerekkel próbáljuk megtalálni az üledékben a foszfort, elsősorban a karbonáthoz és a vashoz kötött részét. A kezdeti próbálkozások ígéretesek (17. ábra), de ennek a kutatásnak még csak az elején járunk. Remélhetőleg a karbonátképződésről eddig felhalmozott információ segítséget nyújt majd a foszfor speciációjának, valamint az üledék és algák közötti forgalmának megértéséhez is.

A balatoni iszap rendkívül dinamikus rendszer, nemcsak fizikai, hanem kémiai értelemben is. Mint láttuk, a kagylók aragonitkéjének és valószínűleg a kovaalgák szilikavázának



17. ábra. (a) STEM EDS-elemtérkép egy kalcitcsemcséről (Ca: sötétkék), amelyet szmektitréteg burkol (Si: piros), a kalcit és az agyag határan foszfordúsulással (világoskék). (b) Az (a) táblán jelölt terület átlagos összetételét mutató EDS-spektrum; a foszfor koncentrációja mindössze 1.8 atom%

Figure 17. (a) STEM EDS elemental map obtained from a calcite grain (Ca: dark blue), covered by a smectite flake (Si: red), with a minor P enrichment (in light blue) at the boundary between calcite and smectite. (b) EDS spectrum showing the composition of the boxed area in (a); the concentration of P is only 1.8 atom%

anyaga is körforgásban van a tavon belül. Az 5c. ábra szerint azonban évszaktól és időjárástól függően rendszeresen előfordulnak olyan kémiai körülmények, amelyek mellett nemcsak az aragonit, hanem a kalcit, sőt akár a dolomit is visszaoldódhat. Ekkor a kalcithoz kötött foszfor, magnézium vagy egyéb elemek ismét mobilizálódhatnak. A víz-szaoldódás/kicsapódás ciklusai olykor egy új egyensúlyi állapot kialakulását, és különösen az ásványok felületén új fázisok megjelenését eredményezik (RUIZ-AGUDO et al. 2014). A Balatonban ezek a folyamatok biztosan szerepet játszanak a karbonátok Mg-tartalmának megfigyelt változékonyságában és esetleg a protodolomit képződésében. A jövő kutatási feladata, hogy pontosabban felderítsük az iszapásványok felületén lejátszódó jelenségeket.

A Balaton kutatása alighanem addiktív: aki egyszer „belekóstolt” a Balatonba, nehezen hagyja abba a vizsgálatát. Amíg az egyik kérdésre úgy-ahogy kielégítő választ kapunk, számtalan újabb megoldandó problémát találunk. Ez persze nagyjából minden tudományos kutatásra igaz, de a Balaton mégis különleges: épp megfelelő méretű ahhoz, hogy remélhessük, hogy egyszer tökéletesen megértjük a benne zajló folyamatokat, ugyanakkor kellően bonyolult rendszer ahhoz, hogy aztán belássuk, ez mégsem fog sikerülni. A balatoni iszapról legalább száz éve halmozódik a tu-

dás, amelynek gyarapítása nemcsak élményekben gazdag tudományos munka, hanem kötelességünk is.

Köszönetnyilvánítás

A jelen dolgozatban említett tudományos eredményekhez sok munkatársam kutatómunkája járult hozzá. Másoktól konzultációk, irodalmi útbaigazítás formájában kaptam segítséget. Hálásan köszönöm MOLNÁR Zsombor, NYIRŐ-KÓSA Iлона, ROSTÁSI Ágnes, BERCZK-TOMPA Éva, FODOR Melinda, PEKKER Péter, DÓDONY István, RÁCZ Kornél, Winfred NYOKABI, HATÓ Zoltán, KRISTÓF Tamás, CSERNY Tibor, HAAS János, BALOGH Csilla, Patrick MEISTER, Silvia FRISIA, TOPA Boglárka, WEISZBURG Tamás, ISTVÁNOVICS Vera, PADISÁK Judit, MAGYARI Enikő, PÁLFI Ivett, KOVÁCS András, CORA Ildikó és Maja KOBLAR segítségét. Köszönöm a kézirat átnézését és bírálatát, CSERNY Tibor, HAAS János, ISTVÁNOVICS Vera, PAPP Gábor és SZTANÓ Orsolya hasznos megjegyzéseit. A kutatást az OTKA K116732 és az NKFIH GINOP-2.3.2-15-2016-00017 és GINOP-2.3.3-15-2016-0009 számú projektjei támogatták. Az elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz a Pannon Egyetem, Nanolab műszereit használtuk.

Irodalom – References

- BABINSZKI E. & HORVÁTH F. (szerk.) 2020: *A Balaton kutatása Lóczy Lajos nyomdokán*. – Magyarhoni Földtani Társulat, Budapest, 339 p.
- BÁLDI, K., BALOGH, C., SZTANÓ, O., BUCZKÓ, K., B. MUSKÓ, I., G.-TÓTH, L. & SERFŐZŐ, Z. J. 2019: Sediment contributing invasive dreissenid species in a calcareous shallow lake – Possible implications for shortening life span of lakes by filling. – *ELEMENTA – Science of the Anthropocene* 7/1, 42 p. <https://doi.org/10.1525/elementa.380>
- BALOGH, C., VLÁCILOVÁ, A., G.-TÓTH, L. & SERFŐZŐ, Z. 2018: Dreissenid colonization during the initial invasion of the quagga mussel in the largest Central European shallow lake, Lake Balaton, Hungary. – *Journal of Great Lakes Research* 44/1, 114–125. <https://doi.org/10.1016/j.jglr.2017.11.007>
- BAZYLINSKI, D. A. & FRANKEL, R. B. 2004: Magnetosome formation in prokaryotes. – *Nature Reviews Microbiology* 2/3, 217–230. <https://doi.org/10.1038/nrmicro842>
- BIDLÓ G. 1960: Balatoni aragonit-kiválás. – *Földtani Közlöny* 90, 224–225.
- BUCZKÓ, K., VÖRÖS, L. & CSERNY, T. 2005: The Diatom flora and vegetation of Lake Balaton from sediment cores according to Marta Hajós's legacy. – *Acta Botanica Hungarica* 47/1–2, 75–115. <https://doi.org/10.1556/abot.47.2005.1-2.10>
- BUDAI T. & CSILLAG G. 1998: A Balaton-felvidék középső részének földtana. – *A Bakony természettudományi kutatásának eredményei* 22, 118 p.
- CAMPANA, S. E. 1999: Chemistry and composition of fish otoliths: pathways, mechanisms and applications. – *Marine Ecology Progress Series* 188, 263–297. <https://doi.org/10.3354/meps188263>
- CSERNY, T. 2002: A balatoni negyedidőszaki üledékek kutatási eredményei. – *Földtani Közlöny* 132, 193–213.
- CSERNY T. & CORRADA R. 1990: A Balaton aljzatának szedimentológiai térképe. – *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1988. évről*, 169–176.
- CSERNY, T., NAGY-BODOR, E. & HAJÓS, M. 1991a: Contributions to the sedimentology and evolution history of Lake Balaton. – In: PÉCSI, M. & SCHWEITZER, F. (szerk.): *Quaternary Environment in Hungary*. Studies in Geography in Hungary. Akadémiai Kiadó, Budapest, 75–84.
- CSERNY T., FÖLDVÁRI M., IKRÉNYI K., NAGY-BODOR E., HAJÓS M., SZUROMI-KORECZ A. & WOJNÁROVITS L. 1991b: A Balaton aljzatába mélyített Tó–24. sz. fúrás földtani vizsgálatának eredményei. – *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1989. évről*, 177–239.
- CSERNY, T., HERTELENDI, E. & TARIÁN, S. 1995: Results of isotope-geochemical studies in the sedimentological and environmental geologic investigations of Lake Balaton. – *Acta Geologica Hungarica* 38, 355–376.
- CSERNY T., PRÓNAY Zs. & NEDUCZA B. 2005: A Balatonon végzett korábbi szeizmikus mérések újraértékelése. – *MÁFI Évi Jelentése a 2004. évről*, 273–283.
- CSERNY T., PRÓNAY Zs., NAGYNÉ BODOR E., SZUROMINÉ KORECZ A. & SÁRDY J. 2020: A Balaton földtani kutatása a XX. század végéig. – In: BABINSZKI E. & HORVÁTH F. (szerk.): *A Balaton kutatása Lóczy Lajos nyomdokán*. Magyarhoni Földtani Társulat, Budapest, 189–213.

- DITTRICH, M. & OBST, M. 2004: Are picoplankton responsible for calcite precipitation in lakes? – *Ambio* **33**, 559–564. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-33.8.559>
- DOBOLYI, E. & BIDLÓ, G. 1980: Contribution to the study on bottom sediment in Lake Balaton. I. Determination of phosphorus minerals in the sediment. – *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie* **65**, 489–497.
- EMSZT K. 1911: A Balaton fenékszajpájának és altalajának chemiai alkata. – In: LÓCZY L. (szerk.): *A Balatonnak és környékének fizikai földrajza*. Magyar Királyi Földrajzi Társaság Balaton-bizottsága, Budapest, 1–16.
- ENTZ G. & SEBESTYÉN O. 1942: *A Balaton élete*. – Királyi Magyar Természettudományi Társaság, 366 p.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119497>
- FUSSMANN, D., VON HOYNINGEN-HUENE, A. J. E., REIMER, A., SCHNEIDER, D., BABKOVÁ, H., PETICZKA, R., MAIER, A., ARP, G., DANIEL, R. & MEISTER, P. 2020: Authigenic formation of Ca-Mg carbonates in the shallow alkaline Lake Neusiedl, Austria. – *Biogeosciences* **17/7**, 2085–2106. <https://doi.org/10.5194/bg-17-2085-2020>
- GAINES, A. M. 1977: Protodolomite redefined. – *Journal of Sedimentary Petrology* **47**, 543–546.
- GAVRYUSHKIN, P. N., RECNİK, A., DANEU, N., SAGATOV, N., BELONOSHKO, A. B., POPOV, Z. I., RIBIC, V. & LITASOV, K. D. 2019: Temperature induced twinning in aragonite: transmission electron microscopy experiments and ab initio calculations. – *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* **234/2**, 79–84. <https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2109>
- 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>
- GREGG, J. M., BISH, D. L., KACZMAREK, S. E. & MACHEL, H. G. 2015: Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review. – *Sedimentology* **62/6**, 1749–1769. <https://doi.org/10.1111/sed.12202>
- HAAS J. & HIPS K. 2020: A rejtelmes dolomit. – *Földtani Közlöny* **150/2**, 233–233. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2020.150.2.233>
- HÁMOR, T. 1994: The occurrence and morphology of sedimentary pyrite. – *Acta Geologica Hungarica* **37**, 153–181.
- HERODEK, S. & ISTVÁNOVICS, V. 1986: Mobility of phosphorus fractions in the sediments of Lake Balaton. – *Hydrobiologia* **135**, 149–154. <https://doi.org/10.1007/bf00006466>
- HLAVAY, J. & POLYÁK, K. 2002: Investigation on the pollution sources of bottom sediments in the Lake Balaton. – *Microchemical Journal* **73/1–2**, 65–78. [https://doi.org/10.1016/s0026-265x\(02\)00053-x](https://doi.org/10.1016/s0026-265x(02)00053-x)
- HU, Q., NIELSEN, M. H., FREEMAN, C. L., HAMM, L. M., TAO, J., LEE, J. R. I., HAN, T. Y.-J., BECKER, U., HARDING, J. H. & DOVE, P. M. 2012: The thermodynamics of calcite nucleation at organic interfaces: Classical vs. non-classical pathways. – *Faraday Discussions* **159/1**, 509–523. <https://doi.org/10.1039/c2fd20124k>
- ISTVÁNOVICS, V. 2008: The role of biota in shaping the phosphorus cycle in lakes. – *Freshwater Reviews* **1**, 143–174. <https://doi.org/10.1608/frj-1.2.2>
- 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. 2020: Climate change driven regime shift and record-setting algal bloom in large, shallow Lake Balaton, Hungary. – *Harmful Algae közlésre benyújtva*.
- JI, H. M., YANG, W., CHEN, D. L. & LI, X. W. 2020: Natural arrangement of fiber-like aragonites and its impact on mechanical behavior of mollusk shells: A review. – *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **110**, 103940. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103940>
- KERN, Z., KÁZMÉR, M., MÜLLER, T., SPECZIÁR, A., NÉMETH, A. & VÁCZI, T. 2017: Fusiform vateritic inclusions observed in European eel (*Anguilla anguilla* L.) sagittae. – *Acta Biologica Hungarica* **68/3**, 267–278. <https://doi.org/10.1556/018.68.2017.3.4>
- KISS A., VISNOVITZ F., TIMÁR G., HÁMORI Z. & HORVÁTH F. 2018: A Tihanyi-kút morfológiája ultranagy felbontású balatoni szeizmikus mérések alapján. – *Magyar Geofizika* **59/2**, 53–64.
- LÓCZY L. 1913: *A Balaton tudományos tanulmányozásának eredményei*. – Magyar Királyi Földrajzi Társaság, Budapest, 617 p.
- LÓCZY L. 1920: *A Balaton földrajzi és társadalmi állapotainak leírása*. – Hornyánszky Nyomda, Budapest, 194 p.
- MA, G., HE, X., JIANG, X., LIU, H., CHU, J. & XIAO, Y. 2020: Strength and permeability of bentonite-assisted biocemented coarse sand. – *Canadian Geotechnical Journal*, in press. <https://doi.org/10.1139/cgj-2020-0045>
- MAGYARI E., SZÁDOVSZKY L., KONES P., ABRAHAM V., SZABÓ Z., CSÜLLÖG G. & BIHARI, Á. 2019: A dunántúli táj felszínborítás változása a középkortól napjainkig pollen alapú kvantitatív rekonstrukciók alapján. – In: BOSNAKOFF M. & FŐZY I. (szerk.): *22. Magyar Őslénytani Vándorgyűlés, Program, előadáskivonatok, kirándulásvezető*. Magyarhoni Földtani Társulat, Döbrönte, 24–25.
- MÁRTON P., BABINSZKI E., DÖVÉNYI P., DRAHOS D., GALSA A., HORVÁTH F., LIPOVICS T., MÁRTONNÉ SZALAY E., PUSZTA S., SALÁT P., SURÁNYI G., SZÉKELY B., TÓTH T. & WINDHOFFER G. 2007: *Integrált kutató módszer kifejlesztése negyedidőszaki környezeti állapotok geofizikai vizsgálatára. Zárójelentés a T44765 sz. OTKA pályázathoz (2003–2005)*. – Budapest.
- MÁTÉ F. 1987: A Balaton-meder recens üledékeinek térképezése. – *A Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése az 1985. évről*, 367–379.
- MOLNÁR, Z., PEKKER, P. & PÓSFAI, M. 2020a: Clay minerals affect calcium (magnesium) carbonate precipitation and aging. – *Earth and Planetary Science Letters*, közlésre benyújtva.
- MOLNÁR, Z., PEKKER, P., JAKAB, M., DÓDONY, I., VITÁL, Z. & PÓSFAI, M. 2020b: Nanostructure of biogenic aragonite: a study of otoliths and bivalve shells from a freshwater environment. – EGU General Assembly Conference Abstracts, 21996. <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu2020-21996>
- MÜLLER, G. 1970: High-magnesian calcite and protodolomite in Lake Balaton (Hungary) sediments. – *Nature* **226**, 749–750. <https://doi.org/10.1038/226749a0>
- MÜLLER, G. 1981: Heavy metals and nutrients in sediments of Lake Balaton, Hungary. – *Environmental Technology* **2/1**, 39–48. <https://doi.org/10.1080/09593338109384020>

- MÜLLER, G. & WAGNER, F. 1978: Holocene carbonate evolution in Lake Balaton (Hungary): a response to climate and impact of man. – In: MATTER, A. & TUCKER, M. E. (szerk.): *Modern and ancient lake sediments*. Special Publications of the International Association of Sedimentologists. Blackwell Scientific Publications, 57–81. <https://doi.org/10.1002/9781444303698.ch4>
- NYIRŐ-KÓSA I. & PÓSFAL M. 2007: Mágneses baktériumok a Balatonban. – *Hidrológiai Közlöny* **87**, 90–92.
- Nyirő-Kósa, I., ROSTÁSI, Á., BERECKZ-TOMPA, É., CORA, I., KOBLAR, M., KOVÁCS, A. & PÓSFAL, 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>
- NYOKABI, W. 2020: *Potential dissolution of calcium carbonate shells in a freshwater environment*. —MSc Thesis, University of Pannonia, Veszprém, 76 p.
- PADISÁK, J., SCHEFFLER, W., SÍPOS, C., KASPRZAK, P., KOSCHEL, R. & KRIENITZ, L. 2003: Spatial and temporal pattern of development and decline of the spring diatom populations in Lake Stechlin in 1999. – *Archiv für Hydrobiologie Beiheft Advances in Limnology* **58**, 135–155.
- PÓSFAL, M. & ARATÓ, B. 2000: Magnetotactic bacteria and their mineral inclusions from Hungarian freshwater sediments. – *Acta Geologica Hungarica* **43/4**, 463–476.
- PÓSFAL, M. & DUNIN-BORKOWSKI, R. E. 2006: Sulfides in biosystems. – *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61/1**, 679–714. <https://doi.org/10.1515/9781501509490-014>
- PÓSFAL M. & G.-TÓTH L. 2020: A Balaton iszapjának ásványai. – In: BABINSZKI E. & HORVÁTH F. (szerk.): *A Balaton kutatása Lóczy Lajos nyomdokán*. Magyarhoni Földtani Társulat, Budapest, 233–249.
- PÓSFAL M., MOLNÁR Z., ROSTÁSI Á., FODOR M. & CSERNY T. 2019a: A Balaton üledékének kutatása. – In: BUDAI T., PALOTÁS K. & PIROS O. (szerk.): *Földtani és Geofizikai Vándorgyűlés*. – Magyarhoni Földtani Társulat és Magyar Geofizikusok Egyesülete, Balatonfüred, 16–19.
- PÓSFAL, M., MOLNÁR, Z., PEKKER, P., DÓDONY, I., FRISIA, S. & MEISTER, P. 2019b: Microstructure of magnesium-bearing carbonates precipitating from shallow freshwater lakes. – *GSA Annual Meeting in Phoenix, Arizona*, 335892. <https://doi.org/10.1130/abs/2019am-335892>
- ROSTÁSI Á., FODOR M., RÁCZ K., TOPA B., WEISZBURG T. & PÓSFAL M. 2019: A Balaton üledékképződésének ásványmérlege. – In: T. BUDAI, K. PALOTÁS & O. PIROS (szerk.): *Földtani és Geofizikai Vándorgyűlés*. Magyarhoni Földtani Társulat és Magyar Geofizikusok Egyesülete, Balatonfüred, 115–117.
- ROSTÁSI, Á., RÁCZ, K., FODOR, M., TOPA, B., MOLNÁR, Z., WEISZBURG, T. & PÓSFAL, M. 2020: Pathways of carbonate sediment accumulation in a large, shallow lake. – manuscript in preparation.
- 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>
- SCHÖLL-BARNA, G. 2011: An isotope mass balance model for the correlation of freshwater bivalve shell (*Unio pictorum*) carbonate ^{18}O to climatic conditions and water ^{18}O in Lake Balaton (Hungary). – *Journal of Limnology* **70/2**, 272–282. <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2011.272>
- SCHÖLL-BARNA, G., DEMÉNY, A., SERLEGI, G., FÁBIÁN, S., SÜMEGI, P., FÓRIZS, I. & BAJNÓCZI, B. 2012: Climatic variability in the Late Copper Age: stable isotope fluctuation of prehistoric *Unio pictorum* (Unionidae) shells from Lake Balaton (Hungary). – *Journal of Paleolimnology*, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10933-011-9561-6>
- SMOLDERS, E., BAETENS, E., VERBEECK, M., NAWARA, S., DIELS, J., VERDIEVEL, M., PEETERS, B., DE COOMAN, W. & BAKEN, S. 2017: Internal loading and redox cycling of sediment iron explain reactive phosphorus concentrations in lowland rivers. – *Environmental Science & Technology* **51/5**, 2584–2592. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04337>
- SOMLYÓDY, L. & VAN STRATEN, G. 1986: *Modeling and managing shallow lake eutrophication – with application to Lake Balaton*. – Springer, Berlin, 388 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-82707-5>
- SOSSO, G. C., CHEN, J., COX, S. J., FITZNER, M., PEDEVILLA, P., ZEN, A. & MICHAELIDES, A. 2016: Crystal nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations. – *Chemical Reviews* **116/12**, 7078–7116. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00744>
- SUN, W., JAYARAMAN, S., CHEN, W., PERSSON, K. A. & CEDER, G. 2015: Nucleation of metastable aragonite CaCO_3 in seawater. – *Proceedings of the National Academy of Sciences* **112/11**, 3199–3204. <https://doi.org/10.1073/pnas.1423898112>
- SÜMEGI, P., GULYÁS, S. & JAKAB, G. 2008: Holocene paleoclimatic and paleohydrological changes in Lake Balaton as inferred from a complex quantitative environmental historical study of a lacustrine sequence of the Szigliget embayment. – *Documenta Praehistorica* **35/1**, 33–43. <https://doi.org/10.4312/dp.35.3>
- SZABÓ Z. & BODOKY T. 2019: Eötvös Loránd, a geofizikus, a műszeres geofizikai kutatások „atyja”. – In: DOBSZAY T., ESTÓK J., GYÁNI G. & PATKÓS A. (szerk.): *Eötvös Loránd Emlékalbum*. Kossuth Kiadó, Budapest, 45–58.
- SZESZTAY K. 1961: A Balaton medrének feltöltődéséről. – *Hidrológiai Tájékoztató*, 1961. dec., 48.
- SZESZTAY K. 1966: A Balaton medrének feltöltődésével kapcsolatos kutatások 1963–64. Beszámoló a kutatások koordinálására létesült intézetközi munkaközösség tevékenységéről. – VITUKI adattára.
- TAPOLCZAI, K., BOUCHEZ, A., STENGER-KOVÁCS, C., PADISÁK, J. & RIMET, F. 2016: Trait-based ecological classifications for benthic algae: review and perspectives. – *Hydrobiologia* **776/1**, 1–17. <https://doi.org/10.1007/s10750-016-2736-4>
- THOMPSON, J. B., SCHULTZE-LAM, S., BEVERIDGE, T. J. & DES MARAIS, D. J. 1997: Whiting events: biogenic origin due to the photosynthetic activity of cyanobacterial picoplankton. – *Limnology and Oceanography* **42/1**, 133–141. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.1.0133>
- TOMPA, É., NYIRŐ-KÓSA, I., ROSTÁSI, Á., CSERNY, T. & PÓSFAL, 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>

- TÓTH, Z., TÓTH, T., SZAFIÁN, P., HORVÁTH, A., HÁMORI, Z., DOMBRÁDI, E., FEKETE, N., SPIESS, V. & HORVÁTH, F. 2010: Szeizmikus KUTATÁSOK a Balatonon. – *Földtani Közlöny* **140/4**, 355–366.
- TREITZ P. 1911: A Balaton tó fenékszajjának és altalajának fizikai alakulása és ásványtani összetétele. – In: LÓCZY L. (szerk.): *A Balatonnak és környékének fizikai földrajza*. Magyar Királyi Földrajzi Társaság Balaton-bizottsága, Budapest, 1–26.
- TULLNER T. 2002: *A Balaton vízszintváltozásai földtudományi adatbázisának térinformatikai feldolgozása tükrében*. – PhD Thesis, Eötvös Loránd University, Budapest, 142 p.
- TULLNER, T. & CSERNY, T. 2003: New aspects of lake-level changes: Lake Balaton, Hungary. – *Acta Geologica Hungarica* **46/2**, 215–238.
- VIRÁG Á. 1998: *A Balaton múltja és jelene*. – Egri Nyomda Kft., Eger, 904 p.
- VISNOVITZ F., HORVÁTH F., SURÁNYI G., MAGYARI Á., SANT, K., CSOMA V., SUJAN, M., BRAUCHER, R., MAGYAR I. & SZTANÓ O. 2017: A Balaton alatti pannóniai rétegeket mintázó TFM-1/13 kutatófúrás komplex vizsgálatának eredményei. – *Földtani Közlöny* **147/3**, 283–296. <https://doi.org/10.23928/foldt.kozl.2017.147.3.283>
- VISNOVITZ F., HORVÁTH F., HÁMORI Z. & TÓTH T. 2019: Szeizmikus kutatások a Balatonon: az elmúlt három évtized balatoni vízi szeizmikus kutatásai az ELTE-GEOMEGA szemszögéből. – In: BUDAI T., PALOTÁS K. & PIROS O. (szerk.): *Földtani és Geofizikai Vándorgyűlés*. Magyarhoni Földtani Társulat és Magyar Geofizikusok Egyesülete, Balatonfüred.
- ZLINSZKY A., MOLNÁR G. & SZÉKELY B. 2010: A Balaton vízmélységének és tavi üledékvastagságának térképezése vízi szeizmikus szelvények alapján. – *Földtani Közlöny* **140/4**, 429–438.
- Zólyomi B. 1952: Magyarország növénytakarójának fejlődéstörténete az utolsó jégkorszaktól. – *Az MTA Biológiai Tudományok Osztálya Közleményei* **1/4**, 491–543.
- Kézirat beérkezett: 2020. 09. 01.