

---

# A Balaton karbonátásványai

Nyirő-Kósa Ilona<sup>1</sup>, Tompa Éva<sup>2</sup>, Rostási Ágnes<sup>2</sup>, G. Tóth László<sup>3</sup>, Nédli Bernadett Judit<sup>3</sup>, Balogh Csilla<sup>3</sup>  
Cserny Tibor<sup>4</sup>, és Pósfai Mihály<sup>2</sup>

1) Pannon Egyetem, MTA Levegőkémiai Kutatócsoport, Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék, Veszprém, H-8201

2) Pannon Egyetem, Föld- és Környezettudományi Intézeti Tanszék, Veszprém, H-8201

3) MTA Ökológiai Kutatóközpont Balatoni Limnológiai Intézet, Tihany, H-8237

4) Magyar Földtani és Geofizikai Intézet, Budapest, H-1140

---

## Kivonat:

A Balaton  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  és  $\text{Ca}^{2+}$  ionokban gazdag vízből karbonátkristályok válnak ki, melyek képződése az algák asszimilációs tevékenységéhez kötődik. Jelen kutatás során a karbonátképződéssel kapcsolatban vizsgáljuk, milyen a kiváló kristályok mérete, morfológiája, összetétele, képződhet-e a tóban dolomit, van-e és milyen a kapcsolat a kiváló ásványok és a vízben élő szervezetek között. Eredményeink alapján a kalcit Mg-tartalma változatos értékeket mutat és nyugatról kelet felé haladva nő, párhuzamosan a vízben oldott Mg/Ca arány növekedésével. A Mg-kalcit szemcsék aggregátumok, egy irány mentén rendeződött kristályok együtteséből állnak. A Keleti-medencében a dolomit rácsparaméterei kissé eltérnek a sztöchiometrikus, rendezett dolomitétól, ami a dolomit autochton képződését valószínűsíti. A szűrő zooplankton (*Daphnia*) által kiválasztott pelletek nagy része ásványi lebegőanyag, Mg-kalcit. A Nyugati- és Keleti-medence pelletjeinek jellege eltérő: nyugaton az ásványszemcséket jelentősebb mennyiségű szerves mátrix köti össze, keleten a pelletek szinte kizárólag Mg-kalcit szemcsékből állnak.

## Kulcsszavak:

Balaton, üledék, Mg-kalcit, dolomit

## Bevezetés és célkitűzések

A Balaton üledéke túlnyomórészt az algák fotoszintézisének következményeként keletkező, biogén mészszipap. A kiváló kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ) szemcsékben a víz nagy Mg-tartalma miatt a Ca-ot részben Mg helyettesíti. Az ásványszemcséket a tavi szűrő szervezetek (zooplankton, kagylók) a táplálékkal együtt automatikusan felveszik, majd a szerves anyagot pelletek formájában visszajuttatják az üledékbe. Kutatásunk célja a kalcitba beépülő Mg következtében megváltozó kristályszerkezet jellemzése, a rendezetlen vagy rendezett kristályszerkezetű dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) esetleges képződésének tanulmányozása. További cél a pelletek vizsgálata, az elsődleges karbonátásványok szűrő szervezetek általi „feldolgozása” okozta ásványtani, esetleg kémiai átalakulások jellemzése.

## Anyag és módszer

Jelen kutatás során négy különböző mintasorozatot használtuk fel. 1) 2012 februárjában a befagyott Balaton vízből 3 helyen üledékcsapdával gyűjtöttük az ülepedő szilárd anyagot (ezzel kizárva a szél által gerjesztett turbulencia hatását, az üledék reszuszpenzióját). 2) 2013. április 17-én a Balaton 5 pontján vett, egyenként 40 l térfogatú vízmintából szűrtünk lebegőanyagot, valamint 3) ugyanekkor üledékmintákat gyűjtöttünk 11 mintavételi ponton. 4) Felhasználtuk a Hlavay József és munkatársai által 2002 tavaszán, 17 mintavételi helyről származó gyűjtött minták archív röntgen-felvételeit. A 3) és 4) mintasorozat esetében az átlagosan 50 cm mélységig gyűjtött, 8 cm átmérőjű

üledékoszlopok 10 cm-es szakaszairól készült röntgen-pordiffrakciós (XRD) felvételeket elemeztük.

Valamennyi mintasorozat diffraktogramjait a CrystalDiffract program segítségével értékeltük. A kutatás szempontjából érdekes karbonátok diffraktogramjain az 104 csúcsok részletes vizsgálatával és modellezésével meghatároztuk az üledékminták kalcit, Mg-kalcit és dolomit mennyiségi arányait, valamint Zhang és tsai. (2010) módszere alapján nyomon követtük a Mg-kalcit és a dolomit összetételét tükröző d-érték változásokat.

A vízkémiai vizsgálatokhoz részben a mintavételi helyszínen terepműszerekkel mértük a paramétereket (pH, vezetőképesség, hőmérséklet: WTW GmbH és MultiLane P3 készülékek), részben pedig laboratóriumban spektrofotometriás mérés (Jasco V-530), titrálással határoztuk meg a szűrt vízminták karbonát, klorid, szulfát, nitrit, nitrát, magnézium, nátrium és ammónium tartalmát. A többi fő- és nyomelemeket ICP-MS módszerrel (ELAN DRC II) mértük.

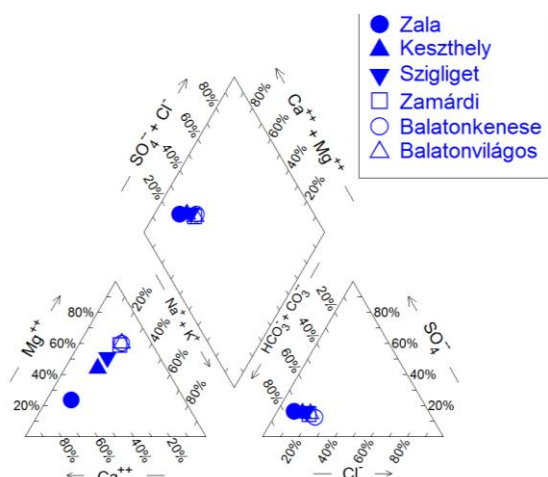
A vízben zajló ásványképző folyamatok geokémiai modellezéséhez a Geochemist's Workbench szoftvert használtuk.

Pásztázó (SEM, Philips XL30 ESEM) és analitikai transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM, Philips CM20) a víztestben kiváló, az üledékcsapdákkal vett, valamint a vízből szűrt lebegőanyag karbonát szemcséinek morfológiáját, összetételét és szerkezetét vizsgáltuk.

A pellet vizsgálatokhoz a tó különböző pontjain gyűjtött *Daphnia* egyedek béltartalmát kiperparáltuk, etanolban tartósítottuk és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk.

## Eredmények és értékelés

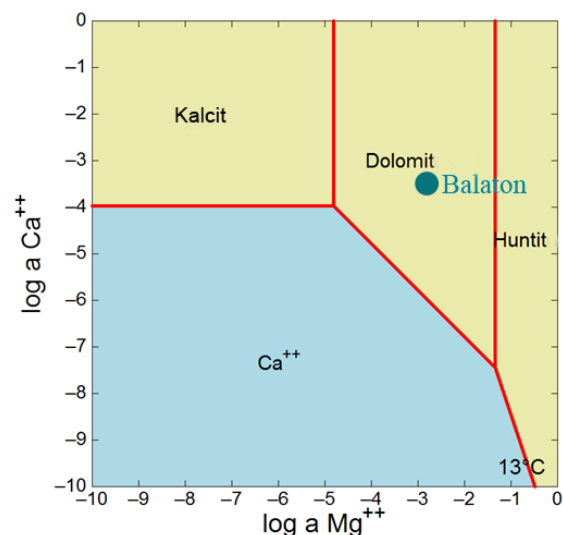
Jelen kutatás áprilisi mintagyűjtési időpontja a Zala áradásának idejére esett, így az átlagosnál jóval nagyobb, nyugat-kelet irányban növekedő vezetőképesség és határozott kémiai gradiens volt mérhető a mintavételi helyszíneken. A Zala által beszállított nagy mennyiségű hordalék és szervesanyag miatt a Keleti-medencétől a Zala torkolatáig a víz színe a zöldeskéttől a kávébarnaig változott. Ilymódon lehetőségünk nyílt egy szélsőséges időjárási esemény vízkémiára gyakorolt hatásainak tanulmányozására. A Nyugati-medencében a fő vízkémia komponenseket tekintve az anionok közül kisebb kloridtartalmat, a kationok közül pedig a Keleti-medencéhez képest lényegesen kisebb Mg-koncentrációt mértünk (1. ábra). A karbonátképződés szempontjából fontos, hogy a Mg/Ca mólarány Keszthelytől Keneséig ~1-ről ~3-ra nőtt.



1. ábra) Vízkémiai változások nyugatról keletre a Zala áradásakor: a relatív  $Mg^{2+}$ - és  $Cl$ -tartalom nő, a  $Ca^{2+}$  csökken.

A nem szélsőséges időjárási helyzetekben mért vízkémiai paraméterek segítségével geokémiai modellt állítottunk fel a tó vízében képződő karbonátásványok kiválásával kapcsolatban. Modellszámításaink szerint a Balatonban rendezett szerkezetű dolomit kiválásának kellene történnie (2. ábra). Korábbi munkákból azonban ismert, hogy Mg-dús kalcitsemcsék alkotják a tó üledékének nagy részét (Müller, 1970, Müller és Wagner, 1978; Cserny, 1987, Cserny). Kutatásunk során mind az üledéket, mind a víztestben közvetlenül kivált karbonátsemcsék ásványi fázisát részletesen vizsgáltuk.

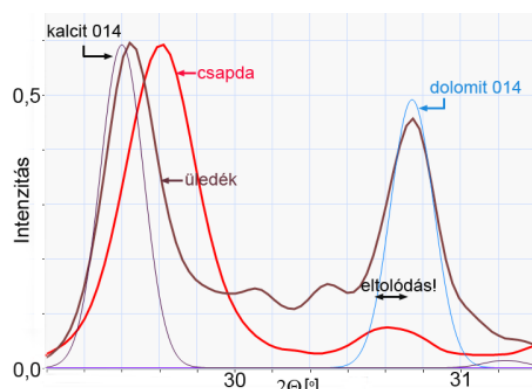
Az üledékminták röntgen-pordiffrakciós vizsgálata alapján a Balaton üledékében nagy mennyiségben előforduló ásványok a kalcit, kvarc, dolomit, földpátok, muszkovit, klorit, montmorillonit és pirit.



$T = 13^{\circ}C, P = 1.013 \text{ bar}, a_{[H_2O]} = 1, pH = 8.3, a_{[HCO_3^-]} = 10^{-2.44}$

2. ábra) Geokémiai modellszámítás: termodinamikai egyensúly esetén dolomit válna ki a víztestben.

Az üledék túlnyomórészt karbonátásványokból áll, 60–70%-a kalcit és dolomit, továbbá aragonit, protodolomit fordul elő benne. A legtöbb mintában a tiszta kalcitához képest kissé eltérő  $d$ -értékkel rendelkező kalcitot figyeltünk meg, ami a  $Mg^{2+}$  kation kalcit szerkezetébe való beépülésének következménye (3. ábra). A  $MgCO_3$  koncentráció 2 és 17 mol% között változik. Megfigyeltük, hogy nyugatról kelet felé haladva nő a Mg beépülésének mértéke. A Nyugati- és a Keleti-medence között határozott különbség látszik, a keletiben több a  $Mg^{2+}$ . Emellett a mélységgel is változik a Mg-tartalom, a minták többségében lefelé haladva nő. A dolomit esetében főként a Keleti-medencében gyűjtött minták spektrumain tapasztaltunk kissé eltolódott csúcsot, ott, ahol a Mg-kalcit Mg-tartalma is nagyobb (4. ábra). A dolomit esetében a szerkezeti változatosság nem-stöchiometrikus összetételre utal, ami a dolomit helyben való képződését valószínűsíti.



3. ábra) Sajkodi üledék (barna görbe) és csopaki üledécsapda-minta (piros görbe) kísérleti röntgendiffraktogramjának részlete. A stöchiometrikus kalcit (lila görbe) és dolomit (kék görbe) számított csúcsaihoz képest a kalcit 014 csúcsa mind az üledék, mind az üledécsapda mintában eltolódott. A dolomit 014 csúcsának eltolódása a Keleti-medence üledécsapdájában gyűjtött mintájában figyelhető meg.



karbonátásványok nanoszerkezetének tanulmányozását.

Ahogy a fenti eredményeink is mutatják, a Balaton üledékének részletes ásványtani vizsgálatai új ismeretekhez vezetnek mind a vízben kiváló kristályok és a vízkémia, mind pedig a kristályok és az ökoszisztéma kapcsolatának területén.

Kutatásainkat a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0064 projekt támogatta. Nyirő-Kósa Ilona munkája az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

### Irodalom

- Bäuerlein, E., Behrens, P., Epple, M. (2007) Handbook of Biomineralization. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 290.
- Cserny T. (1987) A Balaton aktuálgeológiai kutatásának eredményei. Magyar Állami Földtani Intézet Évi Jelentése 1985: 343-365.
- Cserny T., Tullner T. (2009) A Balaton üledékeinek szedimentológiai, ásványtani és geokémiai tulajdonságai. Hidrológiai Közlemény, 89. évf. 6, 205-210.
- Grassmann, O., Müller, G., Löbmann, P. (2002) Organic-inorganic hybrid structure of calcite crystalline assemblies grown in a gelatin hydrogel matrix: relevance to biomineralization. Chem. Mater. 14, 4530-4535.
- Meldrum, F.C. és Cölfen H. (2008) Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. Chem. Rev. 108, 4332-4432.
- Müller, G. (1970) High-magnesian calcite and protodolomite in Lake Balaton (Hungary) sediments. Nature 226, 749-750.
- Müller G. és Wagner F. (1978) Holocene carbonate evolution in Lake Balaton (Hungary): A response to climate and impact of man. In: A. Matter and M. E. Tucker, Editors, *Modern and ancient lake sediments*, Blackwell Sci. Publ. 2, 57-81.
- Zhang F., Xu H., Konishi H. és Roden E. E. (2010) A relationship between d104 value and composition in the calcite – disordered dolomite solid solution series. Am. Mineral. 95, 1650–1656.

### Carbonate minerals in the sediments of Lake Balaton

**Ilona Nyirő-Kósa, Éva Tompa, Ágnes Rostási, László G. Tóth, Bernadett Judit Nédli, Csilla Balogh, Tibor Cserny and Mihály Pósfai**

**Abstract:** Calcite precipitates in hardwater lakes like Balaton as a result of CO<sub>2</sub> consumption by algae through photosynthesis. In this study we examined various aspects of carbonate formation relevant to the biogeochemical cycles in the lake, including the relationships between Mg content, crystal structure, particle size and morphology, the potential autochthonous formation of dolomite, and the roles of organisms in nucleating and reprocessing mineral matter. The sediment consists mostly of Mg-calcite and a few percent of dolomite. The Mg content of calcite increases from West to East in the lake, reflecting a gradient in water composition. Mg-calcite particles are elongated, few µm-large aggregates in which the crystallites occur in a consensus crystallographic orientation. Smaller, euhedral dolomite crystals also occur in the sediment. In the eastern basin of the lake the cell parameters slightly differ from those of stoichiometric dolomite, suggesting the direct precipitation of dolomite. Pellets produced by *Daphnia* consist mostly of Mg-calcite aggregates and their compositions and morphological features reflect the changes in water chemistry from West to East.

**Keywords:** Balaton, sediment, Mg-calcite, dolomite