

Szennyezett-e nyomelemekkel a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl víz-üledék rendszere?

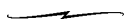
*Is the Zala – Kis-Balaton – Keszthely Bay water-sediment system
contaminated with trace elements?*

NAGY ATTILA¹, CSERNY TIBOR², FRANCOISE ELBAZ-POULICHET³

¹ Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, Radiometriai Laboratórium, H–1145 Budapest, Kolumbusz u. 17–23.

² Magyar Állami Földtani Intézet, Vízföldtani Főosztály, H–1143 Budapest, Stefánia út 14.

³ University of Montpellier II, ISTEEM-UMR CNRS Geofluides-Bassins-Eau, 34095 Montpellier, Cedex 5, France



Tárgyszavak: folyó, vizes-élőhely, tó, nyomelemek, biogeokémia, víz-lebegőanyag-üledék rendszer

Összefoglalás

Tanulmányunk a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl sekélyvízi rendszerben vizsgálja 13 nyomelem (Mn, Sr, Ba, Rb, Cu, Zn, Pb, Cd, U, As, Sb, V, Mo) biogeokémiai viselkedését. Ez a komplex rendszer magába foglal egy folyót, két egymástól biológiai és kémiai vonatkozásban erősen eltérő víztározót, valamint a Balaton egyik öblét. A környező térség nagyfokú beépítettsége miatt az emberi tevékenységből származó anyagok bevitelére a rendszerbe jelentős. Ilyen anyag például a nitrát vagy a foszfát: ezek megváltoztatták azokat a természetes biogeokémiai folyamatokat, amelyek a tavat és a hozzá kapcsolódó vízrendszert évszázadok óta jellemezték.

A biológiai aktivitás intenzitását követve három, különböző évszakban végzett mintavételezés történt. A mintavétel és minta előkészítés során az „ultratiszta” mintavételezési és analitikai technika alkalmazásával sikerült kizárni a minták szennyeződését. Ez nagyon fontos szempont volt, hiszen a fenti elemek oldott koncentrációja természetes vizekben igen csekély. A vízminták és az üledékek elemkoncentrációját ICP-MS módszerrel határoztuk meg, amely lehetővé tette a rendkívül alacsony elemtartalom kimutatását is. A nyomelemek viselkedését irányító folyamatok megértéséhez a víz és a szilárd fázis egyéb kémiai, biológiai és ásványtani paramétereit is mértük, illetve meghatároztuk.

Megállapítottuk, hogy:

1. A Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl vízrendszer fémekkel nem szennyezett. A nyomelemek oldott koncentrációja összehasonlítható az óceánokban és az emberi tevékenységtől nem bolygatott tavakban előforduló koncentrációkkal.

2. A nyomelemek eloszlását a következő biogeokémiai folyamatok határozzák meg:

- karbonátképződés,
- kiválás a szilárd fázissal,
- adszorpció,
- oxidációs-redukációs körülményektől függő kiválási folyamatok.

3. A víz-üledék rendszerben fontos szerepet játszik a nyomelemek üledékben történő csapódása, amely fémek tekintetében a víztest egyik fontos öntisztító folyamata.

A vízrendszerben mért oldott nyomelemek koncentrációit összehasonlítottuk a világ különböző vízrendszereiből más tanulmányokban leírtakkal. Ezek között egyaránt voltak az emberi tevékenység hatásának (szennyezésnek) jobban kitett (Missisipi, Ohio, Jangce, Zürichi-tó, Loire, Rhône stb.) és kis mértékben kitett (az Amazonas-medence folyói, lappföldi tavak, nyílt óceán stb.) vízrendszerek. Az összehasonlás különösen érdekes azon fémek esetében, amelyeknél az antropogén hányad általában jelentős. Ezek egy része egészségügyi kockázati tényezőnek számít, ezek a Pb, Cd, Zn, Cu, Ni és V. Az összehasonlás eredményeként megállapítottuk, hogy a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl vízrendszer nem szennyezett, a vonatkozó koncentrációk nagyságrendben az emberi tevékenység által háborítatlan vízrendszerekével egyeznek, néhány esetben pedig, mint például a Pb esetében, a nyílt óceánokéval azonos. Kivételt képez ez alól az As és az Sb, amely, méréseink szerint, viszonylag nagyobb mennyiségben van jelen.

Keywords: river, lake, wetland, trace element, biogeochemistry, water - suspended matter - sediment system

Abstract

This study investigates the biogeochemical behaviour of 13 trace elements (Mn, Sr, Ba, Rb, Cu, Zn, Pb, Cd, U, As, Sb, V, and Mo) in the shallow water system Zala–Kis-Balaton–Keszthely-Bay. This complex system incorporates one river, two biologically and chemically considerably dif-

ferent reservoirs and one of the Bays of Lake Balaton. Due to the high-level built-up density of the surrounding region the input of anthropogenic materials is notable. These kind of materials for example the nitrate or phosphate changed the natural biogeochemical processes that have characterised the lake and the associated water system for centuries.

Following the intensity of biological activity sampling was performed in three different seasons. During sampling and sample preparation „ultra-clear” sampling and analytical techniques were applied to avoid contamination of the samples. It was indeed very important since the concentration of the dissolved elements in the water is rather low. The element concentration of the water samples and sediments were determined by ICP-MS method with very low detection limits. In order to understand the processes governing the behaviour of trace elements some other specific chemical, biological and mineralogical parameters of water and the solid phase were also measured and determined.

It was stated that:

1. The Zala – Kis-Balaton – Keszthely Bay water system is not polluted by metals. The dissolved concentration of trace elements is comparable with the concentrations in oceans and in lakes unaffected by man.

2. The distribution of trace elements is determined by the following biogeochemical processes:

– formation of carbonates,

– precipitation with the solid phase,

adsorption,

– precipitation processes depending on the red-ox conditions.

3. The trapping of trace elements in sediments plays an important role in the water-sediment system that is an important self-cleaning process of the water body.

The dissolved trace element concentration measured in this water system was compared with the contents described in different water systems around the world (open ocean, coastal belt, rivers, deep and shallow lakes) and in other studies. Some of them (like Mississippi, Ohio, Jangce, Lake Zürich, Loire, Rhône, etc.) are considerably affected by human activity (contamination), some others were less anthropogenic (rivers of the Amazonas basin, the lakes in Lapland, open oceans, etc.). The comparison is especially interesting for the metals with high rate of anthropogenic input. Some of them can be considered as health risk, like Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, and V. As a result of the comparison it can be stated that the Zala-Kis-Balaton-Keszthely-Bay water-sediment system is not contaminated. The related concentrations show the same order of magnitudes that the less anthropogenic systems. In some cases, like Pb it corresponds to open oceans. The As and Sb are the exceptions, they have higher concentrations.

Bevezetés

A Balaton és vízgyűjtő rendszere, mint az iparosodott országok legtöbb tava, erősen ki van téve a nagyszabású emberi tevékenység következményeinek. Az emberi tevékenység magába foglalja a nyomelemek kibocsátásának növelését, főleg az utóbbi száz évben. Ezen elemek közül néhány az élethez elengedhetetlenül szükséges, de nagyobb mennyiségben toxikus lehet. Másoknak nincs biológiai szerepük, és veszélyt sem jelentenek az adott ökoszisztémára. Ezek a tények számos olyan elméleti kutatást ösztönöztek világszerte, amelyek célja nyomelemek viselkedésének megértése édesvízi ökológiai rendszerben. A publikált eredmények jelentős hányada mélyvízű tavakra vonatkozik (MAGYAR et al. 1993; SIGG et al. 1982, 1987, 1996) és termodinamikai számításokra alapozva rávilágít a szerves és szervetlen ligandumok (központi fématomhoz kapcsolódó szerves vagy szervetlen molekulák, ionok) és lebegő részecskék fontos szerepére a nyomelemek vertikális transzportfolyamataiban.

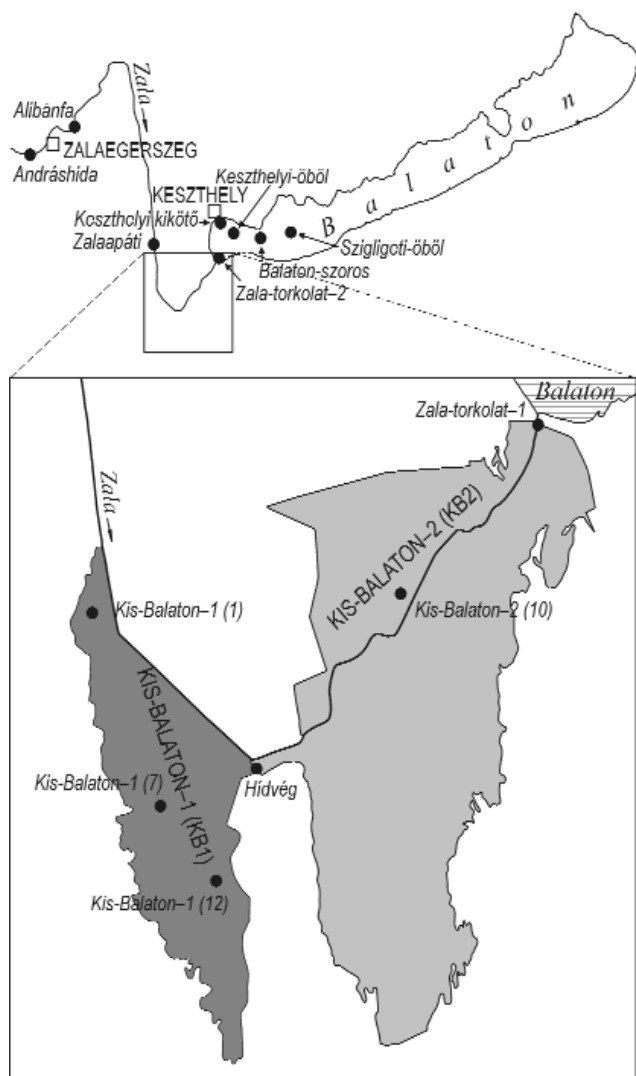
Ellentétben a mély tavakkal, rendkívül kevés tanulmány született a nyomelemek viselkedéséről sekély tavakban, mocsaras területeken, amilyen a Kis-Balaton és a Balaton. Ez a tény is ösztönözte kutatásunkat, a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl összefüggő vízrendszerének területén. Az oldott és szilárd fázisokban mért koncentrációk és kémiai paraméterek segítségével tanulmányoztuk azokat a fizikai-kémiai folyamatokat, amelyek a nyomelemeknek a két fázis közötti mobilitását meghatározzák. Érdekes kér-

désnek tűnt továbbá ezen elemek viselkedésének nyomon követése a Kis-Balaton tározóban (ELBAZ-POULICHET et al. 1996, 1997a, b; NAGY et al. 1997; CSERNY 2002, NAGY et al. 2006).

Tanulmányunkban vizsgáltuk a Mn, Sr, Ba, Rb, Cu, Zn, Pb és Cd elemek eloszlását és geokémiai viselkedését. Külön foglalkoztunk a változó vegyértékű elemekkel (U, As, Sb, V és Mo), amelyek geokémiai szempontból a redox-potenciál értékére, illetve változásaira érzékenyek. A mérési eredményeinket részletesen kiértékeljük, összehasonlítottuk a nemzetközi irodalomban fellelhető adatokkal annak érdekében, hogy objektíven megítélhessük, vajon szennyezett-e nyomelemekkel a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl víz-üledék rendszere.

A kutatási terület jellemzése

Kutatási területünk meglehetősen összetett vízrendszer, mely magába foglalja a Zala folyót Zalaegerszegtől a torkolatig, rajta a Kis-Balaton Vízügyi Rendszer két tározójával és a Keszthelyi-öböllel (1. ábra). A Zala a Balaton vízgyűjtőjének legfontosabb vízfolyása, amely a tó és ma már a Kis-Balaton–I legnagyobb víz- és lebegőanyag-utánpótlását szállítja. Vízgyűjtő területe 2622 km², amit főleg negyedidőszaki üledékek (löss) borítanak. A folyó átlagban 7,3 m³/sec vizet szállít a Keszthelyi-öbölbe. A Balaton legnyugatibb medencéjének területe a tó egészének mindössze 6,4%-a, térfogata a tó teljes térfog-



1. ábra. A Zala-Kis-Balaton-Keszthelyi-öböl vízrendszer mintavételi pontokkal

A körök a mintavételi pontok, nevük a dőlt betűs feliratok. A zárójelben szereplő szám a mintavételi pont száma. A négyzetek a nagyobb településeket jelölik

Figure 1. Map of the Zala - Kis-Balaton - Keszthely Bay water system showing the location of sampling points

Circles are sampling points. The name of sampling points are in italic. The numbers in brackets are the numbers of the sampling points. Squares are larger settlements

gátának 4,3%-a, ugyanakkor az összes beérkező víztömeg 45%-ának befogadója. A Zala a torkolat elérése előtt a Kis-Balaton Vízvédelmi Rendszeren folyik át, mely két tározóból áll. A Zala folyásirányának megfelelően az első a Kis-Balaton-1 (KB1) vagy Hídvégi-tó, melynek elárasztása az 1986. évben fejeződött be. Ez gyakorlatilag egy nyílt vízi tó, közepén hosszában egy gát húzódik, hogy az átfolyó víz tartózkodási ideje megfelelően hosszú legyen. A Kis-Balaton-2 (KB2) vagy Fenéki-tó elárasztása az 1992. évben lett teljes. A kutatás idején az elárasztástól eltelt rövid idő miatt ez a tározó nem tó, hanem vegetációval dúsan borított mocsaras terület volt. A rendszerbe tartozó állóvizek jellemző hidrológiai adatait az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat. A Kis-Balaton-1, Kis-Balaton-2, Keszthelyi-öböl és a Balaton főbb adatai

Table 1. Main hydrological data of the water system = Kis-Balaton-1, Kis-Balaton-2, Keszthely Bay and Lake Balaton

	Kis-Balaton-1	Kis-Balaton-2	Keszthelyi-öböl	Balaton
Teljes terület (km ²)	24	57	38	596
Vízfelszín (km ²)	18	51		
Mélység (m)	1,2	1,2	2,3	3,2
A víz tartózkodási ideje (nap)	30	90	100	1800

Mintavételezés

A kidolgozott mintavételi stratégia arra a tényre épült, hogy a nyomelemek koncentrációja függ a biológiai aktivitástól, így szezonális változásokat követ. Ezzel összhangban a következő időpontokban vettünk mintákat:

- 1994. május 1–8. között, közepes biológiai aktivitás idején, ami csak a KB1 tározóban volt jelentős mértékű;
- 1994. szeptember 23–27. között, igen erős biológiai aktivitás idején, amit algavirágzás is kísért a Keszthelyi-öbölben;
- 1995. februárban, gyenge biológiai aktivitás idején, olvadás után.

A mintavétel minden alkalommal ugyanazon a 13 ponton történt (1. ábra). Ezek a pontok egyenletesen fedik le a rendszert, és ugyanakkor követik a feltételezett szennyező források elhelyezkedését (például Zalaegerszeg előtt és után is elhelyeztünk egy-egy pontot, hogy láthassuk a város hatását).

Az analitikai módszerek részletes ismertetését és a mérési eredményeket — beleértve a vízben oldott nyomelemek koncentrációit, valamint az üledékben és a lebegőanyaghoz kapcsolódó koncentrációkat — korábban publikált anyagunkban tettük közzé (NAGY et al. 2006).

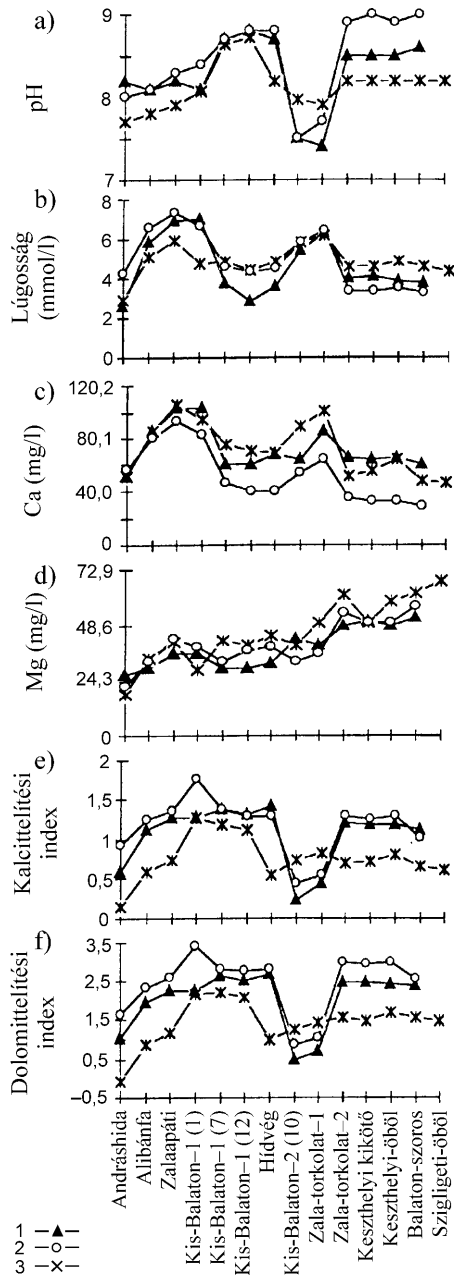
Eredmények

A víz állapotának paramétereit, főelemtartalom a vízben és az üledékben

Víz

A pH, lúgosság és a Ca-tartalom mért értékeiben erős tér- és időbeli változás figyelhető meg (2. ábra). Az eredmények összességükben karbonátos rendszerre jellemzőek. A KB1 tározóban mért magasabb (=9) pH- és alacsonyabb (=3,2 mM/l) lúgosságérték a májusban és szeptemberben tapasztalt intenzív fitoplankton-aktivitás eredménye. Ezzel szemben ugyanebben az időszakban a (növényzettel fedett) KB2 tározóban semlegeshez közelálló pH (7,5) és magas lúgosság (5,4–5,8 mM/l) volt megfigyelhető. Ilyen értéket mértünk a Zala torkolatában is.

A víz általában túltelített volt kalcitra és dolomitra, kivéve talán a KB2 tározó és a Zala-torkolat-1 mintavételi pontot (2. ábra). Az oldott Ca koncentrációja azt mutatja, hogy Ca-



2. ábra. Főelemek oldott koncentrációja és a víz-minták főbb fizikai kémiai paraméterei

a) pH, b) Lúgosság, c) Ca, d) Mg, e) Kalcitlétési index; f) Dolomittelítési index. Mintavétel ideje: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február. A vízszintes tengely feliratai és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma

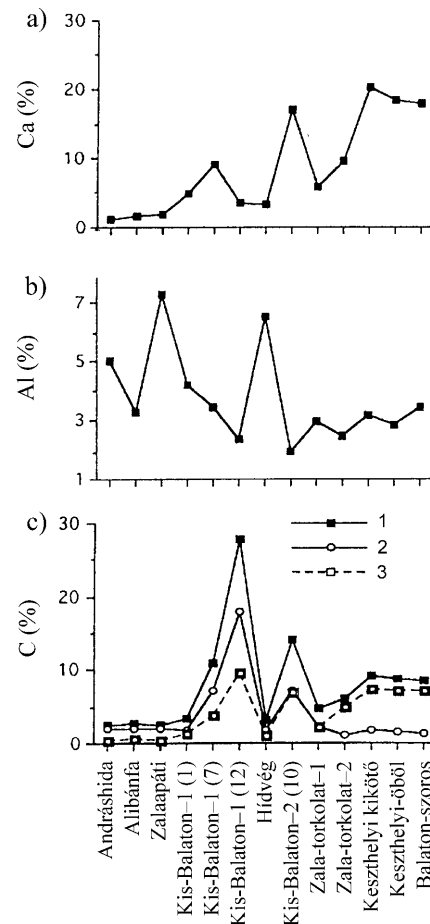
Figure 2. Variation of major element concentration and main physicochemical parameters in waters

a) pH, b) Alkalinity, c) Dissolved Ca, d) Dissolved Mn, e) Saturation index of calcite, f) Saturation index of dolomite. Date of sampling: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

kiválás csak a KB1 tározóban és a Balatonban volt. Ez a kiválás valószínűleg biológiai úton történt, mivel a Ca-koncentráció kisebb volt szeptemberben, mint februárban. Az oldott Mg-koncentrációk nem jeleznek egyértelműen dolomitkiválást, bár a Balaton üledéke tartalmaz dolomitot. Az oldott Ca koncentrációja megnő a KB2 tározó és a Zala-torkolat mintavételi pontokban, jelezve, hogy az oldott Ca forrása nagy valószínűséggel a KB2 tározó.

Üledék

A főelemek koncentrációinak változását a 3. ábra mutatja. A Keszthelyi-öböl és a KB1 tározó mederfelszínének üledékei Ca-ban gazdagok, ami a kémiai és biológiai (fitoplankton-) tevékenységgel összefüggő kiválás közös eredménye. Magas Ca-tartalom figyelhető meg a KB2 tározó üledékében is, ami viszont a frissen elárasztott terület talajában lévő magas karbonáttartalomnak tulajdonítható. A



3. ábra. Főelemek koncentrációjának változása az üledékben

a) Ca; b) Al; c) Szén: 1 – összes szén, 2 – lebegőanyaghoz kötött szerves szén 3 – szervesetlen szén. A vízszintes tengely feliratai és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma

Figure 3. Variation of major element concentration in the sediments

a) Ca; b) Al; c) Carbon: 1 – total carbon, 2 – particulate organic carbon (POC), 3 – inorganic carbon. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

KB2 tározó és a Zala torkolati szakaszának üledéke Ca-forrásként szolgál a felette elterülő víztestnek. Ezt az alsó üledékrétegek Ca-tartalmának részleges kioldódása és felfelé történő diffúziója eredményezheti. Ez a kioldódási folyamat mehet végbe az üledékben található szerves anyag oxidációja során (WOLLAST, VANDERBORGH 1994).

Az összes szén koncentrációja a KB1, KB2 tározók és a Balaton üledékében 28%, 14% és 10%, a sorrendnek megfelelően (3. ábra). A mérési eredmények alapján ennek nagy része szerves eredetű. A szervesszén-tartalom alacsony a Zalában és a Balatonban (1,09 és 2,9% között), 17,9 és 7,1%-ot ér el a KB1 és a KB2 tározók területén.

Magas Al-tartalmat mértünk a Zalában és a balatonhídvégi mintavételi pontnál (az ábrákon és ábraaláírásokban ez a mintavételi hely Hídvég néven szerepel). Eszerint a folyó szállította lebegőanyaghoz kapcsolódó Al koncentrációjának eloszlásán a KB1 és a Balaton autochton karbonátos üledékeinek felhígító hatása látszik.

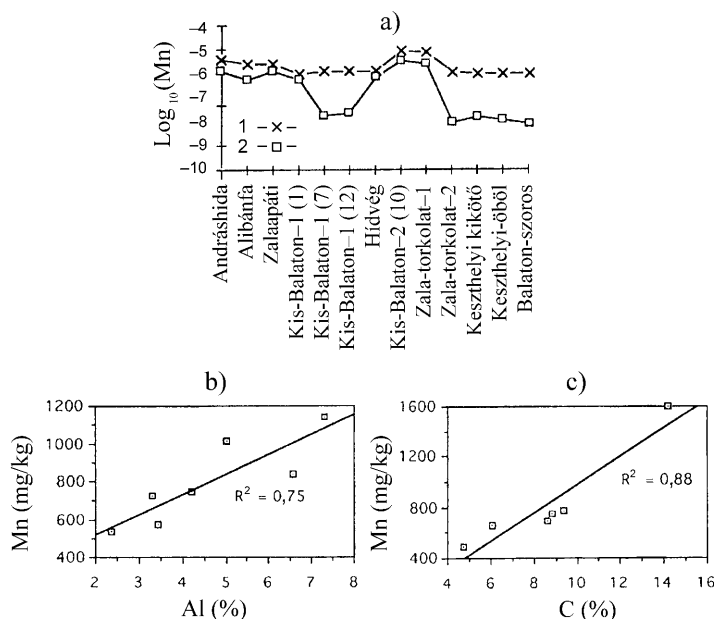
Nyomelemek a vízben, a lebegőanyagban és az üledékben

Redox viszonyokra nem érzékeny nyomelemek

Mangán. Magasabb oldott koncentrációkat kaptunk a Zalában, a Kis-Balatonban és a Zala-torkolatnál. Mivel a

Mn(IV) oldékonysága kisebb, a magas Mn-koncentráció Mn(II)-forma jelenlétét jelzi. Februárban a víz alultelített volt rodokrozitra, de mint az látható a mért és számított koncentrációk közötti jó egyezésen (4. ábra, a), májusban és szeptemberben Mn vált ki $MnCO_3$ formájában. A KB1 tározóban és a Balatonban, ahol a Mn-koncentráció alacsony volt, az oldott Mn valószínűleg Mn(IV)-kolloid formában létezik.

Az Eh-pH-diagramon (STUMM, MORGAN 1981), ahol az oldott Mn-koncentráció, pH-érték és a lehetséges $MnCO_3$ -képződés követhető, egy-egy Eh-tartomány (inkább, mint egy-egy adott Eh-érték) rendelhető a rendszer különböző szakaszaival. Ahol az oldott vas (Fe)-koncentrációk rendelkezésre állnak (NAGY et al. 2006), ott ezeket használtuk az Eh-pH-tartományok kijelöléséhez. A Fe a kimutatási határ alatt maradt a folyón szeptemberben, valamint a torkolatnál májusban és szeptemberben. Zalaapátinál anoxikus állapot figyelhető meg szeptemberben ($-0,48\text{ V} < Eh < -0,14\text{ V}$), amely a Zalaegerszegről érkező befolyások eredménye lehet. Februárban és májusban az Eh becslést értéke 0 és 0,46 V, illetve 0 és 0,40 V közé esett. A KB2 tározóban és a Zala torkolatnál az Eh értéke 0 és 0,5 V között volt februárban, de anoxia uralkodhatott ezeken a mintavételi pontokon a másik két mintavételi periódus alatt, májusban $-0,44\text{ V}$ és $-0,04\text{ V}$ közötti, valamint szeptemberben $-0,42\text{ V}$ és $-0,10\text{ V}$ közötti Eh-val.



4. ábra. Mért és számított Mn-koncentrációk a vízben és a lebegő anyagban

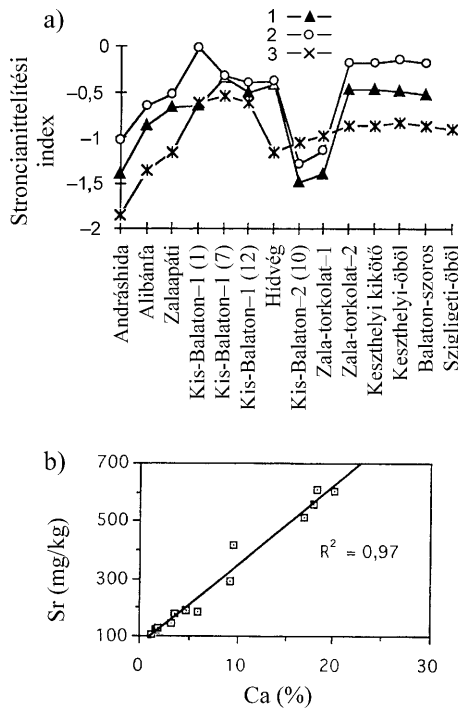
a) Mn-koncentrációk: 1 – számított, 2 – mért (a vízszintes tengely felirataí és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma); b) lebegőanyaghoz kötött Mn és Al a rendszer első részében: Andrásidától Hídvégig; c) lebegőanyaghoz kötött Mn és összes szén a rendszer második felében: Kis-Balaton-2 (10) ponttól a Balaton-szorosig

Figure 4. Measured and calculated Mn concentration in the water and in the particulate suspended particulate matter

a) Mn concentration: 1 – calculated dissolved Mn concentration 2 – measured dissolved Mn concentration (the numbers in brackets are the numbers of the sampling point); b) correlation between particulate Mn concentration and Al in the first part of the system (from point Andrásida to point Hídvég); c) correlation between particulate Mn concentration and total C in the second part of the system (from point 10 in Lake KB2 to the strait in Lake Balaton)

A Mn-koncentráció változása az üledékben elsősorban az üledék agyagásvány-tartalmával függ össze Balatonhídvégig, ahogy ezt a Mn–Al-koncentrációk korrelációja (4. ábra, b) tanúsítja. A Balatonban az agyagos frakció aránya kicsi, itt a Mn az összes szénnel mutat jó korrelációt (4. ábra, c). Feltételezhető, hogy a folyó által szállított Mn, ahelyett hogy oxihidroxidként válna ki a KB1 tározóban, kalcitba épül be. Valóban a Mn, amely igazi szilárd oldatot képez a kalcittal (WARTEL et al. 1991; MEECE, BENNINGER 1993), vélhetően helyettesíteni tudja a Ca-ot a kalcit felszínén. A KB2 tározóban a magas Mn-tartalmat, a Mn(II)-nak az üledékben felfelé történő diffúziója magyarázza. Ez a Mn bekerülhet a vízoszlopba, amikor a körülmények a Mn^{2+} stabilitásának kedveznek (május és szeptember), vagy kiválik (február), amint az az oldott koncentráció értékein látható.

Stroncium. Februárban a víz alultelített volt $SrCO_3$ vonatkozásában (5. ábra, a). Májusban és szeptemberben a telítési index magas volt, kivéve a Zalát, a KB2 tározót és a



5. ábra. Sr-koncentrációk a vízben és az üledékben
a) Stroncianittelítési index: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február (a vízszintes tengely feliratait és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma); b) az üledékben lévő Sr és Ca korrelációja

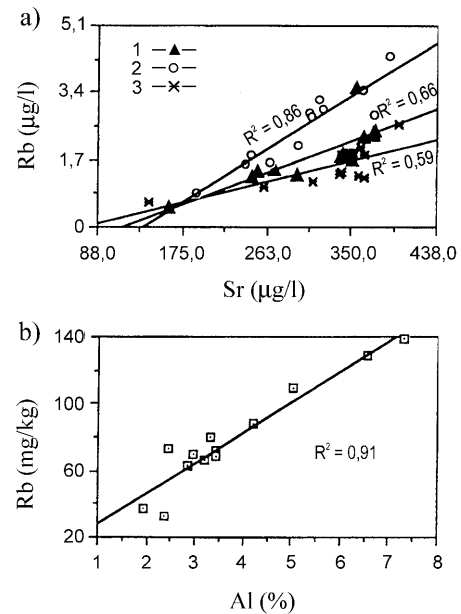
Figure 5. Sr concentration in the water and in the sediment
a) saturation indexes of Strontianite: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995 (the numbers in brackets are the numbers of the sampling point); b) correlation between Sr and Ca in the sediment

torkolati mintavételi pontot. Kiválás az oldott koncentrációk szerint májusban és szeptemberben lehet a KB1 tározóban és a Balatonban. A stroncium kiválása leginkább a kalcit kiválásához és a fitoplankton aktivitásához kötődik, ami

jelentős volt a KB1 tározóban, májusban és szeptemberben és a Balatonban szeptemberben. Ez a megközelítés LORENS (1981) laboratóriumi kísérleteivel is alátámasztható, amelyek erős kalcitkiválás esetében a Sr együttes kiválását mutatták ki kalcittal.

Ugyanezt a megfigyelést erősíti meg a Sr korrelációja a Ca-mal az üledékekben (5. ábra, b).

Rubídium. Habár a Rb és a Sr a szilárd üledékben más-más fázishoz kötődik, viselkedésük a vízoszlopban hasonlóságokat mutat, ahogy azt a két elem oldott koncentrációinak korrelációján láthatjuk (6. ábra, a) magas primer produkciós (erős biológiai aktivitás) időszakban. Ez vélhetőleg azonos kiválási folyamatot jelent mindkét elem



6. ábra. A Rb-koncentrációk és más elemek eloszlásának kapcsolata a vízben és az üledékben

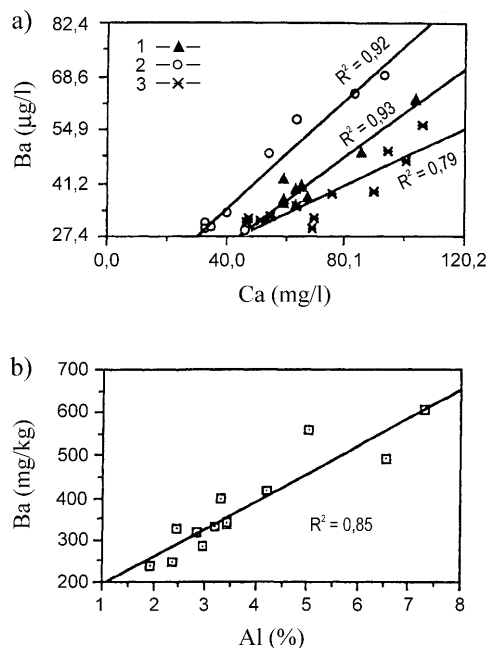
a) oldott Rb és oldott Sr koncentrációjának korrelációja: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) az üledékben lévő Rb és Al korrelációja

Figure 6. Relationship between the concentration of Rb and the distribution of other elements in the water and in the sediment

a) correlation between dissolved Rb and Sr concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) correlation between Rb and Al in the sediment

esetében (pl. beépülés azonos helyre a biogén kalcit rácsába). Az üledékekben a Rb és az Al korrelációja figyelhető meg (6. ábra, b). Ez mutatja az aluminoszilikátos fázishoz kötődést.

Bárium. A víz túltelített volt $BaSO_4$ -ra, ennek ellenére a Ba oldott koncentrációja alapján csak a KB1 tározóban és a Keszthelyi-öbölben észleltünk kiválást. Jó korrelációt kaptunk a Ca- és a Ba-tartalom között (7. ábra, a), különösen a magas primer produkció időszakában. Ez a két elem együttes kiválására enged következtetni. Az andráshidai minta alapján megállapítható, hogy a folyó felső szakaszán a Ba és a Ca viselkedését más folyamatok irányítják. Itt a Ca-karbonáthoz, a Ba-aluminoszilikáthoz kötődik.



7. ábra. A Ba-koncentrációk és más elemek eloszlásának kapcsolata a vízben és az üledékben

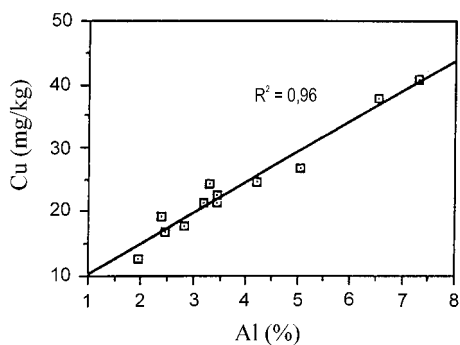
a) oldott Ba és oldott Ca koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) az üledékben lévő Ba és Al korrelációja

Figure 7. Relationship between the concentration of Ba and the distribution of other elements in the water and in the sediment

a) correlation between dissolved Ba and Ca concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) correlation between Ba and Al in the sediment

Az üledékekben a Ba koncentrációját az aluminoszilikátos frakció mennyisége határozza meg, mint az a Ba–Al-diagrammon (7. ábra, b) látható.

Réz. A víz rézkarbonátok tekintetében nem volt túltelített. A Cu szívesen kötődik szerves ligandumokhoz (COALE, BRULAND 1988; HANSON et al. 1988; XUE, SIGG 1993), és mivel ezek mennyiségét nem mértük, a Cu viselkedése nem magyarázható meg teljes mértékben. Néhány folyamat azonban felismerhető. A KB2 tározóban a növényi légzési tevékenység anoxiát hoz létre a meleg



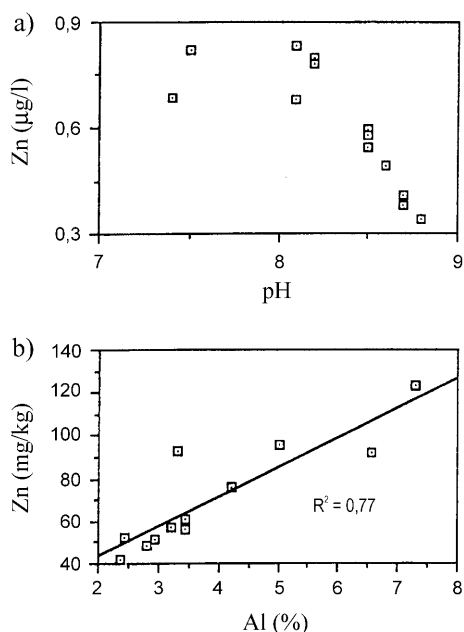
8. ábra. Az üledékben lévő Cu és Al korrelációja

Figure 8. Correlation between Cu and Al concentration in the sediment

időszakban. Ez CuS és Cu₂S kiválásához vezet, ami végső soron az oldott Cu koncentrációját csökkenti (BALLISTRIERI et al. 1992). A koncentráció általában alacsonyabb volt szeptemberben — a magas primer produkció idején — a KB1 tározóban és a Keszthelyi-öbölben. Ez jelenthet együttes kiválást a biogén kalcittal vagy általában Cu-beépülést a lesüllyedő fitoplanktonvázakba. Nyílt óceánokban ezt a folyamatot javasolta több szerző magyarázatként a Cu mélységbeni eloszlására (BOYLE et al. 1977; BRULAND 1980).

A felső üledékekben a Cu általában jól korrelál az Al-mal (8. ábra). Ez a korreláció jelzi a preferenciális kötődést az agyagásványokhoz a lerakódó üledékben.

Cink. Cinkről csak a májusi időszakból van használható adatsorunk. A víz alultelített volt ZnCO₃-ra, és kapcsolat fedezhető fel az oldott Zn koncentrációja és a pH között (9. ábra, a). Hasonló kapcsolatot írt le folyókban SCHILLER és BOYLE (1985), és ezt a pH csökkenése során a részecskékről leváló Zn viselkedésével magyarázta.



9. ábra. A pH hatása az oldott Zn koncentráció eloszlására, a Zn és az Al koncentrációjának kapcsolata az üledékben

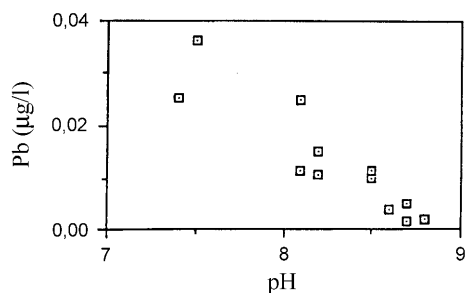
a) oldott Zn koncentrációk a víz pH-jának függvényében; b) az üledékben lévő Zn és Al korrelációja

Figure 9. The influence of the pH on the concentration of the dissolved Zn and the relationship between the concentration of Zn and Al in the sediment

a) correlation between dissolved Zn and pH in the water; b) correlation between Zn and Al in the sediment

Az üledékben a Zn koncentrációja függ az agyagos frakció mennyiségétől (9. ábra, b). Ennek egyedül a KB2 tározóban megfigyelt Zn/Al-maximum mond ellent, de mint a Mn esetében is, ez lehet a diagenézis vagy a nádhoz kapcsolódó szervesanyag-felhalmozás következménye.

Ólom. Az oldott koncentrációk a cinkéhez hasonlóan a pH-val korrelálnak (10. ábra), ez ebben az esetben is azt feltételezi, hogy az oldhatóságot adszorpciós-deszorpciós

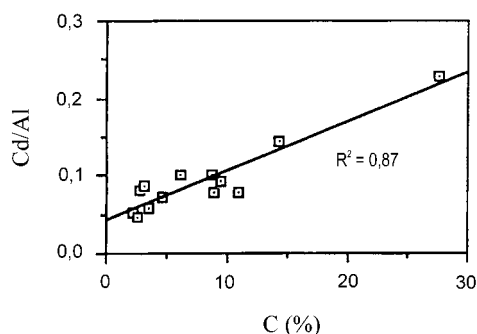


10. ábra. Az oldott Pb koncentrációja a víz pH-jának függvényében

Figure 10. Correlation between dissolved Pb concentration and pH in the water

folyamatok irányítják. A lebegőanyag Pb-tartalma nem mutat semmilyen jellemző korrelációt. Ez antropogén forrás létére enged következtetni.

Kadmium. A 11. ábrán lineáris összefüggést láthatunk a Cd/Al arány és az összes széntartalom között. Ez azt jelenti, hogy mind a szerves anyag, mind a karbonátfázis fontos csapdái a kadmiumnak az üledékben. KOZAR et al. (1992) és LORENS (1981) is leírták a Cd affinitását a kalcitfázishoz.



11. ábra. Az üledék Cd/Al aránya és az összes szén korrelációja

Figure 11. Correlation between Cd/Al ratio and C in the sediment

Másrésről laboratóriumi kísérletek kimutatták a Rhône folyó vizében a Cd szorpcióját a lebegőanyagban, amikor annak szervesszén-tartalma megnőtt (GARNIER et al. 1991; ELBAZ-POULICHET et al. 1996). Csakúgy, mint a Mn esetében, a kapcsolatot a Cd és az összes széntartalom

között a kiváló kalcitba épülő szervesetlen Cd (a Cd valódi szilárd oldatot képez a kalcittal) és a szerves anyaghoz kötődő Cd együttesen teremti meg. Ez magyarázhatja, hogy miért volt kisebb az oldott Cd-koncentráció szeptemberben, a legnagyobb primer produktions időszakban, a tározókban és a tóban, mint februárban és májusban. Szeptemberben a Cd visszatartása figyelhető meg a KB2 tározóban. Mivel a Cd szívesen kötődik szulfidokhoz (STUMM, MORGAN 1981), ez a visszatartás oldhatatlan szulfidok keletkezésével magyarázható.

Összegzés. Az antropogén eredetű nyomelemek oldott koncentrációja a Balatonban lényegesen kisebb, vagy összemérhető a nyílt óceánokban mért értékekkel (BOYLE, HUESTED 1983; SCHAULE, PATTERSON 1983). Az üledékben mért koncentrációk (NAGY et al. 2006, a Cd kivételével) azonosak azokkal, amiket SALÁNKI et al. (1992) és MÜLLER (1981) mértek, s aminek alapján a Balatont csak enyhén szennyezettnek minősítették nyomelemek szempontjából.

A legtöbb koncentrációváltozás a részecskefázisban, kivéve a réz és az ólomé, összefüggésbe hozható a főelemek változásával, így természetes folyamatnak tekinthető. A Cu esetében nem találtuk meg a Zala-torkolat–2 pontban mért magas koncentrációk forrását. Az üledék ólomtartalma szintén nem magyarázható természetes folyamatokkal. Magyarázat lehet viszont a bevezetett szennyvízben lévő, illetve az üzemanyagokhoz használt ólomadalékból származó, a levegőből leülepedő ólom.

A probléma megvilágítására a csapadék eredetű (F1), illetve a folyó által beszállított (F2) antropogén nyomelemek (Zn, Cu, Cd és Pb) mérlegét becsültük a Keszthelyi-öbölben (2. táblázat). Ha feltesszük, hogy a víz cseréje a Keszthelyi-öböl és a tó többi része között meglehetősen behatárolt, kiszámíthatjuk az oldott koncentrációk éves növekedését. Mivel nagyarányú növekedést nem tapasztaltunk, arra a következtetésre jutottunk, hogy a csapadézási folyamatok nagyon hatékonyak. Ez egyben magyarázza a Balatonban mért igen kis oldott koncentrációkat. Az üledékképződés nagy sebessége — ami a bőséges tápanyagbevitelből adódó magas primer produktio eredménye — és a kis mélység okozta állandó keveredés, nem engedi meg magas fémkoncentrációk kialakulását az üledékben.

Redoxviszonyokra érzékeny nyomelemek

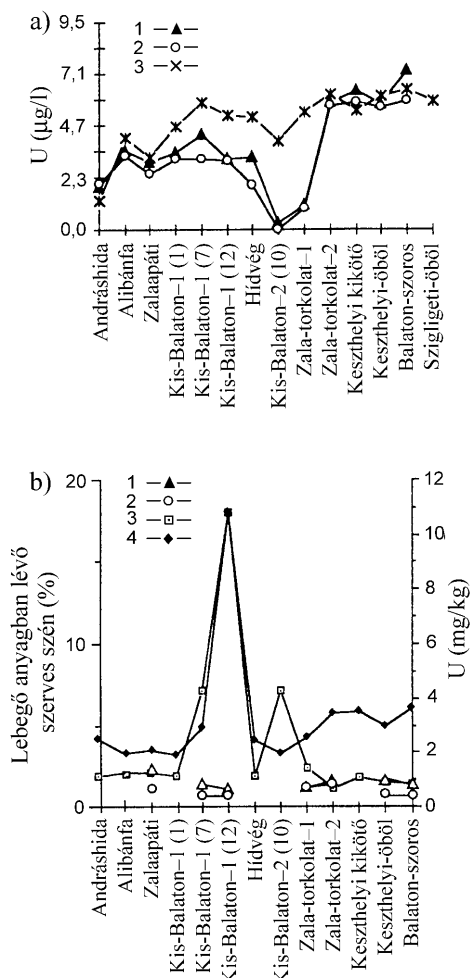
Urán. Természetes vizekben az urán két oxidációs állapotban létezhet. Az U(VI) általában komplexet képez a CO_3^{2-} -gyökkel, és oldékony, míg az U(IV) oldhatatlan.

2. táblázat. Antropogén nyomelemek mérlege a Keszthelyi-öbölben

Table 2. Balance of anthropogenic trace elements in the Keszthely Bay

Elem	Koncentráció a csapadékban (ppb)	F1 (kg/km ² /év)	F2 (kg/km ² /év)	F1/(F1+F2) (%)	Teljes beérkező mennyiség (kg/év)	Az oldott koncentráció éves növekedése (mM/l/év)
Zn	2,93	1,61	3,95	29	211	9,2
Cu	0,46	0,25	1,06	19	50	9,8
Cd	0,049	0,027	0,017	61	1,67	0,095
Pb	2,17	1,19	0,13	90	50	0,042

Februárban az U-koncentráció nem mutat erős térbeli változást (12. ábra). Az urán feltehetőleg uranyl-karbonát-komplex formájában fordult elő az egész rendszerben. Ezzel ellentétben az oldott U-tartalom erősen változik a mintavételi pontok között májusban és szeptemberben, és drasztikusan lecsökken a KB2 tározóban, ahol anoxia uralkodott, és a Zala-torkolatban. Ez a viselkedés az U(IV)-képződés következménye. Az U redukciójának kinetikus energiája általában alacsony (VAN DER WEIJDEN et al. 1990),



12. ábra. U-koncentrációk a vízben, a lebegő anyagban és az üledékben

a) oldott urán koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) urán-koncentrációk a szilárd fázisban: 1 – a lebegőanyag uránkoncentrációja májusban, 2 – a lebegőanyag uránkoncentrációja szeptemberben, 3 – a lebegőanyagban lévő szerves szén, 4 – az üledékben lévő urán. A vízszintes tengelyek feliratai és a zárójelben szereplő számok a mintavételi pontok helye és száma

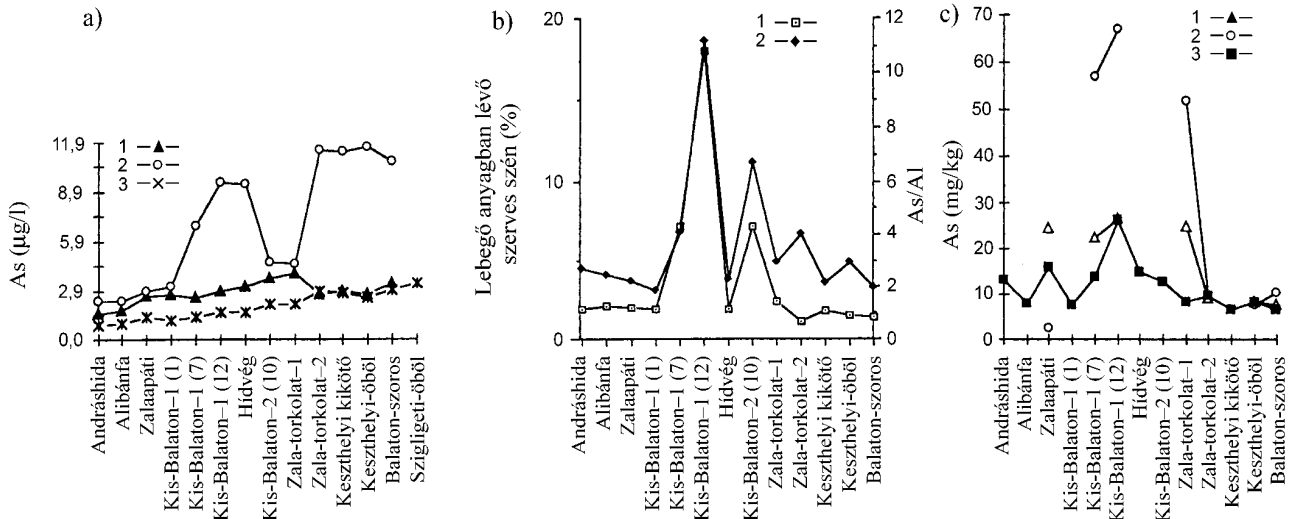
Figure 12. U concentration in the water, in the suspended particulate matter and in the sediment a) dissolved Uranium concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) U concentration in solid phase: 1 – U concentration in suspended particulate matter, in May 1994, 2 – U concentration in suspended particulate matter, in September 1994, 3 – particulate organic carbon in the suspended particulate matter, 4 – U in the sediment. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

ezért ez a folyamat mikrobiológiai katalizálás segítségével megy végbe (LOVLEY et al. 1991). Az U csapdázódása nem volt kimutatható a tározó üledékében (12. ábra), az elárasztást követő átmeneti állapotoknak köszönhetően. Májusban csakúgy, mint februárban, di- vagy trikarbonát-komplex formájában fordult elő urán a KB1 tározóban és a Keszthelyi-öbölben. Az U észrevehetően feldúsult a KB1 tározó szerves anyagban gazdag üledékében. Az urán csapdázódhat oxigéntől elzárt üledékben, oxigéndús vízszlop alatt. Ez történhet a KB1 tározóban a melegebb időszakban. ANDERSON et al. (1989) és KLINKHAMMER, PALMER (1991) szerint az urán a tengervízből az üledék felszínén át diffúzióval távozik, miközben redukálódik. Esetünkben, a lebegőanyagban mindig alacsony volt az U-koncentráció az üledékhez képest. Ez megerősíti, hogy az U csapdázódása elsősorban az üledékben ment végbe, és nem a vízszlopban. A KB1 tározóban februárban nem volt megfigyelhető az U felhalmozódása, talán mert az üledék nem volt elég anoxikus, és a hideg nem kedvezett a biológiai aktivitásnak, így az U redukciójának. Szeptemberben az U-redukció nyomon követhető volt a Zalaapáti mintavételi ponton, ahol mérsékelt anoxia uralkodott. A víz rövid tartózkodási ideje miatt mégsem valószínű, hogy a koncentrációban jelentős csökkenés lenne a folyón.

Arzén és antimon. Vízben az As két stabil oxidációs állapotban létezhet: III-as és V-ös. Az As(III) főleg H_3AsO_3 alakban, az As(V) pedig $H_2AsO_4^+$ vagy $HA_2O_4^{2-}$ alakban fordul elő. As(V) oxikus, míg As(III) anoxikus környezetben létezik. Számos tanulmány kimutatta, hogy az As-fajták ritkán vannak termodinamikai egyensúlyban (SEYLER, MARTIN 1989; AURILLO et al. 1994). ANDREA (1979) és AURILLO et al. (1994) szerint szerves alakok is előfordulnak monometil- és dimetil-arzenátként. Az As-speciáció változása legtöbbször algavirágzás idején következik be (a fitoplankton redukálja vagy metilálja az As-t). Bakteriális tevékenység is előállíthat szerves As-vegyületeket. A redukció és metiláció az arzén mobilitását növeli, mert a keletkezett As(III), illetve monometil- és dimetil-arzenát kevésbé hajlamosak adszorpcióra (AURILLO et al. 1994). A mono- és dimetil-arzenátok csupán 1-2%-át adják az összes arzéntartalomnak. Az arzénat az agyagásványokhoz és a vashidroxidokhoz egyaránt kötődik.

Szeptemberben a KB1 tározóban és a Keszthelyi-öbölben az üledék tisztán táplálta a vízszlopot arzénal (13. ábra). Ez a jelentős mikrobiológiai aktivitással függ össze, amely As(III) és metilek előállításával növelte az As oldhatóságát. A KB2 tározóban a stabil alak az As(III). Csapdázódás itt csak As és FeS együttes kiválásával magyarázható. E nélkül a folyamat nélkül az alacsony Eh és pH csak az As oldhatóságát növeli.

Az antimon szintén két — Sb(III) és Sb(V) — alakban fordul elő természetes vizekben. Ugyanúgy nem állapítható meg termodinamikai egyensúly a különböző oxidációs állapotú részei között (VAN DER WEIJDEN et al. 1990). Nem csoda, hogy a két hasonló kémiai tulajdonságú elem hasonló eloszlást mutatott a rendszerben (14. ábra), amit hasonló folyamatok magyaráznak.



13. ábra. As koncentrációk a vízben, a lebegő anyagban és az üledékben

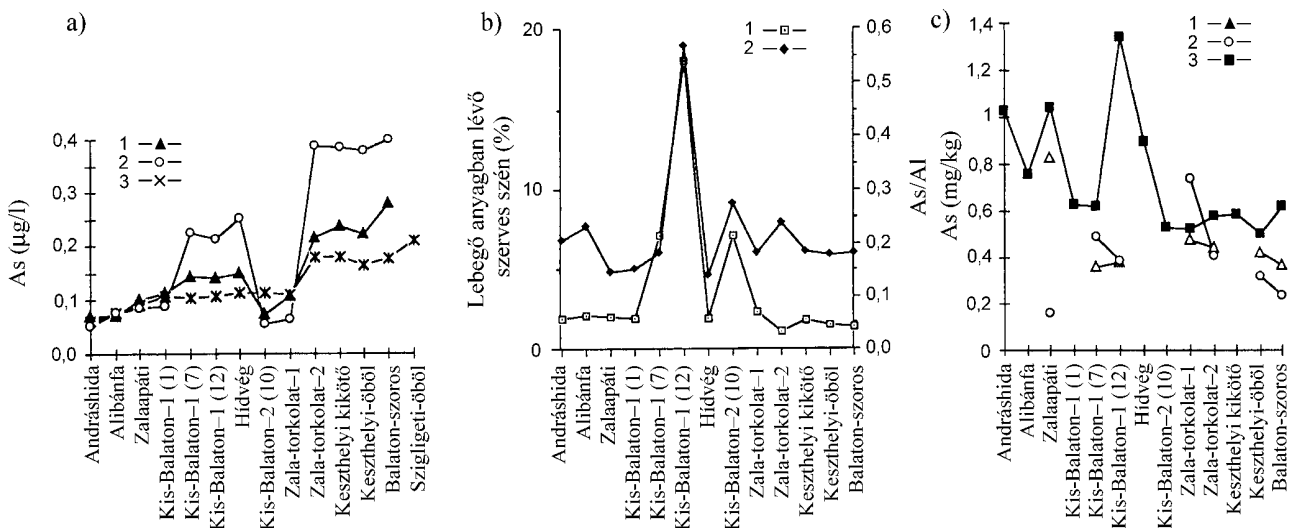
a) oldott As koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) As-koncentrációk kapcsolata más elemekkel a szilárd fázisban: 1 – a lebegőanyagban lévő szerves szén 2 – az üledékben lévő As koncentráció, az Al-ra normalva; c) As-koncentrációk a szilárd fázisban: 1 – As-koncentráció a lebegő anyagban 1994 májusában, 2 – As-koncentráció a lebegő anyagban 1994 szeptemberében, 3 – As-koncentráció az üledékekben. A vízszintes tengelyek felirata és a zárójelben szereplő számok a mintavételi pontok helye és száma

Figure 13. As concentration in the water, in the suspended particulate matter and in the sediment

a) dissolved Arsenic concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) The coupling of the concentration of As to other elements in the solid phase: 1 – particulate organic carbon in the sediment, 2 – As concentration have been normalized to Al; c) As concentration in the solid phase: 1 – As concentration in the suspended particulate matter, May 1994, 2 – As concentration in the suspended particulate matter, in September 1994, 3 – As concentration in the sediments. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

Al-ra történt normálás után (hogya a koncentrációk függetlenek legyenek az alumínoszilikátok mennyiségi változásától) a két elem koncentrációja a többi értékhez viszonyítva kiugróan magas marad a KB1 tározó szerves anyag-

ban gazdag üledékében. Ez az As és az Sb körforgásának köszönhető. A redukált vagy metilált formák az üledékből a vízbe migrálnak. Az itt uralkodó fizikai kémiai viszonyoktól függően vagy újra csapódóznak, vagy a vízben marad-



14. ábra. Sb-koncentrációk a vízben, a lebegő anyagban és az üledékben

a) oldott Sb koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) Sb koncentrációk kapcsolata más elemekkel a szilárd fázisban: 1 – lebegőanyagban lévő szerves szén, 2 – Sb-koncentráció az üledékben, az Al-ra normalva; c) As-koncentrációk a szilárd fázisban: 1 – Sb-koncentráció a lebegő anyagban 1994 májusában, 2 – Sb-koncentráció a lebegő anyagban 1994 szeptemberében, 3 – Sb-koncentráció az üledékben. A vízszintes tengelyek felirata és a zárójelben szereplő számok a mintavételi pontok helye és száma

Figure 14. Sb concentration in water, in the suspended particulate matter and in the sediment

a) dissolved Sb concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) relationship between the concentration of Sb and other elements in the solid phase: 1 – particulate organic carbon in the suspended particulate matter, 2 – Sb in the sediment (Sb concentration have been normalized to Al); c) As concentration in the solid phase, 1 – Sb concentration in the suspended particulate matter, May 1994, 2 – Sb concentration in the suspended particulate matter, September 1994, 3 – Sb concentration in the sediment. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

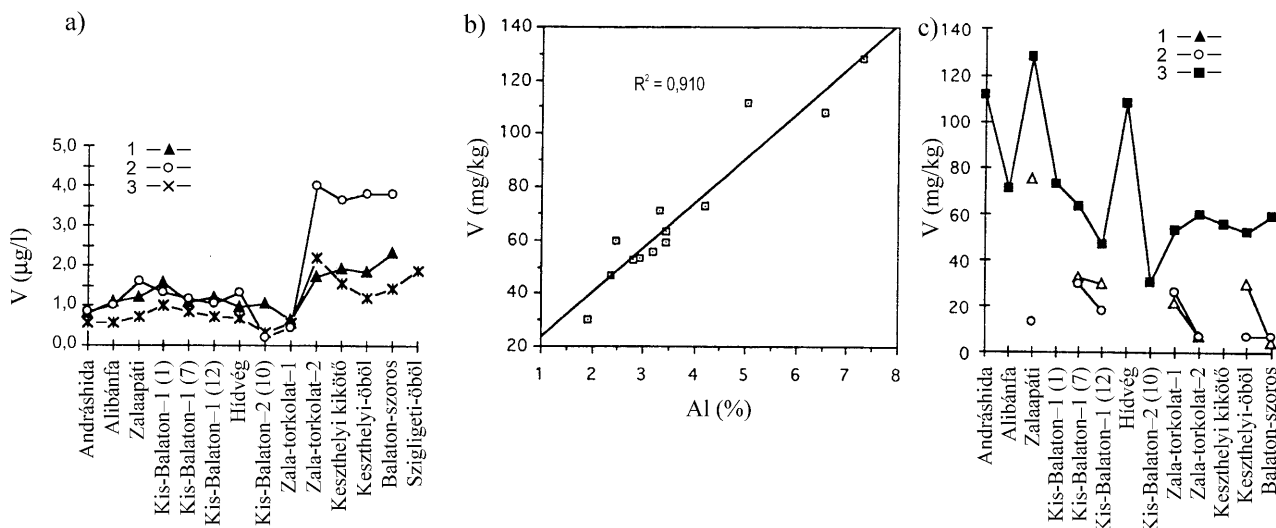
nak. Nagy primer produkció idején az As koncentrációja magasabb a lebegőanyagban, mint az üledékben a KB1 tározóban, a Keszthelyi-öbölben és a Zala-torkolat-2 pontban (13. ábra, c). Ez azt jelzi, hogy az As egy része, mely az üledékből a vízbe kerül, sikeresen befogódik a lebegő részecskéken, melyek nagy része ebben az időszakban algából áll. Az antimonnál nem látható ez a folyamat (14. ábra).

Vanádium és molibdén. A vanádium (V) két oxidációs formában létezik a vízben: V(IV) és V(V). A rendszerben található Eh- és pH-értékek tartományában $H_2VO_4^-$, HVO_4^{2-} , $V(OH)_3$ és VO^{2+} fordul elő. Az oldott V-koncentráció magasabb volt a Keszthelyi-öbölben, mint a rendszer többi részében (15. ábra, a). Májusban és szeptemberben a V csapdázódott a KB2 tározóban és a torkolatnál. Szeptemberben az oldott vanádium koncentrációja nagyobb volt a Keszthelyi-öbölben, mint februárban és májusban. A Zalában, főleg Zalaapátinál, a V erősen csapdázódott az agyagásványokban gazdag üledékben, ahogy azt a 15. ábra b részén láthatjuk. A folyó nem szállít jelentős mennyiségű vanádiumot. Kis növekedés mégis felfedezhető a KB1 tározóban, valószínűleg a VO^{2+} és HVO_4^{2-} átmenet miatt, mivel az üledék szervesanyag-tartalma nagy. A kelát képződése kiterjesztheti a VO^{2+} stabilitási területét Eh = +0,4 V-ig. A V sikeres csapdázódását mutatja, hogy a lebegőanyagban lényegesen kevesebb V volt, mint az üledékben. A Balatonban magasabb oldott koncentrációt mértünk, mint a KB1 tározóban. Ezt a párolgás miatti besűrűsödés vagy egy, a Zalától különböző forrás okozhatja. A szeptemberi növekedést magyarázhatjuk a Keszthelyi-öbölben azzal, hogy a vanádát affinitása a

részecskékhöz kötődésre a pH-növekedés hatására lecsökkent (WEHRLI, STUMM 1989). A vanádium erős kiválást mutatott a KB2 tározóban, a májusi és szeptemberi anoxia idején.

A molibdén (Mo) ugyanazzal a két stabil oxidációs állapottal rendelkezik, mint a V — Mo(IV) és Mo(V). A leggyakoribb formája természetes vizekben a MoO_4^{2-} . A rendszerben a Mo eloszlása (16. ábra) nagyon hasonlított a vanádiuméhoz (15. ábra). Az oldott koncentráció alacsony volt a folyóban és a KB1 tározóban, magasabb a Keszthelyi-öbölben. Szeptemberben februárhoz és májushoz képest enyhe emelkedést mértünk a KB1-ben és a Keszthelyi-öbölben. Májusban és szeptemberben az oldott koncentráció a kimutathatósági határ alá süllyedt a KB2 tározóban és a torkolatnál. A V-hoz hasonlóan a Zala nem szállít jelentős mennyiségű Mo-t. A Mo sikeresen csapdázódik a szerves anyagban gazdag üledékben. A Mo is csapdázódik a KB1 tározó üledékében, és kisebb mennyiségben található a lebegőanyagban. Továbbá a Keszthelyi-öbölben mért magasabb koncentráció éppúgy nem magyarázható kielégítően, de az oka ugyanaz a folyamat lehet. Szeptemberben magasabb Mo-tartalom volt megfigyelhető a lebegőanyagban, mint a Balaton üledékében. Ez azt jelenti, hogy nagyobb mennyiségű Mo kötődött a lebegő részecskékhöz, melyek nagy hányadban algából álltak. A Mo megkötése a KB2 tározóban az ott uralkodó redukzív állapottal van összefüggésben. H_2S jelenlétében MoS_2 képződése is elképzelhető.

A szeptemberi mérésekben jelentkező magasabb V-, Sb-, As-, Mo- és U-koncentráció magyarázata további kutatásokat igényel.

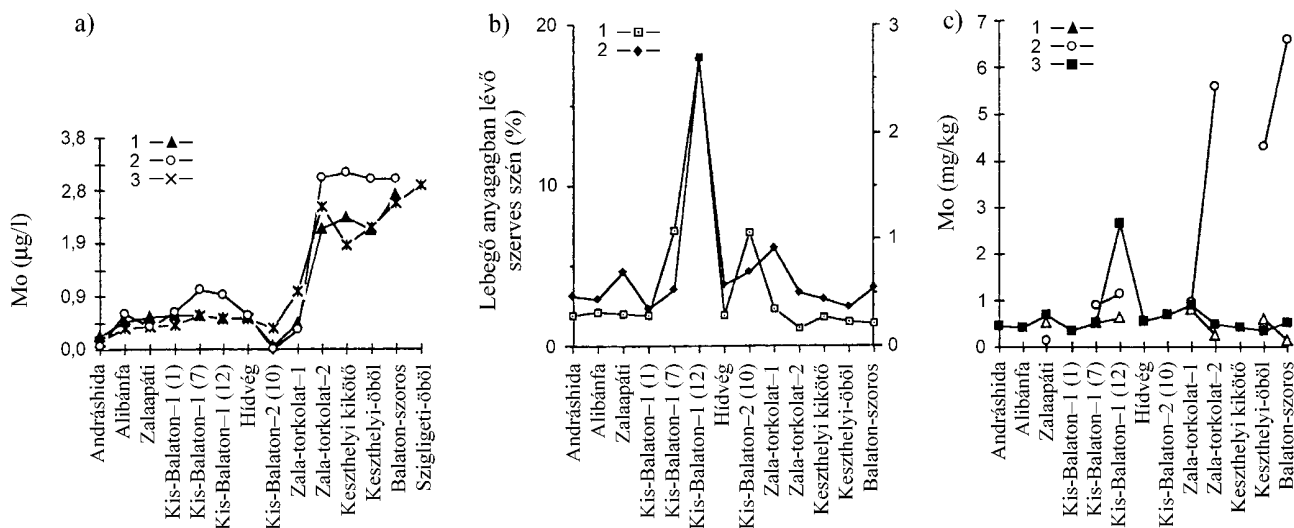


15. ábra. V-koncentrációk a vízben, a lebegő anyagban és az üledékben

a) oldott V koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február (a vízszintes tengely feliratait és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma); b) V- és Al-koncentrációk korrelációja az üledékben; c) As koncentrációk a szilárd fázisban: 1 – V-koncentrációk a lebegőanyagban 1994 májusában, 2 – V-koncentrációk a lebegőanyagban 1994 szeptemberében, 3 – V-koncentráció az üledékben (a vízszintes tengely feliratait és a zárójelben szereplő szám a mintavételi pontok helye, száma)

Figure 15. V concentration in the water, in the suspended particulate matter and in the sediment

a) dissolved V concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995 (the numbers in brackets are the numbers of the sampling point); b) Correlation of V and Al in the sediment; c) V concentration in the solid phase: 1 – V concentration in suspended particulate matter, May 1994, 2 – V concentration in the suspended particulate matter, September 1994, 3 – V concentration in the sediments (the numbers in brackets are the numbers of the sampling point)



16. ábra. Mo-koncentrációk a vízben, a lebegő anyagban és az üledékben

a) oldott Mo koncentrációk: 1 – 1994. május, 2 – 1994. szeptember, 3 – 1995. február; b) Mo-koncentrációk kapcsolata más elemekkel a szilárd fázisban: 1 – lebegőanyagban lévő szerves szén, 2 – Mo-koncentráció az üledékben; c) Mo-koncentrációk a szilárd fázisban: 1 – Mo-koncentráció a lebegőanyagban 1994 májusában, 2 – Mo-koncentráció a lebegőanyagban 1994 szeptemberében, 3 – Mo-koncentráció az üledékben. A vízszintes tengelyek feliratait és a zárójelben szereplő számok a mintavételi pontok helye és száma

Figure 16. Mo concentration in the water, in the suspended particulate matter and in the sediment

a) dissolved Mo concentration: 1 – May 1994, 2 – September 1994, 3 – February 1995; b) correlation between the Mo and other elements in the solid phase: 1 – particulate organic carbon in the suspended particulate matter, 2 – Mo concentration in the sediments; c) Mo concentration in the solid phase: 1 – Mo concentration in the suspended particulate matter in May 1994, 2 – Mo concentration in the suspended particulate matter in September 1994, 3 – Mo concentration in the sediment. The numbers in brackets are the numbers of the sampling point

Osszegzés. Mérési eredményeink alapján megvizsgáltuk, hogy a Zala–Kis-Balaton–Balaton vízrendszer mennyire „szennyezett” nyomelemekkel, különösen fémekkel. Összevetve a földkéreg átlagos koncentrációit és a Balaton üledékében, valamint a puhatestűek vázában korábban mért értékeket (MÜLLER 1981, SALÁNKI et al. 1982, V.-BALOGH 1985, V.-BALOGH, SALÁNKI 1987, V.-BALOGH 1988), arra a következtetésre juthatunk, hogy a tó fémekkel szennyezett.

Kutatásaink során, mely közvetlen a tó víztestében mért oldott fémek koncentrációinak meghatározására irá-

nyult, az előzőtől eltérő következtetésre jutottunk. Eredményeinket összehasonlítva a világ eltérő jellegű vízrendszerei kapcsán, más szerzők által leírtakkal (3. táblázat), azt vesszük észre, hogy azok nagyságrendileg megegyeznek az emberi tevékenységtől távolabb eső vízrendszerek koncentrációival (pl. az Amazonas-medence, vagy több kínai folyó). Ez különösen szembetűnő olyan fémeknél, amelyek emberi tevékenységből származnak (pl. Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, V). Az arzén és kisebb mértékben az antimon kivételt képez ez alól, mivel ezek a Balatonban össze-

3. táblázat. Elemkoncentrációk a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl rendszerben és összehasonlításképpen néhány természetes felszíni vízrendszerben (µg/l)

Table 3. Element concentration in the “Zala – Kis-Balaton – Keszthely Bay” system and for comparison concentration of different surface waters (µg/l)

Antimon (Sb)		
NAGY et al. 2006		
Zala-Kis-Balaton-Keszthelyi-öböl	május	0,085–0,338
	szeptember	0,062–0,487
	február	0,075–0,256
VAN DER WEIJDEN et al. 1990		
óceánátlag		átlag 0,146
Tyró-i- és Bannocki-medence		átlag 0,195
BORG 1983		
Dél-Svédország		átlag 0,140
Észak-Svédország		átlag 0,130
BYRD 1990		
Kwai		átlag 0,043
Sri Sakarin		átlag 0,080
Taiwan		átlag 0,035
Nag Dong		átlag 0,054
Geum		átlag 0,237

Ara (Japán)		átlag 0,184
Tama (Japán)		átlag 0,056
Connecticut		átlag 0,139
Delaware		átlag 0,167
Hudson		átlag 0,265
Potomac		átlag 0,419
Satilla		átlag 0,144
Arzén (As)		
NAGY et al. 2006		
Zala-Kis-Balaton-Keszthelyi-öböl	május	1,58–3,99
	szeptember	2,33–11,67
	február	1,01–3,44
SEYLER 1985		
Loire		1,46–2,95
Rajna		átlag 1,51
Dordogne		átlag 0,66
Garonne		átlag 1,36

Tage	átlag 3,80
Pavin Surf-tó	átlag 0,56
BYRD 1990	
Kwai	5,24–6,05
Sri Sakarin	7,79–9,37
Taiwan	0,28–1,02
Nag Dong	0,32–0,34
Geum	átlag 0,73
Ara (Japán)	1,03–1,77
Tama (Japán)	átlag 0,40
Connecticut	átlag 0,16
Delaware	átlag 0,06
Hudson	átlag 0,25
Potomac	átlag 0,12
Satilla	átlag 0,11
Medway (Kanada)	átlag 0,15

3. táblázat folytatása – Continuation Table 3

HUANG et al. 1988	
Huanghe	átlag 11,39
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag 0,19
Észak-Svédország	átlag 0,22
MANNIO et al. 1995	
Lappföld	átlag 0,88
<i>Bárium (Ba)</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 35,10-62,75 szeptember 29,06-68,67 február 29,78-55,94
VIOLLIER et al. 1995	
Pavin-tó, hypolimnion	0,96-1,24
Pavin-tó, epilimnion	3,71-115,50
FALKNER et al. 1991	
Bajkál-tó	9,23-10,59
<i>Cink (Zn)</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,41-0,91
SCHILLER, BOYLE 1985	
Missisipi	0,11-0,27 átlag 0,20
Jangce	átlag 1,18
Amazonas	átlag 1,57
Orinoco	átlag 1,24
Amazonas, Iquitos	átlag 0,08
Amazonas, torkolat	átlag 0,02
Negro	átlag 0,68
Tapajos	átlag 0,18
Xingu	átlag 0,25
Orinoco, Puerto Ordaz	átlag 0,13
Ohio:	
Wheeling	átlag 3,20
Greenup Dam	átlag 0,78
Warsaw	átlag 0,39
Cannelton Dam	átlag 0,61
Mound City	átlag 0,29
Cumberland, Barkley Dam	átlag 0,10
Tennessee, Kentucky Dam	átlag 0,12
Missisipi:	
Cape Girardeau	átlag 0,19
Baton Rouge	átlag 0,10
Krotz Springs	átlag 0,18
Keleti part (Észak-Amerika):	
Connecticut	átlag 0,92
Delaware	3,92-13,07
Potomac	átlag 0,54
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag 11,00
Észak-Svédország	átlag 7,00
FALKNER et al. 1991	
Bajkál-tó	0,20-0,56
MANNIO et al. 1995	
Lappföld	átlag 7,86
ZHANG et al. 1994	
Huanghe	0,07-0,33 átlag 0,23
MARTIN et al. 1994	
Velence, tél (lagúna)	0,47-3,88 átlag 2,03

Velence, tavasz (lagúna)	0,31-2,15 átlag 1,35
GUEIU et al. 1996	
Lena-Laptev-tenger (édesvíz)	átlag 0,08
Salánki et al. 1992	
Kis-Balaton	6,99-12,94
<i>Kadmium (Cd)</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,002-0,013 szeptember 0,000-0,006 február 0,004-0,019
ELBAZ-POULICHET 1988	
Loire	átlag 0,125
Gironde	átlag 0,059
Rajna	átlag 0,048
Huaghne	átlag 0,004
Changijang	átlag 0,003
GUAN 1989	
Rajna	átlag 0,033
Földközi-tenger	átlag 0,006
FALKNER et al. 1991	
Bajkál-tó	átlag 0,002
MANNIO et al. 1995	
Lappföld	átlag 0,020
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag 0,003
Észak-Svédország	átlag 0,003
SALÁNKI et al. 1992	
Kis-Balaton	0,030-0,060
ZHANG et al. 1994	
Huanghe	0,001-0,006 átlag 0,002
MARTIN et al. 1994	
Velence, tél (lagúna)	átlag 0,011
Velence, tavasz (lagúna)	átlag 0,009
GUEIU et al. 1996	
Lena-Laptev-tenger (édesvíz)	átlag 0,006
<i>Mangán (Mn), oldott</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,29-288,64 szeptember 0,32-175,09 február 0,21-53,13
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag 194,97
Észak-Svédország	átlag 41,97
MANNIO et al. 1995	
Finn tavak	átlag 22,96
SIGG et al. 1987	
Zürichi-tó	0,55-1922,83
SIGG et al. 1991	
Greifen-tó	5,49-192,28 átlag 125,26
VIOLLIER et al. 1995	
Pavin-tó	0,55-4,01
BALISTRERI et al. 1994	
Hall-tó, felszín	0,08-0,09 átlag 0,09
Hall-tó, anoxia	1,43-3,74 átlag 2,35
ZHANG et al. 1994	
Huanghe	0,55-2,20 átlag 1,79

TAPPIN et al. 1995	
Északi-tenger	0,05-18,90
<i>Mangán (Mn), lebegő anyag</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 30,36-190,58 szeptember 5,19-288,37
SIGG et al. 1987	
Zürichi-tó	9,06-5548,74
SIGG et al. 1991	
Greifen-tó	6,04-2091,65
MARTIN, MEYBECK 1976	
Huanghe	29,78-48,62 átlag 42,14
TAPPIN et al. 1995	
Északi-tenger	0,71-153,83
<i>Molibdén (Mo)</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,07-2,80 szeptember 0,02-3,20 február 0,14-2,96
SCHILLER, BOYLE 1987	
Missisipi	0,84-2,59 átlag 1,06
Jangce	átlag 1,06
Amazonas	átlag 0,14
Orinoco	átlag 0,12
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag <0,08
Észak-svédországi felszíni vizek	átlag <0,08
<i>Nikkel (Ni)</i>	
NAGY et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,41-1,06 szeptember 0,70-1,80 február 0,56-1,49
SCHILLER, BOYLE 1987	
Missisipi	1,25-1,54 átlag 1,35
Jangce	átlag 0,12
Amazonas	átlag 0,29
Orinoco	átlag 0,22
BORG 1983	
Dél-Svédország	átlag <0,99
Észak-Svédország	átlag <0,9
FALKNER et al. 1991	
Bajkál-tó	0,08-0,18
MANNIO et al. 1995	
Lappföld	átlag 0,25
SALÁNKI et al. 1992	
Kis-Balaton	0,70-1,30
MARTIN et al. 1994	
Velence (lagúna), tél	0,37-0,76 átlag 0,59
Velence (lagúna), tavasz	0,38-1,52 átlag 1,06
GASSAMA et al. 1994	
Aydat-tó	0,21-0,33 átlag 0,25
<i>Ólom (Pb)</i>	
Nagy et al. 2006	
Zala-Kis-Balaton- Keszthelyi-öböl	május 0,002-0,278 átlag 0,184

3. táblázat folytatása – Continuation Table 3

ELBAZ-POULICHET 1988		
Loire	átlag 0,184	
Gironde	0,095–0,151	
Rajna	átlag 0,089	
Huanghe	átlag 0,037	
Changijang	átlag 0,056	
Torkolati előtér:		
Loire	átlag 0,048	
Gironde	átlag 0,087	
Rajna	átlag 0,116	
Huanghe	0,025–0,033	
Changijang	0,010–0,093	
GUAN 1989		
Rajna	átlag 0,082	
Földközi-tenger	átlag 0,086	
MANNIO et al. 1995		
Lappföld	átlag 0,052	
BORG 1983		
Dél-Svédország	átlag 0,139	
Észak-Svédország	átlag 0,087	
SALÁNKI et al. 1992		
Kis-Balaton	0,497–0,700	
ZHANG et al. 1994		
Huanghe	0,010–0,041 átlag 0,029	
MARTIN et al. 1994		
Velence, tél (lagúna)	0,021–0,149 átlag 0,091	
Velence, tavasz (lagúna)	0,046–0,110 átlag 0,077	
GUIEU et al. 1996		
Lena -tenger Laptev (édesvíz)	átlag 0,041	
<i>Réz (Cu)</i>		
NAGY et al. 2006		
Zala -Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl	május	0,09–0,84
	szeptember	0,09–0,96
	február	0,22–1,27
SCHILLER, BOYLE 1987		
Missisipi	1,16–1,96 átlag 1,46	
Jangce	átlag 1,14	
Amazonas	átlag 1,53	
Orinoco	átlag 1,21	
BORG 1983		
Dél-Svédország	átlag 0,68	
Észak-Svédország	átlag 0,90	
FALKNER et al. 1991		
Bajkál-tó	0,15–0,25 átlag 0,00	
MANNIO et al. 1995		
Lappföld	átlag 1,13	
GUAN 1991		
Rajna	átlag 2,40	

Földközi-tenger	átlag 0,10	
ELBAZ-POULICHET 1988		
Huanghe	átlag 1,00	
Changijang	1,30–2,20	
SALÁNKI et al. 1992		
Kis-Balaton	0,90–1,40	
ZHANG et al. 1994		
Huanghe	0,95–1,59 átlag 1,39	
MARTIN et al. 1994		
Velence, tél (lagúna)	átlag 0,55	
Velence, tavasz (lagúna)	0,46–1,34 átlag 0,87	
GUIEU et al. 1996		
Lena-Laptev-tenger (édesvíz)	átlag 0,88	
<i>Rubídium (Rb)</i>		
NAGY et al. 2006		
Zala -Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl	május	0,50–3,54
	szeptember	0,88–4,38
	február	0,63–2,61
VIOLLER et al. 1995		
Pavin-tó, hypolimnion	5,81–6,75	
Pavin-tó, epilimnion	12,14–22,74	
FALKNER et al. 1991		
Bajkál-tó	0,57–0,67	
<i>Stroncium (Sr)</i>		
Nagy et al. 2006		
Zala -Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl	május	157,69–367,09
	szeptember	184,62–379,40
	február	136,24–383,33
FALKNER et al. 1991		
Bajkál-tó	0,11–0,12	
Sigg et al. 1987		
Zürich-tó	20,22–33,70	
<i>Uránium (U)</i>		
NAGY et al. 2006		
Zala -Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl	május	0,321–7,248
	szeptember	0,050–5,886
	február	1,362–6,405
PALMER, EDMOND 1992		
Amazonas	átlag 0,033	
Zaire	átlag 0,031	
Orinoco	átlag 0,024	
Jangce	átlag 0,452	
Brahmaputra	átlag 1,690	
Missisipi	átlag 0,309	
Xingu	átlag 0,014	
Tapajós	átlag 0,017	
Parana	átlag 0,017	
Mekong	átlag 0,064	
Ganges	átlag 3,975	
Gyöngy-folyó	átlag 0,240	
Yukon	átlag 0,543	

Rajna	átlag 0,438	
Duna	átlag 1,083	
Rhone	átlag 1,407	
Viktória-Nílus	átlag 0,014	
Huanghe	átlag 4,856	
Vistula	átlag 0,657	
Senegal	átlag 0,017	
Elba	átlag 2,064	
Kék-Nílus	átlag 0,131	
Tisza	átlag 0,433	
Seine	átlag 0,631	
Orange	átlag 0,997	
Rio Grande	átlag 0,219	
FALKNER et al. 1991		
Bajkál-tó	átlag 0,421	
VAN DER WEIJDEN et al. 1990		
óceánátlag	átlag 3,213	
Tyrói- és Bannocki-medence	átlag 3,451	
<i>Vanádium (V)</i>		
NAGY et al. 2006		
Zala -Kis-Balaton - Keszthelyi-öböl	május	655,1–2396,8
	szeptember	463,1–4088,6
	február	652,1–2348,4
JEANDEL et al. 1987		
Atlanti-óceán	1635,2–2180,3	
Csendes-óceán	2093,7–2862,9	
Földközi-tenger	1528,3–1732,0	
SCHILLER, BOYLE 1987		
Amazonas	átlag 1711,7	
Amazonas-torkolat	átlag 616,4	
Negro	átlag 224,1	
Tapajós	átlag 219,1	
Xingu	átlag 280,2	
Orinoco	átlag 239,4	
Jangce	átlag 1548,6	
Ohio:		
Ohoi Wheeling	átlag 25,5	
Ohio, Geenup Dam	átlag 117,2	
Ohio, Warsaw	átlag 178,3	
Ohio, Cannelton Dam	átlag 132,4	
Ohio, Mound City	átlag 275,1	
Cumberland, Barkley Dam	átlag 315,8	
Tennessee, Kentucky Dam	átlag 254,7	
Missisipi:	átlag 1569,0	
Cape Girardeau	átlag 2109,0	
Baton Rouge	átlag 1110,5	
Krotz Springs	átlag 1049,4	
Keleti part (Észak-Amerika):		
Connecticut	átlag 387,2	
Delaware	átlag 305,7	
Potomac	átlag 351,5	

hasonlíthatóan magasabb koncentrációban fordulnak elő.

Néhány fém esetében a mért elemtartalom azonos a nyílt óceánokban találhatóval. A legtöbb fém esetében a vízben mért alacsony koncentráció azt jelenti, hogy a Balaton kevésbé szennyezett, illetve a csapdázódási folyamatok jól működnek. A tavakban végbemenő csapdázódási folyama-

tokat már megfigyelték olyan tavaknál, ahol a kérdéses elemek bevétele bizonyíthatóan jelentős volt, ugyanakkor a víztestben mért koncentrációk alacsonynak bizonyultak (SIGG et al. 1982).

A cink, ólom és kadmium általunk mért vízben oldott koncentrációi tízszer, ötször, illetve kétszer alacsonyabbak, mint amit SALÁNKI et al. (1992) mértek. Valószínű, hogy a

jelentős eltérést a mintavétel és a kezelés során bekövetkező szennyeződés okozhatja. A méréseikhez használt GFAAS (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) analitikai módszer ugyanis nem rendelkezik megfelelő alsó méréshatárral, ami a felsorolt, kis koncentrációban előforduló elemek meghatározásánál fontos.

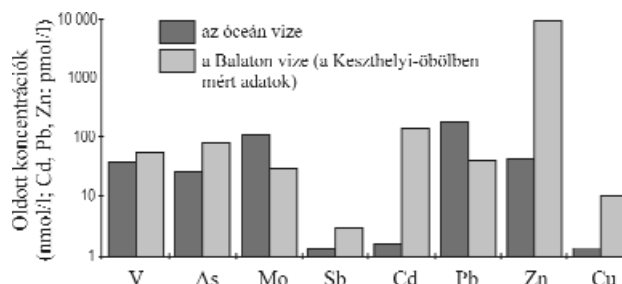
Ugyanakkor az üledékben mért koncentrációk, amelyek általában kevésbé érzékenyek az utólagos szennyezésre, a Zn, Cd és Pb esetében jó egyezést mutatnak SALÁNKI et al. (1992) és MÜLLER (1981) tanulmányaiban leírt koncentrációkkal. Ezek az értékek, az ólom kivételével, nem utalnak emberi tevékenységből származó szennyeződésre.

A SALÁNKI et al. (1982) és a V.-BALOGH (1985) puhatestűek vizsgálata alapján kimutatott szennyezettség csak a Balaton parti sávjában jellemző. Valószínű, hogy a bekerülő fémek nagy része nem éri el a tó nyílt vizét, mivel ezt megelőzően a parti sávban csapdázódik.

Összefoglalás

Az „ultratiszta” analitikai módszerekkel kapott nyomelem-koncentrációk lényegesen kisebbek, mint ami várható volt az eddigi hagyományos analitikai technikákkal kapott eredmények alapján.

Elmondható, hogy a Zala-Kis-Balaton-Keszthelyi-öböl vízrendszer fémekkel nem szennyezett. A kapott koncentrációk a Keszthelyi-öbölben mért ólom, cink, kadmium, réz kivételével (amelyek magas értékeit légköri szennyezés okozza), jó egyezést mutatnak az óceáni értékekkel, (17. ábra). Az egyes elemek előfordulási mennyisége összetett (biológiai, hidrológiai, kémiai) folyamatok eredménye, ami a nyitott, sokparaméteres rendszer bonyolultságából fakad (NAGY et al. 1997, 2006). Ilyen például néhány változó vegyértékű elem (Mo, V és U) viselkedése, amelyek redukzív környezetben csapdázódnak a Kis-Balaton-2 üledékeiben, ugyanakkor a Balatonban, ahol oxidatív körülmények uralkodnak, vízben oldott koncentrá-



17. ábra. Összehasonlító grafikon a Balaton (Keszthelyi-öböl) és az óceán vizének néhány nyomelemértékéről

Figure 17. Comparative diagram of some trace element values in the water of ocean and Lake Balaton (Keszthely Bay)

ciójuk megnő. Másik példa a cink és az ólom, amelyek oldatba vitele elsősorban a pH és így közvetve a biológiai aktivitás függvénye. A cink esetében kimutattuk, hogy algavirágzás idején (utóbbi a víz pH-értékének növekedése is jelzi) csökken a vízben oldott mennyiségük. Ennek oka, hogy a cink az algák számára esszenciális elem, melyet a vízből kivonva szervezetében raktároz, majd elpusztulása után az üledékrétegben felhalmoz. Hasonlóan, algavirágzás esetén csökken a vízben oldott ólom mennyisége is. A jelenség azonban egészen más okkal magyarázható. Az alga mennyiségének növekedése következtében nő a nagy fajlagos felületű szerves anyag és az algák termelte karbonát mennyisége, amelyek felületére adszorbeálódik ólom.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnénk megköszönni Pomogyi Piroska és Süle György kollégáknak a terepi munka és a rutin laboratóriumi mérések kivitelezésekor nyújtott segítségét. Hálásak vagyunk Horváth István kollégánknak a cikk lelkiismeretes szakmai lektorálásáért és tanácsaiért, továbbá Balla Zoltán főszerkesztő minden részletre kiterjedő, jobbitó szándékú javításaiért.

Irodalom — References

- ANDERSON, R., FLEISHER, M., LEHURAY, A. 1989: Concentration, oxidation state, and particulate flux of Uranium in the Black Sea. — *Geochimica Cosmochimica Acta* 53 (9), pp. 2215–2224.
- ANDREAE, M. O. 1979: Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: the influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. — *Limnology and Oceanography* 24 (6), pp. 440–452.
- AURILLO, A., MASON, R., HEMOND, H. 1994: Speciation and fate of arsenic in three lakes of the Aberjona watershed. — *Environmental Science and Technology* 28 (4), pp. 577–585.
- BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W., PAUL, D. 1992: The hydrogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: response to seasonally anoxic conditions. — *Limnology and Oceanography* 37 (3), pp. 529–548.
- BALISTRERI, L. S., MURRAY, J. W., PAUL, B. 1994: The geochemical cycling of trace elements in a biogenic merimictic lake. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (19), pp. 3993–4008.
- BORG, H. 1983: Trace metals in Swedish fresh waters. — *Hydrobiologia* 101 (1–2), pp. 27–34
- BOYLE, E. A., HUESTED, S. 1983: Aspects of the surface distribution of Cu, Ni, Cd, and Pb in the North Atlantic and North Pacific. — In: WONG C. S., BOYLE, E. A., BRULAND K. W., BURTON J. D., GOLDBERG E. D. (eds): *Trace Metals in Seawater. Proceedings of NATO Advanced Research Institute on Trace Metals in Seawater*. Erice, Italy, Plenum Press, pp. 379–393.
- BOYLE, E. A., SCLATER, F. R., EDMOND, J. 1977: The distribution of dissolved Cu in the Pacific. — *Earth and Planetary Science Letters* 37, pp. 54–58.

- BRULAND, K. W. 1980: Oceanographic distribution of Cd, Zn, Ni and Cu in the Northeast Pacific. — *Earth and Planetary Science Letters* 47 (2), pp. 176–198.
- BYRD, J. T. 1990: Comparative geochemistries of arsenic and antimony in rivers and estuaries. — *The sciences of the Total Environment* 97–98 (1), pp. 301–314.
- COALE, K., BRULAND, K. W. 1988: Copper complexation in the Northeast Pacific. — *Limnology and Oceanography* 33 (5), pp. 1084–1101.
- CSERNY T. 2002: A balatoni negyedidőszaki üledékek kutatási eredményei. — *Földtani Közlemény* 132 (különszám), pp. 193–213.
- ELBAZ-POULICHET, F. 1988: Apport fluviaux et estuariens de Pb, Cd, et Cu aux océans. Comparaison avec l'apport atmosphérique. — *Kézirat*, doktori értekezés (franciául), Université de Paris, Párizs.
- ELBAZ-POULICHET, F., GARNIER, J. M., GUAN, D. M., MARTIN, J. M., THOMAS, A. J. 1996: The conservative behaviour of trace metals (As, Cd, Cu, Ni and Pb) in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone River France. — *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (3), pp. 289–310.
- ELBAZ-POULICHET, F., NAGY, A., CSERNY, T. 1997a: The Distribution of Redox Elements (U, As, Sb, V and Mo) along a River-Wetland-Lake system (Balaton Region, Hungary). — *Aquatic Geochemistry* 3, pp. 267–282.
- ELBAZ-POULICHET, F., NAGY, A., CSERNY, T., POMOGYI, P. 1997b: Biogeochemistry of trace metals (Mn, Sr, Rb, Ba, Cu, Zn, Pb, Cd) in a river-wetland-lake system (Balaton region, Hungary). — *Aquatic Chemistry* 2, pp. 379–402.
- FALKNER, K. K., MEASURES, I. C., HEBRELIN, E. S., EDMOND, M. J. 1991: The major and minor element geochemistry of Lake Baikal. — *Limnology and Oceanography* 36 (3), pp. 413–423.
- GARNIER, J. M., MARTIN, J. M., MOUCHEL, J. M., THOMAS, A. J. 1991: Surface reactivity of the Rhone suspended matter and relation with trace element sorption. — *Marine Chemistry* 36 (3–4), pp. 267–289.
- GASSAMA, N., SARAZIN, G., EVRARD, M. 1994: The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake: an application of a square-wave voltammetry method. — *Chemical Geology* 118 (1–4), pp. 221–233.
- GUAN, D. 1989: Elements traces dissous en milieu fluvial, estuarien et marin: distribution, spéciation et comportement. — *Doktori értekezés* (franciául) — Université Pierre et Marie Curie, Paris, Párizs.
- GUIEU, C., HUANG, W. W., MARTIN, J. M., YONG, Y. Y. 1996: Outflow of trace metals into the Laptev Sea by the Lena River. — *Marine Chemistry* 53 (3–4), pp. 255–267.
- HANSON, A. K., SAKAMOTO-ARNOLD, C. M., HUITZENGA, D. M., KESTER, D. R. 1988: Copper complexation in the Sargasso Sea and Gulf Stream warmcore ring waters. — *Marine Chemistry* 20 (4), pp. 299–312.
- HUANG, W. W., MARTIN, J. M., SEYLER, P., ZHANG, J., ZHONG, X. M. 1988: Distribution and behavior of Arsenic in the Huanghe (Yellow River) estuary and Bohai Sea. — *Marine Chemistry* 25 (1), pp. 75–91.
- JEANDEL, C., CAISSO, M., MINSTER, J. F. 1987: Vanadium behaviour in the global ocean and the Mediterranean Sea. — *Marine Chemistry* 21 (1), pp. 51–74.
- KLINKHAMMER, G., PALMER, M. 1991: Uranium in the oceans where it goes and why? — *Geochimica Cosmochimica Acta* 55 (7), pp. 1799–1806.
- KOZAR, S., BILINSKI H., BRANICA M. 1992: Adsorption of Pb and Cd ions on calcite in the Krka estuary. — *Marine Chemistry* 40 (3–4), pp. 215–230.
- LORENS, R. 1981: Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rates. — *Geochimica Cosmochimica Acta* 45 (4), pp. 553–562.
- LOVLEY, D., PHILLIPS, E., GORBY, Y., LANDA, E. 1991: Microbial reduction of Uranium. — *Nature* 350 (6317), pp. 413–416.
- MAGYAR, B., MOOR, H. C., SIGG, L. 1993: Vertical distribution and transport of molybdenum in a lake with seasonally anoxic hypolimnion. — *Limnology and Oceanography* 38 (3), pp. 521–531.
- MANNIO, J., JÄRRVINEN, O., TUOMINEN, R., VERTA, M. 1995: Survey of trace elements in lake waters of Finnish Lapland using ICP-MS technique. — *The sciences of the Total Environment* 160–161 (1), pp. 433–439.
- MARTIN, J. M., MEYBECK, M. 1976: The content of major elements in the dissolved and particulate load of rivers. Biogeochemistry of estuarine sediments. — *Proceedings of a UNESCO/SCOR workshop*. Melreux, Belgium, UNESCO Press, pp. 95–110.
- MARTIN, J. M., HUANG, W. W., YOON, Y. Y. 1994: Level and fate of trace metals in the lagoon of Venice (Italy). — *Marine Chemistry* 46 (4), pp. 371–386.
- MEECE, D., BENNINGER, L. 1993: The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO₃. — *Geochimica Cosmochimica Acta* 57 (7), pp. 1447–1458.
- MÜLLER, G. 1981: Heavy metals and nutrients in the sediments of Lake Balaton, Hungary. — *Environmental Technology Letters* 2, pp. 39–48.
- NAGY, A., CSERNY, T., ELBAZ-POULICHET, F. 1997: Geochemical investigations in a nature conservation area. Case study: Trace metals in the system of Zala-river - Kis-Balaton - Keszthely-bay. — *In the Proceedings of Symposium Research, Conservation, Management, Aggtelek-Jósvafő, 1996*, pp. 91–110.
- NAGY A., CSERNY T., ELBAZ-POULICHET, F. 2006: Nyomelem geo-kémiai kutatások a Zala–Kis-Balaton–Keszthelyi-öböl területén. — In: SZENDREY G. (szerk.): *Magyarország környezetgeokémiai állapota*. MTA Földtudományok Osztálya, Budapest, pp. 89–108.
- PALMER, M. R., EDMOND, J. M. 1992: Uranium in river water. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (10), pp. 4947–4955.
- SALÁNKI, J., LICSKÓ, I., LÁSZLÓ, F., BALOGH, K. V., MASTALA, V. 1992: Changes in the concentration of heavy metals in the Zala-Minor Balaton-Balaton system (water, sediment, aquatic life). — *Water Science and Technology* 25 (11), pp. 173–180.
- SCHAULE, B., PATTERSON, C. C. 1983: Perturbation of the natural Pb depth profiling the Sargasso Sea by industrial Pb. — In: WONG, C. S., BOYLE, E. A., BRULAND, K. W., BURTON, J. D., GOLDBERG, E. D. (eds): *Trace Metals in Sea Water. Proceedings of NATO Advanced Research Institute on Trace Metals in Seawater*. — Erice, Italy, Plenum Press, pp. 487–503.
- SHECKER, A. M., MCAVOY, D. C. 1992: MINEQL+, a software environment for chemical equilibrium modeling. — *Computers, Environment and Urban Systems* 16 (1), pp. 65–76.
- SCHILLER, A. M., BOYLE, E. A. 1985: Dissolved Zn in rivers. — *Nature* 317 (6032), pp. 49–52.
- SCHILLER, A. M., BOYLE, E. A. 1987: Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (12), pp. 3273–3277.
- SEYLER, P. 1985: Formes chimiques et comportement de l'arsenic en milieu estuarien. — *Kézirat*, doktori értekezés (franciául), Université Paris 6., Párizs.
- SEYLER, P., MARTIN, J. M. 1989: Biogeochemical processes affecting arsenic species distribution in a permanently stratified lake. — *Environmental Science and Technology* 28 (10), pp. 1258–1263.

- SIGG, L., JOHNSON, C. A., KUHN, A. 1991: Redox condition and alkalinity generation in a seasonally anoxic lake (Lake Greifen). – *Marine Chemistry* 36 (1), pp. 9–26.
- SIGG, L., KISTLER, D., ULRICH, M. 1996: Seasonal variations of Zinc in an eutrophic lake. – *Aquatic geochemistry* 1, pp. 313–328.
- SIGG, L., STURM, M., STUMM, W., KISTLER, D. 1987: Vertical transport of heavy metals by settling particles in Lake Zurich. – *Limnology and Oceanography* 32 (1), pp. 112–130.
- SIGG, L., STURM, M., STUMM, W., MART, L., NURNBERG, H. W. 1982: Schwermetalle im Bodensee. – Mechanismen der Konzentrationsregulierung. *Naturwissenschaften* 69 (11), pp. 546–547.
- STUMM, W., MORGAN, J. 1981: *Aquatic Chemistry*. 2nd edition. – Wiley Interscience, New York, p. 403, 425.
- TAPPIN, A. D., MILLWARD, G. E., STATHAM, P. J., BURTON, J. D., MORRIS, A. W. 1995: Trace metals in the Central and Southern North Sea. – *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 41 (3), pp. 275–323.
- V.-BALOGH, K. 1985: Seasonal and local variation in the heavy metal concentration in animals of Lake Balaton. – In: SALÁNKI, J. (ed.): *Heavy Metals in Water Organisms. Symposia Biologica Hungarica* 29, pp. 119–139.
- V.-BALOGH, K. 1988: Comparison of mussels and crustacean plankton to monitor heavy metal pollution. – *Water, Air, and Soil Pollution* 37 (3–4), pp. 281–292.
- V.-BALOGH, K., SALÁNKI, J. 1987: Biological monitoring of heavy metal pollution in the region of Lake Balaton (Hungary). – *Acta Biologica* 38 (1), pp. 13–30.
- VAN DER WEIJDEN, C., MIDDLEBURG, J., DELANGE, G., VAN DER SLOOT, H., HOEDE, H., WOITTEZ, R. 1990: Profiles of the redox-sensitive trace elements As, Sb, V, Mo and U in the Tyro and Bannock Basin (eastern Mediterranean). – *Marine Chemistry* 31 (1), pp. 171–186.
- VIOLLIER, E., JÉZÉQUEL, D., MICHARD, G., PÉPE, M., SARAZIN, G., ALBÉRIC, P. 1995: Geochemical study of a crater lake (Pavin Lake, France): Trace-element behaviour in the monimolimnion. – *Chemical Geology* 125 (1–2), pp. 61–72.
- WARTEL, M., SKIKER, M., AUGER, Y., BOUGHRIET, A., PUSKARIC, E., GUEGUENIAT, P. 1991: Seasonal variations of Mn²⁺ adsorption onto calcareous surfaces in the English Channel and its implication on the Mn-distribution coefficient. – *Marine Chemistry* 36 (1–2), pp. 85–105.
- WHERLI, B., STUMM, W. 1989: Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. – *Geochimica Cosmochimica Acta* 53 (1), pp. 69–77.
- WOLLAST, R., VANDERBORGH, J. P. 1994: Aquatic carbonate systems: chemical processes in natural waters and global cycles. – In: BODIGLIANO, G., STUMM, W. (eds): *Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives*. Kluwer Academic Publishers, London, pp. 47–71.
- XUE, H., SIGG, L. 1993: Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in an eutrophic lake. – *Limnology and Oceanography* 38 (6), pp. 1200–1213.
- ZHANG, J., HUANG W. W., WANG, J. H. 1994: Trace-metals chemistry of the Huanghe (Yellow River), China - Examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. – *Chemical Geology* 114 (1–2), pp. 83–94.