Geokémiai folyamatok vizsgálata prompt-gamma aktivációs analízis segítségével: a bór szerepe szubdukciós övekhez kapcsolódó magmás kőzetekben.

Kutatási zárójelentés

OTKA nyilvántartási szám: T 037974

Futamidő: 2002-2005

Tejes támogatási összeg: 5371 ezer forint (szerződés szerint), 5048 ezer Ft (valós összeg, az utólagos elvonások után)

Témavezető: Dr. Harangi Szabolcs, az MTA doktora, tanszékvezető egyetemi docens

Résztvevő kutatók:

Gméling Katalin, PhD hallgató, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék; tudományos segédmunkatárs, MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézet

Dr. Kasztovszky Zsolt, tudományos munkatárs, MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézet

Dr. Molnár Gábor[†], tudományos tanácsadó, MTA KK Izotóp- és Felületkémiai Intézet Dr. Szabó Csaba, egyetemi docens, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék

Bevezetés

A kutatási program elsődleges célja, hogy vizsgáljuk a bór geokémiai változékonyságát a Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter, közvetlenül vagy közvetetten szubdukcióhoz kapcsolódó, vulkáni sorozataiban.

A bór egy erősen fluid-mobilis nyomelem, ami a szubdukciós zónák alatti fluid metaszomatózis kiváló nyomjelzője (pl. Morris et al., 1990; Ryan és Langmuir, 1993; Ishikawa és Nakamura, 1994; Leeman et al., 1994; Leeman és Sisson, 1996). A Földön a legtöbb aktív, és potenciálisan a legveszélyesebb tűzhányó a konvergens lemezszegélyeken található. E tektonikai környezetben a magmaképződésben számos tényező játszik szerepet, mint például az alábukó óceáni lemez feletti köpeny kőzettani és geokémiai jellege, továbbá a földköpenybe lejutó üledékes anyag típusa és az alábukó lemezből felszabaduló fluidumok. A bór geokémiai jelentősége ellenére viszonylag kevés számú munka foglalkozott vizsgálatával. Ennek elsődleges oka, hogy a bór pontos analitikai meghatározása nem egyszerű feladat. A teljes kőzet minták bór koncentrációjának meghatározására alapvetően két analitikai módszer terjedt el. Kezdetben, a prompt-gamma neutronaktivációs (PGNAA) elemzés nyújtott egyedül pontos adatot a bór mennyiségére, az utóbbi években az ICP-tömegspektrometriai elemzések tökéletesedésével új lehetőség nyílt bór-geokémiai vizsgálatokra. Habár az utóbbi analitikai módszer egyre inkább terjed, a PGNAA egyszerűbb mintaelőkészítésével még felveszi a versenyt.

Magyarországon, a KFKI területén (Budapesti Neutron Centrum), az MTA Izotópkutató Intézet (MTA-KK-IFI), Nukleáris Kutatások Osztálya működtet egy PGNAA berendezést, amely nemzetközi színvonalú adatokat szolgáltat. A módszer első földtani tárgyú alkalmazása archeometriai területen történt. Az MTA-KK-IFI munkatársaival, 2000-ben áttekintettük a további együttműködési lehetőségeket és megfogalmazódott egy közös kutatási program elindítása, amely a bór geokémiai vizsgálatát tűzte ki célul a Kárpát-Pannon térség neogén magmás kőzeteiben. Az együttműködés kialakításában és a kezdeti kutatómunkában jelentős szerepet játszott Dr. Molnár Gábor, akinek váratlan halála jelentős veszteségként érte a hazai tudományos életet és a kutatási program résztvevőit is. Személyében nem csak egy kiváló kutatót vesztettünk el, hanem egy kiváló embert is, aki széleslátókörű gondolkodásával motorja volt a bilaterális együttműködésnek. E zárójelentést az ő emlékének szenteljük.

A kutatómunka egyik célja az volt, hogy elsőként szolgáltassunk adatokat a bór koncentráció eloszlására a Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter magmás kőzeteiben és ezáltal következtetéseket vonhassunk le a magmatizmus geodinamikai kapcsolatára, különösképpen a szubdukció folyamatára. Mindenek előtt azonban, egy a földtudományban újonnan alkalmazott analitikai módszerről lévén szó, meg kellett bizonyosodnunk arról, hogy a PGNAA pontos és reprodukálható eredményeket ad. A kutatómunka másik célja tehát a PGNAA földtani minták mérésre való alkalmazhatóságának tesztelése volt. Erre részben korábban, más analitikai módszerekkel már elemzett mintákat használtunk fel (főelemek, Sm és Gd adatok viszgálata), részben nemzetközi standardokat mértünk, hogy ezen elemek mellett vizsgáljuk a bór kimutatásának pontosságát.

A kutatómunkához kapcsolódóan 18 közleményünk jelent meg, vagy van megjelenés alatt, egy részük konferencia absztrakt. Egy publikációnk SCI, impakt faktoros folyóiratban már megjelent, további kettő (szintén SCI, impakt faktoros folyóiratban) megjelenés alatt van, két kéziratunkat közlésre elfogadtak, egyet közepes átdolgozás javasolták elfogadásra, kettő pedig bírálat alatt van. Emellett további két tudományos közleményen dolgozunk, az egyiket a közeljövőben a Földtani Közlönybe küldjük publikálásra, egy másikat pedig egy SCI folyóiratban kívánunk megjelentetni. Fontosnak tartjuk, hogy a kutatómunkába fiatal kutatót (Gméling Katalin) is bevontunk, aminek eredménye egy jeles eredményű diplomadolgozat volt az ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszéken. Ezt követően, Gméling Katalin sikeresen felvételizett az ELTE Földtudományi Doktori Iskolájába e témában, valamint felvételt nyert az MTA KK-IFI fiatal kutatói állására. Az OTKA által támogatott témában íródó doktori dolgozata várhatóan 2006 végéig készül el. A kutatómunkához kapcsolódó közlemények nagy része szorosan a kutatási témához kapcsolódik. Egyes esetekben az általános, a szűk térségre vonatkozó, illetve európai kitekintésű munkáinkban felhasználtuk a pályázati munka során szerzett ismereteinket is, elsősorban a szubdukciós folyamatokra vonatkozóan (pl. Harangi, 2004; Harangi et al., in press; Harangi és Lenkey, közlésre elfogadva).

A kutatómunka eredményeiről ismeretterjesztő cikket is készítettünk, hogy munkánkat a nagyközönség is megismerhesse. Cikkünk az Élet és Tudomány OTKA-ismeretterjesztő pályázatán III. díjban részesült.

Az alábbiakban röviden összefoglaljuk legfontosabb eredményeinket: először áttekintjük a bór geokémiai jelentőségét, majd ismertetjük a prompt-gamma neutronaktivációs analízis lényegét és a bór koncentráció mérésének körülményeit. Ezt követően bemutatjuk a módszer földtani mintákra vonatkozó alkalmazhatóságának vizsgálatát, végül ismertetjük a Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter magmás kőzeteire vonatkozó eredményeinket.

A bór geokémiai jelentősége a szubdukciós zónák alatti magmaképződésben

A szubdukciós zónák aktív vulkáni íveinek elhelyezkedésében egy általános szabályszerűség figyelhető meg (Tatsumi, 1989): a vulkáni frontok általában az alábukó lemez (Benioff-Wadati zóna) felett 100-120 km-re találhatók. Ennek oka, hogy az amfibol stabilitása e mélységig tart, ahol a dehidratációs átalakulás során felszabaduló víz bejut a köpenyékbe és közvetlenül (dehidratációs olvadás; *flux melting*) vagy közvetetten (metaszomatizált köpenyanyag nyomáscsökkenéses olvadása) magmaképződést idéz elő.

A földköpenybe jutó üledékes anyag egyértelmű jelzője a szubdukciós zónák vulkáni kőzeteiben megjelenő ¹⁰Be izotóp, ami a kozmikus sugárzás miatt bekövetkező oxigén és nitrogén reakciója során keletkezik az atmoszférában (Tera et al., 1986; Morris és Tera, 1989). Felezési ideje 1,5 millió év, ami azt jelenti, hogy kb. 10 millió év után a ¹⁰Be már nem mutatható ki. A ¹⁰Be izotóp elsősorban agyagos üledékekben dúsul, földköpenyben nem található. A földköpeny eredetű magmás kőzetekben való jelenléte csak azzal magyarázható, hogy az egykor a földfelszínen keletkező ¹⁰Be izotópot tartalmazó üledék lejutott a magmaképződés helyére, mégpedig viszonylag a közelmúltban. Ahogy a ¹⁰Be izotóp a földköpenybe lejutó üledékes anyag indikátora, úgy a bór a földköpenyben zajló fluidmetaszomatózis egyértelmű jelzője (Leeman, 1996; Leeman és Sisson, 1996). A földköpeny bór koncentrációja nagyon kicsi (< 0,1 ppm), ezzel szemben az átalakult óceáni kéregben, valamint az óceáni üledékekben koncentrációja akár meghaladja a 100 ppm-t is (Ishikawa és Nakamura, 1992; Chaussidon és Marty, 1995; Leeman és Sisson, 1996). A földköpenyhez hasonlóan nagyon alacsony a kontinentális alsókéreg bór koncentrációja is (<5 ppm; Leeman et al., 1992), ami a magas hőmérsékletű metamorfózissal és a bór ilyen magas hőmérsékleten való eltávozásával magyarázható. A vulkáni ívek alatti földköpenyből származó magmás kőzetekben azonban viszonylag magas a bór koncentráció (2-35 ppm; Leeman és Sisson, 1996), ami csak úgy értelmezhető, hogy a magmák forrásterülete bórban gazdagodott. A bór fluid-mobilis nyomelem, ami már alacsony hőmérsékleten eltávozik a kőzetekből dehidratációs folyamat során (You et al., 1995). Az alábukó óceáni lemez anyag a növekvő hőmérséklet következtében metamorf átalakuláson megy keresztül, ami fokozatos víz-felszabadulással jár. A víz magával viszi a fluid-mobilis nyomelemeket, mint például a bórt, továbbá a lítiumot, arzént, antimont, ólmot, rubídiumot, báriumot, stronciumot és káliumot. A szubdukálódó lemez feletti köpenyzónában ezek az oldatok erősen metaszomatizálják a peridotit köpenyanyagot, amit az alábukó lemez magával vonszol lefele. Mintegy 100 km mélységben az amfibol és klorit stabilitása megszűnik, ami intenzív

dehidratációs reakciót jelent. A felszabaduló víz felfele áramlik a köpenyékbe, ahová magával viszi a fluid-mobilis nyomelemeket is. A víz lecsökkenti a peridotit kőzetanyag olvadáspontját és akár közvetlenül is részleges olvadást idézhet elő. A bór koncentráció erős korrelációja a ¹⁰Be/⁹Be izotóparánnyal (Morris et al., 1990; Leeman et al., 1994) azt jelzi, hogy a bór részben az alábukó üledékes anyagból származhat és a ¹⁰Be izotóphoz hasonlóan viszonylag a geológiai közelmúltban került le a földköpenybe.

A vulkáni íveken átmenő keresztszelvényekben a bór koncentráció általában szabályszerűen változik: a legmagasabb koncentrációt a vulkáni front kőzeteiben mérték, míg az ív-mögötti medencék felé haladva a bór koncentráció jelentősen csökken (pl. Ryan et al., 1995; Ishikawa et al., 2001). Mindez arra utal, hogy a legintenzívebb fluid fluxus a vulkáni ívek alatt zajlik. Az ív-előtti zónák iszapvulkánjai és metamorf képződményei (Benton et al., 2001; Kopf és Deyhle, 2002) azonban azt jelzik, hogy a bór jelentős része már kis mélységben felszabadul és bejut az akkréciós övbe, azaz a bórnak csak egy része jut le mintegy 100 km mélységbe. A szubdukciós zónák vulkáni kőzeteiben a bór koncentráció alapvetően az alábukó lemez természetétől függ. A sekély szögben alábukó, viszonylag fiatal és meleg kőzetlemezek (pl. Costa Rica, Ny-USA Kordillerák) esetében alacsonyabb bór koncentrációt tapasztaltak, mint a nagyobb szögben alábukó idősebb és ezért hidegebb kőzetlemezek (pl. Kuril-Kamcsatka, Aleuti-szigetív, Mariana, Kis-Antillák, Nicaragua-Guatemala) esetében. Ennek magyarázata az, hogy a melegebb kőzetlemezből már korábban, kisebb mélységben eltávozott a bór.

Prompt gamma neutronaktivációs analízis

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis (PGNAA) viszonylag új elemanalitikai módszer. Az 1960-as években építették az első neutronvezetőket és már 10 év leforgása után francia kutatók sikeresen alkalmazták a PGNAA módszert, először Franciaországban, Saclayban, majd 1973-ban Grenoble-ban (itt már nagyfluxusú hideg neutronnyalábot alkalmaztak). A módszer szélesebb körű elterjedése azonban csak az 1980-as évekre tehető. Sokelemes, univerzális módszerként az 1990-es évek elejétől kezdett teret nyerni a neutronvezetők, a hidegneutron-források és nem utolsó sorban, a nagy felbontású germánium félvezető (HPGe) detektorok elterjedésének köszönhetően. Napjainkban már a világ különböző pontjain működnek PGNAA laboratóriumok, amelyek közül a legismertebbek Japánban (JAERI), Franciaországban (Saclay, Grenoble) és az USA-ban (NIST) találhatók. Hazánkban a KFKI

területén (Budapesti Neutron Centrum), az MTA Izotópkutató Intézet, Nukleáris Kutatások Osztálya működtet egy PGNAA berendezést, amely a budapesti 10 MW-os kutatóreaktor leghosszabb (35 m) hidegneutron (20 K) nyalábjához kapcsolódik (1. ábra).

A termális neutron fluxus a mintapozícióban $5x10^7$ cm⁻²s⁻¹ (Révay et al., 2004; Szakmány és Kasztovszky, 2004; Molnár, 2004). A neutron nyaláb szűkíthető, maximum 4 cm²-es felületű és a mérési idő a minta összetételétől és méretétől függően 30 perc és 3 óra között változik. A gamma spektrumot 30 keV - 11 MeV energia tartományban vesszük fel. A detektáláshoz egy nagy tisztaságú germánium félvezető- (HPGe) és bizmut germanát (BGO) szcintillátor detektort használunk Compton elnyomásos üzemmódban. A spektrumgyűjtés Canberra S100 típusú sokcsatornás analizátorral történik.



1. ábra - A prompt-gamma neutronaktivációs analitikai berendezés a budapesti MTA Izotópkutató Intézetben

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis fizikai alapja azon prompt-gamma fotonok detektálása, melyeket az atommagok sugároznak ki, miközben a neutron befogásából eredő magasabb energiaállapotról egy alacsonyabb energiájú helyzetbe kerülnek. A minta kémiai összetételét a prompt-gamma fotonok spektrumából határozzák meg. A fotonok energiája jellemző a kibocsátó elemre (izotópra), intenzitása pedig az adott elem (izotóp) tömegével (koncentrációjával) arányos. A lejátszódó magreakció a minta fizikai és kémiai állapotától független, egyedül az atommag szerkezetétől függ. A mérések részletes körülményei Gméling (2003), valamint Gméling et al. (2005) munkáiban található meg.

A prompt-gamma neutronaktivációs analízis az összes főelem (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na és K) és néhány nyomelem kimutatására alkalmas geológiai mintákban. Különösen jól mérhetőek a nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetű elemek (pl.: B, Cd, Sm és Gd; 1. táblázat).

Főelemek	Kimutatási határ (%) 12 g minta esetén, termikus neutronsugárral	Kimutatási határ (%) 12 g minta esetén, hideg neutronsugárral	
Si	0.503	0.112	
Ti	0.0304	0.00679	
Al	1.24	0.278	_
Fe	0.067	0.015	10 ³ % feletti
Mn	0.00853	0.00191	Kimutatasi hatar
Mg	0.726	0.162	10 ⁻² % feletti
Ca	0.554	0.124	kimutatási határ
Na	0.0758	0.0169	10 ⁻¹ % feletti
K	0.255	0.057	kimutatási határ
Р	0.757	0.169	

Kimutatási határ (ppm) Kimutatási határ (ppm) 12 g minta esetén, 12 g minta esetén, Nyomelemek termikus neutronsugárral hideg neutronsugárral 6d 0.119 0.0267

Gd	0.119	0.0267
В	0.271	0.0606
Eu	0.638	0.143
Sm	0.835	0.187
Cd	2.68	0.6

1. táblázat - A budapesti PGNAA kimutatási határai termikus és hideg neutronnyaláb használatával (az Izotóp- és Felületkémiai Intézet, Nukleáris Kutatások Osztálya által mért előzetes, még nem publikált adtok; Gméling, 2003)

A bór, nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete következtében, az egyik legalkalmasabb elem a PGNAA-val való kimutatásra. A bór esetében az (n, γ)-reakció fontos szerepet játszik. A neutron-besugárzás során a ¹⁰B izotóp befogja a neutront és ezáltal a magasabb energiaállapotú ¹¹B atommag keletkezik (2. ábra). A ¹¹B gyorsan lebomlik alacsonyabb energiájú ⁷Li atommaggá, α -sugárzás kíséretében. A ⁷Li ezek után tovább bomlik, miközben 478 keV-os γ -sugárzást bocsát ki (2. ábra).



2. ábra - A prompt-gamma neutronaktivácós analízis során lejátszódó nukleáris reakció a bór esetében (Robertson és Dyar, 1996 alapján; Gméling, 2003)

A gamma-spektrumban a bór csúcs Doppler-kiszélesedést mutat (3. ábra) a ⁷Li atommagról való visszalökődés következtében. A bórcsúcs szélessége – eltérően a többi prompt-gamma csúcstól mintegy 20 keV (a 469-es keV-tól a 489-es keV-ig terjed). A spektrumban a bór csúcs egyedi alakja miatt könnyen felismerhető (3. ábra). A gamma spektrum kiértékelésére a Hypermet PC programot (Révay et al., 2001) használjuk. A kiértékelés részletes körülményei Gméling (2003) diplomadolgozatában található meg.



3. ábra: Az ábra felső részében a Hypermet-PC program segítségével felnagyított spektrumszakasz látható, ami a kiszélesedett bór csúcsot ábrázolja. Az ábra alsó felében a teljes PGNAA-spektrum látszik, a kék szaggatott függőleges vonal mutatja a felső ábrán lévő, kinagyított spektrumszakasz helyét (Gméling, 2003).

A PGNAA módszer nemzetközileg elfogadott analitika a bór koncentráció mérésére (Robertson és Dyar, 1996). E módszert használta többek között Leeman et al. (1992, 1994; 2004), Smith et al. (1997), valamint Sano et al. (1999; 2001) is.

A budapesti prompt-gamma neutronaktivációs módszer megbízhatóságának ellenőrzése

A budapesti PGNAA módszer pontosságának, reprodukálhatóságának, megbízhatóságának, azaz a precizitásának mértékét nemzetközi geológiai standardokon (Geological Society of Japan; GSJ minták: JB-1A, JB-3, JA-3, JR-2; Imai et al., 1995) és korábban ICP-AES és röntgenfluroeszcens spektrometria (XRF) módszerekkel már mért minták (Harangi et al., 2001; bírálat alatt) PGNAA-val való újramérésével vizsgáltuk. A GSJ

minták kőzettani változékonysága lefedi az általunk vizsgált mintaegyüttes kőzettani típusait (bazalt-andezit-riolit). A vizsgálat eredményeit a 4. ábra és 2. táblázat mutatja be. A 4. ábra az Észak-Pannon térség mészalkáli vulkáni kőzeteinek összehasonlító adatait tartalmazza. A főelem-oxidok PGNAA koncentráció értékei hibahatáron belül megegyeznek a röntgenfluroeszcens spektrometriával kapott adatokkal. Az SiO₂, MgO és CaO esetében a PGNAA szisztematikusan kis mértékben alacsonyabb értékeket adott, míg az MnO, az Na₂O és a K₂O esetében nagyobbat. Ezek az eltérések azonban hibahatáron belül vannak. Hasonló jó egyezést kaptunk a nemzetközi standardokra is.



4. ábra - A PGNAA-val és az XRF-fel kapott főelem koncentráció értékek összehasonlítása grafikonos formában. A mintapontok hibahatáron belül megegyznek. A piros pontok a GSJ standardok adatait mutatják.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a PGNAA módszer alkalmas geológiai kőzetminták főelem összetételének meghatározására a P_2O_5 értékét kivéve. A PGNAA módszer előnye az egyszerű, gyors mintaelőkészítés és a roncsolásmentes vizsgálati lehetőség.

A bór koncentráció adatok ellenőrzésére a GSJ standardokat használtuk fel. A JB-1A, a JB-3 bazalt, a JA-3 andezit és a JR-2 riolit standardok bór koncentráció adatai jó egyezést mutatnak a standardok publikált adataival (Imai et al., 1995; 2. táblázat), továbbá a Sano et al.

B (ppm)	Standard adatok		datok	budapesti PGNAA
JB-1A	7.88	±	3.02	8.68 ± 0.02
JB-3	18	±	3.1	21.4 ± 0.21
JA-3	24.8	±	2.9	27.52 ± 0.28
JR-2	145	±	8.6	168.44 ± 1.52

2. táblázat. Geológiai kőzet standardok (JB-1 és JB-3 bazalt, JA-3 andezit, és JR-2 riolit; Imai et al., 1995) megadott bór koncentráció adatai, azok abszolút hibájával és az általunk PGNAA-val mért bór koncentráció (ppm) értékek a mérésekhez tartozó abszolút hibával.

(1999) által közölt, szintén PGNAA berendezéssel mért adatokkal. A riolit standard (JR-2) esetében Sano et al. (1999) is szisztematikusan magasabb koncentráció adatokat kapott, mint a publikált értékek.

Mindezek alapján azt a következtetést vonjuk le, hogy a KFKI területén az Izotóp- és Felületkémiai Intézet Nukleáris Kutatások Osztálya által üzemeltetett prompt-gamma neutronaktivációs berendezés magmás kőzetek főelem geokémiai elemzésére és a bór koncentrációjának mérésére kiválóan alkalmas. A további nyomelemek közül még a Cl, a Gd és Sm koncentrációja mérhető pontosan e módszerrel.

A Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter magmás kőzeteinek bór koncentráció adatai

Az OTKA által támogatott kutatómunka során elsősorban a Kárpát-Pannon térség mészalkáli magmás kőzeteinek bór koncentrációját vizsgáltuk. E kőzetek közvetetten vagy közvetlenül szubdukciós folyamathoz kapcsolódnak, azaz a bór koncentráció értékek alapján következtetéseket vonhatunk le a szubdukció, illetve az ehhez kapcsolódó fluidmetaszomatózis folyamatára. A vizsgált minták általános lelőhelyeit az 5. ábra mutatja. A mészalkáli magmás kőzetek mellett, összehasonlítás céljából, vizsgáltunk egyéb képződményeket is, mint például a Pannon-medence belsejében található, miocén ignimbritekben lévő riolitos horzsaköveket és ugyanezen rétegekben megjelenő andezites litoklasztokat, továbbá ultrakáli kőzeteket, alkáli bazaltokat és alkáli trachitot, továbbá az alkáli bazaltokban lévő, alsókéregből származó metaüledékes granulitokat. A vizsgált minták áttekintését a 3. táblázatban adjuk meg, a bór koncentráció eloszlását pedig a 6. ábra mutatja.



5. ábra – Az OTKA pályázati kutatómunka során vizsgált kőzetminták lelőhelyei (a minták részletes lelőhelyeit a kapcsolódó publikációk tartalmazzák).

Lelőhely	kőzettípus	kor	Vizsgált
			minták száma
Flis-öv (Sucha Loz)	andezit	13 Ma?	1
Közép-Szlovákiai Vulkáni Terület	bazalt, andezit, riolit	16,5-10	31
		Ma	
Észak-Pannon térség: Börzsöny,	bazalt, andezit, dácit,	16,5-14	24
Karancs, Cserhát, Visegrádi-	riodácit	Ma	
hegység			
Keleti-Kárpáti vulkáni vonulat:	bazalt, andezit, dácit	12-0.02	41
Kelemen-Görgény-Hargita-Csomád		Ma	
Bükkalja	bazaltos andezit,	20-14 Ma	15
	andezit, riolit		
Mecsek: Komló	andezit	20 Ma	2
Ultrakáli kőzetek: Bár,	leucitit, látit	14 és 2 Ma	3
Balatonmária			
Alkáli kőzetek: bazaltok (Balaton-	bazanit, alkáli bazalt,	11-3 Ma	22
felvidék, Kisalföld, Selmec) és	trachibazalt, alkáli		
alkáli trachit (Pásztori)	trachit		
Alkáli bazaltokban lévő granulit	granulit	?	4
xenolitok			
Konvolut flis	agyagpala	kréta	2

3. táblázat - Az OTKA pályázati kutatómunka során vizsgált kőzetminták



6. ábra – Az OTKA pályázati kutatómunka során vizsgált kőzetminták bór koncentráció eloszlása.

A vizsgált minták részben a témavezető korábbi gyűjtéséből származnak (Harangi et al., 1995a; 1995b; 2001; bírálat alatt, illetve részben még publikálatlan), a Keleti-Kárpátok mészalkáli vulkáni mintáit pedig részben Paul Mason (Utrecht Egyetem, Mason et al., 1996) bocsájtotta rendelkezésünkre. A további mintákat a kutatómunka során gyűjtöttük. A korábban részletesen vizsgált minták lehetőséget teremtettek, hogy a bór koncentráció adatokat összevethessük más nyomelem és radiogén izotóparány adatokkal is.

Mészalkáli magmás kőzetek

A szubdukciós zónákban megjelenő mészalkáli magmás kőzetek tipikusan magas bór koncentrációval jellemezhetők (2-60 ppm; Leeman és Sisson, 1996), ami a bór fluid-mobilis tulajdonságával és emiatt az alábukó lemez dehidratációs folyamatában való részvétellel magyarázható. A Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter mészalkáli vulkáni kőzetei hasonló bór koncentráció eloszlást mutatnak. A legalacsonyabb bór koncentrációt (2,4 ppm) a Kelemeni-havasok, Lomas-völgyi amfibol-piroxén dácitjában (C2 minta, Mason et al., 1996) mértük, míg a legmagasabb bór koncentrációt (80 ppm) a hargitai, Suta kőfejtő 4 millió éves amfibol-piroxén andezitje (H8 minta, Mason et al., 1996) adta. Figyelemre méltó, hogy jelentős bór koncentrációváltozást tapasztaltunk egy-egy vulkáni terület esetében is, mint például a Közép-Szlovákiai és a Keleti-Kárpátok vulkáni területek esetében.



7. ábra – A bór koncentráció változása a vizsgált magmás kőzetek SiO₂-tartalmának függvényében. Az összehasonlító területek adatainak származását a 4. táblázatban adjuk meg.



Terület	Forrás	
Cascades (Ny-Amerikai Kordillerák)	Leeman et al. (2004)	
Közép-Amerika	Leeman et al. (1994), Chan et al. (1999)	
Mexikó	Hochstaedter et al. (1996)	
Japán	Sano et al. (2001), Moriguti et al. (2004)	
Tonga-Kermadec	Clift et al. (2001)	
Kuril szigetív	Ishikawa és Tera (1997), Ishikawa et al.,	
	(2001)	
Kamcsatka	Ishikawa et al., (2001)	
Aeoli-szigetek	Tonarini et al. (2001)	
Campi Flegrei	Tonarini et al. (2004)	

4. táblázat – A diagramokon használt összehasonlító adatok származási forrása.

A bór fluid-mobilis tulajdonsága melletti másik fontos geokémiai sajátsága, hogy magmás rendszerben inkompatibilisen viselkedik, a teljes kőzet megoszlási együtthatója megegyezik a nióbiuméval. Mindez azt jelenti, hogy a bór koncentráció növekszik a részleges olvadás csökkenésével, továbbá a magmás differenciáció előrehaladtával. A 7. ábra a vizsgált minták bór koncentráció változását mutatja a kőzetek SiO₂-tartalma függvényében. A Közép-Szlovákiai Vulkáni Terület kőzetei esetében valóban erős pozitív korreláció figyelhető meg a B és SiO₂ tartalom között, ami a magmás differenciáció hatásának tudható be. A Keleti-Kárpátok vulkáni képződményein belül a görgényi és az észak-hargitai minták esetében tapasztaltunk hasonló erős pozitív korrelációt, ami kogenetikus, zárt rendszerű magmás fejlődéssel magyarázható. Ezzel szemben, nincs összefüggés az SiO₂ és B koncentráció között a többi területen, így a börzsönyi, a Visegrádi-hegységi, a cserháti és a csomádi kőzetsorozatok esetében, ami nyílt rendszerű magmafejlődést sejtet.

A kutatómunka során vizsgált mészalkáli magmás kőzetek bór koncentráció értékeit összevetettük aktív szubdukciós zónák vulkáni képződményeivel. A 8. ábra a B/Nb arány változását mutatja a Nb koncentráció függvényében. A B/Nb arány használatának oka, hogy a hasonló megoszlási együtthatójuk miatt kiküszöböli a magmás differenciáció fokában lévő különbségeket, azaz ez az arány közvetlenül a fluid hatás erősségére utal. A térségünk mészalkáli vulkáni kőzetei viszonylag alacsony B/Nb arányt mutatnak (általában B/Nb<4), ami a Japán-ív, a NY-USA Kordillerák (Cascades), a közép-amerikai vulkáni ív déli részén előforduló, valamint az olaszországi vulkáni kőzetekre jellemző. Leeman et al. (1994) szerint e vulkáni kőzetek olyan szubdukciós zónákban jöttek létre, amelyek esetében viszonylag magas hőmérsékletű (fiatal) óceáni lemez kis szögben bukik alá. Ebben az esetben ugyanis a bór jelentős része már korábban, az akkréciós prizma öv alatt, távozik. Az Aeoli-szigetek és a Campi Flegrei kőzetei viszont részben egy meredeken alábukó lemez felett, egy kontinentális extenziós övben keletkeztek. Ebben az esetben, feltehetően nem dehidratációs olvadás vezet a mészalkáli magmák keletkezéséhez, hanem metaszomatizált asztenoszféra anyag nyomáscsökkenés következtében történő olvadása. Véleményünk szerint ez utóbbi modell magyarázhatja a Kárpát-Pannon térségben folyt mészalkáli magmaképződés okát is, ami összhangban van azzal, hogy a mészalkáli vulkanizmus jórészt posztkollíziós szakaszban zajlott, részben a Pannon-medence litoszféra extenziójával egyidőben.



8. ábra – A B/Nb arány változása a Nb koncentráció függvényében a Kárpát-Pannon térség mészalkáli magmás kőzeteiben, összevetve aktív szubdukciós zónák képződményeivel. A jelmagyarázat a 7. ábrán található.

A Kárpát-Pannon térségben, a Kárpáti mészalkáli vulkáni ív nyugati és keleti szegmensén térben és időben is eltérő megjelenésű kőzetmintákon végeztünk vizsgálatot. Mindez lehetővé teszi, hogy vizsgáljuk a feltételezett szubdukciós zóna alatti fluidmetaszomatózis térbeli, illetve időbeli változását. A vulkáni ívek keresztszelvényein a vulkáni frontok képződményei tartalmazzák a legtöbb bórt, míg a bór koncentráció az ív-mögötti medence felé erősen csökken (Ishikawa és Nakamura, 1994; Ryan et al., 1995; Ishikawa et al., 2001; Leeman et al., 2004). A 9. ábra a B/Nb arány változását mutatja a Külső-Kárpáti ívre merőlegesen, a Pannon-medence északi részén található mészalkáli vulkáni területeken át (5. ábra). A vizsgált szelvény esetében nem tapasztaltunk lényeges bór koncentrációváltozást az ív-mögötti medence felé, azaz e terület nem követi a klasszikus szubdukciós zónák bór eloszlás változását. A Közép-Szlovákiai Vulkáni Terület esetében a vulkáni tevékenység 16 millió évtől kezdve egészen 120-140 ezer évvel ezelőttig folyt. Ezen belül a mészalkáli vulkanizmus mintegy 9-10 millió évvel ezelőttig tartott. A vizsgált andezitek esetében időben jelentős bór koncentráció csökkenést figyelhetünk meg (9. ábra). A legfiatalabb mészalkáli bazaltok bór koncentrációja közel megegyezik a későbbi alkáli bazaltok bór koncentrációjával. Mindez fokozatosan csökkenő fluid vizes hatást jelent а magmaképződésben.



9. ábra – Az Észak-Pannon térségben előforduló mészalkáli vulkáni kőzetek B/Nb arány változása a külső-kárpáti feltételezett alábukási övtől való merőleges távolság függvényében, míg a jobb oldali ábra a Közép-Szlovákiai Vulkáni terület neogén-kvarter magmás kőzeteinek (andezitek és bazaltok) bór koncentráció változását mutatja a keletkezési koruk függvényében.

A Keleti-Kárpáti vulkáni ív mentén a vulkáni tevékenység fokozatos fiatalodása tapasztalható délkelet felé (Pécskay et al., 1995). A 10. ábrán a bór koncentráció változását mutatjuk be a vulkáni működés idejének függvényében. Ez a változás megegyezik a vulkáni ív hosszanti keresztszelvénye menti területi változással. Figyelemre méltó, hogy jelentős bór koncentráció növekedést tapasztalunk az Észak-Hargita vulkáni kőzeteiben, aztán tovább délkelet felé, ahol a vulkanizmus 4 millió évnél fiatalabb, drasztikusan csökken a bór koncentráció. Ez a hirtelen változás összhangban van a mélybeli szerkezeti viszonyokkal,

továbbá a vulkáni kőzetek geokémiai összetételében való változással. Az Északi és Déli Hargita között húzódik a Trotus vonal, ami két jelentősen eltérő termomechanikai tulajdonságú kőzetlemezt választ el egymástól (Cloetingh et al., 2004). Mindez kihatással van a kollíziós folyamatra is és ezzel összefüggésben a magmaképződés körülményeire is. A viszonylag alacsony bór koncentráció a legfiatalabb vulkáni kőzetekben ellentmond Mason et al. (1998) és Seghedi et al. (2004) petrogenetikai modelljének, miszerint e képződmények magmái az alábukó óceáni lemez erős dehidratációja és részleges olvadása következtében alakultak ki. Ezzel szemben úgy véljük, hogy a dél-hargitai és csomádi magmák a kontinentális litoszféra alsó, metaszomatizált részének részleges megolvadása során jöhettek létre, feltehetően a litoszféra részleges delaminációja (Girbacea és Frisch, 1998) miatt asztenoszféra feláramlás következtében. Mindez nagy fontosságú különösen a csomádi vulkanizmus megértésében, ami a térségünk legfiatalabb vulkáni működését jelenti.



10. ábra – A Keleti Kárpátok neogén-kvarter mészalkáli magmás kőzeteinek bór koncentráció változása a vulkáni kitörések kora függvényében.

A vulkáni ívek alatti metaszomatózis fluiduma részben az alábukó üledékes anyagból, részben az átalakult óceáni kéregből származhat. Sano et al. (2001) a Japán-árok üledékeit és az ÉK-Japán ív magmás kőzeteit vizsgálva rámutatott arra, hogy e két hatás elkülöníthető a fluid-mobilis bór és bárium koncentráció adatok segítségével. A 11. ábrán a vizsgált minták részben a magas B/Nb, részben a magas Ba/Nb arány felé tolódnak el. Ez arra utal, hogy a térség alatti felső köpeny metaszomatózisában, mind az alábukó, átalakult óceáni kéregnek, mind a mélybe jutó üledékeknek szerepe lehetett. A fluid metaszomatózis azonban, mint arra korábban már rámutattunk, nem feltétlenül jelentette közvetlenül az olvadási folyamat

megindulását (dehidratációs olvadás). A magmaképződés részben a metaszomatizált köpeny anyag felemelkedése következtében (nyomáscsökkenéses olvadás), részben a litoszféraköpeny alá érkező magas hőmérsékletű asztenoszféra anyag hőhatása miatt indulhatott meg posztkollíziós szakaszban.



11. ábra – A vizsgált mészalkáli magmás kőzetek eloszlása a B/Nb vs. Ba/Nb diagramon. A különböző jellegű fluid-metaszomatózis trendeket Sano et al. (2001) alapján tüntettük fel.

A Kárpátok vonulatának közelében lévő vulkáni területeken kívül vizsgáltuk a Mecsekben előforduló korai miocén andezit bór koncentrációját is. A felszínen előbukkanó komlói andezit bór koncentrációja megegyezett a Komló-176 sz. fúrás kőzetmintájában mért adattal. Mindkét minta igen alacsony B tartalmú (B=5,8 ppm). Mindez arra utal, hogy az andezites magmás tevékenységben nem volt lényeges szerepe a vizes fluidumok okozta metaszomatózisnak.

Si-gazdag vulkáni kőzetek

A bükkaljai miocén ignimbritekből riolitos horzsakövek, andezites salakok és magmás litoklasztok (bazaltos andezitek, andezitek és riolitok) bór koncentrációját határoztuk meg. A vizsgált minták bór tartalma 11 és 35 ppm között változott (6. ábra). Figyelemre méltó, hogy a riolitos horzsakövek és az andezites litoklasztok bór koncentrációja alapvetően megegyezik (7. ábra). Mindez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az andezites litoklasztok magmái és a riolitos horzsakövek magmái között nincsen zárt rendszerű (frakciónációs kristályosodásbeli) petrogenetikai kapcsolat, azok független magmákat képviselhetnek, amelyek a kitörés előtt keveredhettek egymással.



12. ábra – A bükkaljai miocén riolitos horzsakövek B/Nb arányának összehasonlítása a Középső Andok ignimbritjével (Schmitt et al., 2002)

A különböző tektonikai környezetekben előforduló riolitos-dácitos ignimbritek horzsaköveinek bór koncentrációjáról nagyon szegényes az ismeretünk. Schmitt et al. (2002) a Középső Andok ignimbritjének horzsaköveit, valamint a kvarc fenokristályokban lévő szilikátolvadék zárványok bór koncentrációját vizsgálta. A bükkaljai minták Nb tartalomban megegyeznek az Andok-beli mintákkal, azonban B/Nb arányuk némileg alacsonyabb (12. ábra). Mindez arra utal, hogy a bükkaljai ignimbritek elsődleges magmái egy kevéssé metaszomatizált forrásterületről származtak vagy a metaszomatizált köpeny-eredetű mafikus magmák keveredtek a kis B koncentrációjú alsókéreg olvadékával (Harangi et al., 2005).

Ultrakáli magmás kőzetek

A Kárpát-Pannon térségben szórványosan fordulnak elő ultrakáli magmás kőzetek (Harangi et al., 1995). Kutatómunkánk során vizsgáltuk a 2 millió éves bári leucitit és a 14 millió éves balatonmáriai fúrásból előkerült látit bór koncentrációját. A bári leucitit bór tartalma 7,2 ppm, ami nem metaszomatizált földköpeny értéknek felel meg, míg a balatonmáriai látitok bórban gazdagabbak (16-17 ppm). Feltételezzük ez alapján, hogy az utóbbi esetben a litoszféra köpeny metaszomatózisában jelentősebb szerepe lehetett egy korábbi szubdukció során felszabaduló vizes fluidumnak, míg a bári leucitit magmája olyan forrásterületről származhat, amelynek metaszomatózisában magmás fluidumok játszhattak szerepet.

Alkáli bazaltok és trachitok

Kutatómunkánkban összehasonlító adat gyűjtése érdekében vizsgáltuk a selmeci és újbányai (Nova Bana) bazanit, a pásztori bazalt és alkáli trachit bór tartalmát, továbbá egy együttműködés keretében különböző balaton-felvidéki bazaltok bór koncentrációját is meghatároztuk. A vizsgált alkáli bazaltok többsége 10 ppm-nél kevesebb bórt tartalmaz (6. ábra), ami megfelel a lemezen belüli, OIB-típusú bazaltok bór koncentrációjának (Chaussidon és Jambon, 1994; Leeman és Sisson, 1996). Hasonlóan alacsony bór koncentrációt mutat a pásztori alkáli trachit is (6 ppm). Ezzel szemben a pásztori bazalt bór koncentrációja viszonylag magas (17.5 ppm), amit utólagos mállással magyarázunk.

Alsó- és felsőkéreg eredetű kőzetek

A Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter magmás kőzetei mellett vizsgáltuk a földkéreg különböző részeiből származó képződményeket is. A késő miocén-pliocén alkáli bazaltok gyakran tartalmaznak alsókéregből származó, granulit kőzetzárványokat. Ezek részben mafikus eredetűek, részben metaüledékes képződmények (Kempton et al., 1997; Dobosi et al., 2003; Embey-Isztin et al., 2003). Az alsókéreg kőzeteknek egyes petrogenetikai modellek szerint jelentősége lehetett mind a mészalkáli, mind a Si-gazdag magmatizmusban. A Mindszentkálláról származó metaüledékes granulit minták bór tartalma igen alacsonynak bizonyult, koncentrációjuk nem éri el az 1 ppm-et (6. ábra). Ez összhangban van Leeman et al. (1992) vizsgálataival, aki rámutatott arra, hogy a bór a magas hőmérsékleten zajló folyamatok, így a metamorf átalakulás során könnyen mobilizálódik.

A szubdukciós folyamatok során nemcsak az óceáni litoszféra kerül vissza földköpenybe, hanem több-kevesebb kontinentális és óceáni üledék is lejut a mélybe. Ezért a szubdukciós övezetek vulkáni kőzeteinek petrogenetikai vizsgálatában nagy szerepet kapnak a térség üledékes kőzeteinek elemzése, azoknak a képződményeknek, amelyek feltehetően részt vesznek a szubdukcióban (pl. Ishikawa és Nakamura, 1993; Sano et al., 2001). A Kárpát-Pannon térségben a Külső Kárpátok flis üledékei képviselhetik potenciálisan a mélybe is lejutó üledékes anyagot. Mason et al. (1996) több mintát is elemzett a különböző korú flis takarók kőzetei közül. Ezek között, munkánkban két agyagpala üledék bór koncentrációját határoztuk meg, amelyek a kréta korú Konvolut flisből származnak (FS3 és FS4, Mason et al., 1996). Mindkét kőzet esetében igen magas bór koncentráció értéket kaptunk (112 és 121 ppm). Ezek az értékek hasonlóak többek között a Japán szubdukciós ív mentén található óceáni üledékek bór koncentráció adataihoz (90-130 ppm; Sano et al., 2001).

Az OTKA által támogatott kutatómunkához kapcsolódó tudományos közlemények

- 1. Folyóiratcikkek (megjelent és in press munkák)
- Harangi Sz.: A Kárpát-Pannon térség vulkáni kőzeteinek kutatása geokémiai megközelítés., Magyar Kémiai Folyóirat, 109-110/4, 173-182., 2004
- Gméling K., Harangi Sz., Kasztovszky Zs.: Boron and chlorine concentration of volcanic rocks: an application of prompt gamma activation analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 265, No. 2., 201-212, 2005
- Gméling, K., Harangi, Sz., Kasztovszky Zs.: Mit üzen a bór a vulkáni hegyek keletkezéséről?, Élet és Tudomány, LX, 9, 266-268., 2005
- Gméling, K., Kasztovszky, Zs., Szentmiklósi, L., Révay, Zs., Harangi, Sz.: Prompt gamma activation analysis on volcanic rocks: Importance of boron concentration in volcanic rocks from the Eastern Pannonian Volcanic Field, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, in press, 2006
- Gméling, K; Németh, K; Martin, U; Eby, N., Varga Zs.: Boron concentrations of volcanic fields in different geotectonic settings., Journal of Volcanology and Geothermal Research, in press, 2006
- Harangi Sz., Downes, H., Seghedi, I.: Tertiary-Quaternary subduction processes and related magmatism in the Alpine-Mediterranean region., Geological Society of London Memoir, in press, 2006
- 2. Folyóiratcikkek (közlésre elfogadott munkák)
- Harangi, Sz., Lenkey, L.: Genesis of the Neogene to Quaternary volcanism in the Carpathian-Pannonian Region: role of subduction, extension and mantle plume., Geological Society of America Special Publications Series, közlésre elfogadva, 2006
- 3. Folyóiratcikkek (bírálat alatt lévő munkák)
- Harangi, Sz., Downes, H., Thirlwall, M.: Geochemistry and petrogenesis of Miocene calcalkaline volcanic rocks in the western Carpathian arc, Eastern Central Europe: evidence for an enriched mantle source., Journal of Petrology, közepes átdolgozás után elfogadva, 2006
- Karátson D., Oláh I., Pécskay Z., Márton E., Harangi Sz, Dulai A., Zelenka T.: Eruptive history, volcanic stratigraphy and paleogeography of the Miocene Visegrád Mountains, Hungary, with implications to the broader surroundings., Geologica Carpathica, bírálat alatt, 2006

- 4. Folyóiratcikkek (közlésre előkészített kéziratok)
- Gméling, K., Harangi, Sz., Kasztovszky Zs.: A bór geokémiai szerepe szubdukciós zónákban: esettanulmány a Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter mészalkáli vulkáni kőzetein. Földtani Közlöny
- 5. Konferencia absztraktok
- Gméling K., Harangi Sz., Kasztovszky Sz.: A bór koncencentráció változása a Belső-Kárpáti mészalkáli vulkáni ívben., XXXIV. Ifjú Szakemberek Ankétja, absztrakt kötet, 2003
- Gméling K., Harangi Sz., Kasztovszky Zs.: Boron concentration in the Inner Carpathian Volcanic Arc provides information for subduction: Prompt-Gamma Activation Analysis in geological use, EGS-AGU-EUG Joint Assembly 2003 Nice, Abstract Volume, 2003
- Gméling K., Kasztovszky Sz., Harangi Sz.: A bór koncencentráció jelentősége vulkáni kőzetekben: A PGAA geológiai alkalmazása., Őszi Radiokémiai Napok, Balatonföldvár, absztrakt kötet, 2003
- Gméling K., Kasztovszky Zs., Harangi Sz., Szentmiklósi L., Révay Zs.: Geological use of Prompt Gamma Activation Analysis: Importance of the boron concentration in volcanic rocks, Abstract Volume of the 11-MTAA 2004,
- Gméling K., Kasztovszky Zs., Harangi Sz., Szentmiklósi L., Révay Zs.: Measuring whole rock boron content by prompt gamma activation analysis (PGAA) in Neogene volcanic rocks from the Carpathian-Pannonian Region, Abstract Volume of the 32nd International Geological Congress, 231-12., 2004
- Gméling, K., Harangi, Sz., Kasztovszky Zs.: Boron concentration in Neogene calc- alkaline volcanic rocks of the Carpathian-Pannonian Region: inferences for contrasting genesis of the magmas, Geochim. Cosmochim. Acta Special Supplement Abstract of the 13th Annual V.M. Goldschmidt Conference Copenhagen, Denmark, 2004. A55, 2004
- Lukács R., Harangi Sz., Gméling K., Ntaflos T., Czuppon Gy.: Petrogenesis of the Miocene silicic volcanic rocks int he Bükkalja Volcanic Field, Northern Hungary, Abstract Volume of the 32nd International Geological Congress, 280-10, 2004
- Szentmiklósi L., Gméling K., Révay Zs.: Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450-490 keV region of PGAA spectra, Abstract Volume of the 11-MTAA 2004,
- 6. Egyéb dolgozatok
- Gméling K.: A bór koncentráció változása az Észak-Pannon Mészalkáli Vulkáni Terület kőzetsorozataiban: Prompt-gamma neutronaktivációs analitikai tanulmány., Diplomadolgozat, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék, Budapest, 113 pp., 2003

Hivatkozott irodalmak

- Benton, L.D., Ryan, J.G., and Tera, F., 2001, Boron isotope systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc: Earth and Planetary Science Letters, v. 187, p. 273-282.
- Chan, L.H., Leeman, W.P., and You, C.-F., 1999, Lithium isotopic composition of Central American Volcanic Arc lavas: implications for modification of subarc mantle by slabderived fluids: Chemical Geology, v. 160, p. 255-280.

- Chaussidon, M., and Jambon, A., 1994, Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications: Earth and Planetary Science Letters, v. 121, p. 277-291.
- Chaussidon, M., and Marty, B., 1995, Primitive boron isotope composition of the mantle: Science, v. 269, p. 383-386.
- Clift, P.D., Rose, E.F., Shimizu, N., Layne, G.D., Draut, A.E., and Regelous, M., 2001, Tracing the evolving flux from the subducting plate in the Tonga-Kermadec arc system using boron in volcanic glass: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, p. 3347-3364.
- Cloetingh, S.A.P.L., Burov, E., Matenco, L., Toussaint, G., Bertotti, G., Andriessen, P.A.M., Wortel, M.J.R., and Spakman, W., 2004, Thermo-mechanical controls on the mode of continental collision in the SE Carpathians (Romania): Earth and Planetary Science Letters, v. 218, p. 57-76.
- Dobosi, G., Kempton, P.D., Downes, H., Embey-Isztin, A., Thirlwall, M.F., and Greenwood, P., 2003, Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary, Part 2: Sr-Nd-Pb-Hf and O isotope evidence for formation of continental lower crust by tectonic emplacement of oceanic crust.: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 144, p. 671-683.
- Embey-Isztin, A., Downes, H., Kempton, P.D., Dobosi, G., and Thirlwall, M.F., 2003, Lower crustal granulite xenoliths from the Pannonian Basin, Hungary. Part 1: mineral chemistry, thermobarometry and petrology: Contributions to Mineralogy and Petrology, v. 144, p. 652-670.
- Girbacea, R., and Frisch, W., 1998, Slab in the wrong place: Lower lithospheric mantle delamination in the last stage of Eastern Carpathians subduction retreat.: Geology, v. 26, p. 611-614.
- Gméling K. (2003): A bór koncentráció változása az Észak-Pannon Mészalkáli Vulkáni Terület kőzetsorozataiban: Prompt-gamma neutronaktivációs analitikai tanulmány., Diplomadolgozat, ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék, Budapest, 113 pp.
- Gméling K., Harangi Sz., Kasztovszky Zs. (2005): Boron and chlorine concentration of volcanic rocks: an application of prompt gamma activation analysis, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 265, No. 2., 201-212
- Harangi Sz. (2004): A Kárpát-Pannon térség vulkáni kőzeteinek kutatása geokémiai megközelítés., Magyar Kémiai Folyóirat, 109-110/4, 173-182.
- Harangi, S., Vaselli, O., Tonarini, S., Szabó, C., Harangi, R., and Coradossi, N., 1995, Petrogenesis of Neogene extension-related alkaline volcanic rocks of the Little Hungarian Plain Volcanic Field (Western Hungary). in Downes, H., and Vaselli, O., eds., Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region. Acta Vulcanologica, Volume 7, p. 173-187.
- Harangi, S., Wilson, M., and Tonarini, S., 1995, Petrogenesis of Neogene potassic volcanic rocks in the Pannonian Basin., in Downes, H., and Vaselli, O., eds., Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region, Volume 7, Acta Vulcanologica, p. 125-134.
- Harangi, S., Downes, H., Kósa, L., Szabó, C., Thirlwall, M.F., Mason, P.R.D., and Mattey,
 D., 2001, Almandine garnet in calc-alkaline volcanic rocks of the Northern Pannonian Basin (Eastern-Central Europe): geochemistry, petrogenesis and geodynamic implications.: Journal of Petrology, v. 42, p. 1813-1843.
- Hochstaedter, A.G., Ryan, J.G., Luhr, J.F., and Hasenaka, T., 1996, On B/Be ratios in the Mexican Volcanic Belt: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 60, p. 613-628.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S., and Ando, A., 1995, 1994 compilation values for GSJ reference samples, "igneous rock series': Geochemical Journal, v. 29, p. 91-95.

- Ishikawa, T., and Nakamura, E., 1992, Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, p. 1633-1639.
- Ishikawa, T., and Nakamura, E., 1994, Origin of the slab component in arc lavas from acrossarc variation of B and Pb isotopes: Nature, v. 370, p. 205-208.
- Ishikawa, T., and Tera, F., 1997, Source, composition and distribution of the fluid in the Kurile mantle wedge: Constraints from across-arc variations of B/Nb and B isotopes: Earth and Planetary Science Letters, v. 152, p. 123-138.
- Ishikawa, T., Tera, F., and Nakazawa, T., 2001, Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 65, p. 4523-4537.
- Kempton, P.D., Downes, H., and Embey-Isztin, A., 1997, Mafic granulite xenoliths in Neogene alkali basalts from the Western Pannonian Basin: insights into the lower crust of a collapsed orogen.: Journal of Petrology, v. 38, p. 941-970.
- Kopf, A., and Deyhle, A., 2002, Back to the roots: boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling: Chemical Geology, v. 192, p. 195-210.
- Leeman, W.P., Sisson, V.B., and Reid, M.R., 1992, Boron geochemistry of the lower crust: Evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 56, p. 775-788.
- Leeman, W.P., Carr, M.J., and Morris, J.D., 1994, Boron geochemistry of the Central American Volcanic Arc: Constraints on the genesis of subduction-related magmas: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 58, p. 149-168.
- Leeman, W.P., 1996, Boron and other fluid-mobile elements in volcanic arc lavas: Implications for subduction processes, in Bebout, G.E., Scholl, D., Kirby, S., and Platt, J.P., eds., Subduction Top to Bottom, AGU Monograph, p. 269-276.
- Leeman, W.P., and Sisson, V.B., 1996, Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes., BORON: Mineralogy, Petrology and Geochemistry in the Earth's Crust, Reviews in Mineralogy Vol. 33. Mineral. Soc. Am., p. 645-707.
- Leeman, W.P., Tonarini, S., Chan, L.H., and Borg, L.E., 2004, Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone--the southern Washington Cascades: Chemical Geology, v. 212, p. 101-124.
- Mason, P.R.D., Downes, H., Thirlwall, M., Seghedi, I., Szakács, A., Lowry, D., and Mattey, D., 1996, Crustal assimilation as a major petrogenetic process in east Carpathian Neogene to Quaternary continental margin arc magmas.: Journal of Petrology, v. 37, p. 927-959.
- Mason, P.R.D., Seghedi, I., Szakacs, A., and Downes, H., 1998, Magmatic constraints on geodynamic models of subduction in the East Carpathians, Romania: Tectonophysics, v. 297, p. 157-176.
- Moriguti, T., Shibata, T., and Nakamura, E., 2004, Lithium, boron and lead isotope and trace element systematics of Quaternary basaltic volcanic rocks in northeastern Japan: mineralogical controls on slab-derived fluid composition: Chemical Geology, v. 212, p. 81-100.
- Morris, J., and Tera, F., 1989, 10Be and 9Be in mineral separates and whole rocks from volcanic arcs: Implications for sediment subduction: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 53, p. 3197-3206.
- Morris, J.D., Leeman, W.P., and Tera, F., 1990, The subducted component in island arc lavas: Constraints from Be isotopes and B-Be systematics: Nature, v. 344, p. 31-36.
- Peacock, S.M., and Hervig, R.L., 1999, Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks: Chemical Geology, v. 160, p. 281-290.

- Pécskay, Z., Lexa, J., Szakács, A., Balogh, K., Seghedi, I., Konecny, V., Kovács, M., Márton, E., Kaliciak, M., Széky-Fux, V., Póka, T., Gyarmati, P., Edelstein, O., Rosu, E., and Zec, B., 1995, Space and time distribution of Neogene-Quartenary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region., in Downes, H., and Vaselli, O., eds., Neogene and related volcanism in the Carpatho-Pannonian Region, Volume 7, Acta Vulcanologica, p. 15-28.
- Robertson, J.D. és Dyar, M.D. (1996): Nuclear methods for analysis of boron in minerals. Chapter 17, 805-820.
- Ryan, J.G., and Langmuir, C.H., 1993, The systematics of boron abundances in young volcanic rocks: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 57, p. 1489-1498.
- Ryan, J.G., Morris, J., Tera, F., Leeman, W.P., and Tsvetkov, A., 1995, Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth: Science, v. 270, p. 625-627.
- Sano, T., Fukuoka, T., Hasenaka, T., Yonezawa, C., Matsue, H., and Sawahata, H., 1999, Accurate and efficient determination of boron content in volcanic rocks by neutron induced prompt gamma-ray analysis: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 239, p. 613-617.
- Sano, T., Hasenaka, T., Shimaoka, A., Yonezawa, C., and Fukuoka, T., 2001, Boron contents of Japan Trench sediments and Iwate basaltic lavas, Northeast Japan arc: estimation of sediment-derived fluid contribution in mantle wedge: Earth and Planetary Science Letters, v. 186, p. 187-198.
- Schmitt, A.K., Kasemann, S., Meixner, A., and Rhede, D., 2002, Boron in central Andean ignimbrites: implications for crustal boron cycles in an active continental margin: Chemical Geology, v. 183, p. 333-347.
- Seghedi, I., Downes, H., Szakacs, A., Mason, P.R.D., Thirlwall, M.F., Rosu, E., Pecskay, Z., Marton, E., and Panaiotu, C., 2004, Neogene-Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian-Pannonian region: a synthesis: Lithos, v. 72, p. 117-146.
- Smith, H.J., Leeman, W.P., Davidson, J., and Spivack, A.J., 1997, The B isotopic composition of arc lavas from Martinique, Lesser Antilles: Earth and Planetary Science Letters, v. 146, p. 303-314.
- Szakmány, Gy. Kasztovszky, Zs. (2004): Prompt Gamma Activation Analysis: a new method in the archaeological study of polished stone tools and their raw materials. European Journal of Mineralogy, 16, pp. 285-295.
- Tatsumi, Y., 1989, Migration of fluid phases and genesis of basalt magmas in subduction zones: Journal of Geophysical Research, v. 94, p. 4697-4707.
- Tera, F., Brown, L., Morris, J., Sacks, I.S., Klein, J., and Middleton, R., 1986, Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from 10Be: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 50, p. 535-550.
- Tonarini, S., Leeman, W.P., and Ferrara, G., 2001, Boron isotopic variations in lavas of the Aeolian volcanic arc, South Italy: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 110, p. 155-170.
- Tonarini, S., Leeman, W.P., Civetta, L., D' Antonio, M., Ferrara, G., and Necco, A., 2004, B/Nb and [delta]11B systematics in the Phlegrean Volcanic District, Italy: Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 133, p. 123-139.
- You, C.F., Spivack, A.J., Gieskes, J.M., Rosenbauer, R., and Bischoff, J.L., 1995, Experimental study of boron geochemistry: implications for fluid processes in subduction zones: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 59, p. 2435-2442.