

# A bór geokémiai szerepe szubdukciós zónákban

(A bór geokémiai változékonysága a Kárpát–Pannon térségben)

*Geochemical importance of Boron in subduction zones  
(Geochemical variation of boron in the Carpathian–Pannonian Region)*

GMÉLING Katalin<sup>1,2</sup> – HARANGI Szabolcs<sup>2</sup> – KASZTOVSZKY Zsolt<sup>1</sup>

(7 ábra, 1 táblázat)

*Tárgyszavak: bór, szubdukció, metamorfózis, prompt gamma aktivációs analízis*  
*Keywords: boron, subduction, metamorphism, prompt gamma activation analysis*

## Abstract

The importance of the light elements in geochemistry has been growing because the analytical techniques for measuring them have improved considerably. Boron is an incompatible and fluid mobile element possessing two isotopes, the respective occurrences of which differ greatly in nature, and also the abundance of boron greatly differs in different reservoirs. These facts make boron an important tracer of the recycled materials in subduction zones. In the subducting slab most of the boron is concentrated in the oceanic crust and sediments, but most of it leaves the slab close to the suture zone of the subduction. However, some minerals can retain boron and carry it further down into the mantle, even reaching depths of the lower mantle and taking part in deep recycling. This article summarizes the most important geochemical features of boron, its behaviour in different reservoirs and its fractionation during different processes. The most suitable analytical techniques for B concentration measurements will be reviewed, emphasizing the non-destructive nuclear method of prompt gamma activation analysis (PGAA). This article also resumes conclusions based on the B data measured in volcanic rocks from the Carpathian-Pannonian Region with PGAA. It is emphasized that the origin of the calc-alkaline magmas in this region cannot be explained only by flux-melting, but must also take into consideration decompression melting of upwelling, metasomatised asthenospheric material. This is consistent with the post-collisional occurrence of the magmatism and partly, with the relationship to the main extensional phase of the Pannonian Basin.

## Összefoglalás

A mérési technikák fejlődésével a könnyű elemek szerepe a geokémiában megnőtt. Egyre több olyan elem kerül a geokémikusok látókörébe, amelyek segítségével szélesebb körű információt nyerhetünk a földtani folyamatokról. A bór egy olyan könnyű, fluid-mobilis és inkompatibilis nyomelem, amelynek két stabil izotópja van jelentősen eltérő természetes gyakorisággal. Ezért a metamorf és vulkáni kőzetek bórkoncentrációjának és stabilizotóp-arányának vizsgálata nélkülözhetetlen információkkal szolgál a szubdukciós zónák anyagkörforgalmának vizsgálatában, amihez hozzájárul a bórnak különböző geokémiai rezervoárookban való igen eltérő gyakorisága is. Az óceáni lemez és a rajta található üledékek jelentős mennyiségű bórt tartalmaznak, amelynek nagy része már az óceáni lemez alábukásának kezdeti szakaszában távozik, de stabilabb ásványfázisokkal akár nagyobb mélységbe is juthat, ahol részt vesz a földképeny alsóbb régióit is érintő anyagkörforgási ciklusokban. E tanulmány összefoglalja a bór geokémiai tulajdonságait, eltérő rezervoárookban való viselkedését, frakcionációját, hogy megismer-

<sup>1</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Izotópkutató Intézet, Nukleáris Kutatások Osztálya, Budapest, 1121. Konkoly Thege M. út 29–33., e-mail: gmeling@iki.kfi.hu

<sup>2</sup>ELTE-TTK, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Geológiai és Környezetfizikai Központ, Kőzetan-Geokémiai Intézet, Budapest, 1117. Pázmány P. Sétány 1/C

hessük ennek a nyomjelző elemnek a fontosságát. Áttekintjük a bór mérésére alkalmazott analitikai módszereket is, különös hangsúlyt helyezve a prompt gamma aktivációs analízisre (PGAA). A Kárpát-Pannon térség vulkáni kőzetein elsőként mértünk nagy pontosságú bórkoncentráció adatokat prompt gamma aktivációs analízissel. Bemutatjuk a bórkoncentráció-értékek változását mind térben mind időben, ami alapján következtetés vonható le a magmatizmus és a szubdukció kapcsolatára. Rámutatunk arra, hogy a mészkáli magmák keletkezése nem dehidratációs olvadással, hanem metasomatizált asztenoszféra-anyag nyomáscsökkenéssel történő olvadásával magyarázható. Ez összhangban van a magmatizmus posztkollíziós jellegével és részben a Pannon-medence extenziójához való kapcsolódásával.

## Bevezetés

A földkéreg és a földköpeny közti kémiai kölcsönhatások tanulmányozására és a két geokémiai rezervoár hosszú távú fejlődésének megértésére megfelelő kutatási területek a szubdukciós zónák. A szubdukciós zónákhoz kapcsolódó vulkáni kőzetek geokémiai vizsgálata során a kutatók felfigyeltek néhány elemre és elemarányra, amelyekkel a mélyben zajló folyamatok érzékenyen jellemezhetők. Így például a vulkáni kőzetekben tapasztalt fluid-mobilis elemekben való gazdagodás (pl.: Cs, Ba, K, Sr, U, Pb) és a fluid-immobilis elemek (pl.: Nb, Ta, Ti, Zr, Hf) viszonylagos szegénysége, egyértelműen jelzi, hogy az ebben a környezetben képződött magmák egy olyan forrásrégióból származnak, amelyet az alábukó lemezből távozó fluidumok és olvadékok metasomatizáltak (pl.: TATSUMI & EGGINS 1995; ELLIOTT 2003).

A földköpeny és az alábukó kőzetlemez közti anyagáramlási folyamatok vizsgálatában különösen a vulkáni kőzetekben lévő kis atomtömegű nyomelemek és izotópjaik, mint például a lítium (Li), a berillium (Be) és a bór (B) nyújtanak segítséget. Ezek a vizsgálatok az 1980-as években indultak meg (RYAN & LANGMUIR 1987, 1988, 1993). Ezen elemek közül különösen a fluid-mobilis és inkompatibilis bór vizsgálata került előtérbe. A bór legnagyobb mértékben az óceáni üledékekben (~120 µg/g) és az óceáni kéregben (~80 µg/g) dúsul fel, míg a felső köpeny átlagos bórtartalma nagyon alacsony (~0,3 µg/g). A metamorf és magmás kőzetek bórkoncentráció és stabilizotóp arányainak részletes vizsgálata segítette megalapozni a lemez dehidratációs és szubdukciós folyamataira vonatkozó új elképzeléseket. A szubdukciós övezetek magmás kőzeteiben tapasztalható viszonylag magas bórkoncentráció egyértelmű jelzője a vizes fluidumok szerepének a magmaképződésben, míg a Be-izotóparányok döntő bizonyítékkal szolgáltak arra, hogy a lemezalábukás során üledékes anyag is kerül a magmák forrásrégiójába. A tanulmány első felében összefoglaljuk e kutatások legfontosabb eredményeit.

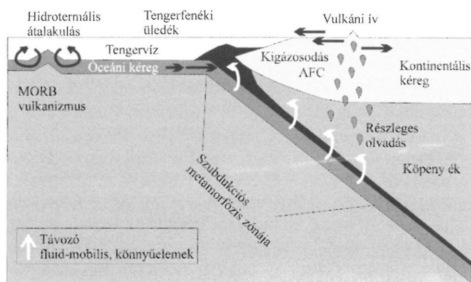
A bór koncentrációjának mérése nem egyszerű feladat (kicsi a tömegszáma, illetve bizonyos mérési módszerek esetén a mintaelőkészítés nehézkes), talán ez az egyik oka annak, hogy a borgeokémiai vizsgálatok csak az utóbbi egy-két évtizedben kezdtek elterjedni. A teljes kőzetek bórkoncentráció-mérésére az egyik legalkalmasabb módszer a prompt gamma aktivációs analízis (PGAA), amely biztosítja a bór nagy pontosságú mérését, még kis koncentráció esetén is, roncsolásmentesen, amelyhez a megkívánt nukleáris analitikai eszköz hazánkban is megtalálható. A T 037974-es számú OTKA-pályázat keretében elsőként mértünk

bórkoncentráció-adatokat hazai vulkáni kőzeteken prompt gamma aktivációs analízissel (GMÉLING et al. 2005, 2006, 2007a, b). A kutatási program elsődleges célja az volt, hogy vizsgáljuk a bór geokémiai változékonyságát a Kárpát–Pannon térség közvetlenül vagy közvetetten szubdukcióhoz kapcsolódó neogén–kvarter vulkáni képződményeiben. A kapott adatok birtokában következtetéseket vonunk le a magmatizmus és a szubdukció kapcsolatára. Mivel egy új módszer geológiai alkalmazásáról van szó, ezért először tesztelnünk kellett az eljárás pontosságát. Miután megbizonyosodtunk az MTA Izotópkutató Intézet által működtetett prompt gamma aktivációs analitikai berendezés geokémiai alkalmazhatóságáról, kezdtük meg a térség vulkáni kőzeteinek vizsgálatát. A tanulmány második részében összefoglaló ismertetést adunk ezekről az eredményekről.

### Szubdukciós zónák és anyagkörforgalmuk

A földképen legfelső része és a földkéreg egy viszonylag rideg kőzetburkot (litoszféra) alkot, ami néhány nagyobb és több kisebb lemezre tagolódik. Az egymáshoz képest távolodó lemezek között új óceáni kéreg formálódik. A közeledő lemezek szegélyzónájában a nagyobb sűrűségű óceáni kőzetlemez a kontinentális litoszféra alá bukik és a földképenbe nyomul. E folyamat során sokszor üledékes kőzetanyag is kerül a földképenbe. A szubdukciós zónák tehát a földképeny és a földkéreg közti anyagkörforgalom legfőbb helyszínei. A nagyléptékű anyagkörforgalom jelentős mértékben befolyásolja a földképeny összetételét, és közvetlen kihatása van nemcsak a szubdukciós zónákban megjelenő magmás kőzetekre, hanem az óceáni és kontinens belseji bazaltok kémiai sajátosságaira is.

Az óceánközépi hátságok környezetében magas a hőáram, mivel az asztenoszféra-köpeny anyaga felfelé áramlik. A magas hőáram elősegíti, hogy a tengervíz akár ~500 m mélységig átalakítsa az óceáni kérget. A szubdukciós övezetekben, az alábukó átalakult óceáni lemez kőzeteinek porusaiban és ásványaiban található  $H_2O$  és más illó összetevők folyamatosan távoznak a növekvő hőmérséklet és nyomás hatására. Az alábukó lemez dehidratációja már a szubdukció kezdeti, sekély mélységű szakaszában elkezdődik és több, mint 100 km-es mélységig tart (1. ábra). A korán távozó fluidumok felfelé áramlanak és forró források, iszapvulkánok vagy szerpentinit-diapíreket hoznak létre az ív előtti régióban. A nagyobb mélységbe jutó fluidumok a köpenyék kőzeteit hidratálják és



1. ábra. Egy szubdukciós zóna sematikus keresztmetszeti rajza

Figure 1 Schematic cross section of a subduction zone. White arrows indicate the way of outgoing fluids

metaszomatizálják, ezzel csökkentve azok olvadáspontját. Mindez elősegíti a magmaképződést, ami lemezszegélyi vulkanizmust eredményezhet. A vulkáni ívek magmáinak forrásrégiója többnyire az alábukó lemez feletti hidratált köpenyekben található. A dehidratált kőzetlemez anyaga a felső köpeny alsó részén vagy a földköpeny és a földmag határán halmozódik fel. Ezek az ősi óceáni litoszféradarabok a földköpeny kémiai heterogenitását eredményezik, amelyre a mély köpenycsovák felett elhelyezkedő óceáni szigetvulkánok kőzeteinek nyomelem- és izotóppösszetétele is utal (HOFMANN 1997).

A szubdukciós zónák anyagáramlása tehát különböző léptékben zajlik, az alábbiak szerint:

1. az alábukó kőzetlemezről kis mélységben távozó fluidumok juthatnak a felszínre az ív előtti régióban;

2. a nagyobb mélységben távozó fluidumok és olvadékok földköpeny-átalakító hatása hozzá járul a vulkáni ívek alatt képződő magmák, ezáltal a gyarapodó kontinentális kéreg jellegzetes geokémiai összetételéhez;

3. a földköpenybe nagy mélységbe szubdukált óceáni lemezmaradék anyagából forró köpenycsovák (plume) indulhatnak felfelé forró pont (hot spot) vulkánosságot eredményezve.

### A bór geokémiája

A bórnak (B) kicsi az atomtömege (PFENNIG et al. 1998), ezért könnyű elemnek nevezzük. A nemfémek B a periódusos rendszer második periódusában található, a rendszer ötödik eleme. Kis ionsugara van, a természetben háromszorosan pozitív ( $B^{3+}$ ) ionként fordul elő. A kristályos B keménysége nagy, a B a gyémánt után ismert legkeményebb anyag (Mohs-skálán 9,3-as). Elemi B a természetben nem található, de a bórax és más ásványai nagy mennyiségben bányászhatók.

A B ásványokban, olvadékokban és fluidumokban trigonális vagy tetragonális koordinációban kapcsolódik az oxigénhez. A B–O kötések erősen kovalens jellegűek. A B nem formál elszigetelt  $B^{3+}$ -ionokat, a természetben szinte kizárólagosan oxigénhez kötődik és  $B(OH)_3$ , illetve  $B(OH)_4^-$  vagy más komplex ion formájában van jelen. A  $B^{3+}$  ionsugara 20 pm, míg tetraédes koordinációban annál sokkal kisebb. A B ionsugara a C ionsugarával közel azonos, ami lehetővé teszi, hogy kalcitba ( $CaCO_3$ ), aragonitba és gyémántba ( $C$ ) is beépüljön. Szilikát ásványokban a tetraédes koordinációban lévő  $Al^{3+}$ , vagy  $Si^{4+}$ -iont helyettesíti, ami töltéskiegyenlítést igényel és némi torzulást okoz a  $TO_4$  egységekben, mivel a  $B^{3+}$  ionsugara jóval kisebb.

A B-nak két természetes, stabil izotópja van ( $^{10}B$  és  $^{11}B$ ), amelyek gyakorisága a természetben 19,9 és 80,1 atom% (PFENNIG et al. 1998). A két izotóp gyakoriságában mutatkozó nagy relatív különbség felelős a természetben előforduló ~100%-es változásért (PALMER & SWIHART 2002; l. végjegyzet). Geológiai vizsgálatokban a B radioaktív izotópjai ( $^{10}B$  és  $^{12-19}B$ ) nem használhatók fel, mert felezési idejük kevesebb, mint 1 másodperc (PFENNIG et al. 1998). Alacsony hőmérsékleten jelentős mértékű frakcionáció mutatkozik a két stabilizotóp arányában, aminek köszönhetően a B stabilizotóp tanulmányok felhasználhatóak a Föld felszíni folyamatainak tanulmányozásában (pl.: HEMMING & HANSON 1992; BARTH 1998), valamint a

kőzetlemez alábukáshoz kapcsolódó szerpentinitekben és szigetív bazaltokban a fluidumok nyomon követésére (pl.: ISHIKAWA & NAKAMURA 1994; BENTON et al. 2001). A B-izotóprendszer segítségével vizsgálták a Föld szubdukciós zónáiban a víz-üledék kölcsönhatást, az óceáni kéreg átalakulását és a dehidratációs folyamatokat diagenézis és metamorfózis közben és más, egyéb anyagáramlási folyamatokban. A  $^{11}\text{B}$  erősebb kötési energiát mutató trigonális szerkezetbe épül be, míg a könnyebb  $^{10}\text{B}$ -izotóp a tetraéderes koordinációjú bórt gazdagítja (PALMER & SWIHART 2002). Az üledékek ( $-1,6\text{‰}$ ), az átalakult óceáni kéreg és a szerpentinitek ( $+8,3$  és  $+12,6\text{‰}$ )  $\delta^{11}\text{B}$ -értéke jóval magasabb, mint az óceánközépi hátság bazaltjaié (MORB;  $-3\text{‰}$  és  $-7\text{‰}$ ), mivel a tengervízzel való kölcsönhatáskor a nehezebb izotópokban gazdagodnak. Így a jelentősen hidratált óceáni lemez nehéz B izotópokat szállít a földképenybe ( $-4$  –  $-6\text{‰}$ ). A nehezebb izotópok ( $^{11}\text{B}$ ) távozása a szubdukálódó anyagból csökkenő  $\delta^{11}\text{B}$ -értékeket eredményez ivre merőlegesen az alábukástól az ív mögötti medence irányába. (Mivel bórizotóp-adatok nem, vagy csak kis számban állnak rendelkezésünkre a hazánk területén található kőzetekből, ezért a bórizotópok geokémiai jelentőségét ebben a cikkben részletesebben nem fejtiük ki.)

A könnyű elemek, mint például a B, Be és a Li viselkedése különböző az alábukó lemez dehidratációja és olvadása során. Kísérletileg meghatározott ásvány/fluid megoszlási együtthatójuk klinopiroxén esetén a következőképpen alakul:  $D_B < D_{Li} < D_{Be}$ , míg gránát esetén szintén a B a legkevésbé kompatibilis elem. A Li a Be-nál kissé kompatibilisebben viselkedik (BRENNAN et al. 1998a). A három könnyű elem egymáshoz viszonyított ásvány/olvadék megoszlási együtthatója a következő:  $D_B < D_{Be} < D_{Li}$  (BRENNAN et al. 1998b), azaz köztük a bór leginkompatibilisebb.

### Bór mobilitása vizes fluidumokban

A B az egyik leginkább mobilis nyomelem vizes fluidumokban a többi, ugyancsak fluid-mobilis könnyű elemhez viszonyítva, mint amilyen például a Be vagy a Li. A B fluid-mobilitása onnan ered, hogy enyhe elektropozitivitása miatt az általa kialakított kötéseken van egy lényeges kovalens komponens. A természetben leggyakrabban három vagy négy oxigénhez kapcsolódik, és  $\text{BO}_3^{3-}$  és  $\text{BO}_4^{5-}$  komplexeket alkot (WHITE 2001). A bór vízben leginkább a 3-as koordinációjú  $\text{B}(\text{OH})_3$ -csoport (bórsav) és a 4-es koordinációjú  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -ion (borát) formájában jelenik meg. A tengervíznek aránylag magas a B-koncentrációja ( $\sim 4,4 \mu\text{g/g}$ ); a borát — ami egy erősen oldékony komplex — a tengervíz egyik fontos ionja. A 3-as és a 4-es koordinációjú csoportok arányát a pH változása érzékenyen befolyásolja. Lúgos közegben a borátion, míg savas közegben inkább a bórsav uralkodik. A borát tehát vízben mobilis, azaz a B könnyen kilúgozódik a kőzetekből mállás, vagy metamorfózis során. A B a vizes fluidumokkal együtt, viszonylag gyorsan távozik a szubdukálódó óceáni lemezből és üledékekből is, gazdagítva a szubdukcióhoz kapcsolódó magmák forrásrégióját.

Üledékes és vulkáni kőzetek B-tartalma változhat mállás, fizikai átalakulás közben, vagy hidrotermális fluidumok hatására. A vizes fluidumokkal kölcsönhatásba kerülő ásványok, vagy kőzetek B-tartalma nőhet vagy csökkenhet attól függően, hogy milyen P-T körülmények közt vannak jelen, vagy milyen a fluidum

kémiai, vagy a kőzet ásványos összetétele. Vizes fluidumok minden körülmény közt hatékonyan szállítják a B-t. BRENAN et al. (1998b) nagynyomású (2GPa) és hőmérsékletű (900 °C) kísérleteiben a B extrém fluid-mobilitási tulajdonságát mutatták ki a felső köpenyben ( $D^{\text{pvfluid}} = \sim 0,016$ ).

### Bór viselkedése magmás differenciáció és részleges olvadás során

A bór másik, geokémiai szempontból fontos tulajdonsága a magmás folyamatokban való inkompatibilitása. Az inkompatibilitás a nagy ionsugarú vagy nagy iontöltésű nyomelemek tulajdonsága (pl.: B, K, Ba, Nb, Rb, Pb, Zr, Hf, Ti). Ezek a nyomelemek inkább az olvadékban dúsulnak, mind parciális olvadás, mind pedig frakcionációs kristályosodás során. Ezzel szemben, a kompatibilis elemek (pl.: Ni, Cr, Co) a kristályos fázist részesítik előnyben. A fő kőzetalkotó ásványokra nézve a B ásvány/olvadék megoszlási együtthatója kisebb mint 0,1 (BRENAN et al. 1998a), vagyis a B erősen inkompatibilis viselkedésű. A B viszonylag kis méretű elem (atomsugara 98 pm), közepes erősségű (3+) iontöltéssel. A nagy iontöltésű, kis ionsugarú nyomelemeket nagyterejű elemeknek nevezzük (HFSE = High Field Strength Elements; pl.: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta). Ezek az elemek kevésbé fluid-mobilisak. A kistérejeű, nagy ionsugarú nyomelemeknek (LILE = Large Ion Lithophile Elements) ezzel szemben nagy a fluid-mobilitási hajlama. A B szigorúan egyik csoportba sem sorolható be. A földköpeny kőzetek olvadása közben a B inkompatibilisen viselkedik, teljes kőzet/olvadék megoszlási együtthatója  $D_B \sim 0,01\text{--}0,03$  közt változik (RYAN & LANGMUIR 1993; CHAUSSIDON & JAMBON 1994; BRENAN et al. 1998a). RYAN & LANGMUIR (1987, 1988, 1993), valamint RYAN et al. (1996) kimutatták, hogy a hasonló inkompatibilitású B-Be, B-Nb, B-K elem párok aránya függ a parciális olvadás körülményeitől. Mintegy 10%-os olvadás esetén — ha nem marad vissza amfibol — a B/Be, B/Nb és B/K arányok a forrásrégióhoz viszonyítva nem frakcionálódnak. Kisebb fokú olvadás esetében a B/K arány háromszor nagyobb, míg a B/Nb-arány kétszer kisebb lehet, mint a kiindulási anyagban, ami ezen nyomelemek amfibolhoz való különböző viszonyával magyarázható. Mivel a szigetívek alatt az olvadás mértéke általában viszonylag nagy (>10%, STOLPER & NEWMAN 1994), a primitív szigetív magmák nagy B/Be és B/Nb aránya egyértelműen egy gazdagodott forrásrégiót tükröz (BRENAN et al. 1998b), amit az alábukó kőzetlemezéből származó B-gazdag fluidumok metasomatizáltak (RYAN & LANGMUIR 1987, 1988, 1993; RYAN et al. 1996; MORRIS et al. 1990; ISHIKAWA & NAKAMURA 1994).

### Különböző rezervoárok bórkoncentrációja

A szubdukciós zónák alatti magmaforrás-régiók geokémiai jellegét alapvetően meghatározza a földköpeny természete, valamint a mélybe jutó üledékek összetétele.

A primitív földköpeny becsült B-koncentrációja  $0,26 \pm 0,1$   $\mu\text{g/g}$  (CHAUSSIDON & JAMBON 1994; CHAUSSIDON 1995; McDONOUGH & SUN 1995; PALME & O'NEILL 2003; 1. táblázat), míg a jelenlegi földköpeny átlagosan  $0,05\text{--}0,8$   $\mu\text{g/g}$  B-t tartalmaz (AGYEI &

I. táblázat. A bórkoncentráció és bórizotóp aránya különböző közegekben

Table 1. Boron concentration and  $\delta^{11}\text{B}$  values of different reservoirs

Geológiai közeg	Bórkoncentráció ( $\mu\text{g/g}$ )	$\delta\text{B}^{11}$ érték (‰)
Primitív földköpeny	$0,26 \pm 0,1 \mu\text{g/g}$ ; CHAUSSIDON & JAMBON (1994); CHAUSSIDON (1995); MCDONOUGH & SUN (1995); PALME & O'NEILL (2003); $< 0,3 \mu\text{B/g}$	$-10 \pm 2\%$ CHAUSSIDON & MARTY (1995); CHAUSSIDON (1995)
Felső (kimerült) földköpeny	$\sim 0,01\text{--}0,1 \mu\text{g/g}$ ; CHAUSSIDON & LIBOUREL (1993); CHAUSSIDON & MARTY (1995); LEEMAN & SISSON (2002); OTTOLINI et al. (2004)	
Földköpeny	$0,05\text{--}0,8 \mu\text{g/g}$ ; AGYEI & MCMULLEN 1978; CURTIS et al. 1980; HIGGINS & SHAW 1984; CHAUSSIDON & LIBOUREL 1993; CHAUSSIDON & JAMBON 1994; MCDONOUGH & SUN 1995; PAQUIN et al. 2004	$-6 \pm 4\%$ (eddigyi adatok alapján) $-4\%$ RYAN et al. (1996)
Peridotitos földköpeny kőzetek	$0,05\text{--}0,8 \mu\text{g/g}$ ; AGYEI & MCMULLEN (1978); CURTIS et al. (1980); HIGGINS & SHAW (1984); SHAW et al. (1988); CHAUSSIDON & LIBOUREL (1993); CHAUSSIDON & JAMBON (1994); MCDONOUGH & SUN (1995); PAQUIN et al. (2004)	
MORB	$0,08\text{--}0,5 \mu\text{g/g}$ $0,1\text{--}0,15 \mu\text{g/g}$ ; CHAUSSIDON & MARTY (1995)	$-3 \pm 1\%$ ; SPIVACK & EDMONT (1987) $-7\%$ ; CHAUSSIDON & JAMBON (1994)
Óceáni kéreg	$0,4\text{--}2,3 \mu\text{g/g}$ (MORB üveg) $1\text{--}11 \mu\text{g/g}$ ; (differenciált kőzetek friss üvegei) RYAN & LANGMUIR (1987, 1993); NIU & BATIZA (1997)	
Alacsony hőmérsékleten átalakult/mállott óceáni bazaltok	$0,7\text{--}290 \mu\text{g/g}$ ; SPIVACK & EDMONT (1987); BERGERON (1989); ISHIKAWA & NAKAMURA (1992); MORAN et al. (1992); SMITH et al. (1995); LEEMAN (1996)	
Kis hőmérsékleten szerpentinesedett peridotitok	$50\text{--}110 \mu\text{g/g}$ ; BONATTI et al. (1984); SPIVACK & EDMONT (1987)	$+8,3$ és $+12,6\%$ ; SPIVACK & EDMONT (1987)
Nagy metamorf hőmérsékletű ( $> 150^\circ\text{C}$ ) szerpentinitiek	$\sim 24 \mu\text{g/g}$ ; BONATTI et al. (1984)	
Tengervíz	$4,4 \mu\text{g/g}$ ; UPPSTROEM (1974); SPIVACK & EDMONT (1987)	
Kürtő fluidumok	$3,8\text{--}11,5 \mu\text{g/g}$ ; DOUVILLE et al. (2002)	$+10\%$ és $+39\%$ ; SPIVACK & EDMONT (1987); PALMER (1991)
Tengerfenéki üledékek	$53 \mu\text{g/g}$ ; LEEMAN & SISSON (2002)	$-1,6\%$ ; LEEMAN & SISSON (2002)
Karbonátok	$0,3$ és $\sim 20 \mu\text{g/g}$ ; SPIVACK & YOU (1997)	$-5,5\pm 32\%$ ; VENGOSH et al. (1991); HEMMING & HANSON (1992)
Tengeri agyagok	$10\text{--}200 \mu\text{g/g}$ ; ISHIKAWA & NAKAMURA (1993); LEEMAN & SISSON (2002)	Tenger alatti szmekit $-2$ és $+10\%$ ; SPIVACK et al. (1987); ISHIKAWA & NAKAMURA (1993); LEEMAN & SISSON (2002) Terrigén eredetű agyagok $-16\text{--}3\%$ ; ISHIKAWA & NAKAMURA (1993); LEEMAN & SISSON (2002)

MCMULLEN 1978; CURTIS et al. 1980; HIGGINS & SHAW 1984; SHAW et al. 1988; CHAUSSIDON & LIBOUREL 1993; CHAUSSIDON & JAMBON 1994; McDONOUGH & SUN 1995; PAQUIN et al. 2004; OTTOLINI et al. 2004). Számítások alapján a kimerült felső köpeny B-tartalma  $\sim 0,01\text{--}0,1 \mu\text{g/g}$  (CHAUSSIDON & LIBOUREL 1993; CHAUSSIDON & MARTY 1995; LEEMAN & SISSON 2002; OTTOLINI et al. 2004). A differenciálatlan óceánközépi hátsági bazaltok (MORB) kőzetüvegeinek B-tartalma  $0,4\text{--}2,3 \mu\text{g/g}$ , ami tükrözi a bór inkompatibilitását. Differenciált kőzetek friss üvegei ennél még magasabb B koncentrációt mutatnak ( $1\text{--}11 \mu\text{g/g}$ ; RYAN & LANGMUIR 1987, 1993; NIU & BATIZA 1997). Óceáni szigeti bazaltok (OIB) köpenyforrásának B-tartalma általában nagyobb a MORB köpenyforrásánál (CHAUSSIDON & MARTY 1995).

A földköpenyhez képest a tengeri és kontinentális üledékek bórkoncentrációja igen nagy. Bár karbonátos üledékekben a B koncentrációja viszonylag kicsi ( $0,3$  és  $\sim 20 \mu\text{g/g}$ ; SPIVACK & YOU 1997), tengeri agyagok azonban nagy B-tartalommal rendelkeznek ( $10\text{--}200 \mu\text{g/g}$ ; ISHIKAWA & NAKAMURA 1993; LEEMAN & SISSON 2002). LEEMAN ÉS SISSON (2002) a tengerfenéki üledékek súlyozott átlag B-tartalmát, földi átlagban  $53 \mu\text{g/g}$ -ra becsülte.

### **A bórkoncentráció változása mállás, metamorfózis, dehidratáció és szubdukción közben**

#### *Óceánfenéki metamorfózis, mállás*

Tengerfenéki magmás kőzetek ásványos összetétele hidrotermális metamorfózis és mállás hatására bizonyos mértékig megváltozik, függően a hőmérséklettől, nyomástól és a kőzet/víz arányától valamint a hidrotermális fluidumok pH-értékétől (ALT 1995; LAVERNE et al. 2001). Néhány százalék  $\text{H}_2\text{O}$ -val gazdagodott kőzetben másodlagos fázisok, elsősorban hidratált ásványok, mint klorit, aktinolit, szmektit, szeladonit, zeolit, prehnit, pumpellyit vagy epidot keletkeznek. A kőzetek legjelentősebb átalakulása és  $\text{H}_2\text{O}$ -ban,  $\text{K}_2\text{O}$ -ban, valamint Ba, Li és B nyomelemekben való gazdagodása alapvetően az óceáni kéreg felső 500 méterére korlátozódik, de néhány helyen meghaladhatja az  $1000\text{--}1500 \text{ m}$ -t, amint azt a DSDP/ODP fúrások mutatják (BERGERON 1989; ISHIKAWA & NAKAMURA 1992; SPIVACK & STAUDIGEL 1994; SMITH et al. 1995; STAUDIGEL et al. 1996; BACH et al. 2001). A fő- és nyomelemek tengervíz és óceáni litoszféra közti vándorlását vizsgáló kísérletek azt bizonyítják, hogy a B kis hőmérsékletű ( $< 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) metamorfózis során elsősorban agyagásványokba épül be (SEYFRIED & DIBBLE 1980; SEYFRIED et al. 1984, YOU et al. 1995, 1996). Tengerfenéki bazaltok (SPIVACK & EDMONT 1987; BERGERON 1989; SMITH et al. 1995; DOSTAL et al. 1996) és szerpentinesedett peridotitok (THOMPSON & MELSON 1970; BONATTI et al. 1984; SPIVACK & EDMONT 1987) vizsgálata negatív korrelációt jelez a B koncentrációja és az átalakulási hőmérséklet között. Kis hőmérsékleten átalakult vagy mállott óceáni bazaltok B-koncentrációja  $0,7$  és  $290 \mu\text{g/g}$  közt változik (SPIVACK & EDMONT 1987; BERGERON 1989; ISHIKAWA & NAKAMURA 1992; MORAN et al. 1992; SMITH et al. 1995; LEEMAN 1996). Kis hőmérsékleten szerpentinesedett peridotitok B-koncentrációja  $50$  és  $110 \mu\text{g/g}$  közötti (BONATTI et al. 1984; SPIVACK & EDMONT 1987). A metamorf hőmérséklet növekedésével ( $> 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a szerpentinitok B-koncentrációja csökken (BONATTI et al. 1984).



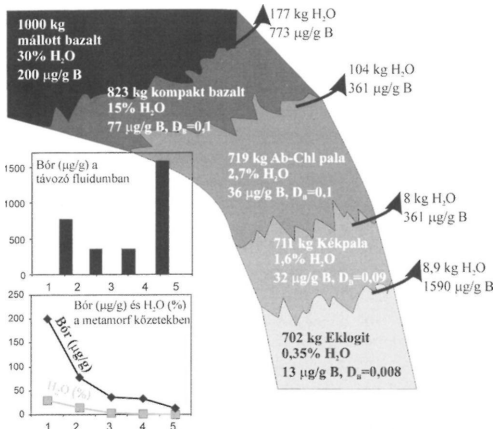
### Szubdukciós folyamatok: nagy nyomású metamorfózis, dehidratáció és olvadás

A szubdukálódó óceáni litoszféra lemez és a vele együtt alábukó üledékek, a mélybeli nagy nyomás és hőmérséklet hatására átalakulnak, elvesztik víztartalmukat (dehidratálódnak). Az óceáni kéregben lévő víz pórusvízként, molekuláris kristályvízként vagy OH-tartalmú ásványban van jelen. A víz nagy része a szubdukció kezdeti szakaszában, az akkréció ék kompaktációja során távozik. Iszapvulkánok vizsgálatai (DEYHLE & KOPF 2001, 2002; KOPF & DEYHLE 2002) és kísérletek (JOHNSON & PLANK 1999) is bizonyítják, hogy jelentős mennyiségű B távozik az üledékekből és az átalakult óceáni kéregből már kis mélységben és hőmérsékleten (<200 °C). BEBOUT et al. (1999) metaüledékes és mafikus kőzetekben vizsgálták a B viselkedését nagy nyomású, progresszív metamorfózis közben és kimutatták, hogy a B-tartalom, a B/Be- és a B/Li-arány csökken, amint a metamorfózis foka növekszik lawsonit-albit fáciestől amfibolit fáciesig. A szerzők következtetése szerint a B legnagyobb mennyiségben a szubdukció kezdeti fázisában távozik az üledékekből és a metabazaltokból. Ezen folyamat egyik következménye, hogy a szubdukciós frontthoz közelebb elhelyezkedő magmás kőzetekben nagyobb (30–40 µg/g) a B-tartalom, mint az ív mögötti medencében (10–15 µg/g, MORRIS et al. 1990; RYAN et al. 1996).

Mivel a B elsősorban víztartalmú ásványokba, filloszilikátokba épül be, ezért a B mennyiségét mindenekelőtt ezen, víztartalmú ásványok vízvesztés során történő átalakulása befolyásolja. SCAMBELLURI et al. (2004) a természetes szerpentinitek és peridotitok B koncentrációját vizsgálták és a B csekély mértékű mobilitását tapasztalták, amint a szerpentinit dehidratációjával olivin-ortopiroxén-tartalmú kőzet keletkezik a szubdukálódó lemezben. Számításaik alapján a szerpentinit/fluid megoszlási együttható  $D_B^{WR/fluid} = 0,2$  (WR = teljes kőzet). TENTHOREY & HERMANN (2004) kísérleteikben a könnyű elemek mobilitását vizsgálták szerpentinit felbomlása közben, ami hasonló értékeket adott bórra ( $D_B^{WR/fluid} = 0,25$ ). Ezek alapján elmondható, hogy a B mérsékeltén mobilizálódik a szerpentinit dehidratációja közben.

A metamorfózis fokának növekedésével a zöldpala fáciestől a kékpala fáciesen keresztül az eklogitokig a növekvő nyomás és hőmérséklet hatására a kőzetek  $H_2O$ -t, és más fluid-mobilis elemeket, mint például bórt veszítenek. A 2. ábra egy szubdukciós zónában alábukó mállott bazalt illóvesztését mutatja a különböző metamorf fáciesekben (MARSCHALL 2005). Az erősen mállott bazalt  $H_2O$ -tartalmának (30%) felét és B-koncentrációjának (200 µg/g) több mint felét veszíti el, mire metabazalttá ( $H_2O = 15\%$ ;  $B = 77$  µg/g) alakul. A kompaktabb zöldpala már csak 2,7%  $H_2O$ -t, de még 36 µg/g B-t tartalmaz, de mire kékpala fáciesű lesz,  $H_2O$ -tartalma felére csökken (1,6%) viszont B-vesztése kisebb mértékű ( $B = 32$  µg/g). Az alábukó lemez eklogitjaiban már csak 0,35% a  $H_2O$ , míg a B-koncentráció 13 µg/g körüli. Az átalakult óceáni kéregből a dehidratáció kezdetétől az eklogit fáciesig távozó fluidumok bórtartalma 200–550 µg/g is lehet.

Az alábukó lemezből távozó fluidumok a köpeny peridotit kőzetét metaszmomatizálják, csökkentve annak olvadáspontját, ami részleges olvadáshoz vezethet (pl. HAWKESWORTH et al. 1993, DAVIDSON 1996, DAVIES & STEVENSON 1992, TATSUMI & KOGISO 1997). A fluid-mobilis elemekben gazdagodott peridotit olvadása során az



2. ábra. Szubdukciós zónákban a metamorfózis során a különböző metamorf fokú kőzetek B (µg/g)- és H<sub>2</sub>O (%) tartalmának és a távozó fluidumok mennyiségének változása. MARSCHALL (2005) nyomán

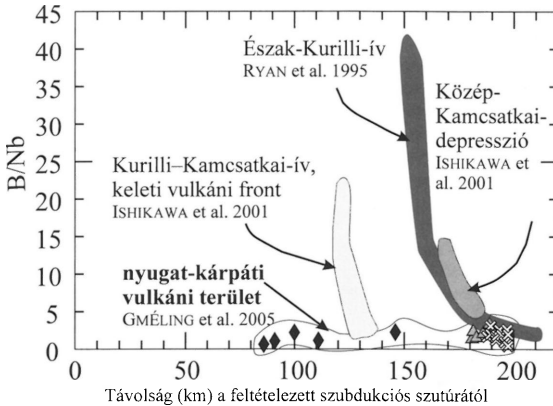
Figure 2. In different metamorphic phases of the subducting slab the amount of B (µg/g) and H<sub>2</sub>O (wt%) are changing. After MARSCHALL (2005)

tükrözi a magma forrásrégiójának heterogenitását, mint például az alábukó üledék minőségében és mennyiségében való eltéréseket, a szubdukció geometriájának változását és az alábukó lemez hőmérsékleti viszonyait. Azokon a helyeken, ahol a szubdukálódó üledék- és a fluid-beáramlás mennyisége nagyobb, a fluid-mobilis elemek mennyiségében növekedést lehet észlelni (LEEMAN et al. 1994). Az alábukó idősebb és kisebb kezdeti hőmérsékletű óceáni lemez gyorsabban, nagyobb alábukási szög alatt szubdukálódik, így dehidratációjára nagyobb mélységben kerül sor. Ezzel a fluid-mobilis elemek, mint például a B, nagyobb hatékonysággal jutnak a vulkáni ív alatti forrásrégióba (MORAN et al. 1992). Ezzel ellentétben a fiatalabb és nagyobb kezdeti hőmérsékletű, kisebb szögben szubdukálódó óceáni lemezből hamarabb eltávoznak a fluid-mobilis nyomelemek, ezért mennyiségük a vulkáni ívek alatt kisebb lesz (LEEMAN et al. 1994).

Összefoglalva a B mobilis vizes fluidumokban és szilikátos olvadékokban egyaránt, a B koncentrációja a lemezalábukás mélységével, a metamorfózis fokának növekedésével csökken. A szubdukcióhoz kapcsolódó kőzetek B-koncentrációja az ívre merőleges szelvények mentén csökken az ív mögötti medence irányába (pl.: Kamszatka — ISHIKAWA et al. 2001; Kurill-szigetek — RYAN et al. 1995; vagy Cascades — LEEMAN et al. 2004; Aeoli vulkáni ív — TONARINI et al. 2001; 3. ábra). Az alábukó lemezen belül a legfontosabb B-rezervoár az üledék, az átalakult óceáni kéreg (AOC) és a szerpentinesedett ultramafikus kőzetek. A szubdukálódó lemezen belül végbemenő átalakulási folyamatok ismeretében és a fluid-mobilis nyomelemek

inkompatibilis elemek elsősorban a képződő magmába lépnek be. Ezzel a kettős gazdagodási folyamattal magyarázható, hogy a szubdukciós zónákat követő szigetív vulkanitok viszonylag nagy B-koncentrációt mutatnak (BRENAN et al. 1998B; PEACOCK & HERVIG 1999).

Fontos megjegyezni, hogy a fenti folyamatokat nagymértékben befolyásolják a szubdukciós környezet fizikai paraméterei (szubdukciós szög, hőmérséklet, nyomás, kor stb.). A vulkáni ívek mentén észlelt geokémiai összetételbeli változékonyság



3. ábra. Aktív szubdukciós zónák mentén, a vulkáni kőzetekben ívre merőlegesen, az alábukástól az ív mögötti medence irányában, a B koncentráció csökkenését tapasztalták (ISHIKAWA et al. 2001; RYAN et al. 1995). Ez a nyugat-kárpáti vulkáni területen nem tapasztalható (GMÉLING et al. 2005)

Figure 3. In the volcanic rocks of active subduction zones across volcanic arcs towards the back arc region the decrease of the B content was observed (ISHIKAWA et al. 2001; RYAN et al. 1995). The same tendency can not be seen in the Western-Carpathian volcanic field (GMÉLING et al. 2005)

koncentrációjának mérésével durva becslést adhatunk a forrásrégió mélységére (BRENAN et al. 1998b).

### A bórkoncentráció mérésére alkalmazott analitikai módszerek

Az előző fejezetekben részletesen ismertettük a B viselkedését és koncentrációjának változását különböző kőzetekben, eltérő folyamatok hatására. A bór egyes kőzetekben (pl.: földköpeny kőzetei, MORB) igen kis koncentrációban van jelen, ezért a B-koncentráció mérése bonyolult feladat. E kőzetmintákról emiatt kevés bór koncentráció adat áll rendelkezésünkre. A bór mérésére két mérési módszertípus különíthető el attól függően, hogy a minta egy adott pontján (in-situ/ásványban, vagy annak zónáiban, fluid- vagy olvadék-zárványokban) vagy teljes kőzeten (bulk) mérjük az elemi összetételt. Kőzetek és ásványok in-situ B-koncentrációmérésének egyik lehetséges módja a másodlagos ion tömegspektrometria (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry), ahol a pozitív másodlagos ionokat detektálják. A SIMS nem csak a minták in-situ B-koncentrációjának, hanem a B-izotóp arányának mérésére is alkalmas. Hasonló mérésre alkalmas lehet a lézer ablációs induktív csatolású plazma tömegspektrometria is (LA-ICP-MS, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; LE ROUX et al. 2004). A teljes

közetek B-izotóparányát leggyakrabban pozitív termikus ionizációs tömegspektrométerrel (P-TIMS, Positive Thermal Ionisation Mass Spectrometry) határozzák meg, amely módszerrel a B-koncentráció is mérhető (TONARINI et al. 1997). A teljes kőzet bórkoncentrációjának mérésére a legelterjedtebb módszer az indukzív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) és a prompt gamma aktivációs analízis (PGAA). Hazánkban ez utóbbi mérési lehetőség adott, ezért ezt mutatjuk be részletesebben.

#### *Prompt gamma aktivációs analízis (PGAA)*

A prompt gamma neutronaktivációs analízis nem igényel különösebb mintaelőkészítést, kőzetdarabok, por, folyadék és illó minták egyaránt vizsgálhatóak. A PGAA másik nagy előnye, hogy nyomelemek közül a bórra, klórra, gadolíniumra és hidrogénre nagy érzékenysége.

A KFKI területén (Budapesti Neutron Centrum) az MTA Izotópkutató Intézet, Nukleáris Kutatások Osztálya működtet egy PGAA berendezést, amely a budapesti 10 MW-os kutatóreaktor leghosszabb (35 m) hidegneutron (20 K) nyalábjához kapcsolódik. A termikus ekvivalens neutron fluxus a mintapozícióban  $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (RÉVAY & BELGYA 2004; SZAKMÁNY & KASZTOVSZKY 2004; MOLNÁR 2004). A neutron nyaláb szűkíthető, maximum  $4 \text{ cm}^2$ -es felületű és a mérési idő a minta összetételétől és méretétől függően néhány perc és 1-2 nap között változik. A gamma spektrumot 30 keV – 11 MeV energiatartományban vesszük fel. A detektáláshoz egy bizmut germanát (BGO) szcintillátorral kombinált nagy tisztaságú germánium félvezető (HPGe)-detektort használunk Compton-elynyomások üzemmódban. A spektrumgyűjtés Canberra S100 típusú sokcsatornás analizátorral történik. A gamma spektrum kiértékeléséhez a Hypermet PC programot (RÉVAY et al. 2001) használjuk.

Az inhomogén geológiai mintákat mérés előtt, a homogenizálás érdekében célszerű porítani és  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ -on 12 órán át szárító szekrényben kiszárítani, majd elegendő 2–4 g-ot teflon (FEP)-zacskóba csomagolni. A homogén kőzeteket nem feltétlenül szükséges porítani. A mért főelemek oxidos koncentrációját az elemek oxidációs száma alapján adjuk meg és az értékeket 100% összegre számítjuk. A teljes vasat  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formában tüntetjük fel. A PGAA mérések során a minta pontos H-koncentrációját mérjük és ebből számítjuk a minta  $\text{H}_2\text{O}$ -tartalmát tömegszázalékban.

A PGAA módszer előnye a teljes kőzetek B-koncentrációjának mérése során az, hogy (1) szinte nincs szükség mintaelőkészítésre, ami csökkenti a minta elszennyezésének kockázatát és a B és más illó elemek távozásának lehetőségét, valamint (2) a PGAA a B mellett igen érzékeny Cl, Gd és a H kimutatására is, amely elemek csak kevés más módszerrel és esetenként elég nehezen határozhatók meg. A budapesti PGAA berendezés pontosságának, reprodukálhatóságának, megbízhatóságának, azaz a precizitásának mértékét nemzetközi geológiai standardok és korábban ICP-MS-, XRF- és TIMS-módszerekkel már mért minták PGAA-val való újramérésével vizsgáltuk (MARSCHALL et al. 2005; GMÉLING et al. 2005; GMÉLING et al. 2007a). A geológiai referenciamintákon végzett PGAA-mérések jó egyezést mutattak a standard adatokkal (GMÉLING et al. 2005). A főelem oxidértékek relatív hibája általában 1,5 és 3% közé esik. A alacsony Mn- és Mg-tartalmú mintáknál MgO- és

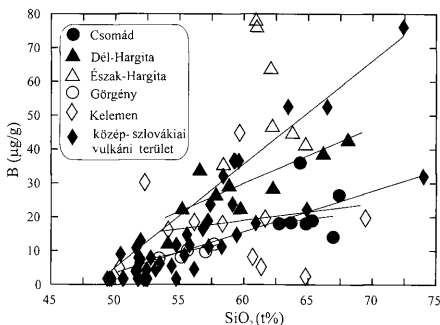
MnO-adatok relatív hibája ennél nagyobb, a 10%-ot is elérheti. A relatív hiba a mért elem érzékenységétől, az abszolút koncentrációtól és a mérési körülményektől is függ. A mért B-koncentrációértékek relatív hibája 1,5% alatti.

### A Kárpát–Pannon térség vulkáni kőzetein PGAA-val mért bórkoncentráció-eredmények

A Kárpát–Pannon térség neogén–kvarter vulkanizmusának egyik leg-szembevetőbb eredménye a mészkáli vulkáni képződmények kialakulása, amelyek elsősorban a Kárpátok ívét követik, de megtalálhatók a medencebelseji területeken is (SZABÓ et al. 1992; HARANGI 2001). Kutatómunkánk során vizsgáltuk a B-koncentráció változását a vulkáni ívre merőlegesen, és azzal párhuzamosan is, továbbá vizsgáltuk a mészkáli kőzetek B-koncentrációjának idő és térbeli változását. A különböző forrásrégióval és magmagenetikával rendelkező, eltérő geodinamikai helyzetű területek képződményeinek B-koncentrációadatai és nyomelemarányok alapján próbáltunk következtetni a fluid-mobilis B és a geodinamikai folyamatok közti viszonyra. Összehasonlítás céljából a mészkáli vulkáni kőzeteken kívül vizsgáltuk az alkáli és az ultrakáli kőzetek, a bazaltokban előforduló granulit-kőzetzárványok és az üledékes kőzetek B-koncentrációját is. Az eredményeket összevetettük a szakirodalomban fellelhető, különböző tektonikai helyzetű vulkáni kőzetek B-koncentrációadataival.

A Kárpát–Pannon térségben vizsgált magmás kőzetek B-koncentrációja viszonylag széles határok közt változik (0,1–79,9  $\mu\text{g/g}$ ). A neogén mészkáli vulkáni kőzetek B-tartalma a szubdukcióhoz kapcsolódó vulkáni képződményekre jellemző intervallumba esik.

A nyugat-kárpáti vulkáni területen (Visegrádi-hg., Börzsöny, közép-szlovákiai vulkáni terület) belül a közép-szlovákiai vulkáni terület kőzetei esetén erős pozitív korreláció figyelhető meg a B- és  $\text{SiO}_2$ -tartalom között, ami a magmás differenciáció hatásának tudható be (4. ábra). Nincs összefüggés az  $\text{SiO}_2$ - és B-koncentráció között a borszönyi, a visegrádi-hegységi és a cserháti kőzetsorozatokat esetében, ami nyílt rendszerű magmafejlődést jelez. A Visegrádi-hegység és a Börzsöny vizsgált vulkáni kőzeteinek B/fluid-immobilis elemaránya nagyobb, mint a közép-szlovákiai vulkáni terület kőzeteiben, ahol a magma forrásrégiója kisebb mértékben metasztatizálódott, vagy nem



4. ábra. A kőzetek B-tartalmának változása a  $\text{SiO}_2$  koncentrációjának függvényében

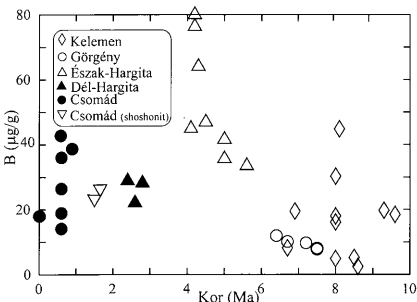
Figure 4. The B content of the volcanic rocks vs. their  $\text{SiO}_2$  concentration

metaszomatizált asztenoszféra-anyaggal keveredett. Ez utóbbi területen található fiatal (9 millió éves) bazaltos andeziteknek a legkisebb a B-tartalma (1–8  $\mu\text{g/g}$ ).

A Tokaji-hegység területén a vulkáni kőzetek átlag B-koncentrációja nagyobb és szélesebb határok közt változik (6–68  $\mu\text{g/g}$ ; GMÉLING et al. 2007 in press). A Tokaji-hegység területén É-ÉNy felől D-DK-i irányba, a kőzetek korának fiatalodásával csökken a B-koncentráció, ami hasonló képet mutat a közép-szlovákiai mintákkal.

A délkelet-kárpáti vulkáni területen (Kelemen, Görgény, Hargita) a B koncentrációja annál is szélesebb határok közt változik (8–80  $\mu\text{g/g}$ ), mint azt a Tokaji-hegység területén tapasztaltuk. A Délkelet-Kárpáti vulkáni képződményeken belül a görgényi és az észak-hargitai minták esetében figyeltünk meg erős pozitív korrelációt a B- és  $\text{SiO}_2$ -tartalom között, ami kogenetikus, zárt rendszerű magmás fejlődéssel magyarázható, míg Csomád területén, ami nyílt rendszerű magmafejlődést sejtet, nincs korreláció (4. ábra). A B-koncentráció északról dél felé, a kőzetek fiatalodásával nő, maximumát az Észak-Hargita területén éri el, ahol közelebb kerülünk a szubdukció frontjához (GMÉLING et al. 2007a, b). A Dél-Hargita területén található, legfiatalabb vulkáni kőzetekben a B-koncentráció lecsökken, ami kisebb fluidhatást jelez a magmaképződésben (5. ábra).

A kárpáti mészkáli vulkáni ív nyugati szegmensén az ívre merőlegesen, míg keleti szegmensén az ívvel párhuzamosan vettünk különböző korú és eltérő megjelenésű kőzetmintákat és mértük meg B-koncentrációjukat. Mindez lehetővé



5. ábra. A B-koncentráció változása a kőzetek korának fiatalodásával a kelet-pannoniai vulkáni területen

Figure 5. B concentrations are changing with time in volcanic rocks from the East Pannonian volcanic field

teszi, hogy vizsgáljuk a feltételezett szubdukciós zóna alatti fluid-metaszomatózis térbeli, illetve időbeli változását. Mint azt korábban bemutattuk, a szubdukciós zónákra merőlegesen, a vulkáni ívek kereszt-szelvényein a vulkáni frontok képződményei tartalmazzák a legtöbb B-t, míg a B-koncentráció az ív mögötti medence felé erősen csökken függően a szubdukció körülményeitől is (3. ábra).

A nyugati szegmensben, a Külső-Kárpáti-ívre merőlegesen, a Pannon-medence északi részén található mészkáli vulkáni területeken nem tapasztaltunk lényeges B-koncentrációváltozást az ív mögötti medence felé, azaz ez a terület nem követi a klasszikus szubdukciós zónák B-eloszlásváltozását (3. ábra). A közép-szlovákiai vulkáni terület esetében a vulkáni tevékenység 16 millió évtől kezdve egészen 120–140 ezer évvel ezelőttig folyt (KONČENY et al. 1995a, b). Ezen belül, a mészkáli vulkanizmus mintegy 9–10 millió évvel ezelőttig tartott. A vizsgált andezitek esetében időben jelentős B-koncentrációcsökkenést figyelhetünk meg. A legfiatalabb mészkáli bazaltok B-koncentrációja közel megegyezik a

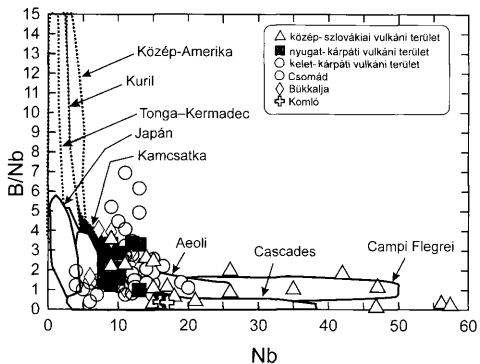
későbbi alkáli bazaltok B-koncentrációjával. Mindez fokozatosan csökkenő fluid hatást jelent a magmaképződésben.

A Délkelet-Kárpátok vulkáni íve mentén a vulkáni tevékenység fokozatos fiatalodása tapasztalható DK felé (PÉCSKAY et al. 1995). A B koncentrációja nő a Kelemtől a Hargitáig. Az Észak-Hargita vulkáni kőzeteiben jelentős B-koncentrációnövekedést tapasztalunk (10–80  $\mu\text{g/g}$ ), majd tovább DK felé, ahol a vulkanizmus 4 millió évnél fiatalabb, újra lecsökken a B-koncentráció (átlag 20  $\mu\text{g/g}$ ). Ez a hirtelen változás összhangban van a mélybeli szerkezeti viszonyokkal, továbbá a vulkáni kőzetek geokémiai összetételében való változással (MASON et al. 1996). Az Észak- és Dél-Hargita között húzódik a Trotus-vonal, ami két jelentősen eltérő termomechanikai tulajdonságú kőzetlemez választ el egymástól (CLOETINGH et al. 2004). Mindez kihatással lehet a kollíziós folyamatokra és ezzel összefüggésben a magmaképződés körülményeire is. A viszonylag alacsony B-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.

A B inkompatibilis tulajdonságának megfelelően a kőzetek  $\text{SiO}_2$ -tartalmának növekedésével a B-koncentrációjuk is nő, de a korreláció mértéke területenként változó, mint azt a 4. ábra is mutatja. Az eltérő mértékű parciális olvadás és frakcionációs kristályosodásból adódó koncentrációkülönbségeket kiküszöbölhetjük úgy, hogy két hasonló inkompatibilitású nyomelem arányát vizsgáljuk. A fluid-mobilis B és a nem fluid-mobilis Nb teljes kőzet megoszlási együtthatója megegyezik, mindkettő erősen inkompatibilis nyomelem. Arányuk nem változik sem a részleges olvadás mértékének változásával, sem a magmás differenciáció előrehaladtával, ezért a B/Nb-érték közvetlenül a fluidhatás erősségére utal. A Kárpát-pannóniai vulkáni terület mészkáli magmás kőzeteinek és az aktív szubdukciós zónák vulkáni képződményeinek B/Nb-arányát összehasonlítottuk a Nb-koncentráció függvényében (6. ábra). A térségünk mészkáli vulkáni kőzetei viszonylag alacsony B/Nb-arányt mutatnak (átlag B/Nb < 4), ami a Japán-ív, a z észak-amerikai Kordillerák (Cascades), a közép-amerikai vulkáni ív déli részén előforduló, valamint az olaszországi vulkáni

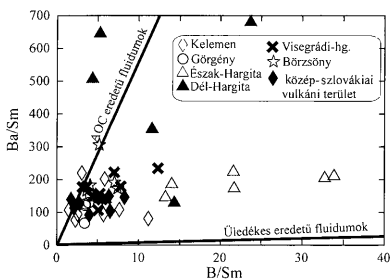
6. ábra. A B/Nb-arány változása a Nb-koncentráció függvényében a Kárpát-Pannon térség magmás kőzeteiben összehasonlítva más, aktív szubdukciós zónákhoz kapcsolódó vulkáni képződményekkel

Figure 6. The B/Nb ratios vs. Nb ( $\mu\text{g/g}$ ) concentrations of the magmatic rocks of the Carpathian-Pannonian Region in comparison with other volcanics from different, active subduction zones



közetekre jellemző. LEEMAN et al. (1994) szerint e vulkáni közetek olyan szubdukciós zónákban jöttek létre, amelyek esetében viszonylag magas hőmérsékletű (fiatal) óceáni lemez kis szögben bukik alá. Ebben az esetben ugyanis a B jelentős része az alábukás kezdeti szakaszában, az akkréciós öv alatt, távozik. Az Aeoli-szigetek és a Campi Flegrei kőzetei viszont részben egy meredeken alábukó lemez felett, egy kontinentális extenziós övben keletkeztek (ORSI et al. 1999). Ebben az esetben, feltehetően nem dehidratációs olvadás vezet a mészkáli magmák keletkezéséhez, hanem metasztatizált asztenoszféra-anyag nyomáscsökkenéses olvadása. Véleményünk szerint ez utóbbi modell magyarázhatja a Kárpát–Pannon térségben folyt mészkáli magmaképződés okát is, ami összhangban van azzal, hogy a mészkáli vulkanizmus jórészt posztkollíziós szakaszban zajlott, részben a Pannon-medence litoszféra extenziójával egyidőben (HARANGI 2001).

A vulkáni ívek alatti metasztatizáció fluiduma részben az alábukó üledékes anyagból, részben az átalakult óceáni kéregből származhat. SANO et al. (2001) a Japán-árok üledékeit és a Japán-ív északkeleti részéről származó magmás közeteket vizsgálva rámutatott arra, hogy e két hatás elkülöníthető a fluid-mobilis B- és Ba-koncentrációadatok segítségével. A 7. ábrán a vizsgált minták részben a magas B/Sm-, részben a magas Ba/Sm-arány felé tolódnak el. Ez arra utal, hogy a térség alatti felső köpeny metasztatizációjában, mind az alábukó, átalakult óceáni kéregnek (AOC,



7. ábra. A B/Sm vs. Ba/Sm elemarányok a kárpát–pannoniai vulkáni területen vizsgált mészkáli közetekben

Figure 7. The B/Sm vs. Ba/Sm ratios of calc-alkaline volcanic rocks from the Carpathian–Pannonian volcanic fields

magas Ba/Sm), mind a mélybe jutó üledékeknek (magas B/Sm) szerepe lehetett. A fluid-metasztatizáció azonban, mint arra korábban már rámutattunk, nem feltétlenül jelentette közvetlenül az olvadási folyamat megindulását (dehidratációs olvadás). A magmaképződés részben a metasztatizált köpenyanyag felemelkedése következtében (nyomáscsökkenéses olvadás), részben a litoszféraköpeny alá érkező magas hőmérsékletű asztenoszféra-anyag hőhatása miatt indulhatott meg posztkollíziós szakaszban.

A Kárpátok vonulatát követő mészkáli vulkáni közeteken kívül vizsgáltuk a vonulathoz tartozó nem mészkáli, és távolabbi területeken

lévő alkáli, ultralkáli és nagy Si-tartalmú közeteket, valamint granulitokat és feltételezhetően a szubdukciós folyamatban résztvevő üledékeket is. Ezeknek a közeteknek a mérési eredményeit foglaljuk össze, röviden az alábbiakban.

A Mecsekben előforduló alsó-miocén andezitek közül a felszínen előbukkanó komlói andezit B-koncentrációja megegyezett a Komló–176 fúrás kőzetmintájában mért adattal. Mindkét minta igen alacsony B-tartalmú ( $B = 5,8 \mu\text{g/g}$ ). Mindez arra utal, hogy az andezites magmás tevékenységben nem volt lényeges szerepe a vizes fluidumok okozta metasztatizációnak.



A *bükkaljai* miocén ignimbritekből riolitos horzsakövek, andezites salakok és magmás litoklasztok (bazaltos andezitek, andezitek és riolitok) B-koncentrációját határoztuk meg. A vizsgált minták B-tartalma 11 és 35  $\mu\text{g/g}$  között változott. Figyelemre méltó, hogy a riolitos horzsakövek és az andezites litoklasztok B-koncentrációja alapvetően megegyezik. Mindez valószínűleg azzal magyarázható, hogy az andezites litoklasztok magmái és a riolitos horzsakövek magmái között nincsen zárt rendszerű (frakcionációs kristályosodásbeli) petrogenetikai kapcsolat, azok független magmákat képviselhetnek, amelyek a kitorés előtt keveredhettek egymással. A különböző tektonikai környezetekben előforduló riolitos-dácitos ignimbritek horzsaköveinek B-koncentrációjáról nagyon szegényes az ismeretünk. SCHMITT et al. (2002) a Középső-Andok ignimbritjének horzsaköveit, valamint a kvarc fenokristályokban lévő szilikátolvadék-zárványok B-koncentrációját vizsgálta. A *bükkaljai* minták Nb-tartalomban megegyeznek az Andok-beli mintákkal, azonban B/Nb-arányuk némileg alacsonyabb. Mindez arra utal, hogy a *bükkaljai* ignimbritek elsődleges magmái egy kevésbé metasomatizált forrásterületről származtak vagy a metasomatizált köpenyeredetű mafikus magmák keveredtek a kis B-koncentrációjú alsó kéreg olvadékával.

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 B-koncentrációját. A bári leucitit B-tartalma 7,2  $\mu\text{g/g}$ , ami enyhén metasomatizált földköpeny értéknek felel meg, míg a balatonmáriai látitok B-ban gazdagabbak (16–17  $\mu\text{g/g}$ ). Feltételezzük ennek alapján, hogy az utóbbi esetben a litoszféraköpeny metasomatizálásában jelentősebb szerepe lehetett egy korábbi szubdukció során felszabaduló vizes fluidumnak, míg a bári leucitit magmája olyan forrásterületről származhat, amelynek metasomatizálásában vizes fluidumok csak kis mértékben játszhattak szerepet.

A selmeci és újbányai (Nova Bana) bazanit, a pásztori bazalt és alkáli trachit B-tartalmát, továbbá különböző Balaton-felvidéki bazaltok B-koncentrációját is meghatároztuk (GMÉLING et al. 2007b). A vizsgált alkáli bazaltok többsége 10  $\mu\text{g/g}$ -nál kevesebb B-t tartalmaz, ami megfelel a lemezen belüli, OIB-típusú bazaltok B-koncentrációjának (CHAUSSIDON & JAMBON 1994; LEEMAN & SISSON 1996).

A Kárpát-Pannon térség neogén-kvarter magmás kőzetei mellett vizsgáltuk a felső-miocén–pliocén alkáli bazaltokba zárt alsó kéregből származó granulit kőzetzárványokat. Ezek részben mafikus eredetűek, részben metaüledékes képződmények (KEMPTON et al. 1997; DOBOSI et al. 2003; EMBEY-ISZTIN et al. 2003). Az alsó kéreg kőzeteinek egyes petrogenetikai modellek szerint jelentősége lehetett mind a mészkáli, mind a Si-gazdag magmatizmusban (HARANGI 2001). A Mindszentkálláról származó metaüledékes granulitminták B-tartalma nagyon kicsi, koncentrációjuk nem éri el az 1  $\mu\text{g/g}$ -ot. Ez összhangban van LEEMAN et al. (1992) vizsgálataival, aki rámutatott arra, hogy a B a magas hőmérsékleten zajló folyamatok, így a metamorf átalakulás során könnyen mobilizálódik.

A szubdukciós folyamatok során nemcsak az óceáni litoszféra kerül vissza a földköpenybe, hanem több-kevesebb kontinentális és óceáni üledék is lejut a mélybe. Ezért a szubdukciós övezetek vulkáni kőzeteinek petrogenetikai jellemzésében nagy szerepet kapnak a térség azon üledékes kőzeteinek elemzései,

amelyek feltehetően részt vettek a szubdukcióban (pl. ISHIKAWA & NAKAMURA 1993; SANO et al. 2001). A Kárpát–Pannon térségben a Külső-Kárpátok flis üledékei képviselhetik a mélybe is lejutó üledékes anyagot. MASON et al. (1996) több mintát is elemzett a különböző korú flis takarók kőzetei közül. Ezek között, három agyagpala-üledék B-koncentrációját határoztuk meg, amelyek a kréta korú Konvolut-flistakaró anyagából származnak (FS3-5, MASON et al. 1996). A mintáknak igen magas a B-koncentrációja (112–194  $\mu\text{g/g}$ ). Ezek az értékek hasonlóak többek között a Japán szubdukciós ív mentén található óceáni üledékek B-koncentrációadataihoz (90–130  $\mu\text{g/g}$ ; SANO et al. 2001).

### Következtetések

A T 037974-es számú OTKA pályázat keretében számos vulkáni kőzet B-koncentrációját mértük meg prompt gamma aktivációs analízissel. Ezek az első B-koncentrációadatok a Kárpát–Pannon térség neogén–kvarter vulkáni kőzetein. Vizsgálataink célja az volt, hogy feltérképezzük a Kárpátok vonulatát követő közvetlenül, vagy közvetetten szubdukcióhoz kapcsolódó mészkáli vulkáni ív kőzeteinek B-koncentrációeloszlását. Összehasonlításképpen a Kárpát–Pannon térségből alkáli, ultrakáli kőzetek, granulitok és üledékek B-tartalmát is megmértük. Ebben a tanulmányban a bórnak a szubdukciós zónákban betöltött geokémiai jelentőségét kívántuk hangsúlyozni. Az átalakult óceáni kéregben és üledékekben a földköpenyhez képest jelentős mértékben felhalmozódó, fluid-mobilis és inkompatibilis B a szubdukciós zónák anyag/fluid körforgalmának kiváló jelzője. A B elsősorban víztartalmú ásványokba, filloszilikátokba épül be és a szubdukció kezdeti szakaszában nagy mértékben távozik, de például a szerpentinitben kis mértékben mobilizálódik, így az alábukó lemezzel a fokozatos dehidratáció és metamorfózis ellenére nagyobb mélységbe, az ív eredetű magmák forrásrégiójáig is képes eljutni. A B mobilizálódik a fluidumokkal és hozzájárulhat a részleges olvadáshoz. Kimutatták különböző metamorf fokú kőzetek vizsgálatával, hogy a B koncentrációja az alábukó lemezben a metamorfózis fokának növekedésével csökken (MARSCHALL 2005), valamint, hogy a szubdukcióhoz kapcsolódó kőzetekben ívre merőlegesen a B koncentrációja szintén csökken az ív mögötti medence irányába (LEEMAN et al. 2004; ISHIKAWA et al. 2001; RYAN et al. 1995; TONARINI et al. 2001). A nyugat-kárpáti vulkáni területen azt tapasztaltuk, hogy a kőzetekben mért B-tartalom nem követi a klasszikus szubdukciós zónák B-eloszlásváltozását. A kőzetek B-tartalma és kora közt már szorosabb összefüggést találtunk, miszerint a legfiatalabb mészkáli bazaltok B-koncentrációja hasonló a későbbi alkáli bazaltok B-koncentrációjával, ami fokozatosan csökkenő vizes fluid hatást jelent a magmaképződésben. A délkelet-kárpáti vulkáni területen a szubdukciós zónával párhuzamosan a dél felé fiatalodó kőzetekben a B-koncentráció fokozatosan növekedett, a fluid hatás az Észak-Hargitában volt a legjelentősebb, majd a Dél-Hargitában kisebb és az ott található legfiatalabb kőzetekben már egészen kevés bórt mértünk, ami a megváltozott magmatektonikai körülményekről alkotott elképzeléseket teljes mértékben alátámasztja.

Szubdukciós zónákban az anyagáramlási folyamatok megfigyelésére a könnyűelemek (pl.: B, Be és Li) és azok izotópjainak használata kezd általánossá válni. A változatos kőzeteken, ásványokon és fluidumokon végzett természetes és mesterséges rendszerekben végzett kísérletek segítettek a B geokémiai alkalmazhatóságának megalapozásában. Ennek ellenére még számos bizonytalanság és nyitott kérdés van a kutatók előtt, amelyekre a jövő kutatásai adhatják meg a választ. A metamorf kőzetek szélesebb körű, nagyobb P–T tartományt lefedő vizsgálata elengedhetetlen a szubdukciós zónákban zajló anyagáramlás, elemmegoszlás és fluid áramlási folyamatok megfigyelésére. A különböző P–T-zónák és eltérő kőzettípusok vizsgálatával részletes számításokat lehetne végezni egy-egy specifikus szubdukciós zónában a könnyű elemek viselkedésére. Ezek alapján számszerűen megállapítható lenne a be- és kijutó anyag könnyűelem (B, Li, Be stb.)-tartalma, valamint izotópjaik frakcionációjának mértéke. A könnyűelemek mobilizációs modelljének ismeretében a metamorf kőzetek progresszív dehidratációja során ki lehet számolni a könnyű elemek koncentrációját mind az alábukó lemezben, mind a távozó fluidumokban.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a T037974 számú OTKA-nak, amely támogatta a hazai bórgeokémiai kutatásokat. A fenn említett OTKA, MEC-1 pályázatok és a Magyar Tudományos Akadémia, Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztálya anyagi támogatásaival sikerült eljutni több nemzetközi konferenciára és szemináriumra. GMÉLING Katalinnak az ISPET (3–5) szemináriumok alkalmával tapasztalatcserére volt lehetősége és bővíthette tudását a bórral kapcsolatban. Köszönetet mondunk Paul MASONNAK, Pécskay Zoltánnak, BALOGH Kadosának, NÉMETH Károlynak és Ulrike MARTINNAK, azoknak a kutatóknak és együttműködő partnereknek, akikről olyan mintákat kaptunk mérésre, amelyekről már publikált vagy még nem publikált geokémiai, petrográfiai és vulkanológiai adatok álltak a rendelkezésre. Az Eu 5 és Eu 6 keretprogramok alkalmával vendégkutatók végeztek méréseket az Izotóp Kutató Intézetben PGAA-val, akikkel szintén lehetőség volt további építő jellegű megbeszélésekre, így GMÉLING Katalin köszönettel tartozik Horst R. MARSCHALLNAK és Magdalena PANCZYKNAK.

### Irodalom — References

- AGGARWALA, J. K., SHEPPARD, D., MEZGER, K. & PERNICK, E. 2003: Precise and accurate determination of boron isotope ratios by multiple collector ICP-MS: origin of boron in the Ngawha geothermal system, New Zealand. — *Chemical Geology* **199**, 331–342.
- AGYEI, E. & McMULLEN, C. C. 1978: Determination of the isotopic abundance of boron in meteorites and tektites. — *USGS Open File Report* **78**, 3–6.
- ALT, J. C. 1995: Subseafloor Processes in Mid-Ocean Ridge Hydrothermal Systems. — In: HUMPHRIS, S. E. (ed.): *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions, Geophysical Monograph Series*, **91**, 85–114, American Geophysical Union, Washington, DC.
- BACH, W., ALT, J. C., NIU, Y., HUMPHRIS, S. E., ERZINGER, J. & DICK, H. J. B. 2001: The geochemical consequences of late-stage low-grade alteration of lower ocean crust at the SW Indian Ridge: Results from ODP Hole **735B**, 176. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3267–3287.

- BARTH, S. 1998:  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  variations of dissolved boron in a freshwater-seawater mixing plume (Elbe Estuary, North Sea). — *Marine Chemistry* **62**, 1–14.
- BEBOUT, G. E., RYAN, J. G., LEEMAN, W. P. & BEBOUT, A. E. 1999: Fractionation of trace elements by subduction-zone metamorphism — effect of convergent-margin thermal evolution. — *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 63–81.
- BENTON, L. D., RYAN, J. G. & TERA, F. 2001: Boron isotope systematics of slab fluids as inferred from a serpentine seamount, Mariana forearc. — *Earth and Planetary Science Letters* **187**, 273–282.
- BERGERON, M. 1989: Distribution et comportement du bore dans la croûte océanique. — *Canadian Journal of Earth Sciences* **26**, 782–790.
- BONATTI, E., LAWRENCE, J. R. & MORANDI, N. 1984: Serpentinization of oceanic peridotites: temperature dependence of mineralogy and boron content. — *Earth and Planetary Science Letters* **70**, 88–94.
- BRENAN, J. M., NERODA, E., LINDSTROM, C. C., SHAW, H. F., RYERSON, F. J. & PHINNEY, D. L. 1998a: Behavior of boron, beryllium and lithium during melting and crystallization: constraints from mineral-melt partitioning experiments. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 2129–2141.
- BRENAN, J. M., RYERSON, F. J. & SHAW, H. F. 1998b: The role of aqueous fluids in the slab-to-mantle transfer of boron, beryllium, and lithium during subduction: Experiments and models. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3337–3347.
- CATANZARO, F. J., CHAMPION, C. E., GARNER, E. L., MARINENKO, G., SAPPENFIELD, K. M. & SHIELDS, W. R. 1970: Boric acid: isotopic and assay standard reference materials. — *National Bureau of Standards (US) Special Publications* **260**, 1–70.
- CHAUSSIDON, M. 1995: Isotope geochemistry of boron in mantle rocks, tektites and meteorites. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris* **321**, 455–472.
- CHAUSSIDON, M. & JAMBON, A. 1994: Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: Geochemical and cosmochemical implications. — *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 277–291.
- CHAUSSIDON, M. & LIBOUREL, G. 1993: Boron partitioning in the upper mantle: an experimental and ion microprobe study. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 5053–5062.
- CHAUSSIDON, M. & MARTY, B. 1995: Primitive boron isotope composition of the mantle. — *Science* **269**, 383–386.
- CLOETINGH S. A. P. L., BUROV, E., MATENCO, L., TOUSSAINT, G., BERTOTTI, G., ANDRIESEN, P. A. M., WORTEL, M. J. R. & SPAKMAN, W. 2004: Thermo-mechanical controls on the mode of continental collision in the SE Carpathians (Romania). — *Earth and Planetary Science Letters* **218**, 57–76.
- CURTIS, D., GLADNEY, E. & JURNEY, E. 1980: A revision of the meteorite based cosmic abundance of boron. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 1945–1953.
- DAVIDSON, J. P. 1996: Deciphering mantle and crustal signatures in subduction zone magmatism. — In: BEBOUT, G. E., SCHOLL, D. W., KIRBY, S. H., PLATT, J. P. (eds): *Subduction: Top to bottom. Am. Geophys. Union, Washington, DC*, 251–262.
- DAVIES, K. J. & STEVENSON, D. J. 1992: Physical model of source region of subduction zone volcanics. — *J. Geophys. Res.* **97**, 2037–2070.
- DEYHLE, A. & KOPF, A. 2001: Deep fluids and ancient pore waters at the backstop; stable isotope systematics (B, C, O) of mud-volcano deposits on the Mediterranean Ridge accretionary wedge. — *Geology* **29**, 1031–1034.
- DEYHLE, A. & KOPF, A. 2002: Strong B enrichment and anomalous  $\delta^{11}\text{B}$  in pore fluids from the Japan trench forearc. — *Marine Geology* **183**, 1–15.
- DOBOSI, G., KEMPTON, P. D., DOWNES, H., EMBEY-ISZTIN, A., THIRLWALL, M. F. & 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* **144**, 671–683.
- DOSTAL, J., DUPUY, C. & DUDOIGNON, P. 1996: Distribution of boron, lithium and beryllium in ocean island basalts from French Polynesia; implications for the B/Be and Li/Be ratios as tracers of subducted components. — *Mineralogical Magazine* **60**, 563–580.
- DOUVILLE, E., CHARLOU, J. L., OELKERS, E. H., BIENVENU, P., JOVE-COLON, C. F., DONVAL, J. P., FOUQUET, Y., PRIEUR, D. & APPRIOU, P. 2002: The rainbow vent fluids (36°14' N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids. — *Chemical Geology* **184**, 37–48.

- ELLIOTT, T. 2003: Tracers of the Slab. — In: EILER J. (ed.): Inside the Subduction Factory. — *Geophysical Monograph Series* 138, 23–45, American Geophysical Union, Washington, DC, 1st edn.
- EMBEY-ISZTIN, A., DOWNES, H., KEMPTON, P. D., DOBOSI, G. & 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* 144, 652–670.
- GMÉLING, K., HARANGI, H. & KASZTOVSZKY, ZS. 2005: Boron and chlorine concentration of volcanic rocks: an application of prompt gamma activation analysis. — *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265, 201–214.
- GMÉLING, K., KASZTOVSZKY, ZS., HARANGI, SZ., SZENTMIKLÓSI, L. & RÉVAY, ZS. 2007a: Geological use of prompt gamma activation analysis: importance of the boron concentration in volcanic rocks. — *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 271, No.2, 397–403.
- GMÉLING, K., NÉMETH, K., MARTIN, U., EBY, N. & VARGA ZS. 2007b: Boron concentrations of volcanic fields in different tectonic settings. — *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 159 (2007), 70–84.
- GMÉLING, K., PÉCSKAY, Z., SIMONITS, A. 2007: Variation of boron content through time and space in the Tokaj Mts. — Submitted to *Geologica Carpathica* 2007. November.
- HARANGI, SZ., WILSON, M. & TONARINI, S. 1995: Petrogenesis of Neogene potassic volcanic rocks in the Pannonian Basin. — In: DOWNES, H., VASELLI, O. (eds): Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region. *Acta Vulcanologica* 7, 125–134.
- HARANGI, SZ. 2001: Neogene to Quaternary Volcanism of the Carpathian-Pannonian Region — a review — *Acta Geologica Hungarica* 44, 223–258.
- HAWKESWORTH, C. J., GALLAGHER, K., HERGT, J. M. & McDERMOTT, F. 1993: Mantle and slab contributions in arc magmas. — *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 21, 175–204.
- HEMMING, N. G. & HANSON, G. N. 1992: Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonates. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 537–543.
- HIGGINS, M. D. & SHAW, D. M. 1984: Boron cosmochemistry interpreted from abundances in mantle xenoliths. — *Nature* 308, 172–173.
- HOFMANN, A. W. 1997: Mantle geochemistry: the message from oceanic volcanism. — *Nature* 385, 219–229.
- ISHIKAWA, T. & NAKAMURA, E. 1992: Boron isotope geochemistry of the oceanic crust from DSDP/ODP Hole 504B. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1633–1639.
- ISHIKAWA, T. & NAKAMURA, E. 1993: Boron isotope systematics of marine sediments. — *Earth and Planetary Science Letters* 117, 567–580.
- ISHIKAWA, T. & NAKAMURA, E. 1994: Origin of the slab component in arc lavas from across-arc variation of B and Pb isotopes. — *Nature* 370, 205–208.
- ISHIKAWA, T., TERA, F. & NAKAZAWA, T. 2001: Boron isotope and trace element systematics of the three volcanic zones in the Kamchatka arc. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 4523–4537.
- JOHNSON, M. C., PLANK, T. 1999: Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. — *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1, doi:1999GC000014.
- KEMPTON, P. D., DOWNES, H. & 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* 38, 941–970.
- KONECNY, P., KONECNY, V., LEXA, J., HURAIÓVÁ, M. 1995a: Mantle xenoliths in alkali basalts of Southern Slovakia — In: DOWNES, H., VASELLI, O. (eds): Neogene and related magmatism in the Carpatho-Pannonian Region. — *Acta Vulcanologica* 7, 241–247.
- KONECNY, V., LEXA, J., BALOGH, K., KONECNY, P. 1995b: Alkali basalt volcanism in Southern Slovakia: volcanic forms and time evolution. — *Acta Vulcanologica* 7, 167–171.
- KOPE, A., DEYHLE, A. 2002: Back to the roots; boron geochemistry of mud volcanoes and its implications for mobilization depth and global B cycling. — *Chemical Geology* 192, 195–210.
- LAVERNE, C., AGRIMIER, P., HERMITTE, D. & BOHN, M. 2001: Chemical fluxes during hydrothermal alteration of a 1200 m long section of dikes in the oceanic crust, DSDP/ODP Hole 504B. — *Chemical Geology* 181, 73–98.
- LEEMAN, W. P. 1996: Boron and other fluid-mobile elements in volcanic arc lavas: implications for subduction processes. — In: BEBOUT G. E., SCHOLL D. W., KIRBY S. H., PLATT J. P. (eds.): Subduction top to bottom. *Geophysical Monograph Series* 96, 269–276, American Geophysical Union.
- LEEMAN, W. P. & SISSON, V. B. 1996: Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. — In: GREW E. S., ANOVITZ L. M. (eds): *Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Reviews in Mineralogy* 33, 645–707.

- LEEMAN W. P. & SISSON, V. B. 2002: Geochemistry of boron and its implications for crustal and mantle processes. — In: GREW E. S., ANOVITZ L. M. (eds): *Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Reviews in Mineralogy* 33, 645–708.
- LEEMAN, W. P., CARR, M. J. & MORRIS, J. D. 1994: Boron geochemistry of the Central American Volcanic Arc: Constraints on the genesis of subduction-related magmas. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 149–168.
- LEEMAN, W. P., SISSON, V. B. & REID, M. R. 1992: Boron geochemistry of the lower crust: Evidence from granulite terranes and deep crustal xenoliths. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 775–788.
- LEEMAN, W. P., TONARINI, S., CHAN, L. H. & BORG L. E. 2004: Boron and lithium isotopic variations in a hot subduction zone — the southern Washington Cascades. — *Chemical Geology* 212, 101–124.
- MARSCHALL, H. R. 2005: Lithium, Beryllium and Boron in High-Pressure Metamorphic Rocks from Syros (Greece). — Dr. rer. nat. thesis, Universität Heidelberg, Germany.
- MARSCHALL, H. R., KASZTOVSZKY, Zs., GMÉLING, K., ALTHERR, R. 2005: Chemical analysis of high-pressure metamorphic rocks by PGNA — comparison with results from XRF and solution ICP-MS — *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265/2, 339–348.
- MASON, P. R. D., DOWNES, H., THIRLWALL, M., SEGHEDI, I., SZAKÁCS, A., LOWRY, D., MATTEY, D. 1996: Crustal assimilation as a major petrogenetic process in east Carpathian Neogene to Quaternary continental margin arc magmas. — *Journal of Petrology* 37, 927–959.
- MASON, P. R. D., SEGHEDI, I., SZAKÁCS, A. & DOWNES, H. 1998: Magmatic constraints on geodynamic models of subduction in the East Carpathians, Romania. — *Tectonophysics* 297, 157–176.
- MCDONOUGH, W. F. & SUN, S. S. 1995: The composition of the Earth. — *Chemical Geology* 120, 223–253.
- MOLNÁR, G. L. 2004: *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis*. — Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- MORAN, A. E., SISSON, V. B. & LEEMAN, W. P. 1992: Boron depletion during progressive metamorphism: implications for subduction processes. — *Earth and Planetary Science Letters* 111, 331–349.
- MORRIS, J. D., LEEMAN, W. P. & TERA, F. 1990: The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. — *Nature* 344, 31–36.
- NIU, Y. & BATIZA, R. 1997: Trace element evidence from seamounts for recycled oceanic crust in the Eastern Pacific mantle. — *Earth and Planetary Science Letters* 148, 471–483.
- ORSI, G., PATELLA, D., PIOCHI, M., TRAMACERE, A. 1999: Magnetic modeling of the Phlegraean Volcanic District with extension to the Ponza archipelago, Italy. — *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 91/2–4, 345–360.
- OTTOLINI, L., LE FÈVRE, B. & VANNUCCI, R. 2004: Direct assessment of mantle boron and lithium contents and distribution by SIMS analyses of peridotite minerals. — *Earth and Planetary Science Letters* 228, 19–36.
- PALME, H. & O'NEILL, H. S. C. 2003: Cosmochemical estimates of mantle composition. In: CARLSON R. W. (ed.): *The Mantle and Core*, 2 — *Treatise in Geochemistry* 1, 1–38.
- PALMER, M. R. 1991: Boron isotope systematics of hydrothermal fluids and tourmalines: A synthesis. — *Chemical Geology* 94, 111–121.
- PALMER, M. R. & SWIHART, G. H. 2002: Boron isotope geochemistry: an overview. — In: GREW E. S., ANOVITZ L. M. (eds): *Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. Reviews in Mineralogy* 33, 709–744, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 2nd edn.
- PAQUIN, J., ALTHERR, R. & LUDWIG, T. 2004: Li-Be-B systematics in the ultrahigh-pressure garnet peridotite from Alpe Arami (Central Swiss Alps): implications for slab-to-mantle transfer. — *Earth and Planetary Science Letters* 218, 507–519.
- PEACOCK, S. M. & HERVIG, R. L. 1999: Boron isotopic composition of subduction-zone metamorphic rocks. — *Chemical Geology* 160, 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, E., EDELSTEIN, O., ROSU, E. & ZEC, B. 1995: Space and time distribution of Neogene-Quaternary volcanism in the Carpatho-Pannonian Region. — In: DOWNES, H. & VASELLI, O. (eds): *Neogene and related volcanism in the Carpatho-Pannonian Region. Acta Vulcanologica* 7, 15–28.
- PFENNIG, G., KLEWE-NEBENIUS, H. & SEELMANN-EGGEBERT, W. 1998: Chart of the Nuclides. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, Germany, 6th edn.
- RÉVAY, Zs., BELGYA, T., EMBER, P. P. & MOLNÁR, G. L. 2001: Recent developments in Hypermet PC. — *Journal of Radioanal. Nucl. Chem.* 401.

- RÉVAY, Zs. & BELGYA, T. 2004: Principles of PGAA method. — In: MOLNÁR, G. L. (eds): *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*. Kluwer, 1–30.
- LE ROUX, P. J., SHIREY, S. B., BENTON, L., HAURI, E. H. & MOCK, T. D. 2004: In situ, multiple-multiplier, laser ablation ICP-MS measurement of boron isotopic composition ( $\delta^{11}\text{B}$ ) at the nanogram level. — *Chemical Geology* **203**, 123–138.
- RYAN, J. G. & LANGMUIR, C. H. 1987: The systematics of lithium abundances in young volcanic rocks. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1727–1741.
- RYAN, J. G. & LANGMUIR, C. H. 1988: Be systematics in young volcanic rocks: implications for  $^{10}\text{Be}$ . — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 237–244.
- RYAN, J. G. & LANGMUIR, C. H. 1993: The systematics of boron abundances in young volcanic rocks. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1489–1498.
- RYAN, J. G., LEEMAN, W. P., MORRIS, J. D. & LANGMUIR, C. H. 1996: The boron systematics of intraplate lavas: implications for crustal and mantle evolution. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 415–422.
- RYAN, J. G., MORRIS, J., TERA, F., LEEMAN, D. H. & TSVETKOV, A. 1995: Cross-arc geochemical variations in the Kurile arc as a function of slab depth. — *Science* **270**, 625–627.
- SANO, T., HASENAKA, T., SHIMAOKA, A., YONEZAWA, C. & 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* **186**, 187–198.
- SCAMBELLURI, M., MÜNTENER, O., OTTOLINI, L., PETKE, T. T. & VANUCCI, R. 2004: The fate of B, Cl and Li in subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. — *Earth and Planetary Science Letters* **222**, 217–234.
- SCHMITT, A. K., KASEMANN, S., MEIXNER, A. & RHEDE, D. 2002: Boron in central Andean ignimbrites: implications for crustal boron cycles in an active continental margin. — *Chemical Geology* **183**, 333–347.
- SEGHEDI, I., DOWNES, H., SZAKACS, A., MASON, P. R. D., THIRLWALL, M. F., ROSU, E., PÉCSKAY, Z., MARTON, E. & PANAIOTU, C. 2004: Neogene-Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian-Pannonian region: a synthesis. — *Lithos* **72**, 117–146.
- SEYFRIED, W. E. JR. & DIBBLE, W. E. 1980: Seawater-peridotite interaction at 300 °C and 500 bar; implications for the origin of oceanic serpentinites. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **44**, 309–322.
- SEYFRIED, W. E. JR., JANECKY, D. R. & MOTTI, M. J. 1984: Alteration of the oceanic crust: implications for geochemical cycles of lithium and boron. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 557–569.
- SHAW, D. M., HIGGINS, M. D., HINTON, R. W., TRUSCOTT, M. G. & MIDDLETON, T. A. 1988: Boron in chondritic meteorites. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 2311–2319.
- SMITH, H. J., SPIVACK, A. J., STAUDIGEL, H. & HART, S. R. 1995: The boron isotopic composition of altered oceanic crust. — *Chemical Geology* **126**, 119–135.
- SPIVACK, A. J. & EDMONT, J. M. 1987: Boron isotope exchange between seawater and the oceanic crust. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1033–1043.
- SPIVACK, A. J. & STAUDIGEL, H. 1994: Low-temperature alteration of the upper oceanic crust and the alkalinity budget of seawater. — *Chemical Geology* **115**, 239–247.
- SPIVACK, A. J. & YOU, C. F. 1997: Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851. — *Earth and Planetary Science Letters* **152**, 113–122.
- SPIVACK, A. J., PALMER, M. R. & EDMONT, J. M. 1987: The sedimentary cycle of the boron isotopes. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1939–1949.
- STAUDIGEL, H., PLANK, T., WHITE, B. & SCHMINCKE, H.-U. 1996: Geochemical fluxes during seafloor alteration of basaltic upper oceanic crust; DSDP sites 417 and 418. — In: BEBOUT, G. E., SCHOLL, D. W., KIRBY, S. H., PLATT, J. P. (eds): *Subduction top to bottom. Geophysical Monograph Series* **96**, 19–38, American Geophysical Union, Washington, DC.
- STOLPER, E. & NEWMAN, S. 1994: The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. — *Earth and Planetary Science Letters* **121/3–4**, 293–325.
- SZABÓ, Cs., HARANGI, Sz. CSONTOS, L. 1992: Review of neogene and quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian region. — In: ZIEGLER, P. A. (ed.): *Geodynamics of rifting*, Vol. I. Case studies on rifts: Europe and Asia, *Tectonophysics*, **208**, 243–256.
- SZAKMÁNY, G. & KASZTOVSZKY, Zs. 2004: Prompt Gamma Activation Analysis, a new method in the archeological study of polished stone tools and their raw materials. — *European Journal of Mineralogy* **16**, 285–295.

- TATSUMI, Y. & EGGINS, S. 1995: Subduction zone magmatism. — Blackwell Science, *Frontiers in Earth Sciences*, VII + 211 p.
- TATSUMI, Y. & KOGISO, T. 1997: Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 2. Origin of chemical and physical characteristics in arc magmatism. — *Earth Planet. Sci. Lett.* **148**, 207–221.
- TENTHOREY, E. & HERMANN, J. 2004: Composition of fluids during serpentinite breakdown in subduction zones: evidence for limited boron mobility. — *Geology* **32**, 865–868.
- THOMPSON, G. & MELSON, W. G. 1970: Boron contents of serpentinites and metabasalts in the oceanic crust: implications for the boron cycle in the oceans. — *Earth and Planetary Science Letters* **8**, 61–65.
- TONARINI, S., PENNISI, M. & LEEMAN, W. P. 1997: Precise boron isotopic analysis of silicate (rock) samples using alkali carbonate fusion and ion-exchange separation. — *Chemical Geology* **142**, 129–137.
- TONARINI, S., LEEMAN, W. P. & FERRARA G. 2001: Boron isotopic variations in lavas of the Aeolian volcanic arc, South Italy. — *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **110**, 155–170.
- UPPSTROEM, L. R. 1974: The boron/chlorinity ratio of deep seawater from the Pacific Ocean. — *Deep Sea Research* **21**, 161–162.
- VENGOSH, A., KOLODNY, Y., STARINSKY, A., CHIVAS, A. R. & MCCULLOCH, M. T. 1991: Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 2901–2910.
- WHITE, J. D. L. 2001: Eruption and reshaping of Pahvant Butte volcano in Pleistocene Lake Bonneville. — *Spec. Pubs int. Ass. Sediment.* **30**, 61–80.
- YOU, C. F., CASTILLO, P. R., GIESKES, J. M., CHAN, L. H. & SPIVACK, A. J. 1996: Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depth in subduction zones. — *Earth and Planetary Science Letters* **140**, 41–52.
- YOU, C. F., CHAN, L. H., SPIVACK, A. J., GIESKES, J. M. 1995: Lithium, boron, and their isotopes in sediments and pore waters of Ocean Drilling Program Site 808, Nankai Trough: implications for fluid expulsion in accretionary prisms. — *Geology* **23**, 37–40.
- Kézirat beérkezett: 2007. 01. 25.

#### Végjegyzet

A bórizotóp-arányok gyakran delta ( $\delta$ ) jelöléssel vannak kifejezve:

$$\delta^{11}\text{B} = \left[ \frac{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{Sample}}}{(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{Standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

B-izotóp standardnak az NBS-SRM951-es bórsavat használják, aminek a  $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$  izotóparánya 4,043627 (CATANZARO et al. 1970).