

Hazai képződményekből szeparált kvarcok jellemzői az OSL kormeghatározás szempontjából

THAMÓNÉ BOZSÓ Edit¹, FÜRI Judit¹, KOVÁCS ISTVÁN János², BIRÓ Tamás³, KIRÁLY Edit¹, NAGY Attila⁴,
TÖRÖKNÉ SINKA Mariann⁵, KÓNYA Péter¹, MÉSZÁROSNÉ TURI Judit¹, VÍGH Csaba¹

¹Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, 1143 Budapest, Stefánia út 14. (bozso.edit@mbfsz.gov.hu)

²MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Sopron, Csatkai Endre u. 6–8.

³Eötvös Loránd Tudományegyetem, Földrajzi és Földtani Intézet, Budapest, Pázmány Péter sétány 1/c.

⁴Anteusz Bt., 1086 Budapest, Harminckettesek tere 6.

⁵Pénzügyminisztérium, 1139 Budapest, Váci út 81–83.

Characteristics of quartz separates of different formations in Hungary from the aspect of OSL dating

Abstract

The Optically Stimulated Luminescence (OSL) dating started in 2004 in the Geological Institute of Hungary, then continued in the successor Geological and Geophysical Institute of Hungary, and the Mining and Geological Survey of Hungary. Our OSL ages have contributed to the reconstructions of palaeohydrography and palaeomorphology as well as the timing of neotectonic movements and archaeological sites among others.

Principally, quartz is used for dating because it is an abundant and resistant mineral of the sediments and it serves as a natural retrospective dosimeter that is trapping and storing charges in the point defects of its crystal lattice.

During the dating of Upper Pleistocene and Holocene sediments, it has been recognised that the luminescence properties of quartz and its suitability for OSL dating show local differences. For example, in some places of Hungary, quartz has much dimmer luminescence than in other areas of the country, or it is saturated due to lower radioactive radiation, which makes OSL dating challenging. The aim of this study was to find the causes of these local differences. Quartz was separated from some plutonic, volcanic, metamorphic and older sedimentary rocks and sediments of Hungary, which can be source of some Upper Pleistocene and Holocene sediments in Hungary. Beside OSL measurements, for the detection of the chemical impurities that can cause defects in the crystal lattice, Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS), Micro-Fourier Transform Infrared Spectrometry (Micro-FTIR) and Infrared Spectrometry were applied. Thermal Analysis and X-Ray Diffraction were applied for the characterisation of the quartz separates. The concentration of the radioactive elements in the studied formations was also determined based on laboratory High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry.

The results of the OSL measurements indicated that sediments, sedimentary rocks and some volcanic tuffs give brighter or more intensive luminescence than the quartz of the studied metamorphic and plutonic rocks. The quartz grains of only a few formations are appropriate for OSL dating if they get into the Pleistocene or Holocene sediments. They are solely sediments and sedimentary rocks, certain Upper Miocene, Upper Miocene – Pliocene and Upper Oligocene sands of Kálla Gravel, Zagyva and Törökbálint Sandstone formations.

The results of the LA-ICP-MS measurements indicated Li, Na, Al, P, K, Ti and Ba impurities in the quartz grains, while Micro-FTIR analysis detected coupled substitution of $Al^{3+} + H^+$ at the position of Si^{4+} incorporated as AlOH structural hydroxyl, and molecular water as well. These impurities partly are present in mineral phases, as clay minerals or smectite, and mica, according to the results of XRD, Thermal Analysis and Infrared Spectrometry.

The causes of the local differences in luminescence properties of quartz grains and their suitability for OSL dating are probably their different source rocks, and diverse thermal and sedimentary history. The quartz grains that are originated directly from metamorphic and plutonic rocks by erosion show unfavourable OSL properties, probably because, during their long cooling period, they relax most of the point defects in their crystal lattice that were formed during their formation on high temperature. The OSL properties of the quartz grains of the sediments and sedimentary rocks are more favourable due to the repeated cycles of radioactive irradiation and the zeroing of the OSL in sunshine which increase the sensitivity of quartz.

Keywords: OSL, Micro-FTIR, LA-ICP-MS, XRD, thermal analysis, gamma spectrometry

Összefoglalás

Az OSL (Optically Stimulated Luminescence) kormeghatározás alkalmazása a Magyar Állami Földtani Intézetben 2004-ben kezdődött, majd a jogutód Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben folytatódott, és a Magyar Bányászati és Földtani Szolgálatban jelenleg is folyik. A felső-pleisztocén és holocén üledékek OSL kormeghatározása során tett megfigyeléseink szerint a kvarcok lumineszcens tulajdonságai és OSL kormeghatározásra való alkalmassága helyi

eltéréseket mutat. Ezeknek az eltéréseknek az okait kerestük. Vizsgáltuk a kvarc eltérő forrásközeiteinek hatását olyan kvarcgazdag magmás, metamorf és idősebb üledékes képződményekből nyert kvarcseparátumokon, amelyek hazánkban jelenleg a felszínen is előfordulnak, és anyaguk a negyedidőszaki üledékbe is bekerülhetett. Az OSL mérések mellett a kvarcseparátumok kristályrács hibáit okozó szennyeződések kimutatására LA-ICP-MS, mikro-FTIR és IR spektrometriai méréseket alkalmaztunk. A kvarcseparátumok pontosabb jellemzéséhez fénymikroszkópos vizsgálatot, valamint termoanalitikai és röntgen-pordiffrakciós elemzéseket végeztünk. A kvarcokat befoglaló képződmények radioaktívfelem-tartalmát gamma-spektrometriai mérések segítségével határoztuk meg.

OSL mérési eredményeink alapján az üledékes képződmények és egyes vulkáni tufák kvarcseparátumai fényesebb, nagyobb intenzitású lumineszcenciát adtak, mint a vizsgált metamorf és mélységi magmás kőzetek. Közvetlenül, az első mállási és szállítási ciklus után az üledékekbe kerülve csupán néhány üledékes képződmény kvarcseparátumai lennének alkalmasak a kormeghatározásra.

A kvarcok OSL tulajdonságait meghatározó kristályrács hibáit az LA-ICP-MS vizsgálat szerint Li, Na, Al, P, K, Ti és Ba beépülése okozhatja, és a mikro-FTIR mérésekkel kimutatott, a Si^{4+} iont helyettesítő $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, azaz AlOH szerkezeti hidroxil, valamint molekuláris víz. A nagyobb intenzitású OSL-t adó kvarcseparátumok befoglaló képződményei kisebb K- és Th-tartalommal rendelkeznek, mint a gyengébb OSL-t kibocsátóké.

A negyedidőszaki üledékek kvarcainak lumineszcens tulajdonságaiban és OSL kormeghatározásra való alkalmasságában mutatkozó helyi eltérések oka az eltérő forrásközeiteik, valamint különböző hő- és üledékes történetük lehet. A mélységi magmás és metamorf kőzetek elsődleges lepusztulásából származó kvarcok kedvezőtlen OSL tulajdonságát az eredményezheti, hogy bár magas hőmérsékleten képződve sok kristályrácshiba alakult ki bennük, de azok nagy részét lassú kihűlésük során elvesztették. Az üledékes képződmények kvarcseparátumainak kedvezőbb OSL tulajdonságai elsősorban a szállításuk és áthalmazódásuk során az ismétlődő radioaktív besugárzások, azaz OSL felépülési, és napfényen az OSL lenullázódási ciklusoknak köszönhető, melyek növelik a kvarc lumineszcens érzékenységet.

Tárgyszavak: OSL, Mikro-FTIR, LA-ICP-MS, RTG, termoanalitika, gamma-spektrometria

Bevezetés

A Magyar Állami Földtani Intézetben, majd annak jogutódjaiban, a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetben és a Magyar Bányászati és Földtani Szolgálatban 2004 óta folyik OSL kormeghatározás (OSL: Optically Stimulated Luminescence, optikailag gerjesztett lumineszcencia), miután NÁDOR Annamária kezdeményezésére beszerzésre került egy dán gyártmányú Risø TL/OSL mérőberendezés. Az üledékek kvarcseparátumain végzett OSL mérések segítségével általában maximum 60–100 ezer éves késő-pleisztocén és holocén betemetődési korok határozhatók meg. Az elmúlt 15 év során az OSL kormeghatározási eredményeink hozzájárultak többek között ősvízrajzi (NÁDOR et al. 2007, THAMÓ-BOZSÓ et al. 2007a, b, CSERKÉSZ-NAGY et al. 2012, VAYSSIÈRE et al. 2019) és domborzatfejlődési rekonstrukciókhoz (THAMÓ-BOZSÓ et al. 2010a, FÁBIÁN et al. 2014), neotektonikai események datálásához (SINGH et al. 2008, THAMÓ-BOZSÓ et al. 2010b), valamint régészeti lelőhelyek korának meghatározásához (T. BIRÓ et al. 2010, FIEBIG et al. 2009, MARQUET et al. 2016, 2019).

A kvarc gyakori ásvány, és radioaktív sugárzás hatására szabad töltéseket képes csapdázni, majd hosszú időn keresztül tárolni, és így a környezeti radioaktív sugárzás hatását megőrizni mint természetes retrospektív doziméter. Ezek a tulajdonságai alkalmassá teszik a lumineszcens kormeghatározásra, sőt az ember által okozott radioaktív szennyezések mértékének kimutatására is. A csapdákat a kristályrács hibapontjai alkotják. A betemetett üledékek kvarcseparátumában a környezeti radioaktív sugárzás energiája által gerjesztett elektronok a csapdába kerülnek, a helyükön visszamaradt pozitív töltésű lyukak pedig az ún. rekombinációs centrumokban csapdázódnak (AITKEN 1998, BØTTER-JENSEN et al. 2003, GÖTZE et al. 2005). A kvarcban a vegyértéksáv és a

vezetési sáv közötti viszonylag széles tiltott sáv elősegíti az elektroncsapdák és rekombinációs centrumok kialakulását (BØTTER-JENSEN et al. 2003). Bizonyos csapdákból az elektronok fényvel vagy hővel történő gerjesztés, azaz megvilágítás vagy melegítés hatására kiszöknek, és újraegyesülnek, rekombinálódnak a lyukakkal, amit gyenge és rövid, általában néhány másodperces fénykibocsátásban megnyilvánuló energiafelszabadulás, azaz OSL kísér. A csapdák teljes kiürülése a kormeghatározás során az OSL óra lenullázódását jelenti. A kibocsátott lumineszcens fény spektruma jellemző a rekombinációs centrumokra, míg a fény intenzitása arányos a csapdázott töltések számával, illetve az ásványt ért radioaktív sugárzás dóziséval a telítődési szintig. A kvarc lumineszcenciájára az ultraibolya (UV), a kék és a vörös hullámhossztartomány a legjellemzőbb. Mivel az üledékek kvarcai főként UV lumineszcenciát bocsátanak ki, ezért az OSL kormeghatározásban legelterjedtebben alkalmazott Risø TL/OSL mérőműszerek a közeli UV 340±80 nm-es mérési tartományban detektálják a kvarc lumineszcenciáját.

A kvarc dozimetriai tulajdonságait a kristályrács hibái határozzák meg. A SiO_2 mellett nyomokban mindig tartalmaz idegen ionokat (pl. Al^{3+} , Ti^{4+} , B^{3+} , Ge^{4+} , Fe^{3+} , H^+ , OH^-) és intersticiális hiányokat (pl. O-hiány), illetve többleteket, melyek ponthibákat képeznek a kristályrácsban (BØTTER-JENSEN et al. 2003, PREUSSER et al. 2009).

A lumineszcens kormeghatározás során tett megfigyeléseink szerint a kvarcok lumineszcens tulajdonságai és kormeghatározásra való alkalmassága helyi eltéréseket mutat. Magyarországon (pl. THAMÓ-BOZSÓ et al. 2007b, 2010a,b; CSERKÉSZ-NAGY et al. 2012) és a Kárpát-medencén belül Magyarországhoz közeli területeken (Érmellék, Románia: THAMÓ-BOZSÓ et al. 2007a; Donau-Auen Nemzeti Park, Ausztria: FIEBIG et al. 2009) a késő-pleisztocén–holocén korú folyóvízi és eolikus üledékek kvarcseparátumainak lumi-

neszcenciája változó, sok helyen viszonylag gyenge. Hazai folyóink üledékeiből vizsgált kvarcok lumineszcens tulajdonságai is jelentős eltéréseket mutatnak BRATYIK et al. (2019) mérései szerint. Ugyanakkor az általunk Franciaországból vizsgált minták zöme erős, fényes lumineszcenciát adott (pl. MARQUET et al. 2016, 2019; VAYSSIÈRE et al. 2019). Viszont az Indiából (SINGH et al. 2008) és Iránból (THAMÓ-BOZSÓ et al. 2019) származó minták kvarcainak lumineszcenciája legtöbbször nagyon gyenge, halvány volt, és nem is bizonyultak alkalmasnak a kormeghatározásra. A kvarcok egyre növekvő radioaktív sugárzás hatására fellépő lumineszcenciájának változása is helyi eltéréseket mutat.

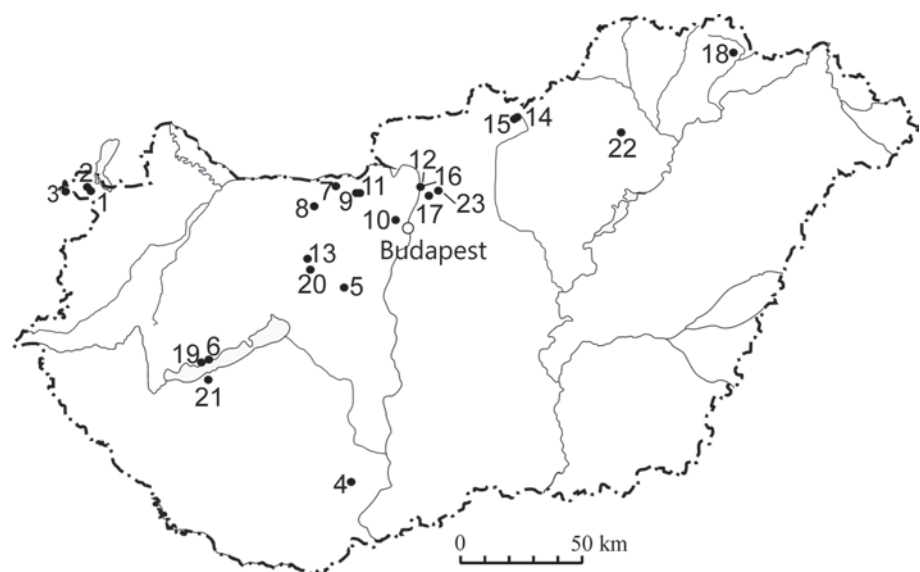
Ezeknek a különbségeknek az okait kerestük. Ezért vizsgáltuk a kvarc eltérő forrásközeteinek hatását. 2017–2018 során a hazai pleisztocén és holocén üledékek forrásközeteiként számításba vehető egyes hazai magmás, metamorf és idősebb üledékes képződményekből nyert kvarcszeparátumokon OSL méréseket végeztünk. Mivel a lumineszcencia végső soron az ásványok kristályrácshibáira vezethető vissza, amit főként különböző ionok és molekulák beépülése okoz, ezért ezeket LA-ICP-MS, mikro-FTIR és IR spektrometria segítségével tanulmányoztuk. A kvarcszeparátumok pontosabb jellemzéséhez termoanalitikai és röntgenelemzéseket is alkalmaztunk. A radioaktív sugárzás hatásának vizsgálata céljából a kvarcokat befoglaló képződmények U, Th és K tartalmát gamma-spektrometriai mérésekkel határoztuk meg.

A kvarcok OSL kormeghatározási tartományába eső felső-pleisztocén és holocén üledékek Magyarországon elsősorban folyóvízi vagy eolikus eredetűek, és kiterjedt lehordási területről származnak. Fő folyóink közül a Duna főként az Alpokból, a Nyugati-Kárpátokból, a Cseh-masszívumból és a Dunántúli-középhegységéből szállít törmelékanyagot elsősorban különböző metamorfítokból, herciniai és idősebb granitoidokból, neogén vulkanitokból, mezozoos karbonátokból, flis és molasz képződményekből. A Tisza és mellékfolyói nagyrészt a Kárpátok, az Erdélyi-középhegység és az Északi-középhegység területéről érkeznek. Üledékanyaguk forrásközeteit főként neogén andezitek, riolitok, bazaltok és azok tufái, perm savanyú vulkanitok, jura bazaltok, különböző korú metamorfítok, granitoidok, neogén és idősebb pleisztocén molasz üledékek, kréta–paleogén flis, perm és mezozoos törmelékes üledékes kőzetek és alárendelten karbonátok alkotják (további részletek THAMÓ-BOZSÓ & Ó. KOVÁCS, 2007). Kisebb vízfolyásaink helyi képződmények anyagát szállítják. A késő-pleisztocén–holocén korú eolikus üledékek nagyrészt a folyóvízi üledékek áthalmazódásával keletkeztek.

Minták, mintaelőkészítés, vizsgálati módszerek

A mintáink kiválasztása során nem a késő-pleisztocén és holocén korú üledékek legfőbb forrásközeteire koncentráltunk, hanem arra törekedtünk, hogy néhány hazai, a felszínen előforduló metamorf, mélységi magmás, vulkáni és üledékes képződmény kerüljön vizsgálatra. A kvarcok optikai lumineszcens tulajdonságait, és az azt befolyásoló tényezőket huszonhárom mintán tanulmányoztuk. A minták nagy részét a Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat kőzetgyűjteményéből kaptuk, egy mintát a Herman Ottó Múzeum Földtörténeti és Természetrajzi Tára bocsátott a rendelkezésünkre, tizenegy minta 2017–2018 során került begyűjtésre. A minták lelőhelyét az 1. ábra mutatja, főbb jellemzőiket (anyag, rétegtani besorolás, kor) és a lelőhelyükre, illetve a leírásukra vonatkozó főbb hivatkozásokat az 1. táblázat tartalmazza. A minták nagy része üledékes képződmény, három metamorf, két mélységi magmás kőzet és négy vulkanit van közöttük. A minták közel fele neogén korú, a fennmaradókból hét paleogén, hat paleozoos.

A magmás, metamorf és üledékes kőzetminták előkészítése során először törést alkalmaztunk pofástörő, majd golyósmalom segítségével. Ezekből és az üledékmintákból a vizsgálatokra a 0,1–0,3 mm-es, illetve a 0,10–0,16 mm-es frakciót szitálással különítettük el, melyekből a karbonátok kioldása 10%-os HCl, az esetlegesen előforduló szerves anyagok eltávolítása 20%-os H₂O₂ segítségével történt. Majd 40%-os HF-os étetés következett, melynek időtartama a nagyobb kvarctartalmú minták (homok, kvarcit) esetében rövidebb, 60 perc, a többi minta esetében hosszabb, 90 perc volt. Az étetés célja az OSL kormeghatározás során a kvarcszemcsék alfasugárzással érintett külső, 10–15 µm-es felszíni rétegének a lemaratása, valamint a szennyező ásványok, elsősorban a kvarc OSL mérési tartományában lumineszcenciát adó földpátok elbontása volt. Az étetés után az esetleg visszamaradt fluoridok kioldásához 10%-os HCl-t



1. ábra: A minták lelőhelye (Mintakódok jelentése az I. táblázatban)

Figure 1. Location of the samples (Meaning of the code numbers is in Table I.)

I. táblázat. A vizsgált minták lelőhelye és főbb jellemzői (F: Formáció, T: Tagozat)

Table I. Location and main characteristics of the studied samples (F: Formation, T: Member)

Minta Sample	Lelőhely Location	Képződmény Formation	Rétegtani egység Lithostratigraphic unit	Kor Age	Hivatkozás Reference
1	Sopron, Nándormagaslat	leukofillit	Tolvajárki Leukofillit T. (Füzesárki Fehérpala F.)	paleozoikum	Kisházi & Ivancsics 1989
2	Sopron, Bögre-forrás	gneisz	Sopronbánfalvi Gneisz F.	paleozoikum	Kisházi & Ivancsics 1989 Török 1998
3	Brennbergbánya, Kovácsárok	csillámpala	Vöröshídi Csillámpala F.	paleozoikum	Fülöp 1990
4	Mórágyszéki kőfejtő	gránit	Mórágyszéki Gránit F.	kora-karbon	Jantsky 1979
5	Sukoró, kőbánya	gránit	Velencei Gránit F.	késő-karbon	Nagy 1967
6	Balatonrendes	homokkő	Balatonfelvidéki Homokkő F.	középső-késő-perm	Majoros 1999
7	Lábatlan, cementgyár homokbánya	homok	Bajnai T. (Dorogi F.)	középső-eocén	Kercsmár 2018
8	Tatabánya, Keselő-hegy	homok	Tokodi F. idősebb része	középső-eocén (bartoni)	Kercsmár 2018
9	Tokodaltáró, délkelet	homok	Tokodi F. fiatalabb része	középső-eocén (bartoni)	Gidai 1972
10	Budapest, Nagyhárshegy	homokkő	Hárshegyi Homokkő F.	kora-oligocén	Kaszánitzky 1956 Korpás 1981
11	Tokodaltáró, homokbánya	homok	Törökbálinti Homokkő F.	késő-oligocén	Korpás 1981
12	Göd, Duna-part	homokkő	Törökbálinti Homokkő F.	késő-oligocén	Jámbor et al. 1966 Oláh et al. 2014
13	Mór, délkelet	homok	Csatkai F.	késő-oligocén	Korpás 1981
14	Kazár, Tordas-tető	riolittufa	Gyulakeszi Riolittufa F.	kora-miocén (ottnangi)	Hámor 1985
15	Kazár, kelet	homokkő	Kazári Homokkő T. (Egyházassergei F.)	kora-miocén (kárpáti)	Hámor 1985
16	Göd, Duna-part	bontott dácittufa	Tari Dácittufa F.	kora-miocén (kárpáti)	Jámbor et al. 1966
17	Fót, északnyugat	bontott dácittufa	Tari Dácittufa F.	kora-miocén (kárpáti)	Jámbor et al. 1966
18	Sáropatak, Botkő-bánya	hidrokvarcit (riolittóból)	Tokaji Vulkanit F.	középső-késő-miocén (késő-szarmata- pannóniai)	Gyarmati 1974 Hahn et al. 1998
19	Kisörs, homokbánya	homok	Kállai Kavics F.	késő-miocén (pannóniai)	Krizsán P. 1963 Bence et al. 1999
20	Fehérvárcsurgó, homokbánya	üveghomok	Kállai Kavics F.	késő-miocén (pannóniai)	Vecsernyés 1966 Bence et al. 1999
21	Fonyód, magaspart	homok	Tihanyi T. (Újfalui Homokkő F.)	késő-miocén (pannóniai)	Sztanó et al. 2013
22	Bükkábrány, lignitbánya	homok	Bükkaljai Lignit T. (Újfalui Homokkő F.)	késő-miocén-pleiocén (pannóniai)	Jaskó 1981 Hahn et al. 1998
23	Veresegyház, délkelet	homok	Zagyvai F.	késő-miocén-pleiocén (pannóniai)	Jámbor et al. 1966

használtunk, és a keletkezett finomabb frakció eltávolításához 0,1 mm-es lyukátmérőjű szitán való átmosást alkalmaztunk. Ezután a kvarcdús részleg elkülönítése desztillált vizes átöblítést és szárítást követően nehézanyag (2,67 g/cm³ sűrűségű nátrium-polivolfurát, azaz SPT: Na₆[H₂W₁₂O₄₀]H₂O) segítségével történt. Végül a kvarc-

szemcséket 10 mm átmérőjű rozsdamentes acél mintatartó korongok (diszkek) közepére rögzítettük 5 mm átmérőjű területre szilikon olaj (spray) segítségével, úgy, hogy a szemcsék egyetlen réteget alkossanak. A minták előkészítése a törést és őrlést leszámítva a lumineszcens kormeghatározásra begyűjtött üledékek előkészítésével azonos lépé-

sekből állt, de nem sötétben, illetve gyenge vörös fény mellett történt, mint a kormeghatározás során, hanem normál laborvilágítás mellett, mivel ezeken a képződményeken nem akartunk OSL kormeghatározást végezni, hiszen ahhoz túlságosan idősek.

A 0,10–0,16 mm-es kvarcsezemcsékből álló szeparátumok OSL vizsgálatát az MBFSZ Risø TL/OSL DA–20 műszerével a SAR (Single Aliquot Regenerative Dose) OSL protokoll (WINTLE & MURRAY 2006) szerinti mérésekkel végeztük. Ennek során a lumineszcenciát kék fényű (470±20 nm) LED-ekkel történő megvilágítás gerjesztette, a lumineszcens fényt a közeli UV-tartományban (340±80 nm) Hoya U–340 szűrő közbeiktatásával PM-cső detektálta. Egyes tesztmérésekhez infravörös fényt (870±40 nm) használtunk. A műszerben a kvarc radioaktív besugárzását béta-sugárzást kibocsátó Sr–90 zárt sugárforrás végezte, melynek dózisteljesítménye a mérések idején 0,08 Gy/s volt. A kvarc OSL tulajdonságainak vizsgálata során hasonló méréseket alkalmaztunk, mint az OSL kormeghatározás folyamán. Ezeknek a méréseknek a részleteit egy korábbi publikációban ismertettük (THAMÓNÉ BOZSÓ & NAGY 2011). A kiértékelésnél az Analyst v.4.31.9 szoftvert is használtuk.

Vizsgáltuk többek között a kvarcsezemcsék OSL mérési görbéit (szignáljait) és növekedési görbéit. Az összehasonlíthatóság érdekében az OSL szignálok egy része lenullázás, azaz 280 °C-on történő megvilágítás, majd 16,6 Gy radioaktív besugárzás és 240 °C-os előmelegítés után került mérésre. Az OSL növekedési görbék az egyre növekvő radioaktív sugárzások hatására fellépő lumineszcenciát mutatják. Általában az OSL növekedése eleinte gyorsabb ütemű, lineáris, majd lassabb, exponenciális. A növekedési görbék előállítása során a kvarcsezemcsék „természetes” dózisének mérésére is sor került. Elvégeztük az OSL szignálok komponensekre bontását. Azt, hogy egy kvarcsezemcsék OSL mérésével pontosan meghatározható-e az ismert dózisu radioaktív laboratóriumi besugárzás nagysága, dózisz-visszamérési teszttel vizsgáltuk. A kvarcok OSL mérése során fellépő érzékenységváltozást három kvarcsezemcsék vizsgáltuk a kormeghatározásnál szokásos SAR–OSL protokollt negyvenszer ismételt ciklusban alkalmazva. A ciklusok során kék fényű megvilágítást, 26 Gy dózisu radioaktív besugárzást, az OSL mérések előtt 260 °C-os előmelegítést és 13 Gy teszt dózist alkalmaztunk. A minták úgy kerültek kiválasztásra, hogy kis, közepes és nagy intenzitású OSL-lel rendelkező kvarcsezemcsék is legyenek köztük. A kvarcfrakciók tisztaságát az OSL kormeghatározás során is alkalmazott infravörös-teszttel ellenőriztük. Ehhez a lumineszcenciát előbb infravörös, majd kék fényű megvilágítás után mértük. Egy kvarcsezemcsék akkor tekinthető tisztának az OSL szempontjából, ha az IR-fényre adott lumineszcenciája nem éri el a kék fényre adott lumineszcencia 10%-át. Ezt a tesztet minden egyes rész minta mérésekor a mérésorozat legvégén elvégeztük.

A kvarcsezemcséket polarizációs mikroszkóppal is tanulmányoztuk a szemcsék kanadabalzsamba (duktil) ágyazásával készült preparátumokon. A kristályrácshibákat okozó szennyeződések kimutatására a kvarcsezemcséken LA-

ICP-MS (lézeralblációs indukzív csatolású plazma tömegspektrométeres), valamint mikro-FTIR (Fourier Transform Infrared) és IR spektrometriai méréseket alkalmaztunk.

Az LA-ICP-MS vizsgálat kétkomponensű műgyantába (Araldite D) ágyazott, majd szilícium-karbiddal (SiC) megcsiszolt és gyémánttal polírozott kvarcsezemcséket készült. A mérések az MBFSZ Perkin Elmer Elan DRCII típusú ICP-MS műszeréhez csatolt New Wave UP 213 lézeralblációs feltét alkalmazásával történtek, ami „in-situ” és majdnem roncsolásmentes, ppm (mg/kg) szintű nyomelem-meghatározást tett lehetővé. Li–7, Be–9, B–11, Na–23, Al–27, Si–29, P–31, K–39, Ca–43, Ti–48, Ti–49, Fe–57, Ga–71, Ge–74, Y–89, Ba–138 és Pb–208 izotópok kerültek mérésre. Közülük a Si koncentrációjának meghatározása normálás céljából történt, ezért nem szerepel az eredmények között. A Be, B, Ca, Fe, Ga, Ge, Y és Pb koncentrációja a kimutatási határ alatt volt. A mérések során az izotópok koncentrációjának időbeli változását monitorozva a karakteres koncentrációváltozások zárványok jelenlétére utalnak. A zárványok felismerését az előzetes mikroszkópos átnézés is segítette. A közölt mérési eredmények a kvarcok zárványmentes helyein készültek. Külső sztenderdként a NIST610-et használtuk, belső sztenderdként a Si-29-et. Kontrollanyagként a BCR-2G és GSE-1G sztenderdeket mértük vizs-sza, amelyek referenciaértékei megbízhatóan 10%-on belül (0,28–9,97%) visszajöttek, kivéve a foszfort, de az is 29% relatív hiba alatt maradt. A kimutatási határ Pettke et al. (2012) módszerével került kiszámításra. A kiértékelések SILLS programmal történtek a kiugró értékek (spike-ok) eltávolításával.

Mikro-FTIR mérések húsz kvarcsezemcsék készültek egyrészt a Nemzeti Szakértői és Kutató Központban, másrészt az MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont Földtani és Geokémiai Intézetében Bruker Hyperion 1000 infravörös mikroszkóphoz csatlakoztatott Bruker Vertex 70 spektrométerrel. A legtöbb kvarcsezemcséből 5, néhány esetben 6 vagy 2 szemcsé mérése történt további előkészítés nélkül, CaF₂ tárgylemezre helyezve. Négy kvarcsezemcsék porított, majd fél órára szárítószekrénybe (70–80 °C) helyezett anyagán IR spektrometriai vizsgálat készült az MBFSZ Bruker Vertex 70 spektrométeréhez csatlakoztatott Bruker Platinum ATR-egységgel, MCT-B detektor alkalmazásával. A spektrumok kiértékelése OPUS® szoftverrel történt többek között KOVÁCS et al. (2008) és SAMBRIDGE et al. (2008) eredményeinek figyelembevételével. A mikro-FTIR és IR spektrumok feldolgozása során az első lépés az atmoszferikus kompenzáció volt, ezután a megfelelő minőségű spektrumok átlagolása következett, az erős vízgőzjelet tartalmazó vagy kontaminált minták kizárásával. Majd az OPUS „concave rubberband” háttér korrekcióját használtuk az átlagra (64 illesztési pont és 2 iteráció). A mikro-FTIR esetében az átlag „szemcsé” effektív vastagságának becslése a Si–O rezgések alatti terület alapján BIRÓ et al. (2016) módszerét felhasználva, a szerkezeti hidroxil abszolút mennyiségének meghatározása THOMAS et al. (2009), a molekuláris víz meghatározása KATS et al. (1962) kioltási együtthatói segítségével történt. A szerkezeti hidroxiltartalom meghatá-

rozása esetében ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$) a sávok integrálása 3462 és 3280 cm^{-1} közötti B típusú integrációval történt. A molekuláris víz koncentrációja zárványokban 3764 és 3000 cm^{-1} közötti B típusú integrállal került becslésre. A porított kvarc-szeparátumokon végzett IR spektrometriai mérések kiértékelése során a relatív víztartalom meghatározása a 3728 és 3080 cm^{-1} közötti szakasz B típusú integrálásával számolt sávterület alapján történt. Azonban az ezt a szakaszt jellemző rendkívül kis intenzitások miatt a mikro-FTIR mérések alapján elkülönített víztípusokat nem lehetett megfigyelni.

A kvarcok jellemzőit termoanalitikai elemzésekkel is vizsgáltuk huszonegy szeparátumon az MBFSZ NETZSCH STA 449 F5 Jupiter automata mintaváltós berendezésével a kvarc vizsgálatára alkalmas differenciális pásztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimeter, azaz DSC) módszerrel. A DSC mérésekkel az α -kvarc és β -kvarc módosulatok közötti átmenetet vizsgáltuk, amely gyors endoterm reakció, és elvileg 573 °C-on játszódik le (KOCH & SZTRÓKAY 1967). Mivel az átalakulás reverzibilis, ezért a hűtés során lezajló exoterm reakció DSC-jelei is detektálásra kerültek. A kvarc mellett megjelenő egyéb fázisok kimutatásához termogravimetriát (TG) alkalmaztunk. A kiértékelés során a berendezéshez kifejlesztett Proteus Analysis szoftvert használtuk.

Hat kvarcszeparátumon készült röntgen-pordiffrakciós elemzés, azokon amelyekről feltételezhető volt, hogy nem teljesen tiszták, és amelyekből elegendő anyag állt rendelkezésre a mérés elvégzéséhez. A felvételek az MBFSZ Röntgen Laboratóriumában Philips PW 1730 diffraktométerrel, XDB Power Diffraction Phase Analytical System 2.7 version számítógépes vezérlő rendszerrel készültek. A felvételi körülmények a következők voltak: Ni–Al ötvözetből álló mintatartó, Cu-antikatód, 40 kV és 30 mA csőáram, grafit monokromátor, goniométersebesség 2°/perc, mérési

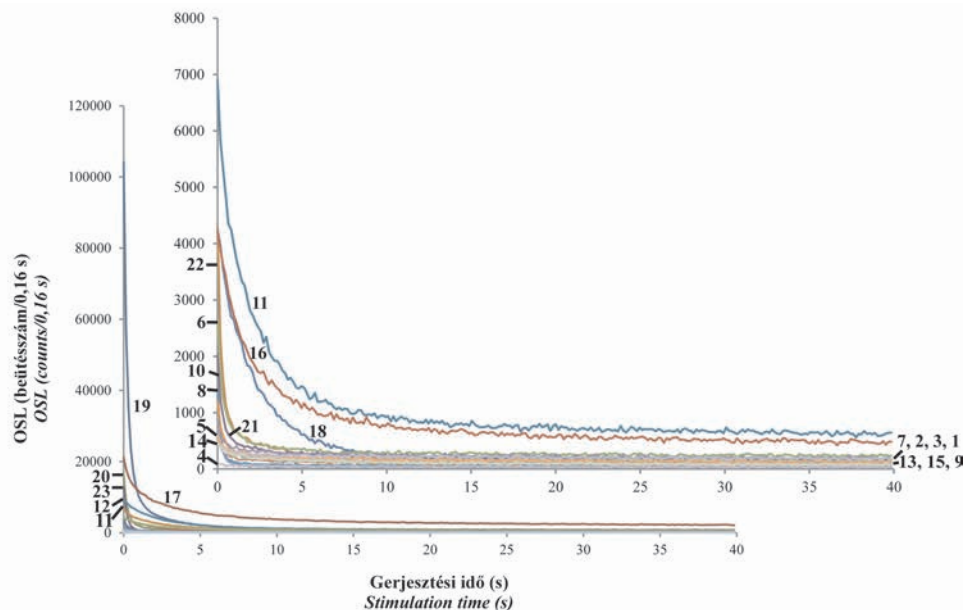
tartomány 2–66° 2 θ . A diffraktogramok kiértékelését a PDF (Powder Diffraction File) adatbázis segítette. Az ásványos összetételt az egyes ásványokra jellemző reflexiók relatív intenzitása és az ún. kísérleti korund-faktorok (KLUG & ALEXANDER 1954) alapján számítottuk. A mennyiségi összetételt az XDB Power Diffraction Phase Analytical System 2.7 szoftverrel értékeltük ki.

A képződmények radioaktív U-, Th- és K-koncentrációját gamma-spektrometriai mérések alapján határoztuk meg. Ehhez a minták előkészítése a magmás, metamorf és üledékes kőzetek esetében törésből, majd max. 1 mm-es méretre őrlésből és szárításból állt. Az üledékek esetében csak az 1 mm-nél nagyobb szemcséket kellett őrlölni, majd az egész üledékanyagot szárítani. A mérések Canberra–Packard hordozható, nagy spektrális érzékenységű, folyékony nitrogénnel hűtött HpGe félvezető detektorral készültek. Tizenkét minta Marinelli-edénybe töltve került lemérésre, a többi minta mennyisége csak kisebb mintatartó alkalmazását tette lehetővé. Az utóbbi kis tömegű minták U-, Th- és K-koncentráció-értékeinek kiszámítása szimulált hatásfokérték segítségével történt (THAMÓNÉ BOZSÓ et al. 2017).

Vizsgálati eredmények

Lumineszcens mérési eredmények

A vizsgált képződményekből szeparált kvarcfrakciók tipikus OSL mérési görbéit a 2. ábra mutatja be. Az OSL intenzitások átlag értékeit és szórását a II. táblázat tartalmazza úgy, hogy a kezdeti 0,8 másodperc során mért lumineszcenciából a háttér kivonásra került. Eszerint a legerősebb OSL-lel (~245 000±31 000) a Kállai Kavics Formáció Kisörsről gyűjtött homokmintájának a kvarcszeparátuma



2. ábra. A vizsgált kvarcszeparátumok tipikus OSL szignáljai 280 °C-on történt megvilágítás, majd 16,6 Gy radioaktív besugárzás és 240 °C előmelegítés után mérve (Mintakódok jelentése az I. táblázatban)

Figure 2. Typical OSL signals of the studied quartz separates after illumination on 280 °C, then 16.6 Gy irradiation and 240 °C preheat (Meaning of code numbers is in Table I)

II. táblázat. A vizsgált képződményekből szeparált kvarcok OSL intenzitása (n: lemért részminták száma, F: Formáció, T: Tagozat)

Table II. OSL intensity of quartz fractions of the studied rocks and sediments (n: number of the measured aliquots, F: Formation, T: Member)

Minta Sample	n	OSL intenzitás OSL intensity
Tolvajárki Leukofillit T. (Sopron)	5	592±192
Sopronbánfalvi Gneisz F. (Sopron)	5	1271±273
Vöröshídi Csillámpala F. (Brennbergbánya)	5	2828±1333
Mórággyi Gránit F. (Mórággy)	5	373±149
Velencei Gránit F. (Sukoró)	5	8432±7598
Balatonfelvidéki Homokkő F. (Balatonrendes)	5	6547±1886
Bajnai T. (Lábatlan)	5	1384±254
Tokodi F. idősebb része (Tatabánya)	5	2979±2435
Tokodi F. fiatalabb része (Tokodaltáró)	5	1123±285
Hárshegyi Homokkő F. (Budapest)	5	2213±626
Törökbálinti Homokkő F. (Tokodaltáró)	5	26733±11577
Törökbálinti Homokkő (Göd)	5	16216±13827
Csatkai F. (Mór)	5	4797±3223
Gyulakeszi Riolitufa F. (Kazár)	3	2367±1723
Kazári Homokkő T. (Kazár)	2	968±1147
Tari Dácittufa F. (Göd)	3	8705±6458
Tari Dácittufa F. (Fót)	5	36489±20429
Tokaji Vulkanit F. (Sárospatak)	4	9815±5267
Kállai Kavics F. (Kisörs)	5	244843±30924
Kállai Kavics F. (Fehérvárcsurgó)	5	40309±11138
Tihanyi T. (Fonyód)	5	3119±1301
Bükkaljai Lignit T. (Bükkábrány)	6	5583±2170
Zagyvai F. (Veresegyház)	5	8155±9864

rendelkezik. Erős, fényes OSL-t (átlagosan ~26 700–40 300) adnak a kvarcok a Kállai Kavics Formáció fehérvárcsurgói homokjában, a Tari Dácittufa fóti mintájában és a Törökbálinti Homokkő mintáiban. Közepes erősségű (átlagosan ~5600–9800) az optikailag gerjesztett lumineszcenciája a kvarcoknak a Tokaji Vulkanit riolitban előforduló hidrokvarcitjában (Sárospatak), a Tari Dácittufa gödi mintájában, a Velencei Gránitban (Sukoró), a Zagyvai Formációban (Veresegyház), a Balatonfelvidéki Homokkőben (Balatonrendes) és a Bükkaljai Lignit Tagozat homokjában (Bükkábrány). A többi képződményből szeparált kvarcok csak gyenge, halvány OSL fényűek. A leggyengébb az OSL-je a Mórággyi Gránit (Mórággy) és a Tolvajárki Leukofillit (Sopron) kvarcsemcséinek. Annak ellenére, hogy az egyes kvarcseparátumokból lemért kis részminták nagyjából ugyanakkora tömegűek voltak, az OSL intenzitásuk nagy szórást mutatott (II. táblázat).

Az OSL mérési görbék lefutása a normalizált görbék segítségével (elektronikus melléklet 1. ábra) is összehasonlítható (amikor az egyes OSL szignálok kezdeti értékét 1-nek vettük, és ahhoz viszonyítottuk a görbe további mérési pontjainak értékeit). Eszerint a Zagyvai, a Kállai, a Csat-

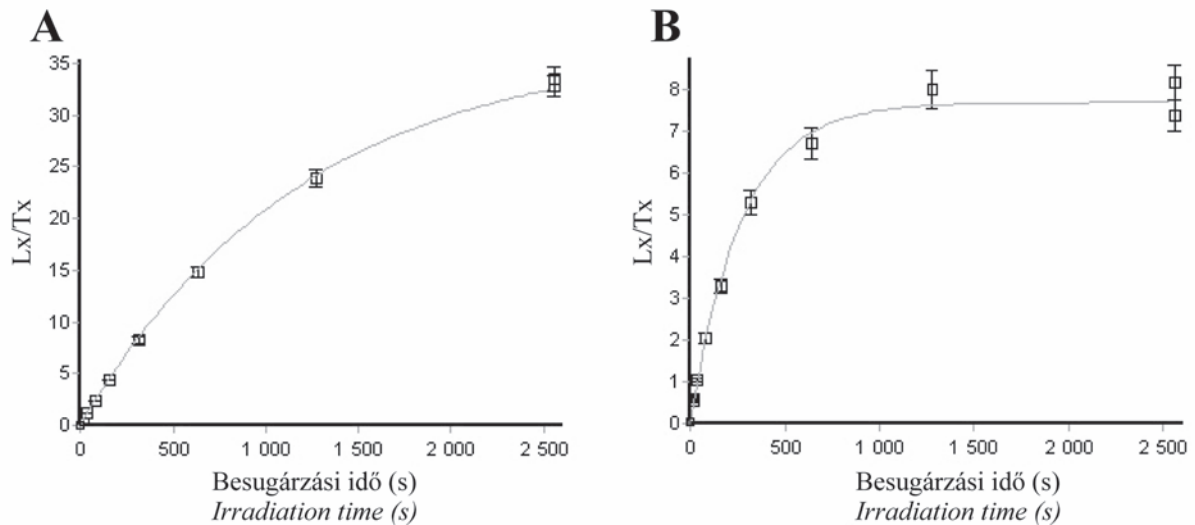
kai Formációk és a Bükkaljai Lignit homokja, valamint a Hárshegyi Homokkő kvarcseparátumainak a lumineszcenciája csökken a leggyorsabban (elektronikus melléklet 1. ábra A diagramja), ami kedvező a kormeghatározás szempontjából. A kvarcseparátumaink OSL szignáljainak komponensekre bontása (dekonvolúciója) alapján kiderült, hogy a feljebb említett leggyorsabban csökkenő lumineszcenciát adó minták OSL-jében a gyors komponens részaránya 82–93%, a közepes komponensé 6–12%. Az OSL leglassabb csökkenését és a mérési idő késői szakaszában is arányaiban magas szintjét a Mórággyi Gránit, a Tolvajárki Leukofillit és a Vöröshídi Csillámpala kvarcseparátumainál lehetett megfigyelni. Ezekben a gyors komponens részaránya kisebb volt (18–45%). Ugyanakkor a Tokaji Vulkanit és a Tokodi Formáció fiatalabb részének kvarcseparátumai lassan csökkenő OSL jelet adtak annak ellenére, hogy a gyors OSL komponens aránya elérte bennük a 80%-ot.

A vizsgált minták tipikus növekedési görbéi a 3. ábrán láthatók. A kvarcseparátumok zömére az OSL fokozatos növekedése jellemző az egyre nagyobb radioaktív besugárzások hatására (3. ábra A). Néhány minta azonban kezdeti igen gyors növekedést mutatott, majd szinte leállt a növekedés (3. ábra B), ilyenek a Sopronbánfalvi Gneisz, a Hárshegyi Homokkő, a Csatkai Formáció és a Tokaji Vulkanit kvarcseparátumai. A többi mintától teljesen eltérően viselkedett a Mórággyi Gránit kvarca, amely nagyon gyenge és alig változó OSL-t adott az egyre növekvő radioaktív besugárzások után.

A növekedési görbék előállításánál a szeparátumok „természetes” dózisének mérése alapján kiderült, hogy a szokásos laborvilágítás mellett végzett mintaelőkészítés után is maradt valamennyi egyenérték dózis (D_0) a kvarcokban, vagyis a lumineszcenciájuk nem nullázódott le teljesen a fény hatására, mivel az OSL-ért felelős csapdáik nem ürültek ki teljesen. A kvarcseparátumokban a fénynél végzett mintaelőkészítés után 0,08 és 12,28 Gy közötti egyenérték dózis maradt. A legkisebb, 0,7 Gy alatti értékek a Hárshegyi Homokkő, a Zagyvai, a Kállai Kavics és a Tokaji Vulkanit Formációk kvarcaiban jelentkeztek. A legnagyobb maradék egyenérték dózissal a Tolvajárki Leukofillit, a Csatkai Formáció és a Velencei Gránit kvarcsemcséi rendelkeztek.

A dózisvizsgáló tesztek eredményei szerint a vizsgált kvarcseparátumok közül csak a Kállai Kavics homokjai, a Csatkai Formáció homokja, a Hárshegyi Homokkő, a Törökbálinti Homokkő, a Zagyvai Formáció és a Tokodi Formáció fiatalabb részéből gyűjtött minta kvarcai megfelelőek, mivel ezek esetében a mért dózis és a besugárzási dózis hányadosa az $1,0 \pm 0,1$ intervallumon belül van. A többi kvarcseparátum 0,28 és 0,90, illetve 1,10 és 2,53 közötti értékeket adott.

Az infravörös-teszt alapján a legtöbb szeparátum teljesen tiszta kvarcnak bizonyult, de voltak kissé szennyezett minták (Velencei Gránit, Tokodi Formáció, Bajnai Tagozat, Tihanyi Tagozat, Zagyvai Formáció, Tolvajárki Leukofillit kvarcseparátumai), és a sort a Mórággyi Gránitból szeparált kvarcfrakció zárja, amely a legkevésbé tiszta.



3. ábra. A vizsgált kvarcseparátumok tipikus növekedési görbéi

A) fokozatosan növekvő görbe, amely a minták többségére jellemző a Zagya Formáció kvarcának példáján; B) eleinte gyorsan növekvő, majd alig változó növekedési görbe, amely a kvarc viszonylag kis radioaktív sugárdózis hatására történő telítődésével jár a Sopronbánfalvi Gneisz, a Hárshegyi Homokkő, a Csatkai Formáció, és a Tokaji Vulkanit Formáció kvarcseparátumai esetében, a Hárshegyi Homokkő kvarcának példáján. 1 s besugárzási idő ~0,8 Gy dózissal felel meg

Figure 3. Typical OSL growth curves of the studied quartz separates

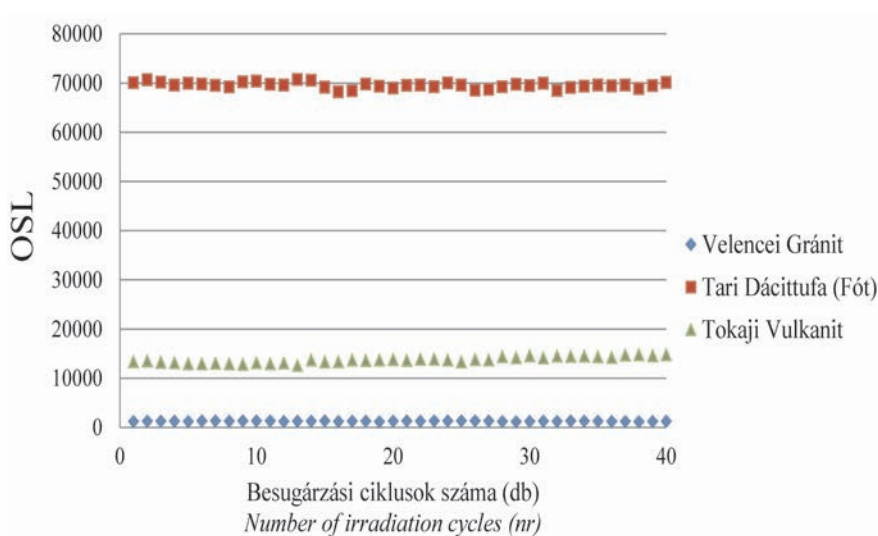
A) gradually increasing curve, which characterises most of the samples, example is the quartz of the Zagya Formation; B) first quickly increasing then very slightly changing growth curve with the saturation of the quartz due to relatively low radioactive radiation dose in the case of the quartz separates of the Sopronbánfalva Gneiss, Hárshegy Sandstone, Csátka Formation and Tokaj Volcanite Formation, example is the quartz of the Hárshegy Sandstone. 1 s irradiation time corresponds to ~0.8 Gy dose

Az érzékenységváltozás vizsgálatának eredményei szerint a kis OSL intenzitást adó Velencei Gránit kvarcának az érzékenysége ingadozó volt (4. ábra). A közepes OSL intenzitású Tokaji Vulkanitból való hidrokvarcit kvarcának érzékenysége a többszöri megvilágítás, besugárzás és melegítés után kissé növekvő tendenciát mutatott, míg a fényes OSL-t adó Tari Dácittufa kvarca esetében alig lehetett érzékenységváltozást tapasztalni.

Polarizációs mikroszkópos vizsgálati eredmények

A polarizációs mikroszkópos vizsgálat szerint a separátumokban a kvarc monokristályok domináltak, kivéve a Tokaji Vulkanit hidrokvarcitjának separátumát, amely főként mikrokristályos kvarcból állt. Alárendelten polikristályos kvarcsemcsék is megjelentek az üledékes minták nagy részében, legnagyobb arányban a Hárshegyi Homokkő separátumában. Jellegzetes gömbölyű formájú, felületükön visszoldott (rezorbeált) tufa eredetű kvarcok is előfordultak a vulkanitok separátumain kívül a Törökbálinti Homokkő mintáiban, a Bükkaljai Lignit homokjában és a Csatkai Kavics homokjában.

A kvarcsemcsék nagy része zárványmentes volt, de apró (5–10 μm -es) opak zárványokat tartalmazók minden separátumban akadtak. Előfordultak nagyobb (>50 μm -es) opakásvány zárványok is (Csatka Formáció, Tari Dácittufában főtí mintája, Kállai Kavics fehérvárcsurgói homokja, Újfalu Homokkő mintái, Zagya Formáció homokja). Az apró zárványok között cirkont (Tokodi Formáció idősebb része, Törökbálinti Homokkő, Csatkai Formáció, Gyulakeszi Riolittufa, Tari Dácittufa, Kállai Kavics



4. ábra. Néhány kvarcseparátum érzékenység-változása többszöri, 280 °C-on történt kék fényű megvilágítás, azonos dózissal (26 Gy) radioaktív besugárzás és előmelegítés (260 °C) hatására

Figure 4. Sensitivity changes of a few quartz separates after repeated blue light illumination on 280 °C, irradiations with the same dose (26 Gy) and preheat (260 °C)

fehérvárcsurgói homokja), rutilt (Csatka Formáció, Tari Dácittufa fóti mintája, Újfalu Homokkő mintái), csillámot (Tolvajárki Leukofillit), földpátot (Tari Dácittufa fóti mintája) és kianitot (Zagyvai Formáció) lehetett azonosítani.

Kevés muszkovit szennyezte a szeparátumokat a Tolvajárki Leukofillit, a Sopronbánfalvi Gneisz, a Vöröshídi Csillámpala, a Mórágai Gránit és a Tokodi Formáció fiatalabb mintája esetében. Bontott földpátokat a Vöröshídi Csillámpala, a Mórágai Gránit, a Törökbálinti Homokkő (Tokodaltáró), a Csatka Formáció, a Tari Dácittufa (Göd), a Tihanyi Tagozat és a Zagyvai Formáció szeparátumai tartalmaztak. Kőzetüveg a Tari Dácittufa fóti mintájában, kőzettöredékek a Vöröshídi Csillámpala, a Tokodi Formáció fiatalabb mintája, a Csatka Formáció, a Kállai Kavics kisörsi homokja, a Bükkaljai Lignit homokja és a Zagyvai Formáció szeparátumaiban fordultak elő.

LA-ICP-MS mérési eredmények

A műgyantába ágyazott, megcsiszolt és polírozott kvarcsemetse metszeteien készült LA-ICP-MS mérések eredményei szerint Li, Na, Al, P, K, Ti és Ba szennyezi az általunk vizsgált képződmények kvarcsemetseit. Ezek koncentrációja egy-egy kvarcsemetén belül több-kevesebb szórást mutat (*elektronikus melléklet I. táblázat*).

A mérési eredmények szerint az átlagértékeket tekintve a kimutatott szennyező elemek legnagyobb együttes koncentrációja (átlagosan ~820–970 ppm) a Mórágai Gránitból, a Tokodi Formáció idősebb részéből, a Tolvajárki Leukofillitből, a Vöröshídi Csillámpalából és a Hárshegyi Homokkőből szeparált kvarcsemetésekre jellemző. Mennyiségileg a legkevesebb szennyezőt (átlagosan ~230–270 ppm) a Zagyvai Formáció és a Tari Dácittufa mintáinak kvarcsemetéi tartalmazták.

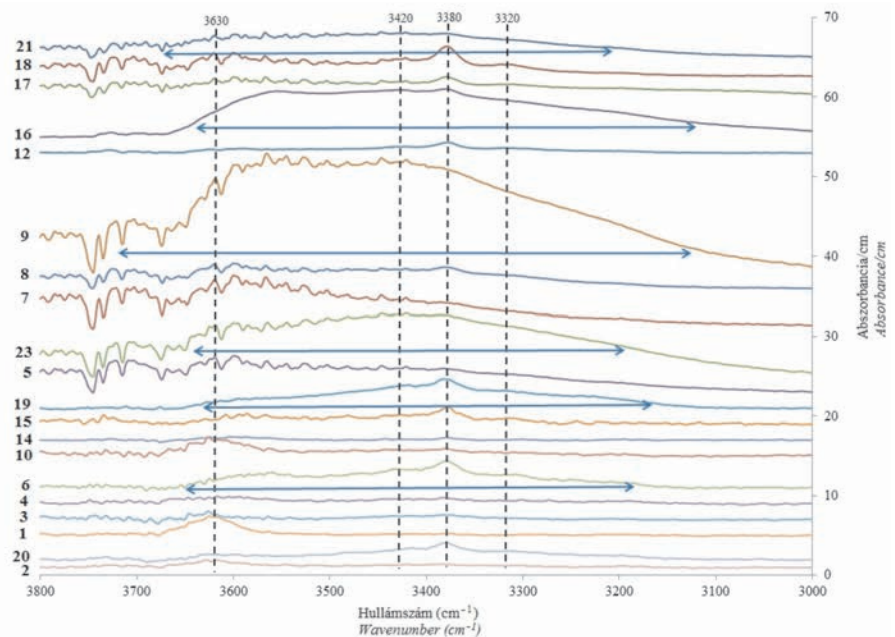
Infravörös spektrometriai mérési eredmények

A mikro-FTIR mérések során a vizsgált kvarcsemetékben a leggyakoribb spektrális bélyeg a Si^{4+} -iont helyettesítő $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ volt, amelyhez a 3420, 3380 és 3320 cm^{-1} -nél jelentkező triplet köthető (szerkezeti hidroxil, ahol a H^+ a tetraéder csúcsán lévő oxigénekhez kapcsolódik, és hidroxil gyököt hoz létre). A szerkezeti hidroxil pontos becslését néhány minta esetében a molekuláris víz széles sávjai zavarták és vezettek a túlbecsléséhez. A másik gyakori komponens a 3800–3000 cm^{-1} között jelentkező hosszú elnyúlt elnyelési sávval megjelenő mole-

kuláris víz, amely (nano-)zárványokban található. Pontos becslését az atmoszférikus interferencia folyamán 3500-nál magasabb hullámszámmal megjelenő „fésűs” vízgőz eredetű sávok befolyásolták. A harmadik valószínű előfordulása a víznek a 3630 cm^{-1} -nél megjelenő sáv, amely feltehetően valamilyen víztartalmú ásványhoz (agyagásvány, csillám) kapcsolódik, és néhány minta esetében kifejezetten nagy intenzitással jelentkezik (Tolvajárki Leukofillit, Hárshegyi Homokkő, Sopronbánfalvi Gneisz).

A vizsgált minták kvarcsemetéinek normalizált mikro-FTIR spektrumait az 5. ábra mutatja, a spektrumok mennyiségi kiértékelését a III. táblázat tartalmazza. A minták közül jelentős AIOH szerkezeti hidroxiltartalommal rendelkeznek a következő képződményekből való kvarcok: Tokaji Vulkanit hidrokvartitja (25 ppm), Balatonfelvidéki Homokkő (25 ppm), Kállai Kavics kisörsi homokja (21 ppm), Kazári Homokkő (17 ppm), Tari Dácittufa gödi mintája (16 ppm), és Kállai Kavics fehérvárcsurgói homokja (15 ppm). A többi mintában kevesebb az AIOH szerkezeti hidroxil, illetve a kimutatási határ alatt van, ami esetünkben kb. 6 ppm. Bár a III. táblázat szerint a Tokodi Formáció fiatalabb részéből (30 ppm) és a Zagyvai Formációból (20 ppm) vizsgált kvarcsemeték is jelentős mennyiségű AIOH szerkezeti hidroxilt tartalmaznak, azonban ezek durván túlbecsült értékek, mert a jelentős molekuláris víztartalom miatt az integrálási módszerből eredően nagyobb területek adódtak. A normalizálás után valójában ezeken a spektrumokon alig felismerhetően jelentek meg a 3420, 3380 és 3320 cm^{-1} sávok, azaz nagyjából inkább a kimutatási határ környékén voltak.

A molekuláris víztartalom esetében három minta kvarc-



5. ábra. A vizsgált képződmények kvarcsemetéinek normalizált mikro-FTIR spektrumai (Jellemző elnyelési sávok: 3420, 3380 és 3320 cm^{-1} – AIOH szerkezeti hidroxil; 3630 cm^{-1} – víztartalmú szilikátok; nyílak – molekuláris víz; mintakódok jelentése az I. táblázatban)

Figure 5. Normalized Micro-FTIR spectra of the quartz grains from the studied formations (Characteristic absorbance bands: 3420, 3380 and 3320 cm^{-1} – AIOH structural hydroxyl; 3630 cm^{-1} – hydrous silicate; arrows – molecular water; meaning of code numbers is in Table I)

III. táblázat. A vizsgált képződmények kvarcainak AIOH szerkezeti hidroxil- és víztartalma a mikro-FTIR mérési eredmények alapján

Table III. AIOH structural hydroxyl and water contents of quartz in the studied formations based on Micro-FTIR measurements

Minta Sample	Koncentráció* (H ₂ O ppm tömeg%) Concentration (H ₂ O ppm wt%)	
	OH**	H ₂ O***
Tolvajárki Leukofillit T.	0	22
Sopronbánfalvi Gneisz F.	4	18
Vöröshídi Csillámpala F.	5	5
Mórágai Gránit F.	6	28
Velencei Gránit F.	6	77
Balatonfelvidéki Homokkő F.	25	81
Bajnai T. (Dorogi F.)	4	61
Tokodi F. idősebb része	11	65
Tokodi F. fiatalabb része	(30)	517
Hárshegyi Homokkő F.	6	23
Törökbálinti Homokkő F. (Göd)	9	30
Gyulakeszi Riolituffa F.	4	7
Kazári Homokkő T.	17	27
Tari Dácittufa F. (Göd)	16	273
Tari Dácittufa F. (Fót)	9	53
Tokaji Vulkanit F.	25	55
Kállai Kavics F. (Kisörs)	21	110
Kállai Kavics F. (Fehérvárcurgó)	15	51
Tihanyi T.	10	105
Zagyvai F.	(20)	276

Jelmagyarázat: dőlt betű: kimutatási határ alatti érték; zárójel: valószínűleg túlbecsült érték; *: koncentrációk ~20% bizonytalansággal; **: a hidroxil kimutatási határa ~6 ppm tömeg%; ***: a (nano-) zárványokban lévő molekuláris víz kimutatási határa ~50 ppm tömeg%.

Legend: italics: below the limit of detection; brackets: probably overestimated value; *: the concentrations bear ~20% uncertainty; **: detection limit for structural hydroxyl is ~6 ppm wt%; ***: detection limit for molecular water in (nano-) inclusions is ~50 ppm wt%.

szemcséi mutattak kifejezetten nagy értéket. Ezek a Tokodi Formáció fiatalabb részéből (517 ppm), a Zagyvai Formációból (276 ppm) és a Tari Dácittufa gödi mintájából (273 ppm) valók. Viszonylag nagy a víztartalma a kvarc-
szemcséknek a Kállai Kavics kisörsi homokjában (110 ppm), az Újfalui Homokkő Tihanyi Tagozatában (105 ppm) és a Balatonfelvidéki Homokkőben (81 ppm) is. A molekuláris víz kimutatási határa jelen esetben 50 ppm környékén van, így a többi mintában a kimutatási határ közeliek vagy az alattiak a koncentrációk.

A néhány porított kvarcseparátumon végzett IR spektrometriai mérés alapján a H₂O legnagyobb sávterülettel a Bükkábrányi Lignit Tagozat és a Csatkai Formáció homok-

jainak kvarcfrakciójában jelentkezett (a görbe alatti terület 0,45 és 0,25). Az Újfalui Homokkő Tihanyi Tagozata esetében kisebb érték adódott (0,08), míg a Törökbálinti Homokkő Tokodaltárónál gyűjtött homokjának kvarcfrakciója nem adott értékelhető eredményt. Eszerint az első két kvarcseparátumban jelentősebb a víztartalmú fázisok (agyagásvány vagy csillám) jelenléte, a másik két mintában ezek koncentrációja a kimutatási határ közelében vagy az alatt van.

Termoanalitikai mérési eredmények

A minták nagy részének DSC mérési görbéi nagyon hasonló lefutásúak (elektronikus melléklet 2. ábra), de a Tari Dácittufa mintái és a Tokaji Vulkanit kvarcfrakciója eltérést mutat, aminek az az elsődleges oka, hogy ezekből a többi mintához képest csak kisebb mintamennyiség állt rendelkezésre a mérés elvégzéséhez. A termoanalitikai mérések során a két kvarcváltozat közötti átmenet az elméleti értéktől kissé eltérőnek, 0,2–0,5%-kal nagyobbak adódott.

A termogravimetriai mérések eredményei szerint a kvarcseparátumok zöme csak kvarcot tartalmaz, míg egyes minták nem teljesen tiszták, mivel víz, hidroxil és más, hő hatására illó fázis is kimutatható volt belőlük. Ezek első sorban agyagásványok jelenlétével függenek össze. Ilyen a Törökbálinti Homokkő gödi mintája (4,12% H₂O; 1,78% OH⁻), a Mórágai Gránit (3,08% H₂O; 2,45% OH⁻; 0,13% illó), a Velencei Gránit (0,88% H₂O; 4,07% OH⁻) és a Balatonfelvidéki Homokkő (1,09% H₂O) kvarcseparátuma.

Röntgen-pordiffrakciós mérési eredmények

A vizsgálatra kiválasztott, feltételezhetően nem teljesen tiszta hat kvarcseparátum közül négyben a kvarc részaránya elérte, illetve meghaladta a 92%-ot (Balatonfelvidéki Homokkő 96%, Tolvajárki Leukofillit 95%, Hárshegyi Homokkő 93%, Velencei Gránit 92%). Kisebb kvarctartalommal rendelkezett a Mórágai Gránit (80%) és a Törökbálinti Homokkő (77%) kvarcseparátuma. Az utóbbi két mintában a kvarcfrakciót első sorban szemektit, illetve csillám szennyezte, valamint klorit, amfibol és kérdéses ásványok (anatáz?, krisztobalit?, osarizawait?, bassanit?) is előfordultak bennük. A kérdéses ásványok jelenlétének igazolására további vizsgálatok szükségesek (pl. elektronmikroszkópos vizsgálat).

Gamma-spektrometriai mérési eredmények

A vizsgált kvarcokat befoglaló mintákon végzett gamma-spektrometriai mérések alapján számított U-, Th- és K-koncentrációértékeket a IV. táblázat tartalmazza. Az urán részaránya a Kazári Homokkőben a legnagyobb, 8,66 ppm, majd a Vöröshídi Csillámpala, a Gyulakeszi Riolituffa, a Balatonfelvidéki Homokkő, a Mórágai és a Velencei Gránit, illetve a Tolvajárki Leukofillit következik (4,19–6,32 ppm). A legkisebb U-koncentrációk a Bajnai Tagozat homokjára, a Zagyvai Formációra és a Tihanyi Tagozatra jellemzők (0,50–1,56 ppm). A vizsgált minták közül a legnagyobb tóriumtartalom (42,42 ppm) a Mórágai Gránitban jelent-

IV. táblázat. A vizsgált képződmények U-, Th- és K-koncentrációja a gamma-spektrometriai mérések alapján

Table IV. U, Th and K content of the studied formations based on gamma spectrometry measurements

Minta Sample	Tömeg Mass (g)	U (ppm)	Th (ppm)	K (tömeg %)
Tolvajárki Leukofillit T.	64,1	4,19±0,17	9,36±0,47	4,33±0,04
Sopronbánfalvi Gneisz F.	54,8	2,73±0,12	3,31±0,70	6,41±0,06
Vöröshídi Csillámpala F.	57,6	6,32±0,21	24,70±0,96	3,86±0,04
Mórággyi Gránit F.	50,4	4,69±0,36	42,42±1,02	4,07±0,04
Velencei Gránit F.	998,0	4,67±0,03	23,14±0,11	3,78±0,02
Balatonfelvidéki Homokkő F.	60,3	5,12±0,20	14,80±0,68	0,94±0,01
Bajnai T.	1009,0	0,5±0,01	1,52±0,04	0,80±0,01
Tokodi F. idősebb része	754,0	3,64±0,03	6,85±0,07	0,71±0,01
Tokodi F. fiatalabb része	827,0	1,95±0,02	4,42±0,06	0,69±0,01
Hárshegyi Homokkő F.	76,7	1,95±0,09	2,85±0,31	0,41±0,00
Törökbálinti Homokkő F. (Tokodaltáró)	813,8	1,83±0,02	4,97±0,08	1,00±0,01
Törökbálinti Homokkő F. (Göd)	572,2	2,86±0,03	8,32±0,10	1,48±0,02
Csatkai F.	589,8	2,7±0,03	6,38±0,12	1,23±0,02
Gyulakeszi Riolituffa F.	62,2	5,9±0,20	25,53±0,70	3,13±0,03
Kazári Homokkő T.	76,5	8,66±0,23	24,53±0,66	1,70±0,02
Tari Dácituffa F. (Göd)	444,2	3,17±0,04	12,81±0,13	1,39±0,02
Tari Dácituffa F. (Fót)	699,3	2,46±0,03	13,31±0,11	1,77±0,02
Kállai Kavics F. (Kisörs)	92,8	2,82±0,13	3,93±0,27	0,40±0,04
Kállai Kavics F. (Fehérvárcsurgó)	83,7	1,87±0,11	1,72±0,17	0,58±0,01
Tihanyi T.	800,4	1,56±0,02	5,20±0,07	1,19±0,01
Bükkaljai Lignit T.	894,7	2,59±0,03	3,72±0,07	1,24±0,01
Zagyvai F.	874,4	1,23±0,02	3,81±0,05	0,75±0,01

kezett, amit a Gyulakeszi Riolituffa, a Vöröshídi Csillámpala, a Kazári Homokkő és a Velencei Gránit követ 23,14 és 25,53 ppm közötti koncentrációkkal. A Th a Bajnai Tagozatban és a Kállai Formáció fehérvárcsurgói üveghomokjában volt a legkevesebb. A káliumtartalmat tekintve a Sopronbánfalvi Gneisz vezeti a sort 6,41 tömeg%-kal, amit a Tolvajárki Leukofillit, a Mórággyi Gránit, a Vöröshídi Csillámpala, a Velencei Gránit és a Gyulakeszi Riolituffa követ (3,13–4,33 tömeg%). A Kállai Kavics homokjaiban és a Hárshegyi Homokkőben jelentkeztek a legkisebb K-koncentrációértékek.

Diszkusszió

A vizsgált képződményekből szeparált kvarcfrakciók nagyjából azonos tömegű kis részmintái változó intenzitású OSL-t adtak (II. táblázat). Ez nem meglepő az üledékek esetében, mivel számos mérési adat szerint az üledékek kvarcseparátumaiból kivett részminták nagyon eltérő OSL érzékenységgel rendelkeznek (pl. MURRAY & WINTLE 2000, 2003). (A lumineszcens érzékenység az egységnyi tömegű

anyag egységnyi radioaktív sugárdózis hatására adott lumineszcens fényének az intenzitásával fejezhető ki, pl. SHARMA et al. 2017). A magmás és metamorf kőzetek kvarcai esetében is nagy változékonyságot figyeltek meg a kvarcseparátumok lumineszcens tulajdonságaiban, lumineszcens érzékenységében (RHODES 2007). Sőt, egyetlen kvarckristály kisebb darabjainak OSL jellemzői, illetve OSL érzékenysége is nagy különbségeket mutatott (ADAMEIC 2000). Ennek a jelenségnek az okát az üledékek esetében a kvarcseparátumok egyenkénti OSL mérésével derítették ki. DULLER et al. (2000) megállapították, hogy az OSL változékonyságát a szemcsék lumineszcens érzékenységének és telítődési jellemzőinek változékonysága eredményezi. Esetükben a vizsgált kvarcseparátumok által kibocsátott lumineszcencia 95%-a nagyjából a szemcsék 5%-ától származott, vagyis arányaiban kevés kvarcseparátum adott lumineszcenciát.

Az általunk vizsgált kvarcseparátumok felét nagy és közepes intenzitású OSL jellemez. Ezek főként üledékes képződmények (Kállai Kavics homokjai, Törökbálinti Homokkő, Zagyvai Formáció, Balatonfelvidéki Homokkő, Bükkaljai Lignit homokja), részben vulkanitok (Tokaji Vulkanit hidrokvartcitja, Tari Dácituffa mintái). Az említett üledékes képződmények közé többnyire azok tartoznak, amelyek többszöri üle-

dékes áthalmozódáson eshettek át a képződésük során. A gyenge, kis intenzitású OSL-t kibocsátó kvarcok metamorf és mélységi magmás kőzetekből valók, valamint a Gyulakeszi Riolituffából és egyes üledékes képződményekből.

Az OSL szignálokban a csapadék kiürülése, illetve a lumineszcens fény időbeni megjelenése és lecsengése alapján megkülönböztethető gyors, közepes és lassú OSL komponens (SINGARAYER & BAILEY 2003), esetleg ultragyors és többféle lassú komponens (JAIN et al. 2003). Közülük a gyors, illetve ultragyors komponensek a legérzékenyebbek a fényre, ezért ezek jelennek meg legkorábban a megvilágítás hatására, gyorsan lecsengenek, és termálisan stabilak. Emiatt az OSL gyors komponense a legalkalmasabb a kormeghatározásra (WINTLEY & MURRAY 2006). Az OSL komponensek a lumineszcens érzékenységet is meghatározzák. Esetünkben az OSL szignálok komponensekre bontása igazolta, hogy azokban a kvarcokban, amelyeknek az OSL-je gyorsan csökkent, a gyors OSL komponens dominált (Zagyvai, Kállai és Csatkai Formációk homokjai, Bükkaljai Lignit homokja, Hárshegyi Homokkő kvarcseparátumai). A gyors komponens nagy részaránya miatt ezek a kvarcok a legalkalmasabbak a kormeghatározásra. Ugyanakkor a las-

san csökkenő szignálokban a közepes vagy lassú komponens volt túlsúlyban, ami kedvezőtlen a kvarcok kormeghatározása szempontjából. Ez a tendencia azonban nem érvényesült két kvarcseparátum esetében (Tokaji Vulkanit és a Tokodi Formáció fiatalabb része) melyek lassan csökkenő OSL jelet adtak annak ellenére, hogy a gyors OSL komponens dominált a szignáljukban.

OSL mérési eredményeink összhangban vannak azokkal a korábbi megfigyelésekkel is, melyek szerint a különböző eredetű kvarcok lumineszcens emissziója eltérő (pl. RINK et al. 1993, WESTAWAY 2009). TSUKAMOTO et al. (2011) Japánban előforduló gránitok és riolitok kvarcának OSL-jében csak néhány kőzetminta esetében találtak gyors komponenset, és megállapították, hogy ez a komponens nem feltétlenül a kvarc kristályosodása során létrejött ún. intrinszc hibákkal van kapcsolatban, hanem a később kialakult csapdákkal. Vizsgolt minden kőzetminta kvarca esetében detektáltak közepes komponenset, melyet a geológiai időn át stabil csapdákkal pl. szennyeződési centrumokkal hoztak kapcsolatba.

TOKUYASU et al. (2010) olyan ismert forráskőzetekből származó recens tengerparti üledékeket is találtak Japánban, amelyek kvarca nem adott OSL jelet. Egyes vulkáni kvarcok mérésekor csak közepes és lassú komponenset regisztráltak, ami a koruk alábecslését okozza. Olyan vulkáni eredetű kvarcokat is említettek, amelyek csapdáinak anómális töltésvesztése nehezíti a pontos kormeghatározást.

Az általunk vizsgált kvarcseparátumok zöme az OSL növekedési görbéje alapján alkalmas a kormeghatározásra, mivel egyre növekvő radioaktív sugárdózis hatására fokozatosan növekszik az OSL-jük, és viszonylag magas dózis hatására telítődnek a csapdáik. A Sopronbátfalvi Gneisz, a Hárshegyi Homokkő, a Csatkai Formáció és a Tokaji Vulkanit kvarcfrakciói azonban a kezdeti igen gyors OSL növekedés miatt már viszonylag kis radioaktív sugárdózis hatására telítődnek, vagyis a csapdáik teljesen feltöltődnek, és a telítési szint fölött a további besugárzás már nem okoz változást a lumineszcenciájukban, ami hátrányos a kormeghatározás szempontjából. A Mórággyi Gránit kvarcseparátumai pedig teljesen alkalmatlanok az OSL kormeghatározásra, mivel lumineszcenciájuk nem változik az egyre növekvő radioaktív besugárzások hatására.

A vizsgált kvarcseparátumok zöme azért sem lenne jó a kormeghatározásra, mert rossz dózisvizsgálási arányt adott, mivel a mért dózis és a besugárzási dózis hányadosa az $1,0 \pm 0,1$ intervallumon kívül esett. Ennek egyik oka az lehet, hogy ezeknek a kvarcoknak a lumineszcenciája fény hatására nem nullázódik le teljesen. Ugyanakkor a Kállai Kavics, a Csatkai Formáció, a Hárshegyi Homokkő, a Törökbalinti Homokkő, a Zagyvai Formáció és a Tokodi Formáció fiatalabb részéből gyűjtött minta kvarcain megfelelő dózisvizsgálási arányt mértünk, ami ebből a szempontból alkalmassá tenné őket a kormeghatározásra.

Az OSL mérések során az IR-teszt is jelezte, hogy néhány képződményből nem sikerült tiszta kvarcseparátumot előállítanunk: Velencei Gránit, Tokodi Formáció, Bajnai Tagozat, Tihanyi Tagozat, Zagyvai Formáció, Tolvajárki Leukofillit és Mórággyi Gránit. Az IR-teszttel kimu-

tatható szennyeződések gyakran földpát vagy csillám okozza. A Velencei Gránit és a Mórággyi Gránit szennyezettségét a termoanalitikai és a röntgen-pordiffrakciós vizsgálat is megerősítette, az előbbieket főként agyagásvány, az utóbbiak elsősorban csillám, illetve szmektit szennyezésre utaltak. A Tokodi és Zagyvai Formációk szeparátumaiban az IR spektrometria, a Tolvajárki Leukofillit esetében a RTG és az IR spektrometria is szennyező ásványfázisokat jelzett. Néhány további szeparátum sem teljesen tiszta, azonban ez nem okozott problémát a lumineszcens mérések során, és a kvarc kormeghatározásában sem okozna gondot, mert a bennük található szennyezők nem bocsátanak ki lumineszcenciát a kvarc OSL mérési tartományában, és így jó IR-teszt eredményeket adtak (Törökbalinti Homokkő gödi mintája, Balatonfelvidéki Homokkő, Hárshegyi Homokkő, Bükkábrányi Lignit, Csatkai Formáció szeparátumai). Mivel a kvarcseparátumok előállításához a $2,67 \text{ g/cm}^3$ -nél nagyobb sűrűségű nehézfolyadékkal elválasztott könnyűfrakciót használtuk, és azon HF-os étetést is végeztünk, ezért elvileg a $2,67 \text{ g/cm}^3$ sűrűségű, és a kémiaiilag kevésbé ellenálló ásványok nem maradhattak a kvarcseparátumok mellett. A polarizációs mikroszkópos vizsgálat szerint azonban muszkovit, bontott földpát, kőzetüveg és kőzettöredék is előfordult egyes szeparátumokban, valamint a kvarcok különböző zárványokat (opak ásvány, cirkon, rutil, csillám, földpát, kianit) is tartalmaztak.

Annak, hogy a termoanalitikai mérések során az α -kvarc- és β -kvarcmódosulatok közötti átmenet hőmérséklete az elméleti értéktől $0,2\text{--}0,5\%$ -kal eltért, több oka is lehet. Egyrészt az, hogy a mérési eredményeket a berendezés felépítése, valamint az adszorbeált gázok mennyisége és minősége is befolyásolja (SMYKATZ-KLOSS & KLINKE 1997), másrészt olyan egyéb tényezők is, mint például a törés és előkészítés folyamata, a szemcseméret, a minta tömörítése, a tégely anyaga, a felfűtés sebessége és a fűtés során a mérési térben használt légkör minősége.

A kvarcba beépült idegen anyagok is különbségeket okoznak az OSL-ben (BAILEY 2001). A vizsgált képződmények kvarcseparátumaiban a Si és O mellett Li, K, Al, Na, P, Ti és B fordult elő az LA-ICP-MS mérések eredményei szerint. Ezek a szennyezők helyettesítés révén kristályrács hibapontokat hoznak létre, amelyek elsősorban infravörös spektroszkópia és paramágneses rezonancia (EPR) mérések segítségével mutathatók ki (pl. WEIL 1984, GÖTZE et al. 2005, GUZZO et al. 2017). A Si^{4+} helyén gyakran Al^{3+} , Ti^{4+} , esetleg B^{3+} , vagy Ge^{4+} a helyettesítő (RHODES 2011). Ilyenkor a töltéskompenzációt egy vegyértékű alkálifémion, pl. Li^+ , Na^+ , K^+ vagy hidrogénion (H^+ , valójában OH^-), illetve csapdázott lyuk biztosítja (MALIK et al. 1981, VARTANIAN et al. 2000). Az Al^{3+} és a Ti^{4+} az O-hiány helyét is elfoglalhatja (SAWAKUCHI et al. 2012).

Az OSL mérések során a közeli UV tartományban, $360\text{--}380 \text{ nm}$ -nél jelentkező lumineszcenciáért valószínűleg az Al-lyuk lumineszcens rekombinációs centrumok felelősek, de az alkálifémionok szerepe is fontos (HALLIBURTON et al. 1981, YANG & MCKEEVER 1990). Erre utal, hogy ugyanolyan Al-tartalmú H^+ mentes szintetikus kvarc

nagyobb intenzitású OSL-t adott nagyobb alkáli iontartalom esetén (RHODES 2011).

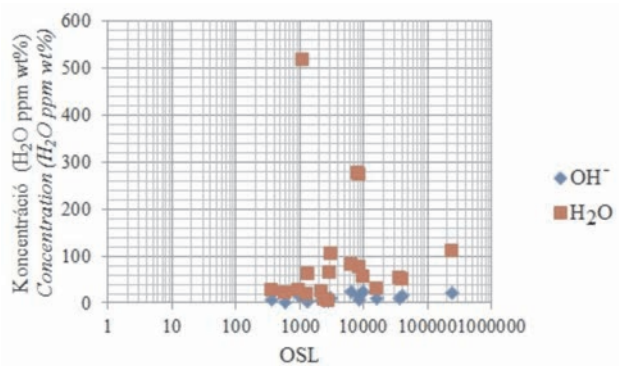
A kvarcban található szennyeződések egyrészt annak az olvadáknak vagy oldatnak az összetétele határozza meg, amelyből a kvarc kivált, másrészt a kvarc képződésének a hőmérséklete és a későbbi felfűtési események, mivel a magasabb hőmérséklet kedvez a szennyezők beépülésének és az olyan pont hibák kialakulásának, mint például az oxigénhiány. A hőmérséklet emelkedésével az egy vegyértékű töltéskompenzáló mobilisabbá válnak, és a kristályrácsban elvándorolva az elektroncsapdák és a fénykibocsátó rekombinációs centrumok számának változását okozzák, például egyes nem fénykibocsátó centrumok irreverzibilisen lumineszcens fénykibocsátóvá válnak, ami a lumineszcencia erősödését okozza (VARTANIAN et al. 2000). HASHIMOTO et al. (1986) szerint a magas hőmérsékleten képződő magmás kőzetek kvarcában a nagyobb rácshiba, ill. lumineszcens centrum koncentráció gyors lehűlés során nem változik meg, pl. a vulkáni kvarcokban megőrződnek, de a plutóni kőzetek lassú megszilárdulása kihajtja a szennyező elemeket.

A szeparátumokon végzett LA-ICP-MS és mikro-FTIR mérési eredményeink csak tájékoztató jellegűek, mivel mintaként csak néhány kvarcsejtminta került mérésre. A kvarcok általunk kimutatott idegenelem-koncentrációi és a kvarcsejtminták OSL intenzitása közötti kapcsolatot vizsgálva (6. ábra) a Li, Na, K és Ba esetében negatív korreláció mutatkozott ($r = -0,86; -0,75; -0,69; -0,53$), a gyengébb OSL-t adó minták kvarcaiban ezek az elemek többnyire nagyobb koncentrációban voltak jelen, mint az erősebb lumineszcenciát adó szeparátumokban. A többi elem, köztük a fénykibocsátó lumineszcens centrumokat képező Al esetében nem látszik szoros kapcsolat. Hasonló eredményre jutottak a korábbi kutatások is. MOSKA & MURRAY (2006) véleménye szerint a kvarc szennyezőinek koncentrációja direkt módon nem befolyásolja az OSL érzékenységet, mivel a nem érzékeny és érzékeny kvarcok kö-

zött látszólag nincs nagy különbség ebben a tekintetben. SHARMA et al. (2017) a kvarcok fémion- (Fe, Cr, Ni, Cu, La, Ce, Nd, Tb stb.) koncentrációját vizsgálták, és arra a következtetésre jutottak, hogy a fémszennyezők, köztük az Fe, amely lumineszcencia-gyengítő hatású, nem játszanak közvetlen szerepet az OSL érzékenység alakulásában, bár a szennyezők kumulatív hatását nem vizsgálták.

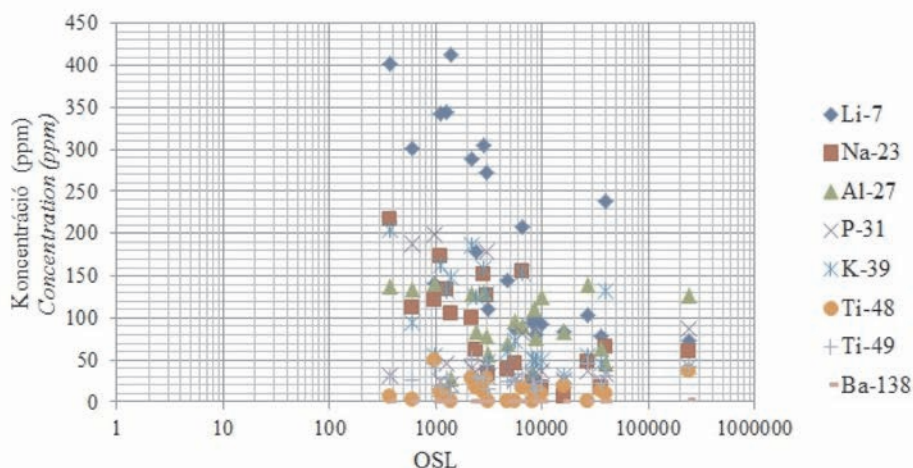
A kvarcsejtmintákban mikro-FTIR mérésekkel azonosított Si^{4+} iont helyettesítő $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$, az AIOH szerkezeti hidroxil koncentrációk és az OSL intenzitások pozitív korrelációban vannak ($r = 0,55$), a főként (nano-)zárványokban található molekuláris víztartalom és az OSL között azonban nincs szoros kapcsolat (7. ábra).

A kvarcban a víz többféle módon lehet jelen. Egyrészt H_2O molekula formájában a folyadék–gáz zárványokban és a kvarcsejtminták mikrorepedéseinek falán, másrészt szerkezeti kötött formában, a SiO_4^{4-} vázba beépülve, kémiai kötve. Nagy hidroxiltartalmú kvarcokban H^+ , ill. OH^-



7. ábra. A vizsgált kvarcsejtminták OSL intenzitásának és mikro-FTIR mérésekkel meghatározott AIOH szerkezeti hidroxil és molekuláris vízkoncentrációjának kapcsolata

Figure 7. OSL intensity of the studied quartz separates versus AIOH structural hydroxyl and molecular water content determined by Micro-FTIR measurements



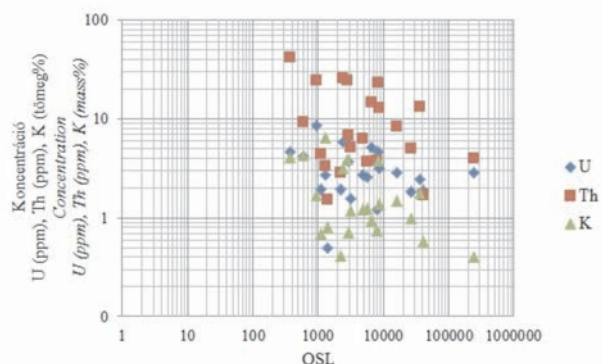
6. ábra. A vizsgált kvarcsejtminták OSL intenzitásának és LA-ICP-MS mérésekkel meghatározott idegenelem-tartalmának kapcsolata

Figure 6. OSL intensity of the studied quartz separates versus chemical element impurities determined by LA-ICP-MS measurements

tartalmú lyukcsapdázó rekombinációs centrumok jellemzők (NUTTAL & WEIL 1980, WEIL 1984). A hidroxil és a víz, valamint az oxigénhiány rekombinációs centrumok az elektron és lyuk újraegyesülése során nem bocsátanak ki lumineszcens fényt, ellentétben pl. a fénykibocsátó Al-lyuk centrumokkal (RINK 1994, SCHILLES et al. 2001, SHARMA et al. 2017). A rekombináció során tulajdonképpen verseny van a lumineszcens fénykibocsátó és a nem fénykibocsátó rekombinációs centrumok között (VARTANIAN et al. 2000, TAKASHI et al. 2006). A hidroxil, illetve a nyomelemekkel aqua-komplexeket képező víz csökkenti az OSL érzékenységet, illetve a gyors OSL komponens részarányát, míg a kisebb víztartalmú kvarcok általában nagyobb OSL érzékenységek (SHARMA et al. 2017).

Kvarcseparátumaink esetében megfigyelhető, hogy a legtöbb magmás és metamorf kőzet kvarcában a szerkezeti hidroxil és molekuláris víz koncentrációja nagyon kicsi, a kimutatási határ alatti vagy ahhoz közeli volt. Ennek az lehet az oka, hogy ha a kvarcok hosszú időt töltöttek magas hőmérsékleten, vagy metamorf viszonyok között, akkor több „lehetőséget”, illetve időt kaptak arra, hogy a szerkezeti hibáikat szilárd fázisú diffúzió útján kirelaxálják. Ugyanakkor a Tari Dácittufa mintáinak kvarcában már a kimutatási határ feletti hidroxil és molekuláris vízkoncentráció értékek jelentkeztek, amit a gyors kihűlés okozhatott, melynek során az OH⁻ és H₂O nem tudott eltávozni a kvarc kristályrácsából. Ide vonatkozó, az ignimbritek kvarcán végzett FTIR vizsgálati eredményeket közölt pl. BIRÓ et al. (2017) és TOLLAN et al. (2019).

A vizsgált kvarcokat befoglaló kőzetek és üledékek gamma-spektrometriai mérése alapján számított U-, Th- és K-koncentrációértékek és a képződményekből szeparált kvarcok OSL intenzitása között a K és Th esetében negatív korreláció mutatkozik (8. ábra, $r = -0,46$; $-0,37$), vagyis a nagyobb radioaktív elemkoncentrációjú képződmények kvarcai általában gyengébb OSL-t adtak. Ez a tendencia esetleg azzal függhet össze, hogy a kvarcban az ionizáló sugárzás hatására kristályrács hibák pl. többféle lyuk-centrum, illetve oxigénhiány centrum alakulhat ki (TRUKHIN et al. 2011), amelyek nem fénykibocsátó rekombinációs centrumokat képeznek.



8. ábra. A vizsgált képződmények U-, Th- és K-koncentrációjának és a képződményekből szeparált kvarcok OSL intenzitásának kapcsolata

Figure 8. U, Th and K content of the studied formations versus the OSL intensity of their quartz separates

Két vulkáni és egy magmás kőzet kvarcseparátumainak negyvenszer ismételt OSL lenullázása, radioaktív besugárzása és előmelegítése után végzett OSL mérési eredményeink csak nagyon kis mértékű érzékenységváltozást jeleznek.

A kvarc lumineszcens érzékenységet több tényező befolyásolja. A kristályosodása során beépült szennyeződések, illetve kialakult ponthibák mellett a későbbi felfűtési események és a kvarc radioaktív besugárzástörténete is fontos tényezők. Az utóbbi magába foglalja a kvarc egész élettartama alatti időt az eredeti befoglaló kőzetében, majd az üledék-képződés során az üledékben és az áthalmozódások idején (TSUKAMOTO et al. 2011). A betemetődés alatti besugárzás, majd áthalmozódáskor napfényre kerülve az OSL lenullázó ciklusainak száma is meghatározó (PIETSCH et al. 2008), mert a ciklusok alatt a nem lumineszcens centrumok aktiválódnak és fénykibocsátóvá válhatnak, illetve új lumineszcens centrumok is képződhetnek (SAWAKUCHI et al. 2012). Az üledékes ciklusok során történő OSL érzékenységnövekedés túlszárnyalja a kvarc magmás vagy metamorf képződési körülményeinek hatását (PIETSCH et al. 2008).

Az OSL mérések folyamán is változik a kvarc lumineszcens érzékenysége. Az alkalmazott radioaktív besugárzások a rácshibák közötti töltéscserét és/vagy új lumineszcens centrumok képződését eredményezhetik, ami kihathat a töltések csapdázódási és rekombinációs folyamataira, például az Al³⁺ hiba lyukat csapdázhat, illetve hidrogén vagy alkáli ion által kompenzált Al-centrumok jöhetnek létre (VARTANIAN et al. 2000). Az OSL mérések során alkalmazott előmelegítés is változást okozhat a kvarc érzékenységekben (MOSKA & MURRAY 2006). VARTANIAN et al. (2000) szerint az előmelegítés során a fénykibocsátó (Al-alkáli) rekombinációs centrumok számának növekedése eredményezi a kvarc OSL érzékenységeinek növekedését. Ezért az OSL kormeghatározás során olyan előmelegítési hőmérséklet alkalmazását javasolják, amely még nem érzékenyíti a kvarcot, bár a leggyakrabban alkalmazott SAR protokoll (MURRAY & ROBERTS 1998) korrigálja az előmelegítés hatását. Az AIOH szerkezeti hidroxil hibák esetében azonban a kvarc OSL mérése során szokásos előmelegítéshez képest csak lényegesen magasabb hőmérséklet és hosszabb idejű hőhatás okozhat változást. A hőmérsékleti viszonyok és a kvarc által kibocsátott lumineszcencia összefüggése Mott-Seitz mechanizmusként ismert. Az ezen alapuló új modell szerint, amely leírja rekombinációs folyamatokat, csak 500 °C felett mutatkoznak jelentősebb változások (PAGONIS et al. 2014).

Az ismételt laboratóriumi radioaktív besugárzási (OSL felépülési) és megvilágítási (OSL lenullázási) ciklusok — a természetben lejátszódó áthalmozáshoz, ismétlődő szállítási/lerakódási ciklusokhoz hasonlóan — melegítés nélkül is érzékenyebbé teszik a kvarc gyors OSL komponensét, ami azt is jelezheti, hogy a szennyezők koncentrációja direkt módon nem befolyásolja az érzékenységet (MOSKA & MURRAY 2006). A megvilágítás, azaz fénnel történő stimuláció során, ha az Al-centrumoknál rekombináció történik, akkor kétféle Al-hiba képződhet. Az egyik hidrogénionnal kompenzált hiba, amely nem ad lumineszcenciát az OSL mérési tartományban, a másik egy vegyértékű alkáli ionnal

kompenzált lumineszcens fénykibocsátó centrumhiba, amely az OSL intenzitás növekedését eredményezi különösen előmelegítés után (VARTANIAN et al. 2000).

SAWAKUCHI et al. (2011, 2012) magmás kőzetek (gránitok, riolit, hidrotermális telér), metamorfitek (kékpala, csillámpalák, migmatit, gneiszek), valamint ismert eredetű folyóvízi és tengerparti üledékek kvarcainak lumineszcens tulajdonságait vizsgálva azt tapasztalták, hogy minden képződmény kvarcsemcséinek lumineszcens érzékenysége szignifikánsan variábilis volt, a fényes szemcsékben a gyors komponens dominált, és nagyobb érzékenységet mutattak azok a kőzetek, amelyek 500 °C-nál nagyobb hőmérsékleten alakultak ki (riolitok, amfibolit fáciesű és azt meghaladó metamorfitek). Megállapították, hogy a kvarc OSL érzékenysége alakulásában az egyik fő tényező a kristályosodási hőmérséklet, mivel magasabb hőmérsékleten több szennyező, pl. több Al és Ti épül be a kvarcba. A másik fontos tényező az üledékes ciklusok száma, melyek során a betemetődés és napfényre kerülés váltakozik. A két tényező közül az üledékes ciklusok hatása nagyobb, mint a kvarc forráskőzetétől örökölt érzékenysége, mivel a kvarc gyors OSL komponense egyre érzékenyebbé válik az üledékes ciklusok során.

Az üledékek esetében, ha a kvarcsemcsék nem adnak ki kezdeti fényes lumineszcenciát (pl. hiányzik a gyors komponensük), azt főként rövid üledékes történetük okozhatja, mintsem az, hogy milyen forráskőzetekből származnak (TSUKAMOTO et al. 2011), mivel az ismételt radioaktív besugárzás és megvilágítás hatására növekszik a kvarc OSL-jének érzékenysége (MOSKA & MURRAY 2006, PREUSSER et al. 2006). Az általunk vizsgált képződmények közül például a tengerparti hullámverési övben képződött Kállai Kavics homokjában a hullámzás folyamatosan átmozgatta, áthalmazta a szemcséket, ami javíthatta a kvarcok lumineszcens tulajdonságait, növelhette az OSL intenzitásukat, érzékenységüket, és az OSL kormeghatározásra alkalmasabbá tehetette őket. Ez a folyamat a szintén tengerparton lerakódott Törökbálinti Homokkő kvarcsemcséinek esetében is meghatározó lehetett.

Sok magmás és metamorf kőzet kvarcának az OSL szignáljából hiányzik a gyors komponens (pl. TSUKAMOTO et al. 2011), míg az üledékek kvarcában többnyire jelen van. Ennek oka, hogy az üledékes ciklusokon át növekszik a gyors és a közepes komponens részaránya (pl. FITZSIMMONS et al. 2010), és ezzel együtt a kvarc érzékenysége. Azt is kimutatták, hogy egy folyó mentén a szállítási távolsággal egyenes arányban növekszik a kvarc OSL érzékenysége, illetve lumineszcenciájának erőssége, amit az ismételt radioaktív besugárzás és napfényre kerülés okoz (PIETSCH et al. 2008).

MOSKA & MURRAY (2006) szerint azt, hogy az ismételt radioaktív besugárzási és megvilágítási (kifakulási) ciklusok során növekszik a gyors OSL komponens érzékenysége, inkább a lumineszcens rekombinációs-valószínűség növekedése, mintsem a csapdázódási valószínűség növekedése okozza.

Következtetések

Az elvégzett OSL-mérések eredményei szerint a vizsgált képződmények közül csak néhánynak a kvarcsemcséi lennének alkalmasak a kormeghatározásra, ha a pleisztocén vagy holocén üledékekbe kerülnek. Ezek a képződmények elsősorban a felső-miocén (pannóniai) Kállai Kavics homokjai és a felső-oligocén Törökbálinti Homokkő, másodsorban a felső-miocén–pliocén korú Zagyvai Formáció homokja. A felső-oligocén Csatkai Formáció és az alsó-oligocén Hárshegyi Homokkő kvarcsemcséi is fényes OSL-t és jó dózisviszámérési arányt adtak, azonban viszonylag kis radioaktív sugárdózis hatására telítődtek, ami hátrányos a kormeghatározás szempontjából. A többi képződmény kvarcfrakciója vagy gyenge OSL-t adott, vagy rossz volt a dózisviszámérési aránya, illetve fény hatására nehezebben ürültek ki a csapdái, ami miatt nem alkalmas az OSL kormeghatározásra.

A vizsgált kvarcok kristályrács hibáit a tájékoztató jellegű LA-ICP-MS vizsgálat eredményei szerint részben Li, Na, Al, P, K, Ti és Ba beépülése okozhatja, illetve a mikro-FTIR mérésekkel kimutatott, Si⁴⁺ iont helyettesítő Al³⁺ + H⁺ (azaz AIOH szerkezeti hidroxil) és molekuláris víz. Ezeknek a szennyezőknek egy része azonban ásványfázisok, főként agyagásvány, illetve szemektit és csillám formájában is jelen van a kvarcseparátumokban a RTG, a termoanalitikai és az IR spektrometriai vizsgálatok szerint. A nagyobb intenzitású OSL-t adó kvarcseparátumok kvarcsemcséiben nagyobb OH⁻, és kisebb Li-, Na-, K- és Ba-koncentrációk voltak jellemzők a gyengébb OSL-t kibocsátó separátumokhoz képest.

A gamma-spektrometriai mérési eredményekből kiderült, hogy a nagyobb OSL intenzitású kvarcokat befoglaló képződmények kisebb K- és Th-tartalommal rendelkeznek, mint a gyengébb lumineszcenciát kibocsátó kvarcok kőzetei, illetve üledékei, ami esetleg az ionizáló sugárzás hatására létrejövő nem fénykibocsátó rekombinációs centrumokkal függhet össze.

Összességében a vizsgálati eredményeink alapján a felső-pleisztocén és holocén üledékeket alkotó kvarcok lumineszcens tulajdonságaiban és OSL kormeghatározásra való alkalmasságában mutatkozó helyi eltérések oka feltételezhetően a kvarcok eltérő forráskőzetei, valamint különböző hő- és üledékes történetük lehet. A forráskőzetek tekintetében meghatározó, hogy a metamorf és mélységi magmás kőzetek kvarcsemcséinek a lumineszcens tulajdonságai kedvezőtlenek az OSL kormeghatározás szempontjából. Ennek oka az lehet, hogy bár magas hőmérsékleten képződve sok kristályrács hiba alakult ki bennük, de hibáik nagy részét a lassú kihülés során szilárd fázisú diffúzió útján kirelaxálták. Az üledékek és üledékes kőzetek kvarcsemcséi viszont kedvezőbb OSL tulajdonságokkal rendelkeznek, mivel az üledékképződés, különösen a szakaszos szállítás, illetve az áthalmazódás során több radioaktív besugárzási (azaz OSL felépülési) és napfényre kerülve OSL lenullázódási cikluson eshetnek át, amelyek növelik a lumineszcens érzékenységet. Ezek a kvarcsemcsék a fiatalabb üledékekbe kerülve alkalmasabbak a kormeghatározásra.

A további kutatás során az egyedi kvarcsemcsék lumi-

neszcenciájának vizsgálata és szennyeződések, illetve rács-hibáik meghatározása vezethet pontosabb eredményekhez.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozunk a minták rendelkezésünkre bocsátásáért Dr. PÉTERDI Bálint és Dr. KERCSMÁR Zsolt kollégáinknak, valamint WATAH Veronikának, aki a Herman

Ottó Múzeum Földtörténeti és Természetrajzi Tárának munkatársa, a minták előkészítéséért, illetve a preparátumok elkészítéséért BÁTORI Miklósnénak, Dr. GATTER Istvánnak és SIMON Istvánnak, a mérési adatok közötti korreláció vizsgálata során nyújtott segítségével pedig THAMÓ Csabának. Köszönjük Dr. NOVOTHNY Ágnes, Dr. GUCSIK Arnold és anonim lektorunk értékes megjegyzéseit, tanácsait. A munkát a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap OTKA K128122 pályázata támogatta.

Irodalom — References

- ADAMEIC, G. 2000: Variations in luminescence properties of single quartz grains and their consequences for equivalent dose estimation. — *Radiation Measurements* **32**, 427–432. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(00\)00043-3](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(00)00043-3)
- AITKEN, M. J. 1998: *An introduction to optical dating: the dating of Quaternary sediments by the use of photon-stimulated luminescence*. — Oxford University Press, 280 p. <https://doi.org/10.1177/095968369900900314>
- BAILEY, R. M. 2001: Towards a general kinetic model for optically and thermally stimulated luminescence of quartz. — *Radiation Measurements* **33**, 17–45. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(00\)00100-1](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(00)00100-1)
- BENCE G., BUDAI T. & CSILLAG G. 1999: Kállai Formáció. In: BUDAI T. (szerk.): A Balaton-felvidék földtana: Magyarázó a Balaton-felvidék földtani térképéhez, 1:50 000. — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 108–109.
- BIRÓ, T., KOVÁCS, I., KIRÁLY, E., FALUS, GY., KARÁTSZON, D., BENDŐ, ZS., FANCSIK, T. & SÁNDORNÉ KOVÁCS, J. 2016: Concentration of hydroxyl defects in quartz from various rhyolitic ignimbrite horizons: results from unpolarized micro-FTIR analyses on unoriented phenocryst fragments. — *European Journal of Mineralogy* **28**, 313–327. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2515>
- BIRÓ, T., KOVÁCS, I. J., KARÁTSZON, D., STALDER, R., KIRÁLY, E., FALUS, GY., FANCSIK, T. & SÁNDORNÉ, J. K. 2017: Evidence for post-depositional diffusional loss of hydrogen in quartz phenocryst fragments within ignimbrites. — *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **102/6**, 1187–1201. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5861>
- BØTTER-JENSEN, L., MCKEEVER, S. W. S. & WINTLE, A. G. 2003: *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. — Elsevier, 374 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50684-9.X5077-6>
- BRATYK, T., SIPOS, GY. & MAGYAR, G. 2019: Quartz luminescence sensitivity of fluvial and aeolian samples in the Pannonian Basin. *Geochronometria, Conference Abstract Series* **2**, p. 48, 13th International Conference “Methods of absolute chronology”, 5–7th June 2019, Tarnowskie Góry, Poland.
- CSERKÉSZ-NAGY, Á., THAMÓ-BOZSÓ, E., TÓTH, T. & SZTANÓ, O. 2012: Reconstruction of a Pleistocene meandering river in East Hungary by VHR seismic images, and its climatic implications. — *Geomorphology* **153–154**, 205–218. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.02.025>
- DULLER, G. A. T., BØTTER-JENSEN, L. & MURRAY, A. S. 2000: Optical dating of single sand-sized grains of quartz: sources of variability. — *Radiation Measurements* **32**, 453–457. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(00\)00055-x](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(00)00055-x)
- FÁBIÁN, SZ. Á., KOVÁCS, J., VARGA, G., SIPOS, GY., HORVÁTH, Z., THAMÓ-BOZSÓ, E. & TÓTH, G. 2014: Distribution of relict permafrost features in the Pannonian Basin, Hungary. — *Boreas* **43/3**, 722–732. <https://doi.org/10.1111/bor.12046>
- FIEBIG, M., PREUSSER, F., STEFFEN, D., THAMÓ-BOZSÓ, E., GRABNER, M., LAIR, G. J. & GERZABEK, M. H. 2009: Luminescence dating of historical fluvial deposits from the River Danube and Ebro. — *Geoarchaeology* **24**, 224–241. <https://doi.org/10.1002/geo.20264>
- FITZSIMMONS, K. E., RHODES, E. J. & BARROWS, T. T. 2010: OSL dating of southeast Australian quartz: A preliminary assessment of the luminescence characteristics and behaviour. — *Quaternary Geochronology* **5**, 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2009.02.009>
- FÜLÖP J. 1990: *Magyarország Geológiája. Paleozoikum I.* — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 325 p.
- GIDAI L. 1972: A dorogi terület eocénje. — *A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **55/1**, 140 p.
- GÖTZE, J., PLÖTZE, M. & TRAUTMANN, T. 2005: Structure and luminescence characteristics of quartz from pegmatites. — *American Mineralogist* **90/1**, 13–21. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1582>
- GUZZO, P. L., DE SOUZA, L. B. F., BARROS, V. S. M. & KHOURY, H. J. 2017: Spectroscopic account of the point defects related to the sensitization of TL peaks beyond 220 °C in natural quartz. — *Journal of Luminescence* **188**, 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.009>
- GYARMATI P. 1974: *Magyarázó a Tokaji hegység földtani térképéhez. 25 000-es sorozat. Sárospatak.* — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 69 p.
- HAHN GY., HUDÁK É. & LOBODA Z. 1998: Az Észak-magyarországi-középhegység ásványi nyersanyagai és bányászata. — *Földrajzi Értesítő* **47/3**, 317–358.
- HALLIBURTON, L. E., KOUMVAKALLIS, M. E., MARKES, M. E. & MARTIN, J. J. 1981: Radiation effects in crystalline SiO₂: the role of aluminum. — *Journal of Applied Physics* **52**, 3565–3574. <https://doi.org/10.1063/1.329138>
- HASHIMOTO, T., HAYASHI, Y., KOYANAGI, A. & YOKOSAKA, K. 1986: Red and blue colouration of thermoluminescence from natural quartz sands. — *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* **11**, 229–235. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(86\)90039-7](https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90039-7)
- HÁMOR G. 1985: A Nógrád–Cserhádi kutatási terület földtani viszonyai. — *Geologica Hungarica series Geologica* **22**, 1–213.

- JAIN, M., MURRAY, A. S. & BÖTTER-JENSEN, L. 2003: Characterisation of blue-light stimulated luminescence components in different quartz samples: implications for dose measurement. — *Radiation Measurements* **37**, 441–449. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(03)00052-0)
- JANTSKY B. 1979: A mecseki gránitosodott kristályos alaphegység földtana (Géologie du socle cristallin granitisé de la montagne Mecsek). — *A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **60**, 385 p.
- JASKÓ S. 1981: *Üledékfelhalmozódás és kőszénképződés a neogénben*. — A Magyar Állami Földtani Intézet alkalmi kiadványa, 157 p.
- JÁMBOR Á., MOLDVAY L., RÓNAI A., SZENTES F. & WEIN GY. 1966: *Magyarország földtani térképe 1:200 000*. — A Magyar Állami Földtani Intézet kiadványa, Budapest.
- KASZANITZKY F. 1956: Az alsóoligocén (hárshegy) homokkő ásvány-kőzettani vizsgálata. — *Földtani Kutatás* **86**, 244–256.
- KATS, A., HAVEN, Y. & STEVELS, J. M. 1962: Hydroxyl groups in α -quartz. — *Physics and Chemistry of Glasses* **3**, 69–75.
- KERCSMÁR Zs. 2018: Eocén. — In: BUDAI T. (szerk.): *A Gerecse hegység földtana. Magyarászó a Gerecse hegység tájegységi földtani térképéhez (1:50 000)*. *Geology of the Gerecse Mountains. Explanatory Book to the Geological Map of the Gerecse Mountains (1:50 000)*. — Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, Budapest, 57–106.
- KISHÁZI P. & IVANCSICS J. 1989: A Soproni Gneisz Formáció genetikai kőzettana. — *Földtani Közlemények* **119/2**, 153–166.
- KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. 1954: *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. — Wiley, New York, 716 p.
- KOCH S. & SZTRÓKAY K. 1967: *Ásványtan I*. — Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 359 p.
- KORPÁS L. 1981: A Dunántúli-középhegység oligocén–alsó-miocén képződményei. — *A Magyar Állami Földtani Intézet Évkönyve* **64**, 140 p.
- KOVÁCS, I., HERMANN, J., O'NEILL, H. ST. C., FITZ GERALD, J., SAMBRIDGE, M. & HORVÁTH, G. 2008: Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light, Part II: Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. — *American Mineralogist* **93**, 765–778. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2656>
- KRIZSÁN P. 1963: Összefoglaló földtani jelentés és készletszámítás a Kisörspuszta-Salföldi homok és kvarckő kutatásáról. — *Kézirat*, Magyar Állami Földtani, Geofizikai és Bányászati Adattár, Budapest.
- MAJOROS GY. 1999: Balatonfelvidéki Homokkő Formáció. — In: BUDAI T. (szerk.) *A Balaton-felvidék földtana: Magyarászó a Balaton-felvidék földtani térképéhez, 1:50 000*. — Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 26–31.
- MALIK, D.M., KOHNKE, E.E. & SIBLEY, W.A. 1981: Low temperature thermally stimulated luminescence of high quality quartz. — *Journal of Applied Physics* **52**, 3600–3605. <https://doi.org/10.1063/1.329092>
- MARQUET, J.-C., LORBLANCHET, M., OBERLIN, C., THAMO-BOZSO, E. & AUBRY, T. 2016: Nouvelle datation du «masque» de La Roche Cotard (Langeais, Indre-et-Loire, France). (New dating of the “mask” of La Roche-Cotard (Langeais, Indre-et-Loire, France). — *PALEO Revue d'archéologie préhistorique* **27**, 253–263. <https://journals.openedition.org/paleo/3144>
- MARQUET, J.-C., MACAIRE, J.-J., BAYLE, G., PEYROUSE, J.-B., GUILLAUD, É., AUBRY, T., LIARD, M., BRÉHÉRET, J.-G., THOMSEN, K. J., FRIESLEBEN, T. H., THAMONÉ-BOZSO, E., GUÉRIN, G. & MURRAY, A. S. 2019: Le site préhistorique de la Roche-Cotard IV (Indre-et-Loire, France) : une séquence du pléistocène moyen et supérieur, référence pour le val de Loire tourangeau. (The prehistoric site of la Roche-Cotard IV (Indre-et-Loire, France): a middle and upper Pleistocene sequence, reference for the Val-de-Loire in Touraine). — *Quaternaire* **30/2**, 185–209. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.11746>
- MOSKA, P. & MURRAY, A. S. 2006: Stability of the quartz fast-component in insensitive samples. — *Radiation Measurements* **41**, 878–885. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.06.005>
- MURRAY, A. S. & ROBERTS, R.G. 1998: Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single-aliquot protocol. — *Radiation Measurements* **29**, 503–515. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(98\)00044-4](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(98)00044-4)
- MURRAY A.S. & WINTLE A. G. 2000: Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol. — *Radiation Measurements* **32**, 57–73. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(99\)00253-x](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(99)00253-x)
- NAGY B. 1967: A velencei-hegységi gránitos kőzetek ásvány-kőzettani, geokémiai vizsgálata. — *Földtani Közlemények* **97/4**, 423–436.
- NÁDOR, A., THAMÓ-BOZSÓ, E., MAGYARI, Á. & BABINSZKI, E. 2007: Fluvial responses to tectonics and climate change during the Late Weichselian in the eastern part of the Pannonian Basin (Hungary). — *Sedimentary Geology* **202/1–2**, 174–192. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2007.03.001>
- NUTTAL, R. D. & WEIL, J. A. 1980: Two hydrogenic trapped-hole species in α -quartz. — *Solid State Communications* **33**, 99–102. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(80\)90705-x](https://doi.org/10.1016/0038-1098(80)90705-x)
- OLÁH P., FODOR L., TÓTH T., DEÁK A., DRIJKONINGEN G. & HORVÁTH F. 2014: A Szentendrei-sziget környéki folyóvízi szeizmikus szelvényezések földtani eredményei. — *Földtani Közlemények* **144/4**, 359–380.
- PAGONIS, V., CHITHAMBO, M. L., CHEN, R., CHRUSCIŃSKA, A., FASOLI, M., LI, S. H., MARTINI, M. & RAMSEYER, K. 2014: Thermal dependence of luminescence lifetimes and radioluminescence in quartz. — *Journal of Luminescence* **145**, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.022>
- PETTKE, T., OBERLI, F., AUDETAT, A., GUILLONG, M., SIMON, A., HANLEY, J. & KLEMM, L. M. 2012: Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP–MS. — *Ore Geology Reviews* **44**, 10–38. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.11.001>
- PIETSCH, T. J., OLLEY, J. M. & NANSON, G. C. 2008: Fluvial transport as a natural luminescence sensitiser of quartz. — *Quaternary Geochronology* **3**, 365–376. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2007.12.005>
- PREUSSER, F., RAMSEYER, K. & SCHLUCHTER, C. 2006: Characterisation of low OSL intensity quartz from the New Zealand Alps. — *Radiation Measurements* **41**, 871–877. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.04.019>
- PREUSSER, F., CHITHAMBO, M. L., GÖTTE, T., MARTINI, M., RAMSEYER, K., SENDEZERA, E. J., SUSINO, G. J. & WINTLE, A. G. 2009: Quartz as a natural luminescence dosimeter. — *Earth Science Reviews* **97**, 184–214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.09.006>

- RHODES, E. J. 2007: Quartz single grain OSL sensitivity distributions: implications for multiple grain single aliquot dating. — *Geochronometria* **26**, 19–29. <https://doi.org/10.2478/v10003-007-0002-5>
- RHODES, E. J. 2011: Optically stimulated luminescence dating of sediments over the past 200,000 years. — *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **39**, 461–488. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133425>
- RINK, W. J. 1994: Billion year age dependence of luminescence in granitic quartz. — *Radiation measurements* **23**, 419–422. [https://doi.org/10.1016/1350-4487\(94\)90074-4](https://doi.org/10.1016/1350-4487(94)90074-4)
- RINK, W. J., RENDELL, H., MARSEGLIA, E. A., LUFF, B. J. & TOWNSEND, P. D. 1993: Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz. — *Physics and Chemistry of Minerals* **20**, 353–361. <https://doi.org/10.1007/bf00215106>
- SAMBRIDGE, M., FITZGERALD, J., KOVÁCS, I., O'NEILL, H. ST. C. & HERMANN, J. 2008: Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part I. Physical and mathematical development. — *American Mineralogist* **93**, 751–764. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2657>
- SAWAKUCHI, A. O., BLAIR, M. W., DEWITT, R., FALEIROS, F. M., HYPOLITO, T. & GUEDES, C. C. F. 2011: Thermal history versus sedimentary history: OSL sensitivity of quartz grains extracted from rocks and sediments. — *Quaternary Geochronology* **6**, 261–272. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2010.11.002>
- SAWAKUCHI, A. O., GUEDES, C. C. F., DEWITT, R., GIANNINI, P. C. F., BLAIR, M. W., NASCIMENTO, D. R. & FALEIROS, F. M. 2012: Quartz OSL sensitivity as a proxy for storm activity on the southern Brazilian coast during the Late Holocene. — *Quaternary Geochronology* **13**, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2012.07.002>
- SCHILLES, T., POOLTON, N. R. J., BULUR, E., BÖTTER-JENSEN, L., MURRAY, A. S., SMITH, G., RIEDI, P. C. & WAGNER, G. A. 2001: A multi-spectroscopic study of luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high-temperature annealing. — *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 722–731. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/5/310>
- SHARMA, A. K., CHAWLA, S., SASTRY, M. D., GAONKAR, M., MANE, S., BALARAM, V. & SINGVI, A. 2017: Understanding the reasons for variations in luminescence sensitivity of natural quartz using spectroscopic and chemical studies. — *Proceedings of the Indian National Science Academy* **83**, 645–653. <https://doi.org/10.16943/ptinsa/2017/49024>
- SINGARAYER, J. S. & BAILEY, R. M. 2003: Further investigations of the quartz optically stimulated luminescence components using linear modulation. — *Radiation Measurements* **37**, 451–458. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(03\)00062-3](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(03)00062-3)
- SINGH, V., TANDON, S. K., SINGH, V., MUKUL, M. & THAMÓ-BOZSÓ, E. 2008: Geometry and development of the Jhajara thrust: An example of neotectonic activity in the Pinjaur Dun, NW Himalaya. — *Current Science* **94/5**, 623–628.
- SMYKATZ-KLOSS, W. & KLINKE, W. 1997: The high-low quartz inversion. — *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **48**, 19–38. <https://doi.org/10.1007/bf01978963>
- SZTANÓ O., MAGYAR I., SZÓNOKY M., LANTOS M., MÜLLER P., LENKEY L., KATONA L. & CSILLAG G. 2013: A Tihanyi Formáció a Balaton környékén: típuszelvény, képződési körülmények, rétegtani jellemzés. — *Földtani Közlöny* **143/1**, 73–98.
- TAKASHI, Y., TOMOYUKI, T. & TETSUO, H. 2006: Dependence of luminescence sensitivities of quartz on α - β -phase inversion break temperatures. — *Radiation Measurements* **41**, 841–846. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.05.008>
- T. BIRÓ K., REGENYE J., PUSZTA S. & THAMÓNÉ BOZSÓ E. 2010: Előzetes jelentés a Nagytevel–Tével-hegyi kovabánya ásatásának eredményeiről. — *Archaeologiai Értesítő* **135/1**, 5–25.
- THAMÓ-BOZSÓ, E. & Ó. KOVÁCS, L. 2007: Evolution of Quaternary to modern fluvial network in the Mid-Hungarian Plain, indicated by heavy mineral distributions and statistical analysis of heavy mineral data. — In: MANGE, M. A. & WRIGHT, D. T. (eds): Heavy minerals in use. — *Developments in sedimentology* **58**, 491–514. [https://doi.org/10.1016/s0070-4571\(07\)58019-2](https://doi.org/10.1016/s0070-4571(07)58019-2)
- THAMÓ-BOZSÓ, E., MAGYARI, Á., NAGY, A., UNGER, Z. & KERCSMÁR, Zs. 2007a: OSL dates and heavy mineral analysis of upper quaternary sediments from the valleys of the Ér and Berettyó rivers. — *Geochronometria* **281**, 17–23. <https://doi.org/10.2478/v10003-007-0026-x>
- THAMÓ-BOZSÓ, E., MURRAY, A. S., NÁDOR, A., MAGYARI, Á. & BABINSZKI, E. 2007b: Investigation of river network evolution using luminescence dating and heavy mineral analysis of Late-Quaternary fluvial sands from the Great Hungarian Plain. — *Quaternary Geochronology* **2/1–4**, 168–173. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.05.012>
- THAMÓ-BOZSÓ, E., CSILLAG, G., FODOR, L. I., MÜLLER, P. M. & NAGY, A. 2010a: OSL-dating the Quaternary landscape evolution in the Vértes Hills forelands (Hungary). — *Quaternary Geochronology* **5/2–3**, 120–124. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2009.02.020>
- THAMÓ-BOZSÓ, E., MAGYARI, Á., MUSITZ, B. & NAGY, A. 2010b: OSL ages and origin of Late Quaternary sediments in the North Transdanubian Hills (Hungary): timing of neotectonic activity. — *Quaternary International* **222**, 209–220. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2009.07.023>
- THAMÓ-BOZSÓ, E., FÜRI, J., BÁTORI, M.-NÉ, VÍGH, Cs., NAGY, A., TÖRÖKNÉ SINKA, M. & HORVÁTH, Zs. 2019: Results of luminescence dating of samples from Iran I. — *Kézirat*, Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, Geokémiai és Laboratóriumi Osztály Adattára, Budapest, 32 p.
- THAMÓNÉ BOZSÓ E. & NAGY A. 2011: Késő-negyvedidőszaki üledékek betemetődési korának meghatározása kvarcscemcsék lumineszcens (OSL) vizsgálatával. — *Földtani Közlöny* **141**, 41–56.
- THAMÓNÉ BOZSÓ E., KIRÁLY E., KOVÁCS I., FÜRI J., NAGY A. & TÖRÖKNÉ SINKA M. 2017: A kvarc optikai lumineszcens (OSL) tulajdonságainak vizsgálata. Kutatási jelentés, Magyar Bányászati és Földtani Szolgálat, Budapest. — *Kézirat*, Magyar Állami Földtani, Geofizikai és Bányászati Adattár, Budapest, 47 p.
- THOMAS, S.-M., KOCH-MÜLLER, M., REICHAERT, P., RHEDE, D., THOMAS, R., WIRTH, R. & MATSYUK, S. 2009: IR calibrations for water determination in olivine, r-GeO₂, and SiO₂ polymorphs. — *Physics and Chemistry of Minerals* **36**, 489–509. <https://doi.org/10.1007/s00269-009-0295-1>
- TOKUYASU, K., TANAKA, K., TSUKAMOTO, S. & MURRAY, A. S. 2010: The characteristics of OSL signal from quartz grains extracted from modern sediments in Japan. — *Geochronometria* **37**, 13–19. <https://doi.org/10.2478/v10003-010-0020-6>

- TOLLAN, P., ELLIS, B., TROCH, J. & NEUKAMPF, J. 2019: Assessing magmatic volatile equilibria through FTIR spectroscopy of unexposed melt inclusions and their host quartz: a new technique and application to the Mesa Falls Tuff, Yellowstone. — *Contributions to Mineralogy and Petrology* **174/3**, 24, 19 p. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1561-y>
- TÖRÖK, K. 1998: Magmatic and high-pressure metamorphic development of ortogneisses in the Sopron area, Eastern Alps (W-Hungary). — *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **173/1**, 63–91.
- TRUKHIN, A. N., SMITS, K., CHIKVAIDZE, G., DYUZHEVA, T. I. & LITYAGINA, L. M. 2011: Luminescence of silicon dioxide – silica glass, α -quartz and stishovite. — *Central European Journal of Physics* **9**, 1106–1113. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0016-5>
- TSUKAMOTO, S., NAGASHIMA, K., MURRAY, A. S. & TADA, R. 2011: Variations in OSL components from quartz from Japan Sea sediments and the possibility of reconstructing provenance. — *Quaternary International* **234**, 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2010.09.003>
- VARTANIAN, E., GUIBERT, P., ROQUE, C., BECHTEL, F. & SCHVOERER, M. 2000: Changes in OSL properties of quartz by preheating: An interpretation. — *Radiation Measurements* **32**, 647–652. [https://doi.org/10.1016/s1350-4487\(00\)00109-8](https://doi.org/10.1016/s1350-4487(00)00109-8)
- VAYSSIÈRE, A., RUÉ, M., RECQ, C., GARDÈRE, P., THAMÓ-BOZSÓ, E., CASTANET, C., VIRMOUX, C. & GAUTIER, E. 2019: Lateglacial changes in river morphologies of northwestern Europe: An example of a smooth response to climate forcing (Cher River, France). — *Geomorphology* **342**, 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2019.05.019>
- VECSERNYÉS Gy. 1966: A fehérvárcsurgói felső pannon kvarchomokösszlet kialakulása és ősföldrajzi jelentősége. — *Földtani Kutatás* **9/3**, 1–9.
- WEIL, J. A. 1984: A review of electron spin spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. — *Physics and Chemistry of Minerals* **10**, 149–165. <https://doi.org/10.1007/bf00311472>
- WESTAWAY, K. E. 2009: The red, white and blue of quartz luminescence: A comparison of D_e values derived for sediments from Australia and Indonesia using thermoluminescence and optically stimulated luminescence emissions. — *Radiation Measurements* **44**, 462–466. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.06.001>
- WINTLE, A. & MURRAY, A. S. 2006: A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. — *Radiation Measurements* **41**, 369–391. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2005.11.001>
- YANG, X. H. & MCKEEVER, S. W. S. 1990: Point defects and the pre-dose effect in quartz. — *Radiation Protection Dosimetry* **33**, 27–30. <https://doi.org/10.1093/rpd/33.1-4.27>

Kézirat beérkezett: 2019. 07. 09.