kovacs.janos.5_398_25

MTA doktori értekezés

Plio-pleisztocén vörösagyagok üledékföldtani, ásványtani, geokémiai jellegei és őskörnyezeti jelentőségük

KOVÁCS János

Pécs, 2026

„A múlt nyomokat hagyott a Földön, nekünk csupán az a dolgunk, hogy megfejtsük a jelentésüket.” (Ted Chiang)

TARTALOMJEGYZÉK

1 Bevezetés ... 6
2 Célkitűzések ... 10
3 Anyagok és módszerek ... 11
3.1 Anyagok ... 11
3.1.1 Vörösagyag minták ... 11
3.1.2 Vasgumók, -pizoidok és vaskérgek (ferricrete) ... 11
3.1.3 Fosszilis nagyemlős fogak ... 12
3.2 Módszerek ... 13
3.2.1 Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF) ... 13
3.2.2 Goethit He korolás ... 13
3.2.3 Granulometriai vizsgálatok ... 15
3.2.4 Röntgendiffrakciós ásványtani elemzés (XRD) ... 15
3.2.5 Fosszilis nagyemlősfogak stabilizotóp-geokémiai vizsgálata ... 16
3.2.6 Mössbauer-spektroszkópia ... 17
3.2.7 Nehézásvány meghatározás ... 18
3.2.8 Kvarc szemcsék szeparálása ... 19
3.2.9 Pásztázó elektronmikroszkópos mérések (SEM) ... 19
4 A vörösagyagok kora ... 20
4.1 Őslénytani korrelációs lehetőségek (biosztratigráfia) ... 21
4.2 Paleomágneses mérések (magnetosztratigráfia) ... 23
4.3 Radiometrikus kormérések ... 24
4.3.1 K/Ar korok ... 24
4.3.2 In situ kozmogén izotópos korok (betemetődési kor meghatározás) ... 24
4.3.3 ESR korok ... 25
4.3.4 Lumineszcens és C-14 korok ... 25
5 Litológia, fácies ... 27
5.1 Mállási kéreg típusú vörösagyag (in situ) ... 27
5.1.1 Granulometriai jellemzők ... 28
5.2 Vörös paleotalaj ... 29
5.2.1 Szemcseméret ... 29
5.3 Típusos vörösagyag ... 31

5.3.1 Eolikus genetika I. – Parametrikus függvényillesztés ... 31
5.3.2 Eolikus genetika II. – Kvarcszemcse-morfológia ... 33
5.4 Tarkaagyag ... 34
5.5 „Babérces" vörösagyag ... 36
5.6 Geokémiai fáciesanalízis (Kemofácies) ... 36
5.6.1 K-középpontú klaszteranalízis és főkomponens-elemzés (PDA) ... 37
5.6.2 Hierarchikus klaszterelemzés ... 40
6 Vasas szemcsék (babércek) és kérgek ... 43
6.1 A „babércek" ... 43
6.2 Vaskérgek (ferricrete) ... 45
6.3 Kárpát-medencei megjelenés ... 48
6.3.1 A vasas szemcsék ásványtana ... 49
6.3.2 A vasas szemcsék kémiai összetétele ... 54
6.3.3 A szemcsék belső szerkezete, textúrája ... 55
6.3.4 A vasborsók és vaskérgek genetikája ... 57
6.3.5 Fe-Al-foszfát ásványok a vasborsókban ... 61
6.3.6 A vasborsó/vaskéreg kora ... 64
6.3.7 Sivatagi kéreg kontra vasborsó/vaskéreg törmelék ... 65
7 Pliocén – kora pleisztocén paleokörnyezet a Kárpát-medencében ... 70
7.1 Agyagásványok ... 70
7.2 Vasásványok ... 75
7.3 A geokémiai klímaegyenletek alkalmazása a vörösagyagokra (paleotalajokra) ... 76
7.4 Paleotalaj pH-érték ... 80
7.5 A „babércek" képződésének környezeti feltételei ... 81
7.6 Plio-pleisztocén fosszilis nagyemlősfogak stabilizotóp-geokémiai vizsgálata ... 82
7.6.1 Fogzománc minták ... 83
7.6.2 Stabilizotóp adatok ... 83
7.6.3 Klímaegyenletek ... 84
7.6.4 Paleokörnyezeti rekonstrukció ... 86
8 A vörösagyagok képződésének rekonstrukciója ... 89
8.1 Származási hely (provenance) vizsgálat nehézásványok alapján ... 89
8.2 Paleokörnyezet és üledékképződés ... 91
8.2.1 A paleokörnyezet ... 91
8.2.2 A pliocén vörösagyagok ... 92

8.2.3 A pleisztocén vörösagyagok 94
9 Diszkusszió és konklúzió 96
9.1 Agyagásványtani vizsgálatok 96
9.2 Elem- és izotópanalitikai adatok geokémiai értelmezése 96
9.3 Granulometria 100
9.4 Forrásterület 100
9.5 Vasgumók és vaskérgek 101
9.6 A vörösagyagok felhalmozódásának kora 103
9.7 A vörösagyagok képződésének környezete 103
9.8 Magyarhoni vörösagyag formációk, tagozatok 104
10 Köszönetnyilvánítás 107
11 Melléklet 109
12 Függelék 122
13 Irodalomjegyzék 125

ÁBRAJEGYZÉK

1. ábra. A vörösagyag vizsgálati területei fontosabb feltárásokkal 12
2. ábra. A fosszilis fogminták lelőhelyei 13
3. ábra. A minta előkészítés folyamata 17
4. ábra. A Kárpát-medence nyugati és középső részének plio-pleisztocén képződményeinek litosztratigráfiai táblázata 20
5. ábra. Repedéskitöltő faunás vörösagyag Beremendről 21
6. ábra. A szerbiai Ridjake feltárás. 23
7. ábra. Susaki feltárás földtani szelvénye 26
8. ábra. A vizsgált talajprofilok fényképei. 26
9. ábra. „Fenyvestetői Formáció" települése a Mórágyi Gránit felszínére 28
10. ábra. A Kabhegyi Vörösagyag (KVA) és Mórágyi-rög vörösagyag (MVA) mintáinak a szemcseeloszlás görbéi 28
11. ábra. A különböző vörösagyagok és lösz-paleotalaj sorozatok szemcseeloszlás görbéi. .. 30
12. ábra. A-Md összehasonlító diagram vörösagyagokról és paleotalajokról (átlag értékek).. 30
13. ábra. A mért szemcseméreteloszlás parametrikus függvényillesztési eredményei. 33
14. ábra. SEM mikrofelvételek a <60 μm kvarcszemcsékről. 34
15. ábra. Vékonycsiszolati képek a különböző vörösagyagok mikromorfológiájáról. 35
16. ábra. A PC0 és PC1 legfontosabb varianciáiból származó K-közép klaszterezés eredménye három különböző kémiai fácies klasztert jelez. 40
17. ábra. A vörösagyagok kemofácieseinek hierarchikus klaszter dendrogramja 41
18. ábra. A szórásdiagramok. 42
19. ábra. A vasgumó kialakulásának sematikus ábrázolása 45
20. ábra. Vaskéreg (ferricrete) megjelenése Haywood County, Tennessee, USA 46
21. ábra. A vasas szemcsék ásványtani fejlődése 46
22. ábra. Lehetséges modell, amely a litomárga, makroüregek, Fe-foltok, hematit/goethit gumók és vaskéreg egymást követő képződését ábrázolja 47
23. ábra. A vaskéreg kialakulásának sematikus ábrázolása 48
24. ábra. „Babérces" vörösagyag.. 50
25. ábra. A vasas szemcsék röntgen-diffraktogramjai.. 51
26. ábra. SEM átnézeti kép egy homogén vaskéreg-gumóról (Feked). 56
27. ábra. SEM mikrofelvételek egy vasborsó belső textúrájáról (Beremend) 56
28. ábra. Sematikus ábra a mélymállási zónában lejátszódó vasban dúsuló és szilíciumban elszegényedő rétegek és a vasborsók, vaskérgek képződéséről a talajvízszint függvényében 60
29. ábra. Vasborsók és vaskéreg darabkák. 61
30. ábra. Wavellit, crandallit és kakoxén mikrokristályok. 63
31. ábra. A pedogén goethit gumók, pizoidok és vaskérgek (U-Th)/He kora 65
32. ábra. Sivatagi kéreg és sivatagi máz.. 67
33. ábra. Sivatagi fénymázas vaskérgek és vasgumók képződése. 68
34. ábra. Beremendi vörösagyag (26 sz. lelőhely) diffraktogramja 71
35. ábra. Atkári vörösagyag diffraktogramja. 72
36. ábra. A paksi legidősebb paleotalaj diffraktogramja. 73
37. ábra. Vörösagyag diffraktogramja Görgetegről, Tarcal-hg. (Fruška Gora), Szerbia. 74
38. ábra. Scorila település (Románia) mellől származó vörösagyag diffrakciós képe. 74

39. ábra. Susak alsó vörös paleotalaj diffraktogramja.....75
40. ábra. A–CN–K diagram 78
41. ábra. Kapcsolat A) az évi csapadékmennyiség (ÉCSM) és CIA–K értékek és B) az évi középhőmérséklet (ÉKHM) és Al_2O_3/SiO_2 moláris aránya a vörösagyagok, paleotalajok és lösz viszonylatában. 79
42. ábra. A fogzománc $\delta^{13}C$ és a meteorikus víz $\delta^{18}O_{PO4}$-ból számolt $\delta^{18}O$ átlagértékek változása az idő függvényében összehasonlítva a bentikus foraminiferák $\delta^{18}O$ értékeivel (Lisiecki & Raymo 2005).....88
43. ábra. Nehézásvány asszociáció a különböző vörösagyagokból (SEM felvételek). 90
44. ábra. Nehézásvány összetétel a szlovák (A) és hazai (B) területekről.....91
45. ábra. A mállási kéreg (in situ) típusú (pl. Kabhegyi Vörösagyag) és karsztos üregekben felhalmozódó vörösagyagok (Beremend) képződése a miocén – kora pliocén során a Kárpát-medencében. 94
46. ábra. Fiatal, főleg eolikus genetikájú vörösagyagok képződése a késő pliocén – pleisztocén során a Kárpát-medencében. 95
47. ábra. A Pannon-medence vörösagyag üledékeinek geokronológiai és rétegtani helyzete. 106
48. ábra. A klaszterkönyök-számítás eredménye.....123
49. ábra. PCA analízis varianciai értékeit a nyomelemekre.....123
50. ábra. PCA analízis varianciai értékeit a főelemekre.....124

1 BEVEZETÉS

A fiatal (neogén, kvarter) vörös színű agyagos képződmények keletkezésével és korával kapcsolatban – külföldön és hazánkban egyaránt – többféle nézet ismeretes. Hazánkban a XIX. század második és a XX. század első felében különböző neveken írták le ezeket az üledékeket, mint például: agyagos, mésztelen, vasas föld; babérces agyag; barnaföld; barnássárga agyag; sárga agyag; világossárga mészeres agyag; mésznyirok; sárgaföld; vörösföld; nyirok és fekete nyirok (Sümeghy 1939, 1944).

Az elmúlt néhány évtizedben a kvarterkutatás fontos részévé vált a — részben a löszt tagoló, részben a lösz feküjében települő — vörösagyag kutatása nemzetközi viszonylatban és hazánkban egyaránt. Ezeknek az agyagoknak a kutatásával kezdtem el foglalkozni már egyetemi hallgatóként a 90-es évek közepétől, majd több hazai és nemzetközi projektben folytattam a munkát a Kárpát-medencében és szűkebb környezetében.

Hazánkban idősebb Lóczy (1882, 1886) és Halaváts (1883) munkáiban olvashatunk először a vörösagyagokról, melyben babérces és limonitos gömböcskék, márga konkréciók gyakoriak, és a kőzetliszt, vagy a lösz mállásterméke lehet. Lóczy (id.) az Ordosz és a Kun-Lun előterében, valamint a Kuku-Nor vidékén figyelt fel először a vörösagyagok és a löszök kapcsolatára. Úgy gondolta, hogy a származástanilag eolikus poranyag, mállás során alakult át barnás vörösagyaggá. Összegezve, Lóczy (1882, 1886) és Halaváts (1883) szerint a vörösagyagok a kőzetliszt, vagy a lösz mállástermékei lehettek. Fontos megemlíteni ifjabb Lóczy (1912) baranyai geológiai felvételezését, melyben felhívja a figyelmet a több méter vastag vörösagyag rétegek korára, ami szerinte pliocén korú szárazföldi lerakódástermék. Schafarzik (1901) az első, aki a vörösagyagok fizikai és kémiai tulajdonságait foglalja össze. Telegdi-Roth (1909) a szatmári Bükk-hegységben a kristályos palák mállástermékeként jellemzi. Sümeghy (1944) a Tiszántúlról készült monográfiájában egy egész fejezetet szán a vörösagyagok leírásának, amelyben kifejti szél-szállította eredetének lehetőségét (csak lehetőségét, de nem bizonyította!!). Vadász (1956), Vendl (1957) év Ötvös (1958) voltak az elsők, akik nagyobb figyelmet szenteltek a témának, ők a vörösagyagok képződését a bauxitosodással hozták kapcsolatba. A pannóniai képződmények és a lösz között települő vörösagyagok kora Vadász (1968) véleménye szerint részben pleisztocén, de annál vannak idősebb vörösagyagok is. Szintén a löszkutatással, ill. a hegylábi felszínek képződésének okán merült fel ismét a vörösagyagok problematikája (Pécsi M. 1963, 1985; Pécsi M. & Schweitzer F. 1991). Pécsi (1985) a lösz összlet alatti „valódi vörösagyagokat" pliocén korúnak tartotta a Kínától Angliáig követhető, neogén előfordulások analógiája alapján. A modernebb kutatások is jobbára szárazföldi

mállási kéregként és inkább pleisztocén korúnak kezelik és kezelték a Kárpát-medence és környezetében található vörösagyagokat. Voltak, akik talajokként írták le (Fekete – Stefanovits – Bidló több munkájában; Bidló 1954; Stefanovits 1959; Fekete et al. 1997). Természetesen akadtak olyanok is, akik az agyagok eolikus eredetét emlegették (Pécsi, 1975; Schweitzer, 1991). Ezeket jobbára a lösz-paleotalaj képződésének megfelelően magyarázták. A horvát, majd szerb kutatók pedig a terra rossa talajok kutatásainál kezdték a hullóporos eredet lehetőségét felvetni. Az általam végzett munka tehát arra épült, hogy a vörösagyagok képződését jobbára csak az in situ málláskén (esetleges áthalmozással) értelmezték. Az eolikus eredetet csak elméletként kezelték a lösz analógiája alapján. A képződésének intervalluma csak relatív korokként volt ismert, magnetosztratigráfiai, őslénytani háttérrel és jobbára a pleisztocénbe esetleg a pliocén végére helyezték. A pliocén kort többen ma is vitatják. Üledékföldtani vizsgálatokat végeztek a MÁFI kutatói a Tengelici Vörösagyag Formációval kapcsolatosan (Koloszár & Marsi 1997; Kaiser 1999; Koloszár et al. 2000; Marsi 2000; Koloszár 2004; Marsi & Koloszár 2004), talajtani-ásványtani szempontú értékelést végeztek különböző intézmények szakemberei (Nemecz 1981, 2006; Fekete et al. 1997; Berényi Üveges et al. 2000, 2002, 2003; Fekete 2010, 2014; Nemecz & Csikós-Hartyáni 1995). Földtani és ásványtani elemzést végeztek MÁFI, ELTE szakértői (Kaiser 1999; Németh et al. 1999; Földvári & Kovács-Pálffy 2002; Horváth et al. 2002 Viczián 2002ab; Udvardi et al. 2016), komplex földtudományi (földtan, rétegtan, felszínfejlődés, ásványtan, geokémia) vizsgálatokat végeztek (Schweitzer & Szöőr 1997; Kovács 1998, 2003, 2004, 2007, 2008; Kovács et al. 2008, 2011, 2013, 2020).

A neogén és kvarter kutatásokkal kapcsolatosan az utóbbi 20-25 évben különös figyelmet kap a vörösagyag és a vele együtt megjelenő üledékek. Sok löszkutató a vöröses agyagokat, talajokat a legidősebb löszöknek, az ún. Wucheng Formációnak (Wucheng-löszök) tartja (Liu & Chang 1962; Schweitzer & Szöőr 1997). Hazánkban ez Pécsi M. (1975) szerint a „Dunaföldvári Agyag Formációnak", Jámbor Á. (1980) szerint a Tengelici Formációnak (v. Tengelici Vörösagyag Formáció) felel meg. A Bátaapáti-projekt keretén belül a Mórágyi-rög területén Balla és munkatársai (2009) a lösz alatt települő kvarter bázisösszletet (üveghutai bázisképződményeket) Fenyvestetői Vörösagyag Formációnak nevezték el és az agyagot a gránit mállási kérgének írják le. Mállási kéreg típusú vörösagyagként ismerjük még a Tapolcai Bazalt Formáció Kabhegyi Vörösagyag Tagozatának üledékét is, mely a bazalt mállási terméke (Jámbor 1980), továbbá a Vöröstói Formáció, amely pedig vörös bauxitos agyag (Kelemen et al. 2017, 2021).

A Bécsi-medence vörösagyag rétegsorairól (Rote Lehm Serie) már a XIX. században olvashatunk Suess (1862) munkájában. Schaffer (1904) a Bécs város geológiáját feldolgozó könyvében is sokat ír a vörösagyagokról. Majd a XX. század 40-es, 50-es éveiben többen foglalkoznak ezekkel a plio-pleisztocén korú vörös

paleotalajokkal (Janoschek 1942; Fink 1954; Fink & Majdan 1954; Küpper 1955). A téma a virágkorát a löszkutatással kapcsolatban éli a XX. sz. második felében (Fink & Kukla 1977). Az utóbbi két évtizedben is a neogén-kvarterkutatás során foglalkoztak a vörösagyag korával, kialakulásával az osztrák és szlovák kutatók a Bécsi-medencében és a szlovák területeken, valamint a Keleti-Alpokban (Sarinova & Maglay 2002; Kováč et al. 2006; Kuhlemann et al. 2008; Lütgens et al. 2017; Braumann et al. 2019).

Talán a legkorábbi vörösagyag leírások egyike Halaváts (1883) Versec (ma Szerbia) környékének földtani jelentésében olvasható. A horvát és szerb területeken hasonlóképpen a löszkutatás és terra rossa témakörök kapcsán foglalkoztak a vörösagyagokkal (Bognar et al. 2003; Durn 2003; Durn et al. 1999, 2018; Markovic 2008; Profe et al. 2018).

Romániából, Krassó-Szörény területéről (itt most csak ezt a területet említem, mert kutatásaink ehhez közeli területre fókuszáltak) már 1910-ben ír le babérces vörösagyagokat Schréter (1912) …*„Ide sorolhatjuk a mészkőplatókon meglehetősen elterjedt sárga agyagtakarót, amely sokszor babércet tartalmaz; a terrarossát, illetőleg terrarossaszerű vörös agyagot, amely csak igen alárendelten szerepel s a mésztufát”*. Olténián belül a Bălăciţa Piedmont (-hegyláb) kapta a főszerepet az elmúlt évtizedekben a fent említett vörösagyagokon történő lejtős tömegmozgásoknak köszönhetően (Boengiu & Avram 2009; Boengiu et al. 2010; Negreanu et al. 2018). Az itteni fiatalabb vörösagyagok jobbára a Vlădeni Formáció (alsó/középső? pleisztocén) részeként ún. Dinogetia Vöröses Agyag néven ismertek (Andreescu 1981; Andreescu et al. 2013; Matoshko et al. 2019), míg az idősebbet (pliocén – alsó pleisztocén) „Vörös-Barna Formáció” néven írta le Matoshko et al. (2019) és de Leeuw et al. (2020).

A fent említett területeken végeztem részletesebb vizsgálatokat az elmúlt 15 évben továbbá egyéb tanulmányutak, ösztöndíjak segítségével Európa más területein is sikerült fiatal vörösagyagokkal foglalkoznom, pl. Portugáliában, Spanyolországban, Franciaországban, Olaszországban, Görögországban, Cipruson. Lehetőségem nyílt még É-Afrika, Tanzánia, Kenya területein is a trópusi, szubtrópusi mállási folyamatok által képződött terra rossakkal, vörösagyagokkal és szél szállította üledékekkel foglalkozni. É-Amerikában (2008 és 2018) szintén sikerült Alaszka és Kanada területein a lösz-paleotalaj sorozatok feküjében megtalálható vörösagyagokat vizsgálnom.

A szerb és horvát területeken (2009-2012) Lidija Galović (Horvát Geológiai Szolgálat) Slobodan Marković (Újvidéki Egyetem) Petar Stejić (Szerb Geológiai Szolgálat) segítségével dolgoztuk fel a különböző területekről származó vörösagyag mintákat.

A romániai projekt (2009-10) a Bălăciţa Piedmont területére szorítkozott és a lejtős tömegmozgások csúszólapjain megjelenő vörösagyagokat dolgozta fel Sandu Boengiu (Craiovai Egyetem) és Ştefan Negreanu (Bukaresti Egyetem) részvételével. A terület vörösagyag üledékeinek üledékföldtani és ásványtani vizsgálatából Negreanu (2013) készítette el doktori értekezését, mely nagyrészt a projekt munkálatain alapult.

Posztdoktori kutatási projekt keretén belül (2011-2012) volt lehetőségem a Bécsi-medence és a szlovák területek plio-pleisztocén vörösagyagainak a részletes vizsgálatára. A munkálatokat a BOKU Alkalmazott Földtani Intézetéből koordináltuk Franz Ottner, Karin Wriessnig (BOKU, Bécs), Martin Sabol (Comenius Egyetem, Pozsony) és Martina Moravcová (Szlovák Állami Földtani Intézet) segítségével. A nehézásvány vizsgálatokat pedig Urs Klötzli (Bécsi Egyetem) segítségével végeztem. A Bécsi-medence fiatal vörös paleotalajai témát pedig Wriessnig (2013) dolgozta fel doktori munkájában szintén részben a projektre alapozva.

A kutatás legutóbbi szakaszában egy NKFIH (OTKA) projekt keretében (2016-2020) dolgoztunk a témán (cím: Kárpát-medencei vörösagyagok többoldalú vizsgálata a származási környezet, az üledékképződés és kora, a késő kainozoos klíma- és őskörnyezeti változások vonatkozásában).

Az akadémiai doktori értekezésemet tudatosan olvasmányos, könyvszerű formában készítettem el, szemben a nyers disszertációkra jellemző, mereven tagolt szerkezettel. Célom az volt, hogy az értekezés ne csupán tudományos követelményeknek feleljen meg, hanem összefüggő gondolatmenetével, narratív ívével és stiláris megoldásaival a szélesebb szakmai közönség számára is befogadható és élvezhető legyen. Ennek érdekében a fejezetek egymásra épülő, koherens egészet alkotnak, és a hangsúly a problémák kibontásán, nem pedig a formális tagoláson van. A geokronológiai és időrétegtani egységek magyar elnevezéséhez és írásmódjához Pálfy et al. (2020) javaslatát használtam. Magyarország litosztratigráfiai alapegységeinek neveit pedig Babinszky et al. (2023) alapján használom.

2 CÉLKITŰZÉSEK

Ebben az értekezésben igyekszem összegezni néhány a vezetésemmel készült esettanulmány kapcsán a Kárpát-medencei vörösagyagok származási környezetét, az üledékképződés folyamatát és korát, továbbá a plio-pleisztocén klíma- és őskörnyezeti változásokat multi-proxy vizsgálatok segítségével.

Ezek a multi-proxy vizsgálatok a következőkből álltak:

- agyagásványtani vizsgálatok és az agyagásványokból levonható paleokörnyezeti következtetések,
- újabb granulometriai megközelítés statisztikai alapon és szeparált kvarcszemcsékből,
- nehézásvány-társulások vizsgálata és származásihely (provenance) meghatározás,
- a kémiai fácies alkalmazhatóságának vizsgálata a vörösagyag üledékeken,
- geokémiai klíma-egyenletek alkalmazása paleo-hőmérséklet és paleo-csapadék, valamint paleotalaj pH-érték meghatározására,
- pliocén–alsó pleisztocén fosszilis nagyemlős fogak (zománc) stabilizotóp-geokémiai vizsgálata és paleokörnyezeti rekonstrukciós lehetőségeik,
- a vörösagyagokhoz kapcsolódó vasborsók (babércek) ásványtani, geokémiai vizsgálata (hematit/goethit arány) és ezeknek az őskörnyezeti értelmezésben betöltött szerepük,
- (U-Th)/He kormeghatározás a vörösagyagokban képződött goethit gumókon/pizoidokon és vaskérgeken.

3 ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

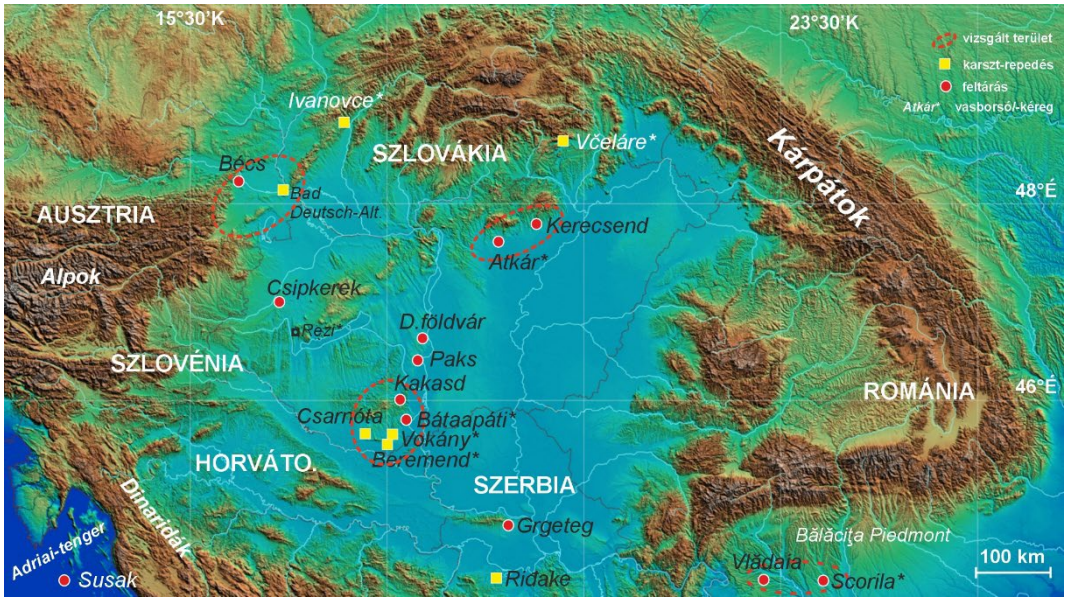
3.1 ANYAGOK

3.1.1 Vörösagyag minták

Az elmúlt több mint 15 évben sikerült mintákat gyűjteni a Kárpát-medence és környezetének különböző részeiből (1. ábra). A minták főleg felszíni feltárásokból karsztos üregekből származnak, de akadnak felszíni bányákból, ásatásokból és fúrásokból is minták. A medencén belül, a minták nagyobb része hazánkból származik, különös tekintettel a Dél-dunántúli területekre. Ezen felül további minták az Északi-khg. előteréből, a Duna mentéről és Ny-Dunántúlról származnak. A hazánkon kívüli területekről (Bécsi-medence, Szlovákia, Horvátország, Szerbia és Románia) is bőven sikerült mintát gyűjteni. A Bécsi-medencéből a Duna menti magaslatokról (Hainburgi-rög), Duna teraszokról, Lajta-hg. hegylábfelszínéről és Bécs város egyes építkezési területeinek alapjaiból vettünk mintákat. A szlovákiai minták jobbára karsztos repedésekből származnak (Ivánháza – Ivanovce és Méhészudvarnok – Včeláre). Horvátországból Susak szigetéről sikerült a vörösagyag rétegekből mintát vennem. Szerbiában a Tarcal-hg. (Fruška Gora) déli hegylábfelszínéről (Görgeteg/Grgeteg), Riđake település karsztüregéből, a Drmno külszíni fejtés (Rudnik Kostolac) fedő fiatalabb rétegeiből származnak minták. Románia területéről a minták a Bălăciţa Piedmont (Scorila, Vlădaia) dombvidékéről vannak. A feltárások, mintavételi pontok helyei és rövid leírásai a Melléklet első oldalain található alfabetikus sorrendben.

3.1.2 Vasgumók, -pizoidok és vaskérgek (ferricrete)

Pedogén eredetű vasgumókat és pizoidokat (babércek) gyűjtöttünk közvetlenül a vörösagyagokból Beremendről, Vokányból, Fekedről, Geresdi-dombság (Fenyves-tető–Bátaapáti 1816. sz. feltárás), Ivnovce és Včeláre valamint Scorila területéről. Vaskérgeket (ferricrete) pedig Rezi-cseri homokbányából és Atkárról áthalmozott homok üledékből. A mintavételezési helyeket lásd az 1. ábrán a *-al jelölt helyeken. Egyes feltárásokban (pl. Feked, Vokány, Geresdi-dombság, Včeláre, Scorila) vasborsó horizontok találhatók. Ezeket in situ képződésűnek kezeltem, az egyéb üledékföldtani bélyegeknek megfelelően. Azok, melyek elszórtan, kevés darabszámmal, más kőzettörmelékekkel együtt fordultak elő (néhol szintén rétegekben), azokat áthalmozottnak vettem. A feltárások, mintavételi pontok helyei és rövid leírásai a Melléklet első oldalain található alfabetikus sorrendben.

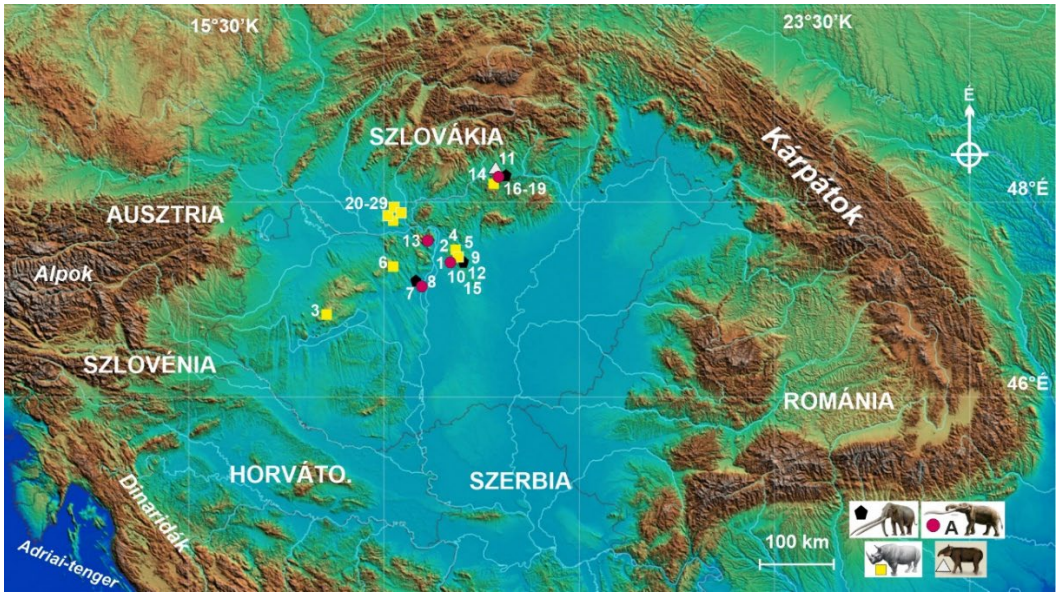


1. ábra. A vörösagyag vizsgálati területei fontosabb feltárásokkal és a „babércek” mintavételi helyei.*

3.1.3 Fosszilis nagyemlős fogak

A Kárpát-medence területéről összesen 32 db fogzománc és 13 db dentin mintát gyűjtöttünk (2. ábra). A minták pliocén és a kora pleisztocén korúak (5–2 millió év). A számos mintázott faj közül a legtöbb orrszarvú minta a *Stephanorhinus jeanvireti* fajhoz sorolható (n=23), 7 db orrszarvúfélékhez tartozó mintát nem lehetett faj szinten meghatározni. A két mintázott ormányos faj: *Anancus arvernensis* (n=6) és *Mammut borsoni* (n=4). Az orrszarvúféléken és az ormányosokon kívül két minta szarvasmarhafélék (*Bovidae* indet.) fogtöredékeiből származik és egy tapírfogat is mintáztunk (*Tapirus arvernensis*). A fosszilis leletek fluviális, fluviolakusztrikus (Gödöllő, Pécel, Vecsés, Pilisvörösvár, Szár, Pestszentlőrinc, Százhalombatta, Nová Vieska/Kisújfalu) és maar környezetekből (Pula, Hajnáčka/Ajnácskő) kerültek elő (Kováč et al. 2011). Bár a lelőhelyek tafonómiai történeteikben különböznek, közös bennük, hogy kis reliefű, ártéri környezetre utalnak. A minták kora egészen a kora pliocéntól (~4,5 Ma) a kora pleisztocénig (2 Ma) korszakokba sorolható. A minták lelőhelyei: Pula, Szár, Százhalombatta, Hajnáčka (Ajnácskő), Nová Vieska (Kisújfalu), Pécel, Vecsés, Pilisvörösvár és Pestszentlőrinc. Az archív minták a következő intézményekből valók: Szlovák Nemzeti Múzeum – Természettudományi Múzeum (SNM, Pozsony, Szlovákia); Comenius Egyetem, Geológia és Paleontológia Tanszék (DGP-CU, Pozsony, Szlovákia); Gemer-Malohont Múzeum (GMM, Rimaszombat, Szlovákia); Magyar Természettudományi Múzeum, Őslénytani és Földtani Tár

(MTTM, Budapest, Magyarország); Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága, Földtani Szolgálat, Földtani Gyűjtemény (SzTFH, Budapest, Magyarország).



2. ábra. A fosszilis fogminták lelőhelyei (lásd még 11. táblázat Mellékletben).

3.2 MÓDSZEREK

3.2.1 Röntgenfluoreszcens spektrometria (XRF)

A vörösagyag minták és goethit gumók/pizoidok kémiai összetételének meghatározására Thermo ARL Advant'XP+ szekvenciális spektrométert használtunk.

- A főelemek és nyomelem mérése előtt a mintát magas hőmérsékleten (1050°C) kihevítettük az illótartalom meghatározásához (LOI = izzítási veszteség).
- A kihevített poranyagból elkészítettük az üveglemezt (gyöngyolvasztás).
- Az üveglemez készítéséhez dilítium-tetraborát adalékanyagot használtunk (2:1 = flux:minta).
- A keveréket magas hőmérsékleten megolvasztottuk, majd hirtelen formába öntve lehűtöttük, hogy üveglemezt kapjunk.

A méréseket a GeoAnalytical Laboratory of Washington State University, Pullman, WA, USA laborjában végeztük.

3.2.2 Goethit He korolás

Jelenleg ez a módszer bizonyul a legígéretesebbnek, persze csak akkor, ha van az

üledékben, üledékes kőzetben goethit, hematit gumó vagy bekérgezés (akár fosszíliákon). Az (U-Th)/He módszer az ásványokba kristályosodásuk során beépülő izotópok radioaktív bomlásakor keletkező és felhalmozódó He mennyiségének a meghatározásán alapul. Azok az ásványok alkalmasak az (U-Th)/He kormeghatározásra, amelyekbe kristályosodásukkor olyan mennyiségben épülnek be az anyaizotópok, hogy ezek bomlása során adott idő alatt mérhető mennyiségű He keletkezik. A módszer részletes leírásától itt eltekintek, az megtalálható Molnár et al. (2017) kiváló munkájában.

„Geokronológiai módszertől és vizsgált ásványtól függetlenül záródási hőmérsékletnek nevezzük azt a hőmérsékletet/hőmérséklet-tartományt, amely érték elérését követően az adott izotóprendszer zártnak tekinthető, tehát amely hőmérséklet alatt a keletkező leányizotóp megőrződik az adott ásványban" (Molnár et al., 2017). „A különböző geokronológiai módszerek használatakor a meghatározott kor mindig azt az időpontot jelöli, amikor az adott rendszer a záródási hőmérséklete/hőmérséklet-tartománya alá hűl. Az egyes rendszerekre ezt a hőmérséklet-tartományt az adott rendszer leányizotópjának ásványfüggő diffúziós viselkedése határozza meg. Ez az egyes ásványokra (pl. apatit, goethit stb.) különböző fizikai paraméterekkel jellemezhető környezetekben, laboratóriumi, lépcsőzetes hevítési kísérletek során határozható meg" (Molnár et al., 2017). Tehát az (U-Th)/He módszer esetében a záródási hőmérséklet a radioaktív bomláskor keletkező He diffúziós tulajdonságaitól függ. A goethit ásványokon végzett kísérletek a következő eredményt hozták a He diffúziójára. Egy tipikus 0,1–10 μm vastagságú goethit záródási hőmérséklete ~25–60°C közötti érték abban az esetben, ha a hűlési ráta 10°C/millió év és a kristály nem tartalmaz extrém nagy mennyiségben radioaktív izotópokat. A „He-termokronológiát" az alacsony záródási hőmérséklet miatt széles körben lehet alkalmazni különböző geológiai kérdések megválaszolására (pl.: diagenetikus hőmérsékleti hatások és hidrotermális események datálására, mélyvölgyek bevágódási ütemének megállapítására, mállási folyamatok, paleoklíma stb. Tehát a záródási hőmérséklet az a küszöbérték, amely alatt egy ásványban leáll a diffúzió, vagyis az elemek (izotópok) nem tudnak már kijutni vagy mozogni a kristályrácson belül, vagyis csökkenő hőmérséklet során lejátszódó folyamat esetén azt a hőmérsékletet jelenti, amely alatt a diffúzió (azaz a reakció) megszakad, pl. nincs lehetőség a keletkezett leányizotópok eltávozására a rendszerből.

Jelen dolgozatban a (U-Th)/He termokronométer záródási hőmérsékletéről beszélünk különböző ásványok esetében. A záródási hőmérséklet a goethit esetében ~25–60 °C, hematitnál ~25–250 °C míg a kalcit esetében ~40–80 °C (Shuster et al. 2005, 2012; Heim et al. 2006; Vasconcelos et al. 2013; Monteiro et al. 2014; Riffel et al. 2016; Deng et al. 2017; Miller et al. 2017; Ault et al. 2019).

Összesen 50 mérés történt. A goethit gumó és pizoid minták U és Th tartalmát ICP-MS (Thermo Scientific™ Element 2™ HR-ICP-MS, Waltham, USA) műszerrel végeztük az Arizona Radiogenic Helium Dating Laboratory-ban (ARHDL), Arizona Egyetem, USA. A részletes mintaelőkészítés és mérés folyamata Reiners (2005) munkájában olvasható.

- goethit kristályok 0,1-mm-Nb kapszulában
- hevítés lézerrel két lépésben (15 és 20 min)
- újabb 20 perc hevítés (<2% teljes He)
- 4He–3He mérés (spike) kvadrupól tömegspektrométerrel
- ^{233}U–^{229}Th (spike), goethit-Nb kapszulák oldatba vitele HCl Parr bombában (200°C/24 h)
- mintaszárítás + HNO_3-HF oldatban 60 perc főzőlapon
- U és Th tartalom mérése Element2 HR-ICP-MS

3.2.3 Granulometriai vizsgálatok

A szemcseeloszlási vizsgálatokat (vörösagyagokon) Malvern Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Malvern, UK) lézer-diffrakciós szemcse analizátorral végeztünk nedves diszpergálással. A méréseket a PTE Szentágothai Kutatóközpont Földtudományi Laborjában végeztük. Az előkészítés rövid leírása Sun et al. (2002) mérései alapján:

- 2–5 g porított mintát hőálló edénybe helyeztünk.
- 10 ml 30%-os H_2O_2 segítségével oxidáltuk a mintát (szervesanyag tartalom eltávolítása).
- 5 ml 10%-os HCl-ot adtunk 100 ml szuszpenzióhoz.
- Kihűlés után az oldatot 7–15%-osra hígítottuk.
- Az oldathoz 10 ml diszpergáló anyagot adtunk [$(NaPO_3)_6$] (sűrűség 0,05 N).
- Az így kapott oldatot 10 percen át ultrahanggal kezeltük, majd megfelelő edényben elvégeztük a lézeres méréseket.

3.2.4 Röntgendiffrakciós ásványtani elemzés (XRD)

A módszer alkalmas porított minták ásványainak a meghatározására. Munkámban a vörösagyagok és vaskérgek (gumók, pizoidok) ásványfázisainak meghatározására alkalmaztam ezt a technikát. A méréseket a BOKU Alkalmazott

Geológiai Intézetében (Bécs) és a PTE SzKK Földtudományi Laborjában végeztük Rigaku Miniflex 600 (Rigaku, Tokió, Japán) és Panalitical X'Pert Pro MPD (Panalytical, Almelo, Hollandia) röntgen pordiffraktométeren (XRPD). Cu Kα sugárzással, grafit monokromátor alkalmazásával 45 kV gyorsítófeszültség és 40 mA csőáram mellett. Az alkalmazott divergencia- és detektorrés automatikus volt. A felvételek 2–40° 2θ tartományban készültek, 0,02°-os 2θ lépésközönként 2 mp-es beütési idő mellett. A vörösagyagok agyagásványtani vizsgálatához a következő lépéseket alkalmaztuk:

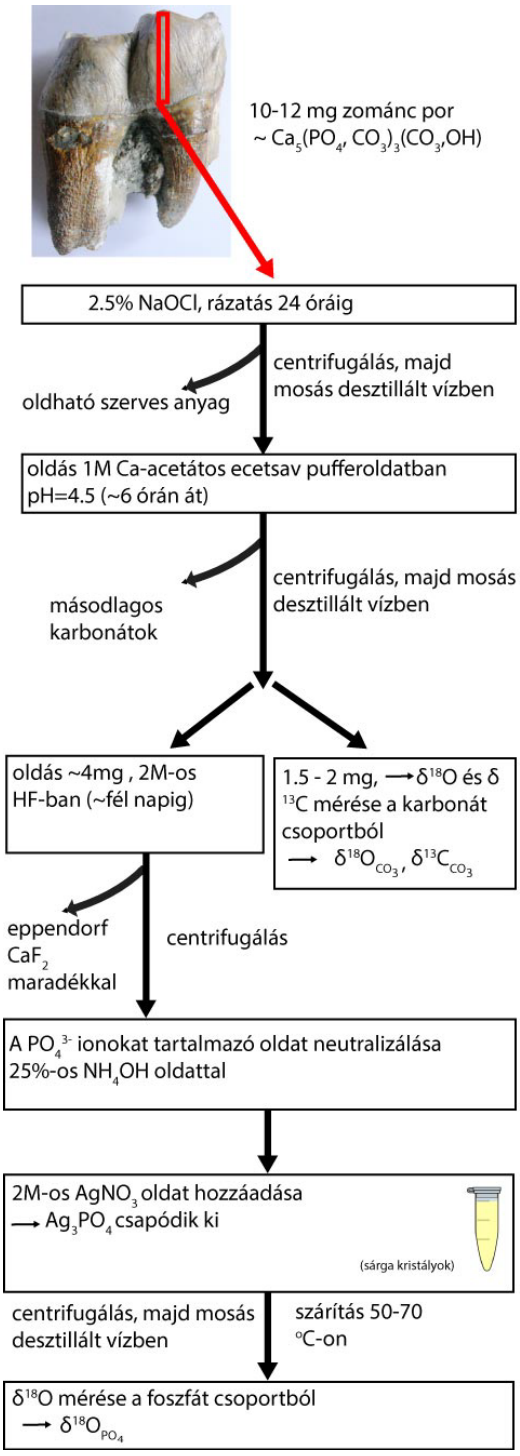
- centrifugálással szeparált agyagfrakció (<2 μm)
- 4N $MgCl_2$ és 4N KCl a magnézium és kálium telítéshez
- szuperorientált kerámia-lemezes agyagpreparátumok készítése (Kinter & Diamond 1955)
- Mg- és K-telített minták etilénglikolos telítése
- K-telített minták DMSO-s kezelése
- Mg-telített minták 300 és 500°C-os kezelése

Az agyagásványok meghatározását Thorez (1975), Brindley & Brown (1980), Viczián (1986) Wilson (1987) és Moore & Reynolds (1997) munkái alapján végeztük.

Az ásványos összetétel számítása az XDB Power Diffraction Phase Analytical System 2.7 szoftverben (Sajó 1994) az ásványok specifikus reflexióinak relatív intenzitásarányai alapján készült.

3.2.5 Fosszilis nagyemlősfogak stabilizotóp-geokémiai vizsgálata

A mérések egy részét a CSFK Földtani és Geokémiai Intézetében végezte Szabó Péter, Demény Attila segítségével, nagyobb részét pedig a Lausannei Egyetem ISOLAB-jában Torsten Vennemann, Kocsis László segítségével. A minták előkészítéséről és méréséről részletes leírás olvasható Szabó (2018) Ph.D. értekezésében. A mintaelőkészítést a 3. ábra szemlélteti. Az előkészített ezüst-foszfátból 500–700 μg mennyiségeket kell bemérni ezüst kapszulákba (d: 3,3/15 mm, saentis). Minden mintát és sztenderdet három párhuzamos méréssel kellett megmérni. Következő lépés a minták behelyezése egy magas hőmérsékletű elemanalizátorral (TC/EA, Finnigan MAT) kapcsolt automata mintaadagoló egységbe (Carlo Erba, AS128). A TC/EA egy szénüveg szemcsékkel töltött, fűtött szénüveg reaktorból áll, melynek közepén egy kisebb grafit csésze található, ahol a reakció lejátszódik (Vennemann et al. 2002). A grafit csészében 1450°C-on történik az ezüst-foszfát redukálódása és a szén-monoxid felszabadulása. A mintaadagolót és a reaktort He gáz folyamatos árama mossa át, és a keletkező CO is a He árammal jut el a



3. ábra. A minta előkészítés folyamata (Szabó 2018 alapján).

gázkromatográfhoz (molecular sieve 5A, 70°C), majd a Conflow (Finnigan) interfészen keresztül a tömegspektrométerbe (Delta Plus XL, Finnigan MAT).

3.2.6 Mössbauer-spektroszkópia

Fe-Mössbauer spektrumok felvételét és kiértékelését végeztük el 80 K hőmérsékleten nagy vastartalmú paleo talajmintákról fázisanalízis, ill. első sorban a hematit és goethit arányának meghatározása céljából. A méréseket Prof. Dr. Homonnyai Zoltán és munkatársai végezték az ELTE Kémiai Intézetében. A Mössbauer–spektroszkópia a visszalökődésmentes magrezonancia-abszorpción alapuló módszer, amely ^{57}Fe esetén (ami a leggyakrabban használt Mössbauer-nuklid) az általa kibocsátott gamma-sugárzás nanoelektronvoltos félértékszélességének köszönhetően olyan hiperfinom kölcsönhatásokat is mérhetővé tesz, amelyek kémiai karakterizációt tesznek lehetővé. Ilyen értelemben az egyes vastartalmú vegyületeknek, fázisoknak jellegzetes ujjlenyomatszerű spektrumuk van, ami alapján kvantitatív és kvalitatív kémiai analízis lehetséges. A három legfontosabb Mössbauer-paraméter az izomereltolódás (δ), a kvadrupólus-felhasadás (Δ) és a mágneses felhasadás (B). Ezek a paraméterek függhetnek a hőmérséklettől, az adott vegyület/fázis esetleges szennyezőitől és a szemcsemérettől is. A kvadrupólus-felhasadás egy dublettet, a mágneses felhasadás egy

szextettet eredményez a ^{57}Fe-Mössbauer-spektrumban (Fysh & Clark 1982; Kuzmann et al. 1998).

1. Táblázat. Mössbauer-paraméterek hematit és a goethit esetén, ha tömbfázisról van szó

Mössbauer paraméter	Hematit		Goethit	
	300 K	80 K	300 K	80 K
δ (mm/s)	0,37	0,47	0,37	0,47
⊿ (mm/s)	-0,19	+0,41	-0,26	-0,26
B (T)	51,75	53,5	38	50

Amint látható, szobahőmérsékleten a mágneses tér esetén látható szignifikáns különbség a két fázis között, míg 80 K-en a kvadrupólus-felhasadás (egészen precízen ez ún. kvadrupólus-eltolódás) paraméter tér el jelentősen (1. táblázat). Ez utóbbi a hematitban észlelhető ún. Morin-átmenet miatt van. Sajnos a szobahőmérsékleti méréseket talajminták esetén nagyon zavarja a kis szemcseméret miatt fellépő szuperparamágneses spinrelaxáció, ami miatt a mágneses tér csökken, esetleg el is tűnik (Johnson & Glasby 1969; Kuzmann et al. 2000). (Minél kisebb a szemcse, annál inkább.) Emiatt célszerűbb alacsony hőmérsékleten mérni, ahol ez a hatás részben vagy teljes egészében kompenzálódik. A fázisanalízis további nehézsége, hogy esetleges szennyezők (Al, Mn, Si) csökkenthetik az észlelt mágneses tér értékét, valamint a mágneses átalakulási hőmérsékletet (Neel-hőmérséklet), továbbá hematit esetében eltűnhet a Morin-átmenet, ami hiányában a kvadrupólusfelhasadásban és a mágneses tér értékében megmaradó kis különbség lehet az analízis alapja (Fysh & Clark 1982; Vandenberghe et al. 1992; Kuzmann et al. 1998; Gracheva et al. 2021). Itt jegyzem meg, hogy az elvégzett analízisek minden esetében hiányzott a Morin-átalakulás, azaz a hematit mindig szennyezett volt, legvalószínűbb módon alumíniummal. A talajmintákról felvett spektrumok kiértékelése és értelmezése mindezen hatások figyelembevételével történt, jelezve a hematit/goethit arány meghatározásának korlátait is. A mérések 80 K-en Wissel Mössbauer-spektrométerrel lettek felvéve tartályos kriosztátban folyékony nitrogén hűtőközeggel. A szobahőmérsékleti mérések Ranger típusú Mössbauer spektrométerrel történtek. Mindkét esetben állandó gyorsulású üzemmódot használtunk, ±12 mm/s sebességintervallumban, 500 csatornában. A forrás mindkét esetben ^{57}Co(Rh), a mérésiidő-igény 24–48 óra volt. Az izomereltolódások minden esetben szobahőmérsékletű α-Fe-ra vonatkoznak.

3.2.7 Nehézásvány meghatározás

A kvantitatív vizsgálatokhoz a vörösagyagmintákból sósavval (10%) és ultrahangos kezeléssel a karbonátokat, oxálsavval pedig a vasas bekérgezéseket távolítottuk el. A reprezentatív szemcseméret-tartomány esetünkben 0,04–125 mm

közt volt. A nehézásvány leválasztást metilén jodid (CH_2I_2) nehézfolyadékkal (3,32 g mL^{-1}) végeztük. Majd mágneses szeparálást Frantz L-1 mágneses szeparátorral végeztük. Mennyiségi meghatározáshoz nagyjából 300 allotigén nehézásvány szemcsét vizsgáltunk meg mintánkként ráeső és áteső fényben Nikon Eclipse E600POL mikroszkópon. A méréseket Urs Klötzli közreműködésével végeztük a Bécsi Egyetemen.

3.2.8 Kvarc szemcsék szeparálása

Tisztán kvarc szemcséket szeparáltunk a vörösagyag mintákból, mert a kvarcszemcsék kellően informatívak az üledékszállítás módját illetően. A kvarc izolálása nátrium-piroszulfát – hidrofluoro-szilikátsavas olvasztásos módszerrel történt (Syers et al, 1968) a következő lépésekben.

- 2 g minta kezelése 30%-os H_2O_2, (10 ml/minta), 24 h – szervesanyag eltávolítása,
- 50 ml 6 N HCl a mintához, majd főzés 90–100°C/1 h a karbonát és vas-oxid eltávolítása céljából (Xiao et al. 1995; Sun et al. 2000),
- 10 g $Na_2S_2O_7$ 1 g mintával összekeverve, majd ennek olvasztása kerámia tégelyben (agyagásványok, csillámok és egyéb rétegszilikátok eltávolítása),
- az így kapott minta háromszori mosása 10% HCl-ben
- a minta forralása 0,5 N NaOH/2,5 min
- újabb mosás 10% HCl (háromszor), majd egyszer desztillált vízben,
- a földpátok és amorf SiO_2-maradványok eltávolítása céljából a mintát 20 ml 30%-os H_2SiF_6 savban áztattuk 3–6 napig szobahőmérsékleten és végén desztillált vízzel átmostuk.

Ez a szeparálási technika tiszta kvarcszemcséket biztosít anélkül, hogy sérülne a szemcse mérete, alakja és felszíni textúrája. Ezt a mintaelőkészítést a PTE SzKK Földtudományi Laborjában végeztük. A kvarcszemcséket SEM képalkotással vizsgáltuk.

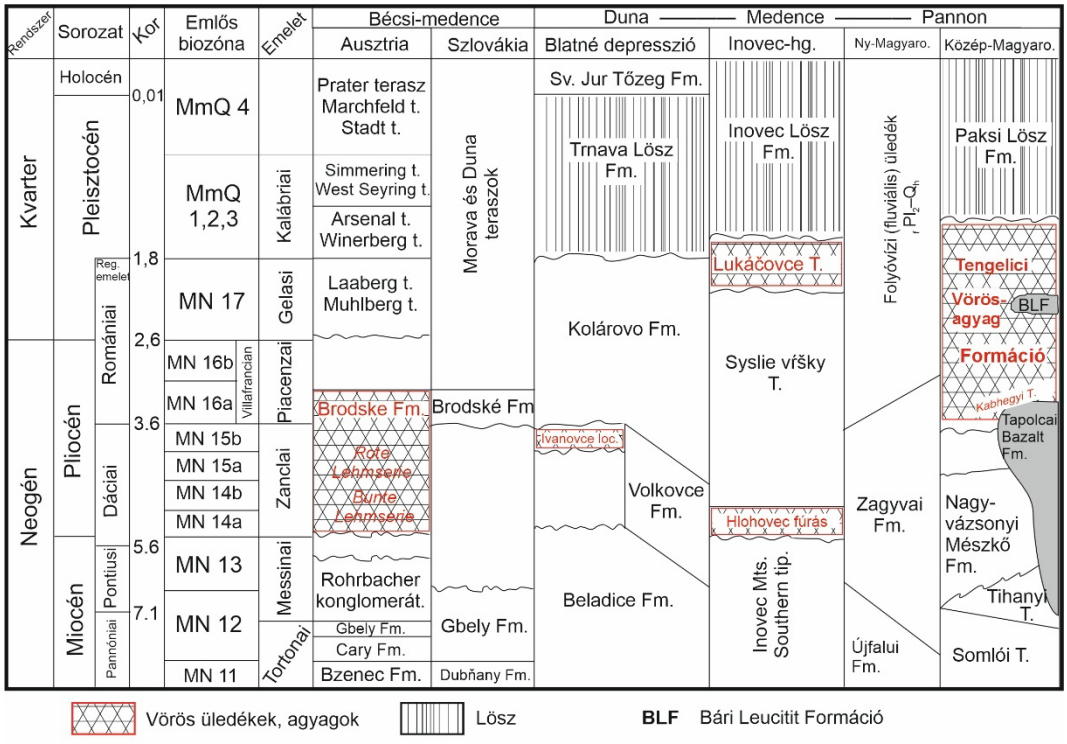
3.2.9 Pásztázó elektronmikroszkópos mérések (SEM)

Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópot (FEG-SEM) alkalmaztunk elemanalitikai detektorral (EDS) felszerelve az agyagásványok és vasborsók vizsgálata céljából. A méréseket a PTE Szentágothai Kutatóközpontjában és a FEI hollandiai központjában mértük. Az előbbi méréseket Jeol JSM-IT500HR (Jeol, Tokyo, Japan) az utóbbiakat pedig FEI Quanta FEG 650 (FEI, Hillsboro, OR, USA)

elektronmikroszkóppal végeztük 3.0–5.0–10.0 kV gyorsítófeszültség mellett 500–200,000× nagyítással. A nyers (aranybevonat nélkül) mintákat nagy és alacsony vákuumban egyaránt vizsgáltuk.

4 A VÖRÖSAGYAGOK KORA

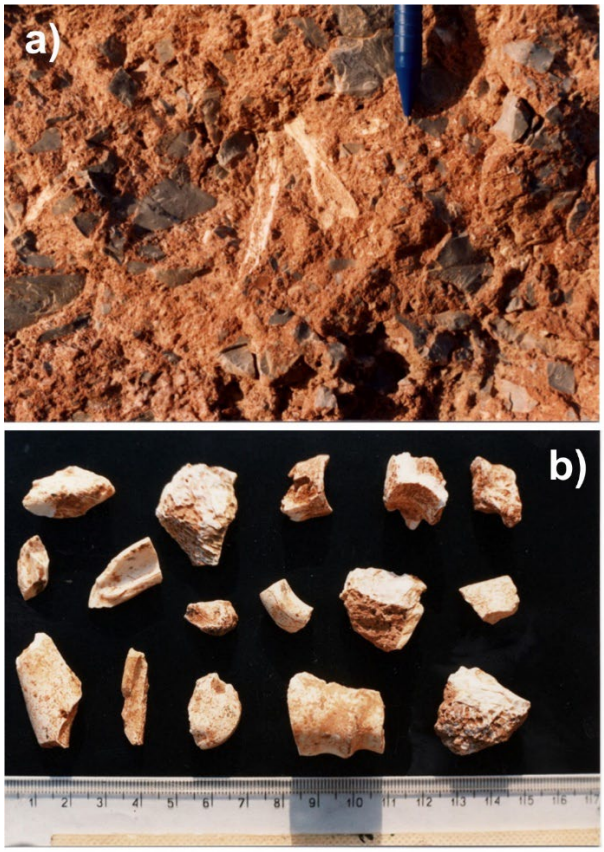
Közvetlenül a vörösagyagok korát a radiometrikus és paleomágneses mérésekkel pontosítani jelenleg – néhány kivételtől eltekintve – nincs lehetőség. Ebben a dolgozatban jobbára csak a Kárpát-medence vörösagyag üledékeinek a korára fókuszálok. Az utóbbi tíz évben új korhatározási módszereket fejlesztettek és finomítottak, így a vörösagyagban in-situ képződött geokémiai „üledékeket" már tudjuk numerikusan korolni, ami segíti ezen üledékek képződési idejének pontosítását. A vörösagyag legtöbbször a felső miocén, alsó pliocén (7,5–5,3 Ma) üledékekre települ. Ezen túlmenően pedig karsztos üregeket, esetleg barlangokat töltenek ki (Bronger et al. 1984; Sabol et al. 2008; Fejfar et al. 2012; Pazonyi et al. 2014, 2016; Szentesi et al. 2015). A litosztratigráfiai korreláció a környező országokkal az 5. ábrán látható.



4. ábra. A Kárpát-medence nyugati és középső részének plio-pleisztocén képződményeinek litosztratigráfiai táblázata (Kováč et al. 2006 alapján módosítva).

4.1 ŐSLÉNYTANI KORRELÁCIÓS LEHETŐSÉGEK (BIOSZTRATIGRÁFIA)

Kretzoi (1969), Fejfar & Heinrich (1986), Kordos (1992) és Fejfar et al. (1996) szerint a paleontológiai leletek áttételes illesztése alapján lehetőség nyílik – viszonylag jó megközelítéssel – a vörösagyagok korának meghatározására. A Csarnótánum faunafázis sztratotípusában a Csarnóta-2 lelőhelyen, a Cserhegyen (Villányi-hg.) lévő vörösagyagban talált típus-fauna az egyik ilyen lehetőség a korrelálásra. Ez a típus-fauna található meg pl. Beremenden a mészkőbánya É-i oldalán a hasadékba települt vörösagyagban (6. ábra). Kordos (1992) hasonlította össze az európai pliocén földikutyákat (*Micro spalax*), melyek vörösagyagokban találhatóak. Eredményei alapján a Csarnóta-1 vörösagyag lelőhely *Spalax*ai, *Prospalax*ai kb. 3–4 Ma korúak.



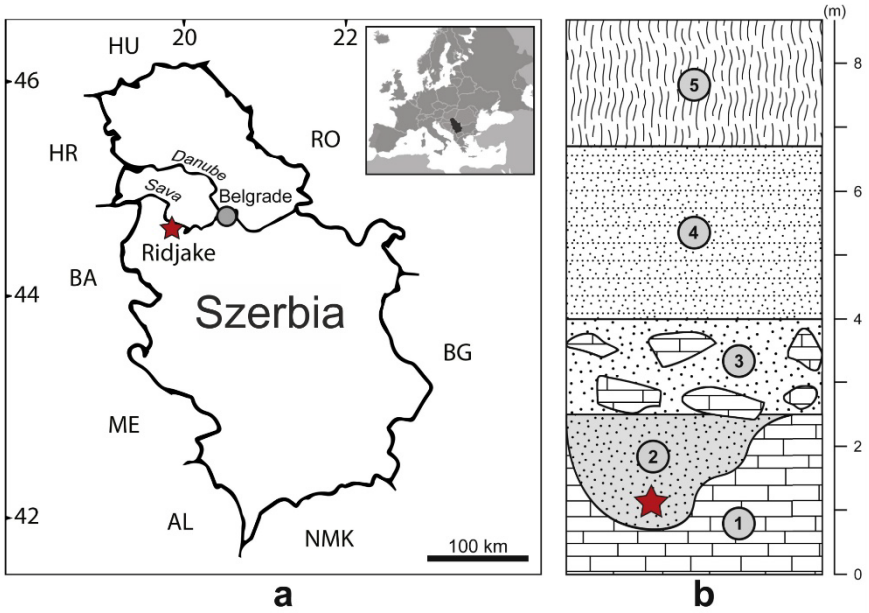
5. ábra. Repedéskitöltő faunás vörösagyag Beremendről. – a) vörösagyag csonttöredékekkel (©Varga G. felvétele); b) csonttöredékek: Muridae kisemlősök, Arvicolidae-elemek.

A Villányi-hegységben a hegylábi felszínen képződött karsztos repedések kitöltéseinek Csarnóta-szakaszbeli faunatársulásának analógiája alapján jól megítélhető az **idősebb vörösagyagok** kialakulási ideje (Jánossy 1979; Kordos 1992; Marsi & Koloszár 2004). A mérések alapján valószínűsíthető, hogy a Csarnóta-1 vörösagyag feltárás anyaga a Cserhegyről (**3,5 Ma**) és a beremendi Szőlő-hegyről (**3,3 Ma**) korú (Kordos 1991; Koloszár & Marsi 2001; Marsi & Koloszár 2004). A további beremendi lelőhelyek kora 3,2–2,7 millió év közt szór (Beremend 26: 3,2 Ma; Beremend 5: 3,1 Ma; Beremend 11: 3,0 Ma; Beremend 15: 2,7 Ma)(Pazonyi 2009).

A szlovák területek karsztos repedéskitöltő vörösagyagaiból (Bronger et al. 1984) is sok ősemlős fosszília kerül elő, mint például Ivanovce (Ivánháza) kőfejtőjéből kora és középső pliocén (MN 15b) fanunaegyüttesek (Fejfar et al. 2012, 2016). Ragadozókat tártak fel Sabol et al. (2008) a Včeláre 2 területén szintén karsztos repedésekből, amelyeket késő pliocén (MN 16b) korúnak határozták meg.

A Kárpát-medence legdélebbi területeiről (Riđake v. Ridjake, Szerbia) is találunk ősmaradvány lelőhelyet (vörösagyagos paleokarszt mélyedés, 7. ábra), melyekből először pliocén korú rágcsálókat írtak le (Marković 2008). Majd legutóbb erről a lelőhelyről fosszilis cerkófféléket (Cercopithecidae) azonosítottak és késő pliocén (MN16) korúnak értelmezték (Radović et al. 2019).

A **fiatalabb (pleisztocén) vörösagyagok**ból is jelentős faunaegyüttesek segítenek a korolásban. Az Osztramos lelőhelyek (Osztramos 7. és 3.) kora **2,3–2,0 Ma** (Pazonyi 2009). A süttői Cukor-kőfejtő repedéseit kitöltő vörösagyag *Mimomys* faunája pl. **2,0–1,8 Ma** (MN 17) korú (Pazonyi et al. 2014). A szlovákiai Kolon - Kolíňany (1-3) vörösagyag rétegek (Bronger et al. 1984) fosszíliáji **1,7 Ma** korúak (Pazonyi 2009). A Somssich-hegy 2. faunaegyüttese pedig MN 17-MQ1 (**2,0–0,5 Ma**) korúnak bizonyult (Pazonyi et al. 2018).



6. ábra. A szerbiai Ridjake feltárás. a) földrajzi elhelyezkedés; b) egyszerűsített litológia oszlop. 1: felső triász (ladini) mészkő; 2: faunás, vörösagyagos homok (pliocén); 3: mészkő törmelék homokos mátrixban (kvarter?); 4: vöröses, sárgás vékonyréteges homok (kvarter); 5: sötétbarna lösszel kevert deluvium mész konkréciókkal (kvarter). Ábra Stejić (2009) és Radović et al. (2019) után módosítva.

4.2 PALEOMÁGNESES MÉRÉSEK (MAGNETOSZTRATIGRÁFIA)

A kárpát-medencebeli dévaványai és a vésztői fúrások paleomágneses vizsgálata alapján, Rónai (1985) szerint az idősebb vörösagyagok a Gilbert paleomágneses kronhoz kapcsolódnak, **kb. 5,0–3,35 Ma** korúak. Az utóbbi évtizedben az Udvari–2A alapfúrás paleomágneses vizsgálata nyújtott lehetőséget a plio-pleisztocén vörösagyagok korának meghatározásához (Koloszár 2010; Koloszár & Marsi 2010; Sümegi et al. 2018). Az utóbbi, Sümegi et al. (2018) munkájában az idősebb vörösagyagok korát **>1,2 Ma** írják le. Koloszár és Marsi munkáiban pedig a magnetosztratigráfiai korreláció szerint kb. **2,1–2,0 millió** évvel ezelőtt kezdődött a posztpannóniai üledékképződés a vizsgált Udvari–2A fúrás szerint (Koloszár 2010; Koloszár & Marsi 2010). A fenti munkákban a lösz-paleotalaj sorozatok vörösagyag rétegeihez is kapunk koradatokat.

4.3 RADIOMETRIKUS KORMÉRÉSEK

4.3.1 K/Ar korok

Talán a legidősebb pliocén korú vörösagyag a Kárpát-medencében a Kabhegyi Vörösagyag Tagozat üledéke. Jellegzetes előfordulását ismerjük a Tálodi-erdő bazaltja (4,65±0,72 Ma) alatti helyzetben, továbbá a Királykő 3. (legfiatalabb) bazaltja (3,82±0,17 Ma) alól a Kpt-1. sz. mélyfúrás szelvényéből (Jámbor 1980; Balogh et al. 1986; Kereszturi et al. 2011). Mivel a Kab-hegy ismert legidősebb koradata 5,23 Ma, ennek megfelelően a vörösagyag képződése **kb. 5,2–3,9 millió év** közti intervallumban történhetett.

A vörösagyagok részben pleisztocénbe történő besorolását a Tengelic T–2 földtani alapfúrás feldolgozása, illetve egyes szakaszainak a Bári Leucitit Formációval való párhuzamosítása tette lehetővé (Halmai et al. 1982). A Tengelici Vörösagyag Formációban települő K-gazdag bentonit réteget párhuzamosították az ugyancsak K-gazdag, s ugyancsak egyértelműen a Tengelici Vörösagyag Formációba betelepülő Bári Leucitit (Halmai et al. 1982; Harangi et al. 1995), amelynek korát Balogh Kadosa K/Ar módszerrel **2,11±0,17 millió év**esnek határozta meg (Balogh et al. 1986). Ennek megfelelően a vörösagyagban lévő bentonit-réteg kora alapján elmondható, hogy a bentonit feküjében lévő vörösagyag 2 Ma-nál valamelyest idősebb, fedőjében pedig annál fiatalabb korú.

4.3.2 In situ kozmogén izotópos korok (betemetődési kor meghatározás)

A betemetődési kor meghatározása a radioaktív kozmogén izotópok bomlásán alapul. Vagyis, egykor a kozmikus sugárzásnak kitett helyzetű, de azóta betemetődött kőzetek és üledékek mintázhatók és a betemetődés (kozmikus sugárzástól való leárnyékolás) időpontja datálható olyan kozmogén izotóp-párok használatával, melyek felezési ideje eltérő (Ruszkiczay-Rüdiger 2004). Az első ismert kormérést Šujan et al. (2016) végezte **Szlovákia** északi részén található Rišňovce-medencében egy feltételezett kora pleisztocén rétegben a **Lukáčovce Tagozat** vörösagyagos üledékében (Šarinová & Maglay 2002). Itt, a Veľké Ripňany kőzetkibúváson a VeRip-2 minta $^{10}Be/^{9}Be$ kora **2,1±0,09 millió év**re tehető, ami összhangban áll a meglévő szűkös rétegtani információkkal (Šujan et al. 2016).

Pár évvel később Neuhuber et al. (2018, 2020) végeztek hasonló korméréseket vörösagyag mátrixú konglomerátumban, Ausztriában. A Hainburgi-rög (**Alsó-Ausztria**, Bad Deutsch Altenburg település mellett) barlangi üledékkitöltéseit vizsgálták és megállapították, hogy az agyagmátrix ásványai dominánsan kaolinit, illit és szmektit típusúak. További elemzéseik pedig rámutattak arra, hogy a vörösagyagok

pedogén eredetűek és a folyóvízi kaviccsal együtt mosódtak be a barlangba. A betemetődési kor meghatározást, kvarc kavicsok helyben keletkező kozmogén ^{10}Be és ^{26}Al koncentrációjának gyorsító tömegspektrométeres (AMS) mérésével végezték. Az izokron módszerrel számolt kor **3,8±0,4** illetve **4,3±0,2 Ma**, ami az üledéklerakódás korát jelenti (Neuhuber et al. 2018, 2020). Ez jó összhangban van a kora pliocén korú vörösagyag sorozattal (Rote Lehmserie; MN14a-14b) a Bécsi-medencében, ami együtt mosódhatott be a kvarckavicsokkal a barlangba.

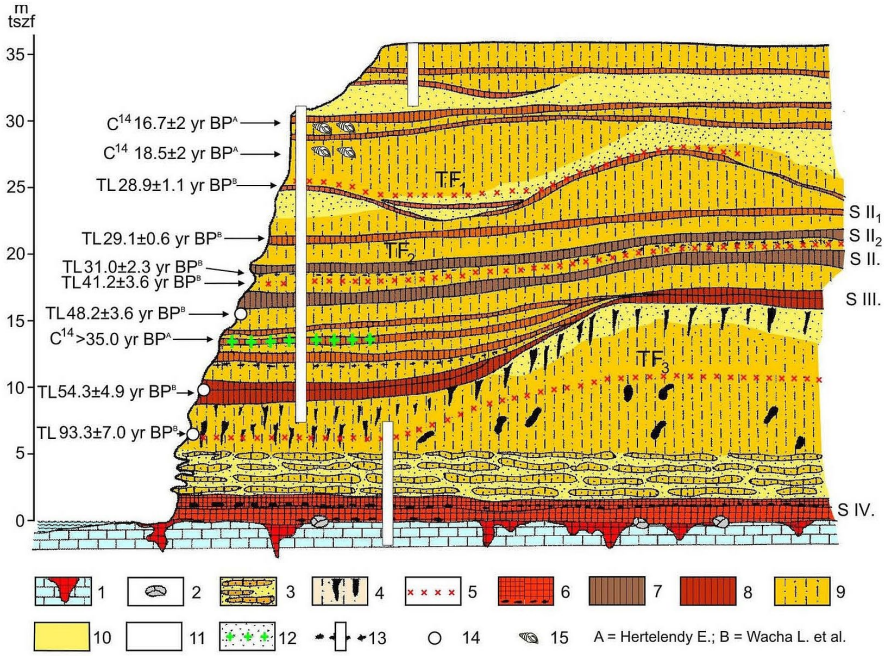
Hazai területekről hasonló betemetődési kormérések (^{26}Al/^{10}Be) készültek a Duna teraszokkal kapcsolatban, melynek során néhány vörösagyaggal kitöltött karsztos mélyedéshez köthető édesvízimészkővel cementált kavicsot is datáltak (Ruszkiczay-Rüdiger et al. 2018). Ezen mérések során a süttői édesvízi mészkövek teraszait is mérték azon a helyen, ahol jól ismert ősemlősök maradványait is megtalálták (Pazonyi et al. 2014; Ruszkiczay-Rüdiger et al. 2018). A **süttői** repedéskitöltő vörösagyagokhoz ennek megfelelően **2,32 ± 14 Ma** betemetődési kor rendelhető (Ruszkiczay-Rüdiger et al. 2018).

4.3.3 ESR korok

Az elektronspin-rezonanciás (ESR) korhatározási módszerrel dolgozták fel a Somssich-hegy 2. feltárás faunaegyüttesét, amit biosztratgráfiailag MN 17-MQ1 korúnak írtak le (Pazonyi et al. 2018). Az ESR mérések **2,0-0,5 Ma** éves adatokat szolgáltattak, aminek a középértéke **1,15±0,45 Ma** kort adott az itteni ősmaradványokra és a bezáró vörösagyagos üledékre (Pazonyi et al. 2018).

4.3.4 Lumineszcens és C-14 korok

Bognar et al. (2003) és Kis et al. (2018) meghatározták a **Susak-sziget** alsó, „idős" vörös paleotalj rétegének korát. A fenti munkák szerzői szerint a susaki legalsó vörösagyag (karsztos mélyedésben) akár **pliocén korú** is lehet, vagy esetleg idősebb pleisztocén (8. ábra).



7. ábra. Susaki feltárás földtani szelvénye (összeállította: Schweitzer F.) – 1 = mezozoos (rudista) mészkő, a karsztos mélyedésekben vörös agyaggal kitöltve; 2 = sarkos kavicsok; 3 = homokkő pad; 4 = lösz löszbabákkal; 5 = tefra horizontok (TF1, TF2, TF3); 6 = vöröses agyagrétegek $CaCO_3$-felhalmozódással; 7 = csernozjom paleotalajok; 8 = vörösesbarna erdei talaj; 9 = homokos lösz; 10 = homok; 11 = faszén-réteg (Kis et al. 2018 alapján).

Goran Durn kutatócsoportjával az Isztria-félsziget terra rossait és vörös paleotalajait komoly és részletes vizsgálat alá vetette, melynek fontos része volt a paleotalajok korolása is (Durn et al. 2018; Profe et al. 2018; Razum et al. 2023). Vizsgálatuk alapján a vörös paleotalajok (8. ábra, S IV. réteg; 9a ábra) OSL kora **200 ± 20 ka**, illetve **264 ± 24 ka**. Ezek a korok az OIS 7-6 közötti átmeneti időszakhoz kapcsolódnak.

8. ábra. A vizsgált talajprofilok fényképei. (a) Susak vörös paleotalaj (8. ábra, S IV. réteg), (b) Susak vörös litifikálódott paleotalaj (Razum et al. 2018 alapján)

5 LITOLÓGIA, FÁCIES

A téglavöröstől szürkéig változó színű vörösagyag és tarkaagyag rétegei jobbára eluviális képződmények, amelyek részben lejtőfolyamatokkal kis mértékben áthalmozódtak. Elterjedésük a dombsági területekre jellemző. Fedőjükben általában lösz-plaotalaj sorozat települ, ezért felszíni megjelenésük ritka. Általában a „vörösagyagok" anyagukat tekintve a vizsgált feltárásokban agyag, kőzetlisztes agyag, kavicsos agyag, törmelékes agyag, tarkaagyag, meszes tarkaagyag, vörösagyag, meszes vörösagyag, agyagos kőzetliszt, meszes agyagos kőzetliszt, törmelékes kőzetliszt, agyagos törmelékes kőzetliszt, mészkonkréciós agyag üledékként fordulnak elő.

Ebben a fejezetben a különböző megjelenésű és genetikájú vörösagyagokat jellemzem litológiai, üledékföldtani aspektusból a képződésének a jobb megértése céljából. A szemcseeloszlási vizsgálatok fontos szerepet játszanak a vörösagyagok genetikai értelmezése szempontjából. A szemcseméret az üledékföldtani környezet érzékeny indikátora.

5.1 MÁLLÁSI KÉREG TÍPUSÚ VÖRÖSAGYAG (IN SITU)

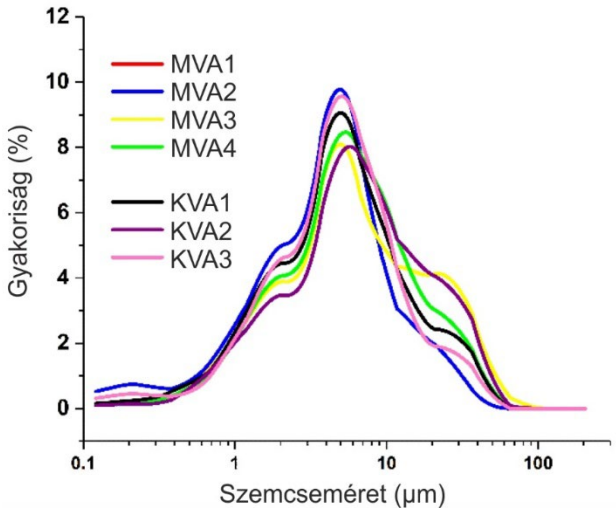
A „Kabhegyi Vörösagyag Tagozatba" (Tapolcai Bazalt Fm. Kabhegyi Tagozat) sorolta Jámbor (1980) a Nagyvázsonyi Mészkő és a bazalt között települő, kb. 1 méter vastag, vörös és sárgásbarna tarka, bentonitosan állott bazalttufát a Tálodi-erdőben. Ezt a vörösagyagot a K-56. sz. fúrásban 18 m vastagságban harántolták a lösz és az eocén mészkő között (Jámbor 1980). Ehhez hasonló, vörösbarna, sárgásbarna tarka, bentonitos málladék 1–2 méter vastag rétegei figyelhetők meg a Halom-hegy déli lejtőjén (Budai & Csillag 1998). Ugyancsak vörös színű agyagos málladékot jelölt Vörös (1966), valamint Csima & Mészáros (1976) a Kab-hegy délkeleti tövében, a bazaltrétegek közvetlen fedőjében. A montmorillonitos málladék vörösbarna, sárgásbarna tarka színe felszíni állásra utal. A vörösagyag jobbára fireclay típusú agyagásványból ($kaolinit_d$) és goethitből áll.

Hasonló, állási kéreg a Mórágyi Grániton települő, annak állási termékéből keletkezett, kisebb-részt más prekainozoos és miocén képződményeket fedő, döntően eluviális eredetű, vörös paleotalajból, vörösagyagból és tarkaagyagból álló összletet a „Fenyvestetői Vörösagyag Formáció" (Tengelici Va. Fm.) (10. ábra; Balla et al. 2009). A kőzetanyaga a területen uralkodó terresztrikus állás eredményeként a Mórágyi Gránit és az Ófalui Formációcsoport állási kérgén, valamint az alsó miocén, kárpáti és felső miocén, pannóniai üledékeken kialakult vörös paleotalaj, vörösagyag és tarkaagyag.

5.1.1 Granulometriai jellemzők

Az ilyen mállási kéreg típusú üledékek eloszlásgörbéje egy móduszú, normál eloszlást mutat (11. ábra), ami érthető is, mivel csak egy folyamat (kémiai mállás) hatott a kialakulására. Esetünkben vörös aleuritos-agyag mintákat mértünk a Mórágyi-rög mállási frontján és a Kabhegyi Vörösagyagokból a bazalt mállási frontján.

9. ábra. „Fenyvestetői Formáció" települése a Mórágyi Gránit felszínére (a Cserdűlői-völgy jobb oldalán a földút bevágása, 1015. sz. feltárás), fotó: © Koloszár László.



10. ábra. A Kabhegyi Vörösagyag (KVA) és Mórágyi-rög vörösagyag (MVA) mintáinak a szemcseeloszlás görbéi.

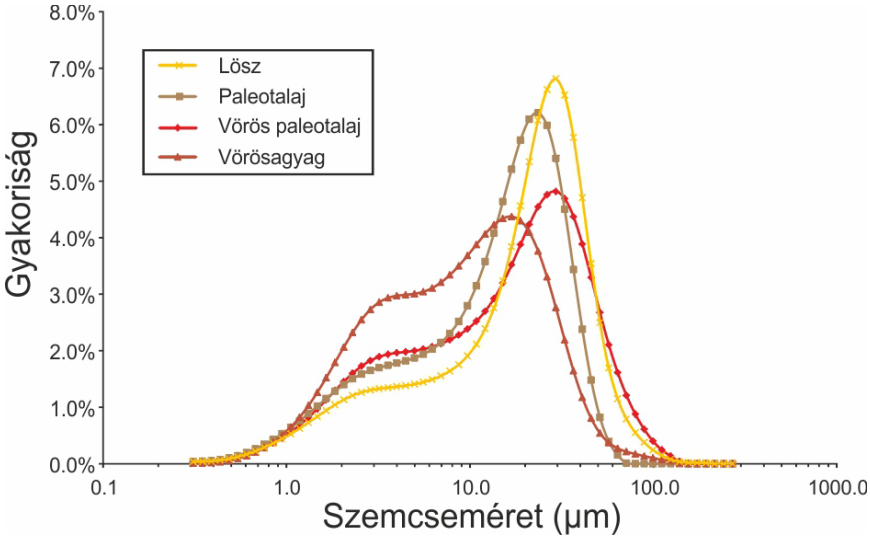
5.2 VÖRÖS PALEOTALAJ

A paleotalajok kialakulása egyaránt végbemehetett az alapkőzet eluviális málladékán, annak áthalmozott anyagán (Balla et al. 2009), illetve a szél által szállított üledék (por) helyben történő talajképződéséből is (Kovács et al. 2013). A paleotalajok „eredeti településűnek" akkor tekinthetők, ha genetikai szintjeik felismerhetők, és a rétegsorban a keletkezési folyamatnak megfelelő sorrendben helyezkednek el (Retallack 2019). A vizsgált területeken jellemzően mészmentes, erősen agyagos, repedező szerkezetű, vöröses vagy lilásvörös színű, mediterrán típusú paleotalajok fordulnak elő, helyenként az altalajban jelentős mészfelhalmozódással. Előfordul, hogy paleotalaj-sorozatok is kialakultak, amelyek inkább a vastagabb rétegsorokra jellemzőek. A vörösagyag horizontokban több helyen megfigyelhető viszonylag vastag agyagbevonat, ami a pedogenezis során végbemenő intenzív agyagvándorlásra utal. Ez a folyamat Birkeland (1974) szerint egy ilyen porózus közegben csak akkor jöhet létre, ha kilúgozó oldat pH-értéke kicsivel alacsonyabb, mint 7, vagy 6,5–4 között van és a finom karbonát is kiürült. Más szavakkal az extenzív agyagvándorlás (agyag-illuviáció) csak akkor jelentkezik, ha a mésztelenedés már befejeződött. A kémiai vizsgálatok csekély mennyiségben karbonát jelenlétét is kimutatják, ami csak másodlagos kiválás során jön létre és kisebb karbonát konkréció és pszeudomicélium formájában mutatkozik. Az ilyen szintű mállás és talajformák kialakulása nedves és száraz időszakok váltakozásával, aránylag stabil felszínen és sűrű lágyszárú vegetáció mellett valósulhat meg. A harmadik szembetűnő jelenség a Fe–Mn-oxid hártya, ami az egész vörösagyag horizonton előfordul. Valószínű, hogy ezek az elemek kelátok (szerves fém komplexek) formájában vándorolnak a rétegben a kilúgzás során mérsékelt Eh feltételek mellett (Ross 1989). Ebből következik, hogy a jól fejlett Fe–Mn-oxid bevonat a gleyesedést, pszeudo-gleyesedést bizonyítja, amely csak vízzel túltelített pórusok esetén képződhet. Természetesen a vízzel telített környezet nem feltételez egyértelműen csapadékos viszonyokat. Guo et al. (1991) szerint a rubefikáció (vörösödés) inkább magas nyári hőmérsékletet és erős evapotranspirációt bizonyít, mint sok csapadékot.

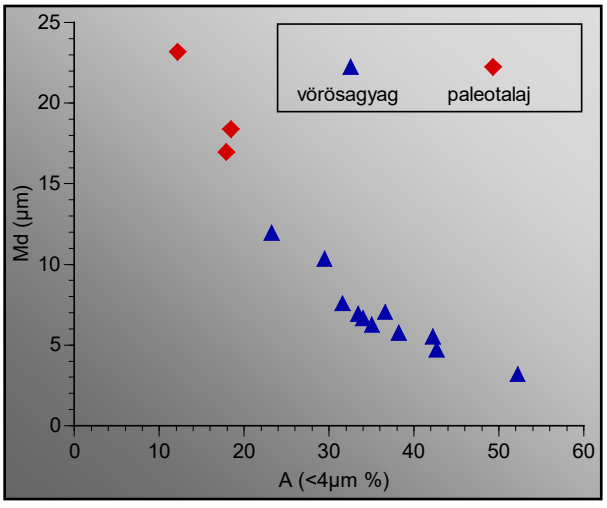
5.2.1 Szemcseméret

A legtöbb gyakorisági görbe bimodális karaktert mutat a paleotalajoknál, a kumulatív görbék is összetett üledéket jellemeznek (Kovács 2003, 2004; Kovács et al. 2011). A 63 μm-nél (4φ) nagyobb frakció a minták nagy részénél szinte elhanyagolható. A legtöbb mintánál a finomabb kőzetliszt (aleurit) és agyag frakció dominál. A durvább szemcsék is csak a közepes, vagy a durvább aleurit osztályt érik el, egyeses esetekben esetleg előfordul kis mennyiségben finom homok is. A vörös paleotalajok, lösz és lösz-

paleotalajok szemcseméret-eloszlási görbéje nagyon sokszor hasonlít a „valódi" vörösagyagok szemcseméret-eloszlási görbéjére (12. ábra). Ha további pontosítást akarunk alkalmazni, szükségünk van újabb módszerekre, mellyel kimutathatjuk az esetleges különbségeket az eolikus üledékeken belül. Ebből a szempontból csak a paleotalajok és a vörösagyagok elkülönítése a fontos. Erre alkalmas az A–Md összehasonlítás módszere. A vizsgálat a 4 µm-nél kisebb frakció %-os arányát (A) veti össze a minták medián átmérőjével (Md). A diagramon (13. ábra) jól látszik, hogy a paleotalajok elkülönülnek a vörösagyagoktól. A paleotalajok mikrotextúrája szintén jó bélyeg, amely segítségével elkülöníthetőek az előzőekben említett típusoktól. A pedogén mikroszöveti bélyegeket (16c,e. ábra) legkönnyebben a „vékonycsiszolat talaj-mikromorfológia" mikroszkópi módszerrel tudjuk megvalósítani.



11. ábra. A különböző vörösagyagok és lösz-paleotalaj sorozatok szemcseeloszlás görbéi (átlag értékek).



12. ábra. A-Md összehasonlító diagram vörösagyagokról és paleotalajokról (átlag értékek).

5.3 TÍPUSOS VÖRÖSAGYAG

Schweitzer (1993) és Fekete & Stefanovits (2002) definíciója szerint a „valódi" típusos vörösagyagok közvetlenül a pannon rétegekre települnek, sötétvörös, igen plasztikus agyagrétegek, amelyek ásványi összetételére a „degradált kaolinit" (Bidló G. elnevezése), vagy a jelentős amorf anyagot tartalmazó „kaolinit-halloysit" (Szöőr Gy. elnevezése) a jellemző. Ezek a vörösagyagok karbonátot nem, vagy 5%-nál kevesebb mennyiségben tartalmaznak. Én a „valódi" vörösagyagokat az idősebb (pre-kvarter), kínai, eolikus genetikájú vörösagyagok közép-európai megfelelőinek tartom. Ezért a fent olvasható definíciót annyiban pontosítanám, hogy pleisztocén kornál idősebb, dominánsan agyag szemcseméretű, főleg kaolinit-tartalmú, pedogén bélyegekkel nem rendelkező, eolikus genetikájú, agyag.

5.3.1 Eolikus genetika I. – Parametrikus függvényillesztés

A vörösagyagok alacsonyabb ferdeséggel elkülönülnek a lösztől, vöröses agyagoktól, paleotalajoktól (12. ábra). Nehézséget okoz, hogy a paleotalajok és vörösagyagok szemcsemérete sokszor teljesen egyforma eloszlást mutatnak, ezért elkülönítésük nehezebb lehet, mivel genetikailag sokszor megegyeznek. A 2 μm-nál (9φ) kisebb szemcsék nagy részben mállástermékek, illetve hosszú szállítást szenvedett poranyagból állnak. A 2–50 μm közti tartomány szemcséi alapján, tipikus eolikus eredetű aleurit (Lu et al. 2001). Az 5φ-nél durvább szemcseméret valószínűleg porviharokból származik. Az 5–9φ közti finom és közepes aleurit frakció az általános szélmozgás terméke. A szél-szállította genetikát egyéb módszerekkel is lehet bizonyítani. Ezek a módszerek statisztikai megközelítések lehetnek, mint pl. az üledék szemcseméret eloszlás átlaga, medián, módusz, ferdeség, csúcsosság értékei stb. melyeket a PhD értekezésemben már bemutattam (Kovács 2004). Ezeken túlmenően ma már jóval pontosabb, biztosabb statisztikai kiértékelések lehetnek az üledékszállítás „ujjlenyomatát" illetően. Ilyen módszerek a parametrikus függvényillesztés, szélső tag modellezés és klaszteranalízis. Ezek közül itt a „valódi" vörösagyagok eolikus eredetét alátámasztó parametrikus függvényillesztés módszerét mutatom be.

A lézerdiffrakciós mérés során kapott többmóduszú szemcseeloszlás görbét (GSD) parametrikus függvényillesztéssel (1) feldaraboltuk (Kovács et al. 2020a). Ennek megfelelően az összetett eloszlást szétválasztottuk három egymóduszú Weibull függvényre és így a mért szemcseeloszlás a Weibull függvényeknek megfelelően három üledékpopulációra osztható fel.

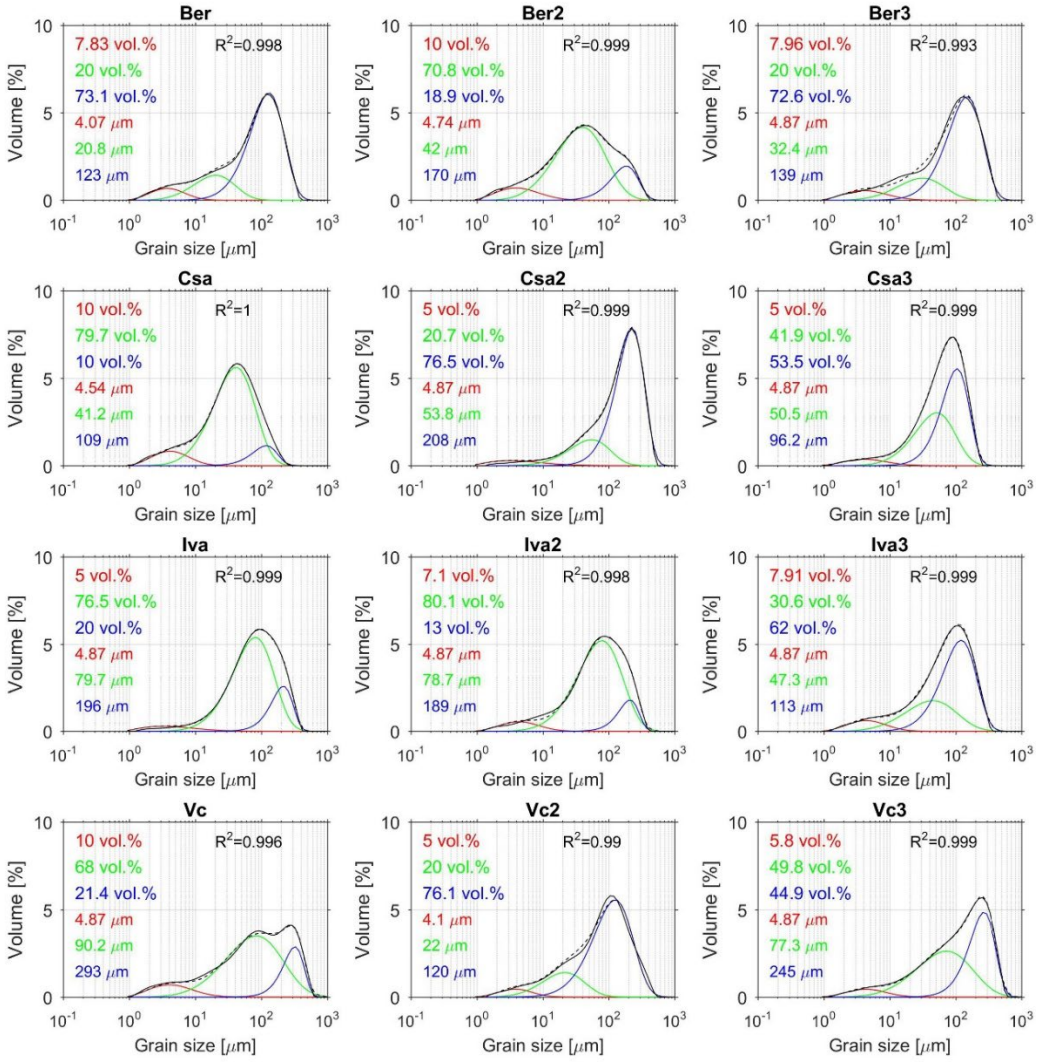
$$GSD = \sum_{i=1}^{3} W_i = c_i \times \left(\frac{\alpha_i}{\beta_i^{\alpha_i}} \right) \times x^{\alpha_i - 1} \times e^{-\left(\frac{x}{\beta_i}\right)^{\alpha_i}} \quad (1)$$

Ahol, az üledékpopulációk Weibull-eloszlásának a mért adatokra történő legpontosabb illeszkedése az eloszlásfüggvények alak- (α_i), hely- (β_i) és súly- (c_i) paramétereinek egy legkisebb négyzetek módszerén alapuló iteratív numerikus eljárással kerültek meghatározásra.

A minták meglehetősen diverz szemcseeloszlást mutatnak, közepes és durva aleurit frakciók dominanciájával enyhén a finom homok felé eltolódva, mindez határozott agyag és finom aleurit megjelenése mellett. A függvényillesztés kivételesen magas korrelációs együtthatókat (r^2>0,99) eredményezett, jelezve a parametrikus eloszlásfüggvény megfelelő illesztését a komplex szemcseeloszlás görbékre (14. ábra). Az illesztett egymóduszú eloszlásfüggvények lefedik a műszer által mért teljes szemcseméret spektrumot.

A W1 populációk modális szemcseméretе viszonylag állandó ~4,5–5 μm körül, míg a W2 (közepes és durva aleurit méretű frakciók) és W3 (finom homok dominanciájú frakciók) populációk méret maximumai jóval nagyobb szórást mutatnak ~20 és 90 μm, vagy akár ~95 and 300 μm tartományban egyaránt. Minden esetben W2 vagy W3 populációk térfogataránya a legmagasabb.

A látható szemcseeloszlás adatok és az üledék szubpopulációk értékei azt mutatják, hogy az üledék akkumulációja dinamikus környezetben zajlott. Habár, ha eltávolítjuk a W3 populációt és csak a W1 és W2 csoportokra koncentrálunk, akkor a szemcseeloszlás görbéknek egységes alakja lesz, pozitív ferdeséggel, egymódusszal (esetleg gyengén fejlett bimodalitás) leptokurtikus csúcsossággal és domináns közepes és durva aleurit szubpopulációkkal. Mindezen fizikai parméterek megegyeznek az eolikus eredetű üledékekével/kőzetekével, mint például a lösz, azt feltételezve, hogy az üledék genetikailag egy eolikus por keverékéből ülepedett ki (Durn et al. 1999, 2018; Sun et al. 2002, 2004; Durn 2003; Vandenberghe 2013; Varga et al. 2019).

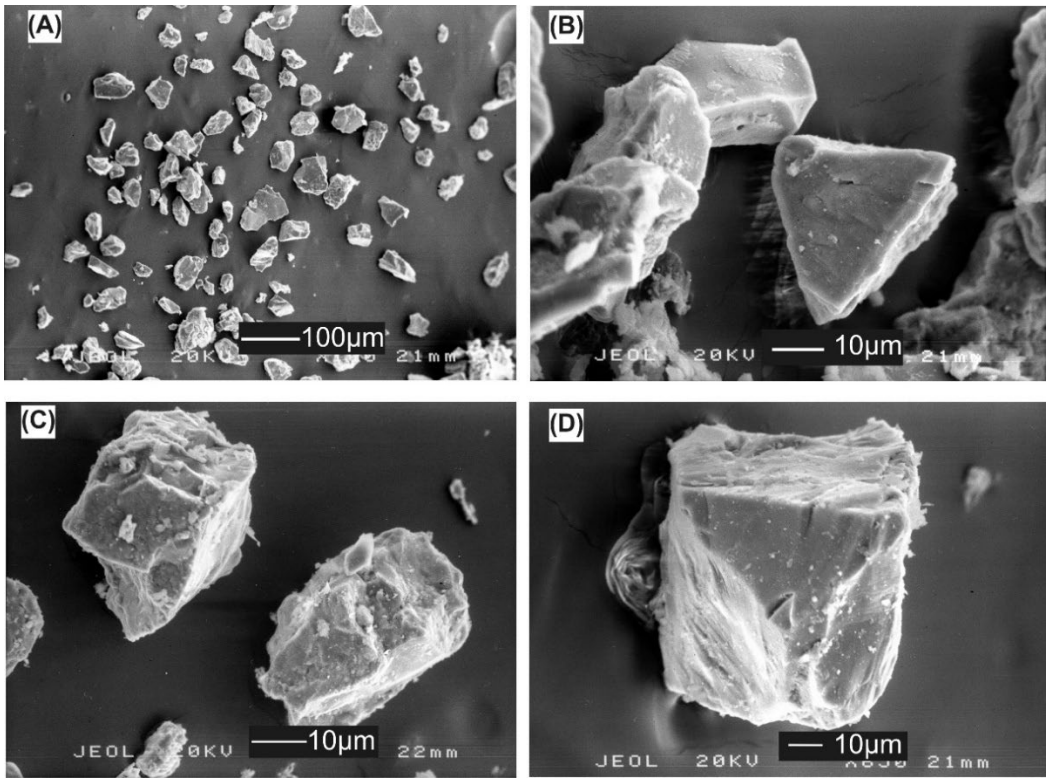


13. ábra. A mért szemcseméreteloszlás parametrikus függvényillesztési eredményei (alállomány térfogat mennyiségei és modális szemcseméretei is láthatók). Három reprezantatív minta négy feltárásból, Ber – Beremend; Csa – Csarnóta; Iva – Ivanovce; Vc – Včeláre.

5.3.2 Eolikus genetika II. – Kvarcszemcse-morfológia

SEM vizsgálatokat végeztünk a vörösagyagokból (Beremend, Kakasd) szeparált kvarcszemcséken. Ez alapján elmondható, hogy a szemcsék nagyrészének a mérete <100 μm, dominánsan 10 és 40 μm közti tartomány, a >60 μm szemcsék aránya nagyon kicsi. A kvarcszemcsék alakja szögletes, szabálytalan (15a. ábra) és nagyrészük éles peremekkel és töréses, lépcsős felületekkel jellemezhető (15b,c. ábra), továbbá kagylós-töréses felszínek is megjelennek (15d. ábra). Ez a szemcse-morfológia hasonló a pliocén-kvarter eolikus üledékszemcsékre (Liu 1985; Lu et al. 2001; Vandenberghe et

al. 2004; Kovács et al. 2011) sőt ez kifejezetten a szélszállította porüledékek jellemző kvarcmorfológiája (Pye & Sperling 1983; Pye 1995; Wright 2001). A szögletes kvarcszemcsék a mechanikai ütközések, fizikai sómállás és sivatagi fagyhatás következményei arid területeken (Wright 2001, 2007; Smith et al. 2002). Pye & Sperling (1983) szerint a szél által szuszpenzióban szállított porszemcsék szögletes alakja nem változik és ez a szögletes szemcsemorfológia csakis az eolikus porszemcsékre jellemző.

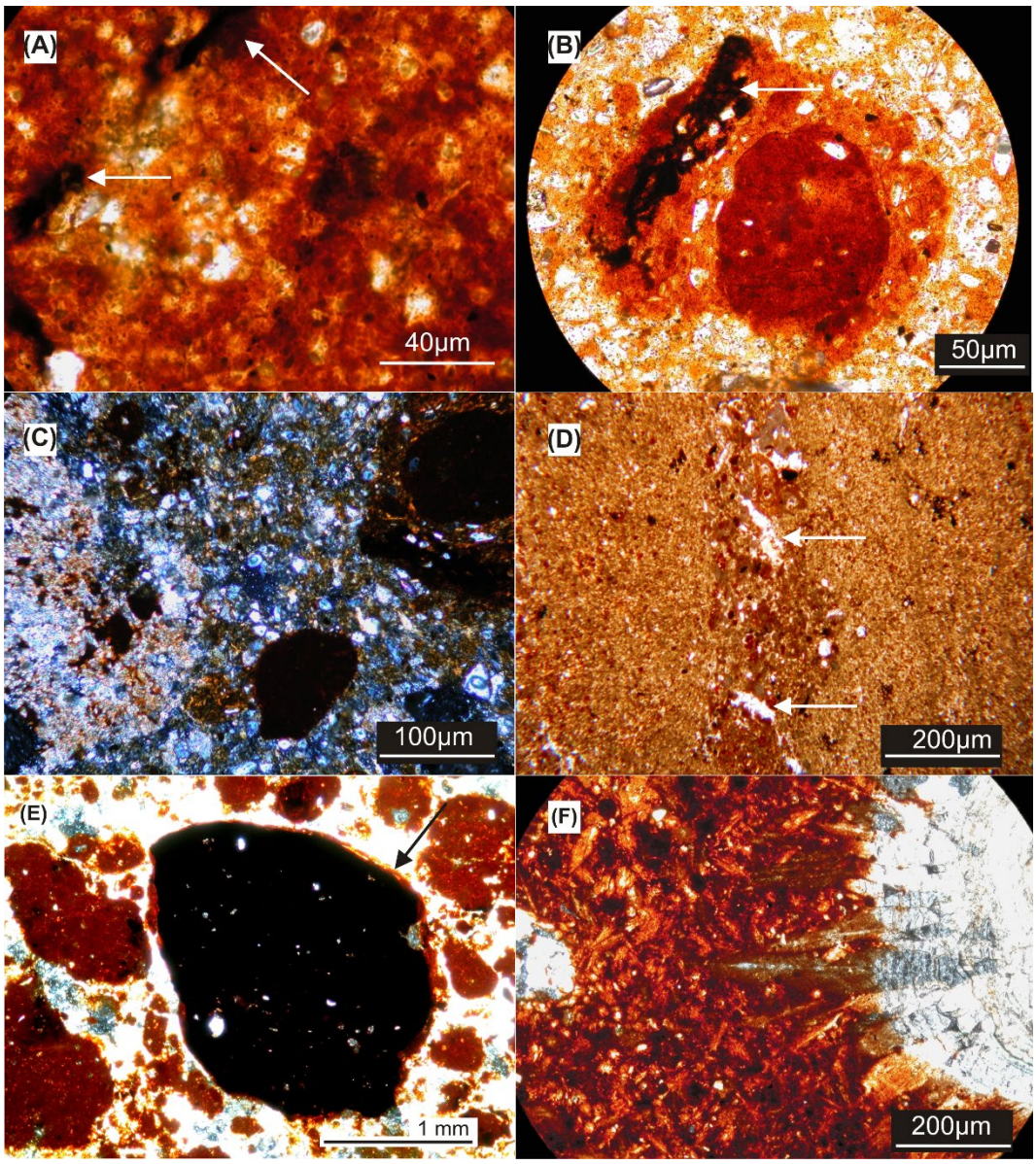


14. ábra. SEM mikrofelvételek a <60 µm kvarcszemcsékről.

5.4 TARKAAGYAG

A tarkaagyagok is kapcsolódnak a vörösagyagokhoz, például a Tengelici Vörösagyag Fm. és a „Fenyvestetői Va. Fm." egy-egy részét képezik. Ezek az agyagok különböző fekükőzetek száraztérszíni fizikai és kémiai mállása és lassú lejtőfolyamatok által történő áthalmozása eredményeként keletkezhettek (Balla et al. 2009). Színük többnyire vörösesbarna, csokoládébarna néhol egész fakó mogyoróbarna. Erősen kilúgozottak, rétegzetlenek, anyaguk dominánsan agyag, melybe mészcsomók, mészgumók keverednek. Általában fekete mangán- és fehér mészfoltosak, és nagyobb mészcsomókat is tartalmaznak. Ezek 1-2 cm-esek és többnyire erősen mállottak, szórt elhelyezkedésűek, elmosódó körvonalúak. Ezen kívül 1-2 mm-es mangán-dioxid-

gömbszemcsék is találhatók bennük, szintén szórt elhelyezkedésben (16e. ábra). A kőzet jól kötött, nagy montmorillonit-tartalmának köszönhetően erősen duzzadó.



15. ábra. Vékonycsiszolati képek a különböző vörösagyagok mikromorfológiájáról. (A) Fekete-barna Fe-Mn foltok (1N) Kakasd; (B) talaj fragmentumok vörösagyagban (nyíl: szervesanyag; 1N) Feked; (C) szögletes, durva, vasdús szemcsék vörösagyagban (+N) Scorila; (D) mikrites karbonát (1N) Atkár; (E) vas-agyagos bekérgezés Fe-Mn pizoidok körül (lásd nyíl) és agyag aggregátumok pedogén karbonát mátrixban (1N) Beremend-26; (F) vörösagyag borsókővel karsztos repedésből (1N) Beremend-19. A beremendi feltárás-számozásokat lásd Mellékletben.

5.5 „BABÉRCES" VÖRÖSAGYAG

„Hátra van még, hogy arról a felületi képződményről szóljak röviden, mely körülbelül 300 m. abszolút magasságig különösen a halom vidéket mindenütt elborítja. Ez friss állapotban barna veres, ritkábban szürke, igen kemény agyagföld, mely feltárásaiban rozsdasárga vagy barna színűvé változik el. A szürke agyag foltossá változik és legfelül a löszhöz lesz hasonló. Az agyag minden változata tartalmaz limonites gömböcskéket: koncretiókat; ezek a sötét barnaveres agyagban aprók és gyéren vannak, följebb az elváltozott agyagban számban és nagyságban is gyarapodnak és a löszkülsejü agyag felületi vízmosásaiban már marokkal gyűjthetők. A gömbök középponthéjasak, átmérőjük 0.003—0.010 m. közt változik. A felhozott körülmény, miszerint gömböcskék, melyek a babércz (Bohnerz) nevet megérdemlik, fölfelé az elváltozó, de nagy vastartalmú agyagban[1]) növekednek és szaporodnak, azt a benyomást tette reám, mintha ez a babércz a helyszínén és utólag képződnék…" (Lóczy 1882).

Ez a leírás — és főleg az utolsó sor — foglalkoztatott a legjobban az elmúlt közel tíz évben. Az agyagban képződött babércek sok információval szolgálnak a paleokörnyezetre, az agyagos/aleuritos üledék genetikájára és nem utolsó sorban a goethitnek köszönhetően a képződésük korát is megkaphatjuk (U-Th)/He módszer segítségével (lásd 3.2.2 és 6.3.6 fejezetek).

Ezt az alfejezetet azért nem „olvasztottam be" az előző alfejezetekbe, a „mállási kéreg" és „vörös paleotalajok" részbe (noha azokhoz kapcsolódnak), mert rendkívül fontosnak tartom ezeket a „babérces" vörösagyagokat a Kárpát-medencei vörösagyagok képződésének értelmezésében és a plio-pleisztocén paleokörnyezeti rekonstrukcióhoz.

5.6 GEOKÉMIAI FÁCIESANALÍZIS (KEMOFÁCIES)

Földváriné Vogl M. (1965), hazánkban elsőnek hívta fel a figyelmet a rétegazonosítás geokémiai lehetőségeire. A geokémiai fáciesanalízis (kemofáciestan, kemosztratigráfia) tudományának segítségével lehetőség nyílik egy adott rétegtani egységen belül a kőzettestek genetikai tipizálására, viszonylagos tagolására, a képződmények elkülönítésére (event sztratigráfia) vagy párhuzamosítására (Szöőr 1992; Szöőr et al. 1993). Ez a vizsgálati módszer segít a jellegzetesen kövületmentes, vagy paleontológiai szempontból értékelhetetlen leletanyagot tartalmazó képződmények meghatározásában (Dill et al. 1997; Montero-Serrano et al. 2010; Montilla et al. 2013; Zhang et al. 2021; Peng & Larson 2022; Gabriel et al. 2025). Ilyen képződmény jobbára a vörösagyag is, melynek kemofáciestani vizsgálatát hazánkban először Szöőr Gyula (1993) végezte el. Ezt a módszert próbáltam szélesíteni újabb

korrelációs kapcsolatok megállapításával és egyes elempárok egymáshoz viszonyított arányával.

A kemofácies elemzés korlátai között szerepel a paleokörnyezet megkülönböztetésének bizonytalansága a korlátozott adatok alapján, a folyamatok kémiai összetétel-adatok alapján történő megkülönböztetésének nehézsége (mállás v. áthalmozás), a monoton agyag-rétegekben bekövetkező finom kémiai változások összefüggéseinek megértésének nehézségei, ami a lerakódási környezet bizonytalan értelmezéséhez vezet (Montero-Serrano et al. 2010; Yin et al. 2022; Gabriel et al. 2025). Esetünkben probléma lehet a folyamatok összekeveredése. A kémiai összetételi adatok önmagukban nem mindig képesek megkülönböztetni a különböző geológiai folyamatokat, mint például a kémiai, fizikai mállás, az áthalmozás vagy az üledékképződés, különösen kevés minta esetén, mivel ezek „ujjlenyomatai" átfedhetik egymást. Másik pedig az kémiai összetételbeli adatokkal kapcsolatos probléma lehet. Az elemek arányainak (összetételbeli adatok) elemzése félrevezető lehet; az abszolút változások nem mindig jelentősek, ami megnehezíti a folyamatok azonosítását (Montero-Serrano et al. 2010; Yin et al. 2022; Gabriel et al. 2025). Ennek ismeretében készítettem el a kémiai fácies analízist a vörösagyag üledékekre, ismerve a lehetőségek korlátait.

5.6.1 K-középpontú klaszteranalízis és főkomponens-elemzés (PDA)

A K-középpontú klaszterezés az egyik legnépszerűbb felügyelet nélküli gépi tanulási technika, amelyet széles körben alkalmaznak nagy adathalmazok geológiai osztályozásában (Hall 2018; Peng & Larson 2022). A munkámban a vörösagyagok kémiai adatainak python-alapú k-közép klaszterezését és főkomponens-elemzését (PDA) alkalmaztam a kémiai fáciesek osztályozására az egyes elemi adatok hasonlósága alapján, Seaborn: statisztikai adatok vizualizálása program segítségével (https://seaborn.pydata.org). A módszer leírását a Függelék rész tartalmazza.

A PDA kiértékelése után a k-közép algoritmust használtam, amelyet az első három főkomponens pontszámaira alkalmaztam, ami alapján a kiértékelés a mintákat három különböző kémiai fáciesre (C0, C1, C2) osztotta fel. Az egyes klaszterek jellemzőit az alábbi, 2. táblázat foglalja össze és a 16. ábra szemlélteti. A könyökmódszer alapján a mintákat 3 különböző kémiai fázisba (klaszterbe) csoportosíthatók, amelyek a vörös agyagrétegek geokémiai jellemzőit képviselik.

2. Táblázat. A kiértékel három kemofácies típus összefoglaló táblázata.

Kemofácies	Domináns geokémiai jellemzők	Paleokörnyezet
C0	Magas Al_2O_3, K_2O, TiO_2, Rb, Zr; Alacsony CaO, Sr	**Törmelék-gazdag fácies:** Magas terrigén agyag behordás, arid/humid környezet.
C1	Magas CaO, Sr; Alacsony detritális elem (Al_2O_3, K_2O)	**Karbonátok által befolyásolt fácies:** Karbonátképződés/megőrződés dominál.
C2	Magas Fe_2O_3, MnO, V; Közepes Si/Al	**Mállási/oxidatív fácies:** Erős oxidatív mállás és talajképződés meleg/nedves körülmények között.

Kemofácies 0 (C0): A detritális anyagokban gazdag fácies. A leggyakoribb fácies, amely valószínűleg a háttérben lévő „típusos" vörös agyag összetételét képviseli. Ezt a csoportot a PC1-en (PC1: főkomponens 1) mért nagyon magas pozitív terhelés határozza meg. Geokémiai ujjlenyomata a klasszikus terrigén, detritális elemek erős gazdagodása:

- Al_2O_3, K_2O, Rb: agyagásványok (pl. illit, kaolinit) és K-földpát jellemzi.
- TiO_2, Zr: olyan nehéz detritális ásványokkal társul, mint a cirkon és a rutil, amelyek rendkívül ellenállnak az időjárásnak és sziliciklasztos eredetre utalnak.
- Ez a csoport jelentősen elszegényedett CaO és Sr tekintetében, ami a karbonát anyagok szinte teljes hiányát jelzi.

Paleokörnyezeti értelmezés: A C0 a maximális terrigén bevitel időszakait jelenti. Ez olyan eredetre utal, ahol erős fizikai mállás és hatékony szállítási mechanizmusok működnek, valószínűleg szárazabb vagy szezonális éghajlati viszonyok között, ahol a kémiai mállás kevésbé intenzív. Az ellenálló nehéz ásványok (Zr, Ti) magas koncentrációja hosszabb szállítási távolságra vagy ezekben az ásványokban gazdag forráskőzetre utalnak.

Kemofácies 1 (C1): A karbonátok által befolyásolt fácies. Egy különálló csoport, amelyben potenciálisan magasabb koncentrációban fordulnak elő bizonyos nyomelemek vagy főbb oxidok (valószínűleg Al vagy Fe dúsult). Ezt a csoportot a PC1-en nagyon erős negatív terhelések határozzák meg. Jellegzetessége a karbonátokkal kapcsolatos geokémia egyértelmű dominanciája:

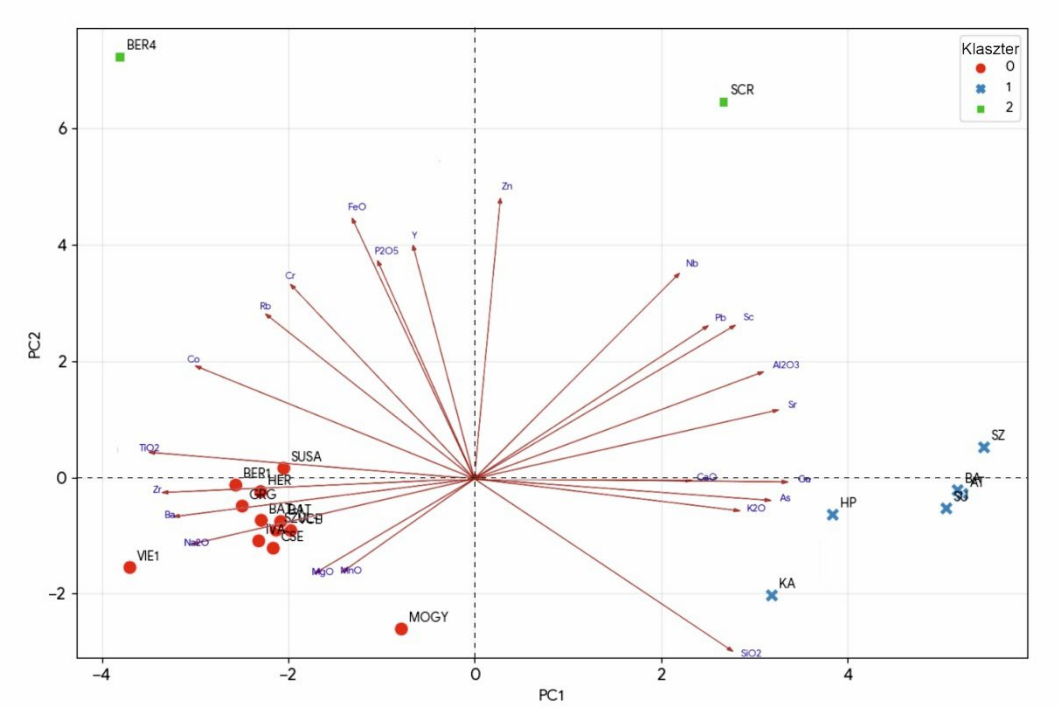
- CaO, Sr: A stroncium (Sr) könnyen helyettesíti a kalciumot (Ca) a karbonátrácsban, így a Ca/Sr arány megbízható mutatója a karbonátos anyagoknak, legyenek azok biogén vagy autigén eredetűek.
- Ez a csoport elszegényedett minden, a detritális frakcióval kapcsolatos elem tekintetében (Al, K, Ti, Rb, Zr).

Paleokörnyezeti értelmezés: A C1 olyan intervallumokat jelöl, ahol az üledékképződést a karbonát dominálta. Ennek oka lehet: 1. A karbonát megőrzését elősegítő környezeti feltételek (pl. talajvíz fluktuáció, magasabb pH). 2. A detritális sziliciklasztos bevitel jelentős csökkenése, ami lehetővé tette, hogy a karbonát jel dominálj on az üledékrekordban.

Kemofácies 2 (C2): Az oxidatív/mállási fácies. Geokémiai kiugró értékek vagy speciális vörösagyagok (pl. SCR - Scorila), amelyek bizonyos összetevők nagyon magas koncentrációját tartalmazzák, ami valószínűleg extrém időjárási hatásokra vagy más forrásanyagokra utal. Ezt a klasztert a PC2-n (főkomponens 2) mért magas pozitív terhelés határozza meg. Jellemzője, hogy az elemek meghatározott redox körülmények között mobilisak:

- Fe_2O_3, MnO: Ezek az elemek oxidáló körülmények között oldhatatlan oxidokat és hidroxidokat képeznek. Gazdagodásuk az oxidatív pedogenezis (talajképződés) és a ferromangán-gumók vagy -bevonatok kialakulásának klasszikus jele.
- A vanádium egy redoxérzékeny elem, amely oxidáló körülmények között gyakran dúsul.

Paleokörnyezeti értelmezés: A C2-t paleotalaj (fosszilis talaj) horizontként vagy olyan üledékként értelmezhetjük, amely kiterjedt utólagos málláson ment keresztül. Kialakulásához a következők szükségesek: 1. Stabil szárazföldi felületek alacsony üledékképződési sebességgel, amelyek időt biztosítanak a talajképződéshez. 2. Meleg és nedves éghajlati viszonyok, amelyek elősegítik az intenzív kémiai mállást, valamint a Fe és Mn mobilizálódását és újrakicsapódását. Ez a fácies a plio-pleisztocén éghajlati ciklusokon belüli interglaciális vagy hosszan tartó meleg, nedves időszakok kulcsfontosságú mutatója.



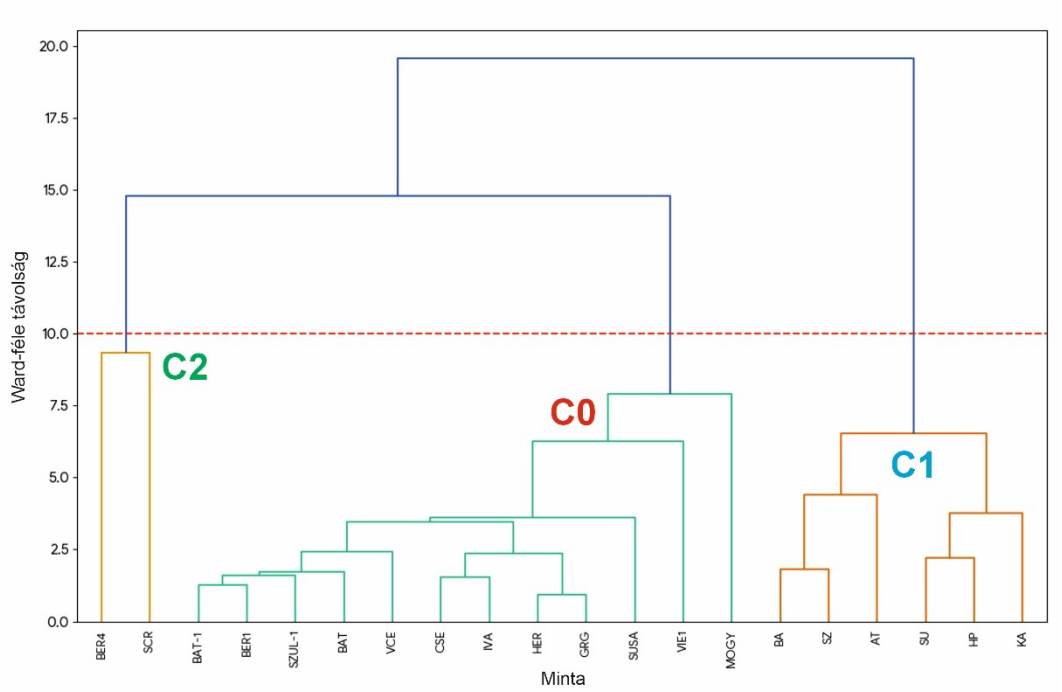
16. ábra. A PC0 és PC1 legfontosabb varianciáiból származó K-közép klaszterezés eredménye három különböző kémiai fácies klasztert jelez. A 23 elemi adat biplot-diagramja jellemzi az egyes klasztereket, amelyek a kemofácieseket képviselik. Ezek az elemek vektorát és azoknak a minták differenciálódására gyakorolt hatását mutatják. Mintakódok: lásd 17. ábra.

5.6.2 Hierarchikus klaszterelemzés

A jobb szemléltethetőség céljából hierachikus klaszterezést is készítettem (17. ábra). A dendrogramot Ward minimális variancia módszerével állítottam össze a standardizált geokémiai adatok (fő- és nyomelemek) alapján. Ez a módszer minimalizálja a klaszteren belüli teljes varianciát, így rendkívül hatékony a különböző geokémiai csoportok azonosításában.

Elsődleges felosztás: a dendrogram első fő felosztása a mintákat két nagy geokémiai tartományra osztja. Majd a kémiai fázisok csoportjai, egy távolságküszöbértéknél (a piros szaggatott vonal jelzi) a minták tovább osztódnak klaszterekre, amelyek megfelelnek a korábban azonosított kémiai fácieseknek (17. ábra). Az SCR-hez (Scorila) hasonló minták gyakran különálló kiugró értékekként vagy a kapcsolódás korai szakaszában különállóként jelennek meg, mivel összetételükben egyedülállóan gazdagok vasban és alumínium-oxidban. Az KA - Kakasd, S2, SZ és AT minták csoportosítása tükrözi az anyaguk és az időjárás hatásának története közötti hasonlóságokat. A csomópontok közötti függőleges távolság (Ward-távolság) a minták

vagy klaszterek közötti geokémiai eltérés mértékét jelenti. A rövidebb függőleges vonalak hasonlóbb „kémiai fázis” jellemzőket jelentenek.

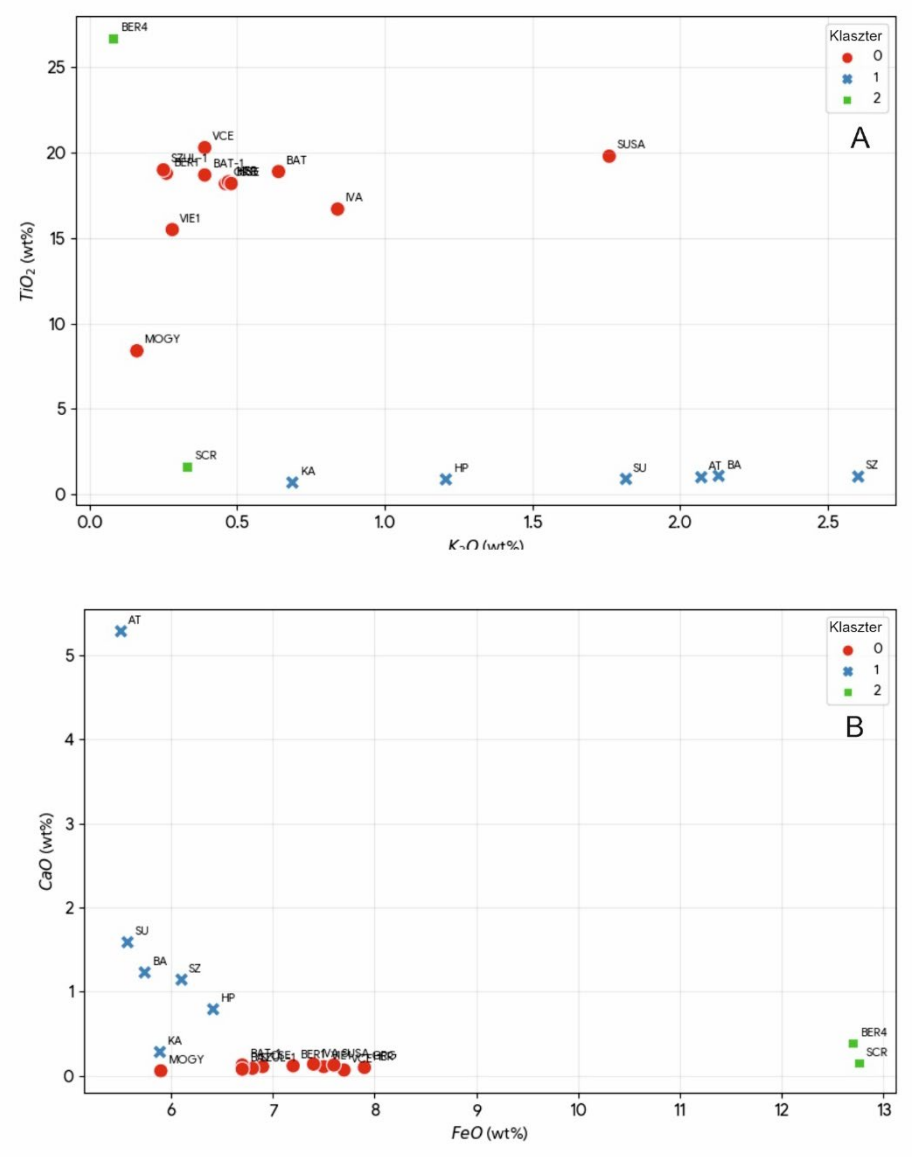


17. ábra. A vörösagyagok kemofácieseinek hierarchikus klaszter dendrogramja. BER1-4: Beremend; SCR: Scorila; BAT-1: Feked alsó homokos; SZUL-1: Szulimán; BAT: Feked agyag; VCE: Vcelare; CSE : Csarnóta; IVA: Ivanovce; HER: Hernals-Bécs; GRG; Grgeteg; SUSA: Susak terra rossa; VEI1: Bécs1; MOGY: Mogyoród; BA: Bátaszék; SZ: Szekszárd; AT: Atkár; SU: Susak alsó paleotalaj; HP: Hidaspetre; KA: Kakasd.

A geokémiai elemzés több tucatnyi proxy, egyedi és arányos elemérték (pl. Ti, Fe, Ti/K, Fe/Ca) segítségével részletesebb fáciesleírásokat tesz lehetővé, ezáltal javítva az agyag üledékek forrásuk és összetételük, valamint a környezeti feltételek (az időjárás intenzitása, redox) alapján történő leírásának és korrelálásának képességét.

A Ti/K szórásdiagram a titán (amely gyakran kapcsolódik nehéz ásványokhoz, mint az ilmenit vagy a rutil) és a kálium (amely elsősorban agyagásványokban, mint az illit vagy a K-földpátok található) közötti kapcsolatot szemlélteti. A Ti és K szórásdiagramja azt mutatja, hogy az adatok három csoportra oszthatók: az egyik csoportban több a Ti, a másodikban mindkét elem mennyisége hasonló, az utolsóban pedig mindkét elem mennyisége alacsonyabb (18. ábra). A klaszterek egyértelműen elkülönülnek egymástól. A 1. fácies (klaszter) általában magasabb TiO_2-tartalommal rendelkezik a K_2O-hoz képest, ami a nehéz ásványi anyagok arányos gazdagodására vagy egy fejlettebb mállási állapotra utal, ahol a K kimosódik. A bal felső sarokban elhelyezkedő minták (magas Ti, alacsony K) érettebb vagy intenzívebben mállott üledékeket jelölhetnek, míg a jobb alsó sarokban elhelyezkedő minták a K-tartalmú ásványok jobb megőrződését tükrözik.

Ca/Fe szórásdiagram a kalcium (a karbonát-tartalomra vagy bizonyos földpátokra utal) és a vas (a vörös agyagokban gyakori vas-oxidokra/hidroxidokra utal) közötti eltéréseket mutatja (18. ábra). Az SCR-hez (Scorila), vagy BER4-hez (Beremend) hasonló minták rendkívül gazdagok FeO-ban és minimális CaO-t tartalmaznak, ami egy különálló kémiai fáciesbe sorolja őket. A magasabb CaO-tartalmú minták (pl. S3, N2) valószínűleg magasabb karbonátfrakciókat tartalmaznak, amelyek gyakran hígítják a vas-oxid jeleit. Az inverz kapcsolat vagy a különálló csoportosítás segít azonosítani a „vörös" (vasban gazdag) és a „meszes" (kalciumban gazdag) üledékjellegeket a pliocén-pleisztocén sorozatban.



18. ábra. A szórásdiagramok, amelyek a Ti és K (A), valamint a Ca és Fe közötti különbségeket (B) mutatják be az üledékes fácies alapján. Mintakódok: lásd 17. ábra.

6 VASAS SZEMCSÉK (BABÉRCEK) ÉS KÉRGEK

6.1 A „BABÉRCEK”

A „babércek” (a német *Bohnerz*-ből), vasborsók v. limonitborsók és „limonitos gömböcskék” néven is szokták emlegetni ezeket az üledékekben, gömbhéjas megjelenésű, szinszediment, vasdús konkréciókat. Képződésük allochton üledékeben, mállási szelvényekben és talajokban jellemző a világ szinte minden részén (Brewer 1964; Adeleye 1973; Glassford & Semeniuk 1995; Szendrei 2000, 2001; Anand & Paine 2002; Sipos et al. 2009; Stoops et al. 2018; Molnár et al. 2025), de főleg a trópusi/szubtrópusi területeken. Megjelennek konszolidálatlan alluviális és kolluviális üledékeben (talajokban), cementált kérgekben (duricrust), vaskérgekben (ferricrete, lásd a következő fejezetben) és laterites mélymállási zónákban egyaránt (Bárdossy & Aleva 1990; Martini & Chesworth 1992; Lascelles 2016). Ezeknek a különböző, gömbölyded vasas szemcséknek sokféle kémiai összetevői ismeretesek. Elsődlegesen vas-szeszkvioxidból áll, emellett alumínium-, magnézium-oxid jellemzi még kevés agyagásvánnyal (főleg kaolinit), titánium-oxiddal, továbbá detritális szemcsékként kvarccal és egyéb mállásnak ellenálló ásvánnyal (Maciąg et al. 2019). Az ilyen vasas szemcsék a felszín alatt és a felszínen egyaránt képződhetnek mélymállású folyamatokhoz kapcsolódva.

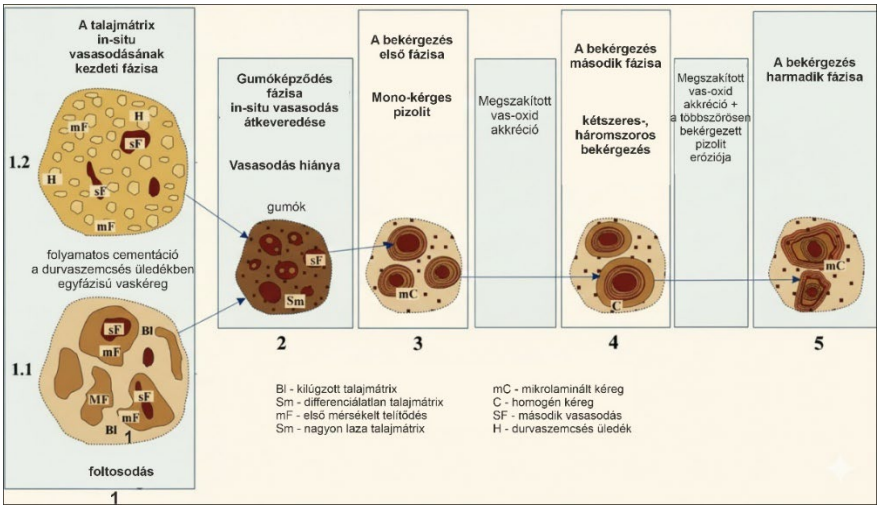
Sokféleképpen osztályozzák ezeket: genetikai alapon, méret szerint, szöveti bélyeg alapján stb. Anand et al. (1989), négy alaposztályba sorolta ezeket: homogén, litoreliktumos (reliktum kőzet-fragmentumokkal), pszeudomorf (főleg újonnan képződött ásványok + eredeti szövet) és koncentrikus (akkréciós, hagymahéj-szerkezetes) vasborsók. Ezek a típusok különböző további folyamatok során szerkezetileg változhatnak, ezért további jelzőkkel illethetjük őket, mint pl. kutános (cutane – filmszerű bekérgezés), összetett (kezdeti kis vasborsók egy nagyobbá cementálódása) és szinerézis (vízvesztéses gélöregedéses tömörödés miatt repedések, üregek) (Clarke & Chenoweth 1996). Méret szerint pedig beszélhetünk vas-ooidokról (0,25–2 mm), vas-pizoidokról (2–5 mm), vasgumókról (5–30 mm) és a 3 cm-nél nagyobb vas-konkréciókról (Anand et al. 1989; Bourman 1993; Clarke & Chenoweth 1996). Genetikailag köthetőek mállási szelvényhez, felszíni-, és vízalatti környezethez (Clarke & Chenoweth 1996). Alakjukat tekintve a gömbölyű/gömbölydedtől egészen a szögletes formákig megtalálhatók, színük pedig a vöröses barnától egészen a feketéig terjed. Színüket jobbára a domináns goethittől és hematittól, illetve ritkábban a Mn-ásványoktól kapják. A vasborsók jellemzők a trópusi/szubtrópusi üledékek, talajszelvények mállási zónájában, de előfordulnak a mérsékelt övben is, mint pl.

magyarországi hidromorf talajokban (Bourman 1993; Clarke & Chenoweth 1996; Schulz et al. 2010; Szendrei et al. 2012; Löhr et al. 2013; Lascelles 2016).

Taylor & Eggleton (2008) a következő egyszerű genetikai folyamatot írja le a babércek, illetve a vaskéreg képződéséről.

1. Foltos zóna (átmeneti szakasz): A felszín alatt, a mállott rétegben (laterites szelvényben) a víz átszivárog, és vas-, valamint alumínium-oxidokból álló, jellegzetes foltokat (mottles) hoz létre, gyakran csatornákkal tarkítva. Ebben a zónában a színek keveredése figyelhető meg (vörös, fehér, lila), az eredeti kőzet szerkezete pedig megsemmisült.
2. Pizolitképződés (Fejlett szakasz): Gócképződés (nukleáció): Vas- és alumínium-hidroxidok/oxidok (mint a goethit és a hematit) elkezdenek kiválni egy központi szemcse (mag) körül.
3. Akkréció (Réteges növekedés): További oxidrétegek rakódnak le koncentrikusan – a hagyma szerkezetéhez hasonlóan –, gömb alakú konkréciókat hozva létre.
4. Méretbeli változás: Az apró foltok (<10 mm) vagy gumók (10–30 mm) nagyobb pizolitokká növekednek (borsó méretű, >2 mm).
5. Keményedés: Ez a folyamat az anyagot ellenálló vaskéreggé vagy bauxitos kéreggé keményíti.

A trópusokon a felszíni rétegekben gyakori vasborsók egy magból és egy kéregből állnak (Delvigne 1998). A vasborsók kéregének nincs kapcsolata a maggal. Általában réteges vagy mikroréteges (19. ábra, 3. és 4. eset). Az agyagrészecskék általában a vasoxidokkal együtt rakódnak le. A kéreg gyakran két vagy több különböző színű rétegből áll, pl. vörös és sötétbarna, amelyek konkordánsak vagy diszkordánsak lehetnek egymással (19. ábra, 4. és 5. eset). A kéregképződés valószínűleg porózus felszíni rétegben történik, magas talajvízszint mellett, ahol a vasas csomók magként szolgálnak a kelátokban gazdag vízből történő vasoxidok bakteriális kicsapódásához (Emerson & Revsbech 1994), és az agyagrészecskék az oxidokban csapdázódnak (lásd még Stoops & Marcelino 2018). A vörös (hematit) és sötétbarna (goethit) rétegek váltakozása valószínűleg a meleg, nedves és hűvösebb, nedves időszakok közötti ingadozások eredménye (Berner 1969; Bondeulle & Muller 1988). A keresztrétegzések eróziós epizódokra utalnak, amelyek során a puha anyagok erodálódtak, míg a vasborsók áthalmozódnak vagy elszállítódnak (19. ábra, 5. eset). A vasas átitatódás végső fázisa cementálhatja a vasborsókat. Nagyon kevés radiometrikus kormeghatározás készült a vasas pizolitok kéregéről, de a növekedés valószínűleg lassú folyamat (pl. 0,01–0,02 mm/év; Bernal et al. 2006).



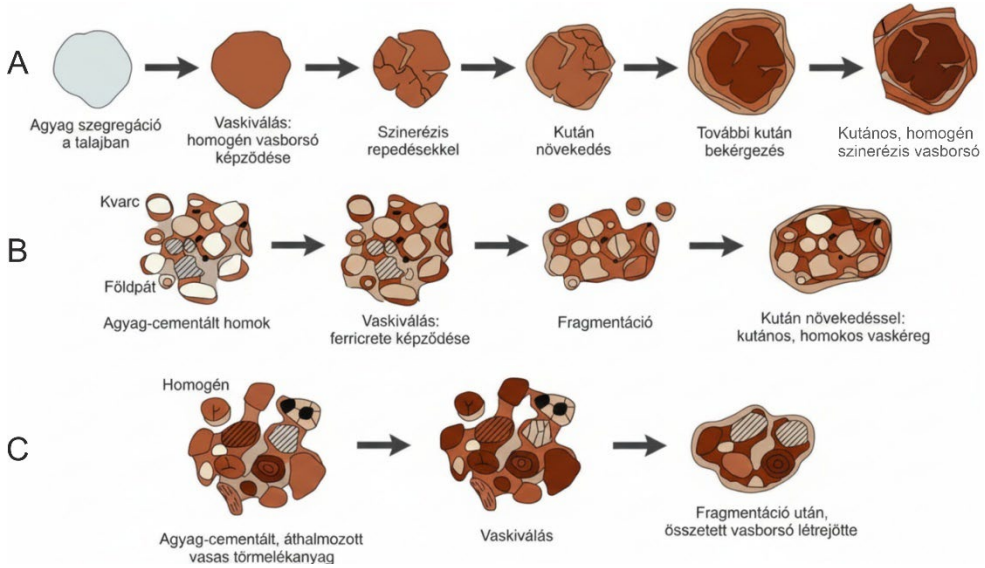
19. ábra. A vasgumó kialakulásának sematikus ábrázolása (Fedoroff et al. 2018 után módosítva).

6.2 VASKÉRGEK (FERRICRETE)

A vasborsóktól jobbára abban különbözik, hogy jellemzően inkább szabálytalan, szögletesebb alakú szemcséket alkot és nem a vörösagyagokban, hanem a vörösagyagok felszínén képződik. Ezek is jobbára a mélymállási folyamatokhoz köthetők, de nem csak agyagokon, talajokon, hanem például homoküledékeken is előfordulnak. A vaskéreg megjelenést és kapcsolatát a környezetével jól szemlélteti a 20. ábra. A laterites vaskérgek egy része tehát a mállási szelvény tetején (felszínen) képződik (McFarlane 1976; Boulangé 1984; Boulangé et al. 1997), más részük azonban az üledékben, vagy a mállási szelvény mélyebb szintjeiben, talajvízből is kiválhat (pl. Wright et al. 1992; Schwarz 1994). Vasborsók egyébként alluviális (ártéri) üledékekben is gyakoriak, mivel ezekben a talajvíz-telítettség s ezáltal a redox-környezet, áradások alkalmával változik, minek következtében a vas hol oldatba megy, hol kicsapódik s így képződnek vasborsók.

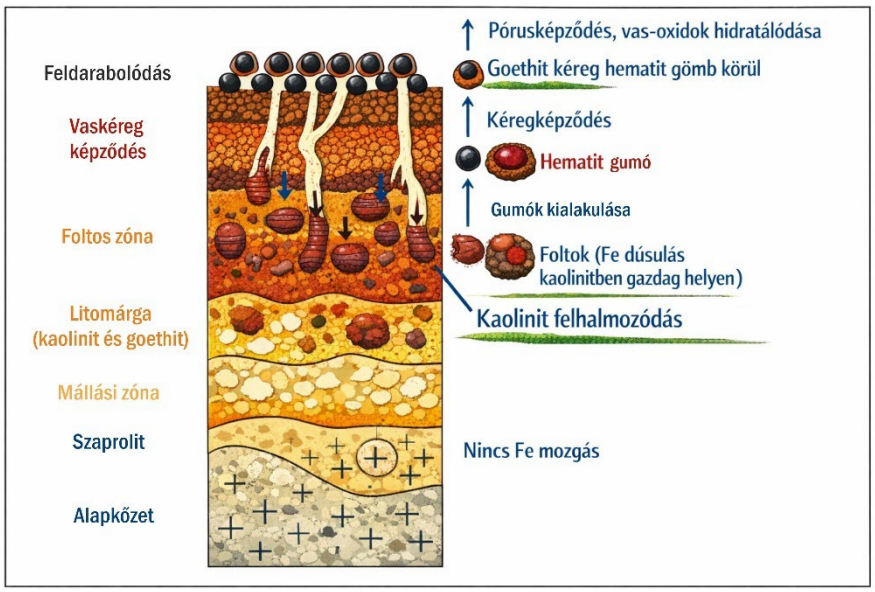
20. ábra. Vaskéreg (ferricrete) megjelenése Haywood County, Tennessee, USA (fotó: © R. Clendening).

Clarke & Chenoweth (1996) szerint genetikai, méret szerinti és szöveti bélyeg alapján történő osztályozásuk megegyezik az előzőekben elemzett vasborsókéval. A vasborsók és vaskérgek tehát genetikailag hasonló folyamatok eredményei, csak különböző mállási szintekben képződnek. Ennek köszönhetően könnyű ezeket összekeverni, főleg, ha már áthalmozott üledékekben találkozunk velük. Továbbá a vasborsók és vaskérgek (makroszkóposan) szintén összekeverhetőek a sivatagi kérgekkel is, de ezt majd a 6.3.7 fejezetben részletesen kifejtem. A vasborsók és vaskérgek leegyszerűsített ásványtani fejlődését a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra. A vasas szemcsék ásványtani fejlődése. A – egy kutános, homogén szinerézis vasborsó képződése; B – egy kutános, homoküledéken képződött vaskéreg; C – áthalmozás utáni összetett vasborsó/vaskéreg kialakulása. (Clarke & Chenoweth 1996. alapján módosítva).

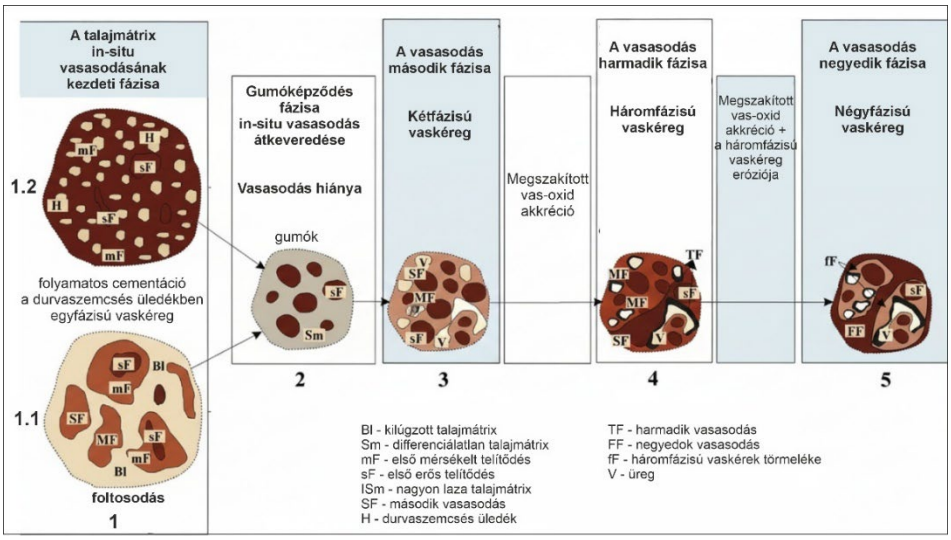
Nahon (1986) és Tardy (1997), illetve Fedoroff et al. (2018) leírták a vasborsók és vaskérgek biogeokémiai „anyagcseréjét”, amely a kis méretű pórusokban az anyag centripetális felhalmozódása révén történő cementálódás és keményedés mechanizmusát jelenti (22. ábra). A profil tetején vaskéreg képződik a vas egymást követő kis léptékű migrációja, a kaolinit és a kvarcszemcsék oldódása, üregek kialakulása, a kaolinit másodlagos felhalmozódása és ezeknek a felhalmozódásoknak a vasasodása következtében. A vaskéreg fejlődésének sorrendjében, a foltoktól a szubnodulákig, a nodulákig és a metanodulákig, a vas tartalom növekszik, a kvarc tartalom pedig drasztikusan csökken. Az első fázisban a nedves évszakban a hidratált ásvány, a goethit dominál, míg a második fázisban a száraz évszakban a dehidratált ásvány, a hematit dominál.



22. ábra. Lehetséges modell, amely a litomárga, makroüregek, Fe-foltok, hematit/goethit gumók és vaskéreg egymást követő képződését ábrázolja (Tardy 1982; Nahon 1986; Tardy et al. 1991 után módosítva).

Fedoroff et al. (2018) tanulmánya szerint az első típus az autochton anyag vas-oxid impregnációja, amely folytonos vagy megszakított, foltos formában jelenik meg (23. ábra, 1.1. eset). A durva anyag aprókavicsból állhat, amely az elsődleges vaskéreg képződése lehet (23. ábra, 1.2. eset). Ezeket a formákat örököltnek kell tekinteni, a talajprofilban elfoglalt helyük és a mai talajvízszinthez fűződő viszonyuk alapján. A folytonos és megszakított cementáció a vasoxidok in situ felhalmozódásának eredménye, amely a kelátokban gazdag, magas, de szezonálisan ingadozó talajvízszint idején következett be (Schwertmann 1985). Mindkét típus monofázisú plintitnek, vagy ha megkövesedett, monofázisú petroplintitnek tekintendő. A befogadó üledék anyagának vasas szemcséktől és kavicsoktól mentesnek kell lennie. A különböző

anyagokban előforduló, éles határokkal és véletlenszerű eloszlással jellemezhető vasas csomók (23. ábra, 2. eset) a plintites talaj erős átalakulására vagy eróziójára utalnak, amelynek finom frakciója átalakult vagy elszállítódott, és a foltok lekerekedtek. Így a talaj elvesztette kevésbé ellenálló részeit, míg a legellenállóbb alkotóelemei gumók formájában megmaradtak. Az ilyen horizontban található gumók tehát öröklődtek. A helyben kialakult gumós fáciesben a gumók morfológiájukban és méretükben egyenletesek, míg a szállított anyagok esetében a fácies különböző típusú és méretű gumókból állhat. A gumós fácies szövetközi anyagának vasas átitatódását, amely általában a gumók közötti hidak formájában jelenik meg (23. ábra, 3. eset), kétfázisú vaskéregként kell tekinteni. Az ilyen másodlagos vasas aggradációért a gumós horizontban ingadozó talajvízszint emelkedése felelős. Az ilyen típusú kétfázisú vaskérgek darabkái beágyazódhatnak egy új vasas impregnációba (23. ábra, 4. eset), ami háromfázisú vasaskérget eredményez (Fedoroff et al. 2018).



23. ábra. A vaskéreg kialakulásának sematikus ábrázolása (Fedoroff et al. 2018 után módosítva).

6.3 KÁRPÁT-MEDENCEI MEGJELENÉS

A Kárpát-medencei „babérces" vörösagyagokról már a XIX. századi szakirodalomban is több helyütt olvashatunk. Elsőként Lóczy Lajostól (1882, 1886) például a fejezet elején idézett sorokban, majd Pethő (1886) diluviális agyag és kavics leírásában a Kodru-hegységből, vagy Schafarzik (1901) a szapáryfalvi diluviáliskorú babérces agyagokról írt tanulmányában. Ebben a munkájában Schafarzik (1901) azt írja: „*Olyan agyag ez, minőt eddig felvételeim közben még nem találtam"*..., majd így folytatja:

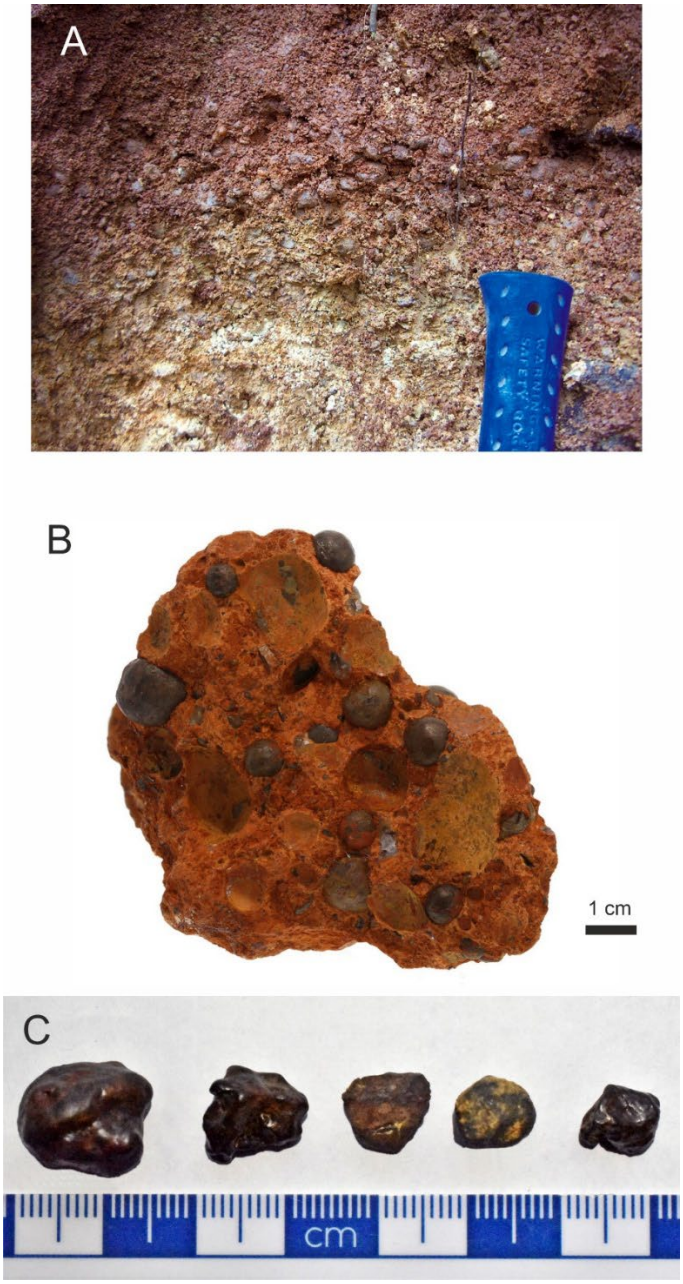
„…Ezen agyag ugyanis nagy területeken egyöntetű petrografiai minőségű kőtörmelékmentes agyag, mely kivált kézi nagyítóval tekintve apró poliéderes részekből áll és teljesen rétegzetlen. Vízbe áztatva ezen agyag poliéderes részecskéire esik széjjel és csakis gyúrás útján kapja meg plaszticzitását, miként ezt a szapáryfalvi és egyéb téglavetőkben láthatjuk. Sósavval megcsöppentve nem pezseg, tehát karbonátokat nem tartalmaz, ellenben igen vasas, mit nemcsak színe, hanem a benne található babérczes szemek is bizonyítanak, a melyek helyenként tömegesen fordulnak elő. Ezen babérczszemek Emszt Kálmán szíves közlése szerint chemiailag mangános vasoxidhidrátból állanak és e mellett határozott nyomait a P_2O_5-nak is tartalmazzák". Később ifjabb Lóczy (1912, 1913) a Báni-, és Villányi-hegység geológiai felvételezéseiben ír sokat erről a képződményről. A vörösagyag 5–6 m-es vastagságot elérő rétegeit a vokányi és a tótfalusi, illetve Vokány – Bisse közti helyekről (a hegység É-i részéről) írja le, fiatal pliocén korúnak besorolva. E feltárások anyagát azonosnak tekinti az akkor már jól ismert középső/felső pliocén idején keletkezett („csarnótai" és „beremendi") agyagokkal. Véleménye szerint a „babérc", a vas- és mangánborsók jelenléte az agyagban a forrástevékenységhez köthető: a víz kilúgozza és márgává tömöríti az anyagot. A tudománytörténeti összefoglalást itt nem folytatnám, hisz már a bevezetésben elég részletesen írtam ezekről.

Az általam vizsgált területeken ez a genetikai típus, mállási kéregben (Mórágyi-rög, 24a. ábra) és vörös paleotalajok feküjében (Mogyoród, Atkár, Feked, Rezi, Scorila – RO) volt jellemző, illetve paleokarsztos repedésekben találtam még hasonlókat (Beremend, Vokány, Ivanovce – SK, Včeláre – SK, 24b. ábra). Ezek jobbára gömbölyded vas-oxidos pizoidok és gumók (2–64 mm) formájában (vasborsók) jelennek meg az agyagokban (24c. ábra). Az ilyesfajta vasoxidos konkréciók/gumók jólismertek a vertisolokból és tranziens hidromorfia jeleként értelmezik őket (Szendrei 2000, 2001; Stoops et al. 2018).

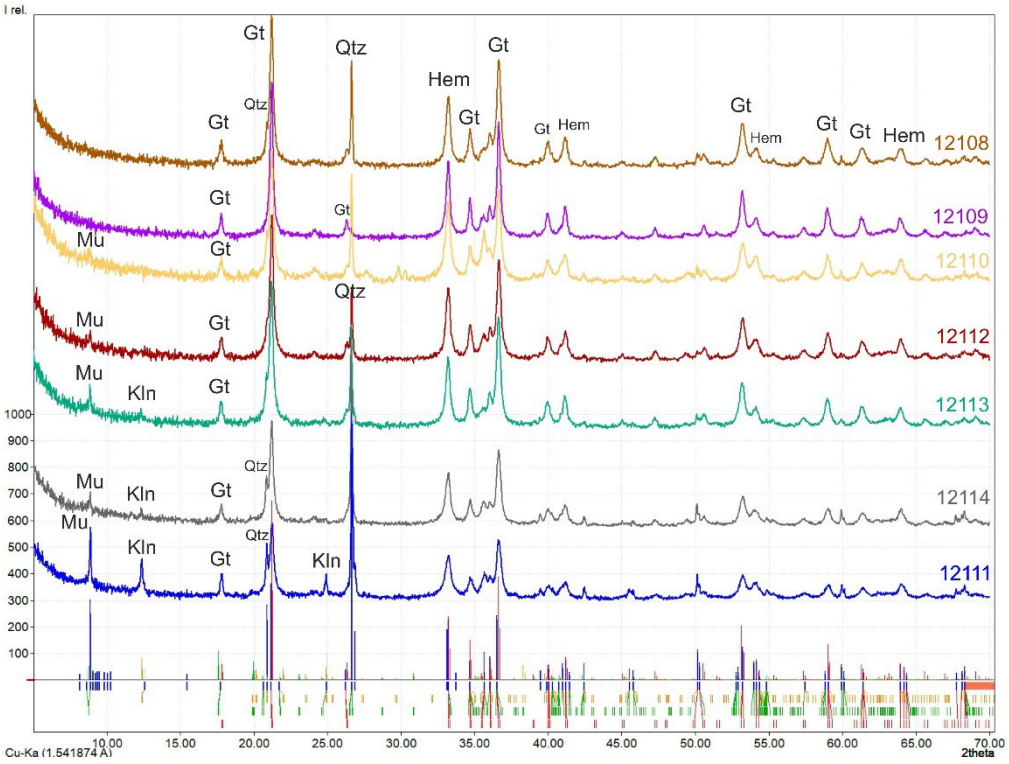
6.3.1 A vasas szemcsék ásványtana

6.3.1.1 XRD vizsgálat

Az ásványtani meghatározáshoz az XDB (teljes profil-illesztés, kémiai összetétellel összehasonlítva) módszert alkalmaztuk. Az XRD mérés során a következő ásványokat azonosítottuk a vasborsó és vaskéreg mintákban: goethit a domináns ásvány a kvarc, a hematit, a muszkovit és a kaolinit mellett (Kovács et al. 2020b; 25. ábra).



24. ábra. „Babérces" vörösagyag. A – „Fenyvestetői Vörösagyag" mészfelhalmozódási szintje fölött kialakult „vasborsós" horizont (az Óriás-gerinctől nyugatra fekvő völgy, 1816. sz. feltárás, a vörösagyag itt a Budafai Fm-ra települ) fotó: © Koloszár László; B – vörösagyag vasborsókkal (Ivanovce – SK); C – szeparált vasborsók és vaskérgek (Feked, Atkár).



25. ábra. A vasas szemcsék röntgen-diffraktogramjai. Mu—muszkovit; Kln—kaolinit; Gt—goethit; Qtz—kvarc; Hem—hematit. A számok (12108, etc.) a minták kódjai, lásd 3. táblázat.

A Fe-hidroxidok és Fe-oxidok dominálnak a szemcsékben. A goethit tartalom 55% és 82% közt változik, a hematit pedig 5–12% közt mozog (3. táblázat). A hematit/goethit arány nagyon alacsony (0,062–0,160), ami erősen mállott anyakőzetet (paleotalaj) feltételez amely még diagenetikusan nem alakult át, másodlagosan nem víztelenedett, a goethit nem alakult át hematittá. Az agyagásványok, mint pl. a kaolinit, az anyakőzet szubtrópusi mállásra enged következtetni, de csak akkor, ha a kaolinit bizonyíthatóan nem detritális, hanem in situ képződött. Az sem kizárható, hogy a muszkovit és kaolinit inkább áthalmozott együttes lehet.

3. táblázat. Az ásványfázisokból számolt goethit, hematit és kvarc tartalom.

Minta	Goethit (%)	Hematit (%)	Kvarc (%)
12108-Beremend	80,9	5,0	5,0
12109-Mogyoród	82,6	7,5	0,5
12110-Atkár	74,6	12,0	5,0
12111-Versend	55,7	7,0	13,0
12112-Feked	79,1	8,0	4,0
12113-Beremend	77,3	5,0	5,0
12114-Vokány	69,2	8,0	12,0

6.3.1.2 Mössbauer vizsgálat

A vizsgált minták Mössbauer-spektrumai alapján a fő vastartalmú fázisok a hematit, a goethit és különböző szilikátfázisok (esetenként vas(II)-t is tartalmazva). Szobahőmérsékleten gyakran csak részben vagy egyáltalán nem jelennek meg a mágneses komponensek, ami több esetben kis szemcseméretre (≤12 nm) és relaxációs jelenségekre utal. 80 K-en a mágneses felhasadás általában egyértelművé válik, így a fázisarányok megbízhatóbban meghatározhatók. Az alacsony hőmérsékletű (80 K) mérések alapján kapott fázisarányok tekinthetők a leginkább valós kémiai koncentrációknak, mivel ekkor a Lamb-faktorok közelebb esnek egymáshoz és a relaxáció hatása csökken. Összességében a minták vasásvány-tartalmát a goethit–hematit arány változékonysága, a szemcseméret-hatások és a szilikátfázis jelenléte határozza meg.

Beremend: Egyfázisú goethitnek tűnő anyag. A hidegen mért Mössbauer-spektrum és a csatolt mágneses téreloszlás is megerősíti. A szobahőmérsékleti spektrum igen nagy hányada is már mágnesesen felhasadt, ami azt mutatja, hogy a szemcsék kis része (kb. 6 %) tekinthető csak nano méretűnek (10-12 nm alatt). Biztosan nem tartalmaz kimutatható mennyiségű vastartalmú szilikát ásványokat.

Feked: Nem egyfázisúnak mondható. A szemcseméret nem esik a nano tartományba, mivel szobahőmérsékleten nincs paramágneses dublett középen. A hidegen mért Mössbauer-spektrum felbontható két szextettre, amelyek közül az 1/3 részben jelen lévő a nagy hiperfinom mágneses tér miatt hematithoz rendelhető, a másik goethit. A hematit szennyezett vagy rácshibákkal tarkított, amit a kvadrupóluseltolódás előjelváltásának elmaradása mutat alacsony hőmérsékleten. Valószínűleg egy goethit-hematit átalakulást látunk, a két fázis nem túl jól válik el. A minta biztosan nem tartalmaz kimutatható mennyiségű vastartalmú szilikát ásványokat.

Ivanovce: Kis vastartalmú anyag, ezért a gyenge statisztika. A szobahőmérsékleten nem látható mágneses felhasadás nano rendszert jelez. A két dublettes felbontás inkább virtuális. A hideg mérés alapján ez egy goethit minta, bár

nem lehet tudni, hogy az ott is megmaradó dublett a legkisebb szemcséjű szuperparamágneses goethit (tovább kéne hűteni, hogy mágnesesen felhasadjon), vagy egy vas(III) szilikát, esetleg mindkettő.

Včeláre: A szobahőmérsékletei spektrum két intenzív dublettje megint csak lehet, hogy virtualis felbontás, de látszik egy további kis intenzitású dublett, ami a hematit szextettjének a belső két vonala. A dublettek nanoszemcsés goethitet jeleznek. Ezt megerősíti a hideg mérés (szélesebb sebességtartományban), ahol jól elválik a hematit (Mixed M+Q (1)) és a goethit. A fennmaradó paramágneses dublett még ezen a hőmérsékleten is szuperparamágneses goethit (ez a valószínű) vagy egyéb vas(III) szilikát, ill. kombinációjuk. A hematit kevéssé szennyezett, mivel a kavdrupólus-eltolódás jelentősen eltolódott a -0,2 felől (RT) a +0,4 (80 K) felé (+0,04 mm/s).

Scorila: A hideg mérés egyértelműsíti, hogy nanoszemcsés goethit, mégpedig olyan szemcseméret-eloszlással, hogy a szemcsék kb. fele még 80 K-en is szuperparamágneses.

Bátaapáti: A szobahőmérsékleti spektrum is már csak mágnesestér-eloszlással mértékelhető. Ez alapján a 10-40 T tartományba eső elkent csúcs a goethité, az 50 T körüli élesebb a hematité. Arányuk igy kb. 2:1 a goethit javára. A hideg mérés ellentétes arányt mutat, de az részben a hőmérsékletfüggő f-faktoroknak, részben a hideg spektrum rossz felbontásának köszönhető. A goethit csekély hányada nano szemcsés.

Vokány: A szobahőmérsékleti két dublett virtuális. Nano szemcsés anyag. A hideg mérés alapján van kb. 5 % szennyezett hematit, a többi goethit, utóbbi kb. ötöde még hidegen is szuperparamágneses (a dublett).

Mogyoród: Szintén nano szemcsés anyag. A hideg mérést kétféleképpen is kiértékeltem. Az első téreloszlás-görbe nagy csúcsának a jobb oldali válla rendelhető hematithoz (néhány százalék), a többi goethit. A goethit kb. 20 %-a még hidegen is szuperparamágneses. (Utóbbiban persze esetleg lehet – ez minden esetben igaz - vas(III)-tartalmú szilikát.

Atkár: Ebben a mintában nincs olyan komponens, ami 80 K-en paramágneses maradna. A szobahőmérsékleti spektrum igen szerkezetgazdag, azt az esetet tükrözi, amikor a goethitet csak mágneses téreloszlással lehet kiértékelni.

Várvölgyi kőfejtő: Az atkári mintához teljesen hasonló eset. Jól látszik a hematit és goethit tényleges együttes jelenléte.

Rezi: Az előző két esettel analóg helyzet, a kiértékelések is ennek megfelelők.

4. Táblázat. A vasgumók goethit és hematit tartalma Mössbauer mérés alapján.

Minta	Goethit (%)	Hematit (%)
Beremend	98,0	1,3
Feked	70,6	28,4
Včeláre	56,9	16,9
Rezi	93,4	6,6
Bátaapáti	67,0	33,0
Mogyoród	80,0	20,0
Ivanovce	25,7	23,8
Atkár	86,3	13,7
Vokány	95,0	5,0
Scorila	98,2	1,8
Várvögy	88,2	11,8

6.3.2 A vasas szemcsék kémiai összetétele

A vasborsók és vaskérgek teljeskőzet XRF analízis értékei a 5. táblázatban láthatók. A Fe_2O_3 tartalom viszonylag magas a mintákban szemben az igen alacsony SiO_2 és alkáliföldfém-oxid tartalommal, mint pl. CaO, MgO, Na_2O, és K_2O (5. táblázat). Ezek az értékek azt mutatják, hogy könnyen oldódó összetevők (CaO, MgO, Na_2O és K_2O) kimosódtak, míg a nehezen oldódó összetevők (SiO_2, Al_2O_3 és Fe_2O_3) oxidok/hidroxidok formájában felhalmozódtak felszíni és felszín alatti mállási folyamatok során. A főelemek (Fe_2O_3, SiO_2, P_2O_5 és Al_2O_3) a minták ~87–89%-át lefedik, reflektálva a goethit, hematit, kvarc és filloszilikátok dominanciájára. A vas-oxid (Fe_2O_3) átlagos mennyisége 68,14%, míg a MnO nagyon alacsony, átlag 0,143%. A TiO_2, Na_2O, CaO, MgO és K_2O koncentrációk 1%-nál alacsonyabbak. Összehasonlítva a vörösagyagok kémiai összetételének átlagértékeivel (lásd 5. táblázat), elmondható, hogy a vasborsók és vaskérgek SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, MgO és K_2O-ban elszegényedtek, míg Fe_2O_3 és P_2O_5 dúsultak (Kovács et al. 2020b).

Az izzítási veszteség (LOI) értékek 9,21–10,60% közt szórnak (5. táblázat). Az izzítási veszteség értékek – az üledékes környezetekből származó mintákban – a mállási folyamat során nagy mennyiségben kimosódott anyagok mivoltát jelzik, más szóval, intenzív kémiai mállási folyamat indikátorai.

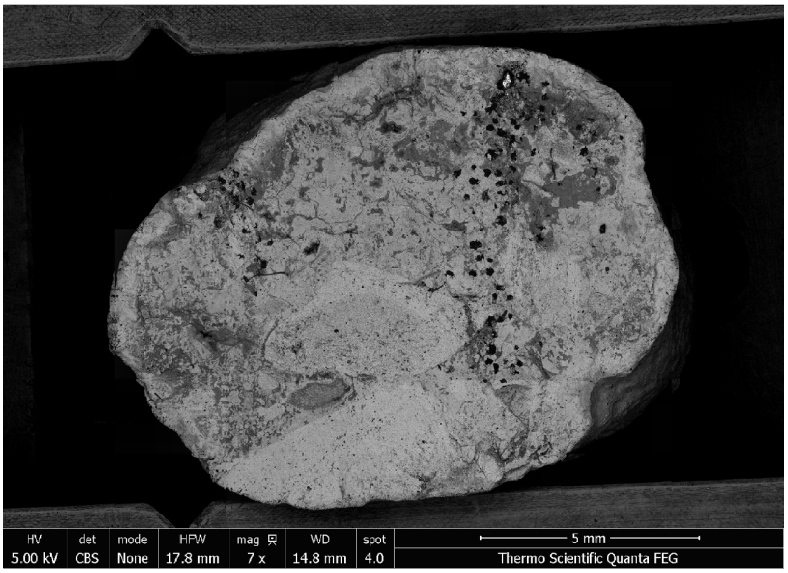
5. táblázat. A vasas szemcsék főelem összetétele (m/m%) (illó-mentes összetételre átszámolva).

Minta*	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	LOI**
12108	24,0	5,30	57,1	0,190	0,32	0,72	0,101	0,86	0,470	1,560	8,71
12109	6,0	1,48	80,3	0,111	0,26	0,58	0,037	0,32	0,015	1,071	9,10
12110	20,4	4,45	62,9	0,170	0,42	0,55	0,150	0,71	0,470	1,130	8,21
12111	24,2	5,40	57,5	0,230	0,68	0,95	0,072	0,89	0,440	1,170	8,07
12112	8,6	3,02	76,2	0,127	0,15	0,42	0,050	0,26	0,009	1,220	9,60
12113	17,3	4,05	65,0	0,200	0,79	0,39	0,043	0,75	0,170	1,460	9,99
12114	9,7	2,28	75,0	0,127	0,64	0,49	0,250	0,40	0,074	1,260	9,10
Paleotalaj átlag	56,5	18,6	6,95	0,89	1,45	2,45	0,1	2,35	0,45	0,11	10,6

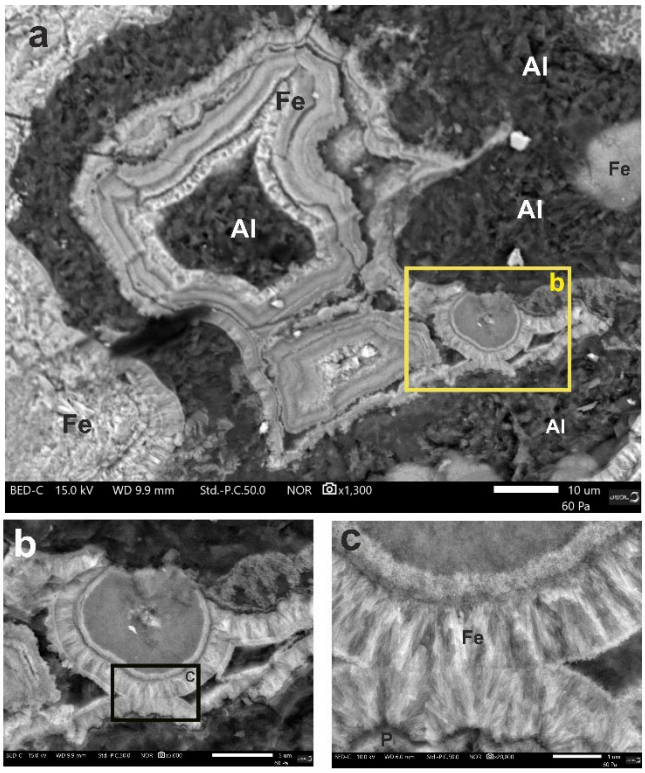
*lásd 3. táblázat szerint; **Izzítási veszteség

6.3.3 A szemcsék belső szerkezete, textúrája

Nagy felbontású SEM-EDS technikát használtunk a minták belső szerkezetének, textúrájának és további elemeloszlás meghatározásának céljából. A vasborsók és vaskérgek többsége homogén belső szerkezetet mutatott. A SEM mikrofelvételek vas-oxid krisztallitokat mutatnak a szemcsékben, ahol a szerkezet masszív (26. ábra). Más mintákban a homogén goethiteken kívül az üregek, pórusok közelében növekedési mintázatos textúra látható (goethit lécek) (27b,c. ábra). Megfelelő nagyítás tisztán mutatja a kolloform goethit ritmiteket (27a. ábra). EDS-elemtérképezés alapján, a szemölcsös terület (27b. ábra) Fe(III)-allofán ($x Al_2O_3 \cdot y Fe_2O_3 \cdot z SiO_2 \cdot n H_2O$) lehet. Mikromorfológia (pszeudohexagonális lemezek) és elemanalízis segítségével az Al-gazdag ásványok kaolinitek (27a. ábra). Az izopach goethit-kristályokból álló paliszád megjelenés információt adhat arról, hogy a goethit (vagy Fe-allofán) keletkezésekor a pórusok mennyire voltak telítve vízzel (vadózus, vagy esetleg epifreatikus zónabeli kiválások). Fitzpatrick & Schwertmann (1982) vizsgálatai szerint összefüggés van az alacsony Al-goethitek és a redoximorf állapot közt. A goethit ásványok nagyobb kristálymérettel és kevesebb Al-helyettesítéssel stagnáló víz (epifreatikus zóna) alatt keletkeztek porózus környezetben. Ezt támasztja alá Zeese et al. (1994) vizsgálata is, ahol meghatározták az Al-helyettesítés mennyiségét (kb. 5 mol%) és a porozitást mértékét (10–5 %) is.



26. ábra. SEM átnézeti kép egy homogén vaskéreg-gumóról (Feked). A világosszürke homogén területek goethit és kis mértékben hematit ásványok, a sötétebb szürke foltok pedig Al-gazdag, főleg agyagásványos (kaolinit) területek. A fekete szemcsék, technikusi hibából fakadó szén-ragasztószalag maradványok.



27. ábra. SEM mikrofelvételek egy vasborsó belső textúrájáról (Beremend): (a) kolloform goethit ritmitek; (b) szemölcsös mintázatú Fe(III)-allofán; (c) legyező szerű goethit textúra (goethit paliszád). Fe—vas-oxidok; Al—agyagásványok; P—foszfátok.

6.3.4 A vasborsók és vaskérgek genetikája

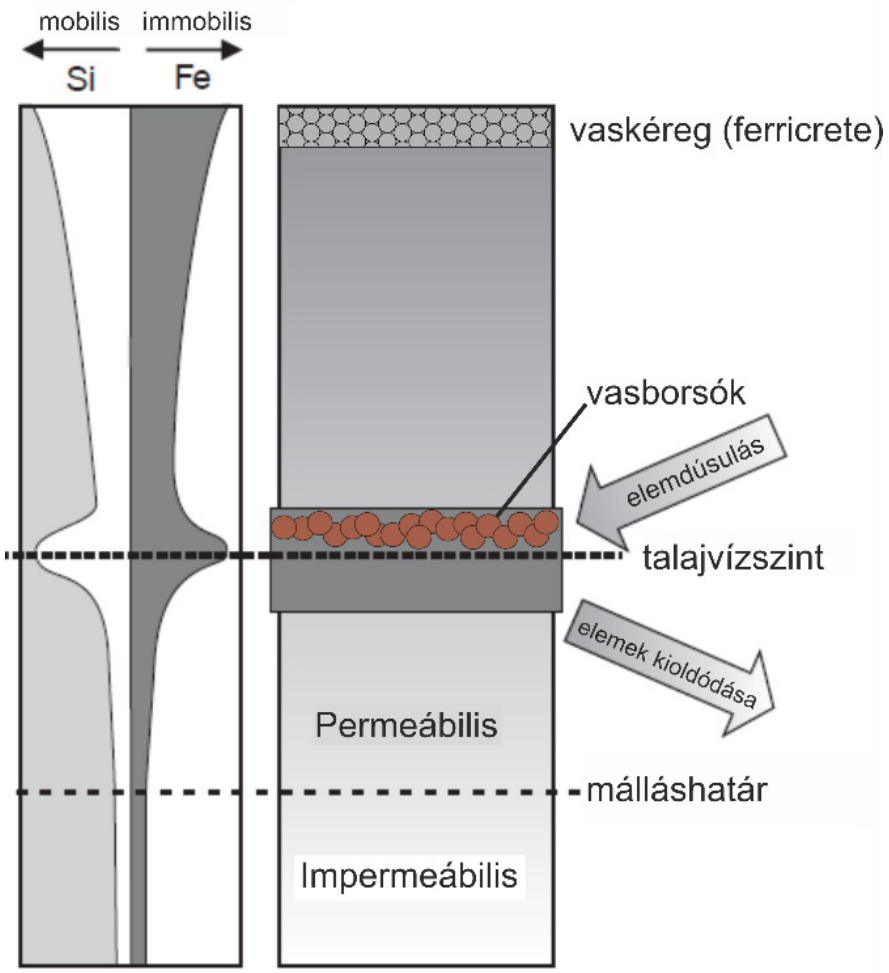
A vasborsók és vaskéreg képződésének egyik legfigyelemreméltóbb ténye, hogy a vas a nagy méretű pórusokból kimosódik, és a kis méretű pórusokban halmozódik fel, vagyis a homokból az agyagba vándorol. Ez a folyamat a talajvízszint felett kezdődik, és a talaj felszíne felé halad tovább. A talajvízszint alatt, az állandóan nedves rétegekben nem figyelhető meg vándorlás. A talajvízszint felett foltok kezdenek kialakulni, és az első ásvány, amely koncentrálódik, a goethit. Magasabban a hematit követi a goethitet, és a foltokból gumók alakulnak ki. Mindkét esetben a vas a külső részből a konkréció belső részébe vándorol. Ennek a migrációnak és felhalmozódásnak a hajtóereje úgy tűnik, hogy a pórusok méretének kezdeti különbsége, amely a konkréció fejlődésével egyre hangsúlyosabbá válik. Ennek a jelenségnek az értelmezését Tardy & Monnin (1983) írta le, akik kiszámították az ásványok oldhatóságának különbségeit a pórusok méretének függvényében, amelyekben kicsapódnak. Röviden összefoglalva, ezek a szerzők azt állítják, hogy egy adott ásványi anyaggal telített vizes oldat egy nagy méretű pórusban, túltelített lehet ugyanazon ásványi anyaggal egy kis méretű pórusban. Más szavakkal, a nagy csatornákban keringő víz oldja az ásványi anyagokat, telítetté válik velük, és kitölti a kis méretű pórusokat. A vízelvezetés után a kis méretű pórusok továbbra is vízzel teltek maradnak, amely a kis sugarú konkáv meniszkuszok mögött marad. Ilyen körülmények között az oldatok túltelítődnek a megfelelő ásványi anyagokkal, amelyek kicsapódnak és kitöltik a pórusteret, amely ismét csökken; így a kezdeti folyamat folytatódik. Két ok lehet felelős az oldatok telítettségi állapotának ezen változásaiért. Az első a szilárd anyagok aktivitásának változásához kapcsolódik, amelynek függvénye a felületük alakja. Az egységes aktivitás a határtalan és sík felületű tiszta fázisokat jellemzi. Az egységnél nagyobb aktivitás általában a konvex határfelületű tiszta fázisokat jellemzi, amelyek mögött a nyomás helyileg nagyobb, mint a külső tartományban. Ilyen esetekben a szilárd anyagok oldhatósága nagyobb, mint standard állapotukban. Az egynél kisebb aktivitás általában a konkáv felületű, tiszta fázisokat jellemzi, amelyek mögött a nyomás helyileg kisebb, mint a külső területen. Ilyen esetekben a szilárd anyagok kevésbé oldódnak, mint normál állapotukban (Wollast 1971). Ez az oka annak, hogy a kristálytűkkel és repedésekkel rendelkező szilárd felület természetesen alakul át és sík lesz: a tűk feloldódnak, a repedések pedig kitöltődnek.

Iler (1979) kimutatta, hogy egy ilyen mechanizmus felelős a szilikagél kialakulásáért, míg Tardy & Monnin (1983) valamint Dandurand et al. (1982) azt állították, hogy ez felelős a kovás-konkréciók és a kovakéreg (silcrete) kialakulásáért. A második, hasonlóan működő jelenség akkor következik be, amikor a vízelvezetés után víz marad a konkáv meniszkuszok mögött a kis méretű pórusokban. Itt a vízben, a nyomás kisebb, mint a légkörben, és a víz aktivitása kisebb egységnyi. Tardy & Monnin

(1983) azt állították, hogy az ásványok, amelyek nyomás növekedésével jobban oldódnak, azok a nyomás csökkenésével, azaz a konkáv meniszkuszok mögött, kevésbé oldékonyak. Valójában Danclurand et al. (1982) igazolták, hogy az amorf szilícium-dioxidhoz viszonyított egyensúlyi vizes szilícium-dioxid-koncentráció csökken, amikor a pórusok egyre kisebbek lesznek. A vasásványok, mint például a goethit és a hematit, szintén követik ezeket a szabályokat, és mindkettő oldhatósága nő, ha a részecskeméret csökken és a nyomás nő. Ezek a különböző mechanizmusok elősegítik a goethit és a hematit kis méretű pórusokban való koncentrációját, valamint a foltok, majd konkréciók és gumók kialakulását. Amikor a kicsapódás helyszínéül szolgáló pórusok mérete, azaz a víz aktivitása elég kicsi, goethit már nem képződik, és a hematit lesz a domináns ásvány. A víz aktivitásának csökkenése nemcsak a konkréció-képződésért felelős, hanem a képződött ásvány jellegéért is. Mivel a goethit és a hematit hidratált, illetve dehidratált ásványok, egyensúlyi határa elsősorban a víz aktivitásától függ. Mivel az Al-goethit a diaszpor és a goethit szilárd oldata, az Al-hematit pedig a korund és a hematit szilárd oldata, az egyidejűleg jelen lévő szilárd oldatok kémiai összetételét az Al_2O–Fe_2O_3–SiO_2–H_2O rendszerben a víz aktivitása szabályozza. Továbbá, mivel a kaolinit befolyásolja az oldatban lévő Al-ionok szabályozását, a goethit és a hematit kémiai összetétele az oldott szilícium-dioxid aktivitásától is függ.

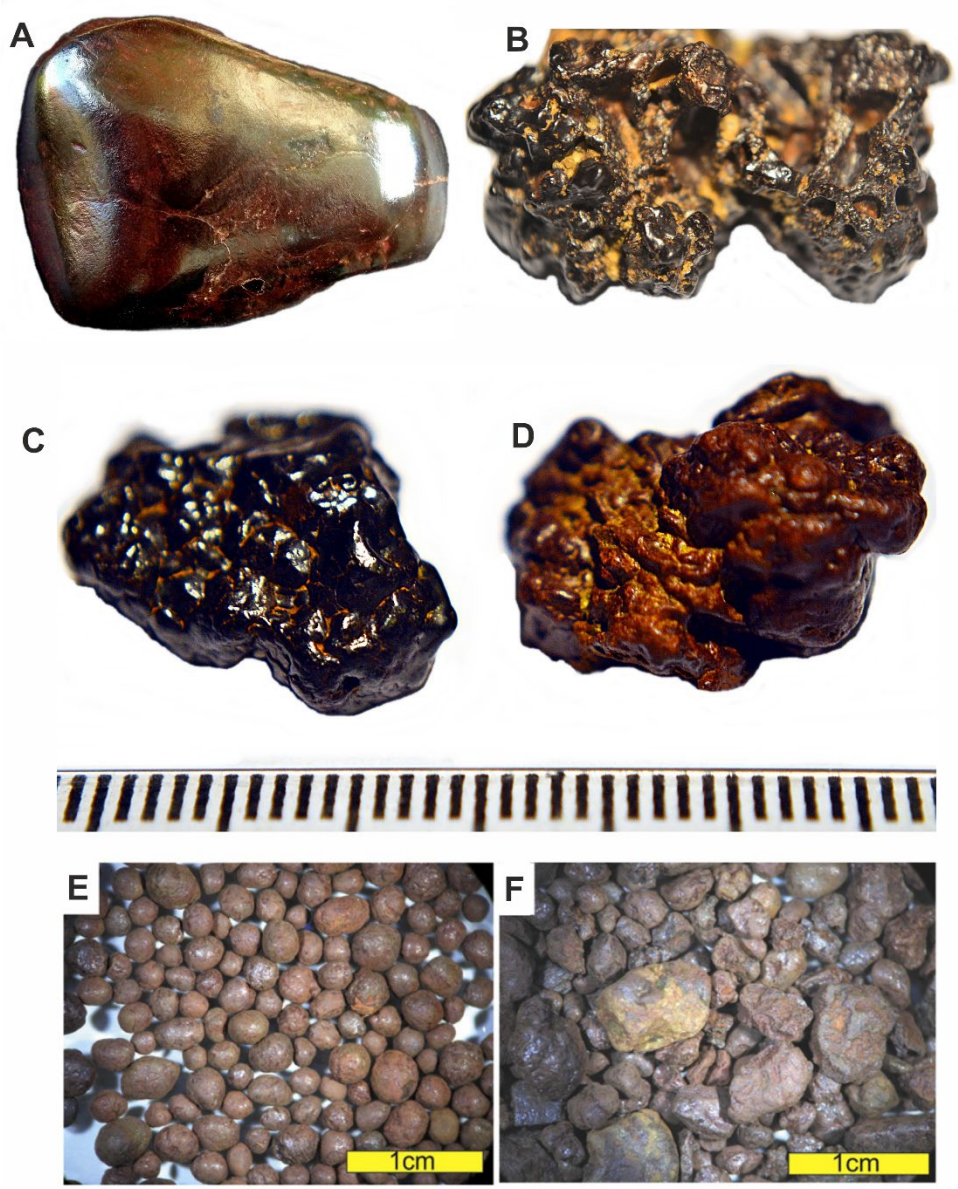
A hazai minták vasborsók (pizoidok és gumók, n=7) és vaskérgek (gumók, n=11) voltak 2 mm-től egészen 3 cm nagyságúig bezárva. A vizsgálatok szerint mindegyikben goethit és hematit ásványdominancia volt a jellemző. Ezek az ásványok jellemzően felszíni és felszínközeli helyzetben képződnek elsődlegesen kémiai csapadék formájában, miközben az eredeti talajszemcséket kiszorítják, kicserélik vagy cementálják. A vizsgált minták közül semelyik minta nem volt koncentrikusan laminált szerkezetű (26. ábra) ami azt jelzi, hogy ezek a vasas szemcsék a vadózus zónában, a talajvízszint felett jöttek létre (28. ábra). A koncentrikus szerkezetű szemcsék hiánya viszont nem egyértelműen utal a képződési környezet vadózus, vagy freatikus mivoltára. McFarlane (1976) pl. világosan elkülöníti a vadózus zónában képződő pedogén pizoidokat és a freatikus zónára jellemző "groundwater"-pizoidokat, s ugyanezt veszi át Aleva (1994) is, azaz koncentrikus szemcsék mindkét környezetben előfordulhatnak. A vizsgált vasborsókban nincs központi protolit maradvány, kevesebb, mint 10–15% detritális szemcsét tartalmaznak, homogén szerkezetet mutatnak foltos és szeptária-szerű (szinerézis eredetű) textúrával (26. és 27. ábra). A foltos szöveti kép a metastabil oxidok/hidroxidok szételegyedésének és újra-rendeződésének köszönhető, míg a szinerézis repedések, üregek az agyagásványok és Fe-oxihidroxidok dehidratációjának a következménye (Clarke & Chenoweth 1996). Pedogenezis során a vasásványok szerkezetileg rendeződnek, egyesülnek az agyagásványokkal, vagyis a talaj szerkezeti elemeit agyag-, vasoxid-hártya vonja be (Tardy 1997; Lascelles 2016; Gebru et al. 2019; Maciąg et al. 2019). Az agyagásványok

esetünkben kaolinitek voltak. A vörösagyagok geokémiai klímaegyenletekkel történő kiértékelése alapján (Kovács et al. 2013), az évi átlag paleo-csapadékmennyiség 1100–1400 mm között lehetett, az évi paleo-középhőmérséklet 13–15°C között volt (lásd részletesebben 7.3 és 7.5 fejezetekben). Ilyen környezeti paraméterek mellet a vasborsók és vaskérgek diagenezisét tekintve a fersziallitosodás és másodlagos vasdúsulás vagy vasasodás (ferrugináció) a legfontosabb talajképződési folyamatok. Ezen folyamatok során a primer ásványokból közepes kémiai mállás során vas szabadul fel és 2:1 típusú agyagásványok képződnek (pl. szmektitek) és ezek az agyagásványok kicserélik a protolit metastabil ásványait (fersziallitosodás). Később a folyamat során ezek az ásványok kicserélődnek (direkt kémiai kiválással) goethitekre, elérve a teljes vasasodás folyamat végére 1:1 típusú agyagásványok létrejöttével (kaolinit). A felszabadult dehidratálódott vas-oxidok vékony hártya formájában vonják be a talajrészecskéket (rubefikáció). A fersziallitosodás folyamata jellemzően a szubtrópusi (mediterrán) éghajlaton megy végbe, míg a vasasodás a melegebb és csapadékosabb éghajlatokon jellemző. A vas-oxidok kicsapódásának fő oka a ferro-vegyületek ferri-vegyületekké oxidálódása, amikor a környezeti hatások megváltozása során (pl. nedves időszakot követő kiszáradás esetén) a redoxpotenciál értéke megnő (Kovács et al. 2020b). Ilyen viszonyok állhatnak elő a szubtrópusi, trópusi (szavanna) éghajlaton a talajvíz feletti rétegben, a száraz és nedves évszakok váltakozása során. A vasas szemcsék (borsók, kérgek) cementációja a magas talajvízállás esetén kialakuló kapilláris zóna meniszkusz vízfilmjéből kicsapódó vas-ásványoknak és agyagoknak köszönhető (Schwertmann 1985, 1988; Nahon 1991; Clarke & Chenoweth 1996). Ennél erősebb mállási folyamat a ferrallitosodás, ami a trópusi területek laterit képződésében játszik főszerepet. Ennek a folyamatnak a nyomait nem találtuk a Kárpát-medencei vörösagyagok és vasas szemcsék képződésével kapcsolatban.



28. ábra. Sematikus ábra a mélymállási zónában lejátszódó vasban dúsuló és szilíciumban elszegényedő rétegek és a vasborsók, vaskérgek képződéséről a talajvízszint függvényében. (Widdowson 2007 után módosítva)

A fentiekben leírtak alapján a vasborsók közvetlenül a fluktuáló talajvíztükör felett képződnek – de gyakran előfordul az is, hogy függő talajvízhez (perched groundwater) köthetők, mint a vertisolokban –, míg a vaskérgek a kapilláris hatásra a vadózus zóna tetején, közvetlenül a felszínen jönnek létre, ha szezonálisan elég nagy az evaporáció (28. ábra). Ennek következtében az üledékben képződő vasborsók gömbölydedebbek, „lekerekítettebbek" (29a,e. ábra) szemben a vaskéreg darabkákkal, melyek jóval szabálytalanabb, szögletesebb alakot mutatnak (29b,c,d,f. ábra).



29. ábra. Vasborsók és vaskéreg darabkák. A – vasborsó (Beremend); B – vaskéreg darab (Atkár); C – vaskéreg (Rezi); D – vaskéreg (Mogyoród); E – „recens" vasborsó (Carajás, Brazília); F – „recens" vaskéreg (Carajás, Brazília). (E és F képek: © Porto, C.G.)

6.3.5 Fe-Al-foszfát ásványok a vasborsókban

Wavellit, crandallit, és kakoxén mikrokristályokat fedeztünk fel egyes vasborsók repedéseiben, oldódási üregeiben, melyek tűszerű aggregátumok formájában jelennek meg (30. ábra; Kovács et al. 2020b). Ezek a látványos mikrokristály-aggregátumok

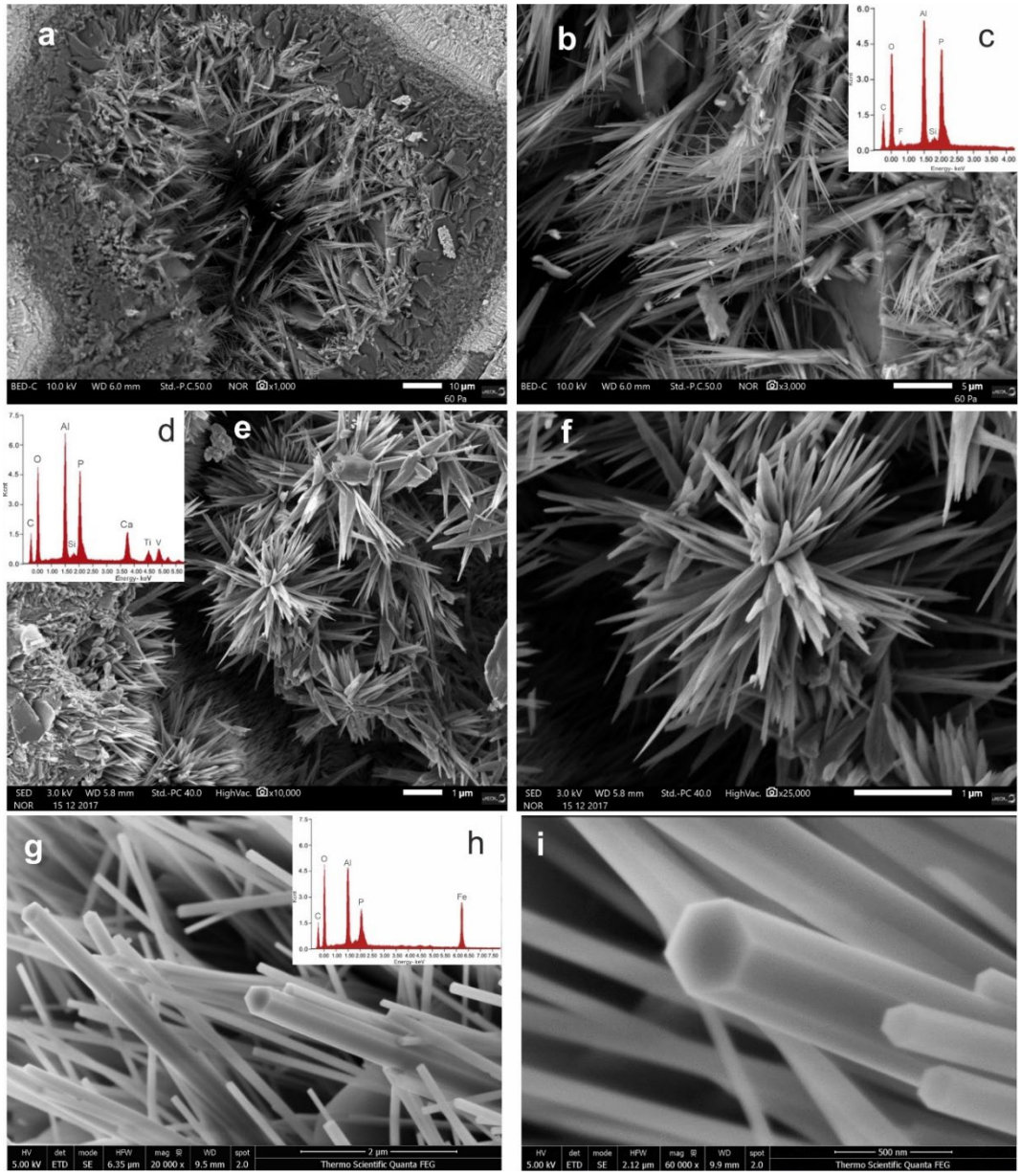
további adalékul szolgálnak a vasborsók és egyben az in situ vörösagyagok és vörös paleotalajok genetikájához is.

Az oldódási üregek mérete mindössze 50–100 μm átmérőjű. A wavellit mikrokristályok ~20 μm hosszúak, tűs kristályaik fésűs-aggregátumokat képeznek (30a,b. ábra). Az ásvány tűs termetű kristályai ritkák a természetben (30b. ábra).

Crandallit kristályok szintén tűs habitussal láthatók az üregekben (30e. ábra). A sugárirányú kristályok 4 μm átmérőjű halmazokat alkotnak, a tűk hossza 2 μm (28f. ábra). Ez a megjelenésforma szintén ritka.

A kakoxén megjelenése is az előzőekéhez hasonló (30g. ábra). Kristályai rendkívül vékonyak (50–250 nm) és a hosszuk pedig jellemzően 10 μm (28i. ábra).

Az előző alfejezetet a ferszialitosodás és vasasodás talajképződési folyamatok leírásával és a vörösagyagok képződésében betöltött szerepük fontosságával zártam. Ezek a szubtrópusi száraz, majd nedvesebbé váló éghajlaton lejátszódó folyamatok játszák a főszerepet a fent említett Fe-Al-foszfát ásványok paragenezisében is. Az ilyen éghajlaton a talaj mállási folyamatai kioldják a foszfátot az alapvető ásványokból, majd azok a Fe- vagy Al-oxidok sajátos helyettesítési folyamatainak segítségével adszorbeálódnak termodinamikailag stabil komplexet létrehozva (Bortoluzzi et al. 2015; Fink et al. 2016). A talaj magas szervesanyag-tartalma (kelátokban gazdag víz) és alacsony pH-értéke segíti a goethit megjelenését (Bortoluzzi et al. 2015; Fink et al. 2016). A kaolinittel szemben, a goethitnek jóval nagyobb a foszfor adszorpciós kapacitása, mert nagyobb a felületi töltése és a ≡Fe–OH csoportok teljesen szétszóródnak a goethit felületén, míg az ≡Al–OH csoportok a kaolinit felületén csak a kristályszerkezet szélein tömörülnek (Wei et al. 2014). A pedogenezis során az alumínium két szakaszban oldódik, pH 6 alatt és pH 8 felett (Driscoll & Schecher 1990; Wei et al. 2014). Erősen savas talajokban (<pH 3), monomer Al^{3+} a domináns ion az oldatban (Driscoll & Schecher 1990; Wei et al. 2014). A pH emelkedésével, ez az ion szignifikánsabb lesz. Minden oldható alumínium pH 6,5-nél éri el a minimális oldhatóságát (Driscoll & Schecher 1990; Wei et al. 2014). A savas talajokban, mint pl. az acrisol–alisol–vertisol (ilyen a vörösagyag is), az alumíniumnak magasabb az oldhatósága, ennek következtében a vasborsók alumíniumban elszegényedtek (Curi et al. 2023) (lásd 5. táblázat).



30. ábra. Wavellit, crandallit és kakoxén mikrokristályok. (a) wavellit kristályok oldódási üregben; (b) kristály-tűk fésűs-aggregátumban; (c) wavellit EDX spektruma (Al, P, F, O); (d) crandallit EDX spektruma (Al, P, Ca, O); (e) crandallit kristálygócok; (f) radiális crandallit tűs kristályok; (g) kakoxén kötegek; (h) kakoxén EDX spektruma; (i) hexagonális kristályok.

A wavellit foszfortartalma apatit forrásból származik, a talajvíz kilúgzó hatásának köszönhetően (a vörösagyag mélymállási folyamata során) a CaO (apatitból) oldatba kerül. Flicoteaux & Lucas (1984) a foszfátásványok kémiai mállásáról készített összefoglaló munkájában rámutat arra, hogy a talajképződés során az apatit + agyagásványok metorikus víz hatására a következő ásványképződési sort hozhatják létre: millisit → crandallit → wavellit → augelit. Az Al^{3+} vizes OH^- komplexekkel

(savas környezetben; pH 3–6) valószínű, hogy agyagásványokból (illit, kaolinit) kerül a rendszerbe kapcsolódva az apatitból származó P_2O_5-hoz, hozzájárulva a wavellit képződéséhez (Gnandi & Tobschall 2003; Kampf et al. 2017). Az, hogy a foszfát milyen vegyületet alkot, oldatban teljesen pH-függő folyamat (Dill 2001; Kampf et al. 2017). Alacsony foszfát-koncentráció mellett crandallit és wavellit képződik (Nriagu 1976; Kampf et al. 2017). Az apatit crandallittá alakulása csökkenő pH mellett történik, felszabadítva a Ca^{2+} és HPO_4^{2+} ionok egy részét kapcsolva az oldott alumíniummal (Dill 2001; Salama 2014). A P_2O_5 reakciója a vassal, alumíniummal és kalciummal sajátos pH mellett megy végbe (Kampf et al. 2017). A foszfát maximális adszorpciója vas jelenlétében ~pH 3,5 és ~pH 5,5 között zajlik. A foszfát szorpciója Al jelenlétében pedig pH 4 körül kezdődik, kumulál pH 5,5-nél, majd pH 7-nél befejeződik (Dill 2001; Dill et al. 2009; Kampf et al. 2017). A Ca megkötése foszfáthoz pH 6-nál kezdődik és egészen pH 9-ig emelkedik (Kampf et al. 2017). A tapasztalatok szerint a foszfor és alumínium mobilitása az imént leírtak alapján történik a szubtrópusi mélymállású üledékekben (Huang & Keller 1972; Nickel 1973; Vieillard et al. 1979; Goldberg & Sposito 1984; Kampf et al. 2017).

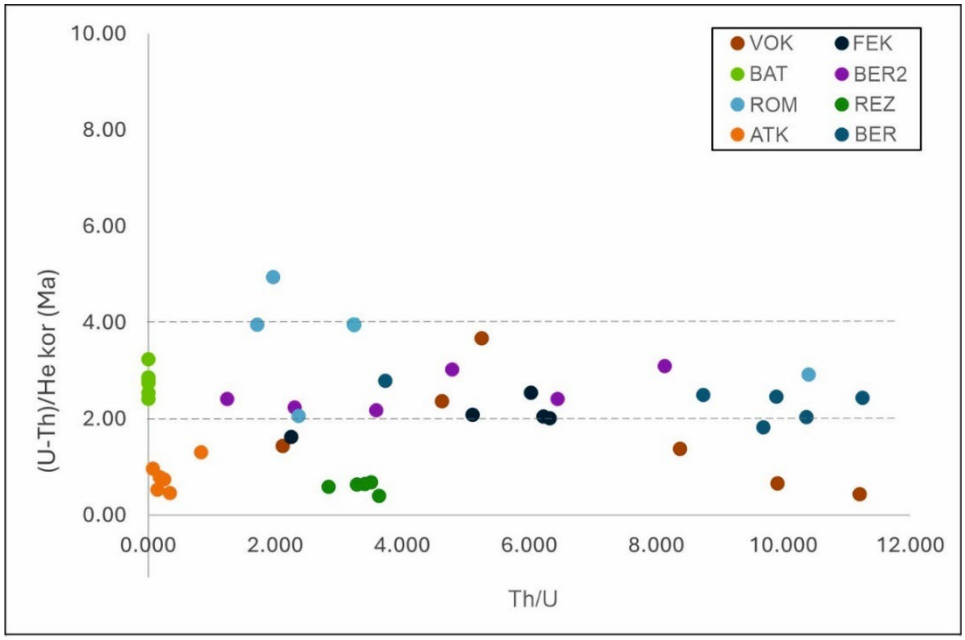
Wang et al. (2015, 2018) szerint a reakció döntő tényezője az alumínium-tartalmú kakoxén vagy wavellit esetében az Al^{3+} koncentráció megváltozása 4,5 pH-nál. (Wang et al. 2018). Kakoxén alkotóelemei a prekurzor fázis feloldódásával kerülnek az oldatba (Moore & Shen 1983; Flicoteaux & Lucas 1984) és közvetlen kicsapódása a tapadóvízből termodinamikailag lehetséges (Flicoteaux & Lucas 1984; Hearn et al. 1988). Ezesetben a kakoxén a csapadékvízben oldott foszfor szorpciója segítségével kicsapódik goethiten és az agyagásványok biztosítják az alapanyagot a vas(III) oxid-hidroxidokhoz és Al-forrásként szolgálnak a kakoxén teljes kialakulásához (Kovács et al. 2020b).

A foszfát adszorpcióját goethiten, a vasborsók igen magas foszfáttartalma is bizonyítja összehasonlítva a vörösagyag foszfáttartalmával, ami töredéke az előzőnek (5. táblázat). Freese et al. (1995) és Gustafsson (2001) talajtani kutatásaik alapján ilyen, nagy foszfát-tartalmú vasborsó-képződés része az olyan savanyú talajok kialakulási folyamatának, mint pl. a szubtrópusi, trópusi acrisol–nitisol–plinthosol–vertisol típusok (Curi et al. 2023; Stahr & Herrmann 2023), vagyis amilyenek a vörösagyagok lehetnek a Kárpát-medencében.

6.3.6 A vasborsó/vaskéreg kora

Az (U-Th)/He korméréseket az Arizóna Egyetem (USA), Arizona Radiogenic Helium Dating Laboratory-ban végeztük. A fiatalabb (pleisztocén) vörösagyagokhoz, paleotalajokhoz (Atkár, Rezi, Vokány) köthető goethit pizoidok/gumók kora **1,8–0,43 millió év** között szór. Az idősebb vörösagyagokból (Beremend, Vokány, Feked,

Bátaapáti) származó koradatok pedig a **2,12–1,89 millió év** és **3,88–2,78 millió év** közé esnek. A román területekről vett minták kora **5–2 millió év** a Scorila vörösagyag feltárásból. Ezek összhangban vannak az eddigi őslénytani és korrelatív alapokon nyugvó elképzelésekkel. A mérési adatokat a 31. ábra szemlélteti.



31. ábra. A pedogén goethit gumók, pizoidok és vaskérgek (U-Th)/He kora. Ber: Beremend; Ber2: Beremend; Bat: Bátaapáti; Vok: Vokány; Fek: Feked; Atk: Atkár; Rez: Rezi; Rom: Scorila (Románia).

6.3.7 Sivatagi kéreg kontra vasborsó/vaskéreg törmelék

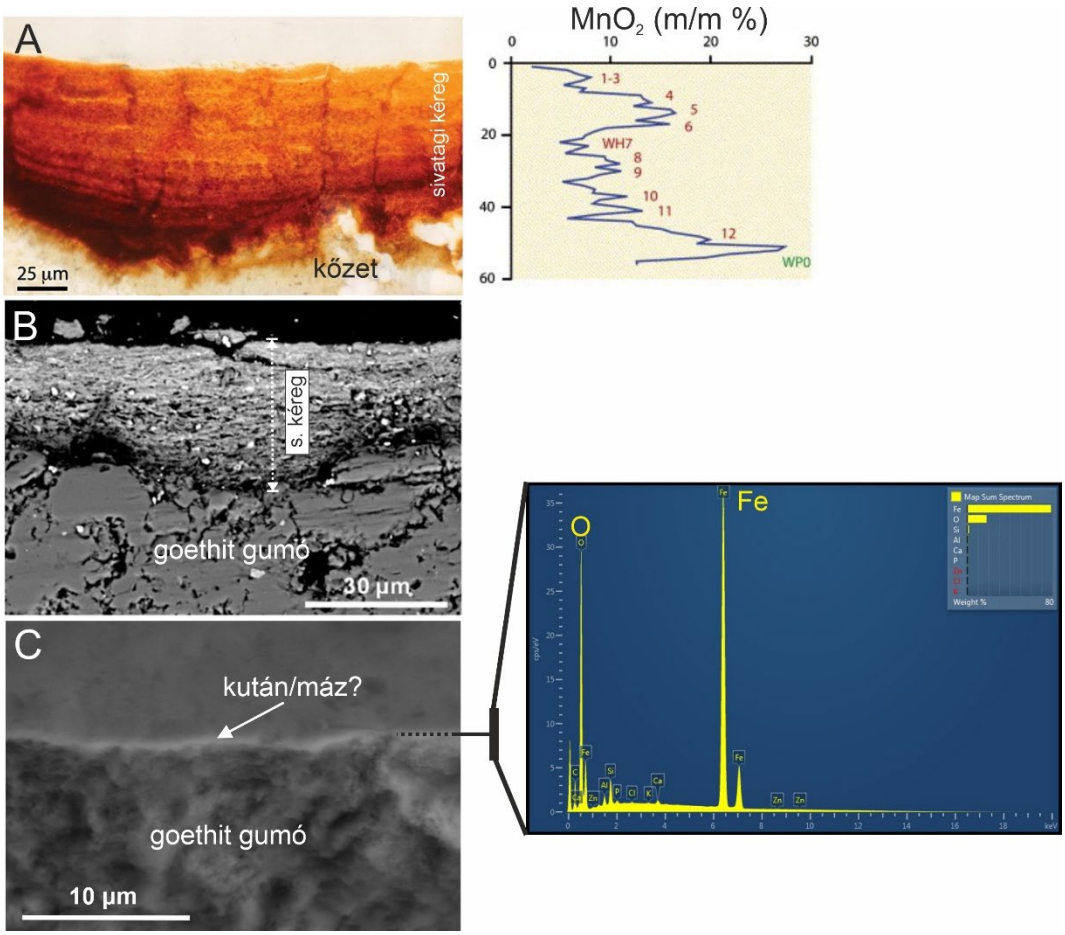
Egy kissé furcsának tűnhet, hogy itt miért is kerülnek szóba a fénymázas sivatagi kérgek. Ennek az egyszerű oka a hasonlóság és az ezen a hasonlóságon alapuló félreértelmezések tisztázása. Az elmúlt közel harminc évben több munka látott napvilágot – köztük e sorok szerzőjétől is –, melyben a fénymázas sivatagi kérgek a Pannon-medence, Messinai-sókrízishez kapcsolódó félsivatagi, sivatagi klímájának egyik lehetséges bizonyítékaiként szerepeltek (Schweitzer & Szöőr 1992; Schweitzer 1993, 1997, 2001, 2013; Varga et al. 2003; Fábián et al. 2004).

A 23. ábrán látható vasas szemcsék közül a B, C és D Atkárról, Reziből és Mogyoródról származnak. A vaskérgek elszórtan (nem rétegben!) találhatók mindegyik említett feltárásban. Azokat a mintákat melyek elszórtan, kevés darabszámmal, más kőzettörmelékekkel együtt fordultak elő (néhol szintén rétegekben), azokat áthalmozottnak értelmezem. Az atkári minta a vörösagyag által kitöltött völgy környezetéből (pannóniai? keresztrétegzett homok tetején) került elő, és jól látható a

sárga durva homok és aleurit a kéreg üregeiben. Ezek valószínűen kiperegtek az agyag tetejéről és áthalmozva kerültek az idősebb eróziós felszínre. Ezekben a feltárásokban az rétegsorok eróziós hiátusokkal települnek egymásra, ezekre van példa más kontinensekről is (pl. Wambeke et al. 1983; Fairbridge & Finkl 1984). Ebben az esetben sokszor talaj, vagy csak egy része elszászállítodott és áthalmozott anyagokból alakult ki, és kevés köze lehet az alatta lévő geológiai rétegekhez. Például Ny-ausztráliai talajprofilokban jellemző, hogy áthalmozott pizolitokat tartalmaz, amelyek a gravitáció hatására lecsúsztak a lejtőn. Ezesetben a pizolitok és a finomabb szemcsés talajanyagok nem állnak genetikai kapcsolatban az alatta lévő kőzettel, vagy üledékkel (Fairbridge & Finkl 1984). Ezeket a vaskéreg darabokat írták/-tuk le fénymázas sivatagi kéregnek (Schweitzer & Szöőr 1992; Schweitzer 1997, 2001, 2013; Varga et al. 2003; Fábián et al. 2004). Ami egyértelmű, az az, hogy ezek a vaskiválások csillognak, mintha lakkozva lennének, vagyis valamilyen fénymáz borítja a felületüket. Dorn (2007, 2025) szerint a valódi sivatagi kérgeket mikrolaminált bekérgezés (32a. ábra) borítja, mely kéregrész dominánsan Mn- és Fe-oxid ásványokból (pl. birnessit) és agyagásványokból áll. Macholdt et al. (2017) munkájából viszont kiderül, hogy a szemiarid (félsivatagi) területeken képződött sivatagi kérgek nem mikrolaminálták, de a mangántartalmuk magasabb, mint az arid sivatagokban képződötteké. Ennek megfelelően a Mn-tartalom fontos meghatározó jellemzője a sivatagi kérgeknek, mennyiségük 15–30% körüli (29a. ábra). A valódi sivatagi kérgek laminált bekérgezése a SEM felvételeken is jól látszik (32b. ábra és Liu et al. 2025 ábrái; Martínez-Pabello et al. 2025). A hazai „sivatagi kérgek" mikrotextúráját vizsgálva semmi ismétlődő laminált bekérgezést nem láthatunk (32c. ábra). A hazai minta felületén található máz nanoszerkezetű, kémiai elemzése alapján (SEM-EDX) Mn-tartalom nem mutatható ki benne, csak Fe-oxid (32c. ábra). Ez a máz vagy jellemzően vas-hártya/-film (Fe-oxidokból, -oxihidroxidokból), vagy esetleg magas vastartalmú kova-máz, továbbá vasas kután (ferran) lehet.

Visszakanyarodva a Messinai-sókrízis kérdésköréhez, melynek üledékföldtani (Magyar & Sztanó 2008; van Baak et al. 2017; Magyar et al. 2020), paleobotanikai (Erdei et al. 2007; Hably Lilla; Utescher et al., 2017) malakológiai (Harzhauser & Neubauer 2021; Mužek et al. 2023) bizonyítékait nem sikerült kimutatni a Pannon-medencében, felmerül a kérdés, hogy akkor pontosan mik ezek a „sivatagi kérgek" és mikor képződtek. A vizsgálatok alapján azt gondolom, hogy ezek a kérgek, gumók, kéreg-törmelékek nem mások, mint a vörösagyagban képződött vasborsók és kapilláris hatásra kialakult, talajvízből kivált vaskérgek (ferricrete) áthalmozott (folyóvízi) törmelékei, melyeket később felpolírozott a szél által szállított por. A képződésük idejét a 6.3.6 fejezetben bemutattam, pl. a Rezi-Cseri homokbányában (Keszthelyi-hg.) talált áthalmozott vaskérgek alapján, melyek (U-Th)/He kora 700–500 ezer év. Az Atkári (É-khg. déli hegylábfelszínén) homokbánya területéről gyűjtött minták pedig 1,6 Ma és 450 ezer év közti kor-adatokat hoztak. Ezek az adatok kellő összhangban vannak a

[10]Be kitettségi korokkal (1,3 millió – 600 ezer év), melyet a Keszthelyi-hg. régiójában mértek szél által polírozott kőzetfelszíneken (Csillag et al. 2010; Ruszkiczay-Rüdiger et al. 2011). Ezen adatok alapján úgy tűnik, hogy a sivatagi fénymázas vaskérgek, -gumók, törmelékek egy része a pleisztocén során képződhetett.



32. ábra. Sivatagi kéreg és sivatagi máz. A – Mojave-sivatagból származó holocén sivatagi kéreg ultravékonycsiszolati képe (1N) + mikroszondával készített elemeloszlási görbe (Liu & Broecker 2008); B – Mojave-sivatagból származó holocén sivatagi kéreg SEM-BSE képe (Liu & Broecker 2008); Atkári vaskéreg SEM-SE képe + EDS elemanalitika a mázról.

Az ilyen geokémiai üledékes kőzetek továbbá lehetnek akár sivatagi fénymázzal bevont vasborsók is, amelyek kiperegve a vörösagyagokból, áthalmozottan megjelenhetnek a medence több területén is. Szűkebben a Pannon-medencében, a vasborsók legidősebb (U-Th)/He kora nem haladta meg a 3,88 millió évet. Ezek alapján az esetleges idősebb fénymázas vasgumók kora sem haladja meg a pliocént.

33. ábra. Sivatagi fénymázas vaskérgek és vasgumók képződése.
Ábra képei: © R. Thomas; Varga G.; M. Marathon; S. Ghosh & S.K. Guchhait (CC BY-SA 4.0).

A fénymázas vaskérgek képződését a 33. ábra szemlélteti, melyben a jelenleg arid, szemiarid éghajlaton képződő tipikus sivatagi kérgeket (Gibson-sivatag, Ausztrália) és a recens szubtrópusi/trópusi mállási folyamatok vaskéreg megjelenését láthatjuk (Nyugati-Ghátok északi része, Wai, India), összehasonlítva az felaprózódott vaskérgekkel (Tábla-hegy, Malmesbury Formációcsoport, DAK) és a hazánkban talált vaskéreg darabokkal. Ezek alapján elmondható, hogy a plio-pleisztocén szárazabb szakaszaiban kaphatták a hazánkban talált vasas szemcsék (gumók, törmelékek) a fénymázat a felületükre, melyet a szél polírozott fel és korukból fakadóan nem álltak közvetett kapcsolatban a Messinai-sókrízissel.

7 PLIOCÉN – KORA PLEISZTOCÉN PALEOKÖRNYEZET A KÁRPÁT-MEDENCÉBEN

7.1 AGYAGÁSVÁNYOK

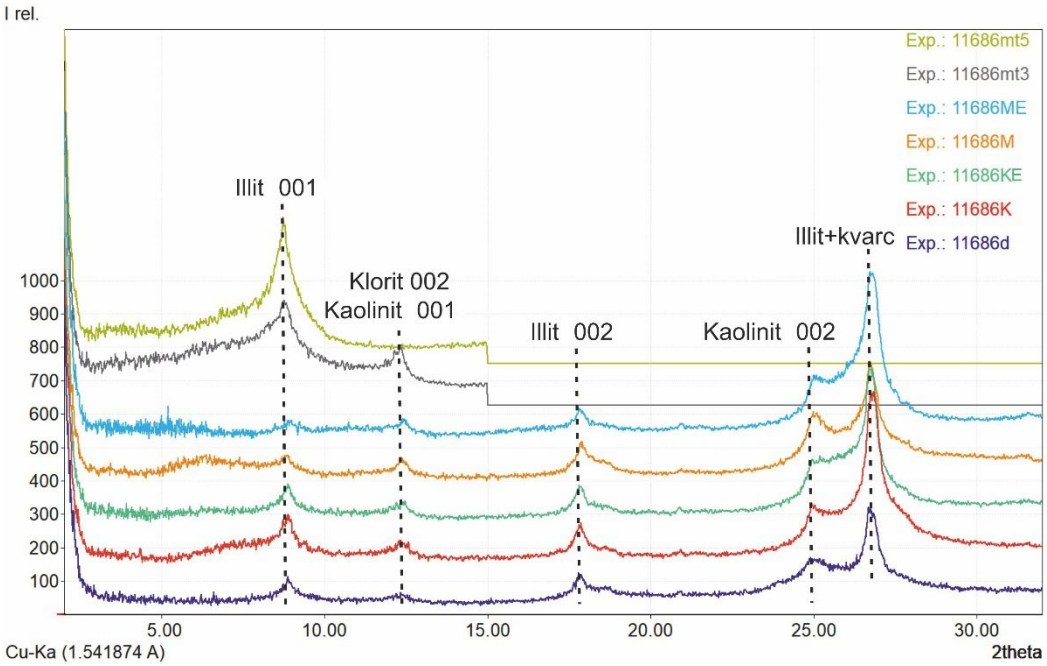
A plio-pleisztocén vörös paleotalajok agyagásványainak meghatározása is hasznos lehet az őskörnyezeti rekonstrukcióban. Az agyagásványok jó klímajelzők, ezért pontosításukkal és rétegtani helyzetükkel árnyaltabb képet alkothatunk a késő neogén és kvarter kémiai mállási folyamatairól. A mállási trend és az agyagásványok képződése szoros kapcsolatban állnak egymással. Vagyis az agyagásványok jó klímajelzők, melyek segítségével a paleohőmérséklet és -csapadékmennyiség jól meghatározhatók (Retallack 2019). A forró, nedvestől a hűvös száraz klímáig a következő változás figyelhető meg az agyagásványok képződésében: kaolinit → szmektit → vermikulit → detritális klorit és kevert rétegű filloszilikátok → illit és hidrocsillámok (Sheldon & Tabor 2009; Retallack 2019). További klímajelző agyagásványok: szmektit és vermikulit váltakozása a Tengelici Va. Fm. „Tengelici Tagozatban". Kaolinit és szmektit között: k/s kevert szerkezet a „Beremendi Tagozatban": szmektit további mállását jelzi.
A minták agyagásvány összetétele szempontjából a hazai mintáinkon új eredményeket kevésbé értünk el, inkább csak a már ismert adatokat erősítettük meg. Új adatok csak a határon túli mintákból lettek. A röntgen pordiffrakciós mérést a 2 μm alatti frakcióban végeztük.

A diffraktogram-ábrák jelmagyarázata:

- D: K+DMSO (dimetil-szulfoxid) – kék
- K: K-szaturált – piros
- KE: K + etilénglikol – zöld
- M: Mg-szaturált – narancs
- ME: Mg + etilénglikol – világoskék
- MT3: Mg hevítve 300°C-ra – szürke
- MT5: Mg hevítve 550°C-re – pisztácia

A Tengelici Va. Formáció, „Beremendi Tagozat". A teljes kőzetben a kaolinit a leggyakoribb agyagásvány. Ez már Vadász (1968), Schweitzer & Szöőr (1997) munkáiból ismert. A „26. sz. lelőhely" viszont nem tipikus, ezért a kaolinit a második legyakoribb és közel egyforma a mennyisége szmektitekével (Kovács-Pálffy 2001; Viczián 2007). A „26. sz. lelőhely"-en a vörösagyag minták domináns ásványai a szmektitek egy kevés kaolinittel (34. ábra). Hematit, goethit, Ti-oxid, kvarc és illit is megjelenik. A többi beremendi lelőhely teljes mintáiban Dezső et al. (2007) szerint is a

kaolinit több, mint a szmektit. A 2 μm alatti frakcióban a domináns ásvány a kaolinit (60–80%), míg a szmektit (20–40%) és illit + illit/szmektit (<10%) aránya alacsony, míg a gibbsit általánosságban csak nagyon kis mennyiségben detektálható (Kovács-Pálffy 2001; Dezső et al. 2007; Viczián 2007).



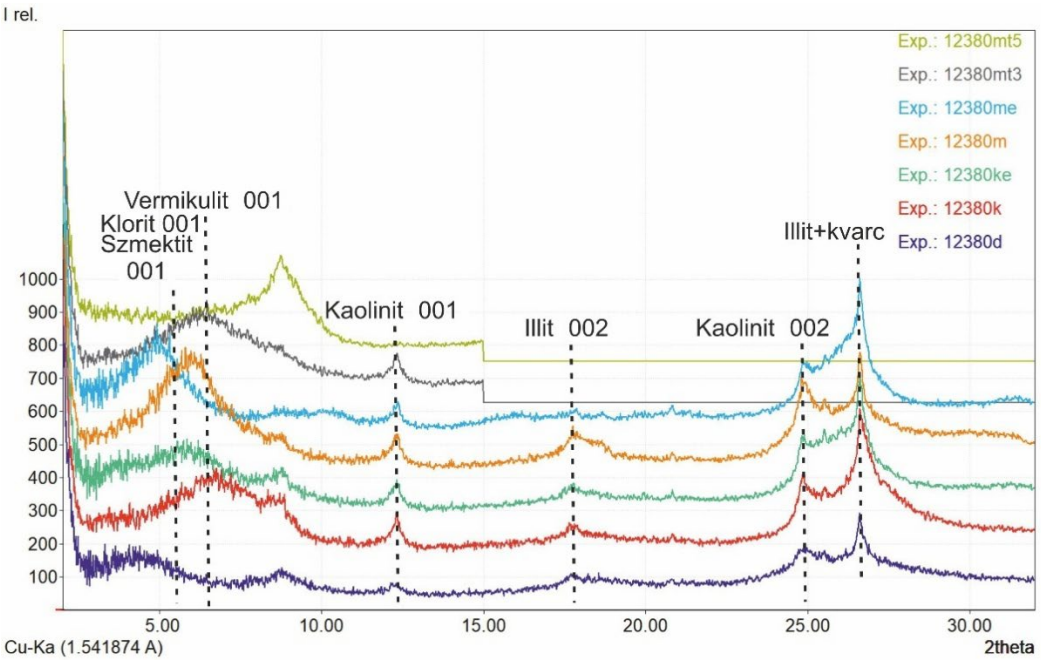
34. ábra. Beremendi vörösagyag (26 sz. lelőhely) diffraktogramja.

Dezső et al. (2007) azonban rámutat, hogy egyes beremendi mintákban a gibbsit tartalom akár 39% is lehet. Ennek okait többen a kréta–eocén bauxit üledékeinek áthalmozódásában látják (Kretzoi 1956; Wéber 1982; Varga et al. 2002; Koloszár 2004; Kovács et al. 2020a,b)

A Tengelici Va. Formáció, „Tengelici Tagozat". Viczián (2007, 2010) munkája szerint fő agyagásvány a teljes kőzetben szmektit vagy vermikulit és az agyagfrakcióban illit és szmektit vagy vermikulit. Ezek mellett jól kristályosodott illit fázisok is detektálhatók kevés szmektit és klorit kíséretében. A dunaföldvári, kulcsi és Tétel-halom mintáiban kevert rétegű illit/szmektit a jellemző agyagásvány egy kevés kaolinit társaságában (Borsy & Szöőr 1979; Udvardi et al. 2014a,b, 2016). A Tengelic-2 fúrás barnás-vörös agyag mintáinak ásványtani összetétele a Pannóniai Formációcsoportbeliekétől csak nagyobb montmorillonit- és goethittartalmával tér el. (Halmai et al. 1982; Tanács & Viczián 1995; Viczián 2002).

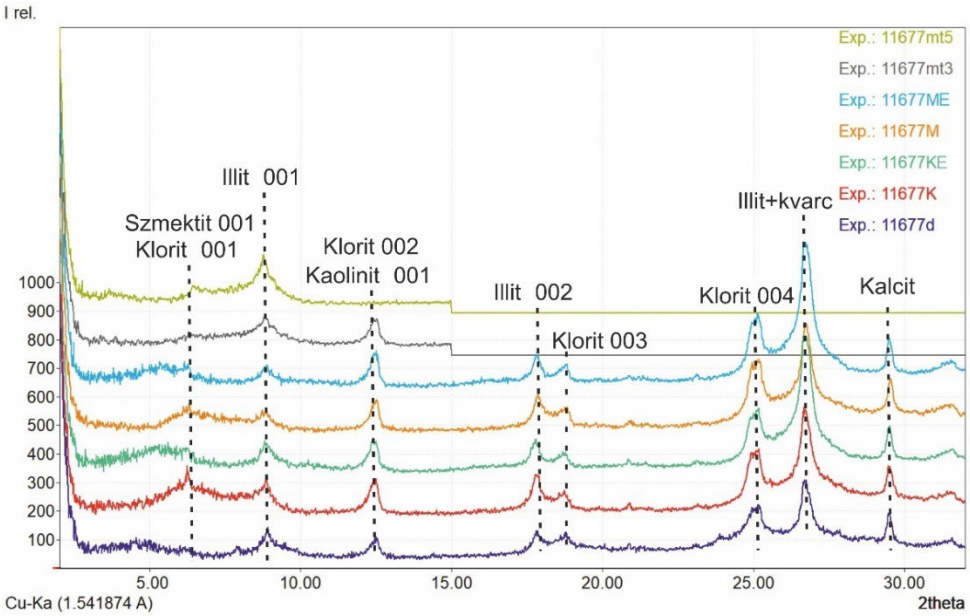
A „Kerecsendi Vörösagyag Formáció" (Tengelici Va. Fm.). Az ÉK magyarországi vörösagyagok közül a Miskolc környéki vörösagyagok főbb ásványai a kavarc és filloszilikátok (Vincze et al. 2005). Az agyagásványok közt a szmektit (montmorillonit) és illit a legfontosabb. Az atkári vörösagyag domináns agyagásványai

a szmektitek, de kaolinit, illit, vermikulit, klorit, illit/szmektit és klorit/vermikulit szintén előfordul a mintákban (35. ábra). A visontai vörös paleotalaj ásványtani vizsgálata a legrészletesebb (Németh et al. 1999; Berényi Üveges et al. 2002; 2003). A kaolinit tekinthető az egyetlen stabil fázisnak az összes rétegben, bár nem domináns, és ebben az esetben valószínűleg detritális. Az illit diszkrét mennyiségben és illit/szmektit kevert rétegű formában is gyakori. A duzzadó agyagok dominálnak, és rétegek és keletkezésük szerint egymástól eltérőek. A különböző típusú szmektitek (beidellit, montmorillonit és vermikulit) jelenléte heterogén eredetre utal. A vörös paleotalajban található magas töltésű beidellit valószínűleg pedogenezis eredményeként alakult ki, feltehetően szmektitet tartalmazó vörös agyagból, amelynek túlnyomó ásványa a szmektit volt. A beidellit rétegeinek egymásra rakódása rendezetlen, és kristályossága is gyenge, ami pedogén eredetre utal. A magas töltésű montmorillonit és vermikulit szintén pedogenezis eredménye, de más környezetben.



35. ábra. Atkári vörösagyag diffraktogramja.

A Paksi Lösz Formáció, alsó (idős) vörös paleotalaj. A teljes minta főbb ásványai a kvarc, karbonát-ásványok és szmektitek. Illit (illit ± muszkovit) és klorit is megjelenik minden mintában (<10%). A vizsgált mintában az illit+klorit több, mint a szmektit, és kevés kaolinit is van (36. ábra).

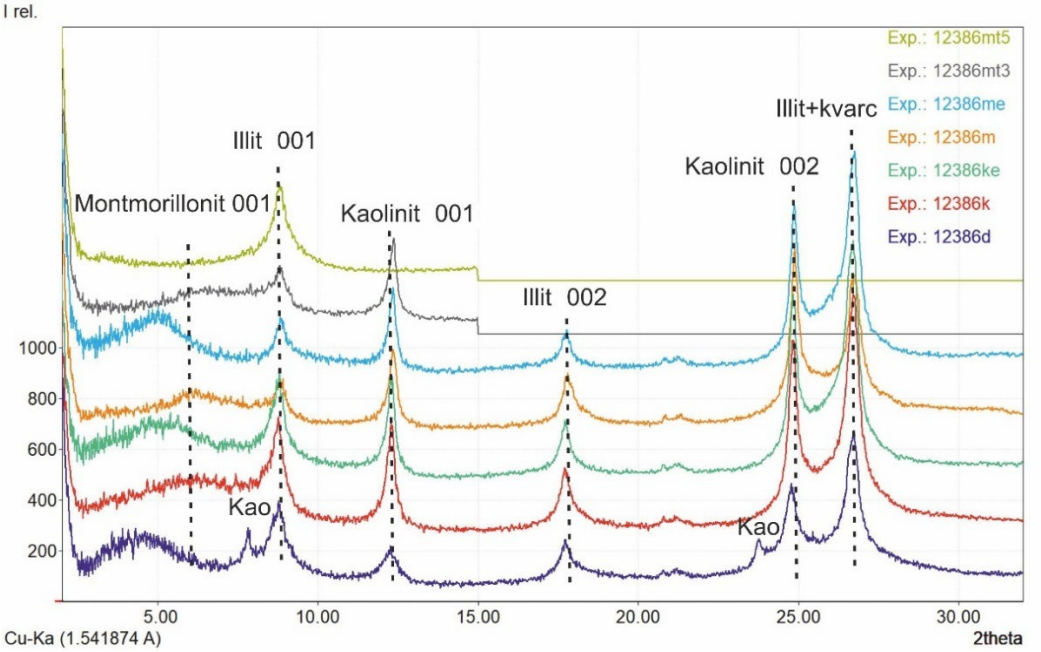


36. ábra. A paksi legidősebb paleotalaj diffraktogramja.

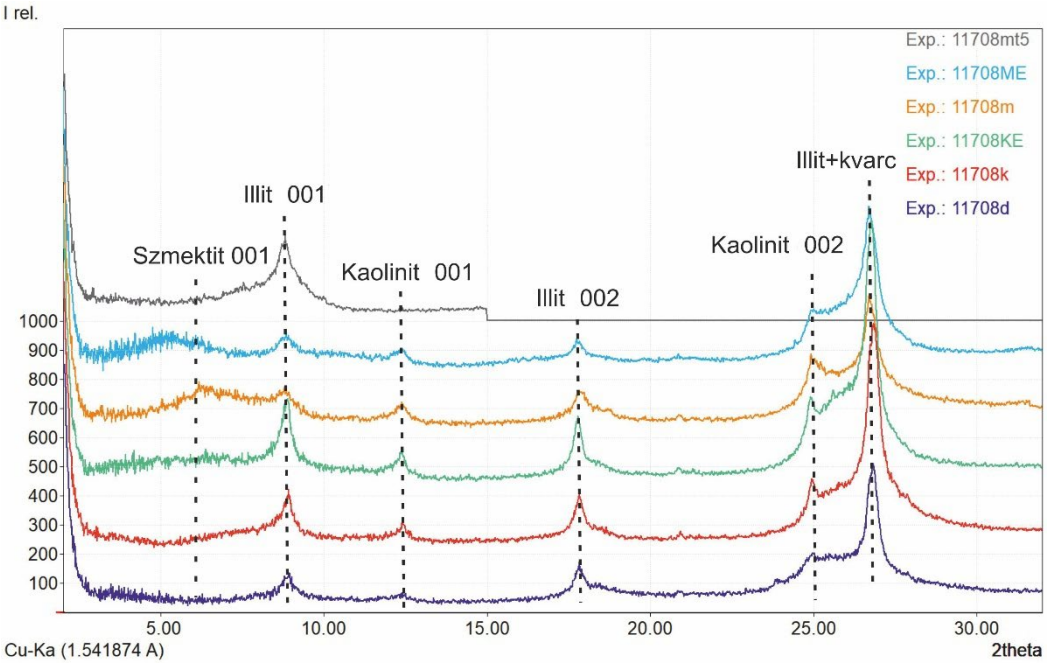
Szerbiában a Tarcal-hg. (Fruška Gora) déli hegylábfelszínéről (Görgeteg/Grgeteg) vett vörösagyag minták összetételében a domináns ásvány a kvarc, kalcit, földpátok és muszkovit. Az agyagfrakcióban az illit, montmorillonit kevés kaolint a jellemző (37. ábra). A paleotalaj a környék lösz-paleotalaj sorozatából a legidősebb paleotalajnál (S3) idősebb (Kostić & Protić 2000; Marković et al. 2004). Az S3 paleotalaj (Ruma téglagyár, lösz-paleotalaj sorozat) agyagfrakciója főként illitből (38–75%), kisebb mennyiségben kloritból (7–28%), változó mennyiségű szmektitből (2–14%), kaolinitból (7–15%) és vermikulitból (2–5%), valamint kis mennyiségű kevert rétegű illit-szmektitből és klorit-vermikulitból áll (Marković et al. 2004).

A Bălăciţa Piedmont (Cetate, Corlăţel, Valea Anilor és Scorila) dombvidékéről, román területekről származó minták agyagfrakciójából illit, szmektit és kevés kaolinit minimális klorittal a jellemző ásvány (Negreanu & Soare 2015; Negreanu et al. 2018) (38. ábra). A klorit valószínűen áthalmozott.

A szlovák területekről a Lukačovce Tagozat vörösagyag mintája kapcsolódik a kutatáshoz. Ebből sajnos nem sikerült mintát vennem, de Sarinová & Maglay (2002) munkája alapján az agyagfrakcióban szmektit, illit és nagyon rendezetlen kaolinit (halloysit?) detektálható. Valószínű az áthalmozás a Považsky Inovec hegységből. Primer mállástermék alsó-pleisztocén korból, majd áthalmozás a cromeri interglaciálisban. A vörösagyag feküje felső pliocén folyó-síkság (Sarinová & Maglay 2002). Primer mállástermék alsó-pleisztocén korból, majd áthalmozás a cromeri interglaciálisban. A vörösagyag feküje felső pliocén folyó-síkság (Sarinová & Maglay 2002).



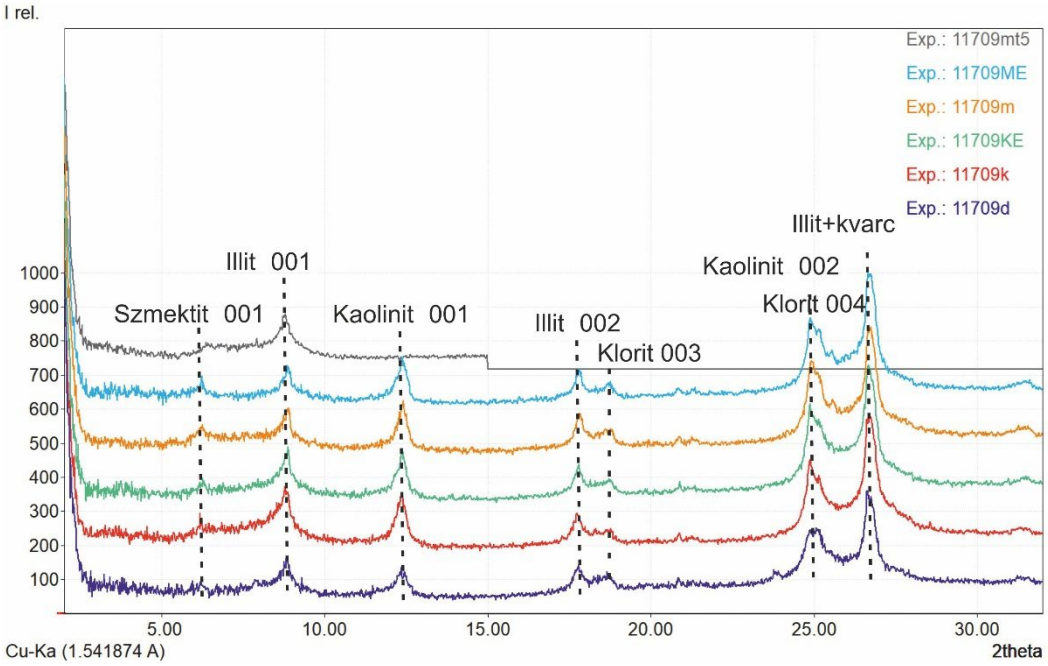
37. ábra. Vörösagyag diffraktogramja Görgetegről, Tarcal-hg. (Fruška Gora), Szerbia.



38. ábra. Scorila település (Románia) mellől származó vörösagyag diffrakciós képe.

.

Susak-sziget (Horvátország) alsó vörös paleotalaj ásványtani vizsgálata alapján a fő ásványfázisok filloszilikátok, kvarc, plagioklász és kalcit. K-földpát és amfibol is megjelenik minimális mennyiségben. Az agyagfrakció (<2 μm) fő ásványai a szmektitek és illitek, illetve kaolonit és klorit (39. ábra), míg a a kevertrétegű klorit-vermikulit és egyéb kevertrétegű agyagásványok rendkívül kis mennyiségben ugyan, de detektálhatók (Bognar et al. 2003; Durn et al. 2018). Bognar et al (2003) munkájában a röntgenelemzés a következő ásványokat határozta meg: montmorillonit 2%, illit-montmorillonit 2%, muszkovit 20%, kaolinit 1%, klorit 9%, kvarc 29%, amfibol 2%, plagioklász földpát 15%, K-földpát 3%, kalcit 11%, dolomit 2%, pirit 1%, amorf 3%.



39. ábra. Susak alsó vörös paleotalaj diffraktogramja.

7.2 VASÁSVÁNYOK

A vasásványok (goethit és hematit) mennyiségét a vörösagyagokban Mössbauer mérés segítségével határoztuk meg. Az eredményeket táblázatos formában mutatom be (6. táblázat).

6. Táblázat. A vörösagyagok goethit és hematit tartalma

Minta	Hematit (%)	Goethit (%)	Megjegyzés
Bátaszék	4,4	33,3	Kis intenzitású hematit RT-n; maradék paramágneses rész szilikát
Beremend	14,3	35,1	Hematit Al-szennyezett (Morin-átalakulás hiánya)
Ivanovce	3,8	38,2	RT-n hematit nagyon bizonytalan
Kakasd	9,8	45,9	Nincs Fe(II); maradó paramágneses rész szilikát
Atkár	–	42,4	Hematit nem kimutatható
Csarnóta	47,2	41	Hematit Al-szennyezett; max. +2–3% goethit lehetséges
Feked	45,6	40,3	Beremenddel analóg
Görgeteg	7,5	54,1	RT-n csak hematit szextett
Mogyoród	46,5	–	Csak hematit; jelentős szilikát Fe(II)
Scorila	9,9	33,2	Kis vastartalom; szilikát Fe(II)
Včeláre	15,7	25,8	Nagyon kis vastartalom
Szulimán	15,1	35,8	Nagyon kis szemcseméret (<12 nm)
Vokány	25,9	54,7	Goethitet tartalmaz relaxált frakciót is

7.3 A GEOKÉMIAI KLÍMAEGYENLETEK ALKALMAZÁSA A VÖRÖSAGYAGOKRA (PALEOTALAJOKRA)

A kémiai mállás foka a talajokban erősödik a csapadékmennyiség és hőmérséklet növekedésével. Ezt az összefüggést Sheldon et al. (2002), ill. Nordt & Driese (2010) számszerűsítette. Az Évi KözépHőmérséklet (ÉKH) kiszámítására használható egyenlet Sheldon (2006) szerint:

$$\text{ÉKH (°C)} = 46{,}94C + 3{,}99 \quad (1)$$

ahol $C = m\text{Al}/m\text{Si}$ és $R^2 = 0{,}96$; a hibahatár pedig ± 0,6°C (m = mólarány).

A másik két klímaegyenlet az Évi CSapadékMennyiségre (ÉCSM) kiszámolására alkalmazható, melyet Sheldon et al. (2002) és Nordt & Driese (2010) vezetett be.
Az első Sheldon et al. (2002) munkájához köthető, miszerint az ÉCSM értéke összefüggésben van a kálium nélküli kémiai mállási indexszel (CIA–K) és így kalibrálható a csapadékértékekre, de csak 200 és 1600 mm/év intervallumban:

$$\text{ÉCSM (mm/év)} = 14{,}265(\text{CIA-K}) - 37{,}632 \quad (2)$$

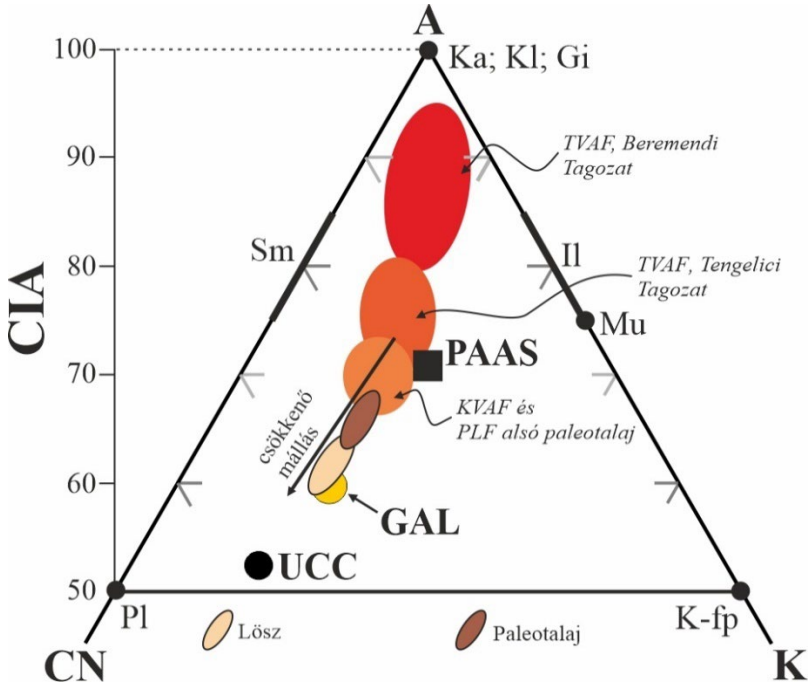
ahol CIA–K = 100 × [Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + Na_2O)] és R^2 = 0,73; a hibahatár pedig ±182 mm/év. Az ezzel az egyenlettel számolt adatok összhangban vannak más független proxy értékekkel, mint pl. a növényi fosszíliák (Sheldon & Retallack 2004; Dzombak et al. 2021).

A másik geokémiai csapadékegyenlet Nordt & Driese (2010) szerint:

ÉCSM (mm/év) = 22,69(CALMAG) – 435,8; (3)

ahol CALMAG (kalcium-magnézium index) = 100 × [Al_2O_3/(Al_2O_3 + CaO + MgO)]. Ez az egyenlet a vertisol típusú talajokra alkalmazható; az oxidok moláris adatokkal számolandók (Dzombak et al. 2021).

Visszatérve a kémiai mállás fokára, melyet a kémiai mállási index (CIA) értékeivel lehet a legjobban szemléltetni, itt a képződési kor függvényében igyekszem mindezt szemléltetni (40. ábra). Az legidősebb vörös paleotalaj a Paksi Lösz Fm. legalján (PV1-PV2; 1–0,8 millió év) a legkevésbé mállott, a CIA értékek 61–71 (átlag: 68 ± 1) között mozognak, ami magasabb mállási index, mint a felső kontinentális kéreg (UCC; 53) és a globális átlag lösz (GAL; 60) értékeknél (Rudnick & Gao 2003; Újvári et al. 2008) és messzemenően alacsonyabb archaikum utáni ausztráliai palás agyag (PAAS) 70 indexénél (Taylor & McLennan 1985). Ezek az idős palaeotalaj minták magasabb CIA értéket mutatnak, mint az idős lösz minták (átlag: 64±2) jelezve az intenzívebb mállás folyamatát. A fiatal lösz valamelyest alacsonyabb CIA értékekkel rendelkezik (60–68). A Paksi Lösz Fm. (PLF) mintáinak index értékei párhuzamosan futnak a diagram A–CN szárával, jelezve az UCC-nél felzikusabb forrásanyag ideális mállási trendjét (Rudnick & Gao 2003). Továbbá az általános kémiai mállási trend a Tengelici Vörösagyag Formációtól a PLF felé egyértelműen látható az 40. ábrán.



40. ábra. A–CN–K diagram (Nesbitt & Young 1982) a vörösagyagok, paleotalajok és lösz minták CIA értékeihez. Sm – szmektit, Il – illit, Mu – muszkovit, Ka – kaolinit, Ch – klorit, Gi – gibbsit, Pl – plagioklász, K-fp – kálifeldpát, UCC – felső kontinentális kéreg, GAL – globális lösz átlag (Újvári et al. 2008), PAAS – archaikum utáni ausztráliai palás agyag (Taylor & McLennan 1985).

A paleo-csapadékmennyiség és paleo-hőmérséklet meghatározása a fentiekben részletezett klímaegyenletekkel történt.

A számolt ÉCSM adatok a TVaFm, Beremendi Tagozat vörösagyagjaira, 1200 és 1400 mm/év értékeket adtak a (2) egyenlettel és 1400 és 1800 mm/év közé estek a (3) egyenlet szerint. A becsült ÉCSM a TVaFm. Tengelici Tagozat agyagjaiból 1100–1200 mm/év [(2) egyenlet] és 1200–1400 mm/év [(3) egyenlet]. A Kerecsendi Vörösagyag Fm. mintáiból az ÉCSM 900 és 1000 mm/év (2) közti és 1000–1200 mm/év (3) közti értékeket adott. A számolt ÉCSM a Paksi Lösz Fm. (alsó paleotalaj) mintájából 200 és 500 (2) illetve 900–1000 mm/év (3) értékeket adott (7. táblázat).

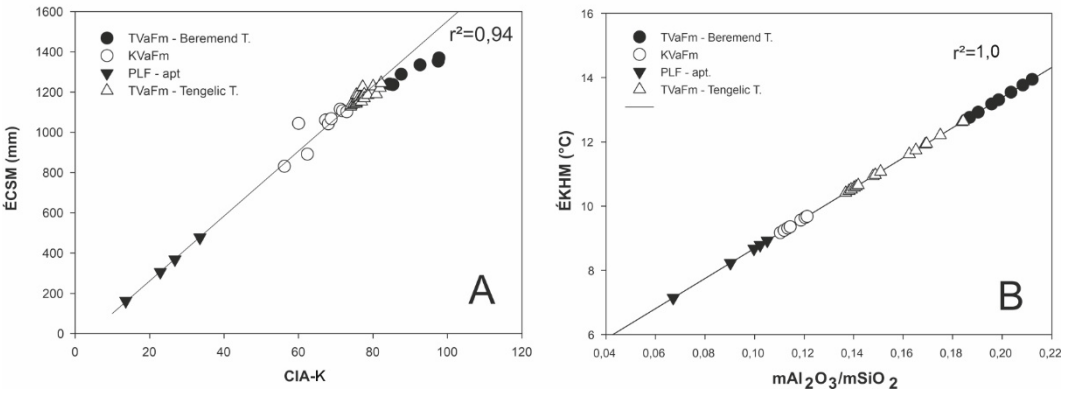
Az ÉKH a TVaFm, Beremendi típusú vörösagyagjaira 13–15°C, a Tengelic típusúnál 10 és 13°C közé esik. A Kerecsendi Vörösagyag adataiból számot ÉKH 9–10°C, a Paksi Lösz Fm (alsó paleotalaj) mintájából pedig 5 és 9°C közé esik. Az 41. ábra szemlélteti a geokémiai klímaegyenletek pontosságát.

7. táblázat. Éghajlati adatok a Kárpát medencére a klímaegyenletek alapján.

Kor (Ma)	MN zóna	Ékhm	Écsm	Ref.	Ékhm[a]	Écsm[a]	Écsm[b]	üledékek
4,2–3,2	MN15	10–15	1150	1, 2, 3	13–15	1200–1400	1400–1800	TVaF, B
3,15	–	n.a.	951	4, 5, 6	13–15	1200–1400	1400–1800	TVaF, B
3,2–2,5	MN16	n.a.	700	1	10–13	1100–1200	1200–1400	TVaF, T
2,5–1,8	MN17	10,6–12,4	990	1, 7	9–10	900–1000	1000–1200	KVaF
1,8–0,9		n.a.	n.a.	–	5–9	200–500	900–1000	PLF, alsó paleotalaj
recens	–	10–11	500–750	8	–	–	–	–

Ékhm (°C); Écsm (mm); Ref. – referencia; n.a. – nincs adat; Ékhm[a] – egyenlet (1); Écsm[a] – egyenlet (2); Écsm[b] – egyenlet (3); Adatok a paleoflora és -fauna alapján: 1 – Eronen & Rook 2004; 2 – van Dam 2006; 3 – Montuire et al. 2006; 4 – Haywood et al. 2000; 5 – Haywood & Valdes 2004; 6 – Chandler et al. 2008; 7 – Mosbrugger et al. 2005; 8 – Justyák 1998.

A rekonstruált paleoklimatológiai adatok (7. táblázat) alapján elmondható, hogy a vörös paleotalajok képződésekor a mainál csapadékosabb klíma uralkodott. A jelenlegi ÉCSM hazánkban 500–750 mm/év és a ÉKH 10–11°C (Justyák 1998). Az ÉCSM adatok a paleotalajok adatai alapján 800–1800 mm/év és az átlag 1300 mm/év. Az ÉKH adatok 9 és 14°C között szórnak 11,5°C átlaggal.



41. ábra. Kapcsolat A) az évi csapadékmennyiség (ÉCSM) és CIA–K értékek és B) az évi középhőmérséklet (ÉKHM) és Al_2O_3/ SiO_2 moláris aránya a vörösagyagok, paleotalajok és lösz viszonylatában.

7.4 PALEOTALAJ PH-ÉRTÉK

A talajok pH-értékének ismerete nélkülözhetetlen a mállási folyamatok, tápanyag jelenlét és a biológia–edafon kapcsolatrendszer megértésében (Nordt & Driese 2013). A paleopedológia fontos eszköze a kritikus zóna geológiai léptékű fejlődésének tanulmányozásában. Ebben a dolgozatban csak azért kap helyet ez a témakör, mert több fejezetben (5.6.1; 6.3.5) esik szó a vörösagyagok, paleotalajok pH-értékeiről. A paleotalajok pH-értékeinek fontosságát és számítási lehetőségeit csak néhány tanulmányából ismerjük (Nordt et al. 2012, 2013; Lukens et al. 2018). Ez a megközelítés a paleotalaj B szintjének geokémiai adatai és az abból kapott proxy-k alapján a pH-függő ásványtani átalakulásokat használja a paleotalaj pH-értékének számításában (Lukens et al. 2018). Ezt az összetett folyamatot és a paleotalaj pH kiszámításához használható egyenleteket Lukens (2017) ismertette Ph.D. dolgozatában. Az oxisol/acrisol/vertisol paleotalaj-típusoknál Lukens (2017) a FeCa pedotranszfer-egyenletet javasolja a pH kiszámolásához:

$$pH = 12{,}33 - 0{,}0718 \times FeCa - 0{,}00116 \times (FeCa - 76{,}76)^2, \quad (1)$$

ahol FeCa ($Fe_2O_3/(Fe_2O_3 + CaO) \times 100$)

A Pannon-medence vörösagyag feltárásaiban megbízhatóan paleotalajosodott réteget keveset találtam. Főleg nehéz a B szint meglétét egyértelműen meghatározni. Ezek a vörös paleotalajok jobbára Mórágyi-rög környéki in situ mállási rétegekhez kapcsolódnak (Feked, Versend), illetve az Északi-khg. hegylábfelszínein találhatók (Visonta, Atkár, Mogyoród). Ezen minták kémiai adatait felhasználva számoltam az (1) egyenlet segítségével a pH-értékeket (8. táblázat).

Ezek az adatok is alátámasztják a vörös paleotalajok savas kémhatását, melyet a paleotalajok agyagbekérgezési rétegeinél említettem, továbbá a vasgumók és -kérgek képződésénél elemeztünk ki részletekbe menően.

8. táblázat. Pannon-medence vörös paleotalajainak (minta átlagok) pH-értékei.

Minta	pH
Atkár	5,4
Visonta	5,7
Mogyoród	5,6
Feked	5,7
Versend	5,9

7.5 A „BABÉRCEK" KÉPZŐDÉSÉNEK KÖRNYEZETI FELTÉTELEI

Ahogy ezt már a 6.3.4. fejezetben is érintettem, a babércek kialakulásában a vasasodás folyamat játssza a főszerepet. A kaolinites acrisol képződési feltételeinek éghajlati hátterét már Kämpf & Schwertmann (1983) és Schwertmann (1988) kielemezték a talajban lévő hematit és goethit arányának a meghatározásával. A talajképződés során a hematit létrejöttéhez legalább szezonálisan száraz, meleg éghajlatra, kiindulási ásványként pedig ferrihidritre van szükség, míg a goethit képződése meleg csapadékos klímán zajlik bármilyen vastartalmú oldatból táplálkozva (Schwertmann 1988; Ji et al. 2004; Yin et al. 2018). Leegyszerűsítve, a hematit és goethit aránya a talajokban a humiditás és ariditás állapotokat jelölhetik. Azonban pl. a bauxitok, mint paleo-oxisolok, igen gyakran mindkét fázisban - goethitben és hematitban is gazdagok, ugyanakkor általánosan elfogadott tény, hogy humid trópusi klimán keletkeznek (Valeton 1972, Bárdossy & Aleva 1990). Kämpf & Schwertmann (1983) munkájában az évi csapadékmennyiséget a goethit/(goethit + hematit) arányokkal párhuzamosították, míg az évi középhőmérsékleteket a hematit/(goethit + hematit) arányokkal. A gond ezzel a megközelítéssel a talajokban lévő hematit és goethit mennyiségének meghatározása lehet (pl. XRD-vel), mert olyan csekély mennyiségben vannak jelen. Ennek kiküszöbölésére néhány munkában a talajban képződött vas szemcsék (babércek, pizoidok) hematit/goethit arányát vizsgálták és jutottak hasonló végeredményre (Beauvais 1999; Löhr et al. 2013). A hazai minták Hm/(Gt+Hm) értékei 0,013–0,48 között vannak, a Gt/(Gt+Hm) arányok pedig 0,519–0,986 közt változnak (9. táblázat).

9. táblázat. A vörösagyagokban képződött vasborsók és vaskérgek hematit/goethit aránya.

Minta	Goethit (%)	Hematit (%)	Hm/(Gt+Hm)	Gt/(Gt+Hm)
Beremend	98,00	1,30	0,013	0,986
Feked	70,60	28,40	0,286	0,713
Včeláre	56,90	16,90	0,228	0,771
Rezi	93,40	6,60	0,066	0,934
Bátaapáti	67,00	33,00	0,33	0,67
Mogyoród	80,00	20,00	0,2	0,8
Ivanovce	25,70	23,80	0,480	0,519
Atkár	86,30	13,70	0,137	0,863
Vokány	95,00	5,00	0,05	0,95
Scorila	98,20	1,80	0,018	0,982
Várvögy	88,20	11,80	0,118	0,882

Kämpf & Schwertmann (1983) tapasztalati adatai alapján a babérc és vaskéreg minták 14,5–16,9°C paleo-ÉKH mellett képződhettek. A Gt/(Gt+Hm) arányok alapján már nagyobbak a különbségek, ami így segíti a paleo-ÉCSM pontosítását. Ennek megfelelően kb. 800–1200 mm/év csapadékmennyiség feltételezhető a képződésükkor.

7.6 PLIO-PLEISZTOCÉN FOSSZILIS NAGYEMLŐSFOGAK STABILIZOTÓP-GEOKÉMIAI VIZSGÁLATA

A meglévő proxy adatokat igyekeztem újabb proxy-kal kiegészíteni, mely segítségével újabb információkhoz jutottunk, vagy éppen ellenőrizhettem az eddigi adatok hitelességét. Az újabb módszer a fosszilis nagyemlős fogzománc minták szén- és oxigénizotóp-összetételének vizsgálata. Ezzel módszerrel információkat gyűjtöttünk a pliocén és kora pleisztocén őséghajlat és környezet tér és időbeli változásairól a Kárpát-medencében. A fogzománc-apatit foszfát csoportjának oxigénizotóp értékei ($\delta^{18}O_{PO4}$) alapján következtetni lehet a környezeti vizek, a csapadékvíz oxigénizotóp-összetételeire és ebből közvetve az éves középhőmérsékletek változásaira és térbeli eloszlására. A fogzománc-apatit karbonát csoportjának szénizotóp értékei ($\delta^{13}C$) alapján pedig következtetni lehet a vizsgált állatfajok táplálkozására, a vegetáció típusának és a klíma humiditásának változásaira és térbeli eloszlására. Fontos

leszögeznem, hogy a fosszilis nagyemlős fogak nem, vagy csak pár esetben származnak vörösagyagból. Itt nem a vörösagyagról, ha nem a képződés paleokörnyezetéhez kapunk új információkat.

7.6.1 Fogzománc minták

A Kárpát-medencéből összesen 32 fogzománc és 13 dentinmintát gyűjtöttünk (2. ábra; 11. táblázat a Mellékletben), melyek pliocén és kora pleisztocén korúak (5–2 Ma). A legtöbb minta orrszarvúhoz tartozik (n=23), míg az ormányosokhoz sorolt minták között két szarvasmarhaféle-fogtöredék és egy tapírfog is található. A leletek fluviális, fluviolakusztrikus (Gödöllő, Pécel, Vecsés, Pilisvörösvár, Szár, Pestszentlőrinc, Százhalombatta, Nová Vieska/Kisújfalu) és maar környezetekből (Pula, Hajnáčka/Ajnácskő) származnak.

A kora pliocén (4,5–3,7 Ma; MN14–15) lelőhelyek: Pula, Szár, Százhalombatta, Gödöllő (Mottl 1939; Kretzoi 1985; Gasparik 2001, 2007); Pula radiometrikus kora 4,3±0,17 Ma (Balogh et al. 1982; Németh et al. 2008). A késő pliocénhez (3,6–2,5 Ma; MN16a) tartozik Hajnáčka (Ajnácskő), radiometrikus kor: 3,43±0,4–3,06±0,03 Ma (Kormos 1917; Hurai et al. 2012). A kora pleisztocén (~2,794–1,955 Ma; MN17) lelőhely Nová Vieska (Kisújfalu) (Holec 1996; Vlačiky et al. 2008, 2017, Šujan et al. 2023). Pécel, Vecsés, Pilisvörösvár és Pestszentlőrinc az MN16–17 biozónák határára tehetők (Kormos 1917; Fejfar 1964; Fejfar et al. 1990, 2012; Gasparik 2001, 2007; Sabol et al. 2006).

7.6.2 Stabilizotóp adatok

A Kárpát-medencéből származó minták eredményeit a 11. táblázat (Melléklet) tartalmazza. A δ13C értékek −15,2‰ és −10,1‰ (VPDB), míg a δ18OPO4 értékek 11,9‰ és 15,2‰ (VSMOW) között változnak. Az időbeli összehasonlításhoz több csoportot alakítottunk ki. Az MN14–15 és MN15 biozónából származó mintákat összevontuk az MN14–15 csoportba. A fiatalabb minták esetében egyes lelőhelyek egyértelműen az MN16 vagy MN17 biozónába sorolhatók, míg más minták kora bizonytalan, így mindkét biozónába tartozhatnak.

A két legfontosabb kárpát-medencei lelőhely Hajnáčka (Ajnácskő, MN16, n=12) és Nová Vieska (MN17, n=11). Nová Vieska mintái kizárólag *Stephanorhinus jeanvireti*-hez tartoznak, míg Hajnáčkáról több fajból származó mintákat vizsgáltunk: *Stephanorhinus jeanvireti* (n=2), *Anancus arvernensis* (n=1), *Mammut borsoni* (n=1), *Tapirus arvernensis* (n=1) és egy meghatározatlan orrszarvú (*Stephanorhinus* sp.).

Mivel az MN16 és MN17 biozónákból származó minták $\delta^{13}C$ és $\delta^{18}O_{PO4}$ értékei hasonlóak, azokat összevontuk, majd az így kapott csoportot hasonlítottuk össze az MN14–15 biozóna mintáival. Mind a $\delta^{13}C$, mind a $\delta^{18}O^{PO4}$ értékek esetében szignifikáns különbség mutatható ki a két csoport között ($\delta^{13}C$: t-próba p=0,02; Mann–Whitney p=0,049; $\delta^{18}O_{PO4}$: t-próba $p=10^{-4}$; Mann–Whitney $p=10^{-4}$). Az átlagértékek eltolódása az átmenet során 1,2‰ a $\delta^{13}C$ és 1,4‰ a $\delta^{18}O_{PO4}$ esetében.

7.6.3 Klímaegyenletek

A stabilizotóp adatok és klímaegyenletek problematikáját lásd bővebben a Kovács et al. (2015) és Szabó (2018) munkáiban. Mivel a fogzománc $\delta^{13}C$ értékei az állat által elfogyasztott növények szénizotóp összetételétől függenek, első lépésben a fogzománc $\delta^{13}C$ értékeiből számoljuk vissza az elfogyasztott növényzet izotóp értékeit. A növények szénizotóp értékei függenek a légköri szén-dioxid $^{13}C/^{12}C$ arányától is, a számolásokhoz ezért ennek változásait is figyelembe kellett venni. Ahhoz, hogy a különböző korszakokból származó növényzeti izotóp értékek összehasonlíthatók legyenek, az úgynevezett modern ekvivalens táplálék ($\delta^{13}C_{táp,mek}$) értékeit is ki kell számolni (Domingo et al. 2013). Ez az érték azt mondja meg, hogy milyen lenne a növényzet izotóp összetétele azonos környezeti feltételek mellett, a jelenlegivel megegyező légköri CO_2 szénizotóp-összetétel esetén. A modern ekvivalens táplálék a következő egyenlettel számolható (Domingo et al. 2013):

$$\delta^{13}C_{táp,mek} = \delta^{13}C_{növény} + (\delta^{13}C_{modern\text{-}atmCO2} - \delta^{13}C_{ősi\text{-}atmCO2}) \quad (1),$$

ahol a $\delta^{13}C_{növény} = \delta^{13}C_{fog}$ –14,1 ‰, $\delta^{13}C_{modern\text{-}atmCO2}$ = –8‰, $\delta^{13}C_{ősi\text{-}atmCO2}$ = –6,3 ‰ a pliocénre és –6,5 ‰ a pleisztocénre.

Kohn (2010), a vegetáció $\delta^{13}C$ értékei és az éves átlagos csapadékmennyiség korrelációja alapján egy egyenletet dolgozott ki, amely alapján az utóbbi megbecsülhető. A tengerszint feletti magasságnak elhanyagolható hatása van az egyenlet végeredményére, így nem kell figyelembe venni a különböző területek magasság változásait. Az összes minta esetén 150 m tengerszint feletti magasságot helyettesítettünk az egyenletbe. Ugyanígy elhanyagolható hatása van a földrajzi szélesség kisebb változásainak, a minták térbeli eloszlásának megfelelően a szélességet egész fokokra kerekítve használtuk (É.sz. 42° és 47° között) Az ÉCSM becslése tehát a következő egyenlet alapján számolható (Kohn 2010):

$$\delta^{13}C_{táp,\,mek}(‰, VPDB) = -10{,}29 + 1{,}9 \times 10^{-4}\ \text{tszfm (m)}$$

$$-5{,}61\ \log_{10}(\text{ÉCSM} + 300, \text{mm/év}) - 0{,}0124\ \text{Abs (szélesség, }^{o}) \qquad (2).$$

Az éves középhőmérséklet (ÉKH) becslése a mért oxigén izotóp értékek ($\delta^{18}O_{PO4}$) alapján két korreláción alapul. Az első a $\delta^{18}O_{PO4}$ és az elfogyasztott környezeti víz $\delta^{18}O$ értékei ($\delta^{18}O_{víz}$) közötti összefüggés, míg a második a $\delta^{18}O_{víz}$ értékek és a ÉKH közötti korreláció. Mindkét lépés tartalmaz bizonytalanságokat és mindkét lépésben feltételezésekkel kell élnünk. Többféle egyenlet létezik, ami a fogból mért $\delta^{18}O_{PO4}$ és az elfogyasztott ivóvíz összetétele közötti kapcsolatot adja meg. Mivel több kutatás azt találta, hogy a legtöbb melegvérű gerinces faj izotóp értékei hasonló mértékben térnek el az állat által fogyasztott ivóvíz izotóparányaitól, ezért vannak általános, sok faj izotóparány mérésein alapuló egyenletek. Mivel azonban valamilyen mértékben az állat fiziológiája is befolyásolhatja az összefüggést, egy-egy fajra, vagy állatcsoportra vonatkozó specifikus egyenletek is léteznek. Esetünkben az egyik ilyen a modern elefántok adataiból az ősi ormányosokra készített (Ayliffe et al. 1992) egyenlet:

$$\delta^{18}O_{víz} = 0{,}93 \times \delta^{18}O_{PO4} - 22{,}43\ (R^2=0{,}86) \qquad (3),$$

továbbá a Tütken et al. (2006) által páratlanujjú patásokra számolt egyenlet:

$$\delta^{18}O_{víz} = (\delta^{18}O_{PO4} - 25{,}09)/1{,}31 \qquad (4),$$

és összehasonlításként az általános növényevő egyenlet (Kohn et al. 1996):

$$\delta^{18}O_{víz} = (\delta^{18}O_{PO4} - 26{,}8 + 8{,}9h)/0{,}76 \qquad (5),$$

ahol *h* a relatív humiditás 0 és 1 közt (0,7-et használtunk Pound et al. (2014) ajánlásának és Spinoni et al. (2015) adatbázisának megfelelően).

Az ÉKH számolásához szükséges második feltételezés, hogy a lokális csapadékvíz összetétele és az ÉKH között szoros összefüggés áll fenn. Bár a korreláció több esetben megfelelő, a szélességi, magassági, mennyiségi hatások és a kontinentalitás mértéke is befolyásolja az összefüggést. A lokális csapadék izotóp összetétele és a MAT közötti jelenkori kapcsolatot a nemzetközi atomenergia ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA) és a meteorológiai világszervezet (World Meteorological Organization, WMO) a csapadék izotóp összetételét is mérő meteorológiai állomások adatsorai (Global Network of Isotopes in Precipitation, GNIP) alapján alkotott egyenletek adják meg. Az adatsorok alapján különböző egyenleteket lehet alkotni. A mi esetünkben Rozanski et al. (1993) adatbázisát alapul véve, Domingo et al. (2013) egyenletét használtuk az ÉKH kiszámítására:

$$\text{ÉKH (°C)} = (\delta^{18}O_{\text{víz(VSMOW)}} + 12{,}68) / 0{,}36 \ (R^2=0{,}72) \qquad (6).$$

7.6.4 Paleokörnyezeti rekonstrukció

A dolgozatban a vizsgált időszak a Kárpát-medence pliocén és kora pleisztocén időszakára terjedt ki.

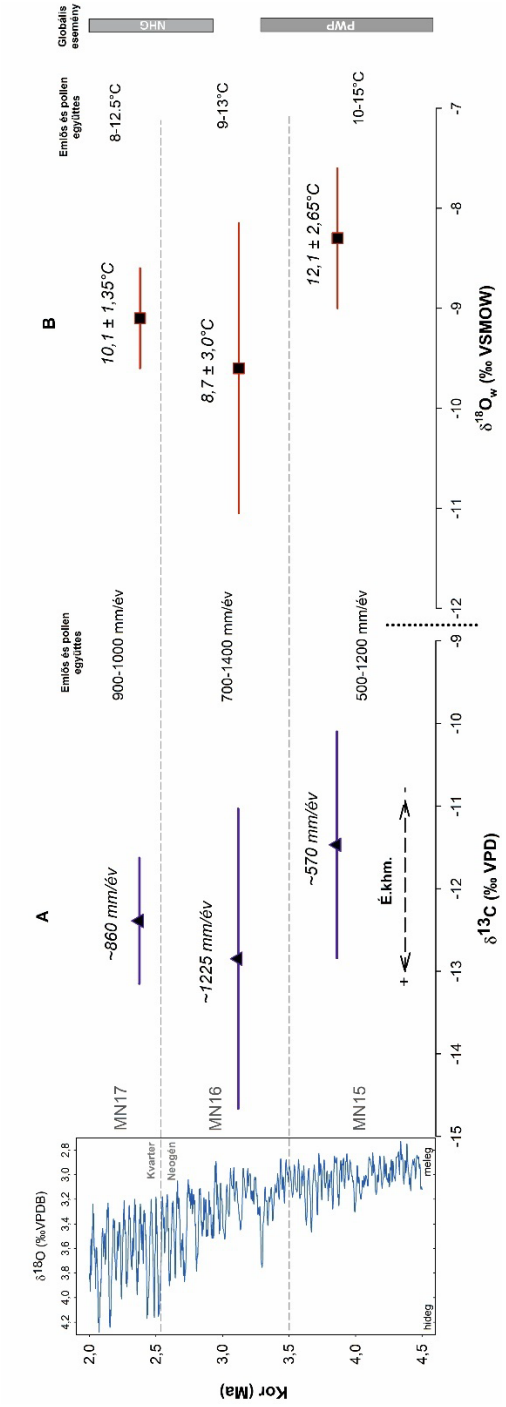
Az MN14–15 biozóna viszonylag magas $\delta^{13}C$ átlagértékei a nyílt erdők és mezikus gyepek kategóriájába esnek, közel a xerofil gyepek határához (11. táblázat, Melléklet). A becsült csapadékérték ~560 ± 280 mm/év, ami a jelenlegi 500–800 mm/év közötti értékekhez hasonló (Spinoni et al. 2015; 42. ábra). A Pula lelőhelyről származó minta mutatja a legalacsonyabb $\delta^{13}C$ értéket (−24,8‰), ami már szárazabb, nyílt fás vegetációra utal; a radiometrikus kor 4,3 ± 0,17 Ma. Hably és Kvaček (1998) a maihoz hasonló klímát rekonstruáltak, főként kislevelű, szárazságtűrő növények alapján, de nedvességkedvelő fajokat is azonosítottak, amelyek valószínűleg a maar-tó közvetlen környezetét jelezték. A paleobotanikai elemzések 600–1200 mm éves csapadékot becsültek (42. ábra). Az MN14–15 biozónák átlagos $\delta^{18}O$ értéke 14,6‰, amelyből −9‰ körüli $\delta^{18}O_{csap}$ érték számítható, kissé alacsonyabb, mint a mai −8‰ (Vodila et al. 2011). Ez a jelenlegihez hasonló vagy kissé alacsonyabb ÉKH-re utal, amely több irodalmi adattal is összhangban van (Hably & Kvaček 1998; Erdei et al. 2007; Montuire et al. 2006).

Az MN16–17 biozónák eredményeit együtt értékeltük, mivel közöttük nem mutatkozott különbség. A kora pliocénhez képest mind a $\delta^{13}C$, mind a $\delta^{18}O$ értékek

csökkentek. Az alacsonyabb $\delta^{13}C$ értékek a pliocén meleg, humid periódusára (PWP) utalhatnak, míg a $\delta^{18}O$ 1,3‰-es csökkenése 2–2,9°C-kal alacsonyabb hőmérsékletet jelezhet. Ez összhangban áll az északi félteke eljegesedésével (NHG), bár a szárazodás mértéke kisebb a vártnál.

Az MN16 biozónában a Pestszentlőrinc és Pilisvörösvár lelőhelyek *Anancus arvernensis* mintái alacsony $\delta^{13}C$ értékeket mutattak (−15,2‰ és −14,8‰), zártabb környezetre vagy magasabb csapadékra utalva. Ez jelezheti csapadékosabb periódusokat, illetve a faj sajátos táplálkozását, mivel valószínűleg több lombos növényt fogyasztott. Hajnáčka esetében a faj $\delta^{13}C$ értéke hasonló a többihez, de kissé alacsonyabb. A lelőhely környezetét humid erdők, árterek és patakok jellemezték, amelyeket magasabban fekvő, szárazabb területek vettek körül (Fejfar 1964; Fejfar et al. 1990, 2012). A fajok közti $\delta^{13}C$ eltérések ökológiai különbségeket tükrözhetnek, de ezek pontos mértéke csak több, azonos lelőhelyről származó minta alapján lenne meghatározható.

Az MN16–17 biozónák $\delta^{13}C$ adatai alapján számolt csapadékösszegek a maihoz hasonlóak (470 ± 235 mm/év és 580 ± 290 mm/év), bár a paleotalajok ennél magasabb értékeket (900–1200 mm/év) jeleznek a piacenzai és korai pleisztocén időszakra (Kovács et al. 2013). Összességében a $\delta^{13}C$ adatok nyílt erdős–mezikus gyepes növényzetre és mérsékelten humid klímára, míg a $\delta^{18}O$ értékek a kora pliocénhez és a jelenhez képest kissé hűvösebb környezetre utalnak (11. táblázat; 42. ábra). A Kárpát-medence izotóperedményeinek részletes elemzését lásd: Kovács et al. (2015).



42. ábra. A fogzománc $\delta^{13}C$ és a meteorikus víz $\delta^{18}O_{PO4}$-ból számolt $\delta^{18}O$ átlagértékek változása az idő függvényében összehasonlítva a bentikus foraminiferák $\delta^{18}O$ értékeivel (Lisiecki & Raymo 2005). (A) $\delta^{13}C$ átlag és szórás értékei és az ÉCSM (mm/év) a (3) és (4) egyenleteket használva (Ayliffe et al. 1992; Tütken et al. 2006). Az ÉCSM pollen és emlős adatai Kovar-Eder (2003), Erdei et al. (2007), Eronen & Rook (2004) és Montuire et al. (2006) munkáiból származnak. (B) $\delta^{18}O_{víz}$ átlag és szórás értékei és az ÉKH (°C) a (6) egyenletet alkalmazva (Domingo et al. 2013). ÉKH pollen és emlős adatai Mosbrugger et al. (2005), Fortelius et al. (2006), Eronen et al. (2010, 2011) származnak. NHG=északi félteke eljegesedése; PWP = pliocén meleg periódus.

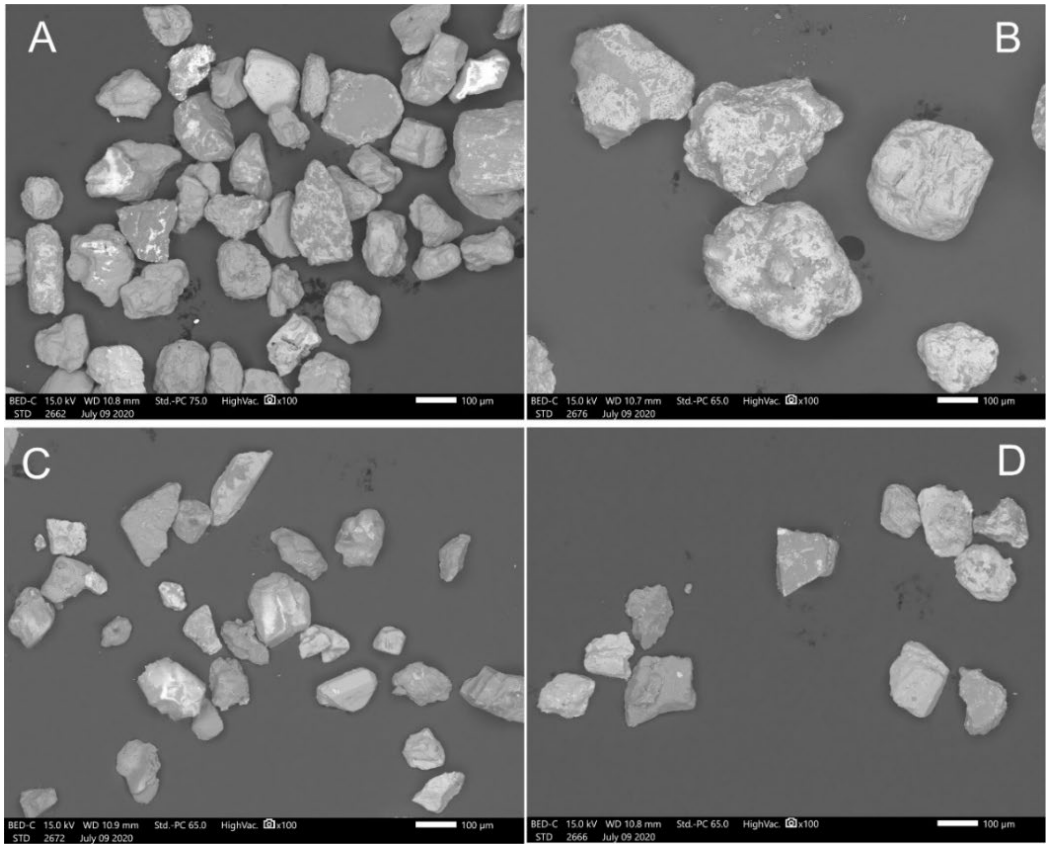
8 A VÖRÖSAGYAGOK KÉPZŐDÉSÉNEK REKONSTRUKCIÓJA

8.1 SZÁRMAZÁSI HELY (PROVENANCE) VIZSGÁLAT NEHÉZÁSVÁNYOK ALAPJÁN

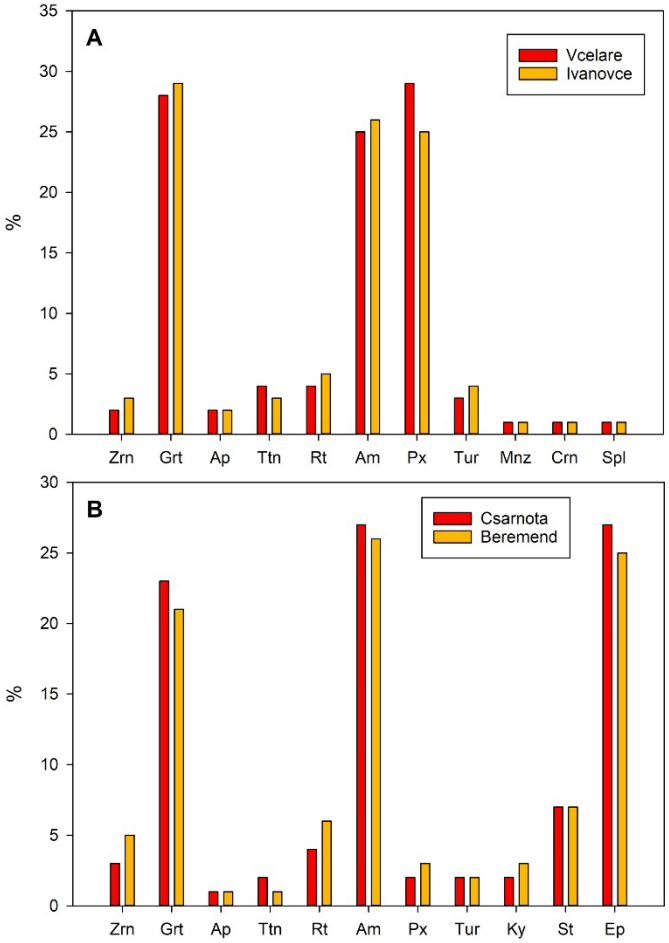
A lepusztulási lehordási terület meghatározásához mikromineralógiai vizsgálatot végeztünk. Az egyes vörösagyag rétegekből (Kakasd, Feked, Görgeteg, Atkár) és pl. karsztos üregekből (Beremend, Csarnóta, Ivánháza – Ivanovce és Včeláre) nehézásvány asszociációkat vizsgáltunk (43. ábra). A szeparált allotigén ásványok a következők voltak: amfibol, apatit, korund, epidot, gránát, kianit, monacit, piroxén, rutil, spinell, staurolit, titanit, turmalin és cirkon. Gránát (28-29%), amfibol (25-26%) piroxének (25-29%) a domináns ásványok a Szlovák mintákban (Ivanovce és Včeláre, 44a. ábra). Ezek a nehézásványok szögletesek, gyengén lekerekítettek és kevésbé koptatottak, ami alapján rövid szállítást szenvedtek (<200 km). Nemec & Huraiová (2018) munkája alapján a gránát és rutil ásványok metamorf és granitoid kőzetekből származnak. Valószínű forrásterület az Északnyugati-Kárpátok központi hegyláncainak mélységi magmás és metamorf lepusztulásterméke (Nemec & Huraiová 2018). Egyes gránátok pedig a paleogén-neogén sziliciklasztos kőzetekből származhatnak (Hurai et al. 2012; Nemec & Huraiová 2018; Paquette et al. 2019).

Hasonlóan rövid szállítást szenvedtek pl. a Mórágyi-rög (Kakasd), vagy Északi-khg. vörösagyagmintáiból származó nehézásványok (43d. ábra). A kakasdi mintában teljes mértékben a Mórágyi-rög területéről származó nehézásványok találhatók (Klötzli et al. 2004).

Gránát (21-23%), amfibol (26-27%) és epidot (25-27%) a domináns ásvány a hazai mintákban (Csarnóta, Beremend; 44b.ábra). Ezek a nehézásványok erősen koptatottak és lekerekítettek (43a. ábra), miszerint hosszabb szállítást szenvedtek (>500 km). A Tarcal-hg. mintáiban (Grgeteg, SRB) is hasonló a szemcsék morfológiája és ásványos összetétele (43b. ábra) A Duna és mellékfolyói gránátokban gazdag üledéket szállítanak elsősorban az Alpokból és a Cseh-masszívum területéről (Grosz et al. 1985; Thamó-Bozsó & Juhász 2002). Az amfibolok magas koncentrációja további forrásterületet feltételez. A lehetséges primer amfibol-forrásterület a neogén mészalkáli vulkáni kőzetek az ÉNyi-Kárpátok területéről (Thamó-Bozsó & Ó. Kovács 2007).



43. ábra. Nehézásvány asszociáció a különböző vörösagyagokból (SEM felvételek). A – Beremend; B – Görgeteg (SRB); C – Ivanovce (SK); D – Kakasd.



44. ábra. Nehézásvány összetétel a szlovák (A) és hazai (B) területekről. Zrn – cirkon; Grt – gránát; Ap – apatit; Ttn – titanit; Rt – rutil; Am – amfibol; Px – piroxén; Tur – turmalin; Ky – kianit; St – staurolit; Ep – epidot; Mnz – monacit; Crn – korund; Spl - spinell.

8.2 PALEOKÖRNYEZET ÉS ÜLEDÉKKÉPZŐDÉS

8.2.1 A paleokörnyezet

A késő miocén során a tortonai korszak száraz-meleg klímaszakasza után az elhúzódó késő-miocén globális lehűlés időszaka következett, a miocén-pliocén határ közelében megnövekedett szárazodással párosulva. A legfontosabb jellemző ekkor a Pannon-tó feltöltődése a paleo-Duna és paleo-Tisza által, amely során a Pannon-tó északi partja egészen a dél-alföldi területekre húzódik vissza. Így a miocén végére a Kárpát-medence nagyobb része szárazulattá válik helyet adva a szárazföldi üledékképződésnek. Mindezt az ősföldrajzi képet vulkáni tevékenységek színezik, illetve a pliocénre felerősödik a Dunántúli-khg. kiemelkedése (Magyar 2021). A

folyamatnak megfelelően a Bécsi-medencében már a miocén végén áthalmozott, fluviális eredetű vörösagyagos-aleuritos-homokos kavics deponálódott (Rohrbacher Konglomerátum). A Kárpát-medence közvetlen környezetében (a Pannon-tó északi előterében) inkább meleg és csapadékos klímát bizonyítanak a paleobotanikai adatok (valószínűleg az Alpok és a Kárpátok kiemelkedési fázisaihoz kapcsolódva), míg a déli előterében viszont erőteljesebbé válik a szárazodás és a szezonalitás (Utescher et al., 2017). Részben ez a csapadékosabb környezet folytatódik a kora pliocénben, ami elősegíti a mállásikéreg típusú (in situ) vörösagyagok képződését, mint pl. a Kabhegyi Vörösagyag és a Fenyvestetői Vörösagyag. Egyúttal az Alpok területéről pliocén előtti laterit talajokból átöröklött anyaga erodálódhatott és szállítódott (fluviális, eolikus), halmozódott fel rétegekben (Dunántúli-dombság, Alföld) és karsztos üregekben a medence teljes területén. A jellemző növényzet a nyílt erdők / mezikus gyepektől később (középső-késő-pliocén) a nyílt fás társulások / xerofil gyepekig változott. A területen elefántfélék (*Anancus arvernensis, Mamut borsoni*), tapírok (*Tapirus arvernensis*), és orrszarvúak (*Stephanorhinus jeanvireti*) éltek jobbára a nyílt erdőkben és nyílt fás társulásokban. A paleoklíma egyre erősödő szezonalitással és további szárazodással jellemezhető, egyre nagyobb teret nyer a füves sztepp és erősödik a szél-szállította por kiülepedése a térségben. A plio-pleisztocén határán komoly faunaváltás megy végbe (elefánt-Equus esemény, 2,7–2,6 millió év), ami az elefántfélék és lovak –elterjedését jelenti, párhuzamosan a füves puszták dominánssá válásával. A hőmérséklet és csapadék is folyamatosan csökken áthaladva a pleisztocén korba. A klímaváltozás magával hozza vegetáció és faunaváltást, illetve a szarazabbá váló éghajlat elősegíti az eolikus üledékképződés folyamatát (lösz megjelenése).

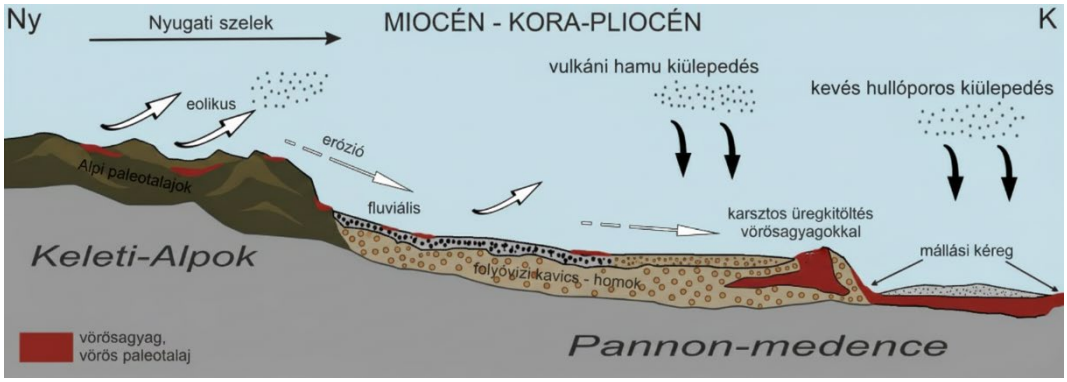
8.2.2 A pliocén vörösagyagok

Ezek az idősebb vörösagyagok jobbára a mállási kéreg típusú vörösagyagok (Kabhegyi Va. Tagozat; Fenyveserdői Va. Fm.), melyek a kora pliocén során képződtek szubtrópusi, csapadékban gazdagabb éghajlaton mélymállási folyamatoknak köszönhetően. Ehhez a csoporthoz tartozik még a Tengelici Va. Fm. Beremendi típusú agyaga is, mely a paleoklimatológiai adatok alapján nedves szubtrópusi klímán (Köppen osztályozás: *Cfa*) képződhetett, ami csapadékos meleg nyarakkal és enyhe, hűvös telekkel volt jellemezhető (Kottek et al. 2006). Ezt a klímatípust jelenleg Vietnám északi területeit, Kína délkeleti részét, Tajvan északi felét és Dél-Korea keskeny tengerparti sávját jellemzi. Fontos azonban megjegyezni, hogy a kaolinitban gazdag mállási rétegek nem mind képződtek trópusi, szubtrópusi klímán és egyesek még csak nem is humid éghajlaton (Chamley 1989; Thiry 2000). Ennek megfelelően más hatásokat is (felszín emelkedése, tektonika felújulása) figyelembe kell venni,

amikor az ásványtani és CIA adatokat értelmezzük (Kuhlemann et al. 2008; Mikes et al. 2011; Varga et al. 2011).

Esetünkben azonban elég konzekvensek az adatok és jól alátámasztják a klíma típusát. Más szempontból pedig a mállás hatásfoka trópusi éghajlaton túlbecsült (Bronger 2007). Például Dél-Indiában kb. 2000 mm/év (6 csapadékos hónap) körüli csapadékmennyiségnél, a mélymállás egy jelenleg is tartó folyamat, melynek eredményeként kaolinit képződik, de pl. a Nyugati-Ghátok óceán felőli oldalán >2500 mm/év (10 csapadékos hónap) csapadék mellett már gibbsit képződik. Pedogén kaolinit képződéséhez az évszakos trópusokon már jóval hosszabb időre van szükség (kb. néhány 100 ezer év; Dill 2020). Marokkó atlanti partvidékén pár 100 ezer év alatt erőteljes pedogén kaolinit képződés zajlott létrehozva a fireclay típusú gyengén kristályosodott agyagásványt (kaolinit$_d$). Ismét más aspektusból, az Alpok paleoklímája a globális éghajlatváltozásoknak megfelelően az eocén trópusi éghajlattól a szubtrópusin (kora és középső miocén) át a mérsékeltig (késő miocén – pliocén) változott, tükrözve a regionális lehűlést és folyamatos kiemelkedést (Kuhlemann et al. 2008). A késő kréta – kora paleogén kaolin esemény bauxit képződéssel az alpi karbonátplatformokon jól ismert folyamat (Thiry 2000; Kuhlemann et al. 2008, Kelemen et al. 2017; Dill 2020). Továbbá a herciniai aljzaton vastag kaolinites paleotalaj réteg képződött a teljes kréta időszak során (Thiry 2000; Dill 2020). A kora neogénben az alpi tektonikus mozgásokkal párhuzamosan a klíma szárazodik, az előbb említett paleotalaj erodálódott létrehozva a neogén legnagyobb törmelék kibocsájtását (Thiry 2000; 45. ábra). A Keleti-Alpokban a re-exhumáció nagyjából a késő miocénben kezdődhetett, majd folyamatosan gyorsult a pliocéntól (Kuhlemann et al. 2002, 2008; Kuhlemann 2007; Willett 2010). Westaway (2002) szerint a hosszútávú folyóterasz sorozatok bizonyítják a globális kiemelkedés felgyorsulását a késő pliocénben, amelyet egy nyugalmi periódus követ, majd megújulva ismét növekszik a kora, középső pleisztocén határán. A Kárpátok legintenzívebb kiemelkedése is a késő pliocén – kora pleisztocén során ment végbe (Zuchiewicz 1998, 2009). A kainozoos, vörösagyagos paleotalajok a Keleti-Alpokban a stagnáló kiemelkedés és a csökkenő relief bizonyítékai (Kuhlemann et al. 2008; 45. ábra). A kaolinites paleotalajok valószínűleg csak rövid ideig voltak kitéve a mérsékelt mállási folyamatoknak a felgyorsuló kiemelkedések során, ami nem változtatta meg a paleotalajok eredeti agyagásványtani és kémiai összetételét (Bronger 2007; Kuhlemann et al. 2008). Ennek függvényében az idősebb Beremendi típusú vörösagyagok szubtrópusi nedves klímán történő in situ képződése valószínűtlen (Kovács et al. 2013). Következésképpen a kaolinit (a gibbsittel együtt) ebben a vörösagyagban, pliocén előtti laterit talajokból átöröklött anyag lehet, ami nagy valószínűséggel az eocén – középső miocén során képződött nedves szubtrópusi klímán, majd különböző szállítás (fluviális, eolikus) után halmozódott fel rétegekben és karsztos üregekben (Kovács et al. 2013, 2020). Ezeket, az időben hosszú

és összetett folyamatokat bizonyítja Kelemen et al. (2017, 2021) munkája, amelyben egyfelől a Bakony és Balatonfelvidék miocén vörösagyagait kréta-eocén áthalmozott bauxitoknak írja le, továbbá egyes vörösagyagokban eolikus genetikát feltételez, melynek anyaga a Szlovén-magyar paleogén medencéből származik. Ennek megfelelően a pliocén vörösagyagok képződése visszanyúlik egészen a paleogénig.



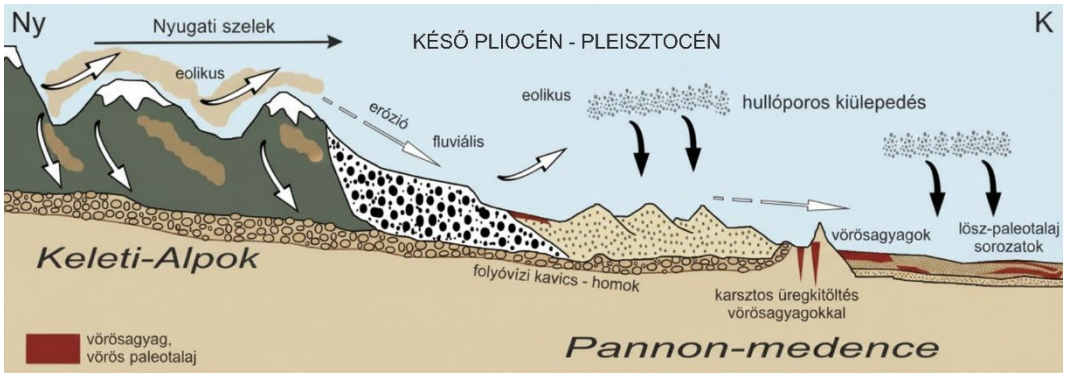
45. ábra. A mállási kéreg (in situ) típusú (pl. Kabhegyi Vörösagyag) és karsztos üregekben felhalmozódó vörösagyagok (Beremend) képződése a miocén – kora pliocén során a Kárpát-medencében. Ebben az intervallumban az arid-humid klímaszakaszok gyakran változtak.

8.2.3 A pleisztocén vörösagyagok

A Tengelici Va. Fm. fiatalabb tagja Viczián (2007) alapján meleg és száraz klímán, szavanna, sztyepp vagy fás sztyepp jellegű környezetben képződhetett. A nagymennyiségű kvarc megjelenése az agyagban Marsi (2000) szerint hosszantartó szemiarid mállást feltételez. A mi adataink alapján ezek a vörösagyagok melegnyarú mediterrán éghajlaton (Köppen: *Csb*) képződhettek főleg eolikus folyamatoknak köszönhetően (46. ábra). Ez a klímatípus meleg (de nem forró) és száraz nyarú, csapadékos és hűvös, akár fagyos téli évszakokkal jellemezhető (Kottek et al. 2006). Ez a *Csb* éghajlati típus uralkodik ÉNy-Ibériában, Kalifornia partmenti szakaszain és az USA Ény-i., csendes-óceáni partszakaszán (Kottek et al. 2006).

A Paksi Lösz Formáció legalsó vörösagyagos paleotalaja és a Kerecsendi Vörösagyag Formáció vörösagyaga ásványtanilag teljesen hasonló a Tengelici Va Fm. Tengelici Tagozatának fiatalabb vörösagyagaihoz (Viczián 2007; Kovács et al. 2011). Ezek az agyagok nagy mennyiségben tartalmaznak kvarcot és egyéb detritális ásványokat. Mindkét vörösagyag típusban jellemző a jól kristályosodott detritális illit és illit/szmektit kevert rétegű agyagásvány. A viszonylag nagy mennyiségű szmektit és a szmektit/illit arány jóval alacsonyabb a löszökben, mint a vörös paleotalaj és vörösagyag mintákban, jelezve a mállási folyamatok erősségének a fluktuációját a

pleisztocén során. Továbbá a szemektitben gazdag paleotalajokkal szemben az illit (illit ± muszkovit) tartalom magasabb a löszökben. Ez az inverz viselkedés pl. a paksi lösz-paleotalaj sorozatban az illitek szemektitté történő átalakulását jelzi a pedogén folyamatoknak köszönhetően (Újvári et al. 2014). Kevésbé jellemző agyagásványok a szmektit + kaolinit vagy vermikulit + klorit, annak függvényében, hogy milyen volt az éghajlati fluktuáció ebben a korban. Az enyhébb, de mégis határozottan alacsonyabb mállási intenzitás (több illit és klorit, kevesebb szmektit) egyértelműen jelzi a klíma hűvösebbé válását (Viczián 2007). A pleisztocén idős vörös paleotalajai hasonlóan *Csb* éghajlati típusban képződhettek, de már hűvösebb és szárazabb körülmények közt, mint a Tengelici típusúak (Kovács et al. 2013).



46. ábra. Fiatal, főleg eolikus genetikájú vörösagyagok képződése a késő pliocén – pleisztocén során a Kárpát-medencében.

9 DISZKUSSZIÓ ÉS KONKLÚZIÓ

9.1 AGYAGÁSVÁNYTANI VIZSGÁLATOK

Az agyagásványtani vizsgálatok áttörő jellegű újdonságot ugyan nem hoztak, de az agyagásványokból levonható paleokörnyezeti következtetések szempontjából viszont szolgáltattak új információkat. Ezek az információk jól kiegészítették és megerősítették a geokémiai vizsgálatok alapján történt őskörnyezeti értelmezést. Az ásványtani vizsgálatok egyértelműen bizonyítják, hogy a vörösagyagokon belül el lehet különíteni két típust; az egyik a magas illit-montmorillonit (szmektit) tartalmú fiatalabb (pleisztocén) vörösagyag (vöröses agyag), a másik az idősebb (pliocén) vörösagyag, melyben az agyagfrakció domináns ásványai a kaolinitek kevés illittel és szmektittel kiegészítve, illetve előfordul gibbsit is az egyes mintákban. A meleg (szubtrópusi) - humid klíma mállásterméke a kaolinit, illetve kaolinit/szmektit kevert szerkezet, mely jellemzi a pliocén vörösagyagokat. A szmektit szintű mállás, hasonlóan magas hőmérsékleten, de alacsonyabb csapadékmennyiség mellett száraz mediterrán klímán következik be, ami a pleisztocén vörösagyagok jellemzője. Ez a két eltérő ásványparagenezis két különböző ásvány-együttest jelöl a Pannon-medencében.

A tágabb értelembe vett Kárpát-medencében a szlovák, (Vcelare) horvát (Susak), és szerb (Grgteg) vörösagyag-lelőhelyek jobbára pleisztocén korúnak bizonyultak. Ezt a pleisztocén vörösagyagok képződésében szerepet játszó, alacsonyabb csapadékmennyiségű, száraz mediterrán klímát bizonyítják az agyagásványok is. Mindegyik lelőhelyen a domináns ásványok az illitek és szmektitek.

9.2 ELEM- ÉS IZOTÓPANALITIKAI ADATOK GEOKÉMIAI ÉRTELMEZÉSE

A geokémiai adatok is alátámasztják az ásványtani vizsgálatok eredményeit. A mállási folyamatokon belül is elkülöníthető egy magasabb és egy alacsonyabb mállási fokú agyagcsoport.

A kemofácies vizsgálatok is alátámasztják a különböző genetikájú vörösagyagok jelenlétét a Kárpát-medencében és környékén. A PDA eredményeire alkalmazott k-közép klaszterezés (az első három főkomponens alapján) a könyökmódszer szerint három kémiai fáciesre (C0–C2) osztotta a mintákat, amelyek a vörösagyagrétegek eltérő geokémiai és paleokörnyezeti jellemzőit tükrözik.

- C0 – detritális fácies: a leggyakoribb, „típusos” vörös agyag. Magas Al_2O_3, K_2O, Rb, TiO_2, Zr és alacsony CaO, Sr jellemzi. Maximális terrigén bevitelre, erős fizikai mállásra és szárazabb/szezonális klímára utal.
- C1 – karbonátos fácies: CaO és Sr dúsul, a detritális elemek elszegényednek. Karbonát-domináns üledékképződéshez kapcsolható, csökkent sziliciklasztos bevitel vagy kedvező karbonátmegőrzési körülmények mellett.
- C2 – oxidatív/mállási fácies: Fe_2O_3, MnO és redoxérzékeny elemek (pl. V) feldúsulása jellemzi. Paleotalajokra vagy intenzíven mállott üledékekre utal, meleg–nedves klímában, alacsony üledékképződési sebesség mellett, interglaciális időszakok jelzőjeként.

A geokémiai klíma-egyenletek alkalmazása elég pontos adatokat nyújtott a paleo-hőmérséklet és paleo-csapadék meghatározásához (10. táblázat). Ezek az adatok jó összhangban vannak az ősemlős fogzománc stabilizotóp adatok éghajlati kiértékeléseivel. Egyes esetekben ez utóbbiak valamelyest alacsonyabb értékeket adtak a paleo-csapadékra. Ennek oka a csapadékegyenlet bizonytalansága és a növényzetektől való függése miatt lehetséges. Az így kapott adatok alapján a kora és középső pliocén (5,2–3,2 millió év) évi középhőmérséklete 12–15°C között változhatott, 600–1100 mm/év csapadékmennyiséggel (10. táblázat). A késő pliocénben valamelyest csökken az évi középhőmérséklet 9–13°C-ra valamivel magasabb csapadékátlagokkal (700–1300 mm/év), mint a pliocén elején volt. A kora pleisztocénre 7–12°C-ra csökken az ÉKH és a csapadékmennyiség pedig kiegyenlítettebbé válik (900–1000 mm/év; 10. táblázat). A klímaegyenletek alkalmazása az esetünkben problematikusnak tűnhet, mert Sheldon et al. (2002) és Nordt & Driese (2010) egytől-egyig alluviális (ártéri) környezetben képződött – tehát bizonyítottan in situ – talajokra dolgozták ki azokat. Ezzel szemben a vizsgált Kárpát-medence-beli vörösagyagok esetében az in situ feltétel többnyire nem teljesül, tehát kérdéses, hogy az in situ talajokra kidolgozott klíma egyenletekkel számolt értékek mennyire megbízhatóak. Ezt a problémát taglalja Dzombak et al. (2021) munkájukban és próbálnak alapot teremteni a paleotalaj-alapú proxy-k statisztikai bizonytalanságának javításához. Ezt különböző, további adatok (pl. kapcsoltizotóp-geokémia, fitolitok, ásványtani ujjlenyomatok, mint a pl. a goethit/hematit) bevonásával javíthatjuk annak érdekében, hogy a különböző szárazföldi biogeokémiai folyamatok hogyan kapcsolódnak egymáshoz regionálisan, és hogy azok eltérő megőrződési torzításai hogyan befolyásolhatják a róluk készült adatok értelmezését. Ennek érdekében a klímaegyenletek „validálásához” a vörösagyagok és vasgumók goethit/hematit arányát is proxy-ként alkalmaztam.

A paleotalajok pH-értékét is meghatároztam úgynevezett FeCa pedotranszfer-egyenletet segítségével (Lukens 2017; Lukens et al. 2018). A talajok pH-értékének ismerete nélkülözhetetlen a mállási folyamatok, tápanyag jelenlét és a biológia–edafon

kapcsolatrendszer megértésében (Nordt & Driese 2013). Ez a megközelítés a paleotalaj B szintjének geokémiai adatai és az abból kapott proxy-k alapján a pH-függő ásványtani átalakulásokat használja a paleotalaj pH-értékének számításában (Lukens et al. 2018). A kapott pH-értékek (5,4–5,9) alátámasztják a vörös paleotalajok savas kémhatását.

A növénytakaró (paleoflóra) típusára is kaptunk információkat a stabilizotóp adatok alapján, amelyek a pliocén – kora pleisztocén során jobbára erdős sztyepp és mezikus gyep lehetett (10. táblázat).

Kisebb ellentmondások látszanak viszont a különböző proxy adatok párhuzamosításánál. Az például, hogy a vörösagyag geokémiai adatokból számolt hőmérsékleti és csapadékadatok a csökkenő értékeket mutatnak a pliocénből a pleisztocén felé haladva, míg az emlősfogakból számolt hőmérsékleti érték akár emelkedésként is értelmezhetőek. Az alap probléma esetünkben, hogy relatíve kevés faj, kevés mintamennyiségét, kevés helyről tudtuk csak begyűjteni. Ez már alapból egy bizonytalansági tényező. Ezt tovább fokozza a csapadékegyenletek bizonytalansága is. A $\delta^{13}C$ értékek esetén az MN16 biozónából, Pestszentlőrinc és Pilisvörösvár lelőhelyekről származó *Anancus arvernensis* minták meglehetősen alacsony értékeket adtak (−15,2‰ és −14,8‰). Ezek a többi mintánál zártabb környezetre, és / vagy magasabb csapadékmennyiségre utalnak. Lehetséges, hogy ezek a minták egyes csapadékosabb időszakokat reprezentálnak, de az *A. arvernensis* ökológiája is befolyásolhatta az értékeket. Elképzelhető, hogy az *A. arvernensis* nagyobb arányban fogyasztott lombot, erdei aljnövényzetet, mint a többi vizsgált faj. Bár ezt az MN16 biozónába sorolható Hajnáčka lelőhely esetén nem lehet egyértelműen kimutatni. Ezen a lelőhelyen többféle fajt lehetett vizsgálni, *A. arvernensis* minta $\delta^{13}C$ értéke hasonló, bár valamivel alacsonyabb, mint a lelőhelyről előkerült többi faj értékei. Hajnáčka lelőhely paleokörnyezetét egy maar tó körüli ártér, patakok, sűrű cserjések, humid erdők alkották. Ezt a körülötte lévő nagyobb magasságokon nyitottabb, szárazabb vegetáció övezhette (Fejfar, 1964; Fejfar et al., 1990, 2012). A különböző fajok ezért könnyen élhettek egymáshoz közeli területeken is eltérő mikrokörnyezetekben. A fajok közötti ökológiai eltérésekből eredő $\delta^{13}C$ különbségek jelentőségét és mértékét azonban csak több, azonos lelőhelyről származó különböző fajhoz tartozó mintával lehetne meghatározni.

10. táblázat. Évi középhőmérséklet és csapadékmennyiség a pliocén – kora pleisztocén során a Kárpát-medencében és tágabb környezetében. Adatok: 1 – Kovács et al. 2013; 2 — Eronen & Rook 2004; 3 — van Dam 2006; 4 — Montuire et al. 2006; 5 — Szöcs et al. 2013; 6 — Mosbrugger et al. 2005; 7 — Hably & Kvaček, 1998; 8 — Hably 2002; 9 — Kovar-Eder 2003; 10 — Erdei et al. 2007; 11 — Spinoni et al. 2015; 12 — Fortelius et al. 2006; 13 — Eronen et al. 2010; 14 – Kovács et al. 2015.

Kor (Ma)	5,2 - 3,2	3,2 - 2,5	2,5 - 1,8	recens	ref.
MN zóna	MN14-15	MN16	MN17		
ÉKH (^{o}C) fosszilis emlős	12.1	8.7	10.1		14
ÉKH (^{o}C) vörösagyag	13 - 15	10 - 13	8 - 10		1
ÉKH (^{o}C) emlősök (főemlős, rágcsáló)	10 - 15	n.a.	10.6 - 12.4		2; 3; 4
ÉKH (^{o}C) paleotalajvíz	15	6 - 7	6 - 7		5
ÉKH (^{o}C) paleoflóra	10 - 13	9 - 13	8 - 12.5		6, 7, 8, 9, 10
ÉKH (^{o}C) recents				10 - 11	11
ÉCSM (mm) fosszilis emlős	560	1225	860		14
ÉCSM (mm) vörösagyag	1200 - 1400	1100 - 1200	900 - 1000		1
ÉCSM (mm) emlősök (főemlős, rágcsáló)	1150	700	990		2; 3; 4
ÉCSM (mm) hypsodont (fogkorona)	700 - 800	1200 - 1500	n.a.		12; 13
ÉCSM (mm) recens				500 - 800	11
Paleoflóra	erdős sztepp, mezikus gyep	erdős sztepp, mezikus gyep	erdős sztepp, mezikus gyep		

9.3 GRANULOMETRIA

A szemcseeloszlási vizsgálatok egyértelműen bizonyítják, hogy a vörösagyagok egy része (főleg a pleisztocénben) — mint ahogy a lösz is — hullóporból ülepedett ki (Kovács 2008; Kovács et al. 2008, 2011, 2013, 2020a). Ezt a genetikát több helyről is detektáltuk (Beremend, Csarnóta, Ivanovce, Susak, Včeláre, Scorila, Atkár, Mogyoród).

A vörösagyagokról Sümeghy (1944) a következőket írta: *„Önállóan és magában képződött, sajátos egyedi tulajdonságokkal rendelkező kőzet a vörösagyag és más kőzettel össze nem téveszthető. A vörösagyag hullóporból keletkezett. De nem átalakult lösz, hanem a lösszel egyidőben, csak nedvesebb, esősebb, erdőövben leülepedett hullópor. Amíg a szárazabb éghajlatú, alacsonyabb területeken a hullóporból lösz, addig az esőjártabb, erdős területeken vörös agyag állott össze. A származáshelyi, meg az éghajlati különbség a közös detrituszban: a hullóporban két irányú fejlődést indított meg, ami végeredményben a kétféle kőzet: vörösagyag és lösz kialakulására vezetett."*

A vizsgálatok rámutatnak arra, hogy a vörösagyagok egy része, hasonlóan a löszhöz, szél által kerültek a jelenlegi helyükre és ott mállottak agyaggá (Kovács 2008). Más elképzelés szerint a már vörös paleotalaj halmozódott át részben szél által (Kovács et al. 2013, 2020a). Ebből az következik, hogy a forrásterületeken száraz, szeles klímára volt szükség adott periódusokban. Ilyen jellegű paleokörnyezet lehetett a miocén végi pliocén eleji, illetve a pleisztocén száraz szakaszaiban. Az eolikus genetikát több módszerrel is alátámasztottam, köztük a kvarc szemcsék és nehézásványok mikromorfológiai vizsgálatával, a RADIUS-módszer és a parametrikus függvényillesztés technikájával egyaránt.

9.4 FORRÁSTERÜLET

Legyen az folyóvízi, eolikus, vagy éppen piroklaszt szórás, a kérdés mindig az, hogy honnan és miként került a jelenlegi helyére a vörösagyag? Az egyik lehetséges (szintén eolikus genetika) folyamatra és forrásterületre Yaalon (1997) hívta fel a figyelmet a mediterrán talajok kialakulásának körülményeit vizsgálva. Erre a gondolatra alapoztam a doktori (Ph.D.) munkámat is több, mint tizenöt évvel ezelőtt (Kovács 2004). Yaalon (1997) szerint az aleurit frakció a vörös talajokban a Szahara por anyagából származik. A Szahara kialakulása egy hosszú folyamat volt 11–7 millió év köz (Zhang et al. 2014). Yaalon (1997) a nagy vastagságú vöröses agyagok, vöröses talajok (terra rossa) képződésében 40μm/év kiülepedést mért, és a Mediterráneumtól északra lévő területekre is egy átlag 20 μm/év mértéket becsült. Az elmúlt évtizedben, sok kutató munka eredményeként ismertté váltak a Szahara nagy porkibocsájtási periódusai. Ezeket a nagy porkibocsájtásokat terresztrikus környezetben 4,8–2,8 továbbá 3,0–2,9 és 2,3–1,46 millió évvel ezelőtti intervallumokra teszik (Muhs et al.

2019), aminek az óceáni medencében detektált (ODP 659) periódusa 4,6 Ma kezdődött (Tiedemann et al. 1989). Ebbe a nagy porfluxus rendszerbe jól beleillik a Kárpát-medence és tágabb környezetében képződött vörösagyagok kialakulása és esetleges, részben szaharai eredete. Erre viszont vizsgálataink során bizonyítékot nem találtuk, tehát a szaharai forrásterület továbbra sem bizonyított.

A nehézásványok vizsgálatai alapján behatárolható a vörösagyagok domináns forrásterülete. Valószínű proximális forrásterület az Északnyugati-Kárpátok központi hegyláncainak mélységi magmás és metamorf lepusztulásterméke, illetve a neogén mészalkáli vulkáni kőzetek (Thamó-Bozsó & Ó. Kovács 2007; Hurai et al. 2012; Nemec & Huraiová 2018; Paquette et al. 2019; Kovács et al. 2020a). Disztális forrásterület pedig az Alpok és Cseh-masszívum üledékes anyaga. Lokális források pedig a medence alacsonyabb hegyvidéki (Bakony, Északi-khg, Mórágyi-rög) területei lehettek. Ezen kívül a miocén–pliocén vulkáni működés (andezites, bazaltos) hamuszórásból (ash fall) leülepedett por is adalékul szolgálhatott a vörösagyagok kialakulásában (Kovács et al. 2020a; Kelemen et al. 2021).

9.5 VASGUMÓK ÉS VASKÉRGEK

A vörösagyag kutatásában a legtöbb újdonságot és szakmai érdekességet számomra ez a témakör hozta. Az agyagban képződött babércek sok információval szolgálnak a paleokörnyezetre, az agyagos/aleuritos üledék genetikájára és nem utolsó sorban a goethitnek köszönhetően a képződésük korát is megkaphattuk (U-Th)/He módszer segítségével.

Több különböző feltárásban (hazai, külhoni) találtam gömbölyded vas pizoidokat és gumókat a vörösagyagokban, illetve vaskérgeket (ferricrete). A vasborsó és vaskéreg minták domináns ásványa a goethit, a kvarc, a hematit, a muszkovit és a kaolinit. A goethit és hematit ásványok jellemzően felszíni és felszínközeli helyzetben képződnek elsődlegesen kémiai csapadék formájában, miközben az eredeti talajszemcséket kiszorítják, kicserélik vagy cementálják. A vizsgált minták közül semelyik minta nem volt koncentrikusan laminált szerkezetű, ami azt jelzi, hogy ezek a vasas szemcsék a vadózus zónában, a talajvízszint felett jöttek létre. A vizsgált vasborsókban nincs protolit maradvány, kevesebb, mint 10–15% detritális szemcsét tartalmaznak, homogén szerkezetet mutatnak foltos és szinerézis textúrával.

A pedogenezis során a vasborsók és vaskérgek diagenezisét tekintve a fersziallitosodás és vasasodás a legfontosabb talajképződési folyamatok. A fersziallitosodás folyamata jellemzően a szubtrópusi (mediterrán) éghajlaton megy végbe, míg a vasasodás a melegebb és csapadékosabb éghajlatokon jellemző. A

fentiekben leírtak alapján a vasborsók közvetlenül a fluktuáló talajvíztükör felett képződnek, míg a vaskérgek a kapilláris hatásra a vadózus zóna tetején, közvetlenül a felszínen (ha az evaporáció>precipitáció aránya ezt lehetővé teszi) jönnek létre. Ennek következtében az üledékben képződő vasborsók gömbölydedebbek, „lekerekítettebbek" szemben a vaskéreg darabkákkal, melyek jóval szabálytalanabb, szögletesebb alakot öltenek.

Wavellit, crandallit, és kakoxén mikrokristályokat fedeztünk fel egyes vasborsók repedéseiben, oldódási üregeiben, melyek tűszerű aggregátumok formájában jelennek meg. Ezek a látványos mikrokristály-aggregátumok további adalékul szolgálnak a vasborsók és egyben az in situ vörösagyagok és vörös paleotalajok genetikájához is. A ferszialitosodás és vasasodás talajképződési folyamatok játszák a főszerepet a fent említett Fe-Al-foszfát ásványok paragenezisében is. Az ilyen éghajlaton a talaj mállási folyamatai kioldják a foszfátot az alapvető ásványokból, majd azok a Fe- vagy Al-oxidok sajátos szubsztituensei segítségével adszorbeálódnak termodinamikailag stabil komplexet létrehozva. Freese et al. (1995) és Gustafsson (2001) talajtani kutatásaik alapján ezen típusú vas-mineralizáció az olyan savanyú talajokban jellemző, mint pl. a szubtrópusi, trópusi acrisol–nitisol–plinthosol–vertisol típusok, vagyis amilyenek a vörösagyagok lehettek a Kárpát-medencében.

A vasborók és vaskérgek kutatása során felmerült a sivatagi kérgek genetikájának problematikája. Ennek az oka a hasonlóság és az ezen a hasonlóságon alapuló félreértelmezések tisztázása volt. Dorn (2007) szerint a valódi sivatagi kérgeket mikrolaminált bekérgezés borítja, mely kéregrész dominánsan Mn- és Fe-oxid ásványokból (pl. birnessit) és agyagásványokból áll. A hazai „sivatagi kérgek" mikrotextúráját vizsgálva semmi ismétlődő laminált bekérgezést nem láthatunk, illetve e kérgek Mn-tartalma rendkívül alacsony, ebből következően nem jellemző bennük Mn-Fe ásvány sem. Ezek alapján azt gondolom, hogy ezek a gumók, törmelékek nem mások, mint a vörösagyagban képződött vasborsók és kapilláris hatásra kialakult vaskérgek (ferricrete) áthalmozott törmelékei, melyeket felpolírozott a szél által szállított por. A képződésük idejét (U-Th)/He módszerrel pontosítani lehetett. Ezen adatok alapján úgy tűnik, hogy a sivatagi fénymázas vaskérgek, -gumók, törmelékek egy része a pleisztocén során képződhetett. Az ilyen geokémiai üledékes kőzetek továbbá lehetnek akár sivatagi fénymázzal bevont vasborsók is, amelyek kiperegve a vörösagyagokból, áthalmozottan megjelenhetnek a medence több területén is. Szűkebben a Pannon-medencében, a vasborsók legidősebb (U-Th)/He kora nem haladta meg a 3,88 millió évet. Ezek alapján elmondható, hogy a plio-pleisztocén szárazabb szakaszaiban kaphatták a hazánkban talált vasas szemcsék (gumók, törmelékek) a fénymázat a felületükre, melyet a szél polírozott fel és korukból fakadóan nem álltak közvetett kapcsolatban a Messinai-sókrízissel.

9.6 A VÖRÖSAGYAGOK FELHALMOZÓDÁSÁNAK KORA

A dolgozat geokronológiai része talán a legegyszerűbb, de fontos, új adatokkal szolgált, ennek a képződménynek a korolásával kapcsolatban. A vörösagyagokat közvetlenül továbbra sem tudjuk korolni, de az elmúlt egy évtizedben sikerült olyan technikákat, módszereket kifejleszteni és alkalmazni, amelyekkel már (jó megközelítéssel) numerikus korokat tudunk rendelni a vörösagyagok képződési idejéhez. Ezek közül az in situ kozmogén izotópos módszer (betemetődési kor meghatározás) és az (U-Th)/He módszer látszik a legeredményesebbnek. A dolgozat új eredményei a vörösagyagban képződött goethit gumók (U-Th)/He módszerrel történő kormeghatározása.

Az idősebb, mállási kéreg típusú vörösagyagok (pl. Kabhegyi Va. Tagozat) már a kora pliocénban is képződtek (K/Ar módszer: 5,2–3,9 millió év). A szintén idősebb Tengelici Va. Fm. „Beremendi típusú" vörösagyagai is pliocén korúnak bizonyultak ((U-Th)/He módszer: 3,88–2,78 millió év), hasonlóan a Bécsi-medence vörösagyag üledékéhez (kozmogén ^{10}Be és ^{26}Al módszer: 3,8 Ma). A fiatalabb, alsó pleisztocén Tengelici Va. Fm. „Tengelici típusú" vörösagyagainak kora ((U-Th)/He módszer: 2,12–1,89 millió év; ^{10}Be/^{26}Al módszer: 2,3 Ma). A még fiatalabb vörösagyagok, a Kerecsendi Va. Fm. ((U-Th)/He módszer: 2,12–1,89 millió év). A lösz-paleotalaj sorozatok feküjében lévő vörösagyagok és a lösz paleotalaj horizontjaiban lévő vöröses paleotalajok a legfiatalabb vörösagyag képződmények ((U-Th)/He módszer: 1,8–0,43 millió év).

9.7 A VÖRÖSAGYAGOK KÉPZŐDÉSÉNEK KÖRNYEZETE

Az idősebb, pliocén vörösagyagok jobbára a mállási kéreg típusú vörösagyagok (Kabhegyi Va. Tagozat; Fenyveserdői Va. Fm.), melyek a kora pliocén során képződtek szubtrópusi, csapadékban gazdagabb éghajlaton mélymállási folyamatoknak köszönhetően. Ehhez a csoporthoz tartozik még a Tengelici Va. Fm. Beremendi típusú agyaga is, mely a paleoklimatológiai adatok alapján nedves szubtrópusi klímán képződhetett, ami csapadékos meleg nyarakkal és enyhe, hűvös telekkel volt jellemezhető.

A geokémiai klímafüggvények és stabilizotóp-geokémiai adatokból számolt klímaparaméterek függvényében az idősebb Beremendi típusú vörösagyagok szubtrópusi nedves klímán történő in situ képződése valószínűtlen. Következésképpen

a kaolinit (a gibbsittel együtt) ebben a vörösagyagban, pliocén előtti laterit talajokból átöröklött anyag lehet, ami nagy valószínűséggel az eocén – középső miocén során képződött nedves szubtrópusi klímán, majd különböző szállítást (fluviális, eolikus) után halmozódott fel rétegekben és karsztos üregekben (Kovács et al. 2013, 2020; 39. ábra). Ennek megfelelően a pliocén vörösagyagok képződése visszanyúlik egészen a paleogénig.

A pleisztocén vörösagyagok (Tengelici Va. Fm. fiatalabb tagja) meleg és száraz klímán, szavanna, sztyepp vagy fás sztepp jellegű környezetben képződtek. A nagymennyiségű kvarc megjelenése az agyagban Marsi (2000) szerint hosszantartó szemiarid mállást feltételez, de az is lehet, hogy kvarc-dús képződménynek (pl. lösz finom frakciójának) az áthalmozódásából származik. A mi adataink alapján ezek a vörösagyagok melegnyarú mediterrán éghajlaton képződhettek. Ez a klímatípus meleg (de nem forró) és száraz nyarú, csapadékos és hűvös, akár fagyos téli évszakokkal jellemezhető.

A Paksi Lösz Formáció legalsó vörösagyagos paleotalaja és a Kerecsendi Vörösagyag Formáció vörösagyaga ásványtanilag teljesen hasonló a Tengelici Va Fm. Tengelici Tagozatának fiatalabb vörösagyagaihoz (Viczián 2007; Kovács et al. 2011). Ezek az agyagok nagy mennyiségben tartalmaznak kvarcot és egyéb detritális ásványokat. Kevésbé jellemző agyagásványok a szmektit + kaolinit vagy vermikulit + klorit, annak függvényében, hogy milyen volt az éghajlati fluktuáció ebben a korban. Az enyhébb, de mégis határozottan alacsonyabb mállási intenzitás (több illit és klorit, kevesebb szmektit) egyértelműen jelzi a klíma hűvösebbé válását. A pleisztocén idős vörös paleotalajai hasonlóan meleg és száraz klímán, szavanna, sztyepp vagy fás sztepp jellegű környezetben képződhettek, de már hűvösebb és szárazabb körülmények közt, mint a Tengelici típusúak (Kovács et al. 2013).

9.8 MAGYARHONI VÖRÖSAGYAG FORMÁCIÓK, TAGOZATOK

A Tengelici Vörösagyag Formáció (TVF) kortani hovatartozását sokan vitatták és ma is vitatják (47. ábra). Jámbor (1980, 1997) kutatásai során a képződményt a negyedidőszak elejére tette. Schweitzer (1993) és Schweitzer & Szöőr (1997) szerint kialakulása viszont már egészen a pliocén első (kb. 4 Ma) felében elkezdődhetett. Jámbor (1997) egy egyszerű javaslattal próbálja lezárni a vitát: *„Amennyiben illetékes fórumokon sikerülne megegyezni a pliocén-pleisztocén korhatár 2,4 millió évnél fiatalabb voltában, úgy a Tengelici Formáció egy része (vagy egésze?) valóban a késő pliocénbe lenne átcsúsztatható."* Azóta nemhogy fiatalabb, de inkább idősebb lett a plio-pleisztocén korhatár. A problémát tovább görgeti az a tény, hogy a hazai formációk és tagozatok sorában találunk/-tunk még „Kerecsendi Vörösagyag Formációt (KVF)", legújabban

„Fenyvestetői Vörösagyag Formációt" $^{f}Qp_{1-2}$ (FVF), továbbá Kabhegyi Vörösagyag Tagozatot $^{ta-k}M_3$-Pl (KVT) is.

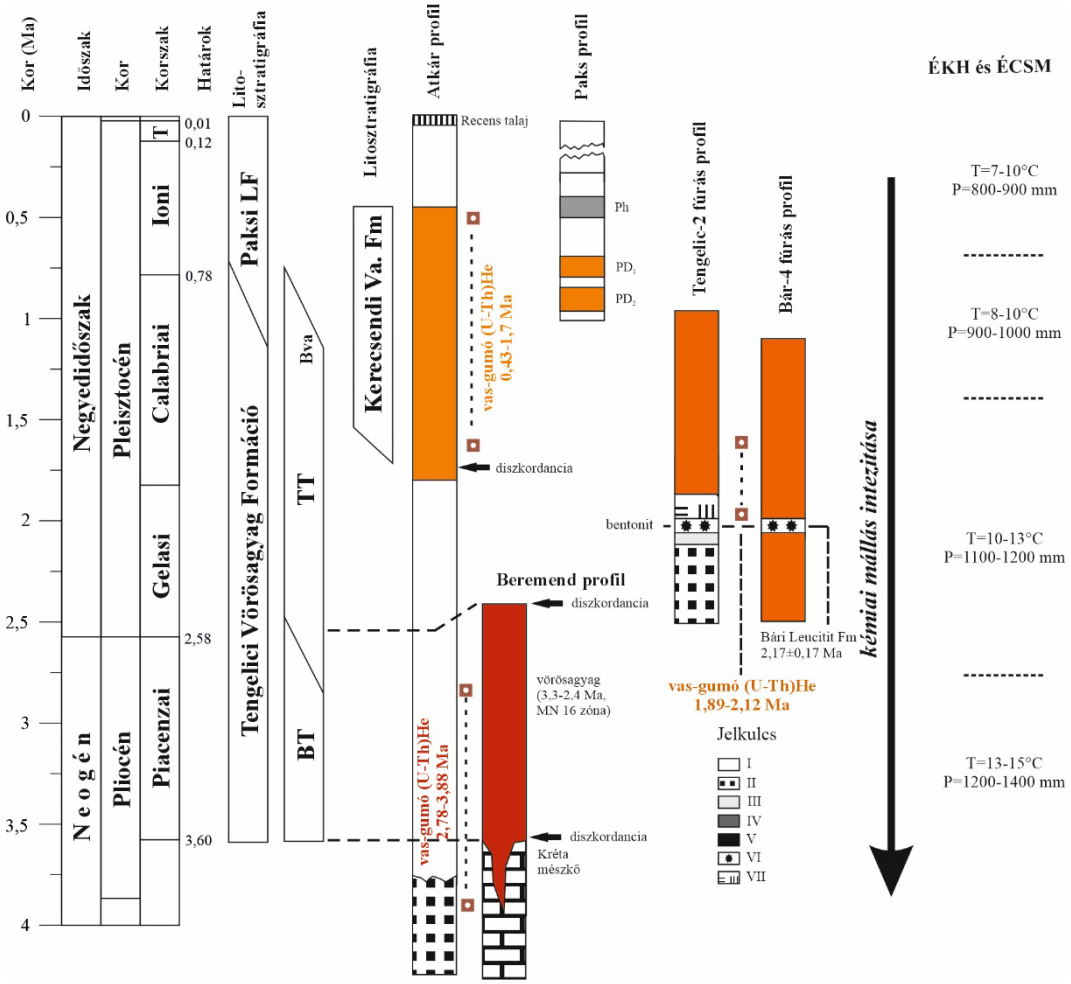
Az elmúlt 25 év földtani kutatásai, melyet a Tolnai-dombság és a Mórágyi-rög környezetében végeztek, újabb fénybe helyezte a TVF-t. Régebbi elnevezése Tengelici Formáció volt, melyet a '90-es évek végén Tengelici Vörösagyag Formációra változtattak. Chikán G. javaslata – mely Gyalog et al. (1999) feldolgozásán alapszik –, hogy a gránit fölött (Sió-torok terület) nagy területen követhető, a korábban kvarternek minősített TVF korát illetően felmerült annak a lehetősége, hogy a formáció képződése a pliocén végi szárazföldi időszakban is elkezdődhetett, így korát alsó pleisztocénről, pliocén–alsó pleisztocén korúra javasolták módosítani. Ma már a TVF $^{t}Pl_2$-Qp_1 korú formációként értelmezendő (Babinszki et al. 2023). A fentiek alapján, Kaiser (1999) szerint a TVF kora a DK-Dunántúlon, a legteljesebb kifejlődés esetén kb. 3,5 millió évtől 1,2 millió évig terjed.

Balla et al. (2009) a lösz alatt települő kvarter bázisösszletet a Mórágyi-rög területén eleinte Tengelici Vörösagyag Formációként írták le (Koloszár et al. 2000, Marsi et al. 2004). Részletesen elemezve a Tengelici Vörösagyag Formáció eredeti definícióját, arra a következtetésre jutottak, hogy egyrészt a formáció eredeti definíciójában különböző (folyóvízi, eolikus, mállási stb.) képződmények keverednek, másrészt az üveghutai bázisképződmények rétegtanilag és genetikailag olyan egységet alkotnak, amely a Tengelici Vörösagyag Formációtól lényegesen eltér. Ebből kiindulva az üveghutai bázisképződményeket Fenyvestetői Vörösagyag Formációnak nevezték át.

Vizsgálataim alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a vörösagyagok képződése elkezdődhetett a pliocén elején (zanclei) főként mállási kéreg formájában (pl. Kabhegyi Va. Tagozat, Fenyvestetői Vörösagyag Formáció) továbbá az Alpok területéről pliocén előtti laterit talajokból átöröklött anyag lehet, ami nagy valószínűséggel az eocén – középső miocén során alakult tovább nedves szubtrópusi klímán, majd különböző szállítás (fluviális, eolikus) után halmozódott fel rétegekben és karsztos üregekben. Az idősebb és fiatalabb vörösagyagok képződésében egyaránt fontos szerepe lehetett a szél-szállította anyag-hozzájáriulásnak, amely eolikus anyag (esetleg) a Szahara anyagából is származhatott. Fő forrásterület az Alpok, Csehmasszívum és Kárpátok területéről szállított törmelékanyagból kifújt, vagy fluviális szállítás szenvedett üledékanyag volt. Ezen kívül szerepet kapott a vulkáni működés (andezites, bazaltos) hamuszórásból (ash fall) leülepedett anyag is a vörösagyagok képződésében.

A nevezéktani probléma már megoldódni látszik, mostanra nagyjából tisztázásra kerültek és a legújabb litosztratigráfiai egységek leírásánál (Babinszki et al. 2023) csak a

következők maradtak. Tapolcai Bazalt Formáció $^{ta}M_3$–Pl, ***Kabhegyi Tagozat*** és a **Tengelici Vörösagyag Formáció** $^{t}Pl_2$–Qp_1.



47. ábra. A Pannon-medence vörösagyag üledékeinek geokronológiai és rétegtani helyzete. A kronosztratigráfia Gibbard & Cohen (2008) alapján készült. T – Tarantiai, Paks LF – Paksi Lösz Formáció, BT – Beremendi Tagozat, TT – Tengelici Tagozat, Bva – fekü vörösagyag a Paksi LF-ból (Kretzoi 1987; Jámbor 1997; Schweitzer & Szőőr 1997; Koloszár 2004; Marsi & Koloszár 2004; Kovács et al. 2008 alapján). Ph – Paksi homokos talajkomplexum, PD1,2 – Paks dupla paleotalaj, MN 16 zóna – Európai Szárazföldi Emlős Mega Zóna MN 16 (nagyjából a piacenzai 3,6 és 2,588 millió év közt). Jelmagyarázat: I – lösz, II – homok, III – homokos-agyagos márga, IV – paleotalaj, V – (terra rossa)/vörösagyag, VI – bazalt/bentonit, VII – homokos agyag.

10 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Munkámat idősebb Lóczy Lajos földtudós professzor emlékének ajánlom. (Lóczy Lajos 1849–1920)

Mindenekelőtt szeretnék köszönetet mondani Schweitzer Ferencnek, hogy ezzel az érdekes kutatási témával megismertetett, valamint Jámbor Áronnak, aki bíztatott, hogy folytassam tovább, mert van még sok megválaszolatlan kérdés (kézzel írott hosszú levelét máig őrzöm). Köszönet illeti volt Ph.D. témavezető külső konzulensemet, Tomasz Boski professzort (Universidade do Algarve, Földtani Tanszék, Portugália), akinek a geokémiai ismereteim nagy részét köszönhetem, ami máig sokban segítette munkámat.

Kutatásaim során eredményes szakmai kapcsolat alakult ki számos hazai és külföldi kutatóval. Az elmúlt évtizedek során legtöbb kutatásaimat Újvári Gábor barátommal és kollégámmal végeztem, melyhez társult volt doktoranduszom Varga György. Hozzájuk csatlakozik még Fábián Szabolcs Ákos és Varga Gábor, akikkel hallgatóként sokat dolgoztunk együtt. A felsorolt négy kollégának köszönhetek talán a legtöbbet a témakör kutatásához kapcsolódóan. Barátként és munkatársként sok segítséget kaptam Varga Andreától és Raucsik Bélától, akiknek szintén sok köszönet ezért. Az agyagásványtani munkálatokban Franz Ottner (BOKU Alkalmazott Földtani Intézet) volt a mentorom közel egy éven át Bécsben, itthon pedig Németh Tibor barátomnak köszönhetek sokat. A nehézásványok vizsgálataiban Urs Klötzli segített és Dunkl István tágította ismereteimet. A stabilizotóp-geokémiai munkálatokban itthon Demény Attila volt segítségemre, majd a Lausanne-i Egyetemen Torsten Vennemann és Kocsis László kollégákkal dolgozhattam együtt. Sokat köszönhetek Jef Vandenberghe, Ulrich Hambach, Thomas Stevens, Klemens Seelos és Slobodan Markovic kutatóknak a hosszas szakmai beszélgetések során szerzett tapasztalatokért az eolikus üledékekkel kapcsolatban. Az őslénytani munkák során Gasparik Mihály, Virág Attila, Katona Lajos, Frederic Lacombat, Martin Sabol, Martina Moravcova, Luca Pandolfi, Oleg Mandic és Doris Nagel voltak segítségemre.

Végül, de nem utolsó sorban köszönet kedves barátaimnak, kollégáimnak, Konrád Gyulának, Dezső Józsefnek, Szabó Péternek, Farics Évinek, Sajó Istvánnak, Szederkényi Tibornak, Jáger Viktornak, Halász Amadénak, Sebe Krisztának, Geresdi Istvánnak, Budai Tamásnak, Kilár Ferencnek, Felinger Attilának és a Tanszéknek, Intézetnek. Koloszár Lászlónak (†) külön köszönet, hogy megosztotta szemléletét a vörösagyagokkal kapcsolatban. És akik még segítettek, támogattak: Pósfai Mihály, Pálfy József, Magyar Imre, Weiszburg Tamás, Piros Olga, Palotás Klára, és még sokan mások.

A következő intézmények/pályázatok támogatták a Kárpát-medencében és azon kívül végzett kutatásainkat: Magyar Tudományos Akadémia, Pécsi Tudományegyetem, Magyar Ösztöndíj Bizottság, Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Hivatal, Alaszka Egyetem (Fairbanks), Scholarship Foundation of the Republic of Austria for Postdocs (ÖeAD), ICOP-IPA-UAF Grant, Bécsi Egyetem, Comenius Egyetem, Újvidéki Egyetem, Szerb Geológiai Szolgálat, Horvát Geológiai Szolgálat, Szlovák Állami Földtani Intézet, Craiovai Egyetem, Bayreuth-i Egyetem, Amszterdami Szabadegyetem, Lausannei Egyetem, Mainzi Egyetem, Algarve Egyetem, MÁFI-MFGI (SzTFH), HUN-REN Földtani és Geokémiai Intézet valamint Földrajztudományi Intézet.

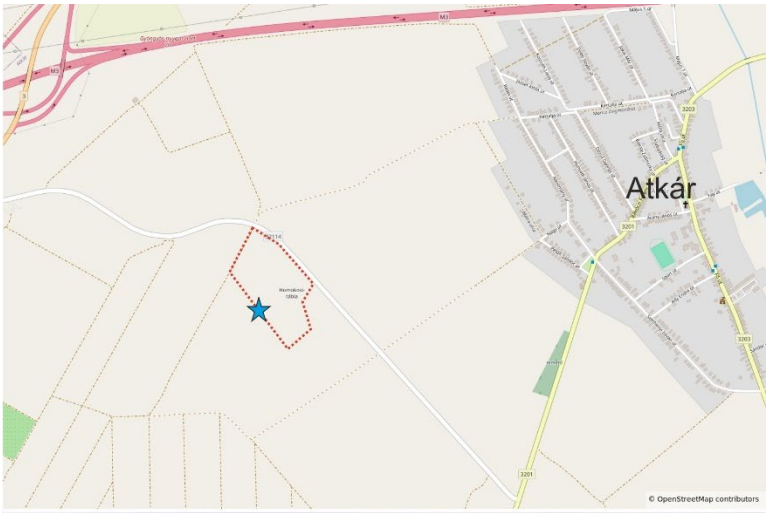
E munka a Bólyai János Ösztöndíj, EFOP, TÁMOP, OTKA, ÖeAD és GINOP pályázatok támogatásával készülhetett el. Végül hálámat szeretném kifejezni családomnak, szüleimnek, akik mindvégig mellettem álltak, és támogattak a kezdetektől.

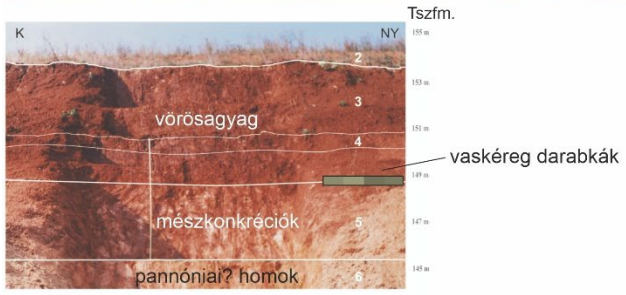
11 MELLÉKLET

Feltárások

A kék csillagok a mintavételi helyeket jelölik

Atkár





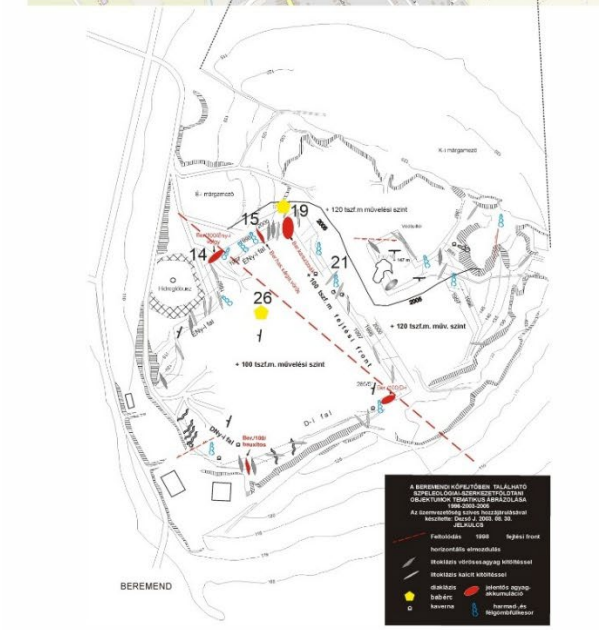
A hegylábfelszínt körülbelül 15–20 m-es profillal feltáró atkári homokbánya legalsó részén felszínre kerül a világosszürke felső-pannóniai agyag. Azagyagon – helyenként homokkőpadok közbetelepülésével – 8–13 m vastag keresztrétegzett, magas csillámtartalmú (muszkovit), szürkéssárga homokösszlet települ. A homokanyag felső

harmadában az egész feltárásban jól követhető (körülbelül 0,5–1 m vastagságban), egymásba ékelődő torrens medersorozat ismerhető fel. A homokösszleten folyamatos átmenettel vörösagyag települ. Az átmeneti zónában a vörösre színezett homokban felfelé haladva növekvő méretű (1–2 cm-től 20–30 cm-ig) mészkonkréciók vannak. A gyermekfej-nagyságú mészkonkréciós réteg fedőjében települ az első 20–30 cm vastag vörösagyagréteg, melyet egy markáns, másodlagos CaCO3 által cementált rózsaszín kőzetlisztes agyag (7.5YR 7/4) követ. A karbonát kiválások jellemzően mikritesek.

Bátaapáti

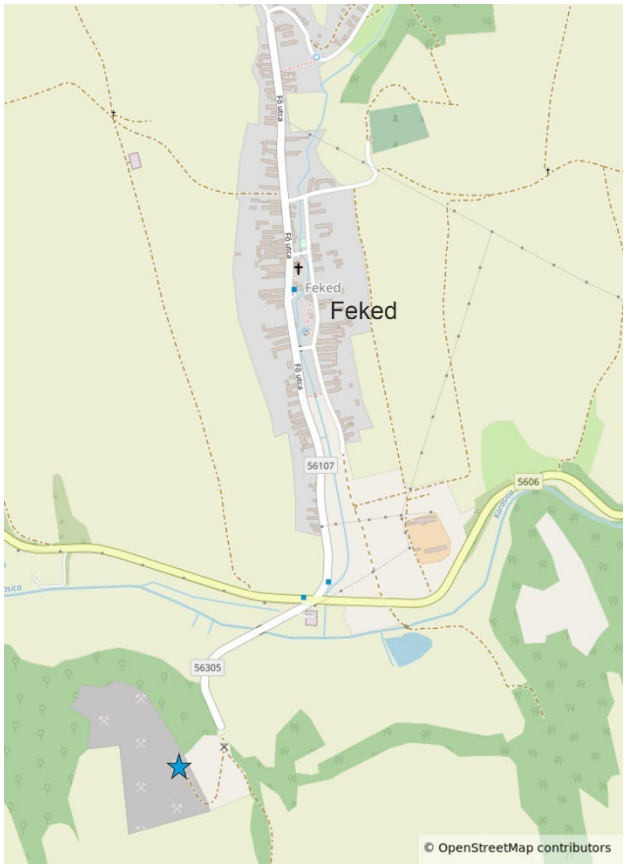
Az Óriás-gerinctől Ny-ra fekvő völgyben a vörös paleotalaj a Budafai Formáción alakult ki (1816. sz. feltárás). Ebben a feltárásban az erőteljes kilúgzásra a markáns mészfelhalmozódási szint fölött, kb. 10 cm-es vastagságban kivált, 1-3 cm-es nagyságú limonitborsók (babércek) utalnak.

Beremend



A számok a mintavételi helyek számozásai.

Feked

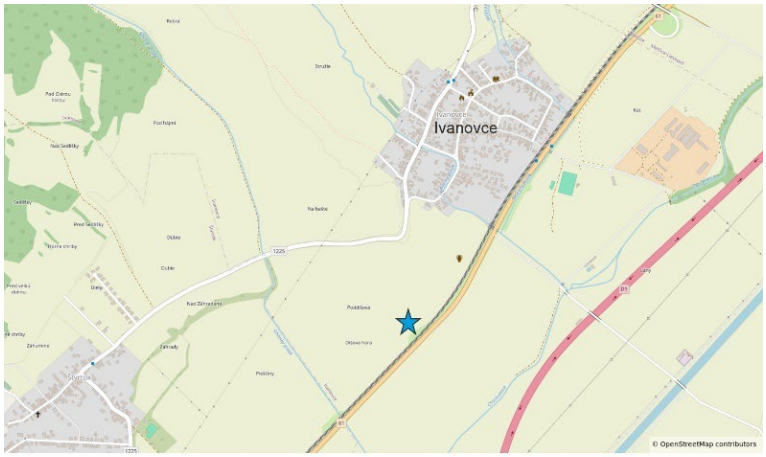


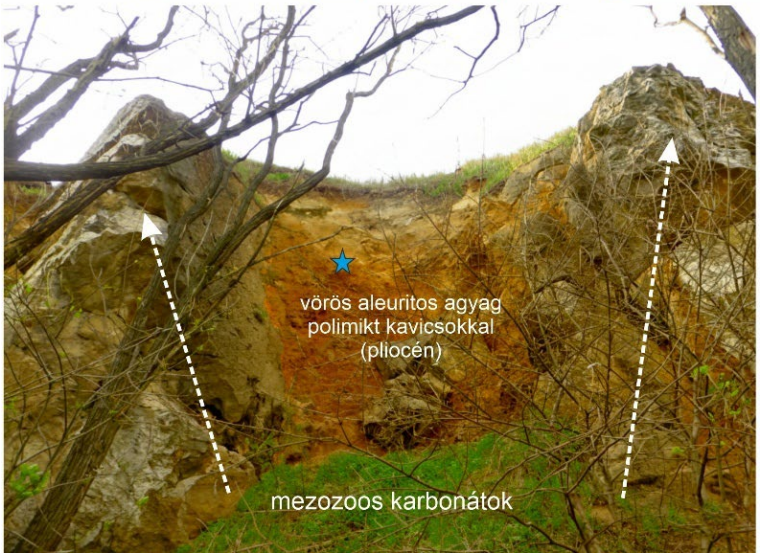
A fekedi homokbánya késő miocén Kállai Tagozat homoküledékeire települ a vörösagyag 2-3 m vastagságban a bányafal keleti oldalán. A vörösagyag rengeteg babércet tartalmaz. A vörösagyag felett lösz-paleotalaj sorozat található.

Grgeteg (Szerbia)

A helyszín a Fruška Gora déli lejtőin, a Grgeteg kolostor közvetlen közelében található. 1973-ban természeti emlékműként védetté nyilvánították a Grgeteg Paleontológiai Feltárást. A szarmata, felső pontuszi és pannóniai kori üledékekből álló szakaszt képviseli, gazdag kaszpi-brakkvízi puhatestű faunával. Erre települ hiátussal a vörösagyag, aminek a fedőjében néhol megjelenik a lösz is.

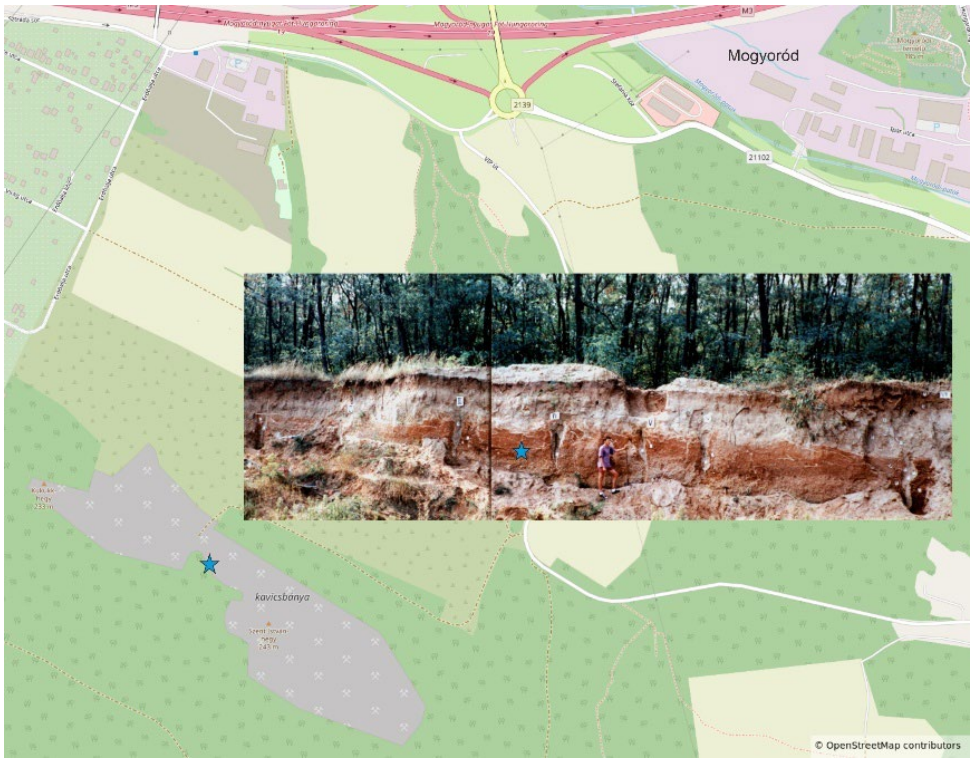
Ivanovce





A feltárás Ivanovce településtől délre a vasút mentén egy mezozoos karbonátós rög karsztos mélyedésében van. A karsztos mélyedést áthalmozott vörös aleuritos agyag, polimikt kavicsokkal tölti ki.

Mogyoród

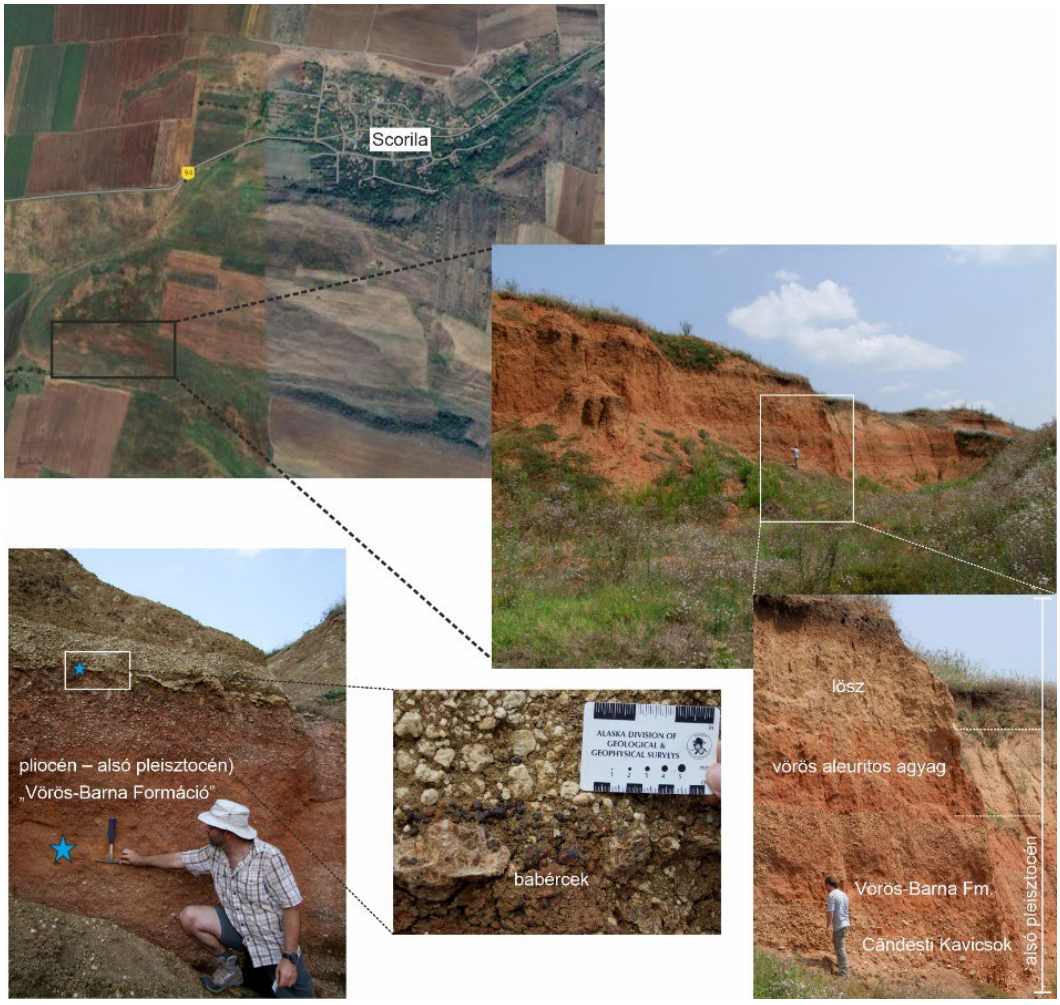


A mógyoródi homokbánya a településtől dél-nyugatra található. A „vörösagyag” egy áthalmozott folyóvízi kavicsos-homokos és aleuritos összlet, amiből a vaskéreg darabkák származnak.

Rezi

A rezi homokbánya felső pleisztocén hegylábi hordalékkúpot tár fel. Ebben jobbára felső pannóniai homok található, melynek a fedőjében vörös, homokos agyagban találhatóak vaskéreg törmelékek.

Scorila (Románia)

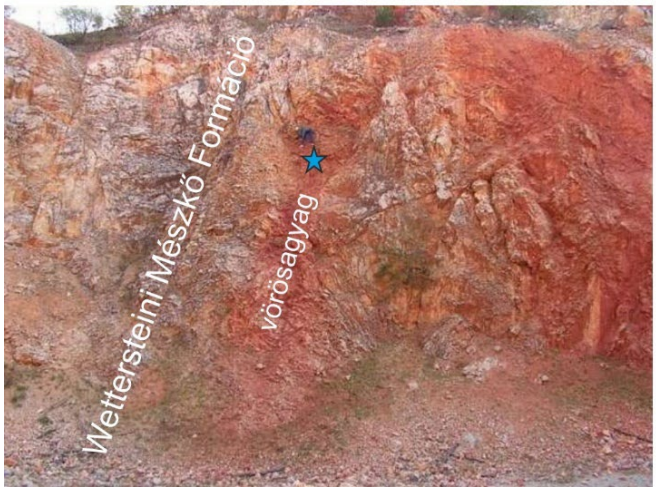


A scorila feltárás a településtől délnyugatra helyezkedik el. A feküben felső pliocén – alsó pleisztocén? Cândeşti Kavics látható, amire települ a Vörös-Barna Fm., majd a középső pleisztocén Dinogetia Fm. vörös aleuritos agyag üledéke következik és a fedőben lösz-paleotalaj sorozat található.

Susak

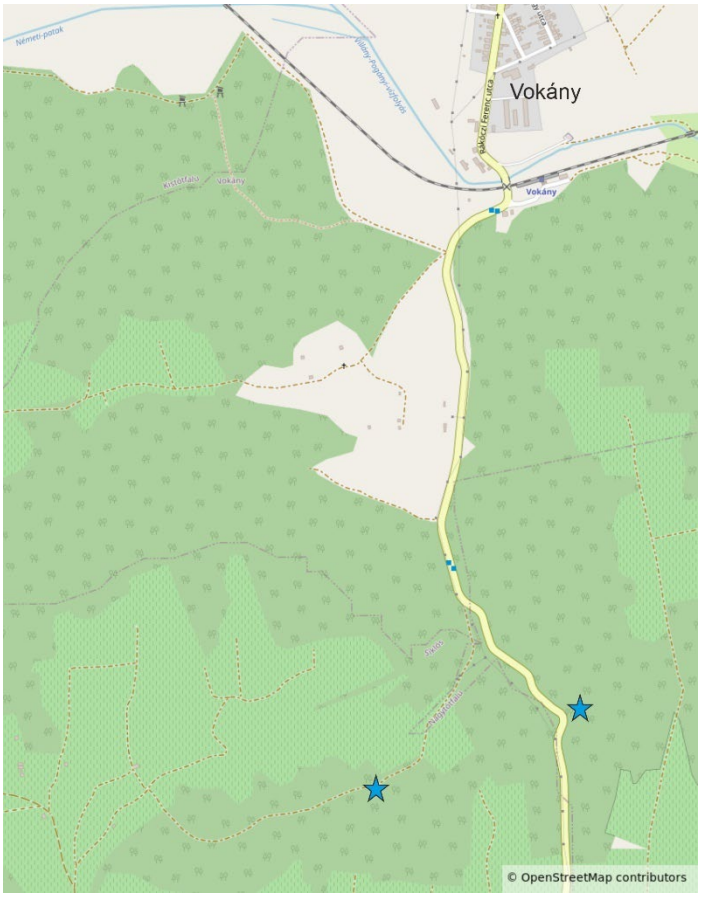
A feltárás a Bok-öböl partján található, ahol közvetlenül felső kréta mészkövön települ a legidősebb vörös paleotalaj (7. ábra, S IV réteg).

Včeláre (Dvorníky-Včeláre, Szádudvarnok-Méhész), Szlovákia



A lelőhely egy kőbánya, amely a Szlovák-karszt (Aggteleki-karszt) délkeleti részén, a Dolný Vrch (Hosszú-hegy), Včeláre falu déli részén, Turňa nad Bodvou (Torna) város közelében található (a lelőhely földrajzi koordinátái: 48 °36' É és 20°47' K). A szakasz ladini Wetterstein Mészkőből áll, néhány karsztos hasadékrendszerrel, amelyek terra rossa/vörösagyag üledékekkel vannak kitöltve, valamint szögletes mészkődarabokkal és -tömbökkel (méretük néhány centimétertől több tíz centiméterig terjed). A hasadékok több méter szélesek.

Vokány



A településtől D-DK-re két feltárásban található vörösagyag betelepülés, illetve hasadékkitöltés. A első feltárás a Siklóst Vókánnyal összekötő út K-i oldalán a Gombás-hegy Ny-i talpánál 5 m-rel a völgytalp feletti feltárás, ahol mészkőfelszínen (Csukmai F.), lösszel fedetten található az oszlopos-hasábos elválású egy méter vastagságú vörösagyag-réteg, amiben babércek is vannak. A „pálinkaház”-i karszthasadék a név nélküli völgyben, Ny-felé haladva, a földúttól D-i irányban 10 m-re található sziklakibúvás hasadékában lilásvörös hasadékkitöltő vörösagyag.

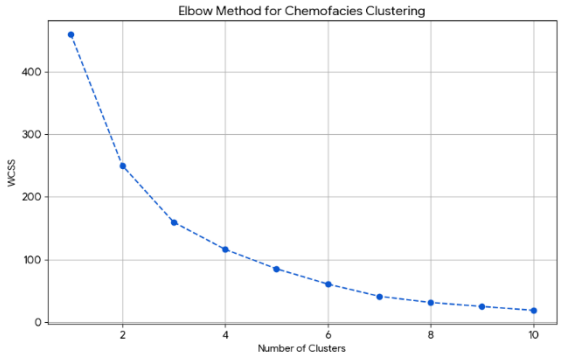
11. táblázat. A kárpát-medencei minták összes mért $\delta^{13}C$ és $\delta^{18}O_{PO4}$ eredménye a számolt $\delta^{18}O_{CO3} - \delta_{18}O_{PO4}$; $\delta^{13}C_{táp,meks}$ és $\delta^{18}O_{víz}$ értékekkel együtt. Az utolsó oszlopokban a számolt ÉKH és ÉCSM adatokkal kiegészítve.

múzeum kód+Az.16	saját kód	faj	mintázás helye	lelőhely	ország	MN kor	$\delta^{13}C$ (V-PDB)	$\delta^{18}O_{CO3}$ (V-PDB)	$\delta^{18}O_{CO3}$ (V-SMOW)	$\delta^{18}O_{PO4}$ (V-SMOW)	$\delta^{18}O_{CO3}$-$\delta^{18}O_{PO4}$ különbség	vegetáció típusa	ÉCSM (mm)	ÉKH (Rozanski et al. 1993; Domingo et al. 2013)	ÉKH (Kohn 1996; Domingo et al. 2013)
ob 5402	1	*A. arvenensis*	GGIH	Gödöllő	HU	MN15	-12,80	-8,50	22,10	13,87	8,23	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1155	8,7	10,7
ob 5393	2	*Stephanorhinus sp.*	GGIH	Gödöllő	HU	MN15	-13,00	-7,70	23,00	15,09	7,91	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1279	14,0	15,2
V-18520	3	*S. jeanvireti*	GGIH	Pula	HU	MN15	-10,10	-6,20	24,50	15,19	9,31	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	180	14,2	15,5
ob 5395	4	*S. jeanvireti*	GGIH	Gödöllő	HU	MN15	n.a.	n.a.	n.a.	14,71	n.a.	n.a.	n.a.	13,2	13,8
ob-5396	5	*S. jeanvireti*	GGIH	Gödöllő	HU	MN15	-10,70	-7,80	22,90	14,22	8,68	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	314	12,2	12,0
V.11130	6	*Stephanorhinus sp.*	GGIH	Szár II	HU	MN15	-11,10	-7,20	23,50	14,99	8,51	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	424	13,8	14,8
V.74.05	7	*M. borsoni*	HNHM	Százhalombatta	HU	MN14-MN15	-11,50	-8,10	22,60	14,19	8,41	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	553	9,6	11,9
V.62/121	8	*A. arvenensis*	HNHM	Százhalombatta	HU	MN14-MN15	-11,10	-8,30	22,30	14,80	7,50	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	424	11,2	14,1
V.60/207 E	9	*Stephanorhinus sp.*	HNHM	Pécel	HU	MN16	-11,30	-9,40	21,20	11,93	9,27	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	486	7,3	3,6
V.74.01.	10	*M. borsoni*	HNHM	Vecsés	HU	MN16	-11,90	-7,90	22,80	14,45	8,35	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	705	10,2	12,8
V.93.9	11	*M. borsoni*	HNHM	Hajnácka	SK	MN16a	-11,40	-8,90	21,80	13,49	8,31	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	519	7,8	9,3
V.67/360	12	*A. arvenensis*	HNHM	Vecsés	HU	MN16	-14,00	-9,30	21,30	13,68	7,62	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	2081	8,2	10,0
V.77.146.	13	*A. arvenensis*	HNHM	Pilisvörösvár	HU	MN16	-15,20	-9,50	21,10	12,58	8,52	zárt lomberdő	3596	5,4	6,0
n.a.	14	*A. arvenensis*	GMM	Hajnácka	SK	MN16a	-14,07	-8,10	22,56	13,20	9,37	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	2153	7,0	8,3
V.63/624	15	*A. arvenensis*	HNHM	Pestszentlőrinc	HU	MN16	-14,80	-8,70	22,00	13,31	8,69	zárt lomberdő	3006	7,3	8,7
B-3031/PZ	16	*Stephanorhinus sp.*	SNM	Hajnácka	SK	MN16a	-13,18	-8,69	21,95	13,55	8,41	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1402	10,7	9,6
H-BT-2	17	*S. jeanvireti*	GMM	Hajnácka	SK	MN16a	-11,03	-8,97	21,66	12,20	9,46	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	405	7,9	4,6
H-BT-1	18	*S. jeanvireti*	GMM	Hajnácka	SK	MN16a	-11,66	-7,62	23,06	14,86	8,20	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	612	13,5	14,4
H-BT-3	19	*Taptus arvenensis*	GMM	Hajnácka	SK	MN16a	-12,81	-9,12	21,50	13,11	8,39	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1162	9,8	8,0
A 34	20	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-12,02	-8,32	22,33	13,67	8,66	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	756	11,0	10,0
A 36	21	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-11,63	-9,23	21,39	12,60	8,79	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	600	8,7	6,1
A 44	22	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-11,72	-8,16	22,50	13,69	8,81	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	632	11,1	10,1
A 40	23	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-12,73	-8,34	22,31	13,17	9,15	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1113	9,9	8,2
5.	24	*S. jeanvireti*	SNM	Nová Vieska	SK	MN17	-12,56	-8,28	22,37	12,96	9,41	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1018	9,5	7,4
A 35	25	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-12,58	-7,98	22,69	13,06	9,62	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1028	9,7	7,8
6.	26	*S. jeanvireti*	SNM	Nová Vieska	SK	MN17	-12,77	-8,15	22,51	13,00	9,50	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1136	9,6	7,6
A 43	27	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-12,55	-8,28	22,38	13,85	8,53	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1012	11,4	10,6
NV-17-4	28	*S. jeanvireti*	SNM	Nová Vieska	SK	MN17	-12,67	-8,07	22,59	13,37	9,23	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1077	10,4	8,9
A16	29	*S. jeanvireti*	DGP-CU	Nová Vieska	SK	MN17	-12,70	-7,82	22,85	12,95	9,90	erdős sztyepp - mezikus gyep;C_3 vegetáció	1095	9,5	7,4

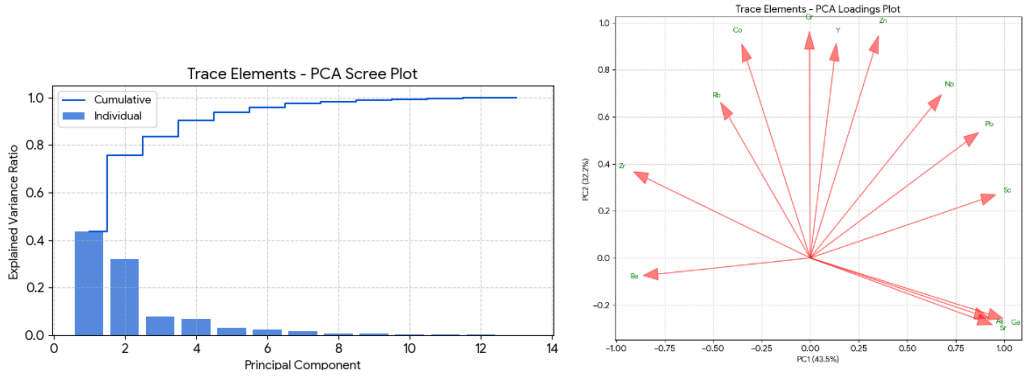
12 FÜGGELÉK

Kemofácies elemzés módszertani háttere

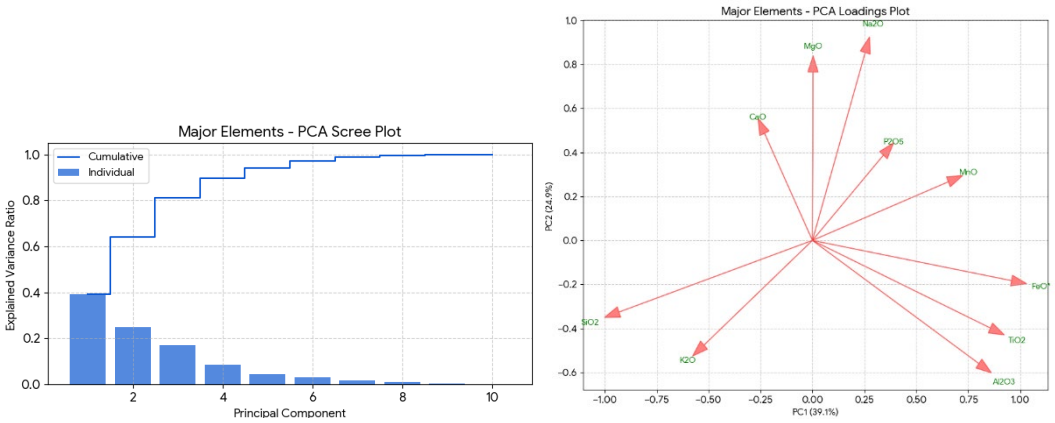
A munkámban a vörösagyagok kémiai adatainak python-alapú k-közép klaszterezését és főkomponens-elemzését (PDA) alkalmaztam a kémiai fáciesek osztályozására az egyes elemi adatok hasonlósága alapján, Seaborn: statisztikai adatok vizualizálása program segítségével (https://seaborn.pydata.org) (Waskom 2021). A főkomponens analízis (PCA) egy felügyelet nélküli dimenziócsökkentő technika, amely alacsonyabb dimenziójú adatokat eredményez, miközben megőrzi az eredeti adatok varianciáját. Az elemi adategységek a főelemek tömegszázalékából (% wt) és a nyomelemek ppm-értékéből állnak. A k-közép módszer a Manhattan-távolságot használja, amely az összes változó abszolút különbségének összege, minden adatponttól az adatközéppontig, a klaszterek kialakításához (Suwanda et al., 2020). A gépi tanulásban széles körben használt euklideszi távolsághoz képest a Manhattan-távolság magas dimenziójú adathalmazokban alkalmazható az átfedő klaszterek korlátozására és a teljesítmény javítására. Ennek megfelelően elengedhetetlen az adatok standardizálása, hogy az értékek tartománya normálisabb eloszlást mutasson, és így pontosabb modellt lehessen kapni. Ez a tanulmány a scikit-learn (https://scikit-learn.org/stable/; Pedregosa et al., 2011) StandardScaler eszközét használta az adatok nullás átlaggal és egy szórású standard eltéréssel történő skálázásához. A k-középértékű klaszterezés a standardizált elemi adatok főkomponensének varianciáiból származó jellemzőket használta. A k-középértékű klaszterezés egy iteratív folyamat, amely a k-klaszterek számának kiválasztásával kezdődik, majd a klaszterek centroidjainak kiszámításával folytatódik. A centroid az összes adatpont átlagvektora, amely az egyes klaszterek közepét jelenti. A következő lépés az adatpontok újbóli hozzárendelése a Manhattan-távolsággal mért legközelebbi centroidhoz tartozó klaszterhez. A k-közép használatának előnye, hogy a felhasználók geológiai ismereteik alapján manuálisan alkalmazhatják és módosíthatják a klaszterek számát (Peng et al., 2022).



48. ábra. A klaszterkönyök-számítás eredménye



49. ábra. PCA analízis varianciai értékeit a nyomelemekre pareto-diagram (scree-plot) mutatja és biplot diagram pedig jellemzi az egyes klaszteréket, amelyek a kemofácieseket képviselik. Ezek az elemek vektorát és azoknak a minták differenciálódására gyakorolt hatását mutatják.



50. ábra. PCA analízis varianciai értékeit a főelemekre pareto-diagram (scree-plot) mutatja és biplot diagram pedig jellemzi az egyes klaszteréket, amelyek a kemofácieseket képviselik. Ezek az elemek vektorát és azoknak a minták differenciálódására gyakorolt hatását mutatják.

13 IRODALOMJEGYZÉK

(A jegyzék 375 tételt tartalmaz)

Adeleye, D.R. (1973). Origin of ironstones, an example from the middle Niger Valley, Nigeria. J. Sed. Petrol., 43, 709–723.

Anand, R.R. & Paine, M. (2002). Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: Implications for exploration. Aust. J. Earth Sci., 49, 3–162.

Andreescu, I. (1981). Middle–Upper Neogene and Early Quaternary chronostratigraphy from the Dacic Basin and correlations with neighbouring areas. Proceedings of VII–th International Congress on Mediterranean Neogene. Annales Géologiques des Pays Hélléniques. Hors Série. Athens. 4, 129–138.

Andreescu, I., Codrea, V., Lubenescu, V., Munteanu, T., Petculescu, A., Ştiucă, E., & Terzea, E. (2013). New developments in the Upper Pliocene–Pleistocene stratigraphic units of the Dacian Basin (Eastern Paratethys), Romania. Quaternary International 284, 15–29.

Ault, A. K., Gautheron, C., & King, G. E. (2019). Innovations in (U–Th)/He, fission track, and trapped charge thermochronometry with applications to earthquakes, weathering, surface-mantle connections, and the growth and decay of mountains. Tectonics, 38, 3705–3739.

Ayliffe, L.K., Lister, A.M. & Chivas, A.R. (1992). The preservation of glacial–interglacial climatic signatures in the oxygen isotopes of elephant skeletal phosphate. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 99, 179–191.

Babinszki Edit et al. (2023). Magyarország litosztratigráfiai egységeinek leírása II. Kainozoos képződmények. Budapest: Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága, 179 p.

Balla Z., Gyalog L. & Koloszár L. (2009). Alsó–középső–pleisztocén, Fenyvestetői Vörösagyag Formáció. in: Balla Z. & Gyalog L. 2009. A Mórágyi–rög északkeleti részének földtana. Magyarázó a Mórágyi–rög északkeleti részének földtani térképsorozatához (1:10 000) — Magyarország tájegységi térképsorozata, Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 91–94.

Balogh K., Jámbor Á., Partényi Z., Ravaszné Baranyai L. & Solti, G. (1982). A dunántúli bazaltok K/Ar radiometrikus kora. MÁFI Évi Jel. 1980-ról, 243–259.

Balogh, K., Árva–Sós, E., Pécskay, Z. & Ravasz–Baranyai, L. (1986). K/Ar dating of post–Sarmatian alkali basaltic rocks in Hungary. Acta Mineralogica et Petrographica Szeged 28, 75–93.

Bárdossy, G. & Aleva, G. J. J. (1990) Lateritic bauxites. Developments in economic geology (27). Akadémiai Kiadó, Budapest és Elsevier, Amsterdam. 650 p.

Beauvais, A. (1999). Geochemical balance of lateritization processes and climatic signatures in weathering profiles overlain by ferricretes in Central Africa. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3939–3957.

Berényi Üveges J.; Németh T.; Michéli E. & Tóth M. (2002). Mátrai vörösagyagok szerepe a visontai paleotalajok képződésében az ásványtani és geokémiai vizsgálatok tükrében. Földt. Közl. 132/különszám. pp. 283–291.

Berényi Üveges, J.; Horváth, Z.; Michéli, E.; Mindszenty, A. & Németh, T. (2003). Reconstructing Quaternary pedogenesis in a paleosol sequence in Hungary. Quat. Int., 106-107, 61–71.

Berényi Üveges, J.; Németh, T.; Michéli, E. & Tóth, M. (2000). Clay minerals of saprolite and red clays formed on andesite in the Mátra Mountains (abstract). Acta Mineral. Petrogr. Szeged, Vol. 41 (suppl.) p. 18.

Bernal, J.P., Eggins, E., McCulloch, M.T., Gru¨n, R. & Eggleton, R.A. (2006). Dating of chemical weathering processes by in situ measurement of U-series disequilibria in supergene Fe-oxy/hydroxides using LA-MC-ICPMS. Chemical Geology 235, 76–94.

Berner, R.A. (1969). Goethite stability and the origin of red beds. Geochimica et Cosmochimica Acta 33, 267–273.

Bernor, R., Kordos, L., Rook, L., AgustÍ, J., Andrews, P., Armour-Chelu, M., Begun, D., W. C Ameron, D., Damuth, J., Daxner-Höck, G., Bonis, L., Fejfar, O. & Mészáros, L., (2004). Recent Advances on Multidisciplinary Research at Rudabánya, Late Miocene (MN9), Hungary: a compendium. Paleontogr. Ital. 89, 3–36.

Bidló G. (1954). Néhány bükkhegységi terra rossza röntgenvizsgálata. Földtani Közlöny. LXXXIV. kötet. 4, 350–353.

Birkeland, P.W. (1974). Pedology, Weathering, and Geomorphological Research. Oxford University Press, Oxford, pp. 103–124.

Boengiu, S. & Avram, S. (2009). Bălăciţa piedmont. A model of formation and evolution. Zeitschrift fur Geomorphologie, 53(SUPPL. 2),

Boengiu, S., Marinescu, E., Ionuş, O. & Licurici, M. (2010). The Analysis of the Relief Fragmentation Features within the Bălăciţa Piedmont. Forum geografic, IX(9), 9–16.

Bognar, A., Schweitzer, F. & Szöőr, Gy. (eds) (2003). Susak – Environmental reconstruction of a loess island in the Adriatic. GRI HAS, Budapest. 141 p.

Boudeulle, M. & Muller, J.P., 1988. Structural characteristics of hematite and goethite and their relationships with kaolinite in a laterite from Cameroon. A TEM study. Bulletin de Mine´ralogie 111, 149–166.

Borsy Z. & Szöőr Gy. (1979) A Tétel-halom és a dunaföldvári földcsuszamlások vörös talajainak (vörös agyagjainak) összehasonlító termoanalitikai és infravörös spektroszkópiás elemzése. Acta Geographica Debrecina, 18-19, pp. 167-183.

Bortoluzzi, E.C., Pérez, C.A.S., Ardisson, J.D., Tiecher, T. & Caner, L. (2015). Occurrence of iron and aluminum sesquioxides and their implications for the P sorption in subtropical soils. Appl. Clay Sci., 104, 196–204.

Boulangé, B (1984) Les formations bauxitiques latéritiques de Côte d'lvoire. ORSTOM, Paris. Trav Doe 175:341 pp.

Boulangé, B., Ambrosi, JP., Nahon, D. (1997). Laterites and Bauxites. In: Soils and Sediments. Springer, Berlin, Heidelberg.

Bourman, R.P. (1993). Modes of ferricrete genesis–evidence from southeastern Australia. Z. Geomorph., 37, 77–101.

Braumann, S. M., Neuhuber, S., Fiebig, M., Schaefer, J. M., Hintersberger, E., & Lüthgens, C. (2019). Challenges in constraining ages of fluvial terraces in the Vienna Basin (Austria)

using combined isochron burial and pIRIR225 luminescence dating. Quaternary International, 509, 87–102.

Brewer, R. (1964) Fabric and Mineral Analysis of Soils. Wiley, New York, 470 p.

Brindley, G.W. & Brown, G. (1980) Crystal Structures of Clay Minerals and Their X–ray Identification. Mineralogical Society, Monograph No. 5, London, 495 p.

Bronger, A. (2007). Time dependence of the rate and direction of mineral weathering and clay mineral formation with special consideration to kaolinites. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas 24, 510–523.

Bronger, A., Ensling, J., & Kalk, E. (1984). Mineralverwitterung, tonmineralbildung und rubefizierung in Terrae calcis der slowakei Ein beitrag zum paläoklimatischen aussagewert von kalkstein–Rotlehmen in Mitteleuropa. Catena 11, 115–132.

Budai T. & Csillag G. (1998). A Balaton-felvidék középső részének földtana: A Bakony természettudományi kutatásának eredményei. Zirc, Magyarország: Bakonyi Természettudományi Múzeum 22, 118 p.

Chamley, H. (1989). Clay Sedimentology. Springer Verlag, Berlin, New York.

Chandler, M., Dowsett, H. & Haywood, A. (2008). The PRISM Model/Data Cooperative: Mid-Pliocene data-model comparisons. PAGES News 16, 24–25.

Clarke, J.D.A. & Chenoweth, L. (1996). Classification, genesis and evolution of ferruginous surface grains. AGSO J. Aust. Geol. Geophys., 16, 213–221.

Cremaschi, M. (ed.) (1991). Loess Aeolian Deposits and Related Paleosols in the Mediterranean Region. Quaternary International, Volume 5, 137 p.

Curi, N., Silva, S.H.G. & Inda, A.V. (2023). Humid subtropical ecozone with emphasis on Acrisols and Alisols. in: Encyclopedia of Soils in the Environment, Second Edition, Vol. 4, pp. V4-343–V4-352

Csillag, G., Fodor, L., Sebe, K., Müller, P., Ruszkiczay-Rüdiger, Zs., Thamóné Bozsó E. & Bada, G. (2010). A szélerózió szerepe a Dunántúl negyedidőszaki felszínfejlődésében. Földtani Közlöny 140, 463–482.

Csima K. & Mészáros J. (1976). A Bakony hegység földtani térképe 20 000-es sorozat, Úrkút, fedett földtani térkép — Földt. Int. kiadv.

Dandurand, J-L., Mizele, J., Schott, J., Tardy, I., Bourgeat F. & Valles, V. (1982) Premiers résultats sur la solubilité de la silice amorphe dans les pores de petite taille. Variation du coefficient d'activité de la silice en fonction de l'activité de l'eau. Sci. Géol. Bull., 35(1-2), 71–79.

Delvigne, J.E. (1998). Atlas of Micromorphology of Mineral Alteration and Weathering. Canadian Mineralogist Special Publication 3, 495 p.

Deng, X.-D., Li, J.-W. & Shuster, D. L. (2017). Late Mio-Pliocene chemical weathering of the Yulong porphyry Cu deposit in the eastern Tibetan Plateau constrained by goethite (U–Th)/He dating: Implication for Asian summer monsoon. Earth and Planetary Science Letters, 472, 289–298.

Dezső, J., Raucsik, B. & Viczián, I. (2007). Villányi-hegységi karsztos hasadékkitöltések szemcseösszetételi és ásványtani vizsgálata. Acta geographica ac geologica et meteorologica Debrecina 2, 151–180.

de Leeuw, A., Vincent, S.J., Matoshko, A., Matoshko, A., Stoica, M. & Nicoara, I. (2020). Late Miocene sediment delivery from the axial drainage system of the East Carpathian foreland basin to the Black Sea. Geology, 48 (8), 761–765.

Dill, H.G. (2001). The geology of aluminium phosphates and sulphates of the alunite group minerals: A review. Earth-Sci. Rev., 53, 35–93.

Dill, H.G. (2020). A geological and mineralogical review of clay mineral deposits and phyllosilicate ore guides in Central Europe – A function of geodynamics and climate change. Ore Geology Reviews 119, 103304.

Domingo, L., Koch, P.L., Hernandez Fernandez, M., Fox, D.L., Domingo, M.S. & Teresa Alberdi, M. (2013). Late Neogene and Early Quaternary paleoenvironmental and paleoclimatic conditions in southwestern Europe: isotopic analyses on mammalian taxa. PLoS One 8, e63739.

Dorn, R.I. (2007). Rock varnish. In Geochemical Sediments and Landscapes (szerk: D.J. Nash & S.J. McLaren), Blackwell Publishing Ltd., 246–297.

Dorn, R.I. (2025). Revisiting the importance of clay minerals in rock varnish. American Mineralogist, 110 (9), 1341–1342.

Driscoll, C.T. & Schecher, W.D. (1990). The chemistry of aluminum in the environment. Environ. Geochem. Health 12, 28–49.

Durn, G. (2003). Terra Rossa in the Mediterranean region: Parent materials, composition and origin. Geologia Croatica, 56(1), 83–100.

Durn, G., Ottner, F., & Slovenec, D. (1999). Mineralogical and geochemical indicators of the polygenetic nature of terra rossa in Istria, Croatia. Geoderma, 91, 125–150.

Durn, G., Wacha, L., Bartolin, M., Rolf, C., Frechen, M., Tsukamoto, S. & Rubinić, V. (2018). Provenance and formation of the red palaeosol and lithified terra rossa–like infillings on the Island of Susak: A high–resolution and chronological approach. Quaternary International 494, 105–129.

Dzombak, R. M., Midttun, N. C., Stein, R. A. & Sheldon, N. D. (2021). Incorporating lateral variability and extent of paleosols into proxy uncertainty: Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 582, p. 110641.

Emerson, D. & Revsbech, N.P. (1994). Investigation of an iron-oxidizing microbial mat community located near Aarhus, Denmark: field studies. Applied Environnenmental Microbiology 60, 4022–4031.

Erdei, B., Hably, L., Kázmér, M., Utescher, T. & Bruch, A.A. (2007). Neogene flora and vegetation development of the Pannonian domain in relation to palaeoclimate and palaeogeography. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 253, 115–140.

Eronen, J.T. & Rook, L. (2004). The Mio-Pliocene European primate fossil record: dynamics and habitat tracking. Journal of Human Evolution 47, 323–341.

Eronen, J.T., Micheels, A. & Utescher, T. (2011). A comparison of estimates of mean annual precipitation from different proxies: a pilot study for the European Neogene. Evol. Ecol. Res. 13, 851–867.

Eronen, J.T., Puolamaki, K., Liu, L., Lintulaakso, K., Damuth, J., Janis, C. & Fortelius, M. (2010). Precipitation and large herbivorous mammals II: application to fossil data. Evol. Ecol. Res. 12, 235–248.

Fábián, S.Á., Kovács, J., Nagyváradi, L. & Varga, G. (2004). Was There Desert Climate in the Carpathian Basin, or Not? Studia Geomorphologica Carpatho-Balcanica 38, 49–58.

Fairbridge, R. W., & Finkl, C. W. (1980). Cratonic Erosional Unconformities and Peneplains. Journal of Geology, 88(1), 69–86.

Fejfar, O. & Heinrich, W.D. (1986). Biostratigraphic Subdivision of the European Late Caenozoic Based on Muroid Rodents (Mammalia). Mem. Soc. Geol. Ital. 31, pp. 185–190.

Fejfar, O. (1964). The Lower Villafranchian vertebrates from Hajnáčka near Filákovo in Southern Slovakia. Rozpravy Ústředního ústavu geologického 30, 1–116.

Fejfar, O., Heinrich, W.-D. & Heintz, É. (1990). Neues aus dem Villafranchium von Hajnáčka bei Filakovo (Slowakei, ČSSR). Quartärpaläontologie 8, 47–70.

Fejfar, O., Heintz, É., Ďurišová, A., & Sabol, M. (2016). Pliocene vertebrates from Ivanovce and Hajnáčka (Slovakia). X. Cervidae. Neues Jahrb. Geol. Paläontol., 281, 1–33.

Fejfar, O., Sabol, M. & Tóth, C. (2012). Early Pliocene vertebrates from Ivanovce and Hajnáčka (Slovakia). VIII. Ursidae, Mustelidae, Tapiridae, Bovidae and Proboscidea from Ivanovce. Neues Jahrb. Geol. Palaeontol. Abh. 264, 95–115.

Fejfar, O., Sabol, M., and Tóth, C.: Early Pliocene vertebrates from Ivanovce and Hajnáčka (Slovakia). VIII. Ursidae, Mustelidae, Tapiridae, Bovidae and Proboscidea from Ivanovce, Neues Jahrb. Geol. Paläontol., 264, 95–115,

Fejfar, O.; Heinrich, W.D.; Pevzner, M.A. & Vangengeim. E.A. (1996). Late Cenozoic sequences of mammalian sites in Eurasia: an updated correlation. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., Vol. 133 pp. 259–288.

Fekete J. (2010). Magyarországi vörösagyagok, vörös talajok. Tájökológiai Lapok 8, 223–288.

Fekete J. (2014). Adatok a magyarországi fosszilis vörös talajok genetikájához. Tájökológiai Lapok 12, 117–125.

Fekete J. & Stefanovits P. (2002). Dunántúli vörösagyagok fizikai és kémiai tulajdonságai. Agrokémia és Talajtan, 51/3-4, 305–324.

Fekete, J.; Stefanovits, P. & Bidló, G. (1997). Comparative study of the mineral composition of red clays in Hungary. Acta Agronomica Hungarica, Vol. 45 (4) pp. 427–441.

Fekete J., Szendrei G. & Csibi M. (2005) Magyarországi vörösagyagok ásványtani összetétele, talajtani és mikromorfológiai jellemzői. Tájökológiai Lapok 3, 301–324.

Fekete J., Szendrei G. & Csibi M. (2005) Pedological characteristics and mineral composition of red clays in Hungary. Acta Mineralogica-Petrographica (Szeged) 46, 37–45.

Fink, J. (1954). Die fossilen Böden im österreichischen Löß. Quartär, 6.

Fink, J., & Kukla, G. (1977). Pleistocene Climates in Central Europe: At least 17 Interglacials after the Olduvai Event. Quaternary Research, 7(3), 363–371.

Fink, J.R., Inda, A.V., Tiecher, T. & Barrón, V. (2016). Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability. Ciênc. Agrotec., 40, 369–379.

Fink. J. & Majdan, H. (1954). Zur Gliederung der pleistozänen Terrassen des Wiener Raumes. Jb. Geol. B.–A., H. 2, S. 21.

Flicoteaux, R.; Lucas, J. (1984). Weathering of phosphate minerals. In Phosphate Minerals; Nriagu, J.O., Moore, P.B., Eds.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, pp. 292–317.

Földváriné Vogl M. (1965). Rétegazonosítás nyomelemvizsgálatok alapján - Mérnöki Tovább képző Int. No. 4417. Budapest, 3-35.

Földvári, M. & Kovács–Pálffy, P. (2002). Mineralogical study of the Tengelic Formation and the loess complex of the Tolna Hegyhat and Moragy Hills areas (Hungary). Acta Geol. Hungarica, Vol. 45 (3) pp. 247–263.

Fortelius, M., Eronen, J., Liu, L., Pushkina, D., Tesakov, A., Vislobokova, I. & Zhang, Z. (2006). Late Miocene and Pliocene large land mammals and climatic changes in Eurasia. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 238, 219–227.

Freese, D., Lookman, R., Merckx, R. & van Riemsdijk, W.H. (1995). New Method for Assessment of Long-Term Phosphate Desorption from Soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 59, 1295–1300.

Fysh, S.A., Clark, P.E. (1982). Aluminous goethite: A mössbauer study. Phys Chem Minerals 8, 180–187.

Gabriel, J.J., Reinhardt, E.G., Bhattacharya, J.P., Turkistani, M.N., Genovese, C. & Páez, A. (2025). Establishing detailed chemofacies of depositional environments in an epeiric seaway using high-resolution (500 μm) micro X-ray fluorescence core scanning data. Sedimentology, 72, 1316–1342.

Gasparik, M. (2001). Neogene proboscidean remains from Hungary; an overview. Fragm. Palaeontol. Hun. 19, 61–77.

Gasparik, M. (2007). "Elephants" in the cellar. A revision of the Neogene Proboscidean remains, damaged in the fire of the Hungarian Natural History Museum in 1956. Fragm. Palaeontol. Hun. 24–25, 83–91.

Gebru, Y., Elueze, A.A., Amare, K. & Dongmo, F.W.N. (2019). Compositional characteristics and genetic affinity of the ferricrete deposit in Adi Kokeb district, northwestern Tigray, Ethiopia. Appl. Earth Sci., 128, 146–157.

Gibbard, P. & Cohen, K.M. (2008). Global chronostratigraphical correlation table for the last 2.7 million years. Episodes 31, 243–247.

Glassford, D.K. & Semeniuk, V. (1995). Desert–aeolian origin of late Cenozoic regolith in arid and semi–arid Southwestern Australia. Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol., 114, 131–166.

Gnandi, K. & Tobschall, H.J. (2003). Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé–Kpogamé, Togo. J. Afr. Earth Sci., 37, 1–10.

Goldberg, S. & Sposito, G. (1984). A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 48, 779–783.

Gracheva, M.; Homonnay, Z.; Kovács, K.; Béres, K.A.; Biondi, J.C.; Wenchao, Y.; Kovács Kis, V.; Gyollai, I.; Polgári, M. (2021). Mössbauer characterization of microbially mediated iron and manganese ores of variable geological ages. Ore Geol. Rev., 134, 104124.

Grosz, A. E., Rónai, A. & Lopez, R. (1985). Contribution to the determination of the Plio-Pleistocene boundary in sediments of the Pannonian Basin. Geophys. Trans. 31, 89–99.

Guo, Z.T.; Fedoroff, N. & An, Z.S. (1991). Genetic types of the Holocene soil and the Pleistocene paleosols in the Xifeng loess section in central China. In: Liu, T.S. (ed.), Loess, Environment and Global Change. Science Press, Beijing, pp. 93–111.

Gustafsson, J.P. (2001). Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. Eur. J. Soil Sci., 52, 639–653.

Gyalog L.; Turczi G.; Tullner T.; Chikán G.; Kókai A.; Rálischné Felgenhauer E. (1999). Jelentés „A szénhidrogénkutatás térinformatikai alapú földtudományi adatrendszerének fejlesztése" című szerződés teljesítéséről a Sió–torok területen. (kézirat) Országos Földtani és Geofizikai Adattár.

Hably, L. (1997). Early Pliocene volcanic environment, flora and fauna from Transdanubia, West Hungary. Studia Naturalia 10, 192 p.

Hably, L. (2002). Late Neogene vegetation and climate reconstruction in Hungary. Acta Univ. Carol., Geol. 46, 85-90.

Hably, L. & Kvacek, Z. (1998). Pleistocene mesophyta forests surrounding crater lakes in western Hungary. Review of Palaeobotany and Palynology 101, 257–269.

Halaváts Gy. (1883). Jelentés az 1883. évben Versec környékén eszközölt földtani felvételekről. Földt. Közlöny, pp. 57–59.

Hall, B. (2018). Geochemical Facies Analysis Using Unsupervised Machine Learning. CSEG Recorder, 43(1), 26–30. https://seaborn.pydata.org/

Halmai J.; Jámbor Á.; Ravaszné Baranyai L. & Vető I. (1982). A Tengelic 2. sz. fúrás földtani eredményei. MÁFI Évkönyv LXV. 325 p.

Harangi, Sz., Wilson, M. & Tonarini, S. (1995). Petrogenesis of Neogene potassic volcanic rocks in the Pannonian Basin. In: Downes, H. & Vasellio, O. (eds): Neogene and related volcanism in the Carpatho–Pannonian Region. Acta Volcanologica 7, 125–134.

Hearn, P.P.J., Mccartan, L., Soller, D.R., Krohn, M.D. & Gonzalez, V.M. (1988). Cacoxenite in Miocene Sediments of the Maryland Coastal Plain. Clays Clay Miner., 36, 419–424.

Heim, J. A., Vasconcelos, P. M., Shuster, D. L., Farley, K. A., & Broadbent, G. (2006). Dating paleochannel iron ore by (U-Th)/He analysis of supergene goethite, Hamersley province, Australia. Geology, 34(3), 173–176.

Holec, P. (1996). A Plio-Pleistocene large mammal fauna from Strekov and Nová Vieska, south Slovakia. Acta Zool. Cracov. 39, 219–222.

Horváth Z.; Michéli E.; Mindszenti A. & Berényi Üveges J. 2002. Posztpannóniai környezetváltozásra utaló terepi és mikromorfológiai sajátosságok a visontai lignitösszlet fedőrétegsorában (Visonta, Észak–Magyarország). Földt. Közl. 132/különszám. pp. 53–69.

Huang, W.H. & Keller, W.D. (1972). Geochemical mechanics for the dissolution, transport, and deposition of aluminum in the zone of weathering. Clays Clay Miner., 20, 69–74.

Hurai, V., Paquette, J.-L., Huraiova, M. & Sabol, M. (2012). U-Pb geochronology of zircons from fossiliferous sediments of the Hajnacka I maar (Slovakia) — type locality of the MN 16a biostratigraphic subzone. Geol. Mag. 149, 989–1000.

Hurai, V., Paquette, J.L., Huraiová, M. & Sabol, M. (2012). U–Pb geochronology of zircons from fossiliferous sediments of the Hajnácka I maar (Slovakia) – type locality of theMN16a biostratigraphic subzone. Geol. Mag. 149, 989–1000.

Iler, R. K. (1979). The chemistry of silica. Wiley-Interscience, 866 p.

Jámbor Á. (1980). A pannoniai képződmények rétegtanának alapvonatkozása. Ált. Földt. Szemle, 14. pp. 113–124.

Jámbor Á. (1997). A Közép–Dunántúl fiatal kainozoos rétegtanának és fejlődéstörténetének néhány kérdése. MÁFI Évi Jel. 1996/II. pp. 191–202.

Jámbor Á. & Rálischné Felgenhauer E. (2002). A közép–dunai területek kvarter talpszint térképe szerkesztésének eredményei. MÁFI Évi Jel., (1997–1998–ról) pp. 161–175.

Janoschek, R. (1942). Ergebnisse der erdölgeologischen Untersuchungen. Öl und Kohle, S. 125.

Ji, J., Chen, J., Balsam, W., Lu, H., Sun, Y. & Xu, H. (2004). High resolution hematite/goethite records from Chinese loess sequences for the last glacial-interglacial cycle: Rapid climatic response of the East Asian Monsoon to the tropical Pacific. Geophys. Res. Lett., 31, L03207.

Johnson, C. & Glasby, G. (1969). Mössbauer Effect Determination of Particle Size in Microcrystalline Iron–Manganese Nodules. Nature 222, 376–377.

Justyák, J. (1998). Magyarország éghajlata. KLTE, Debrecen.

Kaiser M. (1999). Jelentés a Tengelici Formáció rétegtani helyzetének vizsgálatáról. MÁFI (kézirat), 8 p.

Kampf, A.R., Adams, P.M., Barwood, H. & Nash, B.P. (2017). Fluorwavellite, Al3(PO4)2(OH)2F·5H2O, the fluorine analog of wavellite. Am. Mineral., 102, 909–915.

Kämpf, N. & Schwertmann, U. (1983). Goethite and hematite in a climosequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. Geoderma 29, 27–39.

Kelemen, P., Csillag, G., Dunkl, I., Mindszenty, A., Kovács, I., Von Eynatten, H. & Józsa, S. (2021). Terrestrial kaolin deposits trapped in Miocene karstic sinkholes on planation surface remnants, Transdanubian Range, Pannonian Basin (Hungary). Geological Magazine, 158, 349-358.

Kelemen, P., Dunkl, I., Csillag, G., Mindszenty, A., von Eynatten, H. & Józsa, S. (2017). Tracing multiple resedimentation on an isolated karstified plateau: The bauxite-bearing Miocene red clay of the Southern Bakony Mountains, Hungary. Sedimentary Geology, 358, 84-96.

Kereszturi, G., Németh, K., Csillag, G., Balogh, K. & Kovács J. (2011). The role of external environmental factors in changing eruption styles of monogenetic volcanoes in a Mio/Pleistocene continental volcanic field in western Hungary. Journal of Volcanology and Geothermal Research 201, 227–240.

Kinter, E.B. & Diamond, S. (1955). A new Method for Preparation and Treatment of Oriented Aggregate Specimens of Soil Clays for X–Ray Diffraction Analysis. Clays Clay Miner. 4, 21.

Klötzli, U., Buda, G. & Skiöld, T. (2004). Zircon typology, geochronology and whole rock Sr–Nd isotope systematics of the Mecsek Mountain granitoids in the Tisia Terrane (Hungary). Mineralogy and Petrology 81, 113–134 (2004).

Kohn, M.J. (2010). Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 107, 19691–19695.

Kohn, M.J. & Cerling, T.E. (2002). Stable isotope compositions of biological apatite. Rev. Mineral. Geochem. 48, 455–488.

Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. & Barker, W.W. (1999). Altered states: effects of diagenesis on fossil tooth chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 2737–2747.

Kohn, M.J., Schoeninger, M.J. & Valley, J.W. (1996). Herbivore tooth oxygen isotope compositions: effects of diet and physiology. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 3889–3896.

Koloszár L. (2004). A Tengelici Formáció kifejlődései a DK-Dunántúlon. Földtani Közlöny, 134, 345–368.

Koloszár, L. (2010). The thickest and most complete loess sequence in the Carpathian Basin: the borehole Udvari-2A. Cent. Eur. J. Geosci., 2/2, 165–174.

Koloszár, L. & Marsi, I. (1997). Stratigraphy of the Neogene and Quaternary sequences of the Tolna Hegyhát Hills. Ann. Rep. Geol. Inst. Hungary, 1996/2. pp. 173–184.

Koloszár L. & Marsi I. (2001). A beremendi kőbánya pliocén és pleisztocén rétegeinek leletmentése és földtani dokumentációja. – Kézirat, Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest, 195 p.

Koloszár, L. & Marsi, I. (2010). A Kárpát-medence legvastagabb és legteljesebb löszrétegsora: az Udvari-2A fúrás szelvénye és kvarter rétegtani jelentősége. Földtani Közlöny, 140/3, 251–262.

Koloszár, L., Marsi, I. & Chikán, G. (2000). Cenozoic sedimentary cover of the eastern part of the Mórágy Hill. Ann. Rep. Geol. Inst. Hungary, 1999. pp. 117–149.

Kordos L. (1988). A spalax nemzetség (Rodentia) európai megjelenése és plio–pleisztocén határkérdés. Földt. Int. Évi Jel. 1986–ról pp. 469–492.

Kordos L. (1991). Magyarország geológiai alapszelvényei. Villányi–hegység, Beremend, felső–pliocén ősgerinces lelőhelyek. – Magyar Állami Földtani Intézet, Budapest, 4 p.

Kormos, T. (1917). Die pliozänen Schichten von Ajnácskő und ihre fauna. Jahresbericht der Königlich Ungarischen Geologischen Reichsanstalt 1915, 564–582.

Kostić, N. & Protić, N. (2000). Pedology and mineralogy of loess profiles at Kapela-Batajnica and Stalac, Serbia: Catena, 41, 217–227.

Kottek, M., Grieser, J., Beck, C., Rudolf, B. & Rube, F. (2006). World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. Meteorologische Zeitschrift 15, 259–263.

Kováč, M., Baráth, I., Fordinál, K., Grigorovich, A. S., Halásová, E., Hudáčková, N., Vojtko, R. (2006). Late Miocene to Early Pliocene sedimentary environments and climatic changes in the Alpine–Carpathian–Pannonian junction area: A case study from the Danube Basin northern margin (Slovakia). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 238(1), 32–52.

Kováč, M., Synak, R., Fordinál, K., Joniak, P., Tóth, C., Vojtko, R., Nagy, A., Baráth, I., Maglay, J. & Minár, J., (2011). Late Miocene and Pliocene history of the Danube Basin: inferred from development of depositional systems and timing of sedimentary facies changes. Geol. Carpath. 62, 519–534.

Kovács, J. (2003). Terrestrial red clays in the Carpathian Basin: a paleoenvironmental approach Geomorphologia Slovaca Vol. 3 (2) pp. 86–89.

Kovács J. (2004). A vörösagyagok és a vöröses talajok jelentősége a késő kainozoikum (pliocén) ősföldrajzi fejlődéstörténetében. PhD értekezés, PTE TTK Földtudományok Doktori Iskola, 124 p.

Kovács J. (2007) Chemical weathering intensity of the Late Cenozoic red clay deposits in the Carpathian Basin. Geochemistry International 45, 1056–1063.

Kovács J. (2008) Grain-size analysis of the Neogene red clay formation in the Pannonian Basin. International Journal of Earth Sciences 97, 171– 178.

Kovács J., Fábián, Sz.Á., Varga, G., Újvári, G., Varga, Gy. & Dezső, J. (2011) Plio-Pleistocene red clay deposits in the Pannonian basin: A review. Quaternary International 240, 35–43.

Kovács, J., Farics, É., Szabó, P. & Sajó, I. (2020b) Fe–Al phosphate microcrystals in pedogenic goethite pisoliths. Minerals 10, 357.

Kovács, J., Németh, K., Szabó, P., Kocsis, L., Kereszturi, G., Újvári, G., & Vennemann, T. (2020c). Volcanism and paleoenvironment of the Pula maar complex: A Pliocene terrestrial fossil site in Central Europe (Hungary). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 537, 109398.

Kovács, J., Raucsik, B., Varga, A., Újvári, G., Varga, Gy. & Ottner, F. (2013) Clay Mineralogy of Red Clay Deposits from the Central Carpathian Basin (Hungary): Implications for Plio/Pleistocene Chemical Weathering and Paleoclimate. Turkish Journal of Earth Sciences 22, 414–426.

Kovács, J., Szabó, P., Kocsis, L., Vennemann, T., Sabol, M., Gasparik, M. & Virág, A. (2015) Pliocene and Early Pleistocene paleoenvironmental conditions in the Pannonian Basin (Hungary, Slovakia): stable isotope analyses of fossil proboscidean and perissodactyl teeth. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 440, 455–466.

Kovács, J., Újvári, G., Varga, G., Seelos, K., Szabó, P., Dezső, J. & Gammoudi, N. (2020a) Plio-Pleistocene dust traps on paleokarst surfaces: a case study from the Carpathian Basin. Frontiers in Earth Science 8, 189.

Kovar-Eder, J. (2003). Vegetation dynamics in Europe during the Neogene. DEINSEA 10, 373–392.

Kretzoi M. (1956).A Villányi hegység alsó-pleisztocén gerinces-faunái. Geológica Hungarica. Series Palaeontologica, 27, 1-123.

Kretzoi, M. (1985). Sketch of the biochronology of the Late Cenozoic in Central Europe. Problems of the Neogene and Quaternary in the Carpathian Basin. Stud. Geogr. Hung. 19, 3–20.

Kretzoi, M. (1987). Remarks on the correlation between European and Asian late Cenozoic local biostratigraphies. Vertebrata Palasiatica 25, 145–157.

Kuhlemann, J. (2007). Paleogeographic and paleotopographic evolution of the Swiss and Eastern Alps since the Oligocene. Global and Planetary Change 58, 224–236.

Kuhlemann, J., Frisch, W., Székely, B., Dunkl, I. & Kázmér, M. (2002). Post-collisional sediment budget history of the Alps, tectonic versus climatic control. International Journal of Earth Sciences 91, 818–837.

Kuhlemann, J., Taubald, H., Vennemann, T., Dunkl, I. & Frisch, W. (2008). Clay mineral and geochemical composition of Cenozoic paleosol in the Eastern Alps (Austria). Austrian Journal of Earth Sciences 101, 60–69.

Kuzmann, E., Garg, V.K., de Souza Júnior, P.A. et al. (2000). Mössbauer Investigation of Characteristic Distribution of Iron Oxides in Sediments from the Antarctica. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 246, 61–68.

Kuzmann, E., Nagy, S., Vértes, A., Weiszburg, T.G., Garg, V.K. (1998). Geological and Mineralogical Applications of Mössbauer Spectroscopy. In: Vértes, A., Nagy, S., Süvegh, K. (eds) Nuclear Methods in Mineralogy and Geology. Springer, Boston, MA.

Küpper, H. (1955). Ausblick auf das Pleistozän des Raumes von Wien. Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt SD, 136–152.

Lascelles, D.F. (2016). The origin of terrestrial pisoliths and pisolitic iron ore deposits: Raindrops and sheetwash in a semi–arid environment. Sed. Geol., 341, 232–244.

Lisiecki, L.E. & Raymo, M.E. (2005). A Pliocene–Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic δ18O records. Paleoceanography 20, PA1003.

Liu, T. & Broecker, W.S. (2008). Rock varnish microlamination dating of late Quaternary geomorphic features in the drylands of western USA. Geomorphology 93, 501–523.

Liu, T., et al., (2025). Holocene rock varnish microstratigraphy in the Dead Sea basin and Negev Desert: chronometric application and climatic implication. Quat. Sci. Rev. 352. 109146.

Liu, T.S. & Chang T.H. (1962). Wucheng Loess. Acta Geologica Sinica, 42(1), 1–14

Liu, T.S. (1985). Loess and the Environment. China Ocean Press, Beijing. 249 p.

Lóczy L., id. (1882). Geológiai jegyzetek Krassó megye északi részéből. Földt. Közlöny, pp. 1–24.

Lóczy L., id. (1886). Jelentés az 1886. évben eszközölt földtani részletes felvételekről. MÁFI évi jelentés, 115 p.

Lóczy L., ifj. (1912). Branya vármegye déli hegyvidékeinek földtani viszonyai. MÁFI Évi Jelentés, pp. 171–182.

Lóczy L., ifj. (1913). A Báni hegység (Baranya vm.) geológiai viszonyai. MÁFI Évi Jelentés, pp. 353–360.

Löhr, S.C.; Grigorescu, M. & Cox, M.E. (2013). Iron nodules in ferric soils of the Fraser Coast, Australia: relicts of laterisation or features of contemporary weathering and pedogenesis? Soil Res., 51, 77–93.

Lu, H.; Vandenberghe, J. & An, Z. (2001). Aeolian origin and palaeoclimatic implications of the `red clay´ (north China) as evidenced by grain–size distribution. J. Quat. Sci., Vol. 16, Issue 1, pp. 89–97.

Lukens, W.E. (2017). Miocene Paleoenvironments and Paleosol pH Proxies. PhD dissertation, Baylor University, Department of Geosciences, 174 p.

Lukens, W.E., Nordt, L.C., Stinchcomb, G.E., Driese, S.G. & Tubbs, J.D. (2018). Reconstructing pH of Paleosols Using Geochemical Proxies. The Journal of Geology 126, 427–449.

Lüthgens, C., Neuhuber, S., Grupe, S., Payer, T., Peresson, M., & Fiebig, M. (2017). Geochronological investigations using a combination of luminescence and cosmogenic nuclide burial dating of drill cores from the Vienna basin. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft fur Geowissenschaften, 168(1), 115–140.

Macholdt, D.S., Jochum, K.P., Pöhlker, C., Arangio, A., Förster, J.-D., Stoll, B., Weis, U., Weber, B., Müller, M. & Kappl, M. (2017). Characterization and differentiation of rockvarnish types from different environments by microanalytical techniques. Chem. Geol. 459, 91–118.

Maciąg, Ł., Rydzewska, U., Skowronek, A. & Salwa, S. (2019). Mineralogy and Geochemistry of Fluvial–Lacustrine Pisolith Micronodules from the Roztoka Odrzańska, Odra River, NW Poland. Geosciences 10, 3.

Magyar, I. & Sztanó, O. (2008). Is there a Messinian unconformity in the Central Paratethys? Stratigraphy 5, 247–257.

Magyar, I., Krezsek, C. & Tari, G. (2020). Clinoforms as paleogeographic tools: Development of the Danube catchment above the deep Paratethyan basins in Central and Southeast Europe. Basin Research 32, 320–331.

Maridet, O. (2002). Proposition of dating a Miocene Alpine tectonic event using mammal biochronology: example of the Four karst filling. Geodinamica Acta, Vol. 15 pp. 179–184.

Marković, S. B., Kostić, N. S., & Oches, E. A. (2018). Paleosols in the Ruma loess section (Vojvodina, Serbia). Revista Mexicana De Ciencias Geológicas, 21(1), 79–87.

Marković, Z. (2008). Pliocene rodent fauna from Ridake (Serbia). Geophysical Research Abstracts, Vol. 10, EGU2008–A–06143.

Marsi I. & Koloszár L. (2004). A beremendi Szőlő–hegy pliocén és kvarter képződményei. Földt. Közlöny, 134/1 pp. 75–94.

Marsi, I. (2000). Geology of overlying beds of granites in the eastern part of the Mórágy Hills. Ann. Rep. Geol. Inst. Hungary, 1999. pp. 149–171.

Martini, I.P. & Chesworth, W. (1992) Weathering, Soils & Paleosols. Developments in Earth Surface Processes Vol. 2. Elsevier, Amsterdam and New York, 618 p.

Martínez-Pabello, P.U., Mergelov, N.S., Bronnikova, M.A. et al. (2025). Desert Varnish—a "Microsoil" of the Arid Environments: Origin, Geographical Variability, and Paleoecological Significance (Review). Eurasian Soil Sc. 58, 94.

Matoshko, A., Matoshko, A., & de Leeuw, A. (2019). The Plio–Pleistocene demise of the East Carpathian foreland fluvial system and arrival of the paleo-Danube to the Black Sea: Geologica Carpathica, 70, 91–112.

McFarlane, M.J. (1976) Laterite and Landscape. Academic Press, London, 151 p.

Mikes, T., Mulch, A., Rojay, B., Lüdecke, T. & Schemmel, F. 2011. Neogene topography and precipitation patterns of the Central Anatolian Plateau. Geophysical Research Abstracts 13, EGU2011-12391.

Miller, H. B. D., Vasconcelos, P. M., Eiler, J. M., & Farley, K. A. (2017). A Cenozoic terrestrial paleoclimate record from He dating and stable isotope geochemistry of goethite from Western Australia. Geology, 45(10), 895–898.

Molnár F., Fuchs M., Michéli E., & Dobos E. (2025). Hazai hidromorf talajok cementált vaskiválási gócainak vizsgálata és javaslat a diagnosztikus talajosztályozási rendszerbe történő beillesztésére. Agrokémia és Talajtan, 74(2), 79-96.

Molnár K., Dunkl I., Harangi, Sz., Lukács, R. (2017). A cirkon (U-Th)/He kormeghatározás módszertani alapjai és alkalmazása fiatal (<1 Ma) vulkánkitörések datálására. Földtani Közlöny 147, 225–244.

Monteiro, H., Vasconcelos, P. M., Farley, K. A., Spier, C. A., & Mello, C. L. (2014). (U-Th)/He geochronology of goethite and the origin and evolution of cangas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 131, 267–289.

Montero-Serrano, J.-C., Palarea-Albaladejo, J., Martín-Fernández, J.-A., Martínez-Santana, M. & Gutiérrez-Martín, J.V. (2010). Sedimentary chemofacies characterization by means of multivariate analysis. Sedimentary Geology, 228, 218–228.

Montilla, L.A.; Martínez, M.; Márquez, G.; Escobar, M.; Sierra, C.; Gallego, J.R.; Esteves, I.; Gutiérrez, J.V. (2013). Geochemistry and chemostratigraphy of the Colón-Mito Juan units (Campanian-Maastrichtian), Venezuela: Implications for provenance, depositional conditions, and stratigraphic subdivision. Geochem. J., 47, 537–546.

Montuire, S., Maridet, O. & Legendre, S. (2006). Late Miocene–Early Pliocene temperature estimates in Europe using rodents. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 238, 247–262.

Moore, P.B. & Shen, J. (1983). An X-ray structural study of cacoxenite, a mineral phosphate. Nature, 306, 356–358.

Moore. D.M. & Reynolds, R.C. (1997). X–Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 400 p.

Mosbrugger, V., Utescher, T. & Dilcher, D.L. (2005). Cenozoic continental climatic evolution of Central Europe. Proceedings of the Natural Academy of Sciences 102, 14964–14969.

Mottl, M. (1939). Die mittelpliozäne Säugetierfauna von Gödöllő bei Budapest. A Magyar Királyi Földtani Intézet Évkönyve 32, 257–350.

Muhs, D.R., Mecob, J., Budahna, J.R., Skippa, G.L., Betancortb, J.F. & Lomoschitzc, A. (2019). The antiquity of the Sahara Desert: New evidence from the mineralogy and geochemistry of Pliocene paleosols on the Canary Islands, Spain. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 533, 109245

Negreanu S. (2013). Depozitele cuaternare roşii dintre Jiu, Motru şi Dunăre: analize mineralogice şi petrografice. Facultatea de Geologie şi Geofizică, Universitatea din Bucureşti.

Negreanu S., Soare B. & Avram S. (2018). Clay minerals identified in red Quaternary deposits, from Valea Anilor area (Mehedinţi county, Romania), using XRD and IR absorbtion analysis. Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences 13, 447–452.

Nemec, O. & Huraiová, M. (2018). Provenance study of detrital garnets and rutiles from basaltic pyroclastic rocks of Southern Slovakia (Western Carpathians). Geol. Carpath. 69, 17–29.

Nemecz, E. (1981). Clay minerals. Akadémiai Kiadó, Budapest, 547 p.

Nemecz E. (2006). Ásványok átalakulási folyamatai talajokban. Akadémiai Kiadó, Budapest. 324 p.

Nemecz, E. & Csikós-Hartyáni, Zs. (1995) Processes in soils and paleosoils. GeoJournal 36/2–3, 139–142.

Németh, K., Goth, K., Martin, U., Csillag, G. & Suhr, P. (2008). Reconstructing paleoenvironment, eruption mechanism and paleomorphology of the Pliocene Pula maar (Hungary). J. Volcanol. Geotherm. Res. 177, 441–456.

Németh, T.; Berényi Üveges, J.; Michéli, E. & Tóth, M. (1999). Clay minerals in paleosols at Visonta, Hungary. Acta Miner. Petrogr. Szeged, Vol. 40 pp. 11–20.

Nahon, D.B. (1986). Evolution of iron crusts in tropical landscapes. In: Colman SM, Dethier DP (eds) Rates of chemical weathering of rocks and minerals. Academic Press, Orlando, pp. 169–191.

Nahon, D.B. (1991). Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. John Wiley & Sons Inc., New York, 313 p.

Nesbitt, H.W. & Young, G.M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of luties. Nature, Vol. 299, pp. 715–717.

Neuhuber, S., Plan, L., Gier, S., Bodenlenz, F. & Fiebig, M. (2018). Burial dating of cave sediments reveal an uplift/incision at the Carpathian-Alpine border (Hainburg Hills). Geologica Balcanica (Abstract book), p. 264

Neuhuber, S., Plan, L., Gier, S., Hintersberger, E., Lachner, J., Scholz, D., Lüthgens, C., Braumann, S., Bodenlenz, F., Voit, K., & Fiebig, M. (2020) Numerical age dating of cave sediments to quantify vertical movement at the Alpine-Carpathian transition in the Plio- and Pleistocene. Geologica Carpathica, 71, 539–557.

Nickel, E. (1973). Experimental dissolution of light and heavy minerals in comparison with weathering and intrastratal solution. Contrib. Sediment., 1, 1–68.

Nordt, L.C. & Driese, S.G. (2010). A modern soil characterization approach to reconstructing physical and chemical properties of paleo-vertisols. American Journal of Science 310, 37–64.

Nordt, L.C. & Driese, S.G. (2013). Application of the Critical Zone concept to the deep-time sedimentary record. Sedimentary Record 11, 4–9.

Nordt, L.C., Hallmark, C. T.; Driese, S. G.; Dworkin, S. I. & Atchley, S. C. (2012). Biogeochemical characterization of a lithified paleosol: implications for the interpretation of ancient Critical Zones. Geochim. Cosmochim. Acta 87, 267–282.

Nriagu, J.O. (1976). Phosphate–clay mineral relations in soils and sediments. Can. J. Earth Sci., 13, 717–736.

Ötvös E. (1958). Szárazföldi vörösagyag a Budai–hegységben. Földt. Közl. 88. 2. pp. 221–227.

Pálfy J., Gercsák G., & Hegyesi E. (2020). Javaslat az időrétegtani (kronosztratigráfiai) egységek magyar elnevezésére és írásmódjára. Földtani Közlöny, 150(3), 423.

Paquette, J., Huraiová, M., Nemec, O., Gannoun, A., Sarinova, K. & Hurai, V. (2019). Origin and provenance of 2 Ma−2 Ga zircons ejected by phreatomagmatic eruptions of Pliocene basalts in southern Slovakia. Int. J. Earth. Sci. 108, 2607–2623.

Passega, R. & Byramjee, R. (1969). Grain–size image of clastic deposits. Sedimentology 13, 233–252.

Pazonyi, P. (2014). Archaeological sites of the Süttő Travertine Complex (Hungary) with stratigraphical and paleoecological implications from their faunas. Quaternary International 326-327, 184–190.

Pazonyi, P., Mészáros, L., Hír, J., & Szentesi, Z. (2016). The lowermost Pleistocene rodent and soricid (Mammalia) fauna from Beremend 14 locality (South Hungary) and its biostratigraphical and palaeoecological implications. Fragm. Pal. Hung., 33, 99–134.

Pazonyi, P., Virag, A., Podani, J., Palfy, J. (2018). Microtus (Microtus) nivaloides from the Somssich Hill 2 site (southern Hungary): An Early Pleistocene forerunner of modern 'true' Microtus voles revealed by morphometric analyses. Quaternary International 481, 61–74.

Pécsi M. (1963). Hegylábi (pediment) felszínek a magyarországi középhegységekben. Földr. Közl. 11. 3. pp. 195–212.

Pécsi M. (1985). The Neogen red clays of the Carpatian Basin. Stud. in Geogr. in Hung. 19. Akad. Kiadó, Bp. pp. 46–60.

Pécsi, M. & Schweitzer, F. (1991). Short– and long–term terrestial records of the Middle Danubian Basin.– In: Pécsi, M. & Schweitzer, F. (eds.) Quaternary environment in Hungary. Stud. in Geogr. in Hung. 26. Akad. Kiadó, Bp. pp. 9–26.

Pedregosa, F., Michel, V., Grisel, O., Blondel, M., Prettenhofer, P., Weiss, R., Vanderplas, J., Cournapeau, D., Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Thirion, B., Grisel, O., Dubourg, V., Passos, A., Brucher, M., Perrot, M. & Duchesnay, E. (2011). Scikit-learn: Machine Learning in Python. Journal of Machine Learning Research, 12, 2825–2830.

Peng, J. & Larson, T. E. (2022). A novel integrated approach for chemofacies characterization of organic-rich mudrocks. AAPG Bulletin, 106(2), 437–460.

Pethő Gy. (1886) A Fehér-Körös völgyének harmadkori képződményei a Hegyes-Drócsa és a Pless-Kodru között: jelentés az 1885. évi geologiai részletes fölvételekről. MÁFI Évi Jel. 1885 pp. 93-128.

Pound, M.J., Tindall, J., Pickering, S.J., Haywood, A.M., Dowsett, H.J., Salzmann, U., 2014. Late Pliocene lakes and soils: a global data set for the analysis of climate feedbacks in a warmer world. Clim. Past 10, 167–180.

Profe, J., Wacha, L., Frechen, M., Ohlendorf, C., & Zolitschka, B. (2018). XRF scanning of discrete samples – A chemostratigraphic approach exemplified for loess–paleosol sequences from the Island of Susak, Croatia. Quaternary International, 494, 34–51.

Pye, K. & Sperling, C.H.B. (1983). Experimental investigation of silt formation by static breakage processes. The effect of temperature, moisture and salt on quartz dune sand and granitic regolith. Sedimentology 30, 49–62.

Pye, K. (1995). The nature, origin and accumulation of loess. Quaternary Science Reviews 14, 653–667.

Radović, P., Lindal, J., Marković, Z., Alaburić, S., & Roksandic, M. (2019). First record of a fossil monkey (Primates, Cercopithecidae) from the Late Pliocene of Serbia. Journal of Human Evolution 137, 102681.

Razum, I., Rubinić, V., Miko, S., Ružičić, S. & Durn, G. (2023). Coherent provenance analysis of terra rossa from the northern Adriatic based on heavy mineral assemblages reveals the emerged Adriatic shelf as the main recurring source of siliciclastic material for their formation. Catena, 226, 107083.

Reiners, P.W. (2005). Zircon (U-Th)/He Thermochronometry, in Reiners, P.W. & Ehlers, T.A. (Eds.), Thermochronology, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 58, 151–176.

Retallack, G.J. (2019). Soils of the Past: An Introduction to Paleopedology. 3. kiadás, Wiley–Blackwell, 552 p.

Riffel, S. B., Vasconcelos, P. M., Carmo, I. O., & Farley, K. A. (2016). Goethite (U-Th)/He geochronology and precipitation mechanisms during weathering of basalts. Chemical Geology, 446, 18–32.

Ross, S., 1989. Soil Processes: A Systematic Approach. Routledge, London, 352 p.

Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1993. Isotopic patterns inmodern global precipitation. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., Mckenzie, J., Savin, S. (Eds.), Climate Change in Continental Isotopic Records. American Geophysical Union, Washington D.C., pp. 1–36.

Rudnick, R.L. & Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. In: Holland, H.D. & Turekian, K.K. (eds.), Treatise on Geochemistry 3, Elsevier-Pergamon, Oxford-London, 1–64.

Ruszkiczay-Rüdiger Z. (2004). Kitettségi kor és eróziós ráta meghatározásának módszere helyben keletkező kozmogén izotópokkal. Földtani Közlöny 134/2, 257–279.

Ruszkiczay-Rüdiger, Z., Braucher, R., Csillag, G., Fodor, L.I., Dunai, T.J., Bada, G., Bourlés, D. & Müller, P. (2011). Dating Pleistocene aeolian landforms in Hungary, Central Europe, using in situ produced cosmogenic 10Be. Quaternary Geochronology 6, 515–529.

Ruszkiczay–Rüdiger, Zs., Csillag, G., Fodor, L., Braucher, L., Novothny, Á., Thamó–Bozsó, E., Virág, A., Pazonyi, P., & Timár, G. (2018). Integration of new and revised chronological data to constrain the terrace evolution of the Danube River (Gerecse Hills, Pannonian Basin). Quaternary Geochronology 48, 148–170.

Sabol, M., Holec, P. & Wagner, J. (2008). Late Pliocene carnivores from Včeláre 2 (Southeastern Slovakia). Paleontol. J. 42, 531–543.

Sabol, M., Konečný, V., Vass, D., Kováčová, M., Ďurišová, A. & Túnyi, I. (2006). Early Late Pliocene site of Hajnáčka I (Southern Slovakia) — geology, palaeovolcanic evolution, fossil assemblages and palaeoenvironment. Cour. Forschungs-Inst. Senckenberg, 261–274.

Sajó, I. (1994). Powder diffraction phase analytical system 1.7. — users guide, Aluterv–FKI Kft., Budapest, 1–81.

Salama, W. (2014). Paleoenvironmental significance of aluminum phosphate-sulfate minerals in the upper Cretaceous ooidal ironstones, E-NE Aswan area, southern Egypt. Int. J. Earth Sci., 103, 1621–1639.

Sarinova K. & Maglay J. (2002). Sedimentology and petrography of Lukacovce Mb. in the Nitrianska pahorkatina Upland. Slovak Geol. Mag., 8, 1, 3–11.

Schafarzik F. (1901). A szapáryfalvi diluviáliskoru babérces agyagról. Földt. Közlöny, 31, pp. 28–34.

Schaffer, F.X. (1904). Geologie von Wien. R. Lechner, Wien.

Schréter Z. (1912). Adatok a nyugat–krassószörényi mészkőhegység déli részének hegyszerkezetéhez. Magyar Királyi Földtani Intézet évi jelentése 1910, 124–158.

Schulz, M.S., Vivit, D., Schulz, C., Fitzpatrick, J. & White, A. (2010). Biologic Origin of Iron Nodules in a Marine Terrace Chronosequence, Santa Cruz, California. Soil Sci. Soc. Am. J., 74, 550–564.

Schwarz, T. (1994). Ferricrete formation and relief inversion: an example from Central Sudan. Catena 21, 257–268.

Schweitzer F. (1993). Domborzatformálódás a Pannóniai-medence belsejében a fiatal újkorban és a negyedidőszak határán. Akadémiai doktori értekezés. Budapest, MTA Földrajztudományi Kutatóintézet, pp. 71–108.

Schweitzer, F. (1997). On late Miocene – early Pliocene desert climate in the Carpathian Basin. Zeitschrift für Geomorphologie. Supplementband 110, 37–43.

Schweitzer F. (2001). A Kárpát-medence félsivatagi és sztyepsíkság-formálódása és a messinai sókrízis. Földrajzi Ért., 50, 9–31.

Schweitzer F. (2013). A Pannon-medence kiszáradása és elsivatagosodása: Messinai sókrízis – Bérbaltavárium. In: Kis É. (szerk.): Terresztikus domborzatfejlődés a Vértes és a Gerecse környezetében a felső-miocéntól a holocénig. MTA CSFK Földrajztudományi Intézet, Budapest. 9–34.

Schweitzer F. & Szöőr Gy. (1992). Adatok a Magyar-medence száraz-meleg klímájához a mogyoródi „sivatagi kéreg" alapján. Földrajzi Közlemények 116, 3–4. 105–123.

Schweitzer, F. & Szöőr, Gy. (1997). Geomorphological and stratigraphical significance of Pliocene red clay in Hungary. Zeitschrift für Geomorphologie (supplement), Vol. 110 pp. 95–105.

Schwertmann, U. (1985). The effect of pedogenic environment on iron oxide minerals. In: Stewart, B.A. (editor), Advances in soil science. Vol I. Springer Verlag, New York, N. Y. pp. 172- 196.

Schwertmann, U. (1988). Occurrence and Formation of Iron Oxides in Various Pedoenvironments. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (eds) Iron in Soils and Clay Minerals. NATO ASI Series, vol 217. Springer, Dordrecht, pp. 267–308.

Seelos, K. & Sirocko, F. (2005). RADIUS – Rapid particle analysis of digital images by ultra–high–resolution scanning of thin sections. Sedimentology, 52, 669–681.

Seelos, K., Sirocko, F., & Dietrich, S. (2009). A continuous high–resolution dust record for the reconstruction of wind systems in central Europe (Eifel, Western Germany) over the past 133 ka. Geophys. Res. Lett., 36, L20712 .

Sheldon, N.D. (2006). Quaternary glacial-interglacial climate cycles in Hawaii. Journal of Geology 114, 367–376.

Sheldon, N.D. & Retallack, G.J. (2004). Regional paleoprecipitation records from the Late Eocene and Oligocene of North America. Journal of Geology 112, 487–494.

Sheldon, N.D., Retallack, G.J. & Tanaka, S. (2002). Geochemical climofunctions from North American soils and application to palaeosols across the Eocene-Oligocene boundary in Oregon. Journal of Geology 110, 687–696.

Sheldon, N.D. & Tabor, N.J. (2009). Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. Earth-Science Reviews 95, 1–52.

Shuster, D. L., Farley, K. A., Vasconcelos, P. M., Balco, G., Monteiro, H. S., Waltenberg, K., & Stone, J. O. (2012). Cosmogenic 3He in hematite and goethite from Brazilian "canga" duricrust demonstrates the extreme stability of these surfaces. Earth and Planetary Science Letters, 329-330, 41–50.

Shuster, D. L., Vasconcelos, P. M., Heim, J. A., & Farley, K. A. (2005). Weathering geochronology by (U-Th)/He dating of goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(3), 659–673.

Sipos P., Németh T., & May Z. (2009). Vasas kiválások ásványos összetétele egy Ipoly-menti réti talajban. Agrokémia és Talajtan, 58(1), 27-44.

Smith, B.J.; Wright, J.S. & Whalley, W.B. (1991). Simulated aeolian abrasion of Pannonian sands and its implications for the origins of Hungarian loess. Earth Surf. Processes Landforms, Vol. 16 pp. 745–752.

Spinoni, J., Szalai, S., Szentimrey, T., Lakatos, M., Bihari, Z., Nagy, A., Németh, Á., Kovács, T. et al. 2015. Climate of the Carpathian Region in the period 1961–2010: climatologies and trends of 10 variables. Int. J. Climatol. 35, 1322–1341.

Stahr K. & Herrmann L. (2023). Soils of the humid and sub-humid tropics. in: Encyclopedia of Soils in the Environment, Second Edition: Volume 4, pp. V4-353–V4-367.

Stefanovits P. (1959). Vörösagyagok előfordulása és tulajdonságai Magyarországon. MTA Agrártud. Oszt. Közl. Bp. pp. 225–238.

Stejić, P. (2009). Annual report for the year 2009. Geological Survey of Serbia (szerb nyelven, unpublished data).

Stoops, G. & Marcelino, V. (2018). Lateritic and bauxitic materials. In Stoops, G., Marcelino, V. & Mees, F. (eds.), Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths. Elsevier, Amsterdam, 329–350.

Stoops, G., Marcelino, V. & Mees, F. (2018). Interpretation of Micromorphological Features of Soils and Regoliths (2nd Ed.). Elsevier, Amsterdam, 982 p.

Suess, E. (1862). Notiz über Funde aus Wien–Heilgenstadt. Jahrbuch der Kaiserlich–Königlichen Geologischen Reichsanstalt 12, 257.

Šujan, M., Braucher, R., Chyba, A., Vlačiky, M., Aherwar, K., Rózsová, B., Fordinál, K., Maglay, J., Nagy, A., Moravcová, M. & Aster Team (2023). Mud redeposition during river incision as a factor affecting authigenic 10Be/9Be dating: Early Pleistocene large mammal fossil-bearing site Nová Vieska, eastern Danube Basin. J. Quaternary Sci., 38, 347-364.

Sümeghy J. (1939). Hernádnémeti és Tiszaluc környékének földtani viszonyai. MÁFI Évi Jel. 1933–35, 483–502.

Sümeghy J. (1944). A Tiszántúl. Magyar tájak földtani leírása VI. 208 p.

Sümegi, P., Gulyás, S., Molnár, D., Sümegi, B.P., Almond, P.C., Vandenberghe, J., Zhou, L., Pál-Molnár, E., Törőcsik, T., Hao, Q., Smalley, I., Molnár, M. & Marsi, I. (2018). New chronology of the best developed loess/paleosol sequence of Hungary capturing the past 1.1 Ma: implications for correlation and proposed pan-Eurasian stratigraphic schemes. Quat. Sci. Rev. 191, 144–166.

Summerfield, M.A., 1991. Global Geomorphology. John Wiley & Sons Inc., New York, p. 537.

Sun, D., Bloemendal, J., Rea, D. K., An, Z., Vandenberghe, J., Lu, H., et al. (2004). Bimodal grain-size distribution of Chinese loess, and its paleoclimatic implications. Catena 55, 325–340.

Sun, D.; Bloemendal, J.; Rea, D.K.; Vandenberghe, J.; Jiang, F.; An, Z. & Su, R. (2002). Grain–size distribution function of polymodal sediments in hydraulic and aeolian environments,

and numerical partitioning of the sedimentary components. Sedimentary Geology, Vol. 152, pp. 263–277.

Suwanda, R., Syahputra, Z. & Zamzami, E. M. (2020). Analysis of Euclidean Distance and Manhattan Distance in the K-Means Algorithm for Variations Number of Centroid K. Journal of Physics: Conference Series, 1566(1).

Szabó P. (2018). Pliocén–kora-pleisztocén környezeti és klíma rekonstrukció nagyemlős fogak stabilizotóp mérései alapján (Közép- és Dél-Európában). PhD értekezés, PTE TTK Kémia Doktori Iskola, 134 p.

Szendrei G. (2000) Talajmikromorfológia. — ELTE Eötvös Kiadó, Budapest, 220 p.

Szendrei G. (2001) Hazai talajtípusok mikromorfológiája. — A szerző kiadása, Budapest, 147 p.

Szendrei, G., Kovács-Pálffy, P., Földvári, M. & Gál-Sólymos, K. (2012). Mineralogical study of ferruginous and manganiferous nodules separated from characteristic profiles of hydromorphic soils in Hungary. Carpath. J. Earth Environ. Sci. 7, 59–70.

Szentesi, Z., Pazonyi, P., & Mészáros, L. (2015). Albanerpetontidae from the late Pliocene (MN 16A) Csarnóta 3 locality (Villány Hills, South Hungary) in the collection of the Hungarian Natural History Museum. Fragm. Pal. Hung., 32, 49–66.

Szöőr Gy. (szerk.) 1992: Fáciesanalitikai, paleobiogeokémiai és paleoökológiai kutatások. MTA Debreceni Akadémiai Bizottság Kiadványa, Debrecen, pp. 1-263.

Szöőr, Gy. & Bohátka, S. (1985) Derivatograph-Qms system in geochemical research. Thermochimica Acta 92, 395–398.

Szőcs, T., Rman, N., Süveges, M., Palcsu, L., Tóth, G. & Lapanje, A. (2013). The application of isotope and chemical analyses in managing transboundary groundwater resources. Appl. Geochem. 32, 95–107.

Tanács, J. & Viczián, I. (1995). Mixed-layer illite/smectites and clay sedimentation in the Neogene of the Pannonian Basin, Hungary. Geologica Carpathica, Ser. Clays, 4/1, 3-22.

Tardy, Y. (1982). Kaolinite and smectite stability inweathering conditions. Estud Geol 38(3), 295–312.

Tardy, Y. (1997). Petrology of Laterites and Tropical Soils. A.A. Balkema Publishers: Rotterdam, the Netherlands. 419 p.

Tardy, Y., Kobilsex, B. & Paquet, H. (1991). Mineralogical composition of geographical distribution of African and Brazilian peri-Atlantic laterites: the influence of continental drift and tropical paleoclimates during the past 150 million years and implications for India and Australia. J Afr Earth Sci., 12(1–2), 283–295.

Tardy, Y. & Nahon, D. (1985). Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe (super 3+) -kaolinite in bauxites and ferricretes; an approach to the mechanism of concretion formation. American Journal of Science, 285(10), 865–903.

Tardy, Y., & Monnin, C. (1983). Recherches sur les mécanismes du conerétionnement. Cocflicients activité des ions, solubilité des sels et de la silice dans les pores de petite taille: Bull. Minéralogie, 106, 321–328.

Taylor, G., & Eggleton, R. A. (2008). Genesis of pisoliths and of the Weipa Bauxite deposit, northern Australia. Australian Journal of Earth Sciences, 55(sup1), S87–S103.

Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 312 p.

Taylor, S. R.; McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. Rev. Geophys., Vol. 33, pp. 241–65.

Taylor, S.R. & McLennan, S.M., 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell Scientific Publications Ltd., London.

Taylor, S.R.; McLennan, S.M. & McCulloch, M.T. (1983). Geochemistry of loess, continental crustal composition and crustal model ages. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 47, pp. 1897–1905.

Telegdi–Roth K. (1909). Jelentés a szatmármegyei Bükkhegységben és Szinérváralja környékén végzett geológiai reambulációról. A m. kir. Földt. Int. Évi Jel. 1909, pp. 38–44.

Thamó-Bozsó, E. & Juhász, G. (2002). Mineral composition of upper miocene–pliocene (pannonian s.l.) sands and sandstones in the different sedimentary subbasins in Hungary. Geol. Carpath. 53, 1–6.

Thamó-Bozsó, E. & Ó. Kovács, L. (2007). Evolution of Quaternary modern fluvial network in the Mid-Hungarian plain, indicated by heavy mineral distributions and statistical analysis of heavy mineral data. Dev. Sedimetol. 58, 491–514.

Thiry, M. (2000). Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits: an outlook from the continental origin. Earth-Science Reviews 49, 201–221.

Thorez, J. (1975). Phyllosilicates and Clay Minerals: A Laboratory Hand book for their X–ray Diffraction Examination. Lelotte, Dison, Belguim, 582 p.

Tiedemann, R., Sarnthein, M. & Stein, R. (1989). Climatic changes in the western Sahara: Aeolo-marine sediment record of the last 8 million years (Sites 657-661), Proceedings ODP, Scientific results, 108 , 241–278.

Tütken, T., Vennemann, T.W., Janz, H., Heimann, E.P.J., 2006. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim basin, SW Germany: a reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 241, 457–491.

Udvardi, B., Kovács, I.J., Szabó, C. et al. (2016). Origin and weathering of landslide material in a loess area: a geochemical study of the Kulcs landslide, Hungary. Environ Earth Sci 75, 1299.

Újvári, G., Varga, A. & Balogh-Brunstad, Zs. (2008). Origin, weathering, and geochemical composition of loess in southwestern Hungary. Quaternary Research 69, 421–437.

Utescher, T., Erdei, B., Hably, L., Mosbrugger, V., 2017. Late Miocene vegetation of the Pannonian Basin. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. 467, 131-148.

Vadász E. (1956). Bauxit és terra rossa. Földt. Közl. 84. 115–119.

Vadász E. (1968). A "Terra Rossa" képződés földtani kora. Földtani Közlöny, 98, 277–279.

van Baak, C.G.C., Krijgsman, W., Magyar, I., Sztanó, O., Golovina, L.A. et al. (2017). Paratethys response to the Messinian salinity crisis Earth-Sci. Rev., 172, 193–223.

van Dam, J.A. 2006. Geographic and temporal patterns in the late Neogene (12–3 Ma) aridification of Europe: The use of small mammals as paleoprecipitation proxies. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 238, 190–218.

Vandenberghe, J. (2013). Grain size of fine-grained windblown sediment: a powerful proxy for process identification. Earth-Sci. Rev. 121, 18–30.

Vandenberghe, J.; Huayu, L.; Sun, D.; van Huissteden, J. & Konert, M. (2004). The late Miocene and Pliocene climate in East Asia as recorded by grain size and magnetic susceptibility of the Red Clay deposits (Chinese Loess Plateau). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., Vol. 204 (3–4) pp. 239–255.

Vandenberghe, R.E., De Grave, E., Hus, J.J. et al. (1992). Characterization of Chinese loess and associated palaeosol by Mössbauer spectroscopy. Hyperfine Interact 70, 977–980.

Van Wambeke, A., Eswaran, H., Herbillon, A., & Comerma, J. (1983). Oxisols. In Wilding, L.P., Smeck, N.E. & Hall, G.F., eds., Pedogenesis and Soil Taxonomy. Part II. The Soil Orders. Amsterdam: Elsevier, pp. 325–354.

Varga A., Szakmány Gy., Raucsik B., Kedves M. & Józsa S. (2002). Eocén calcrete kavicsok a nyugat-mecseki miocén konglomerátumból. Földtani Közlöny, 132(1), 57–82.

Varga, A., Újvári, G. & Raucsik, B. 2011. Tectonic versus climatic control on the evolution of a loess–paleosol sequence at Beremend, Hungary: an integrated approach based on paleoecological, clay mineralogical, and geochemical data. Quaternary International 240, 71–86.

Varga G., Fábián Sz. & Kovács J. (2003). Szempontok a Pannon-medence felszínfejlődéséhez a messinai sókrízis idején. Közlemények a PTE Földrajzi Intézetének Természetföldrajz Tanszékéről 23, 1–18.

Varga G.; Fábián Sz.Á. & Kovács J. (2003). Szempontok a Pannon–medence felszínfejlődéséhez a messinai sókrízis idején. Közlemények a PTE Földrajzi Intézetének Természetföldrajz Tanszékéről, Vol. 23, 18 p.

Varga, G., Újvári, G., & Kovács, J. (2019). Interpretation of sedimentary (sub)populations extracted from grain size distributions of Central European loess-paleosol series. Quat. Int. 502, 60–70.

Vasconcelos, P. M., Heim, J. A., Farley, K. A., Monteiro, H., & Waltenberg, K. (2013). 40Ar/39Ar and (U-Th)/He–4He/3He geochronology of landscape evolution and channel iron deposits genesis at Lynn Peak, Western Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 117, 283–312.

Vendl A. (1957). Geológia I. Tankönyvkiadó, Bp.

Vennemann, T.W., Fricke, H.C., Blake, R.E., O'Neil, J.R. & Colman, A., (2002). Oxygen isotope analysis of phosphates: a comparison of techniques for analysis of Ag3PO4. Chem. Geol. 185, 321–336.

Viczián I. (1986). Röntgendiffrakciós ásványhatározás. Módszertani Közlemények 10/2, 3–25.

Viczián, I. (2002). Clay mineralogy of Quaternary sediments covering mountainous and hilly areas of Hungary. Acta Geol. Hungarica, Vol. 45 (3) pp. 265–286.

Viczián, I. (2007). Mineralogy of Pliocene to Middle Pleistocene red clays in SE Transdanubia (Hungary). Review of the quantitative data. Acta Mineralogica-Petrographica 47, 25–46.

Viczián, I. (2010). History of climatic change during Pliocene and Lower Quaternary according to the study of fossil soils, Támop-Humboldt College for Environment and Climate Protection, 2010. October 21st in Sopron, University of West Hungary, pp. 27–30.

Vieillard, P.; Tardy, Y.; Nahon, D. (1979). Stability fields of clays and aluminum phosphates; parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. Am. Mineral., 64, 626–634.

Vincze, L., Kozák, M., Kovács-Pálffy, P., Papp, I. & Püspöki, Z. (2005). Origin of red clays around Miskolc (North Hungary). Acta Mineralogica-Petrographica 46, 15–27.

Virág, A., Gasparik, M. (2012). Relative chronology of late Pliocene and early Pleistocene mammoth-bearing localities in Hungary. Hantkeniana 27–36.

Visher, G.S. (1969). Grain–size distribution and depositional processes. J. Sed. Petrology, Vol. 39 pp. 1076–1106.

Vlačiky, M., Sliva, Ľ., Tóth, C., Karol, M., Zervanová, J. (2008). Fauna a sedimentológia lokality Nová Vieska (vilafrank, SR). Acta Mus. Morav.-Sci. Geol. 93, 229–244.

Vlačiky, M., Šujan, M., Rybár, S. & Braucher, R. (2017). Nová Vieska locality: fauna, sediments and their dating – new results, 15th predvianočný geologický seminár SGS – Nové poznatky o stavbe a vývoji Západných Karpát, Mente et Maleo, Abstracts, 57.

Vodila, G., Palcsu, L., Futó, I., Szántó, Z., 2011. A 9-year record of stable isotope ratios of precipitation in Eastern Hungary: Implications on isotope hydrology and regional palaeoclimatology. J. Hydrol. 400, 144-153.

Vojtko R., Klučiar T., Králiková S., Hók J. & Pelech O. (2019). Late Badenian to Quaternary palaeostress evolution of the northeastern part of the Danube Basin and the southwestern slope of the Štiavnica Stratovolcano (Slovakia). Acta Geologica Slovaca, 11, 1, 15–29.

Vörös I. (1966) A Kab-hegyi terület vulkanológiai és hegységszerkezeti viszonyai. — F. K. 96. pp. 292-300.

Wang, L., Putnis, C.V., Hövelmann, J. & Putnis, A. (2018). Interfacial Precipitation of Phosphate on Hematite and Goethite. Minerals, 8, 207.

Wang, L., Putnis, C.V., Ruiz-Agudo, E., Hövelmann, J. & Putnis, A. (2015). In situ Imaging of Interfacial Precipitation of Phosphate on Goethite. Environ. Sci. Technol., 49, 4184–4192.

Waskom, M. L. (2021). seaborn: statistical data visualization. Journal of Open Source Software, 6(60), 3021

Wéber B. (1982). A Mecsekalja árok neogén és paleogén képződményeiről. Földtani Közlöny, 112, 209–240.

Wei, S., Tan, W., Liu, F., Zhao, W. & Weng, L. (2014). Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. Geoderma 213, 478–484.

Westaway, R. 2002. Long-term river terrace sequences: evidence for global increases in surface uplift rates in the Late Pliocene and early Middle Pleistocene caused by flow in the lower continental crust induced by surface processes. Netherlands Journal of Geosciences - Geologie en Mijnbouw 81, 305–328.

Widdowson, M. (2007). Laterite and Ferricrete. In Geochemical Sediments and Landscapes (szerk: D.J. Nash & S.J. McLaren), Blackwell Publishing Ltd., 45–94.

Willett, S.D. 2010. Late Neogene erosion of the Alps: a climate driver? Annual Review of Earth and Planetary Sciences 38, 409–435.

Wilson, M.J. (1987). A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy. Blackie & Son Ltd., Glasgow and London, 308 p.

Wollast, R. (1971) Kinetic aspects of the nucleation and growth of calcite from aqueous solutions. in Bricker, O., ed., Carbonate Cements: John Hopkins Univ. Studies in Geology, no. 19, p. 264–273.

Wriessnig K. (2013). Tonminerale und Huminsäuren in Paläoböden auf Löss. Dissertation – Institut für Angewandte Geologie (IAG), BOKU–Universität für Bodenkultur, pp 217.

Wright, J.S. (2001). „Desert" loess versus „glacial" loess: quartz silt formation, source areas and sediment pathways in the formation of loess deposits. Geomorphology, Vol. 36 pp. 231–256.

Wright, J.S. (2007). An overview of the role of weathering in the production of quartz silt. Sedimentary Geology 202, 337–351.

Wright, V.P., Sloan, R.J., Valero Garcés, B. & Garvie, L.A.J. (1992). Groundwater ferricretes from the Silurian of Ireland and Permian of the Spanish Pyrenees. Sedimentary Geology, Volume 77, Issues 1–2, 37-49.

Yaalon, D.H. (1997). Soils in the Mediterranean region: what makes them different? Catena 28, 157–169.

Yin, K., Hong, H., Algeo, T. J., Churchman, G. J., Li, Z., Zhu, Z., Fang, Q., Zhao, L., Wang, C., Ji, K., Lei, W., & Duan, Z. (2018). Fe-oxide mineralogy of the Jiujiang red earth sediments and implications for Quaternary climate change, southern China. Scientific Reports 8, 3610.

Yin, S., Zhang, Z. & Huang, Y. (2022). Geochemical Characteristics and Chemostratigraphic Analysis of Wufeng and Lower Longmaxi Shales, Southwest China. Minerals, 12(9), 1124.

Zhang, Z., Huang, Y., Ran, B., Liu, W., Li, X. & Wang, C. (2021). Chemostratigraphic Analysis of Wufeng and Longmaxi Formation in Changning, Sichuan, China: Achieved by Principal Component and Constrained Clustering Analysis. Energies, 14(21), 7048.

Zhang, Z., Ramstein, G., Schuster, M. et al. (2014). Aridification of the Sahara desert caused by Tethys Sea shrinkage during the Late Miocene. Nature 513, 401–404.

Zuchiewicz, W. 1998. Quaternary tectonics of the Outer West Carpathians, Poland. Tectonophysics 297, 121–132.