

Miskolci Egyetem
Műszaki Föld- és Környezettudományi Kar
Mikoviny Sámuel Földtudományi Doktori Iskola
Doktori iskola vezetője:
Prof. Dr. Szűcs Péter, egyetemi tanár

**A hazai grafit előfordulások ásvány-kőzettani
és genetikai jellemzése, kárpáti kitekintéssel**

Tézisfüzet

Készítette:
LESKÓNÉ MAJOROS LÍVIA
okleveles földtudományi mérnök

Témavezető:
Dr. Kristály Ferenc
tanszékvezető tudományos főmunkatárs

Nyersanyagkutató Földtudományi Intézet
Miskolci Egyetem

Miskolc, 2025

1. Bevezetés és célkitűzés

Az Európai Unió Kritikus Nyersanyagok listáján 2011 óta szerepel kritikus nyersanyagként a természetes grafit (Study on the Critical Raw Materials, 2023). A magyarországi grafitos képződményekkel eddig kevés hazai kutatás foglalkozott (például Raincsákné Kosáry, 1978; Demény, 1986; Hermes, 1990), azonban a modern műszeres analitika (például Raman-spektroszkópia) lehetővé teszi a grafit, illetve a grafitosodott anyag részletesebb vizsgálatát.

Doktori kutatásom célja a hazai grafit előfordulások részletes ásvány- és kőzettani, illetve genetikai vizsgálata volt. Az Upponyi-hegységből (Dédestapolcsány), a Szendrői-hegységből (Szendrőlád, Szendrő, Meszes, Rakacaszend), a Kőszegi-hegységből (Velem) és a Soproni-hegységből (Fertőrákos) gyűjtöttem mintákat, valamint kárpát-övezetbeli kitekintésként Rimakokováról (Szlovákia) és Parengről (Déli-Kárpátok, Románia) vizsgáltam meg mintákat.

Kutatásom fókuszában a mintákban lévő grafit, grafitos anyag kimutatása, kristályszerkezeti rendezettségének és genetikájának részletes vizsgálata, valamint a grafit mellett előforduló ásványparagenezisek jellemzése állt.

Vizsgálataim során alkalmaztam polarizációs mikroszkópiát, pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópiát, röntgen-pordiffrakciót, röntgen fluoreszcens spektrometriát, nyomelem geokémiát, termogravimetriát (szimultán DTA-DT-DTG) és Raman-spektroszkópiát. Ezeken kívül pedig a grafit dúsítására, kinyerésére is végeztem laboratóriumi kísérleteket.

2. A vizsgált területek bemutatása, mintagyűjtés

A kutatásom során vizsgált lelőhelyek az 1. ábrán láthatók. A terepbejárások során gyűjtöttem mintákat az Upponyi-hegységből (Dédestapolcsány), a Szendrői-hegységből (Szendrőlád, Szendrő, Meszes, Rakacaszend), a Kőszegi-hegységből (Velem) és a Soproni-hegységből (Fertőrákos). A mintagyűjtés főként a nyírozónákból származó, fekete (potenciálisan grafitos anyagot tartalmazó) kőzeteket érintette.

A kárpáti kitekintéshez a rimakokovai grafitos példány a miskolci Herman Ottó Múzeum Ásványtárából származik (leltári száma 2017.343, átadója Rudolf Dúd'a), míg a Pareng-hegységből (Déli-Kárpátok, Románia), a Cătălinul grafitbányából származó példány Ambrus Zoltán bányageológus (Parajd) közvetítésével jutott el a Miskolci Egyetem Alkalmazott Ásványtani Intézeti Tanszékére.



1. ábra: A doktori kutatásom során vizsgált lelőhelyek (Google Earth)

3. Minta-előkészítés, aprítási és szeparálási kísérletek

A minta-előkészítés során összesen 42 db felületi és 2 db vékonycsiszolatot készítettem optikai mikroszkópos (OM), elektronmikroszkópos (SEM-EDX) és Raman-spektroszkópos vizsgálatokra, másrészt porítottam röntgen-pordiffrakciós (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM), termogravimetriai (DTA-TG-DTG), röntgen-fluoreszcens spektrometriai (XRF), valamint induktív csatolású plazma tömegspektrometriai (ICP-MS) vizsgálatokra. A minta-előkészítéseken túl aprítási, szeparálási, frakcionálási és dúsítási módszerek kísérleti alkalmazását is végrehajtottam.

4. Vizsgálati módszerek

A kutatásomhoz szükséges vizsgálatok jelentős részét a Miskolci Egyetem Nyersanyagkutató Földtudományi Intézet (korábban Ásványtani-Földtani Intézet) laboratóriumaiban és műszereivel végeztem el:

- Optikai vizsgálatok:
 - Zeiss Imager.A2m AXIO polarizációs mikroszkóp, Zeiss AxioCam MRc5 kamera
 - Zeiss SteREO Discovery.V20 sztereomikroszkóp, Zeiss AxioCam MRc5 kamera
- SEM-EDX:
 - JEOL JXA-8600 Superprobe (20 kV, 20 nA, 60 s)
 - ThermoFisher Helios G4 PFIB CXe (20 kV, 3.2 nA, 50 s) Miskolci Egyetem 3D labor
 - Phenom ProX (15 kV, 2 mm munkatáv, csökkentett vákuum) Miskolci Egyetem Nyersanyagelőkészítés és Környezettechnológia Intézet Innovatív finomőrlési-szemcsetervezési technológiák laboratóriuma

- TEM: FEI Tecnai G² (Miskolci Egyetem Fémtni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet)
- XRD:
 - Bruker D8 Advance (Cu K-alfa sugárzás, 40 kV, 40 mA)
 - Bruker D8 Discover (Cu K-alfa sugárzás, 40 kV, 40 mA)
- XRF: Rigaku SuperMini200 WDS (LiF200 / PET / XR25 kristályok, Pd-katód, 200 W, 50 kV, 4 mA)
- ICP-MS: ALS Global
- Szimultán DTA-TG-DTG: MOM Derivatograph-C (10 °C/perc, lineáris hevítés, levegő, korund tégely) Miskolci Egyetem Energia és Minőségügyi Intézet laboratóriuma
- Raman-spektroszkópia: Thermo Scientific DXR (532 nm (zöld) lézer, 2 mW, 3×15 s exp. idő, ~4 cm⁻¹ spektrális felbontás – FWHM, 100X objektív, 50 μm pinhole apertúra) Szegedi Tudományegyetem, Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék laboratóriuma

5. Eredmények

Az OM és SEM-EDX vizsgálatok alapján a minták alapanyaga kvarc volt a dédestapolcsányi és rimakokovai mintáknak (Majoros, 2019), kalcit és muszkovit a szendrőládi mintáknak (Majoros et al., 2022), kvarc és rétegszilikátok (muszkovit, klorit) a szendrői, meszesi (Leskóné Majoros et al., 2021), rakacaszendi, veleimi és fertőrákosi (Leskóné Majoros et al., 2025a) mintáknak, valamint muszkovit a parengi mintáknak (Majoros, 2019).

A fontosabb járulékos ásványokat tekintve, tartalmaztak a minták TiO_2 -ot (rutil és anatáz optikai megfigyelések alapján), cirkont, monacit-(Ce) szemcséket, xenotimot, allanitot, fluorapatitot, goyazit-gorceixit elegysort, bastnäsit-parisit-(Ce) elegysort, bastnäsit-(Ce) és bastnäsit-(La) elegysort, valamint grafitot.

A TEM vizsgálatok során minden esetben a minták dúsítási kísérleténél kapott frakciókat vizsgáltam Cu griden készített preparátumon. A parengi mintában, valamint a dédestapolcsányi minta „ezüstszürke” frakciójában 400–800 nm-es, hatszöges alakú, rendezett kristályszerkezettel rendelkező, idiomorf-hipidiomorf grafit szemcséket észleltem. A dédestapolcsányi minta „fekete” frakciójában ezzel szemben 400–600 nm-es, (ál)hatszöges alakú, idiomorf-hipidiomorf szemcséket figyeltem meg részleges rendezettséggel. A szendrőládi mintában pedig 80–200 nm-es nagyságú, rendezett kristályszerkezettel rendelkező grafit szemcséket azonosítottam, amelyek megjelenése a hexagonális dipiramisos grafitnak felel meg c tengely szerinti nézetben (Palache et al., 1944).

Az XRD vizsgálatokkal a magyarországi lelőhelyekről származó minták esetében nem lehetett egyértelműen azonosítani a grafitot a nagy átfedéssel elhelyezkedő grafit- és

kvarc-reflexiók miatt. A grafit 26° – $27^{\circ}(2\theta)$ érték közötti csúcsa ($hkl = 002$) majdnem egybeesik a kvarc csúcsával, így ezek együttes megjelenése aszimmetrikus csúcsot eredményez. A többi grafit csúcs pedig a grafit kis mennyisége és a kitüntetett orientáció miatt nem jelenik meg a felvételeken. Rietveld-illesztéssel azonban lehetséges volt a magyarországi mintákban lévő grafit kimutatása.

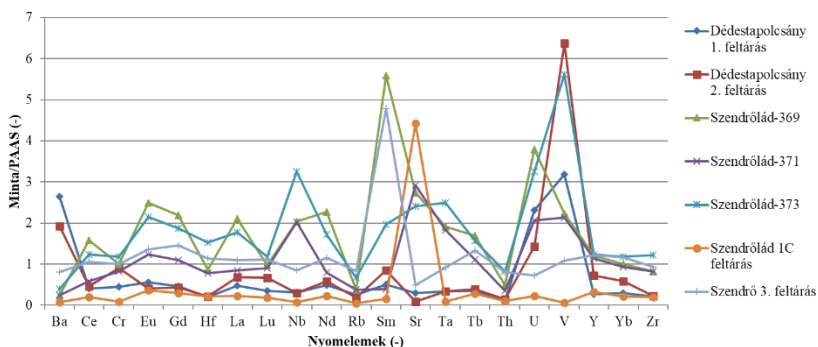
A rimakokovai múzeumi példánynál és a parengi mintánál viszont már az XRD vizsgálatnál is egyértelmű volt a grafit jelenléte, ráadásul mindkét politípus is megfigyelhető volt (Majoros, 2019).

Bár az XRF vizsgálatnál nem lehet közvetlenül kimutatni a grafitot, mégis végeztem ilyen méréseket, hogy a minták fő- és nyomelem tartalmainak ismeretében kiegészítsem és alátámasszam a SEM-EDX és XRD mérések eredményeit. A rimakokovai múzeumi minta és a szendrői minták kivételével mindegyik lelőhelyről származó mintából porítottam, és vizsgáltam XRF módszerrel.

Az XRF mérés során meghatározott fő- és nyomelem tartalmak egybevágnak a SEM-EDX és XRD mérések során tapasztaltakkal. Az XRF vizsgálat során továbbá lehetséges a mért minták fél-quantitatív kiértékelése is. Az adatok közül kitűnik a dédestapolcsányi, szendrőládi, velemi, fertőrákosi és parengi minták magas V-tartalma (~ 200 – 700 ppm), amely összhangban van a SEM-EDX és XRD mérések során észleltekkkel.

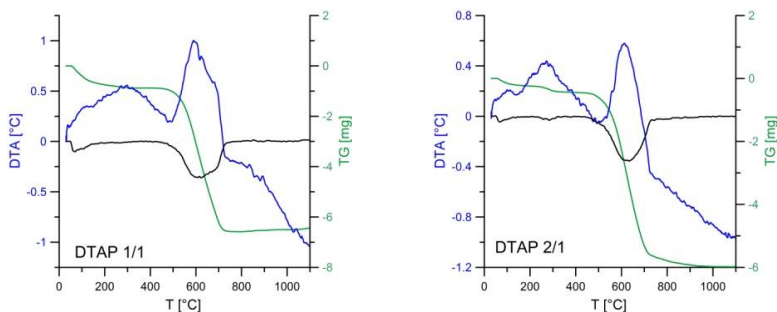
A 2. ábrán az ICP-MS vizsgálatok során kapott, PAAS-ra normalizált nyomelem tartalom eredményei láthatók (PAAS értékek Taylor és McLennan (1985) után). A kapott adatok közül kitűnik a magas V- (a dédestapolcsányi és a szendrőládi fűrómag mintáknál), Sm- (a szendrőládi fűrómag mintáknál és a szendrői mintánál), Sr- (a szendrőládi mintáknál), U- (a

dédestapolcsányi és a szendrőládi fűrőmag mintáknál), Nb- (a szendrőládi fűrőmag mintáknál) és Ba-tartalom (a dédestapolcsányi mintáknál). Negatív anomália figyelhető meg a Rb és a Th esetében az összes mintánál.



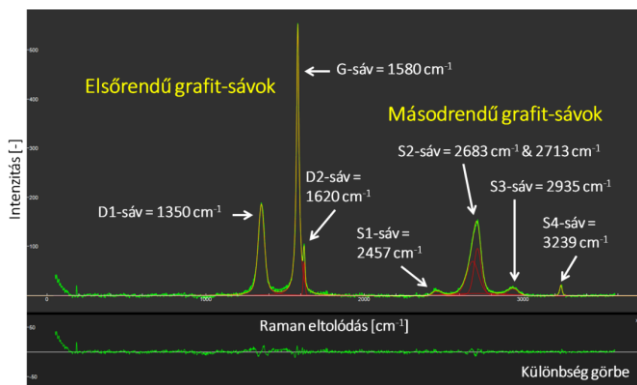
2. ábra: Az ICP-MS vizsgálatok során kapott, PAAS-ra normalizált nyomelem tartalmak eredményei (PAAS értékek Taylor és McLennan (1985) után)

A szimultán DTA-TG-DTG vizsgálatok során minden minta esetében $\sim 600\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ körüli hőmérsékleten a grafit exoterm reakciója volt megfigyelhető. A grafit termális reakciója mellett pedig a dédestapolcsányi (3. ábra), szendrőládi és szendrői minták esetében $\sim 150\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ között szerves anyag (részlegesen grafitosodott anyag) exoterm reakciója is észlelhető volt.



3. ábra: A szimultán DTA-TG-DTG vizsgálatok eredményei (kék – DTA, zöld – TG, fekete – DTG), Dédestapolcsány

A Raman-spektroszkópos mérések során a mintáimban minden esetben a G-sáv ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) mellett megjelentek a D-sávok is (D1-sáv $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ -nél és D2-sáv $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ -nél) az elsőrendű tartományban. A másodrendű tartományban a dédestapolcsányi mintánál 3 sáv (S2-, S3- és S4-sáv), a többi mintánál négy sáv volt azonosítható; közülük három sáv alacsony intenzitással (S1-, S3- és S4-sáv) és egy sáv (S2-sáv) nagy intenzitással jelent meg. A 4. ábra egy kiértékelt Raman-spektrumot mutat, a grafit első- és másodrendű sávjaival.



4. ábra: Egy kiértékelt Raman-spektrum a grafit első- és másodrendű sávjaival. Fertőrákos (Leskóné Majoros et al., 2025a nyomán)

6. Diskusszió

6.1. A grafit kimutatása

A SEM-EDX vizsgálatokkal mindegyik mintánál (kivéve a szendrőládi Helle-patak menti feltárásokból származó minták) egyértelmű volt egy szénttartalmú anyag jelenléte, amelyet az optikai megfigyelések erősítettek meg, hogy a grafitosodás útjára léptek. Szinte minden esetben unduláló kioltás, bireflexió és anizotróp viselkedés jellemezte a grafitosodott anyagot.

Az XRD vizsgálatokkal a magyarországi lelőhelyekről származó minták esetében nem lehetett egyértelműen azonosítani a grafitot, Rietveld-illesztéssel azonban lehetséges volt a hazai mintákban lévő grafit kimutatása.

A szimultán DTA-TG-DTG vizsgálat szintén alkalmas a mintákban lévő grafit- és szervesanyag-tartalom kimutatására és mennyiségi meghatározására, azonban a grafit szerkezetének rendezettségi állapotára nem ad információt, erre a Raman-spektroszkópia és a TEM nyújtott megoldást. A termogravimetriai vizsgálatok minden esetben igazolták a grafit jelenlétét a mintákban, a TEM mérések során pedig egy-egy grafit szemcse rácsszerkezete, rendezettségi állapota is feltárássra került.

6.2. A grafit-kristályosodás genetikai viszonyai

A grafit Raman-spektrumát felhasználva alkalmas a képződési csúcshőmérséklet meghatározására (Henry et al., 2019). Elsőként Beyssac et al. (2002), majd Aoya et al. (2010) formuláját alkalmaztam a képződési csúcshőmérséklet kiszámításához. A kapott hőmérséklet értékek beleillenek a

vizsgált területek földtani hátterébe (Fülöp, 1994; Babinszki et al., 2023; Ion et al., 2023).

A grafit minden vizsgált lelőhely esetében a metamorfózissal szingenetikus képződésű; a regionális metamorfózis során, nyírás hatására a kőzetekben lévő szerves anyag a grafitosodás útjára lépett.

Az általam vizsgált grafit lelőhelyek genetikailag a 4B típusú metamorfizált grafittelepek (Kučvart, 1984) kategóriába illenek. A magyarországi és a rimakokovai előfordulások a regionális metamorfózis során képződő, míg a parengi a regionális, majd kontakt metamorfózis során képződő grafittelep alkategóriába esik bele.

6.3. Gazdaságföldtani értékelés

A grafit gazdaságföldtani értékeléséhez figyelembe kell venni a szemcseméretét (felhasználás szempontjából fontos), a kőzetekben lévő mennyiségét, valamint a kinyerhetőségét.

A nyersanyag kereskedelem osztályozása szerint (Mitchell, 1993) az általam vizsgált mintákban lévő grafit két kategóriába sorolható be: „amorf” (kriptokristályos, szemcsék $<70\ \mu\text{m}$) és „lemezes-pikkelyes grafit” (finomszemcsés $70\text{--}150\ \mu\text{m}$ -es és durvaszemcsés $>150\ \mu\text{m}$ pikkelyek).

Ami a grafit mennyiségét illeti, erre a szimultán DTA-TG-DTG vizsgálatokból és a Rietveld-illesztéssel számolt grafittartalmakból lehet következtetni. Ezek együttes használata jó becslést ad ugyanis a mintákban lévő szerves és grafitosodott anyag mennyiségéről (Majoros et al., 2022).

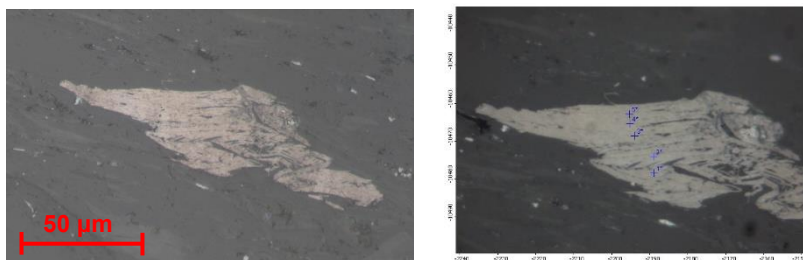
A magyarországi mintákat tekintve mindenhol $\sim 2\text{--}5$ tömeg% a grafit, grafitosodott anyag mennyisége. A grafit hidrofób természetét kihasználva viszont fel lehetett dúsítani a mintákat ~ 10 tömeg%-os grafittartalomra.

7. Tézisek

1) Röntgen-pordiffrakciós vizsgálatokhoz kapcsolódó új eredmények:

- a) Megállapítottam, hogy az általam vizsgált magyarországi potenciálisan grafit tartalmú minták átlagkövet röntgen-pordiffrakciós vizsgálata során nem lehet egyértelműen kimutatni a grafitot (átlapoló csúcsok, kitüntetett orientáció és kis mennyisége miatt). A grafit tartalom meghatározásához Rietveld-illesztés szükséges, de optikai mikroszkópia és Raman-spektroszkópia, valamint termogravimetria nélkül nem oldható meg.

Legtöbbször Rietveld-illesztéssel csak akkor lehetséges a mintákban lévő grafit mennyiségi számolása, ha annak jelenlétét legalább optikai mikroszkópos és Raman-spektroszkópos módszerekkel bizonyítottuk (5. ábra). A kapott eredményeket viszont így is szükséges termogravimetriával ellenőrizni és korrigálni, a magas hibalehetőség miatt.



5. ábra: Grafit pikkely polarizációs mikroszkóp ráeső fényében, 1N-nál vizsgálva (balra), valamint a Raman-spektroszkópos mérések helye a grafit pikkelyen belül (jobbra). Meszes

b) A Rietveld-illesztés során, míg egy egyszerű alapanyagban, például kalcit esetén (ahol nincs csúcsátfedés), a mintában lévő grafit tartalom kimutatási határa körülbelül 0,5 tömeg% lehet, addig kvarc alapanyagban ez az érték ~1 tömeg%. Ezzel szemben egy összetettebb mintában, amely filloszilikátokat és kvarcot is tartalmaz, akár ~5 tömeg% is lehet a grafit kimutatási határa (Leskóné Majoros et al., 2025b).

Ezért szükséges a vizuális megerősítés az XRD kiértékelés előtt, mivel a Rietveld-illesztés dekonvolúciós eljárásai lehetővé teszik az egyes fázisok mennyiségének kiszámítását még csúcsátfedés és 1–5 tömeg%-os mennyiség esetén is, feltéve, hogy az adott fázis valóban jelen van a mintában (Leskóné Majoros et al., 2025b).

2) A Raman-spektroszkópos eredmények alapján, meghatároztam grafit geotermometriával a grafit átlagos képződési csúcshőmérsékletét Beyssac et al. (2002) és Aoya et al. (2010) formuláit alkalmazva. A számolt átlagos képződési hőmérséklet:

- a) az Upponyi-hegység területéről (Dédestapolcsány, Rágyincs-völgy): $\sim 335\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$),**
- b) a Szendrői-hegység területéről (Szendrőlád és Meszes): $\sim 405\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Majoros et al., 2022) és $\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Leskóné Majoros et al., 2025b),**
- c) a Kőszegi-hegység területéről (Velem): $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$),**
- d) a Soproni-hegység területéről (Fertőrákos): $\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Leskóné Majoros et al., 2025a).**

A grafit Raman-spektrumát felhasználva alkalmas a képződési csúcshőmérséklet meghatározására (Henry et al., 2019). Ehhez szükséges egyik paraméter az R2 területarány érték, amely kiszámítása az alábbi egyenlet alapján lehetséges:

$$R2 = D1 / (G + D1 + D2),$$

ahol G = G-sáv alatti terület, D1 = D1-sáv alatti terület, D2 = D2-sáv alatti terület.

Elsőként Beyssac et al. (2002) formuláját alkalmaztam a képződési csúcshőmérséklet kiszámításához:

$$T\text{ (}^{\circ}\text{C)} = -445 \cdot R2 + 641\text{ (} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C)}.$$

Ez az egyenlet 330 és 650 $^{\circ}\text{C}$ között adja meg a maximális hőmérsékletet. Bár regionális metamorfózis során képződött grafitra van az egyenlet kidolgozva, azonban 514,5 nm-es lézer alkalmazásával. A méréseim viszont 532 nm-es lézerrel történtek, ezért egy másik egyenletet is kerestem, amely

szintén 532 nm-es lézert használ. Így Aoya et al. (2010) formuláját is alkalmaztam:

$$T (^{\circ}\text{C}) = 221 \cdot (R_2)^2 - 637,1 \cdot R_2 + 672,3 (\pm 50 ^{\circ}\text{C}).$$

Az utóbbi egyenlet 340 és 655 °C között érvényes, és kontakt metamorf kőzetekre fejlesztették ki. A mérési körülményeket (eltérő hullámhosszúságú lézer alkalmazása), illetve a különböző metamorfózison átesett kőzeteket tekintve Aoya et al. (2010) megállapításai alapján bármely egyenlet alkalmazható, hiszen a képződési csúcshőmérsékletre számolt különbség minden esetben kisebb 10 °C-nál (méréseik szerint 5–10 °C közé esnek), amely bőven benne van a hibatartományban ($\pm 50 ^{\circ}\text{C}$). Az 1. táblázat tartalmazza az R_2 értékeket és a kétféle formulával számított képződési hőmérséklet eredményeket lelőhelyenként.

1. táblázat: Lelőhelyenként a kétféle formulával számított átlagos képződési csúcshőmérséklet eredmények ($\pm 50 ^{\circ}\text{C}$), valamint a kapott hőmérséklet eredmények közötti különbség

	R2 érték [-]	Beyssac et al. (2002)- féle hőmérséklet [°C]	Aoya et al. (2010)-féle hőmérséklet [°C]	Különbség [°C]
Dédestapolcsány	0,69	334	338	-4
Szendrőlád, SZL-6	0,53	408	400	8
Meszes	0,48	425	417	8
Velem	0,54	401	394	7
Fertőrákos	0,44	443	434	9
Pareng	0,56	390	384	6

3) A grafit morfológiájához kapcsolódó megállapításaim:

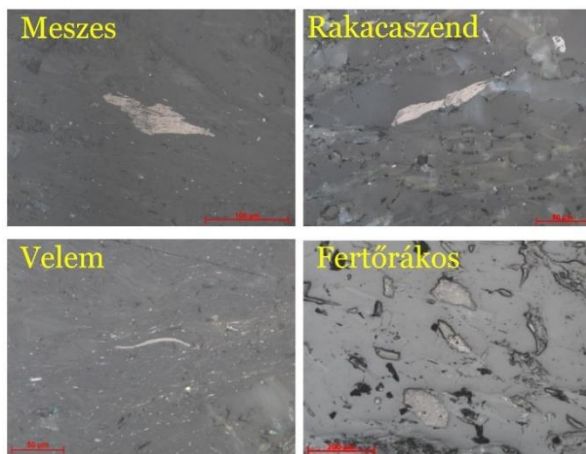
a) A grafit morfológiája és szöveti bélyegei alapján két alaptípust határoztam meg az általam vizsgált magyarországi mintákat tekintve:

- **Pikkelyes megjelenés:** közetszínező pikkely (1–20 μm -es nagyságban, a kőzet alapanyagában elszórva, Dédestapolcsány), nem deformált pikkely (20–100 μm -es nagyságban, például Dédestapolcsány, Szendrőlád, Meszes, Velem, Fertőrákos), valamint deformált pikkely (kinkesedett, 20–150 μm -es nagyságban, például Szendrő, Meszes, Rakacaszend).
- **Aggregátumos megjelenés:** szemcsés halmaz (10–30 μm -es nagyságban Meszesnél, valamint 50–300 μm -es nagyságban Fertőrákosnál), aggregátum (grafitos keverék, 30–300 μm -es nagyságban, például Dédestapolcsánynál grafit-szericit-kvarc, Szendrőládnál grafit-muszkovit-kalcit vagy grafit-Ti-Zr keverék), valamint mikroredő, lencseszerű aggregátum (a 20–50 μm -es nagyságú pikkelyek >300 μm -es nagyságú lemezszerű aggregátumokba rendeződnek, mikroredőket formálnak, például Szendrőlád).

A különböző lelőhelyekről származó mintákban a grafit eltérő morfológiával (6. ábra), nagyságban és rendezettség szerkezettel volt megfigyelhető (néha egy mintán belül is). Ez főként függ a rendelkezésre álló szerves anyag mennyiségétől és eloszlásától a kőzetben, valamint a grafitosodást okozó deformációs (nyírási) hatásoktól (Buseck és Beyssac, 2014).

Morfológia alapján hat csoportot lehet megkülönböztetni, amelyeket két fő alaptípusba lehet sorolni: pikkelyes megjelenés (1–3.) és aggregátumos megjelenés (4–6.):

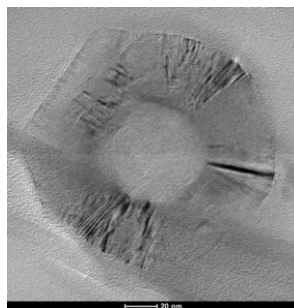
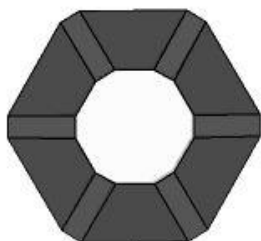
1. Kőzetszínező pikkely (1–20 μm -es nagyságban, a kőzet alapanyagában elszórva, például Dédestapolcsány és Pareng)
2. Nem deformált pikkely (20–100 μm -es nagyságban, például Dédestapolcsány, Szendrőlád, Meszes, Velem, Fertőrákos, valamint 100–1000 μm -es nagyságban Rimakokovánál)
3. Deformált pikkely (kinkesedett, 20–150 μm -es nagyságban, például Szendrő, Meszes, Rakacaszend, valamint 100–800 μm -es nagyságban Paregnél)
4. Szemcsés halmaz (10–30 μm -es nagyságban Meszesnél, valamint 50–300 μm -es nagyságban Fertőrákosnál)
5. Aggregátum (grafitos keverék, 30–300 μm -es nagyságban, például Dédestapolcsányánál grafit-szericit-kvarc, Szendrőládnál grafit-muszkovit-kalcit vagy grafit-Ti-Zr keverék)
6. Mikroredő, lencseszerű aggregátum (a 20–50 μm -es nagyságú pikkelyek >300 μm -es nagyságú lemezszerű aggregátumokba rendeződnek, mikroredőket formálnak, például Szendrőlád)



6. ábra: Különböző morfológiájú grafit pikkelyek és halmazok, polarizációs mikroszkóp ráeső fény, 1N

b) Magyarországi lelőhelyről (Szendrőlád, Helle-patak, Szendrői-hegység) először találtam és írtam le hexagonális dipiramisos morfológiájú grafitot.

A TEM vizsgálatok során a szendrőládi mintában 80–200 nm-es nagyságú, rendezett kristályszerkezettel rendelkező grafit szemcséket azonosítottam, amelyek megjelenése a hexagonális dipiramisos grafitnak felel meg c tengely szerinti nézetben (7. ábra) (Palache et al., 1944).

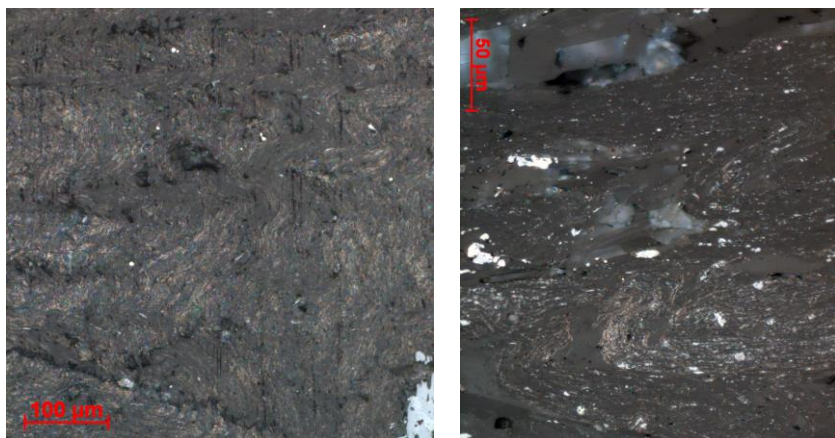


7. ábra: Hexagonális dipiramisos megjelenésű, rendezett kristályszerkezettel rendelkező grafit szemcse c tengely szerinti nézetben (elméleti modell¹ – balra, szendrőládi minta – jobbra)

¹Elméleti modell: <https://www.mindat.org/min-1740.html>. Utoljára frissítve: 2025.03.29.

- 4) A magyarországi lelőhelyekről származó minták esetében megállapítottam, hogy az általam vizsgált kőzetekben található grafit a metamorfózissal szingenetikus képződésű; a grafit regionális metamorfózis során, nyírózónákban keletkezett.**

A minták szövete jól tükrözi a deformáció hatására kialakult irányított szövetet, amelyben a nyírási zónára jellemző deformációs elemek is jól megfigyelhetők voltak: krenulációs palásság, mikroredőzöttség (8. ábra), kalcit kristályok deformációs ikresedése, nyomásárnyék rutil szemcsék körül, valamint grafit kristályok unduláló kioltása.



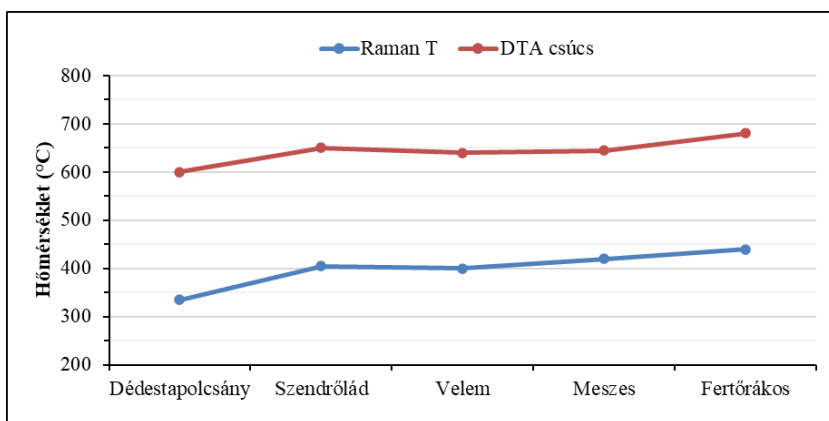
8. ábra: Mikroredőket formáló, irányítottan elhelyezkedő grafit pikkelyek (világos barna). Polarizációs mikroszkóp ráeső fény, 1N. Szendrőlád (Majoros, 2019)

5) A grafit kristályszerkezeti rendezettségét érintő megállapításaim:

a) Sorrendbe állítottam a magyarországi formációkat a bennük található grafitosodott anyag $R1$ ($R1=D1/G$ intenzitás arány) és G_{FWHM} (G-sáv félértékszélessége) kristályossági foka alapján. A kisméretűtől a nagyobb méretű kristályszerkezeti rendezettséget mutatva az alábbi sorrendet állapítottam meg:

- **Tapolcsányi Formáció ($R1=4,34$ és $G_{FWHM}=126$)**
- **Szendrőládi Mészakő Formáció ($R1=0,94$ és $G_{FWHM}=30$)**
- **Kőszegi Metamorfit Komplexum ($R1=0,77$ és $G_{FWHM}=22$)**
- **Szendrőládi Formáció ($R1=0,57$ és $G_{FWHM}=21$)**
- **Fertőrákosi Metamorfit Komplexum ($R1=0,44$ és $G_{FWHM}=20$)**

b) Megállapítottam a grafit geotermometriával számított képződési hőmérséklet értékek és a termogravimetriai vizsgálatok során kapott DTA csúcshőmérséklet eredmények alapján, hogy a magyarországi mintákban található grafitnak minél rendezettebb a kristályrácsa, annál magasabb az oxidációs hőmérséklete (9. ábra).



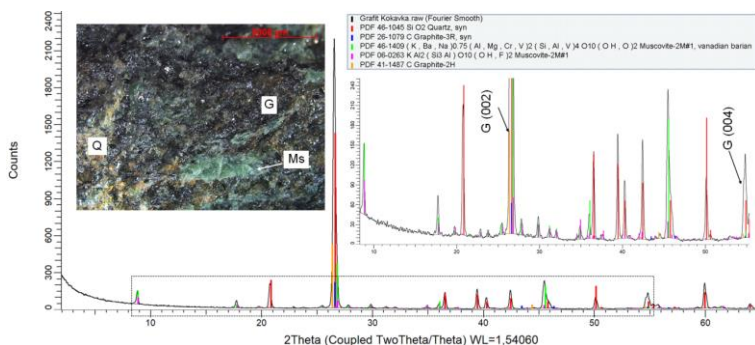
9. ábra: A grafit geotermometriával számított képződési hőmérséklet értékek és a termogravimetriai vizsgálatok során kapott DTA csúcshőmérséklet eredmények vonaldiagramon ábrázolva

6) Meghatároztam, hogy a grafíthoz társult kritikus elemeket hordozó ásványok közül a TiO_2 fázisok (>1 tömeg%), helyettesítő elemként pedig a V dúsulása jelentős (~200–1000 ppm) az általam vizsgált mintákban. A nyomelementtartalom értelmezésével az alábbi geokémiai trendeket észleltem:

- A dédestapolcsányi, szendrőládi, parengi és rimakokovai mintáknál kiemelkedően magas a V-tartalom (2. táblázat). Utóbbinál ez okozza a muszkovitok makroszkóposan is megfigyelhető világoszöld színét (10. ábra; Majoros, 2019).

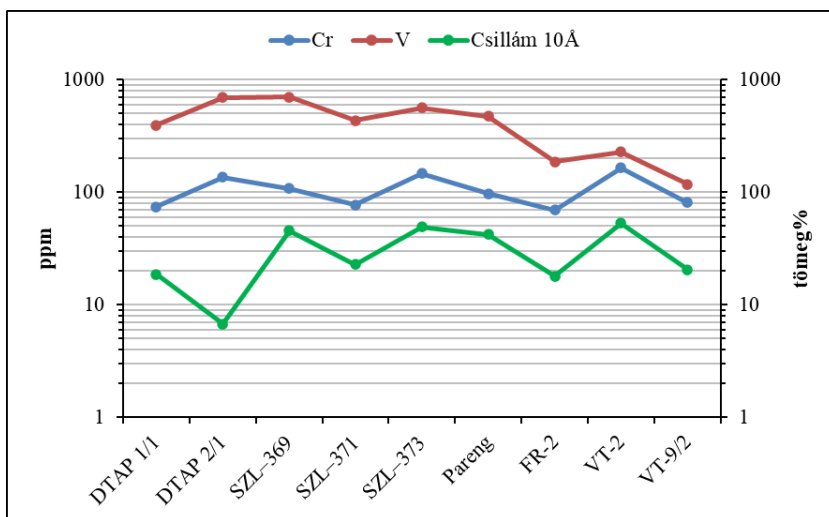
2. táblázat: A minták V-tartalma ICP-MS mérés alapján (ppm). A parengi minta V-tartalma XRF mérés szemi-kvantitatív kiértékelése alapján (ppm).
PAAS értékek Taylor és McLennan (1985) után

	PAAS	Dédestap. 1. feltárás	Dédestap. 2. feltárás	Szendrőlád 369	Szendrőlád 371	Szendrőlád 373	Pareng
V	150	477	957	334	320	843	473



10. ábra: A rimakokovai múzeumi példányról készült diffraktogram. Balra középen a mért felület, jobbra középen a bekeretezett rész kinagyítása (Majoros, 2019)

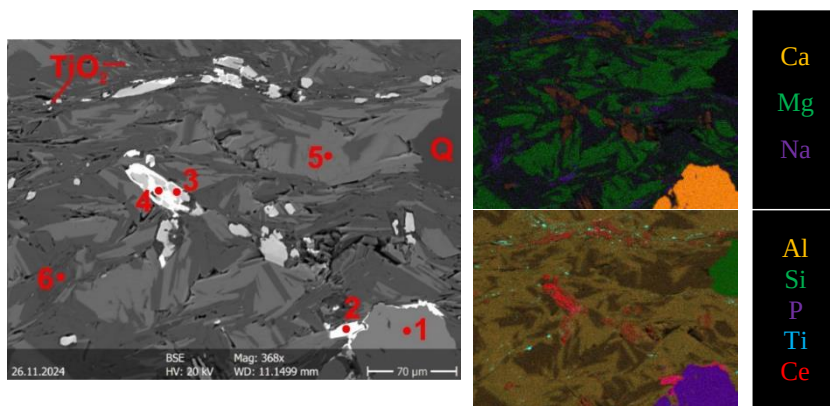
- A mintákban a magas vanádium-tartalmat nem kíséri jelentős króm dúsulás. Bár a SEM-EDX mérések során egyetlen króm-tartalmú fázist sem sikerült azonosítanom, azonban megfigyeltem, hogy a minták Cr-tartalma hasonló tendenciát mutat a V-tartalommal (11. ábra).



11. ábra: Az XRF mérés során, a mintákban mért Cr- és V-tartalom (ppm), valamint a Rietveld-illesztés során meghatározott 10Å csillámtartalom (tömeg%) logaritmusos skálán ábrázolva

7) Magyarországi lelőhelyről új ásvány leírás:

- a) Az Upponyi-hegységből elsőként írtam le goyazit-gorceixit összetételű elegysort a dédestapolcsányi mintákból (Majoros, 2017).
- b) A Szendrői-hegységből (Szendrőládról) elsőként írtam le molibdenit ásványt, valamint bastnäsit-(Ce) és bastnäsit-(La) elegysort (Majoros et al., 2022).
- c) A Kőszegi-hegységből új ásványként írtam le allanitot, valamint bastnäsit-(Ce) és bastnäsit-(La) elegysort a veleimi mintákból (12. ábra). Korábban Demény (1986) optikai mikroszkópos vizsgálattal mutatott ki apatitot erről a területről, de a SEM-EDX méréseim során pontosítani tudtam, hogy minden apatit fluorapatit.



12. ábra: Apatit (1. pont) szegélyi részén monacittal (2. pont), valamint allanit szemcsék (3. pont), mellettük bastnäsit elegykristályok (4. pont) a csillám alapanyagban (klorit – 5. pont, és Na-tartalmú muszkovit – 6. pont), elszórtan TiO_2 szemcsékkel és kvarccal (Q). Visszaszórt elektronkép (balra), elemtérképek (jobbra). Velem

8) Az általam vizsgált magyarországi lelőhelyekről származó grafit nyersanyag kereskedelmi osztályozását elvégeztem Mitchell (1993) alapján. Az alábbi kategóriákba tudtam besorolni a mintákban észlelt grafit szemcséket:

- **„Amorf” (kriptokristályos, szemcsék $<70\ \mu\text{m}$):** a dédestapolcsányi minták alapanyagában elszórt, 1–20 μm -es, közetszínező pikkelyes grafit (Majoros, 2019); a szendrőládi mintákban észlelt 20–50 μm -es pikkelyek (Majoros et al., 2022); 10–50 μm -es pikkelyek a meszesi (Leskóné Majoros et al., 2021), velemi és fertőrákosi (Leskóné Majoros et al., 2025a) mintákban.
- **„Lemezes-pikkelyes grafit” (finomszemcsés 70–150 μm -es és durvaszemcsés $>150\ \mu\text{m}$ pikkelyek):** dédestapolcsányi, szendrői, meszesi (Leskóné Majoros et al., 2021), rakacaszendi és fertőrákosi (Leskóné Majoros et al., 2025a) mintákban észlelt $>70\ \mu\text{m}$ -es grafit pikkelyek.

- 9) Elvégeztem a vizsgált magyarországi lelőhelyek esetében a grafit dúsíthatósági kísérletét. A kísérlet sikeres volt, a mintákban lévő grafit tartalmat átlagosan 3–5-szörösére tudtam dúsítani a grafit hidrofób természetét kihasználva.

A magyarországi mintákat tekintve mindenhol ~2–5 tömeg% a grafit, grafitosodott anyag mennyisége. A grafit hidrofób természetét kihasználva viszont fel lehetett dúsítani a mintákat ~10 tömeg%-os grafit tartalomra (3. táblázat).

3. táblázat: Összefoglaló táblázat a mintákban lévő eredeti grafit tartalomról (Rietveld-illesztéssel számolt), a dúsítási kísérlet során kinyert frakció grafit tartalmáról (Rietveld-illesztéssel számolt), valamint a dúsítás mértékéről

Minta	Eredeti grafit tartalom [tömeg%]	Kinyert frakció [tömeg%]	Dúsulás mértéke [-]
DTAP 2/1	2,1	10,1	4,8
SZL-1A	2,2	10,3	4,7
M-3B	2,7	7,9	2,9
VT-9/2	0,3	8,3	33,2
FR-2	5,7	7,6	1,3

8. A tézisfüzetben felhasznált szakirodalom

- Aoya M., Kouketsu Y., Endo S., Shimizu H., Mizukami T., Nakamura D. és Wallis S. (2010): Extending the applicability of the Raman carbonaceous material geothermometer using data from contact metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 28, 895–914.
- Babinszki E., Piros O., Budai T., Gyalog L., Halász A., Király E., Koroknai B., Lukács R. és M. Tóth T. (szerk.) (2023): Magyarország litosztratigráfiai egységeinek leírása I. Prekainozoos képződmények. Szabályozott Tevékenységek Felügyeleti Hatósága, Budapest, 275 p.
- Beyssac O., Goffé B., Chopin C. és Rouzaud J. N. (2002): Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, 859–871.
- Buseck P. R. és Beyssac O. (2014): From organic matter to graphite: Graphitization. *Elements*, 10, 421–426.
- Demény A. (1986): A Kőszegi-hegység parametamorfitjainak közettani-geokémiai vizsgálata. Szakdolgozat, ELTE Közzettan-Geokémiai Tanszék, Budapest.
- Fülöp J. (1994): Magyarország geológiája, Paleozoikum II. Akadémiai Kiadó, Budapest, 9–118.
- Henry D. G., Jarvis I., Gillmore G. és Stephenson M. (2019): Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. *Earth-Science Reviews*, 198, 102936, pp. 19.
- Hermesz M. (szerk.) (1990): A Szendrői-hegység grafittartalmú képződményeinek földtani, geofizikai és minőségi vizsgálata. TIT. Nógrád megyei Szervezete Környezetvédelmi és Műszaki Szakszolgálat

- Munkacsoportja. Jelentés. Kézirat. Országos Földtani és Geofizikai Adattár, Budapest, 200 p.
- Ion A., Cosac A. és Ene V. V. (2023): Natural radioactivity level in graphite samples from the Cătălinul deposit, Parâng Mountains, Romania: sources identification and radiological risk assessment. Review of the Bulgarian Geological Society, 84 (3), 245–248.
- Kužvart M. (1984): Industrial minerals and rocks. Elsevier, Prague, 18, 454 p.
- Leskóné Majoros L., Leskó M. Zs., Szakáll S. és Kristály F. (2021): Kritikus ásványok és elemek a Szendrői Fillit Formációban (Szendrői-hegység, ÉK-Magyarország), Multidiszciplináris tudományok, 11 (1), 90–97.
- Leskóné Majoros L., Leskó M. Zs., Fintor K., Bulátkó-Debus D., Móricz F., Szakáll S. és Kristály F. (2025a): Analyses of graphite-bearing schists from Fertőrákos, Sopron Mts., NW-Hungary. Geosciences and Engineering, 12 (2), 86–97.
- Leskóné Majoros L., Leskó M. Zs., Fintor K., Móricz F., Bulátkó-Debus D., Szakáll S. és Kristály F. (2025b): Accessory graphite in phyllites as indicator of metamorphic grade and stage (Szendrő Mts., NE-Hungary). Geosystems and Geoenvironment, 4, 100431.
- Majoros L. (2017): A dédestapolcsányi grafit ásványtani jellemzése és genetikája. TDK-dolgozat, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, Miskolc.
- Majoros L. (2019): Upponyi- és Szendrői-hegységi feketepalákban lévő grafitos anyagok ásvány- és kőzettani vizsgálata, illetve kárpáti kapcsolataik. MSc diplomamunka, Miskolci Egyetem, Ásványtani-Földtani Intézet, Miskolc.
- Majoros L., Fintor K., Koós T., Szakáll S. és Kristály F. (2022): Metamorphic graphite from Szendrőlád (Szendrő Mts.,

- NE-Hungary) detected by simultaneous DTA-TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 3417–3425.
- Mitchell C. J. (1993): *Industrial Minerals Laboratory Manual: Flake Graphite*. BGS Technical Report, Keyworth, Nottingham, WG/92/30.
- Palache C., Berman H. és Frondel C. (1944): *The system of mineralogy*. Vol I, 7th edition, John Wiley & Sons, New York.
- Raincsákné Kosáry Zs. (1978): A Szendrői-hegység devon képződményei. *Geologica Hungarica, Series Geologica*, 18, 1–113.
- Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023. Final Report. European Commission. doi: 10.2873/725585.
- Taylor S. R. és McLennan S. M. (1985): *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford, UK.

9. A doktori témában megjelent publikációk

Tudományos folyóirat cikk

- Leskóné Majoros L.**, Leskó M. Zs., Szakáll S. és Kristály F. (2021): *Kritikus ásványok és elemek a Szendrői Fillit Formációban (Szendrői-hegység, ÉK-Magyarország)*, *Multidiszciplináris tudományok*, 11 (1), 90–97.
- Majoros L.**, Fintor K., Koós T., Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Metamorphic graphite from Szendrőlád (Szendrő Mts., NE-Hungary) detected by simultaneous DTA-TG*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147, 3417–3425.
- Leskóné Majoros L.**, Leskó M. Zs., Fintor K., Bulátkó-Debus D., Móricz F., Szakáll S. és Kristály F. (2025a): *Analyses of graphite-bearing schists from Fertőrákos, Sopron Mts., NW-Hungary*, *Geosciences and Engineering*, 12 (2), 86–97.

Leskóné Majoros L., Leskó M. Zs., Fintor K., Móricz F., Bulátkó-Debus D., Szakáll S. és Kristály F. (2025b): *Accessory graphite in phyllites as indicator of metamorphic grade and stage (Szendrő Mts., NE-Hungary)*, *Geosystems and Geoenvironment*, 4, 100431.

Egyéb konferencia kiadványok

Majoros L., Kristály F. és Szakáll S. (2018): *Graphite in black schists from Dédestapolcsány (Uppony Mts.), Gadna and Szendrőlád (Szendrő Mts.) in NE-Hungary*. Joint 5th Central-European Mineralogical Conference and 7th Mineral Sciences in the Carpathians Conference, Banská Štiavnica, Slovakia, Book of abstracts, p. 69.

Majoros L., Kristály F. és Fintor K. (2019): *Origin of graphite in black schists from Szendrő Mts (NE-Hungary)*. 1st International Student Conference on Geochemistry and Mineral Deposits, Prague, Czech Republic, Book of abstracts, 33–34.

Majoros L., Kristály F. és Szakáll S. (2019): *ÉK-magyarországi, potenciálisan grafittartalmú feketepalák vizsgálata*. Műszaki Földtudományi Közlemények, 88 (2), 134–139.

Majoros L. és Kristály F. (2020): *Mineralogical characterization of graphitic materials in black schists from Szendrő Mts (NE-Hungary)*. Doktoranduszok Fóruma Szekciókiadvány, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, 29–42.

Leskóné Majoros L., Karacs G., Koós T. L., Szakáll S. és Kristály F. (2021): *Critical minerals in black schists from Szendrőlád (Szendrő Mts., NE-Hungary)*, *Acta*

Mineralogica-Petrographica, Abstract Series, Szeged, Vol. 11, p. 26.

- Leskóné Majoros L.,** Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Critical elements from the Tapolcsány Formation (Uppony Mts., NE-Hungary)*. In: Christie, A. B. (szerk.): Proceedings of the 16th SGA Biennial Meeting: The critical role of minerals in the carbon-neutral future. Rotorua, Új-Zéland: Society for Geology Applied to Mineral Deposits, p. 105.
- Leskóné Majoros L.,** Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Comparison of critical mineral and element content of black schists from NE-Hungary*. In: Fouillard G., Farhat M., Haider U. és Boddy M. (szerk.): 13th Annual PDAC-SEG Student Minerals Colloquium – Abstracts, 41–42.
- Leskóné Majoros L.,** Leskó M. Zs., Fintor K., Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Graphite crystallization in shear zones (Szendrő Mts., NE-Hungary)*. In: 23rd Meeting of the International Mineralogical Association (IMA 2022): Abstracts, p. 444.
- Leskóné Majoros L.,** Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Analysis of critical elements from the Tapolcsány Formation (NE-Hungary)*. In: Fehér B., Molnár K., Lukács R., Czuppon Gy. és Kereskényi E. (szerk.): Calce et malleo – Mésszel és kalapáccsal: 12. Közzetani és Geokémiai Vándorgyűlés. Budapest, Magyarország: Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, 89–92.
- Leskóné Majoros L.,** Leskó M. Zs., Fintor K., Szakáll S. és Kristály F. (2022): *Graphite Occurrences in NE-Hungary*. In: Szabó N. P. és Virág Z. (szerk.): Új eredmények a műszaki föld- és környezettudományban 2022. Miskolc-Egyetemváros, Magyarország, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, 49–56.

