

Grafitizácia uhlíkatých látok pri metamorfóze západokarpatských hornín

JÁN DERCO¹, ZOLTÁN NÉMETH² a JÁN DERCO ml.³

^{1,2}Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, ¹odd. aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 01 Košice

³Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií Technickej univerzity Košice, Boženy Němcovej 32, 040 01 Košice

Graphitization of carbon matter during metamorphism of Western Carpathians rocks

The crystallinity of graphite indicates the metamorphic grade in the wide range of temperatures with the advantage that successive lower-temperature metamorphic processes did not change already obtained crystal structure of graphite. It allows determining of the highest temperature of graphite crystallization also in the case with polymetamorphic phase relations.

The temperatures of graphite crystallization were investigated and compared with known petrological data in the case of high temperature graphitic quartzite from the crystalline basement of Veporicum (localities Muráň and Kokava nad Rimavicou-Hrabina; Veporské vrchy Mts.), the medium-temperature (upper part of greenschists facies to amphibolite facies) cataclased micaschist to paragneiss from the crystalline basement of Tatricum (Čavoj-Gápel and Brezno-Kozlovo, Nízke Tatry Mts.) and low-temperature (greenschists facies) graphitic phyllite from localities Pezinok-Sirková and Trojárová (Tatricum; Malé Karpaty Mts.), as well as locality Rudňany-Zlatník (Gemicum, the Spiš-Gemer Ore Mts.).

The research based on X-ray diffraction analysis observed structural parameters and crystallinity of graphite, being determined by the measured ratio coefficient of intensities of the crystal planes in X-ray diffraction record $d = 0.1158$ nm to $d = 0.1232$ nm. This method was well complemented by finding of their thermic stability using DTA-TGA and loss by ignition at temperatures characteristic for metamorphic grades.

Key words: graphite, metamorphic grade, X-ray diffraction analysis, DTA-TGA

Úvod

Častou súčasťou sedimentov je organická substancia. Pri metamorfných procesoch citlivejšie reaguje na zmeny teploty než iné anorganické minerály, a preto je dobrým indikátorom zmeny teplotných podmienok metamorfózy.

Pri prográdnej metamorfóze sa s rastom teploty aromatizuje organická hmota pri súčasnej strate prchavých zložiek. Z pôvodnej amorfnej hmoty (fázy) vznikajú kryštalinity a spočiatku ich tvoria subparalelne usporiadané planárne štruktúry. Veľkosť kryštálov s rastúcou teplotou rastie a zároveň sa znižuje vzdialenosť medzi nimi. Subparalelné plochy sa stávajú bazálnou rovinou 002 grafitu s medziorovinnou vzdialenosťou $d = 0,335$ nm. Znižovanie medziorovinné vzdialenosti (d) a rast kryštálov (L) sa dá využiť pri určovaní rozhrania medzi sedimentmi a metamorfmi, a hlavne na indikáciu teploty metamorfnej rekryštalizácie. Podmienkou použitia grafitu ako indikátora teploty metamorfózy je teda primárna prítomnosť uhlíka v hornine.

Lokalizácia vzoriek a výsledky skoršej termometrie

Stupeň kryštalizácie grafitu sme skúmali na vzorkách vysokoteplotne, stredoteplotne a nízokoteplotne metamorfných hornín, t. j. hornín amfibolitovej fácie a fácie zelených bridlíc. Získanú maximálnu teplotu kryštalizácie

grafitu sme v prípade jednotlivých vzoriek porovnávali s publikovanými termometrickými údajmi z regiónov a litotektonických jednotiek, z ktorých vzorky pochádzali.

Vysokoteplotnú metamorfózu reprezentovali vzorky grafitických kvarcítov odobrané z lokality Muráň (MT) a Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR; obr. 1). Vzorka z katastrálneho územia Muráňa (MT) sa odobrala 5 km na JZ od obce v okolí kóty 978 m a z lokality Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR) v priestore Hrabiny 2,5 km na SZ od Kokavy nad Rimavicou neďaleko magnezitového ložiska. Vzorky boli z kontaktu variských hybridných granitoidov a migmatitov s horninami spodnopaleozoického komplexu biotiticko-granatických rúl veporika. Teplotnú charakteristiku metamorfózy kohútskej zóny veporika, z ktorej pochádzali vzorky, ktoré sme skúmali, už skôr skúmali Vrána (1964, 1980), Méres a Hovorka (1991), Kováčik (1993, 1996), Korikovskij et al. (1989) a Vozárová (1990). Prehľad teplotných charakteristík viacštádiálneho metamorfného procesu v skúmanej oblasti prehľadne podáva aj monografia Krista et al. (1992) a sumarizuje ich Bezák (in Petro, 1998) – 650–700 °C pri hercýnskom vývoji s vysokostupňovými podmienkami (lokálna migmatitizácia) a maximálne 400 °C pri alpínskom procese (tektonizácia, mylonitové zóny). Vznikom magnetitovo-grafitovej mineralizácie pri Kokave nad Rimavicou sa novšie zaoberal Radvanec (2000; 400–600 °C) a diskutoval o ňom Kováčik (2000) a Dyda (2000).

Strednoteplotnú (mezozonálnu) metamorfózu reprezentujú vzorky z lokality Čavoj-Gápeľ (VČS) a Brezno-Kozlovo (BK; tatrikum; obr. 1). Vzorka z Čavoja-Gápeľa bola z vrtn VČS-1 a reprezentuje kataklázovaný svor až pararulu. Vzorka z Brezna-Kozlova bola odobraná z Kozlova 250 m na SV od železničnej trate Rohožná – Bujakovo v kameňolome. Reprezentuje mylonitizovaný kvarcitickej svor kontaktne postihnutý intrúziou biotických granodioritov až granitov a hybridných granitoidov až migmatitov. Skorší výskum izotopického zloženia grafitov (Molák et al., 1989) indikoval ich organický pôvod a to, že horniny neprekročili stredný stupeň metamorfózy (l. c.). Paragenéza metamorfovaných minerálov biotit + plagioklas ± muskovit indikovala pomerne široký teplotný rozsah metamorfného procesu (Klinec et al. in Biely et al., 1997). Na základe zachovania sedimentárnych textúr, nízkej bazicity plagioklasov (oligoklas) a stupňa kryštalinity organického hmoty autori (l. c.) predpokladajú najvyšší stupeň premeny na rozhraní biotitovej zóny fácie zelených bridlíc a spodnej časti amfibolitovej fácie (450–550 °C).

Nízkoteplotnú (epizonálnu) metamorfózu z tatrika zastupujú vzorky odobrané z Malých Karpát – zo štólne Sirková a Trojárová z oblasti Pezinka (C a PVC), ako aj z gemerika z lokality Rudňany-Zlatník (ZL; obr. 1). Vzorky reprezentujú grafitické fylity.

Vzorky z Malých Karpát sú z tzv. produktívnych (mineralizovaných) zón a reprezentujú spodnú časť vulkanicko-sedimentárnej formácie B v rámci perneckej sekvencie (Putiš et al., 2004). Pri skoršom termoanalytickom štúdiu čiernych bridlíc týchto produktívnych zón (Andráš a Horváth, 1985) sa za pomoci DTA zistilo, že je pre ne typický intenzívny exotermický vrchol uhlíkatej hmoty pri teplote 540–560 °C. Geotermometrická analýza fázových vzťahov týchto kryštalických bridlíc viacerých autorov potvrdila teplotný rozsah metamorfných reakcií 350–600 °C (Cambel et al., 1990). Podľa Kleinartovej (1975), ktorá študovala organickú hmotu bridlíc kryštalinika Malých Karpát, išlo o uhoľnú substanciu blízku antracitu (95 %) s prímiesou bitúmenov (4–5 %) a humínov (0–1 %).

Lokalizácia grafitickej bridlice z lokality Rudňany-Zlatník je Jama Zlatník – 10. horizont, smerná chodba, podložie kalcitovej žily. Kalcitová žila sa vyvinula v tektonickom kontakte v nadloží čiernych bridlíc a v podloží rulovo-amfibolitového komplexu. Metamorfoza paleozoických hornín gemerika sa všeobecne považuje za nízku, neprekráčajúcu 400–460 °C (Faryad, 1991). Rulovo-amfibolitový komplex sa intenzívne petrologicky skúmal v posledných dvoch dekádach 20. storočia (Dianiška a Grecula, 1979; Hovorka a Spišiak, 1981; Spišiak a Hovorka, 1985; Faryad, 1986). V poslednom období sa zistilo, že metamorfoza v amfibolitovej fáci v rudnianskom rudnom rájone, v ktorom je aj kalcitová žila, miestami viedla až k lokálnemu taveniu so vznikom biotitového granitu (Radvanec, 1994).

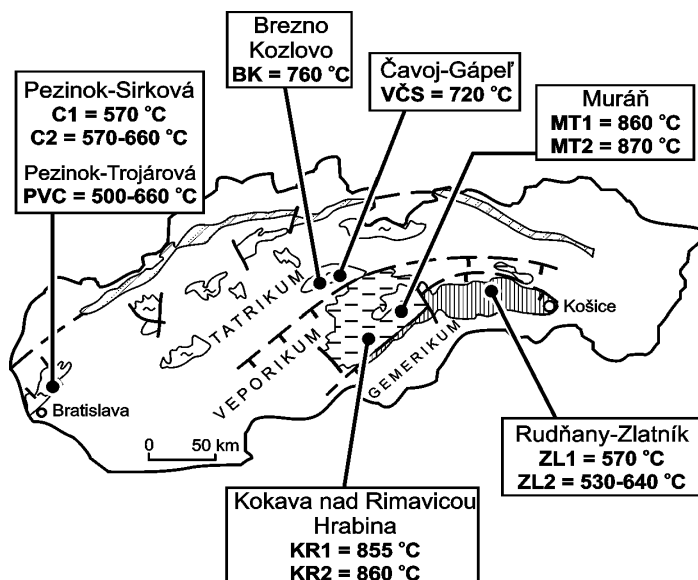
Metodika výskumu

Vzorky boli podrvené v čelustovom drviči a potom pomleté vo valcovom mlyne na frakciu pod 0,020 mm. Grafit sa separoval postupným chemickým rozpúšťaním minerálov horniny. Pre koincidiu reflexu $d = 0,335$ nm grafitu a kremeňa bolo nevyhnutné dokonale odstrániť kremeň ako bežný minerál horniny. Menšie množstvo akcesorických a často zastúpených minerálov pyritu, rutilu, zirkónu, turmalínu a pod. neznižovalo použiteľnosť metodiky.

Chemickú separáciu grafitu tvoria nasledujúce operácie:

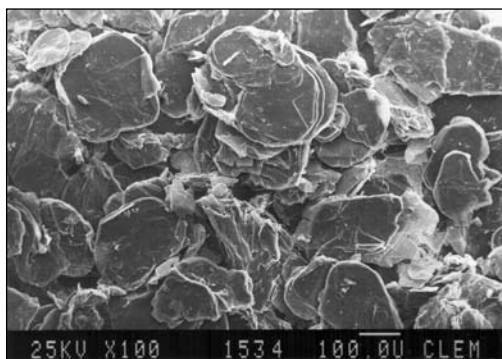
- odstránenie karbonátov v zriedenej HCl (1 : 2) zohriatej na 80 °C počas 60 minút
- odstránenie silikátov a kremeňa v zmesi 6M kyseliny chlorovodíkovej a koncentrovanej kyseliny fluorovodíkovej (1 : 3) pri laboratórnej teplote
- odstránenie sekundárnych fluoridov 6M kyselinou chlorovodíkovou alebo 0,1 M chloridom hliníovým počas šiestich hodín

Medzi jednotlivými postupmi bolo niekoľkonásobné premývanie destilovanou vodou teplou 70 °C. Získaný vysokokvalitný koncentrát grafitu sa skúmal rtg. difrakčnou



Obr. 1. Lokalizácia skúmaných vzoriek s vyjadrením maximálnej zistenej teploty kryštalizácie grafitu.

Fig. 1. Sampling sites with maximum registered temperatures of graphite crystallization.



Obr. 2. Celkový pohľad na monokryštály grafitu. Lokalita Muráň, vzorka MT-1. Transmisný elektrónový mikroskop.

Fig. 2. General view on graphite monocrystals. Locality Muráň, sample MT-1. TEM.

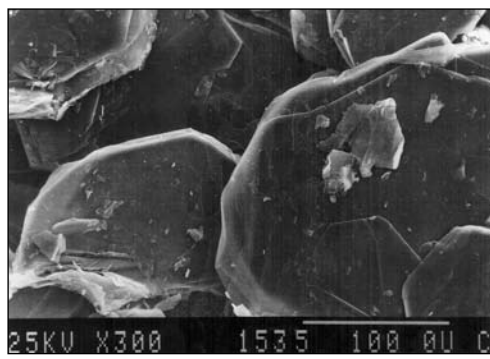
a termickou analýzou (DTA–VTA). Rtg. difrakčná analýza využíva zmenu usporiadania grafitovej štruktúry. Landis (1971), Grew (1974) a Blüman et al. (1974) používali hodnoty medzirovínnej štruktúrnej vzdialenosti $d_{(002)} = 0,335\text{--}0,336$ nm na zistenie teploty rekrystalizácie organickej hmoty a na zaradenie skúmaných hornín do metamorfných facií. Na možnosť využívať hexagonálnu modifikáciu ako termometer upozornil Šengelia et al. (1977), ktorí experimentálne röntgenograficky aj termograficky preštudovali správanie prírodného grafitu z metamorfných hornín v teplotnom intervale $300\text{--}850$ °C a konštatovali, že sa zvyšovaním teploty zákonite znižuje mriežkový parameter „c“ grafitu v rozsahu od $0,6742$ do $0,6684$ nm. Blüman et al. (1974) zistili, že v polymetamorfovaných horninách aj po nasledujúcej retrográdnej metamorfóze zostáva štruktúrny stav grafitu nadobudnutý pri prográdnej metamorfóze. Zásadným bolo zistenie Landisa (1971), že stupeň grafitizácie uhlíkatých látok závisí iba od teploty metamorfózy a že tlak má iba podradnú úlohu. Podobne Blüman et al. (1974) potvrdili, že tlak $200\text{--}600$ MPa nemá vplyv na štruktúrnu zmenu grafitu. Metodiku určovania základných štruktúrnych vlastností grafitu opísala Volkova (1990) a využila nasledujúce parametre: $d_{(002)}$ – medzirovinná štruktúrna vzdialenosť, veľkosť kryštálov v smere osi c (L_c) a osi a (L_a), P – podiel chaoticky orientovaných vrstiev v kryštáloch, M – stredná hodnota grafitu v kryštáloch. Tá istá autorka (l. c.) vyčlenila tri typy uhlíkatej hmoty:

– prvý, s $d_{002} = 0,3354\text{--}0,3376$ nm, P = $0\text{--}0,5$, M ≥ 100 , je grafit

– druhý, s $d_{002} = 0,3376\text{--}0,344$ nm, P = $0,5\text{--}1,0$, M = $15\text{--}30$, je uhlíkatá látka s príznakmi počiatkovej grafitizácie

– tretí, s $d_{002} \geq 0,344$ nm, P = 1, M = $5\text{--}10$, je uhoľná hmota

Výskumom našich vzoriek sme zistili, že stupeň grafitizácie zodpovedá pomeru intenzít uvedených reflexov $d_{112} = 0,1158$ k $d_{110} = 0,1232$ nm. I_{112}/I_{110} reprezentuje stupeň grafitizácie a zároveň pravdepodobne aj teplotný stupeň metamorfózy. Termická analýza (DTA–VTA) dobre dopĺňa výsledky rtg. difrakčných analýz indikáciou stupňa a teploty grafitizácie uhlíkatej hmoty. Táto metóda sa dá dobre použiť pri koexistencii dvoch kryštalických modifikácií prejavujúcich sa bimodalitou kriviek DTA–



Obr. 3. Detail morfológie kryštálu grafitu. Lokalita Muráň, vzorka MT-1. Transmisný elektrónový mikroskop.

Fig. 3. Detail of the graphite crystal morphology. Locality Muráň, sample MT-1. TEM.

VTA. DTA–VTA metóda je výhodná pre faciú albitovo-epidotických amfibolitov, pri ktorej sa indikuje hranica zmeny kryptokryštalického grafitu na kryštalický. Rtg. difrakčnou analýzou sa identifikuje iba vyššia kryštalická forma grafitu, t. j. grafit s vyššou kryštalinitou.

Mineralogická charakteristika vzoriek grafitu

Separáciu sme získali koncentráty grafitu s čistotou $97\text{--}99$ %. Koncentráty sa podrobili rtg. difrakčnej a termickej analýze (DTA–VTA), ako aj pozorovaniu v transmisnom elektrónovom mikroskope. Doplnkovou metódou bolo žihanie grafitu do 500 , $500\text{--}700$ a $700\text{--}1000$ °C v peci.

Grafit vysokoteplotného stupňa metamorfózy (lok. Muráň a Kokava nad Rimavicou-Hrabina) má monokryštalický idiomorfny tvar (obr. 2 a 3). Monokryštály sú veľké $0,02\text{--}0,63$ mm, priemerne $0,09\text{--}0,13$ mm. Rtg. difrakčnou analýzou grafitu sme zistili kryštalovú štruktúru blízku dokonalej teoretickej. Rtg. difraktogramy majú maximálne množstvo jestvujúcich reflexov podľa rtg. štandardu JCPDS`74. Základný reflex $d_{002} = 0,3354$ nm je ostrý a symetrický a intenzita ďalšieho reflexu $d = 0,168$ nm $l = 47$. Veľkosť základných parametrov kryštálov je $L_c = 35,5\text{--}36,0$ nm a $L_a = 12,2\text{--}14,7$ nm (v zmysle Volkovej, 1990). Stupeň trojrozmerného usporiadania zodpovedajúci stupňa grafitizácie je $1,54\text{--}1,66$. Vzorky teda obsahovali vysokokryštalický grafit (tab. 1). Termická analýza grafitu (DTA) sa vyznačovala exotermou s počiatkom pri 615 , vrcholom pri $860\text{--}870$ a ukončením exotermického vrcholu pri 970 °C (tab. 2). Laboratórnym sledovaním klasickej straty žiháním grafitu do 500 °C bola pomerná strata hmotnosti 0 %, pri $500\text{--}700$ °C $33\text{--}41$ % a pri $700\text{--}1000$ °C $59\text{--}67$ % (tab. 3).

Grafit strednoteplotného stupňa metamorfózy (lokalita Čavoj-Gapeľ a Brezno-Kozlovo) má monokryštály hypidiomorfného až xenomorfného tvaru. Monokryštály sú hrubšie, tvoria skôr súbor šupinatých agregátov (obr. 4), veľké $0,009\text{--}0,020$ mm, priemerne okolo $0,01$ mm. Rtg. difrakčnou analýzou sa zistila kryštalová štruktúra grafitu s hlavným reflexom $d_{002} = 0,336$ nm. Intenzita ďalšieho ostrého a symetrického reflexu $d = 0,168$ nm bola $l = 5\text{--}15$, čo indikovalo dobrú kryštalinitu grafitu. Veľkosť základných parametrov kryštálov je $L_c = 34,0\text{--}36,3$ nm, $L_a = 8,5\text{--}11,8$ nm a stupeň trojrozmerného usporiadania približne $1,05$. Vzorka Brezno-Kozlovo (BK)

Tab. 1
 Základné štruktúrne parametre grafitu stanovené rtg. difrakčnou analýzou
 Principal structural parameters of graphite determined by X-ray diffraction analysis

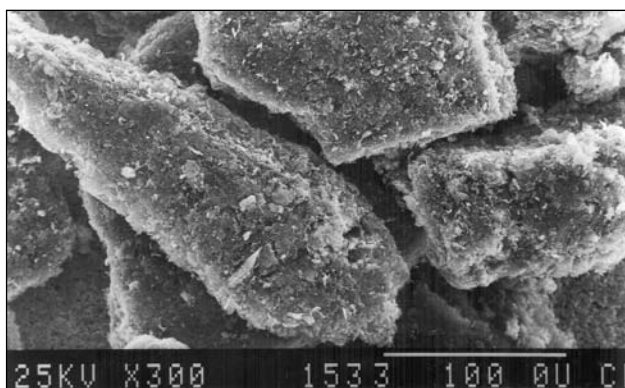
Stupeň metamorfózy Metamorph. grade	Označ. vzorky Sample design.	Základné štruktúrne parametre – Principal structural parameters				
		$d_{(002)}$ (nm)	$I_{(004)}$	L_c (nm)	L_a (nm)	$I_{(112)}/I_{(110)}$
vysokoteplotný high-temperature	MT	0,3354	53	36	12,2	1,66
	KR	0,3354	47	35,5	14,7	1,54
strednoteplotný medium-temperature	BK	0,336	15	36,3	8,5	1,57
	VČS	0,336	10	34	11,8	1,05
nízkoteplotný low-temperature	C	0,34	0	0	0	0
	ZL	0,34	0	0	0	0

Tab. 2
 Termická stabilita grafitu stanovená pomocou DTA–VTA (derivatograf)
 Thermic stability of graphite determined by DTA–TGA (derivatograph)

Stupeň metamor. Metamorph. grade	Označ. vzorky Sample design.	Exothermic. reakcia grafitu – Graphite exothermic react. (°C)				Strata hmot. – Ignition loss (%)
		Začiatok exotermickej reakcie	Maximum1 exotermickej reakcie	Maximum2 exotermickej reakcie	Ukončenie exotermickej reakcie	
vysokoteplotný high-temperature	MT1	615	–	860	970	78
	MT2	625	–	870	970	99
	KR1	615	–	855	970	90
	KR2	620	–	860	970	99
strednoteplotný medium-temper.	BK	570	–	760	970	90
	VČS	510	–	720	860	97
nízkoteplotný low-temperature	C1	430	570	–	610	55
	C2	470	570	660	750	73
	ZL1	430	570	–	680	87
	ZL2	470	530	640	730	87

Tab. 3
 Termická stabilita grafitu stanovená stratou žíhaním grafitu (s výdržou 1 hod.)
 Thermic stability of graphite determined using the loss by ignition (1 hour duration)

Stupeň metamorfózy Metamorphic grade	Označ. vzorky Sample designation	Pomerové vyhorovanie grafitu – Ratio of graphite ignition (v %)		
		<500 °C	500–700 °C	700–1000 °C
vysokoteplotný high-temperature	MT1	–	33	67
	MT2	–	40	60
	KR1	–	37	63
	KR2	–	41	59
strednoteplotný medium-temperature	VČS1	9	86	5
	VČS2	17	83	–
	VČS3	11	84	5
nízkoteplotný low-temperature	C1	30	70	–
	C2	40	60	–
	PVC1	27	73	–
	PVC2	38	62	–
	ZL1	33	67	–
	ZL2	43	57	–



Obr. 4. Detail monokryštálov grafitu. Lokalita Čavoj-Gápeľ, vzorka VČS. Transmisný elektrónový mikroskop.

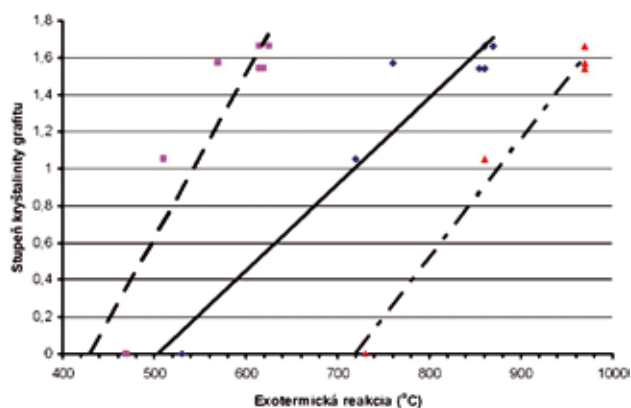
Fig. 4. Detail of graphite monocrystals. Locality Čavoj-Gápeľ, sample VČS. TEM.

má stupeň usporiadania 1,57 (tab. 1). Termická analýza grafitu (DTA–VTA) sa vyznačuje exotermou s počiatkom pri 505–510, vrcholom pri 720 a ukončením exotermickej analýzy pri 860 °C. Vzorka BK má počiatok exotermickej reakcie pri 570, vrchol pri 760 a koniec pri 970 °C. Pri vzorkách BK a VČS (Brezno-Kozlovo a Čavoj-Gápeľ) je počiatok a vrchol exotermickej reakcie veľmi blízky. Značne je posunutý koniec exotermickej reakcie na 970 °C, čo pravdepodobne poukazuje na nasledujúci naložený vysokoteplotný metamorfny proces (tab. 2). Sledovaním klasickej straty žiháním grafitu do 500 °C je pomerová strata hmotnosti 9–17 %, pri 500–700 °C 83–86 % a pri 700–1000 °C 5 % (tab. 3).

Kryštály grafitu nízokoteplotného stupňa metamorfózy (vzorka C1 a C2 z Malých Karpát a ZL1 a ZL2 zo Spišsko-gemerského rudohoria) majú submikroskopické rozmery. Grafit vystupuje prevažne ako agregát mikrokryštálov veľkých pod 0,003 mm. Rtg. difrakčná analýza grafitu: reflex $d_{002} = 0,34$ nm je širší, difúzna a má relatívne nižšiu intenzitu. Ostatné reflexy sa nezaznamenali. Chýba aj reflex d_{110} a d_{112} . Poukazuje to na neusporiadaný charakter grafitu. Stupeň trojrozmerného usporiadania (grafitizácie) je 0 (tab. 1). Termická analýza grafitu sa vyznačuje exotermickou reakciou so začiatkom pri 430–470, vrcholom pri 560–640 a ukončením pri 710–730 °C (tab. 2). Sledovaním klasickej straty žiháním grafitu do 500 °C je pomerová strata žiháním 27–40 %, pri 500–700 60–73 % a pri 700–1000 °C 0 % (tab. 3). V tomto nízokoteplotnom stupni metamorfózy sa bežne vyskytujú dva vrcholy exotermickej reakcie, a to pri 520–570 a 640–680 °C. Bimodalita vrcholov exotermických reakcií poukazuje na teplotný interval, pri ktorom nastáva počiatková premena kryptokryštalického grafitu na nízokryštalický. Strednokryštalický grafit má vrchol exotermie pri 720 a vysokokryštalický pri 860 °C.

Záver

Základnou metódou určovania stupňa kryštalizácie grafitu bola rtg. difrakčná analýza založená na určovaní stupňa trojrozmerného usporiadania štruktúry grafitu, t. j. stupňa kryštalinity. Využívala sa aj schopnosť grafitového termometra meniť mriežkový parameter „c“ v závislosti od dosiahnutej teploty. Ďalšou použitou metódou bola termická



Obr. 5. Vzťah stupňa kryštalinity grafitu a vrcholu exotermickej reakcie (plná čiara). Čiarkovaná čiara indikuje začiatok a bodkočiarkovaná ukončenie exotermickej reakcie.

Fig. 5. Determination of graphite crystallinity and the peak values of exothermic reaction (solid line). Dashed line indicates the beginning and dash-and-dot line the termination of exothermic reaction.

analýza (DTA–VTA) grafitu, ktorá dopĺňala výsledky rtg. difrakčnej analýzy pri koexistencii dvoch kryštalických modifikácií grafitu. Rtg. difrakčná analýza zaznamenáva len vyššiu kryštalickú modifikáciu. Pri určovaní stupňa premeny uhlíkatej hmoty v systéme sediment – anchimetamorfóza – nízokoteplotná metamorfóza je DTA–VTA podstatnou metódou, kde je rtg. difrakčná analýza nepoužiteľná. Preto pri riešení sledovanej problematiky odporúčame používať kombináciu týchto metód.

Na možnosť využívať grafit ako grafitový termometer na základe zmeny mriežkového parametra „c“ v závislosti od teploty vzniku poukázal Šengelia et al. (1977, 1978). Podrobným štúdiom grafitu v rámci úlohy ŠGÚDŠ *Grafity Slovenska* sme zistili aj ďalšie osobitosti v štruktúre grafitu, a to pomerovej intenzity reflexu $d = 0,1232$ nm a $d = 0,1158$ nm a kontrolovali sa aj zmenou termickej stability grafitu a neusporiadanej uhlíkatej hmoty (DTA).

Výhodou metodiky, ktorú sme použili, je, že retrográdny metamorfny proces nasledujúci po prográdnej vetve metamorfnej rekryštalizácie už nemení nadobudnutú kryštalickú formu grafitu z prográdnej vetvy, a preto touto metódou možno zistiť najvyššiu teplotu, ktorú grafit počas metamorfnej dráhy prekonal. Túto konštatáciu potvrdili výsledky rtg. a DTA analýz v prípade všetkých vzoriek, ktoré sme skúmali.

Koreláciou získaných výsledkov so skôr definovanými teplotnými stupňami regionálnej (orogénnej) metamorfózy sme predložili metodiku na určovanie stupňa kryštalinity grafitu stanovenej rtg. difrakčnou a DTA analýzou (obr. 5). Vysokoteplotné metamorfity majú stupeň kryštalinity grafitu od 0,90 do 1,66–1,70 a strednoteplotné 0,0X–0,90. Epizonálne metamorfované horniny už neobsahujú grafit, ale uhlíkatú hmotu maximálne v počiatočnom štádiu rekryštalizácie na grafit.

Výsledky výskumu grafitu použitou metodikou indikujú pri vysokoteplotných metamorfovaných horninách veporika z lokality Muráň (MT1 a MT2; obr. 1) a Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR1 a KR2) počiatok kryštalizácie grafitu pri 615–625 °C s teplotným vrcholom pri 855–

870 °C. Táto metodika indikovala vyššiu vrcholovú teplotu vzniku grafitu, ako bola doteraz známa teplota varisej metamorfózy v kohútskej zóne veporika (650–700 °C).

Pri strednotepelných (mezozonálne) metamorfovaných horninách tatrika z lokality Čavojská (VČS) a Brezno-Kozlovo (BK) je počiatková teplota kryštalizácie grafitu 510–570 °C s teplotným vrcholom 720–760 °C. Takéto teplotné parametre, dokladajúce teplotu metamorfózy vyše 700 °C, sa inými geotermobarometrickými metódami nezistili.

Grafitické bridlice z produktívnej zóny Malých Karpát odobraté zo štólne Sirková pri Pezinku (C1 a C2) potvrdili počiatok prográdneho termického procesu pri 430–470 a dosiahnutie najvyšších hodnôt pri 570–660 °C. Pri ďalších vzorkách zo štólne Pezinok-Trojárová (PVC1 a PVC2) sa pomocou straty žiháním zistila teplota 500–700 °C. Získané údaje čiastočne prekračujú teplotu zistenú pri skoršom termoanalytickom výskume čiernych bridlíc (540–560 °C).

Vzorky zo severogemerickkej zóny (Spišsko-gemerské rudohorie; Rudňany-Zlatník, ZL1 a ZL2) majú počiatkovú teplotu kryštalizácie grafitu 430–470 °C a vrchol premeny pri 530–640 °C. Aj toto zistenie indikuje vyššiu termalitu varisej metamorfózy v gemeriku.

Podakovanie. Za mnohé podnetné návrhy na skvalitnenie rukopisu ďakujeme oponentom prof. RNDr. Mariánovi Putišovi, DrSc., doc. RNDr. Marianovi Dydovi, CSc., a Ing. Marianovi Košuthovi, PhD.

Literatúra

- ANDRÁŠ, P. & HORVÁTH, I., 1985: Thermoanalytical study of the metamorphism grade in Malé Karpaty Mts. region. *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 36, 1, 75–84.
- BIELY, A. (red.), BUJNOVSKÝ, A., VOZÁROVÁ, A., KLINEC, A., MIKO, O., HALOUZKA, R., VOZÁR, J., BEŇUŠKA, P., BEZÁK, V. (red.), HANZEL, V., KUBEŠ, P., LIŠČÁK, P., LUKÁČIK, E., MAGLAY, J., MOLÁK, B., PULEC, M., PUTIŠ, M. & SLAVKAY, M., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Nízkych Tatier 1 : 50 000. *Bratislava, vyd. Dionýza Štúra*, 232.
- BLUMAN, B. A., ĐAKONOV, J. S., KRASAVINA, T. N. & PAVLOV, M. G., 1974: Ispolzovanie termo- i rentgenografických charakteristik grafita dľa opredelenija urovnja i tipa metamorfizma. *Zap. Vsesojuz. mineral. Obšč.*, Ser. 2 (*Leningrad*), 103, 95–103.
- CAMBEL, B., MIKLÓŠ, J., KHUN, M. & VESELSKÝ, J., 1990: Geochemia a petrológia ílovo-kremeňových metamorfítov kryštalínika Malých Karpát. *Geol. Inst., Slov. Acad. Sci.*, 267.
- DIANIŠKA, I. & GRECULA, P., 1979: Amfibolitovo-rolový komplex ako súčasť ofiolitovej suitz rakoveckého príkrovu. *Mineralia Slov.*, 11, 5, 405–425.
- DYDA, M., 2000: Pripomenky k štúdiu M. Radvanca (2000) Metapelit, amfibolová bridlica a vznik magnetitovo-grafitovej mineralizácie vo veporiku pri Kokave nad Rimavicou. *Mineralia Slov.*, 32, 512–513.
- FARYAD, S. W., 1986: Metamorphic evolution of paragneisses from Klátov region (Lower Paleozoic of Gemericum). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 37, 6, 729–746.
- FARYAD, S. W., 1991: Metamorfóza sedimentov staršieho paleozoika gemerika. *Mineralia Slov.*, 23, 315–324.
- GREW, E. S., 1974: Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *J. Geol.*, 82, 50–73.
- HOVORKA, D. & SPIŠIAK, J., 1981: Coexisting garnets and amphiboles of metabasites from Rudňany area (Paleozoic, Spišsko-gemerské rudohorie Mts., Western Carpathians). *Mineralia Slov.*, 13, 6, 509–525.
- KLEINERTOVÁ, V., 1975: Výskum organickej hmoty v horninách na príklade vzoriek bridlic z kryštalínika Malých Karpát. *Mineralia Slov.*, 7, 1–2, 125–128.
- KORIKOVSKIJ, S. P., DUPEJ, J. & BORONIKHIN, V. A., 1989: Vysokoželezité metasedimenty z Kokavy nad Rimavicou (veporikum). *Mineralia Slov.*, 21, 251–258.
- KOVÁČIK, M., 1993: Polymetamorfný vývoj staropaleozoických metamorfítov strednej časti kohútskej zóny. *Mineralia Slov.*, 25, 379–385.
- KOVÁČIK, M., 1996: Kyanite-Mg-chlorite schist and its petrogenetic significance (Sinec massif, Southern Veporic Unit, Central Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 47, 245–255.
- KOVÁČIK, M., 2000: K otázke vysokoželezitých rúl pri Kokave nad Rimavicou. *Diskusia. Mineralia Slov.*, 32, 507–516.
- KRIST, E., KORIKOVSKIJ, S. P., PUTIŠ, M., JANÁK, M. & FARYAD, S. W., 1992: Geology and petrology of metamorphic rocks of the Western Carpathian crystalline complexes. *Comenius Univ. Press, Bratislava*, 324.
- LANDIS, C. A., 1971: Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contr. Mineral. Petrology (Berlin – New York)*, 30, 34–45.
- MÉRES, Š. & HOVORKA, D., 1991: Alpine metamorphic recrystallization of the pre-Carboniferous metapelites of the Kohút crystalline complex (Western Carpathians). *Mineralia Slov.*, 23, 435–442.
- MOLÁK, B., BUCHARD, B., VOZÁROVÁ, A., IVAN, J., UHRÍK, B. & TOMAN, B., 1989: Carbonaceous matter in some metamorphic rocks of the Nízke Tatry Mts. (West Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 39, 201–230.
- PAŇÁK, S. G., 1971: K voprosu vlijanija uglisto-grafitových vydelenij na procesy mineralo-i rudoobrazovanija v metamorfičeskich toliščach. *Geol. I poleznejšie iskopajemyje Urala, Sverdlovsk*, 156–157.
- PETRO, M., 1998: Kokava nad Rimavicou – grafit. *Manuskript – archív Geofond Bratislava*.
- PUTIŠ, M., 2004: Petrografia metamorfovaných hornín. *Bratislava, vyd. PF UK*, 130.
- PUTIŠ, M., et al., 2004: Litológia a granitoidný magmatizmus staršieho paleozoika Malých Karpát. *Mineralia Slov.*, 36, 183–194.
- RADVANEČ, M., 1994: Petrológia rulovo-amfibolitového komplexu na severnom okraji rudnianskeho rudného rajónu. Časť druhá: Postupnosť kryštalizácie minerálov v granite po lokálnom parciálnom tavení metasemipelitu v biotitovej zóne regionálnej metamorfózy (P = 3,5 kbar). *Mineralia Slov.*, 26, 239–249.
- RADVANEČ, M., 2000: Metapelit, amfibolová bridlica a vznik magnetitovo-grafitovej mineralizácie vo veporiku pri Kokave nad Rimavicou. *Mineralia Slov.*, 32, 1–16.
- SPIŠIAK, J. & HOVORKA, D., 1985: Dva typy granatických amfibolitov klátovskej skupiny (staršie paleozoikum gemerika). *Mineralia Slov.*, 17, 2, 167–174.
- ŠENGLIA, D. M., ACHOLEDIANI, R. A. & KEČHOVELI, D. N., 1977: Grafitový termometer. *Dokl. Akd. Nauk SSR, er. Geol.*, 235, 6 Moskva, 1407–1409.
- ŠENGLIA, D. M., MIKO, O. & BEZÁK, V., 1978: Stanovenie stupňa regionálnej metamorfózy hornín hronského komplexu veporidného kryštalínika pomocou grafitového termometra. *Mineralia Slov.*, 10, 4, 321–328.
- VOLKOVA, J. B., 1990: Organičeskaja petrologia. *Leningrad, Izd. NEDRA*, 299.
- VOZÁROVÁ, A., 1990: Development of metamorphism in the Gemeric/Veporic contact zone (Western Carpathians). *Geol. Zbor. Geol. carpath.*, 41, 5, 475–502.
- VRÁNA, S., 1964: Chloritoid and kyanite zone of Alpine metamorphism on the boundary of the Veporides and the Gemerides. *Krystalinikum*, 2, 125–143.
- VRÁNA, S., 1980: Newly-formed Alpine garnets in metagranitoids of the Veporides in relation to the structure of the Central zone of the West Carpathians. *Čas. Mineral. Geol.*, 25, 1, 41–54.

Graphitization of carbon matter during metamorphism of Western Carpathian rocks

The organic substance is a common constituent of sediments. Its sensitivity on temperature changes allows to indicate well the temperature conditions of prograde metamorphism.

The graphite crystallinity was studied on samples of high-, medium- and low-temperature metamorphic rocks, i.e. amphibolite and greenschists facies rocks. The found maximum temperatures of graphite crystallization were compared with published thermometric data from host regions and lithotectonic units.

The high-temperature metamorphism was represented by samples of graphitic quartzites from localities Muráň (MT) and Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR, tectonic unit Veporicum; Fig. 1). The sample from Muráň (MT) was taken 5 km to SW from the village Muráň near the altitude point 978 m. Sample from locality Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR) was taken in the Hrabina area 2.5 km to NW from Kokava nad Rimavicou near the magnesite deposit. Samples come from the contact of Variscan hybridic granitoids and migmatites with Lower Paleozoic biotite-garnet gneisses of Veporicum.

Medium temperature (mesozone) metamorphism was represented by samples from localities Čavoj-Gápeľ (VČS) and Brezno-Kozlovo (BK, Tatricum; Fig. 1). Sample from Čavoj-Gápeľ (VČS) of cataclased micaschist to paragneiss was taken from the drill VČS-1 at Čavoj-Gápeľ. The sample from locality Brezno-Kozlovo was taken from the Kozlovo cadastral part, 250 m to NE from the railway Rohožná-Bujakovo in the quarry. It represents the mylonitized quartzitic micaschist with contact metamorphic overprint by intrusion of biotite granodiorites to granites and hybridic granitoids to migmatites.

Low temperature (epizone) metamorphism in Tatricum is represented by the samples from productive (mineralized) zones of the Malé Karpaty Mts. – adits Sirková and Trojárová in the Pezinok area (C and PVC), as well as Gemericum from the Rudňany-Zlatník area, Zlatník shaft, 10th mining level (Zl; Fig. 1). These low temperature samples are represented by graphitic phyllites.

Methodology

After crushing and milling of samples on fraction beneath 0.020 mm, the graphite was separated by successive chemical dissolution of rock-forming minerals. Because the harmful coincidence of the reflex $d = 0.335$ nm of both – graphite and quartz, the total quartz removal was inevitable. The small amount of accessory pyrite, rutile, zircon, tourmaline, etc., does not lower the applicability of used methodology. Chemical separation of graphite was done by following technique:

- removal of carbonates in diluted HCl (1 : 2) heated on 80 °C during 60 minutes,
- removal of silicates and quartz in mixture of 6M HCl and concentrated HF (1 : 3) at laboratory temperature,

- removal of secondary fluorides by 6M HCl or 0.1 M aluminium chloride during 6 hours.

Particular steps of removal were separated by multiple rinsing by distilled water at 70 °C. Obtained high-quality graphite concentrate was investigated by X-ray diffraction and thermic analyses (DTA-TGA). X-ray analysis used the change of graphite structure arrangement. Landis (1971), Grew (1974) and Bluman et al. (1974) used the values of intercrystalline distance $d_{(002)} = 0.335\text{--}0.336$ nm for revealing of organic matter crystallization temperature and classification of investigated rocks into metamorphic facies. The possibility to use hexagonal modification as thermometer was suggested by Šengelia et al. (1977), based on their experiments at temperature range 300–850 °C. They observed the lowering of the graphite lattice parameter “c” from 0.6742 to 0.6684 nm by the increase of temperature. Bluman et al. (1974) found that in polymetamorphic processes the retrograde metamorphism does not change the structural state of graphite obtained during prograde path. Landis (1971) confirmed that the degree of graphitization of carbon matter relates on metamorphic temperature, but pressure has only minor role. Bluman et al. (1974) proved that pressure in the range 200–600 MPa has no influence on structural change of graphite. The methodology for determining of principal structural parameters of graphite was described by Volkova (1990).

Our research showed that the degree of graphitization corresponds to ratio of reflex intensities $d_{112} = 0.158$ to $d_{110} = 0.1232$ nm. I_{112}/I_{110} represents the degree of graphitization and simultaneously the temperature level of metamorphic recrystallization. The thermic analysis (DTA-TGA) supplements well the results of X-ray diffraction analyses by indication of the degree and temperature of graphitization of the carbon matter. This method can be used in the case of coexistence of two crystalline modifications manifested by the bimodality of DTA-TGA curves. The DTA-TGA method is appropriate for rocks of albite-epidote amphibolite metamorphic facies, indicating the boundary of the change from cryptocrystalline graphite to crystalline one.

Mineralogical characterization of graphite samples

Studied graphite concentrates of purity 97-99 % were studied by X-ray and thermic analyses (DTA-TGA), as well as by microprobe. The graphite ignition at 500, 500–700 and 700–1000 °C represented a complementary method.

The high-grade metamorphic graphite (localities Muráň and Kokava nad Rimavicou-Hrabina) has monocrystalline idiomorphic shape (Figs. 2 and 3). The monocrystals dimensions are 0.02-0.03 mm, in average 0.09–0.13 nm. X-ray diffraction analysis revealed crystal structure close to theoretical one. X-ray diffraction records have numerous reflexes in accordance with the standard JCPDS 74. The basic reflex $d_{002} = 0.3354$ nm is sharp and symmetric.

Intensity of further reflex $d = 0.168$ nm is $I = 47$. The parameters of crystallites are $L_c = 35.5\text{--}36.0$ nm and $L_a = 12.2\text{--}14.7$ nm (sensu Volkova, 1990). The degree of three-dimensional arrangement, corresponding to degree of graphitization is 1.54–1.66. Samples contained graphite with high crystallinity. Thermic analysis of graphite (DTA) manifested exotherm with the beginning at 615 °C, peak at 860–870 °C and termination of exothermic peak at 970 °C (Tab. 2). The laboratory testing of loss by ignition of graphite to 500 °C has demonstrated the weight loss 0 %, at 500–700 °C 33–41 % and at 700–1000 °C 59–67 % (Tab. 3).

The graphite of the medium metamorphic grade (localities Čavoj-Gápel and Brezno-Kozlovo) has monocrystals of hypidiomorphic to xenomorphic shape. Monocrystals are coarser and form the scale-like aggregates (Fig. 4). They are large 0.009–0.020 mm, in average 0.01 mm. The X-ray diffraction analysis found crystal structure of graphite with the main reflex $d_{002} = 0.336$ nm. Intensity of next sharp and symmetric reflex $d = 0.168$ nm was $I = 5\text{--}15$, indicating good graphite crystallinity. Dimensions of basic parameters of crystallites are $L_c = 34.0\text{--}36.3$ nm, $L_a = 8.5\text{--}11.8$ nm and degree of three-dimensional arrangement is approximately 1.05. The sample Brezno-Kozlovo (BK) has the degree of order 1.57 (Tab. 1). Thermic analysis of graphite (DTA-TGA) demonstrates exotherm with beginning at 505–510 °C, peak at 720 °C and termination of exothermic analysis at 860 °C. Sample BK has the beginning of the exothermic reaction at 570 °C, peak at 760 °C and termination at 970 °C. In the case of samples BK and VČS (Brezno-Kozlovo and Čavoj-Gápel) the beginning and peak of exothermic reaction are very close. The end of exothermic reaction at 970 °C is markedly offset, probable indicating subsequent high-temperature metamorphic process (Tab. 2). The loss by ignition of graphite to 500 °C is related to weight loss 9–17 %, at 500–700 °C 83–86 % and at 700–100 °C 5 % (Tab. 3).

Graphite crystals of low-temperature metamorphism (samples C1 and C2 from the Malé Karpaty Mts. as well as ZL1 and ZL2 from the Spiš-Gemer Ore Mts.) have submicroscopic dimensions. Graphite occurs prevalingly in the form of aggregate of microcrystallites with dimensions beneath 0.003 mm. X-ray diffraction analysis of graphite: reflex $d_{002} = 0.34$ nm is wider, with diffusion and has relatively lower intensity. Further reflexes were not registered. The reflexes d_{110} and d_{112} are missing. It demonstrates the disordered character of graphite. The degree of three-dimensional arrangement (graphitization) is 0 (Tab. 1). Thermic analysis of graphite manifests exothermic reaction with the beginning at 430–470 °C, peak at 560–640 °C and termination at 710–730 °C (Tab. 2). The loss by ignition to 500 °C caused the ratio loss 27–40 %, at 500–700 °C 60–73 % and at 700–1000 °C 0 % (Tab. 3). Two peaks of exothermic reaction usually occur at this low-temperature metamorphic grade – at 520–570 °C and 640–680 °C. The bimodality of peaks of exothermic reactions shows the temperature interval with starting replacement of cryptocrystalline graphite to low-crystalline one. The medium-crystalline graphite has the exothermic peak at 720 °C and the high-crystalline at 860 °C.

Conclusion

The crystallinity of graphite was studied by X-ray diffraction analysis. The determination of three-dimensional arrangement of graphite structure used the ability of graphite thermometer to change the lattice parameter “c” in relation to reached temperature. Further used method was the DTA-TGA analysis of graphite complementing the results of X-ray diffraction analysis in the case of existence of two crystalline modifications of graphite. The X-ray diffraction analysis recorded only higher crystalline modification of graphite.

The detail study of graphite in the frame of project *Graphites in Slovakia* has used the peculiarities of graphite structure, namely the ratio intensity of reflex $d = 0.1232$ nm and $d = 0.1158$ nm, which was checked also by the change of thermic stability of graphite and disordered carbon matter (DTA).

The advantage of methodology is based on elimination of the influence of retrograde metamorphic process and the change of the crystalline form of graphite from prograde metamorphic path. So the highest temperature of graphite crystallization can be determined. This fact was confirmed by the results of X-ray and DTA analyses in the case of all investigated samples. The high-temperature metamorphites reach the degree of graphite crystallinity from 0.90 up to 1.66–1.70 and medium-temperature ones the degree 0.0X–0.90. Epizonal metamorphites do not contain graphite, only carbon matter in the beginning phase of crystallization to graphite.

The results of graphite crystallinity studies by described methodology indicate the beginning of graphite crystallization at 615–625 °C with temperature peak 855–870 °C in the case of high-temperature Veporic metamorphites from localities Muráň (MT1 and MT2) and Kokava nad Rimavicou-Hrabina (KR1 and KR2). Used methodology indicated higher temperature of graphite origin, than known earlier about the peak of Hercynian metamorphism in the Kohút zone of Veporicum (650–700 °C).

In the case of medium-temperature (mesozonal) metamorphites from Tatricum in localities Čavoj-Gápel and Brezno-Kozlovo (BK) the beginning temperature of graphite crystallization is 510–570 °C with the temperature peak 720–760 °C. These temperature were not found previously.

Graphitic schists from the productive zone of the Malé Karpaty Mts., taken from adit Sirková at town Pezinok (C1 and C2) confirmed the beginning of prograde thermic process at 430–470 °C and reaching of highest temperatures at 570–660 °C. In the case of further samples from the adit Pezinok-Trojárová (PVC1 and PVC2), the temperatures 500–700 °C were revealed by the loss by ignition. Our results partially overreach temperatures found during the earlier thermoanalytical investigation of black schists (540–560 °C).

Samples from North-Gemic zone (the Spiš-Gemer Ore Mts.; Rudňany-Zlatník, ZL1 and ZL2; Fig. 1) have manifested the beginning of graphite crystallization at 430–470 °C and its peak at 530–640 °C. These results indicate the higher thermality of Variscan metamorphism in Gemicum.