

Závislosť technologických vlastností grafitonosných hornín od stupňa ich metamorfózy

JÁN DERCO¹, LUBOMÍR TUČEK¹, KATARÍNA ČECHOVSKÁ¹, ZOLTÁN NÉMETH¹
a JÁN DERCO ml.²

¹Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, odd. Aplikovanej technológie nerastných surovín, Jesenského 8, 040 01 Košice

²Fakulta baníctva, ekológie, riadenia a geotechnológií Technickej univerzity Košice, Boženy Němcovej 32, 040 01 Košice

Dependance of technological parameters of graphite-bearing rocks on their metamorphic grade

Regional metamorphism predetermines the quality of graphite, and related technological parameters of graphite-bearing metamorphic rocks. The principal factor is the metamorphic grade, being dependent on metamorphic temperature. Increased metamorphic temperature caused higher crystallinity of carbon matter – the graphite, strongly improving the technological parameters and modifiability of graphite-bearing rocks.

The best technological parameters were found in the case of graphite-bearing katazonal metamorphic rocks. The graphite contents in flotation concentrates are 67 – 77 % at 19 – 24-multiple enrichment.

The epizonal graphite-bearing rocks were problematic and non-perspective. Obtained “graphite” contents in flotation concentrates were 20.1 – 27.9 % at 4.8 – 6.5-multiple enrichment, and “graphite” with its composition represented the coal substance.

Key words: graphite, graphite-bearing rocks, antracite, metamorphic grade, technological parameters, dressing-possibilities, flotation, concentrate, waste

Úvod

Procesy regionálnej metamorfózy určujú kvalitu grafitu a predurčujú technologické vlastnosti grafitonosných metamorfovaných hornín. Prírodný grafit je produkt geologických procesov v rôznych etapách geologického vývoja územia. Z ložísk grafitu sú najrozšírenejšie ložiská metamorfogénneho pôvodu a patria k nim aj výskyt grafitu na Slovensku. Rozhodujúcim faktorom vzniku grafitu je teplota metamorfného procesu. Čím vyššia je teplota metamorfózy, tým vyšší je stupeň kryštalinity grafitu a vyššia je aj jeho kvalita.

Výskytom a formám uhlíka v rôznych typoch metamorfovaných hornín nachádzajúcich sa v útvaroch Slovenska sa venovali Šengelia et al. (1978) a Pulec (1989). Ich práce boli zamerané predovšetkým na určovanie teplotných podmienok metamorfózy pomocou grafitového geotermometra. Pulec (1989) naznačuje určité možnosti výskytov perspektívnych akumulácií kryštalického grafitu. Podrobne bol spracovaný vzťah medzi stupňom kryštalinity grafitu, jeho termickou stabilitou a mineralogickou charakteristikou v závislosti od stupňa metamorfózy (Derco et al., 2008).

Poznanie vzťahu medzi regionálnou metamorfózou a stupňom kryštalinity grafitu je dôležité aj pre posúdenie jeho úpravy a využitia. Prvým krokom pri riešení danej

problematiky na Slovensku by mali byť výsledky tejto práce.

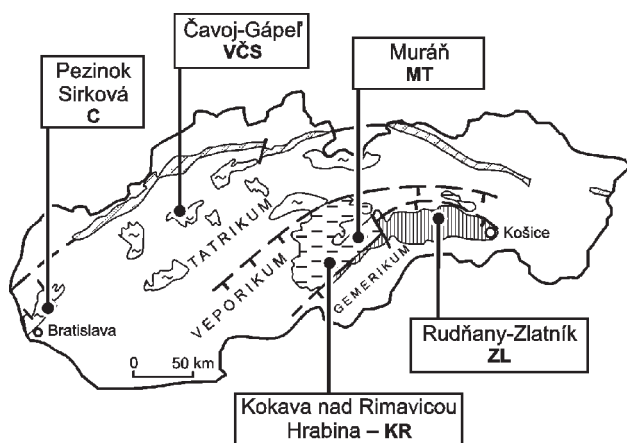
Odber a lokalizácia vzoriek

Skúmanie vzťahu regionálnej metamorfózy a technologických vlastností grafitu sa realizovalo na vzorkách vysokoteplotne, strednoteplotne a nízokoteplotne metamorfovaných hornín.

Vysokoteplotnú (katazonálnu) metamorfózu reprezentovali vzorky grafitických kvarcítov na kontakte s variskými granitoidmi, odobrané z lokality Muráň (MT) a Kokava nad Rimavicou (KR). Vzorka z katastrálneho územia Muráň sa odobrala 5 km na JZ od obce v okolí kóty 978 m. Vzorka z lokality Kokava nad Rimavicou sa odobrala v priestore Hrabiny 2,5 km na SZ od Kokavy nad Rimavicou (obr. 1). Obe vzorky reprezentujú horninový materiál z veporika.

Strednoteplotnú (mezozonálnu) metamorfózu reprezentovala vzorka z lokality Čavoj-Gápeľ (VČS) v tatriku. Bola odobraná z vrtu VČS-1 a patrí ku kataklázovanému svoru.

Nízokoteplotnú (epizonálnu) metamorfózu zastupovali vzorky odobrané z tatrika Malých Karpát zo štôlne Sirková (C) a tiež z gemerika z lokality Rudňany-Zlatník (ZL), jama Zlatník, 10. horizont, smerná chodba. Vzorky reprezentovali grafitické fylity.



Obr. 1. Lokalizácia odberu skúmaných grafitonosných vzoriek.

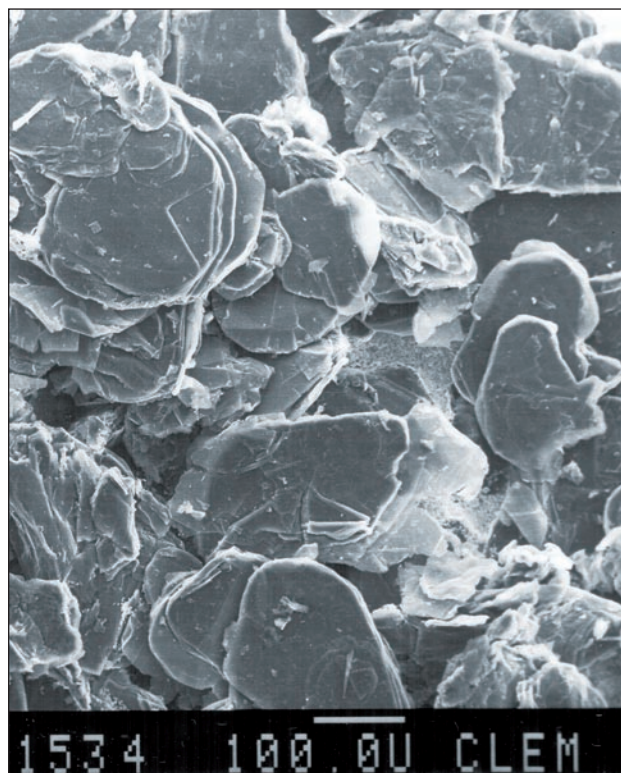
Fig. 1. Location of investigated graphite-bearing rocks.

Mineralogická charakteristika grafitu

Zo vstupných vzoriek sa separačnými metódami získali koncentráty grafitu, ktoré sa podrobili mineralogickému výskumu rtg. difrakčnou analýzou, termickou analýzou, rozborom výbrusov v polarizačnom mikroskope a pozorovaním v transmisnom elektrónovom mikroskope (Derco et al., 2008).

Grafit vysokoteplotnej metamorfózy (Muráň a Kokava nad Rimavicou) má monokryštalický, idiomorfny a pseudo-hexagonálny tvar (obr. 2). Veľkosť monokryštálov je 0,02 až 0,63 mm. Podrobná zrnitostná skladba niektorých grafitových koncentrátov po flotačnej a následnej chemickej úprave sa stanovila sitovou analýzou (tab. 1). Kryštalová štruktúra grafitu sa blíži k dokonalej teoretickej štruktúre. Stupeň kryštalinity podľa Taylora (1965), určený pomerom intenzity reflexov (I_{112}/I_{110}) z rtg. difrakčného záznamu monokryštalického grafitu, je 1,54 – 1,66 (obr. 3).

Termická stabilita grafitu podľa DTA-TG sa vyznačuje exotermou s počiatkom pri 615 °C, vrcholom pri 860 až 870 °C a skončením pri 970 °C (obr. 4 a 5). Grafit sa viaže prevažne na kremeň. Obsah grafitu vo vstupoch je 2,75 a 3,94 % a obsah grafitu v koncentrátoch po flotačnej a chemickej úprave je vyšší ako 97 % (tab. 2 a 3).



Obr. 2. Monokryštály grafitu. Lokalita Muráň, vz. MT, transmisný elektrónový mikroskop.

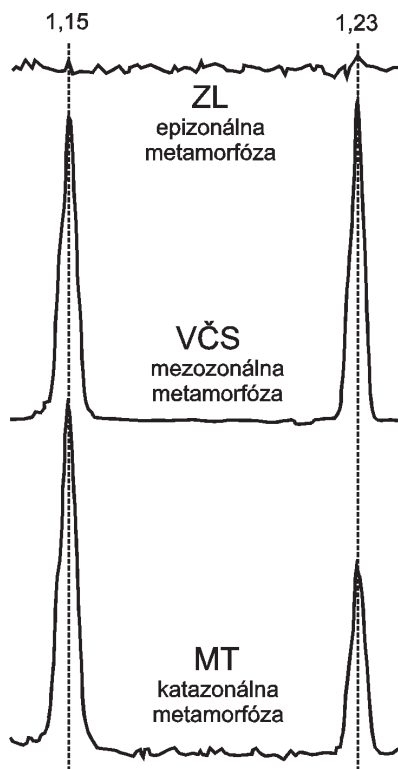
Fig. 2. Graphite monocrystals. Locality Muráň, sample MT, TEM.

Grafit strednoteplotného stupňa metamorfózy (Čavoj-Gápeľ) má hypidiomorfny až xenomorfny tvar (obr. 6). Monokryštály sú hrubšie a tvoria skôr súbor tenkých šupinatých agregátov s veľkosťou 0,009 – 0,020 mm, priemerne okolo 0,01 mm. Kryštalová štruktúra grafitu má podľa Taylora (1965) stredný stupeň kryštalinity 1,05 (obr. 3). Termická stabilita grafitu podľa DTA-TG sa vyznačuje exotermou s počiatkom pri 505 – 510 °C, vrcholom pri 720 °C a skončením exotermickej reakcie pri 860 °C (obr. 4 a 5). Grafit sa viaže na všetky minerály horniny. Obsah grafitu vo vstupe je 4,86 %.

Tab. 1

Zrnitostné zloženie grafitu vysokoteplotnej (kazonálnej) metamorfózy (lokality Muráň a Kokava nad Rimavicou)
Grain-size of graphite of high-temperature (kazonal) metamorphism (localities Muráň and Kokava nad Rimavicou)

Zrnitostná trieda (mm)	Zrnitostné zloženie grafitových koncentrátov (hm. %)			
	MT – Muráň – Tisovec		KR – Kokava nad Rimavicou	
	1	2	1	2
C org.	96,51	96,02	96,65	97,5
viac ako 0,125	18,12	26,87	5,65	11,81
0,071 – 0,125	29,17	26,74	34,3	41,16
0,045 – 0,071	25,93	18,86	21,99	18,22
menej ako 0,045	26,78	27,53	38,06	28,81
Spolu	100	100	100	100



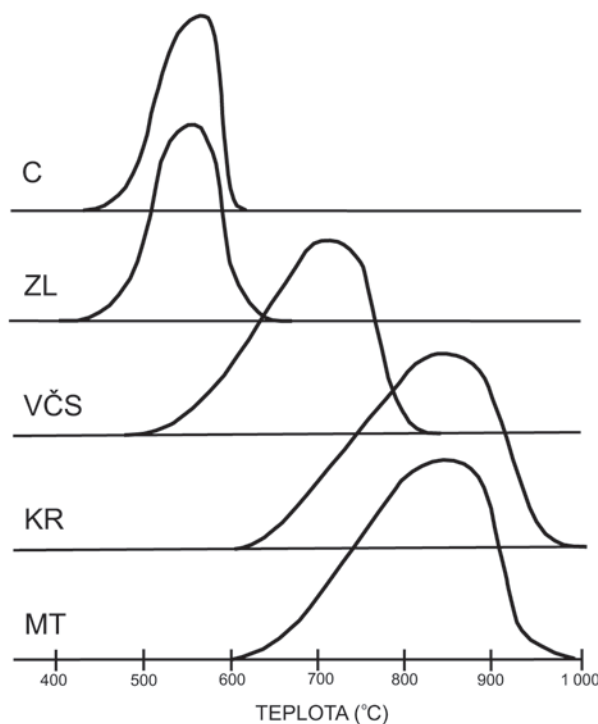
Obr. 3. Rtg. difrakčná analýza grafitu vizualizujúca rozdielny charakter reflexov 1,15 a 1,23 nm (I_{112}/I_{110}) pre nízko- (epizonálnu), strednotepelnú (mezozonálnu) a vysokoteplotnú (katazonálnu) metamorfózu na lokalitách Zlatník (Z), Čavoj-Gápeľ (VČS) a Muráň (MT).

Fig. 3. X-ray diffraction analysis of graphite visualizing different character of reflexes 1.15 and 1.23 nm (I_{112}/I_{110}) for low-temperature (epizonal), medium-temperature (mesozonal) and high-temperature (katazonal) metamorphism in localities Zlatník (Z), Čavoj-Gápeľ (VČS) and Muráň (MT).

Kryštály kryptokryštalického (amorfného) grafitu (Baláž a Kúšik, 2008) nízko- (epizonálneho) – strednotepelného (mezozonálneho) metamorfózy (Malé Karpaty, Spišsko-gemerské rudohorie) majú submikroskopické rozmery s veľkosťou menej ako 0,003 mm. Stupeň kryštalinity grafitu podľa Taylora (1965) je 0. Termická stabilita podľa DTA-TG sa vyznačuje exotermickou krivkou s počiatkom pri 430 až 470 °C, vrcholom pri 560 – 640 °C a skončením pri 710 až 730 °C (obr. 4 a 5). Podobné termické vlastnosti zistili už Andráš a Horváth (1985). Doložili intenzívny exotermický vrchol uhlíkatej hmoty pri teplote 540 – 560 °C. Podľa Kleinertovej (1975), ktorá analyzovala organickú hmotu fylitov Malých Karpát, ide o substanciu blízku antracitu (95 %) s prímiesou bitúmenov (4 – 5 %) a humínov (0 – 1 %). Podľa uvedených výsledkov tu ide už o uhoľnú substanciu, a nie grafit. Podľa Suka (1979) uhlíkatá substanciu podľa DTA-TG s vrcholom exotermickej reakcie okolo 550 °C sa považuje za metaantracit až málo usporiadaný grafit.

Technologické vlastnosti grafitonosných hornín

Grafitonosná hornina v ťaženom stave často nespĺňa kvalitatívne požiadavky na priemyselné využitie, a preto



Obr. 4. Porovnanie DTA kriviek skúmaných vzoriek indikujúcich termickú stabilitu grafitov a narastajúci stupeň kryštalinity s narastajúcim stupňom termickej metamorfózy.

Fig. 4. Comparison of DTA records of investigated samples indicating thermic stability of graphite and increasing crystallinity with increasing thermic metamorphism.

sa grafitový produkt požadovanej kvality získava jej úpravou. Základná úpravnická metóda kryštalického grafitu je flotácia produktu, ktorý sa získal zo vstupnej suroviny v procese zdobňovania, triedenia a mletia (obr. 7). Na dočisťovanie grafitového koncentrátu sa používa chemická úprava, prípadne elektromagnetická separácia. Gravitačné spôsoby úpravy (napr. protiprúdové triedenie, koncentračný splav) nepriniesli očakávané výsledky z hľadiska kvality grafitových koncentrátov.

Séria flotačných skúšok bola zameraná na prípravu grafitových koncentrátov so sledovaním vplyvu technologických parametrov flotácie (zahusenie flotačného rmutu, pH flotačného prostredia, typ a spotreba reagentov, počet prečisťovacích flotácií a ich trvanie). Po zhodnotení výsledkov skúšok sme dospeli k laboratórnej schéme úpravy pozostávajúcej zo základnej flotácie a troch prečisťovacích flotácií (obr. 7).

Najlepšie výsledky optimálnych flotačných schém preukázali, že z grafitonosnej horniny lokality Muráň je možné pri obsahu grafitu vo vstupnej vzorke 2,75 % pripraviť koncentrát s obsahom grafitu 66,7 %. To prakticky znamená 24,3-násobné obohatenie (tab. 2). Z lokality Kokava nad Rimavicou pri podaní 3,94 % grafitu sa pripravil

Tab. 2
 Výsledky flotácie grafitonosných, katazonálne až epizonálne metamorfovaných hornín
 Results of flotation of graphite-bearing katazonal to epizonal metamorphic rocks

Lokalita	Druh produktu úpravy	Hmotnostný výnos produktu (%)	C org. (%)	Výťažnosť C org. (%)
MT – Muráň – Tisovec (kazonálna metamorfóza)	podanie	100,00	2,75	100,00
	koncentrát	2,93	66,70	71,07
	medziprodukt	5,13	9,70	18,10
	odpad	91,94	0,324	10,83
KR – Kokava nad Rimavicou (kazonálna metamorfóza)	podanie	100,00	3,94	100,00
	koncentrát	3,25	76,79	63,34
	medziprodukt	6,68	18,52	31,40
	odpad	90,07	0,23	5,26
VČS – Čavoj-Gápeľ (mezozonálna metamorfóza)	podanie	100,00	4,86	100,00
	koncentrát	3,75	64,45	49,73
	medziprodukt	17,13	8,63	30,41
	odpad	79,12	1,22	19,86
C – Pezinok-Sirková (epizonálna metamorfóza)	podanie	100,00	4,19	100,00
	koncentrát	4,17	20,16	20,06
	medziprodukt	21,52	1,62	8,32
	odpad	74,31	4,038	71,62
ZL – Rudňany – Zlatník (epizonálna metamorfóza)	podanie	100,00	4,27	100,00
	koncentrát	2,82	27,95	18,46
	medziprodukt	14,44	1,86	6,29
	odpad	82,74	3,883	75,25

Tab. 3
 Chemické zloženie vstupných vzoriek, grafitových koncentrátov a odpadu
 Chemical composition of lodgements, graphite concentrates and tailings

Chemická zložka	Chemické zloženie produktov úpravy (hm. %)					
	MT – Muráň – Tisovec			KR – Kokava nad Rimavicou		
	Vstup. vz.	Koncentrát*	Odpad	Vstup. vz.	Koncentrát*	Odpad
SiO ₂	89,25	0,47	90,75	82,46	0,95	84,99
TiO ₂	0,13	0,05	0,14	0,26	0,11	0,26
Al ₂ O ₃	3,20	0,18	2,67	5,92	0,33	5,76
Fe ₂ O ₃	3,10	0,08	3,09	2,73	0,33	3,04
CaO	0,14	0,05	0,16	0,27	0,13	0,05
MgO	0,25	0,02	0,21	0,34	0,05	0,31
Na ₂ O	–	0,01	0,04	0,11	0,01	0,16
K ₂ O	–	0,01	0,83	1,63	0,01	1,71
str. žih.	3,38	99,32	3,02	5,52	97,65	3,57
S (celk.)	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
C org.	2,75	99,08	0,324	3,94	96,97	0,23
N	–	0,05	–	–	0,05	–
H	–	0,05	–	–	0,05	–

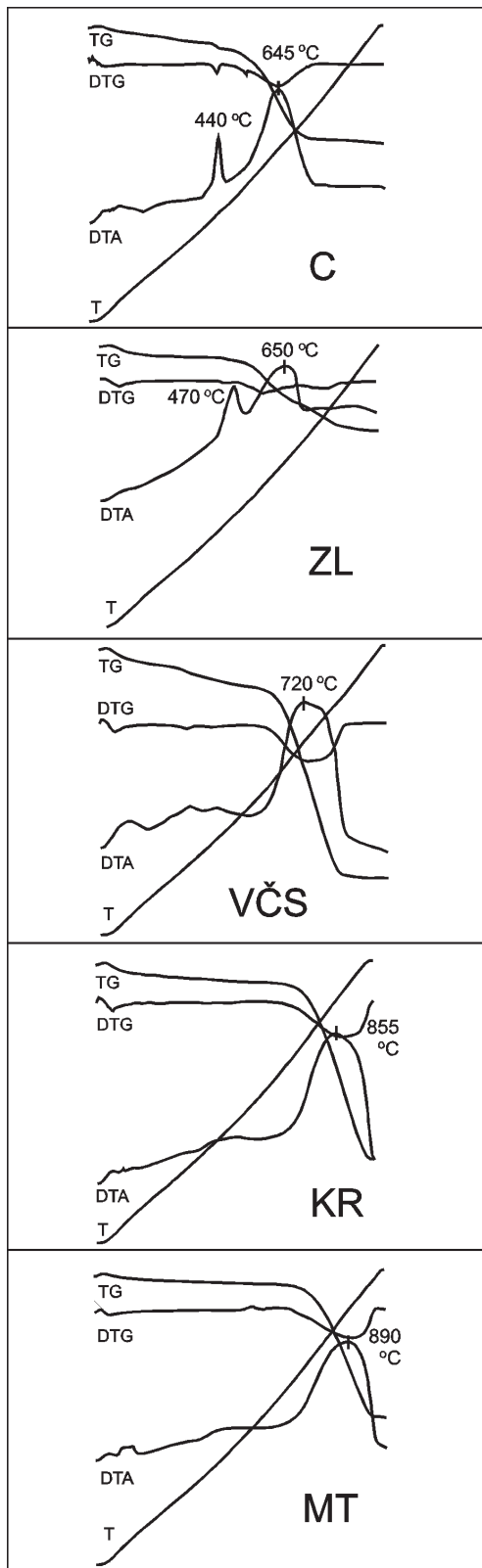
* Koncentráty po chemickej kyslej úprave/Concentrates after chemical acid beneficiation

koncentrát s obsahom grafitu 76,79 %. Obohatenie bolo 19,5-násobné. Pri hodnotení výťažnosti treba poznamenať, že išlo o flotáciu v otvorenom cykle. Pre výťažnosť je rozhodujúci obsah grafitu v odpade po základnej a kontrolnej flotácii, keď obsah grafitu v odpade bol zhruba nižší ako 0,3 % pri výťažnosti 5,26, resp. 10,83 %. Výsledky chemického zloženia podania kyslou cestou do upravených koncentrátov a flotačného odpadu sú uvedené v tab. 3.

Z grafitonosnej horniny lokality Čavoj-Gápeľ pri obsahu grafitu vo vstupnej vzorke 4,86 % je možné pripraviť koncentrát s obsahom grafitu 64,45 %, čo znamená 13,3-násobné obohatenie. Odpad obsahuje 1,22 % grafitu pri výťažnosti 19,86 % (tab. 2).

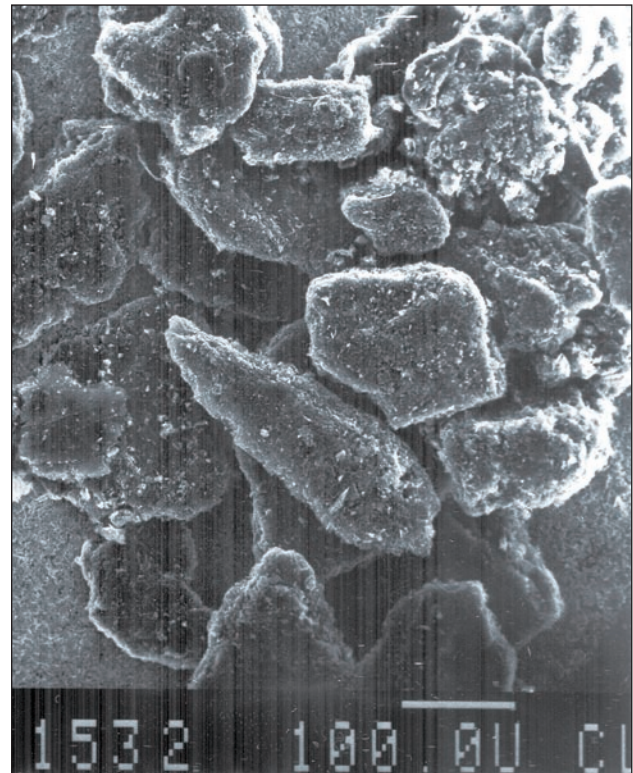
Kvôli praktickému potvrdeniu záverov o skúmanom vzťahu sa flotačnej úprave podrobili aj vzorky z epizonálne metamorfovaných hornín Malých Karpát a Spišsko-gemerského rudohoria. Dosiahnuté výsledky poukazujú na veľmi slabé flotačné vlastnosti kryptokryštalického grafitu (tab. 2). Získané koncentráty mali obsah „grafitu“ 20,16 %, resp. 27,95 % pri 4,8-násobnom, resp. 6,5-násobnom obohatení. Efektivita flotácie z pohľadu výťažnosti grafitu do koncentrátov, resp. z hľadiska obsahu grafitu a hodnôt výťažnosti z odpadu je nízka, pretože v nich ostáva 71 – 75 % úžitkovej zložky.

Dosiahnuté výsledky poukazujúce na vzťah stupňa metamorfózy a technologických vlastností grafitonosných hornín sú znázornené na obr. 8.



Obr. 5. DTA-DTG-TG analýzy skúmaných vzoriek grafitických hornín.

Fig. 5. DTA-DTG-TG analyses of investigated samples of graphite-bearing rocks.



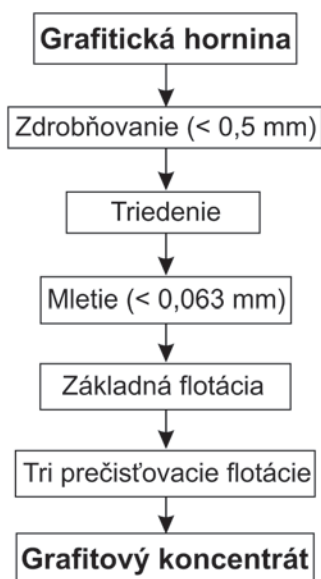
Obr. 6. Monokryštály grafitu. Lokalita Čavojský Gápel, vz. VČS, transmisný elektrónový mikroskop.

Fig. 6. Graphite monocystals. Locality Čavojský Gápel, sample VČS, TEM.

Na základe prezentovaných výsledkov a mineralogickej charakteristiky grafitu možno skúmané grafitonosné horniny rozdeliť na dve skupiny.

Do prvej skupiny patria vzorky katazonálne a mezozonálne metamorfovaných hornín. Z technologického hľadiska najperspektívnejšie sú vysoko kryštalinické grafity s vhodnou zrnitosťou a vysokou čistotou, viazané na katazonálne metamorfované horniny. Zaujímavé sú aj grafitonosné mezozonálne metamorfované horniny. Z hľadiska upraviteľnosti flotáciou je tento typ zložitejší, a to z dôvodu charakteru grafitu (kryštalinita), veľkosti monokryštálov a minerálneho zloženia horniny.

Do druhej skupiny patria grafitonosné epizonálne metamorfované horniny. Prítomný grafit je kryptokryštalický a má koloidný charakter častíc. Veľkosť častíc je menšia ako 0,003 mm. Kryptokryštalický grafit má podľa Taylora (1965) stupeň kryštalinity 0. V tomto prípade ide o uhoľnú substanciu typu antracitu (95 %) (Kleinertová, 1975), resp. metaantracitu až málo usporiadaného grafitu (Suk, 1979). Ide o ťažko upraviteľnú „grafitonosnú“ horninu. Vzhľadom na spomínané vlastnosti ide o neperspektívnu a z hľadiska využitia „grafitu“ problematickú horninu.



Obr. 7. Schéma technológie úpravy grafitonosných hornín.

Fig. 7. Scheme of dressing technology of graphite-bearing rocks.

Záver

Grafit sa zaraduje medzi významné technické nerasty. Za grafitovú surovinu sa považujú všetky horniny s podstatným obsahom grafitu, ktorý je spravidla možné aplikovať po jeho úprave.

Vlastnosti, použitie a využívanie prírodného grafitu závisia najmä od stupňa kryštalinity grafitu a veľkosti a tvaru monokryštálov. Rozhodujúcim faktorom vplyvujúcim na tieto vlastnosti je teplota metamorfného procesu – stupeň metamorfózy.

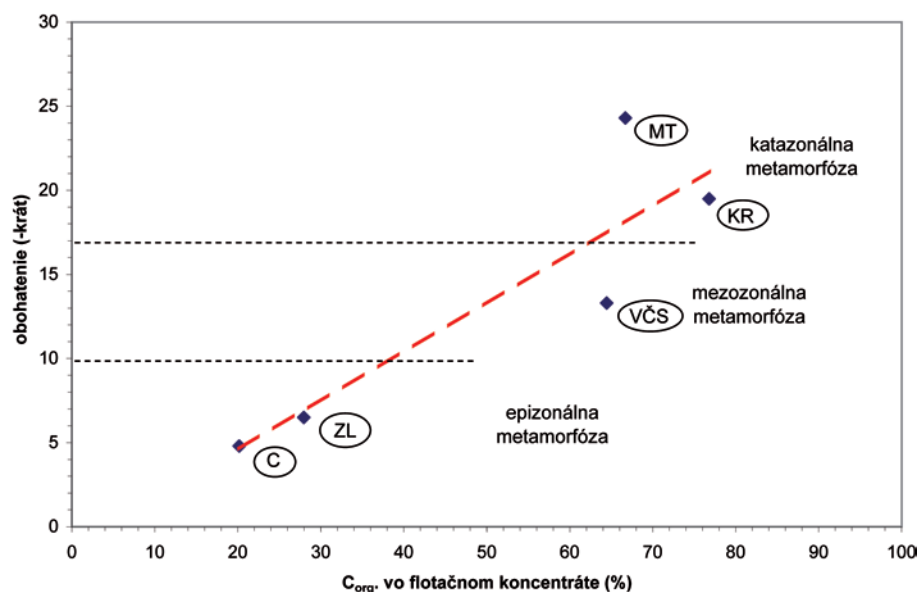
Dosiahnuté výsledky úpravy vzoriek flotáciou preukázali, že najlepšie technologické vlastnosti majú katazonálne metamorfované grafitonosné horniny. Pri obsahu grafitu 2,7 – 3,9 % vo vstupnej vzorke sa flotačnou úpravou pripravili koncentráty s obsahom grafitu asi 67 – 77 % pri zhruba 24- až 19-násobnom obohatení.

Zaujímavé technologické vlastnosti majú aj mezozonálne metamorfované grafitonosné horniny. Pri obsahu grafitu vo vstupnej vzorke 4,86 % sa pripravil koncentrát s obsahom grafitu 64,45 % so zhruba 13-násobným obohatením. Obsah grafitu v odpade je relatívne nízky (1,2 %). Z hľadiska upraviteľnosti je tento typ zložitejší. Je to spôsobené kryštalinitou grafitu, veľkosťou monokryštálov a charakterom horniny.

Za problematické a neperspektívne horniny z hľadiska technologických vlastností a ťažkej upraviteľnosti možno považovať epizonálne metamorfované horniny s uhlíkatou substanciou (metaantracit až málo usporiadaný grafit). Získané koncentráty majú obsah kryptokryštalického grafitu 20,1 %, resp. 27,9 % a dosiahne sa 4,8-, resp. 6,5-násobné obohatenie. Kryptokryštalický grafit má stupeň kryštalinity 0. Efektívita jeho získavania flotačnou úpravou je z praktického hľadiska neperspektívna.

Literatúra

- BALÁŽ, P. & KÚŠIK, D., 2008: Nerastné suroviny Slovenskej republiky. Bratislava, MŽP SR – Št. Geol. Úst. D. Štúra, 91 – 93.
- BISKE, N. S., 1987: Vlianije regionalno-metamorfizma na technologičeskije svojstva grafitonosnych porod. In: *Technologičeskaja mineralogija glavnejšich promyšlených tipov mestoroždenij. Leningrad, Izd. Nauka, 183 – 188.*
- DERCO, J., NÉMETH, Z. & DERCO, J. ml., 2008: Grafitizácia uhlíkatých látok pri metamorfóze západokarpatských hornín. In: *Miner. Slov. (Bratislava), 40, 113 – 120.*



Obr. 8. Vzťah medzi stupňom metamorfózy a technologickými vlastnosťami (upraviteľnosťou) grafitonosných hornín.

Fig. 8. Relation between grade of metamorphism and technological parameters (modifiability) of graphite-bearing rocks.

- KLEINERTOVÁ, V., 1975: Výskum organickej hmoty v horninách na príklade vzoriek bridlic z kryštalinika Malých Karpát. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 7, 1 – 2, 125 – 128.
- PETRO, M., 1998: Kokava nad Rimavicou – grafit. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.*
- PULEC, M., 1989: Výskyt kryštalického grafitu v pararulách, granitoidoch, pegmatitoch, aplitoch kryštalinika Západných Karpát. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 1, 21, 53 – 57.
- PUTIŠ, M., 2004: Petrografia metamorfovaných hornín. *Bratislava, PriF UK*, 130 s.
- SUK, M., 1979: Petrologie metamorfovaných hornin. *Academia, Praha*, 1 – 255.
- ŠENGLIA, D. M., MIKO, O. & BEZÁK, V., 1978: Stanovenie stupňa regionálnej metamorfózy hornín hronského komplexu veporidného kryštalinika pomocou grafitového termometra. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, 10, 4, 321 – 328.
- TAYLOR, A., 1965: X-ray metallography. *Moscow, Metallurgia*, 1 – 663.

Rukopis doručený 18. 8. 2009

Revidovaná verzia doručená 29. 10. 2009

Rukopis akceptovaný red. radou 12. 11. 2009

Dependance of technological parameters of graphite-bearing rocks on their metamorphic grade

The learning of the relation between the regional metamorphism and mineralogical composition of graphite is important for decision of technological parameters of graphite-bearing rocks and the use of graphite deposits.

The investigation of the relation of regional metamorphism-technological parameters was realized on samples of high-temperature (katazonal) metamorphic rocks – localities Muráň (sample MT) and Kokava nad Rimavicou (KR; both samples represent graphite-bearing quartzite from Veporicum; Fig. 1). The medium-temperature (mesozonal) metamorphism was represented by the cataclastic micaschist from the borehole VČS-1 in Tatricum – locality Čavoj-Gápel (VČS). The low-temperature (epizonal) metamorphism was represented by the graphite phyllites from Tatricum of the Malé Karpaty Mts. – the mining adit Sirková at Pezinok (C) and Gemicricum – Zlatník shaft, 10th mining level at Rudňany (ZL; Fig. 1).

Mineralogical characteristic of graphite

The graphite concentrates were studied by X-ray diffraction analysis, thermic analysis, and polarizing microscope as well as transmission electron microscope studies (TEM).

Graphite of high-temperature metamorphism from localities Muráň (MT) and Kokava nad Rimavicou (KR) was monocrystalline with idiomorphic and pseudohexagonal shape (Fig. 2). The dimensions of particular monocrystals were 0.02–0.63 mm. The detail grain-size of graphite concentrates after flotation and chemical treatment was determined by sieve analysis (Tab. 1). The crystal structure of the graphite approximates to perfect structure. The grade of crystallinity according to Taylor's (1965) classification, determined by the ratio of reflexes I_{112}/I_{110} , was 1.54–1.66 (Fig. 3).

The thermic stability of graphite according to DTA-TG analysis is manifested by the exotherm with beginning at 615 °C, the peak at 860–870 °C and termination at 970 °C (Figs. 4 and 5). The graphite is bound prevalingly on quartz. The graphite content in the samples was 2.75 and 3.94 %. After flotation and chemical treatment the concentrates reached the graphite content above 97 % (Tabs. 2 and 3).

Graphite of medium-temperature metamorphism (sample Čavoj-Gápel; VČS) had hypidiomorphic to xenomorphic shape (Fig. 6). Monocrystals were coarser and preferably formed the lamellar aggregates with dimensions 0.009–0.020 mm, in average around 0.01 mm. The graphite crystal structure according to Taylor's (1965) classification has medium grade crystallinity 1.05 (Fig. 3). The thermic stability of graphite according to DTA-TG analyses is manifested by exotherm with the beginning at 505–510 °C, peak at 720 °C and termination of exothermic reaction at 860 °C (Figs. 4 and 5). Graphite is bound on all minerals in the rock and its input content was 4.86 %.

Crystals of cryptocrystalline (amorphous) graphite (Baláž and Kúšik, 2008) of low-temperature (epizonal) metamorphism (samples from localities Pezinok-Sirková – C and Rudňany-Zlatník – ZL) had submicroscopic dimensions below 0.003 mm. The grade of crystallinity according to Taylor (1965) was 0. Thermic stability according to DTA-TG analyses is indicated by exothermic curve with beginning at 430–470 °C, peak at 560–640 °C and termination at 710–730 °C (Figs. 4 and 5). Similar thermic parameters were found already by Andráš and Horváth (1985), manifesting the intensive exothermic peak of carbon matter at temperature 540–560 °C. According to Kleinertová (1975), analysing the organic matter from the phyllites of the Malé Karpaty Mts., the substance has approached anthracite (95 %) with the admixture of bitumens (4–5 %) and humins (0–1 %). Obtained data confirm that the substance corresponds with the coal matter and not graphite. In classification by Suk (1979) the carbon substance with the DTA-TG peak of the exothermic reaction around 550 °C is defined as metaanthracite to weakly ordered graphite.

Technological parameters of graphite-bearing rocks

The exploited graphite-bearing rock usually does not fit with qualitative parameters required by industry, so the graphite product of requested quality is obtained by technological treatment. The principal method

encompasses the flotation of graphite product obtained by crushing of graphite-bearing rock and following sorting and milling (Fig. 7). The cleaning of graphite concentrate is done by chemical treatment, eventually by electromagnetic separation. The gravity methods (e.g. reverse-flow sorting, concentration water sluice) did not bring requested results concerning quality of graphite concentrates.

Technological investigation was focussed on flotation modifiability of samples obtained by grain-size reduction, sorting and milling (Fig. 7). The best results were found in the case of high-temperature metamorphic graphite-bearing samples. In the case of graphite-bearing rock from the locality Muráň at 2.75 % graphite content in input sample the concentrate with 66.7 % graphite was obtained (24.3-multiple enrichment). In Kokava nad Rimavicou from graphite input 3.94 % the 76.79 % graphite concentrate was obtained (19.5-multiple enrichment). The flotation was done by open cycle. Recovery factor is influenced by the graphite content in tailings after first and next controlling flotation, when the graphite content in tailings was lower than 0.3 % at recovery factor 5.26, respectively 10.83 %. The chemical composition of lodgement by the acid way to elaborated concentrates and flotation impoundment are stated in Tab. 3.

From the graphite-bearing rock of the locality Čavoj-Gápel with input graphite content 4.86 % the concentrate 64.45 % was prepared (13.3-multiple enrichment). Impoundment contains 1.22 % of graphite with recovery 19.86 % (Tab. 2).

For comprehensive evaluation of the topic, the flotation was realized also in the case of low-grade (epizonal) metamorphic rocks from the Malé Karpaty Mts. (sample C – Pezinok-Sirková) and the Spiš-Gemer Ore Mts. (sample ZL – Rudňany – Zlatník). Obtained results confirm very bad flotation parameters of the cryptocrystalline “graphite” 20.16, resp. 27.95 % at 4.8-multiple, resp. 6.5-multiple enrichment. The flotation effectivity regarding the graphite recovery to concentrates, resp. from the viewpoint of graphite content in the impoundment is low, because lost 71 to 75 % of the usable component.

The obtained results, showing the relation of the degree of metamorphism vs. technological parameters of graphite-bearing rocks, are depicted in Fig. 8.

Reached results unambiguously proved the relation between the metamorphic grade – the temperature of metamorphic process and technological parameters of graphite-bearing rocks.