

Зависимост между някои рентгеноструктурни характеристики, размерите на агрегатите и условията на образуване на графита в метаморфните скали от Родопите и Сакар

Александър Влахов

Alexander Vlahov. Relations between X-ray diffraction characteristics, size of aggregates and conditions of graphite formation in the metamorphic rocks from the Rhodope and Sakar Mountains

Abstract. Graphite mineralizations in metamorphic rocks from different deposits in the Rhodope Mts. and the Dervish Mogila village in the Sakar Mt. were studied. The rocks were examined at microscopic scale and their mineral composition, texture and structure are described. Morphometric analysis of graphite flakes in samples and in thin sections were carried out. Graphite concentrate from each sample was obtained for analysis by powder X-ray diffraction diffractometry. The following important parameters were determined: interplanar spacing d_{002} (Å); degree of graphitization - H_{112} / H_{110} ; degree of graphitization - u . The c -parameter ($= 2d_{002}$ Å) was used for determination of the temperature of graphite formation, according to experimental curve of Шенгелия и др. (1977).

The results for greywhite marbles from the Byalata Skala locality in the Vucha River valley, are as follows: the grain size of graphite individuals varies from 0.1 up to 2.0 mm, most often 0.2-1.2 mm; $d_{002} = 3.368$ Å; the evaluated temperature of formation is 410°C; $H_{112} / H_{110} = 1.3$; $u = 0.60$.

The graphite from grey marbles of the Madan ore field has the following characteristics: grain size - from 0.1 up to 1.8 mm, average 1.0 mm; $d_{002} = 3.363$ Å; the temperature of formation 530°C; $H_{112} / H_{110} = 1.0$; $u = 0.67$ -0.68. For graphite from greywhite marbles in the same deposit we obtained: grain size from 0.3 up to 1.7 mm, average 0.8 mm; $d_{002} = 3.3615$ Å; temperature of formation 580°C; $H_{112} / H_{110} = 1.1$; $u = 0.70$ -0.71.

For the region around the Popovitsa Peak to east of the Ardino-Nedelino line, the grain size of graphite varies from 0.3 up to 1.5 mm; $d_{002} = 3.356$ Å; the temperature of graphite formation is 680°C; $H_{112} / H_{110} = 1.0$; $u = 0.83$ -0.86. Near the Mishevsko village the size of graphite flakes varies from 0.5 up to 0.8 mm; $d_{002} = 3.360$ Å; the temperature of formation is 600°C; $H_{112} / H_{110} = 1.0$; $u = 0.73$ -0.74.

The graphite mineralization in the grey cataclased marbles near the Chernichevo village has the following characteristics: size of flakes 0.2-1.0 mm; $d_{002} = 3.359$ Å; temperature of formation 620°C; $H_{112} / H_{110} = 1.0$; $u = 0.75$ -0.76. The graphite in the black schists there is presented as dusty masses and is characterized by $d_{002} = 3.359$ Å; temperature of formation 620°C; $H_{112} / H_{110} = 0.6$; $u = 0.75$ -0.76.

The schists from the vicinities of the Dervish Mogila village contain dusty graphite with $d_{002} = 3.361 \text{ \AA}$; temperature of formation 590°C ; $H_{112}/H_{110} = 0.75$; $u = 0.71-0.72$.

According to the grain size the studied graphite from marbles is classified as crystalline, whereas that from schists, as massive. Maximum values of crystalline graphite contents were obtained for the marbles in the Byalata Skala locality and the Madan ore field, 1.61%. In schists near the Chernichevo village the massive graphite content reaches up to 3.68-3.84%. Its content in the schists at the Dervish Mogila village is up to 2.82% and decreases to 1.66% in places undergone strong tectonic reworking.

The degree of graphitization u depends on the values of d_{002} , c and the temperature of metamorphism. The H_{112}/H_{110} ratio is affected by the size of graphite particles and at equal other conditions is lower for the graphite of smaller size, found in the silicate schists. This means that the degree of graphitization H_{112}/H_{110} indirectly depends on the mineral composition of the host rocks.

The replacement of higher temperature minerals by lower temperature ones in graphite-containing rocks, XRD characteristics of graphite and the temperatures recorded from the graphite thermometer showed that the graphite mineralization studied has been formed during the prograde regional metamorphism (amphibolite facies), later being undergone retrograde metamorphic alterations, likely in green schist facies. It appears that the graphitization depends not only on the temperature and pressure but also on the mineral composition of the host rocks.

Key words: graphite, metamorphism, XRD, graphite thermometer, Rhodope, Sakar

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria;
E-mail: vlahov@geology.bas.bg

Увод

Графитът е най-разпространената и добре позната полиморфна модификация на природния кристален въглерод. Той е често срещан скалообразуващ минерал в кон- тактно- и регионално-метаморфните скали. Графитът има постоянен химичен състав и затова реагира на промените в условията на метаморфизъм като изменя някои от структурните си параметри. Ето защо този минерал е обект на изследвания в качеството си на индикатор за определяне както на фациеса на съдържащите го метаморфни скали, така и за типа на метаморфизма. В природата съществуват и редица междинни състояния на въглерода от кафяви въглища до графит със свършена структура, които са обект на изследване с цел решаването на аналогични проблеми. Затова в специализираната литература могат да се намерят голям брой публикации, в които се описват методики за използването на едни или други структурни параметри или свойства на диспергираното в скалите въглеродно вещество (от аморфен въглерод до графит)

за определяне на физикохимичните условия на метаморфизма. Тези методи обаче имат различна достоверност, особено когато въглерод-съдържащите скали са подложени последователно на прогресивен и регресивен регионален метаморфизъм. В такива случаи е задължително резултатите от изследванията да се съгласуват с допълнителни минералого-петроложки характеристики не само на въглищно-графитовото вещество, но и на другите минерали влизащи в състава на графитсъдържащите скали.

Целта на тази работа е да се установи дали съществува зависимост между някои от рентгеноструктурните параметри на графита и големината на графитовите люспи и техните агрегати в метаморфните скали на Родопите и Сакар, като тези данни се свържат с резултатите от други изследвания за да се направят изводи за конкретните условия на графитообразуване. За решаването на така формулираният проблем е необходимо да се установят най-информативните рентгеноструктурни характеристики на графита от посочените райони

– стойностите на междуплоскостното разстояние d_{002} (Å), на параметъра на елементарната клетка c (Å), степента на графитизация u и степента на графитизация, отчетена като отношение между интензитетите (височините на пиковите) на отраженията 112 и 110 - H_{112} / H_{110} , да се отчете температурният максимум на метаморфизма, както и да се направят наблюдения върху размерите на графитовите образувания и минералния състав на графит-съдържащите скали.

Състояние на проблема

Franklin (1951) въвежда коефициент p , характеризиращ изкривяването на „графитовия закон“ във взаимното разположение на атомните слоеве в структурата на въглеродните вещества и свързаната с него степен на графитизация – u като $p = 1 - u$. Експериментално този коефициент се определя с уравнението $d_{002} = 3,440 - 0,086(1 - p^2)$, изразяващо изменението на междуплоскостното разстояние от 3,354 до 3,440 Å при изменение на p от 0 до 1, съответстващо на напълно подредена до неподредена (турбостатична) структура (Franklin, 1951; Чухров и др., 1986).

French (1964) отделя четири стадия на структурното състояние на въглеродното вещество по появата, формата и положението на пика 002 с междуплоскостно разстояние d_{002} : 1) Аморфно въглеродно вещество, при което този пик не е изразен; 2) Стадий на въглищата и асфалта – много широк пик около 3,5 Å; 3) Неподреден в структурно отношение графит – дифузен пик около 3,43 Å; 4) Добре изкристализиран графит – изразен пик при 3,36 Å.

Kwieceńska (1980) дефинира четири структурни степени на въглеродното вещество по изчислените стойности на степента на графитизация: антрацит (0,06-0,27), метаантрацит (0,27-0,45), полуграфит (0,45-0,57) и графит (0,57-1,00).

При изучаването на теригенно-въглищните отложения в Западен Узбекистан Блюман и др. (1970, 1972) установяват, че епигенетично променените скали и тези от стадия на аспидните шисти съдържат диспергирано неграфитизирано въглеродно вещество, а в скалите от мусковит-хлоритовия субфациес на прогресивния регионален метаморфизъм се образуват графитови люспи с размери $\leq 0,001$ mm, които са разпределени равномерно. В биотит-хлоритовата зона с увеличаване на степента на метаморфизма и прекристализацията на скалите, графитовите люспи нарастват от 0,001 до 0,005 mm, а тези от мусковит-биотитовия субфациес и епидот-амфиболитовия фациес съдържат графитови частици с по-големи и силно вариращи размери – 0,005-0,5 mm. В кварцовите жилки те достигат до 0,01 mm. В скалите от зоната на андалузит-ставролита размерите на графитовите люспи са между 0,01-0,05 mm. Метаморфитите от амфиболитовия фациес нормално съдържат люспи от 0,1 до 1,0 mm. В скалите от амфиболитовия фациес с реликти от гранулитов, графитовите кристали достигат до 0,1-2,0 mm. Авторите установяват, че дори в скалите с ниска степен на регионален метаморфизъм графитът има тримерна структура, чията степен на подреденост на атомните слоеве расте с увеличаването на степента на метаморфизма.

Изследвайки дисперсията на въглерод в скалите от различни, но главно ниски степени на регионалния метаморфизъм Landis (1971) също потвърждава намаляването на d_{002} на въглеродното вещество при повишаването на степента на метаморфизма. Той привежда следните стойности на d_{002} на въглищно-графитовото вещество и графита от ред фациеси на прогресивния регионален метаморфизъм, основаващи се на данните от изследванията на метаморфни пояси от различен тип: зеолитов фациес – 3,50-3,75 Å; лоусонит-

албит-хлоритов – от 3,37-3,44 до 3,45-3,55 Å. Това определя, че въглеродният материал от скалите от зоолитовия и лоусонит-албит-хлоритовия фациес на метаморфизма е близо до аморфното въглеродно вещество. Пумпелиит-актинолитовият, зеленошистният и фациесът на сините шисти показват по-напреднала степен на кристализация. Напълно подреденият в структурно отношение графит за първи път се открива в скалите от албит-епидот-амфиболитовия и трайно присъства в амфиболитовия фациес с $d_{002} = 3,35-3,36$ Å. Според този автор, на първо място графитизацията зависи от температурата на метаморфизма, а налягането и минералният състав на скалите играят второстепенна роля. В зависимост от условията на метаморфизма, най-вероятно графитът с добре подредена структура се образува при температура над 400°C.

При изучаването на регионално-метаморфни въглеродсъдържащи скали от Нова Англия (Grew, 1974) констатира, че с нарастването на степента на метаморфизъм стават следните изменения: увеличаване на графитовите частици, загуба на азот, водород и кислород, повишаване на съдържанието на въглерода и намаляване на стойностите на d_{002} . Същият изследовател стига до извода, че първият стадий от подреждането на атомните слоеве в структурата на графита в условията на прогресивния регионален метаморфизъм отговаря на температура 300-500°C и налягане 3 kbar или повече и 1000°C и 1 kbar при контактния метаморфизъм. Пълното подреждане на структурата при процесите на регионалния метаморфизъм може да настъпи при 660-690°C и 4,5-5 kbar. Veysac et al. (2003) обобщават, че в условията на регионален метаморфизъм всички първични органични вещества частично се графитизират при 723 K (450°C) и изцяло се трансформират в графит при 923 K (650°C).

Тези стойности силно се различават от условията на промишления синтез на графит, където този преход се извършва при 3000 K (2727°C). Затова авторите допускат, че освен от температурата, процесите на графитизация се контролират още както от налягането, така и от продължителността на комбинираното въздействие на всички фактори. Според тях графитизацията е необратим процес и налягането има кинетичен ефект върху него като предизвиква уплътняване на въглеродното вещество. Обобщавайки свои и чужди данни Rantitsch et al. (2004) стигат до извода, че необратимостта на процесите на карбонизация и графитизация дава възможност за определяне на степента на метаморфизъм в скалите с много ниска и ниска степен на метаморфни изменения.

Блюман и др. (1974) задълбочено изучават диспергираното въглеродно вещество в голямо количество проби от скалите на прогресивния и регресивния редове на метаморфизма от различни райони на Далечния изток, Западен Сибир, Средна Азия и Украйна. Те дават следните стойности на отношението на интегралните интензитети на отраженията 112 и 110 (I_{112}/I_{110}) и височините на същите H_{112}/H_{110} , чрез които определят степента на подреденост на графитовата структура в зависимост от интензитета на процесите съответно за прогресивния и регресивния ред на регионалния метаморфизъм (табл. 1).

Изхождайки от получените данни, тези изследователи стигат до заключението, че на различните етапи и нива на регресивния метаморфизъм се съхранява непроменено онова структурно състояние на графита, което е било обусловено от предходното ниво на прогресивния метаморфизъм. Иванова и др. (1974) утвърждават, че при прогресивния регионален метаморфизъм увеличаването на размерите на графитовите

Таблица 1. Рентгеноструктурни характеристики на графита в скалите от прогресивния (1) и регресивния (2) ред на регионалния метаморфизъм (по Блюман и др., 1974)

Table 1. XRD characteristics of graphite in rocks from progressive (1) and regressive (2) range of regional metamorphism (according to Блюман et al., 1974)

1. Прогресивен регионален метаморфизъм	I_{112} / I_{110}	H_{112} / H_{110}	2. Регресивен регионален метаморфизъм	I_{112} / I_{110}	H_{112} / H_{110}
Зеленошистен фацис, мусковит- хлоритов субфацис	1,6	0,7	Амфиболитов фацис с реликти от гранулитов	1,6	1,4
Зеленошистен фацис, мусковит-биотитов субфацис и епидот-амфиболитов фацис	1,5-1,7	0,9-1,0	Амфиболитов фацис	1,6	1,4
Амфиболитов фацис на зонален метаморфизъм	1,7	1,4	Епидот-амфиболитов фацис	1,9	1,6
Амфиболитов фацис на азонален метаморфизъм	1,8	1,6	Зеленошистен фацис	1,7	1,3

люспи се съпровожда с усъвършенстване на неговото структурно състояние. При раздробяването на графитовите образувания в резултат на наложените процеси на регресивния метаморфизъм тяхната структура остава постоянна. В този случай определянето на фациса по данни от рентгеноструктурния анализ е невъзможно. Янчук и Лазько (1980) стигат до обобщението, че за непроменените скали, образувани при прогресивния метаморфизъм са характерни агрегатни графитови натрупвания и преобладаването на по-едри графитови частици. В скалите подложени на диафтореза се установява повсеместна дезинтеграция и наличието на по-дребни частици от този минерал. Техните резултати показват, че графитът от скалите претърпели прогресивен регионален метаморфизъм на ниво амфиболитов фацис се характеризират с висока структурна подреденост ($d_{002} = 3,350-3,355 \text{ \AA}$). По този показател изследваните от авторите по-едри графитови образувания с размер 0,1-0,4 mm имат и най-подредена структура ($d_{002} = 3,350-3,354 \text{ \AA}$). При дребнолюспестите

графити стойностите на d_{002} нарастват на 3,356-3,358 \AA . Те установяват и факта, че при диафторезата на скалите, които първоначално са метаморфозирани на ниво амфиболитов фацис, се наблюдава частична структурна неподреденост на графита, предизвикана от въздействието на флуидите, наситени с летливи компоненти. Влиянието на диафторезата се изразява и в наличието на дребнолюспест графит. Бискэ (1982) изследва графита от метаморфните скали на Ладожкия комплекс и получава следните резултати: зеленошистен фацис, биотитова зона - $d_{002} = 3,356-3,370 \text{ \AA}$, степен на графитизация $I_{112} / I_{110} = 0,50-0,70$; фацис на къмингтонитовите амфиболити, ставролит-андалузитова зона - $d_{002} = 3,355-3,358 \text{ \AA}$, степен на графитизация $I_{112} / I_{110} = 0,60-0,90$; силиманит-мусковитова зона - $d_{002} = 3,354-3,355 \text{ \AA}$, степен на графитизация $I_{112} / I_{110} = 1,20-1,52$, като графитът присъства в тези скали като зърна с люспеста или пластинчата, по-рядко иглеста форма и средни размери от 10^{-2} до 10^{-1} mm ; силиманит-калиевофелдшпатовата зона - $d_{002} = 3,354-3,359 \text{ \AA}$, степен на графитизация I_{112}

$I_{110} = 1,00-1,57$; гранулитов фацис, хиперстенова зона – $d_{002} = 3,355-3,357 \text{ \AA}$, степен на графитизация $I_{112} / I_{110} = 1,56-1,90$. На основание на тези и други данни Бискэ (1982) достига до заключението, че във високотемпературните метаморфни зони не се наблюдава непрекъснато изменение на рентгенографските характеристики на графита с повишаването на степента на метаморфизма. Когато d_{002} достигне стойности от порядъка на $3,35-3,36 \text{ \AA}$, които са характерни за графитите с подредена структура, по-нататък не се открива зависимост на този параметър от температурата на метаморфизма. По данни на Кратц от 1978 г., температурните условия на метаморфизма в изследвания район се оценяват на около 500°C и по-ниски за зеленошистния фацис и до $750-800^\circ\text{C}$ в гранулитовия при общо налягане $4,5 \text{ kbar}$ (Бискэ, 1982).

Large et al. (1994) наблюдават недобре изкристализиран въглероден материал в скали от хлоритовата до силиманитовата метаморфна зона, което контрастира с други изследвания, показващи наличието на добре изкристализиран графит още в условията, отговарящи на малко под и малко над зеленошистния фацис. Чрез използването на ТЕМ, те определят четири типа въглеродни частици: глобулярен въглерод, композитни люспи, хомогенни люспи (най-вероятно изградени от труднолетливи въгледороди) и кристален графит. Графитът се намира в местата на ретроградните зони на срязване и най-често се среща с глобулярния въглерод.

Wada et al. (1994) изследват въглеродно вещество в скалите от контактния ореол в района на Касуга и в скали претърпели метаморфизъм при високи температури и ниски налягания в Централна Япония. Те установяват, че намаляването на междуплоскостното разстояние d_{002} на въглеродното вещество в карбонатните скали значително се ускорява след 400°C и

че въглеродното вещество в пелитовите скали понякога представлява смес от лошо изкристализиран органичен материал и добре изкристализиран детритусен графит. Появяването на тримерна структура се свързва с повишаването на степента на метаморфизъм. В нискотемпературния ред на метаморфизма разликата в обхвата на графитизацията в двата района е значителна, но при температура над 600°C тази разлика изчезва.

Crespo et al. (2004) изследват сингенетичните и епигенетичните графитови образувания от високотемпературния-нискобаричен Араценски метаморфен пояс на Иберийския масив. Сингенетичният графит е асоцииран с ниско- до средно метаморфозирани скали, както и със скалите от гранулитовия фацис. Епигенетичните, отложени от флуидите графитови образувания от жили тип, са значително по-големи по размери от графитовите зърна в метаморфитите. Големите, дълги повече от $150 \mu\text{m}$ плочести кристали, са интерпретирани като детритусни и според авторите съдържат данни за стар орогенен цикъл, предхождащ метаморфизма на ниво зеленошистен фацис. Съвместното съществуване на двата типа частици се потвърждава от вариациите в параметъра c на елементарната клетка ($c = 6,72-6,74 \text{ \AA}$).

Връзката между структурата на графита и размерите на неговите частици може да се илюстрира с класификацията на Кужварт (1986), която е широко използвана и е възприета от много изследователи, включително и български (Трашлиев, 1989).

Според тази класификация по структурните си особености графитът се разделя на три разновидности: кристален (люспест) графит с големина на люспите над $0,1 \text{ mm}$, микрочристален или масивен графит с диаметър на люспестите индивиди между $0,001$ и $0,1 \text{ mm}$ и крипнокристален или „аморфен“ графит с размери на частиците под $0,001 \text{ mm}$, по-често под $0,0001 \text{ mm}$.

Шенгелия и др. (1977) провеждат експеримент във въздушна среда в температурния интервал 300-850°C и налягане от атмосферно до 6000 bar. Установено е закономерно изменение на параметъра на елементарната клетка на природните дографитови и графитови образци, като с увеличаване на температурата параметърът с намалява поради подреждането на кристалната структура. Съществува добра съпоставимост на данните, получени при използването на графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) с резултатите, получени по гранат-биотитовия геотермометър. Според тези изследователи предлаганата крива на зависимостта на параметъра с от температурата не се измества под въздействието на налягането (фиг. 1).

Изученост на графитсъдържащите скали и графита в изследвания район

Първите данни за минерализациите в Родопите, свързани със скалите от регионално-метаморфния комплекс са публикувани от Г. Бончев през 1925 г. Описани са минералите графит, калцит, гранат, епидот, амфибол, кианит и биотит (Костов и др., 1986).

Метаморфните графитсъдържащи скали са широко разпространени в Родопите. Според стратиграфската схема на Kozhoukharov et al. (1978), съдържащите графит метаморфни скали са причислени към долната пъстра свита (Pt_1^1) на горния пъстър комплекс Pt.

Според друга литостратиграфска схема на разчленяване (Кожухаров, 1984), графитсъдържащите скали спадат към Чепеларската и Въчанската свита. Наред с другите разновидности на метаморфните скали, Кожухаров (1984) описва в състава на Чепеларската свита дребно- до средно-зърнести биотитови гнайси с или без гранат и графит, както и мусковитови и биотитови шисти с гранат и графит. По мнението на автора, скалите от тази свита принадлежат

към средната барична серия (тип Барроу) на умерено високите налягания и към фациалната група на амфиболитовия фацис. Минералните асоциации на графитсъдържащите метаморфити от Чепеларската свита са следните: в кварц-фелдшпатовите скали – плагиоклаз (олигоклаз-андезин) + кварц + червен биотит + микроклин + гранат + графит + кианит; в пелитовите скали – плагиоклаз (олигоклаз-андезин) + кварц + биотит + мусковит + кианит + гранат + графит; в карбонатните скали – 1) калцит ± кварц ± флогопит ± графит; 2) калцит + плагиоклаз ± амфибол ± графит; 3) калцит + диопсид ± графит; в регионално метаморфозираниите скарни-калцифири – калцит + плагиоклаз + кварц + калиев фелдшпат + амфибол (обикновен и тремолит) ± скаполит ± епидот ± пироксен ± графит.

По данни на Кожухаров (1984), Въчанската свита има пъстър и разнообразен състав, като всички скални разновидности се срещат като прослойки с различна мощност на фона на дребно- до средно-зърнести биотитови гнайси, съдържащи на места гранат и графит. Във Въчанската свита мраморите са най-много, особено по долината на р. Въча, където достигат значителна дебелина и съдържат значителни количества графит и флогопит. Авторът отнася скалите от Въчанската свита към средната барична серия на умерено високите налягания (тип Барроу) и към фациалната група на амфиболитовия фацис. Минералните асоциации, в които участва графитът са: във фелдшпатовите скали – плагиоклаз (олигоклаз) + кварц + червен биотит + кианит ± гранат ± графит; в пелитовите скали – плагиоклаз (олигоклаз) + кварц + биотит + мусковит + кианит ± гранат ± графит; в карбонатните скали – 1) калцит ± кварц ± флогопит ± графит; 2) калцит + оливин ± скаполит ± графит; 3) калцит + плагиоклаз ± амфибол ± графит; 4) калцит + диопсид ± графит; в регионално

метаморфозирани скарни – калцит + плагиоклаз + кварц + калиев фелдшпат + амфибол + епидот ± скаполит ± пироксен ± графит.

Иванов и др. (1980, 1984) предлагат друга литостратиграфска подялба на метаморфните скали. Според тази схема, един от отличителните белези на Посестримската свита е наличието на бели средно-едрозърнести мрамори, които като правило съдържат значителни количества едролюспест графит и флогопит. Иванов и др. (1984) отбелязват, че посестримските мрамори се отличават от чепеларските с повишеното си съдържание на прекристаллизирано органично вещество, представено от сравнително едрите графитови люспи. Тези автори считат, че само в разреза на Посестримската свита присъстват биотитови гнайси с графит.

При изучаването на син- и постметаморфните минерализации в Централните Родопи, Костов и др. (1986) обръщат внимание на редица по-специфични индикаторни минерали в скалите, между които попада и графитът. Според тези изследователи основната част от графитовите минерализации са образувани по времето на късния гранат-кианитов етап на I прогресивен регионалнометаморфен стадий на минералообразуване. Те констатираат, че графитът е ситнолюспест до прашест в шистните скали (главно гнайси) и дребнолюспест до едролюспест в мраморите. По времето на този продължителен стадий, за който са индикаторни минералите кианит, мусковит, гранат и графит, са се осъществили неколкостепенни интраметаморфни деформации. Авторите предполагат, че към този стадий трябва да бъдат отнесени и някои разломни нарушения и раздробявания, които са фосилизирани през следващия анатектично-пегматитов стадий. Костов и др. (1986) посочват като максимум на прогресивния регионален метаморфизъм в Централните Родопи температура от около

600°C и налягане 8 kbar. Грозданов (1989) уточнява, че посочените термобарични условия са определени в разкрития, които се отнасят към Вьчанската свита по литостратиграфската схема на Кожухаров (1984) или към Посестримската свита според литостратиграфската подялба на Иванов и др. (1984).

Според литотектонската подялба на скалите от Родопския масив (Саров и др., 2004) и схемите приложени в публикациите на Чернева и др. (1997) и Пейчева (1997), повечето от изследваните в настоящата работа разкрития на графитсъдържащи скали попадат в пределите на Ардинската литотектонска единица, а тези от околностите на Черничево са към Крумовишката единица.

Данни за генезиса и минераложките особености на графита от Родопския масив се съдържат в публикациите на Трашлиев (1989) и Влахов (1991, 1997, 2005).

Методи на изследване

В настоящата работа се разглеждат само разкритията на графитсъдържащи скали, за които са направени рентгеноструктурни изследвания на графита. От разкритията са взети късови проби. Описани са текстурите, направена е оптическа микроскопия в проходяща светлина, както и количествени определения на графита в скалите с анализатор “Carbon determinator-12” на фирмата “Leco”. От всяка опробвана точка е извлечен графитов флотоконцентрат, който е стрит в ахатов хапан. Обработен е последователно със солна и флуороводородна киселина за да се изчистят карбонатните и силикатни минерали. Графитовите концентрати са изследвани с методите на праховодифракционния анализ на рентгенов дифрактометър ДРОН-2.0 и ДРОН 1.5 М с филтрувано кобалтово лъчение. Стойностите на d_{002} са получени от текстурирани препарати, а отраженията от hhl и $hh0$ плоскостите – от специално

пригответи неориентирани препарати. От получените за d_{002} стойности са изчислени параметърът c като $2 d_{002} = c$ (Å), степента на турбостатичност p и свързаната с нея степен на подреденост на графитовата структура (степен на графитизация) – u . Предвид данните от табл. 1, отношенията на отраженията 112 и 110 са изчислявани по височините на пиковете на дифрактограмите (H_{112} / H_{110}), които са поинформативни. Графитсъдържащите мрамори са разделени макроскопски по цвят на бели, сивобели и сиви. Размерите на графитовите люспи и агрегати също така са определяни за всяка цветова разновидност в образците и микроскопските препарати.

Описание на разкритията и характеристика на графитсъдържащите метаморфни скали и графита

Отделните точки на опробване са групирани както следва: разкрития по долината на р. Вьча - местността Бялата скала, разкрития в Маданското рудно поле – южно от уч. Петровица; разкрития в околностите на Ардино и Неделино (на изток от линията Ардино-Неделино) – в близост до с. Мишевско, около вр. Поповица; разкрития около Черничево – югозападно от Черничево и в местността Черната планина; графитови минерализации в Сакар – в близост до с. Дервишка могила.

Разкритието Бялата скала се намира в долината на р. Вьча на около 15 km южно от Кричим по пътя за Михалково в близост до язовирната стена. Графитсъдържащите мрамори са с дебелина 120-140 m. Те са средно- до едрозърнести с масивна и шистозна текстура. По данни от химическите анализи средното съдържание на графит в тях е 0,72%, като варира от 0,3 до 1,61%. Резултатите от микроскопските изследвания и данните от обогатяването според Стойков и др. (1986), както и по

други автори Трашлиев (1989), Влахов (2005) показват, че структурата на скалите е хомеогранобластова до хетерогранобластова. Главни минерали са калцит (около 85%) и доломит (около 10%). Графитовите люспи най-често са огънати и удължени, като размерите им са между 0,1 и 2,0 mm, най-често 0,2-1,2 mm. Разполагат се паралелно на шистозността или по стените на карбонатните зърна. Флогопитът е до 2%, с размери на люспите 0,2-1,2 mm. Амфиболовите зърна са под 1%. Наблюдават се и единични, почти напълно заместени зърна от пироксен, като и единични зърна от гранат и епидот. Плагиоклазът е със съдържание под 1% в шлифите. Тремолит замества пироксена, а хлорит, серицит и карбонати заместват плагиоклаза и амфибола. В незначителни количества са представени рудни минерали, апатит, титанит и глинести минерали.

В Маданското рудно поле са опробвани разкритията на графитсъдържащи гнайси и мрамори между участъците Петровица и Южна Петровица, както и стари сондажи от същото място. Гнайсите с графит имат ясно изразена шистозна текстура и са разпространени повсеместно, а графитсъдържащите мрамори образуват сравнително добре издържана ивица с варираща дебелина и най-обща посока ЮЗ-СИ, проследяващи се на около 3 km. Според Богданов (1960), тези мрамори са част от алохтона на Маданския навлак. Микроскопията в проходяща светлина показва, че графитсъдържащите гнайси в този район са гранат-биотитови и биотитови с лепидогранобластова и хетерогранобластова структура. Главни минерали са плагиоклаз (олигоклаз-андезин) – около 40% и кварц – между 28 и 30%. Следват биотит, амфибол и диопсид. Второстепенни минерали са графит, калиев фелдшпат, гранат, епидот, циркон, руден минерал, апатит, рутил, хлорит, серицит, зеолити и карбонати. Олигоклаз-андезинът е серицитизиран, кар-

бонатизиран и заместен от глинести минерали. Диопсидът се замества от тремолит и актинолит, а те са биотитизирани. По биотита се е развил хлорит. Гранатът е дълбоко кородирани и заместен от плагиоклаз, биотит, кварц и хидролюди. Графитът най-често е представен от огънати и деформирани люспи. Графитсъдържащите мрамори в пределите на Маданското рудно поле имат масивна и шистозна текстура, а при микроскопските изследвания са определени хомеогранобластова, хетерогранобластова и катаклазна структури. Главните минерали са калцит и доломит, изграждащи над 90% от скалата. Останалите минерали – графит, пироксен, флогопит, мусковит, калиев фелдшпат, тремолит, кварц, рудни минерали (предимно пирит), апатит, железни хидроксида са второстепенни и са представени в много малко количество. Направени са над 1000 замервания на размерите на графитовите люспи и техните агрегати в мраморните образци. Установено е, че графитовите индивиди варират между 0,3-1,5 mm (средно 1,0 mm) в белите, 0,3-1,7 mm (средно 0,8 mm) в сивобелите и 0,1-1,8 mm (средно 1,0 mm) в сивите разновидности. По данни от химичните анализи съдържанията на графит варират от 0,15 до 1,18% в сивите мрамори, като средната му стойност е 0,61 %. В сивобелите разновидности количеството на графита е между 0,22-1,61%, средно – 0,54%. В белите мрамори графитът е значително по-малко. Единствената анализирана проба от белите порцелановидни катаклазирани мрамори показва съдържание на графит 0,21%. Количеството на графита в гнайсите и пресичащите ги аплит-пегматоиди е значително под 1% (Влахов, 1991).

Изследваните графитови минерализации от Ардинско-Неделинския район са привързани към мрамори. Първото опробвано разкритие в този район се намири на 300 m югоизточно от вр. Поповица. Видимата му дебелина е около 3

m. Мраморите са сиви, сивобели и бели. Шистозната текстура се маркира от графита, който преимуществено се разполага сред сивите и сивобелите разновидности на скалата. Микроскопските изследвания показват, че структурата е хетерогранобластова, като главни минерали са карбонатите. Калцитът е замътен от пелитови продукти и е с размери 0,2-2,5 mm, най-често 1,0-1,5 mm. Доломитът е идиоморфен, бистър и сравнително поедрозърнест. Силикатните минерали са представени от отделни мусковитови люспи, безцветен хлорит, незначителни количества късен халцедон. Графитовите люспи са с размери 0,3-1,5 mm. По данни от химическия анализ съдържанието на графит в сивите мрамори е 1,10%, а в сивобелите варира между 0,74 и 0,98%.

Второто разкритие в района се намири на 1 km южно от с. Мишевско, където се разкриват графитсъдържащи мрамори по протежение на 40 m и видима мощност 5-6 m. Скалата е със сивобял цвят. Текстура е масивна с преход към шистозна. Структурата е хомеогранобластова и хетерогранобластова. Размерите на карбонатните зърна варират от 0,2 до 2,2 mm, като преобладават тези с размер 1,0-1,5 mm. Графитовите кристали с размери 0,5-0,8 mm са слабо огънати и разположени интергрануларно на калцита. По данни от химическия анализ, съдържанието на графита е 0,71%.

Графитовите минерализации в околностите на Черничево се срещат както в мрамори, така и в шисти. На около 1,1 km югозападно от Черничево се разкриват издържани в площно отношение графитсъдържащи мрамори, чиято видима дебелина варира от няколко до 10 m и повече. Скалата е сивобяла с преобладаващо сив цвят. Текстура е масивна, а структурата е хетерогранобластова, в отделни участъци катаклазна до бластокатаклазна. По оптически данни калцитът изгражда около 95-97% от мрамора. Второстепенни минерали

са графит, кварц, калиев фелдшпат, безцветен хлорит, руден минерал и железни хидроксида. Калцитът е представен от сравнително едри неправилни зърна (1,2-1,8 mm) с динамогенни полисинтетни срастъци. Някои от тях са огънати, изкривени и ракъсани на места. Кварцът е микро- до дребнозърнест и се среща главно в раздробените участъци. Безцветният хлорит се наблюдава и в дребни гнезда като радиалнолъчести и перести агрегати. Графитът е неравномерно разпределен. Представен е от силно удължени, огънати люспи с неправилни очертания и размери 0,2-1,0 mm. По данни от химичния анализ количеството на графита е 1,19%.

В местността Черната планина в близост до Бяла река се срещат черни шисти. Текстура им е финозърнеста и финошистозна. Микроскопските изследвания показват, че структурата на скалата е субмикрогранобластова с порфиорокласти. Минералният състав е представен от кварц, серицит, мусковит, графит, гранат, андалузит (?), струпвания от хидратиран, финолюспест, червенокафяв биотит и железни хидроксида. Вероятно част от биотита е образуван късно. Слюдите са субпаралелно ориентирани и образуват неиздържани ивички. Графитът е микролюспест до прашест и също се обособява в неиздържани ивички. Гранатът е дълбоко кородиран до разкъсан. В повечето случаи е изотропен и много рядко аномално анизотропен. Индивидите му са изтеглени по посока на шистозността. В скалата присъства и дребнозърнест пирит. По данни от химичния анализ съдържанието на графит в черните шисти е 3,68-3,84%.

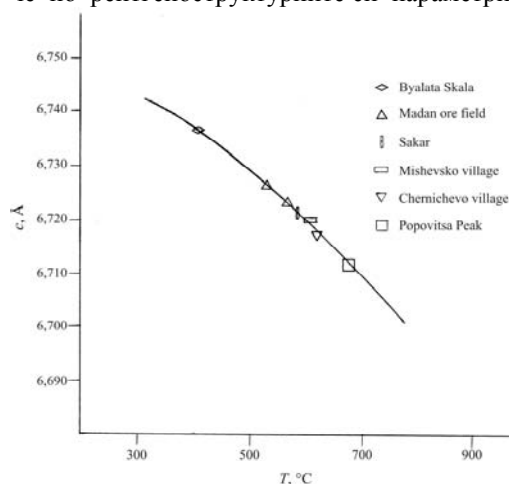
Изследваните графитови минерализации в Сакар също се намират в черни шисти. Те се намират на около 200 m южно от Хаджиев връх и на около 100 m югоизточно от края на с. Дервишка могила. Макроскопски скалата е черна, финозърнеста и с финошистозна текстура. Микро-

скопските определения показват, че структурата е лепидогранобластова. Минералният състав е представен от кварц, мусковит, хидробиотит, хидрослудени продукти и прашест графит. Минералите се разполагат в ивици, които са силно нагънати до гофрирани. Химическите анализи показват, че съдържанието на въглерод в сравнително ненарушените черни шисти е 2,82%, докато в тези, претърпели силна тектонска обработка това съдържание пада на 1,66%.

Резултатите от морфометричните изследвания, рентгеноструктурните параметри d_{002} , както и температурите, отчетени по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) са по Влахов (1991, 1997, 2005). Те са обобщени и допълнени с нови данни и са показани на фиг. 1 и табл. 2.

Дискусия

При настоящите изследвания бе установено, че по рентгеноструктурните си параметри



Фиг. 1. Зависимост на параметъра c на елементарната клетка на графита от температурата (по Шенгелия и др., 1977)

Fig. 1. Variation of the unit cell edge c of graphite as a function of a temperature (according to Шенгелия et al., 1977)

Таблица 2. Размери на графитовите люспи и рентгеноструктурни характеристики на графита
 Table 2. Size of graphite flakes and XRD characteristics of graphite

Място на взимане на пробите	Скала	Размери на графита, mm	d_{002} (Å)	$T^{\circ}\text{C}$ по графитовия термометър	Степен на графитизация	
					H_{112}/H_{110}	u
Бялата скала	сивобял мрамор	средно 0,2-1,2 от 0,1 до 2,0	3,368	410	1,3	0,60
Мадан	сив мрамор	средно 1,0 от 0,1 до 1,8	3,363	530	1,0	0,67- 0,68
Мадан	сивобял мрамор	средно 0,8 от 0,3 до 1,7	3,3615	580	1,1	0,70- 0,71
връх Поповица	сивобял мрамор	от 0,3 до 1,5	3,356	680	1,0	0,83- 0,86
село Мишевско	сивобял мрамор	от 0,5 до 0,8	3,360	600	1,0	0,73- 0,74
Черничево	сив катакл. мрамор	от 0,2 до 1,0	3,359	620	1,0	0,75- 0,76
Черничево	черен шист	прашест	3,359	620	0,6	0,75- 0,76
Сакар	черен шист	прашест	3,361	590	0,75	0,71- 0,72

нито един от графитовите концентрати няма напълно неподредена (турбостатична) структура, характеризираща се със стойности на $d_{002} = 3,440-3,430$ Å (Franklin, 1951; French, 1964). Размерите на люспите на графитите от мраморите във всички описани разкрития са доста близки, като минималните варират от 0,1 до 0,5 mm, най често срещаните са между 0,2-1,2 mm. Средните размери се движат в тесни граници – от 0,8 до 1,0 mm, а максималните са от 0,8 до 2,0 mm (табл. 2). Според класификацията на Кужварт (1986) всички тези графитови минерализации спадат към кристалния (люспест) графит. Графитът в черните шисти от местността Черната планина в околностите на Черничево, както и в черните шисти в близост до с. Дервишка могила в Сакар е под формата на пращести маси в скалите и следователно по своите размери е определен като масивен съгласно същата класификация. Тези факти потвърждават констатацията на Костов и др. (1986), че графитът в мраморите е едролуспест, а този в шистните скали е дребнолуспест до

прашест. От това следва, че минералният състав на скалите оказва влияние върху процесите на графитизация. Мнението на Landis (1971) е, че графитът започва да се образува при температура над 400°C, като налягането и минералният състав на скалите, съдържащи диспергирано въглеродно вещество играят второстепенна роля. Large et al. (1994) установяват съвместно съществуване на недобре изкристализиран въглероден материал и графит, а Crespo et al. (1994) се натъкват в метаморфити на въглеродни частици с различна степен на кристализация ($c = 6,72-674$ Å). Wada et al. (1994) намират в пелитови скали въглеродно вещество, представляващо смес от добре изкристализиран детритусен графит и недобре изкристализиран въглероден материал. Те установяват, че в карбонатните скали при температура над 400°C намаляването на междуплоскостното разстояние d_{002} протича по-ускорено, което според Franklin (1951), French (1964), Landis (1971), Шенгелия и др. (1977), Бискэ (1982) и др. се свързва с уплътняването и усъвършенства-

нето на графитовата структура. Според Блюман и др. (1970, 1972, 1974), Иванова и др. (1974), Бискэ (1982) и др., с нарастването на степента на прогресивния регионален метаморфизъм се увеличават размерите на графитовите частици и успоредно с това се увеличава структурната подреденост на графита. Grew (1974) допълва, че тези процеси се съпровождат с повишаване на съдържанието на въглерод. Определените от него термобарични условия за първоначалното и окончателно подреждане на структурата на графита се потвърждават с незначителни разлики от Beysac et al. (2003). Цитираните автори обаче работят предимно с образци от гнайси и шисти и определените размери са валидни само за тези метаморфни скали. Всички тези факти обуславят разделянето и разглеждането на графитовите минерализации по размера на графитовите частици, което от своя страна води до разделянето на графитсъдържащите скали на мрамори и графит-кварцови (черни) шисти.

Установените размери на графитовите индивиди и техните агрегати, както и описаните от Кожухаров (1984), минерални асоциации, в които участва графитът в карбонатните скали (мрамори и калцифири) в отделените от него Чепеларска и Въчанска свити показват, че карбонатните скали са благоприятна среда за развитие на графитовите минерализации. В мраморите графитът най-често се среща съвместно с флогопит. Според Мельник и др. (1984), това означава, че скалите са претърпели и някакви метасоматични изменения, които на първо място предизвикват флогопитизация. По класификацията на Kwiecinska (1980), графитът от изследваните карбонатни скали в Родопите показва степен на графитизация u от 0,60 до 0,86, което го определя като същински графит с добре подредена структура. Според класификацията на French (1964), единствено графитът от Бялата скала попада малко под тази

граница. Съответно температурите, отчетени по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) варират между 410 и 680°C, като отново графитовите минерализации в долината на р. Въча дават най-ниски стойности. Степента на графитизация за тях $H_{110} / H_{112} = 1,3$ показва (Блюман и др., 1974), че става дума за налагане на регресивно метаморфни изменения. За всички останали минерализации в родопските мрамори, този показател е 1,0 до 1,1. Трябва да се отбележи обаче, че не се наблюдава никаква зависимост между стойностите на u и H_{110} / H_{112} . Този факт подкрепя твърдението на Иванова и др. (1974), Beysac et al. (2003) и Rantitsch et al. (2004), че графитизацията е необратим процес и при последващо налагане на регресивно-метаморфни въздействия, определянето на фазиеса само по данни от рентгено-структурния анализ на графита е невъзможно. Минералният състав на мраморите от всички изследвани разкрития показва, че върху минералите, образувани при високи температури се налагат нискотемпературни минерализации. Това от своя страна подкрепя тезата за наложен регресивен метаморфизъм. Максималното съдържание на графит в мраморите е 1,61% (в долината на р. Въча и Маданското рудно поле).

Характеристиките на графита в черните шисти са доста сходни, като степента на графитизация u варира в тесен интервал от 0,71 до 0,76. Същото е валидно и за H_{110} / H_{112} , чиито стойности са 0,6-0,75 и значително се различават от тези, отчетени за графита в мраморите. Температурите, отчетени по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) са съответно 620°C за шистите в околностите на Черничево и 590°C в шистите от с. Дервишка могила, Сакар. Установеният минерален състав в шистите подкрепя тезата за по-късно наложен регресивен метаморфизъм. По данни от химичните анализи, графитът в шистите от Черничево е

3,68-3,84%, а в шистите от с. Дервишка могила достига до 2,82%, като в тези, претърпели силна тектонска обработка, съдържанието на графит пада на 1,66%.

Интересен е фактът, че независимо от това дали е в мрамори и едрокристален или в шисти и прашест, графитът от Черничево показва еднакви рентгеноструктурни характеристики и температури с изключение на стойностите за отношението H_{110} / H_{112} . Това предполага, че този показател на графитизация се влияе от размерите на графитовите агрегати, като при едни и същи условия неговите стойности са по-ниски за по-дребните графитови частици в силикатните шистни скали.

Заклучение

Получените данни и резултати показват, че графитът от всички изследвани разкрития е образуван в условията на прогресивен регионален метаморфизъм на ниво амфиболитов фацис, след което графитсъдържащите скали са претърпели регресивни метаморфни изменения най-вероятно на ниво зеленошистен фацис. Трябва да се предположи, че наред с температурата, важна роля за осъществяване на процесите на графитизация играят налягането, минералният състав на графитсъдържащите скали както и продължителността на самите процеси.

Литература

Бискэ, Н.С. 1982. Резултати рентгено- и термографического изучения графитов Ладожского комплекса. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.*, **111**, 598-605.

Блюман, Б.А., В.П. Иванова, Т.Н. Красавина, Б.Я. Хворова. 1970. Термографический критерий уровня метаморфизма углеродсодержащих пород (на примере Западного Узбекистана). *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.*, **99**, 575-580.

Блюман, Б.А., Ю.С. Дьяконов, Т.Н. Красавина. 1972. Изменения структурного состояния графита при прогрессивном региональном метаморфизме. *Докл. АН СССР*, **206**, 1198-1200.

Блюман, Б.А., Ю.С. Дьяконов, Т.Н. Красавина, М.Г. Павлов. 1974. Использование термо- и рентгенографических характеристик для определения уровня и типа метаморфизма. *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва*, **103**, 95-103.

Богданов, Б. 1960. Геоложки строеж и структура на Маданския руден район. *Год МГИ*, **6**, 3-40.

Влахов, А. 1991. Генезис на графита от Маданския район. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **52**, 3, 74-81.

Влахов, А. 1997. Рентгеноструктурни изследвания на графит от някои проявления в Родопите. В: *Соф. унив. Юбил. сб. 50 год. спец. геология*, 63-65.

Влахов, А. 2005. Термични и рентгеноструктурни характеристики на графита от мраморите в района на „Бялата скала” в Централните Родопи. *Сб. рази. резюм. Юбил. междунар. конф. 80 год Бълг. геол. д-во*, София, 95-98.

Грозданов, Л. 1989. Фациальные особенности метаморфитов в Централных Родопах. *Докл. БАН*, **42**, 95-98.

Иванов, Ж., С. Московски, Д. Димов, К. Колчева. 1980. Литостратиграфическое расчленение метаморфических пород автохтонного комплекса в Централных Родопах между верхним течением р. Чепеларской и долиной р. Вычи. *Geol. Balcanica*, **10**, 3-29.

Иванов, Ж., С. Московски, К. Колчева, Д. Димов, Л. Клайн. 1984. Геологическое строение Централных Родоп. I. Литостратиграфическое расчленение и особенности разреза метаморфических пород в северных частях Централных Родоп. *Geol. Balcanica*, **14**, 3-42.

Иванова, В.П., Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. 1974. *Термический анализ минералов и горных пород*. Л., Недра, 358-364.

Кожухаров, Д. 1984. Литостратиграфия докембрийских метаморфических пород Родопской супергруппы в Централных Родопах. *Geol. Balcanica*, **14**, 43-88.

Костов, И., Л. Грозданов, С. Петрусенко, М. Кръстева, Д. Рашкова. 1986. Син- и пост-метаморфни минерализации в Централните Родопи. *Геохим., минерал. и петрол.*, **20/21**, 25-53.

- Кужварт, М. 1986. *Неметаллические полезные ископаемые*. М., Мир, 205-217.
- Мельник, Ю.П., Р.И. Сироштан, В.В. Радчук, Л.И. Иванова. 1984. *Физикохимические условия метаморфизма карбонатных пород докембрия*. Киев, Наук. Думка, 135.
- Пейчева, И. 1997. Алпийският метаморфизъм в Източните Родопи – Rb – Sr изотопни данни. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **58**, 157-165.
- Саров, С., З. Чернева, К. Колчева, Е. Войнова, Я. Герджиков. 2004. Литотектонска подялба на метаморфните скали от източните части на Централнородопската екстензионна структура. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **65**, 101-106.
- Стойков, И., С. Пиронков, Б. Златанов, С. Маринова, Л. Начева, И. Каменов. 1986. Технология за комплексно оползотворяване на графитизираните мрамори от находище „Бялата стена”, *Минно дело*, **11**, 22-25.
- Трашлиев, С. 1989. *Неметални полезни ископаеми*. С., Техника, **2**, 238-244.
- Чернева, З., Р. Арнаудова, Ц. Илиев, К. Рекалов. 1997. Фелдшпатовата термометрия на мигматични образувания от Централните Родопи. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **58**, 39-156.
- Чухров, Ф.Б., Б.Б. Звягин, А.П. Жухлистов, Н.И. Органова, Л.П. Ермилова. 1986. К характеристике структурных особенностей природного графита. *Известия АН СССР, сер. геол.*, **7**, 3-15.
- Шенгелия, Д.М., Р.А. Ахвледиани, Д.Н. Кецховели. 1977. Графитный термометр. *Докл. АН СССР*, **235**, 1407-1409.
- Янчук, Э.Я., Е.Е. Лазько. 1980. Влияние регрессивного метаморфизма на структурную упорядоченность графита. *Минерал. сборн. Львовского унив.*, **34**, 32-36.
- Beyssac, O., F. Brunet, J.-P. Petit, B. Goffe, J.-N. Rouzaud. 2003. Experimental study of the microtextural and structural transformations of carbonaceous materials under pressure and temperature. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 937-951.
- Crespo, E., J. Luque, C. Fernandez-Rodriguez, M. Rodas, M. Diaz-Azpiroz, J.-C. Fernandez-Galiani, J. F. Barrenechea. 2004. Significance of graphite occurrences in the Aracena Metamorphic Belt, Iberian Massif. *Geol. Mag.*, **141**, 687-697.
- Franklin, R.E. 1951. The structure of graphitic carbons. *Acta Cryst.*, **4**, 253-261.
- French, B.M. 1964. Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. *Science*, **146**, 917-918.
- Grew, E.S. 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. *Geology*, **82**, 50-73.
- Kozhoukharov, D., E. Kozhoukharova, I. Zagorchev. 1978. Precambrian metamorphics of the Rhodopes massif. The Precambrian in Bulgaria. *Materials to the IGCP Project 22*, Brno, 16-28.
- Kwieceńska, B. 1980. Mineralogy of natural graphites. Polska Akad. Nauk, Oddział w Krakowie, Komisja Nauk Mineralogicznych, *Prace Mineralog.*, **87**.
- Landis, C.A. 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **30**, 34-45.
- Large, D.J., A.G. Christy, A.E. Fallick. 1994. Poorly crystalline carbonaceous matter in high grade metasediments: Implications for graphitization and metamorphic fluid compositions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 108-116.
- Rantitsch, G., W. Grogger, C. Teichert, F. Ebner, C. Hofer, E.-M. Maurer, B. Schaffer, M. Toth. 2004. Conversion of carbonaceous material to graphite within the Greywacke Zone of the Eastern Alps. *Int. J. Earth. Sci. (Geol. Rundsch.)*, **93**, 959-973.
- Wada, H., T. Tomita, K. Matsuura, K. Tuchi, M. Ito, T. Morikiyo. 1994. Graphitization of carbonaceous matter during metamorphism with references to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphism, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 217-228.

Приета на 27.03.2006 г.
Accepted March 27, 2006