

Разпределение на графита в мраморите от районите на Мадан, Ардино-Неделино и Черничево в Родопите

Александър Влахов

Alexander Vlahov. Distribution of graphite in marbles from regions of Madan, Ardino-Nedelino and Chernichevo in the Rhodopes

Abstract. In the vicinities of Madan, Ardino-Nedelino and Chernichevo the content of graphite (wt. %) is lowest in the white marbles (varying from 0.09 to 0.98, average 0.32%, median – 0.27), but increases in the gray-white (0.22 to 0.97, average – 0.47%) and highest in the gray marbles (0.15 to 1.61, average 0.73%, median – 0.58). With the decrease of calcite, the increase of dolomite and combined quantities of oxides from silicates and other minerals but also with the decrease of the general content of the carbonates, the marbles become grayish and the overall content of graphite increases. This is especially well expressed when the average compositions of the rock components are compared.

The SEM analysis indicates that graphite flakes are mostly equidimensional (usually above 0.1 mm). Therefore, the grayish hues of the marbles are not due to the presence of thin graphite particles in the rock.

The primary carbonate deposits of magnesium rich calcite contain small amounts of organic matter and aluminosilicate minerals. Partial dolomitization took place under the influence of solutions. During the progressive metamorphism the organic matter is graphitized and the aluminosilicate material transformed in minerals corresponding to amphibolite facies of metamorphism. The carbonates re-crystallized with overall increase of the grain size. Under the influence of the fluids, generated during later regressive metamorphism the calcite partially dissolved and re-precipitated. Small part of the graphite was also remobilized with the calcite rich solutions, but most of it remained in place undissolved, blocked by the solution resistant dolomite.

Although the silicate minerals have been corroded and partially replaced by low temperature minerals, in general they remained with the immobile phases – dolomite and graphite. For this reason the domains in the marbles richer in dolomite and silicates are usually grayish in color and richer in graphite.

Key words: graphite, metamorphism, marbles, Rhodopes

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

Увод

Графитът може да се образува в резултат на различни ендеогенни процеси. Това го прави изключително интересен обект за изследва-

не от страна на геохимията, минералогията и петрологията. Структурните параметри и свойствата на графитизираното в различна степен природно въглеродно вещество се използват като индикатори за установяване

фациеса на метаморфните скали. Химическата инертност, изключителната термостойчивост и другите свойства на графита са толкова по-изразени, колкото той е по-чист химически, степента на структурната му подреденост е по-висока и кристалите му са по-големи.

В литературата няма много данни за факторите, довели до концентрирането на графита в определени участъци на регионалнометаморфните скали. В това отношение най-малко са изследвани графитсъдържащите мрамори.

Цел на тази работа е определянето на връзката между количеството на графита в мраморите от изследваните райони и техния цвят, минерален и химичен състав и някои характеристики на графита, индикаторни за условията на метаморфизъм. Като краен резултат от изследването се очаква да се установят факторите и вероятната последователност на процесите, довели до неравномерното разпределение на графита в мраморите от Родопите.

Състояние на проблема

Като обобщават данни на други автори Rakovan & Jaszczak (2002) систематизират графитовите минерализации в зависимост от техния генезис: 1) графитизирани маси, образувани при трансформацията в твърдо състояние на седименти богати на органично вещество (Buseck, Huang, 1985; Pasteris, Wopenka, 1991; Bustin et al., 1995). Тези графитизирани въглеродни вещества показват съществени вариации в химичния състав и степента на съвършенство на кристалната структура; 2) графитови кристални маси, образувани от магмени или вулкански топилки (Tsuchiya et al., 1991; Kvasnitsa et al., 1999); 3) масивен поликристален жилин графит, както и добре изкристализирали графитови кристали и сферолити в метаморфни или магмени скали образувани при отлаганията на епигенетични С-О-Н флуиди (Rumble et al., 1986; Luge et al., 1998; Pasteris, 1999); 4)

псевдоморфози по диамант, като тези в Мароко и Южна Испания (Pearson et al., 1989); 5) в метаморфните скали – гнайси, шисти и мрамори под формата на люспести кристали, деформирани кристали (Kretz, 1996), добре развити и оформени кристали (Palache, 1941) или като гладки сфери (Jaszczak, Robinson, 2000). Изотопните изследвания показват, че в метаседиментните скали графитовите минерализации се образуват при метаморфизма на органична материя (Weiss et al., 1981; Dissanayake, 1994; Kitchen, Valley, 1995).

Една от характеристиките, зависещи от генезиса на графита са размерите на неговите индивиди. Обединявайки вижданията на редица изследователи, класификацията на Кужварт (1986) поделва графита на три разновидности: кристален (люспест) графит с големина на люспите над 0,1 mm, микрокристален (масивен) с размер на люспите от 0,001 до 0,1 mm и криптокристален с частици под 0,001, най-често под 0,0001 mm.

В условията на зеленошистния фациес на регионалния метаморфизъм (температура 300-550°C и налягане 200-500 MPa) се образуват находища на масивен и в по-малка степен на люспест графит. При температурите и наляганята, характерни за амфиболитовия фациес (600-800°C и 400-600 MPa) се генерира люспест кристален графит (Смирнов, 1982). Кристален графит се образува и в условията на гранулитовия фациес (Бискэ, 1982; Crespo et al., 2004).

Файзуллин (1984) обобщава, че находищата на графит от метаморфогенен тип почти винаги са привързани към параметаморфити, образувани за сметка на глинести седименти. С увеличаването на кварцовия (пясъчен) и карбонатния материал, количеството на графита в скалите намалява значително.

Изученост на графита и графитсъдържащите скали в Родопите

Бончев (1925) описва минералите графит, калцит, гранат, епидот, амфибол, кианит и

биотит в метаморфни скали от Родопите. Графитовите минерализации в Смолянско са характеризирани като импрегнации в мрамори.

Към районите с метаморфогенен графит в Родопите се причисляват още разкритията по долината на р. Въча, южно от Кричим и около Михалково, при рудник Страшимир в Маданския район и при с. Загражден, Смолянско (Костов и др., 1964).

През 1972 г. са проведени търсещи и проучвателни работи за графит югоизточно от Мадан и северозападно от Ерма река. В мраморите, разположени в долната част на графитоносните гнайси се съдържа графит с големина на люспите от 0,2 до 3,0 mm. Съдържанието му в отделните проби варира от 0,01 до 1,76%. Само в една от мраморните прослойки с дебелина 8-10 m и дължина около 300 m, графитът достига до 11,67%, средно 3,69%. В мраморите разположени на около 2 km югозападно от с. Беден, Смолянско е открит люспест графит, който на места достига до 11,86%. В околностите на Девин и Черничево има мрамори със съдържания на графит около 1% (Брънкин и др., 1988).

Според Kozhukharov (1978), графит-съдържащите скали в Родопите се причисляват към долната пъстра свита (Pt_1^1) на горния пъстр комплекс Pt. Съгласно друга литостратиграфска схема (Кожухаров, 1984), те се отнасят към Въчанската и Чепеларската свити. Авторът класифицира тези метаморфити към средната барична серия (тип Барроу) на умерено високите налягания и към фащиалната група на амфиболитовия фацис.

Минералните асоциации в графит-съдържащите мрамори от Чепеларската свита са следните: 1) калцит \pm кварц \pm флогопит \pm графит; 2) калцит + плагиоклаз \pm амфибол \pm графит; 3) калцит + диопсид \pm графит. В регионално метаморфозирани скарни-калцифири: калцит + плагиоклаз + кварц + калиев фелдшпат + амфибол (обикновен и тремолит) \pm скаполит \pm епидот \pm пироксен \pm графит.

Въчанската свита има пъстр състав, като всички скални разновидности представляват прослойки с различна дебелина сред дребно- до среднозърнести биотитови гнайси на места с гранат и графит. В тази свита мраморите са най-много, особено по долината на р. Въча, където съдържат значителни количества графит и флогопит. Минералните асоциации в тях с участието на графит са: 1) калцит \pm кварц \pm флогопит \pm графит; 2) калцит + оливин \pm скаполит \pm графит; 3) калцит + плагиоклаз \pm амфибол \pm графит; 4) калцит + диопсид \pm графит. В регионално метаморфозирани скарни-калцифири: калцит + плагиоклаз + кварц + калиев фелдшпат + амфибол + епидот \pm скаполит \pm пироксен \pm графит (Кожухаров, 1984).

Според литостратиграфската подялба на метаморфните скали на Иванов и др. (1980, 1984) един от характерните белези на Посестримската свита е наличието на бели средно- до едрозърнести мрамори, които съдържат значителни количества едролуспест графит и флогопит. Иванов и др. (1984) отбелязват, че посестримските мрамори се отличават от чепеларските с повишените си съдържания на прекристаллизирано органично вещество, представено от едри графитови люспи. Авторите считат, че само в разреза на Посестримската свита присъстват графит-съдържащи биотитови гнайси.

Изследваните графит-съдържащи мрамори попадат в различни литотектонски единици (Саров и др., 2004). Тази подялба не дава пряка информация за количественото разпределение на графита в мраморите.

Костов и др. (1986) изучават син- и постметаморфните минерализации в скалите от Централните Родопи. Те считат, че основната част от графитовите минерализации са образувани през късния гранат-кианитов етап на I прогресивен регионално-метаморфен стадий на минералообразуване. По времето на този продължителен стадий са се осъществили неколкостепенни интраме-

таморфни деформации, а индикаторните за него минерали са кианит, мусковит, гранат и графит. Като максимум на прогресивния регионален метаморфизъм в изследвания район Костов и др. (1986) определят температура от около 600°C и налягане 8 kbar. Те предполагат, че към този стадий трябва да бъдат отнесени и някои разломни нарушения и раздробявания, които са фосилизирани през следващия анатектично-пегматитов стадий.

Данни за минералогията и генезиса на графита в метаморфните скали от изследваните райони на Родопите се съдържат в работите на Влахов (1991, 1997, 2006).

Методи на изследване

Извършени са теренни наблюдения и изследвания на графитсъдържащите мрамори в Маданския, Ардинско-Неделинския район и в околностите на Черничево. Мраморите в разкритията са поделени според цвета си на бели, сивобели и сиви, като визуално определените в тях съдържания на графит са различни.

Подбрани са образци от различно оцветените мрамори във всеки район. С анализатор Carbon determinator-12 на фирмата Лесо са направени количествени определения на съдържанието на графит в 49 образца от всички посочени райони. На 15 от тези проби са направени и пълни химични изследвания. Изчислени са тегловните проценти на главните скалообразуващи минерали калцит и доломит. За изясняване на факторите, довели до неравномерно разпределение на графита в скалите, данните от по-ранните изследвания (Влахов, 1991, 1997, 2006) на графита от Маданския, Ардинско-Неделинския район и околностите на Черничево се съпоставят с резултатите от химичните анализи.

Описание на разкритията

В Маданския район графитсъдържащите мрамори образуват добре издържана ивица

с варираща дебелина, ориентирана приблизително в посока ЮЗ-СИ и проследяваща се на около 3 km. Според Богданов (1960), те са част от алохтона на Маданския навлак. Изследваните образци от графитсъдържащи мрамори са от сондажи в участък Южна Петровица. Те имат масивна и шистозна текстура и хомеогранобластова, хетерогранобластова и катаклазна структура. Главните минерали са калцит и доломит, които изграждат над 90% от скалата. Всички други минерали – клинопироксен, графит, флогопит, калиев фелдшпат, тремолит, кварц, рудни минерали, апатит и железни хидроксида са представени в много малки количества.

Главните минерали в графитсъдържащите гнайси от района са плагиоклаз (олигоклаз-андезин) – около 40% и кварц – 28-30%. Второстепенните минерали са дребнолюспест графит, калиев фелдшпат, гранат, епидот, рудни минерали, апатит, рутил, хлорит, зоолити и карбонати. Олигоклаз-андезинът е серицитизиран, карбонатиизиран и заместен от глинести минерали. Клинопироксенът се замества от тремолит и актинолит, като те са биотитизирани. По биотита е развит хлорит. Гранатът е кородиран и заместен от плагиоклаз, биотит, кварц и хидрослюди. Графитът в мраморите от участък Южна Петровица е представен от огънати, а понякога и от силно деформирани люспи (фиг. 1). Размерите на графитовите индивиди са 0,3-1,5 mm в белите, 0,3-1,7 mm в сивобелите и 0,1-1,8 mm в сивите мрамори. Отчетената температура на метаморфизма по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) е 530-580°C (Влахов, 1991, 2006).

В Ардинско-Неделинския район са изследвани 12 разкрития на графитсъдържащи мрамори в околностите на Старцево, Неделино, Ардино и Мишевско. Видимата дебелина на мраморите в отделните разкрития е от 5 до няколко десетки метра, но най-често е между 8 и 12 m. Текстура им е масивна с преход към шистозна.

Структурата е хетерогранобластова до хомеогранобластова. Главни минерали са карбонатите. Калцитът често е замътен от пелитови продукти. Доломитът е идиоморфен и бистър. Силикатните минерали са представени от отделни мусковитови люспи, флогопит, безцветен хлорит, незначителни количества късен халцедон и карбонатни жилки. Графитът се среща предимно в сивите и сивобелите мрамори. В различните разкрития размерите на графитовите люспи варират между 0,3-1,5 mm и 0,5-0,8 mm. Обикновено са огънати и разположени интергрануларно на калцита. Отчетената температура на метаморфизма по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) е 600-680°C (Влахов, 1997, 2006).

На около 1,1 km югозападно от Черничево се разкриват сиви и сивобели мрамори с видима дебелина от няколко до повече от 10 m. Текстурата е масивна, а структурата е хетерогранобластова. В някои участъци преминава към катаклазна. По оптически данни карбонатите изграждат 95-97% от мраморите. Второстепенните минерали са графит, кварц, калиев фелдшпат, безцветен хлорит, рудни минерали и железни хидроксида. Графитът е неравномерно разпределен като удължени и огънати люспи с размери 0,2-1,0 mm. Температурата на метаморфизма, определена по графитовия термометър на Шенгелия и др. (1977) е 620°C (Влахов, 1997, 2006).

Резултати от изследванията

При провеждане на теренните наблюдения бе установено визуално, че в разкритията от всички изследвани райони, съдържанието на графит е най-високо в сивите мрамори. Те са хетерозърнести с масивна, шистозна, ивичеста и лещовидна текстура. Графитът в тях се среща като отделни, гъсто разположени люспи, гнезда и неправилни агрегати.

Сивобелите мрамори представляват съчетание от вариращи до приблизително

равни съотношения между сиви и бели участъци с постепенни преходи между тях или с изразени ясни граници. Текстурата на скалите е масивна, шистозна, ивичеста, петниста, като в по-сивите участъци се наблюдава по-голяма наситеност с графит. Той е представен от отделни люспи, гнезда, ивичести или неправилни агрегати.

Белите мрамори са хетерозърнести до едрозърнести с бял цвят, масивна или шистозна текстура, съдържащи отделни графитови люспи и техни агрегати или млечнобели порцелановидни катаклазирани мрамори, в които изключително рядко се наблюдават дребни графитови частици, получени при дезинтеграцията на люспести графитови индивиди.

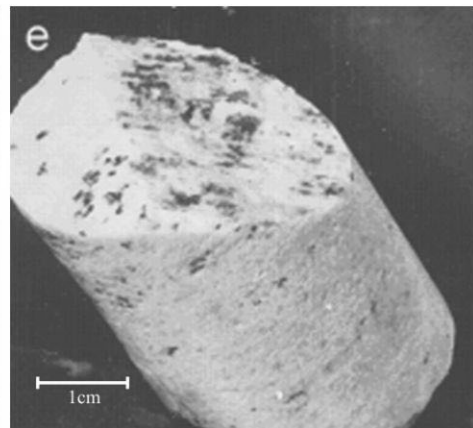
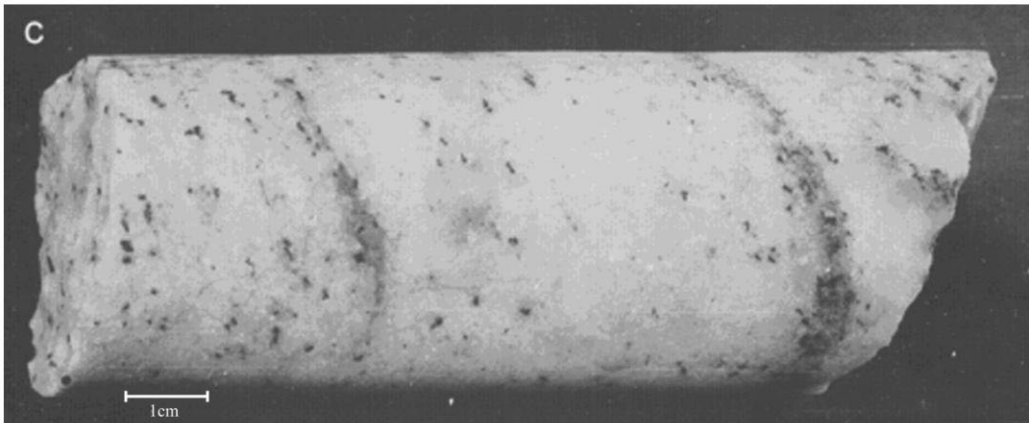
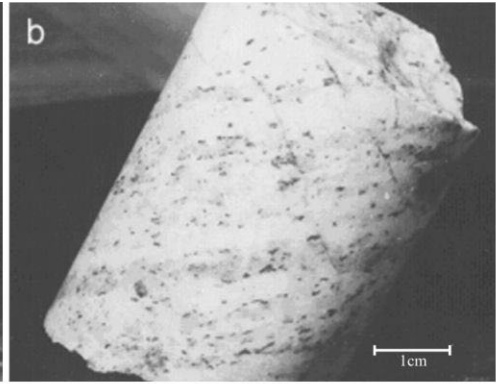
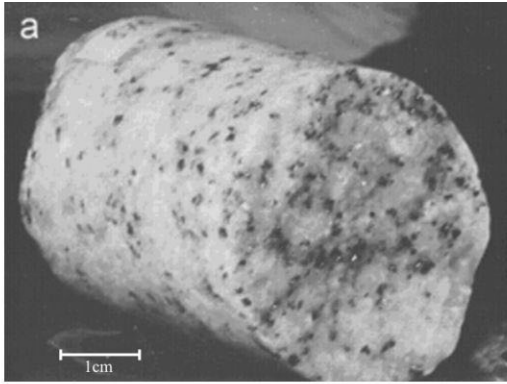
Посочените взаимоотношения между графита и цвета на мраморите са илюстрирани на фиг. 1.

Стойностите на съдържанията на графит в двата анализирани образца от белите мрамори от Маданския район са 0,21 и 0,68%. В сивобелите мрамори (10 образца), съдържанието на графит варира между 0,22 и 0,80%, средно 0,43%. Графитът в 13-те проби от сивите мрамори е от 0,15 до 1,61%, средно 0,68%.

Изследваните за съдържание на графит образци от Ардинско-Неделинския район са: 10 от белите, 8 от сивобелите и 4 от сивите мрамори. Количеството на графита в белите мрамори е от 0,09 до 0,98%, средно 0,30. В сивобелите разновидности то е между 0,27 до 0,97, средно 0,63%. За сивите мрамори вариацията на съдържанието на графит е от 0,50 до 1,10%, средно 0,79%.

В двата образца от околностите на Черничево съдържанието на графит е 0,56% в по-светлия образец и 1,19% в по-сивия.

За всеки изследван район, химичните анализи показват закономерно нарастване на съдържанията на графит от белите към сивобелите мрамори, като най-високите им стойности са определени в сивите мрамори.



Фиг. 1. Графитсъдържащи мрамори от Маданския район: а) петнисто до мозаечно разпределение на сивия, светлосивия и белия карбонат и концентриране на графитовите люспи и агрегати в сивите участъци на образеца; б) ивичесто разпределение на сивия, светлосивия и белия карбонат, маркиращо повърхнините на шистозността и концентриране на графитовите люспи в сивите ивици; в) концентриране на графита, силикатните и др. минерали в две тъмносиви ивици, маркиращи шистозността; д) бял и светлосив карбонат и концентриране на графитовата минерализация като неправилни агрегати и гнезда в светлосивия карбонат; е) повърхност на срязване с линейност, маркирана от деформирани графитови кристали

Fig. 1. Graphite bearing marbles from Madan region: a) spot to mosaic distribution of grey light grey and white carbonate and concentration of graphite flakes and aggregates in the grey parts of sample; b) band distribution of grey light grey and white carbonate, which mark planes of schistosity and concentration of graphite flakes in grey bands; c) concentration of graphite, silicates and other minerals in two dark grey bands, which mark schistosity in marble; d) white and light grey carbonate and concentration of graphite as irregular aggregates and nests in the light grey carbonate; e) shear plane with stretching lineation by deformed graphite crystals

При групиране на 49-те образци само по цвета им независимо от кой район са взети, посочената зависимост между съдържанията на графит и цвета на мраморите се проявява ясно. В същия ред закономерно нарастват минималните, средните и максималните съдържания на графита и изчислените стойности на медианите (фиг. 2, табл. 1).

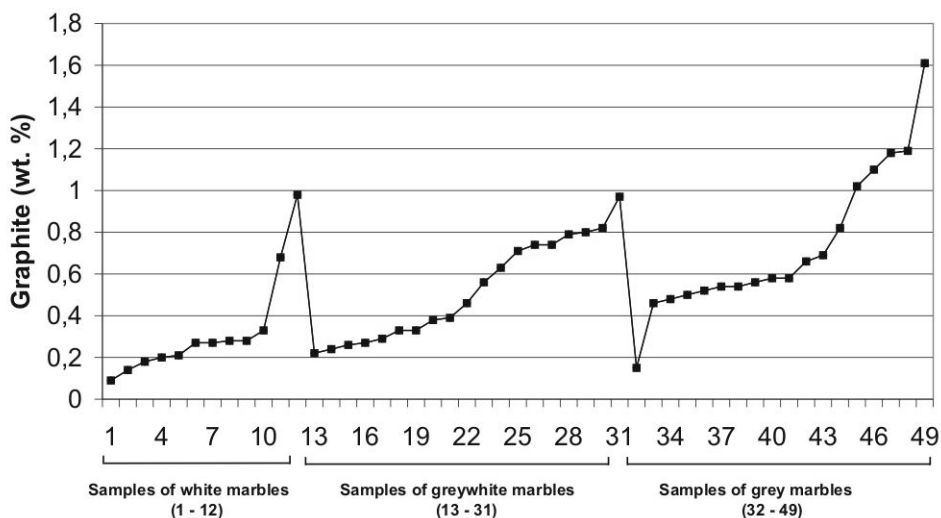
На 15 образеца, разделени по цвят на 3 групи са направени химични анализи. Във всяка група 5-те образеца са подредени по нарастването на съдържанията на графит. Стойностите на MnO във всички проби са $\leq 0,01\%$ и не са взети под внимание в тази работа. Наблюдава се постепенно нарастване на стойностите на загубите при наляване (ЗПН %) от белите към сивобелите и сивите мрамори (табл. 2).

За установяване на връзката между съдържанията на графит, главните скалообразуващи минерали и цвета на мраморите, на базата на данните от табл. 2 са изчислени количествата на калцита и доломита в отделните проби. Поради ниското съдържание на силикатните, рудните и др. минерали в скалата, техните оксиди се разглеждат сумарно. Грешката при сбора на количествата на компонентите за отделните проби е 0,44-0,80%. Очертава се тенденцията, че с намаляването на съдържанието на калцит, увеличаването на доломитния компонент и на сумарните количества на

оксидите на силикатните, рудните и др. минерали, както и при намаляването на общото количество на карбонатите, мраморите стават по-сиви и съдържанието на графит в тях се увеличава (табл. 3). Изследванията със сканиращ електронен микроскоп показват, че графитовите люспести кристали са с приблизително еднакви размери (над 0,1 mm). Това означава, че, по-сивите отенъци на мраморите не се дължат на присъствието на дребни графитови частици в тях (фиг. 3).

При изчисляването и съпоставянето на средните съдържания на изброените минерални фази и химични компоненти, установената тенденция прераства в корелация между графита, доломита и общото количество на оксидите на силикатните, рудните и др. минерали. Данните показват, че и между съдържанията на SiO₂ и графита съществува такава корелация. Средните количества на графита се увеличават с намаляването на същите за калцита и сумарното количество на карбонатите в скалата (табл. 3 и фиг. 4).

Стойностите на отношенията на средното количество на доломита към средното съдържание на калцита, както и на средното количество на доломита към средната стойност на сумата от оксидите на силикатните, рудните и др. минерали (тегл.%), нарастват успоредно с увеличаването на средните



Фиг. 2. Разпределение на графита (тегл.%) в различните цветови разновидности на графит-съдържащите мрамори от Маданския, Ардинско-Неделинския и Черничевския райони в Родопите

Fig. 2. Distribution of graphite (wt.%) in different colour varieties of graphite bearing marbles from Madan, Ardino-Nedelino and Chernichevo regions in the Rhodopes

съдържания на графита (табл. 3).

Обсъждане на резултатите

В мраморите от Маданския и Ардинско-Неделинския район флогопитът е около 2%. Според Мельник и др. (1984) това означава, че те са претърпели метасоматични изменения, които на първо място се изразяват във флогопитизация. Амфиболът и плагиоклазът (под 1%) най-често се заместват от хлорит, серицит и карбонати. Наблюдават се единични зърна от клинопироксен, почти напълно заместени от тремолит. Минералният състав на графитсъдържащите гнайси от Маданския район също е показателен за хода на метаморфните процеси. Гранатът е кородиран и заместен от плагиоклаз, биотит, кварц и хидрослюди. Олигоклазандезинът е серицитизиран, карбонатизиран и заместен от глинести минерали. Клинопироксенът се замества от тремолит

и актинолит, като те са биотитизирани. По биотита е развит хлорит. Мельник и др. (1984) определят тремолита като един от най-разпространените минерали в карбонатно-силикатните скали, който се образува предимно при регресивния стадий на метаморфизма в широк температурен и баричен интервал под въздействието на флуидите. В мраморите от изследваните райони силикатните минерали са представени още от малки количества кварц, мусковит, калиев фелдшпат, безцветен хлорит и др.

По-голямата част от графитовите люспи са огънати, а понякога и силно деформирани. Освен, че се концентрира в сивите участъци на мраморите като отделни кристали, неправилни агрегати и гнезда, графитът се натрупва по шистозните повърхнини и в някои по-късни жилки. Това показва, че след графитизирането на органичното вещество, мраморите са претърпели тектонски въздействия с протичането на флуиди.

Таблица 1. Среден тегл.% (49 проби) и разпределение на графита в цветовите разновидности на мраморите

Table 1. Average wt.% (49 samples) and distribution of graphite in colour varieties of marbles

Разпределение по райони	Брой на пробите	Цвят на мрамора	Графит (тегл.%)	Интервали на стойностите (тегл.%)	Брой на стойностите в интервалите	Медиана
2-Мадански; 10-Ардинско-Неделински район	12	бял	ср.0,32 от 0,09 до 0,98	0,01-0,10	1	0,27
				0,11-0,20	3	
				0,21-0,30	5	
				0,31-0,40	1	
				0,41-0,50	0	
				0,51-0,60	0	
				0,61-0,70	1	
				0,71-0,80	0	
				0,81-0,90	0	
				0,91-1,00	1	
10-Мадански; 8-Ардинско-Неделински; 1- Черничевски район	19	сивобял	ср.0,52 от 0,22 до 0,97	1<	0	0,46
				0,01-0,10	0	
				0,11-0,20	0	
				0,21-0,30	5	
				0,31-0,40	4	
				0,41-0,50	1	
				0,51-0,60	1	
				0,61-0,70	1	
				0,71-0,80	5	
				0,81-0,90	1	
13-Мадански; 4-Ардинско-Неделински; 1- Черничевски район	18	сив	ср.0,73 от 0,15 до 1,61	0,91-1,00	1	0,58
				1<	0	
				0,01-0,10	0	
				0,11-0,20	1	
				0,21-0,30	0	
				0,31-0,40	0	
				0,41-0,50	3	
				0,51-0,60	6	
				0,61-0,70	2	
				0,71-0,80	0	
0,81-0,90	1					
0,91-1,00	0					
1<	5					

В графитсъдържащите мрамори от всички изследвани разкрития, размерите на люспестите графитови кристали са от 0,1 до повече от 2 mm, което го определя като кристален едролюспест. Според Блюман и др. (1970, 1972), Смирнов (1982) и Бискэ

(1982), кристалният графит се образува в условията на амфиболитов фацис на прогресивния регионален метаморфизъм. Според Костов и др. (1986), графитовите минерализации в Родопите са образувани през късния гранат-кианитов етап на I

Таблица 2. Химичен състав (тегл.%) на различните цвятни разновидности на графитсъдържащите мрамори

Table 2. Chemical composition (wt.%) of different colour varieties of graphite bearing marbles

№ поред	Цвят на мрамора	ZnO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Графит
1	бял	42,12	54,10	0,50	1,12	0,38	0,34	0,05	0,10	0,20
2		42,12	54,10	0,50	1,12	0,38	0,34	0,05	0,10	0,27
3		42,41	52,00	1,72	2,48	0,60	0,46	0,14	0,07	0,28
4		43,27	53,22	1,32	1,24	0,34	0,30	0,03	0,05	0,28
5		43,80	55,00	0,20	0,40	0,20	0,07	0,02	0,05	0,68
6	сивобял	43,70	49,40	4,20	1,70	0,40	0,17	0,03	0,05	0,63
7		43,79	51,70	2,90	0,82	0,25	0,30	0,04	0,05	0,74
8		41,20	50,50	1,30	5,08	0,82	0,73	0,14	0,07	0,79
9		43,50	54,10	0,90	0,50	0,20	0,02	0,01	0,04	0,80
10		43,79	51,70	2,90	0,82	0,25	0,30	0,04	0,05	0,97
11	сив	43,82	42,70	9,62	1,67	0,46	1,03	0,06	0,12	0,54
12		43,60	32,70	16,40	5,70	0,40	0,13	0,02	0,08	0,56
13		42,96	51,35	2,42	1,56	0,42	0,49	0,07	0,05	1,02
14		45,25	40,62	12,25	0,98	0,20	0,31	0,03	0,05	1,10
15		46,20	32,80	17,70	2,00	0,60	0,04	0,02	0,05	1,61

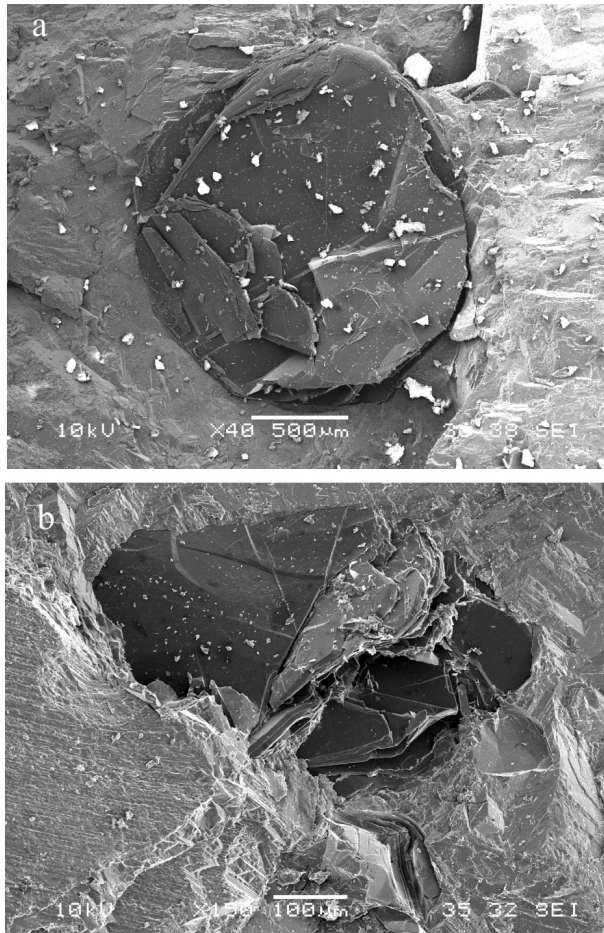
прогресивен регионално-метаморфен стадий на минералообразуване при температура около 600°C и налягане 8 kbar.

Рядко в белите, порцелановидни, катаклазирани мрамори се наблюдават струпвания с неправилна форма от много дребни графитови частици, получени при раздробяването на по-рано образувани графитови кристали (Влахов, 1991). Тези факти се съгласуват с твърдението на Янчук и Лазько (1980), че в скалите подложени на диафтореза се наблюдава дезинтеграция и наличието на по-дребни частици от този минерал.

French (1964) определя като добре изкристализирани графити тези с между-плоскостно разстояние $d_{002} = 3,36 \text{ \AA}$, а като структурно неподредени такива с $d_{002} = 3,36-3,43 \text{ \AA}$. Landis (1971) счита, че напълно подреденият в структурно отношение графит за първи път се появява в скалите от албит-епидот-амфиболитовия и амфиболитовия фациес с $d_{002} = 3,35-3,36 \text{ \AA}$. Според

Grew (1974), в условията на прогресивен регионален метаморфизъм, първият стадий от подреждането на атомните слоеве в структурата на графита съответства на температура 300-500°C и налягане 3 kbar или повече. Пълното подреждане на графитовата структура се осъществява при 660-690°C и 4,5-5 kbar. Beyssac et al. (2003) твърдят, че в условията на регионален метаморфизъм всички първични органични вещества частично се графитизират при 723 K (450°C) и напълно се трансформират в графит при 923 K (650°C). Според тези автори налягането има кинетичен ефект като предизвиква уплътняване на въглеродното вещество и ускорява процесите на графитизация.

Стойностите на d_{002} на графита от изследваните райони са: Мадански район - 3,363-3,3615 Å; Ардинско-Неделински район - 3,356-3,360 Å. Графитът от околностите на Черничево има $d_{002} = 3,359 \text{ \AA}$. По



Фиг. 3. Графитови люспи в мраморите от Ардинско-Неделинския район: а) голяма графитова люспа в карбонат; б) разкъсана и деформирана графитова люспа в карбонат

Fig. 3. Graphite flakes in marbles from Ardino-Nedelino region: a) big graphite flake (black) in carbonate; b) broken and deformed graphite flake in carbonate

този критерий, графитът от Ардинско-Неделинския район и от околностите на Черничево спада към добре изкристализирания, характерен за по-високите степени на метаморфизъм графит. Графитовите минерализации от Маданския район попадат малко под границата на добре подредения в структурно отношение графит (Влахов, 1991, 1997, 2006). По мнението на Бискэ (1982), графити с $d_{002} = 3,356-3,370 \text{ \AA}$ могат да се намират и в скали от биотитовата зона

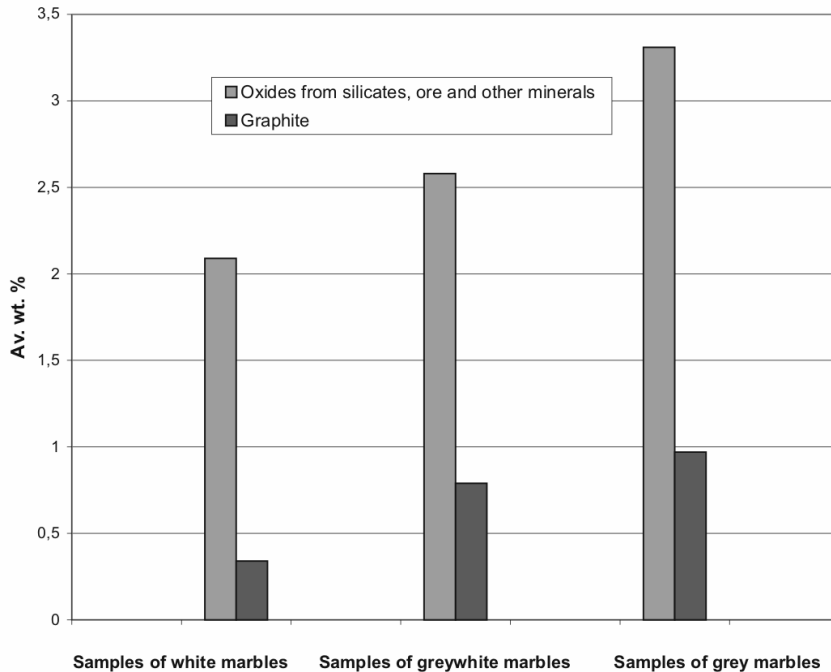
на зеленошистния фациес. Трябва да се има предвид и възможността, графити с различна степен на структурна подреденост да съществуват в едни и същи скали (Wada et al., 1994; Large et al., 1994; Crespo et al., 2004).

Отношението на височините на отраженията 112 и 110 (H_{112} / H_{110}) на графита е рентгенографски критерий за фациалната принадлежност на метаморфните скали (Блюман и др., 1972, 1974). За графита от

Таблица 3. Химични характеристики и минерални фази (тегл.%) на графитсъдържащите мрамори с различен цвят и корелация между тях (ср. тегл.%)

Table 3. Chemical characteristics, mineral phases (wt.%) of graphite bearing marbles with different colour and correlation between them (av. wt.%)

№ по ред	Цвят на мрамора	Загуби при наляване	Калцит	Доломит	Калцит + доломит	Отношение доломит/калцит	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Отношение доломит/Fe ₂ O ₃ +K ₂ O+Na ₂ O+Al ₂ O ₃ +SiO ₂	Графит
1.		42,12	95,31	2,29	97,60		1,12	1,99		0,20
2.		42,12	95,31	2,29	97,60		1,12	1,99		0,27
3.	бял	42,41	88,54	7,87	96,41		2,48	3,75		0,28
4.		43,27	91,71	6,04	97,75		1,24	1,96		0,28
5.		43,80	97,66	0,92	98,58		0,40	0,74		0,68
	(средно)	42,74	93,71	3,88	97,59	0,04	1,27	2,09	1,86	0,34
6.		43,70	77,74	19,22	96,96		1,70	2,35		0,63
7.		43,79	85,07	13,27	98,34		0,82	1,46		0,74
8.	сивобял	41,20	86,90	5,95	92,85		5,08	6,84		0,79
9.		43,50	94,32	4,12	98,44		0,50	0,77		0,80
10.		43,79	85,07	13,27	98,34		0,82	1,46		0,97
	(средно)	43,20	85,82	11,17	96,99	0,13	1,78	2,58	4,33	0,79
11.		43,82	52,32	44,01	96,33		1,67	3,34		0,54
12.		43,60	17,64	75,03	92,67		5,70	6,33		0,56
13.	сив	42,96	85,64	11,07	96,71		1,56	2,59		1,02
14.		45,25	42,08	56,05	98,13		0,98	1,57		1,10
15.		46,20	14,59	80,98	95,57		2,00	2,71		1,61
	(средно)	44,37	42,45	53,43	95,88	1,26	2,38	3,31	16,14	0,97



Фиг. 4. Корелация между средните съдържания на графита и оксидите от силикатните, рудните и др. минерални фази в различните цветови разновидности на графитсъдържащите мрамори (тегл.%)

Fig. 4. Correlation between average content of graphite and oxides from silicates, ore and other minerals in the different colour varieties of graphite bearing marbles (wt.%)

изследваните райони са получени следните отношения: Мадански район - 1,0-1,1; Ардинско-Неделински район - 1,0. Според цитираните автори, тези стойности са характерни за зеленошистния фациес.

DTA на графита от Маданския район (Влахов, 1991), показва термични характеристики, типични както за зеленошистен, така и за амфиболитов фациес по критериите на Блюман и др. (1972, 1974), Иванова и др. (1974) и Бискэ (1982).

Цитираните факти показват, че графитсъдържащите мрамори от изследваните райони са метаморфозирани в амфиболитов фациес, а по-късно са претърпели регресивен метаморфизъм, достигащ на места до зеленошистен фациес. Тези процеси са

преразпределили количествено графита, доломита, калцита, кварца, алумосиликатните и др. минерали в скалата.

Заклучение

Съдържанията на графит в мраморите се увеличават с общото намаляване количеството на карбонатите и с увеличаване на доломита, алумосиликатните минерали и кварца.

Може да се предположи, че преди първия прогресивен регионалнометаморфен стадий на минералообразуване в Родопите, са се образували карбонатни отложения, изградени от магнезиален калцит. Органичното вещество и алумосиликатните мине-

рали в тях са представени в малки количества. Под въздействието на разтвори се е извършила частична доломитизация. По времето на прогресивния метаморфизъм, органичното вещество се графитизира, отложените алумосиликати се трансформират в минерали, съответстващи на условията на амфиболитовия фацес, а карбонатите прекристаллизират и уедряват зърната си. Графитът се разполага предимно по повърхнините на карбонатните зърна. При по-късния регресивен метаморфизъм, силикатните минерали изцяло или частично се заместват от по-нискотемпературни, появяват се тектонски нарушения и под действието на флуидите, калцитът частично се разтваря и преотлага, но увлича със себе си само малка част от графита. Като изключение, този графит формира единични люспи, жили или гнезда. Това преразпределяне на минералите е един от възможните механизми за формирането на редки графитови образувания в белите мрамори. Така се обяснява повишаването на съдържанието на графита в единични проби от тях. В по-голямата си част, неразтворимият графит остава на място, свързан с устойчивия на разтваряне доломит. При преотлагането на калцита, част от графитовите люспи могат да се окажат сред малко сив доломит, който да е заобиколен от бяла калцитна маса. Въпреки, че се кородират и заместват от по-нискотемпературни, силикатните минерали обикновено остават с доломита и графита. Участъците от мраморите с по-високи съдържания на доломит и силикати, макроскопски се отличават с по-сивия си цвят и с повишеното количество на графит в тях.

Литература

Бискэ, Н.С. 1982. Резултати рентгено- и термографическо изучение графитов Ладожьскогo комплекса. *Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва.*, **111**, 598-605.

Блюман, Б.А., В.П. Иванова, Т.Н. Красавина, Б.Я. Хворова. 1970. Термографический критерий уровня метаморфизма углеродсо-

держащих пород (на примере Западного Узбекистана). *Зап. Всесоюзн. 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. Всесоюзн. минерал. об-ва*, **103**, 95-103.

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

Бончев, Г. 1925. Минералните находища в Родопите. *Спис. БАН*, **32**, 85-141.

Брънкин, К., Б. Първанов, А. Влахов. 1988. Графитови концентрации в Родопския масив. *Минно дело*, **5**, 30-32.

Влахов, А. 1991. Генезис на графита от Маданския район. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **52**, 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. 2006. Зависимост между някои рентгеноструктурни характеристики, размерите на агрегатите и условията на образуване на графита в метаморфните скали от Родопите и Сакар. *Геохим., минерал. и петрол.*, **44**, 41-55.

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. *Геол. Балканика*, **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. *Геол. Балканика*, **14**, 3-42.

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

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

Костов, И., В. Бресковска, Й. Минчева-Стефанова, Г. Киров. 1964. *Минералите в*

- България. С., БАН, 540.
- 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, 12-18, 70-72.
- 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.
- Смирнов, В.И. 1982. *Геология полезных ископаемых*. М., Недра, 546-569.
- Файзуллин, Л.Д. 1984. Графит. В: *Неметаллические полезные ископаемые СССР*. М. Недра, 294-304.
- 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.
- Beysnac, O., F. Brunet, J.- P. Petitet, 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.
- Buseck, P.R., B.J. Huang. 1985. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 2003-2016.
- Bustin, R.M., J.N. Rouzaud, J.V. Ross. 1995. Natural graphitization of anthracite: Experimental considerations. *Carbon*, **33**, 679-691.
- 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.
- Dissanayake, C.B. 1994. Origin of vein graphite in high-grade metamorphic terrains: Role of organic matter and sediment subduction. *Mineral. Deposita*, **29**, 57-67.
- 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.
- Jaszczak, J.A., G.W. Robinson. 2000. Spherical and triscelial graphite from Goodeham, Ontario, Canada. *Rocks and Minerals*, **75**, 172-173.
- Kitchen, N.E., J.W. Valley. 1995. Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains, New York. *J. Metam. Geol.*, **13**, 577-594.
- Kozhukharov, D. 1978. Precambrian metamorphics of the Rhodopes massif. In: *The Precambrian in Bulgaria. Materials to the IGCP Project 22*, Brno, 16-28.
- Kretz, R. 1996. Graphite deformation in marble and mylonitic marble, Grenville Province, Canadian Shield. *J. Metam. Geol.*, **14**, 389-412.
- Kvasnitsa, V.N., V.G. Yatsenko, J.A. Jaszczak. 1999. Disclinations in unusual graphite crystals from anorthosites of Ukraine. *Canad. Mineral.*, **37**, 951-960.
- 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.
- Luque, F.J., J.D. Pasteris, B. Wopenka, M. Rodas, J.F. Barrenechea. 1998. Natural fluid deposited graphite: Mineralogical characteristics and mechanisms of formation. *Amer. J. Sci.*, **298**, 471-498.
- Palache, C. 1941. Contributions to mineralogy of Sterling Hill, New Jersey: Morphology of graphite, arsenopyrite, pyrite and arsenic. *Amer. Mineral.*, **26**, 709-717.
- Pasteris, J.D., B. Wopenka. 1991. Raman Spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canad. Mineral.*, **29**, 1-9.
- Pasteris, J.D. 1999. Causes of the uniformly high crystallinity in large epigenetic deposits. *J. Metam. Geol.*, **17**, 779-787.
- Pearson, D.G., G.R. Davies, P.H. Nixon, H.J. Milledge. 1989. Graphitized diamonds from peridotite massif in Morocco and implications for anomalous diamond occurrences. *Nature*, **338**, 60-62.
- Rakovan, J., J. Jaszczak. 2002. Multiple length scale growth spirals on natural graphite {001}

- surfaces studied by atomic force microscopy. *Amer. Mineral.*, **87**, 17-24.
- Rumble, D.III., E.E. Duke, T. Hoering. 1986. Hydrothermal graphite in New Hampshire: Evidence of carbon mobility during regional metamorphism. *Geology*, **14**, 452-455.
- Tsuchiya, N., S. Suzuki, T. Chida. 1991. Origin of graphite in the Oshirabetsu gabbroic body, Hokkaido, Japan. *J. Mineral., Petrol. and Econ. Geol.*, **68**, 264-272.
- 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.
- Weiss, P.L., I. Friedman, J.P. Gleason. 1981. The origin of epigenetic graphite: Evidence from isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2325-2332.

Accepted February 12, 2007

Принята на 12. 02. 2007 г.