



DTA AND X-RAY DIFFRACTION STUDY OF GRAPHITE IN MARBLES FROM REGION “BIALATA SKALA” REGION, CENTRAL RHODOPES, BULGARIA

Alexander Vlahov

Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia, Bulgaria; e-mail: a_vlahov@geology.bas.bg.

Key words: graphite, metamorphism, DTA, XRD, Rhodopes

Graphite-bearing dolomite-calcite marbles (with thickness of 120-140 m) have been found in the valley of river Vucha near the dam south of Krichim town (Грашлиев, 1989). According to Ivanov (Иванов, 1980, 1984) these rocks belong to the Posestrimo Formation but Kojouharov (Кожухаров, 1984) has defined them as part of the Vucha Formation. So far, their position in the new litho-tectonic subdivision (Sarov et al., 2003) has not been clearly shown. One express approach for determining of the facies of metamorphism is the use of DTA and XRD studies of graphite in the metamorphic rocks. The main minerals in the studied marbles are calcite ($\approx 85\%$) and dolomite ($\approx 10\%$). The average content of graphite is 0.72 wt. %, which varies from 0.3 to 1.61 wt. %. Often the graphite flakes are elongated and bended with sizes from 0.1 to 20 mm, usually between 0.2 and 1.2 mm. The graphite flake aggregates and crystals are located both on the schistosity plains and the carbonate grains. The phlogopite is about 2% in the marbles with flakes reaching 0.2-1.2 mm in length. Amphibole grains ($< 1\%$) vary in size from 0.1 to 1.8 mm, most often being 0.2-0.3 mm. Some single grains of pyroxene, epidote and garnet are also found. Plagioclase is labradorite-bytownite with sizes from 0.2 to 0.9 mm usually being about 1% but in some samples reaches 10%. Lower temperature minerals are tremolite, sericite and chlorite. Tremolite fully replaces pyroxene. Chlorite, sericite and carbonate minerals, replace labradorite-bytownite and amphibole. Additionally, quartz-carbonate veins, iron hydroxides, single grains of apatite, titanite, pyrite, as well as some other ore and clay minerals occur.

The DTA characteristics of graphite are as follows: the temperature of beginning of oxidation (THE) is in the range from 540 to 590 °C (mean 560 °C); the first maximum of the exothermic peak (TME-1) is in the range 720 to 800 °C (mean 770 °C); the second maximum (TME-2) is in the range 850 to

890 °C (mean 870 °C); splitting of the exothermic peak occurs from 820 to 840 °C.

The XRD characteristics of the studied graphite are: $d_{002} = 3.368 \text{ \AA}$; $c = 6.736 \text{ \AA}$; grade of graphitization $H_{112}/H_{110} = 1.3$; grade of structural disorder $\rho = 0.40$; grade of graphitization $u = 0.60$.

In conclusion: 1) The symmetric splitting and presence of two maximums on the exothermic peak reveal the existence of two types of graphitized particles with differences in size and grade of structural organization; 2) The obtained results for the mineral composition of the marbles, the temperature of beginning and the maximum of the exothermic effect as well as the grade of graphitization (u), grade of structural disorder (ρ), and the ratio H_{112}/H_{110} suggest that graphite has crystallized under conditions of progressive regional metamorphism – amphibolite facies. Later on, the graphite-bearing marbles were regressively altered to green-schist facies metamorphism; 3) The results from the DTA analyses are similar to previously obtained ones for graphite in metamorphic rocks from the Madan ore field; 4) According to the subdivision of French (1964) and Landis (1971) the graphite ($d_{002} = 3.368 \text{ \AA}$) from “Biala Skala” can be placed a little below the borderline of the zone of graphite with the best structural organization ($d_{002} = 3.35\text{-}3.36 \text{ \AA}$); 5) According to Kwiecinska (1980) graphite with $u = 0.60$ can be placed in the lower part of the zone of natural graphite with good structural organization ($u = 0.57\text{-}1.00$); 6) According to the geological thermometer (Fig. 1.) of Shengeliya et al. (Шенгелия и др., 1977), the graphite from “Bialata Skala” ($c = 6.736 \text{ \AA}$) shows anomalously low temperature of graphitization – 410 °C, which is a significant difference compared to the temperature of 530 to 620 °C characteristic for others parts of Rhodopes (Влахов, 1991, 1997).

ТЕРМИЧНИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ГРАФИТА ОТ МРАМОРИТЕ В РАЙОНА НА „БЯЛАТА СКАЛА” В ЦЕНТРАЛНИТЕ РОДОПИ

Александър Влахов

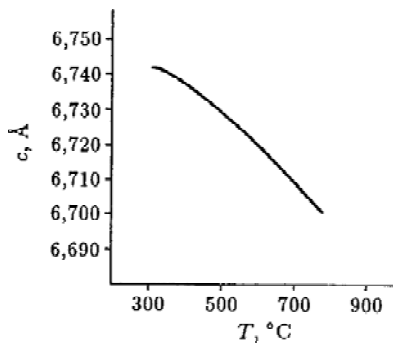
Общи сведения

Графитсъдържащите доломит-калцитови мрамори се намират в долината на река Вьча, южно от гр. Кричим в близост до язовир „Антонивановци” (Грашлиев, 1989). Дебелината им е 120-140 m. Тези скали се отнасят към Посестримската свита (Иванов и др., 1980; 1984). Кожухаров (1984) ги определя като част от Вьчанската свита. До момента не е ясно показана тяхната принадлежност към някоя от новите литотектонски единици, отделени от Саров и др. (Sarov et al., 2003).

Състояние на проблема

Един от експресните начини да се установи интензивността, типа и фазиеса на метаморфизма е да се изследва графита в метаморфните скали с методите на ДТА и рентгеноструктурния анализ. Franklin (1951) въвежда коефициента ρ , отчитащ отклоненията от идеалния ред на подреждането на слоевете в структурата на графита и свързаната с този коефициент степен на графитизация u , като $\rho = 1 - u$; междуплоскостното разстояние $d_{002} = 3,440 - 0,086(1 - \rho^2)$. Френч (French, 1964) отделя четири стадия на кристализация на въглеродното вещество: аморфно; стадий на въглищата и асфалта ($d_{002} \approx 3,5 \text{ \AA}$); графит с неподредена структура – “*d-графит*” ($d_{002} = 3,43 \text{ \AA}$); добре изкристализиран графит с подредена структура ($d_{002} = 3,36 \text{ \AA}$). Алексеев и Красавина (1968), показват, че температурата на началото на екзотермичния ефект (ТНЕ) зависи от степента на метаморфизъм на органичното вещество, а разцепването на термичния пик показва присъствието на два структурни типа графит. Ландис (Landis, 1971) отбелязва намаляването на d_{002} при повишаването на степента на метаморфизма, като за епидот-амфиболитовия и амфиболитовия фазиес d_{002} на графита е 3,35-3,36 \AA . Иванова и др. (1972) установяват, че в различните структурни разновидности на графита параметърът ТНЕ варира от 550 до 860°C. Тези температури могат да служат за потвърждаване на фазиеса на метаморфизма. Изкуствено занижаване на термичните характеристики на графита може да се постигне само след стриване на пробите повече от 15 min. Блюман и др. (1972; 1974) утвърждават,

че размерът на графитовите люспи и степента на кристализация на графита се увеличава с повишаването на степента на регионалния метаморфизъм и това не зависи от съдържанието на въглерод и минералния състав на скалите, а ТНЕ се повишава приблизително с 100°C за всеки следващ фазиес на прогресивния регионален метаморфизъм. Те определят термичните и рентгеноструктурните характеристики на графита от зеленошистия до амфиболитовия фазиес на прогресивния и регресивния регионален метаморфизъм: прогресивен метаморфизъм - зеленошистен фазиес, мусковит-хлоритов субфазиес ТНЕ $\approx 650^\circ\text{C}$, температурата на максимума на екзотермичния ефект (ТМЕ) $\approx 750^\circ\text{C}$, като степента на графитизация се определя от отношението на височините на интензитетите на отраженията 112 и 110 ($H_{112}/H_{110} = 0,7$); мусковит-биотитов и епидот-амфиболитов субфазиес ТНЕ $\approx 650^\circ\text{C}$, ТМЕ $\approx 850^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,0$; амфиболитов фазиес на зонален метаморфизъм ТНЕ $\approx 750^\circ\text{C}$, ТМЕ $\approx 1100^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,4$; амфиболитов фазиес на аazonален метаморфизъм ТНЕ $\approx 850^\circ\text{C}$, ТМЕ $> 1100^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,6$; регресивен метаморфизъм: амфиболитов фазиес с реликти от гранулитов ТНЕ $\approx 850^\circ\text{C}$ и ТМЕ $> 1100^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,4$; амфиболитов фазиес ТНЕ $\approx 750^\circ\text{C}$ и ТМЕ $\approx 1050^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,4$; епидот-амфиболитов фазиес ТНЕ $\approx 650^\circ\text{C}$ и ТМЕ $\approx 950^\circ\text{C}$; зеленошистен фазиес ТНЕ $\approx 650^\circ\text{C}$ и ТМЕ $\approx 850^\circ\text{C}$, $H_{112}/H_{110} = 1,3$. При регресивния метаморфизъм графитовите частици намаляват размерите си поради тектонските движения, които го съпровождат. Според Грю (Grew, 1974) първият стадий от подреждането на структурата на графита отговаря на температура 300-500°C и налягане 3 kbar или повече при прогресивния регионален метаморфизъм и 1000°C и 1 kbar при контактния метаморфизъм, а пълното подреждане в условията на прогресивния регионален метаморфизъм е при 660-690°C и 4,5-5,0 kbar. Шенгелия и др. (1977) стигат до извода, че величината на c на графита зависи предимно от температурата, а не от налягането и предлагат тази стойност да се използва като графитов геотермометър (Фиг. 1.). Квицинска (Kwiecinska, 1980) отделя четири форми на въглеродното вещество в зависимост от



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

стойността 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). Бискэ (1982) твърди, че температурата на зеленошистния метаморфизъм е 500°C и по-ниска и до 750-800°C за гранулитовия. Креспо и др. (Crespo et al., 2003) установяват съвместно съществуване на два типа графитови частици с големи разлики в рентгеноструктурните си характеристики и с това се обяснява аномално високата температура на екзотермичния ефект ($\approx 600^\circ\text{C}$). Костов и др. (1986) приемат за максимум на прогресивния регионален метаморфизъм в Централните Родопи температурата от около 600°C.

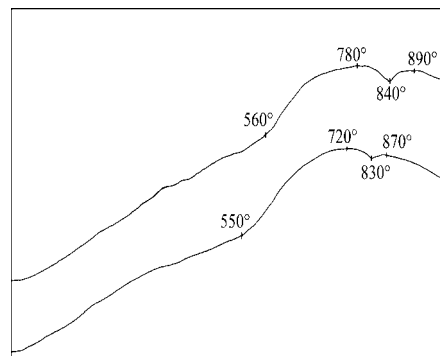
Резултати от изследването

Минерален състав: главни минерали са калцит ($\approx 85\%$) и доломит ($\approx 10\%$). Средното съдържание на графит в тях е 0,72% и варира от 0,3 до 1,61%. Графитовите люспи най-често са удължени и огънати като размерите им са между 0,1 и 20 mm, най-често 0,2-1,2 mm. Те се разполагат паралелно на шистозността или по стените на карбонатните зърна. Флогопитът е до 2% и люспите му достигат 0,2-1,2 mm. Амфиболът е под 1% и зърната му са с размери 0,2-1,8, най-често 0,1-0,3 mm. Срещат се и единични, почти напълно заместени зърна от пироксен и единични зърна гранат и епидот. Плагноклазът, лабрадор-битовнит, е < 1%, а в някои проби достига 10%; размери на зърната в шлифите 0,2-0,9 mm. По-нискотемпературните минерали са представени от тремолит, заместващ напълно пироксена, хлорит, серицит и карбонат, заместващи лабрадор-битовните и амфибола, кварц-карбонатни жилки и железни хидроксида. Има и отделни зърна пирит и рудни минерали, апатит, титанит и глинести минерали. Общото количество на пирит, железни хидроксида и титанит е 0,5%, а на апатит, амфибол, гранат, епи-

дот, кварц, слюди и глинести минерали - до 2,5%.

Термографската характеристика на графита от „Бялата скала“ показват разтегнат и разцепен екзоефект с два максимума. Резултатите от изследванията сочат, че вариациите в стойностите на ТНЕ и ТМЕ на графита са малки и средните стойности им стойности са много близки до тях.

Рентгеноструктурата характеристика на графита от „Бялата скала“ е следната: $d_{002} = 3,368 \text{ \AA}$; $c = 6,736 \text{ \AA}$; $H_{112}/H_{110} = 1,3$; $\rho = 0,40$; $u = 0,60$.



Фиг. 2. ДТА криви на графита в мраморите от „Бялата скала“ (2% графит и 98% Al_2O_3 ; $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Таблица 1. Термични характеристики на графита в мраморите от „Бялата скала“, Централни Родопи.

Анализи №	ТНЕ °C	ТМЕ °C	Разцепване на екзоефекта °C	ТМЕ °C
1. (фиг.1)	560	780	840	890
2.	590	800	830	880
3. (фиг.1)	550	720	830	870
4.	560	780	830	870
5.	540	780	820	860
6.	560	760	820	850
Средно	560	770	830	870

Изводи

1) Разтегнатата крива и симетричното разцепване на екзоефекта и наличието на два максимума показват, че графитовите агрегати са с различна структурна подреденост; 2) минералният състав на мраморите, размерите на графитовите агрегати, стойностите на ТНЕ и ТМЕ и отношението H_{112}/H_{110} показват, че графитът е образуван в условия на амфиболитов фациес на прогресивния регионален метаморфизъм, след което скалите са претърпели регресивен метаморфизъм на ниво зеленошистен

фациес; 3) резултатите от термографското изследване на графита от „Бялата скала” се съгласуват с данните от ДТА на графита в мраморите от Маданския руден район (Влахов, 1991); 4) Според класификациите на French (1964) и Landis (1971) графитът от „Бялата скала” по показателя $d_{002} = 3,368 \text{ \AA}$ е съвсем малко под границата на свършените в структурно отношение графити, имащи $d_{002} = 3,360-3,350 \text{ \AA}$; 5) изследваният графит има стойности на коефициента на структурна неподреденост $\rho = 0,40$ и съответно степен на графитизация $u = 0,60$, което според класификацията на Kwieciska (1980) го поставя в долната част на зоната на същинските

графити, имаща $u = 0,57-1,00$; 6) Според графитовия геотермометър на Шенгелия и др. (1977) изчисленият параметър $c = 6,736 \text{ \AA}$ на графита от мраморите на „Бялата скала” показва аномално ниски температури на графитообразуване (410°C), които силно се различават от температурите, отчетени по същия показател в мраморите, шистите и гнайсите от Маданския район ($530-580^\circ\text{C}$), на 1 km южно от с. Мишевско (600°C), на около 1 km югозападно от Черничево (620°C - Влахов, 1991, 1997). Причините за това несъответствие ще бъдат изяснявани допълнително с други методи на изследване.

Литература

- Алексеев, Л., Т. Красавина. 1968. Стратиграфическая и структурная корреляция на основе термического анализа пород, содержащих углисто-графитовое вещество (на примере южной части Дальнего Востока). – *Сов. геол.*, 4, 33-37.
- Бискэ, Н. 1982. Резултати рентгено- и термографического изучения графитов Ладожского комплекса. – *Зап. Всес. минер. общ.*, 111, 5, 598-605.
- Блюман, Б. Ю. Дьяконов, Т. Красавина. 1972. Изменение структурного состояния графита при прогрессивном региональном метаморфизме. – *Докл. АН СССР*, 206, 5, 1198-1200.
- Блюман, Б., Ю. Дьяконов, Т. Красавина, Павлов М. 1974. Использование термо- и рентгенографических характеристик графита для определения уровня и типа метаморфизма. – *Зап. Всес. минер. общ.*, 103, 1, 95-103.
- 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: *Сб. 50 години специалност геология в СУ*, 63-65.
- Иванов, Ж., С. Московски, Д. Димов, К. Колчева. 1980. Литостратиграфическое расчленение метаморфических пород автохтонного комплекса в Центральных Родобах между верхним течением р. Чепеларской и долиной р. Вычи. – *Geologica Balc.*, 10, 3-30.
- Иванов, Ж., С. Московски, К. Колчева, Д. Димов, Л. Клайн. 1984. Геологическое строение Центральных Родоп. I. Литостратиграфическое расчленение и особенности разреза метаморфических пород в северных частях Центральных Родоп. – *Geologica Balc.*, 14, 1, 3-42.
- Иванова, В., Б. Касатов, Т. Красавина, Е. Розилова. 1972. *Термический анализ минералов и горных пород.* – М., Недра, 358-364.
- Кожухаров, Д. 1984. Литостратиграфия докембрийских метаморфических пород Родопской супергруппы в Центральных Родобах. – *Geologica Balc.*, 14, 1, 43-88.
- Костов, И., Л. Грозданов, С. Петрусенко, М. Кръстева, Д. Рашкова. 1986. Син- и постметаморфни минерализации в Централните Родопи. – *Геохим., минерал., петрол.*, 20-21, С., 25-48.
- Трашлиев, С. 1989. *Неметални полезни ископаеми, т. II.* – С., Техника, 238-244.
- Crespo, E., J. Luque, C. Fernandez-Rodriguez, M. Rodas, M. Diaz-Azpiroz, J. C. Fernandez-Caliani, J. Barrenechea. 2004. Significance of graphite occurrences in the Aracena Metamorphic Belt, Iberian Massif. – *Geol. Mag.*, 141, 687-697.
- Franklin, R. 1951. The structure of graphitic carbons. – *Acta Crystallogr.*, 4, 253-261.
- French, B. 1964. Graphitization of organic material in a progressively metamorphosed Precambrian iron formation. – *Science*, 146, 3646, 917-918.
- Grew, E. 1974. Carbonaceous material in some metamorphic rocks of New England and other areas. – *J. Geology*, 82, 50-73.
- Kwieciska, B. 1980. Mineralogy of natural graphites. – *Prace Mineralog.*, Krakow, 87.
- Landis, C. 1971. Graphitization of dispersed carbonaceous material in metamorphic rocks. – *Contrib. Mineral., Petrol.*, 30, 34-45.
- Sarov, S., Z. Cherneva, K. Kolcheva, E. Voinova, I. Gerdjikov. 2003. Lithotectonic subdivision of the metamorphic rocks from the eastern parts of the Central Rhodopes extensional structure. – *Abstracts, Annual scientific conference Bulg. Geol. Soc.*, Sofia, Dec. 11-12, 66-69.