

## Problems of XRD graphite thermometry

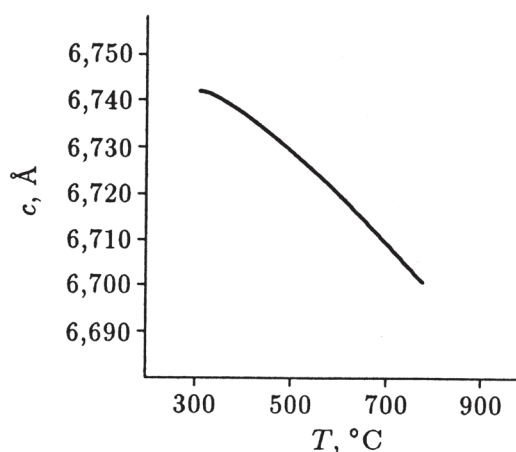
### Проблеми на рентгеноструктурната графитова термометрия

Alexander Vlahov  
Александър Влахов

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

**Key words:** degree of graphitization, factors of graphitization, graphite thermometry.

За изучаване на структурното състояние на въглищно-графитово вещество в условията на регионален метаморфизъм Shengelia et al. (1977) провеждат експеримент в температурния интервал 300–850 °C и налягане 1–6000 bar. Рентгенграфските изследвания показват, че с увеличаване на температурата се установява закономерното намаляване на параметъра на елементарната клетка  $c$  (Å) =  $2 d_{002}$  (Å), като отчитането е правено на всеки 100 °C. Величината на  $d_{002}$  (Å) традиционно се използва като критерий за структурното състояние и условията на генезис на природните въглеродни вещества. Според Shengelia et al. (1977) получената крива на зависимостта между  $c$  (Å) и  $T$  °C не се влияе от налягането и може да се използва като геотермометър. Графично изразената зависимост между  $T$  °C и  $c$  (Å) представлява дъга, която е най-изпъкнала в интервала 300–700 °C (фиг. 1), но Shengelia et al. (1977) считат, че поради недостатъчната продължителност на експеримента, величината на  $c$  (Å) не отговаря напълно на повишаването на температурата. Те оценяват отклонението като несъществено.



Фиг. 1. Зависимост на параметъра  $c$  (Å) на въглищно-графитовото вещество от температурата по Shengelia et al. (1977)

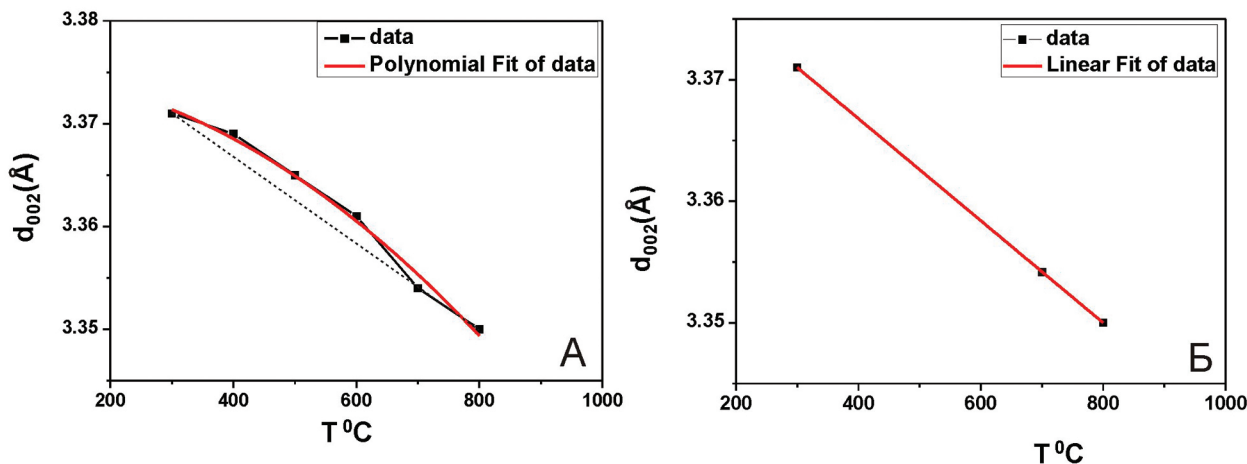
По резултатите на Shengelia et al. (1977), но получени само в условията на атмосферно налягане и след приравняването им към общоприетия критерий  $d_{002}$  (Å), в настоящата работа е построена нова графика (фиг. 2А, Б). На нея се вижда, че точките с координати 300 °C и  $d_{002} = 3,371$  Å, 700 °C и  $d_{002} = 3,354$  Å, 800 °C и  $d_{002} = 3,350$  Å формират права линия, показваща, по мнение на автора, истинския ход на процесите на графитизация при достатъчно време на нагриването за постигане на равновесие между  $T$  °C и  $d_{002}$  (Å). Обяснението е, че при завършването на процеса на графитизация (700–800 °C), температурата е достатъчно висока и компенсира малкото време (1–3 h) на термична обработка на изходното вещество. Намаляването на стойностите на  $d_{002}$  с 0,021 Å от началото до края на експеримента съответства на увеличаване на температурата с 500 °C. Така, на увеличението на температурата с 24 °C съответства намаляване на  $d_{002}$  с 0,001 Å, като влиянието на налягането е елиминирано. Зависимостта се описва от уравнението:

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = 300 + (3,371 - d_{002}, \text{ \AA}) \times 24\,000 \quad (1)$$

Tagiri (1981) съставя уравнение за определяне на степента на графитизация на въглеродното вещество (DG), включващо  $Lc_{002}$  – размер на графитовите кристали по посока на натрупване на структурните слоеве. За изчисляване на този параметър се използва формула, включваща  $\beta$  – ширината на пика 002, измерена на половината от височината му. Wada et al. (1994) установяват зависимост между степента на графитизация (DG) и температурата на метаморфизма (2), използвана и в по-късни работи (Baiju et al., 2005; Ravat, Sharma, 2011):

$$T \text{ } ^\circ\text{C} = 3,2 \times DG + 280 \quad (2)$$

Biske (1982) изразява съмнения за използване на XRD характеристики на въглеродното вещество, включващи  $\beta$  на пиковете. Тя смята, че някои



Фиг. 2. Коригиране на зависимостта между  $d_{002}$  (Å) на въглеродното вещество и  $T$  °C: А) Определяне на полинома на функцията  $d_{002}, T$  (червената линия) по данните на Shengelia et al. (1977), получени при атмосферно налягане (черните квадратчета); Б) Определяне на линейната функция  $d_{002}, T$  (червената линия) по данните на Shengelia et al. (1977) за температури 300, 700 и 800 °C (пунктирната линия на фиг. 2А)

от процесите на регионалния метаморфизъм предизвикват увеличаване на ширината на пиковите и препоръчва нейното използване да се ограничи само до условията на зеленошистния фациес.

Уравнения (1) и (2) показват, че при намаляване на  $d_{002}$  с 0,001 Å и увеличение на температурата с 24 °C, DG нараства с 8 степени, като всяка от тях отговаря на промяна на температурата с 3 °C. Става възможно извеждането на зависимости без участието на  $\beta_{(002)}$ :

$$DG = (3,371 - d_{002}, \text{Å}) \times 8000 \quad (3)$$

$$T \text{ °C} = 3 \times DG + 300 \quad (4)$$

В природни обекти стойностите на  $d_{002}$  (Å) и DG освен от  $T$  °C зависят и от интегралното влияние на други второстепенни фактори с разнопосочно влияние върху процесите на графитизация: общо налягане, стрес, флуиди, природа на изходното въглеродно вещество, времетраене на процеса.

Извеждането на директна зависимост между  $T$  °C,  $d_{002}$  (Å) и DG позволява създаване на една система, в която по един от тези параметри се установяват всички останали. Към нея успешно се интегрират закономерности и степени на гра-

фитизация и метаморфизъм, определени от други изследователи.

## Литература References

- Baiju, K. R., M. Satish-Kumar, H. Kagi, C. G. Nambiar, M. Ravisankar. 2005. Mineralogical characterization of graphite deposits from Thodupuzha-Kanjiroppalli Belt, Madurai Granulite Block, Southern India. – *Gondwana Res.*, 8, 2, 223–230.
- Biske, N. S. 1982. Results from X-ray diffraction and thermographic study of graphites from Ladoga complex. – *Zap. Vses. Mineral. Obsht.*, 5, 598–605 (in Russian).
- Ravat, R., R. Sharma. 2011. Features and characterization of graphite in Almora crystallines and their implication for the graphite formation in Lesser Himalaya, India. – *J. Asian Earth Sci.*, 42, 51–54.
- Shengelia, D. M., R. A. Ahvlediani, D. N. Ketshoveli. 1977. Graphite thermometer. – *Dokladi AN SSSR*, 235, 1407–1409 (in Russian).
- Tagiri, M. 1981. A measurement of graphitizing degree by X-ray power diffractometer. – *J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 76, 345–352.
- Wada, H., T. Tomita, K. Iuchi, M. Ito, T. Morikiyo. 1994. Graphitization of carbonaceous matter with reference to carbonate and pelitic rocks of contact and regional metamorphism, Japan. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 118, 217–228.