

Ванадиев паргасит и други ванадий-съдържащи амфиболи от метаморфния комплекс в Централните Родопи

*Васил Арнаудов, Светослав Петрусенко,
Елена Станчева, Люси Таджер*

Arnaudov, V., S.Petrusenko, E.Stancheva, L.Tadje r. 1998. Vanadian pargasite and other vanadium-bearing amphiboles from the Central Rhodope metamorphic complex. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 35, 69-78

Abstract. Vanadian pargasite, V-bearing edenite and V-bearing tremolite have been found in impure graphite-bearing calcite-dolomitic marbles from the "White rock" quarry at the Vacha River, south of the town of Krichim. Brightly grass-green to emerald green, mainly short prismatic (0.25X0.4 mm to 0.6X2.0 mm) pargasite crystals are associated with grey-green to brown edenite, as well as graphite, apatite, and titanite. Colourless, pale-green to grey-brownish tremolites up to 2 cm in size are associated with brown phlogopite together with titanite, and apatite. Lenses up to 10X15 cm in size consisting of scapolite, biotite, plagioclase, quartz, zoisite, and titanite are observed at different levels of the impure marbles. In heavy concentrates derived from the impure graphite-bearing marbles, apatite, garnet, zircon, forsterite, spinel, rutile, anatase, epidote, hematite (specularite), pyrite, and pyrrhotite have also been found. Transitions between tremolite, edenite and pargasite have been observed. The chemical compositions of edenite and pargasite correspond to almost pure end members edenite and pargasite according to Leake (Leake et al., 1997). The concentration of V_2O_5 in brightly grass-green and emerald coloured pargasites ranges from 0.11 to 1.20 wt.%, and the concentration of Cr_2O_3 from 0.1 to 0.15 wt.%. The content of V_2O_5 in V-bearing edenites ranges from 0.44 to 0.60 wt.%; and Cr_2O_3 from 0.04 to 0.17 wt.%, whereas in tremolites the values are V_2O_5 0.18-0.37 wt.% and Cr_2O_3 0.01-0.06 wt.%, resp. It is suggested that organic matter have played an important role for concentration of V and Cr in the sediments. Another possible source of V and Cr could be the numerous basic and ultrabasic bodies present in the variegated metamorphic series hosting the V-bearing Ca-amphiboles. According to the available data, that series underwent regional metamorphism at $T = 600^\circ$ and $P = 5-7$ kbar.

Key words: vanadian pargasite, V-bearing Ca-amphiboles, impure graphitic marbles

Address: Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113, Sofia

Ключови думи: ванадиев паргасит, V-съдържащи Ca-амфиболи, нечисти графитови мрамори

Адрес: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Увод

Мраморите заемат съществено място в строежа на високометаморфния комплекс в Родопската област. Техният дял сред останалите метаморфни скали нараства в горните му нива, в т.н. пъстри свити. Най-

голяма мощност (~ 2500 m) имат мраморите на изцяло карбонатната Добростанска свита от метаморфния разрез на Централните Родопи (Кожухаров, 1984; Иванов и др., 1984). На много места в типовите разрези на пъстрите свити се описват нечисти мрамори - "мрамори с графит и

слюда”, “мрамори с флогопит”, “калцифири с диопсид”, “калцифири преходящи в диопсидови мрамори”, “скарнирани мрамори” (Кожухаров, 1984), а в най-високо разположената според Кожухаров (1984) Белащенска карбонатно-силикатна свита, се наблюдава често редуване на нечисти мрамори с различни по състав нискометаморфни, в т.ч. карбонатни шисти.

Сведения за геологията на мраморите се намират предимно в публикации за литостратиграфията на кристалина (Вергилов, 1960; Кожухарова, Кожухаров, 1962; Иванов и др., 1979, 1980, 1984; Кожухаров, 1984 и др.), както и в няколко специализирани изследвания, засягащи техни петрографски, химични и, или физико-механични характеристики (Борисов, Борисова, 1960; Петров, 1994). Твърде оскъдни са данните за минералогията и геохимията на мраморите - предимно в непубликувани фондови доклади за геоложки проучвания, извършени от подделения на Комитета по геология и минерални ресурси. Все още не са публикувани и резултатите от извършените през последните десетина години проучвания на мраморите (данни на Й. Узунов, Л. Таджер, З. Чернева и други изследователи от Геологическия институт на БАН), свързани с изучаване на разпределението и поведението на някои редки и разсеяни елементи при процесите на метаморфизъм в кристалина на Централните Родопи.

Една част от образците, в които установихме ванадий-съдържащи амфиболи, са събрани по време на тези изследвания.

Геологка обстановка

Са-амфиболи с повищено съдържание на V са намерени за първи път в нечисти мрамори, разкриващи се в кариера Бяла скала, която отстои на около 2 km северно от стената на язовир Въча (Антон Ивановци), непосредствено до шосето Кричим-Девин. Тези мрамори се отнасят към пъстра по състав метаморфна свита - Въчанска по Кожухаров (1984), или Посестримска, според стратиграфската схема на Иванов (1984). Мраморите се редуват с различни по състав гнейси -

биотитови, амфибол-биотитови ± гранат ± графит и амфиболити. Отделни лещи с рамери 4-5 на 1-1,5 m, от амфиболити с масивна текстура, се наблюдават сред мраморите и гнейсите в и извън обсега на кариерата. Мигматични пегматити пресичат метаморфите в района на кариера Бяла скала и язовир Въча (Иванов, 1990).

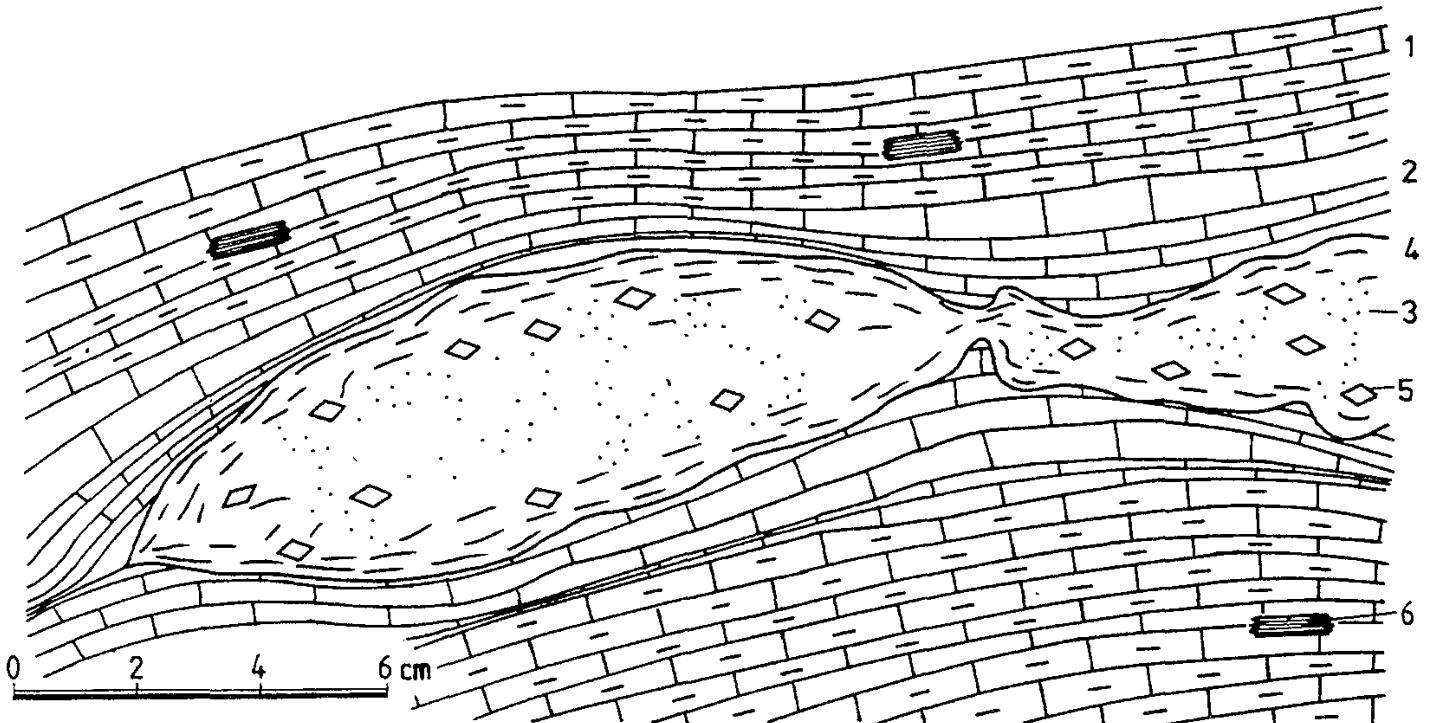
Минерален и химичен състав на мраморите

Във връзка с проучването на графитната минерализация в мраморите при кариера Бяла скала през 1985-1986 г. са прокарани няколко сондажа от Геоложкото предприятие в Асеновград (Трашлиев, 1989). Техноложка проба от графит-съдържащи мрамори с тегло 5 тона е изследвана за обогатимост на графита (Стойков и др., 1986). Минералният състав на мраморите, определен в представителна проба (в тегл. %) е: калцит 85; доломит 10; фелдшпати 1; пирит, железни оксиidi и титанит 0,5; графит 0,8; други, предимно глиниести минерали, слюди, кварц, епидот, амфиболи, гранат 2,5. Химичният състав на същата проба (в тегл. %) е: CaO 52; MgO 1,5; Al₂O₃ 1,1; Fe₂O₃ 0,3; TiO₂ 0,1; K₂O+Na₂O 1,5; C 0,75; загуба при накаляване 41,6 (Стойков и др., 1986).

Минерални асоциации и взаимоотношения

В отделни образци от мраморите и в шлихови прости от тях са установени засега следните минерални видове: калцит, доломит, графит, кварц, плагиоклаз, ванадий-съдържащ тремолит, ванадий-съдържащ еденит, ванадиев паргасит, флогопит, бяла слюда, форстерит, шпинел, диопсид, скаполит, цоизит, титанит, апатит, гранат, циркон, рутил, анатаз, епидот, хематит (спекуларит), пирит, пиротин.

Минералът, който налага своеобразния облик на нечиствите мрамори е графитът. Разпространен е повсеместно, но неравномерно; има мраморни прослойки, които почти не съдържат графит, а в други обилието му достига до 20-30% от обема на скалата. Графитът образува предимно



Фиг. 1. Скаполит-плахиоклазова леща: 1 - графит-съдържащ мрамор, 2 - мрамор, 3 - скаполит, плахиоклаз и диопсид, 4 - графит, 5 - титанит, 6 - паргасит

Fig. 1. Scapolite-plagioclase lens: 1 - graphite-bearing marble, 2 - marble, 3 - scapolite, plagioclase and diopside, 4 - graphite, 5 - titanite, 6 - pargasite

отделни хексагонални силно блещиви обикновено огънати люспи с едрина $< 0,1 \text{ mm}^2$ до $1,5\text{-}2 \text{ cm}^2$ в едрозърнестите мрамори. Наблюдават се добре оформени кристали със силно развит $\{0001\}$ и различаващи се $\{1010\}$ и $\{1011\}$ при дебелина на индивидите до 2 mm . Установени са стълбчати, дългопризматични силно удължени по с високи до 3 mm индивиди, с почти триъгълна форма и характерни набраздявания под ъгъл 60° по базичния пинакоид.

Калцитът силно преобладава над доломита. Рядко се срещат напълно чисти прослойки от доломитови мрамори. Нормално е присъствието на графит, по-рядко на флогопит и апатит. Флогопитът е почти безцветен, а апатитовите кристали са много дребни ($0,05\text{-}1,00 \text{ mm}$), изометрични, силно блещиви, прозрачни. Преобладават мраморите с размери на калцитовите зърна до $4\text{-}5 \text{ mm}^2$, но в едрозърнести прослойки едрината им достига до 3 cm^2 (№ 1678, № 1502). Понякога, на места, предимно в асоциация с доломитови прослойки се наблюдават характерни скаполит-диопсид-плахиоклазови лещи \pm кварц \pm флогопит, както и сулфиди (пирит и пиротин) (фиг. 1). Тези метаморфогенни, често огънати със слоистостта на

мраморите, лещи, достигат до $15\text{X}20 \text{ cm}$; плахиоклазът ($\text{An}_{31\text{-}32}$) е едрозърнест, сивозелен, по-рядко безцветен, диопсидът образува ивичести маси, или дребнозърнести, недобре оформени призматични кристали с бутилковозелен цвят, а графитът достига до 1 cm^2 .

Кварцът се среща предимно в лещовидните образувания, в тясна асоциация с плахиоклаз и диопсид; по-рядко се наблюдава като отделни, сиви, заоблени зърна в мраморната маса.

Скаполитът образува зърнести полупрозрачни маси заедно с плахиоклаз, диопсид, цоизит, включвайки графит и флогопит.

Около силикатните лещи се образува обикновено тъмнокафяв флогопит често оформящ отделни, самостоятелни агрегатни натрупи. С флогопита асоциира оранжево-кафеникъв форстерит, често загаден, недобре оформлен

Титанитът ($0,1$ до $3\text{-}4 \text{ mm}$) е един от най-често срещаните минерали в някои мраморни прослойки. Цветът му варира от почти безцветен, или слабо бледосив до червено-кафяв и тъмнокафяв, когато асоциира с тъмнокафяв флогопит, tremolит и графит.

В шлихови проби от мраморни късове,

Таблица 1

Химичен състав на шпинел, цоизит, рутил и хематит, в тегл. %

Table 1

Chemical composition of spinel, zoisite, rutile and hematite, wt. %

Mineral	Spinel	Spinel	Zoisite	Rutile	Hematite
SiO ₂	-	-	40,78	-	-
TiO ₂	-	-	-	98,38	0,07
Al ₂ O ₃	68,08	67,86	30,87	-	-
Cr ₂ O ₃	0,16	0,14	-	0,45	-
Fe ₂ O ₃	5,05	4,55	0,38	-	99,70
FeO	-	-	-	0,77	-
MgO	26,52	27,50	-	-	-
CaO	-	-	23,80	-	-
V ₂ O ₅	0,13	0,02	0,25	0,40	0,18

Анализите са извършени на микросонда JEOL Superprobe 733 с природни и синтетични стандарти
Analyses were carried out on JEOL Superprobe 733 using natural and synthetic standards

съдържащи ядки от силикатни минерали (скаполит, плагиоклаз, цоизит, кварц, диопсид и др.), са установени още хематит (спекуларит), рутил, анатаз, епидот, шпинел. Някои от тези минерали имат повишени съдържания на ванадий (табл. 1).

Шпинеловите кристали (0,1 - 0,2 mm), с цвят електрик, са октаедрични, с блещиви стени. Наблюдават се и агрегатни натрупи с едрена до 0,35 mm.

Късен, късопризматичен (0,3X0,2 mm) кафеникав циркон, оформен от {100}, {111} и много слабо представена {110}, нараства върху разложен кавернозен мрамор.

Химизъм и физични свойства на ванадий-съдържащите Ca-амфиболи

Находките на Ca-амфиболи в мраморната карьера Бялата скала, поне в изследваните и части, са относително редки. Налага се видимо обилие на графит, а на места и на флогопит, както и често срещащи се "пегматоидни" метаморфогенни силикатни лещи, изградени предимно от диопсид, скаполит, плагиоклаз и кварц (фиг. 1).

От установените Ca-амфиболи, относително най-често се срещат призматични, разнищени кристали от tremolit, с размери 1,5-2,0 см, предимно бледозелени, понякога и безцветни, сивозелени, бежови, по-рядко бледокафеникави. Тремолитът асоциира тясно с тъмнокафеникав флогопит,

графит, титанит, апатит, сулфиди.

Рядко се наблюдават реакционни взаимоотношения с дребнозърнест диопсид, който се развива около разнищени променени tremolитови индивиди. В няколко шлихови преби е установено значително количество tremolit и силно променен, загладен, ръждивозеленикав форстерит. На места сивозелените tremolитови кристали се отличават с характерен копринен блясък.

Засега не са установени сигурни взаимоотношения на преходи, обрастване или заместване между tremolit и паргасит, въпреки че в няколко случая има данни за близки съотношения между тези амфиболи, но липсват точни оптични наблюдения и достоверни химични анализи.

Измерените показатели на лъчепречупване на безцветния до слабозелен tremolit са в границите Ng 1,632-1,636 и Np 1,608-1,612; относително тегло 2,85-2,87. Съдържанието на желязо, определено като FeO е сравнително високо 2,37-3,20%, което не е много характерно за мрамори без включения от метаморфити. Характерно за tremolитите от карьера Бялата скала е повишеното съдържание на V₂O₅, което варира от 0,28 до 0,36% и позволява отнасянето им към ванадий-съдържащите tremolити.

На образци от бледозелен tremolit бяха направени оптично-спектроскопски изследвания от В. М. Хоменко, М. А. Литвин и А. А. Таращан в Киев.

Таблица 2

Оптични спектри на поглъщане на V- и Cr-съдържащи tremolites

Table 2

Optical absorption spectra of V- and Cr-bearing tremolites

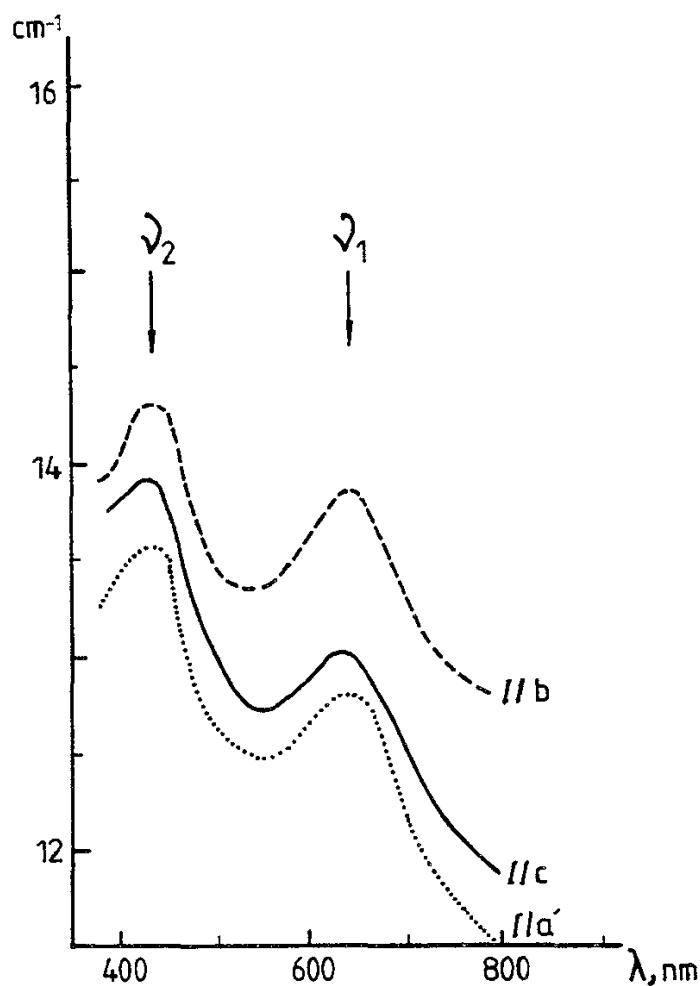
Mineral	$\nu_1(\text{cm}^{-1})$	$\nu_2(\text{cm}^{-1})$	$Dq(\text{cm}^{-1})$	References
Cr-tremolite	15660	28830	1566	Бахтин, 1981*
V-tremolite	15500	22500	1665	Schmetzer, 1982
V-Cr tremolite from the Central Rhodopes	15680	22960	1568	

*Бахтин, А. 1981. Оптические спектры, кристаллохимия и типоморфные особенности породообразующих силикатов. - Диссертация, Киев, 418 с.

Спектралните анализи на образците показваха ниски съдържания на Mn 0,01%, Ti 0,03%, V 0,05% и Cr 0,02%. Ъгълът на потъмнение в плоскостта (010) е около 15° , а ъгълът на цепителност в плоскостта (001) е близък до 56° . Тези данни, определящи принадлежността на минерала към моноклинните амфиболи, както и рентгеноструктурният анализ, наред с ниското железно съдържание позволяват отнасянето на минерала към tremolитите.

Оптичните спектри на поглъщане на V-Cr-съдържащ tremolit (табл. 2) във видимия диапазон (380-775 nm) са получени на автоматизиран микроспектрофотометър в поляризации $E // a$, $E // b$, $E // c$ (фиг. 2). Конфигурацията на спектрите на tremolita се определя от двете широки ивици на поглъщане в района 640 (ν_1) и 440 (ν_2) nm. Тяхната форма, ширина и спектрално положение са характерни за ивиците на d-d-преходите на октаедрично координирани иони Cr^{3+} и V^{3+} . Оптико-спектропски изследвания на хром- и ванадий-съдържащите силикати показва, че като критерии за различаване обусловени от тези оптично активни центрове (ОАЦ) на ивиците на поглъщане може да служи тяхната енергия (частота на прехода) (Schmetzer, 1982; Платонов и др., 1984) и поляризационната зависимост (Платонов и др., 1984). Установено е, че при влизане на дадени иони в еднакви структурни позиции на минерала дълговълновата ивица на поглъщане на ОАЦ на V^{3+} има като правило по-малка енергия, отколкото дълговълновата ивица на ОАЦ на Cr^{3+} (Schmetzer, 1982, Платонов и др., 1984).

Забелязано е също, че ивиците на поглъщане на ОАЦ на Cr^{3+} имат по-голяма сила на осцилатора, вследствие на което при съвместно влизане на V^{3+} и Cr^{3+} в кристалната матрица при съотношения $\text{V}/\text{Cr} \leq 3$ в спектрите на поглъщане ивиците на хрома маскират по-слабите ивици (Платонов и др., 1984).



Фиг. 2. Оптични спектри на поглъщане на V- и Cr-съдържащи tremolites

Fig. 2. Optical absorption spectra of V- and Cr-bearing tremolites

Таблица 3

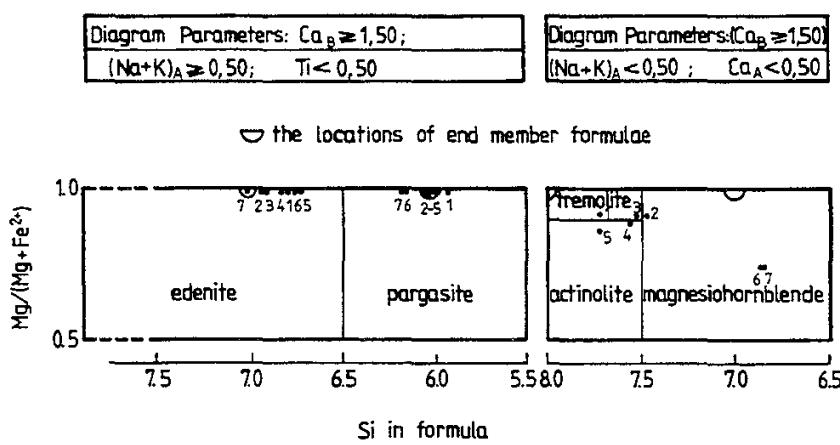
Представителни микросондови анализи на V-съдържащи tremолит (1, 3), актинолит (4, 5) и Mg-амфибол (2, 6, 7), в тегл. %

Table 3

Representative electron-microprobe data of V-bearing tremolite (1, 3), actinolite (4, 5) and Mg-hornblende (2, 6, 7), wt. %

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	54,99	53,41	53,89	53,51	54,44	47,61	47,44
TiO ₂	0,14	0,07	0,14	0,09	0,07	0,20	0,44
Al ₂ O ₃	2,54	4,89	5,15	4,64	3,50	9,80	9,78
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,06	0,02	-	0,14
FeO	2,37	2,58	3,05	3,64	3,80	8,91	9,51
MnO	-	0,08	-	-	-	0,04	-
MgO	22,93	22,17	21,82	21,74	21,70	16,23	16,12
CaO	12,28	12,72	12,66	12,72	12,69	11,30	11,53
BaO	-	0,31	-	-	-	0,20	-
Na ₂ O	1,03	1,94	0,89	0,97	0,70	1,86	2,02
K ₂ O	0,21	0,14	0,36	0,31	0,23	0,35	0,39
V ₂ O ₅	0,31	0,37	0,28	0,18	0,22	0,28	0,09
Σ	96,80	98,68	98,24	97,86	97,37	96,78	97,46
O = 23							
Si	7,73	7,48	7,52	7,56	7,71	6,88	6,83
[4] _{Al}	0,27	0,52	0,48	0,44	0,29	1,12	1,17
[6] _{Al}	0,15	0,29	0,37	0,33	0,29	0,55	0,49
Ti	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05
Cr ³⁺	-	-	-	0,01	-	-	0,02
Fe ²⁺	0,40	0,43	0,51	0,62	0,64	1,08	1,15
Mn	-	0,01	-	-	-	-	-
Mg	4,80	4,63	4,54	4,58	4,58	3,50	3,46
Ca	1,85	1,91	1,89	1,92	1,93	1,75	1,78
Ba	-	0,02	-	-	-	0,01	-
Na	0,28	0,28	0,24	0,27	0,19	0,52	0,56
K	0,04	0,03	0,06	0,06	0,04	0,06	0,07
V ⁵⁺	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,01
ΣK	15,56	15,64	15,66	15,80	15,72	15,52	15,59

Анализите са извършени на микросонда JEOL Superprobe 733 с природни и синтетични стандарти
Analyses were carried out on JEOL Superprobe 733 using natural and synthetic standards



Фиг. 3. V-съдържащи амфиболи от Централни Родопи на класификационната диаграма за Ca-амфиболи (по Leake et al., 1997)

Fig. 3. V-bearing amphiboles from the Central Rhodopes on the classification diagram of the Ca-amphiboles (after Leake et al., 1997)

Таблица 4

Представителни микросондови анализи на паргасит, в тегл. %

Table 4

Representative electron-microprobe data of pargasite, wt. %

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	42,15	42,70	42,75	43,09	42,81	44,68	49,22
TiO ₂	0,04	0,20	0,03	0,20	0,09	0,12	0,11
Al ₂ O ₃	17,65	17,46	17,38	17,51	17,96	16,26	10,48
Cr ₂ O ₃	0,04	0,05	0,03	-	-	0,06	0,04
FeO	0,22	0,25	0,40	0,20	0,24	0,12	0,43
MnO	0,05	-	-	-	0,05	-	-
MgO	20,02	19,99	19,54	18,50	19,11	20,19	21,13
CaO	13,55	13,47	13,85	14,69	14,57	13,19	12,50
BaO	0,39	0,10	0,21	-	0,15	0,25	0,32
Na ₂ O	1,50	1,43	1,15	1,19	1,25	1,37	2,59
K ₂ O	1,21	1,16	1,22	1,33	1,34	1,08	0,70
V ₂ O ₅	1,20	1,06	1,20	1,10	1,00	0,57	0,60
Σ	98,02	97,87	97,76	97,81	98,57	97,89	98,12
O=23							
Si	5,89	5,95	5,97	6,02	6,00	6,20	6,21
[4] _{Al}	2,11	2,05	2,03	1,98	2,00	1,80	1,79
[6] _{Al}	0,80	0,82	0,83	0,90	0,82	0,86	1,10
Ti	-	0,02	-	0,02	0,01	0,01	0,01
Cr ³⁺	-	0,01	-	-	-	0,01	-
Fe ²⁺	0,03	0,03	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05
Mn	0,01	-	-	-	0,01	-	-
Mg	4,17	4,15	4,97	3,85	3,99	4,18	3,97
Ca	2,03	2,01	2,07	2,20	2,19	1,96	1,69
Ba	0,02	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,02
Na	0,41	0,39	0,31	0,32	0,34	0,37	0,63
K	0,22	0,21	0,22	0,24	0,24	0,19	0,11
V ⁵⁺	0,11	0,10	0,11	0,10	0,09	0,05	0,05
ΣК	15,79	15,74	15,69	15,65	15,73	15,66	15,63

Анализите са извършени на микросонда JEOL Superprobe 733 с природни и синтетични стандарти
Analyses were carried out on JEOL Superprobe 733 using natural and synthetic standards

Сравнението на енергетичните характеристики на ивиците на поглъщане на изследвания V-Cr тремолит са близки с литературни данни за ванадиев (нискохромов) и хромов (безванадиев) природен тремолит.

Отчитайки отношението V/Cr в тремолита от Въча, може да се заключи, че основният принос в наблюдаваните спектри на V-Cr тремолит ивици на поглъщане носят ионите Cr³⁺ (преходи $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ и $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$).

Пресметнатите колориметрични параметри на тремолита от Въча дават следващите значения: λ_k - дължина на вълната на основния цветен тон (nm) //a 566,0; //b

561,6; //c 569,5; $\Delta\lambda_k = \lambda_k(b) - \lambda_k(c)$; $\Delta P_c = P_c(b) - P_c(c) - 7,9$; P_c - чистота на цвета (отн. ед.) съответно 0,087; 0,096; 0,107; -0,011.

Малките абсолютни значения на $\Delta\lambda_k$ и ΔP_c отговарят на слабия плеохроизъм на изследвания образец в светли жълто-зелени тонове, а отрицателните значения на $\Delta\lambda_k$ и ΔP_c са типични за амфиболи и пироксени, оцветени от ОАЦ на Cr³⁺ V³⁺, за разлика от железистите зелени разновидности. Колориметричните характеристики на тремолита от Въча потвърждават направения по-горе извод за връзката на неговите оптико-спектроскопски особености и оцветяване в резултат на съвместни въздействия на ионите Cr³⁺ и V³⁺.

Таблица 5

Представителни микросондови анализи на еденит, в тегл. %

Table 5

Representative electron-microprobe data of edenite, wt. %

	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	49,29	49,19	49,54	49,61	48,59	49,42	51,50
TiO ₂	0,28	0,08	0,24	0,18	0,43	0,05	0,18
Al ₂ O ₃	10,57	10,25	9,86	10,32	12,03	10,81	8,85
Cr ₂ O ₃	0,09	0,17	0,08	0,05	-	-	-
FeO	0,19	0,08	0,19	0,23	-	0,26	-
MgO	21,13	21,47	21,10	21,26	21,18	22,44	21,80
CaO	12,61	12,59	12,70	12,73	12,60	12,94	13,14
BaO	0,18	0,33	0,20	0,16	-	0,35	-
Na ₂ O	2,28	2,64	2,28	2,51	1,16	0,98	1,05
K ₂ O	0,67	0,67	0,58	0,75	1,28	0,31	0,75
V ₂ O ₅	0,48	0,44	0,45	0,53	0,19	0,33	0,35
Σ	97,77	97,91	97,22	98,33	97,46	97,89	97,62
			O = 23				
Si	6,81	6,88	6,88	6,83	6,72	6,79	7,06
[4] _{Al}	1,19	1,12	1,12	1,17	1,28	1,21	0,94
[6] _{Al}	0,53	0,55	0,49	0,50	0,68	0,54	0,49
Ti	0,03	0,01	0,03	0,02	0,04	0,01	0,02
Cr ³⁺	0,01	0,02	0,01	0,01	-	-	-
Fe ²⁺	0,02	0,01	0,02	0,03	-	0,03	-
Mg	4,35	4,43	4,37	4,36	4,36	4,60	4,45
Ca	1,87	1,87	1,89	1,88	1,87	1,90	1,93
Ba	0,01	0,02	0,01	0,01	-	0,02	-
Na	0,61	0,71	0,61	0,67	0,31	0,26	0,36
K	0,12	0,12	0,10	0,13	0,23	0,05	0,13
V ⁵⁺	0,04	0,04	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03
ΣK	15,59	15,69	15,58	15,64	15,50	15,44	15,41

Анализите са извършени на микросонда JEOL Superprobe 733 с природни и синтетични стандарти
Analyses were carried out on JEOL Superprobe 733 using natural and synthetic standards

Очевидно установените преходи между тремолити, актинолити и магнезиеви амфиболи (табл. 3, фиг. 3) могат да имат по-широки измерения. Предварителни данни показват наличието на богати на Al и Fe членове от групата на Ca-амфиболи, които вероятно ще са близки до хайстингсит-чермакитовата редица.

Най-силно отклояващи се сред амфиболите в графитсъдържащите мрамори от карьера Бялата скала са представителите на паргасита. Той образува както много-бройни дребни (< 1 mm до 2-3 mm) индивиди, така и по-едри кристали и натрупи с размери до 3X4 см. Малките паргаситови кристали са прозрачни, леко загладени, бледозелени, понякога обаче с ярко светло-

жълтозелен (тревист) цвят. Кристалите са оформени главно от {110} и {010}, по-рядко са плоски, оформени от (111); слабо личат и стените {110} и {010}. Намерени са няколко типични за амфиболите пререза на недобре кристализирани големи кристали с размери до 2X1 см, оцветени в интензивно смарагдовозелен цвят.

Най-честата минерална асоциация на паргасита в бели, доломитизирани мрамори, е графит, редки, безцветни люспи от флогопит и много дребни (<0,1 mm) почти изометрични безцветни апатитови кристали. Наред с изброените ярки зелени и жълто-зелени паргаситови образци, се наблюдават и безцветни, сивозелени до бежови, по-рядко ръждивокафяви индивиди.

Ниските съдържания на Fe^{2+} , под 0,1 формулни единици, високото съдържание на Mg и Al определят 4 от анализираните паргаситови образци (табл. 4, фиг. 3) като крайни формулни членове на този минерал, което е голяма рядкост в природата (Дир и др., 1965; Deer et al., 1992; Leake et al., 1997). В известната ни литература не е описан паргасит с подобна стехиометрия, при това и с високо съдържание на V; в някои образци формулната единица на V е близка до, или превишава 0,1, поради което наричаме паргаситите от Въча със съдържание над 1% V_2O_5 ванадиеви паргасити. В цялата съвкупност от изследвани паргасити от карьера Бялата скала съдържанието на V_2O_5 е високо и варира между 0,11 и 1,20%, при значително по-ниски съдържания на Cr_2O_3 , от 0,01 до 0,06%.

На второ място по съдържание на V и Cr, след паргаситите, стоят представителите на еденита 0,33-0,60% V_2O_5 и Cr_2O_3 от 0,01 до 0,17% (табл. 5).

Единственият минерал, с който паргаситът асоциира тясно и има определени взаимоотношения е еденитът. Еденитът обикновено обраства паргаситовите индивиди, образувайки своеобразни зонални кристали. Центърът им е оцветен предимно в зелени тонове, а периферията в сиво-зелени до бежови.

Известните петроложки, геохимични и минерал-термометрични изследвания на високометаморфния (амфиболитов фациес) комплекс в Централни Родопи свидетелстват за температури на метаморфно образуване $\sim 600^\circ\text{C}$ и налягане 5-7 kbar (Arnaudova et al., 1990; Чернева и др., 1997). Костов и др. (1986) определят температурен максимум на регионалния метаморфизъм 675°C , при налягане 6,5 kbar. Метаморфизът в тази част на Родопите е млад - кредно-терциерен (Arnaudov et al., 1990).

Заключение

Намирането на V-съдържащи минерали в мраморите от пъстрите нива на високометаморфния кристалин в Централни Родопи повдига редица въпроси за разпределението и поведението на някои редки и разсеяни

елементи и предимно на V и Cr в богатите на органично вещество скални, предимно карбонатни комплекси. Предполага се, че органичното вещество играе съществена роля за концентрацията на ванадия по време на минералообразуването в метаморфни терени, в чиито матрикс участват метабазити и метаултрабазити с различен характер и произход.

Благодарности. Авторите са признателни на В. М. Хоменко, М. А. Литвин и А. А. Таращан от Института по геология и геофизика на Украинската Академия на науките за оптично-спектралните изследвания и тяхното обсъждане.

Литература

- Борисов, И., Н. Борисова. 1960. Върху някои петрографски, химични и физикохимични особености на мраморите в България. - Год. Соф. Унив., Геол.-геогр. фак., 2, геол., 158-217.
- Вергилов, В. 1960. Петрологически изследвания на кристалинните шисти от северните склонове на Централните и Западни Родопи. - Изв. Геол. инст. БАН, 8, 223-269.
- Дир, У. А., Р. А. Хаун, Дж. Зусман. 1965. Породообразующие минералы. 2, М. Мир, 406 с
- Иванов, Ж., Ст. Московски, Д. Димов, Кр. Колчева. 1979. Основные черты строения центральных частей Родопского массива. - Geologica Balc., 9, 1, 3-50.
- Иванов, Ж., Ст. Московски, Д. Димов, К. Колчева. 1980. Литостратиграфическое расчленение метаморфических пород автохтонного комплекса в Центральных Родопах между верхним течением р. Чепеларской и долиной р. Вычи. - Geologica Balc., 10, 3-29.
- Иванов, Ж., Ст. Московски, К. Колчева, Д. Димов, Л. Клейн. 1984. Геологическое строение Центральных Родоп. I. Литостратиграфическое расчленение и особенности разреза метаморфических пород в северных частях Центральных Родоп. - Geologica Balc., 14, 1, 3-42.
- Иванов, И. 1990. Върху геохимията и генезиса на мигматичните пегматити от Централните Родопи. - Геохим., минерал. и петрол., 26, 65-75.
- Кожухаров, Д. 1984. Литостратиграфия докембрийских метаморфических пород Родопской супергруппы в Центральных Родопах. - Geologica Balc., 14, 1, 43-88.
- Кожухарова, Е., Д. Кожухаров. 1962. Изследвания върху скалите и строежа на Северородопската антиклинала в Асеновградско. - Изв. Геол. инст., БАН, 11, 125-126.
- Костов, И., Л. Грозданов, Св. Петрусенко, М. Кръстева, Д. Ращкова. 1986. Син- и постметаморфни минерализации в Централните Родопи. - Геохим., минерал. и петрол., 20/21, 25-48.
- Петров, Б. 1994. Естествени декоративнооблицовъчни скали в България. София, АХП при ТФ на СБХ, 314 с.

- Минералы. Справочник. 1981. Т. III - 3, М., Наука, 398 с.*
Платонов, А. Н., В. М. Хоменко, В. П. Беличенко.
1984. Оптические спектры поглощения ванадийсодержащего диопсида-лавровита. — *Зап. Всес. Минер. Общ.,* 113, 6, 724-728.
- Стойков, И., С. Пиронков, Б. Златанов и др. 1986. Технология за комплексно оползотворяване на графитизираните мрамори от находище "Бялата стена". - *Минно дело,* 11, 22-25.
- Трашлиев, С. 1989. Графит. - В: *Неметални полезни изкопаеми в България.* Т. II. С., Техника, 238-244.
- Чернева, З., Р. Арнаудова, Цв. Илиев, К. Рекалов. 1997. Фелдшпатова термометрия на мигматични образования от Централните Родопи. - *Сп. Бълг. геол. д-во,* 58, 3, 139-156.
- Arnaudov, V., B. Amov, Z. Cherneva, R. Arnaudova, M. Pavlova, E. Bartnitsky 1990. Petrological-geochemical and lead-isotope evidence of Alpine metamorphism in the Rhodope crystalline complex. - *Geologica Balc.,* 20, 5, 29-44.
- Arnaudova, R., Z. Cherneva, E. Stancheva. 1990. Structural state and geochemical characteristics of potassic feldspars from the Central Rhodope metamorphic complex. - *Geologica Balc.,* 20, 1, 67-84.
- Deer, W. A., R. A. Howie, J. Zussman. 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals.* Essex, Longman, 696 p.
- Leake, B. E. et al. 1997. Nomenclature of amphiboles. Report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. - *Eur. J. Mineral.,* 9, 623-651.
- Schmetzer, K. 1982. Absorptionsspektroskopie und Farbe von V^{3+} haltigen natürlichen Oxiden und Silikaten in Beitrag: Zur Kristallchemie des Vanadiums. - *N. Jb. Mineral. Abh.,* 144, 1, 73-106.
- Okrusch, M., T. E. Bunch, H. Bank. 1976. Paragenesis and petrogenesis of a corundum-bearing marble at Hunza (Kashmir). - *Mineral. Deposita,* 11, 278-297.

Приета на 28. 10. 1998 г.

Accepted October 28, 1998