

Глинести минерали от различни генетични типове скали в България

Дечко Стефанов

Stefanov, D. 2004. Clay minerals from different genetic rock types in Bulgaria. *Geochem. Mineral. Petrol.*, **41**, 53-69.

Abstract. The paper presents a generalization of the results of many years research on clay minerals that are products of hydrothermal-metasomatic, supergenic, sedimentogenic and metamorphogenic processes. X-ray powder diffractometry was applied with specific for clay minerals methods.

Representatives of the following mineral groups have been established: kaolinite, pyrophyllite, smectite, vermiculite, mica and chlorite. Randomly interstratified clay minerals of different types are also present as well as the following regular 1:1 interstratified minerals: rectorite, hydrobiotite, chlorite-swelling chlorite and chlorite-vermiculite. Based on X-ray diffractometric data, the following structural characteristics of the clay minerals have been precised: order-disorder, polytypism, isomorphism, composition of exchange cations, presence of swelling interlayers and interstratified structures.

Different genetic rock types from almost the whole territory of Bulgaria have been studied as follows: 1) hydrothermal-metasomatic: a) hydrothermal alteration of Paleogene acidic volcanics from the East Rhodopes; b) hydrothermal-metasomatic bentonites from the East Rhodopes; c) argillic and argillic type altered rocks from the Srednogie and the Rhodopes. 2) supergenic: a) weathering crusts from the area of Plovdiv, the Rhodopes and Strandzha; b) karst formations along depositional breaks from different regions; c) kaoline sands from Northeast Bulgaria; d) vermiculite raw materials from the Srednogie and the Rhodopes. 3) sedimentogenic: a) marine sediments from the Bulgarian Black Sea shelf; b) diagenetic-katagenetic, tectonic-katagenetic and sedimentary bentonites from different regions; c) carbonate-clay and Priabonian sediments from Kardzhali region; d) Sarmatian fire-proof clays from the area of Pleven; e) Lower Jurassic clay from the Kraishte area; f) Mesozoic sediments from North Bulgaria. 4) metamorphogenic metapelites from different regions of the country.

The quantity and distribution of individual groups of clay minerals in the different rock types is analyzed and the characteristic minerals or mineral associations for each rock type are precised. Several typical examples of utilization of clay minerals are discussed as indicators of mineral-forming processes as a result of which different rock types were generated including also industrial mineral raw materials: bentonites, kaoline, vermiculite and fireproof clays.

Based on the association of the existing clay minerals and their structural characteristics, some petrogenetic interpretations are proposed, which help to reveal the genesis of different rock types including: the basic stages of lithogenesis in Bulgaria starting with the present-day marine deposits, rocks affected by different stages of post-sedimentary processes and ending with the metamorphic rocks.

Key words: clay minerals, genesis, Rhodopes, Srednogie, Moesian platform

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

Увод

Широкото разпространение на филосиликатните минерали (финодисперсните разновидности на голяма част, от които се отъждествяват с глинестите минерали) и особеностите на техните структури и състави ги правят важни индикатори за различни минералообразователни процеси и обстановки в широк диапазон на физико-химични и термодинамични условия. Актуалността на изследванията на глинестите минерали в България се определя от тяхното широко разпространение в различни типове скали, част от които представляват неметални полезни изкопаеми.

Целта на настоящата статия е да бъдат представени в обобщен вид резултатите от дългогодишните изследвания на автора (от 1960 година досега) върху глинести минерали от различни генетични типове скали, формирани при разнообразни хидротермално-метасоматични, супергенни, седиментогенни и метаморфогенни минералообразователни процеси по нашите земи.

Методика на изследване

Настоящите изследвания са извършени предимно с помощта на праховия рентгенографски метод, като първоначално са използвани цилиндрични рентгенови камери и камерата за малки ъгли (Стефанов и др., 1968), а през последните десетилетия и модерни автоматични прахови дифрактометри. На рентгенографски изследвания са подложени няколко хиляди проби, като ограничен брой от тях са анализирани също така и с ДТА, инфрачервена спектроскопия и електронна микроскопия.

Спецификата на структурите на глинестите минерали определя и някои възможности за химични и термични въздействия върху тях (насищане с органични течности и различни обменни катиони, обработка с киселини и основи, загряване до различни температури и други специфични методи). Чрез проследяване на измененията на рентгеновата дифракционна картина след

тези въздействия се получава ценна допълнителна информация за изясняване минералния състав на скалите и кристалохимичните характеристики на присъстващите глинести минерали (Рентгенография, 1983; Crystal Structures, 1980).

Детайлното изучаване на рентгеновата дифракционна картина на глинестите минерали позволява да се уточнят няколко важни техни структурни характеристики – степен на подреденост, политипията, изоморфизма, състава на обменните катиони, присъствието на набъбващи междуслоеве и смесенослоести структури (Дриц, Коссовская, 1991). Използван е и индекса на кристалинност на илита (Kubler, 1968). Всички тези данни позволяват по-обективна и прецизна генетична интерпретация на резултатите от рентгенодифрактометричните изследвания.

Минерален състав на скалите и разпределение на глинестите минерали

При изследванията на глинестите минерали у нас са установени представители от почти всички групи: каолинит, пирофилит, смектит, вермикулит, слюди и хлорит. Изучени са също така подредени и неподредени смесенослоести образувания, съдържащи слоеве, характерни за различни глинести минерали.

От *групата на каолинита* са диагностицирани дикит, каолинит, неподреден по оста *b* каолинит и халуазит-7Å. Отделено е специално внимание за изучаване на явленията на порядък-безпорядък при каолиновите минерали чрез използването на различни качествени и количествени критерии за разграничаване на различните структурни разновидности (Рентгенография, 1983; Crystal Structures, 1980).

От *групата на смектита* са установени монтморилонит и байделит, но когато е невъзможно да се уточни минералният вид е използвано наименованието

"сметити", като означение на групата. В много случаи се уточнява характера на обменните катиони (едновалентни или двувалентни).

От *групата на вермикулита* е диагностициран само триоктаедричен вермикулит, като е детайлизиран характера на обменните катиони и присъствието на биотитови междуслоеве в структурата му.

От *групата на слюдите* са установени представители на двете подгрупи – триоктаедрични (биотит и флогопит) и диоктаедрични (мусковит, илит, слюда с дефицит на междуслоевы катиони и парагонит), като са анализирани подробно техните структурни характеристики (политипия, порядък-безпорядък, изоморфизъм и присъствие на набиъващи междуслоеве от сметитов тип).

От *групата на хлорита* са диагностицирани само триоктаедрични хлорити. В редки случаи са изучени подробно тяхната политипия и изоморфизъм до ниво уточняване на минералния им вид, но по-често, особено когато присъстват в малки количества в многокомпонентни смеси, са означени с названието на групата – хлорити.

В различните генетични типове скали са установени разнообразни *смесенослоести глинести минерали* както от неподредените, така и от подредените (1:1) разновидности (Stefanov, 1988). Неподредените са изградени от различни типове междуслоеве и с различни количествени отношения между тях. За първи път в България са описани следните подредени смесенослоести минерали: ректорит (1:1 слюда-сметит) в хидротермални зони, пресичащи вместващите туфи в комплекса от палеогенските кисели вулканити от Източните Родопи (Stefanov, Yanev, 1981) и в аргилизити от Смолянско (Stefanov, Bahneva, 1989); хидробиотит (1:1 биотит-вермикулит) в различни вермикулитови находища от Средногорието и Родопите (Стефанов, 1991; Stefanov, 1993); (1:1) хлорит-вермикулит в приабонските седименти от Кърджалийско (Стефанов, 1986), и (1:1) хлорит-набиъващ хлорит в аргилизити

от Маджарово (Stefanov, 1985). Много често в скалите, които съдържат подредените смесенослоести минерали присъстват и неподредени, изградени от същите типове слоеве, но със съотношения различни от 1:1.

1. Хидротермално-метасоматични скали

1.1. Хидротермално променени кисели палеогенски вулканити от Боровишката калдера, Източни Родопи

Изследвани са кисели риолитови туфи, сред които са внедрени куполи на изстискване на дайки с риолитов състав. Изучени са глинестите минерали (табл. 1) от различните зони на риолитовия купол, от zeolit-аргилизитите, образувани при zeolitизацията на перлитите, и от хидротермалните зони, които пресичат различните вместващи скали (Stefanov, Yanev, 1981, 1984; Yanev et al., 1993).

1.2. Хидротермално-метасоматични бентонити от Източните Родопи

Изследвани са хидротермално-метасоматичните бентонити в околностите на град Кърджали (Атанасов, Горанов, 1988; Атанасов и др., 1965; Atanasov et al., 1985). Бентонитовите глинени от първия кисел пирокластичен (OI_2) и първия среднокисел лавово-пирокластичен хоризонт (OI_3) съдържат като основен скалообразуващ минерал Na-монтморилонит (Атанасов, Горанов, 1988; Стефанов, 2004) с примес от неподреден по оста *b* каолинит (табл. 2). В зависимост от отдалечаването от предполагаемия източник на хидротермалните разтвори са установени различни глинести минерали.

1.3. Аргилизити и аргилизирани скали от Средногорието и Родопите

Изследвани са стотици проби от 9 находища от Западното и Централното Средногорие (табл. 3) (Радонова, Стефанов, 1974;

Таблица 1. Глинести минерали в хидротермално променени кисели вулканикти (риолитово-перлитов купол в Боровишката калдера) *

Table 1. Clay minerals in hydrothermally altered acid volcanics (rhyolite-perlite dome in Borovitsa cauldron)

Зони на купола	Скали	Глинести минерали
централно риолитово ядро	риолити (по сферолити)	илит (IV) + каолинит (IV)
	риолити (в шупли)	сметит (VII) + каолинит (VII)
преходна зона	риолитови сферолити	сметит (I) + каолинит (I)
	перлити	сметит (VII) + илит-1Md (II)
перлитова зона	зеолитизирани перлити	Na-сметит (III) + сметит (IV) + илит-1Md (II)
<i>Вместващи скали</i>		
	кварц-адуларизирани туфи	каолинит (V) + илит (III)
	кристалокласти	илит (II)
<i>Хидротермални зони, пресичащи различни скали</i>		
	туфи	ректорит (III) + сметит (V) + каолинит (VII)
	риолити	сметит (VII)
	напълно перлити	зеолитизирани сметит (VII) + каолинит (III)

* Символика отразяваща разпределението и количеството на глинестите минерали, използвана в таблици 1-8.

Примери

слюда (I) – присъства в единични проби (под 20%) с малки количества (I = 3-1)
 слюда (II) – присъства в голяма част от пробите (над 70%) с малки количества (I = 3-1)
 слюда (III) – присъства в единични проби (под 20%) със средни количества (I = 5)
 слюда (IV) – присъства в голяма част от пробите (над 70%) със средни количества (I = 5)
 слюда (V) – присъства в единични проби (под 20%) с големи количества (I = 10-7)
 слюда (VI) – присъства в част от пробите (70–20%) с големи количества (10-7)
 слюда (VII) – присъства в голяма част от пробите (над 70%) с големи количества (10-7)

Означения на глинестите минерали в таблиците 1-8.

Каолинитова група: дикит; каолинит – подреден каолинит; каолинит (*b*) – каолинит, неподреден по оста *b*; халуазит-7Å. *Пирофилитова група:* пирофилит. *Сметитова група:* сметит – представител на групата; монтморилонит – алкалоземен монтморилонит; Na-монтморилонит; байделит. *Хлоритова група:* хлорит – представител на триоктаедричните хлорити. *Вермикулитова група:* вермикулит – представител на триоктаедричните вермикулити. *Група на слюдите:* 1. Диоктаедрични слюди: слюда – представител на диоктаедричните слюди; мусковит; илит; парагонит. 2. Триоктаедрични слюди: биотит; флогопит. *Подредени 1:1 смесенослоести глинести минерали:* ректорит – слюда-сметит; хидробиотит – биотит-вермикулит; хлорит-вермикулит; хлорит-набъбващ хлорит.

Стефанов, Велинов, 1971; Чипчакова, Стефанов, 1974; Chipchakova et al., 1981) и 10 находища от Родопите (табл.3) (Бонев и др., 1996; Стефанов и др., 1988; Стефанов, 2003; Stefanov, 1985, 1988; Stefanov, Bachneva, 1989). Изучените аргилизити

показват голямо разнообразие от глинести минерали. Като основни компоненти са установени представители от каолинитовата група – дикит, каолинит, неподреден по оста *b* каолинит, както и от групата на слюдите - мусковит-2M₁ и слюди с дефицит

Таблица 2. Глинести минерали в индустриални минерални суровини
Table 2. Clay minerals in industrial mineral raw materials

Генетичен тип полезни изкопаеми	Район (находище)	Изходни скали (литостра- тиграфска принадлежност)	Зони	Глинести минерали
<i>Хидротермално-метасоматични</i>				
бентонитови глини	Кърджалийско	първи кисел пирокластичен хоризонт (O ₁) първи средно- кисел лавово- пирокластичен хоризонт (O ₁)		Na-монтмориленит (VII) + каолинит (b) (IV) Na-монтмориленит (VII) + каолинит (b) (IV)
<i>Супергенни</i>				
каолинови пясъци вермикулити	Североизточна България Средногорие (Ихтиманско) Родопи (Велинградско, Авренско и Ардинско)	ултрабазити и амфиболити		каолинит (VII) + каолинит (b) + илит-1M (IV) биотит (флогопит) (VII) + биотит/вермикулити (IV) + хидробиотит (II) + Mg-вермикулит (VII) + Mg-Ca-вермикулит (VII)
<i>Седиментогенни Бентонитови глини</i>				
седиментни диагенетно- катагенетни	Кърджалийско Кърджалийско Чирпанско, Димитровград, Добричко			монтмориленит (VII) + слюда (II) монтмориленит (VII) + слюда (II)
тектонско- катагенетни	Кърджалийско			монтмориленит (VII) + слюда (II)
<i>Огнеупорни и финодисперсни глини</i>				
	Плевенско	долна задруга	континен- тална преходна	байделит (VII) + слюда (II) + каолинит (II) байделит (VII) + слюда (II) + каолинит (I)
		средна задруга	континен- тална континен. участък морски участък морска	каолинит (VII) + халуазит-7Å + байделит (VII) + слюда (II) слюда (VII) + каолинит (IV) + байделит (II) байделит (VII) байделит (VII) + каолинит (II) + слюда (II)
	Краище	горна задруга		каолинит (VII) + байделит (IV) каолинит (b) (VII) + слюда (III)

на междуслоеве катиони (1M, 1Md). Второстепенно е присъствието на смектити с двувалентни обменни катиони. Значител-

но по-слабо са представени хлоритите, а в отделни проби са диагностицирани пиропилит и подредените смесенослоести

Таблица 3. Глинести минерали в аргилизити и аргилизирани скали
Table 3. Clay minerals in argillites and argillites-type altered rocks

Район	Находище	Глинести минерали
<i>Средногорие</i>		
Западно Средногорие	Пищене	каолинит (IV)+ каолинит (b) (IV) + смектит (IV) + слюда (I) + пиррофилит (I)
	Клисура	каолинит (IV) + халуазит-7Å (IV) + илит-1M (IV) + смектит (III)
	Люлин	каолинит (IV) + смектит (III) + слюда (III)
Централно Средногорие	Златуша	илит-1Md (IV) + смектит (IV)+ каолинит (IV)
	Асарел	мусковит-2M ₁ (IV) + илит -1M(1Md)(IV) + каолинит (b) b(IV) + халуазит-7Å (IV) + хлорит (III) + пиррофилит (III)
	Челопеч	дикит (IV) + каолинит (b) (IV) + каолинит (III) + мусковит-2M ₁ (IV) + илит-1M(1Md)(IV) + пиррофилит (I)
	Красен	дикит (IV) + каолинит (IV) + смектит (III) + слюда (III) + слюда с междуслоев дефицит (I)
	Голямо Петелово	каолинит (b) (IV) + пиррофилит (I) + слюда (IV) + хлорит (III)
	Елшица запад	илити-(1M, 2M ₁ > 1M, 2M ₁) (IV) + каолинит (III) + хлорит (III)
		<i>Родопи</i>
Осоговско-Благодатски	Сандански	смектит (VII) + каолинит (b)(VII) + илит-1Md(III) + слюда (IV) + каолинит (III)
Западно-родопски	Велинград	илит-1M (IV) + илит-2M ₁ (V) + слюда (IV) + каолинит (III) + каолинит (b) (IV) + халуазит-7 Å (IV) + смектит (IV)+ хлорит (I)
	Елешница	илит-2M ₁ (III) + илит-1M (II) + халуазит-7Å (II) + смектит (II)
Централно-родопски	Широка поляна	смектит (III) + каолинит (b)(III) + слюда (III)
	Доспат	каолинит (b)(VII) + смектит (IV) + илит-1M (III) + слюда (IV)
	Девин	каолинит (VII) + каолинит (b)(II) + смектит (IV) + слюда (II)
	Смолян	каолинит (VII) + каолинит (b) (I) + смектит (IV) + илит-1M (I) + ректорит (I)
	Мадан	смектит (II) + каолинит (VII) + каолинит (b) (IV) + халуазит-7Å (I) + илит-1M (II) + хлорит (I)
Източно-родопски	Маджарово	илит-1M + слюда (I) + хлорит (II) + каолинит (III) + хлорит-набъбващ хлорит (III)
	Спахиево	каолинит (b) (IV)+ слюда (III) + хлорит (I) + пиррофилит (I)

минерали ректорит (Stefanov, Bahneva, 1989) и хлорит-набъбващ хлорит (Stefanov, 1985, 1988).

2. Супергенни образувания

2.1. Изветрителни кори

Изследвани са реликти от изветрителни кори на различни изходни скали от Южна България (Тодорова, Стефанов, 1969, 1972, 1989) (табл. 4). Типични за тях са каолиновите минерали и смектитите. Слюдите се срещат рядко и в малки количества, а хлорити са диагностицирани само като

примеси в някои проби от Пловдивско. В Западните Родопи са установени неподредени смесенослоести биотит-вермикулити с различни съотношения на двата типа междуслоеве (Стефанов, 1994).

2.2. Карстови образувания

2.2.1. Карстови образувания по прекъснатостите на седиментацията
Изучаването на карстовите образувания по прекъснатостите на седиментацията е важно за изясняване на перспективите за намиране на боксити от карстов тип. Изследването на образци от няколко района на страната

Таблица 4. Глинести минерали в изветрителни кори
Table 4. Clay minerals in weathering crusts

Райони	Изходни скали	Зони	Глинести минерали
Тракия (с. Храбрино, Пловдивско)	метаморфити и гранити		каолинит (<i>b</i>) (IV) + халуазит-7Å (IV) + илит-1Md (IV) + смектит (II)
Западни Родопи (Доспат и Гоцеделчевско)			смектит (IV) + халуазит-7Å (IV) + илит-1Md (III) + каолинит (<i>b</i>) (III) + биотит-вермикулит (III)
Тракия (с. Маноле, Пловдивско)	диорит-порфирити		смектит (VII) + хлорит (II) + илит-1Md (III) + каолинит (<i>b</i>) (III) + халуазит-7Å (I)
Централни Родопи (с. Жребичко и Девин)	риолити		смектит (VII) + каолинит (<i>b</i>) (IV) + слюда (I)
Източни Родопи (с. Главанак, Хасковско)	вулкански и вулканогенно-седиментни	охристо-каолинитова	каолинит (<i>b</i>) (VII) + халуазит-7Å (I)
		халуазитова	халуазит-7Å (VII) + каолинит (<i>b</i>) (IV)
		монтмори-лонитова	монтмори-лонит (VII) + халуазит-7Å (IV) + илит-1Md (II)
Източни Родопи (Кърджалийско и Хасковско)		феритно-халуазитова	халуазит-7Å (VII)
		халуазитова	халуазит-7Å (VII) + смектит (II) + илит-1Md (I)
		монтмори-лонитова	монтмори-лонит (VII)
Странджа	различни типове		каолинит (<i>b</i>) (VII) + илит-1Md (VII) + смектит (IV)

(Тодорова, Стефанов, 1973, 1975а, 1975б, 1976) показва, че глинестите минерали са техни съществени компоненти (табл. 5). Типични минерали за тях са неподредения по оста *b* каолинит и халуазит-7Å. Много често присъстват и малки количества илит-1Md и хлорит.

2.2.2. Каолинови пясъци от Североизточна България

При минераложките изследвания на каолиновите пясъци бе установено присъствието както на добре подредени типични каолинити, така и на неподредени по оста *b* каолинити, а мантийните глини съдържат още малки количества слюди (табл. 2) (Стефанов и др., 1963).

2.2.3. Вермикулитови суровини

Изследвани са вермикулитовите находища от Средногорието и Родопите (Стефанов, 1991; Stefanov, 1992, 1993) (табл. 2). Основен скалообразуващ минерал в тях е Mg-

вермикулит, а по-рядко се наблюдават Mg-Са-вермикулити. Диагностицирани са също триоктаедрични слюди (биотит, флогопит и междинни членове от редицата биотит-флогопит), неподредени смесенослоести биотит-вермикулити с различни съотношения биотит/вермикулит, както и хидро-биотит (подреден 1:1 биотит-вермикулит) (Stefanov, 1993).

3. Седиментни скали

3.1. Седименти и ранно диагенетни образувания

3.1.1. Морски утайки от българския черноморски шелф

Изучени са морски тини и пясъци, както и единични проби от различни източници на подхранване (Khrishev et al., 1977; Vuchev et al., 1978) (табл. 6). Основни минерали за

Таблица 5. Глинести минерали в карстови образувания
Table 5. Clay minerals in karst formations

Райони	Характеристика на скалите	Глинести минерали
Тетевенско	анизки варовици и хетанжски гравелити	каолинит (b) (VII) + халуазит-7Å (III) + илит-1Md (II) + хлорит (I)
Трънско	титонски варовици и туронски глин	каолинит (b) (IV) + илит-1Md (II) + хлорит (I)
Белоград-чишко	титонски варовици и барем-аптски варовици	каолинит (b) (II) + илит-1Md (II) + хлорит (II)
Трънско	горнобаремско-долно-аптски варовици и туронски конгломерати	каолинит (b) (IV) + илит-1Md (II) + хлорит (II)

морските утайки са смектитите и слюдите, а второстепенни са хлоритите и каолинитите. Характерна особеност на морските утайки е присъствието в тях на неподредените разновидности на глинестите минерали – неподреден по оста *b* каолинит, и слюди от политипните модификации 1M и 1Md. По-голямата част от смектитите са представени от алкалоземните им разновидности и само неогенските скали от сушата съдържат На-смектит.

3.1.2. Седиментационни бентонитови глин

Те са наблюдавани около село Тютюнче, южно от Кърджали (Атанасов и др., 1972), и имат ограничено разпространение. Основният скалообразуващ минерал е алкалоземен монтморилонит с присъствие на малки количества слюди (табл. 2)

3.2. Катагенетни образувания

3.2.1. Катагенетни (диагенетно- и тектонско-катагенетни) бентонитови глин

Те се срещат в Чирпанско (Атанасов и др., 1965), Димитровград (Атанасов и др., 1964), Добричко (Атанасов, Горанов, 1988) и южно от Кърджали (Атанасов и др., 1972). Независимо от различията в генезиса им и районите, където се наблюдават, те имат напълно еднакъв минерален състав (табл. 2), защото съдържат като основен компонент алкалоземен монтморилонит с минимални количества от слюди.

3.2.2. Карбонатно-глинести седименти от приабона южно от Кърджали

Различията в изходните скали и последвалите изветрителни и постседиментационни процеси (Атанасов и др., 1983, Atanasov et al., 1988) обясняват формирането на две асоциации от глинести минерали (табл. 6) – слюда–байделит и вермикулит–смесено-слоести хлорит-вермикулити. Диагностицирани са неподредени хлорит-вермикулити с неуточно съотношение хлорит/вермикулит, както и подредения 1:1 хлорит-вермикулит (Стефанов, 1986; Stefanov, 1988).

3.2.3. Сарматски огнеупорни глин от Плевенско

Изучени са седименти с горноволинска възраст от три задруги (горна, средна и долна) в Плевенско. В изследваната област са съществували три ясно обособени фациални зони: морска, преходна и континентална. Седиментите са със сложен състав от няколко глинести минерала в различни количествени съотношения (Атанасов и др., 1971), (табл. 6). Установени са представители на смектитите, каолинитите и слюдите.

3.2.4. Долноюрски огнеупорни глин от Краището

Изучените няколко промишлени находища на огнеупорни глин (Грашлиев и др., 1965) съдържат неподреден по оста *b* каолинит, и минимални количества слюда (табл. 2).

Таблица 6. Глинести минерали в седиментни скали
Table 6. Clay minerals in sedimentary rocks

Генетични типове скали	Район (находница)	Характеристика на скалите	Възраст	Изходни скали (фациални зони)	Глинести минерали
седиментни и ранно-диагенетни образувания	Бургаски залив	морски тини и пясъци			смектит (IV) + илит-1Md (IV) + каолинит (b) (IV) + хлорит (IV)
		континентални глинни			смектит (IV) + илит-1Md (IV) + хлорит (I)
		глини	горен плеистоцен		смектит (IV) + илит-1Md (IV) + хлорит (I)
		лиманни утайки	неоген		илит-1Md (IV) + хлорит (IV) + Na-смектит (IV) + илит-1Md (IV) + хлорит (II) + каолинит (b) (II)
катагенетни образувания	Кърджалийско	карбонатно-глинести седименти	приабон	кисели метаморфни и магмени скали	илит-1M (IV) + байделит (IV) + каолинит (I)
				амфиболитови и актинолитови шисти	байделит (IV) + илит-1M (IV)
епигенетни образувания	Мизийска платформа част от Северо-източна България Североизточна България Северозападна България Предбалкан СИ България СЗ България			серпентинизирани ултрабазити	вермикулит (VII) + хлорит-вермикулит(VII) + илит-1M (III) + байделит (III)
			долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (IV) + смектит (II) + каолинит (II)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II) + каолинит (II) + слюда с междуслоев дефицит-(1M, 1Md) (I)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II) + каолинит (I)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II)
			триас – долна креда		илит-(1M, 1Md) (IV) + хлорит (II)

3.2.5. Мезозойски седименти от Северна България

Изучени са 1350 проби с възраст от триас до долна креда от Предбалкана и Мизийската платформа като част от комплексната програма за изясняване нефтогазоносната перспективност на мезозоя от Северна България (Стефанов, 1979, 1981, 1985, 1987). Изследвани са материали от повърхностни разкрития, плитки (до 100 m) и дълбоки (до 5000 m) сондажи. Установени са три асоциации от глинести минерали: илит – хлорит; илит – хлорит – смектит и илит – хлорит – каолинит (табл. 6). Основните скалообразуващи глинести минерали са диоктаедрични слюди (илити-1M, 1Md и слюди с междуслоев дефицит-1M, 1Md) и триоктаедрични хлорити, които са разпространени повсеместно. Смектитите с двувалентни обменни катиони са разпространени само в долнокредните седименти от най-североизточната част на Мизийската платформа. Каолинитите с неопределена кристалинност са установени в долнокредните седименти, а така също и в определени свити с друга възраст на ограничени площи от Мизийската платформа. Относително рядко са диагностицирани смесенослоести слюда-смектити, съдържащи повече от 20% набъбващи междуслоеве.

3. Метаморфни скали

3.1. Метапелити

Изследвани са 260 проби от метапелитни скали с различна геоложка възраст от различни региони на страната (табл. 7) (Драгов и др., 1986; Чаталов, Стефанов, 1988; Янев, Стефанов, 2002, 2003; Stefanov, 2000). Основен компонент в тях е илит-мусковитът-2M₁, второстепенен (но постоянен) е хлоритът Pb, а в единични проби са установени парагонит и пиропилит. Подробно са изучени политипията и изоморфизма на слюдите и хлоритите. Определен е коефициентът на кристалинност на илита за илит-мусковитите.

Разпространение на глинестите минерали в различните генетични типове скали

Изясняването на минералния състав на глинестия компонент в различните генетични типове скали позволява да се анализира разпространението на глинестите минерали в тях.

От *каолинитовите минерали* по-често се срещат неподредените разновидности – неподреден по оста *b* каолинит, и халуазит-7Å. Те са типични за изветрителните кори, карстовите образувания, огнеупорните глинени и някои аргилизити и аргилизирани скали. Подчинена роля играят в морските утайки и хидротермалните бентонити. Дикит е установен единствено в аргилизитите от Челопеч и Красен (Централно Средногорие). Добре кристализирал каолинит е диагностициран в каолиновите пясъци от Североизточна България, някои аргилизити от Централното Средногорие и в част от мезозойските седименти на Мизийската платформа.

Смектитите са много разпространени. Те са основни скалообразуващи минерали в всички бентонитови глинени, независимо от различния им генезис, имат първостепенно значение за изветрителните кори, някои морски утайки, приабонските седименти от Кърджалийско и в част от аргилизитите. Във всички типове скали преобладават монтморилонитите с двувалентни обменни катиони (Ca и Mg). Na-монтморилонити са установени в хидротермалните бентонитови глинени от Кърджалийско и в някои неогенски седименти от сушата край черноморския бряг. Байделит е диагностициран в хидротермалните бентонити от Кърджалийско, огнеупорните глинени от Плевенско и приабонските седименти от Кърджалийско.

Представителите на групата на *слюдите* участват практически в скалите от всички генетични типове. Триоктаедрични слюди (биотит и флогопит) са представени

Таблица 7. Глинести минерали в метапелитни скали
Table 7. Clay minerals in metapelitic rocks

Регион	Възраст	Брой про-би	Глинести минерали	IC	Зони (Kubler)	Зони (Коссов-ская)
Лозенска планина	палеозой	10	илит-мусковит- $2M_1(IV)$ + хлорит (II)	0,39	диагенетна зона / анхизона	късна епигенеза
Крайще	палеозой	34	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,30	анхизона	метагенеза
Западна Стара планина	палеозой	17	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II) + пирофилит (I)	0,25	анхизона	метагенеза
Шипченски Балкан	палеозой	21	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,27	анхизона	метагенеза
Светиийски височини	юра	2	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II) + парагонит (I)	0,26	анхизона	метагенеза
Странджа - юг	юра	28	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II) + парагонит (II)	0,26	анхизона	метагенеза
Странджа - север	юра	21	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,23	анхизона	метагенеза
Дервенски височини	палеозой	13	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,20	анхизона / эпизона	метагенеза
Светиийски височини	палеозой	20	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II) + парагонит (I) + пирофилит (I)	0,19	эпизона	метагенеза
Странджа	триас	13	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,18	эпизона	метагенеза
Светиийски височини	триас	21	илит-мусковит- $2M_1(VII)$ + хлорит (II)	0,18	эпизона	метагенеза

само във вермикулитовите находища. Диоктаедричните слюди са много разпространени. Типичните мусковити- $2M_1$ са установени във всички изследвани метапелити. Илитите- $2M_1$ се срещат в аргилизитите от Централното Средногорие, а илитите-($1M$, $1Md$) и слюдите с междуслоев дефицит-($1M$, $1Md$) са представени в седиментните скали засегнати от постседиментационните процеси. Като второстепенни компоненти илитите участват в морските утайки, изветрителните кори и някои аргилизити. Парагонит е установен в метапелитите от Крайще, Странджа и Светиийските височини.

Хлоритите участват като постоянен компонент, макар и с второстепенно значение, в асоциацията диоктаедрични слюди – хлорити в по-голямата част от епигенетно преработените мезозойски седименти от Северна България и в метапелитните скали от различни региони на страната. Като незначителен примес, хлорити са регистрирани

в изветрителните кори, карстовите образувания и в някои аргилизити.

Вермикулитът е основен скалообразуващ минерал във вермикулитовите суровини и в някои приабонски седиментни образувания от Кърджалийско, получени за сметка на серпентинизирани ултрабазити. Представен е от Mg- и Mg-Ca-разновидности.

Неподредените смесенослоести глинести минерали се срещат в незначителни количества в различни типове скали, но не се забелязват определени закономерности в тяхното разпределение. Подредените смесенослоести минерали са редки природни образувания. В изучените скали са открити четири техни представители (ректорит, хидробиотит, хлорит-вермикулит и хлорит-набъбващ хлорит). Те се срещат локално на малки територии и в много ограничени количества.

Глинестите минерали - индикатори на минералообразователните процеси

Получената богата информация позволява да се използват индикаторните възможности на глинестите минерали за извеждане на зависимости между техните асоциации и кристалохимични характеристики, от една страна, и минералообразователните процеси, в резултат на които са формирани различните типове скали от друга.

Независимо от относителното разнообразие на изходните скали, крайните продукти на тяхното изветряне имат сравнително еднообразен състав (Тодорова, Стефанов, 1969, 1972, 1989) - каолиновите минерали и смектити. Въз основа на преобладаващия глинест минерал, който съответства на различните степени на развитие на изветрителния процес (монтморилонит – халуазит-7Å – каолинит), са разграничени три зони в строежа на изветрителния профил на кората при с. Главанак, Хасковско (отдолу-нагоре) – монтморилонитова, халуазитова и каолиновата (Тодорова, Стефанов, 1969, 1989). Най-долната монтморилонитова зона Атанасов и Горанов (1988) разглеждат като елувиални бентонити. Чрез глинестите минерали в изветрителните кори под вълчеполската моласа в Източните Родопи (Тодорова, Стефанов, 1972) е установена отчетлива вертикална зоналност (отдолу-нагоре) чрез разграничените монтморилонитова, халуазитова и феритно-халуазитова зони.

Индикаторните възможности на глинестите минерали за регистрацията на различните етапи на минералообразователните процеси особено ярко са демонстрирани при изучаването на вермикулитовите находища у нас. Чрез минераложките изследвания на вермикулитовите суровини е установена трансформационната редица: биотит-флогопит - смесенослоести биотит-вермикулити - вермикулит. Изходните биотит-флогопити са изпитали хидратация по време на изветрянето си, в резултат на която се получават междинни продукти, представени от смесенослоести

биотит-вермикулити с различно отношение биотит/вермикулит. Налице е тенденция за увеличаване количеството на вермикулитовите междуслоеве до формирането на мономинерални вермикулити, които бележат крайния стадий на този процес. В изследваните вермикулитови находища от Ихтиманско и Източните Родопи (Стефанов, 1991; Stefanov, 1992, 1993) са регистрирани всички членове от споменатата трансформационна редица и това позволява да се направят изводи за степента на вермикулитизацията на изходните триоктаедрични слюди, както за всяко отделно находище, така и за отделните негови участъци.

Изучаването на глинестите минерали в приабонските седименти от Кърджали (Атанасов и др., 1983, Atanasov et al., 1988) съществено подпомогна изясняването на техния генезис. Установено бе, че различията в изходните скали и последващите изветрителни и постседиментационни процеси обясняват формирането на две асоциации от глинести минерали: слюда – байделит и вермикулит – смесенослоести хлорит-вермикулити. Изходните кисели метаморфни и магмени скали са благоприятствали образуването на каолиновата изветрителна кора. От амфиболитовите и актинолитовите шисти са се формирали предимно монтморилонит и байделит. Постседиментационните процеси са довели до пълното изчезване на монтморилонита, чувствителното намаление на каолинита и образуването на слюда и байделит. В резултат на изветрянето на серпентинизирани ултрабазити се е образувала нонtronитова изветрителна кора, чийто продукти по време на постседиментационните процеси изчезват напълно и се превръщат във вермикулит и смесенослоести хлорит-вермикулити.

Използването на индикаторните възможности на глинестите минерали се оказва ефективно за оценка на степента на постседиментационните изменения на мезозойските седименти от Мизийската платформа и Предбалкана (Стефанов, 1979, 1981, 1985, 1987). Най-масово разпростра-

Таблица 8. Постседиментационна еволюция на метапелитните скали
Table 8. Post-depositional evolution of metapelitic rocks

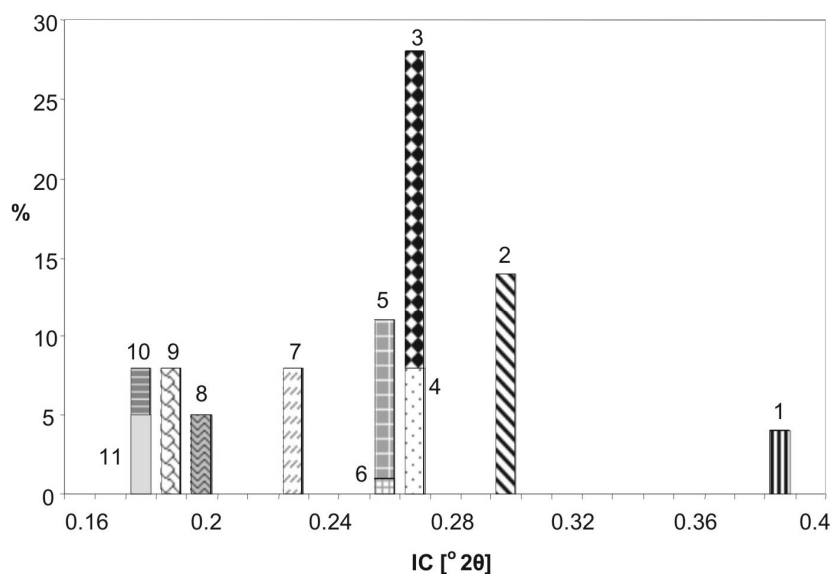
Зони по Kubler	по Коссов- ская	Възраст	Район
диагенетна зона /анхизона	късна епигенеза	палеозой	Лозенска планина
анхизона	метагенез а	юра	Светиилийск и височини Странджа-юг Странджа- север
		палеозой	Крайще Западна Стара планина Шипченски Балкан
анхизона / епизона	метагенез а	палеозой	Дервенски височини
епизона	метагенез а	триас	Странджа
			Светиилийск и височини

нената асоциация илит-(1M,1Md) – хлорит е характерна за седиментите изпитали въздействието на дълбочинната епигенеза (Дриц, Коссовская, 1991). Този минерален състав се разглежда като резултат от слюдизацията и хлоритизацията на неустойчивите при новите физикохимични и термодинамични условия триоктаедрични слюди, смектити и каолинити, които се трансформират в илити и хлорити. Възможно е част от тези минерали да имат и теригенен произход. Каолинитът в отделни свити се схваща като епигенетен, образуван при специфични физикохимични условия. Еднообразният минерален състав на глиненият компонент (предимно асоциацията илит – хлорит) в мезозойските седименти от по-голяма част на Северна България позволява да се направи извода, че в своята постседиментационна еволюция те се намират на стадия на дълбочинната епигенеза.

Изключение правят само долнокредните седименти от най-северната част на Североизточна България, в които е регистрирана асоциацията илит – хлорит – смектит, въз основа на която се приема, че те са изпитали начална епигенеза, поради съхраняването на част от смектита като самостоятелна фаза.

За оценка по рентгенодифрактометрични данни на постседиментационната еволюция на метапелитите са използвани два подхода: 1) по скалата диагенетна зона-анхизона-епизона чрез коефициента на кристалинност на илита (Kubler, 1968) и 2) диагенеза-начална епигенеза-късна епигенеза-метагенеза (Дриц, Коссовская, 1991) чрез комплекс от качествени критерии, които включват: а) присъствие на асоциацията илит-мусковит и хлорит, б) отсъствие (или присъствие под 5%) на набъбващи междуслоеве, в) установени политипните модификации $2M_1$ за илит-мусковитите и $Пв$ за хлоритите, г) минимално присъствие на парагонитов и селадонитов компоненти в мусковитовата структура.

Въз основа на изследванията на 250 проби от различни райони (Драгов и др., 1986; Чаталов, Стефанов, 1988; Stefanov, 2000; Янев, Стефанов, 2002, 2003) (табл. 7 и 8, фиг. 1) са направени следните изводи: 1) Към диагенетната зона по Кюблер ($IC = 0,39$), но много близо до нискотемпературната анхизона (или към късната епигенеза по Коссовская) се отнасят палеозойските метапелити от Лозенската планина; 2) Към типичната анхизона ($IC = 0,30-0,23$) (или метагенезата по Коссовская) се отнасят метапелитите с различна геоложка възраст от Крайще, Западна Стара планина, Шипченския Балкан, Странджа и Светиилийските височини. Към епизоната, но близо до високотемпературната анхизона ($IC = 0,20-0,18$) се отнасят метапелитите с различна геоложка възраст от Дервенските височини, Светиилийските височини и Странджа. Според скалата на Коссовская тези метапелити принадлежат към метагенезата.



Фиг. 1. Индекс на кристалинност на илита (IC) на метапелити от различни райони на България
 1 - палеозой, Лозенска планина; 2 - палеозой, Крайще; 3 - палеозой, Западна Стара планина; 4 - палеозой, Шипченски Балкан; 5 - юра, Светиилийски височини; 6 - юра, Странджа-юг; 7 - юра, Странджа-север; 8 - палеозой, Дервенски височини; 9 - палеозой, Светиилийски височини; 10 - триас, Странджа; 11 - триас, Светиилийски височини.

Fig. 1. Illite crystallinity index (IC) in metapelites from different regions in Bulgaria

1 – Paleozoic, Lozen Mountain; 2 – Paleozoic, Kraishite; 3 – Paleozoic, West Stara Planina; 4 – Paleozoic, Shipka Balkan; 5 – Jurassic, Sveti Ilya Heights; 6 – Jurassic, Strandzha-South; 7 – Jurassic, Strandzha-North; 8 – Paleozoic, Derwent Heights; 9 – Paleozoic, Sveti Ilya Heights; 10 – Triassic, Strandzha; 11 – Triassic, Sveti Ilya Heights

Заклучение

В обобщението на дългогодишните изследвания на глинестите минерали (няколко хиляди проби) в различни генетични типове скали (хидротермално-метасоматични, супергенни, седиментни и метаморфни) с използването предимно на рентгенодифрактометричния метод са установени представители на почти всички групи глинести минерали. Диагностицирани са: каолинит, пиррофилит, смектит, вермикулит, слюди и хлорит, както и смесенослоестите образувания - подредените 1:1 (ректорит, хидробиотит, хлорит-вермикулит и хлорит-набъбващ хлорит) и не подредени с различно съотношение на разнотипни слоеве. Въз основа на рентгенографски данни са

уточнени структурните характеристики на глинестите минерали (порядък-безпорядък, политипия, изоморфизъм, характера на обменните катиони, присъствие на набъбващи междуслоеве и смесенослоести структури). От анализа на разпределението на глинестите минерали са набелязани тенденциите за характерните групи минерали за различните генетични типове скали.

Въз основа на асоциациите от глинести минерали и от техните структурни характеристики са направени петрогенетични тълкувания, които подпомагат съществено изясняването на техния генезис, включително набелязването на отделните етапи от минералообразователния процес. Така са

уточнени отделните зони с различен минерален състав на изветрителните кори, степента на вермикулитизация в отделни участъци от вермикулитовите находища, степента на постседиментационната еволюция на седиментните и метаморфните скали. Изучени са основните типове скали, които съдържат глинести минерали, характеризиращи главните етапи от литогенезата по нашите земи.

Литература

- Атанасов, Г., Ал. Горанов. 1988. Бентонитови глин. В: *Неметални полезни изкопаеми в България, I, Ендогенни промишлени минерали и скали*. С., Изд. Техника, 102-120.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, Ал. Горанов. 1965. Допълнителни данни върху минералогията на бентонитовите глин от Кърджали. *Год. Соф. Унив., Геол.-геогр. фак.*, **58**, 1 - геология, 135-144.
- Атанасов, Г., Ал. Горанов, Д. Стефанов. 1972. Бентонитови глин от областта южно от Кърджали и западно от р. Върбица. *Год. Соф. Унив., Геол.-геогр. фак.*, **64**, 1 - геология, 203-223.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, Ал. Горанов 1983. Минерален състав на глинестия компонент в карбонатно-глинестите скали от приабона южно от Кърджали. *Год. Соф. унив., Геол.-геогр. фак.*, **77**, 1 - геология, 151-164.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, Ст. Трашлиев, Ал. Горанов. 1964. Бентонитовите глин от района на Димитровград. *Год. Соф. Унив., Геол.-геогр. фак.*, **57**, 1 - геология, 75-91.
- Атанасов, Г., Д. Стефанов, Л. Грозданов, Ал. Горанов. 1971. Минерален състав на сарматските глин в Плевенско. *Год. Соф. Унив., Геол.-геогр. фак.*, **63**, 1 - геология, 187-190.
- Бонев, И.К., А.Н. Платонов, Д. Стефанов. 1996. Зелена хромсъдържаща слюда – мариопозит от Маданските хидротермални оловно-цинкови находища. *Геохим., минерал. и петрол.*, **31**, 51-59.
- Драгов, П., Г. Чаталов, Й. Узунов, Д. Стефанов. 1986. Нов тип титаново-желязна руда: нискометаморфни илменит-железнохлоритови пластове (рудопроявление Длигиря, Странджа планина). В: *Странджанско-Сакарски сборник*, **IV**, 6, 73-79.
- Дриц, В.А., А.Г. Коссовская, 1991. *Глинестые минералы: слюды, хлориты*. Тр. ГИН, **465**, 176 с.
- Радонова, Т.Г., Д. Стефанов. 1974. Пиропилит от медното находище Асарел, Панагюрско. В: *Минерогенезис*. С., БАН, 219-227.
- Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)*. 1983. В. А. Франк-Каменецкий (Ред). Л., Недра, 359 с.
- Стефанов, Д. 1979. Минералогия и генезис на глинестия компонент в мезозойските седименти от Западния Предбалкан. *Геохим., минерал. и петрол.*, **10**, 25-40.
- Стефанов, Д. 1981. Минералогия и генезис на глинестия компонент в мезозойските седименти от Мизийската платформа между реките Огоста и Янтра. *Геохим., минерал. и петрол.*, **14**, 83-97.
- Стефанов, Д. 1985. Минералогия и генезис на глинестия компонента мезозойских отложений Северной Болгарии. *Geol. Balcanica*, **15**, 1, 29-56.
- Стефанов, Д. 1986. Новый для Болгарии минерал – упорядоченный смешанослойный хлорит-вермикулит из приабонских отложений южнее г. Кырджали. *Докл. БАН*, **39**(11), 93-95.
- Стефанов, Д. 1987. Минералогия и генезис на глинестия компонент в мезозойските седименти от Североизточна България. *Геохим., минерал. и петрол.*, **23**, 64-74.
- Стефанов, Д. 1991. Смешанослойные биотит-вермикулиты из вермикулитовых месторождений Болгарии. *Геохим., минерал. и петрол.*, **28**, 35-45.
- Стефанов, Д. 1994. Смешанослоисти биотит-вермикулиты от изветрителна кора в Западные Родопи. *Геохим., минерал. и петрол.*, **29**, 7-16.
- Стефанов, Д. 2003. Глинести минерали в аргилити и аргилизирани скали от Родопите. *Геохим., минерал. и петрол.*, **40**, 87-95.
- Стефанов, Д. 2004. На-сметити в бентонитовите глин от Кърджали. *Минно дело и геология*, **6**, 44-46.
- Стефанов, Д., Ив. Велинов. 1971. Глинести минерали и техните съотношения с алунитовите вторични кварцити. *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрол.*, **20**, 113-122.
- Стефанов, Д., Л. Грозданов, Хр. Пулиев. 1963. Структурно-фазови изследвания на някои каолинити от Североизточна България. *Год. Гл. Упр. Геол.*, **14**, 117-132.

- Стефанов, Д., Л. Грозданов, Т. Мацев. 1968. Рентгенова камера за малки ъгли и нейното приложение при изследване на глинести минерали. *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрогр.*, **17**, 189-199.
- Стефанов, Д., И.К. Бонев, Э.В. Польшин, А.Н. Платонов, Й. Минчева-Стефанова. 1988. Финодисперсни слоисти силикати от Маданските оловно-цинкови находища. *Геохим., минерал. и петрол.*, **25**, 28-45.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1969. Глинести минерали от изветрителната кора край с. Главанак, Хасковско. *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрогр.*, **18**, 187-201.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1972. Минерален състав на изветрителни кори в основата на Вълчеполската моласа, Източни Родопи. *Изв. Геол. инст., сер. Геохим., минерал. и петрогр.*, **21**, 109-123.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1973. Минерален състав на боксити, глини и тера роса от Трънско. *Изв. Геол. инст., сер. Страт. и литол.*, **22**, 195-212.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1975а. Минералогия и потенциална бокситоносност на континенталните образувания, развити на границата титон-барем-апт в Белоградчишко. *Геохим., минерал. и петрол.*, **1**, 102-112.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1975б. Минералогия на континенталните образувания на контакта между горнобаремско-долноаптските варовици и туронските конгломерати в Трънско. *Геохим., минерал. и петрол.*, **2**, 102-110.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1976. Минералогия и потенциална бокситоносност на континенталните образувания на контакта между анизки варовици и хетанжки гравелити в Тетевенско. *Геохим., минерал. и петрол.*, **4**, 70-82.
- Тодорова, Т., Д. Стефанов. 1989. Влияние материнских пород на состав гипергенных продуктов кор выветривания в Южной Болгарии. *Geol. Balcanica*, **19**, 3, 55-60.
- Трашлиев, Ст., Д. Стефанов, Ж. Трашлиева, Хр. Каранов, И. Цветков, Св. Славов. 1965. Долноюрските огнеупорни глини в Крайщето. *Изв. НИГИ*, **2**, 251-290.
- Чаталов, Г., Д. Стефанов. 1988. Литология и минералогия на метапелитите от Стоиловската свита (долен триас?) в Странджанската зона (Югозападна България). *Палеонтол., стратигр. и литол.*, **26**, 50-64.
- Чипчакова, Ст., Д. Стефанов. 1974. Генетични типове аргилзити при вр. Голямо Петелово и медно-пиритното находище Елшица-запад в Панагюрския руден район. В: *Минерогенезис*. С., БАН, 437-454.
- Янев, Сл., Д. Стефанов. 2002. Палеозойските пелитни скали в България. I. Състав, генезис и постседиментационна еволюция на пелитните скали в Западна Стара планина. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **62**(1-3), 3-10.
- Янев, Сл., Д. Стефанов. 2003. Палеозойските пелитни скали в България. II. Състав, генезис и постседиментационна еволюция на пелитните скали в Крайщето, Шипченския Балкан, Северна България, Лозенската планина и Дервенските височини. *Сп. Бълг. геол. д-во*, **63**(1-3), 23-33.
- Atanasov, G., A. Goranov, D. Stefanov. 1985. Paleogene montmorillonite clays from South Bulgaria. In: *5-th Meet. European Clay groups*, Prague-1983, Praha, Charles Univ., 377-381.
- Atanasov, G., D. Stefanov, A. Goranov. 1988. Origin of the clay component in Priabonian marine sediments from the East Rhodopes, Bulgaria. In: *10-th Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Ostrava-1986. Praha, Univ. Karlova, 303-308.
- Chipchakova, S., B. Karadjova, A. Andreev, D. Stefanov. 1981. Rare alkalies in wall rock metasomatites of massive copper-pyrite deposits in Central Srednogorie, Bulgaria. *Geol. Balcanica*, **11**(2), 89-102.
- Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*. 1980. (G. W. Brindley, G. Brown, Eds.). London, Mineral. Soc. Monogr. 5, 500 p.
- Kubler, B. 1968. Evaluation quantitative du metamorphisme par la cristallinite de l'illite. *Bull. Centre Reck. Pau. S.N.P.A.*, **2**, 385-397.
- Khrishev, Kh., D. Stefanov, S. Čočov, 1977. Distribution of the clay minerals in the sediments of the inner shelf in the region of Burgas-Nesebar. *Geol. Balcanica*, **7**(4), 73-94.
- Stefanov, D. 1985. Regularly interstratified chlorite-swelling chlorite from East Rhodopes, Bulgaria. In: *5-th Meet. European Clay Groups*, Prague-1983. Praha, Charles Univ., 163-167.
- Stefanov, D. 1988. Tonmineral-Wechsellagerungen aus den Rhodopen, VR Bulgarien. *Z. Geol. Wiss.*, **16**(4), 317-323.
- Stefanov, D. 1992. Crystallochemistry and genesis of vermiculites in Bulgaria. *Geol. Balcanica*, **23**(6), 39-50.
- Stefanov, D. 1993. Hydrobiotites from Bulgarian vermiculite deposits. In: *11-th Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Č. Budějovice, 1990. Praha, Univ. Karlova, 287-293.

- Stefanov, D. 2000. Mineralogy and post-depositional evolution of metapelitic rocks in Bulgaria. *C. R. Acad. bulg. Sci.*, **53**(11), 33-36.
- Stefanov, D., D. Bahneva. 1989. Rectorite from Central Rhodope argillisites. *C. R. Acad. bulg. Sci.*, **42**(6), 79-82.
- Stefanov, D., Y. Yanev. 1981. Rectorite from hydrothermal zones of Paleogene volcanics in the Rhodope Mountains, Bulgaria. In: *8-th Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Teplice-1979. Praha, Univ. Karlova, 289-296.
- Stefanov, D., Y. Yanev. 1984. Clay minerals accompanying zeolitization of perlites in East Rhodopes, Bulgaria. In: *9-th Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Zvolen-1982. Praha, Univ. Karlova, 119-125.
- Vuchev, V.T., Ch.P. Ivanov, M.St. Kabakchieva, L.L. Petrov, R.Zh. Stojanova, D.D. Stefanov, D.N. Djakova, L.K. Petrova. 1978. Preliminary organic geochemical studies of DSDP cores, leg 42B, Black Sea. Unital Reports of the DSDP, **42**, Washington (U. S. Government Printing Office), 723-728.
- Yanev, Y., P. Ildefonse, D. Stefanov. 1993. Chemical characterization of clay minerals associated with zeolitization of perlites (Borovitzza, Eastern Rhodopes, Bulgaria). *Geologica Carpathica, ser. Clays*, **44**(1), 35-42.

Примета на 22.12.2004 г.

Accepted December 22, 2004